

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

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE MATERIAIS
HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS FLUORESCENTES
CONTENDO BENZOTIAZOLAS**

VICTÓRIA GOULART ISOPPO

Porto Alegre, dezembro de 2022.

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

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE MATERIAIS
HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS FLUORESCENTES
CONTENDO BENZOTIADIAZOLAS**

VICTÓRIA GOULART ISOPPO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito
parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Profa. Dra. Angélica Venturini Moro

Orientadora

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Co-orientador

Porto Alegre, dezembro de 2022.

*"Il dit non avec la tête,
Mais il dit oui avec le cœur.
Il dit oui à ceux qui l'aiment.
Il dit non au professeur,
Il est debout,
On le questionne
Et tous les problèmes sont posés
Soudain le fou rire le prend
Et il efface tout,
Les chiffres et les mots,
Les dates et les noms,
Les phrases et les pièges
Et malgré les menaces du maître,
Sous les huées des enfants prodiges,
Avec les craies de toutes les couleurs,
Sur le tableau noir du malheur,
Il dessine le visage du bonheur."*

(Jacques Prévert)

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses quatro anos, dessa jornada árdua que foi o doutorado, muitas pessoas passaram pela minha vida e me ajudaram de diferentes formas a chegar a este momento final. Primeiramente minha família, minha mãe Ester, minha tia Estela, minha avó Avenir e minhas irmãs Priscilla e Paula. Vocês sempre acreditaram em mim, mesmo quando eu mesma não acreditava, me deram suporte, carinho e principalmente um colo pra chorar. Uma menção especial ao meu padrasto, Reni, que entrou na minha vida recentemente, mas sempre me deu carinho como uma filha, e aos meus sobrinhos, Davi e Sara, que me apresentaram a alegria de ser tia.

Um agradecimento muito importante é para a família que eu escolhi: Matheus, meu marido. Começamos a morar juntos no início do doutorado, e fez parte de todos esse momentos, dos mais felizes, aos mais difíceis, e eu nunca me senti sozinha. Eu sempre vou lembrar de todo carinho e companheirismo que dividimos juntos.

À minha orientadora, professora Angélica, um grande obrigada por tudo. A orientação começou no último semestre da minha graduação, seguindo pelo mestrado e agora no doutorado. Eu aprendi muita coisa nesse trajeto, e cresci como química e como pessoa. Não foi fácil, mas chegamos até aqui juntas.

Ao meu co-orientador, professor Fabiano, que além de tudo foi um psicólogo e também um amigo. Puxou minha orelha quando precisava, mas também sempre me deu apoio nos momentos mais difíceis. Obrigada por tudo.

Aos colegas de laboratório, dos vários laboratórios que passei durante esses anos. Pedro, Eduam, Camila, Natali, Eric, Maurício, Caren, Micaela, Pedrinho, Hamilton, José, Marcelo, Nathalia, e todos os outros que tive o prazer de conviver durante todo esse processo, vocês tornaram essa jornada mais leve e também me ensinaram muito.

Aos meus amigos que estiveram presentes, me apoiaram e nunca me deixaram desistir, Camila, Mauro, Larissa, Cláudia, Jhonny, Aline, Letícia, Amanda, Elisa, Vini. Obrigada pela companhia.

Obrigada a todos que de alguma forma fizeram esse trabalho possível.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação – Bacharelado em Química (UFRGS)

Orientação: Prof. Dra. Angélica Venturini Moro

Artigos relacionados ao trabalho desenvolvido na graduação publicados em periódicos

1. Horn, P. A.; Braun, R. K.; **Isoppo, V. G.**; da Costa, J. S.; Lüdtke, D. S.; Moro, A. V. Combining Copper-Catalyzed Hydroboration with Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling for the One-pot Synthesis of Arylallylamines under Micellar Conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2017**, 359, 2322.

Trabalhos apresentados em Congressos

1. **Isoppo, V. G.**; Carlos, A. M. M.; Lüdtke, D. S. Enantioselective Synthesis of 3-Aryl Phtalides via Catalytic Asymmetric Addition Organozinc Reagents. BMOS – Brazilian Meeting on Organic Synthesis, **2015**.

Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química (UFRGS)

Orientação: Prof. Dra. Angélica Venturini Moro

Artigo relacionado à dissertação de mestrado publicado em periódico

1. **Isoppo, V. G.**; Gil, E. S.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Highly Fluorescent Lipophilic 2,1,3-Benzothiadiazole Fluorophores as Optical Sensors for Tagging Material and Gasoline Adulteration with Ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2020**, 309, 127701.

Patente

1. **BR1020180676814** - **Isoppo, V. G.**; Moro, A. V.; Rodembusch, F. S. Sensor óptico para marcação, rastreamento e controle de adulteração de combustível, processo de obtenção de um sensor óptico, uso do sensor óptico para marcação de

combustível comercial e métodos de detecção de adulteração em combustível comercial.

Depósito: 03/09/2018

Trabalhos apresentados em Congressos

1. **Isoppo, V. G.**; Braun, R. K.; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Lipophilic 2,1,3-Benzothiadiazole Sensors for Chemoselective Detections in Gasoline. ESSeTe - Encontro sobre Selênio, Enxofre e Telúrio, **2018**.

Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química (UFRGS)

Orientação: Prof. Dra. Angélica Venturini Moro

Artigos relacionados à tese de doutorado publicados em periódicos

1. Rodrigues, M. O.; **Isoppo, V. G.**; Moro, A. V.; Rodembusch, F. S. Photoactive organic-inorganic hybrid materials: From silylated compounds to optical applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2022**, 51, 100474.
2. **Isoppo, V. G.**; Rodrigues, M. O.; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. 2,1,3-Benzothiadiazole-based bis-silylated compounds: Synthesis and use in the preparation of highly fluorescent low-content organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, **2023**, 435, 114277.

Patente

1. **BR1020190140437 - Isoppo, V. G.**; Moro, A. V.; Rodembusch, F. S.; Braun, Roger, K. Compostos Benzocalcogenodiazola, materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico e usos.

Depósito: 05/07/2019

Trabalhos apresentados em Congressos

1. **Isoppo, V. G.**; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Benzothiadiazoles-Containing Trialkoxysilane groups to Obtain Fluorescent Hybrid Materials. RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2019**.
2. **Isoppo, V. G.**; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Síntese de Benzotiadiazolas Sililadas Fluorescentes. 26º Encontro de Química da Região Sul, **2019**.
3. **Isoppo, V. G.**; Rodrigues, M. O.; do Canto, L. Z.; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Synthesis of Fluorescent Benzothiadiazoles and Derived Hybrid Materials. RASBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2020**.
4. **Isoppo, V. G.**; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. 2,1,3-Benzothiadiazole-based bis-silylated compounds as precursors in the preparation of highly fluorescent organic-inorganic hybrid materials. BMOS – Brazilian Meeting on Organic Synthesis, **2022**.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ESQUEMAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	5
3.2 Reações de acoplamento	20
3.2.1 <i>O acoplamento de Sonogashira</i>	<i>21</i>
3.2.2 <i>O acoplamento de Suzuki</i>	<i>26</i>
3.3 Absorção e emissão de luz	29
3.3.1 <i>Absorção na região do ultravioleta-visível</i>	<i>29</i>
3.3.2 <i>Emissão de fluorescência</i>	<i>32</i>
3.3.3 <i>Rendimento quântico e tempo de decaimento de fluorescência</i>	<i>34</i>
3.3.4 <i>Solvatocromismo</i>	<i>36</i>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Metodologias sintéticas	38
4.1.1 <i>Síntese dos materiais de partida</i>	<i>38</i>
4.1.2 <i>Reações de acoplamento catalisadas por paládio</i>	<i>40</i>
4.2 Estudos fotofísicos dos precursores	59
4.2.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i>	<i>59</i>
4.2.2 <i>Espectroscopia de emissão de fluorescência</i>	<i>70</i>
4.2.3 <i>Medidas fotofísicas no estado sólido</i>	<i>85</i>
4.3 Síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos	88
5. CONCLUSÕES	112
6. PARTE EXPERIMENTAL	115

6.1	 Materiais e métodos	115
6.1.1	<i>Solventes e reagentes</i>	115
6.1.2	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear</i>	115
6.1.3	<i>Estudos fotofísicos</i>	116
6.1.4	<i>Espectrometria de massas de alta resolução</i>	116
6.1.5	<i>Espectrometria de absorção na região do Infravermelho</i>	117
6.2	 Procedimento geral para a síntese de alcinos sililados 37a-g	117
6.3	 Preparação da 2,1,3-benzotiadiazola (34)	119
6.4	 Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (23)	120
6.5	 Procedimento geral para a reação de acoplamento de Sonogashira ...	121
6.5.1	<i>Produtos bis-sililados</i>	121
6.5.2	<i>Produtos mono-sililados</i>	124
6.6	 Funcionalização do composto 39a	126
6.6.1	<i>Procedimento geral para a síntese dos compostos 40-42</i>	126
6.6.1	<i>Procedimento geral para a síntese dos compostos 43-45</i>	128
6.7	 Funcionalização do composto 39a	130
7.	 REFERÊNCIAS	131
8.	 ANEXOS	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola.....	1
Figura 2. Compostos contendo o núcleo BTB e suas aplicações	2
Figura 3. Exemplos de precursores de materiais híbridos contendo o núcleo BTB.....	3
Figura 4. Interações encontradas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos	7
Figura 5. Possíveis estruturas para os silsesquioxanos.....	7
Figura 6. Relação entre o tipo de estrutura formada durante o crescimento e envelhecimento do gel com o pH reacional.....	9
Figura 7. (a) Membrana imobilizada antes e depois de ser mergulhada em solução de Hg^{2+} sob luz branca e (b) sob luz UV	12
Figura 8. Estratégias empregadas para manter as cadeias poliméricas afastadas: (a) Cadeias alquílicas ramificadas (b) “escudos” de POSS	16
Figura 9. Transições eletrônicas envolvidas no processo de absorção de luz e seus comprimentos de onda típicos	31
Figura 10. Diferença de energia entre os orbitais π para alcenos isolados e conjugados	32
Figura 11. Estados com multiplicidade singlete e tripleto.	33
Figura 12. Diagrama de Jablonski simplificado	34
Figura 13. Deslocamento de Stokes (modificado da literatura).	35
Figura 14. Espectro de RMN de 1H do composto 38a em $CDCl_3$ (400 MHz).....	42
Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 38a em $CDCl_3$ (100 MHz).....	43
Figura 16. Ampliação do espectro de HSQC 1H - ^{13}C do composto 38a em $CDCl_3$ (400 MHz).....	44
Figura 17. Ampliação do espectro de HMBC 1H - ^{13}C do composto 38a em $CDCl_3$ (400 MHz).....	45
Figura 18. Segunda ampliação do espectro de HMBC 1H - ^{13}C do composto 38a em $CDCl_3$ (400 MHz).	46
Figura 19. Espectro de RMN de 1H do composto 39a em $CDCl_3$ (400 MHz).....	51
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 39a em $CDCl_3$ (100 MHz).....	52
Figura 21. Ampliação do espectro de HSQC 1H - ^{13}C do composto 39a em $CDCl_3$ (400 MHz).....	53
Figura 22. Ampliação do espectro de HMBC do composto 39a em $CDCl_3$ (400 MHz)	54

Figura 23. Segunda ampliação do espectro de HMBC do composto 39a em CDCl ₃ (400 MHz).....	55
Figura 24. Compostos obtidos através das reações de acoplamento com paládio.	59
Figura 25. Produtos de di-acoplamento de Sonogashira 38a-e	60
Figura 26. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos compostos 38a-e em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L ⁻¹].....	62
Figura 27. Produtos de mono-acoplamento de Sonogashira 39a-b e 39d-f	63
Figura 28. Espectro de UV-Vis dos compostos 39a-b e 39d-f em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L ⁻¹]	65
Figura 29. Compostos 40-42 obtidos a partir de um segundo acoplamento de Sonogashira	67
Figura 30. Espectro de UV-Vis dos compostos 40-42 em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L ⁻¹].....	67
Figura 31. Compostos 43-45 obtidos a partir da reação de acoplamento de Suzuki.....	69
Figura 32. Espectro de UV-Vis dos compostos 43-45 em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L ⁻¹].....	69
Figura 33. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos 38a-e em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L ⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).....	71
Figura 34. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos 39a-b e 39d-f em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L ⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.)	74
Figura 35. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos 40-42 em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L ⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).....	77
Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos 43-45 em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L ⁻¹ e slits 3,0 nm/3,0 nm (43 e 44) e 3,0 nm/1,5 nm (45) (Exc./Em.).....	79
Figura 37. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos (a) 38a-38e , (b) 39a-39b e 39d-39f , (c) 40-42 e (d) 43-45 em acetonitrila. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).	82
Figura 38. Correlação entre o tamanho da cadeia alquílica separadora e os máximos de absorção e emissão de fluorescência em (a) hexano, (b) 1,4-dioxano, (c) diclorometano, (d) acetonitrila e (e) etanol.....	84
Figura 39. Fotofísica no estado sólido dos compostos 38a-38d , onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.	85
Figura 40. Fotofísica no estado sólido dos compostos 39a-39b e 39d-39f , onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.	86

Figura 41. Fotofísica no estado sólido dos compostos 40-42 , onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.	87
Figura 42. Fotofísica no estado sólido dos compostos 43-45 , onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.	88
Figura 43. (a) Espectros de absorção e (b) emissão de fluorescência no estado sólido dos materiais híbridos HM-38(a-e) (slits 1,5 nm/3,0 nm (Exc./Em.). Fotos dos monolito da entrada 5 da Tabela 15 (c) antes e (d) depois da cominuição sob luz UV.....	92
Figura 44. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência (slits 1,5 nm/3,0 nm Exc./Em., $\lambda_{exc}=385$ nm) no estado sólido dos materiais HM-38a obtidos em diferentes tempos de envelhecimento.....	93
Figura 45. Espécies de silício encontradas em materiais híbridos e seus deslocamentos químicos em análises de RMN de ^{29}Si CP/MAS.....	95
Figura 46. Caracterização dos materiais híbridos HM-38(a-e) , onde (a) XRD, (b) espectro de FTIR, (c) espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS e (d) termogramas de TGA. 97	97
Figura 47. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos HM-38(a-e) ($\lambda_{exc}=385$ nm).....	99
Figura 48. Obtenção do comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}) no espectro de absorção do material HM-38a	101
Figura 49. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência (slits 1,5 nm/3,0 nm Exc./Em., $\lambda_{exc}=385$ nm) no estado sólido dos materiais HM-39a obtidos em diferentes tempos de envelhecimento.....	103
Figura 50. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos HM-39(a-b, d-f) ($\lambda_{exc}=385$ nm)....	106
Figura 51. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos HM-(40-42) ($\lambda_{exc}=385$ nm).....	108
Figura 52. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos HM-(43-45) ($\lambda_{exc}=385$ nm).....	110

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Obtenção de aerogéis e xerogéis a partir do processo sol-gel.	8
Esquema 2. Reações envolvidas no processo sol-gel.	8
Esquema 3. Síntese do precursor 2 e sua incorporação ao material MCM-48.	10
Esquema 4. Mecanismo proposto para a desulfurização do composto 5	11
Esquema 5. Síntese dos compostos 10 e 11	13
Esquema 6. Obtenção de filmes PMO com os compostos de benzotriazolinas 10 e 11	13
Esquema 7. (a) Síntese de 4-nitrobenzocalcogenodiazolas sililadas e (b) obtenção de nanopartículas pelo método de Stöber.	15
Esquema 8. Obtenção do polímero conjugado 21 contendo os núcleos BTM e fluoreno.	17
Esquema 9. Síntese do polímero sililado 26 contendo o núcleo BTM.	18
Esquema 10. Síntese do composto 29	19
Esquema 11. Obtenção das nanopartículas com o composto 29 e gadolínio.	20
Esquema 12. Reações de acoplamento catalisadas por paládio.	22
Esquema 13. Ciclo catalítico proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira.	23
Esquema 14. Compostos contendo o núcleo BTM funcionalizados a partir da reação de acoplamento de Sonogashira.	24
Esquema 15. Compostos de BTM-triazol obtidos através da reação de acoplamento de Sonogashira seguida de cicloadição [3+2].	25
Esquema 16. Reação de acoplamento de Sonogashira entre a BTM-monobromada e o TMS-acetileno.	25
Esquema 17. Obtenção de compostos funcionalizados com o núcleo BTM através da reação de Sonogashira em micro-ondas.	26
Esquema 18. Reação de acoplamento de Sonogashira via técnicas de moagem.	26
Esquema 19. Ciclo catalítico proposto para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura.	27
Esquema 20. Reação de acoplamento de Suzuki empregando Pd(PPh ₃) ₄ como catalisador.	28
Esquema 21. Síntese de polímeros contendo o núcleo BTM a partir da reação de acoplamento de Suzuki.	28

Esquema 22. Reações sequenciais de acoplamento de Suzuki com diferentes catalisadores de paládio.....	29
Esquema 23. Obtenção de compostos bis-aril BTD através da reação de acoplamento de Suzuki catalisada por um composto paladaciclo.	29
Esquema 24. Obtenção de produtos de acoplamento de Suzuki em meio aquoso micelar.	30
Esquema 25. Ressonância em um alceno conjugado (modificado da literatura).	32
Esquema 26. Síntese da 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazola 23	39
Esquema 27. Alcinos sililados sintetizados 37a-g	40
Esquema 28. Síntese do composto bis-sililado 38a	41
Esquema 29. Compostos de BTD fluorescentes produtos de di-acoplamento de Sonogashira.	48
Esquema 30. Síntese do produto de mono-acoplamento de Sonogashira 39a	50
Esquema 31. Produtos de mono-acoplamento de Sonogashira obtidos.	56
Esquema 32. Síntese de compostos não simétricos de BTD a partir de acoplamento de Sonogashira.	58
Esquema 33. Síntese de compostos não simétricos de BTD a partir de acoplamento de Suzuki-Miyaura.	59
Esquema 34. (a) Síntese do material híbrido HM-38a empregando a BTD bis-sililada 38a , (b) soluções contendo a BTD 38a e demais reagentes, (c) reatores de aço utilizados, (d) monólito obtido após o processo e (e) xerogel final HM-38a	90
Esquema 35. Síntese dos materiais híbridos HM-39a a partir do composto mono-sililado 39a	102
Esquema 36. Síntese dos materiais híbridos HM-(40-42) a partir dos compostos mono-sililados 40-42	107
Esquema 37. Síntese dos materiais híbridos HM-(40-42) a partir dos compostos mono-sililados 40-42	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a obtenção do produto 38f	49
Tabela 2. Otimização das condições reacionais para a obtenção do produto 39f	57
Tabela 3. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos 38a-e em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorptividade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).....	61
Tabela 4. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos 39a-b e 39d-f em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorptividade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).	64
Tabela 5. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos 40-42 em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorptividade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).....	66
Tabela 6. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos 43-45 em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorptividade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).....	68
Tabela 7. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos 38a-e , onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}), Φ_{F} é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas (10^8 s^{-1}), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.	72
Tabela 8. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos 39a-b e 39d-f , onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}) e Φ_{F} é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas (10^8 s^{-1}), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.	75

Tabela 9. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos 40-42 , onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.	78
Tabela 10. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos 43-45 , onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), pré-exp. é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.	80
Tabela 11. Dados fotofísicos compostos 38a-e no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}).	86
Tabela 12. Dados fotofísicos compostos 39a-b e 39d-f no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}).	86
Tabela 13. Dados fotofísicos compostos 40-42 no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}).	87
Tabela 14. Dados fotofísicos compostos 43-45 no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}).	88
Tabela 15. Estudo de concentração na obtenção dos materiais híbridos HM-38a . ^a	90
Tabela 16. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a reprodutibilidade do método sol-gel para os materiais HM-38a	93
Tabela 17. Condições reacionais otimizadas para a obtenção dos híbridos HM-38(a-e)	94
Tabela 18. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos HM-38(a-e) , onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é	

a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm), E_g é o <i>bandgap</i> (eV), e Φ_{FL} é o rendimento quântico de fluorescência.	100
Tabela 19. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas para os materiais HM-38(a-e)	102
Tabela 20. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas para os materiais HM-39a	104
Tabela 21. Condições reacionais otimizadas para a obtenção dos híbridos HM-39(a-b, d-f)	104
Tabela 22. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos HM-39(a-b, d-f) , onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e E_g é o <i>bandgap</i> (eV).	105
Tabela 23. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos HM-(40-42) , onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e E_g é o <i>bandgap</i> (eV).	107
Tabela 24. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos HM-(43-45) , onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e E_g é o <i>bandgap</i> (eV).	109

SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrila
APTES	(3-aminopropil)trietóxisilano
BTD	Benzotiadiazola
CTAB	Brometo de Cetrimônio
CP/MAS	do inglês, <i>Cross polarisation magic angle spinning</i>
dba	Dibenzilidenoacetona
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
DCM	Diclorometano
dcp	Diciclopentadieno
DMA	Tolueno-dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ESI	Ionização por Eletrospray (do inglês, <i>Electrospray Ionization</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
FWHM	Largura total na metade do máximo (do inglês, <i>full width at half maximum</i>)
HMBC	do inglês, <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HSQC	do inglês, <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
ITO	Óxido de índio estanho
LUMO	do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MCM	Tipo de sílica mesoporosa coloidal (do inglês, <i>Mobil composition of matter</i>)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NCP	Nitrogênio, carbono e fósforo (do inglês, <i>nitrogen, carbon, phosphorus</i>)
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (do inglês, <i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
PEDOT	Poli(3,4-etilenodióxitiófenol):poli(estirenosulfonato)
PMO	Organossílica periódica mesoporosa (do inglês, <i>periodic mesoporous organosilica</i>)

POSS	Silsesquioxanos poliédricos e oligoméricos (do inglês, <i>polyhedral oligomeric silsesquioxane</i>)
ppm	Parte por milhão
Ps-b-PEO	Poliestireno-bloco-poli(óxido de etileno)
SBA	Tipo de sílica mesoporosa hexagonal (do inglês, <i>Santa Barbara Amorphous</i>)
SMLM	Microscopia de localização de molécula única (do inglês, <i>Single-molecule localisation microscopy</i>)
SSQ	Silsesquioxanos
TBAF	Fluoreto de tetrabutilamônio
TEOS	Tetraetóxissilano
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric analysis</i>)
THF	Tetraidrofurano
TMOS	Tetrametóxisilano
TMS	Tetrametilssilano
UV-Vis	Ultravioleta-visível
XRD	Difração de raios-X (do inglês, <i>X-Ray Diffraction</i>)

RESUMO

O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) é um heterociclo de grande interesse sintético por suas propriedades eletrônicas e intensa fluorescência de seus derivados, o que permite sua aplicação em diversas áreas, desde a biologia até a química de materiais. Através da funcionalização com átomos de silício, estes compostos podem ser empregados na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pela metodologia sol-gel, combinando as características dos compostos de BTD com a estabilidade térmica e mecânica das matrizes inorgânicas. Visando a obtenção de materiais híbridos fluorescentes contendo o núcleo BTD, compostos bis e mono-sililados foram obtidos pela reação de acoplamento de Sonogashira com alcinos sililados. A partir de um dos compostos mono-sililados, mais seis compostos foram obtidos pelas reações de acoplamento de Sonogashira e Suzuki-Miyaura na porção bromada. A caracterização fotofísica em solução e no estado sólido foi realizada para todos os compostos obtidos, onde observou-se absorção na região do ultravioleta e do visível e emissão de fluorescência entre o violeta e o verde. Um dos exemplos de precursor bis-sililado foi empregado na otimização das condições reacionais do método sol-gel, os estudos foram controlados pelos dados fotofísicos dos materiais. A fração BTD/fonte de silício de 10^{-5} foi escolhida, visando a menor quantidade de BTD possível com uma intensidade de emissão fluorescência satisfatória. Para os estudos do tempo reacional, os testes foram realizados em duplicata, e o tempo de gelificação/envelhecimento escolhido foi de 10 dias. A condição reacional foi estendida para todas as moléculas contendo o núcleo BTD sintetizadas. Para os materiais obtidos a partir dos compostos bis-sililados, análises de XRD, FTIR, RMN de ^{29}Si CP/MAS, TGA, UV-Vis e espectroscopia de emissão de fluorescência no estado sólido foram realizadas. A pequena quantidade de precursor tornou difícil sua visualização pelas técnicas empregadas, apenas as análises de UV-Vis e emissão de fluorescência foram conclusivas. As análises demonstraram um comportamento semelhante ao encontrado para os precursores puros, e uma emissão intensa foi observada mesmo com as pequenas quantidades de compostos de BTD adicionadas.

Palavras-chave: Benzotiadiazola, silsesquioxanos, materiais híbridos, fluorescência, sol-gel.

ABSTRACT

The 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) core is a heterocycle of great synthetic interest due to its electronic properties and intense fluorescence of its derivatives, which allows its application in several areas, from biology to materials chemistry. Through functionalization with silicon atoms, these compounds can be employed in the synthesis of hybrid organic-inorganic materials by the sol-gel methodology, combining the BTD compounds' features with the thermic and mechanic stability of inorganic matrices. Aiming at obtaining fluorescent hybrid materials with the BTD core, bis, and mono-silylated compounds were obtained by the Sonogashira coupling reaction with silylated alkynes. From one of the mono-silylated compounds, six more compounds were obtained by the Sonogashira and Suzuki coupling reactions in the brominated portion. The photophysical characterization in solution and in the solid state was performed for all compounds obtained, where it was observed the absorption of the ultraviolet and visible regions, and fluorescence emission between the violet and the green regions. One example of a bis-silylated precursor was employed in the optimization of the reaction conditions of the sol-gel method, the studies were controlled by the photophysical data of the materials. The BTD/silicon source fraction of 10⁻⁵ was chosen, aiming for the smallest amount of BTD possible with a satisfactory fluorescence emission intensity. For the time reaction studies, the tests were performed in duplicate, and the chosen gelling/aging time was 10 days. The reaction condition was extended to all synthesized molecules with the BTD core. The XRD, FTIR, ²⁹Si CP/MAS NMR, TGA, UV-Vis, and fluorescence emission spectroscopy in the solid state analysis of the materials obtained from the bis-silylated compounds were performed. The small amount of precursor made difficult its visualization using the techniques employed, only the UV-Vis and fluorescence emission analyzes were conclusive. The analyzes demonstrated behavior similar to that found for the pure precursors, and an intense emission was observed even with small amounts added of BTD compounds.

Key-words: Benzothiadiazole, silsesquioxanes, hybrid materials, fluorescence, sol-gel.

1. INTRODUÇÃO

O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola, também conhecido como BTD (Figura 1), é um fluoróforo bastante presente na construção de materiais ópticos. Várias características tornam interessante a inserção da BTD em diversos sistemas fluorescentes: alta afinidade eletrônica e alto potencial de redução,¹ grandes deslocamentos de Stokes,² forte caráter retirador de elétrons, produzindo estruturas aplicáveis no carreamento de elétrons,³ e também em materiais condutores.⁴⁵ Ainda, a forte polarização eletrônica no sentido do anel tiazola é capaz de promover estruturas cristalinas organizadas.⁶

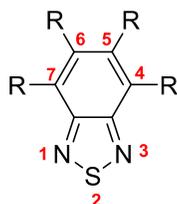


Figura 1. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola.

As moléculas derivadas da BTD estão presentes em diversas áreas. Na química medicinal, destacam-se compostos com propriedades antifúngica,⁷ bactericida,⁸ herbicida⁹ e como agentes anti-HIV.^{10,11} Na biologia, sua intensa fluorescência é empregada em marcadores de moléculas biológicas,^{12,13,14} uma função importante no estudo dos processos que ocorrem em partes específicas do corpo humano. Dentro da química, destacam-se como sensores de diversos tipos, como seletivos para metais,¹⁵ seletivos para a glutatona em sistemas biológicos¹⁶ e para a quantificação do etanol adicionado à gasolina.¹⁷ Os estudos mais recentes envolvendo o núcleo BTD estão na química de materiais. Sendo um núcleo pobre em elétrons e com uma forte deslocalização eletrônica, pode ser aplicado como unidade aceptora de elétrons dentro de um sistema doador-aceptor e no carreamento de elétrons,^{18,19} aplicando-se no desenvolvimento de novas células solares,²⁰ diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs),^{21,22} fluoróforos mecanocrômicos^{23,24} e diversos tipos de materiais inteligentes (Figura 2).

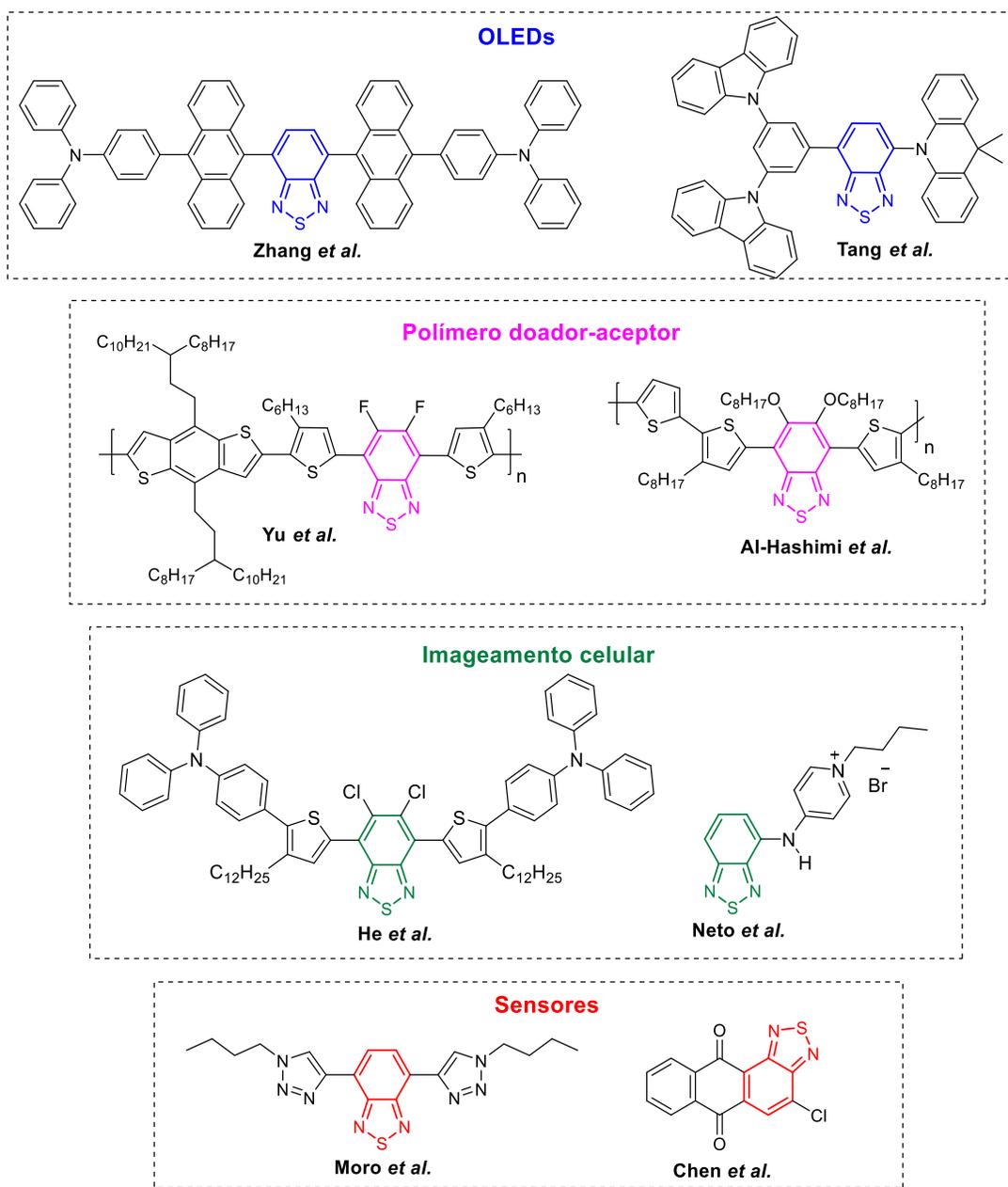


Figura 2. Compostos contendo o núcleo BTD e suas aplicações.

As BTDs também podem ser encontradas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes, que contém uma porção orgânica ligada a uma matriz inorgânica. Através da inserção de átomos de silício, os compostos de BTD podem realizar reações de policondensação com estas matrizes na formação de novos híbridos. Estes híbridos apresentam diversas vantagens, como maior estabilidade térmica, mecânica e à fotodegradação, possibilitando o emprego de menores quantidade de composto orgânico.

Apesar da facilidade do método, os exemplos de materiais contendo o núcleo BTB ainda são limitados (Figura 3).^{25,26,27,28,29} A busca de novas estruturas fluorescentes e versáteis, assim como metodologias econômicas na síntese de novos materiais ainda é de grande interesse nas áreas de química orgânica e inorgânica.

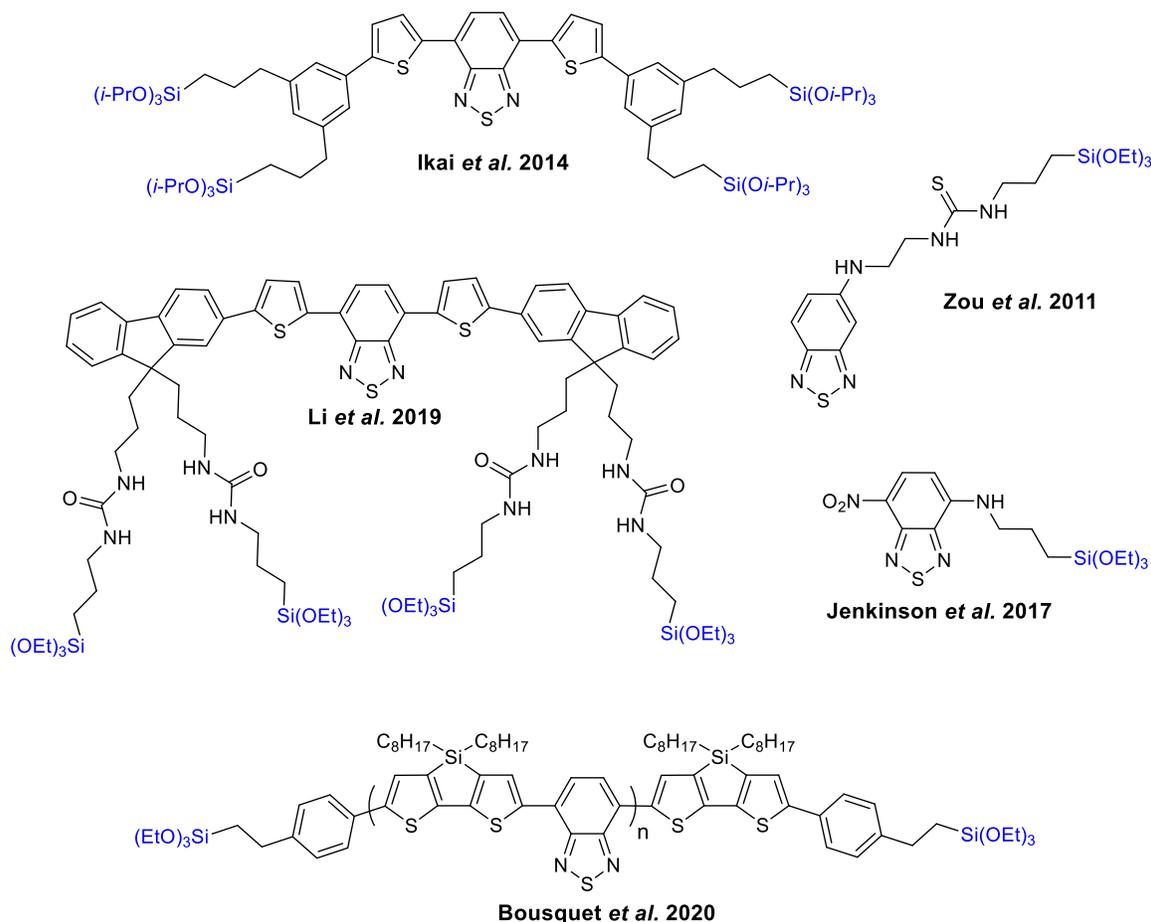
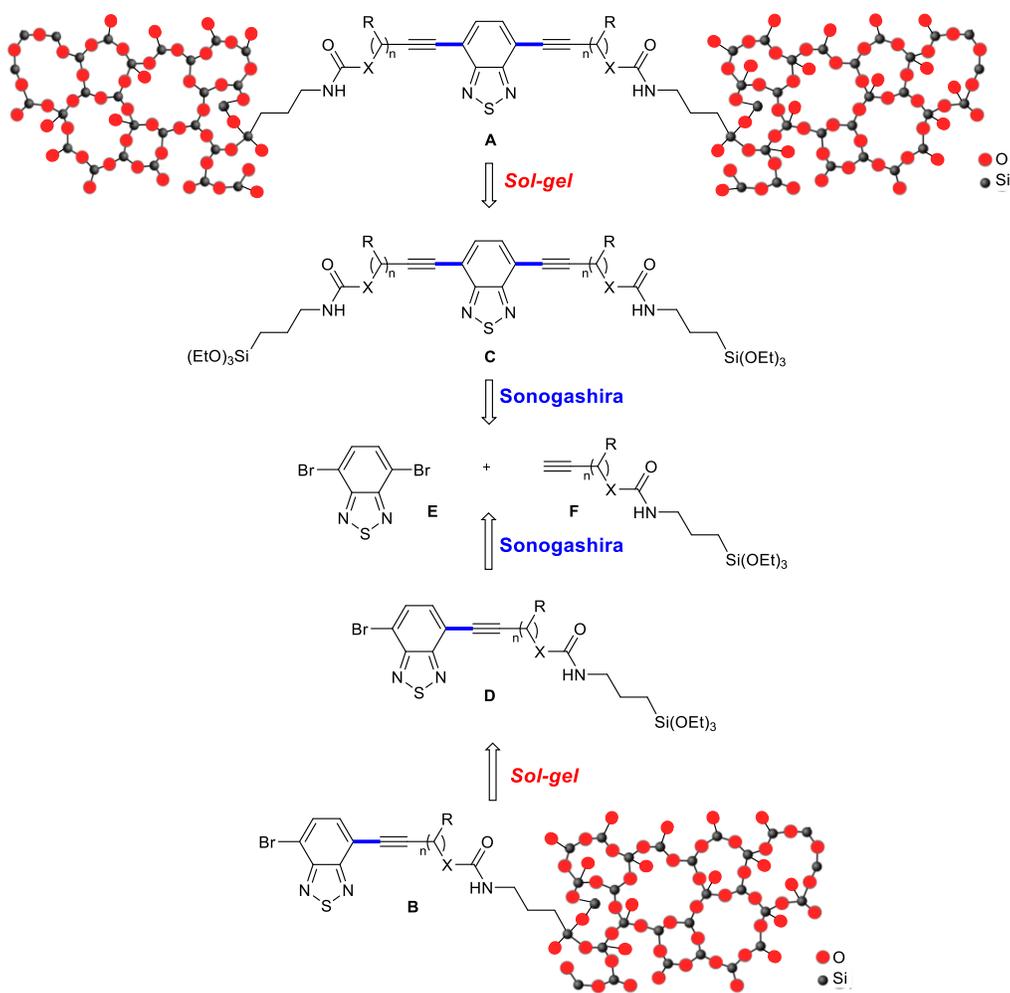


Figura 3. Exemplos de precursores de materiais híbridos contendo o núcleo BTB.

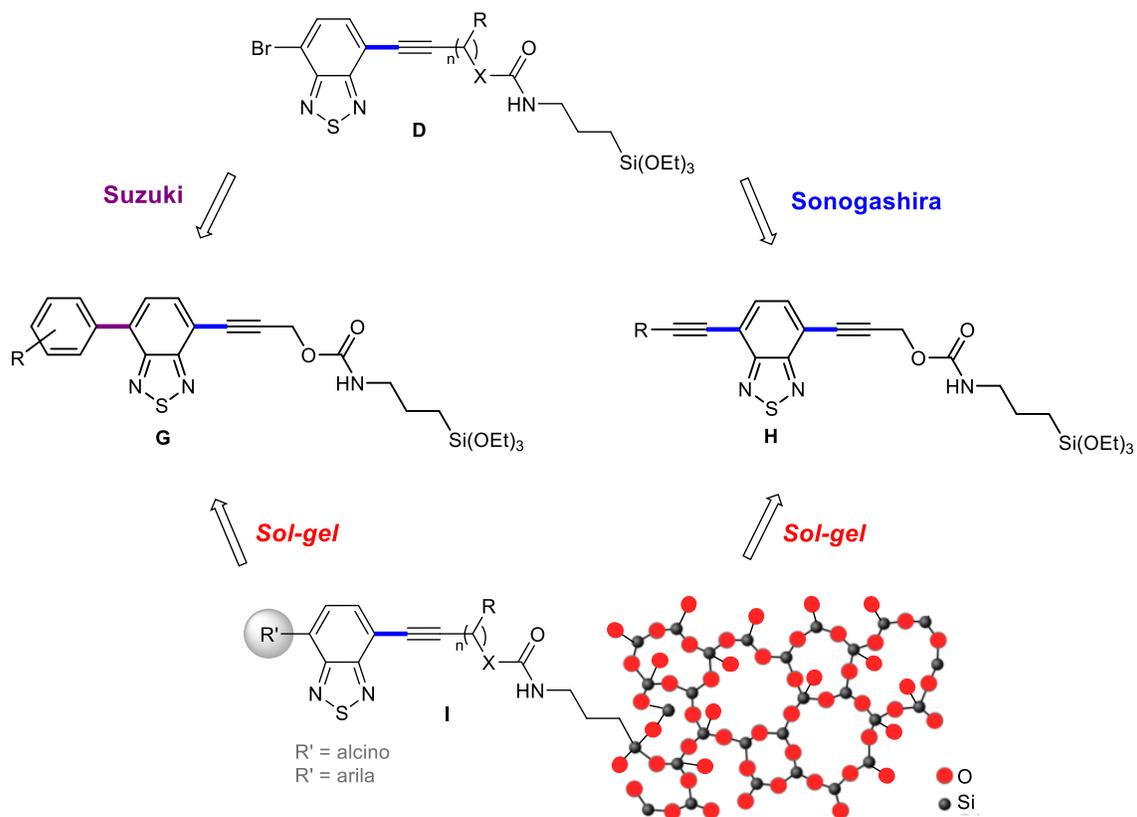
2. OBJETIVOS

Devido ao crescente interesse em materiais híbridos orgânico-inorgânicos e as importantes propriedades fotofísicas do núcleo BTB, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de novos materiais híbridos pelo uso dos precursores sililados contendo o núcleo BTB, e a caracterização fotofísica destes precursores e respectivos materiais.

Especificamente, os silsesquioxanos fluorescentes **A** e **B** seriam obtidos via metodologia sol-gel a partir dos compostos de BTB bis- e mono-sililados **C** e **D**. Os compostos bis-e mono-sililados **C** e **D**, por sua vez, seriam obtidos através de reações de acoplamento de Sonogashira entre a BTB-dibromada **E** e diferentes alcinos contendo o grupo trialcóxisilano **F**.



Ainda, os silsesquioxanos **I** seriam obtidos pela metodologia sol-gel a partir dos compostos fluorescentes mono-sililados **G** e **H**. Os compostos **G** e **H** seriam obtidos a partir de uma segunda reação de acoplamento, de Sonogashira ou Suzuki, no composto mono-sililado **D**.



3. REVISÃO DA LITERATURA

Por se tratar de um trabalho de síntese de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos envolvendo reações de acoplamento cruzado e a caracterização fotofísica dos materiais obtidos e seus precursores, serão revisados os seguintes tópicos: (i) Materiais híbridos, orgânico-inorgânicos, (ii) Reações de acoplamento, (iii) Absorção e emissão de luz.

3.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são uma fascinante classe de materiais com diversas possibilidades estruturais e aplicações. Através de metodologias simples, é possível se valer da versatilidade e modulabilidade dos compostos orgânicos, combinando com a estabilidade térmica e mecânica de matrizes inorgânicas para gerar novos híbridos orgânico-inorgânicos com características únicas, que podem diferir de suas matrizes.^{30,31} Dependendo das condições reacionais e dos precursores escolhidos, vários tipos de interações podem ser encontradas entre as porções orgânica e inorgânica nestas estruturas. Nos materiais do tipo I, encontram-se as interações mais fracas, como interações de van der Waals entre cadeias alquílicas ou ligações de hidrogênio. Já nos materiais do tipo II, interações fortes, como ligações covalentes, unem as porções orgânica e inorgânica (Figura 4).^{32,33}

Os materiais tipo II, onde a porção orgânica e inorgânica são ligadas de forma covalente, são obtidos a partir de alcóxidos de silício ou alcóxidos metálicos. Os materiais provindos de alcóxidos de silício, especificamente, são denominados de silsesquioxanos (SSQ).³⁴ Portanto, os silsesquioxanos são materiais híbridos contendo átomos de silício ligados covalentemente a átomos de oxigênio e podem conter grupos orgânicos variados, como cadeias alquílicas, arílicas, alcenos, alcinos e compostos cíclicos.³⁵ Estes organossilicatos possuem a forma empírica $[\text{RSiO}_{1.5}]$ e podem formar estruturas do tipo “escada”, “gaiola parcial”, “gaiola” ou até redes aleatórias (Figura 5).^{36,37} A síntese de silsesquioxanos é feita a partir de reações de hidrólise e policondensação, os alcóxidos de silício são menos reativos do que os alcóxidos metálicos, o que torna as reações mais lentas. A maior modulabilidade do material final e um controle reacional mais conciso são as principais vantagens encontrados quando se trabalha com compostos sililados.

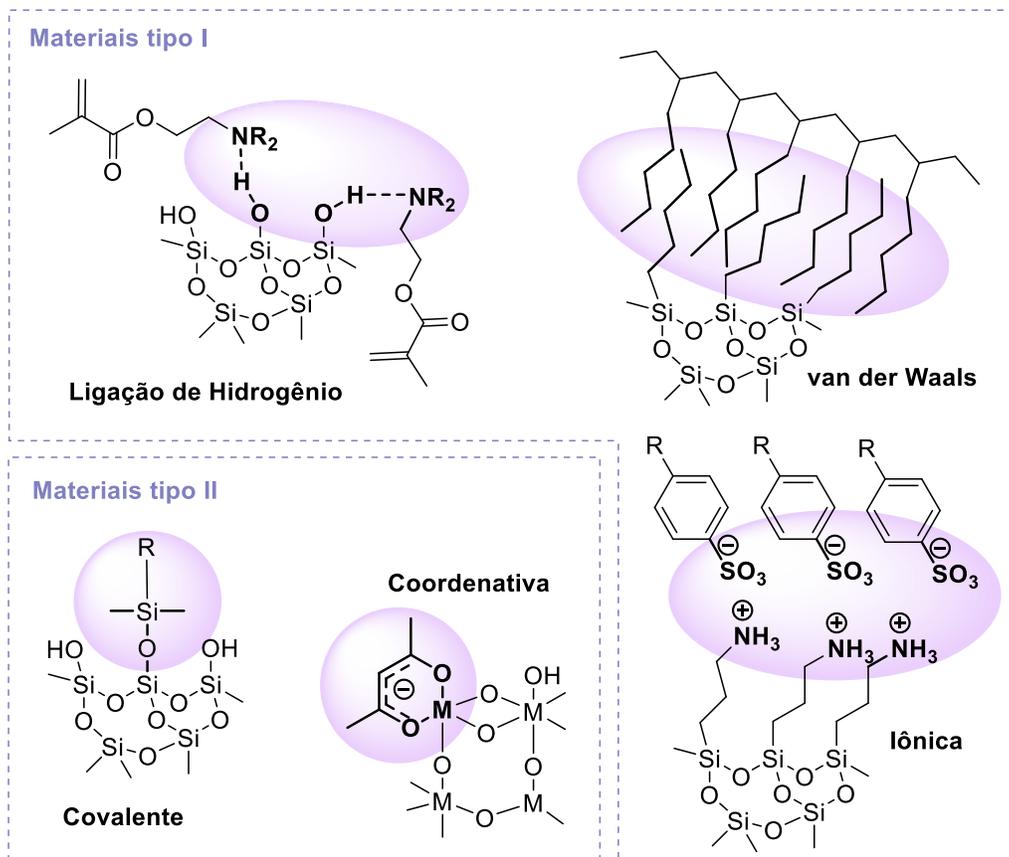


Figura 4. Interações encontradas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos.³⁸

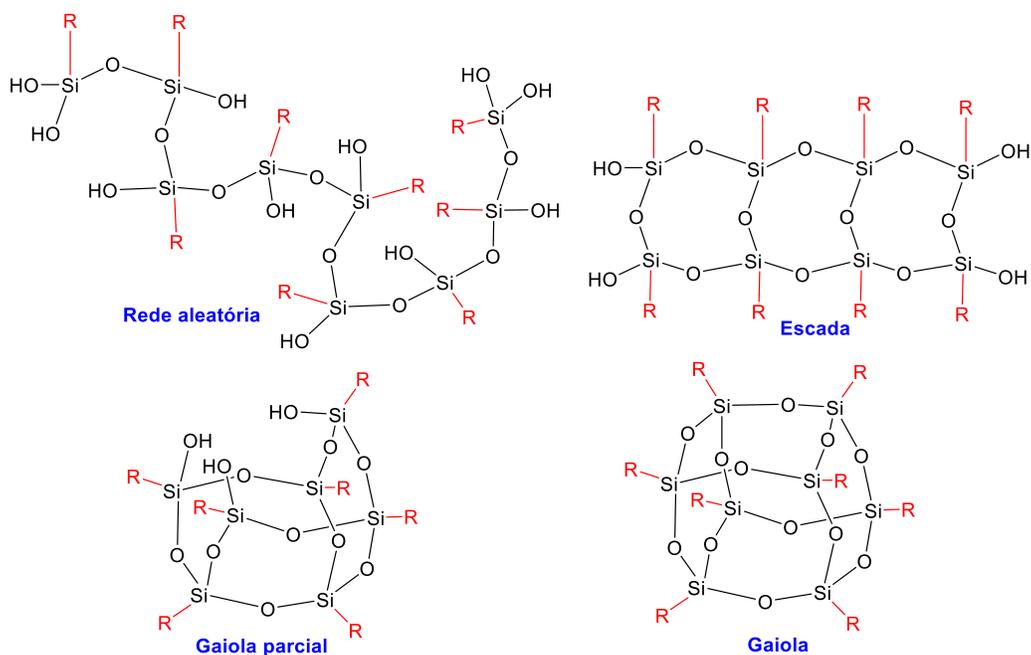
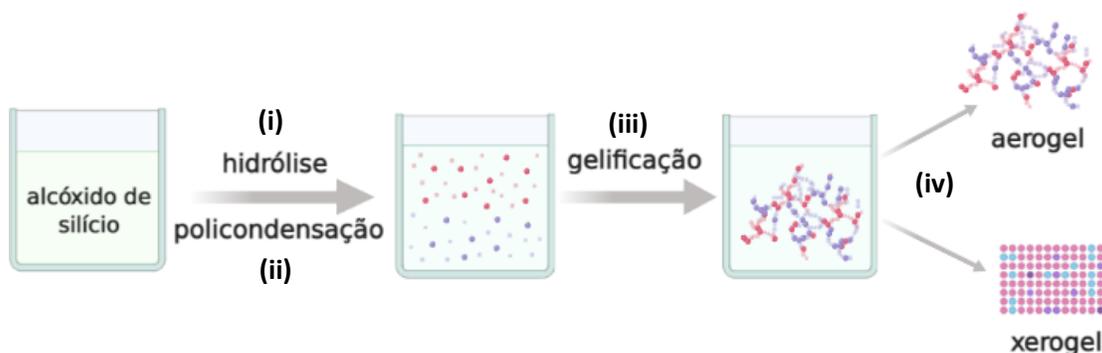


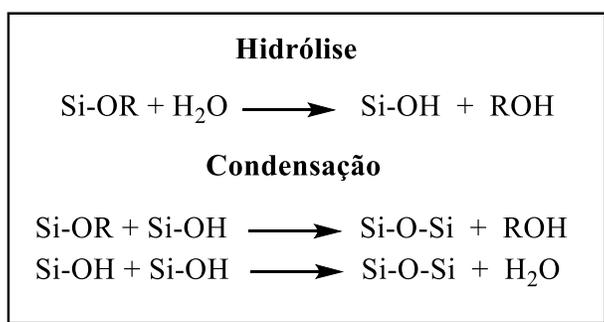
Figura 5. Possíveis estruturas para os silsesquioxanos.³⁶

Os silsesquioxanos são comumente obtidos pelo método sol-gel, que está presente na literatura desde 1845, se destacando pela sua simplicidade na obtenção de diversos tipos de materiais.^{39,40} Pelo método sol-gel é possível a obtenção de polímeros inorgânicos, híbridos orgânico-inorgânicos e cerâmicas a partir de uma solução chamada de “sol”.⁴¹ Alcóxidos de silício são um dos tipos de precursores empregados neste processo, e para a formação de materiais híbridos, compostos orgânicos sililados são condensados sozinhos ou, mais frequentemente, co-condensados com outras fontes de silício, como TEOS (tetraetóxisilano) e TMOS (tetrametóxisilano). O processo consiste em 4 etapas principais (Esquema 1):⁴²

- (i) Hidrólise das ligações Si-OR do alcóxido de partida;
- (ii) Condensação das espécies Si-OR e Si-OH para a formação do gel (Esquema 2);
- (iii) Envelhecimento do gel, que consiste na condensação contínua para a formação de uma rede após o tempo necessário de gelificação;
- (iv) Remoção do solvente para a formação de um aerogel ou xerogel.



Esquema 1. Obtenção de aerogéis e xerogéis a partir do processo sol-gel.



Esquema 2. Reações envolvidas no processo sol-gel.

As reações de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por ácidos ou bases, o que influencia na estrutura final do material. A reação de hidrólise se torna mais rápida ao passar do tempo com a catálise básica, o que faz com haja hidrólise completa das ligações Si-OR antes do início das reações de policondensação, o que gera aglomerados ramificados (Figura 6, imagens da direita). Na catálise ácida, a hidrólise inicia mais rápida, mas com o tempo se torna mais lenta do que na catálise básica, fazendo com que a condensação se inicie entre espécies que não estão totalmente hidrolisadas, gerando estruturas do tipo “cadeia” ou “rede” (Figura 6, imagens da esquerda).⁴³

O estado gel é definido como um “não-fluído”, mas sim uma rede 3D que se estende por uma fase fluída, como o solvente da reação.⁴¹ Após a secagem do gel, dois tipos de estrutura bem distintas são possíveis, o xerogel e o aerogel. No xerogel a fase líquida é evaporada, normalmente com o auxílio de aquecimento, sofrendo um encolhimento de até 90% de sua estrutura. Estes materiais são versáteis e possibilitam funcionalizações por diversos compostos orgânicos.⁴⁴ Os aerogéis são obtidos quando a fase líquida é substituída por gás, comumente através de secagem supercrítica, com um encolhimento de até 15%, fornecendo materiais leves e frágeis, com propriedades de isolamento térmico e elétrico.⁴⁵

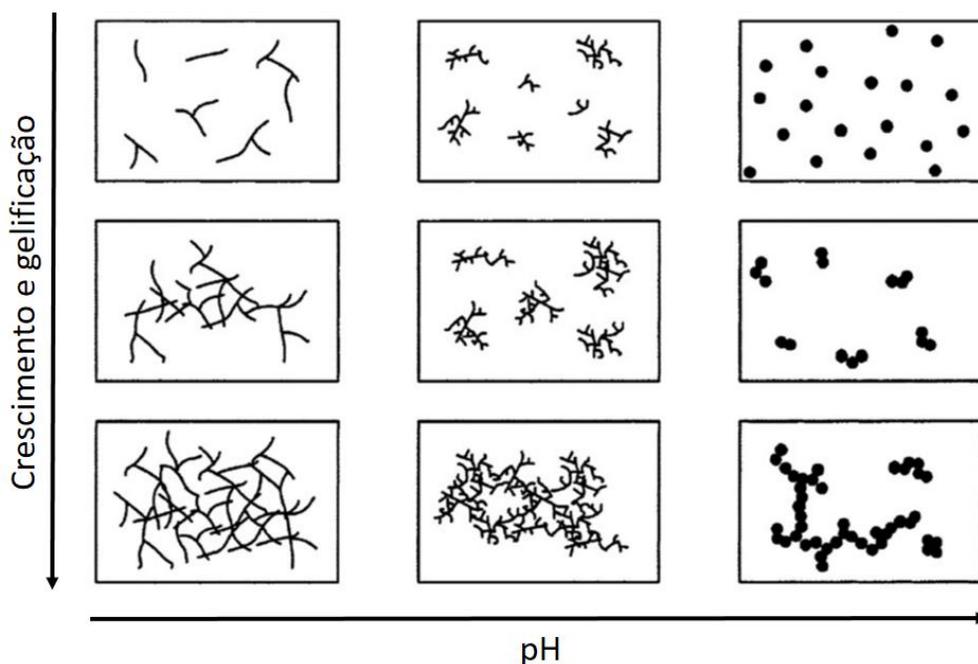
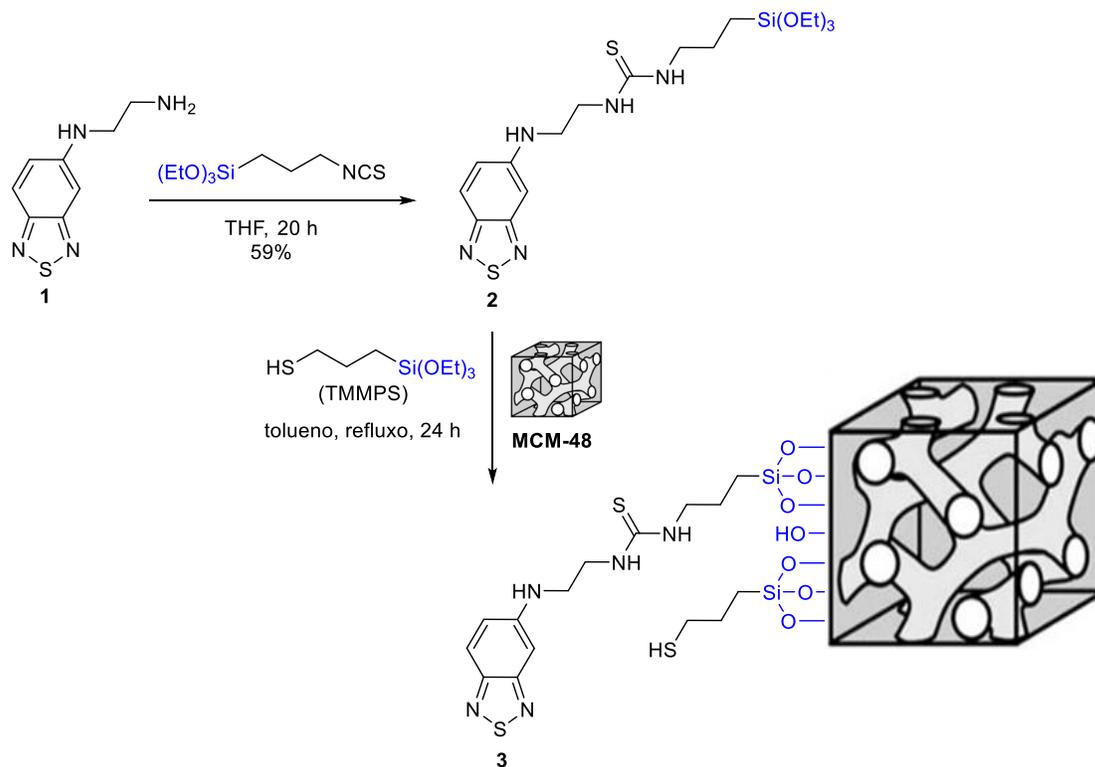


Figura 6. Relação entre o tipo de estrutura formada durante o crescimento e envelhecimento do gel com o pH reacional.

Silsesquioxanos contendo compostos fluorescentes em sua estrutura são de grande interesse sintético devido a sua gama de aplicações. O fluoróforo pode estar ligado covalentemente ao precursor sililado antes das reações de hidrólise e policondensação, ou pode ser ligado posteriormente na superfície do material, através de métodos como grafitação e polimerização.³⁷ Neste contexto, benzotiadiazolas sililadas podem ser incorporadas no desenvolvimento de novos materiais híbridos fluorescentes para diversas finalidades. Um exemplo interessante é o trabalho desenvolvido por Zou e colaboradores, ao qual compostos sililados de BTD foram sintetizados para a obtenção de uma membrana capaz de detectar e adsorver íons Hg^{2+} (Esquemas 3 e 4).²⁵ Metais pesados como o mercúrio são empregados em diversas áreas, mas a sua toxicidade torna o seu monitoramento um questão ambiental de grande importância.^{46,47}

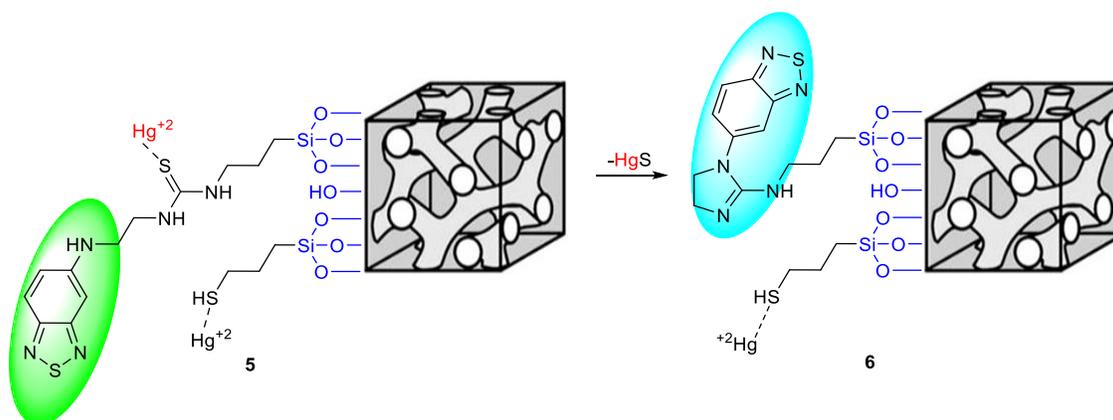


Esquema 3. Síntese do precursor **2** e sua incorporação ao material MCM-48.

Na obtenção do composto precursor contendo o núcleo BTB, a primeira etapa foi descrita pela reação entre a amina **1** e o reagente sililado 3-(trietóxisilyl)propil isocianato. O produto **2** foi obtido com 59 % de rendimento com a formação de uma função uréia, que posteriormente se mostrou fundamental na adsorção dos íons de mercúrio. O material foi

preparado a partir da imobilização do composto fluorescente **2** e do tiol sililado TMMPS à peneira molecular MCM-48, uma nanopartícula mesoporosa de sílica com poros de 3 nm.⁴⁸ A incorporação do composto **2** ao material MCM-48 não demonstrou influência em suas propriedades espectroscópicas, o máximo de absorção permaneceu em 400 nm enquanto a banda de emissão de fluorescência em 525 nm.

Para testar a eficiência na detecção e adsorção de mercúrio, as nanopartículas funcionalizadas obtidas foram suspensas em acetonitrila/H₂O (1:1), e porções de solução aquosa de Hg²⁺ foram adicionadas gradualmente, os testes foram feitos em diferentes valores de pH. A adição de Hg²⁺ fez com que a banda de emissão de fluorescência em 525 nm diminuísse, dando lugar para a formação de uma nova banda em 464 nm. Estudos realizados por espectrometria de massas de alta resolução mostraram que a adição de mercúrio promoveu a formação de um derivado imidazolina através de um mecanismo de desulfurização pela liberação de HgS (Esquema 4).



Esquema 4. Mecanismo proposto para a desulfurização do composto **5**.

A fim de tornar o método mais aplicável, o composto sintetizado foi imobilizado em uma membrana de material mesoporoso MCM-48. A membrana imobilizada apresenta uma coloração amarela sob a luz branca, e sob luz UV uma emissão na cor verde. Quando mergulhada em solução de Hg²⁺, a membrana perde a cor amarelada, e sob luz UV, apresenta uma emissão azul, associada a forma **6** com a formação do derivado imidazolina (Figura 7).

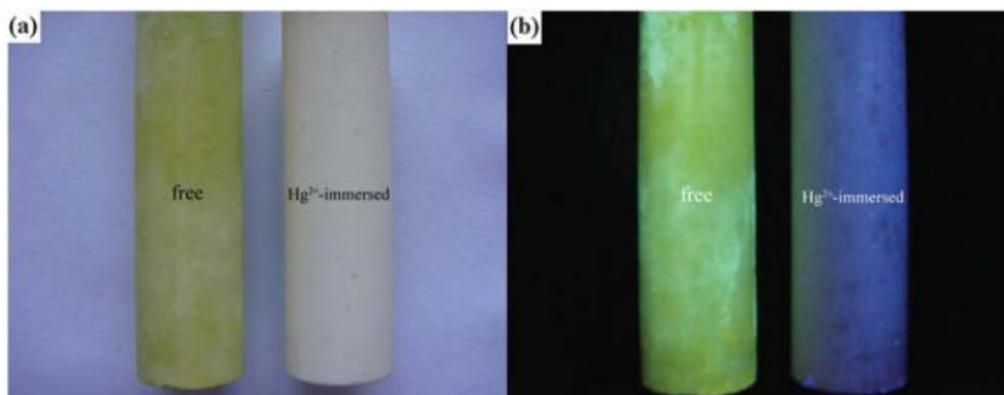
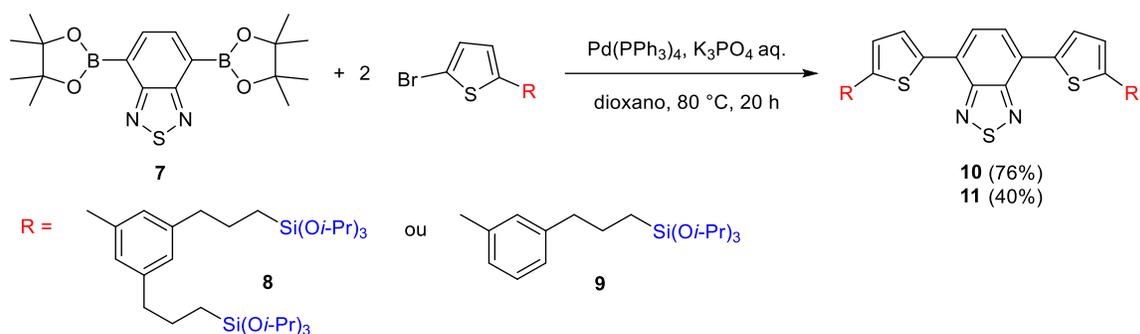


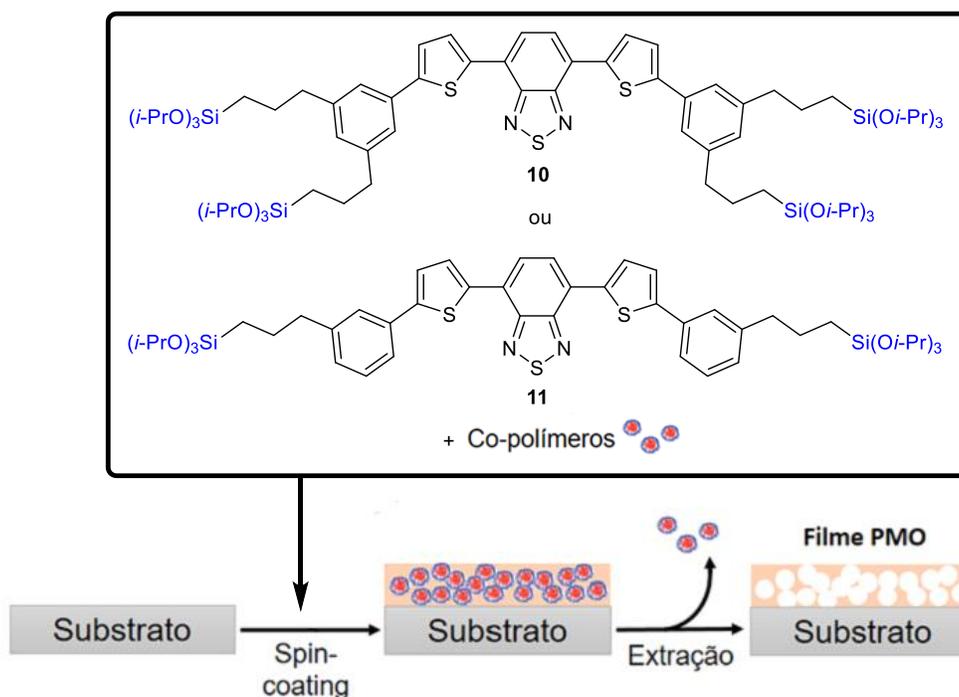
Figura 7. (a) Membrana imobilizada antes e depois de ser mergulhada em solução de Hg^{2+} sob luz branca e (b) sob luz UV.²⁵

Os materiais híbridos podem ser obtidos em diversas formatos, como por exemplo os filmes de organossílica periódica mesoporosa (PMO). Estes filmes possuem poros regulares de variados tamanhos, definidos pela sua confecção,^{49,50} e podem ser aplicados como camadas ativas em células solares baseada em moléculas orgânicas. A fim de explorar este potencial, Ikai e colaboradores desenvolveram filmes PMO contendo compostos de BTB,²⁶ que são conhecidos por suas características únicas de mobilidade de carga e estrutura molecular do tipo doador-aceptor-doador.^{51,52} As moléculas de interesse foram obtidas com 76 e 40% de rendimento através da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura, que empregou o éster di-borônico **7** e dois equivalentes dos brometos sililados **8** ou **9**, com tetraquis(trifenilfosfina)paládio(0) como catalisador e fosfato de potássio como base (Esquema 5). Os filmes PMO foram obtidos pela polimerização ácida do composto tetrasililado **10** ou bis-sililado **11**, que na presença do copolímero Ps-b-PEO (poliestireno-bloco-poli(óxido de etileno)), foram aplicados no substrato de PEDOT:PSS/ITO [poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato)/ óxido de índio dopado com estanho] pela técnica de *spin-coating* (revestimento por rotação). O copolímero é responsável pela formação dos mesoporos, e é escolhido de acordo com o tamanho desejado. Ps-b-PEO foi escolhido pela sua capacidade de formar mesoporos grandes, com diâmetros de 15-20 nm. A sua remoção foi realizada com tolueno a 105 °C para a formação dos mesoporos no material (Esquema 6).



Esquema 5. Síntese dos compostos **10** e **11**.

Os filmes PMO obtidos contaram com os compostos de BTD-Si como fonte única de silício, sem a adição de outro alcóxido de silício como TEOS e o tamanho dos poros foi controlado com sucesso. A característica mais importante em uma células solar é sua habilidade de transformar a luz absorvida em energia elétrica, esse conceito é chamado de eficiência de conversão de energia.⁵³ A célula construída com os filmes PMO apresentou uma eficiência de conversão de 0,61%, valor dentro da faixa esperada para este tipo de célula.



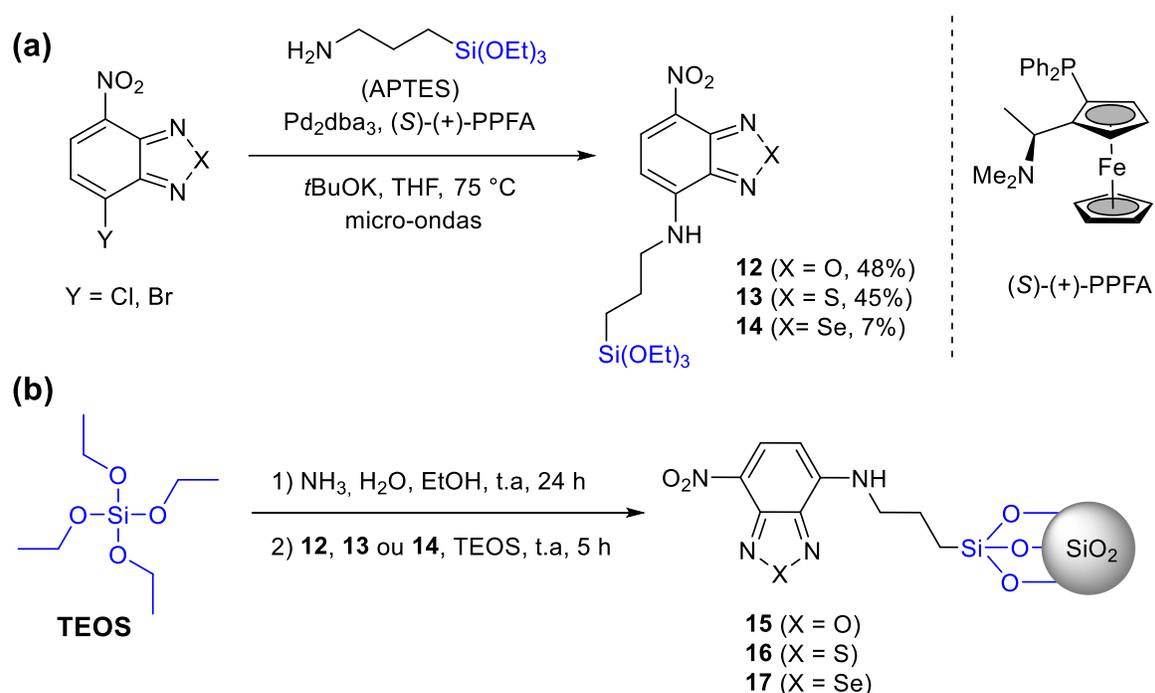
Esquema 6. Obtenção de filmes PMO com os compostos de benzotiadiazolas **10** e **11**.

Os materiais de sílica também são amplamente utilizados em imageamento celular, estudo de suma importância para a compreensão do funcionamento de doenças e seus possíveis tratamentos.⁵⁴ As técnicas de microscopia de localização de molécula única (Single-Molecule Localisation Microscopy - SMLM) permitem a análise de processos e estruturas biológicas com resoluções laterais na escala nanométrica.⁵⁵ A microscopia de super resolução por fluorescência é um tipo de SMLM que emprega fluoróforos para aumentar o contraste da área que será observada.⁵⁶ O uso de corantes fluorescentes facilita a visualização, já que estes são capazes de interagir com áreas específicas da célula onde determinados processos ocorrem. Este método apresenta algumas desvantagens, como a solubilidade de compostos orgânicos em meio celular, estabilidade das moléculas fluorescentes e principalmente a toxicidade de diversos corantes.⁵⁷ A fim de contornar estes problemas, Jenkinson e colaboradores desenvolveram nanopartículas de silício fluorescentes contendo 4-nitrobenzocalcogenodiazolas (Esquema 7),²⁸ já que este tipo de partícula apresenta uma boa biocompatibilidade e baixa toxicidade, pois são capazes de isolar o composto orgânico dentro da partícula.⁵⁸

As 4-nitrobenzocalcogenodiazolas halogenadas foram submetidas a aminação aromática catalisada por paládio com a amina sililada (3-aminopropil)trietóxisilano (APTES). A reação foi realizada em micro-ondas com terc-butóxido de potássio como base, co-catalisador de ferro (PPFA) e THF como solvente. O maior rendimento obtido foi para o composto oxigenado **12**, enquanto que para o análogo de selênio **14**, o rendimento foi de apenas 7% (Esquema 7a). As propriedades fotofísicas dos compostos obtidos foram estudadas, o composto oxigenado **12** apresentou o maior rendimento quântico (80%), já os compostos **13** e **14** demonstraram rendimentos quânticos de apenas 20%, resultado que pode ser atribuído pela presença de átomos mais pesados, enxofre e selênio, que favorecem o cruzamento intersistemas, diminuindo a fluorescência. Em um segundo momento, os compostos sintetizados foram empregados na funcionalização da superfície das partículas de silício obtidas pelo método Stöber (Esquema 7b).

Os testes realizados com as partículas obtidas a partir das três benzocalcogenodiazolas demonstraram que os átomos mais pesados diminuiram não só o rendimento quântico, mas também o tempo de vida no estado excitado e o coeficiente de extinção molar, mas isto não é necessariamente um problema para a aplicação desejada.

Mesmo com estes resultados, apenas as partículas com enxofre e selênio, **16** e **17** respectivamente, demonstraram bons resultados e foram consideradas adequadas para o uso em SMLM. A técnica é baseada no fato de que a posição de uma molécula única de fluoróforo pode ser encontrada mais precisamente do que a escala de 200 nm determinada pelo limite de difração, mas para as partículas **15** derivadas do composto oxigenado não é possível a localização de apenas uma molécula, pois ocorre a formação de aglomerado das partículas. Este fato, juntamente com a intensidade de fluorescência crescente com maiores tempos de laser fez com que as partículas **15** fossem consideradas inadequadas para aplicação em SMLM.



Esquema 7. (a) Síntese de 4-nitrobenzocalcogenodiazolas sililadas e (b) obtenção de nanopartículas pelo método de Stöber.

O núcleo benzotiadiazola também é encontrado em polímeros conjugados capazes de conduzir energia. Apesar da mobilidade de carga e a condutividade serem inferiores aos compostos semicondutores inorgânicos, sua versatilidade estrutural e baixo custo de produção são vantagens de grande importância.⁵⁹ De forma geral, este tipo de polímero é composto por uma porção doadora e uma porção aceptora de elétrons, e a movimentação dos

elétrons pela estrutura do polímero permite o uso destes materiais em optoeletrônica.⁶⁰ A movimentação eletrônica pode ocorrer entre as diferentes cadeias do polímero ou ao decorrer de uma mesma cadeia, de acordo com a aplicação escolhida, o controle da transferência de energia intra- ou inter-cadeia é necessário para aprimorar a eficiência.

A fim de estudar possíveis resoluções para este problema, Zhang e colaboradores empregaram silsesquioxanos poliédricos e oligoméricos (POSS) entre as cadeias do polímero.⁶¹ A estratégia mais comum para afastar as cadeias de polímeros e minimizar a interação entre elas é o uso de cadeias ramificadas (Figura 8a), mas o emprego de POSS para este mesmo fim tem se mostrado mais eficiente. As estruturas POSS são volumosas e facilmente modificada estruturalmente e sua fototransparência não interfere nas propriedades fotoeletrônicas do material final, e além disso, aumentam a solubilidade do material em solventes orgânicos como tolueno, clorofórmio, acetato de etila e acetona (Figura 8b).

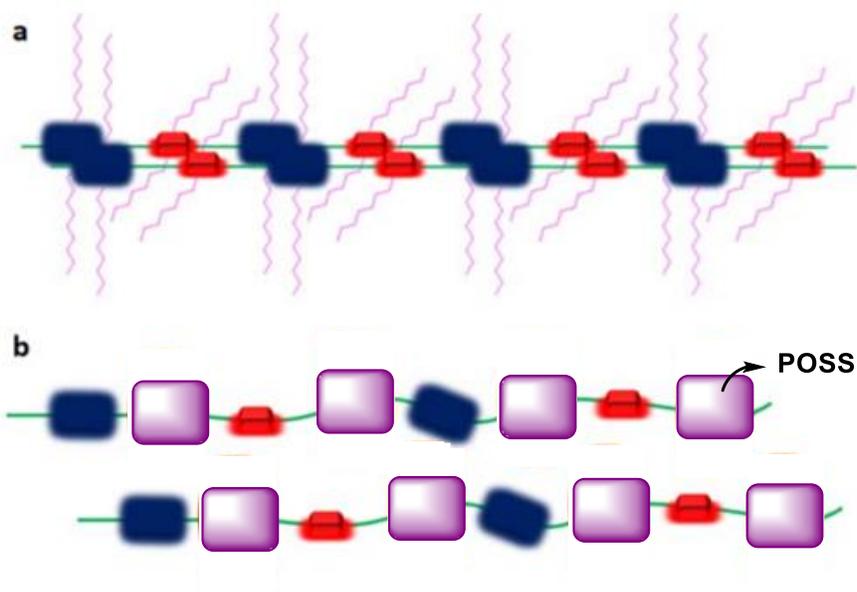
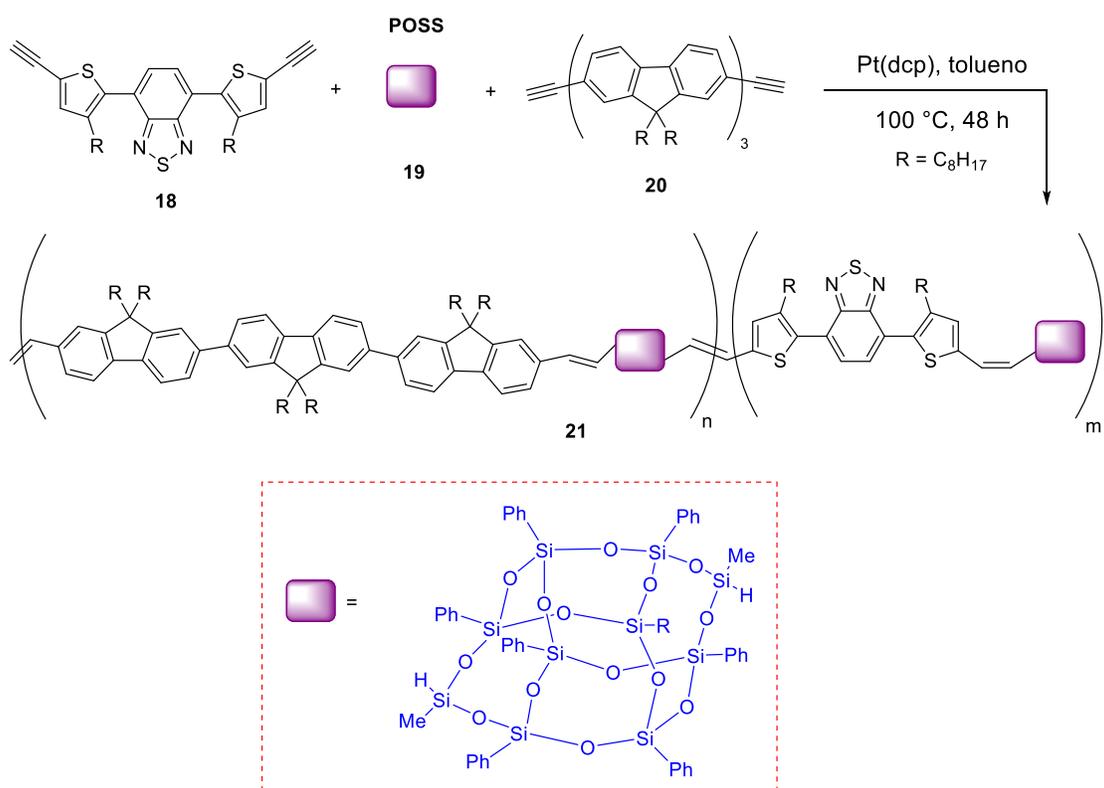


Figura 8. Estratégias empregadas para manter as cadeias poliméricas afastadas: (a) Cadeias alquílicas ramificadas (b) “escudos” de POSS.⁶¹

Para a síntese do polímero, o composto **18** foi escolhido pelo caráter acceptor de elétrons já bastante conhecido das benzotiadiazolas, enquanto que o núcleo fluoreno **20** por ser um doador de elétrons com alto rendimento quântico e propriedades de transporte de

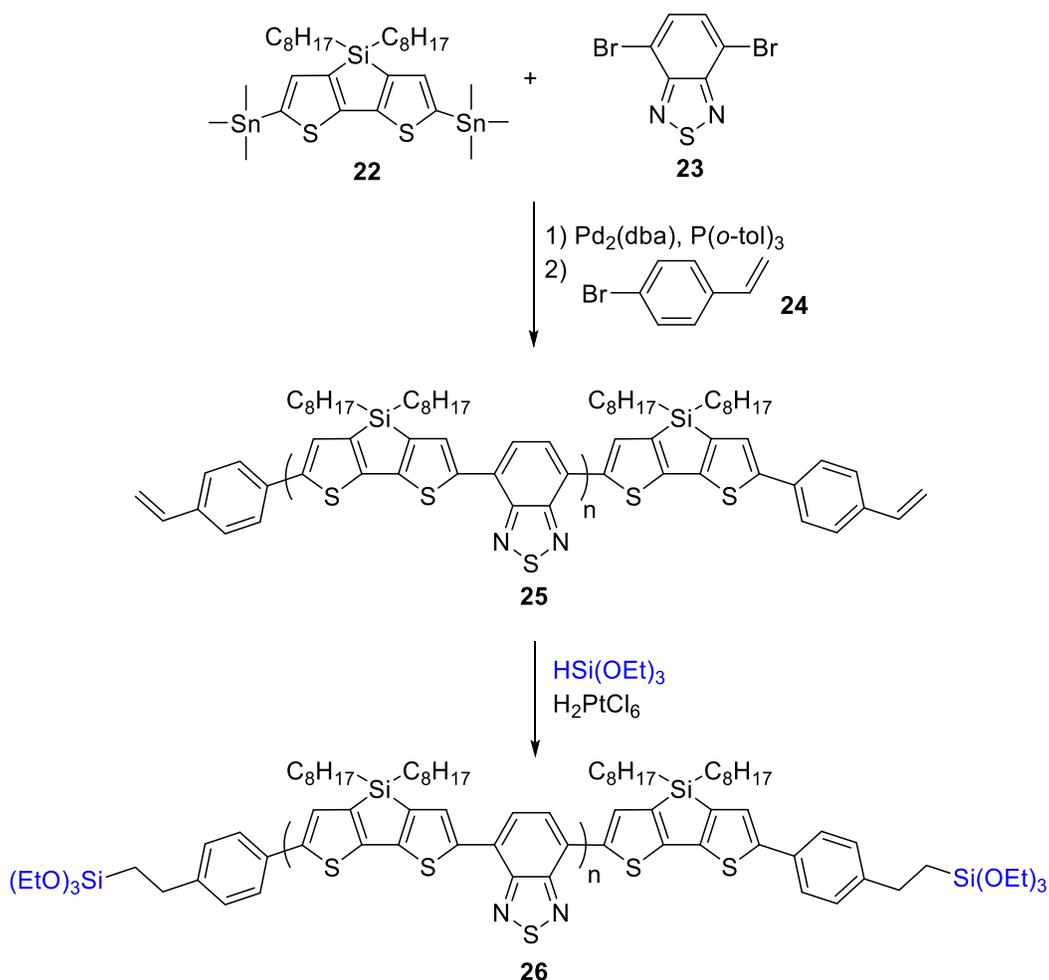
carga.⁶² O polímero foi obtido através de uma reação de hidrosililação e copolimerização com platina dicitclopentadieno (Pt(dcp)) como catalisador (Esquema 8). Estudos de fotoluminescência e resolução temporal dos polímeros demonstraram que a transferência de energia entre as cadeias de polímero foi grandemente minimizada, mesmo em altas concentrações, o que mostra a eficiência do POSS como “escudo” entre as cadeias de polímero.



Esquema 8. Obtenção do polímero conjugado **21** contendo os núcleos BTD e fluoreno.

Bousquet e colaboradores também descreveram a síntese de polímeros conjugados contendo o núcleo benzotiadiazola, assim como sua ancoragem em esferas de óxido de zinco.²⁹ Nanopartículas de óxidos de metais como zinco e titânio são de grande interesse devido a sua baixa toxicidade e a facilidade de modificar suas propriedades eletrônicas através de dopagem e mudanças em sua morfologia.⁶³ Para a obtenção do precursor sililado, a síntese consistiu na reação de acoplamento de Stille entre a BTD-dibromada **23** e a estanana **22** com Pd₂dba como catalisador e, em um segundo momento, a adição do 4-bromostireno

24 (Esquema 9). O polímero **25**, já conhecido na literatura, foi escolhido pela sua boa fotoestabilidade, alta mobilidade de carga e uma eficiência de conversão de energia razoável.⁶⁴



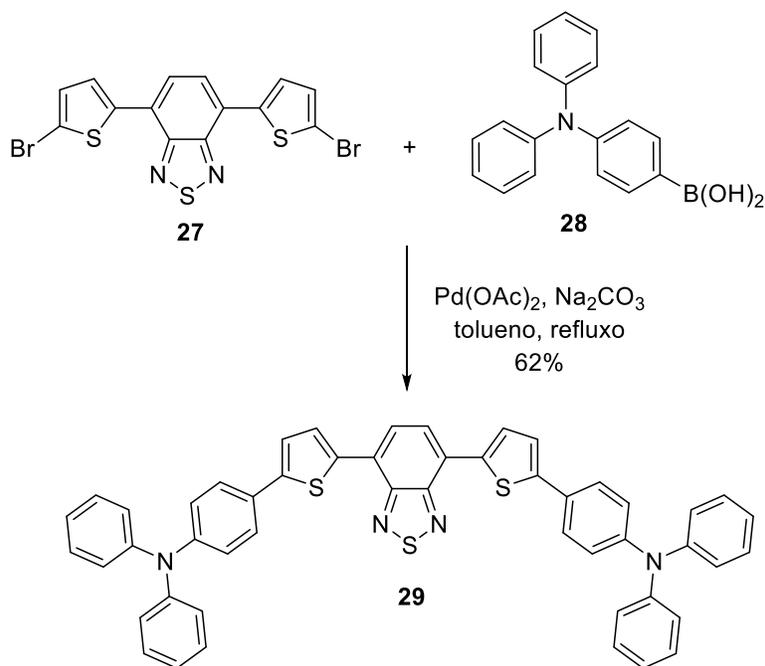
Esquema 9. Síntese do polímero sililado **26** contendo o núcleo BTB.

O polímero sililado **26** foi obtido pela hidrosililação do polímero **25**, com HTEOS e o catalisador de platina H_2PtCl_6 em clorofórmio. A última etapa consistiu na grafitação, que ocorreu pela dispersão das esferas de óxido de zinco clorofórmio na presença do composto **26** em excesso. Estudos fotofísicos foram realizados a fim de comparar a mistura física do polímero **26** com as esferas de óxido zinco e as esferas após a ligação covalente com o polímero **26**. No espectro de absorção foi observado um desvio batocrômico, enquanto que no espectro de emissão de fotoluminescência, observou-se uma diminuição na intensidade

das bandas após a grafitação, o que demonstra que interações específicas são obtidas apenas após a ligação covalente.

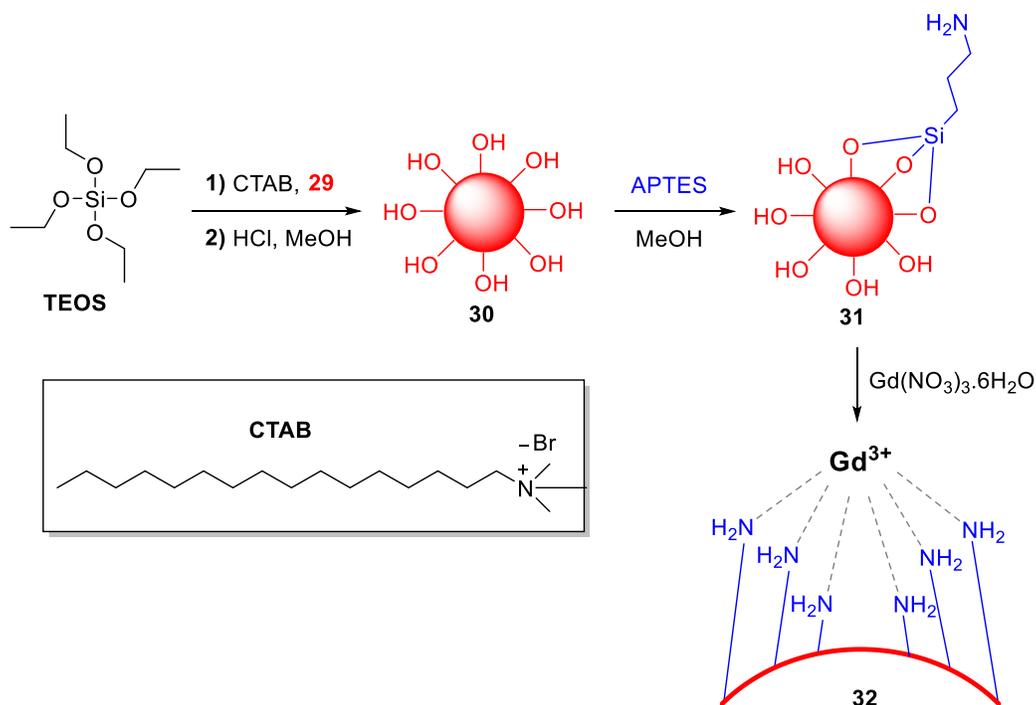
Os autores também empregaram um polímero análogo sem silício, que foi polimerizado ao redor das esferas de zinco. As imagens de MET (microscopia eletrônica de transmissão) mostraram a formação de agregados na grafitação do polímero **26** nas esferas de zinco, devido a sua autocondensação após a hidrólise. O análogo não sililado não enfrentou o mesmo problema, mas forneceu uma cobertura não uniforme as esferas.

Benzotiadiazolas e demais compostos orgânicos fluorescentes também podem estar presentes em materiais de silício, mesmo sem estarem ligados covalentemente a estes sistemas, em materiais híbridos do tipo I. He e colaboradores desenvolveram nanopartículas de silício contendo benzotiadiazolas para o uso em imageamento celular.⁶⁵ O corante contendo o núcleo BTD foi obtido em 62% de rendimento em uma etapa através da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre a 4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazola **27** e o ácido 4-(difenilamino)fenilborônico **28**, com acetato de paládio como catalisador (Esquema 10).



Esquema 10. Síntese do composto **29**.

A etapa seguinte é descrita pela preparação das nanopartículas de silício através de uma versão modificada do método de Stöber. A fonte de silício TEOS foi adicionada a uma mistura do surfactante CTAB com o composto **29** em um sistema água/THF/isopropanol. A reação foi mantida sob agitação a 80 °C por 3 h e as nanopartículas **30** foram obtidas após serem isoladas por centrifugação. Devido a natureza do precursor sililado e do composto **29**, o material obtido pode ser classificado como tipo I, onde interações eletrostáticas fracas estão presentes entre a porção orgânica e a matriz inorgânica. As partículas são dispersadas em uma mistura de HCl/metanol por 6 h para a remoção do resíduo de surfactante. Para a funcionalização da superfície das nanopartículas, os grupos –OH foram modificados através da reação com APTES em metanol. Essa etapa possibilita a interação com complexo de gadolínio $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e a formação das nanopartículas finais **32** (Esquema 11).



Esquema 11. Obtenção das nanopartículas com o composto **29** e gadolínio.

Assim como o composto **29**, as nanopartículas obtidas emitem no vermelho, diferente das partículas comumente encontradas na literatura, que emitem na região do verde-azul. Para imageamento celular, a emissão no vermelho é mais interessante, pois a penetração no tecido é maior, assim como a interferência por autofluorescência.^{66,67} Além disso, a

incorporação do composto **29** nos mesoporos da nanopartícula confere maior estabilidade e biocompatibilidade.

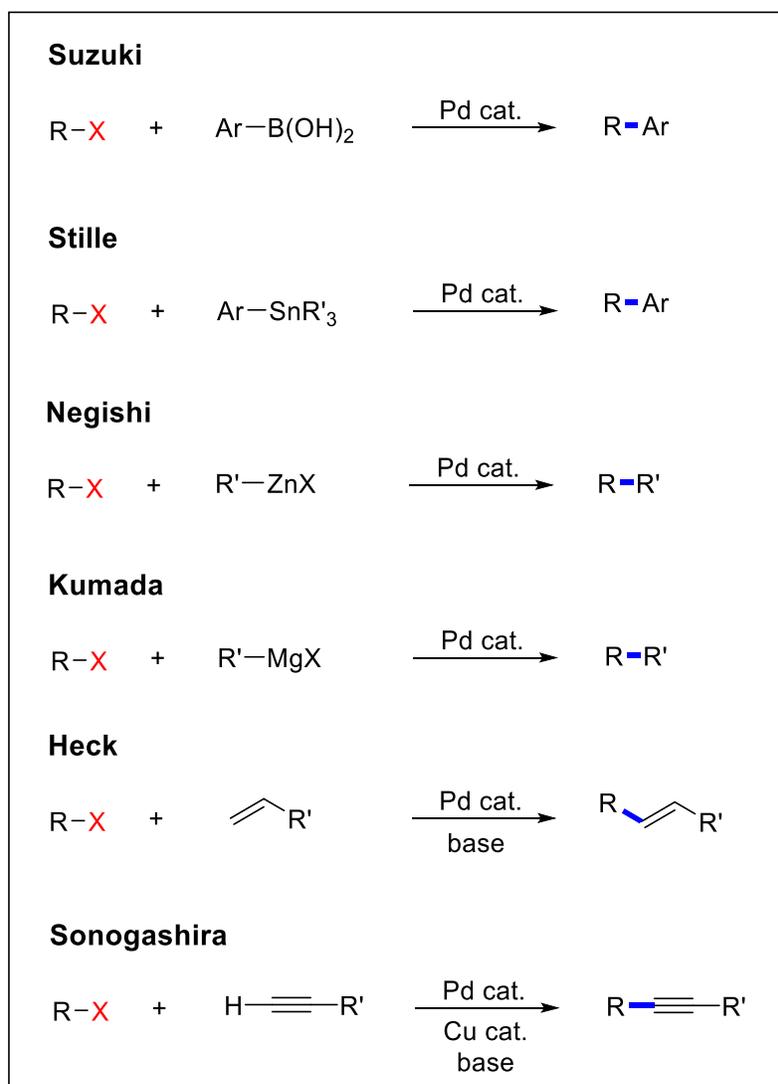
Como mostrado, diversos tipos de materiais podem ser obtidos através da inserção de benzotiadiazolas fluorescentes em híbridos orgânico-inorgânicos, através de ligações covalentes entre as porções ou de encapsulamento do composto orgânico. A porção inorgânica confere estabilidade, biocompatibilidade e nos casos em que a conjugação é estendida, altera as propriedades fotofísicas dos compostos de BTD. A síntese de híbridos orgânico-inorgânicos se mostra uma forma experimentalmente simples de obter-se um material estável, com baixa toxicidade e com economia do composto orgânico.

3.2. Reações de Acoplamento

As reações de acoplamento são uma poderosa ferramenta sintética que permite a formação de ligações C-C e a introdução de diferentes grupos funcionais através de catálise metálica, sendo a de paládio a mais comum e versátil. Partindo de haletos diversos, o que diferencia cada uma delas é o parceiro de acoplamento. Na reação de Suzuki,⁶⁸ ácidos e ésteres borônicos são empregados, já nas reações de Stille,⁶⁹ Kumada⁷⁰ e Negishi,⁷¹ espécies organometálicas de estanho, magnésio e zinco, respectivamente, são utilizadas. No acoplamento de Heck,⁷² o acoplamento ocorre com alcenos, enquanto que na reação de acoplamento de Sonogashira,⁷³ alcinos terminais são parceiros (Esquema 12).

Os avanços na química sintética através das reações de acoplamento cruzado catalisadas por paládio foram reconhecidas pelo prêmio Nobel em 2010, onde Richard F. Heck, Ei-chi Negishi e Akira Suzuki dividiram o prêmio.⁷⁴

Neste trabalho foram empregadas reações de acoplamento de Sonogashira e Suzuki para a formação de novas ligações C-C na BTD, por isto, estes acoplamentos envolvendo esse núcleo serão revisadas mais detalhadamente.

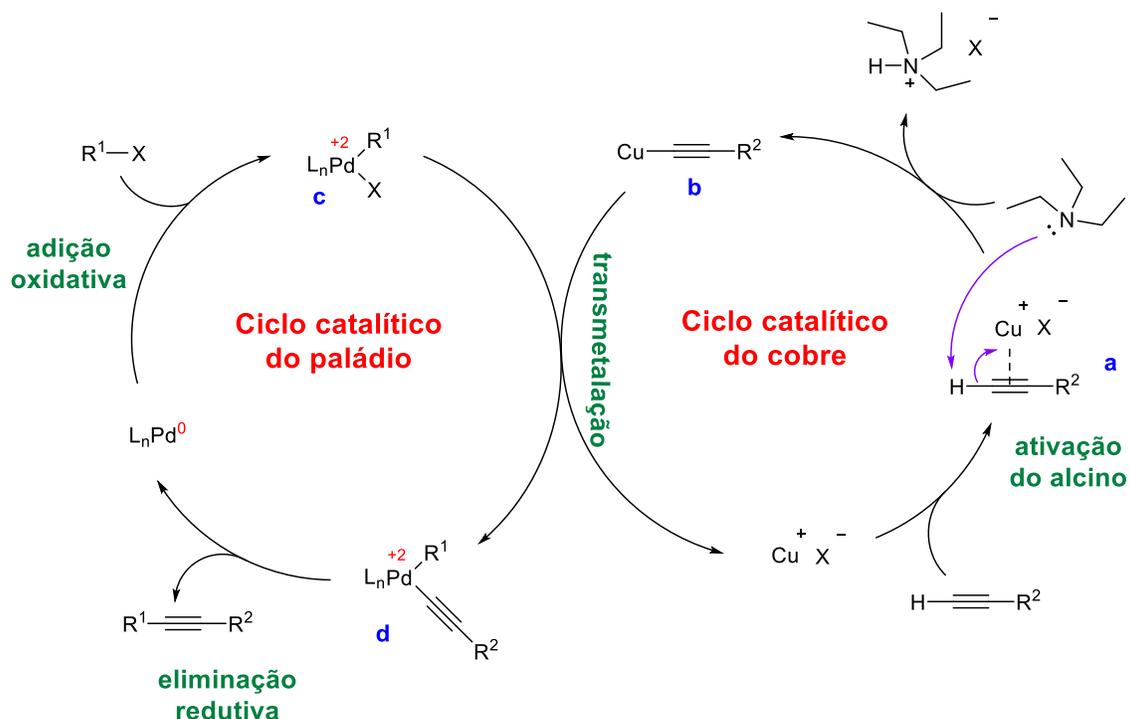


Esquema 12. Reações de acoplamento catalisadas por paládio.

3.2.1 O acoplamento de Sonogashira

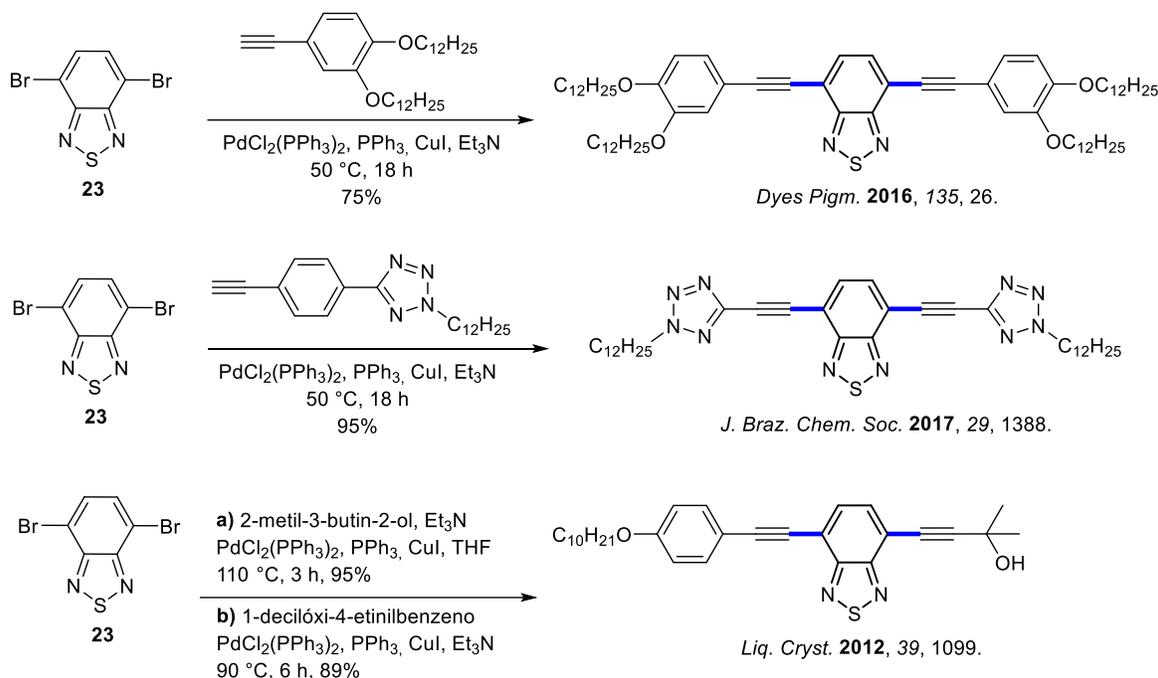
A reação de acoplamento de Sonogashira foi desenvolvida por Kenkichi Sonogashira em 1975⁷³ e combina a catálise de paládio e de cobre para a formação de ligações C-C entre um alcino terminal e um carbono vinílico ou arílico (sp^2).⁷⁵ No mecanismo proposto, dois ciclos catalíticos operam simultaneamente, de paládio e de cobre, ocorrendo uma transmetalção entre as duas espécies organometálicas. O ciclo catalítico do cobre se inicia pela interação entre a tripla ligação do alcino com o cobre, gerando a espécie **a**. A interação

faz com que a acidez do hidrogênio do alcino terminal aumente, permitindo que a trietilamina abstraia o hidrogênio e forme o acetileto de cobre **b**. No ciclo catalítico do paládio, a espécie de paládio **c** é formada pela adição oxidativa do paládio na ligação C-X. Posterior transmetalatação com o acetileto de cobre **b**, leva a formação da espécie **d**, que sofre eliminação redutiva para formar o produto de acoplamento e restituição da espécie de paládio (Esquema 13).



Esquema 13. Ciclo catalítico proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira.

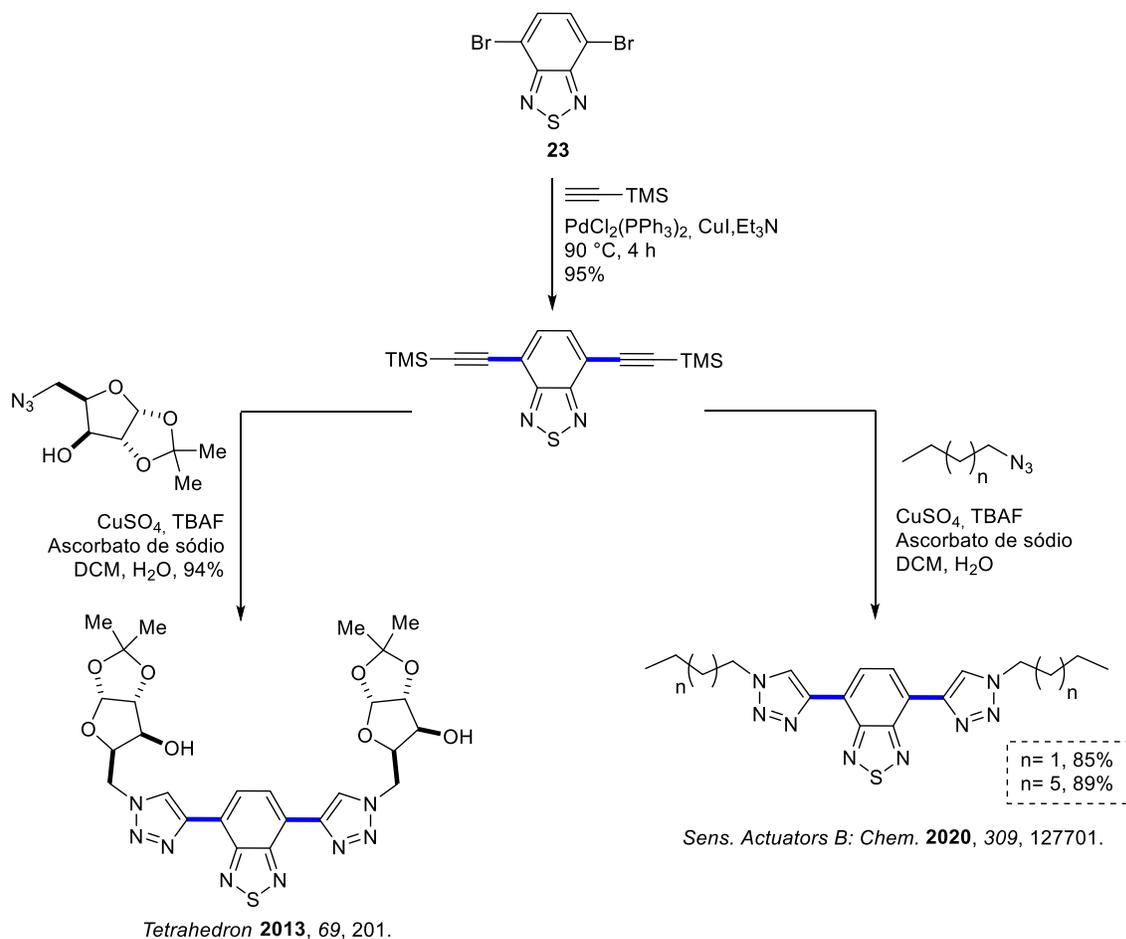
O acoplamento de Sonogashira é amplamente utilizado na funcionalização da BTB. Vários sistemas catalíticos podem ser empregados, sendo mais comum o uso de $PdCl_2(PPh_3)_2$ e CuI como catalisadores, trietilamina como base sob aquecimento. Os solventes mais utilizados são THF ou trietilamina. Alguns exemplos de compostos contendo o núcleo BTB obtidos pela reação de acoplamento de Sonogashira estão apresentados no Esquema 14.^{76,77,78}



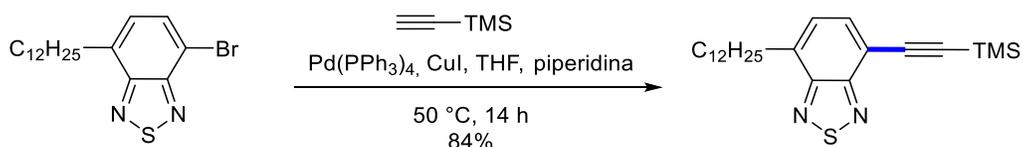
Esquema 14. Compostos contendo o núcleo BTB funcionalizados a partir da reação de acoplamento de Sonogashira.

A inserção da tripla ligação no anel da BTB torna possível a realização de reações de cicloadição [3+2] para a obtenção de triazóis. Nosso grupo de pesquisa já demonstrou a obtenção de compostos BTB-triazol a partir de azidas derivadas de açúcares e azidas alquílicas, com aplicação como sensores de Ni(II) ⁷⁹ e de etanol na gasolina,¹⁷ respectivamente. Os compostos são obtidos em duas etapas, primeiramente a reação de acoplamento de Sonogashira com a BTB-dibromada **23** e o trimetilsililacetileno. O grupo protetor TMS (trimetilsilil) pode ser removido na presença fluoreto (TBAF) para a obtenção do alcino terminal, que por sua vez pode participar da reação de cicloadição [3+2] com diferentes azidas (Esquema 15).

Narita e colaboradores também descreveram o acoplamento de Sonogashira do alcino protegido com o grupo TMS usando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e CuI como catalisadores, em um sistema de THF/piperidina (Esquema 16).⁸⁰



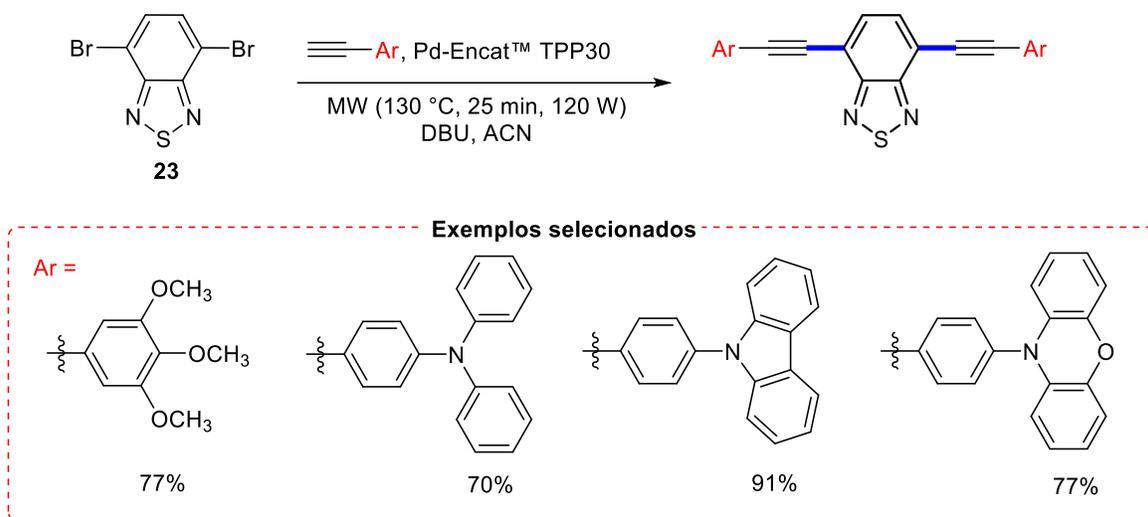
Esquema 15. Compostos de BTD-triazol obtidos através da reação de acoplamento de Sonogashira seguida de cicloadição [3+2].



Esquema 16. Reação de acoplamento de Sonogashira entre a BTD-monobromada e o TMS-acetileno.

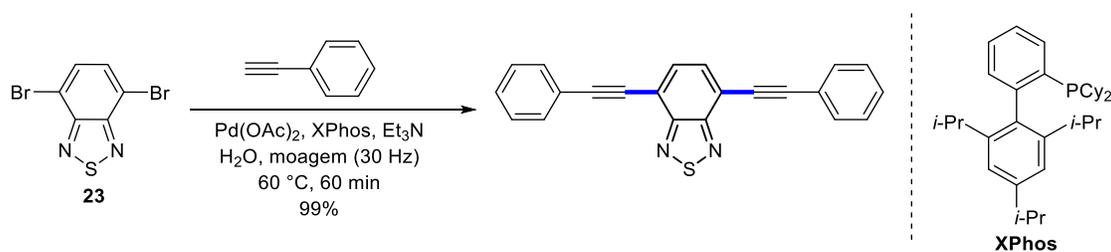
A reação de acoplamento também pode ser realizada sob aquecimento em micro-ondas. O sistema catalítico escolhido por Ramírez e colaboradores foi o Pd-Encat™ TPP30, que consiste em microcápsulas de poliuréia contendo acetato de paládio e trifenílfosfina, desenvolvido como catalisador reciclável para reações de acoplamento em micro-ondas. A base nitrogenada escolhida foi o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e acetonitrila

como solvente, os produtos foram obtidos após 25 min com rendimentos entre 70-91% (Esquema 17).⁸¹



Esquema 17. Obtenção de compostos funcionalizados com o núcleo BTD através da reação de Sonogashira em micro-ondas.

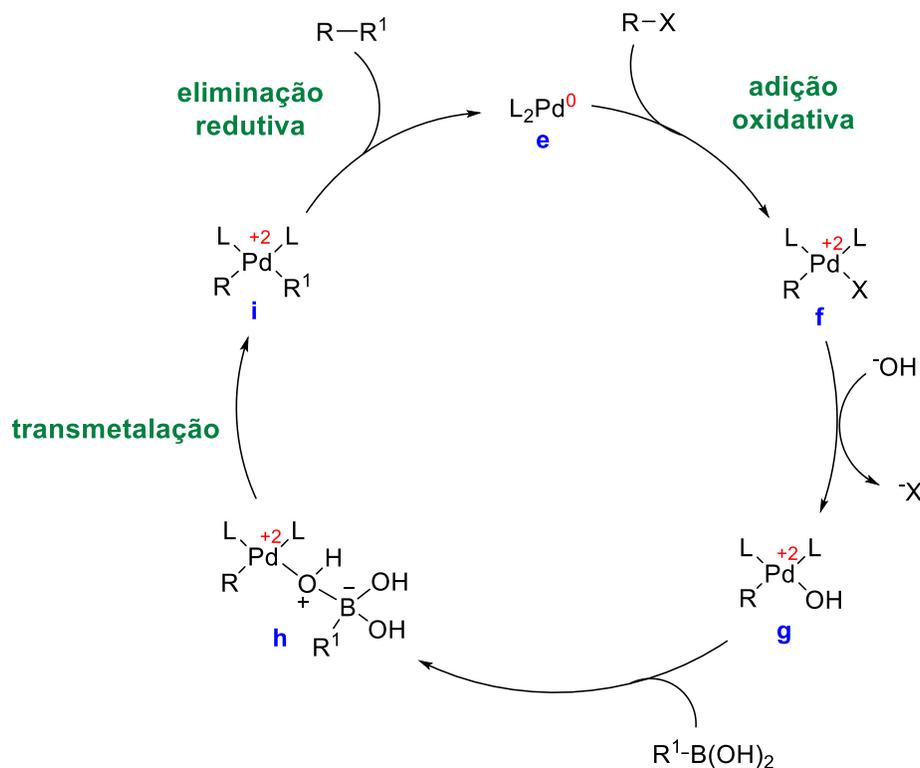
A mecanoquímica se mostra uma forma interessante de obtenção de produtos de acoplamento. O primeiro exemplo de reação de acoplamento de Sonogashira por técnicas de moagem foi publicado em 2009 por Mack e colaboradores,⁸² e desde então o método apresentou alguns avanços. Recentemente, Ito e colaboradores descreveram a síntese de compostos conjugados através da reação de acoplamento de Sonogashira com alcinos aromáticos através de um sistema de moagem.⁸³ Utilizando acetato de paládio como catalisador, XPhos como ligante, com adição de trietilamina e água em um sistema de moagem a 30 Hz por 60 min, o produto foi obtido com 99% de rendimento (Esquema 18).



Esquema 18. Reação de acoplamento de Sonogashira via técnicas de moagem.

3.2.2 O acoplamento de Suzuki

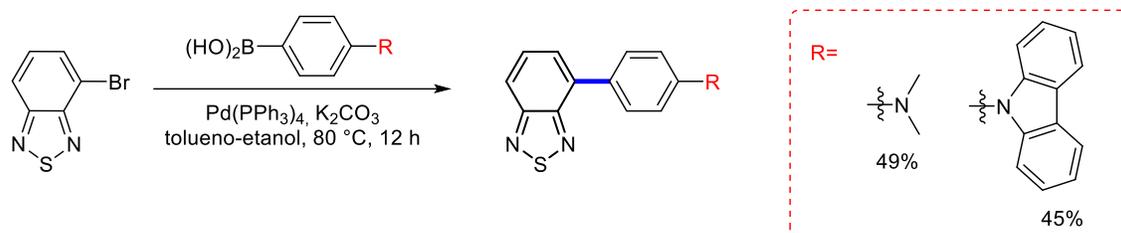
O acoplamento de Suzuki-Miyaura também é amplamente empregado na obtenção de novos compostos contendo o núcleo BTD altamente conjugados com diversas aplicações. No ciclo catalítico proposto para este acoplamento, a primeira etapa consiste na adição oxidativa da espécie cataliticamente ativa de Pd⁰ **e** na ligação C-X, para a formação do composto organopaládio **f**, que por sua vez realiza uma reação de metátese com a base para fornecer a espécie **g**. A dissociação de um dos ligantes e a coordenação com o ácido borônico fornece a espécie **h**. A espécie de organopaládio **i** é formada via transmetalização entre paládio e boro na espécie **h**, que por sua vez sofre eliminação redutiva para a formação do produto de interesse, reconstituindo a espécie de paládio cataliticamente ativa **e** no meio (Esquema 19).



Esquema 19. Ciclo catalítico proposto para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

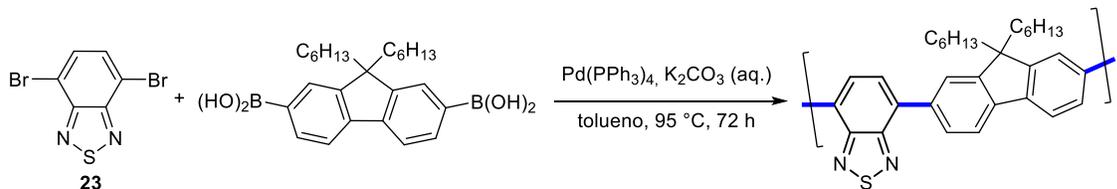
Dentre os catalisadores empregados para esta transformação, um dos mais empregados é o $Pd(PPh_3)_4$. Li e colaboradores partiram da BTD mono-bromada e através da reação de acoplamento de Suzuki com $Pd(PPh_3)_4$ como catalisador, carbonato de potássio

como base em um sistema tolueno-etanol, obtiveram compostos com conjugação estendida com rendimentos de 45-49% (Esquema 20).⁸⁴



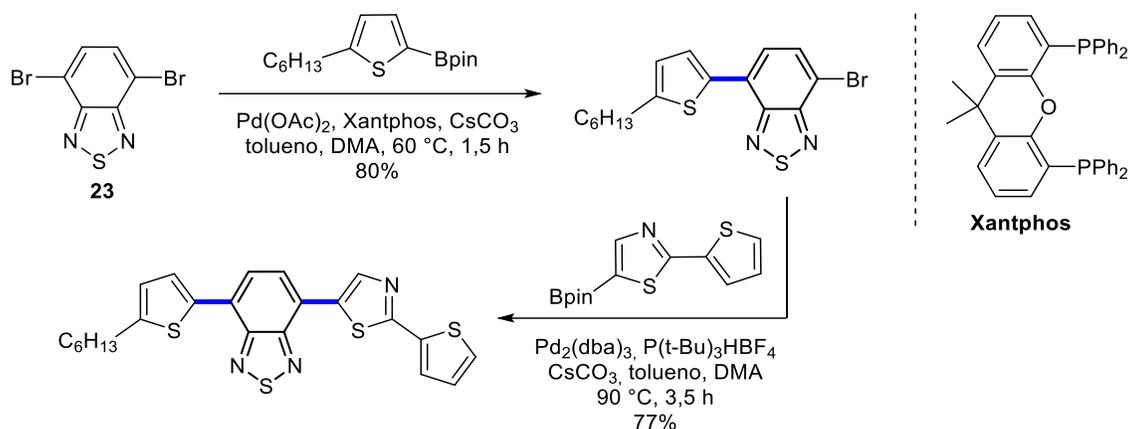
Esquema 20. Reação de acoplamento de Suzuki empregando $Pd(PPh_3)_4$ como catalisador.

O acoplamento de Suzuki também é empregado na obtenção de polímeros contendo o núcleo BTB em sua estrutura. Em seu recente trabalho, Domingues e colaboradores descrevem a síntese de polímeros a partir da BTB-dibromada **23**, através da reação de acoplamento de Suzuki com $Pd(PPh_3)_4$ como catalisador, em um sistema contendo carbonato de potássio aquoso e tolueno (Esquema 21).⁸⁵



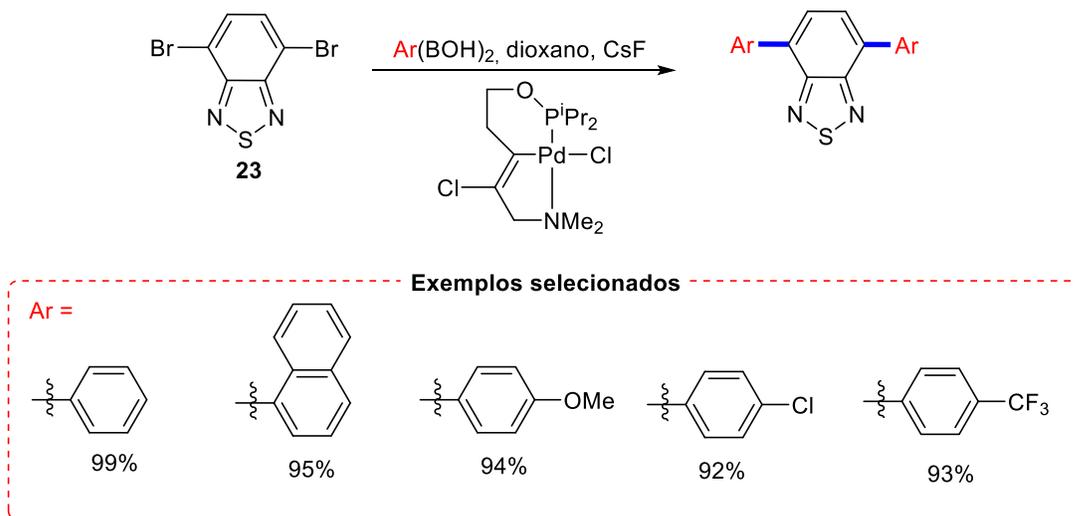
Esquema 21. Síntese de polímeros contendo o núcleo BTB a partir da reação de acoplamento de Suzuki.

No trabalho de Hormi e colaboradores,⁸⁶ a BTB-dibromada sofreu duas reações de acoplamento de Suzuki, na primeira, o éster borônico derivado do tiofeno foi inserido na posição de um dos bromos, com $Pd(OAc)_2$ como catalisador, Xanthphos como ligante, carbonato de potássio como base em um sistema tolueno-dimetilacetamida (DMA). Na segunda etapa, o segundo éster borônico foi inserido no bromo remanescente em um sistema semelhante, mas com $Pd_2(dba)_3$ como catalisador e uma diferente fosfina como ligante. Ambas as reações foram realizadas com bons rendimentos (Esquema 22).



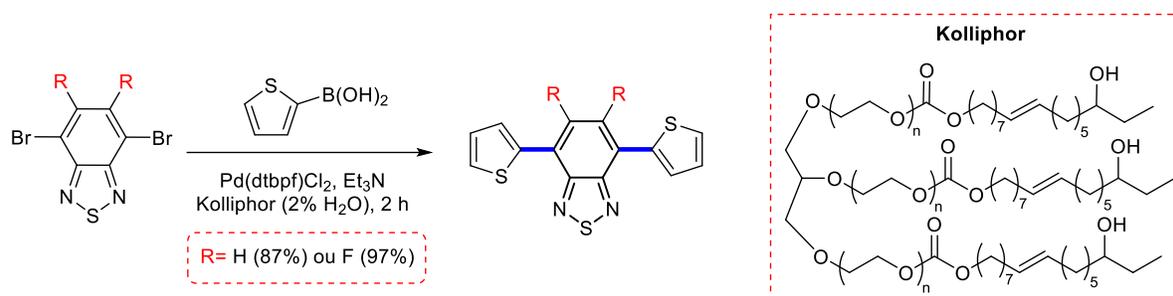
Esquema 22. Reações sequenciais de acoplamento de Suzuki com diferentes catalisadores de paládio.

A reação de acoplamento de Suzuki também pode ser catalisada por paladaciclos, que por definição são compostos de paládio contendo ligantes quelantes com pelo menos uma ligação paládio-carbono. No trabalho de Neto e colaboradores,⁸⁷ um catalisador paladaciclo NCP (nitrogênio, carbono e fósforo) tipo pinça⁸⁸ foi empregado na reação de acoplamento de Suzuki para a obtenção de diferentes compostos bis-aril BTD (Esquema 23).



Esquema 23. Obtenção de compostos bis-aril BTD através da reação de acoplamento de Suzuki catalisada por um composto paladaciclo.

Uma das formas mais sustentáveis de obtenção dos compostos de acoplamento é através de reações em meio aquoso micelar.⁸⁹ Beverina e colaboradores estudaram a incorporação do núcleo tiofeno na BTD-dibromada **23** através da reação de acoplamento de Suzuki em meio aquoso micelar,⁹⁰ com o objetivo de contornar as dificuldades esperadas para os derivados de tiofeno, que comumente sofrem protodeborilação em temperaturas elevadas. O catalisador escolhido foi o Pd(dtbbpf)Cl₂, trietilamina como base e um sistema aquoso micelar com Kolliphor como surfactante (Esquema 24). Kolliphor é um surfactante obtido pela reação do óleo de rícino com óxido de etileno.⁹¹ Em apenas duas horas, os produtos foram obtidos com 87 e 97% de rendimento.



Esquema 24. Obtenção de produtos de acoplamento de Suzuki em meio aquoso micelar.

3.3. Absorção e emissão de luz

3.3.1. Absorção na região do ultravioleta-visível

A absorção de fótons é capaz de promover transições eletrônicas entre os orbitais de maior energia do estado fundamental e de menor energia do estado excitado. Estes por sua vez, estão diretamente relacionados com a estrutura química do composto absorvente, ou seja, pelos orbitais moleculares presentes nas ligações químicas deste composto. Os orbitais σ envolvidos em uma ligação simples são os de mais baixa energia, mas para os compostos contendo ligações duplas ou triplas, conhecidos como insaturados, há ocupação de orbitais π ligantes, mais energéticos do que os orbitais σ . Além disso, em moléculas orgânicas, é comum encontrar heteroátomos que possuem elétrons que não estão envolvidos em nenhuma ligação química, podendo então preencher os orbitais não ligantes, que possuem mais energia

do que os orbitais ligantes, mas menos energia do que os orbitais antiligantes σ^* e π^* . As transições eletrônicas dependem da energia dos orbitais envolvidos, desta forma, as transições que requerem menos energia para sua ocorrência são $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto que a transição que demanda mais energia seria a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (Figura 9).⁹²

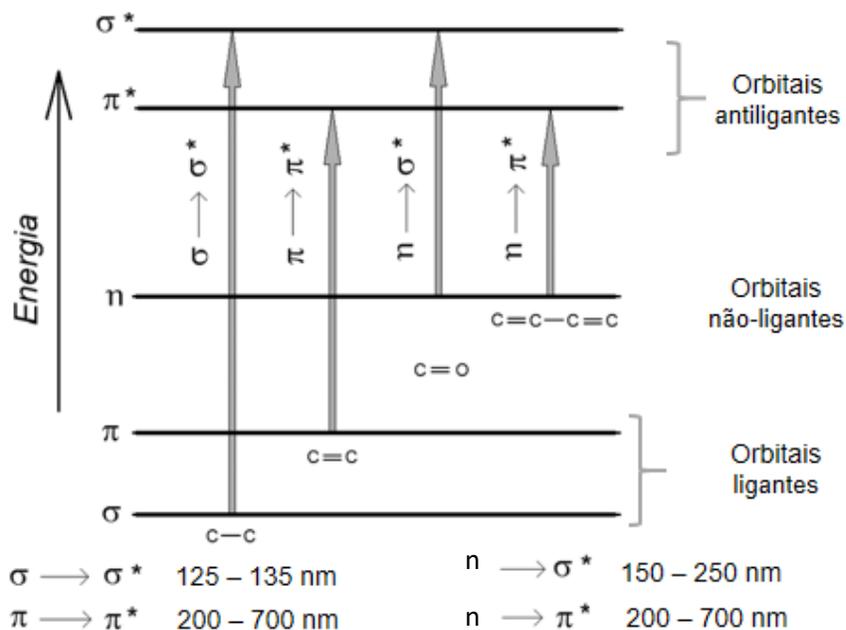


Figura 9. Transições eletrônicas envolvidas no processo de absorção de luz e seus comprimentos de onda típicos.⁹³

Os compostos podem possuir mais ligações duplas, que podem ser conjugadas ou não. A conjugação das ligações duplas é um fator importante, quanto maior a conjugação, menor será a energia necessária para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, o que desloca a absorção de fótons para a região de menor energia do espectro visível, o vermelho (Figura 10). Essa menor diferença de energia entre os orbitais π e π^* se deve ao paralelismo de orbitais que permite a deslocalização dos $4e^- \pi$ envolvidos (Esquema 25).

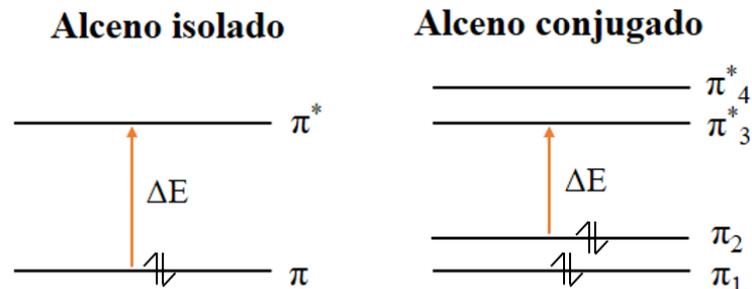
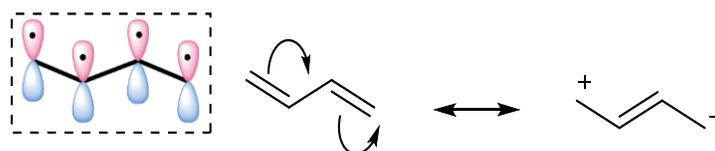
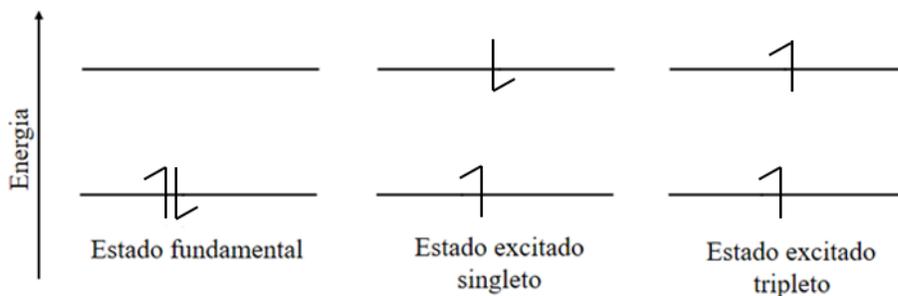


Figura 10. Diferença de energia entre os orbitais π para alcenos isolados e conjugados.



Esquema 25. Ressonância em um alceno conjugado (modificado da literatura).⁹⁴

Em uma transição eletrônica, o elétron pode conservar o seu spin ou não, gerando estados excitados do tipo singleto ou tripleto. Conforme postulado pelo princípio de exclusão de Pauli, em um mesmo átomo, elétrons com os mesmos números quânticos não existem, e como consequência, dois elétrons em um mesmo orbital sempre possuem spins opostos. Isso é o que ocorre no estado fundamental, onde o spin total do estado é zero ($S = \sum s_i$, sendo $s_i = +1/2$ ou $-1/2$), sendo assim, sua multiplicidade é dada como singleto, o mesmo ocorre nos estados excitados onde o spin foi conservado. Estes estados são denotados por S_0 (estado fundamental), S_1 , S_2 , S_3 (estados excitados) e assim por diante. Quando não ocorre conservação do spin do elétron na transição, há a formação do estado chamado tripleto (Figura 11) e de acordo com a regra de Hund, possui menor energia do que o estado singleto de configuração semelhante.⁹⁵



$$M = 2S + 1$$

$$2(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}) + 1 = 2(0) + 1 = 1 \quad \text{Singlete}$$

$$2(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) + 1 = 2(1) + 1 = 3 \quad \text{Triplete}$$

Figura 11. Estados com multiplicidade singleto e tripleto.

3.3.2. Emissão de fluorescência

A emissão de fluorescência pode ser entendida como a liberação da energia absorvida na forma de luz. Após a absorção do fóton e a ocorrência da transição eletrônica, a molécula encontra-se no estado excitado. A partir deste estado, uma molécula possui diversos caminhos para retornar ao estado fundamental. O resumo destes processos é ilustrado pelo diagrama de Jablonski (Figura 12), primeiramente apresentado por Alexander Jablonski, conhecido por suas grandes contribuições para a espectroscopia de emissão de fluorescência. Dentre os processos descritos pelo diagrama, as transições radiativas são descritas por:⁹⁶

Absorção: Entrada de energia na forma de fóton. Esta transição acontece rapidamente (10^{-15} s).

Emissão de fluorescência: Liberação da energia em forma de luz, geralmente ocorre do menor nível vibracional do estado excitado S_1 até o estado fundamental S_0 . A absorção e a emissão de fluorescência são processos rápidos, mas o composto permanece no estado excitado algum tempo antes de ser desativado ($\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ s), de forma radiativa ou não.

Emissão de fosforescência: Liberação de energia na forma de luz, mas esta transição ocorre entre o nível vibracional menos energético do estado excitado tripleto T_1 até o estado fundamental S_0 , sendo assim o processo mais lento ($10^{-6} - 10^{-3}$ s).

Os processos que não envolvem a absorção ou emissão de luz, são conhecidos como transições não radiativas, entre elas:

Cruzamento intersistemas: É descrita como uma transição isoenergética entre os estados excitados de diferentes multiplicidades de spin ($S_1 \rightarrow T_1$) ($10^{-12} - 10^{-6}$ s).

Conversão interna: Transição entre níveis de mesma multiplicidade de spin, como $S_2 \rightarrow S_1$ e acontece mais rapidamente do que a fluorescência ($10^{-12} - 10^{-6}$ s).

Relaxação Vibracional: Transição vibracional dentro de um mesmo nível eletrônico e acontece também mais rapidamente do que a fluorescência ($10^{-13} - 10^{-12}$ s).

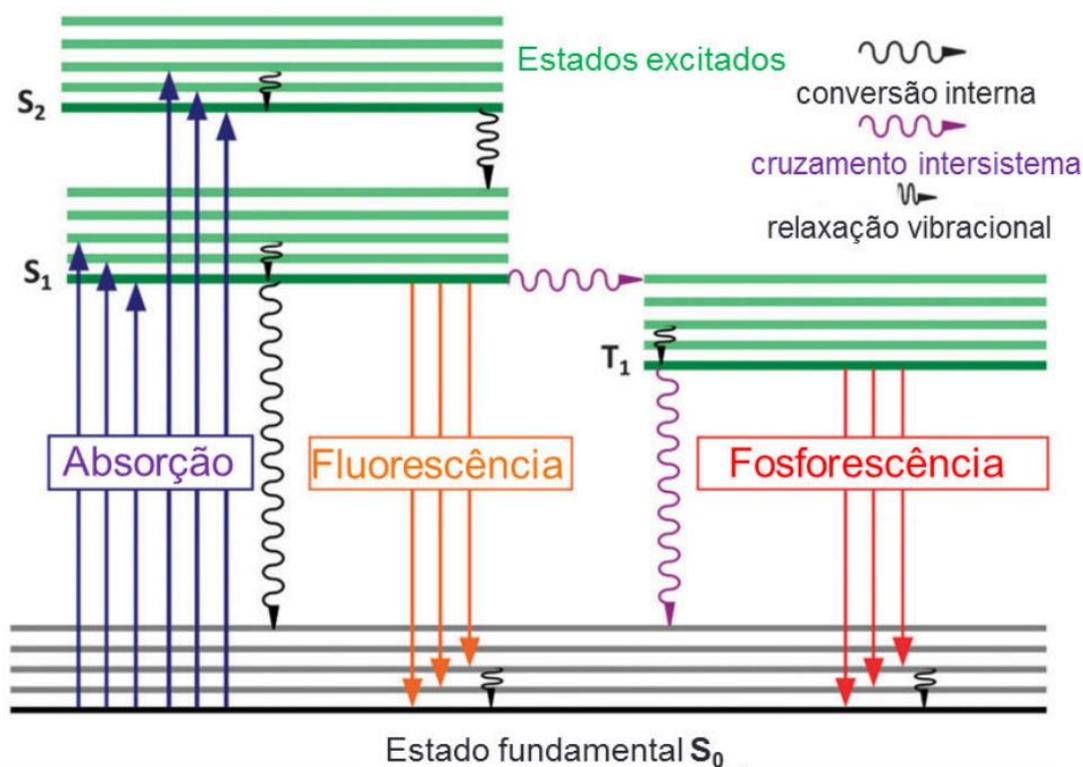


Figura 12. Diagrama de Jablonski simplificado.⁹⁷

A energia ainda pode ser dissipada na forma vibracional ou térmica muito rapidamente, e como consequência, o espectro de emissão de fluorescência é localizado em maiores comprimentos de onda do que o espectro de absorção. A diferença entre as bandas de absorção e de emissão de fluorescência é chamada de Deslocamento de Stokes (Figura 13), nomeado através do físico G. G. Stokes.⁹⁸

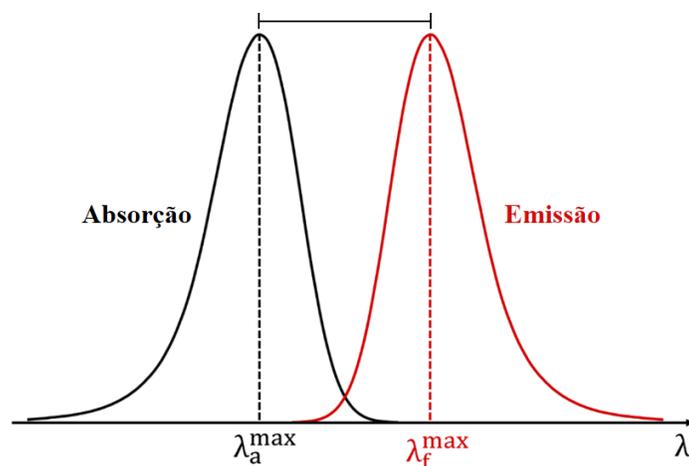


Figura 13. Deslocamento de Stokes (modificado da literatura).⁹⁹

3.3.3. *Rendimento quântico e tempo de decaimento de fluorescência*

A fluorescência compete com diversos caminhos distintos para a liberação da energia absorvida, e consequentemente desativação do estado excitado, e sua intensidade depende de diversos fatores estruturais da molécula e do meio em que se encontra, como solvente, temperatura e concentração. A colisão com outras moléculas presentes no mesmo meio, chamadas de supressores, podem ocasionar a supressão de fluorescência de um composto excitado. Oxigênio, halogênios, aminas e compostos deficientes em elétrons podem agir como supressores de fluorescência.¹⁰⁰ O favorecimento dos outros caminhos também diminuiu a intensidade da fluorescência, como o mecanismo de fosforescência. Átomos pesados são capazes de favorecer o processo de cruzamento intersistemas, pelo aumento do acoplamento spin-órbita, o que pode intensificar o processo de fosforescência. Em concentrações elevadas, as moléculas tendem a colidir-se com mais frequência, causando autosupressão, e com isto, uma menor intensidade de fluorescência. O solvente escolhido influencia na estabilização do estado fundamental e dos estados excitados, causando impacto nos processos disponíveis para a liberação de energia.¹⁰⁰

O rendimento quântico é uma forma de quantificar a emissão de fluorescência, e é dado pela relação entre os fótons que foram absorvidos e os que foram liberados através da emissão de fluorescência. De forma simplificada, essa relação pode ser observada pelas constantes envolvidas no cálculo do rendimento quântico (Φ_F) apresentado na Equação (1),

a qual K_{nr} representa a constante de desativação não-radiativa e K_r a constante de desativação radiativa.

$$\phi_F = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}} \quad (1)$$

A constante K_{nr} compreende diversos processos não-radiativos de perda de energia, como pode ser observado na Equação (2):

$$\phi_F = \frac{K_r}{K_r + K_{chem} + K_{dec} + K_{ET} + K_{et} + K_{PT} + K_{ic} + K_{isc}...} \quad (2)$$

K_{chem} : constante de fotoquímica

K_{dec} : constante de decomposição

K_{ET} : constante de transferência de energia

K_{et} : constante de transferência de elétron

K_{pt} : constante de transferência de próton

K_{ic} : constante de conversão interna

K_{isc} : constante de cruzamento intersistemas

Após a absorção, as moléculas permanecem no estado excitado por determinado tempo antes da emissão de fluorescência e demais processos de desativação. Quando um pulso de luz é dado por um curto período de tempo, a intensidade de emissão de fluorescência tende a decair de forma exponencial, e o tempo envolvido neste processo reflete o tempo médio em que as moléculas de determinado composto permanecem no estado excitado. Este tempo médio é denominado de tempo de decaimento do estado excitado S_1 (τ_s), ou tempo de decaimento de fluorescência, sendo uma propriedade de muita importância, pois sendo um fenômeno dinâmico, é possível definir a janela temporal em que o mesmo acontece. O tempo de decaimento (τ_s) é definido pela Equação (3):¹⁰¹

$$\tau_s = \frac{1}{K_r^s + K_{nr}^s} \quad (3)$$

O rendimento quântico e o tempo de decaimento (τ_s) podem ser obtidos experimentalmente, e a partir destes dados é possível calcular as constantes K_r e K_{nr} através das Equações (4) e (5):¹⁰²

$$K_r = \frac{\phi_F}{\tau_s} \quad (4)$$

$$K_{nr} = (1/\tau_s) - (\phi_F/\tau_s) \quad (5)$$

Se a emissão de fluorescência fosse a única forma radiativa de relaxar o sistema, o tempo de decaimento seria apenas $1/K_r^s$, denominado de tempo de decaimento puro (τ_0). O τ_0 e outras características dos compostos em solução podem ser calculados através das relações de Strickler-Berg.¹⁰³ A partir dos máximos de absorção e a área das bandas de absorção, pode-se obter primeiramente o fator f_e , que diz respeito a força do oscilador que é responsável pela transição eletrônica, como pode ser visto na Equação (4), onde $\int A(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ representa a área da banda de absorção. A constante de emissão radiativa (K_e^0) é obtida a partir de f_e e do máximo de absorção ($\bar{\nu}_{max}$), como apresentado na Equação (5). Por fim, o tempo de decaimento puro é obtido a partir da constante de emissão radiativa, conforme a Equação (6).¹⁰⁴

$$f_e \approx 4,3 \times 10^{-9} \int A(\bar{\nu})d\bar{\nu} \quad (4)$$

$$K_e^0 \approx 2,88 \times 10^{-9} (\bar{\nu}_{max})^2 \int A(\bar{\nu})d\bar{\nu} = (\bar{\nu}_{max})^2 \cdot f_e \quad (5)$$

$$\tau^0 = \frac{1}{K_e^0} \quad (6)$$

3.3.4. Solvatocromismo

Por definição, o solvatocromismo descreve a mudança na localização das bandas de absorção e/ou emissão conforme o solvente é variado. A solvatação do soluto, tanto no estado fundamental quanto no estado excitado, depende da natureza do mesmo, assim como do solvente. Dois tipos de solvatocromismo são possíveis: o positivo, onde ocorre um desvio batocrômico (para o vermelho) com o aumento da polaridade do solvente, e o negativo, onde este desvio é hipsocrômico (azul). Diversos fatores são responsáveis pela estabilização dos

estados, para o soluto, o momento dipolo, sua polarizabilidade e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio são essenciais para a compressão do solvatocromismo. Para os solventes, sua constante dielétrica, índice de refração e a capacidade de formar de ligações hidrogênio.⁹⁵

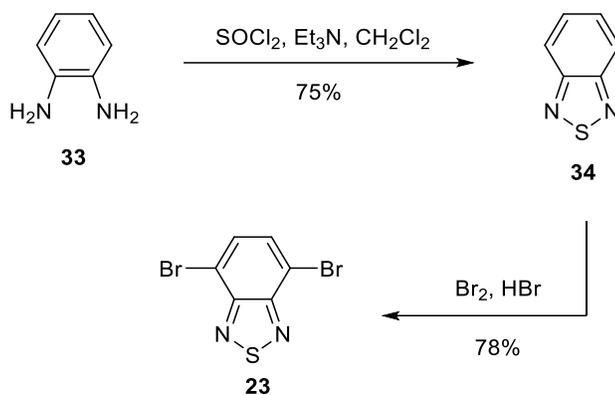
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento trabalho de pesquisa serão discutidos a seguir. Primeiramente, será apresentada a síntese dos materiais de partida, seguida da síntese dos compostos de benzotiadiazola fluorescentes funcionalizados via acoplamento de paládio. A partir dos compostos sintetizados, será apresentada a síntese dos materiais híbridos a partir do método sol-gel, e por último a caracterização fotofísica dos compostos e dos materiais híbridos.

4.1 Metodologias sintéticas

4.1.1 Síntese dos materiais de partida

A primeira etapa sintética foi a obtenção do núcleo benzotiadiazola conforme o procedimento descrito na literatura.^{105,106} A 2,1,3-benzotiadiazola **34** foi obtida a partir da reação entre a *o*-fenilenodiamina **33** e cloreto de tionila em trietilamina e diclorometano. A BTD **34** foi purificada através de destilação por arraste a vapor e obtida com 75% de rendimento (Esquema 26).

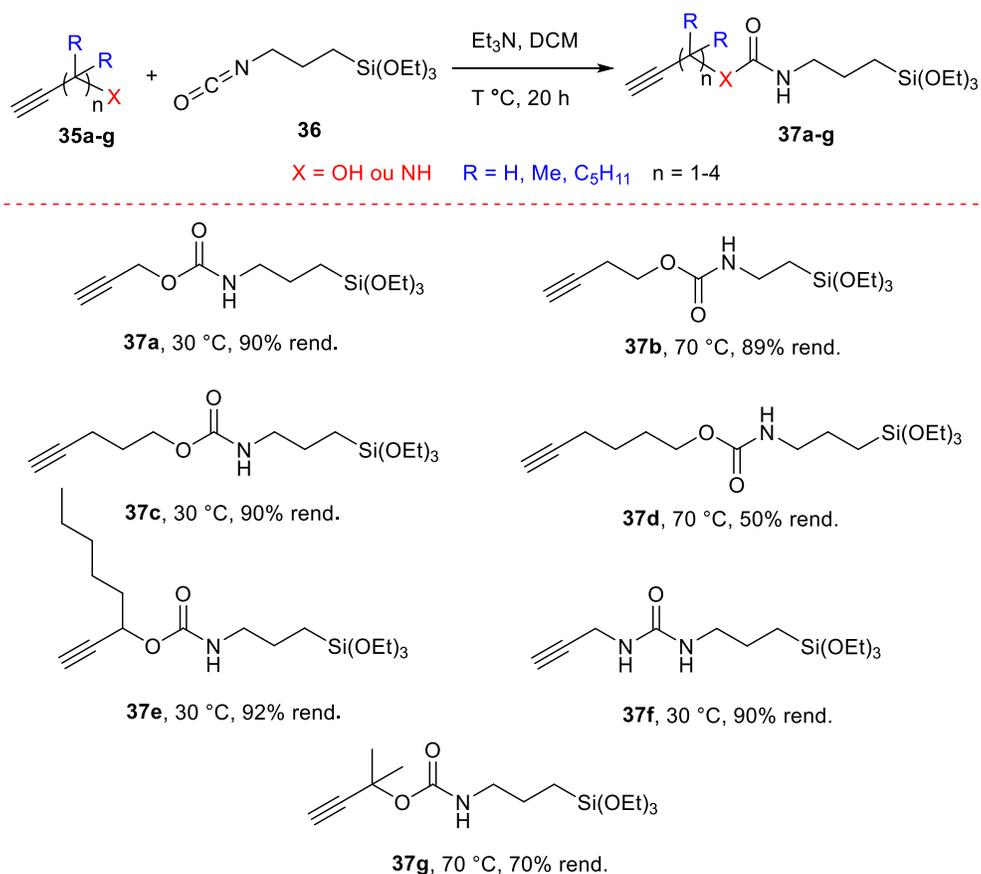


Esquema 26. Síntese da 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]tiadiazola **23**.

A incorporação dos átomos de bromo ao núcleo BTD é bastante usual, pois possibilita a formação de novas ligações C-C através de reações de acoplamento, como Suzuki-Miyaura,¹⁰⁷ Sonogashira,¹⁰⁸ Heck,¹⁰⁹ e Stille.¹¹⁰ A di-bromação da BTD **34** foi realizada com

bromo molecular na presença de ácido bromídrico concentrado. Cabe salientar que o bromo molecular deve ser adicionado de forma lenta, evitando a formação do produto de bromação nas 4 posições do anel aromático da BTB. A BTB-dibromada **23** foi obtida em 85% de rendimento após filtração.¹¹¹

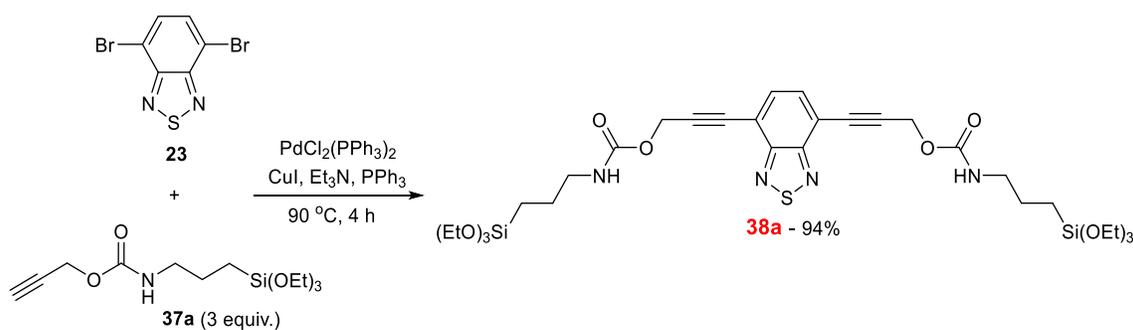
Em paralelo, os alcinos terminais funcionalizados com silício foram sintetizados através da reação de diversos álcoois e uma amina (**35a-g**) com o isocianato sililado comercial **36**, na presença de trietilamina (Esquema 27). Conforme o procedimento descrito na literatura,¹¹² a reação realizada em diclorometano por 20h, a temperatura ambiente, forneceu os alcinos **37a**, **37c** e **37e** em ótimos rendimentos. Entretanto, foi observado que para os demais alcinos foi necessário elevar a temperatura a 70 °C para a obtenção de melhores rendimentos. Devido à volatilidade do diclorometano, as reações em temperatura elevada foram realizadas em tubo selado. Dessa forma, foi possível a síntese de sete alcinos com rendimentos que variaram de 50 a 92%.



Esquema 27. Alcinos sililados sintetizados **37a-g**.

4.1.2 Reações de acoplamento catalisadas por paládio

Em um primeiro momento, para a obtenção dos produtos bis-sililados, partiu-se de uma condição previamente utilizada em nosso grupo de pesquisa,⁷⁹ a qual emprega-se PdCl₂(PPh₃)₂ como catalisador, iodeto de cobre como co-catalisador, trifenilfosfina como aditivo e a trietilamina agindo como base e também solvente para a reação.⁷⁹ Três equivalentes do alcino **37a** foram utilizados e o produto foi obtido em 94% (Esquema 28). A fim de diminuir o excesso de alcino empregado, 2 equivalentes de **37a** foram adicionados, mas o produto foi obtido com 60% de rendimento e foi observada a formação de produto de mono-acoplamento de Sonogashira.



Esquema 28. Síntese do composto bis-sililado **38a**.

Para a confirmar a formação do compostos **38a**, foram realizadas análises de espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio e Carbono. O espectro de RMN de ¹H do composto **38a** em CDCl₃ está apresentado na Figura 14. A molécula possui plano de simetria, então os hidrogênios aromáticos **H1** são observados como um único sinal, um simpleto em 7,69 ppm. Os hidrogênios **H8** do grupo NH podem ser observados como um multiplete largo em 5,13 ppm, o alargamento é característico de hidrogênios ligados a nitrogênio. Em seguida, o simpleto em 5,03 ppm se refere aos hidrogênios **H6**. O quarteto em 3,80 ppm é atribuído aos hidrogênios **H12**, diretamente ligados ao oxigênio do grupo alcóxissilano, que acoplam com os 3 hidrogênios **H13** da metila (³J_{H-H} = 7,0 Hz). Os hidrogênios **H9** são representados por um quarteto em 3,20 ppm, pois acoplam com dois hidrogênios do grupo CH₂ vizinho e também com o hidrogênio do grupo NH, com uma constante de ³J_{H-H} = 6,7 Hz. Os hidrogênios **H10** são observados como um quinteto que acopla com ambos hidrogênios **H9** e **H11** (³J_{H-H} = 7,0 Hz). Em 1,22 ppm pode-se observar

um tripleto referente aos 18 hidrogênios das metilas do grupo alcóxisilano **H13**. O sinal mais blindado é atribuído aos hidrogênios **H11**, vizinhos ao silício, que por ser menos eletronegativo que o carbono, acaba por blindar mais os hidrogênios próximos a ele.

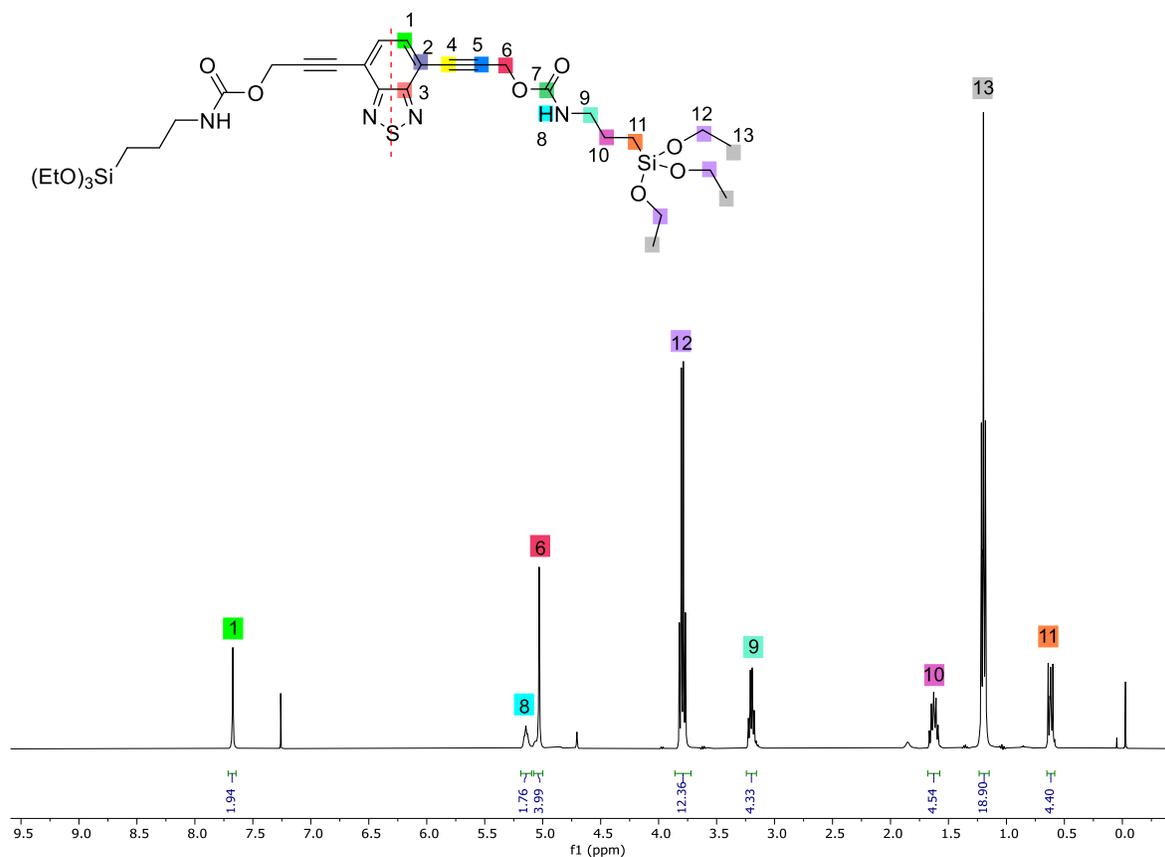


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto **38a** em CDCl_3 (400 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C foi possível observar todos os sinais referentes ao composto **38a** (Figura 15). Posteriormente, as atribuições de todos os sinais foram confirmadas através dos experimentos de HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) e HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*). Os sinais com os maiores deslocamentos químicos são referentes aos carbonos carbonílicos **C7** e aos carbonos **C3** do anel da BTB, em 155,5 e 151,1 ppm, respectivamente. O sinal em 132,9 ppm corresponde aos carbonos **C1** do anel da BTB, enquanto que o sinal em 116,6 ppm corresponde aos carbonos **C2**, ligados diretamente às porções alcino. Os carbonos **C5** e **C4**, da tripla ligação, encontram-se em 92,0 e 81,2 ppm. Os carbonos **C12**, que correspondem ao grupo CH_2 ligado

diretamente ao oxigênio, são representados por um sinal bastante intenso em 58,4 ppm, seguido pelos carbonos **C6** em 53,0 ppm, também são ligados a um átomo de oxigênio. Dentre os carbonos da cadeia alquílica, os carbonos **C9** são os que possuem o maior deslocamento químico, pois são ligados diretamente aos átomos de nitrogênio, enquanto que os carbonos **C11** possuem o menor deslocamento químico, também afetados pela menor eletronegatividade do silício, fato já observado no espectro de RMN de ^1H . Os carbonos **C13** correspondem ao sinal mais intenso em 18,2 ppm, referentes a metila do grupo alcóxisilano.

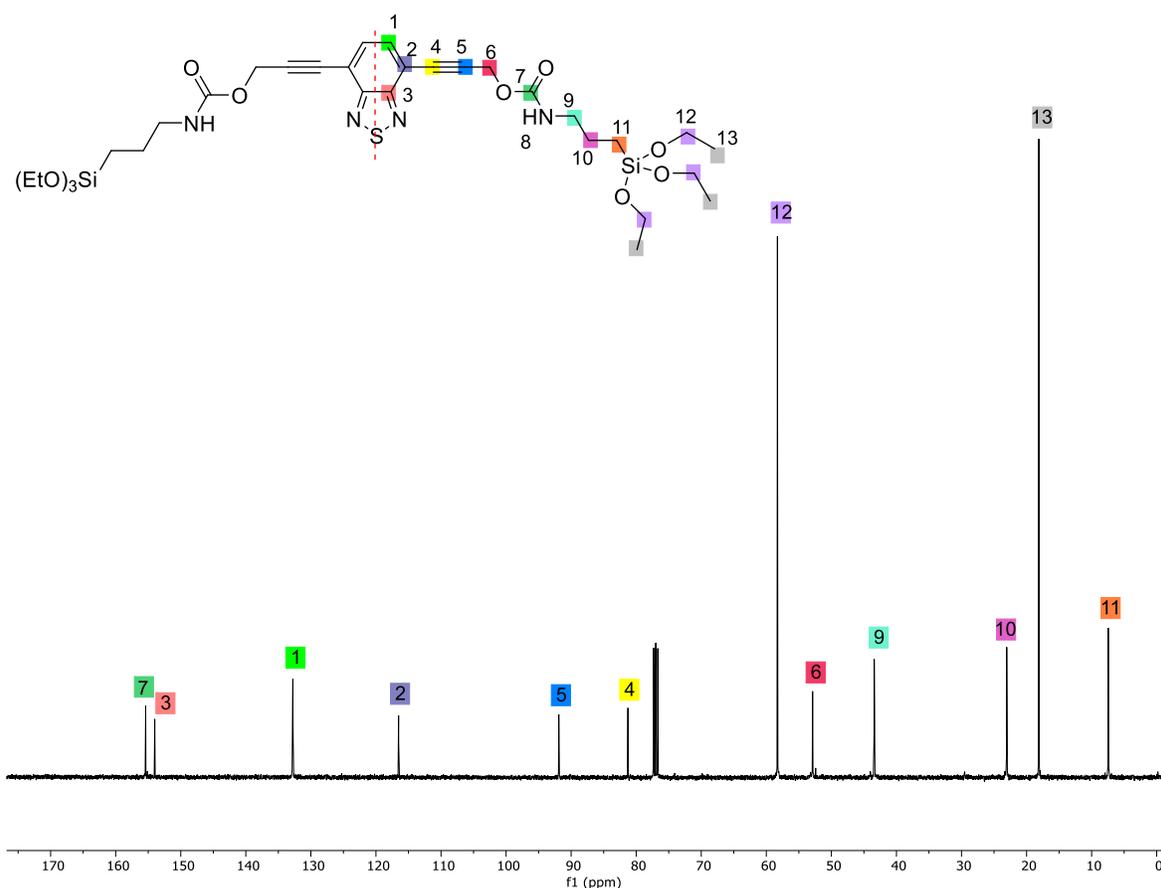


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **38a** em CDCl_3 (100 MHz).

A atribuição absoluta dos sinais foi realizada através das análises de HSQC ^1H - ^{13}C e HMBC ^1H - ^{13}C . Primeiramente, no espectro de HSQC ^1H - ^{13}C é possível observar a correlação direta entre ^1H e ^{13}C ($^1\text{J}_{\text{C-H}}$), o que permite a identificação dos carbonos **C1** do anel da BTB, pois são os únicos carbonos do anel que estão ligados diretamente a um átomo de hidrogênio.

Em uma ampliação do espectro de HSQC do composto **38a** é possível observar que o sinal em 132,9 ppm corresponde aos carbonos **C1** (Figura 16). O espectro de HSQC completo e as demais atribuições estão apresentados em anexo (Figura A21).

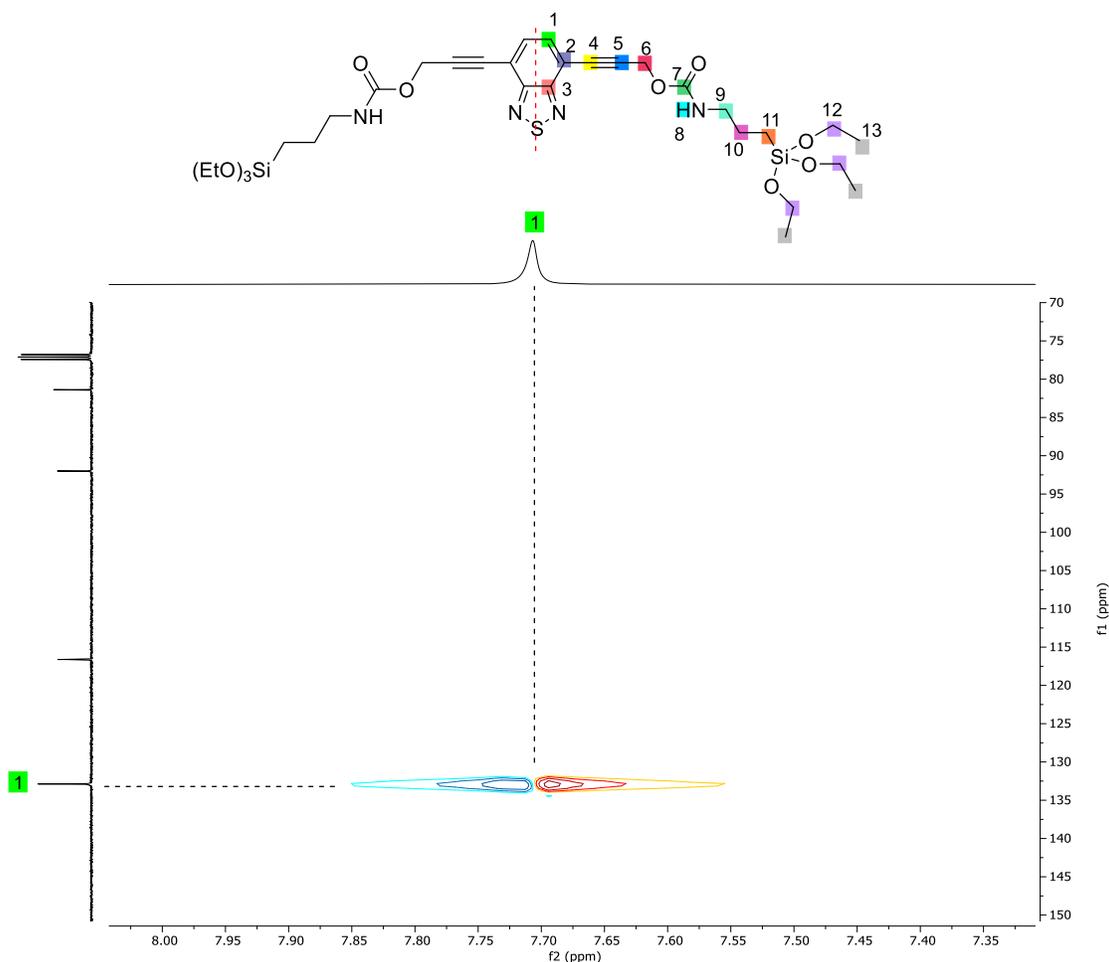


Figura 16. Ampliação do espectro de HSQC ¹H-¹³C do composto **38a** em CDCl₃ (400 MHz).

No espectro de HMBC ¹H-¹³C é possível observar correlações heteronucleares a longa distância entre ¹H e ¹³C (ⁿJ_{C-H}). Nas condições padrão de análise, as correlações a três ligações de distância (³J_{C-H}) são observadas mais intensamente, mas ainda sendo possível observar outras correlações com menor intensidade (¹J_{C-H}, ²J_{C-H} e ⁴J_{C-H}). Para a identificação de todos os carbonos do anel da BTB, foi realizada a ampliação da Figura 17. Os carbonos **C2** e **C3** podem ser diferenciados pela existência da correlação ⁴J_{C-H} entre os carbonos **C2** e

os hidrogênios **H6**, que não é possível para **C3**, que por sua vez só se correlacionam com os hidrogênios **H1** do anel da BTB.

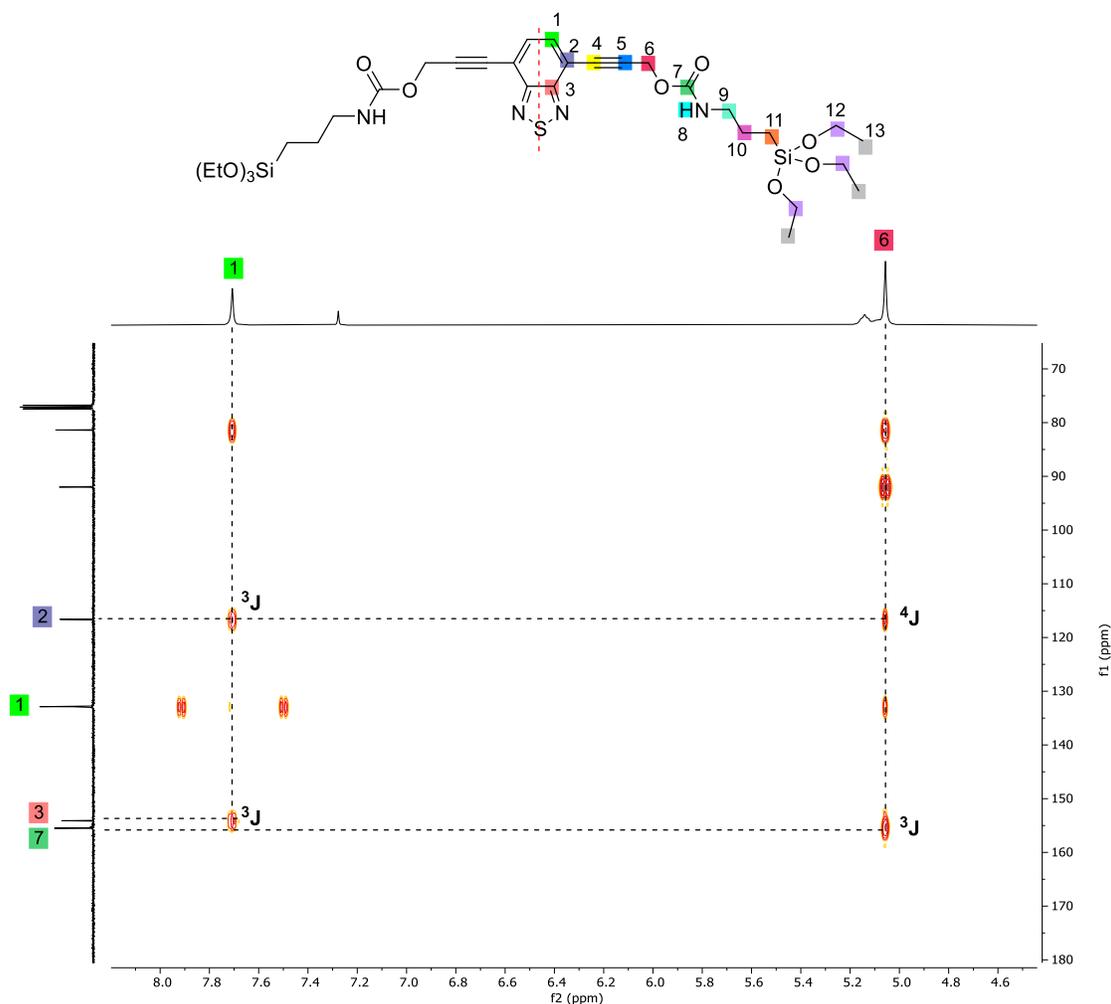


Figura 17. Ampliação do espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **38a** em CDCl_3 (400 MHz).

Os carbonos das triplas ligações existentes no composto **38a** também podem ser atribuídos através do espectro de HMBC. Para os carbonos **C5**, não há nenhuma correlação $^3\text{J}_{\text{C-H}}$ possível, mas a correlação $^2\text{J}_{\text{C-H}}$ com os hidrogênios **H6** foi observada. Os carbonos **C4** possuem duas correlações $^3\text{J}_{\text{C-H}}$ possíveis, com os hidrogênios **H1** e com os **H6**, e ambas foram observadas na segunda ampliação do espectro (Figura 18). O espectro de HMBC completo e as demais atribuições estão disponíveis em anexo (Figura A22).

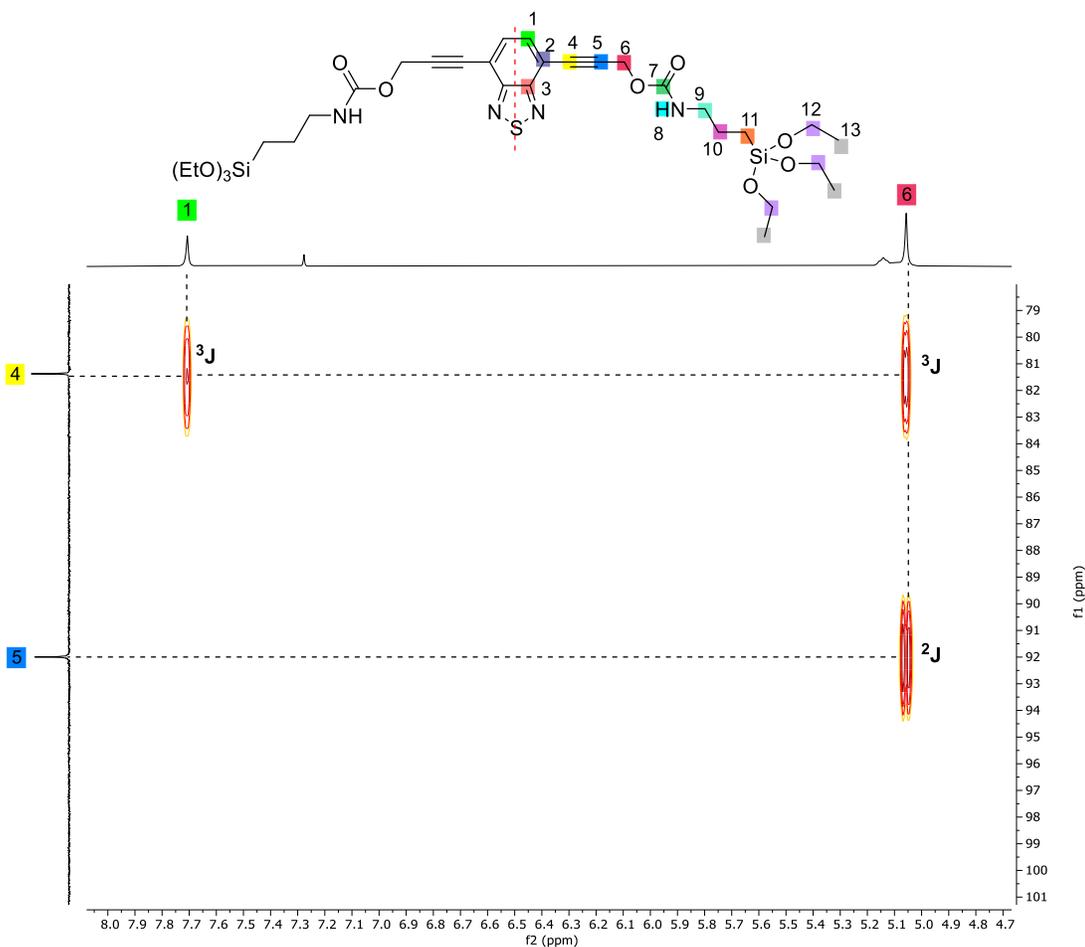


Figura 18. Segunda ampliação do espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **38a** em CDCl_3 (400 MHz).

Pelo uso da condição de acoplamento de Sonogashira descrita anteriormente, mais 4 benzotiadiazolas bis-sililadas foram obtidas com rendimentos de 55 a 93%, variando a cadeia espaçadora entre o grupo de silício e o núcleo BTB e também com uma cadeia alquílica no substituinte R (Esquema 29). Cabe salientar que o alcino adicionado em excesso é recuperado por cromatografia em coluna. O produto **38e** foi obtido com um rendimento relativamente inferior aos demais compostos (55%), o que pode ser atribuído a um possível efeito estérico causado pelas cadeias alquílicas.

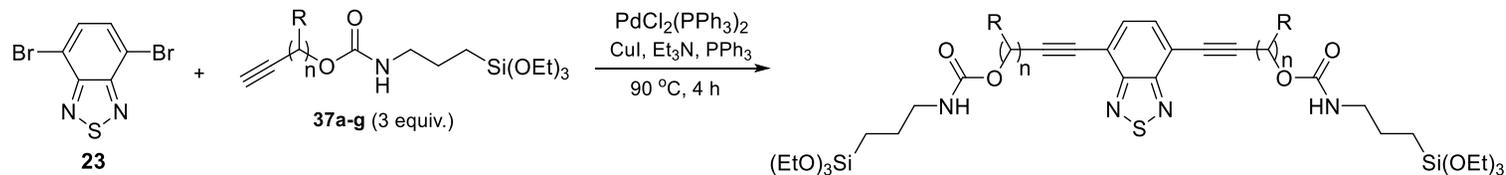
Foram encontradas dificuldades na obtenção dos produtos **38f** e **38g**. No caso do composto **38g**, o mesmo foi obtido em baixo rendimento (<20%) e a purificação não foi possível pois uma mistura complexa foi formada. O produto **38g** tem como precursor o alcino

contendo duas metilas, que é comumente empregado para gerar alcinos terminais, a decomposição na alta temperatura de reação para liberação de isocianato pode justificar o resultado obtido. Quando a reação foi realizada em menor temperatura por mais tempo, 35 °C por 20 h, o produto foi obtido em maior rendimento (<35%), mas a mistura complexa formada impediu novamente a obtenção do composto de forma isolada.

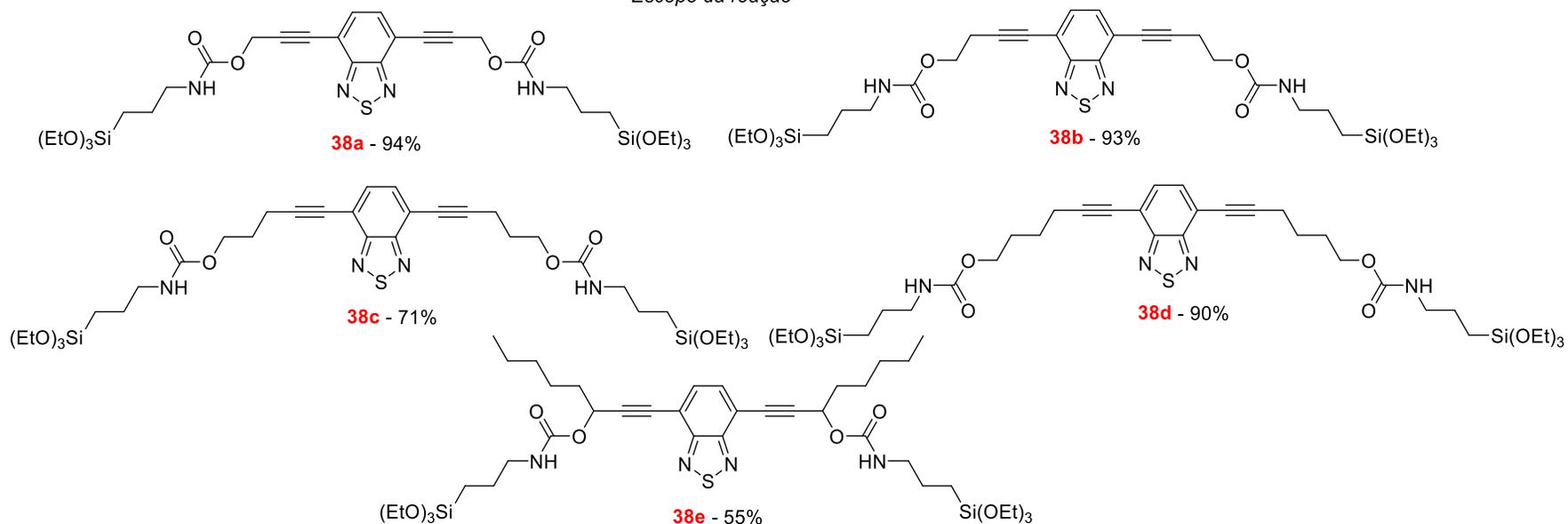
Não foi possível a obtenção do produto de di-acoplamento **38f** com o alcino da uréia **37f**. Logo após a adição do alcino ao meio reacional, houve a formação de sólido polimérico, dificultando a agitação. Após a finalização da reação, o bruto reacional foi analisado por RMN de ¹H, indicando a presença de traços do produto do mono acoplamento, além da formação de subprodutos. O sólido polimérico formado se mostrou insolúvel em uma vasta gama de solventes orgânicos, e não foi caracterizado. Após este resultado, foi realizado um pequeno estudo das condições reacionais para a obtenção do produto **38f** (Tabela 1).

A fim de evitar a formação de sólido, após a adição do alcino **37f**, a reação foi realizada a 35 °C durante 20h (entrada 2), mas após extração e purificação por cromatografia em coluna, uma parte do alcino de partida foi recuperado e traços do produto de mono-acoplamento foram obtidos. A reação também foi realizada em um sistema THF/ Et₃N a 90 °C (entrada 3), ocorrendo também a formação de sólido após 5 minutos de reação. A temperatura foi novamente reduzida, a 60 °C, em DMF, mas não foi observada a formação de produto, apenas traços do produto de mono-acoplamento e maior parte da benzotiadiazola de partida **23** foi recuperada. O último teste foi realizado em um sistema DMF/Et₃N a 70 °C durante 20 h, mas também não houve a formação do produto de interesse.

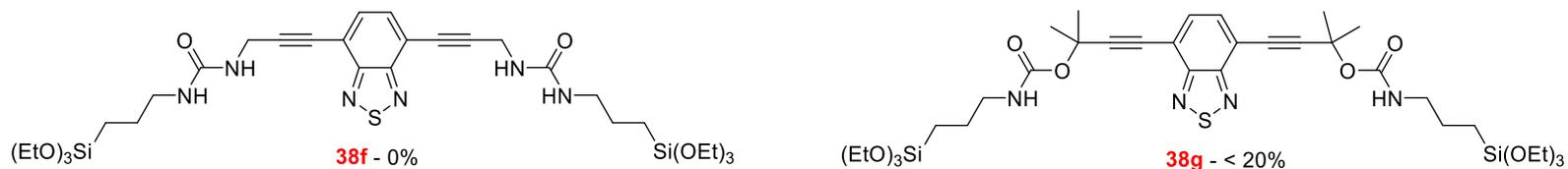
Há algumas hipóteses que podem justificar os problemas encontrados na formação do produto **38f**: Assim como a liberação do isocianato, o grupo uréia também pode ser liberado; o alcino **37f** em excesso pode interagir com o catalisador e desativá-lo; e por fim, reações intramoleculares no grupo uréia do alcino **37f**.



Escopo da reação

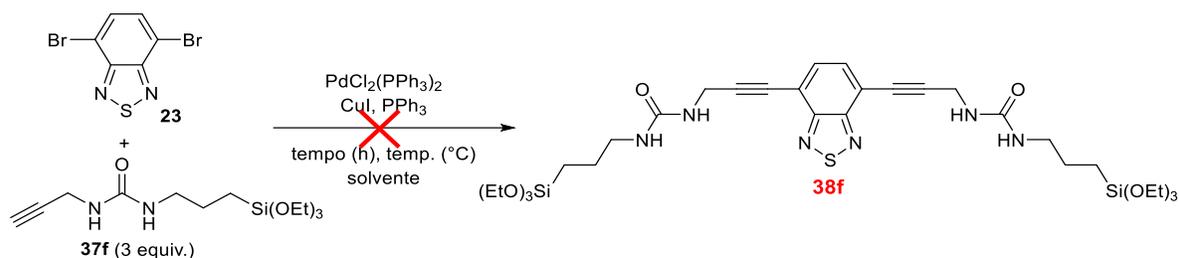


Limitações do método



Esquema 29. Compostos de BTDF fluorescentes produtos de di-acoplamento de Sonogashira.

Tabela 1. Otimização das condições reacionais para a obtenção do produto **38f**.



Entrada	Solvente	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Tempo (h)	Rend. (%)
1	Et_3N	90	4	-
2	Et_3N	35	20	-
3	THF/ Et_3N	90	4	-
4	DMF	60	4	-
5	DMF/ Et_3N	70	20	-

Objetivando a síntese seletiva de produtos de mono-acoplamento com os alcinos sililados, a estratégia empregada foi ajustar a quantidade da BTD-dibromada **23** no meio, a fim de minimizar a formação do produto de di-acoplamento. No primeiro teste, 1 equivalente de **23** e **37a** foram empregados e o produto de interesse **39a** foi obtido com 49% de rendimento, com a formação do produto di-acoplado. Um aumento no rendimento foi alcançado pelo uso de 2 equivalentes do composto **23** em relação a **37a**, gerando o produto **39b** em 61% de rendimento (Esquema 30). Cabe salientar que a BTD-dibromada **23**, empregada em excesso, foi recuperada via purificação por cromatografia em coluna.

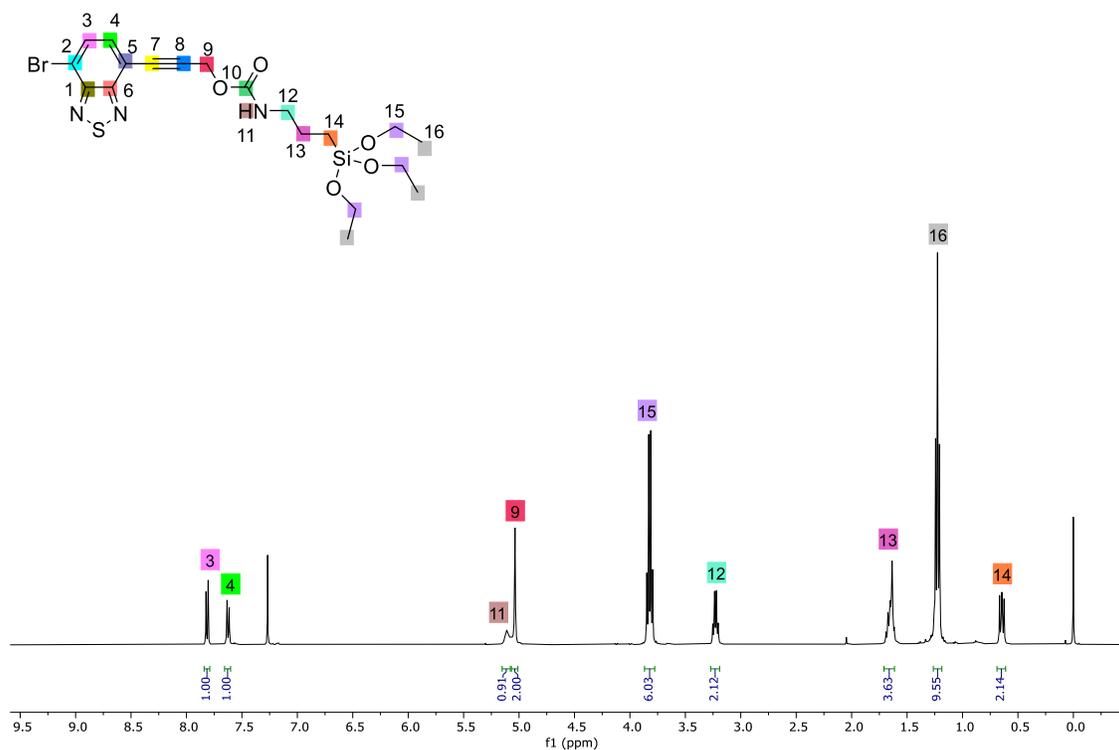


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

O espectro de RMN de ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 está apresentado na Figura 20, as atribuições foram confirmadas pelas análises de HSQC e HMBC. Como o composto **39a** não é simétrico, os sinais referentes ao anel da BTD se tornam distintos. Os sinais com os maiores deslocamentos químicos no espectro, na faixa de 155,4 a 152,9 ppm, são referentes ao carbono carbonílico **C10** e aos carbonos **C1** e **C6** do anel da BTD. Os carbonos **C4** e **C3**, também do anel, são atribuídos aos sinais em 133,6 e 131,8 ppm, respectivamente, e são seguidos pelos carbonos **C5** e **C2**, que aparecem como sinais próximos em aproximadamente 115,0 ppm. Os carbonos referentes a tripla ligação, **C8** e **C7**, são atribuídos aos sinais em 81,0 e 91,3 ppm, respectivamente. O carbono do grupo CH_2 ligado diretamente ao oxigênio da porção alcóxissilano é atribuído ao sinal em 58,4 ppm, enquanto que o outro carbono ligado diretamente a um átomo de oxigênio, **C9**, se encontra em 53,0 ppm. Estes sinais são seguidos pelo carbono ligado diretamente ao átomo de nitrogênio, **C12**, atribuído ao sinal em 43,5 ppm. Em 23,2 e 7,6 ppm encontram-se os carbonos da porção alquílica **C13**

e **C14**, respectivamente. O carbono **C14**, ligado diretamente ao átomo de silício, possui o menor deslocamento químico.

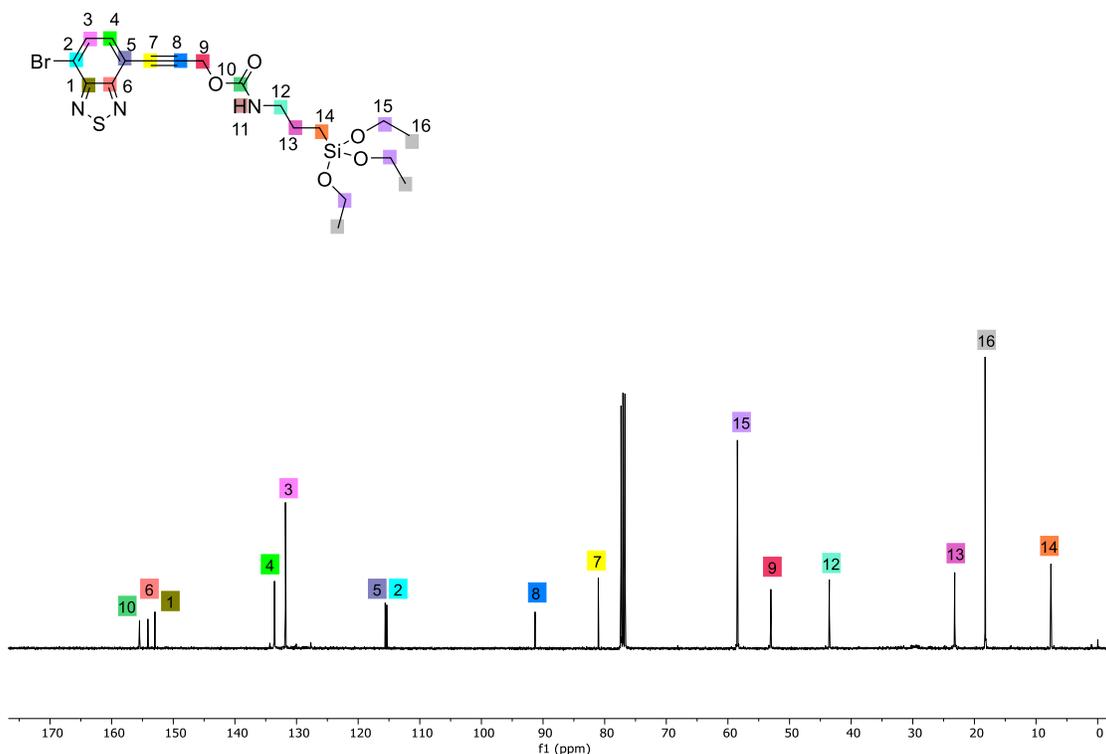


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (100 MHz).

O espectro de ^{13}C é mais complexo para o composto mono-acoplado **39a**, pois sem o plano de simetria, os carbonos referentes ao anel da BTD não são mais equivalentes e outras análises são necessárias para que se possa confirmar a atribuição dos sinais. Primeiramente, através do espectro de HSQC ^1H - ^{13}C , ao qual se observam as correlações diretas $^1J_{\text{C-H}}$, é possível concluir quais são os carbonos **C4** e **C3** do anel da BTD, sendo os únicos ligados diretamente a átomos de hidrogênio (Figura 21). O espectro completo de HSQC e suas atribuições estão apresentados em anexo (Figura A33).

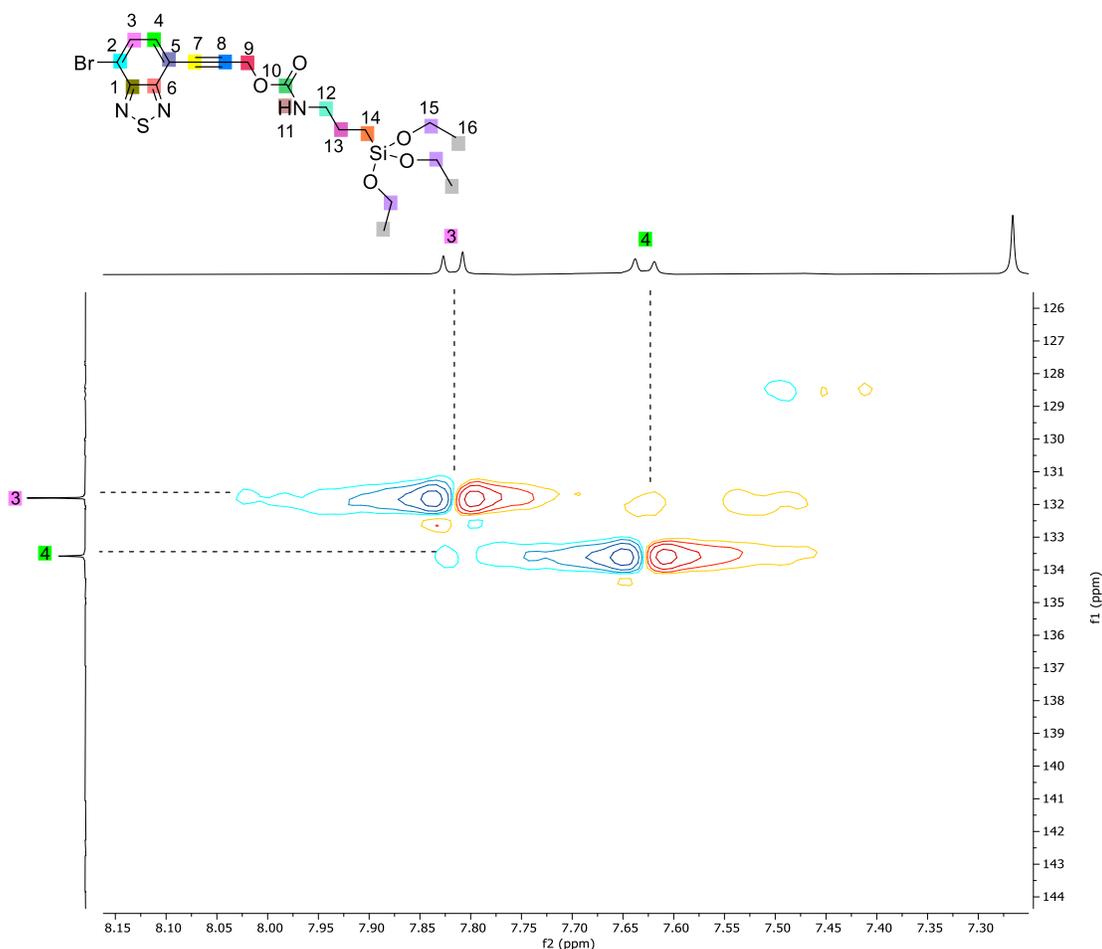


Figura 21. Ampliação do espectro de HSQC ^1H - ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

O espectro de HMBC ^1H - ^{13}C é necessário para a atribuição completa dos sinais do anel da BTB. Primeiramente, para diferenciar os carbonos **C4** e **C3**, é possível observar que apenas o hidrogênio **H4** possui correlação $^3\text{J}_{\text{C-H}}$ com o carbono **C7**, como pode ser visto na ampliação da Figura 22, tornando possível a identificação do carbono **C4** e consequentemente do carbono **C3**. Após a atribuição correta dos carbonos **C4** e **C3**, é possível também a identificação dos carbonos **C1** e **C6**. O hidrogênio **H4** apresenta correlação $^3\text{J}_{\text{C-H}}$ com o carbono **C6**, enquanto que o hidrogênio **H3** apresenta correlação $^3\text{J}_{\text{C-H}}$ com o carbono **C1**. O outro sinal na mesma região é então atribuído ao carbono carbonílico **C10**. Os sinais referentes a tripla ligação, **C8** e **C7**, foram atribuídos da mesma forma que para o composto **38a**.

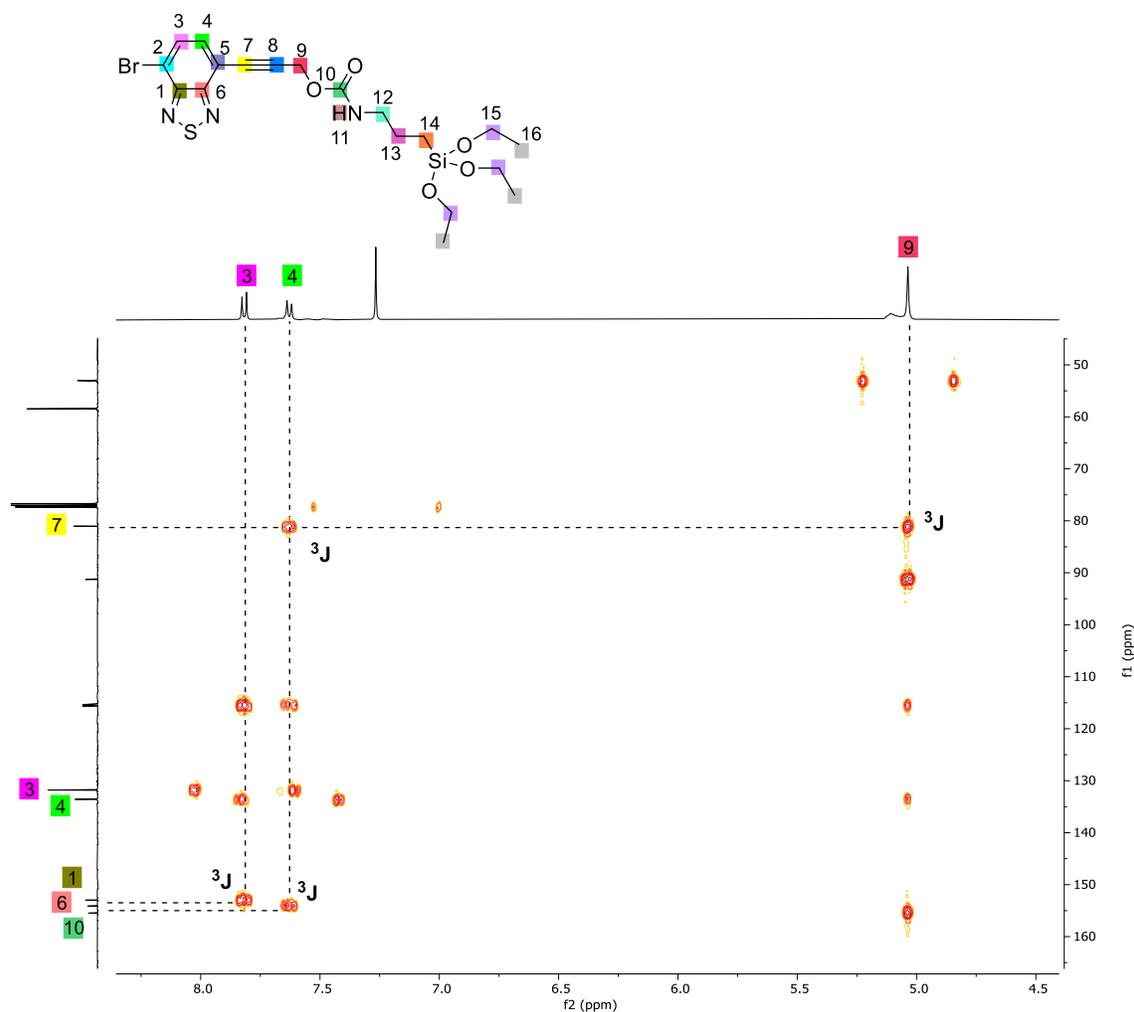


Figura 22. Ampliação do espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

Devido à grande proximidade dos sinais restantes do anel da BTd, referentes aos carbonos **C5** e **C2**, é necessário que uma segunda ampliação seja feita para sua atribuição (Figura 23). O hidrogênio **H4** apresenta correlação $^3\text{J}_{\text{CH}}$ com o carbono **C2** e o hidrogênio **H3** apresenta correlação $^3\text{J}_{\text{CH}}$ com o carbono **C5**. O espectro completo e demais atribuições estão apresentados em anexo (Figura A34).

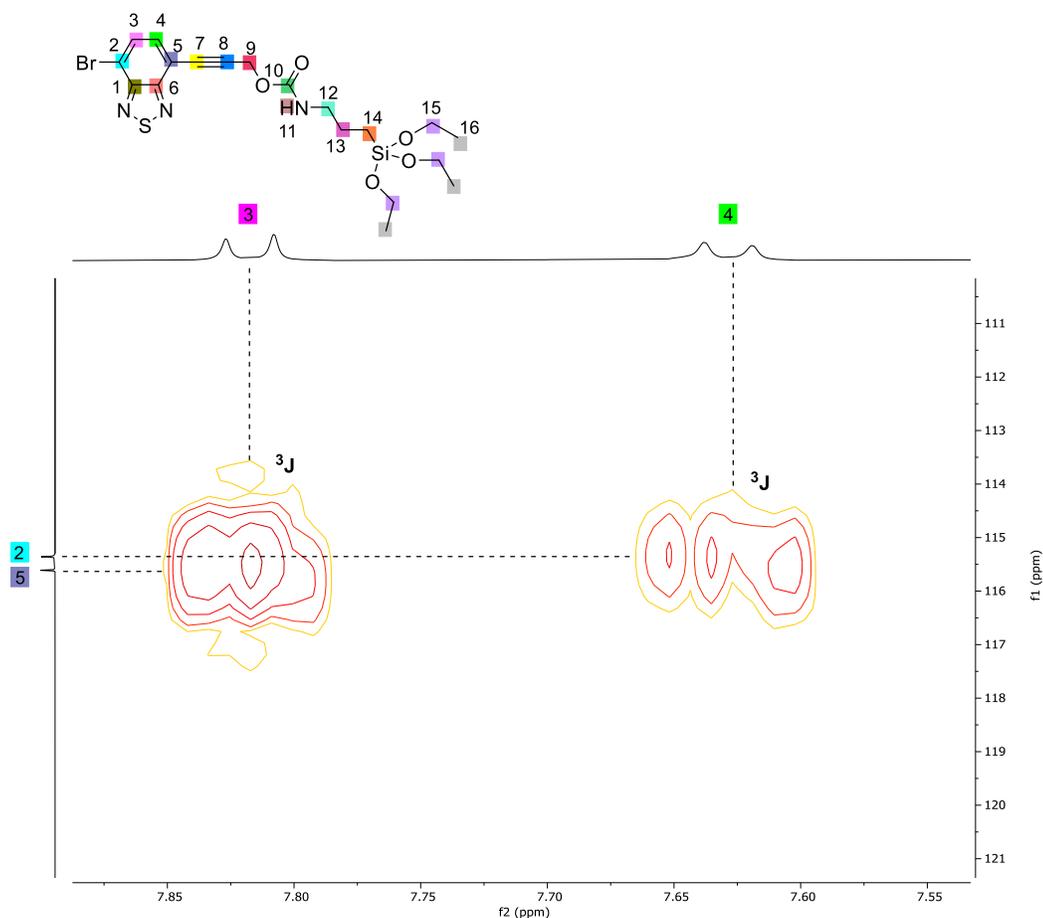
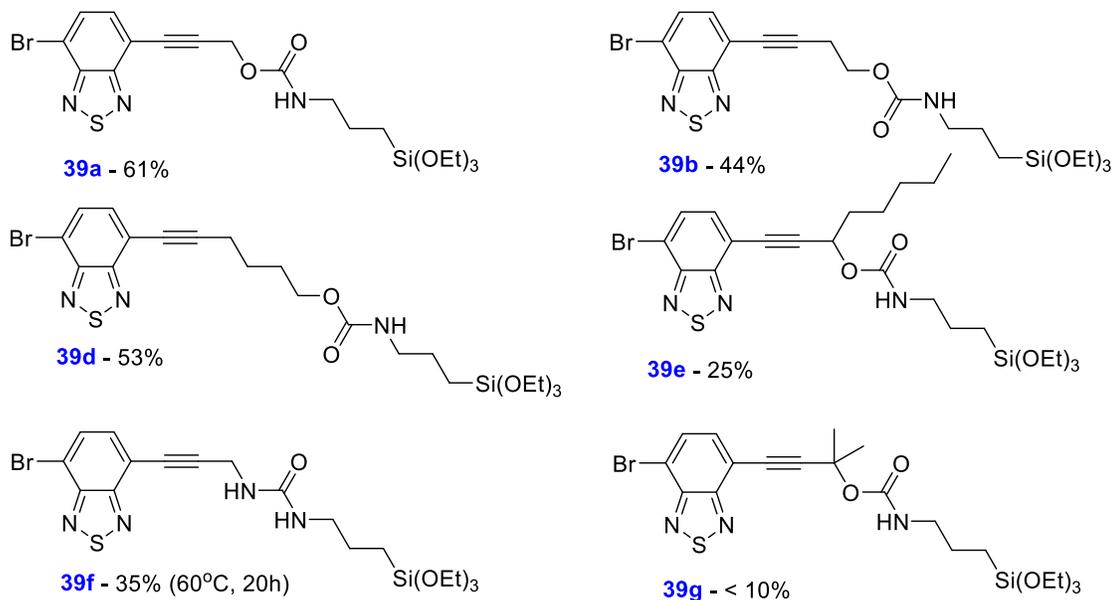
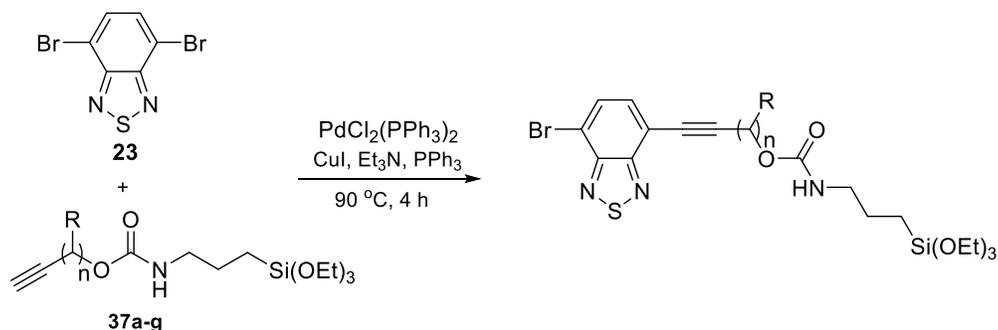


Figura 23. Segunda ampliação do espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

Após a caracterização do composto **39a**, mais cinco produtos de mono-acoplamento de Sonogashira foram obtidos com sucesso, com diferentes comprimentos de cadeia alquílica espaçadora, dois diferentes substituintes no grupo R e também com o grupo uréia, com rendimentos de 25 a 60% (Esquema 31). Conforme citado anteriormente, o produto **39e** foi obtido com o menor rendimento entre eles, o que pode ser atribuído a um efeito eletrônico pela presença da cadeia alquílica na posição R.

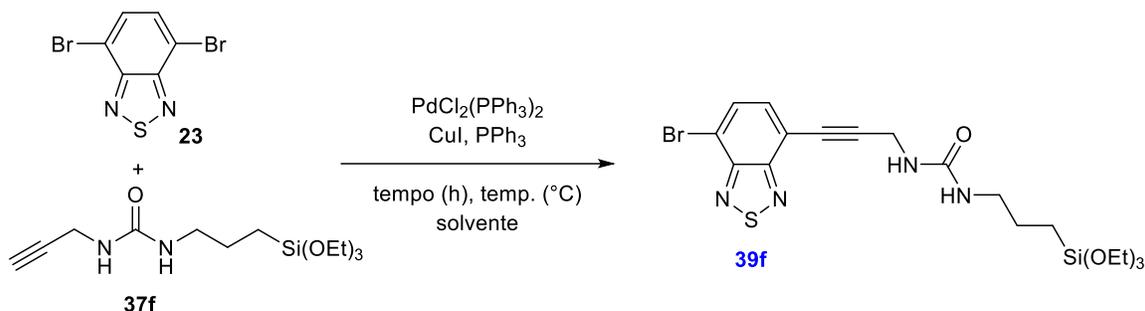


Esquema 31. Produtos de mono-acoplamento de Sonogashira obtidos.

O produto **39g** demonstrou os mesmos problemas ao seu análogo di-acoplado **38g**, uma mistura complexa foi obtida e o produto foi formado em um rendimento inferior a 10%, o que impediu a obtenção do produto de forma pura. Já o produto **39f**, contendo a função uréia, apresentou os mesmos problemas que o composto **38f** e foi necessário um ajuste de condições reacionais para que o mesmo fosse obtido (Tabela 2). Na entrada 1, a condição utilizada para os demais produtos foi empregada, mas houve a formação do sólido polimérico logo no início da reação, fazendo com que apenas traços do produto **39f** fosse obtido. A diminuição da temperatura reacional, de 90 para 60 °C preveniu a formação de sólido, e o produto **39f** foi obtido em 27% de rendimento (entrada 2). A reação também foi realizada em um sistema DMF/Et₃N durante 20 h, a 90 e a 60 °C (entradas 3 e 4), mas a presença de DMF

fez com que houvesse uma grande diminuição no rendimento das reações. Por fim, reação foi realizada a 60 °C por 20 h, a qual o maior rendimento foi obtido, 35% (entrada 5).

Tabela 2. Otimização das condições reacionais para a obtenção do produto **39f**.

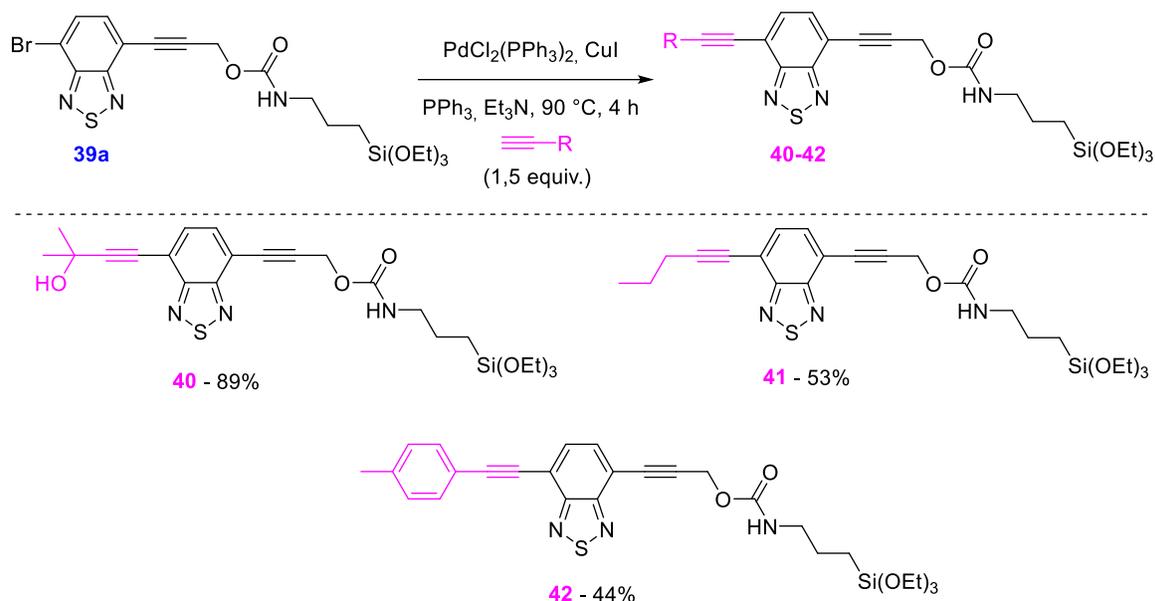


Entrada	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. (%)
1	Et ₃ N	90	4	traços
2	Et ₃ N	60	4	27
3	DMF/Et ₃ N	90	20	< 10
4	DMF/Et ₃ N	60	20	< 10
5	Et ₃ N	60	20	35

Os produtos de mono-acoplamento de Sonogashira são de grande interesse sintético porque podem ser submetidos a mais uma reação de acoplamento, formando uma ligação do tipo carbono-carbono no bromo remanescente, o que permite a obtenção de uma gama variada de precursores sililados. O composto **39a** foi submetido a mais um acoplamento de Sonogashira, empregando as condições utilizadas no Esquema 28. Três novas benzotiadiazolas mono-sililadas foram obtidas, com um alcino contendo um grupo álcool com 89% de rendimento (**40**), contendo uma cadeia alquílica (**41**) com um rendimento um pouco inferior, de 53%, e por último, contendo um grupo arílico (**42**), com rendimento de 44% (Esquema 32).

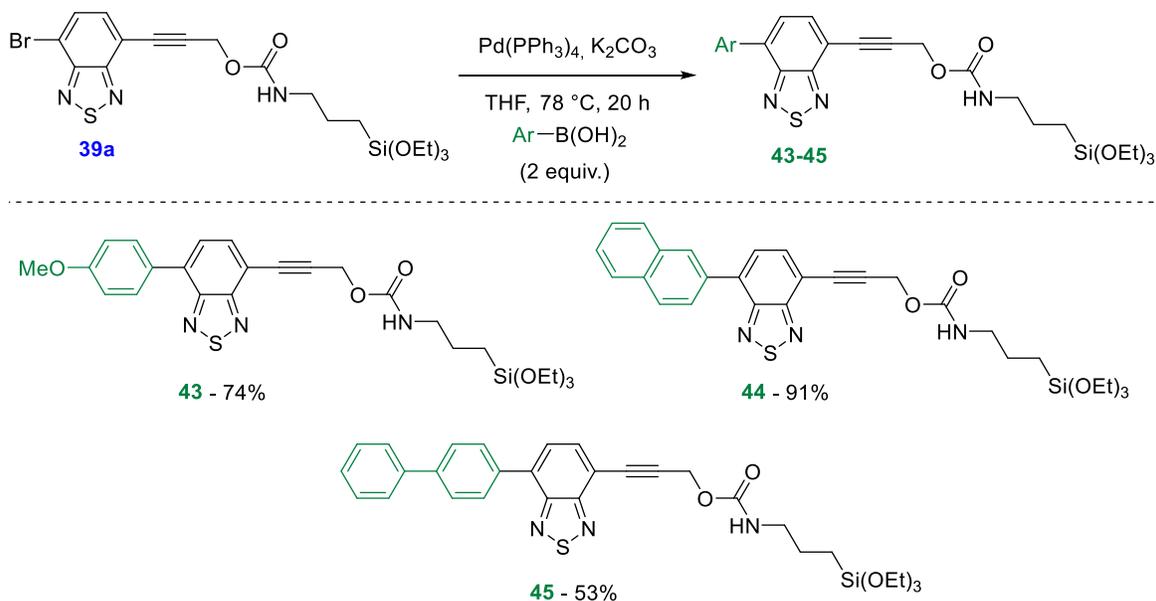
Uma das principais forma de construir ligações C-C é através da reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura, que foi a segunda escolha para obter novos compostos mono-sililados a partir do composto **39a**. A reação foi conduzida com três diferentes ácidos borônicos arílicos, tetraquis (trifenilfosfina) paládio(0) como catalisador, carbonato de potássio como base em

THF (Esquema 33).¹¹³ Assim como as reações de acoplamento de Sonogashira, o acoplamento de Suzuki-Miyaura foi realizado de forma anidra para evitar a hidrólise do alcóxido de silício. Três novos precursores mono-sililados foram obtidos, com rendimentos que variaram de 53-91%.



Esquema 32. Síntese de compostos não simétricos de BTD a partir de acoplamento de Sonogashira.

Portanto, 5 novos compostos bis-sililados de benzotiadiazola foram sintetizados através de um duplo acoplamento de Sonogashira. Pelo ajuste da estequiometria dos reagentes, 5 novos compostos mono-sililados foram obtidos via única reação de Sonogashira. Um dos compostos de mono-acoplamento foi escolhido para sofrer uma segunda reação de acoplamento no átomo de bromo remanescente e foram obtidos três produtos de acoplamento de Sonogashira e três produtos de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Desta forma, demonstrase a versatilidade da rota sintética e a possibilidade de obtenção de uma gama de compostos sililados e conseqüentemente de seus materiais híbridos orgânico-inorgânicos (Figura 24).



Esquema 33. Síntese de compostos não simétricos de BTDA a partir de acoplamento de Suzuki-Miyaura.

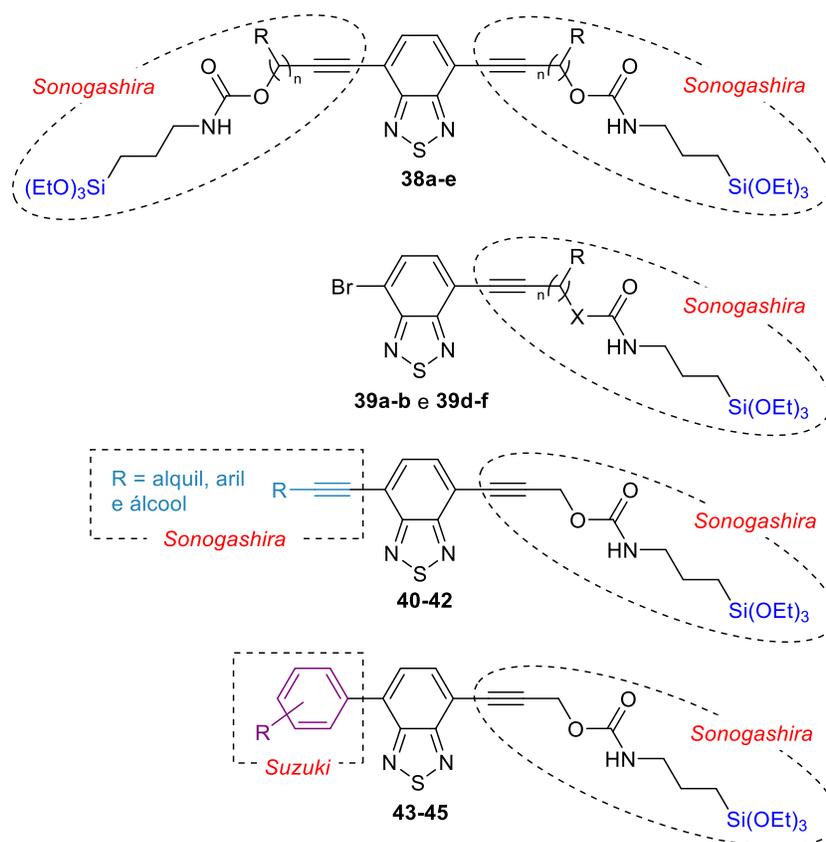


Figura 24. Compostos obtidos através das reações de acoplamento com paládio.

4.2 Estudos fotofísicos dos precursores

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente em solução com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L⁻¹ ou no estado sólido. Os espectros de absorção dos produtos de di-acoplamento de Sonogashira **38a-e** (Figura 25) nos solventes indicados estão apresentados na Figura 26, assim como os dados estão resumidos na Tabela 3. Para estes compostos, a absorção localiza-se entre 368-386 nm, na região do ultravioleta, com coeficientes de absorvidade molar (ϵ) na ordem de 10^4 L·mol⁻¹·cm⁻¹. Não há uma diferença significativa entre a localização dos máximos de absorção e a polaridade do meio.

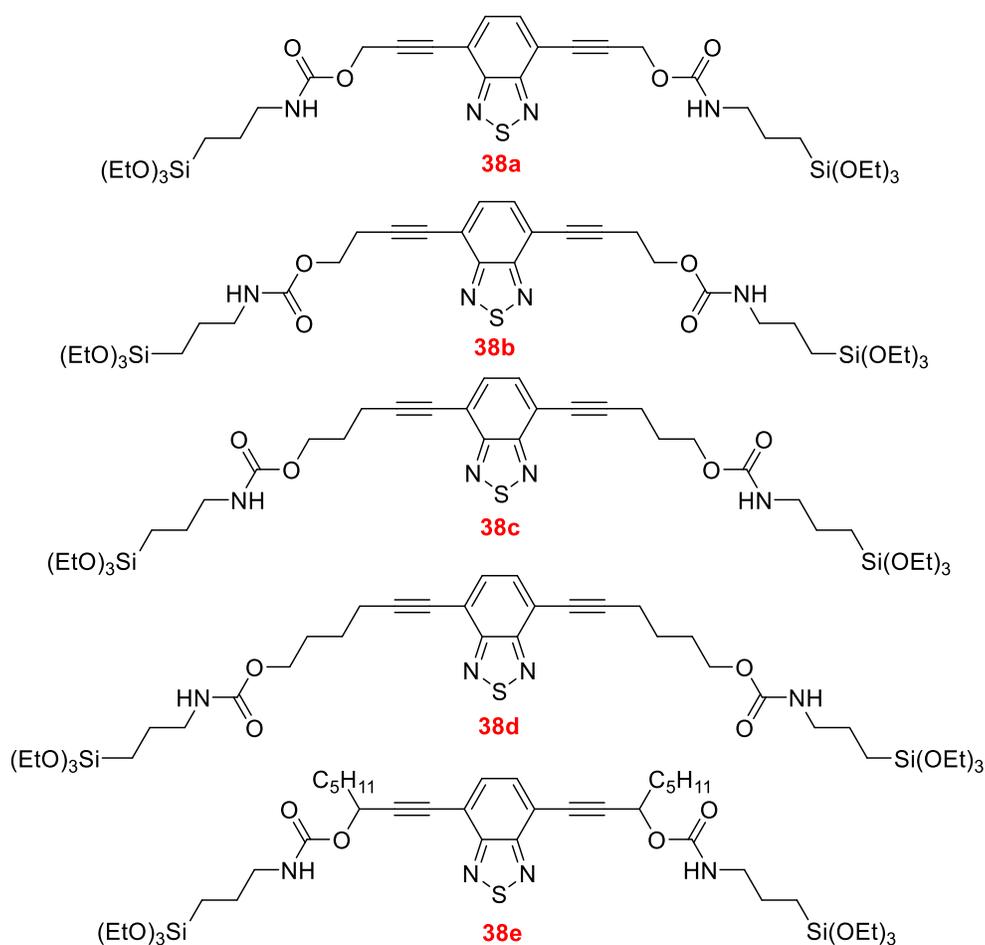


Figura 25. Produtos de di-acoplamento de Sonogashira **38a-e**.

De acordo com os parâmetros calculados pelas relações de Strickler-Berg (força do oscilador f_e e constante de decaimento radiativo k_e^0), calculados a partir dos dados obtidos nos espectros de absorção, as transições eletrônicas observadas são do tipo $^1\pi-\pi^*$, permitidas por simetria e spin.¹⁰³ Ainda, os valores de tempo de vida puramente radiativo τ^0 calculados são comparáveis entre si, o que sugere que após a absorção os compostos populam o mesmo estado excitado. Em hexano, os valores diferem dos demais, o que pode ser ocasionado por um problema experimental, devido a baixa solubilidade dos compostos nesse meio.

Tabela 3. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos **38a-e** em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorvidade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).

	Solvente	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
38a	Hexano	371	0,22	0,05	0,36	27,9
	1,4-Dioxano	368	1,12	0,24	1,74	5,74
	DCM	371	1,12	0,24	1,76	5,67
	Etanol	369	1,03	0,21	1,53	6,52
	Acetonitrila	366	1,02	0,22	1,66	6,02
38b	Hexano	375	0,19	0,06	0,40	24,7
	1,4-Dioxano	377	1,05	0,22	1,52	6,60
	DCM	380	1,07	0,25	1,76	5,68
	Etanol	379	0,93	0,17	1,21	8,30
	Acetonitrila	376	0,93	0,18	1,27	7,89
38c	Hexano	383	0,45	0,09	0,61	16,3
	1,4-Dioxano	380	1,26	0,25	1,75	5,70
	DCM	383	1,17	0,22	1,50	6,66
	Etanol	381	1,22	0,23	1,61	6,21
	Acetonitrila	380	1,31	0,26	1,77	5,65
38d	Hexano	383	0,37	0,07	0,50	19,8
	1,4-Dioxano	382	1,29	0,25	1,72	5,81
	DCM	386	1,10	0,20	1,34	7,44
	Etanol	383	1,10	0,22	1,50	6,66
	Acetonitrila	381	1,19	0,24	1,64	6,11
38e	Hexano	379	1,02	0,19	1,29	7,74
	1,4-Dioxano	374	1,18	0,22	1,58	6,32
	DCM	372	1,33	0,28	1,98	5,04
	Etanol	374	1,14	0,22	1,57	6,38
	Acetonitrila	372	1,12	0,20	1,46	6,84

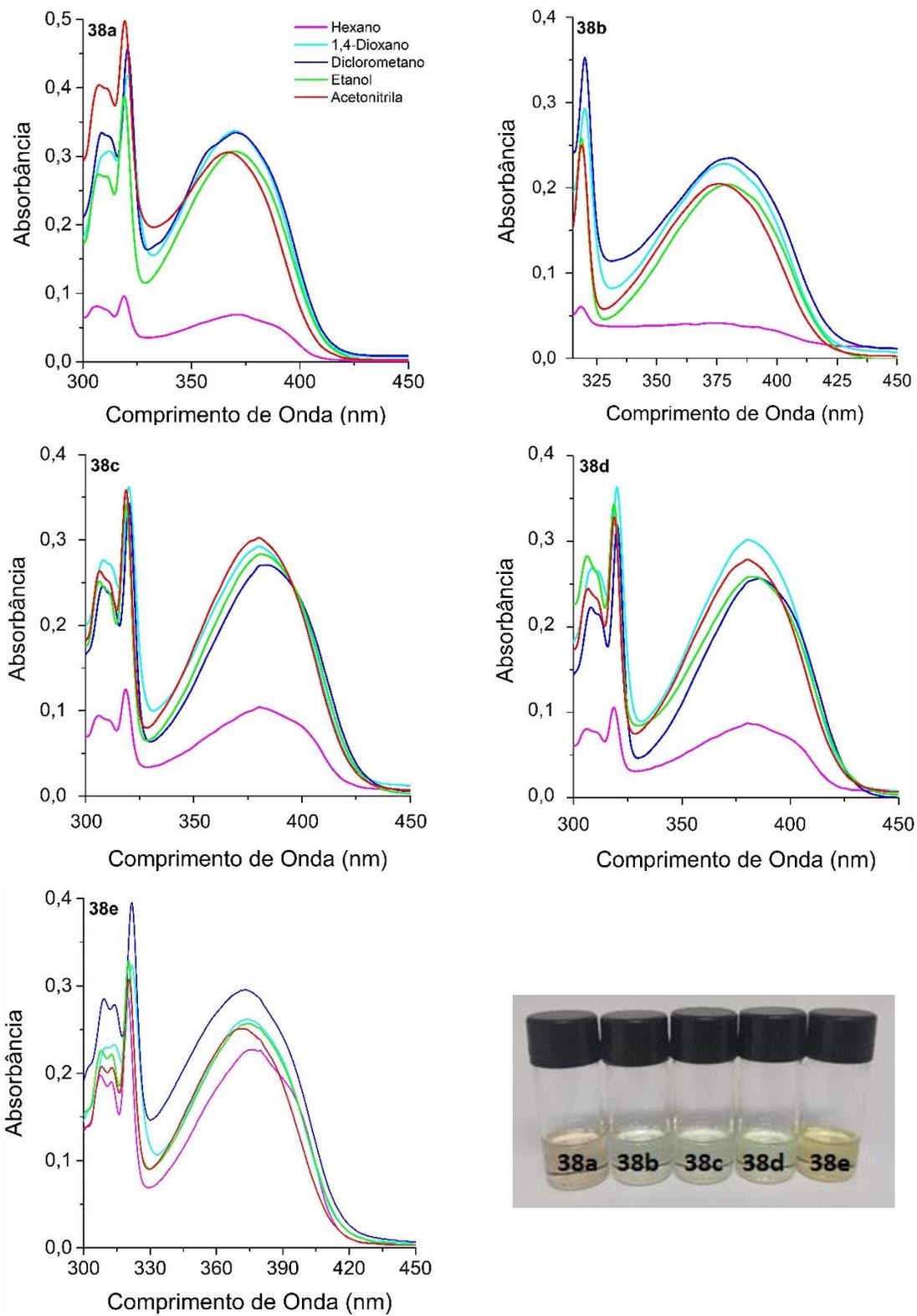


Figura 26. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos compostos **38a-e** em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$]

Os espectros de absorção dos compostos de mono-acoplamento de Sonogashira **39a-b** e **39d-f** (Figura 27) nos solventes indicados estão apresentados na Figura 28, assim como os dados estão resumidos na Tabela 4. Para estes produtos, os máximos de absorção localizaram-se na região do ultravioleta, de 357 a 372 nm, com coeficientes de absorvidade molar (ϵ) também característicos de transições permitidas do tipo ${}^1\pi\text{-}\pi^*$. Diferente dos produtos de di-acoplamento, os compostos mono-acoplados são mais apolares, o que preveniu o problema de solubilidade em hexano. O produto **39f**, que contém o grupo uréia, apresentou a absorção mais baixa em hexano dentre todos os compostos, mas outros efeitos podem ser atribuídos. Nenhum dos produtos apresentou uma tendência significativa na localização dos máximos de absorção com a mudança do solvente. Os valores encontrados para k_e^0 e τ^0 , obtidos a partir das relações de Strickler-Berg, sugerem que os compostos populam os mesmos estados excitados após a absorção de energia, com exceção do composto **39f** em hexano, ao qual o valor calculado difere bastante dos demais.

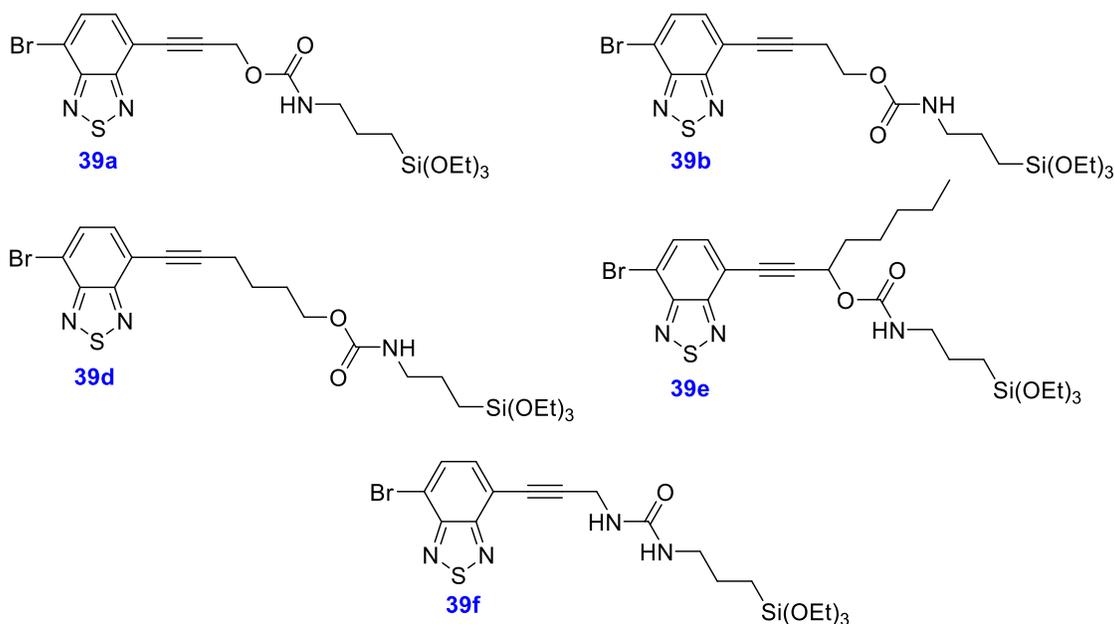


Figura 27. Produtos de mono-acoplamento de Sonogashira **39a-b** e **39d-f**.

Tabela 4. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos **39a-b** e **39d-f** em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorvidade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).

	Solvente	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
39a	Hexano	361	0,50	0,09	0,70	14,26
	1,4-Dioxano	360	0,66	0,12	0,96	10,39
	DCM	360	0,60	0,11	0,88	11,32
	Etanol	360	0,61	0,12	0,96	10,39
	Acetonitrila	357	0,60	0,12	0,89	11,22
39b	Hexano	366	0,64	0,12	0,88	11,32
	1,4-Dioxano	364	0,87	0,18	1,33	7,52
	DCM	367	0,73	0,14	1,03	9,73
	Etanol	365	0,69	0,13	0,98	10,20
	Acetonitrila	363	0,74	0,15	1,13	8,84
39d	Hexano	370	0,86	0,15	1,11	9,00
	1,4-Dioxano	367	0,72	0,13	0,99	10,15
	DCM	372	0,73	0,13	0,92	10,90
	Etanol	369	0,67	0,13	0,93	10,71
	Acetonitrila	366	0,76	0,14	1,06	9,42
39e	Hexano	365	0,60	0,11	0,83	12,02
	1,4-Dioxano	362	0,57	0,11	0,82	12,26
	DCM	366	0,62	0,11	0,86	11,66
	Etanol	362	0,59	0,11	0,82	12,15
	Acetonitrila	361	0,54	0,10	0,75	13,36
39f	Hexano	361	0,04	0,01	0,05	207,57
	1,4-Dioxano	365	0,65	0,12	0,89	11,19
	DCM	368	0,66	0,11	0,85	11,73
	Etanol	365	0,60	0,11	0,85	11,83
	Acetonitrila	363	0,60	0,11	0,83	12,00

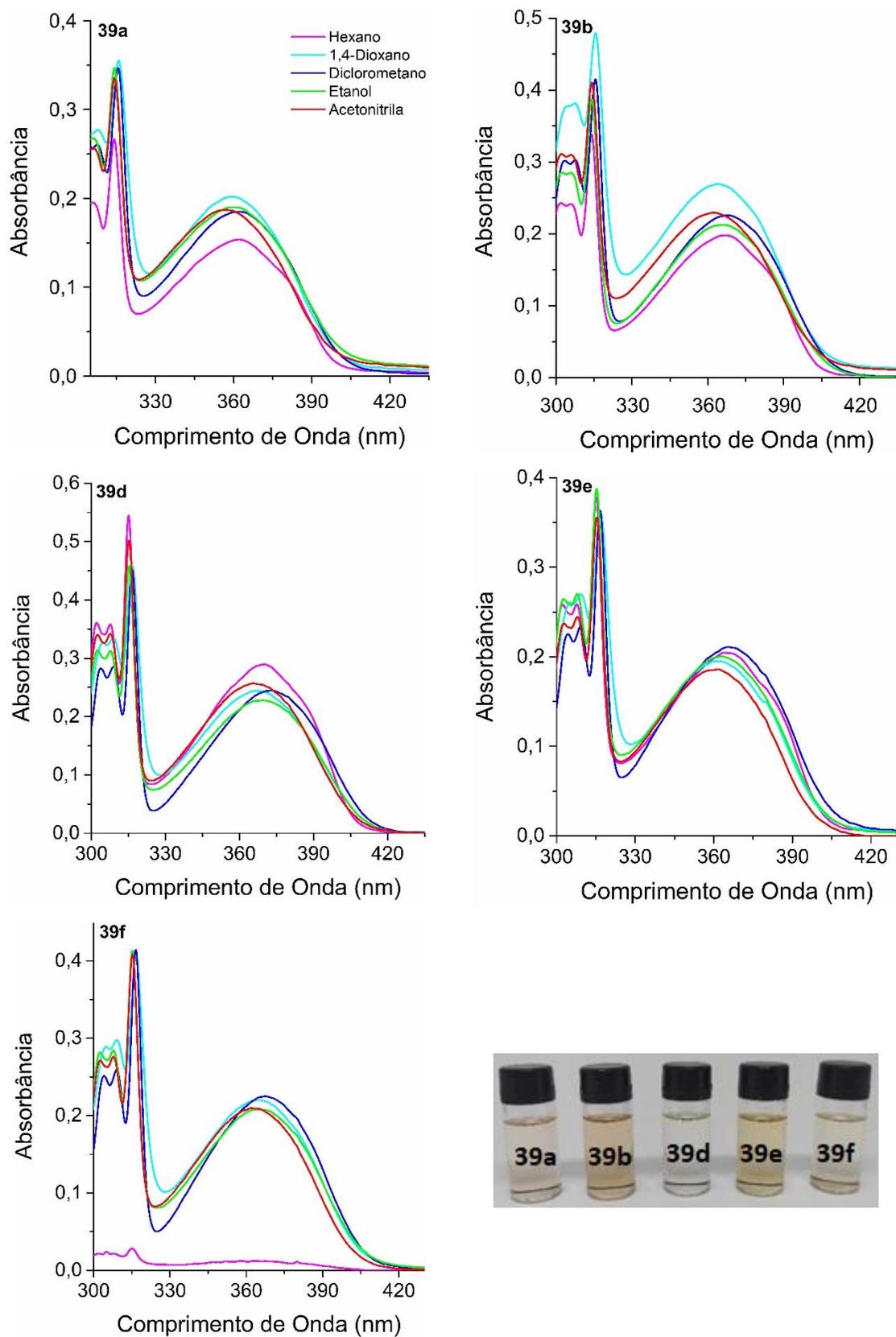


Figura 28. Espectro de UV-Vis dos compostos **39a-b** e **39d-f** em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L $^{-1}$].

Os espectros dos compostos **40-42** (Figura 29) estão apresentados na Figura 30 e seus dados fotofísicos no estado fundamental estão apresentados na Tabela 5. A absorção se encontra na faixa de 325-500 nm, com valores de coeficiente de absorvidade molar (ϵ) na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, também atribuídos a transições do tipo $^1\pi-\pi^*$. Apesar da região dos máximos de absorção variar entre os compostos (~ 373 nm para **40**, ~ 378 para **41** e ~ 395 para **42**), o que já esperado devido a diferença entre os substituintes inseridos pela reação de acoplamento de Sonogashira, também não é observada uma dependência na localização dos máximos de absorção com a mudança de solvente. Os compostos **40-41** também apresentaram valores comparáveis de τ^0 e k_e^0 , indicando que neste caso também ocorre a população dos mesmos estados excitados com a absorção, já para o composto **42**, os valores encontrados para 1,4-dioxano e diclorometano são bastante próximos, mas sem diferir muito dos valores encontrados para os demais solventes.

Tabela 5. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos **40-42** em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorvidade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).

	Solvente	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
40	Hexano	373	0,56	0,11	0,79	7,63
	1,4-Dioxano	373	1,10	0,21	1,52	6,60
	DCM	374	0,97	0,18	1,28	7,83
	Etanol	374	1,04	0,19	1,39	7,19
	Acetonitrila	370	1,23	0,23	1,67	5,99
41	Hexano	379	0,94	0,17	1,16	8,59
	1,4-Dioxano	377	0,96	0,18	1,28	7,82
	DCM	379	1,05	0,20	1,36	7,34
	Etanol	379	0,81	0,15	1,03	9,67
	Acetonitrila	376	0,90	0,16	1,16	8,61
42	Hexano	399	0,57	0,10	0,65	11,31
	1,4-Dioxano	394	1,35	0,27	1,77	5,66
	DCM	397	1,40	0,28	1,77	5,65
	Etanol	398	0,68	0,13	0,84	11,97
	Acetonitrila	392	0,74	0,14	0,92	10,85

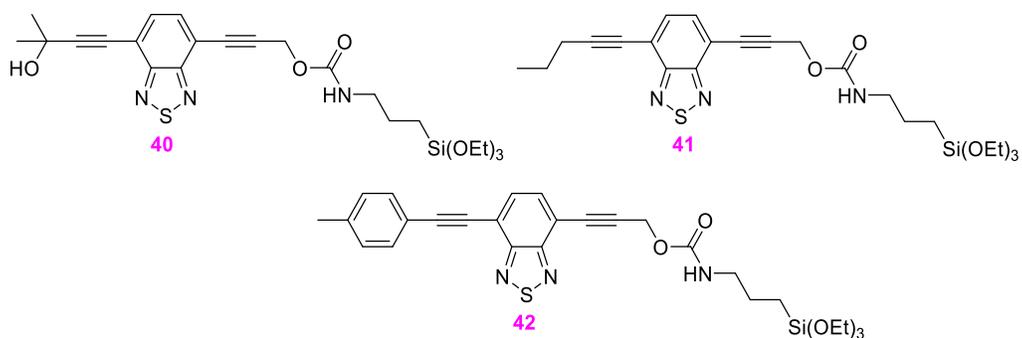


Figura 29. Compostos 40-42 obtidos a partir de um segundo acoplamento de Sonogashira.

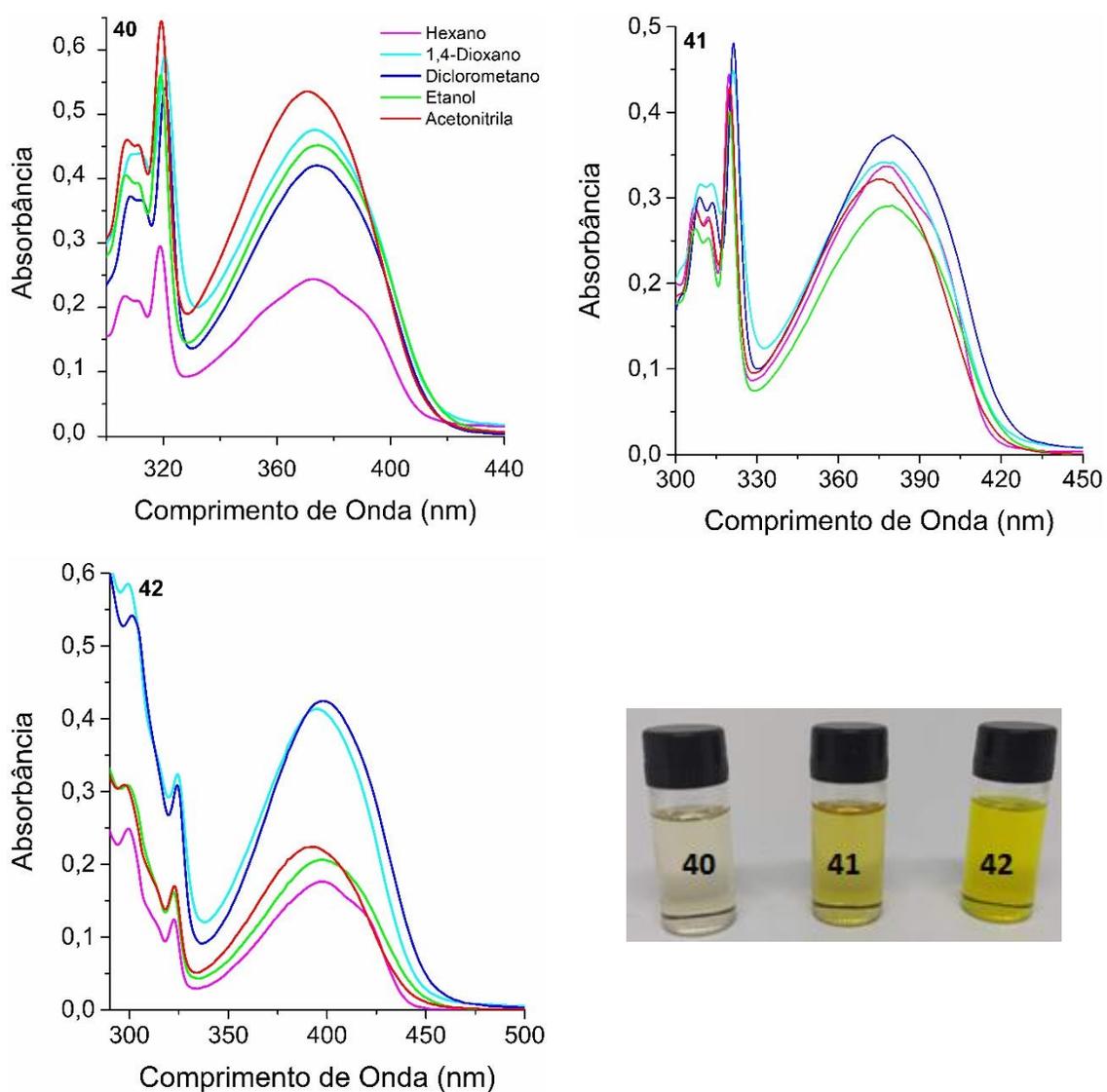


Figura 30. Espectro de UV-Vis dos compostos 40-42 em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L⁻¹].

Os espectros referentes aos compostos **43-45**, produtos da reação de acoplamento de Suzuki (Figura 31), estão apresentados na Figura 32 e seus dados fotofísicos no estado fundamental estão apresentados na Tabela 6. A absorção está localizada na região de 325 a 475 nm, com máximos na região violeta (~390 nm). Os valores de ϵ obtidos se encontram na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, atribuídos a transições eletrônicas do tipo ${}^1\pi\rightarrow\pi^*$. Assim como para as demais classes de moléculas, não foi observada uma tendência nos máximos de absorção com a polaridade do meio. Devido as diferentes características eletrônicas dos substituintes inseridos pelo acoplamento de Suzuki, os valores calculados para os parâmetros τ^0 e k_e^0 diferiram entre as moléculas.

Tabela 6. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos **43-45** em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é a absorvidade molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s^{-1}) e τ^0 é o tempo de vida puramente radiativo (ns).

	Solvente	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
43	Hexano	394	0,24	0,05	0,31	32,13
	1,4-Dioxano	391	0,43	0,09	0,58	17,39
	DCM	396	0,45	0,09	0,55	18,09
	Etanol	389	0,36	0,07	0,49	20,47
	Acetonitrila	391	0,30	0,06	0,41	24,38
44	Hexano	389	0,68	0,14	0,92	10,82
	1,4-Dioxano	387	1,06	0,22	1,48	6,77
	DCM	390	0,75	0,15	0,97	10,35
	Etanol	390	0,75	0,16	1,07	9,31
	Acetonitrila	384	0,84	0,18	1,22	8,21
45	Hexano	385	1,43	0,27	1,85	5,42
	1,4-Dioxano	387	0,91	0,18	1,18	8,45
	DCM	385	1,16	0,22	1,50	6,68
	Etanol	388	1,23	0,24	1,63	6,15
	Acetonitrila	379	1,45	0,29	2,02	4,96

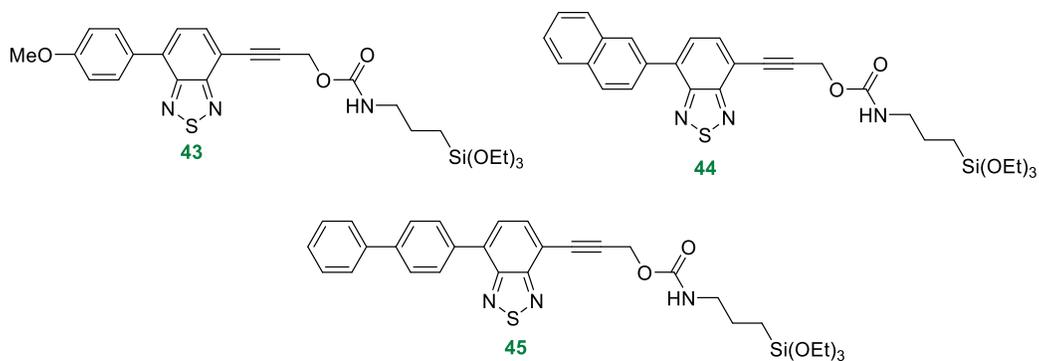


Figura 31. Compostos **43-45** obtidos a partir da reação de acoplamento de Suzuki.

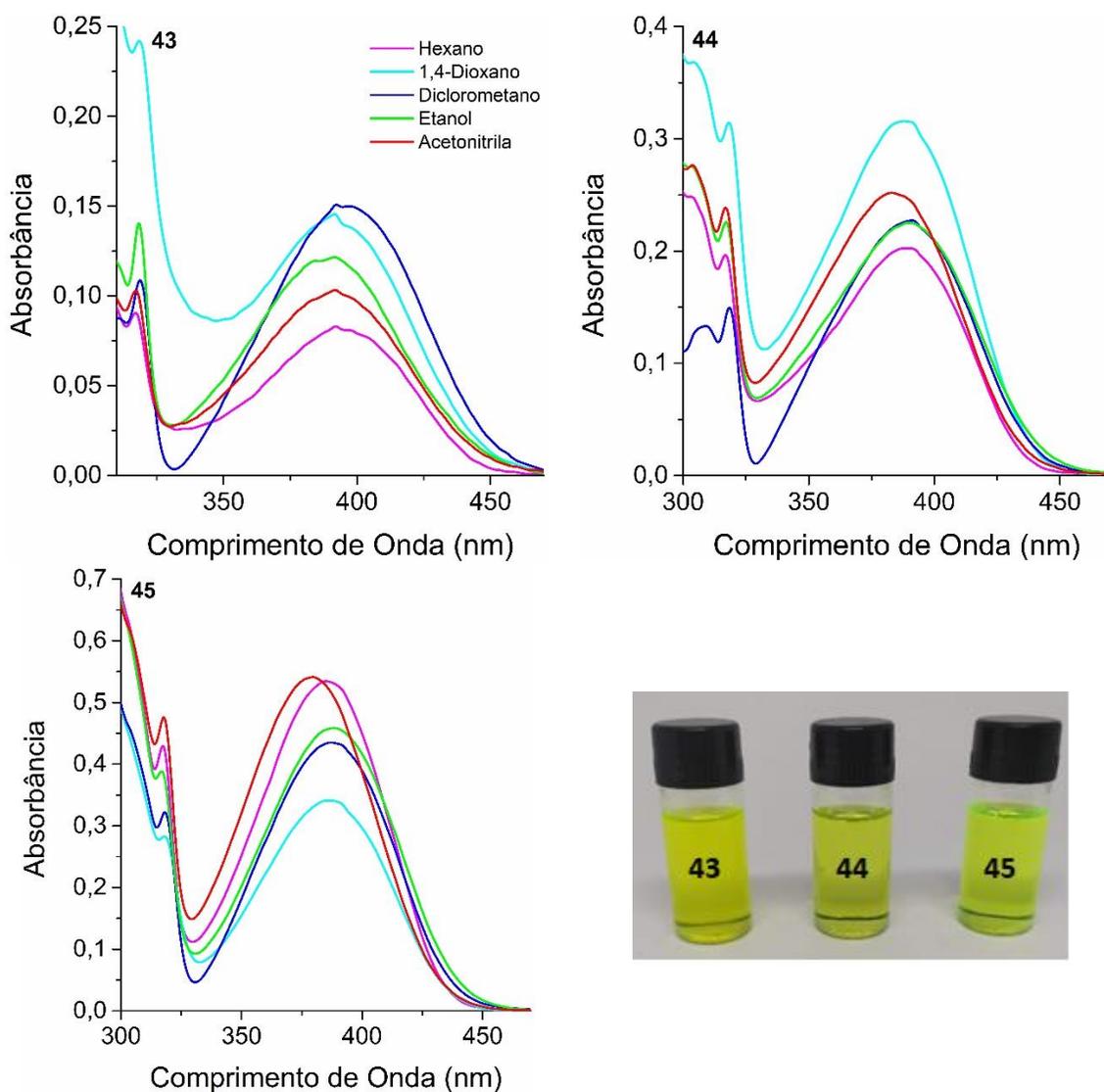


Figura 32. Espectro de UV-Vis dos compostos **43-45** em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L⁻¹].

4.2.2 Espectroscopia de emissão de fluorescência

As medidas foram realizadas com concentração na faixa de 10^{-5} mol·L⁻¹, os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando os máximos de absorção (λ_{abs}) como comprimentos de onda de excitação. Da mesma forma, os espectros de excitação, foram obtidos utilizando os máximos de emissão (λ_{em}) como os comprimentos de onda de observação. Os rendimentos quânticos relativos (Φ_{FL}) nos solventes selecionados foram calculados utilizando, dependendo das faixas de absorção dos compostos, o sulfato de quinina (RQ=0,546) em solução de ácido sulfúrico (1 N) ou cumarina 153 (RQ=0,53) em etanol como padrões.

Os espectros de emissão de fluorescência dos produtos de di-acoplamento de Sonogashira **38a-e** nos solventes selecionados estão apresentados na Figura 33, com seus dados sumarizados na Tabela 7. Os máximos de emissão de fluorescência localizaram-se na região do azul-ciano, entre 434 a 485 nm. Os compostos diferiram em alguns aspectos diante das mudanças de solvente, apenas os produtos **38a-b** apresentaram emissões de fluorescência com baixa intensidade para o hexano, o composto **38b** também foi o único a apresentar uma intensidade de emissão menor para o 1,4-dioxano, ao contrário dos outros compostos, em que este solvente foi o que proporcionou as maiores intensidades de emissão. Os compostos também apresentaram valores significativos para o deslocamento de Stokes (3658-5549 cm⁻¹), geralmente atribuídos a compostos contendo o núcleo BTB.^{114,115} Os rendimentos quânticos relativos em solventes como diclorometano e acetonitrila também estão de acordo com outros compostos de BTB da literatura.^{116,117} Valores superiores foram encontrados para o 1,4-dioxano, mas ainda estão dentro do esperado para estes compostos.⁷⁹

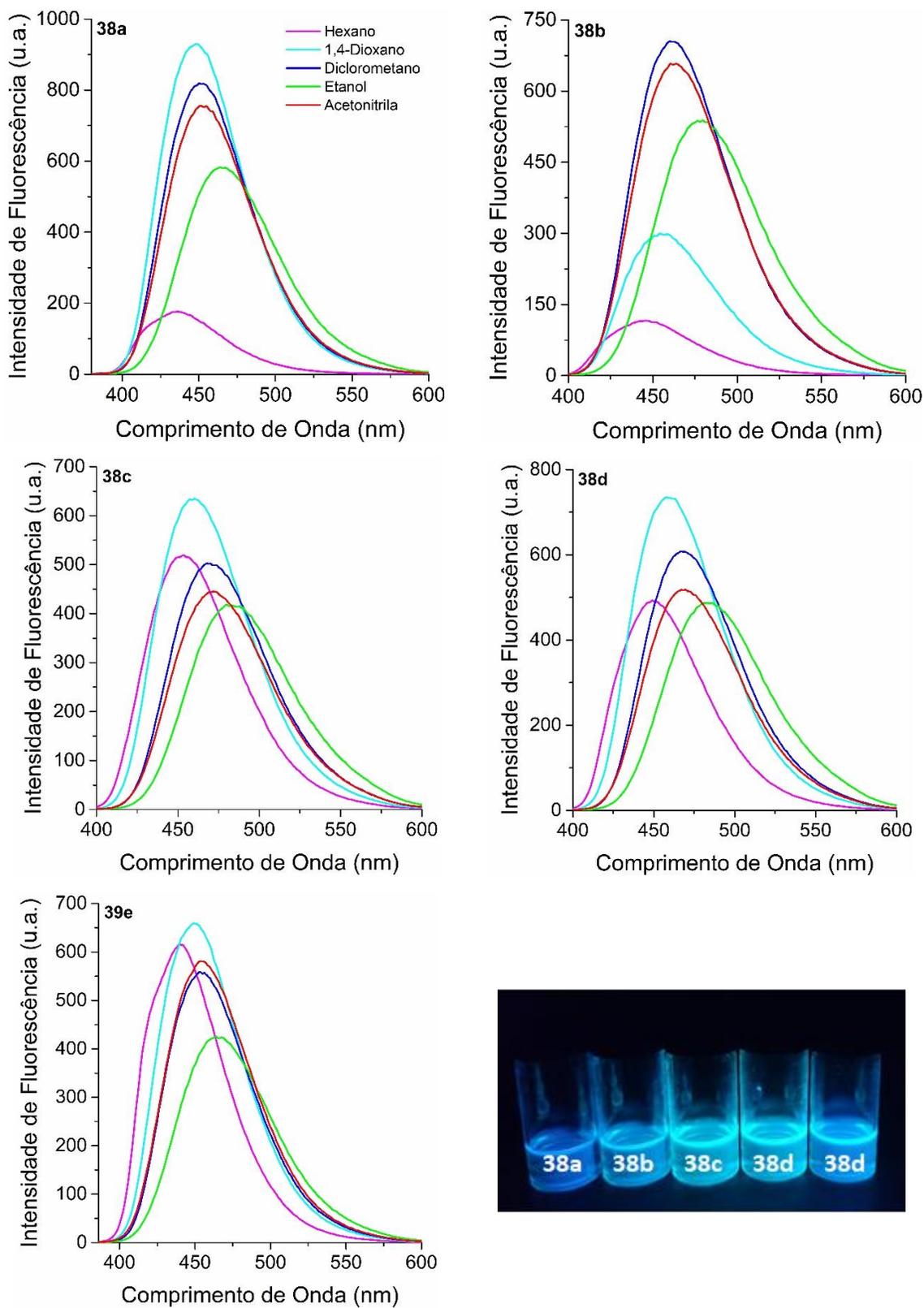


Figura 33. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos **38a-e** em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).

Tabela 7. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos **38a-e**, onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.

	Solvente	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	A	τ	k_r	k_{nr}	χ^2
38a	Hexano	434	3913	0,64	1,014	3,42	1,87	1,05	1,110
	1,4-Dioxano	447	4803	0,95					
	Diclorometano	448	4633	0,78					
	Etanol	464	5549	0,69					
	Acetonitrila	453	5247	0,87	0,889	10,09	0,86	0,13	1,018
38b	Hexano	445	4195	0,68	0,886	4,67	1,46	0,68	1,15
	1,4-Dioxano	445	4053	0,74					
	Diclorometano	462	4671	0,72					
	Etanol	477	5421	0,71					
	Acetonitrila	462	4951	0,78	0,918	11,24	0,69	0,19	1,095
38c	Hexano	453	4035	0,75	0,860	5,88	1,28	0,42	1,116
	1,4-Dioxano	459	4529	0,97					
	Diclorometano	469	4788	0,73					
	Etanol	481	5457	0,68					
	Acetonitrila	471	5084	0,76	0,938	11,43	0,66	0,21	1,114
38d	Hexano	449	3838	0,73	0,914	5,41	1,35	0,49	1,116
	1,4-Dioxano	459	4392	0,96					
	Diclorometano	467	4493	0,71					
	Etanol	481	5320	0,72					
	Acetonitrila	470	4970	0,91	0,952	11,08	0,82	0,81	1,047
38e	Hexano	440	3658	0,78	0,935	4,27	1,83	0,51	1,127
	1,4-Dioxano	448	4417	0,79					
	Diclorometano	454	4855	0,72					
	Etanol	464	5186	0,70					
	Acetonitrila	454	4855	0,88	0,989	9,25	0,95	0,13	1,085

Todos os compostos apresentaram um pequeno solvatocromismo positivo, ou seja, bandas deslocadas para o vermelho em solventes mais polares, e bandas ainda mais deslocadas para o vermelho em etanol, o único solvente polar prótico dentre os estudados. O deslocamento batocrômico encontrado para o etanol não ocorre apenas pela sua alta constante dielétrica (24,6),¹¹⁸ mas também pelas ligações de hidrogênio que são promovidas nesse meio. Os efeitos observados também podem ocorrer no estado fundamental, mas neste caso, se limitam ao estado excitado, já que o espectro de absorção em etanol se parece muito com os espectros em outros solventes, o que sugere pouco ou nenhum efeito das ligações de hidrogênio no estado fundamental.¹¹⁹ Um fraco mecanismo de transferência de carga também pode ocorrer no estado excitado, onde o composto é levemente mais polar do que no estado fundamental ($\mu_{ce} > \mu_{cf}$).¹²⁰ Ainda, a semelhança nos formatos das bandas e máximos de emissão encontrados também indicam estados excitados semelhantes (em anexo, Figura A74), o que pode ser esperado, já que o fluoróforo, que corresponde a porção da molécula responsável pela emissão, é o mesmo nesta classe de compostos.

Os espectros de emissão de fluorescência dos produtos **39a-b** e **39d-f** estão apresentados na Figura 34 e seus dados sumarizados na Tabela 8. Assim como os compostos de di-acoplamento de Sonogashira, os compostos de mono-acoplamento possuem emissões de fluorescência na região do azul, de 427-466, e deslocamentos de Stokes consideráveis (3985-5895 cm^{-1}). O efeito de solvatocromismo positivo também foi observado, com bandas mais deslocadas para o vermelho em etanol, que pode indicar um estado excitado mais polar do que o estado fundamental.

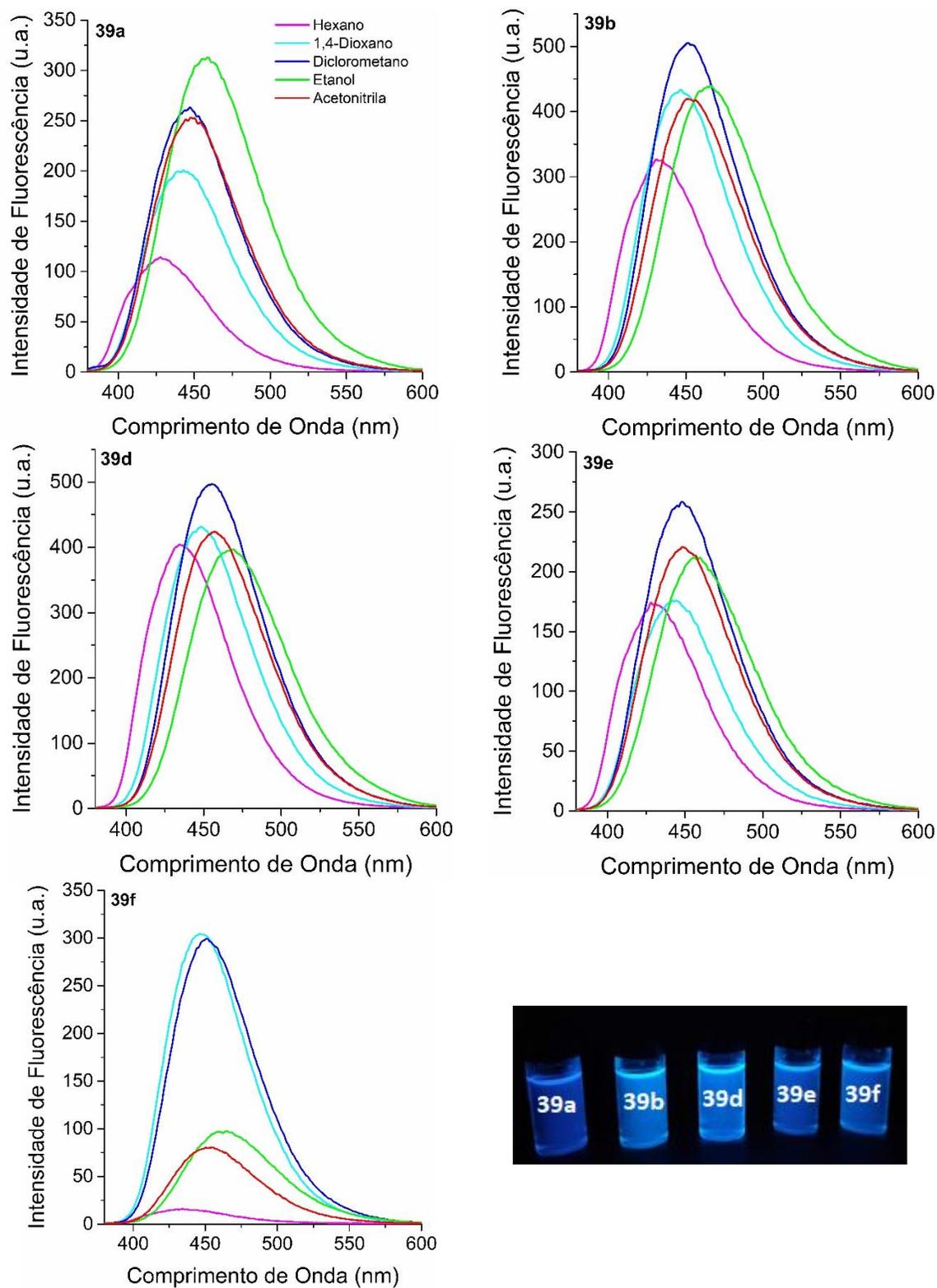


Figura 34. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos **39a-b** e **39d-f** em solução, com concentrações na faixa de $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em).

Tabela 8. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos **39a-b** e **39d-f**, onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.

	Solvente	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	A	τ	k_r	k_{nr}	χ^2
39a	Hexano	427	4281	0,39	1,437	1,13	3,45	5,40	1,093
	1,4-Dioxano	443	5204	0,43					
	Diclorometano	446	5356	0,50					
	Etanol	457	5895	0,43					
	Acetonitrila	446	5589	0,53	0,854	4,98	1,06	0,94	1,006
39b	Hexano	433	4227	0,32	1,082	3,82	0,84	1,78	1,098
	1,4-Dioxano	445	5000	0,57					
	Diclorometano	451	5075	0,30					
	Etanol	462	5752	0,45					
	Acetonitrila	451	5375	0,59	0,895	8,48	0,70	0,48	1,014
39d	Hexano	434	3985	0,41	1,050	5,03	0,82	1,17	1,185
	1,4-Dioxano	446	4826	0,57					
	Diclorometano	454	4855	0,74					
	Etanol	466	5641	0,51					
	Acetonitrila	454	5295	0,47	0,856	9,77	0,48	0,54	1,004
39e	Hexano	430	4141	0,22	1,274	1,68	1,31	4,64	1,121
	1,4-Dioxano	442	4999	0,23					
	Diclorometano	444	4799	0,38					
	Etanol	456	5694	0,34					
	Acetonitrila	447	5329	0,31	0,822	5,52	0,56	1,25	1,027
39f	Hexano	433	4606	0,31	1,386	1,21	2,56	5,70	1,146
	1,4-Dioxano	445	4925	0,45					
	Diclorometano	452	5050	0,48					
	Etanol	461	5705	0,15					
	Acetonitrila	451	5375	0,10	1,169	1,89	0,53	4,76	1,106

Com exceção do composto **39a**, o diclorometano foi o solvente que forneceu as emissões mais intensas para os compostos, já o hexano foi o solvente com as emissões menos intensas para todos eles. O composto **39f**, com a função uréia, foi o que demonstrou o comportamento mais destoante entre todos eles, apenas em diclorometano e 1,4-dioxano as bandas de emissão demonstraram intensidade semelhante aos demais compostos, enquanto que o outros solventes (hexano, etanol e acetonitrila) promoveram uma supressão de fluorescência. Os rendimentos quânticos relativos encontrados foram inferiores aos compostos de di-acoplamento, o que é esperado pela presença do átomo de bromo nos compostos mono-acoplados, os átomos pesados favorecem transições entre os estados singlete (S1) e tripleto (T1), proibidas por spin, resultando em uma perda de energia e, conseqüentemente, de emissão de fluorescência.⁹⁸

Os compostos **40-42** têm seus espectros de emissão apresentados na Figura 35, assim como seus dados estão sumarizados na Tabela 9. As bandas de emissão de fluorescência estão localizadas na região de 400-650 nm, com máximos na região do violeta-azul a ciano-verde (440-511 nm), deslocadas para o vermelho em relação aos compostos bromados (**3a-b** e **3d-f**), efeito ainda mais pronunciado no composto **42** que possui conjugação estendida. Alguns fatores encontrados são semelhantes aos compostos mono-sililados bromados: solvatocromismo positivo moderado, a faixa dos deslocamentos de Stokes (3180-5556 cm⁻¹) e o deslocamento para o vermelho mais pronunciado em etanol. É importante ressaltar novamente que a natureza dos substituintes inseridos não é a mesma, o que faz com que o fluoróforo, responsável pela emissão de fluorescência, também não seja o mesmo.

Os espectros de excitação dos compostos **40** e **41** são semelhantes, mas diferem do composto **42**, o único que possui um substituinte contendo um anel aromático após a reação de acoplamento de Sonogashira, sugerindo que o último possui um estado excitado diferente dos outros dois (em anexo, Figura A76). Apesar da semelhança com os fluoróforos dos compostos de di-acoplamento, aos quais também há a presença de uma segunda tripla ligação, os rendimentos quânticos foram inferiores (**40**: 0,26, **41**: 0,28 e **42**: 0,52), o que sugere que os compostos di-acoplados podem demonstrar um aumento na emissão de fluorescência devido a agregação, o que não ocorre nos compostos **40-42**, que são consideravelmente menores.

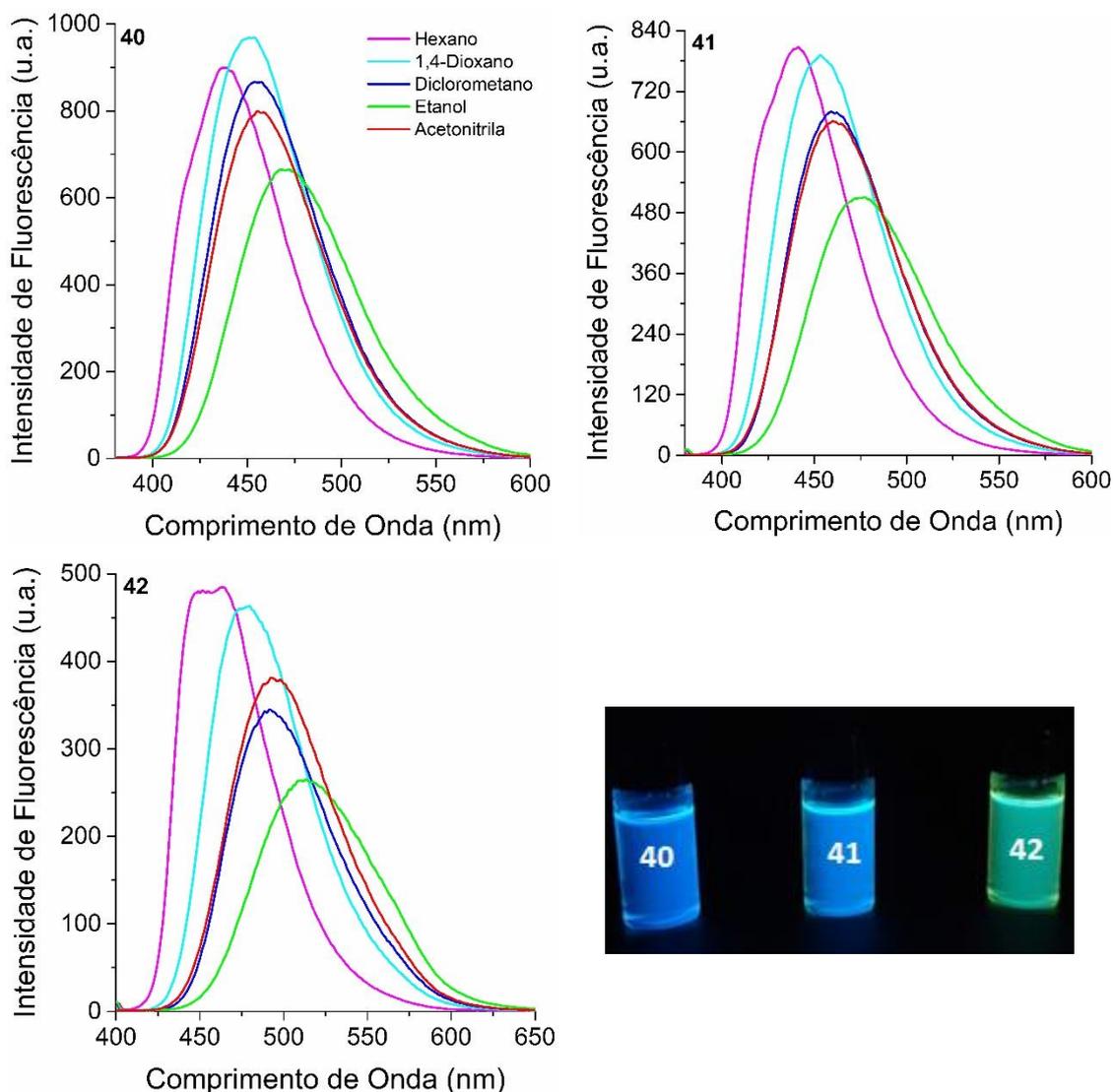


Figura 35. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos **40-42** em solução, com concentrações na faixa de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.)

Os espectros referentes a emissão de fluorescência da última classe de compostos, **43-45**, estão apresentados na Figura 36, e os dados estão sumarizados na Tabela 10. As bandas estão localizadas entre 400-650 nm e seus máximos de emissão estão entre 463-539 nm, correspondendo as regiões do azul ao verde. O solvatocromismo positivo moderado também foi observado para esta classe de compostos, mas com maiores deslocamentos de Stokes ($4108\text{-}7022 \text{ cm}^{-1}$), e deslocamento para o vermelho mais pronunciado em etanol não foi observado para o composto **43**.

Tabela 9. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos **40-42**, onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), A é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.

	Solvente	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	A	τ	k_r	k_{nr}	χ^2
40	Hexano	441	4133	0,27	0,856	4,78	0,56	1,53	1,144
	1,4-Dioxano	451	4636	0,39					
	Diclorometano	455	4759	0,12					
	Etanol	471	5506	0,24					
	Acetonitrila	455	5049	0,30	0,802	10,07	0,30	0,69	1,101
41	Hexano	440	3657	0,26	0,892	5,67	0,46	1,30	1,174
	1,4-Dioxano	452	4401	0,34					
	Diclorometano	460	4646	0,28					
	Etanol	474	5288	0,26					
	Acetonitrila	460	4856	0,28	0,854	9,48	0,29	0,76	1,141
42	Hexano	457	3180	0,73	0,927	4,42	1,42	0,84	1,084
	1,4-Dioxano	476	4372	0,48					
	Diclorometano	490	4780	0,37					
	Etanol	511	5556	0,56					
	Acetonitrila	493	5226	0,57	0,905	7,47	0,76	0,58	1,091

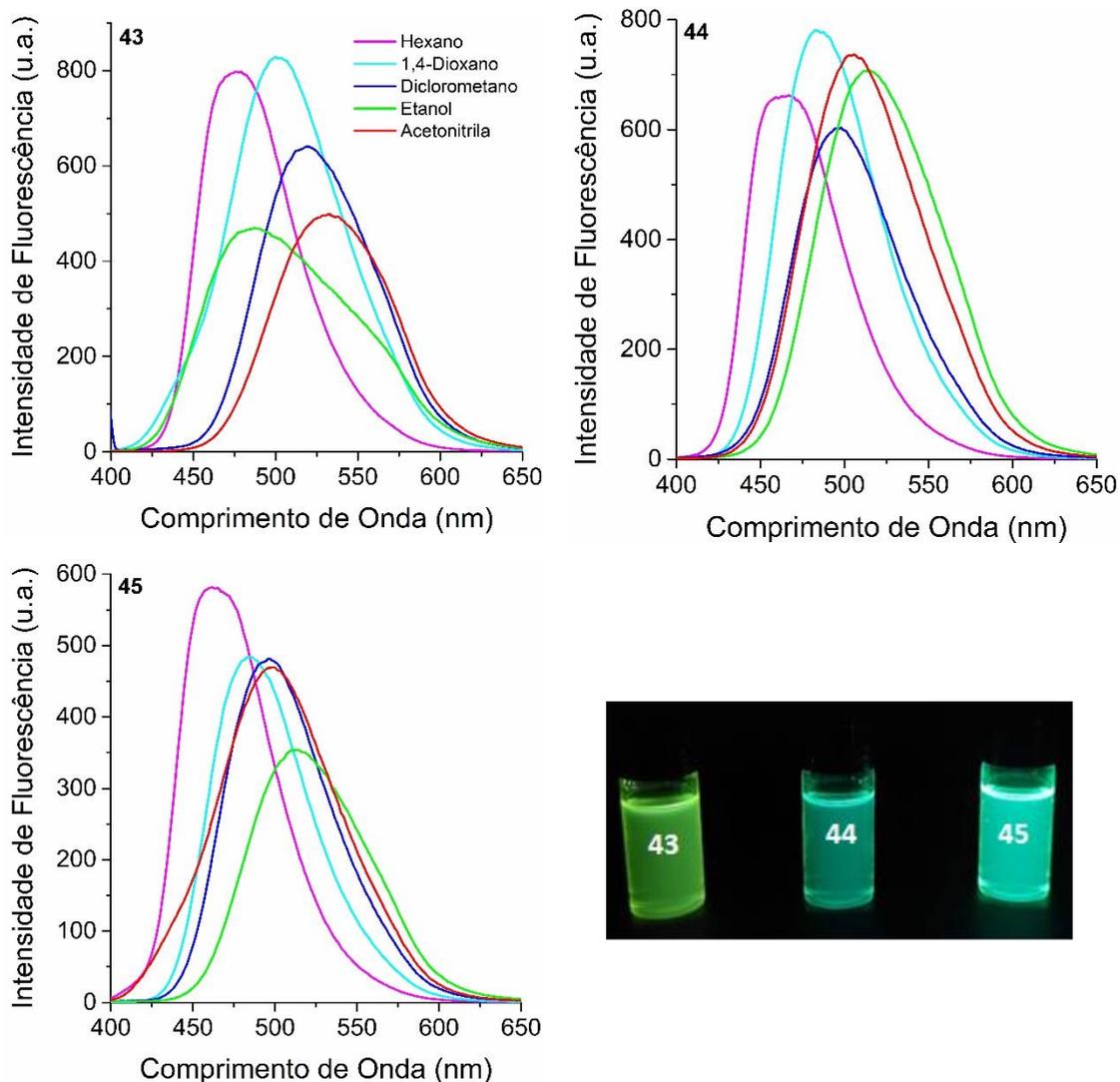


Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos **43-45** em solução, com concentrações na faixa de 10^{-5} mol·L⁻¹ e slits 3,0 nm/3,0 nm (**43** e **44**) e 3,0 nm/1,5 nm (**45**) (Exc./Em.).

O rendimento quântico médio variou entre os compostos (0,34 para **43**, 0,20 para **44** e 0,51 para **45**), mas ainda em uma faixa semelhante aos demais compostos mono-sililados, o que corrobora com a hipótese de que os compostos bis-sililados apresentam um aumento na emissão devido a agregação. Os espectros de excitação obtidos possuem bandas de formato semelhante, e análogas ao composto **42**, que assim como os compostos obtidos por acoplamento de Suzuki **43-45**, possui um substituinte com anel aromático. Estes fatores sugerem que este aumento na conjugação com um anel aromático forneceu estruturas no estado excitado similares para estes compostos.

Tabela 10. Dados fotofísicos do estado excitado para os compostos **43-45**, onde λ_{em} é o máximo de emissão (nm), λ_{ex} o máximo de emissão no espectro de excitação (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) (cm^{-1}) e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência, τ é tempo de emissão de fluorescência (ns), pré-exp. é o fator pré-exponencial, k_r e k_{nr} são as constantes de decaimento radiativo e não-radiativo calculadas ($10^8 s^{-1}$), respectivamente (s^{-1}) e χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento.

	Solvente	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	A	τ	k_r	k_{nr}	χ^2
43	Hexano	476	4372	0,46	0,833	6,33	0,727	0,85	1,154
	1,4-Dioxano	501	5615	0,42					
	Diclorometano	518	5947	0,27					
	Etanol	483	5003	0,29					
	Acetonitrila	539	7022	0,27	0,715	10,01	0,270	0,73	1,249
44	Hexano	463	4108	0,16	1,065	3,92	0,561	1,99	1,012
	1,4-Dioxano	483	5135	0,21					
	Diclorometano	496	5479	0,21					
	Etanol	513	6147	0,20					
	Acetonitrila	503	6160	0,21	0,912	5,56	0,378	1,42	1,160
45	Hexano	464	4422	0,48	0,896	4,42	1,086	1,17	1,091
	1,4-Dioxano	484	5178	0,71					
	Diclorometano	495	5772	0,49					
	Etanol	512	6241	0,38					
	Acetonitrila	498	6304	0,51	0,948	9,21	0,554	0,53	1,108

A fim de contribuir na elucidação das dinâmicas do estado excitado, os espectros de emissão de fluorescência resolvida no tempo foram obtidos em acetonitrila e hexano, assim como as constantes de desativação radiativa (K_r) e não-radiativa (K_{nr}) foram calculadas a partir dos dados adquiridos. Para os compostos **38a-38e**, os dados estão sumarizados na Tabela 7, suas curvas de decaimento em acetonitrila estão apresentadas na Figura 37a, os demais espectros e os resíduos da função exponencial estão apresentados em anexo (Figuras A78-A83). Os decaimentos de fluorescência foram ajustados por uma exponencial única com valores de χ^2 satisfatórios para ambos os solventes. Em acetonitrila, os tempos de vida de fluorescência obtidos foram de 9,25 a 11,43 ns, enquanto que para hexano, de 3,42 a 5,88 ns. Estes resultados mostram que as substituições no núcleo BTB não apresentaram grande diferença entre si na dinâmica dos compostos no estado excitado. No geral, os tempos obtidos para hexano foram inferiores aos tempos obtidos em acetonitrila, como as moléculas são mais polares, a interação do solvente com o soluto pode influenciar, neste caso, facilitando a desativação do estado excitado. Além disso, graças a rigidez no anel da BTB, que representa o fluoróforo, as constantes de decaimento radiativo encontradas foram maiores do que as constantes de decaimento não-radiativo.

Para os compostos mono-acoplados, **39a-39b** e **39d-39f**, os dados estão sumarizados na Tabela 8, suas curvas de decaimento em acetonitrila na Figura 37b, e os demais espectros em anexo (Figuras A84-A89). Os valores de τ encontrados para hexano foram de 1,13 a 5,03 ns, e em acetonitrila de 1,89 a 9,77 ns. No geral, os valores também foram superiores em acetonitrila, com o composto **39d** tendo os valores mais altos para ambos os solventes. A presença dos átomos de bromo, que favorecem a etapa de cruzamento intersistemas, pode explicar os valores encontrados para as constantes de decaimento, que apresentaram uma relação de $K_{nr} > K_r$, o contrário do que foi encontrado para os compostos de di-acoplamento **38a-e**.

Os compostos que foram funcionalizados por uma segunda reação de acoplamento também foram analisados. Para os produtos obtidos pela reação de acoplamento de Sonogashira, **40-42**, suas curvas de decaimento em acetonitrila estão apresentadas na Figura 37c, os demais espectros se encontram em anexo (Figuras A90-A93) e os dados estão sumarizados na Tabela 9. A mesma tendência foi observada, os valores encontrados para acetonitrila (7,47-10,07 ns) foram superiores aos valores em hexano (4,42-5,67 ns). Em relação as constantes de decaimento, apenas para o composto **42** os valores calculados para constante K_r foram superiores aos encontrados para a constante K_{nr} . Estas

constatações estão de acordo com o que já foi observado para o rendimento quântico destes compostos.

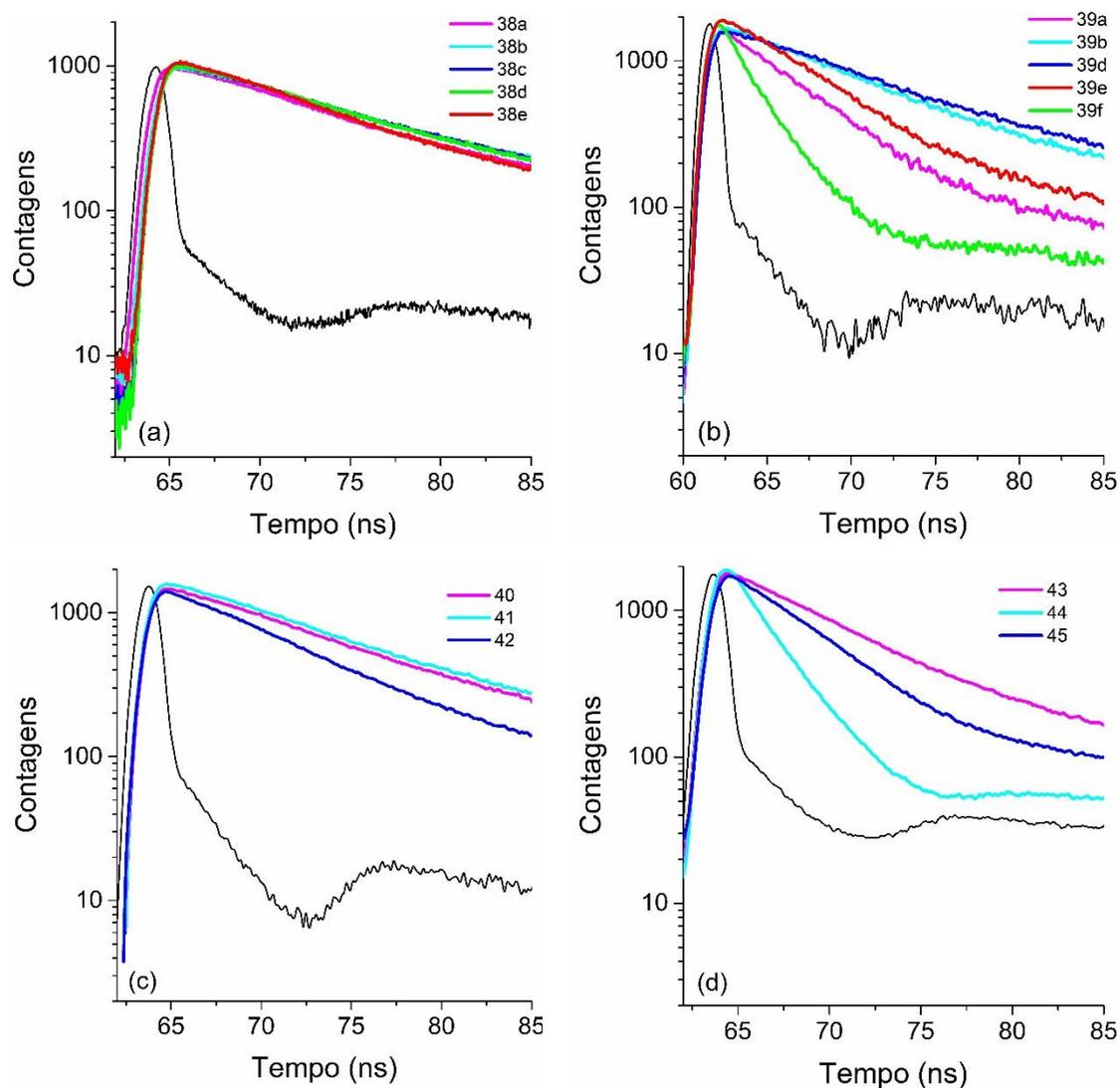


Figura 37. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos (a) **38a-38e**, (b) **39a-39b** e **39d-39f**, (c) **40-42** e (d) **43-45** em acetonitrila. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

Para os compostos obtidos pela reação de acoplamento de Suzuki, **43-45**, os dados estão sumarizados na Tabela 10, o espectro de decaimento em acetonitrila está apresentado na Figura 37d e as demais curvas em anexo (Figuras A94-A97). Os valores encontrados o tempo de vida de fluorescência foram na mesma faixa dos demais compostos (3,92-6,33 em hexano e 5,56-10,01 em acetonitrila), com os maiores valores

para a acetonitrila. Assim como a maior parte dos compostos mono-sililados, a relação entre as constantes de decaimento observada foi $K_{nr} > K_r$.

Os compostos di-acoplados **38a-e** possuem cadeias espaçadoras de 1 até 4 carbonos entre a porção sililada e o núcleo BTB. Após os estudos fotofísicos em solução, os dados foram utilizados para avaliar influência do tamanho da cadeia carbônica no comportamento fotofísico. O tamanho da cadeia alquílica pode interferir na flexibilidade dos compostos, que por sua vez pode facilitar possíveis interações intermoleculares ou até causar efeitos como emissão induzida por agregação (AIE), como já observado para diversos compostos de BTB.^{121,122,123,124}

Os gráficos correlacionando o tamanho da cadeia carbônica com os máximos de absorção e emissão podem ser vistos na Figura 38. Nos espectros de absorção, observa-se um desvio batocrômico médio de 6 nm entre os máximos de absorção com o aumento da cadeia espaçadora. Este desvio é mais expressivo quando se compara os compostos de cadeia espaçadora de 1 e 2 carbonos (**38a** e **38b**), e se torna menor quando se compara os compostos de cadeia de 3 e 4 carbonos (**38c** e **38d**), comportamento observado em todos os solventes. Na emissão de fluorescência, no geral observa-se o mesmo comportamento, com o mesmo desvio batocrômico médio. A diferença entre os compostos **38a** e **38b** é ainda mais expressiva, para os compostos **38c** e **38d** não existe diferença entre os máximos de emissão em etanol e 1,4-dioxano.

A fim de avaliar a influência da concentração nos efeitos observados, a absorção e a emissão de fluorescência dos compostos foi medida em maiores concentrações em diclorometano (Figura 38c). As soluções mais concentradas geraram absorções e emissões em maiores comprimentos de onda quando comparadas com as soluções diluídas, provavelmente devido as mesmas interações intermoleculares, que em concentrações maiores ocorrem em maior proporção. Os desvios batocrômicos observados tanto na emissão quanto na absorção sugerem que as interações ocorrem tanto no estado fundamental quanto no excitado, e que elas são capazes de interferir na fotofísica dos compostos em solução.

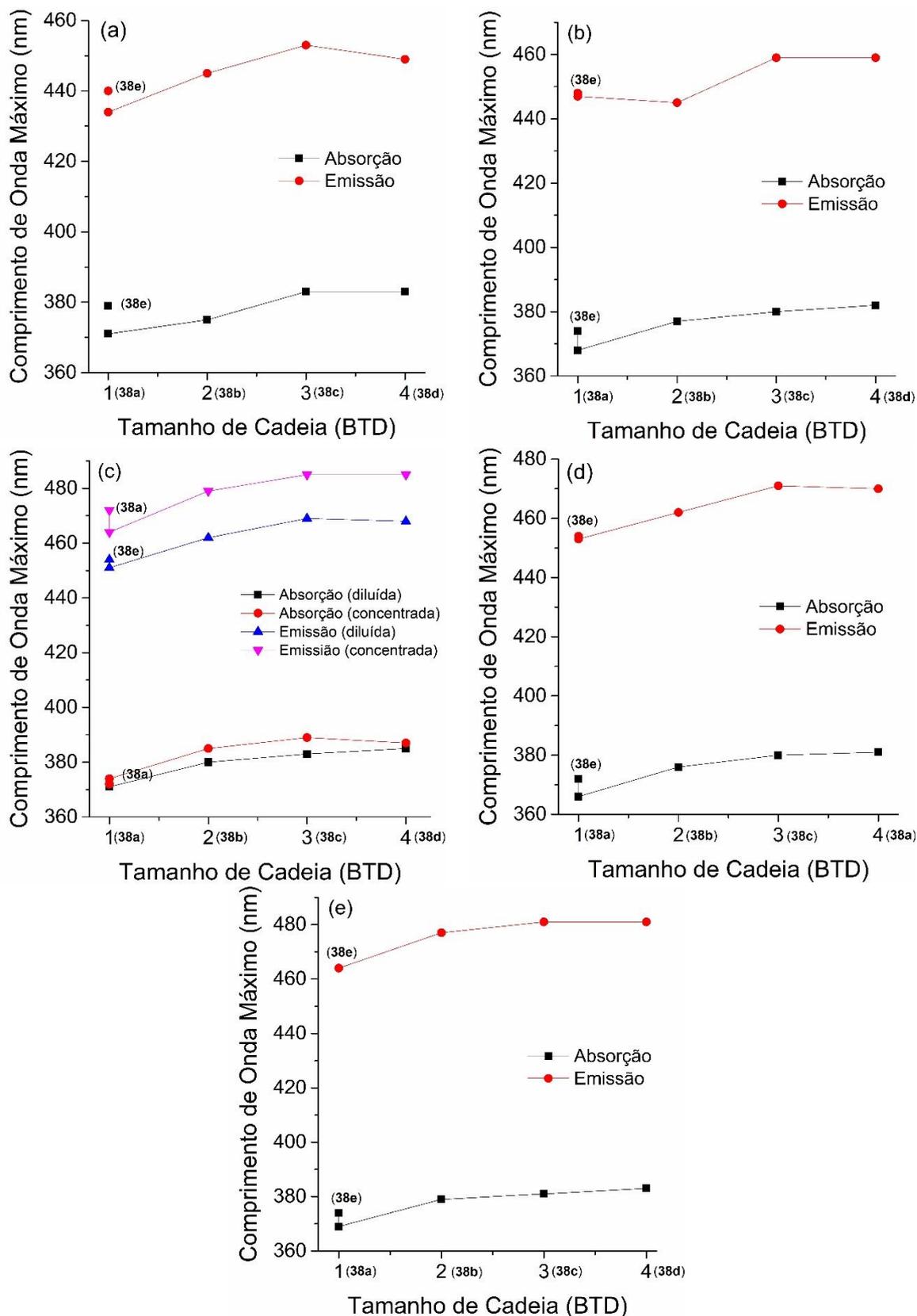


Figura 38. Correlação entre o tamanho da cadeia alquílica separadora e os máximos de absorção e emissão de fluorescência em (a) hexano, (b) 1,4-dioxano, (c) diclorometano, (d) acetonitrila e (e) etanol.

4.2.3 Medidas fotofísicas no estado sólido

As propriedades dos compostos obtidos também foram avaliadas no estado sólido, com exceção do composto **38e**, devido a sua textura oleosa. Os espectros de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência para os compostos **38a-38d** estão apresentados na Figura 39 e os dados sumarizados na Tabela 11. Todos os compostos apresentaram curvas alargadas com uma intensidade significativa na região do visível, próximo de 400 nm, similar ao comportamento encontrado em solução. No espectro de emissão de fluorescência é possível observar bandas entre 400-600 nm. Os máximos de emissão foram variados: **38a-38b**, com as menores cadeias alquílicas, apresentaram um desvio para o azul (452 nm) quando comparados com os compostos **38c-38d**, que possuem maiores cadeias (477 nm). Apesar de semelhante, a diferença entre os máximos de emissão é maior no estado sólido do que em solução, o que sugere que o tamanho das cadeias alquílicas possui maior influência no estado sólido.

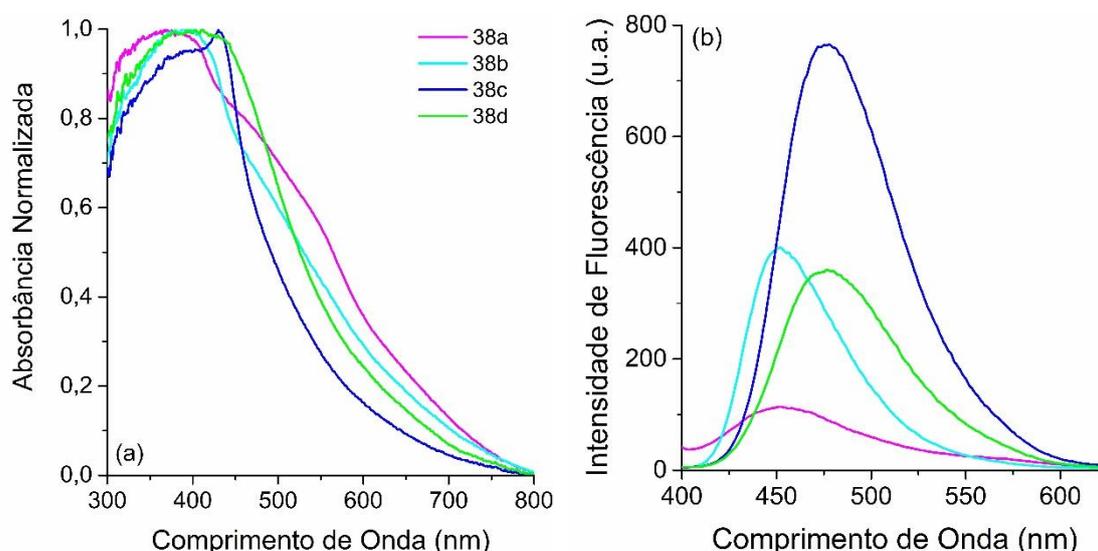


Figura 39. Fotofísica no estado sólido dos compostos **38a-38d**, onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.

Os compostos de mono-acoplamento **39a-39b** e **39d-39f** apresentaram um comportamento semelhante no espectro de absorção de UV-Vis (Figura 40a), uma banda larga de absorção com máximos em aproximadamente 389 nm, um desvio para o vermelho quando comparada com a absorção em solução para os mesmos compostos (~368 nm). Um “ombro” em ~500 nm também pode ser observado para os compostos

39a e **39d-f**. No espectro de emissão de fluorescência (Figura 40b) as bandas estão localizadas entre 380-600 nm, com máximos entre o violeta e o azul, semelhante ao observado em solução, indicando a ausência de agregação no estado sólido, mas com deslocamentos de Stokes relativamente menores do que em solução (Tabela 12).

Tabela 11. Dados fotofísicos compostos **38a-e** no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}).

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
38a	373	453	4734
38b	389	451	3533
38c	399	476	4054
38d	399	476	4054

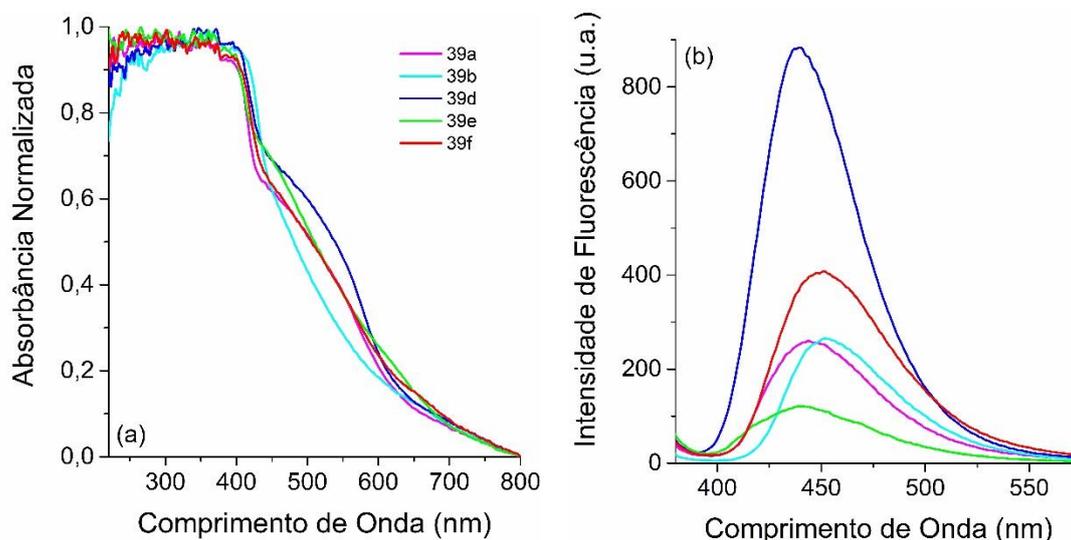


Figura 40. Fotofísica no estado sólido dos compostos **39a-39b** e **39d-39f**, onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.

Tabela 12. Dados fotofísicos compostos **39a-b** e **39d-f** no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}).

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
39a	388	442	3148
39b	389	452	3583
39d	388	438	2942
39e	388	440	3045
39f	388	449	3501

Os compostos **40-42** apresentaram espectros de absorção muito semelhantes entre si (Figura 41a), com largas bandas em ~400 nm, mas o mesmo não foi observado nos espectros de emissão de fluorescência (Figura 41b). Os compostos **40** e **41** apresentaram um deslocamento para o vermelho no estado sólido quando comparados aos seus espectros de absorção em solução, enquanto que no espectro de emissão não houve uma diferença significativa, fazendo com que o deslocamento de Stokes fosse inferior no estado sólido (Tabela 13). Já o composto **42** demonstrou um desvio para o vermelho na emissão de fluorescência no estado sólido, sendo o único que possui um substituinte aromático, um pequeno efeito de agregação pode ser responsável.

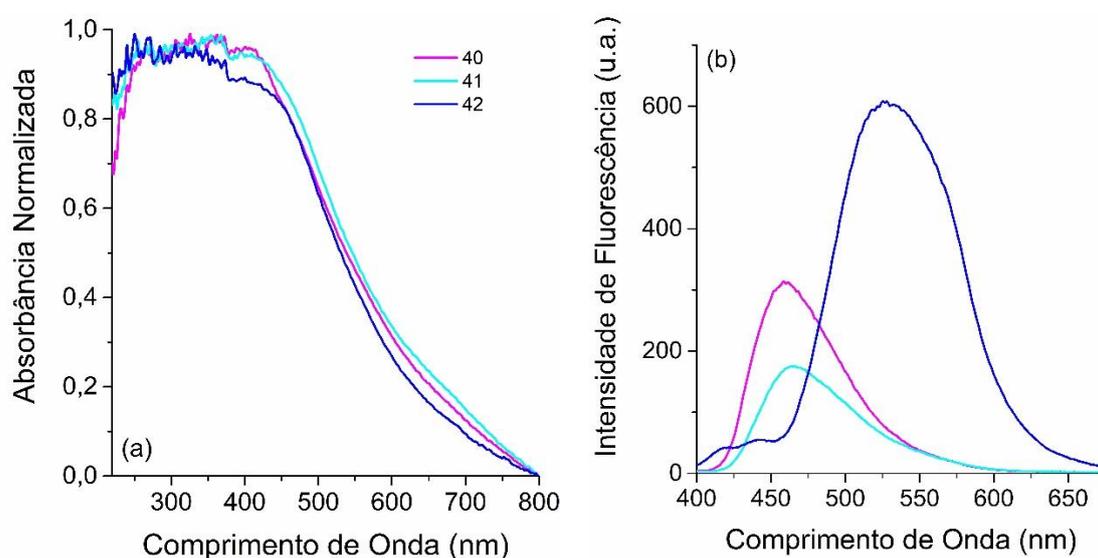


Figura 41. Fotofísica no estado sólido dos compostos **40-42**, onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.

Tabela 13. Dados fotofísicos compostos **40-42** no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}).

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
40	404	458	2918
41	401	465	5962
42	398	527	3620

Para os compostos **43-45**, também foi observada uma larga banda de absorção na região do infravermelho próximo até o ultravioleta, com máximos na região do violeta (~409 nm), como pode ser visto na Figura 42. Os três compostos demonstraram um desvio

para o vermelho no espectro de absorção, mas o mesmo não foi observado no espectro de emissão de fluorescência, ainda, o composto **43** foi o que possuiu o maior comprimento de onda na emissão (524 nm). O deslocamento de Stokes no estado sólido (4069-5425 cm^{-1}) (Tabela 18) para os compostos **43-45** foi inferior aos valores encontrados em solução (4108-7022 cm^{-1}).

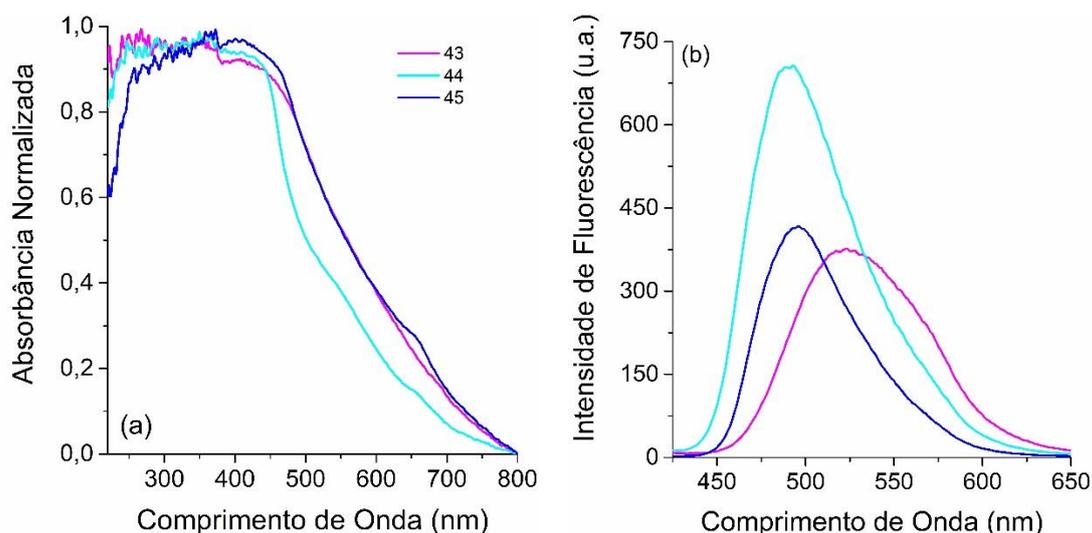


Figura 42. Fotofísica no estado sólido dos compostos **43-45**, onde (a) espectro de absorção de UV-Vis normalizada e (b) espectro de emissão de fluorescência.

Tabela 14. Dados fotofísicos compostos **43-45** no estado sólido, onde λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), λ_{em} é o máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) (cm^{-1}).

Composto	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
43	408	524	5425
44	412	495	4069
45	407	490	4161

4.3 Síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos

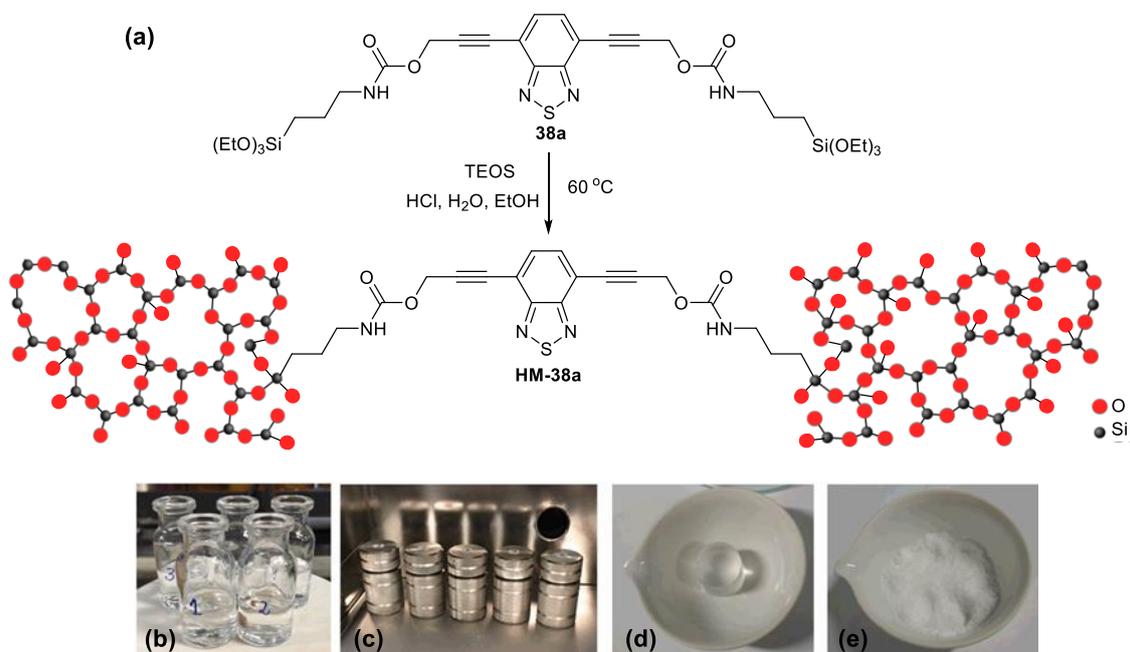
Os compostos sililados foram utilizados como precursores no método sol-gel para a obtenção de novos materiais híbridos fotoativos. A metodologia geral de obtenção dos materiais foi realizada a partir de um método previamente estudado pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando HCl como catalisador, TEOS como precursor sililado, etanol e água como solventes (Esquema 34a).¹²⁵ A escolha da catálise empregada (ácida ou básica) é importante, pois a taxa de hidrólise e condensação durante a gelificação influencia na

estrutura do material final. Na catálise ácida, a condensação começa antes da hidrólise completa das moléculas, levando a uma estrutura tipo “cadeia”, sendo assim o método mais comumente empregado na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, pois facilita a integração do composto orgânico na rede, enquanto que a catálise básica leva a pequenos aglomerados.³⁴

Para o estudo das condições reacionais na obtenção dos materiais, o composto **38a** foi utilizado como modelo, e se valendo da intensa fluorescência dos compostos obtidos, o primeiro estudo realizado foi referente a concentração de composto orgânico no material. Em uma primeira etapa, a BTM **38a** foi adicionada a uma solução de TEOS em etanol sob agitação, utilizando uma proporção molar de BTM/TEOS de $6,15 \times 10^{-7}$ - $1,35 \times 10^{-4}$, seguida pela adição de água. Nesta etapa, cabe ressaltar que a solução se torna turva. A última adição realizada é referente ao catalisador da reação, ao qual ácido clorídrico foi o escolhido. A solução se torna límpida após a adição do ácido (Esquema 34b), e é então transferida para containers de Teflon[®]. Estes, por sua vez, são inseridos em reatores de aço, para prevenir a evaporação do etanol (Esquema 34c). Os reatores são colocados em uma estufa, onde permaneceram a 60 °C por 7 dias. Após a gelificação e o envelhecimento, os monolitos finais obtidos (Esquema 34d) são cominuídos e lavados com etanol e éter etílico para a remoção da BTM não reagida e possíveis subprodutos. Os materiais **HM-38a** obtidos foram secos sob vácuo a 60 °C por 48 h, formando os xerogéis finais (Esquema 34e). Salientamos que nesta etapa, apenas a concentração de BTM foi variada, enquanto que os outros parâmetros reacionais foram mantidos constantes (Tabela 15), para auxiliar na comparação, uma fração controle a qual não há adição do composto **38a** também foi preparada (Tabela 15, entrada 1).

A fim de avaliar os resultados e selecionar uma concentração ideal de composto fotoativo no material, foram obtidos e avaliados os respectivos espectros de espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRUV) e emissão de fluorescência no estado sólido. Nesta etapa, a fim de melhor comparar os resultados obtidos, todas as análises foram realizadas com 40 mg de cada amostra. No espectro de absorção (Figura 43a) pode-se observar uma intensa absorção na região do visível, que aumenta conforme diminui o comprimento de onda, tendo seu máximo na região do ultravioleta. As amostras contendo as maiores concentrações de BTM (Tabela 15, entradas 5-6) apresentaram seus máximos de absorção em aproximadamente 350 nm, em uma região semelhante ao composto **38a** em solução e no estado sólido. Os híbridos preparados com as menores concentrações de BTM (Tabela 15, entradas 2-4)

apresentaram seus máximos de absorção aproximadamente em 240 nm, similar ao branco, onde não há adição de fluoróforo (entrada 1). Ainda assim, diferindo da fração controle, um “ombro” entre 300-400 nm pode ser observado nestas amostras, o que indica a presença do composto **38a**.



Esquema 34. (a) Síntese do material híbrido **HM-38a** empregando a BTD bis-sililada **38a**, (b) soluções contendo a BTD **38a** e demais reagentes, (c) reatores de aço utilizados, (d) monólito obtido após o processo e (e) xerogel final **HM-38a**.

Tabela 15. Estudo de concentração na obtenção dos materiais híbridos **HM-38a**.^a

Entrada	38a (mg) ^b	[38a] (mmol)	Proporção molar 38a/TEOS
1	0	0	-
2	0,005	$6,77 \times 10^{-6}$	$6,15 \times 10^{-7}$
3	0,040	$5,40 \times 10^{-5}$	$4,92 \times 10^{-6}$
4	0,075	$1,01 \times 10^{-4}$	$9,23 \times 10^{-6}$
5	0,110	$1,49 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$
6	1,100	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-4}$

^a Condições reacionais: TEOS (11 mmol), EtOH (1 mL), HCl (73 µL), H₂O (0,8 mL) por 7 dias. ^b Calculado a partir de uma solução de **38a** em etanol [$6,77 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹].

O espectro de emissão dos materiais **HM-38a** está apresentado na Figura 43b, assim como o registro fotográfico do monolito obtido pela concentração representada pela entrada 5 da Tabela 15. Pode-se observar que a concentração de BTM possui influência na intensidade e na posição das bandas de emissão de fluorescência, enquanto que no material preparado na ausência de fluoróforo, observa-se uma única banda em 440 nm, conforme esperado para materiais a base de silício.^{126,127} As bandas apresentadas encontram-se na região do azul (443-485 nm), valores semelhantes a emissão do composto **38a** em solução. Um desvio batocrômico é encontrado conforme a concentração aumenta, assim como um aumento gradual na intensidade, com exceção da amostra mais concentrada, a qual a possível formação de aglomerados pode justificar sua diminuição na intensidade. As intensidades de fluorescência se mostraram não-lineares com a concentração de BTM, possivelmente pela natureza do processo sol-gel, que é contínuo, mesmo após o término da reação.¹²⁸ Assim, a concentração de 0,110 mg de BTM foi escolhida para dar continuidade aos estudos, devido a maior intensidade de fluorescência apresentada. É importante notar que, em todos os casos, quantidades muito pequenas de fluoróforo foram adicionadas e os materiais obtidos apresentaram grandes intensidade de fluorescência, indicando que pouca BTM é necessária para a preparação destes materiais fotoativos.

Após a otimização da concentração, o tópico seguinte a ser estudado é o tempo de envelhecimento do gel. Pouco se é discutida na literatura a reprodutibilidade do processo sol-gel, e a fim de melhor compreender a relação do tempo de envelhecimento com a reprodutibilidade do método e as propriedades fotofísicas finais, todos os demais estudos foram realizados em duplicata.

Para os estudos referentes ao tempo de envelhecimento, os demais parâmetros foram mantidos constantes, assim como a concentração otimizada de **38a** ($1,49 \times 10^{-4}$ mmol), e os tempos escolhidos foram 7, 10, 14 e 28 dias. No espectro de absorção (Figura 44a) é possível observar a absorção do núcleo BTM em aproximadamente 380 nm para todas as amostras. No geral, o formato das bandas e a faixa de absorção é bastante semelhante a observada anteriormente para as entradas 5 e 6 da Tabela 15. Os materiais obtidos em 7 e 10 dias de envelhecimento demonstraram maiores absorbâncias do que os materiais obtidos em 14 e 28 dias. O espectro de emissão de fluorescência está apresentado na Figura 44b. Independentemente do tempo de envelhecimento, todas as amostras exibiram sua emissão entre 400-600 nm. Os híbridos **HM-38a** obtidos em 10 e 28 apresentaram maiores intensidades de fluorescência do que aqueles obtidos em 14 e 7 dias.

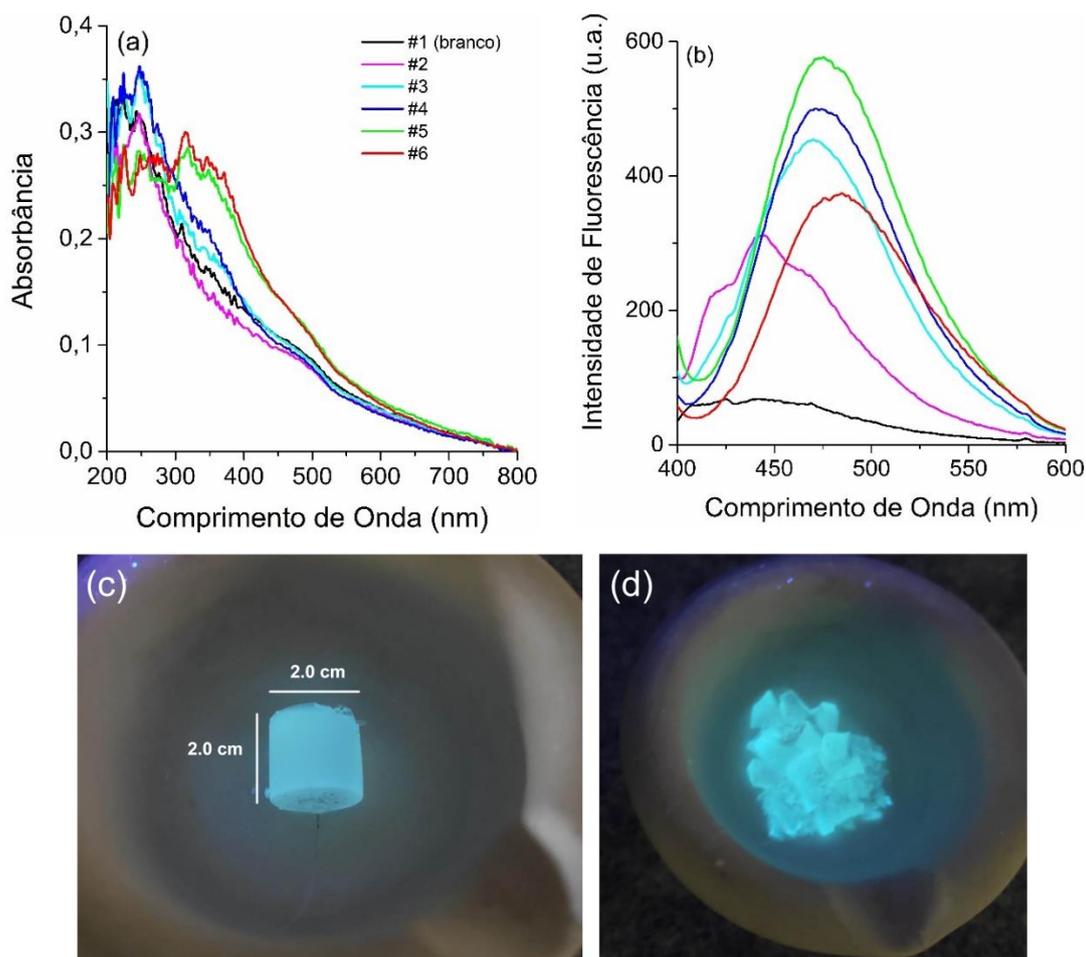


Figura 43. (a) Espectros de absorção e (b) emissão de fluorescência no estado sólido dos materiais híbridos **HM-38(a-e)** (slits 1,5 nm/3,0 nm (Exc./Em.)). Fotos dos monolito da entrada 5 da Tabela 15 (c) antes e (d) depois da cominuição sob luz UV.

A fim de avaliar melhor a reprodutibilidade, as intensidades de fluorescência foram comparadas entre as duplicatas através da relação I_a/I_b , onde I representa a intensidade de fluorescência e a e b cada uma das duplicatas. Valores próximos de 1 indicam um grau alto de similaridade entre as propriedades luminescentes dos materiais, assim como valores mais altos indicam uma diferença maior entre as propriedades. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 16, pode-se observar que há uma tendência de aumentar a reprodutibilidade em tempos mais longos, caso observado para 28 dias de envelhecimento. Pensando em obter uma reprodutibilidade e intensidades de fluorescência satisfatórias, assim evitar tempos muito longos, 10 dias foram escolhidos como tempo de envelhecimento no preparo dos demais materiais.

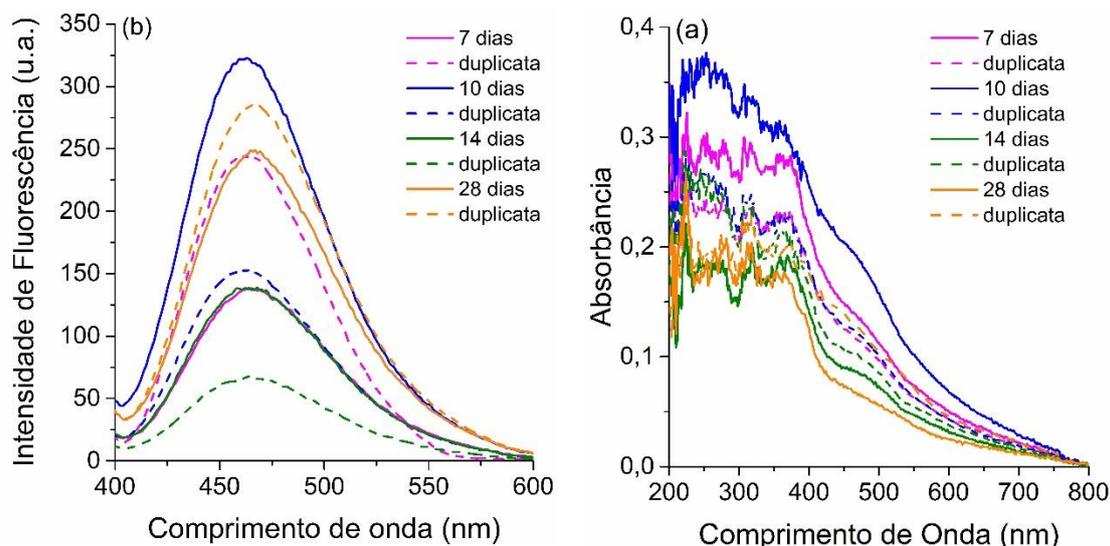


Figura 44. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência (slits 1,5 nm/3,0 nm Exc./Em., $\lambda_{exc}=385$ nm) no estado sólido dos materiais **HM-38a** obtidos em diferentes tempos de envelhecimento.

Tabela 16. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a reprodutibilidade do método sol-gel para os materiais **HM-38a**.

Dias	I_a/I_b
7	2,11
10	1,77
14	2,07
28	1,14

Após a otimização, o método foi estendido para os demais compostos de diacoplamento de Sonogashira **3a-e**. Os materiais foram obtidos com uma proporção molar de BTD/TEOS na ordem de 10^{-5} e um tempo de envelhecimento de 10 dias (Tabela 17). Os híbridos foram denominados **HM-38a**, **HM-38b**, **HM-38c**, **HM-38d** e **HM-38e**, e foram caracterizados utilizando difração de raios X (XRD), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), RMN de ^{29}Si CP/MAS (*cross-polarization magic angle spinning*), análise termogravimétrica (TGA), UV-Vis e espectroscopia de emissão de fluorescência no estado sólido.

Tabela 17. Condições reacionais otimizadas para a obtenção dos híbridos **HM-38(a-e)**.

Composto	Composto (mmol)	Proporção molar BTD/TEOS	Material Híbrido
38a	$1,49 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$	HM-38a
38b	$1,43 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$	HM-38b
38c	$1,38 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-5}$	HM-38c
38d	$1,33 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-5}$	HM-38d
38e	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-5}$	HM-38e

^aCondições reacionais: TEOS (11 mmol), EtOH (1 mL), HCl (73 μ L), H₂O (0,8 mL) por 10 dias.

A caracterização de materiais híbridos tipo II obtidos pelo método sol-gel pode variar muito de acordo com a concentração de composto orgânico empregado, já que diferentes técnicas possuem diferentes sensibilidades, e muitas vezes comprovar que houve a ligação covalente entre as porções orgânica e inorgânica é um desafio. Uma das formas mais comumente encontradas na literatura para analisar este tipo de híbrido são as análises de FTIR, já que através da comparação entre os espectros do precursor orgânico e do material final se pode observar a formação e o rompimento de ligações que ocorre durante as reações de policondensação.¹²⁹ Nas análises termogravimétricas (TGA) também é interessante o comparativo entre os compostos antes e depois de estarem ligados a rede inorgânica, já que é provável que se observe um aumento na estabilidade térmica após a inserção na matriz inorgânica.¹³⁰ Para as matrizes que possuem cristalinidade, as análises de XRD permitem observar a diminuição da cristalinidade do material após ser ligado ao composto inorgânico.¹³¹ Já nas nanopartículas, análises de imagem como microscopia eletrônica de transmissão ou de varredura (TEM e SEM, respectivamente) possibilitam observar o tamanho e formato das partículas formadas, assim como possíveis mudanças na estrutura após a grafitação de compostos orgânicos em partículas já formadas.¹³²

Além disso, uma das formas mais interessantes de caracterizar a superfície destes híbridos é através de RMN de ²⁹Si CP/MAS. Através desta técnica, é possível observar e quantificar algumas espécies de silício que são comumente encontradas em materiais a base do mesmo (Figura 45), como as espécies de silício tetraédrico **a-c**, onde seu sinal característico é representado pela letra Q e o número que o acompanha é referente ao número de ligações do tipo siloxano (Si-O). A presença de sinais **Q³** e **Q⁴** intensos indica uma alta taxa de policondensação do material.^{133,134} Os sinais do tipo **Tⁿ** são utilizados no cálculo da taxa de condensação dos átomos de silício nos materiais híbridos, a presença da espécie **T³** de forma majoritária indica uma taxa de condensação alta.¹³⁵

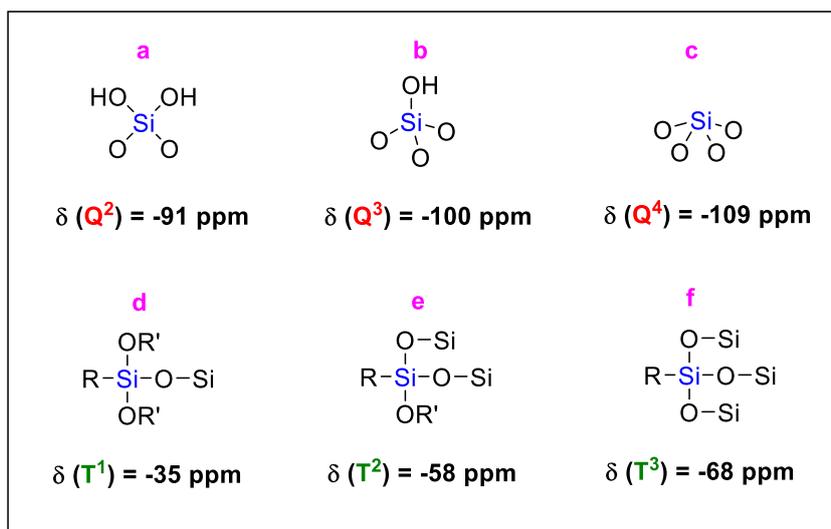


Figura 45. Espécies de silício encontradas em materiais híbridos e seus deslocamentos químicos em análises de RMN de ^{29}Si CP/MAS.

Alguns exemplos são interessantes, como Wang e colaboradores que sintetizaram materiais híbridos tipo II através da inserção de derivados de pireno na matriz mesoporosa SBA-15.¹³² No espectro de FTIR foi possível observar o aparecimento dos sinais referentes ao derivado de pireno, assim como a diminuição da cristalinidade da matriz SBA-15 após a grafitação baseado nos dados obtidos por XRD, mas pelas imagens de TEM, nenhuma diferença considerável foi encontrada quando comparada a matriz pura e a matriz funcionalizada. Enquanto isso, Li e colaboradores sintetizaram um material híbrido contendo um derivado de fenantrolina e európio (III).¹³⁶ No espectro de FTIR pode-se observar a presença das ligações Si-O-Si tipicamente encontradas em materiais híbridos a base de silício, mas os sinais referentes ao composto orgânico não foram observados. Por outro lado, os resultados obtidos nas análises de TGA do composto de fenantrolina puro e após sua inserção na rede de silício mostram que uma grande estabilidade térmica foi adquirida após a formação do material final. Becuwe e colaboradores obtiveram um material híbrido na forma de nanopartícula contendo piridinoindolizina como fluoróforo.¹³⁷ Pelas imagens de SEM, não foi possível observar uma diferença considerável, mas por RMN de ^{29}Si CP/MAS foi possível observar a diminuição do sinal referente ao Q^2 (silanol germinal) quando se compara a nanopartícula nativa com a dopada, assim como um aumento de Q^3 , indicando a formação de novas pontes de siloxanos, já no espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS é possível observar os picos referentes ao composto orgânico. Todos os exemplos apresentados possuem uma

característica em comum: uma concentração de composto orgânico no material híbrido muito acima da empregada no presente trabalho, o que torna mais simples a visualização da formação da ligação covalente e a caracterização em geral.

A morfologia dos materiais **HM-38(a-e)** foi primeiramente investigada por DRX (Figura 46a). Uma banda larga em aproximadamente 23° é visível em todos os difratogramas, resultante do esqueleto de silício amorfo comumente observada em materiais híbridos deste tipo.^{138,139} Além disso, uma distância estrutural unitária de aproximadamente 4 Å foi determinada de acordo com a lei de Bragg, sendo próxima ao dióxido de silício vítreo (4.20 Å).¹⁴⁰

Devido à baixa concentração dos compostos de BTB **38a-e** nos materiais, apenas as bandas referentes a porção inorgânica de silício (Figura 46b) foram observadas. Para todos os materiais, a banda entre $840\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ com um máximo centrado em aproximadamente 1060 cm^{-1} pode ser decomposta em três componentes (em anexo, Figura A98). As duas bandas em $\sim 1158\text{ cm}^{-1}$ (largura $\sim 109\text{ cm}^{-1}$) e $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ (largura $\sim 71\text{ cm}^{-1}$) foram atribuídas à vibração de alongamento das ligações Si-O-Si, e uma banda em $\sim 937\text{ cm}^{-1}$ (largura $\sim 104\text{ cm}^{-1}$) foi atribuído à estrutura do anel de SiO₄ tetraédrico. Ainda, a banda em $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao movimento de estiramento simétrico dos átomos de oxigênio na ponte Si-O-Si.^{141,142,143}

O espectro de RMN de ²⁹Si CP/MAS dos materiais **HM-38(a-e)** está apresentado na Figura 46c. Apenas uma região do espectro continha picos, dentre -80 a -120 ppm, onde se encontram os sinais típicos de espécies de silício Qⁿ, decorrentes dos grupos siloxanos e silanóis.¹⁴⁴ Os grupos silanóis (Q³) foram os mais abundantes, para todas as amostras. Enquanto isto, os picos em -91 e -109 ppm foram atribuídos a sinais do tipo Q² e Q⁴, respectivamente. Para este tipo de material híbrido orgânico-inorgânico, se esperaria sinais do tipo Tⁿ, entre -50 e -80 ppm, referentes ao silício ligado diretamente ao carbono de grupos orgânicos, mas estes sinais não foram observados. Assim como nos espectros de FTIR, a fração muito baixa de BTB para TEOS (10^{-5}) torna difícil a detecção destes sinais por estas técnicas. Estes resultados indicam que as propriedades dos materiais fotoativos preparados foram comparáveis às da sílica pura.

A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de nitrogênio para avaliar a estabilidade térmica dos materiais **HM-38(a-e)** (Figura 46d). Todas as amostras exibiram uma perda de peso inicial em $\sim 100^\circ\text{C}$, possivelmente ocasionada pela perda de moléculas de água fisicamente absorvidas (**HM-38a**: 25%, sílica pura: $\sim 15\%$ de perda de peso). Uma segunda perda de peso com uma temperatura de decomposição de $\sim 300^\circ\text{C}$

está presente em todas as amostras estudadas e também pode ser atribuída a moléculas de água absorvidas.^{145,146} É provável que a degradação dos compostos **38a-e** ocorra na faixa de temperatura empregada para as análises, mas a visualização do evento é difícil considerando, novamente, a quantidade pequena de BTD presente nos materiais. Ao final, 70% de resíduo de massa foi encontrado, já esperado para materiais a base de silício.¹⁴⁷

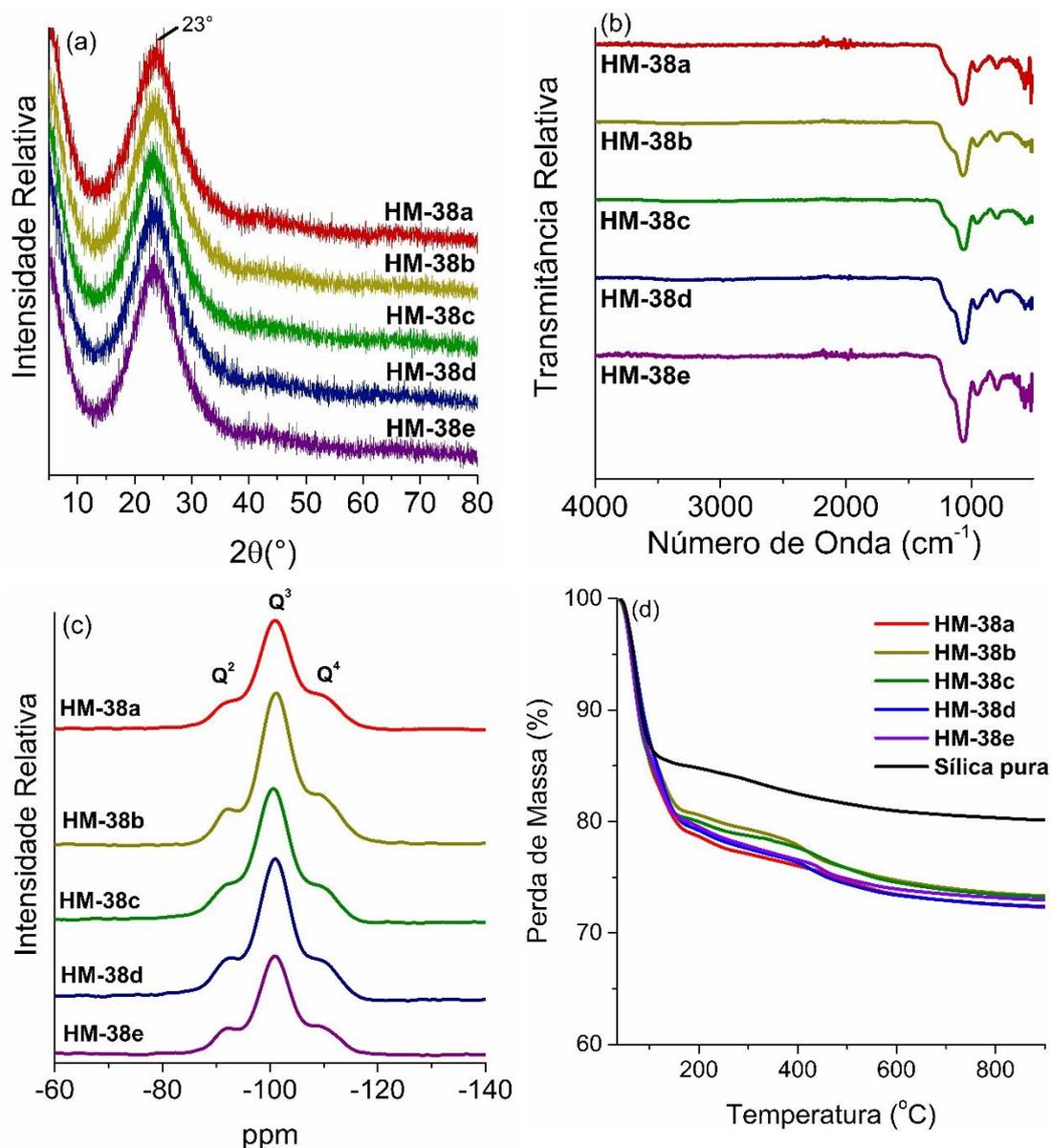


Figura 46. Caracterização dos materiais híbridos **HM-38(a-e)**, onde (a) XRD, (b) espectro de FTIR, (c) espectro de RMN de ²⁹Si CP/MAS e (d) termogramas de TGA.

A caracterização fotofísica dos materiais **HM-38(a-e)** está apresentada na Figura 47 e os dados relevantes estão sumarizados na Tabela 18. Assim como nos espectros de

absorção obtidos para os materiais **HM-38a**, para os demais compostos é possível observar uma absorção larga do infravermelho próximo até a região ultravioleta. Um pico de absorção com seu máximo entre 375-400 nm também está presente, o valor varia de acordo com o material, já que cada um possui uma BTB diferente na sua estrutura.

Nos espectros de emissão de fluorescência, bandas entre 400-600 nm podem ser observadas, com máximos de emissão em aproximadamente 490 nm. Os máximos dos materiais com as cadeias alquílicas mais curtas (**HM-38a** e **HM-38e**) se encontram em maiores energias, 476 e 479 nm, respectivamente. Por outro lado, os compostos com cadeias mais longas possuem seu máximo em uma região de maior energia (**HM-38b**:491 nm, **HM-38c**:498 nm, **HM-38d**:497 nm), o que já havia sido observado nos espectros de emissão de fluorescência no estado sólido. Pode-se concluir que a natureza do fluoróforo, assim como o tamanho da cadeia alquílica da BTB possuem influência nos dados fotofísicos no estado sólido.

Os valores de FWHM (largura a meia altura) são referentes a largura da banda de emissão. Para os materiais sintetizados, o valor médio encontrado foi relativamente alto (~81 nm), ainda maior do que dos precursores **38a-e** em solução (~ 67 nm), o que denota um efeito de alargamento das bandas no material. A presença de silício amorfo na amostra pode ser a causa deste efeito, como já observado na literatura.^{148,149}

O deslocamento de Stokes encontrado para os materiais (4633-5790 cm^{-1}) também é maior do que dos precursores em solução. O rendimento quântico no estado sólido foi calculado para os materiais **HM938(a-e)** utilizando salicilato de sódio como padrão, os valores encontrados foram na faixa de 0,26 a 0,47, e estão de acordo com a pequena quantidade de fluoróforo inserido nos materiais e com os valores calculados para os precursores em solução.

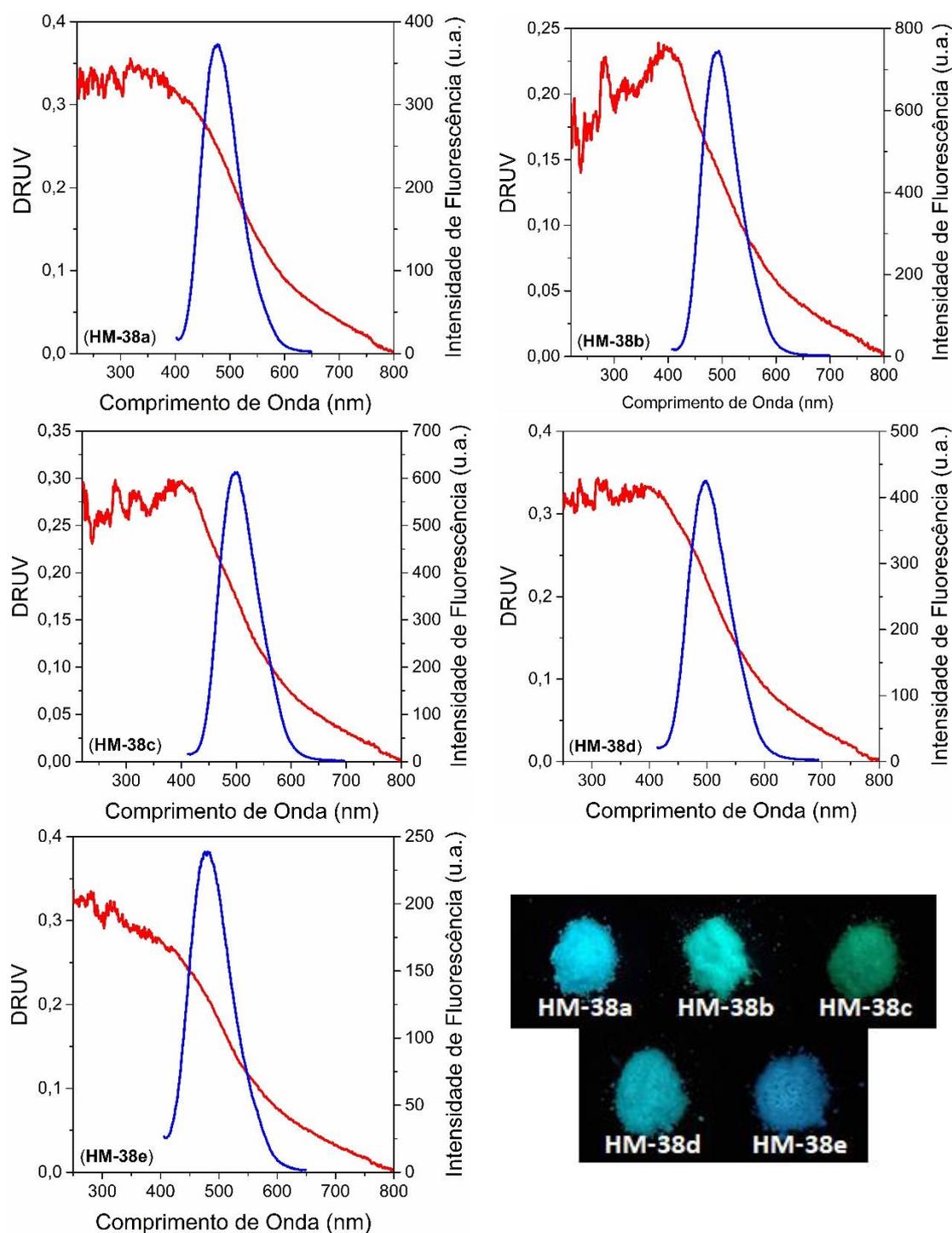


Figura 47. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos **HM-38(a-e)** ($\lambda_{exc}=385$ nm).

Tabela 18. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos **HM-38(a-e)**, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm), E_g é o *bandgap* (eV), e Φ_{FL} é o rendimento quântico de fluorescência.

Material	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (cm^{-1})	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a	Φ_{FL}
HM-38a	380	476	77	5307	584	2,12	0,26
HM-38b	400	491	80	4633	570	2,17	0,47
HM-38c	400	498	83	4920	571	2,17	0,43
HM-38d	400	497	83	4879	599	2,07	0,26
HM-38e	375	479	84	5790	583	2,12	0,25

^a $E_g=1239/\lambda_{\text{onset}}$ (do espectro de absorção).

O comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}) é um dado obtido a partir do espectro de absorção, sendo utilizado na determinação de propriedades físicas de compostos ou materiais.¹⁵⁰ Esse valor pode ser determinado traçando-se duas linhas no ponto de inflexão do espectro de absorção, sendo o comprimento de onda do limiar de absorção onde estas duas linhas se encontram (Figura 48).¹⁵¹ Um dado interessante obtido a partir do λ_{onset} é o *gap* óptico de energia, que se refere a energia da menor transição eletrônica acessível via absorção de um único fóton. O *gap* óptico é obtido através da Equação 7, o produto de h (constante de Planck) e c (velocidade da luz) é aproximado em 1239 nm.¹⁵² Para materiais **HM-38(a-e)**, os valores encontrados foram na faixa de 2,07-2,17 eV, semelhante aos dados encontrados para polímeros de BTB.^{153,154}

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}} \quad (7)$$

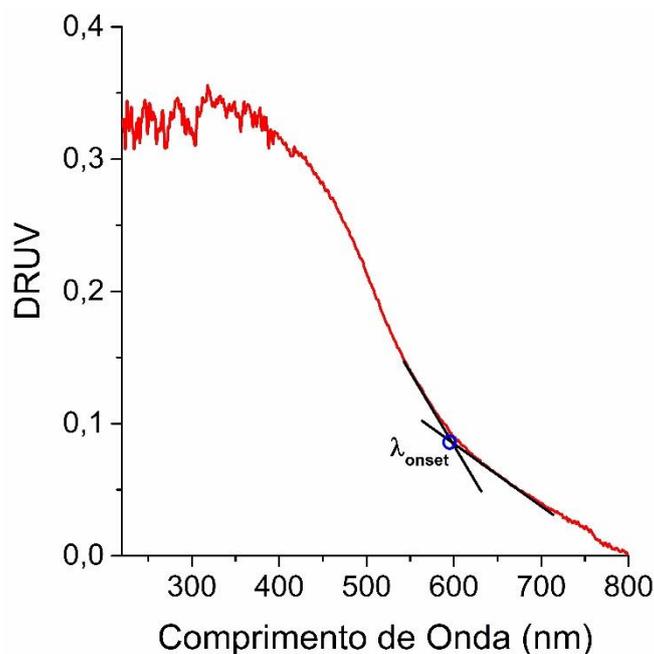


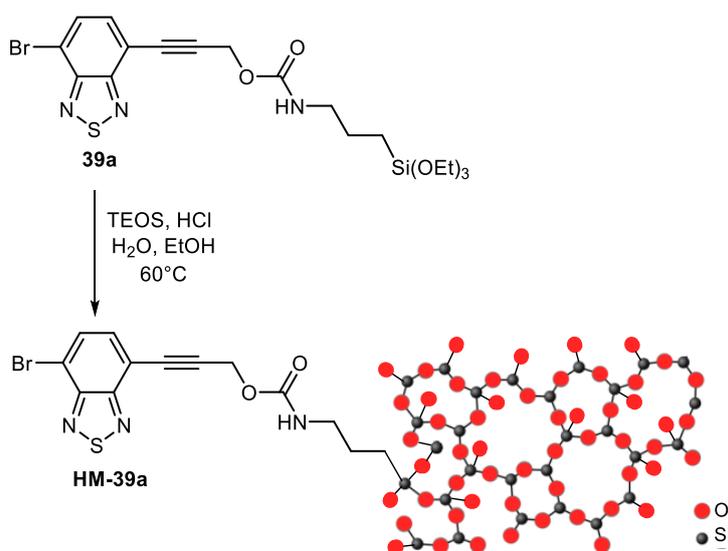
Figura 48. Obtenção do comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}) no espectro de absorção do material **HM-38a**.

Conforme já discutido, todos os materiais foram preparados em duplicatas, possibilitando o cálculo da razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas (I_a/I_b). Os valores variaram de 1,07 (**HM-38b**) a 2,73 (**HM-38e**). O valor relativamente mais alto encontrado para o material **HM-38e** motivou a realização de mais um teste: envelhecimento por 28 dias, como já havia sido feito anteriormente para o material **HM-38a** durante a otimização. Após os 28 dias, as duplicatas apresentaram uma relação I_a/I_b de 1,07, mais um indício de que maiores tempos levam a melhores reprodutibilidades (Tabela 19).

Após a obtenção e caracterização dos materiais híbridos obtidos a partir dos precursores bis-sililados, a etapa seguinte foi a obtenção de materiais a partir das três classes de compostos mono-sililados sintetizados. Para confirmar se o método utilizado para os compostos bis-sililados também seria eficiente para os precursores mono, um pequeno estudo sobre os tempos de envelhecimento foi realizado para o composto **39a**. Os tempos escolhidos foram de 7, 10 e 14 dias, e todos os experimentos foram realizados em duplicata com as mesmas condições reacionais empregadas anteriormente (Esquema 35).

Tabela 19. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas para os materiais **HM-38(a-e)**.

Material	Dias	I_a/I_b
HM-38a		1,77
HM-38b		1,07
HM-38c	10	1,42
HM-38d		1,24
HM-38e		2,73
HM-38a	28	1,14
HM-38e		1,07



Esquema 35. Síntese dos materiais híbridos **HM-39a** a partir do composto mono-sililado **39a**.

Neste estudo, as análises fotofísicas também foram empregadas para avaliar os resultados obtidos, onde novamente todas as medidas foram realizadas com 40 mg de material. As amostras apresentaram máximos de absorção em aproximadamente 356 nm com a presença de um pequeno “ombro” em 483 nm (Figura 49a), conforme já observado no espectro de absorção no estado sólido para o precursor puro **39a**. As menores absorções foram obtidas em 14 dias e as maiores em 7 dias de envelhecimento. No espectro de emissão apresentado na Figura 49b é possível observar as bandas de emissão

entre 400-600 nm, sem variação na localização dos máximos com o tempo reacional, como já foi observado anteriormente para os materiais obtidos em diferentes tempos de gelificação com o precursor **38a**.

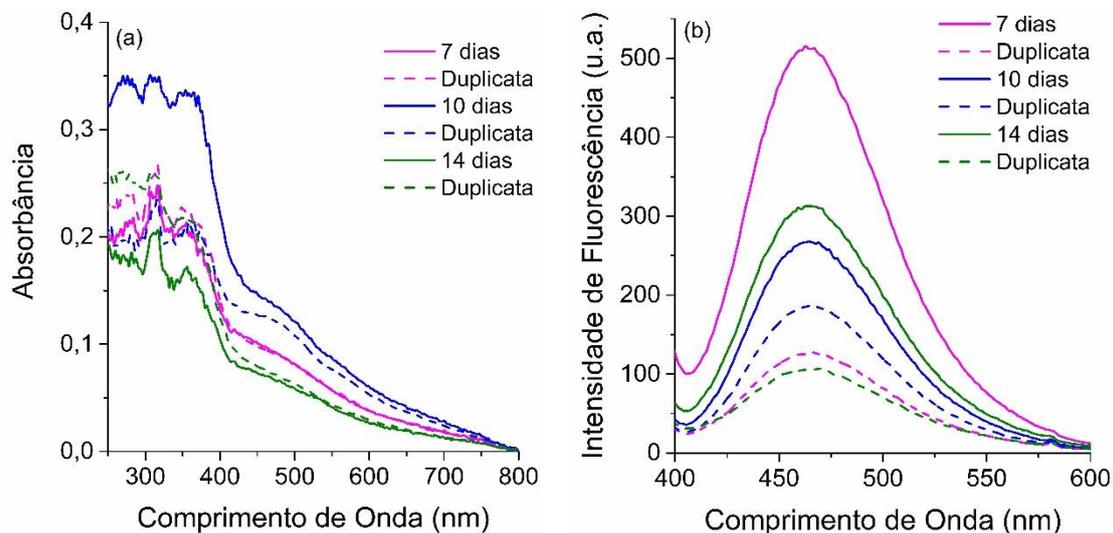


Figura 49. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência (slits 1,5 nm/3,0 nm Exc./Em., $\lambda_{exc}=385$ nm) no estado sólido dos materiais **HM-39a** obtidos em diferentes tempos de envelhecimento.

Através do cálculo da razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas (I_a/I_b) foi possível observar uma grande discrepância entre as duplicatas no tempo de sete dias, com um valor de I_a/I_b elevado (4,04). Dentre os três tempos testados, em 10 dias de envelhecimento se obteve a razão I_a/I_b mais próxima de 1, o que fez com que este tempo fosse escolhido para a obtenção dos demais materiais híbridos (Tabela 20). Apesar de não possuírem as maiores intensidades de fluorescência, as amostras obtidas em 10 dias são as mais parecidas entre si, e ainda sim são suficientemente fluorescentes, considerando a pequena quantidade de compostos **39a** adicionado. Vale ressaltar que este é o mesmo tempo de envelhecimento empregado para os materiais **HM-38(a-e)**.

Tabela 20. Correlação entre o tempo de envelhecimento e a razão das intensidades de fluorescência entre as duplicatas para os materiais **HM-39a**.

Dias	I_a/I_b
7	4,04
10	1,43
14	2,97

Baseado nos resultados obtidos no estudo do tempo de gelificação e envelhecimento do gel, o tempo de 10 dias foi o escolhido, já que o mesmo apresentou a maior similaridade entre as duplicatas. A proporção molar entre os compostos de BTD/TEOS foi fixada em 10^{-5} , com catálise ácida em um sistema de etanol/água, conforme sumarizado na Tabela 21. Como mencionado anteriormente, a concentração de composto orgânico fluorescente no material híbrido é muito baixa, o que torna difícil sua visualização por análises comumente utilizadas em materiais deste tipo, como XRD, FTIR, RMN de ^{29}Si CP/MAS e TGA. Se valendo da fluorescência das BTDs, mais uma vez as amostras foram analisadas por absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência no estado sólido.

Tabela 21. Condições reacionais otimizadas para a obtenção dos híbridos **HM-39(a-b, d-f)**.

Precursor	Composto (mmol)	Proporção molar BTD/TEOS	Material Híbrido
39a	$2,13 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-5}$	HM-39a
39b	$2,07 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-5}$	HM-39b
39d	$1,97 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-5}$	HM-39d
39e	$1,87 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-5}$	HM-39e
39f	$2,13 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-5}$	HM-39f

^aCondições reacionais: TEOS (11 mmol), EtOH (1 mL), HCl (73 μL), H₂O (0,8 mL) por 10 dias.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência dos materiais **HM-39(a-b, d-f)**, obtidos a partir dos compostos monos-sililados, estão apresentados na Figura 50 e os dados relevantes estão sumarizados na Tabela 22. Todas as amostras possuem bandas de absorção (linha vermelha) com máximos na região do ultravioleta (357-374 nm), assim como um “ombro” em ~ 480 nm, semelhante ao comportamento observado para os precursores puros no estado sólido. Nos espectros de emissão de fluorescência (linha

azul), as bandas estão localizadas entre 400 a 650 nm, com máximos na região do azul. Quando comparados com os espectros de emissão dos compostos puros em solução, os espectros dos materiais apresentaram um desvio para o vermelho, e conseqüentemente maiores deslocamentos de Stokes (5416-6565 cm^{-1}), enquanto que os valores de FWHM demonstram um alargamento das bandas após a formação do material (~66 nm para os precursores em solução, e ~80 nm para os híbridos). A partir dos valores de comprimento de onda do limiar de absorção (λ_{onset}), o *gap* óptico de energia foi calculado (2,86-3,01 eV), os valores obtidos são maiores do que os encontrados para os materiais **HM-38(a-e)**.

Tabela 22. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos **HM-39(a-b, d-f)**, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e E_g é o bandgap (eV).

Material	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (cm^{-1})	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a
HM-39a	357	463	78	6412	433	2,86
HM-39b	374	469	77	5416	428	2,89
HM-39d	367	474	78	6150	431	2,87
HM-39e	358	468	84	6565	412	3,01
HM-39f	365	471	83	6165	431	2,87

^a $E_g=1239/\lambda_{\text{onset}}$ (do espectro de absorção).

A fim de comparar as duplicatas dos materiais obtidos, os valores de I_a/I_b também foram calculados (**HM-39a**: 1,43; **HM-39b**: 1,71; **HM-39d**: 1,05; **HM-39e**: 1,71 e **HM-39f**: 1,11), com um valor médio de 1.40. Os valores obtidos foram próximos de 1, e estão de acordo com o observado durante o estudo do tempo de gelificação e envelhecimento. A largura total na metade do máximo de emissão também foi calculada, e valores próximos de 80 nm foram encontrados para os cinco materiais, sendo maiores do que os valores observados para os compostos puros em solução (aproximadamente 66 nm).

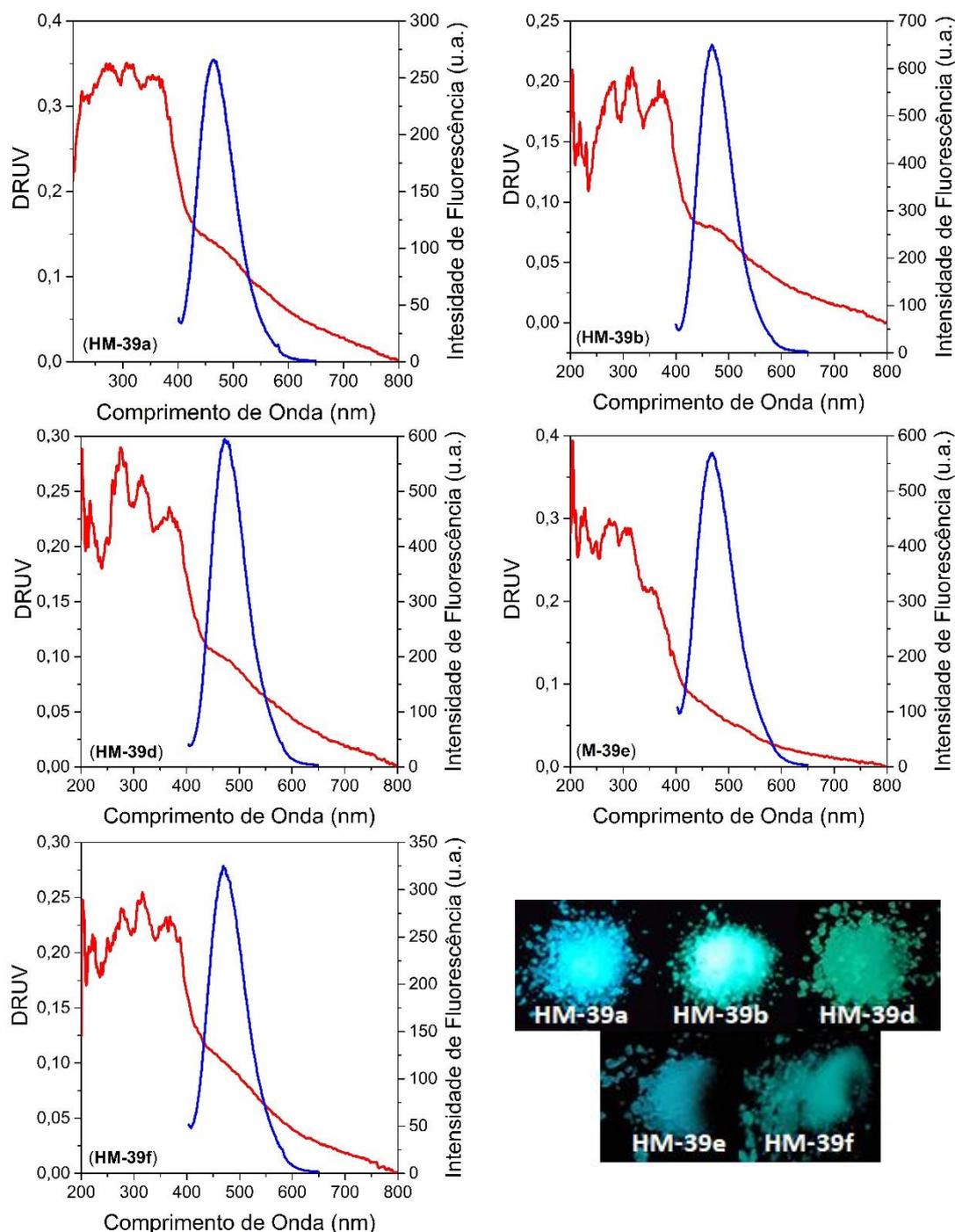
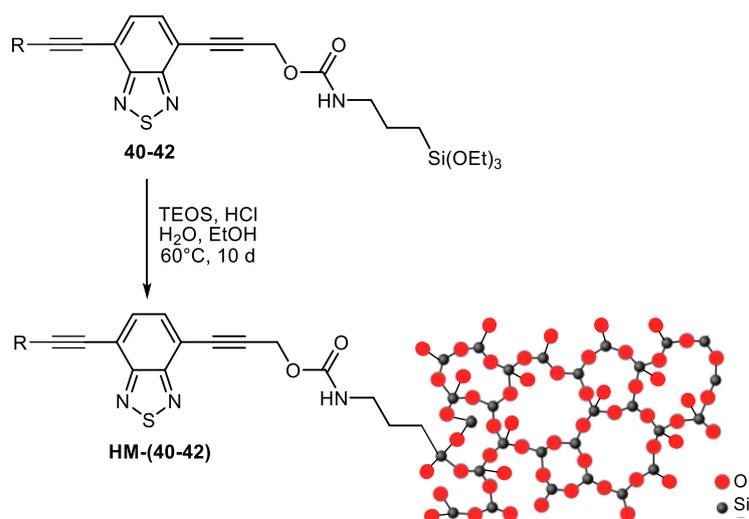


Figura 50. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos **HM-39(a-b, d-f)** ($\lambda_{exc}=385$ nm).

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência no estado sólido também foram obtidos para os materiais híbridos **HM-(40-42)** (Esquema 36), e estão apresentados na Figura 51, assim como os dados relevantes estão sumarizados na Tabela 23. Para estes materiais, a mesma absorção “larga” foi observada (linha vermelha), com máximos na região do ultravioleta (**HM-40**: 372 nm e **HM-42**: 361 nm) e do visível (**HM-41**: 420

nm). O “ombro” não foi observado para estes híbridos, assim como também não foi observado para os compostos **40-42** puros no estado sólido. No espectro de emissão de fluorescência (linha azul) é possível observar bandas entre 400-650 nm, com máximos entre as regiões azul-ciano-verde. No geral, os materiais apresentaram um desvio para o vermelho na emissão quando comparados a seus precursores puros em solução e no estado sólido, e conseqüentemente, maiores deslocamentos de Stokes foram obtidos nos materiais híbridos (4201-6910 cm^{-1}).



Esquema 36. Síntese dos materiais híbridos **HM-(40-42)** a partir dos compostos mono-sililados **40-42**.

Tabela 23. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos **HM-(40-42)**, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ é o bandgap (eV).

Material	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (cm^{-1})	λ_{onset} (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) ^a
HM-40	372	490	88	6473	576	2,15
HM-41	420	510	94	4201	586	2,11
HM-42	361	481	79	6910	534	2,32

^a $E_{\text{g}}=1239/\lambda_{\text{onset}}$ (do espectro de absorção).

Os valores de *gap* óptico de energia obtidos (2,11-2,32 eV) foram inferiores aos encontrados para os materiais **HM-39(a-b, d-f)**, mas superiores aos encontrados para os materiais **HM-38(a-e)**. A relação I_a/I_b entre as duplicatas também foi obtida (**HM-40**: 1,61; **HM-41**: 1,05 e **HM-42**: 1,13), com um valor médio ainda mais próximo da unidade, aproximadamente 1,26. A largura total na metade do máximo de emissão também foi mais alta nos materiais híbridos do que em seus precursores puros (~87 nm nos materiais e ~69 nm em solução).

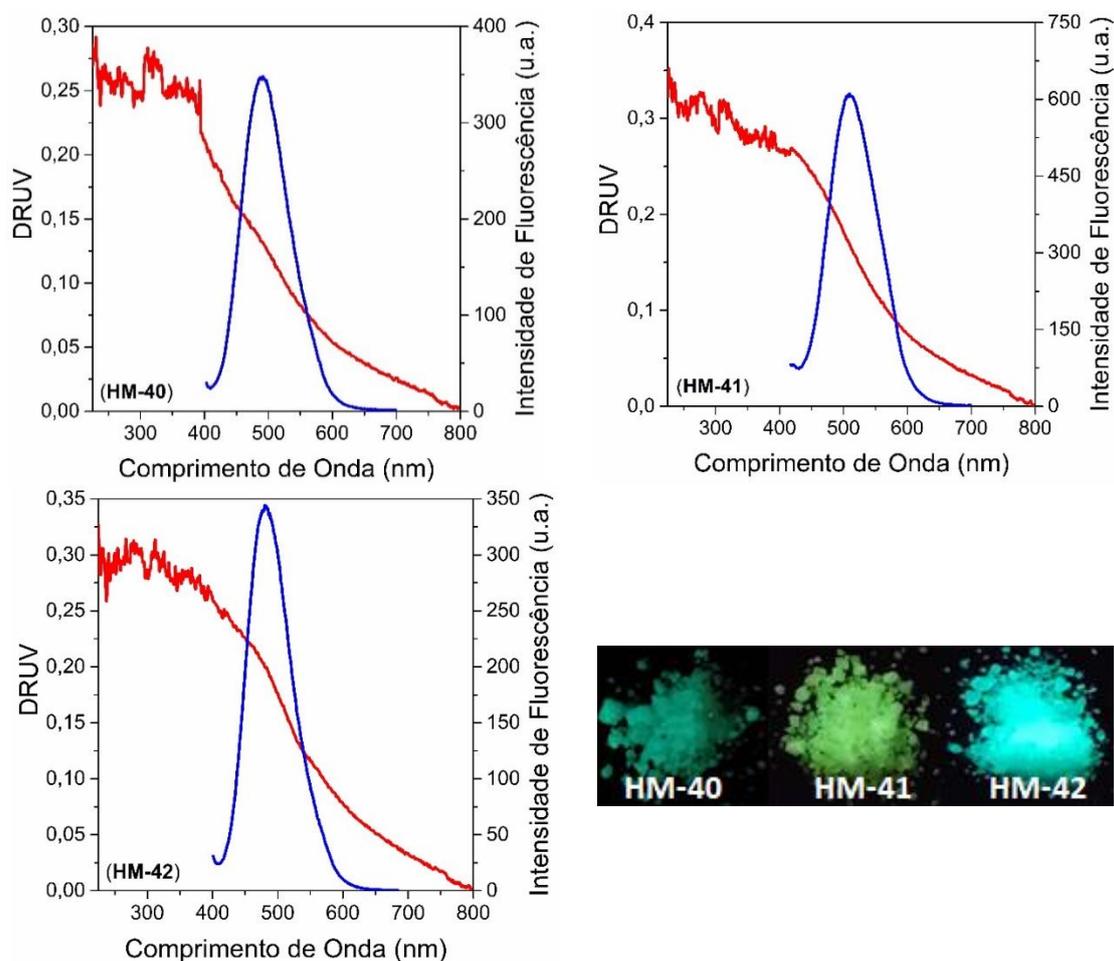
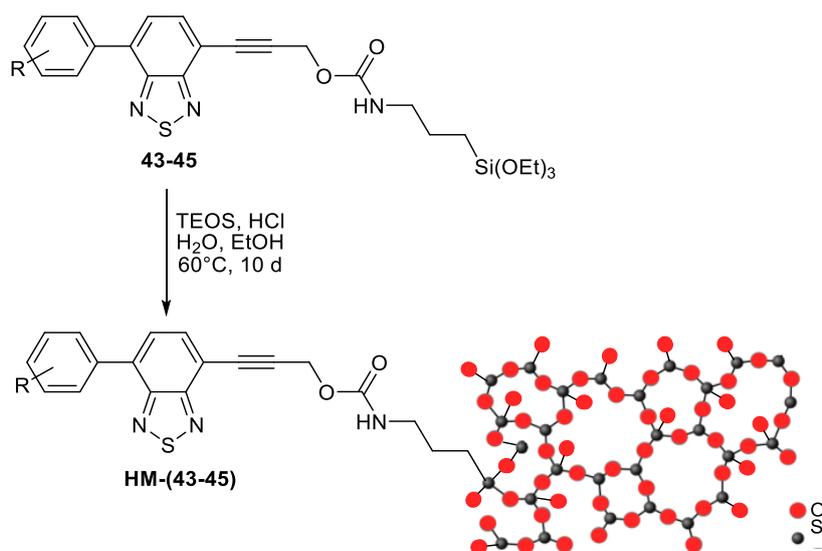


Figura 51. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos **HM-(40-42)** ($\lambda_{exc}=385$ nm).

A última classe de materiais híbridos **HM-(43-45)** (Esquema 37), obtida a partir dos precursores mono-sililados **43-45**, tem seus espectros de absorção e emissão apresentados na Figura 52, e os dados relevantes estão sumarizados na Tabela 24. No espectro de absorção é possível observar um padrão similar ao encontrado para os demais materiais (linha vermelha), banda alargada de absorção com máximos na região do violeta

(387-418 nm). No espectro de emissão de fluorescência (linha azul), as bandas estão localizadas entre 450-700 nm, com máximos entre 518-532 nm, com desvio para o vermelho quando comparados com os demais materiais sintetizados e em comparação aos precursores **43-45** puros em solução e no estado sólido. O deslocamento de Stokes está em uma faixa semelhante a encontrada anteriormente para os outros híbridos (5126-6418 cm^{-1}), enquanto que os valores de FWHM são os maiores entre todos os matérias (~ 107 nm), sendo também maiores do que seus precursores em solução (~ 77 nm).



Esquema 37. Síntese dos materiais híbridos **HM-(40-42)** a partir dos compostos mono-sililados **40-42**.

Tabela 24. Dados fotofísicos no estado sólido para os materiais híbridos **HM-(43-45)**, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e emissão (nm), respectivamente, FWHM é a largura total na metade do máximo de emissão, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), λ_{onset} é o comprimento de onda do limiar de absorção (nm) e E_g é o bandgap (eV).

Material	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	FWHM (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (cm^{-1})	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a
HM-43	418	532	122	5126	553	2,24
HM-44	391	522	104	6418	561	2,21
HM-45	387	518	95	6354	565	2,19

^a $E_g = 1239/\lambda_{\text{onset}}$ (do espectro de absorção).

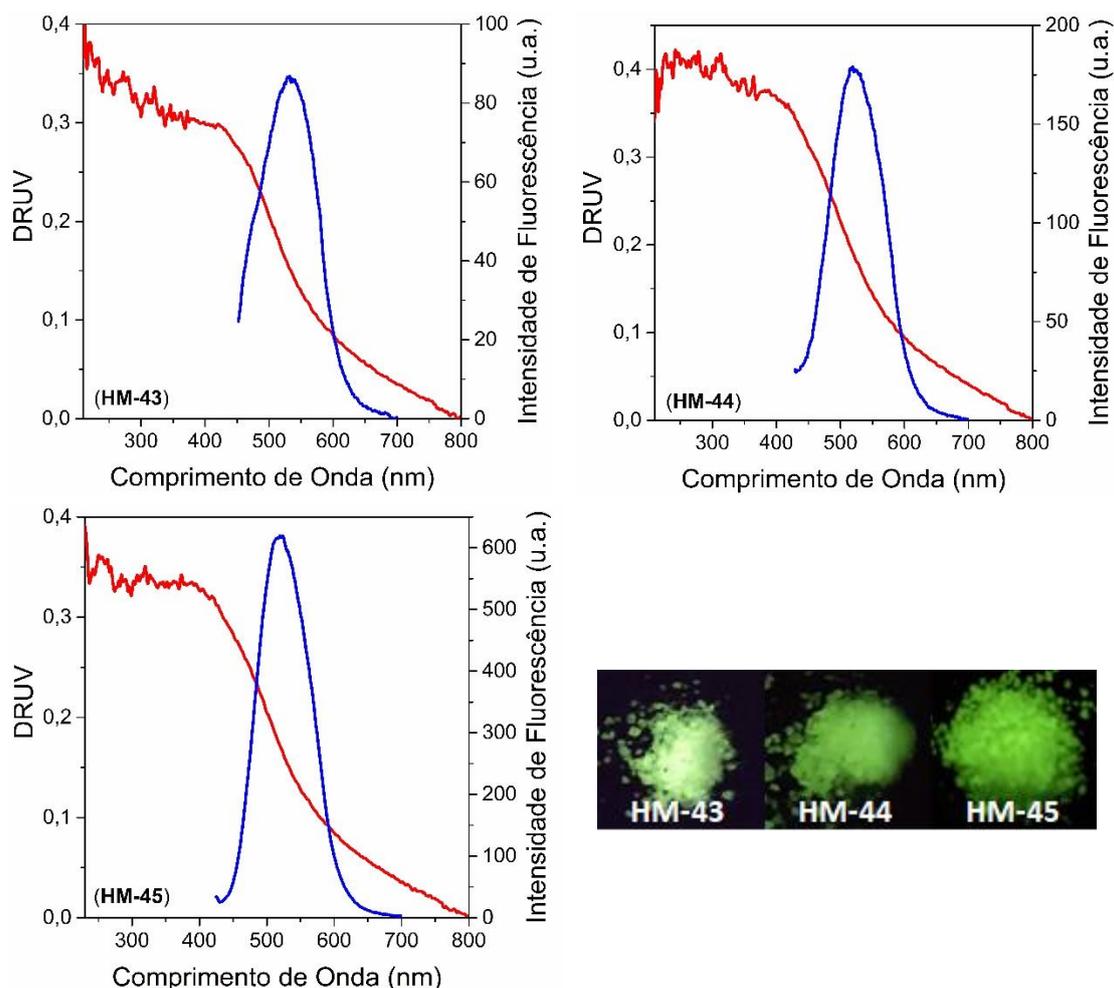


Figura 52. Espectros de absorção de UV-Vis (vermelho) e de emissão de fluorescência (azul) no estado sólido para os materiais híbridos **HM-(43-45)** ($\lambda_{exc}=385$ nm).

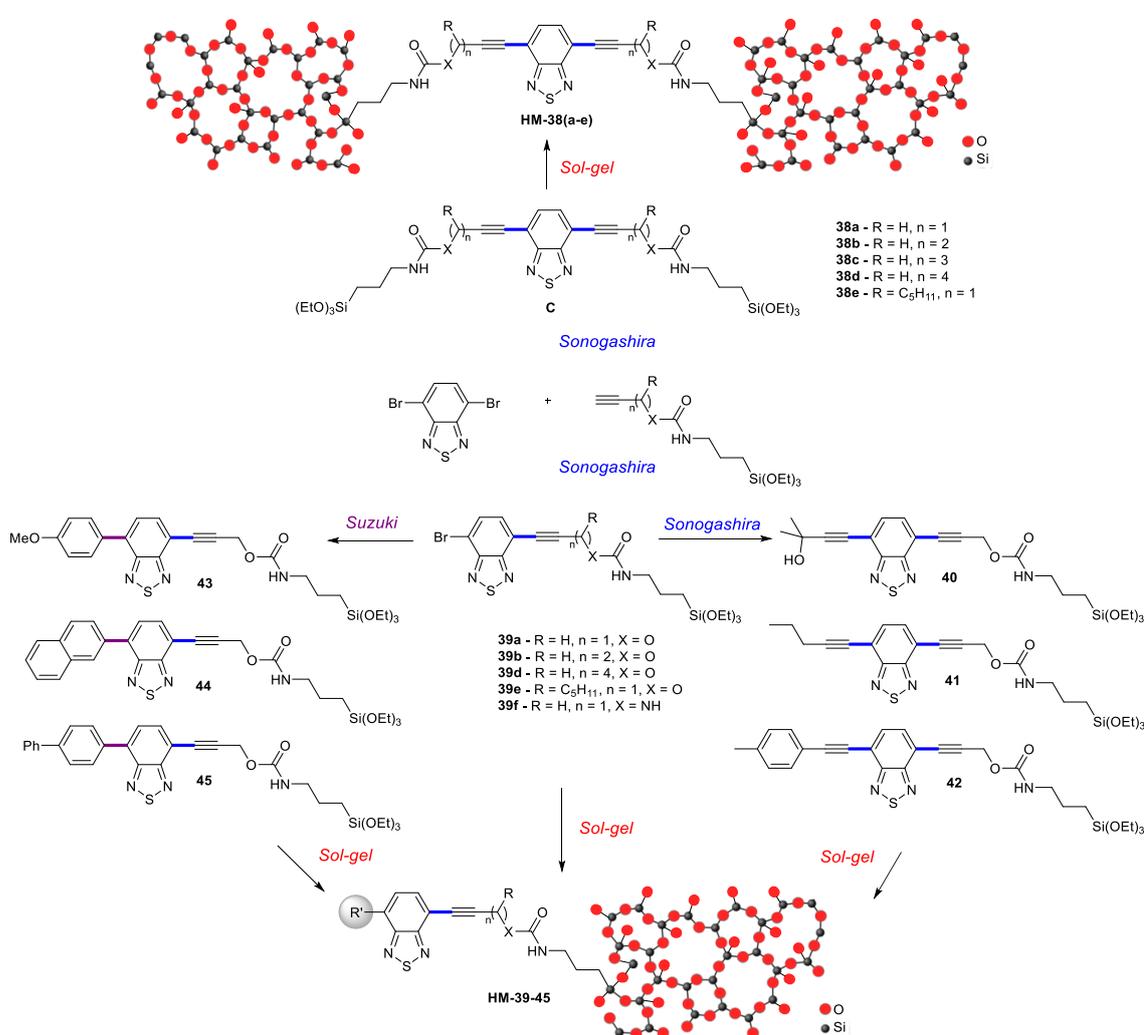
Os materiais **HM-(43-45)** apresentaram a melhor razão I_a/I_b até então (**HM-43**: 1,02; **HM-44**: 1,01 e **HM-45**: 1,25), com um valor médio de 1,09, o mais próximo da unidade, demonstrando a maior similaridade entre as duplicatas. Os valores de *gap* óptico de energia calculados foram mais próximos dos valores obtidos para os materiais **HM-38(a-e)**, de 2,19 a 2,24 eV.

Utilizando a metodologia sol-gel, 16 novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes foram obtidos contendo o núcleo benzotiadiazola. Os materiais foram preparados com quantidades muito pequenas de fluoróforo, o que tornou difícil a visualização dos precursores de BTB por diversas técnicas, mas mesmo assim, apresentaram intensa emissão de fluorescência, o que permitiu sua caracterização fotofísica. No geral, os materiais híbridos demonstraram largas bandas de absorção, nas regiões do UV ao infravermelho próximo. Nos espectros de emissão de fluorescência, intensas bandas na região do azul-ciano-verde foram observadas, deslocadas para o

vermelho em relação aos seus precursores puros. Os híbridos também apresentaram maiores valores de largura total na metade do máximo de emissão do que seus precursores. O gap óptico de energia calculado variou de 2,07 a 3,01 eV, em uma faixa semelhante a demais polímeros contendo o mesmo núcleo.

7. CONCLUSÕES

Através do duplo acoplamento de Sonogashira com alcinos sililados foi possível obter 5 precursores simétricos bis-sililados, compostos **38(a-e)**. Alterando a estequiometria dos reagentes neste acoplamento de Sonogashira foi possível também a síntese de 5 precursores não simétricos mono-sililados, compostos **39a-b** e **39d-f**. O emprego de novos acoplamentos de Sonogashira e Suzuki sobre a ligação C-Br remanescente em **39a** permitiu a síntese de 6 precursores mono-sililados, **40-45**. Os 16 novos compostos sintetizados foram estudados fotofisicamente e empregados na síntese de novos materiais híbridos fluorescentes.



Os materiais híbridos obtidos a partir dos compostos de BTB possuem quantidades muito pequenas de precursor sililado, diferindo de outros materiais

encontrados na literatura. Devido a baixa quantidade de composto orgânico, os estudos fotofísicos foram o método mais eficiente de caracterização, sendo possível observar a influência da concentração de BTD e do tempo de gelificação no material final. Ainda, a natureza do processo sol-gel torna difícil sua reprodutibilidade, assunto pouco discutido nas publicações da área. A fim de melhor entender a importância do tempo nos processos envolvidos na síntese dos materiais, os experimentos foram realizados em duplicata e a intensidade de fluorescência foi utilizada para fins de comparação.

Além da formação materiais híbridos com intensa fluorescência partindo de pequenas quantidades de precursor, a obtenção de compostos mono-sililados contendo bromo permite a síntese de uma gama de compostos sililados a partir de uma segunda reação de acoplamento. Sendo assim, diversos compostos fluorescentes contendo o núcleo BTD e átomos de silício podem ser obtidos, e a partir dos mesmos, materiais híbridos orgânico-inorgânicos com diversas aplicações possíveis.

Baseados nos resultados resultados obtidos nesta tese, dois artigos foram publicados, o primeiro com enfoque nos precursores bis-sililados, e o segundo com enfoque nos precursores mono-sililados. Um artigo de revisão sobre materiais híbridos obtidos a partir de precursores sililados também foi publicado.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Materiais e métodos

6.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes que foram utilizados na execução deste trabalho foram obtidos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio, salvo algumas exceções que puderam ser purificados de acordo com métodos clássicos. THF e tolueno secos utilizados foram obtidos por um sistema de purificação de solventes da MBraun (MB-SPS-800) de acordo com o método de Timmers.¹⁵⁵ Dimetilformamida (DMF) foi destilada sob hidreto de cálcio (CaH_2) e armazenada sob peneira molecular. Trietilamina foi destilada e armazenada sob KOH. Todos os solventes/reagentes foram destilados e armazenados sob atmosfera de argônio. As reações que necessitaram de atmosfera inerte foram realizadas através de purgas com alto vácuo seguidas de argônio. O acompanhamento das reações foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando-se cromatofolhas de alumínio recobertas com sílica gel, com métodos de revelação em solução alcoólica ácida de vanilina, iodo, ácido fosfomolibdico 7%, ou luz ultravioleta (UV). Os produtos reacionais foram purificados via cromatografia *flash* em coluna com sílica 60 (230-400 *mesh*) e como eluente uma mistura de solventes apropriada, de acordo com o método de Still.¹⁵⁶ O $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ e o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ foram sintetizados de acordo com procedimento descrito na literatura.¹⁵⁷

6.1.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C foram obtidos de espectrômetros Varian VNMRS (Instituto de Química – UFRGS) operando em frequências de 400 MHz e 100 MHz ou 500 MHz e 125 MHz, respectivamente, em tubos de 5 mm de diâmetro interno e utilizando clorofórmio (CDCl_3) como solvente. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e são referenciados a partir de tetrametilsilano (TMS) como padrão interno para o RMN de ^1H ($\delta = 0,00$ ppm) ou o sinal do clorofórmio residual (CHCl_3) ($\delta = 7,27$ ppm) e o sinal central do tripleto do clorofórmio deuterado (CDCl_3) para o RMN de ^{13}C ($\delta = 77,0$ ppm). Os

sinais foram descritos em ordem decrescente, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = simpleto, sl = simpleto largo, d = duplete, t = tripleto, q = quarteto, qui = quinteto, sex = sextuplete, m = multiplete), o número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa e a constante de acoplamento (J) foi dada em Hertz (Hz).

6.1.3 Estudos fotofísicos

As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu modelo UV-2450, para as análises no estado sólido foi utilizada uma esfera de integração ISR 2200. As medidas de fluorescência foram realizada em um espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-5301PC. As análises foram feitas em solução, com concentrações na ordem de 10^{-5} - 10^{-6} M, e o comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como comprimento de onda de excitação para as medidas de emissão de fluorescência. Para o cálculo do rendimento quântico foram feitas medidas em soluções diluídas, com absorbâncias menores do que 0,1. Utilizou-se sulfato de quinina (RQ=0,546) em ácido sulfúrico (solução 1 N)¹⁵⁸ e cumarina 153 (RQ=0,53) em etanol¹⁵⁹ como padrões para rendimento quântico dos precursores em solução, e salicilato de sódio (RQ=0,42)¹⁶⁰ para os materiais híbridos. As análises de fluorescência resolvida no tempo foram obtidas em uma janela de 25 nm usando 800 canais em um espectrômetro EasyLife V (OBB) utilizando Ludox[®] como IRF. Uma lâmpada de LED operando a 380 e 405 nm foram utilizadas como comprimento de onda de excitação.

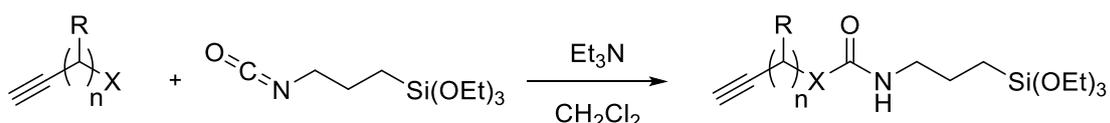
6.1.4 Espectrometria de massas de alta resolução

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos a partir de um aparelho Waters Synapt HDMS Micro - QTOF operando em modo ESI⁺ (*Electron Spray Ionization*). As amostras foram diluídas em acetonitrila fornecendo uma solução de 50 μ M, sendo injetadas diretamente a um fluxo de 10-20 μ L \cdot min⁻¹. O instrumento foi calibrado externamente com os oligômeros do ácido fosfórico (H₃PO₄ 0,05% v/v em H₂O/MeCN 50:50).

6.1.5 Espectrometria de absorção na região do Infravermelho

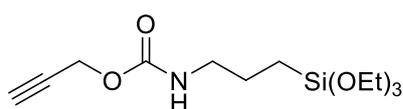
Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Alpha P da Bruker em modo ATR utilizando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

6.2 Procedimento geral para a síntese de alcinos sililados **37a-g**¹⁶¹



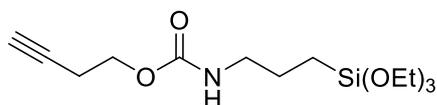
Em um balão sob atmosfera inerte, adicionou-se o alcino (5,35 mmol), trietilamina seca (4,95 mmol, 0,688 mL) e diclorometano seco (2,5 mL). O sistema foi resfriado a 0 °C para a adição de uma solução de 3-(trietóxisilil)propilisocianato (4,08 mmol, 1,19 mL) em 1,5 mL de diclorometano seco, gota-a-gota durante 15 minutos. Após a adição, a reação foi agitada por 20 h. Para alguns alcinos foi necessário o aquecimento da reação a 70 °C. O produto foi obtido após a remoção dos voláteis em rotaevaporador e então purificado por cromatografia *flash* com diclorometano e acetato de etila como eluentes.

Prop-2-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato (**37a**)¹⁶¹



Óleo incolor. Rendimento: 1,11 g, 90%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 5,07 – 5,09 (m, 1H); 4,68 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H); 3,82 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H); 3,20 (q, *J* = 6,4 Hz, 2H); 2,46 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H); 1,63 (qui, *J* = 6,4 Hz, 2H); 1,24 (t, *J* = 7 Hz, 9H); 0,67-0,60 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,4; 78,3; 74,3; 58,3; 52,1; 43,4; 23,0; 18,1; 7,4.

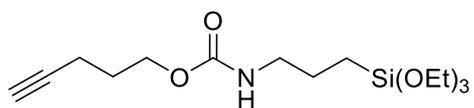
But-3-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato (**37b**)¹⁶²



Reação realizada a 70 °C. Óleo incolor. Rendimento: 1,15 g, 89%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 4,98 – 5,0 (m, 1H); 4,15 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H); 3,81 (q, *J* = 7,2 Hz, 6H); 3,17 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H); 2,50 (td, *J* = 6,4; 2,4 Hz, 2H); 1,99 (t, *J* = 2,4

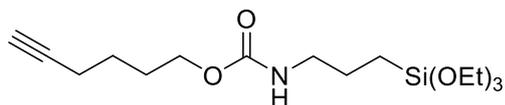
Hz, 1H); 1,66 – 1,58 (m, 2H); 1,22 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); 0,64 – 0,60 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 156,3; 80,7; 69,9; 62,6; 58,6; 43,6; 23,4; 19,6; 18,5; 7,8.

Pent-4-in-1-il (3-(trietoxisilil)propil)carbamato (**37c**)¹⁶³



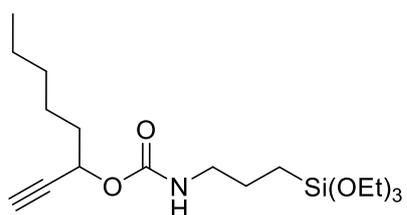
Óleo incolor. Rendimento: 0,99 g, 90%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 4,96 (s, 1H); 4,15 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,17 (q, $J = 6,1$ Hz, 2H); 2,28 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H); 1,96 (t, $J = 2,8$ Hz, 1H); 1,89 – 1,80 (m, 2H); 1,62 (qui, $J = 7,6$ Hz, 2H); 1,23 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 0,66 – 0,60 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 156,5; 83,2; 68,8; 63,1; 58,4; 43,3; 28,0; 23,2; 18,2; 15,1; 7,6.

Hex-5-in-1-il (3-(trietoxisilil)propil)carbamato (**37d**)



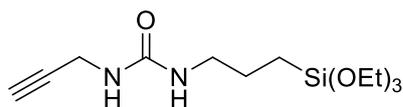
Reação realizada a 70 °C. Óleo incolor. Rendimento: 0,7 g, 50%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 4,94 – 4,96 (m, 1H); 4,07 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,17 (q, $J = 6,8$ Hz, 2H); 2,23 (td, $J = 7,2$; 2,6 Hz, 2H); 1,96 (t, $J = 2,6$ Hz, 1H); 1,73 (qui, $J = 6,8$ Hz, 2H); 1,66 – 1,56 (m, 4H); 1,23 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); 0,65 – 0,61 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 156,6; 83,9; 68,5; 64,0; 58,4; 43,3; 28,1; 24,9; 23,2; 18,2; 18,0; 7,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3301, 2973, 2922, 2885, 1703, 1525, 1248, 1077, 767. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{Si}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 368,1864; encontrado 368,1867.

Oct-1-in-3-il (3-(trietoxisilil)propil)carbamato (**37e**)



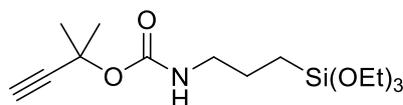
Óleo amarelado. Rendimento: 1,40 g, 92%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 5,29 (td, $J = 6,8$; 1,6 Hz, 1H); 5,04 (tl, $J = 6,0$ Hz, 1H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,19 (q, $J = 6,8$ Hz, 2H); 2,44 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H); 1,78 – 1,71 (m, 2H); 1,63 (qui, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,44 (qui, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,37 – 1,26 (m, 4H); 1,23 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H); 0,65 – 0,61 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 155,4; 82,0; 73,1; 64,2; 58,4; 43,4; 34,9; 31,3; 24,5; 23,2; 22,4; 18,2; 13,9; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3308, 2949, 2929, 2864, 1708, 1070, 625. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_5\text{Si}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ 396,2177; encontrado 396,2178.

1-(prop-2-in-1-il)-3-(3-(trietóxisilil)propil)uréia (**37f**)¹⁶²



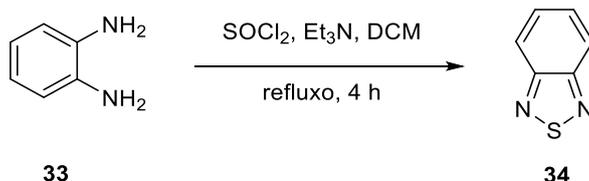
Óleo amarelado. Rendimento: 0,86 g, 70%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 5,38 (t, *J* = 5,2 Hz, 1H); 5,28 (t, *J* = 4,8 Hz, 1H); 3,94 (dd, *J* = 5,6 2,4 Hz, 2H); 3,79 (q, *J* = 6,8 Hz, 6H); 3,14 (q, *J* = 6,4 Hz, 2H); 2,19 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H); 1,58 (qui, *J* = 8,0 Hz, 2H); 1,19 (t, *J* = 6,8 Hz, 9H); 0,63 – 0,59 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 158,4; 81,1; 70,6; 58,3; 42,7; 29,7; 23,5; 18,1; 7,5.

2-metilbut-3-in-2-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato (**37g**)



Reação realizada a 70 °C. Óleo amarelado. Rendimento: 0,95 g, 70%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 4,89 (s, 1H); 3,81 (q, *J* = 7,2 Hz, 6H); 3,16 (q, *J* = 6,6 Hz, 2H); 2,51 (s, 1H); 1,66 (s, 6H); 1,65 – 1,57 (m, 2H); 1,22 (t, *J* = 6,8 Hz, 9H); 0,65 – 0,60 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 154,6; 85,3; 71,5; 70,7; 58,1; 43,0; 23,0; 18,0; 7,4. FTIR (ν_{max}, cm⁻¹): 3357, 2977, 2934, 2890, 1704, 1075, 767. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₁₅H₂₉NO₅Si [M+Na]⁺ 354,1707; encontrado 354,1710.

6.3 Preparação da 2,1,3-benzotiadiazola (**34**)¹⁰⁵

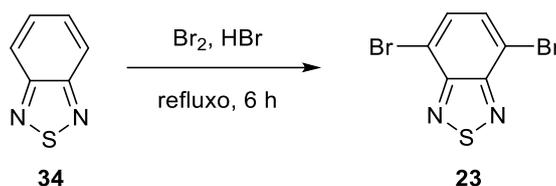


Em um balão de 1 L adicionaram-se a diamina **33** (92,47 mmol, 10 g), diclorometano (300 mL), trietilamina (369,98 mmol, 52 mL) e agitou-se à temperatura ambiente até a dissolução completa da diamina. Um condensador de refluxo foi acoplado ao sistema e o cloreto de tionila (184,9 mmol, 13,2 mL) foi adicionado gota-a-gota com o auxílio de um funil de adição. Após a adição total do cloreto de tionila, a mistura reacional foi refluxada por um período de 4 horas. O solvente foi evaporado e o bruto reacional dissolvido em 700 mL de água. O meio foi acidificado com HCl até pH 2. O composto desejado foi purificado diretamente da mistura via destilação por arraste a vapor. Após, extraiu-se com diclorometano (3x de 200 mL), e a fase orgânica foi seca

com MgSO_4 anidro. A solução foi filtrada e o solvente evaporado, resultando no produto **34** puro.

Sólido branco. Rendimento: 9,4 g, 75%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,99 (dd, $J = 5,7; 3,3$ Hz, 2H); 7,57 (dd, $J = 5,8; 3,1$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 154,5; 129,1; 121,3.

6.4 Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (**23**)¹¹¹

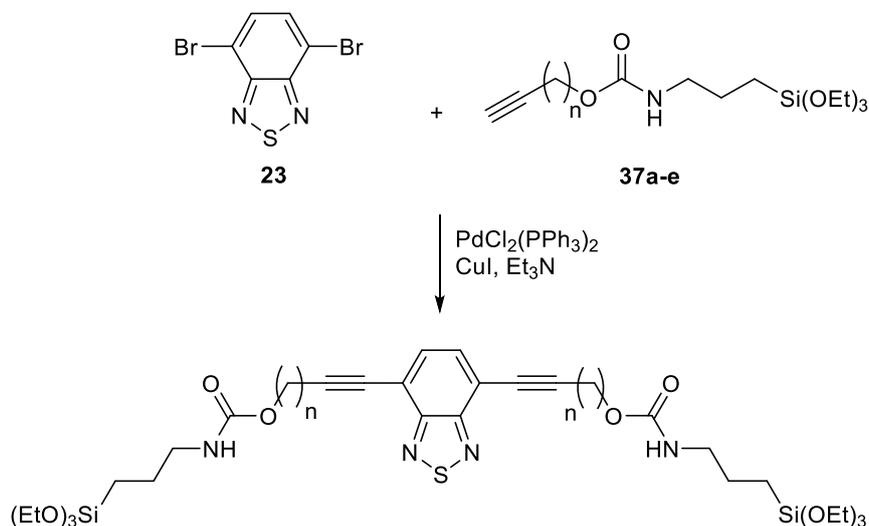


Em um balão bitubulado de 500 mL, adicionaram-se a BTD **34** (66 mmol, 9,0 g) e 150 mL de HBr. Um condensador de refluxo foi acoplado em uma entrada e na outra um funil de adição, contendo uma solução de Br_2 (195,16 mmol, 10 mL) em HBr (100 mL). A temperatura foi elevada mantendo-se o funil de adição fechado. Quando o refluxo foi atingido, a solução foi gotejada num intervalo de 60 minutos. Outros 100 mL de HBr foram adicionados e o refluxo foi mantido por um período adicional de 6 horas. Após, o aquecimento foi desligado, e foi possível observar a deposição de um sólido amarelo. Adicionou-se uma solução saturada de NaHSO_3 e a mistura foi agitada a temperatura ambiente até o consumo completo do Br_2 em excesso. A mistura reacional foi filtrada a vácuo e o sólido obtido lavado com éter etílico (50 mL). Por fim, o sólido obtido foi seco a vácuo por 20 horas.

Sólido amarelo claro. Rendimento: 15 g, 85%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,72 (s, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 152,9; 132,3; 113,9.

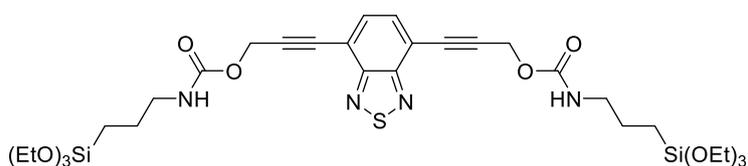
6.5 Procedimento geral para a reação de acoplamento de Sonogashira

6.5.1 Produtos bis-sililados



Em um Schlenk, adicionou-se a BTD dibromada **3** (0,3 mmol, 88,9 mg), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,015 mmol, 10,5 mg), trifenilfosfina (0,015 mmol, 3,93 mg) e iodeto de cobre (0,015 mmol, 2,8 mg). Após três ciclos de vácuo e argônio, trietilamina seca (3 mL) e o respectivo alcino (0,9 mmol) foram adicionados e o tubo foi selado. A reação foi agitada sob atmosfera inerte por 4 horas a 90 °C e então foi extraída com acetato de etila (3x5 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO_4 , filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com acetato de etila e hexano como eluentes.

Benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(prop-2-ine-3,1-diil) bis((3-(trietóxisilil)propil) carbamato) (**38a**)



Sólido amarelo.

Rendimento: 208 mg, 94%.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,69 (s, 2H);

5,11 – 5,13 (m, 2H); 5,03 (s, 4H); 3,80 (q, $J = 7,2$ Hz, 12H); 3,21 (q, $J = 7,6$ Hz, 4H);

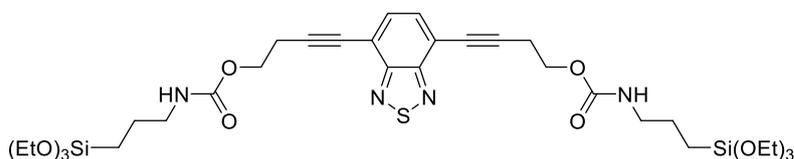
1,65 (qui, $J = 7,0$ Hz, 4H); 1,22 (t, $J = 7,0$ Hz, 18H); 0,67 – 0,62 (m, 4H). RMN de ^{13}C

(100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 155,5; 154,1; 132,9; 116,6; 92,0; 81,4; 58,4; 53,0; 43,5; 23,1;

18,2; 7,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3302, 2977, 2928, 2886, 1682, 1542, 1070, 767. HRMS

(ESI): m/z , calculado para $C_{32}H_{50}N_4O_{10}SSi_2$ $[M+Na]^+$ 761,2678; encontrado 761,2679. P.F: 115-117°C.

Benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(but-3-ine-4,1-diil bis((3-(trietóxisilil)propil) carbamato) (**38b**)

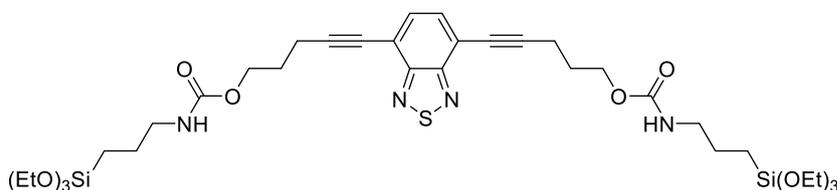


Sólido amarelo.

Rendimento: 214 mg, 93%. RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ :

7,63 (s, 2H); 5,04 (tl, $J = 5,6$ Hz, 2H); 4,32 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H); 3,82 (q, $J = 6,8$ Hz, 12H); 3,20 (q, $J = 6,7$ Hz, 4H); 2,92 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H); 1,63 (qui, $J = 7,2$ Hz, 4H); 1,22 (t, $J = 6,8$ Hz, 18H); 0,65 – 0,61 (m, 4H). RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 156,1; 154,4; 132,5; 116,9; 94,4; 77,6; 62,2; 58,3; 43,3; 23,1; 20,8; 18,2; 7,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3313, 2973, 2923, 2874, 1687, 1547, 1075, 767. HRMS (ESI): m/z , calculado para $C_{34}H_{54}N_4O_{10}SSi_2$ $[M+Na]^+$ 789,2991; encontrado 789,2997. P.F: 134-136°C.

Benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(pent-4-ine-5,1-diil bis((3-(trietóxisilil)propil) carbamato) (**38c**)

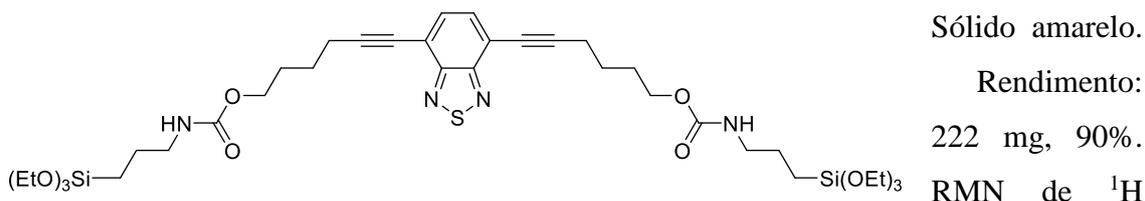


Sólido amarelo.

Rendimento: 169 mg, 71%. RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ :

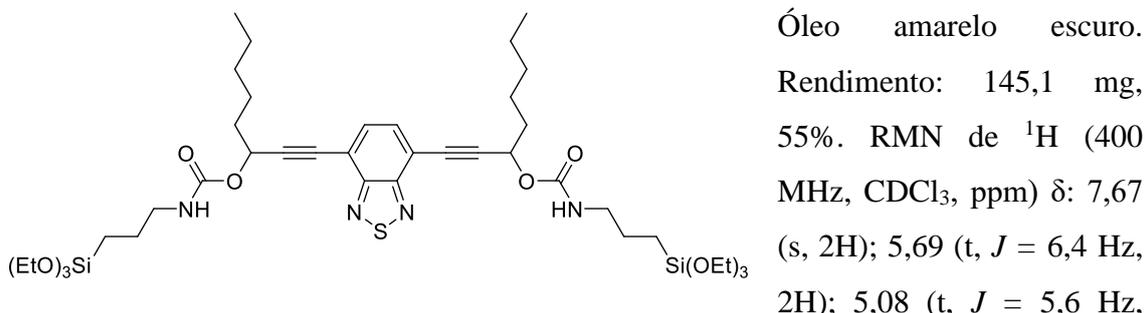
7,61 (s, 2H); 5,02 – 5,04 (m, 2H); 4,26 (t, $J = 6,1$ Hz, 4H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 12H); 3,18 (q, $J = 6,5$ Hz, 4H); 2,69 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H); 2,02 (qui, $J = 6,5$ Hz, 4H), 1,63 (qui, $J = 7,2$ Hz, 4H); 1,23 (t, $J = 7,0$ Hz, 18H); 0,65 – 0,61 (m, 4H). RMN de ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ : 156,5; 154,5; 132,4; 117,1; 97,4; 77,1; 63,3; 58,4; 43,3; 28,0; 23,2; 18,2; 16,8; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3319, 2967, 2929, 2901, 2230, 1682, 1535, 1081, 778. HRMS (ESI): m/z , calculado para $C_{36}H_{58}N_4O_{10}SSi_2$ $[M+Na]^+$ 817,3304; encontrado 817,3309. P.F: 139-141°C.

Benzo[c][1,2,5]tiadiazola-4,7-diilbis(hex-5-ine-6,1-diil) bis((3-(trietóxisilil)propil) carbamato) (**38d**)

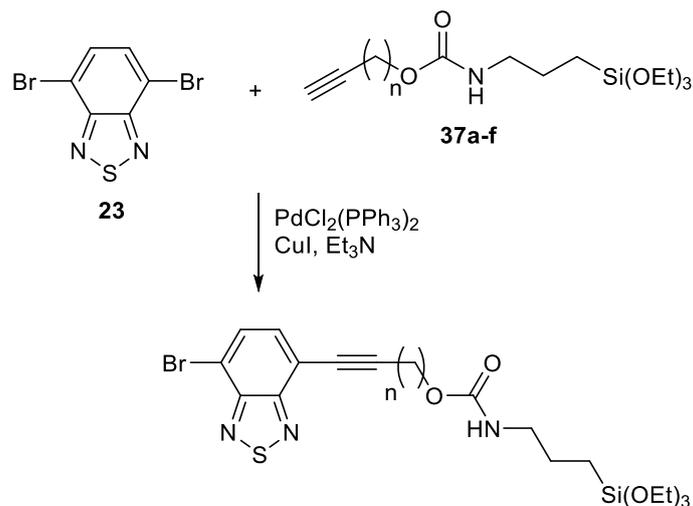


(400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 7,60 (s, 2H); 4,95 (tl, *J* = 5,2 Hz, 2H); 4,13 (t, *J* = 6 Hz, 4H); 3,82 (q, *J* = 6,8 Hz, 12H); 3,18 (q, *J* = 6,4 Hz, 4H); 2,63 (t, *J* = 6,8 Hz, 4H); 1,86 – 1,75 (m, 8H); 1,62 (qui, *J* = 7,2 Hz, 4H); 1,22 (t, *J* = 7,2 Hz, 18H); 0,65 – 0,61 (m, 4H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): 156,6; 154,6; 132,3; 117,1; 98,1; 77,2; 64,1; 58,4; 43,3; 28,3; 25,1; 23,3; 19,6; 18,2; 7,6. FTIR (ν_{max}, cm⁻¹): 3313, 2967, 2918, 2886, 2224, 1687, 1542, 1064, 772. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₃₈H₆₂N₄O₁₀SSi₂ [M+Na]⁺ 845,3617; encontrado 845,3623. P.F: 109-111°C.

Benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diylbis(oct-1-yne-1,3-diyl) bis((3-(triethoxysilyl)propyl) carbamate) (**38e**)

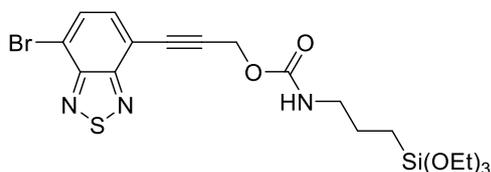


6.5.2 Produtos mono-sililados



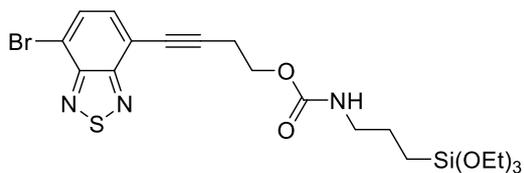
Em um Schlenk, adicionou-se a BTD dibromada **3** (0,3 mmol, 88,9 mg), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,015 mmol, 10,5 mg), trifetilfosfina (0,015 mmol, 3,93 mg) e iodeto de cobre (0,015 mmol, 2,8 mg). Após três ciclos de vácuo e argônio, trietilamina seca (8 mL) e o respectivo alcino (0,3 mmol) foram adicionados e o tubo foi selado. A reação foi agitada sob atmosfera inerte por 4 horas a 90 °C e então foi extraída com acetato de etila (3x5 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com acetato de etila e hexano como eluentes.

3-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato (**39a**)



Sólido amarelo. Rendimento: 64,5 mg, 61%.
 RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 7,81 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H); 7,62 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H); 5,10 – 5,12 (m, 1H); 5,04 (s, 2H); 3,82 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H); 3,23 (q, *J* = 6,8 Hz, 2H); 1,65 (qui, *J* = 6,8 Hz, 2H); 1,22 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H); 0,66 – 0,62 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,5; 154,1; 152,9; 133,6; 131,8; 115,6; 115,4; 91,3; 81,0; 58,5; 53,0; 43,5; 23,2; 18,2; 7,6. FTIR (ν_{max}, cm⁻¹): 3335, 3053, 2971, 2923, 2885, 1714, 1070, 391. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₁₉H₂₆BrN₃O₅SSi [M+Na]⁺ 538,0438; encontrado 538,0440. P.F: 103-106 °C.

4-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5] tiadiazol-4-il)but-3-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato
(**39b**)

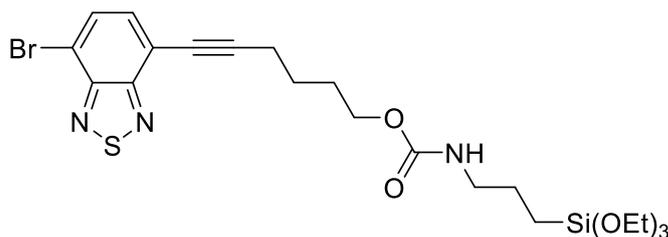


Sólido amarelo. Rendimento: 70 mg, 44%.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7,79 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 5,08 – 5,10 (m, 1H); 4,32 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H);

3,82 (q, $J = 7,2$ Hz, 6H); 3,20 (q, $J = 6,8$ Hz, 2H); 2,90 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H); 1,64 (qui, $J = 8,0$ Hz, 2H); 1,23 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); 0,66 – 0,62 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 156,1; 154,3; 152,9; 133,0; 131,8; 116,7; 114,3; 94,1; 77,1; 62,2; 58,4; 43,4; 23,2; 20,8; 18,2; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3308, 3048, 2977, 2923, 2880, 1687, 1531, 1081, 761. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{BrN}_3\text{O}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 552,0595; encontrado 552,0585. P.F: 80-85 °C.

6-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5] tiadiazol-4-il)hex-5-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato
(**39d**)

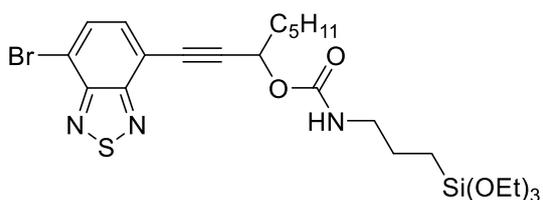


Sólido amarelo. Rendimento:

88,8 mg, 53%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7,78 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,53 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 4,96 – 4,98 (m, 1H); 4,13 (t,

$J = 6,0$ Hz, 2H); 3,81 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,17 (q, $J = 6,4$ Hz, 2H); 2,61 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H); 1,90 – 1,73 (m, 4H); 1,70 – 1,56 (m, 2H); 1,23 (t, $J = 7,2$ Hz, 9H); 0,65 – 0,61 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 156,6; 154,4; 152,9; 132,7; 131,9; 117,1; 113,8; 98,0; 76,4; 64,0; 58,4; 43,3; 28,3; 24,9; 23,2; 19,5; 18,2; 7,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3324, 2961, 2923, 2880, 1676, 1536, 1075, 762. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BrN}_3\text{O}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 580,0908; encontrado 580,0828. P.F: 85-88 °C.

1-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5]tiadiazol-4-il)oct-1-in-3-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato
(**39e**)



Sólido amarelo escuro. Rendimento: 44 mg,

25%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm)

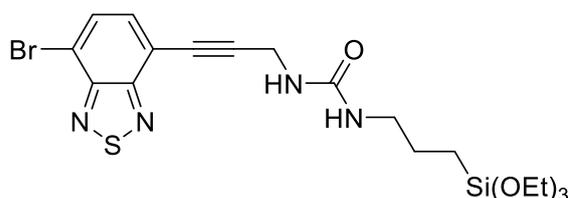
δ : 7,78 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,58 (d, $J = 7,6$

Hz, 1H); 5,66 (t, $J = 6,6$ Hz, 1H); 5,04 (tl, J

= 5,2 Hz, 1H); 3,80 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,21 (q, $J = 6,4$ Hz, 2H); 1,95 – 1,90 (m, 2H);

1,60 – 1,50 (m, 4H); 1,44 – 1,27 (m, 4H), 1,22 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H); 0,67 – 0,63 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 155,4; 154,2; 153,0; 133,3; 131,7; 116,0; 114,9; 95,0; 80,1; 64,9; 58,4; 43,5; 35,1; 31,3; 24,7; 23,2; 22,5; 18,2; 13,9; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3292, 2972, 2923, 2863, 1688, 1542, 1070, 777. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BrN}_3\text{O}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 608,1221; encontrado 608,1224. P.F: 86-89 °C.

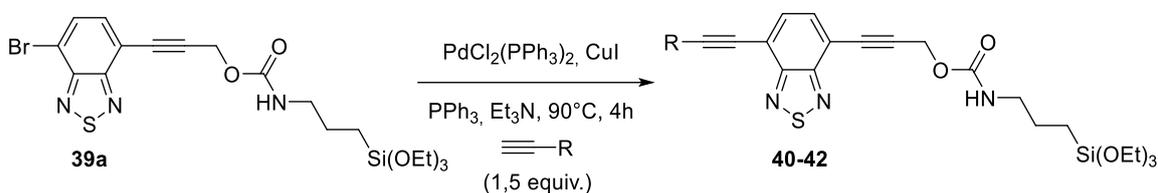
1-(3-(7-bromobenzo[*c*][1,2,5] thiadiazol-4-yl)prop-2-yn-1-yl)-3-(3-(triethoxysilyl)propyl) uréia (**39f**)



Sólido amarelado. Rendimento: 54 mg, 35%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7,78 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 7,56 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H); 4,92 (tl, $J = 5,2$ Hz, 1H); 4,86 (tl, $J = 5,2$ Hz, 1H); 4,37 (d, $J = 5,5$ Hz, 2H); 3,81 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,22 (q, $J = 6,8$ Hz, 2H); 1,65 (qui, $J = 7,2$ Hz, 2H); 1,21 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 0,67 – 0,63 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 157,9; 154,1; 152,9; 133,3; 131,8; 116,0; 114,7; 94,1; 77,9; 58,4; 42,9; 31,1; 23,5; 18,3; 7,5. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3313, 2972, 2918, 2842, 1693, 1076, 696, 534. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 537,0598; encontrado 537,0599. P.F: 85-88 °C.

6.6 Funcionalização do composto 39a

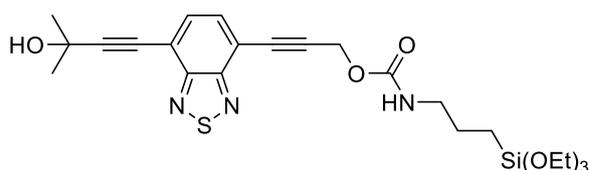
6.6.1 Procedimento geral para a síntese dos compostos 40-42



Em um Schlenk, adicionou-se a BTB **39a** (0,2 mmol, 103,3 mg), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,01 mmol, 7 mg), trifenilfosfina (0,01 mmol, 2,62 mg), iodeto de cobre (0,01 mmol, 2 mg), trietilamina seca (2 mL), e o respectivo alcino (0,3 mmol). A reação foi agitada sob atmosfera inerte por 4 horas a 90 °C e então foi extraída com acetato de etila (3x5 mL).

A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com acetato de etila e hexano como eluentes.

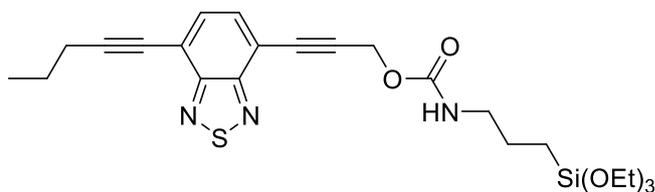
3-(7-(3-hidróxi-3-metilbut-1-in-1-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamato (**40**)



Sólido amarelado. Rendimento: 92,4 mg, 89%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 7,68 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H); 7,63 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H); 5,18 (tl, *J* = 6,0 Hz, 1H);

5,06 (s, 2H); 3,82 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H); 3,23 (q, *J* = 6,6 Hz, 2H); 1,71 (s, 6H); 1,65 (qui, *J* = 7,8 Hz, 2H); 1,23 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H); 0,67 – 0,62 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,5; 154,2; 154,1; 133,0; 132,3; 117,2; 116,1; 102,4; 91,7; 81,4; 77,7; 65,6; 58,4; 53,1; 43,5; 31,3; 23,1; 18,2; 7,5. FTIR (ν_{max}, cm⁻¹): 3330, 2977, 2923, 2890, 1704, 1536, 1070, 767. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₂₄H₃₃N₃O₆SSi [M+Na]⁺ 542,1752; encontrado 542,1755. P.F: 80-85 °C.

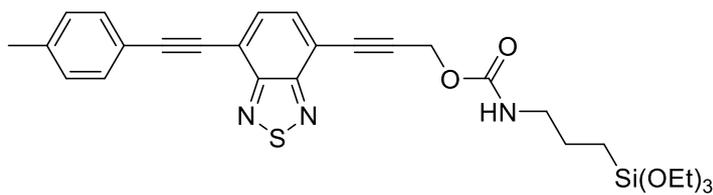
3-(7-(pent-1-in-1-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il (3-(trietóxisilil)propil)carbamate (**41**)



Sólido amarelado. Rendimento: 53,4 mg, 53%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 7,68 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H); 7,61 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H);

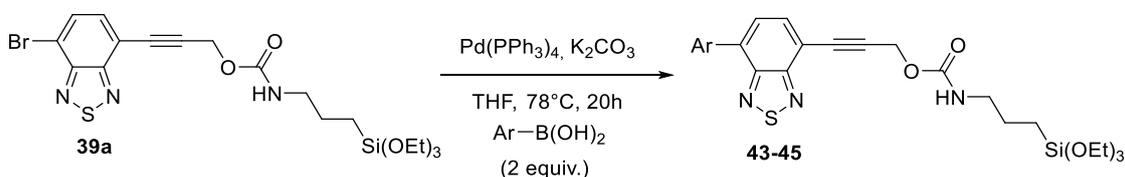
5,08 – 5,09 (m, 1H); 5,05 (s, 2H); 3,81 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H); 3,22 (q, *J* = 6,7 Hz, 2H); 2,57 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H); 1,73 (sex, *J* = 7,3 Hz, 2H); 1,68 – 1,61 (m, 2H); 1,22 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H); 1,10 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H); 0,67 – 0,60 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 155,5; 154,6; 154,3; 133,2; 132,0; 118,6; 115,3; 99,6; 91,2; 81,7; 77,2; 58,4; 53,1; 43,5; 23,2; 22,0; 21,9; 18,2; 13,6; 7,6. FTIR (ν_{max}, cm⁻¹): 3330, 2967, 2923, 2869, 2225, 1720, 1536, 1075, 772. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₂₄H₃₃N₃O₅SSi [M+Na]⁺ 526,1802; encontrado 526,1803. P.F: 102-106 °C.

3-(7-(p-toliletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il
(trietóxisilil)propil)carbamato (**42**) (3-



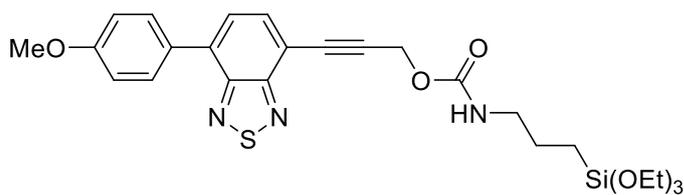
Sólido amarelado.
Rendimento: 61,79 mg, 56%.
RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7,73 (s, 2H); 7,55 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H); 7,20 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 5,12 (sl, 1H); 5,07 (s, 2H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,23 (q, $J = 6,6$ Hz, 2H); 2,39 (s, 3H); 1,69 - 1,62 (m, 2H); 1,22 (t, $J = 7,2$ Hz, 9H); 0,67 - 0,61 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 155,5; 154,4; 154,2; 139,5; 133,2; 132,0; 131,9; 129,2; 119,3; 118,1; 115,8; 98,1; 91,6; 84,6; 81,7; 58,4; 53,1; 43,5; 23,2; 21,6; 18,3; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3296, 2958, 2919, 2852, 1695, 1543, 1252, 1072. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 574,1802; encontrado 574,1812. P.F: 112-115 °C.

6.6.2 Procedimento geral para a síntese dos compostos **43-45**¹¹³



Em um Schlenk, adicionou-se a BTB **39a** (0,2 mmol, 103,3 mg), K_2CO_3 anidro (2 mmol, 276,4 mg), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,01 mmol, 2,4 mg), o respectivo ácido borônico (0,4 mmol) e THF seco. A reação foi agitada sob atmosfera inerte por 20 h a 78 °C e então filtrada sob sílica. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com acetato de etila e hexano como eluentes.

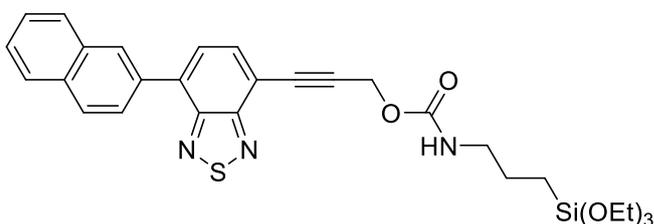
3-(7-(4-metóxi-fenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il
(trietóxisilil)propil)carbamato (**43**) (3-



Sólido amarelado. Rendimento: 80,46 mg, 74%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 7,74 (s, 2H); 7,5 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 7,20

(d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 5,11 – 5,12 (m, 1H); 5,07 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 3,82 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,23 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H); 1,65 (qui, $J = 6,9$ Hz, 2H); 1,23 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 0,68 – 0,60 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 160,2; 155,6; 155,4; 153,1; 134,9; 133,9; 130,5; 129,3; 126,6; 114,2; 114,0; 90,0; 82,0; 58,5; 55,4; 53,3; 43,6; 23,2; 18,3; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3376, 3347, 2966, 2919, 2848, 1722, 1241, 1071, 766. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{NaO}_6\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 566,1752; encontrada 566,1751. P.F: 80-85 °C.

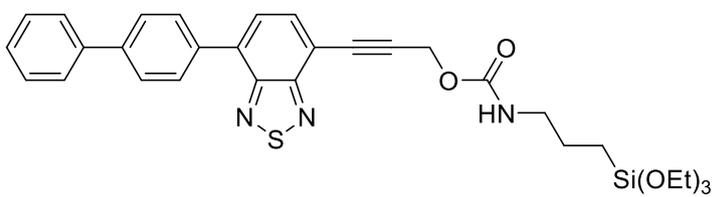
3-(7-(naftalen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il
(trietóxisilil)propil)carbamato (**44**)



Sólido amarelado. Rendimento: 102,6 mg, 91%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,46 (s, 1H); 8,05 – 7,89 (m, 5H); 7,80 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H); 7,55 (dt, $J = 6,3, 3,4$ Hz,

2H); 5,17 – 5,10 (m, 3H); 3,83 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,24 (q, $J = 6,6$ Hz, 2H); 1,71 – 1,63 (m, 2H); 1,22 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 0,69 – 0,62 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 155,6; 155,4; 153,2; 135,2; 134,2; 133,8; 133,4; 133,3; 128,9; 128,6; 128,3; 127,8; 127,7; 126,8; 126,7; 126,5; 114,9; 90,4; 82,0; 58,5; 53,8; 43,6; 23,3; 18,3; 7,6. FTIR (ν_{max} , cm^{-1}): 3323, 3059, 2976, 2929, 2871, 1681, 1546, 1258, 1064. HRMS (ESI): m/z , calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{NaO}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 586,1802; encontrado 586,1789. P.F: 102-105 °C.

3-(7-([1,1'-bifenil]-4-yl)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)prop-2-in-1-il
(trietóxisilil)propil)carbamato (**45**)



Sólido amarelado. Rendimento: 62,5 mg, 53%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8,03 (dt, $J = 8,2, 1,7$

Hz, 2H); 7,86 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,77 (dt, $J = 8,2, 1,7$ Hz, 2H); 7,72 (d, $J = 8$ Hz, 1H); 7,67 (dt, $J = 7,3, 1,4$ Hz, 2H); 7,48 (dt, $J = 7,3, 1,4$ Hz, 2H); 7,39 (dt, $J = 7,3, 1,4$ Hz, 1H); 5,12 – 5,08 (m, 3H); 3,85 (q, $J = 7,0$ Hz, 6H); 3,26 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H); 1,74 – 1,64 (m, 2H); 1,25 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 0,71 – 0,65 (m, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 155,5; 155,3; 153,1; 141,6; 140,5; 135,7; 135,7; 134,8; 129,6; 128,9; 127,6; 127,4;

127,3; 127,1; 114,8; 90,4; 81,9; 58,5; 53,2; 43,6; 23,2; 18,3; 7,6. FTIR (ν_{\max} , cm^{-1}): 3323, 2971, 2924, 2871, 1693, 1534, 1241, 1071, 766. HRMS (ESI): m/z, calculado para $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{NaO}_5\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 612,1959; encontrado 612,1950. P.F: 86-89 °C.

6.7 Procedimento geral para a obtenção de materiais híbridos pelo método sol-gel

Em um frasco de 5 mL, adicionou-se TEOS (2,45 mL, 11 mmol) e etanol (0,5 mL), e a mistura foi agitada por 3 minutos. Em seguida, adicionou-se a solução previamente preparada de BTM (220 μL , $\sim 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em etanol), etanol (0,5 mL) e água deionizada (0,8 mL). Nesta etapa observou-se uma turbidez na solução, que volta a ser límpida após a adição de HCl concentrado (73 μL). Ao final da adição de todos reagentes, o conteúdo do vidro foi transferido para o container de Teflon, que foi fechado e inserido dentro do reator de aço produzido sob medida. O reator foi selado e colocado em uma estufa a 60 °C por 10 dias. Após o tempo previsto, o reator foi retirado da estufa, e quando atingiu a temperatura ambiente, o monolito foi retirado do tubo de Teflon, cominuído e lavado com 10 mL de etanol e 5 mL de éter etílico para facilitar a secagem do sólido. O sólido foi então devolvido para o tubo de Teflon e permaneceu na estufa por mais 2 dias a 60 °C e a baixa pressão.

7. REFERÊNCIAS

1. Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
2. Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Correa, J. R. Benzothiadiazole derivatives as fluorescence imaging probes: Beyond classical scaffolds. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1560.
3. Chen, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1224.
4. Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-thiadiazole) and Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791.
5. Yamashita, Y.; Suzuki, K.; Tomura, M. Novel electron acceptors containing thiadiazole and thiophene units. *Synth. Met.* **2003**, *133*, 341.
6. Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Imaeda, K. Synthesis and characterization of new electron donors containing 1,2,5-thiadiazole and 1,1'-dihydro-4,4'-bi(pyridylidene) units. *Chem. Commun.* **1997**, 1851.
7. Mataka, S.; Takahashi, K.; Imura, T.; Tashiro, M. Reduction of 4,7-diphenyl-1,2,5-thia(oxa)diazolo[3,4-c]pyridines affording 2,5-diphenyl-3,4-diaminopyridines and ring closure of the diamines to fluorescent azaheterocycles. *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1481.
8. Balasankar, T.; Gopalakrishnan, M.; Nagarajan, S. Synthesis and antibacterial activity of some 5-(4-biphenyl)-7-aryl[3,4-d] [1,2,3]-benzothiadiazoles. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 728.
9. Gozzo, F. J. Systemic acquired resistance in crop protection: from nature to a chemical approach. *Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 4487.
10. Chimirri, A.; Grasso, S.; Monforte, M.; Rao, A.; Zappala, M.; Monforte, A. M.; Pannecouque, C.; Witvrouw, M.; Balzarini, J.; De Clercq, E. Synthesis and biological activity of novel 1H,3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazoles: non-nucleoside human immunodeficiency virus type 1 reverse transcriptase inhibitors. *Antiviral Chem. Chemother.* **1999**, *10*, 211.

11. Chimirri, A.; Grasso, S.; Monforte, A. M.; Monforte, P.; Zappala, M. Anti-HIV agents. I: Synthesis and in vitro anti-HIV evaluation of novel 1H,3H-thiazolo[3,4-a]benzimidazoles. *Farmaco* **1991**, *46*, 817.
12. Mo, D. Z.; Lin, L.; Chao, P. J.; Lai, H. J.; Zhang, Q. W.; Tian, L. L.; He, F. Chlorination vs. fluorination: a study of halogenated benzo[c][1,2,5]thiadiazole-based organic semiconducting dots for near-infrared cellular imaging. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 7740.
13. Carvalho, P.; Correa, J. R.; Paiva, K. L. R.; Baril, M.; Machado, D. F. S.; Scholten, J. D.; de Souza, P. E. N.; Veiga-Souza, F. H.; Spencer, J.; Neto, B. A. D. When the strategies for cellular selectivity fail. Challenges and surprises in the design and application of fluorescent benzothiadiazole derivatives for mitochondrial staining. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2371.
14. Neto, B. A. D.; Correa, J. R.; Spencer, J. Fluorescent Benzothiadiazole derivatives as fluorescence imaging dyes: A decade of new generation probes. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e2021032.
15. Bryant, J. J.; Lindner, B. D.; Bunz, U. H. F. Water-soluble bis-triazolyl benzochalcogendiazole cycloadducts as tunable metal ion sensors. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1038.
16. Chen, F.; Zhang, J.; Qu, W.; Zhong, X.; Liu, H.; Ren, J.; He, H.; Zhang, X.; Wang, S. Development of a novel benzothiadiazole-based fluorescent turn-on probe for highly selective detection of glutathione over cysteine/homocysteine. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *266*, 528.
17. Isoppo, V. G.; Gil, E. S.; Gonçalves, P. F. B.; Rodembusch, F. S.; Moro, A. V. Highly fluorescent lipophilic 2,1,3-benzothiadiazole fluorophores as optical sensors for tagging material and gasoline adulteration with ethanol. *Sens. Actuators B Chem.* **2020**, *309*, 127701.
18. Comí, M.; Patra, D.; Yang, R.; Chen, Z.; Harbuzaru, A.; Wubulikasimu, Y.; Banerjee, S.; Ortiz, R. P.; Liu, Y.; Al-Hashimi, M. Alkoxy functionalized benzothiadiazole based donor-acceptor conjugated copolymers for organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5113.
19. Du, Z.; Bao, X.; Andersen, C. P.; Didriksen, C. B.; Wang, J.; Lin, M.-C.; Cao, Z.; Yu, D. Fluorination on electron-deficient units of benzothiadiazole-based donor-acceptor conjugated polymers for novel fullerene-based organic solar cells. *Sol. Energy* **2021**, *220*, 864.

20. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 297.
21. Zhang, D.; Yang, T.; Xu, H.; Miao, Y.; Chen, R.; Shinar, R.; Shinar, J.; Wang, H.; Xu, B.; Yu, J. Triphenylamine/benzothiadiazole-based compounds for non-doped orange and red fluorescent OLEDs with high efficiencies and low efficiency roll-off. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4921.
22. Huo, J.; Zheng, Y.; Xu, H.; Li, Y.; Miao, Y.; Shi, H.; Tang, B. Z. A rational design strategy for red thermally activated delay fluorescence emitter employing 2, 1, 3-benzothiadiazole skeleton with asymmetric structure. *Dyes Pigm.* **2021**, *196*, 109781.
23. Ishi-I, T.; Tanaka, H.; Youfu, R.; Aizawa, N.; Yasuda, T.; Kato, S.-I.; Matsumoto, T. Mechanochromic fluorescence based on a combination of acceptor and bulky donor moieties: tuning emission color and regulating emission change direction. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4998.
24. Ito, S.; Yamada, T.; Taguchi, T.; Yamaguchi, Y.; Asami, M. *N*-Boc-indolylbenzothiadiazole derivatives: Efficient full-color solid-state fluorescence and self-recovering mechanochromic luminescence. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1963.
25. Zou, Q.; Zou, L.; Tian, H. Detection and adsorption of Hg²⁺ by new mesoporous silica and membrane material grafted with a chemodosimeter. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14441.
26. Ikai, M.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S. Synthesis of visible-light-absorptive and hole-transporting periodic mesoporous organosilica thin films for organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11857.
27. Yang, Y.; Liu, R.; Cui, Q.; Xu, W.; Peng, R.; Wang, J.; Li, L. Red-emissive conjugated oligomer/silica hybrid nanoparticles with high affinity and application for latent finger print detection. *Colloids Surf. A* **2019**, *565*, 118.
28. Jenkinson, D. R.; Cadby, A. J.; Jones, S. The synthesis and photophysical analysis of a series of 4-nitrobenzochalcogenadiazoles for super-resolution microscopy. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12585.
29. Gapin, A.; Idriss, H.; Blanc, S.; Billon, L.; Delville, M. H.; Bousquet, A.; Lartigau-Dagron, C. Low band-gap polymer brushes: Influence of the end-group on the morphology of core-shell nanoparticles. *React. Funct. Polym.* **2020**, *155*, 104700.
30. Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.

31. Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H. Extraction of Al(III), Cr(III) and Fe(III) from ethanolic medium by anilinepropylsilica xerogel. *Polymer* **2003**, *44*, 5521.
32. Shea, K. J.; Loy, D. A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic–inorganic materials. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.
33. Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K. Preparation of highly porous silica nanocomposites from clay mineral: A new approach using pillaring method combined with selective leaching. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *79*, 111.
34. Rodrigues, M. O.; Isoppo, V. G.; Moro, A. V.; Rodembusch, F. S. Photoactive organic-inorganic hybrid materials: From silylated compounds to optical applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2022**, *51*, 100474.
35. Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
36. Ro, H. W.; Soles, C. L. Silsesquioxanes in nanoscale patterning applications. *Mater. Today* **2011**, *14*, 20.
37. Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
38. Sanchez, C.; Boissiere, C.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Durupthy, M.; Faustini, M.; Grosso, M.; Laberty-Robert, C.; Nicole, L.; Portehault, D.; Ribot, F.; Rozes, L.; Sassoie, C. Molecular engineering of functional inorganic and hybrid materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 221.
39. Dislich, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 237.
40. Dimitriev, Y.; Ivanova, Y.; Jordanova, R. History of sol-gel Science and technology. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* **2008**, *43*, 181.
41. Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 91.
42. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1926.
43. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O’Connor, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
44. Pal, K.; Benerjee, I. in *Polymeric Gels: Characterization, Properties and Biomedical Applications*; Woodhead Publishing, 2018.

45. Jin, C. in *Aerogels super-thermal insulation materials by nano hi-tech*, Aerogels Handbook; Springer International Publishing, 2011, p 865-877.
46. da Silva, Y. J. A. B.; do Nascimento, C. W. A.; Biondi, C. M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. *Environ. Monit. Assess.* **2014**, *186*, 47.
47. Jia, Z.; Li, S.; Wang, L. Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 3256.
48. McCool, B. A.; Hill, N.; DiCarlo J.; DeSisto, W. J. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Membranes Via Dip-Coating and Hydrothermal Deposition Techniques. *J. Membr. Sci.* **2003**, *218*, 55.
49. Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin; G. A. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature* **1999**, *402*, 867.
50. Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
51. Chen, J. W.; Cao, Y. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
52. Wu, Z.; Fan, B.; Xue, F.; Adachi, C.; Ouyang, J. Organic molecules based on dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole as new donor materials for solution-processed organic photovoltaic cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2230.
53. Green, M. A. Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Ho-Baillie, A. W. H. Solar cell efficiency tables (version 50). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2017**, *25*, 668.
54. Baker, M. Taking a long, hard look. *Nature* **2010**, *466*, 1137.
55. Rust, M.; Bates, M.; Zhuang, X. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM). *Nat. Methods* **2006**, *3*, 793.
56. Schermelleh, L.; Heintzmann, R.; Leonhardt, H. A guide to super-resolution fluorescence microscopy. *J. Cell. Biol.* **2010**, *190*, 165.
57. Ge, J.; Wood, D. K.; Weingeist, D. M.; Prasongtanakij, S.; Navasumrit, P; Ruchirawat, M.; Engelward, B. P. Standard fluorescent imaging of live cells is highly genotoxic. *Cytom. A* **2013**, *83A*, 552.

58. Montalti, M.; Cantelli, A.; Battistelli, G. Nanodiamonds and silicon quantum dots: ultrastable and biocompatible luminescent nanoprobes for long-term bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4853.
59. Wang, J. Y.; Yu, G. Conjugated polymers: From synthesis, transport properties, to device applications. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2019**, *57*, 1557.
60. Fan, J.; Hu, M.; Zhan, P.; Peng, X. Energy transfer cassettes based on organic fluorophores: construction and applications in ratiometric sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 29.
61. Zhang, X.; Chi, H.; Li, T.; Wang, F.; Chin, W. S.; Xu, J. Energy transfer along a sequence controlled hybrid polymer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1225.
62. Peng, F.; Xu, J.; Zhang, Y.; He, R.; Yang, W.; Cao, Y. Deep-blue light-emitting polyfluorenes containing spiro[fluorene-9,9'-thioxanthene-S,S-dioxide] isomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2332.
63. Bouclé, J.; Ravirajan, P.; Nelson, J. Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3141.
64. Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144.
65. He, Z.; Jiang, R.; Long, W.; Huang, H.; Liu, M.; Feng, Y.; Zhou, N.; Ouyang, H.; Zhang, X.; Wei, Y. Red aggregation-induced emission luminogen and Gd³⁺ codoped mesoporous silica nanoparticles as dual-mode probes for fluorescent and magnetic resonance imaging. *J. Colloid Interf. Sci.* **2020**, *567*, 136.
66. Yu, W.; Yu, N.; Wang, Z.; Li, X.; Song, C.; Jiang, R.; Geng, P.; Li, M.; Yin, S.; Chen, Z. Chitosan-mediated green synthesis and folic-acid modification of CuS quantum dots for photoacoustic imaging guided photothermal therapy of tumor. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *55*, 480.
67. Yan, L.; Zhang, Y.; Xu, B.; Tian, W. Fluorescent nanoparticles based on AIE fluorogens for bioimaging. *Nanoscale* **2016**, *8*, 2471.
68. Miyamura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
69. Milstein, D.; Stille, J. K. Palladium-catalyzed coupling of tetraorganotin compounds with aryl and benzyl halides. Synthetic utility and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 17, 4992.

70. Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
71. King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.-i. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683.
72. Heck, R. F.; Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
73. Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
74. Johansson Seechurn, C. C. C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. Palladium-catalyzed cross-coupling: A historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062.
75. Sonogashira, K. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with Sp²-carbon halides. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
76. Frizon, T. E. A.; Valdivia Martínez, J. C.; Westrup, J. L.; Duarte, R. da C.; Zapp, E.; Domiciano, K. G.; Rodembusch, F. S.; Dal-Bó, A. G. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization. *Dyes Pigm.* **2016**, *135*, 26.
77. Damiani, A.; Rohr, P.; Westrup, J.; Duarte, R.; Longaretti, L.; da Rocha, B.; Strapazzon, G.; Venturini, L.; Souza, E.; Pich, C.; Frizon, T.; de Andrade, V.; Rodembusch, F.; Dal-Bó, A. Synthesis, DNA interaction and genotoxic evaluation of a photoactive benzothiadiazole with potential application in photovoltaic paint. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *29*, 1388.
78. Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P. A.; Behramand, B.; Molin, F.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. New luminescent liquid crystals based on 2,1,3-benzothiadiazole and bent five-membered N-heterocyclic cores. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 1099.
79. Moro, A. V.; Ferreira, P. C.; Migowski, P.; Rodembusch, F. S.; Dupont, J.; Lüdtkke, D. S. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 201.
80. Hu, Y.; Dössel, L. F.; Wang, X.-Y.; Mahesh, S.; Pisula, W.; De Feyter, S.; Feng, X.; Müllen, K.; Narita, A. Synthesis, photophysical characterization, and self-assembly of

hexa-*peri*-hexabenzocoronene/benzothiadiazole donor-acceptor structure. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 1030.

81. Martín, R.; Prieto, P.; Carrilo, J. R.; Rodríguez, A. M.; de Cozar, A.; Boj, P. G.; Díaz-García, M. A.; Ramírez, M. G. Design, synthesis and amplified spontaneous emission of 1,2,5-benzothiadiazole derivatives. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9996.

82. Fulmer, D. A.; Shearouse, W. C.; Medonza S. T.; Mack, J. Solvent-free Sonogashira coupling reaction via high speed ball milling. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1821.

83. Gao, Y.; Feng, C.; Seo, T.; Kubota, K.; Ito, K. Efficient access to materials-oriented aromatic alkynes via the mechanochemical Sonogashira coupling of solid aryl halides with large polycyclic conjugated systems. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 430.

84. Jiang, D.; Chen, S.; Xue, Z.; Li, Y.; Liu, H.; Yang, W.; Li, Y. Donor–acceptor molecules based on benzothiadiazole: Synthesis, X-ray crystal structures, linear and third-order nonlinear optical properties. *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 100.

85. de Moraes, A.; Duarte, L. G. T. A.; Turchetti, D. A.; Mendes, R. A.; de Freitas, J. N.; Atvars, T. D. Z.; Cristovan, F. H.; Domingues, R. A. Synthesis and optical properties of a fluorene-benzothiadiazole anthracene copolymer. *Synth. Met.* **2022**, *283*, 116970.

86. Heiskanen, J. P.; Vivo, P.; Saari, N. M.; Hukka, T. I.; Kastinen, T.; Kaunisto, K.; Lemmetyinen, H. J.; Hormi, O. E. O. Synthesis of benzothiadiazole derivatives by applying C–C cross-couplings. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1535.

87. Neto, B. A. D.; Lopes, A. S.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J. Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10975.

88. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. The potential of palladacycles: More than just precatalysts. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.

89. Ghorai, S.; Lipshutz, B. H. Transition-metal-catalyzed crosscouplings going green: In water at room temperature. *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 59.

90. Sanzone, A.; Calascibetta, A.; Ghiglietti, E.; Ceriani, C.; Mattioli, G.; Mattiello, S.; Sassi, M.; Beverina, L. Suzuki–Miyaura micellar one-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical 4,7-diaryl-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole luminescent derivatives in water and under air. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 15029.

91. Sachdev, J. C.; Jahanzeb, M. Use of cytotoxic chemotherapy in metastatic breast cancer: Putting taxanes in perspective. *Clin. Breast Cancer* **2016**, *16*, 73.

⁹² Wardle, B. in *Principles and Applications of Photochemistry*; Wiley, 2009, p 30-37.

93. Assis, O. B. G. A asa da borboleta e a nanotecnologia (cor estrutural). *Rev. Bras. Ens. Fis.* **2013**, *35*, 2301.
94. Modificado de <https://www.chemistrysteps.com/resonance-and-conjugated-dienes/>
95. Wardle, B. in *Principles and Applications of Photochemistry*; Wiley, 2009, p 7-9.
96. Klán, P.; Wirz, J. in *Photochemistry of Organic Compounds, From Concepts to Practice*; Wiley-Blackwell, 2009.
97. Martins, V.; Ronconi, C. M. Redes de coordenação: Planejamento, síntese, topologia e propriedades fotofísicas. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, *9*, 1318.
98. Lakowicz, J. R. in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, p 15-17.
99. Modificado de <https://www.edinst.com/blog/what-is-the-stokes-shift/>
100. Lakowicz, J. R. in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, p 10 e 207.
101. Valeur, B. in *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH GmbH, 2001, p 155-199.
102. Turro, N. J.; Scaiano, J. C.; Ramamurthy, V. In *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, 1st Ed.; University Science Book, 2008.
103. Strickler, S. J.; Berg, R. A. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814.
104. Valeur, B. in *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH GmbH, 2001, p 72-124.
105. Hinsberg, O. Berichte der deutschen chemischen gesellschaft. *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 2895.
106. Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handersman, B.; Tull, R. J. A general synthetic system for 1,2,5-thiadiazoles. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2823.
107. Zhang, X.; Gorohmaru, H.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S. Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host–guest liquid crystal displays. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901.
108. Kitamura, C.; Saito, K.; Ouchi, M.; Yoneda, A.; Yamashita, Y. Crystal engineering of NLO materials based on metal–organic coordination networks. *J. Chem. Res. S* **2002**, *35*, 511.
109. Kato, S.; Matsumoto, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Yamashita, Y.; Mataka, S. Strongly red-fluorescent novel donor– π -bridge–acceptor– π -bridge–donor (D– π -A– π -D) type 2,1,3-benzothiadiazoles with enhanced two-photon absorption cross-sections. *Chem. Commun.* **2004**, 2342.

110. Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Tanaka, S. Synthesis and properties of benzobis(thiadiazole)s with nonclassical π -electron ring systems. *Tetrahedron* **1997**, *29*, 10169.
111. Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629.
112. Wu, L.; Glebe, U.; Böker, A. Synthesis of polystyrene and poly(4-vinylpyridine) mixed grafted silica nanoparticles via a combination of ATRP and Cu^I-catalyzed azide-alkyne click chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600475.
113. Xiao, Y.; Zhang, R.; Gao, H.; Zhao, H.; Cheng, X. Benzothiadiazole-based bolaamphiphiles: synthesis, self-assembly and white-light emissive properties. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 1237.
114. Fang, Q.; Xu, B.; Jiang, B.; Fu, H.; Chen, X.; Cao, A. Bisindoles containing a 2,1,3-benzothiadiazole unit: novel non-doping red organic light-emitting diodes with excellent color purity. *Chem. Commun.* **2005**, 1468.
115. Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J.; Yamashita, Y. Synthesis and characterization of new linear π -conjugated molecules containing bis(ethynylpyridine) units with a benzothiadiazole spacer. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7813.
116. Sudyoasuk, T.; Chasing, P.; Chaiwai, C.; Chawanpunyawat, T.; Kaewpuang, T.; Manyum, T.; Namuangruk, S.; Promarak, V. Highly fluorescent solid-state benzothiadiazole derivatives as saturated red emitters for efficient solution-processed non-doped electroluminescent devices. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 10464.
117. da Costa, R. G. M.; Garcia, R. de Q.; Fiuza, R. M. da R.; Maqueira, L.; Pazini, A.; de Boni, L.; Limberger, J. Synthesis, photophysical properties and aggregation-induced enhanced emission of bischalcone-benzothiadiazole and chalcone-benzothiadiazole hybrids. *J. Lumin.* **2021**, *239*, 118367.
118. Wyman, J. The dielectric constant of mixtures of ethyl alcohol and water from -5 to 40°. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3292.
119. Lakowicz, J. R. in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, p 214.
120. Lakowicz, J. R. in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, p 205-208.
121. Pazini, A.; Maqueira, L.; Santos, F.S.; Barreto, A.R.J.; Carvalho, R.S.; Valente, F.M.; Back, D.; Aucélio, R.Q.; Cremona, M.; Rodembusch, F.S.; Limberger, J. Designing

highly luminescent aryloxy-benzothiadiazole derivatives with aggregation-induced enhanced emission. *Dyes Pigm.* **2020**, *178*, 108377.

122. Fang, H.; Gao, H.; Wang, T.; Zhang, B.; Xing, W.; Cheng, X. Benzothiadiazole-based D- π -A- π -D fluorophores: Synthesis, self-assembly, thermal and photophysical characterization. *Dyes Pigm.* **2017**, *147*, 190.

123. Chang, Q.; Ma, T.; Ding, W.; Zhang, L.; Cheng, X. Thiophene-benzothiadiazole based donor-acceptor-donor (D-A-D) bolaamphiphiles, self-assembly and photophysical properties. *Supramol. Chem.* **2021**, *33*, 174.

124. Miranda-Olvera, M.; Arcos-Ramos, R.; Maldonado-Domínguez, M.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Carreón-Castro, M.P. Design and synthesis of benzothiadiazole-based molecular systems: self-assembly, optical and electronic properties. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 4992.

125. Santos, F. da S. Heterociclos fotoativos por transferência protônica intramolecular no estado excitado: estudo fotofísico em solução, em matrizes híbridas e em sistemas confinados do tipo *guest-host*. 2015. Tese (Doutorado) – Programa de pós graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

126. Han, Y.; Lin, J.; Zhang, H. Photoluminescence of organic-inorganic hybrid SiO₂ xerogels. *Mater. Lett.* **2002**, *54*, 389.

127. Brito, J. B.; Costa, T. M. H.; Rodembusch, F. S.; Balzaretto, N. M. Photoluminescence of silica monoliths prepared from cold sintering of nanometric aerosol precursors under high pressure. *J. Lumin.* **2017**, *187*, 154.

128. Šeřčík, J.; McCormick, A. V. Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catal. Today* **1997**, *35*, 205.

129. Gao, Z.; Qiao, M.; Tan, M.; Peng, H.; Ding, L. Surface functionalization of mesoporous silica nanoparticles with pyronine derivative for selective detection of hydrogen sulfide in aqueous solution. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *586*, 124194.

130. Kober, U. A.; Gallas, M. R.; Campo, L. F.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V. Fluorescence emission modulation in singlefluoroforic submicro-sized silica particles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *52*, 305.

131. Zhang, Z.; Li, H.; Li, Y.; Yu, X. Full-color emission of a Eu³⁺-based mesoporous hybrid material modulated by Zn²⁺ ions: emission color changes for Zn²⁺ sensing via an ion exchange approach. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10547.

132. Wang, J.; Zhang, X.; Liu, H.B.; Zhang, D.; Nong, H.; Wu, P.; Chen, P.; Li, D. Aggregation induced emission active fluorescent sensor for the sensitive detection of Hg^{2+} based on organic–inorganic hybrid mesoporous material. *Spectrochim. Acta A* **2020**, *227*, 117585.
133. Protsak, I. S.; Morozov, Y. M.; Dong, W.; Le, Z.; Zhang, D.; Henderson, I. M. A ^{29}Si , ^1H , and ^{13}C solid-state NMR study on the surface species of various depolymerized organosiloxanes at silica surface. *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 1.
134. García-Lodeiro, I.; Fernández-Jiménez, A.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Palomo, A. C–S–H Gels: Interpretation of ^{29}Si MAS-NMR Spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 1440.
135. Nam, K.-H.; Lee, T.-H.; Bae, B.-S.; Popall, M. Condensation reaction of 3-(methacryloxypropyl)-trimethoxysilane and diisobutylsilanediol in non-hydrolytic sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2006**, *39*, 255.
136. Li, Y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Li, H.; Wang, X. Phenanthroline derivative based europium(III) covalently bonded silica hybrid material for high-selectivity sensing of anion and small organic molecule. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *382*, 111917.
137. Becuwe, M.; Cazier, F.; Woisel, P.; Delattre, F. Turn-on/turn-off fluorescent hybrid silica nanoparticles. A new promising material for selective anions' sensing. *Colloids Surf. A* **2013**, *433*, 88.
138. Martínez, J. R.; Palomares-Sánchez, S.; Ortega-Zarzosa, G.; Ruiz, F.; Chumakov, Y. Rietveld refinement of amorphous SiO_2 prepared via sol-gel method. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3526.
139. Guo, L.; Yan, B.; Liu, J. L.; Sheng, K.; Wang, X. L. Coordination bonding construction, characterization and photoluminescence of ternary lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrids with phenylphenacyl-sulfoxide modified bridge and polymer units. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 632.
140. Guo, L.; Yan, B.; Liu, J. J. Photofunctional $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ hybrids through sulfoxide linkages: Coordination bonds construction, characterization and luminescence. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4933.
141. Almeida, R. M.; Pantano, C. G. Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 4225.
142. Wood, D. L.; Rabinovich, E. M. Study of alkoxide silica gels by infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 263.

143. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
144. Engelhardt, G.; Michel, D. in High-resolution solid state NMR of silicates and zeolites; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1987.
145. Berktaş, I.; Ghafar, A. N.; Fontana, P.; Caputcu, A.; Menciloglu, Y.; Okan, B. S. Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives and optimization study for the fabrication of thermally enhanced cement grouts. *Molecules* **2020**, *25*, 886.
146. Sehlleier, Y. H.; Abdali, A.; Schnurre, S. M.; Wiggers, H.; Schulz, C. Surface functionalization of microwave plasma-synthesized silica nanoparticles for enhancing the stability of dispersions. *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2557.
147. Kappert, E. J.; Bouwmeester, H. J. M.; Benes, N. E.; Nijmeijer, A. Kinetic analysis of the thermal processing of silica and organosilica. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5270.
148. Kim, C. G.; Choi, J. H.; Song, K.-M.; Shin, C. S.; Ko, C. G.; Kim, H. Optical Investigation of GaInP-AlGaInP Quantum-well Layers for High-power Red Laser Diodes. *J. Korean Phys. Soc.* **2013**, *62*, 1301.
149. Mota-Pineda, E.; Meléndez-Lira, M.; Zapata-Torres, M.; Pérez-Centeno, A.; Santana-Aranda, M. A.; del Angel, P. Effect of the plasma composition on the structural and electronic properties of as-grown SiO_x/Si heterolayers deposited by reactive sputtering. *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *24*, 105028.
150. Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; McGrady, J. E.; Smith, P. J.; Stranger, R.; Murray, K. S.; Moubaraki, B. High nuclearity ruthenium carbonyl cluster chemistry: 5. Local density functional, electronic spectroscopy, magnetic susceptibility, and electron paramagnetic resonance studies on (carbido)decaruthenium carbonyl clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2647.
151. Wallace, A. M.; Curiac, C.; Delcamp, J. H.; Fortenberry, R. C. Accurate determination of the onset wavelength (λ_{onset}) in optical spectroscopy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2021**, *265*, 107544.
152. Benfield, R. E. in Physics and chemistry of metal cluster compounds; Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 1994, p 249-70.
153. Ko, A.-J.; Hoang, Q. V.; Song, C. E.; Uddin, M. A.; Lim, E.; Park, S. Y.; Lee, B. H.; Song, S.; Moon, S.-J.; Hwang, S.; Morin, P.-O.; Leclerc, M.; Su, G. M.; Chabinyk, M. L.; Woo, H. Y.; Shin, W. S.; Kim, J. Y. High-efficiency photovoltaic cells with wide optical

band gap polymers based on fluorinated phenylene-alkoxybenzothiadiazole. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1443.

154. Murad, A. R.; Iraqi, A.; Aziz, S. B.; Almetaq, M. S.; Abdullah, S. N.; Brza, M. A. Characteristics of low band gap copolymers containing anthracene-benzothiadiazole dicarboxylic imide: synthesis, optical, electrochemical, thermal and structural studies. *Polymers* **2021**, *13*, 62.

155. Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. Safe and convenient procedure for solvent purification. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.

156. Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. Rapid chromatographic technique for preparative separations with moderate resolution. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

157. Barbiéri, R. S.; Massbni, A. C.; Bellato, C. R. Método rápido, simples e eficiente de preparação de catalisadores: Tetraquis (trifenilfosfina)paládio (0) e tetraquis(trifenilfosfina)platina (0). *Quim. Nova* **1991**, *14*, 212.

158. Eaton, D. F. Reference materials for fluorescence measurement. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.

159. Grabolle, M.; Spieles, M.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Resch-Genger, U. Determination of the fluorescence quantum yield of quantum dots: Suitable procedures and achievable uncertainties. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6285.

160. Wrighton, M. S.; Ginley, D. S.; Morse, D. L. Technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples. *J. Phys. Chem.* **1974**, *22*, 2229.

161. Wu, L.; Glebe, U.; Böker, A. Synthesis of polystyrene and poly(4-vinylpyridine) mixed grafted silica nanoparticles via a combination of ATRP and CuI-catalyzed azide-alkyne click chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600475.

162. Choualeb, A.; Rosé, J.; Brausntein, P.; Welter, R. Routes to ruthenium-cobalt clusters and dicobalt complexes with new alkoxy-silyl- or sulfur-functionalized alkynes. X-ray structures of $[\text{NEt}_4][\text{RuCo}_3(\text{CO})_{10}\{\mu^4\text{-}\eta^2\text{-HC}_2(\text{CH}_2)_2\text{OC(O)NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}]$ and $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\{\mu^2\text{-}\eta^2\text{-HC}_2\text{CH}_2\text{NHC(O)NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3\}]$. *Organometallics* **2003**, *22*, 2688.

163. Bae, S.-E.; Lyu, S. K.; Kim, K.-J.; Shin, H. J.; Kwon, H.; Huh, S. Intracellular delivery of a native functional protein using cell-penetrating peptide functionalized cubic MSNs with ultra-large mesopores. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 3456.

7. ANEXOS

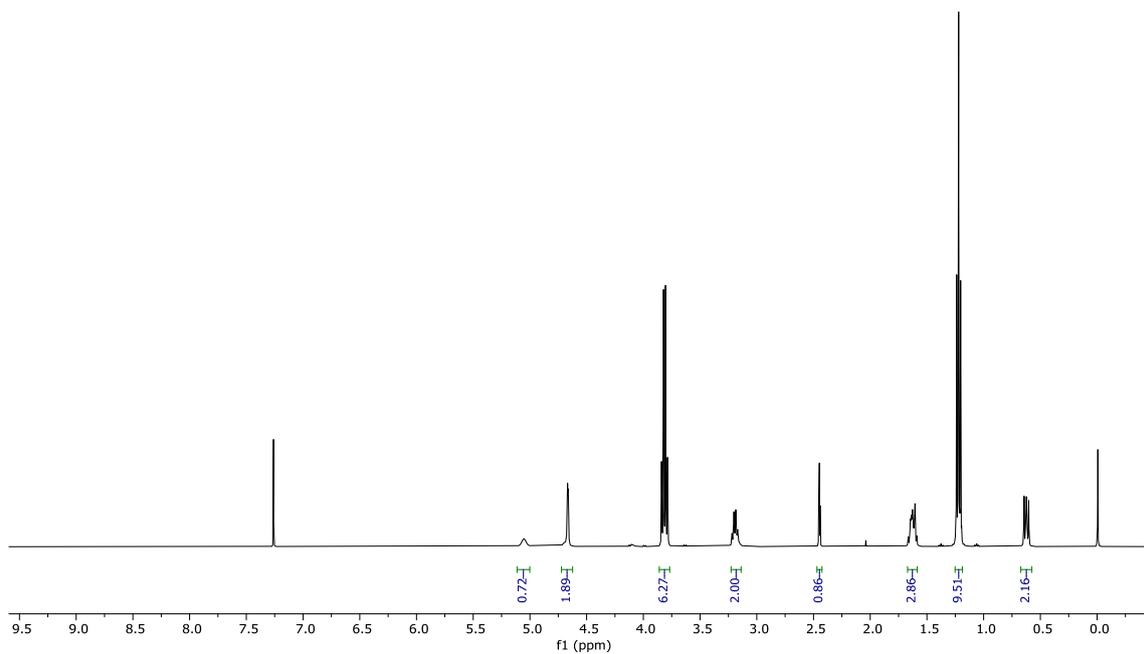
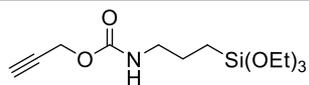


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37a** (400 MHz).

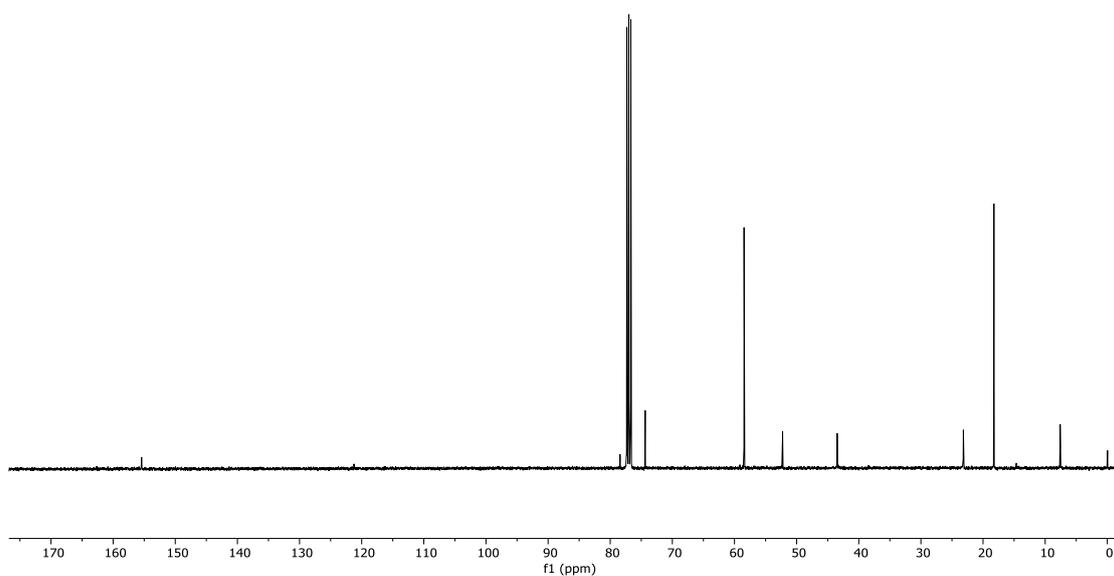


Figura A2. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37a** (100 MHz).

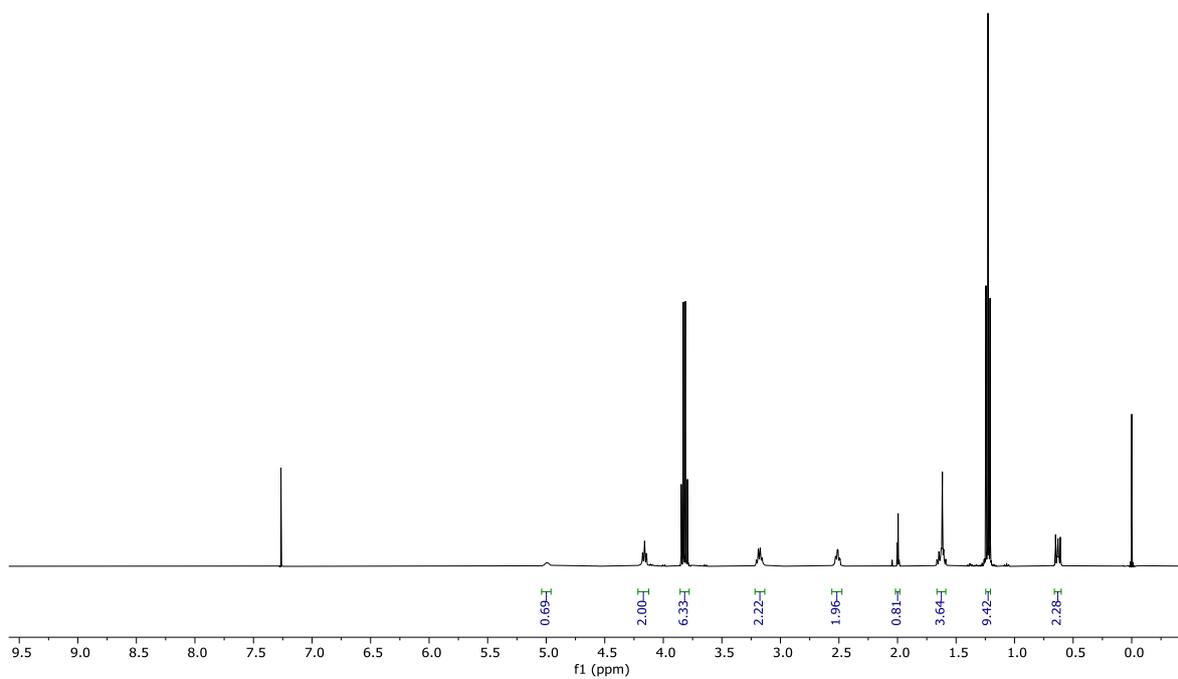
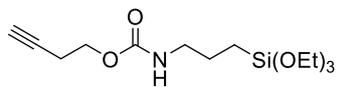


Figura A3. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37b** (400 MHz).

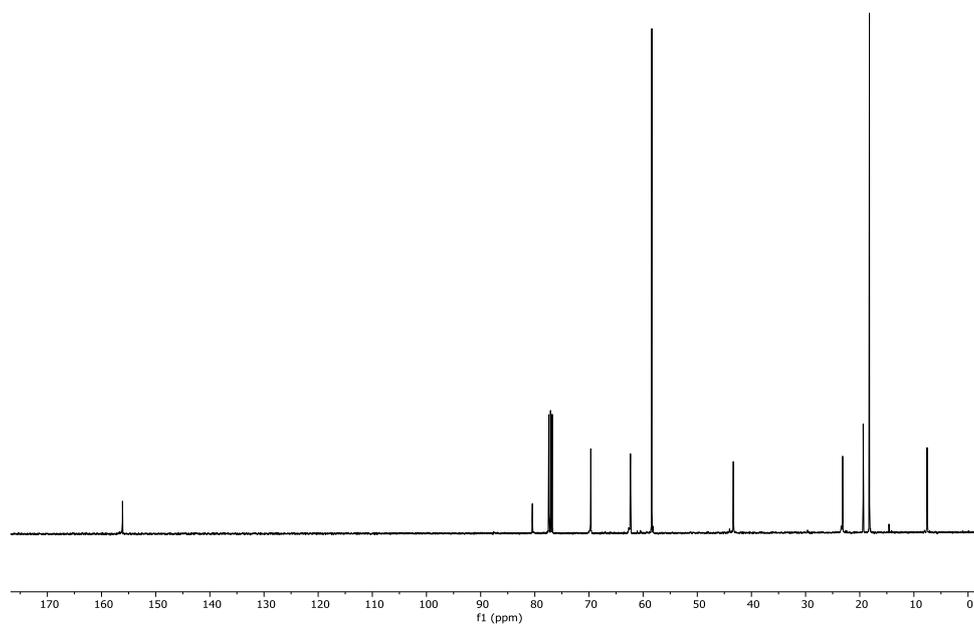


Figura A4. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37b** (100 MHz).

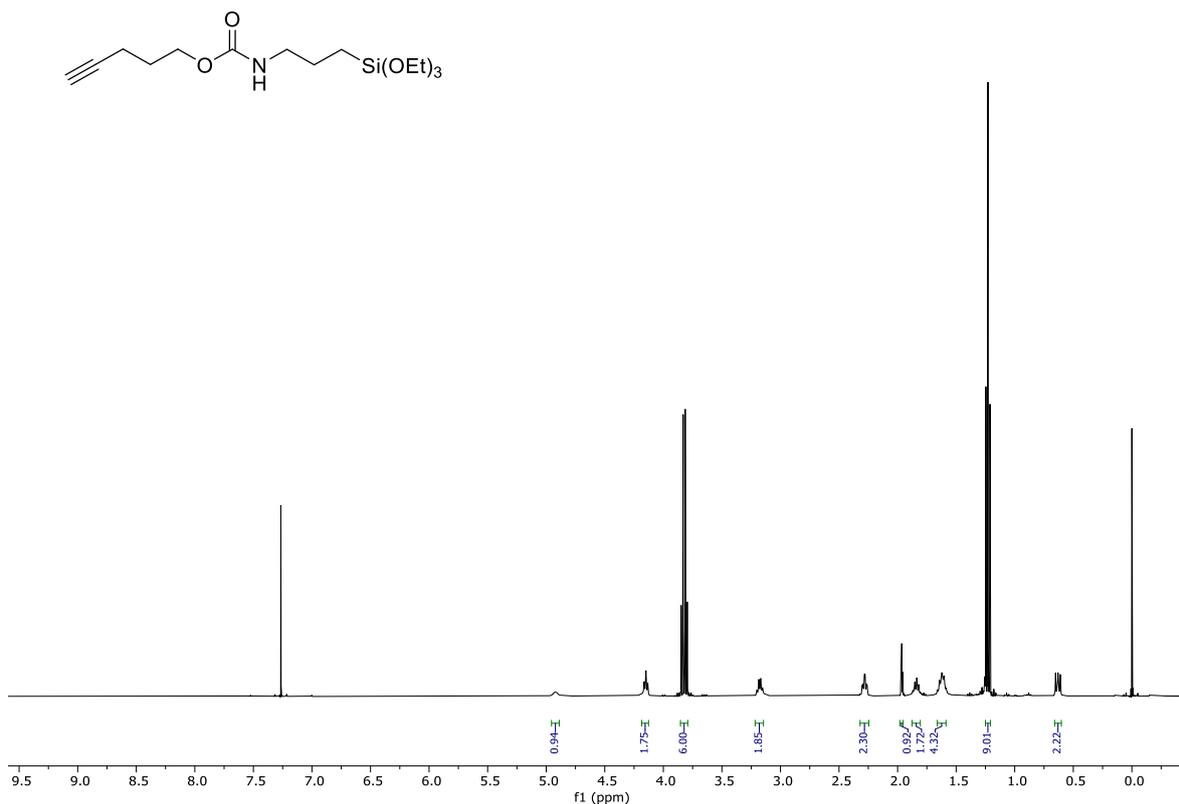


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37c** (400 MHz).

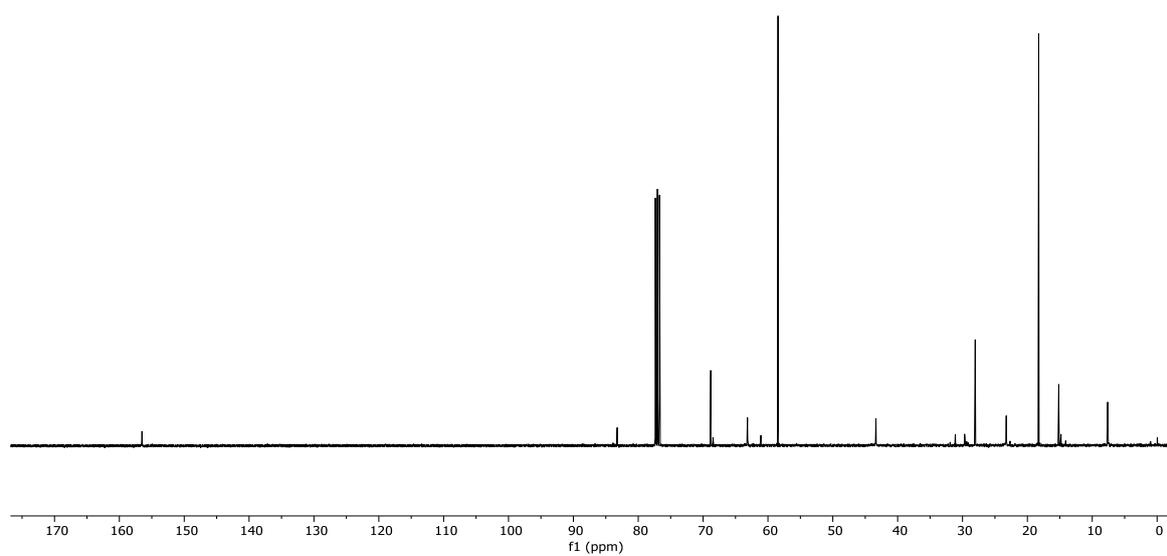


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37c** (100 MHz).

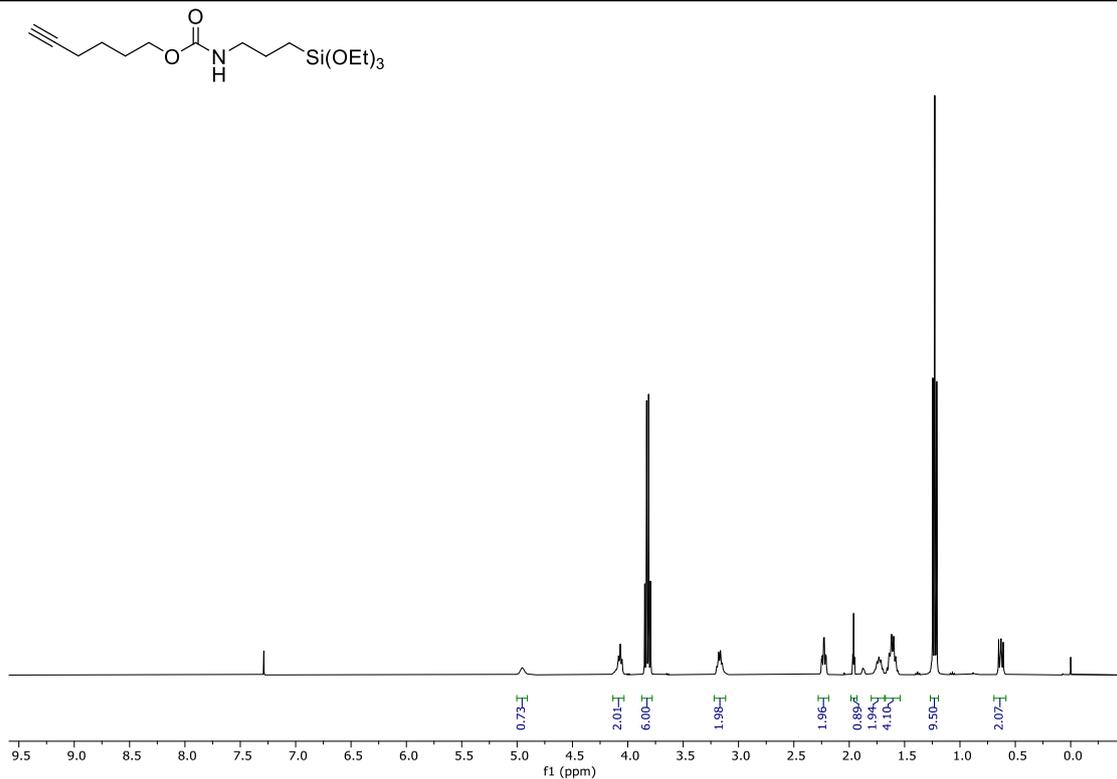


Figura A7. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **37d** (400 MHz).

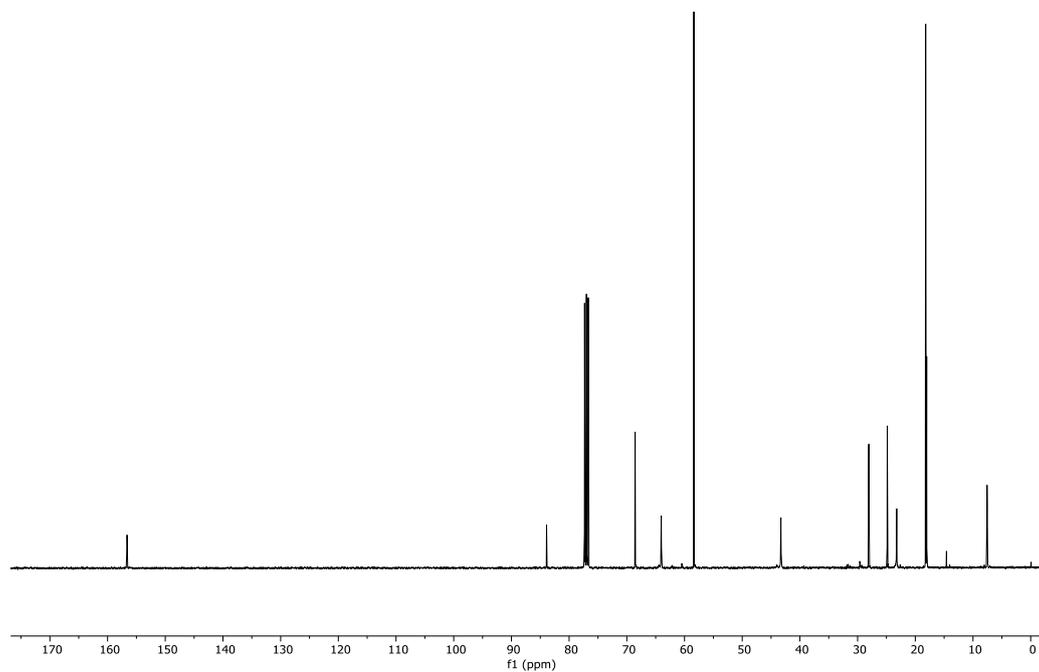


Figura A8. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **37d** (100 MHz).

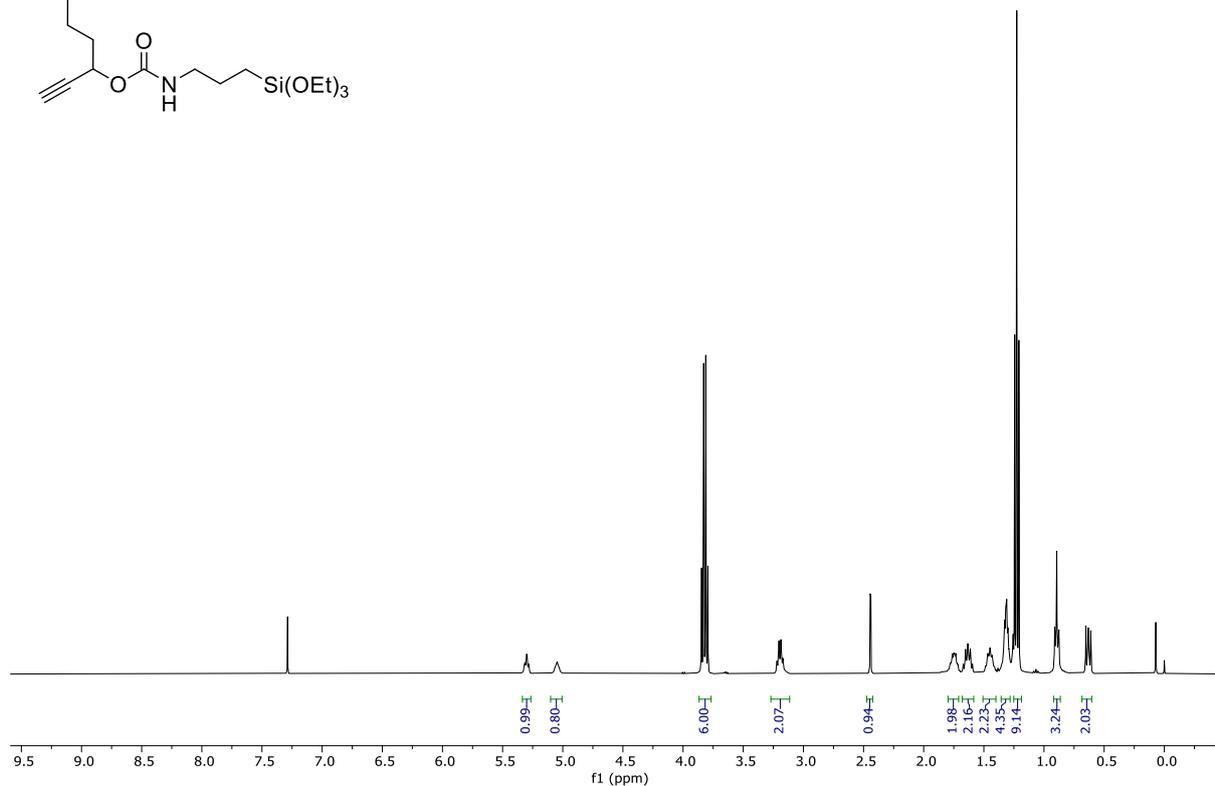
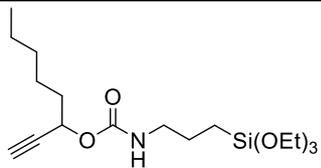


Figura A9. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37e** (400 MHz).

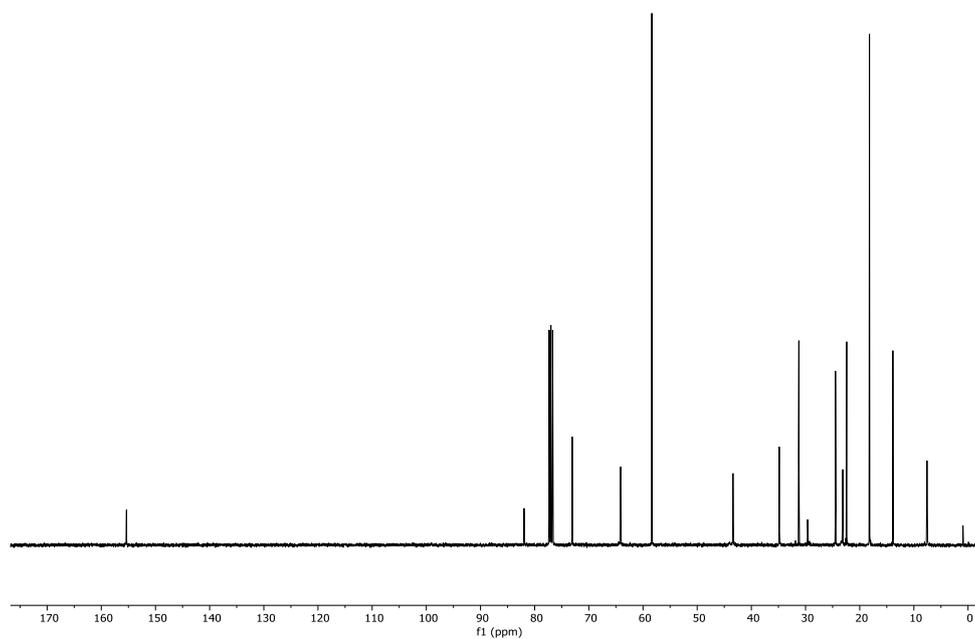


Figura A10. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37e** (100 MHz).

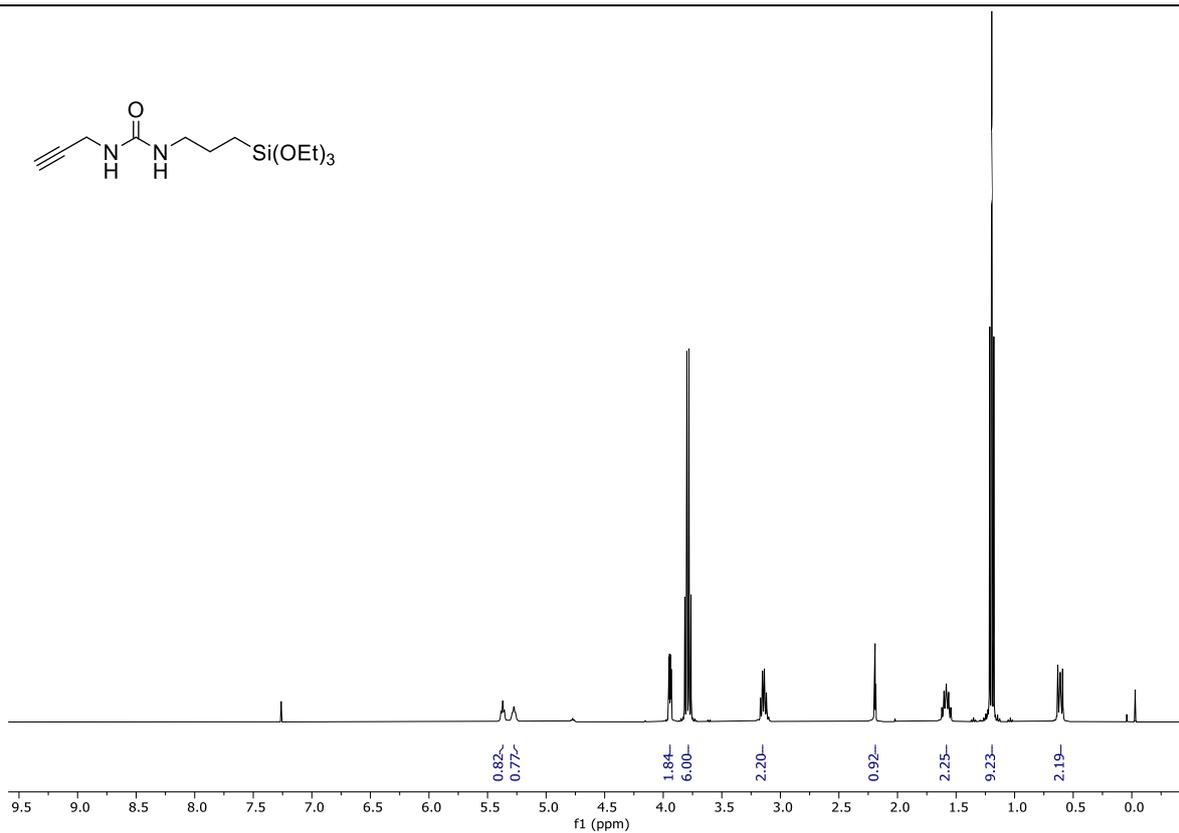
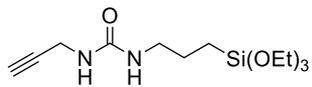


Figura A11. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37f** (400 MHz).

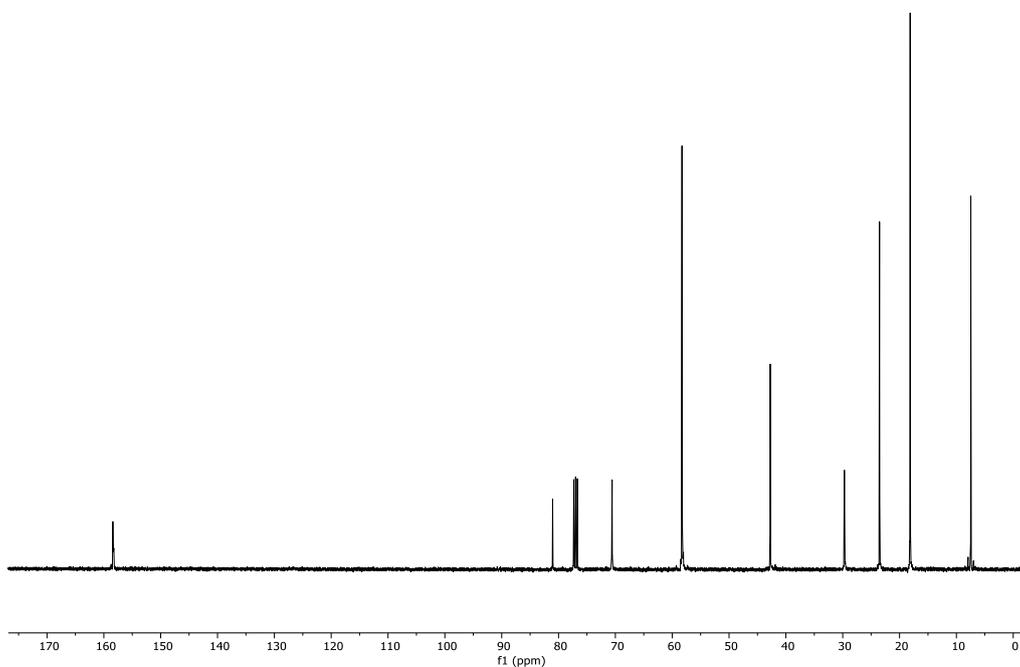


Figura A12. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37f** (100 MHz).

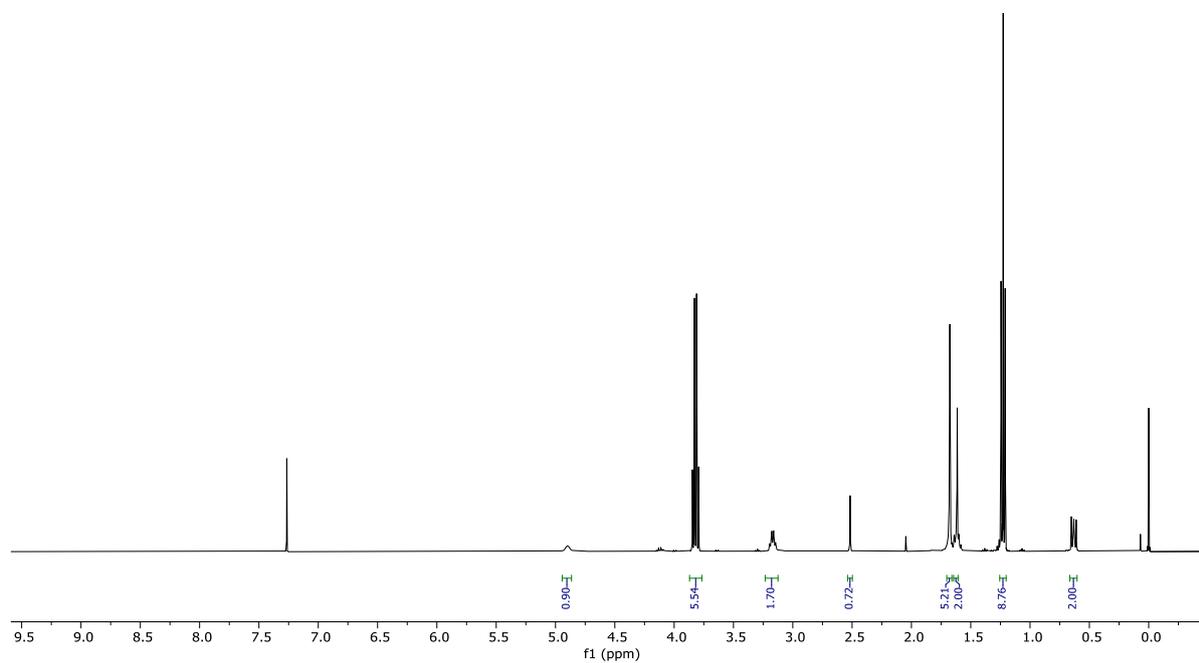
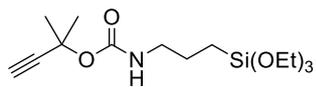


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **37g** (400 MHz).

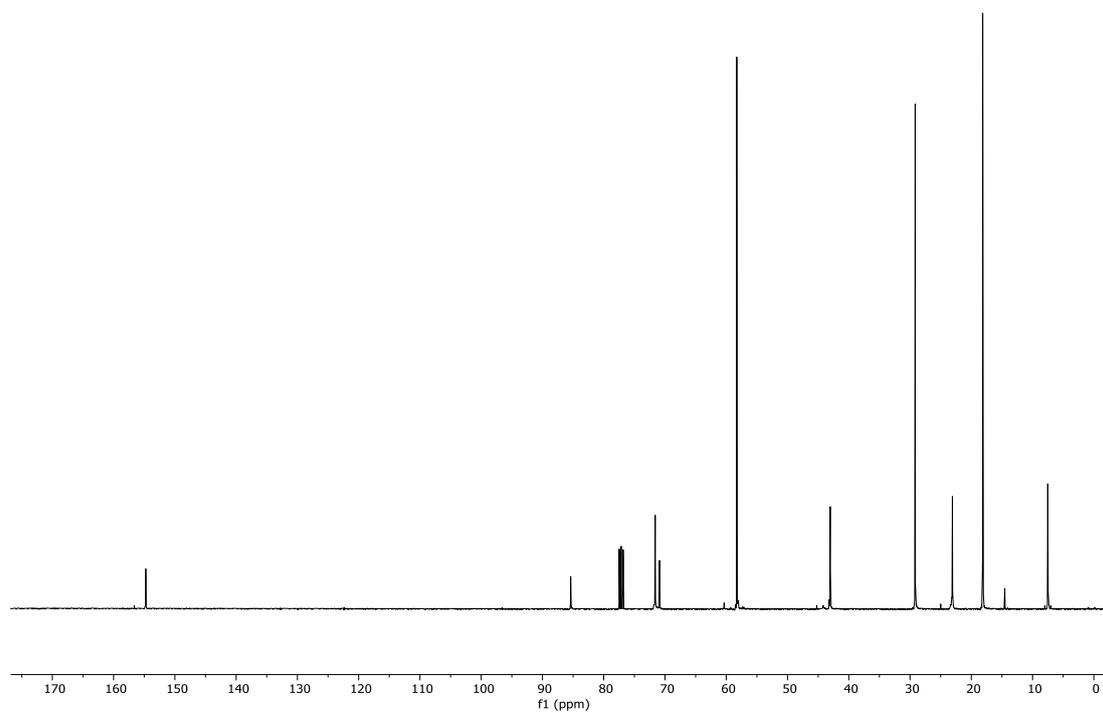


Figura A14. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **37g** (100 MHz).

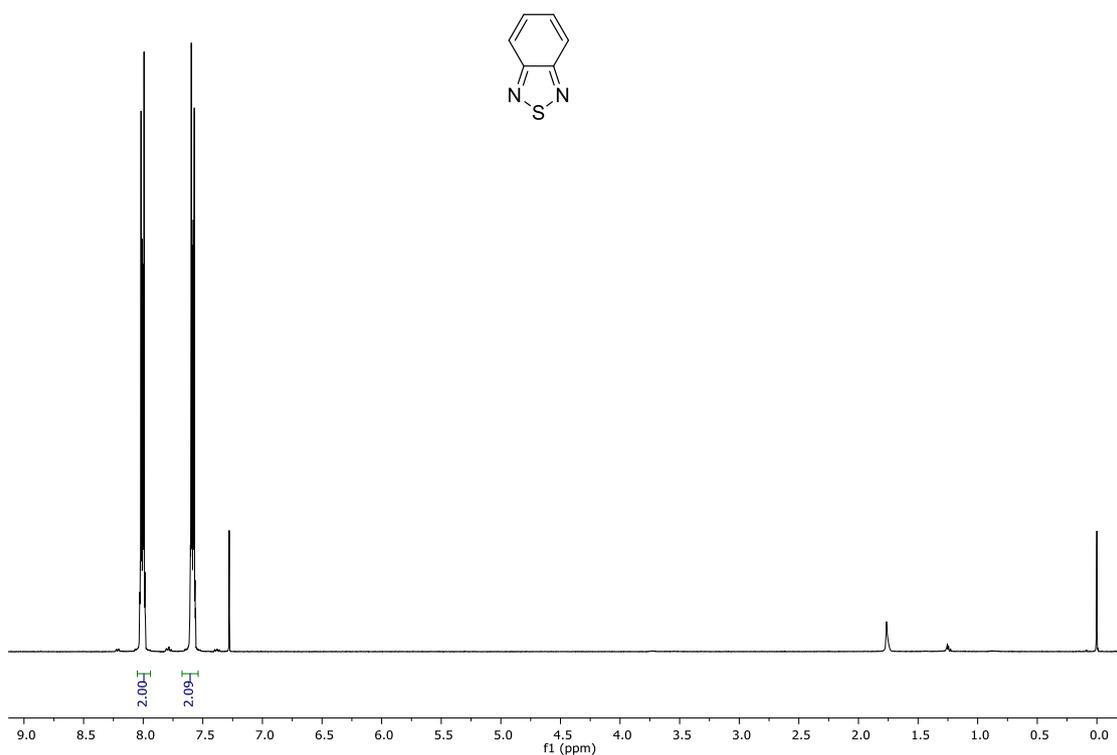


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **34** (400 MHz).

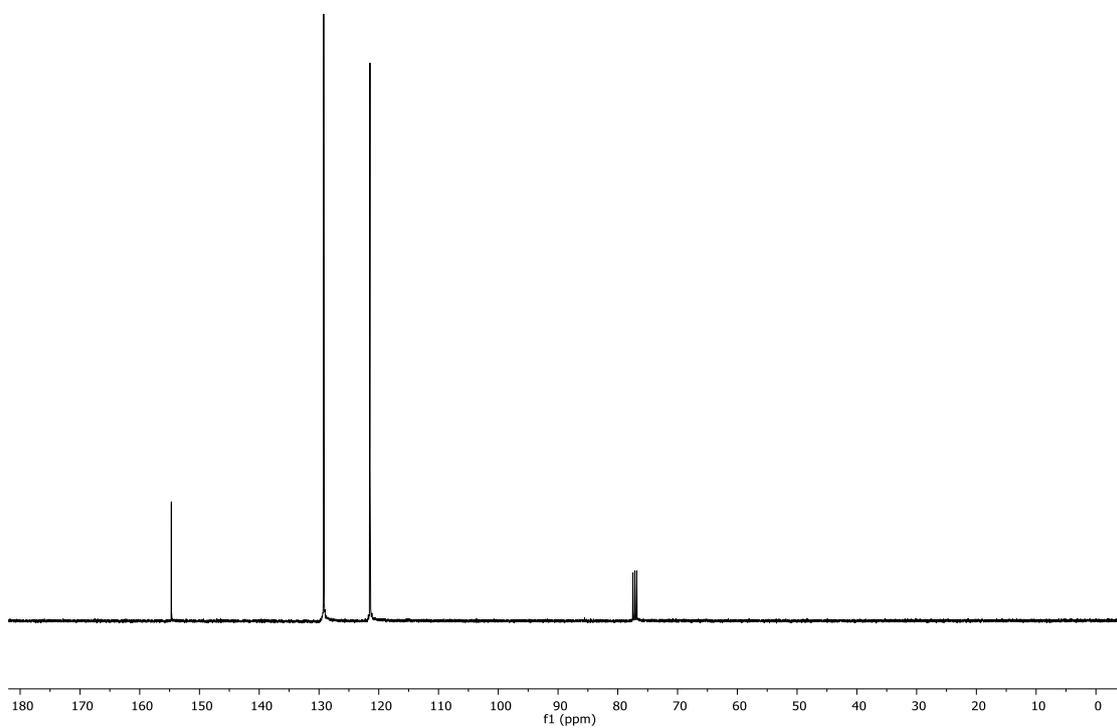


Figura A16. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **34** (100 MHz).

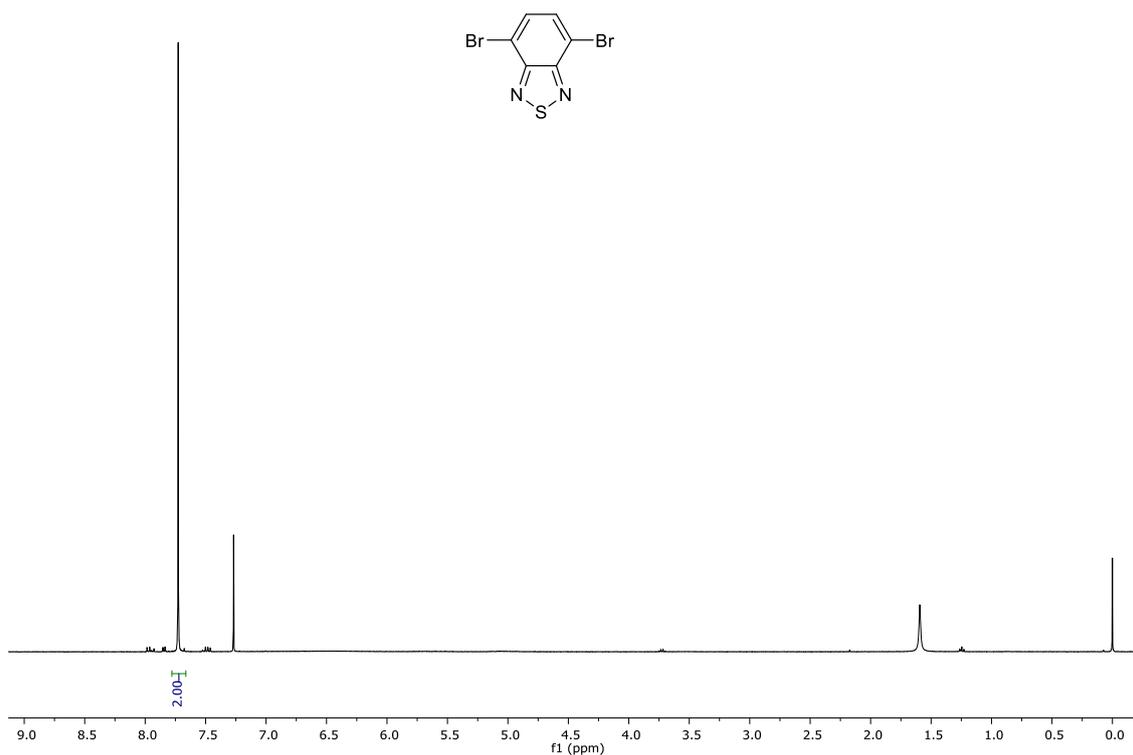


Figura A17. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **23** (400 MHz).

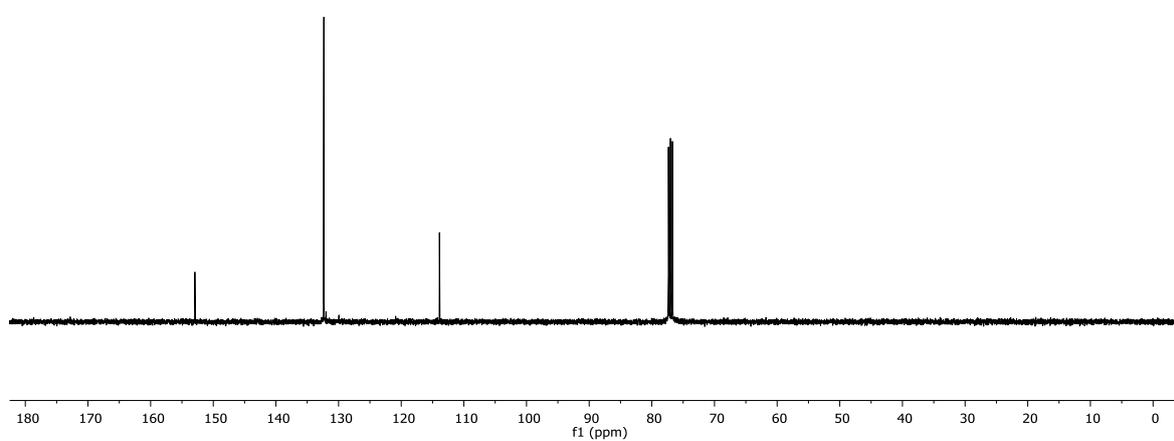


Figura A18. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **23** (100 MHz).

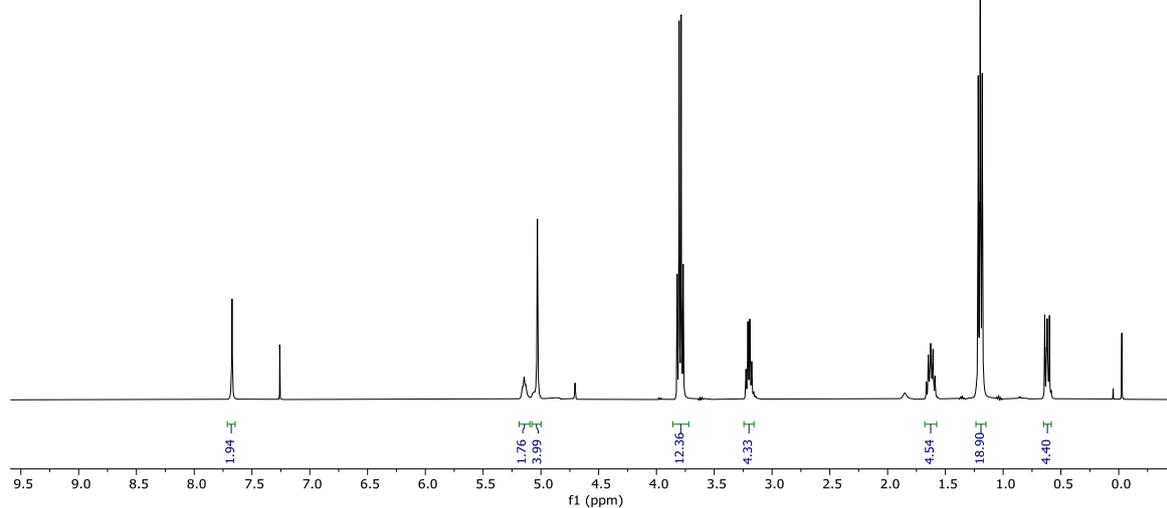
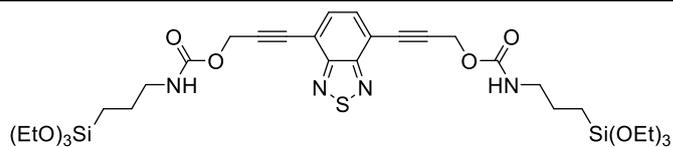


Figura A19. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **38a** (400 MHz).

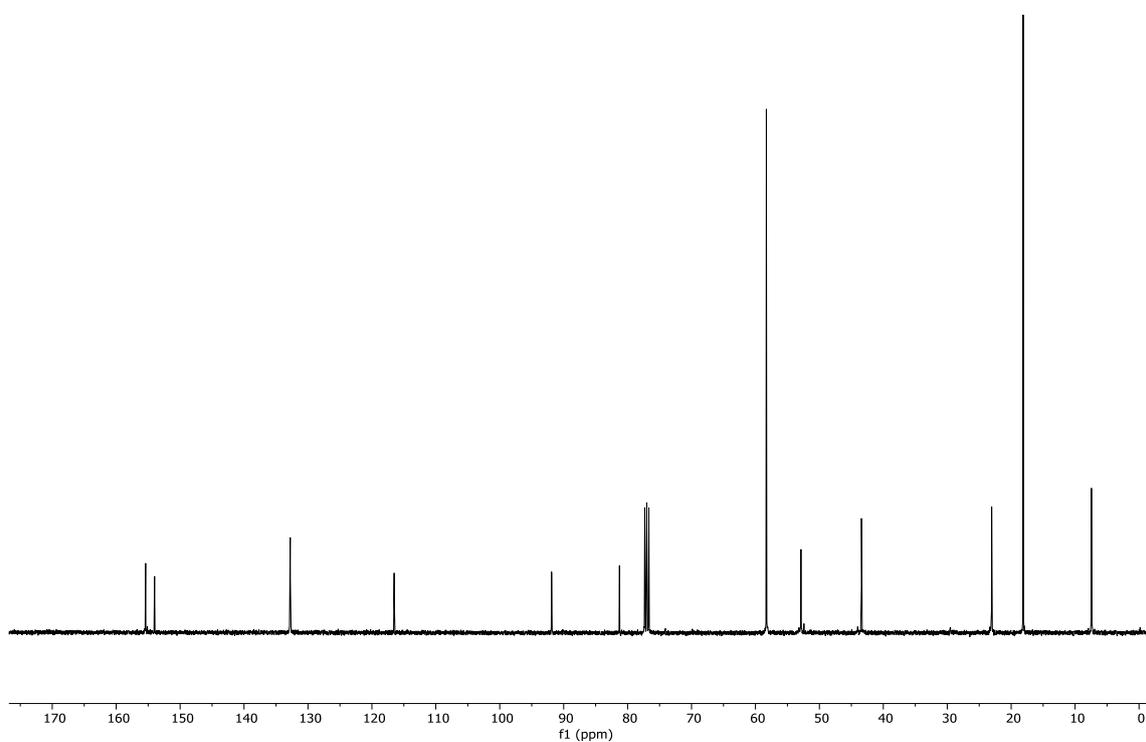


Figura A20. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **38a** (100 MHz).

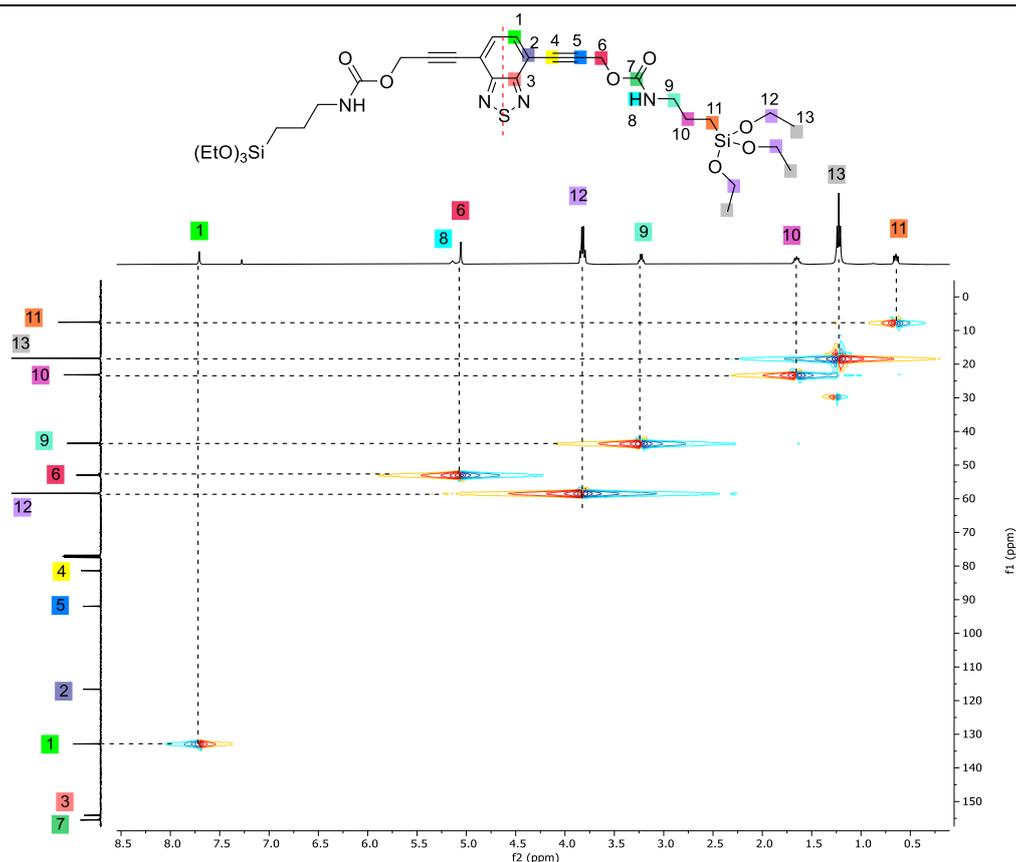


Figura A21. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C do composto **38a** em CDCl_3 (400 MHz).

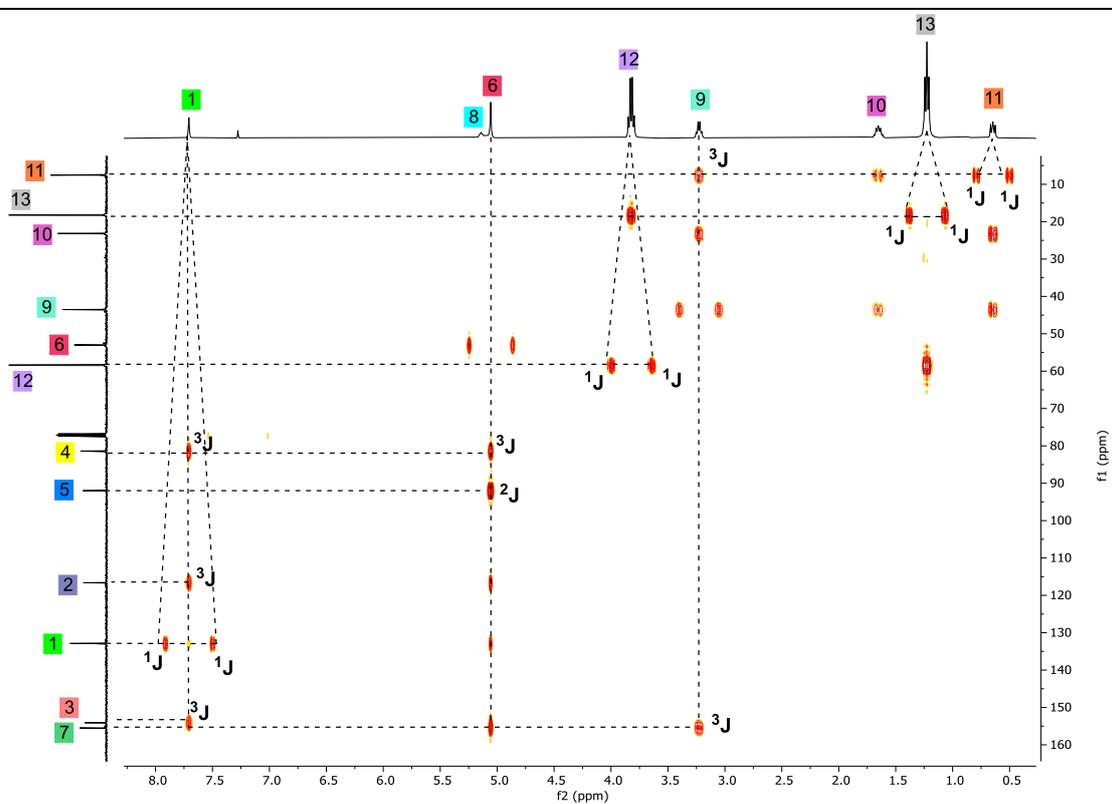


Figura A22. Espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **38a** em CDCl_3 (400 MHz).

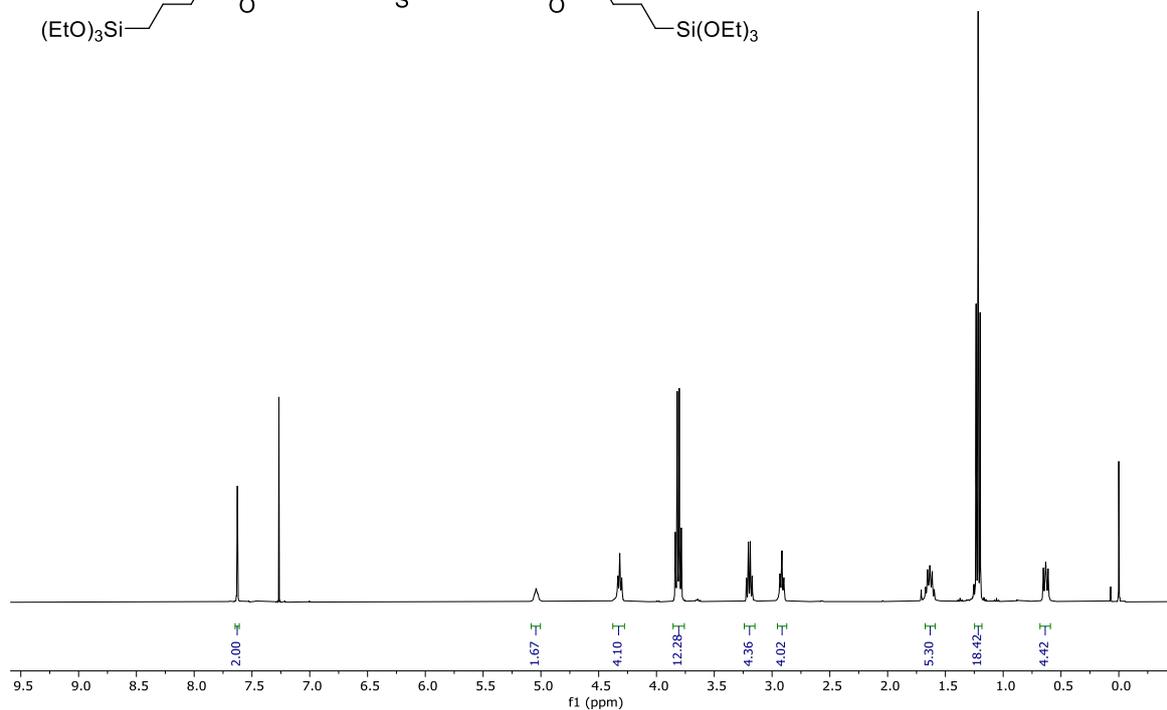
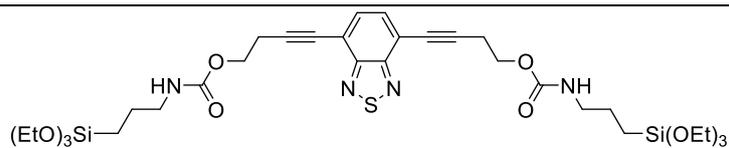


Figura A23. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **38b** (400 MHz).

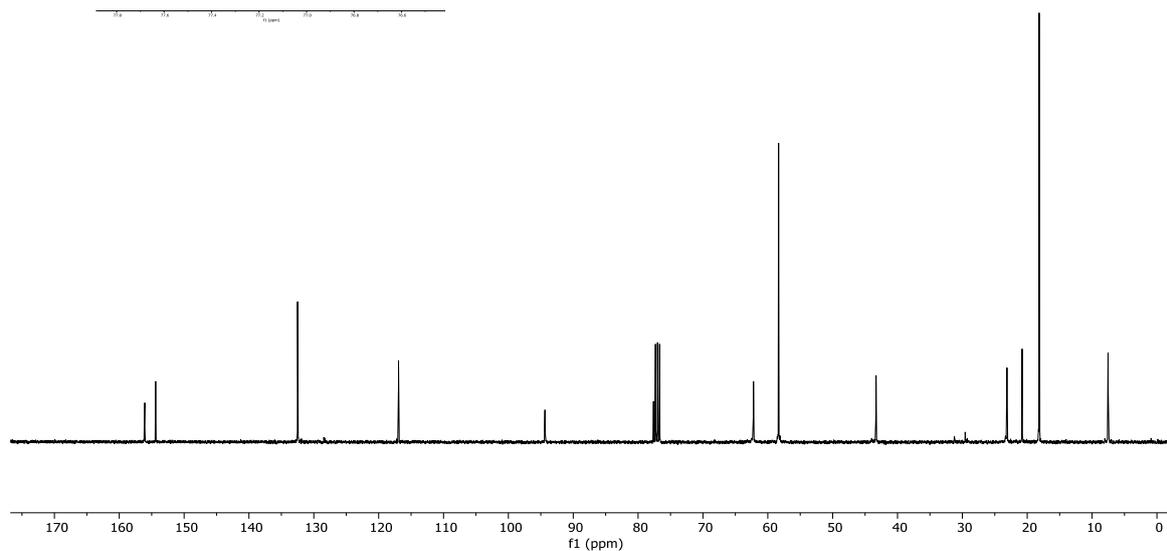
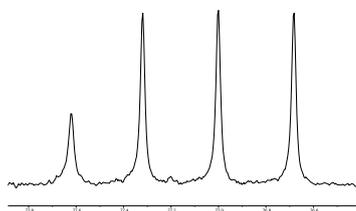


Figura A24. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **38b** (100 MHz).

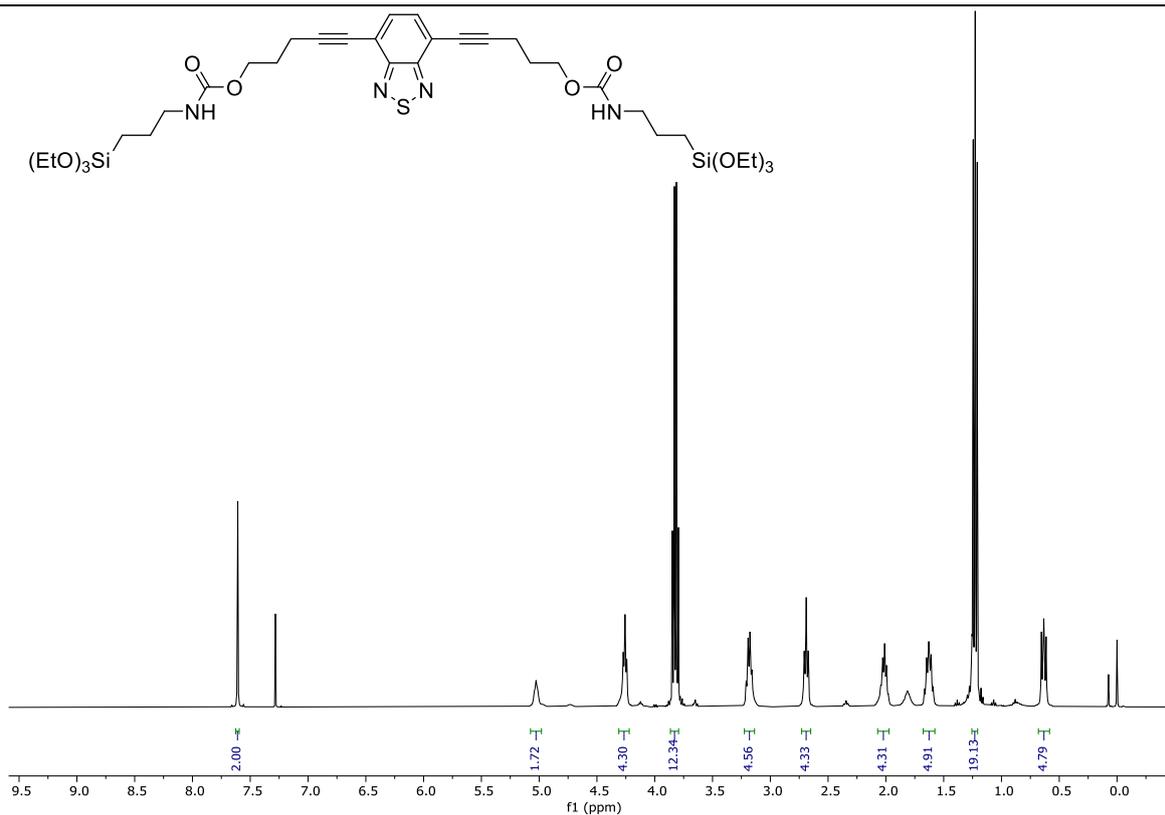


Figura A25. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **38c** (400 MHz).

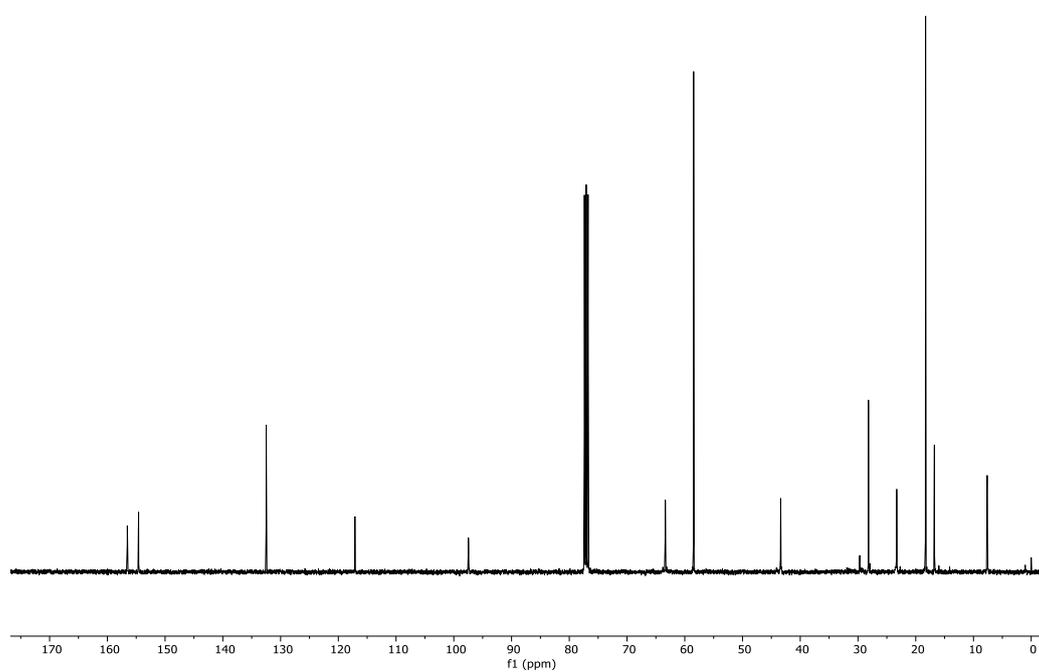


Figura A26. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **38c** (100 MHz).

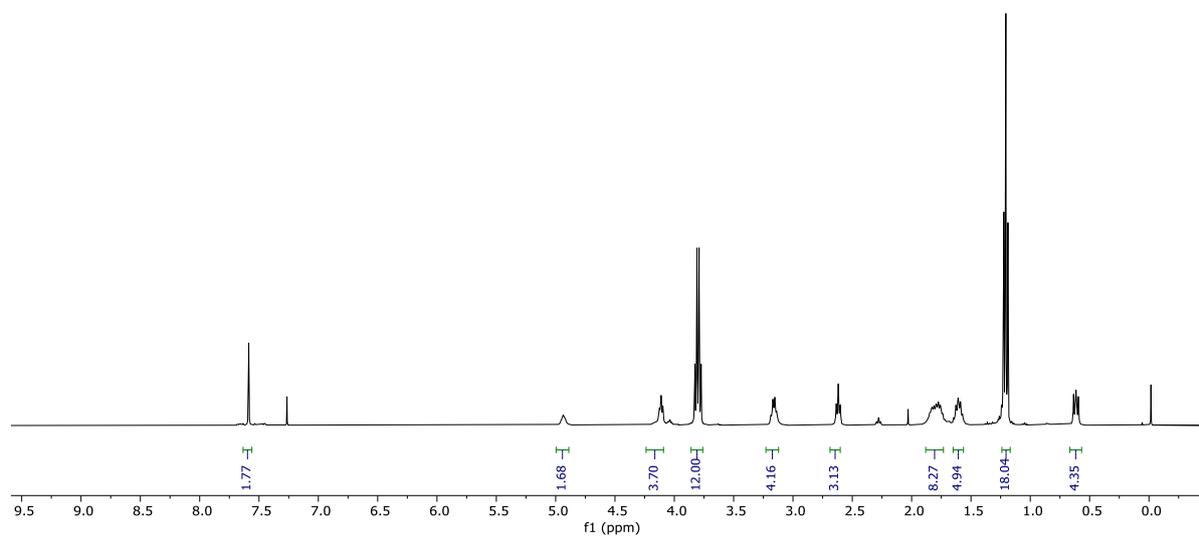
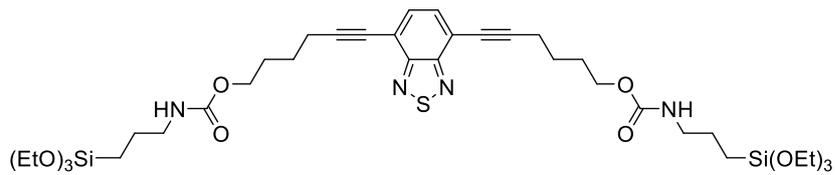


Figura A27. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **38d** (400 MHz).

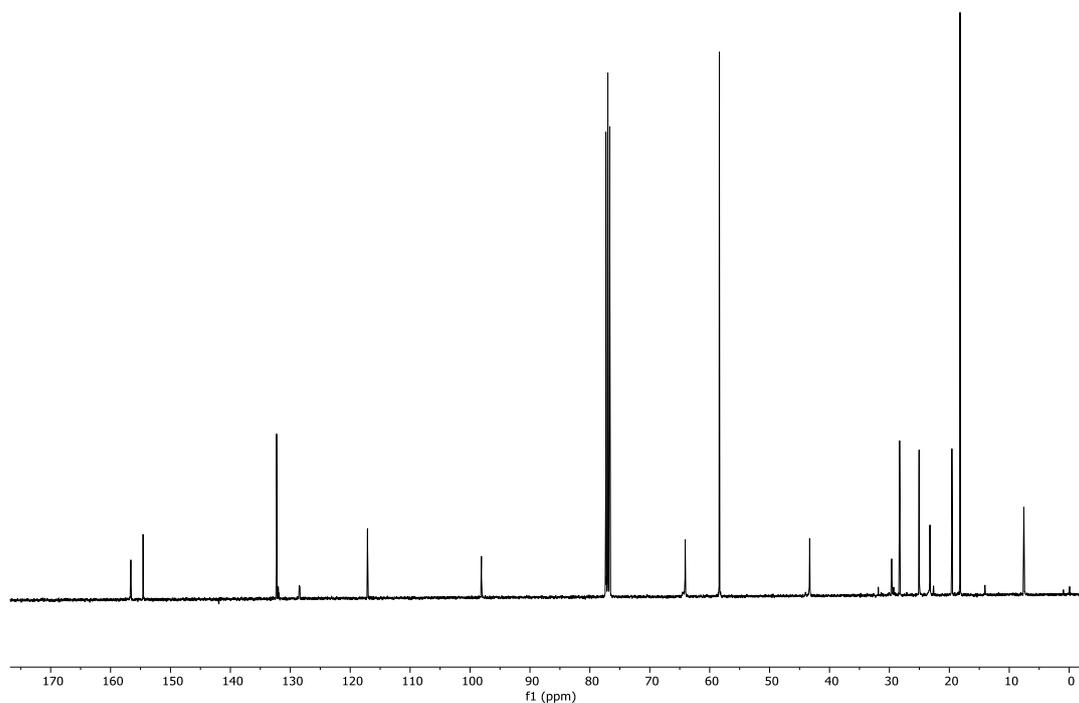


Figura A28. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **38d** (100 MHz).

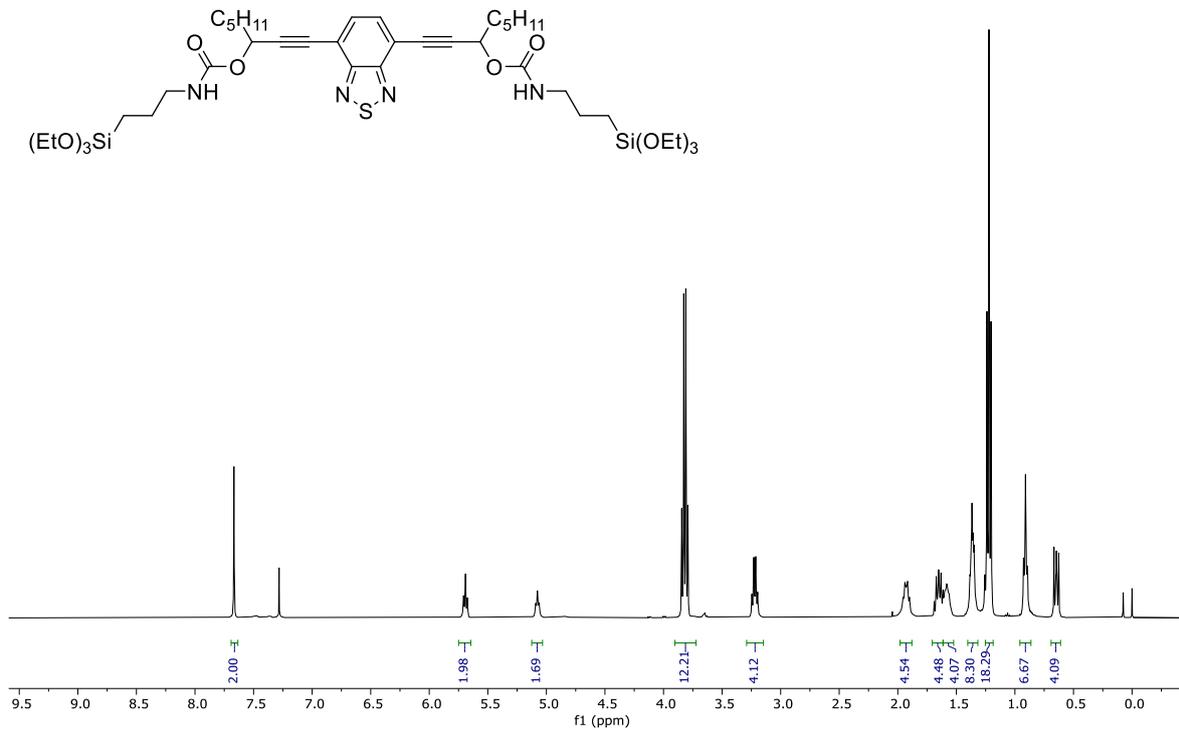


Figura A29. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **38e** (400 MHz).

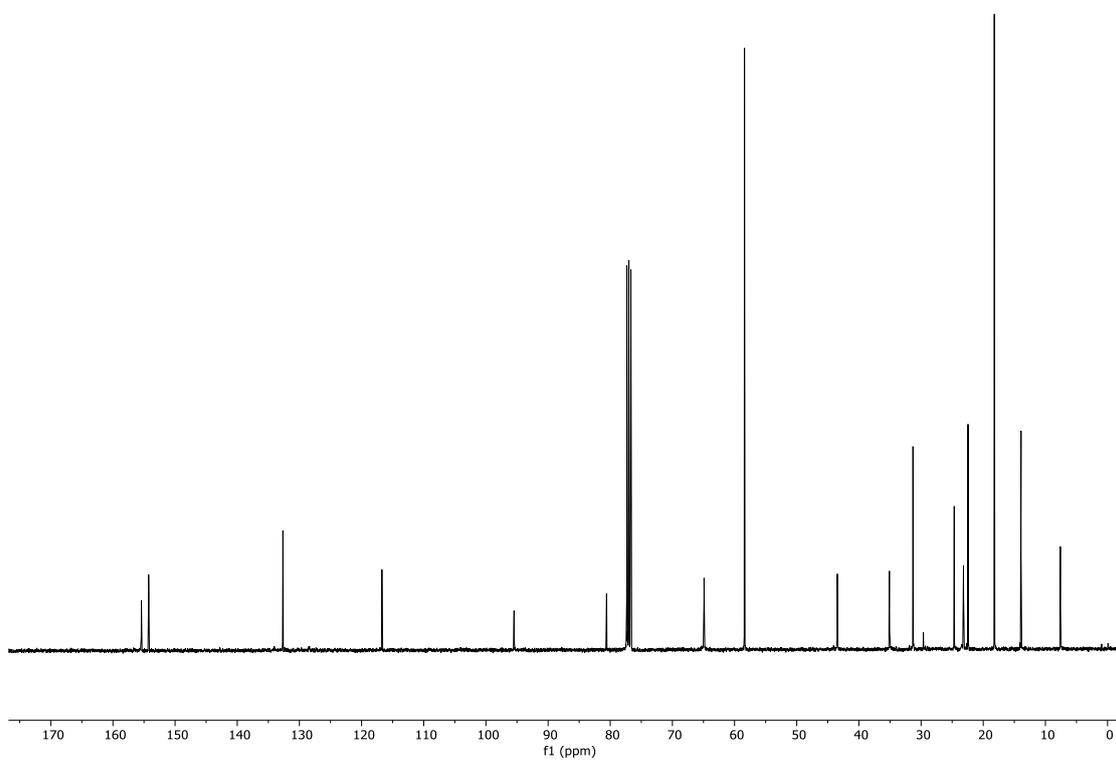


Figura A30. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **38e** (100 MHz).

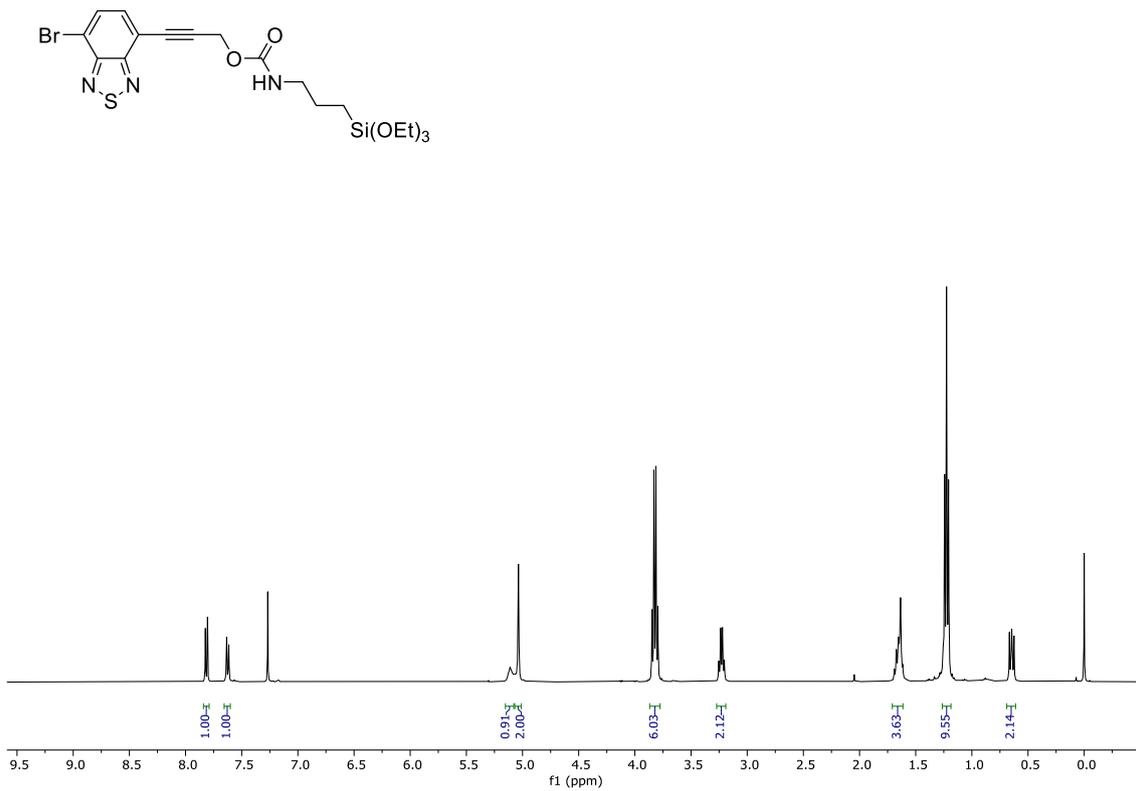


Figura A31. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **39a** (400 MHz).

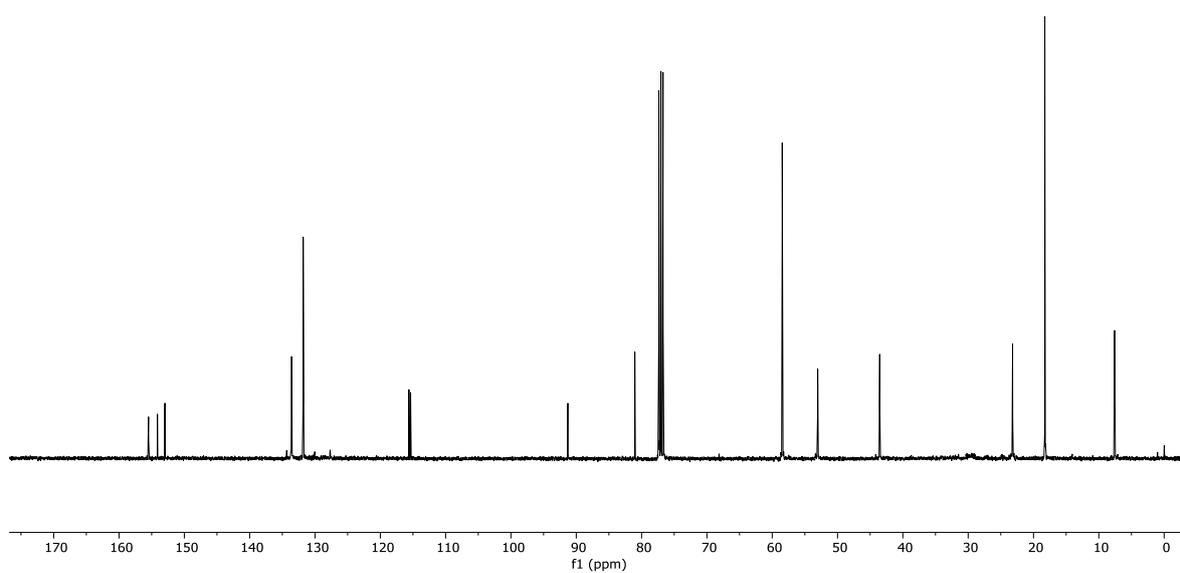


Figura A32. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **39a** (100 MHz).

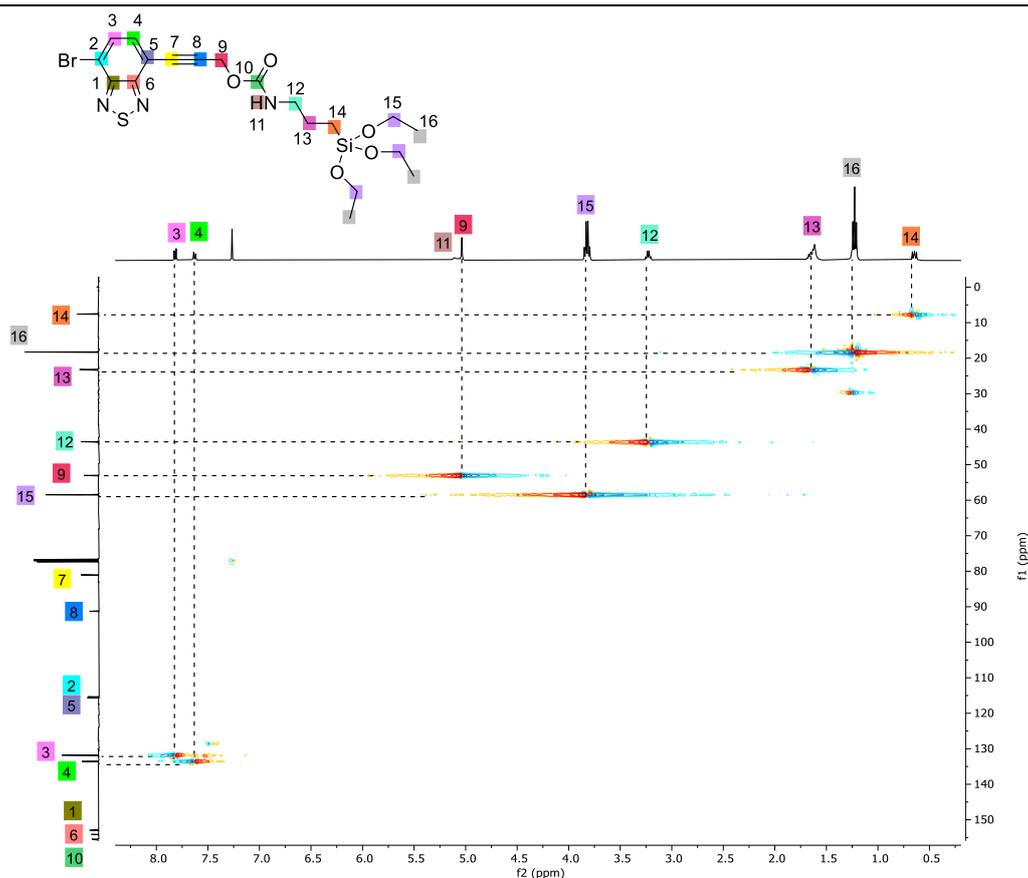


Figura A33. Espectro de HSQC ^1H - ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

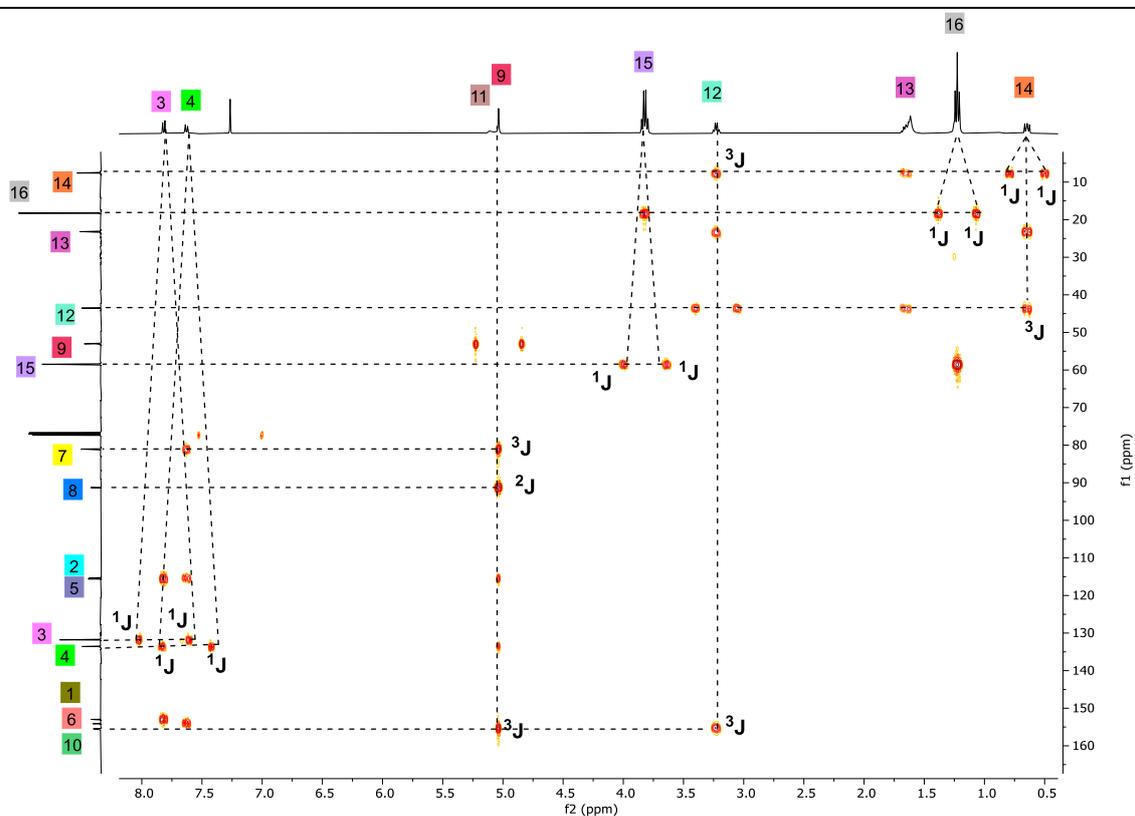


Figura A34. Espectro de HMBC ^1H - ^{13}C do composto **39a** em CDCl_3 (400 MHz).

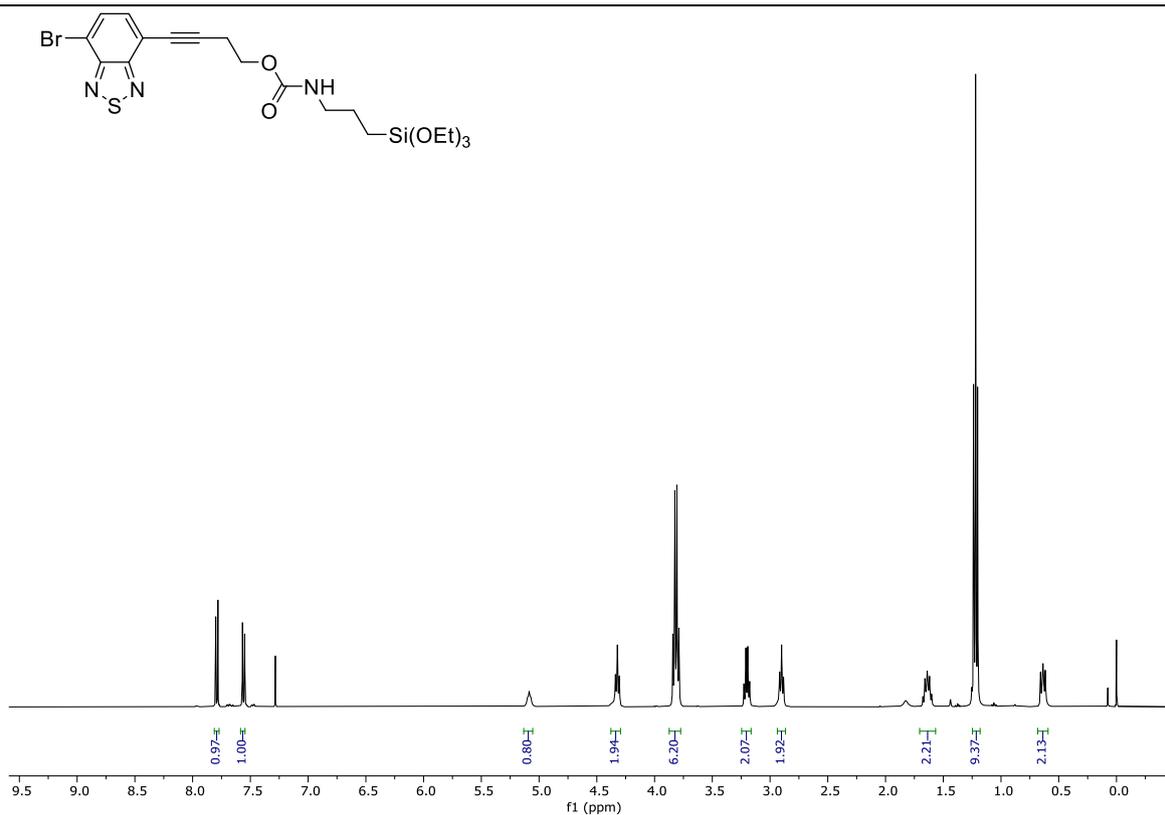


Figura A35. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **39b** (400 MHz).

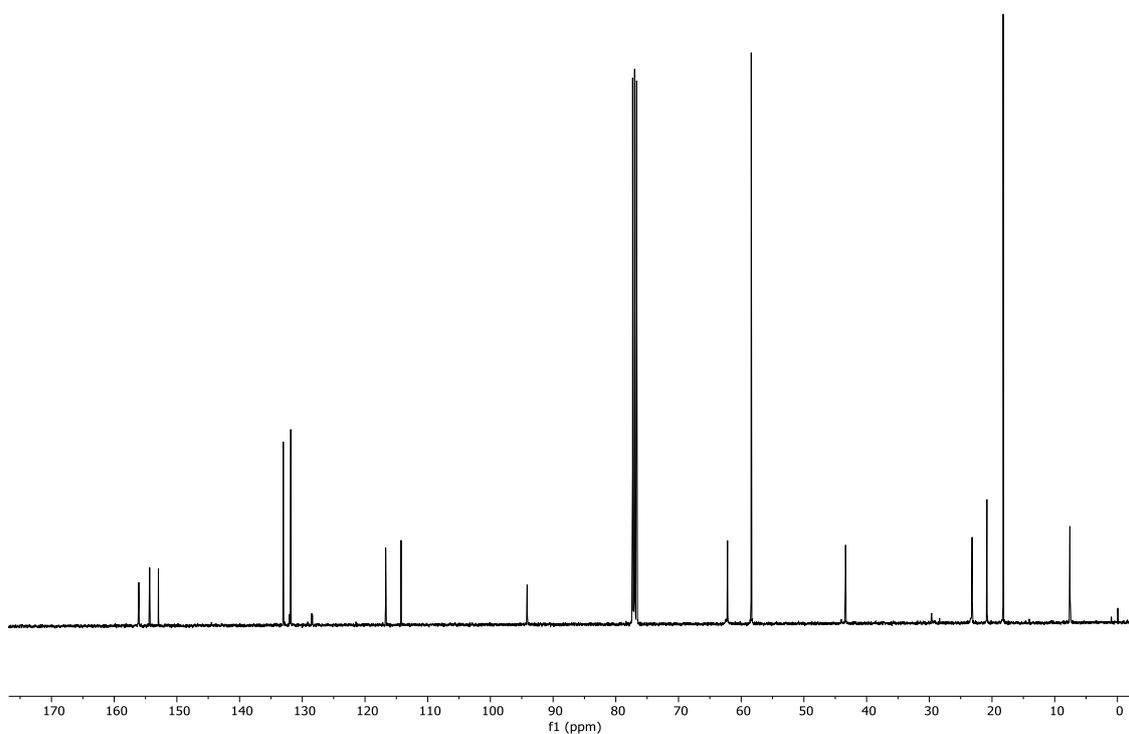


Figura A36. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **39b** (100 MHz).

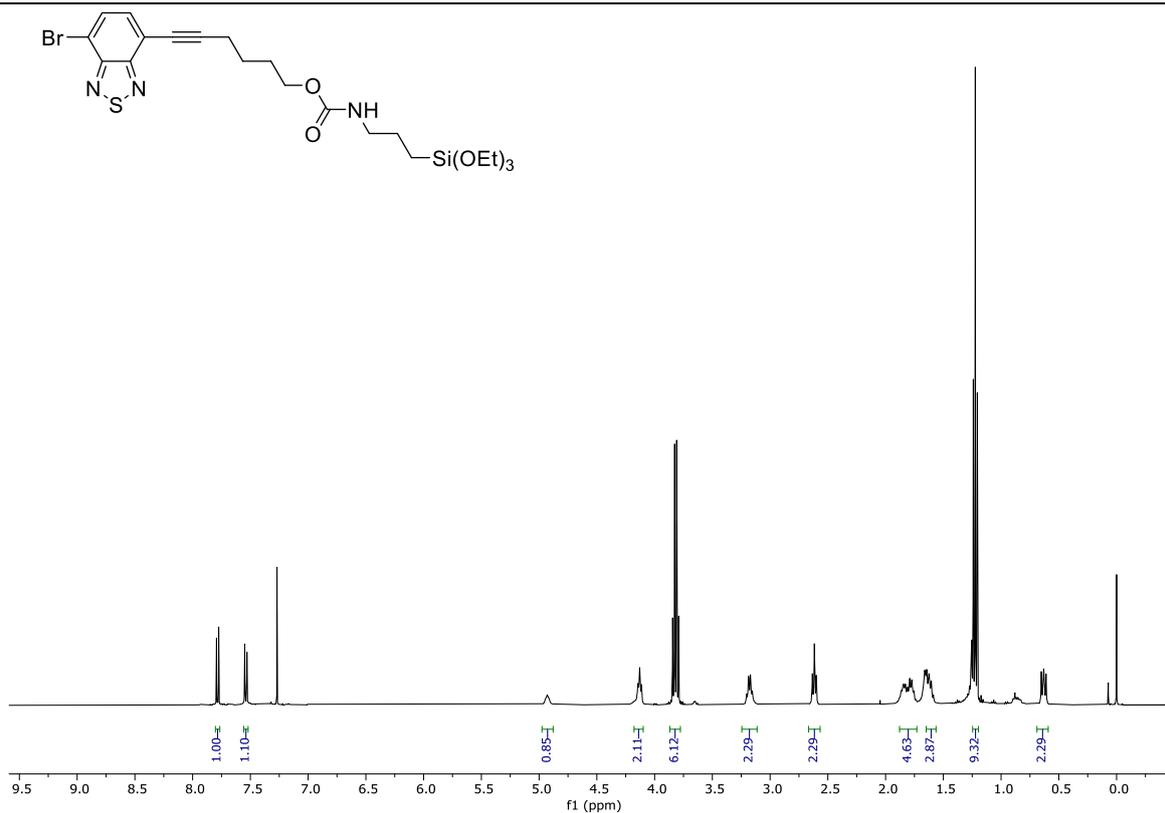


Figura A37. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **39d** (400 MHz).

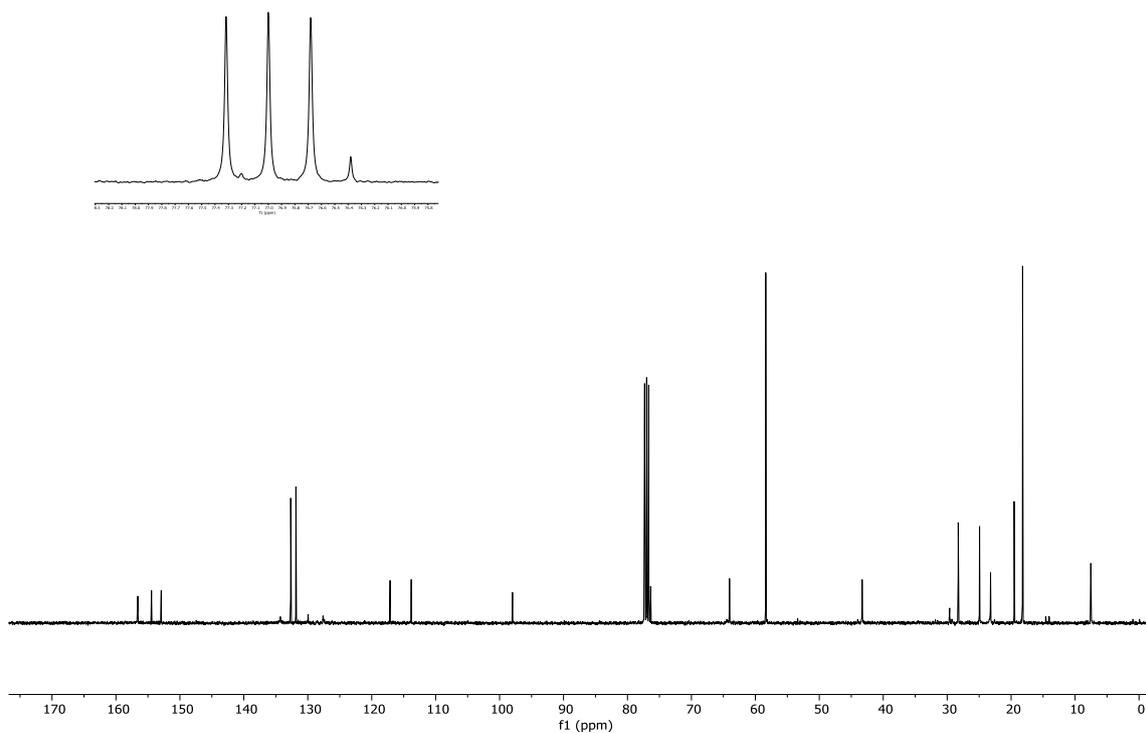


Figura A38. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **39d** (100 MHz).

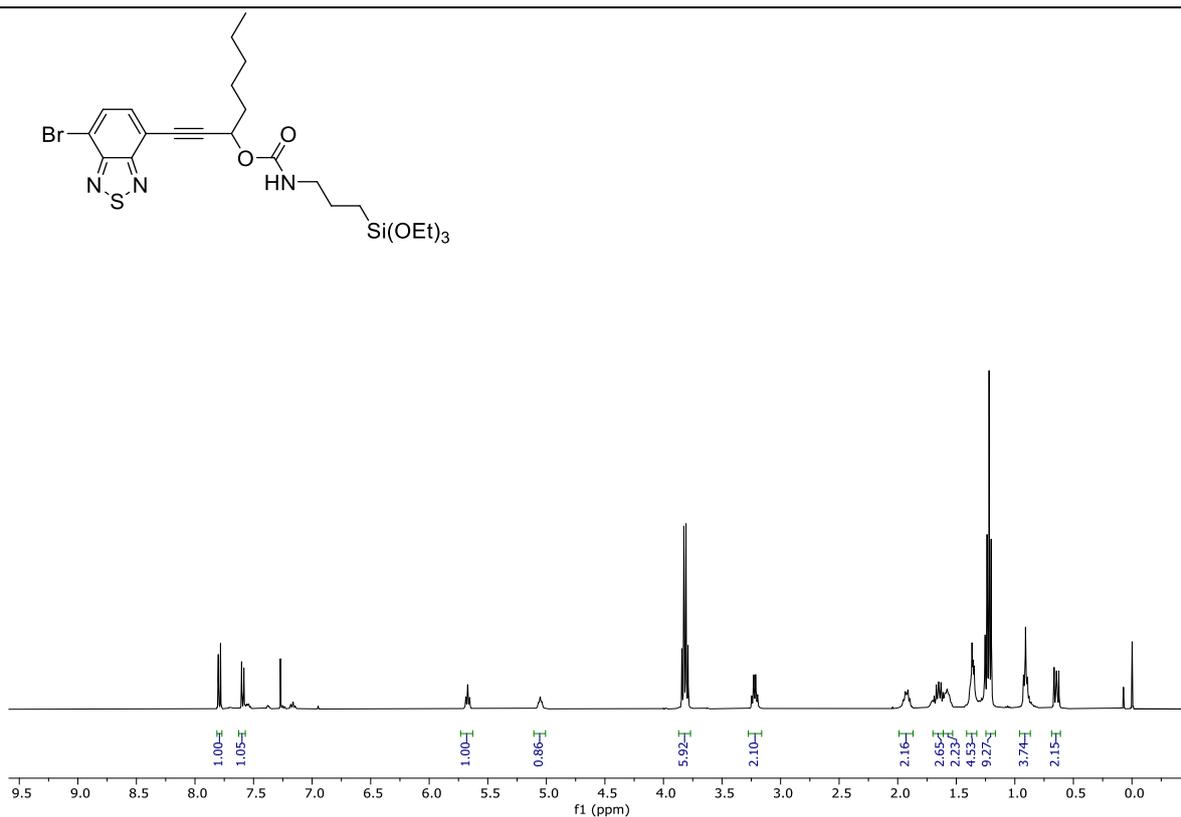


Figura A39. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **39e** (400 MHz).

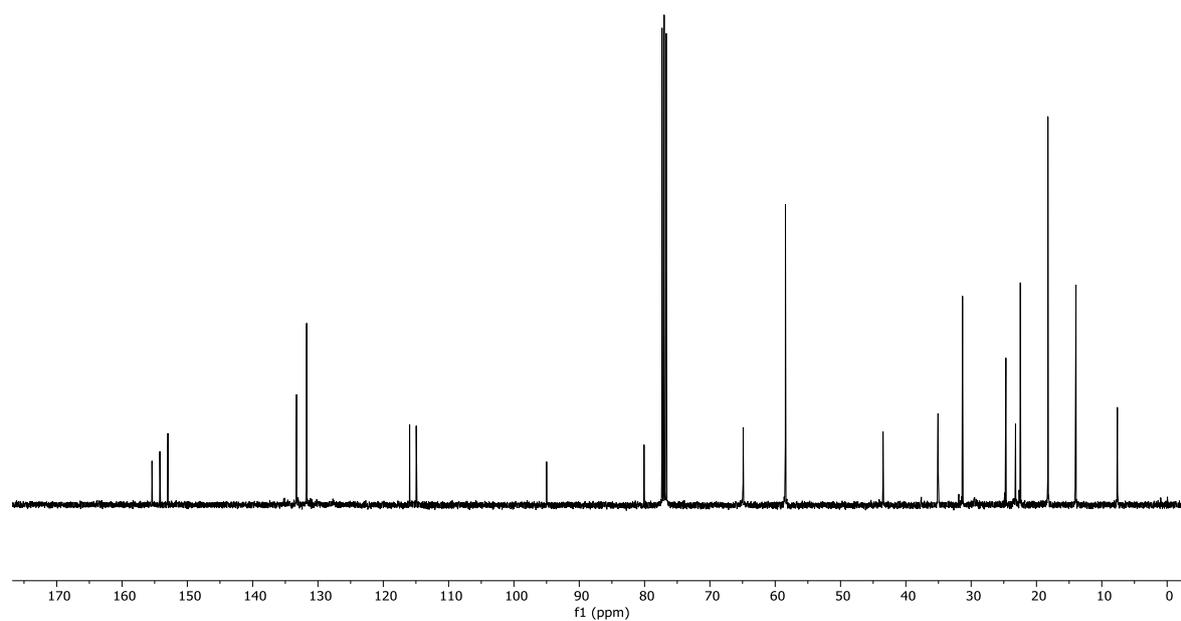


Figura A40. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **39e** (100 MHz).

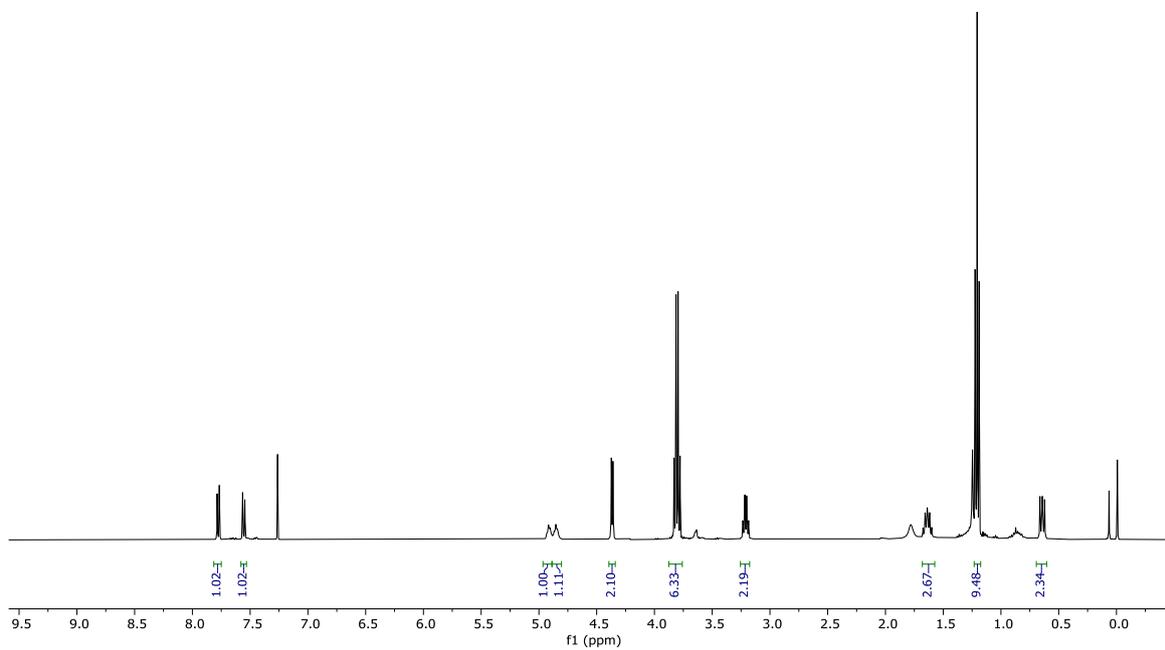
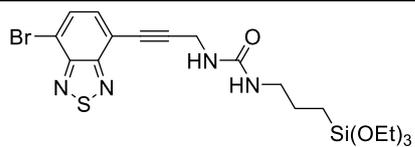


Figura A41. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **39f** (400 MHz).

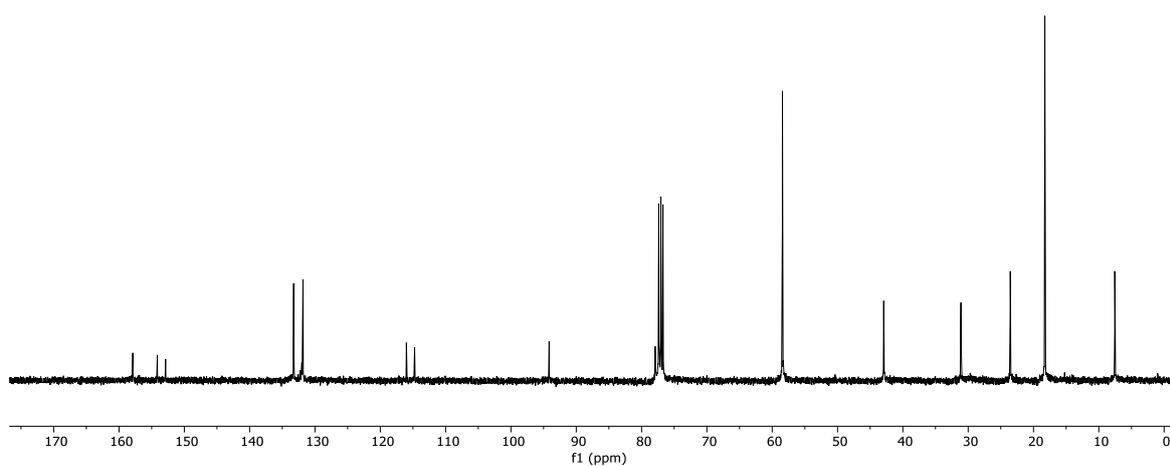


Figura A42. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **39f** (100 MHz).

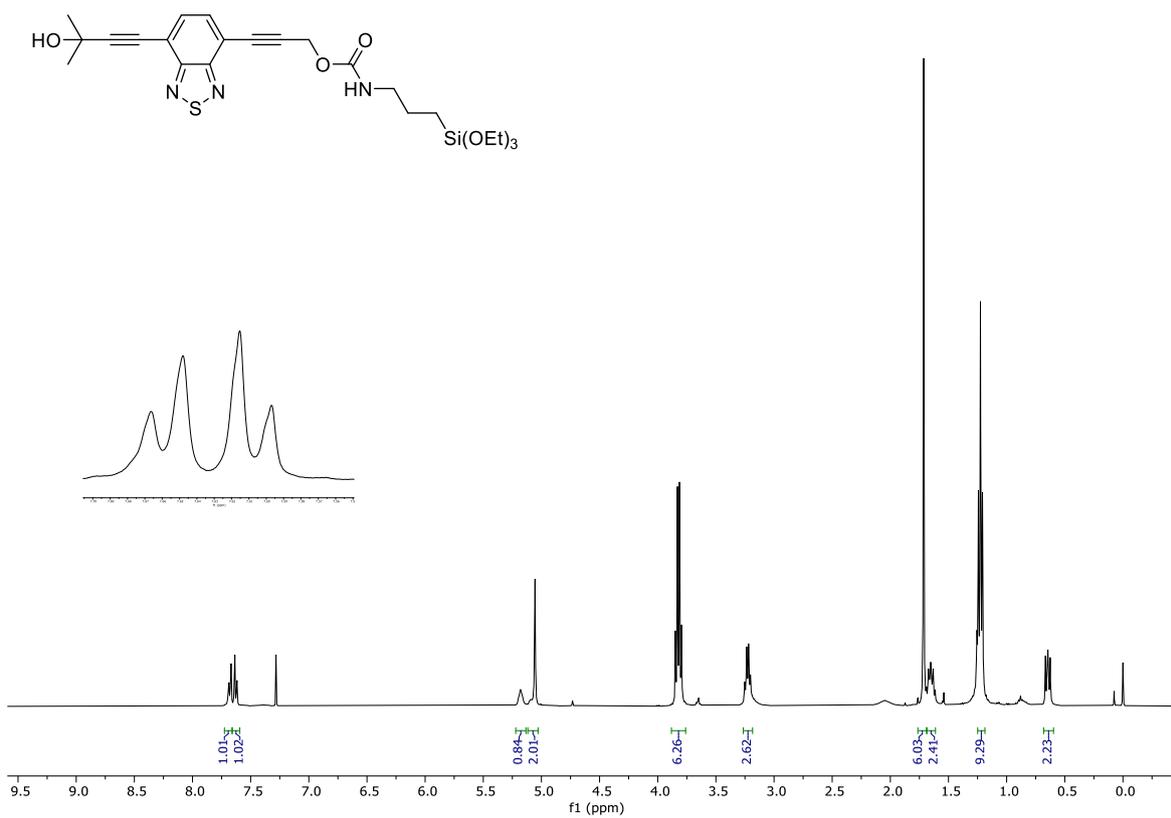


Figura A43. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **40** (400 MHz).

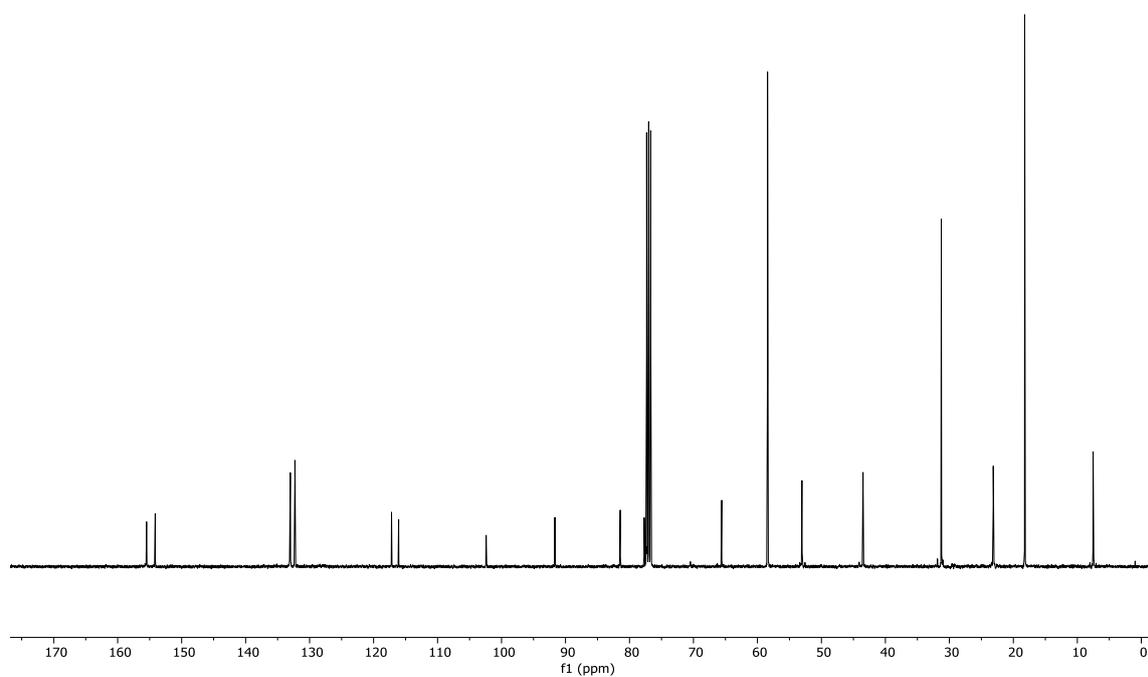


Figura A44. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **40** (100 MHz).

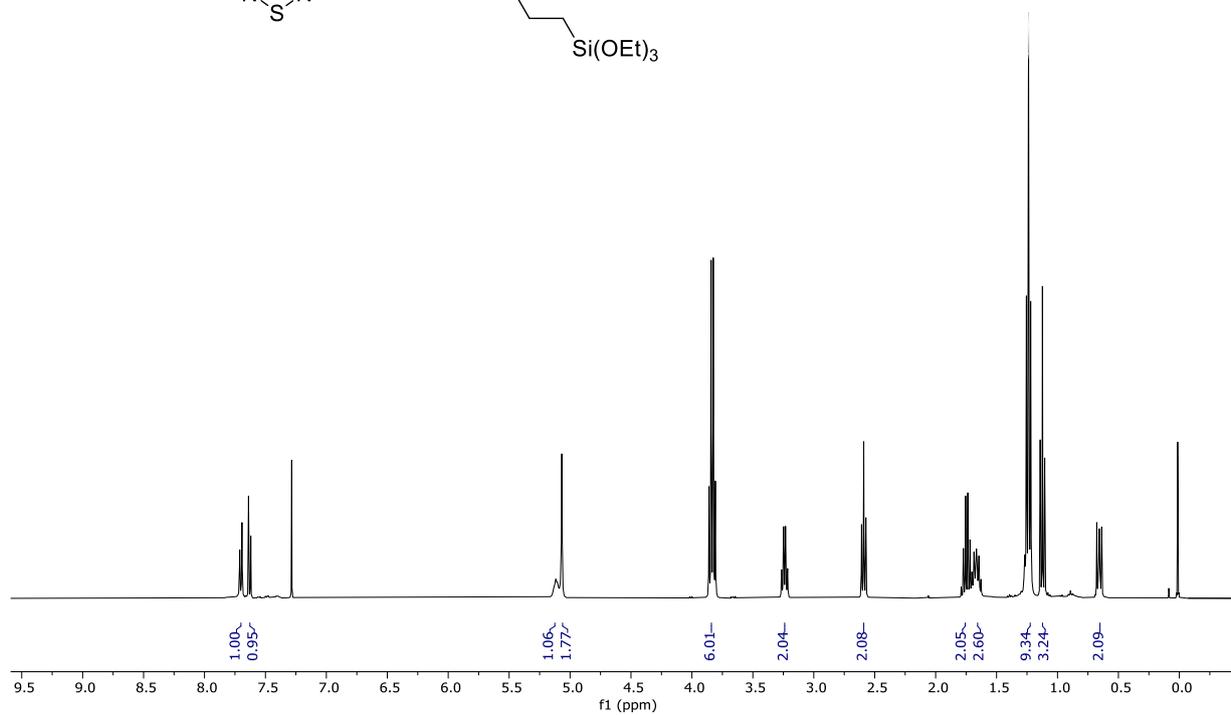
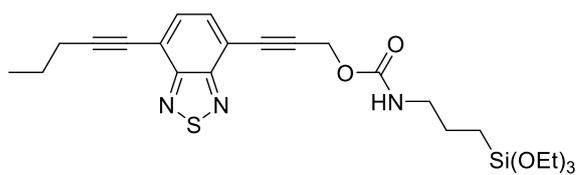


Figura A45. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **41** (400 MHz).

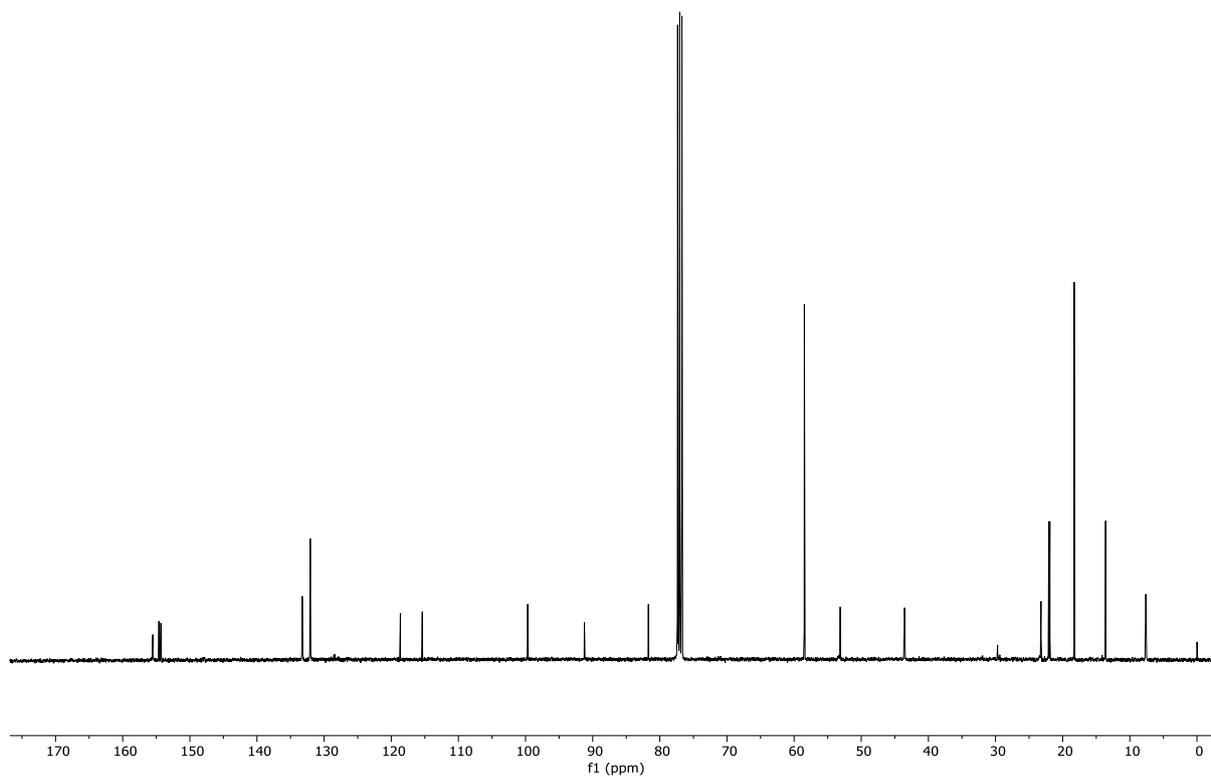


Figura A46. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **41** (100 MHz).

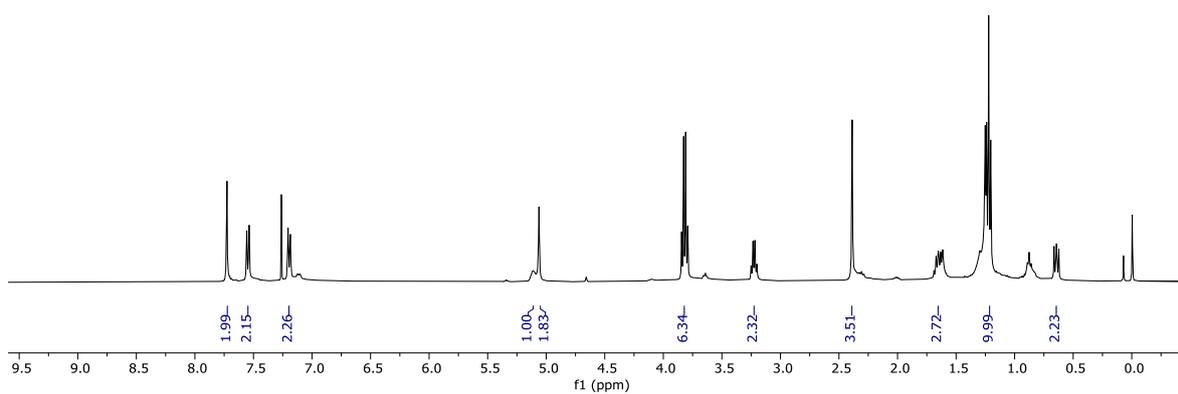
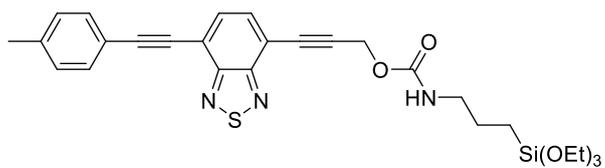


Figura A47. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **42** (400 MHz).

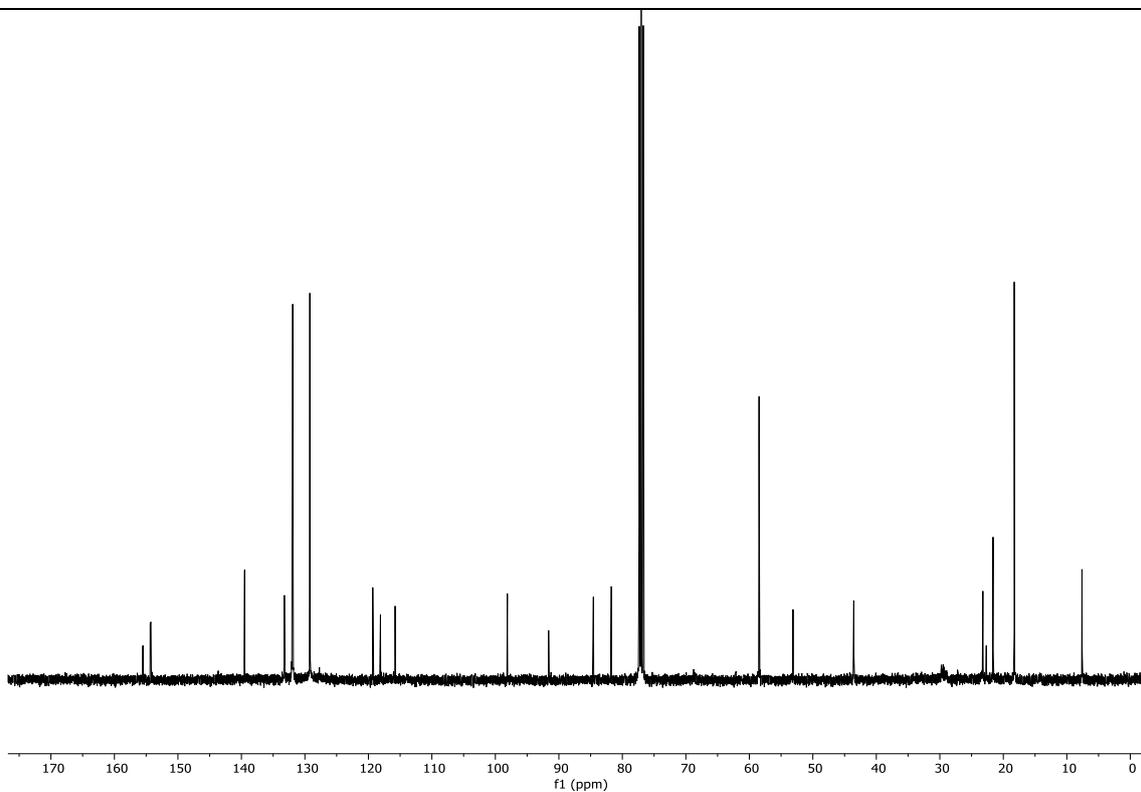


Figura A48. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **42** (100 MHz).

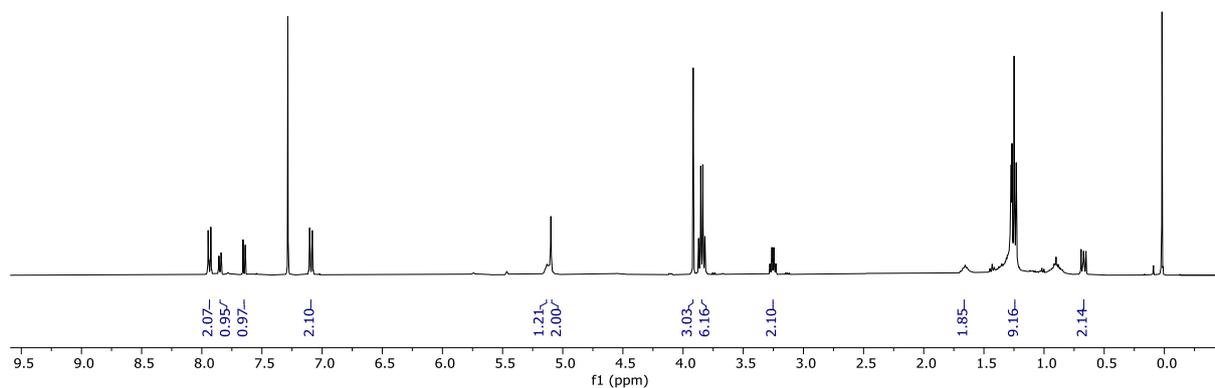
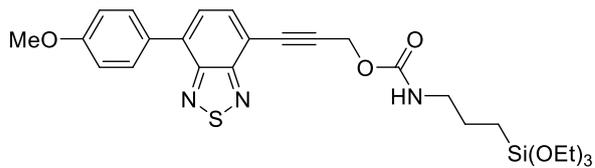


Figura A49. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **43** (400 MHz).

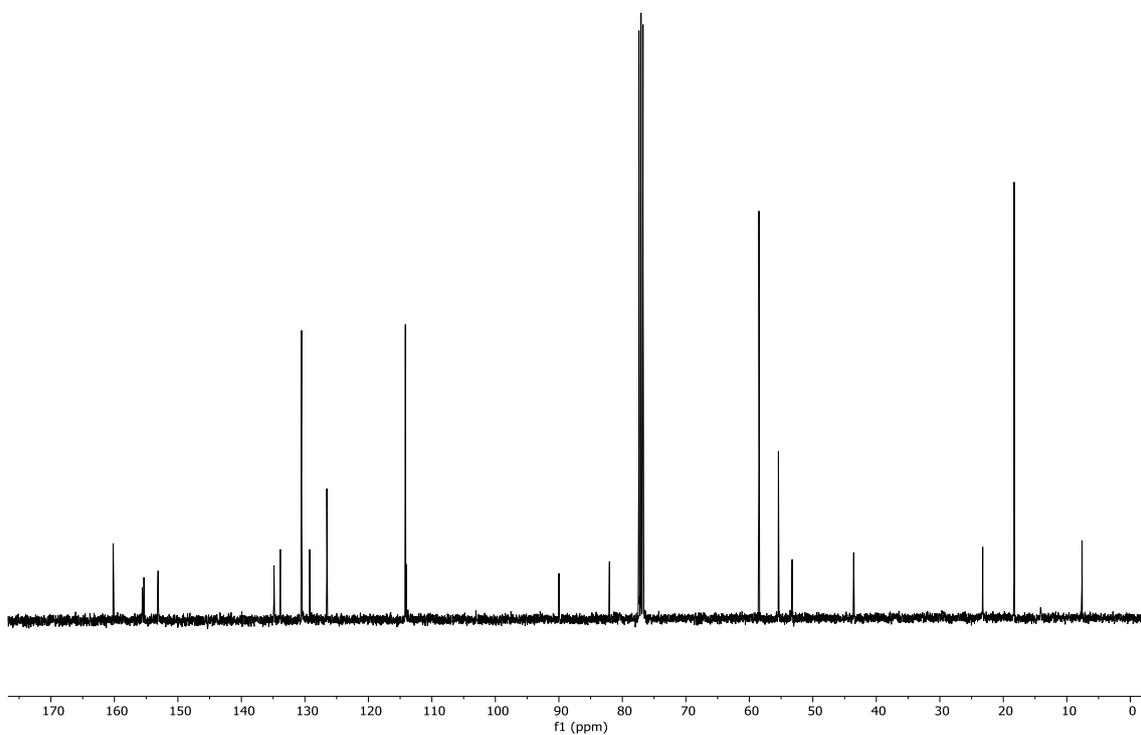


Figura A50. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **43** (100 MHz).

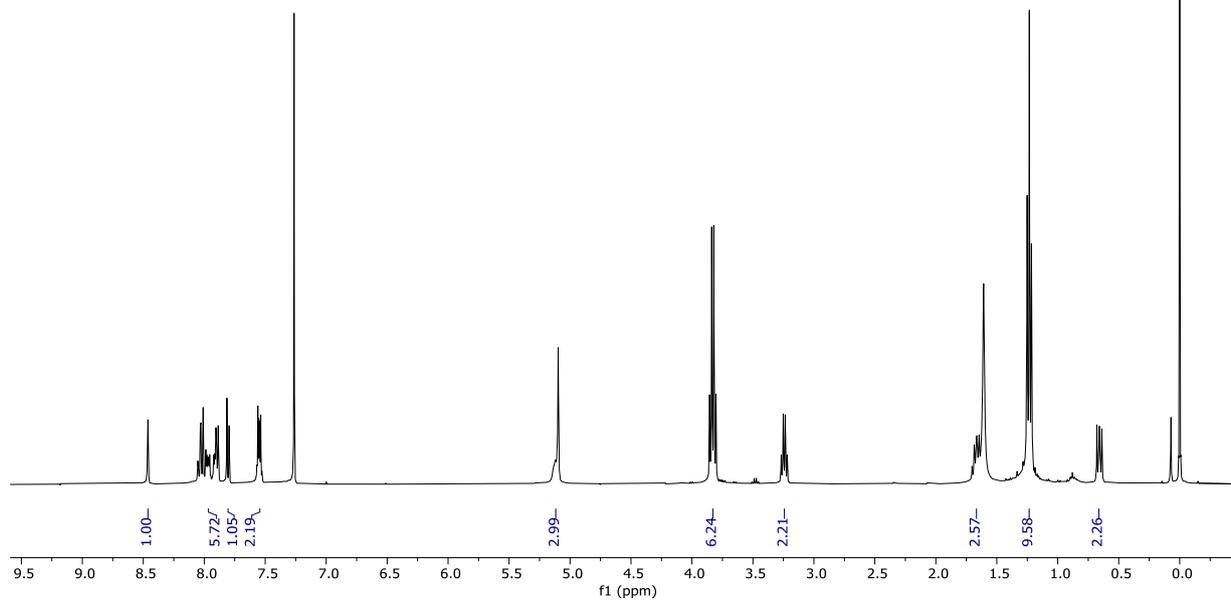
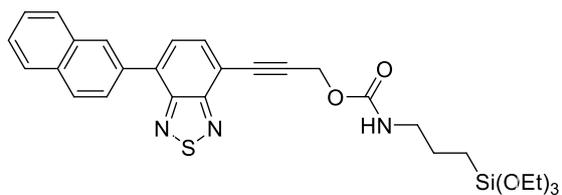


Figura A51. Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **44** (400 MHz).

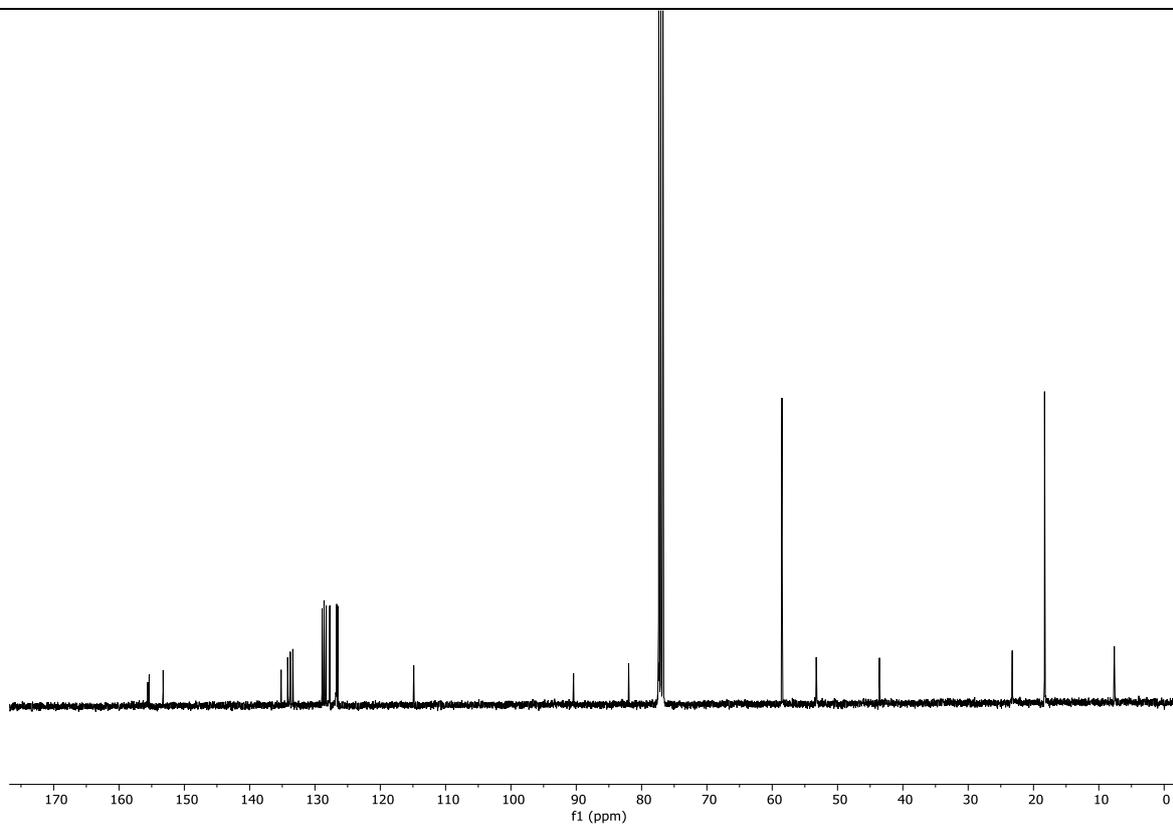


Figura A52. Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **44** (100 MHz).

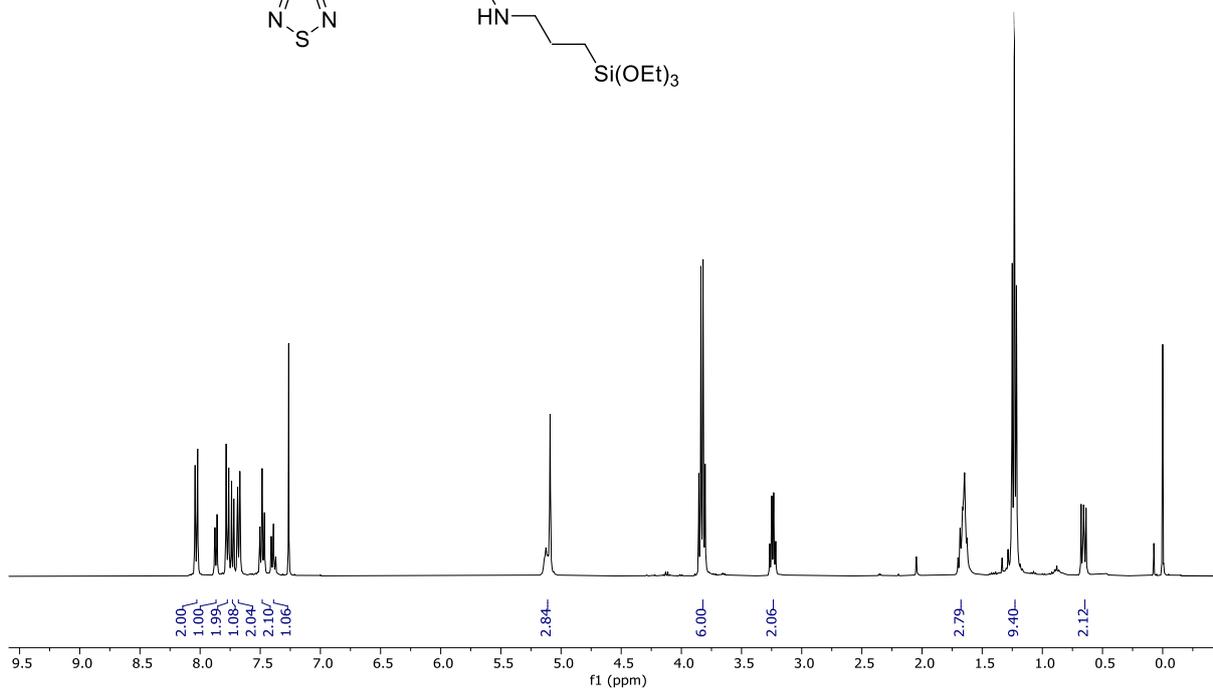
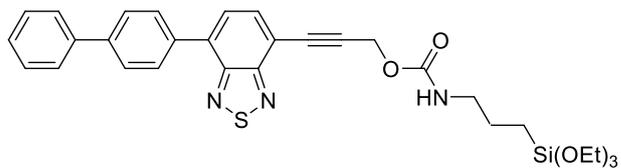


Figura A53. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **45** (400 MHz).

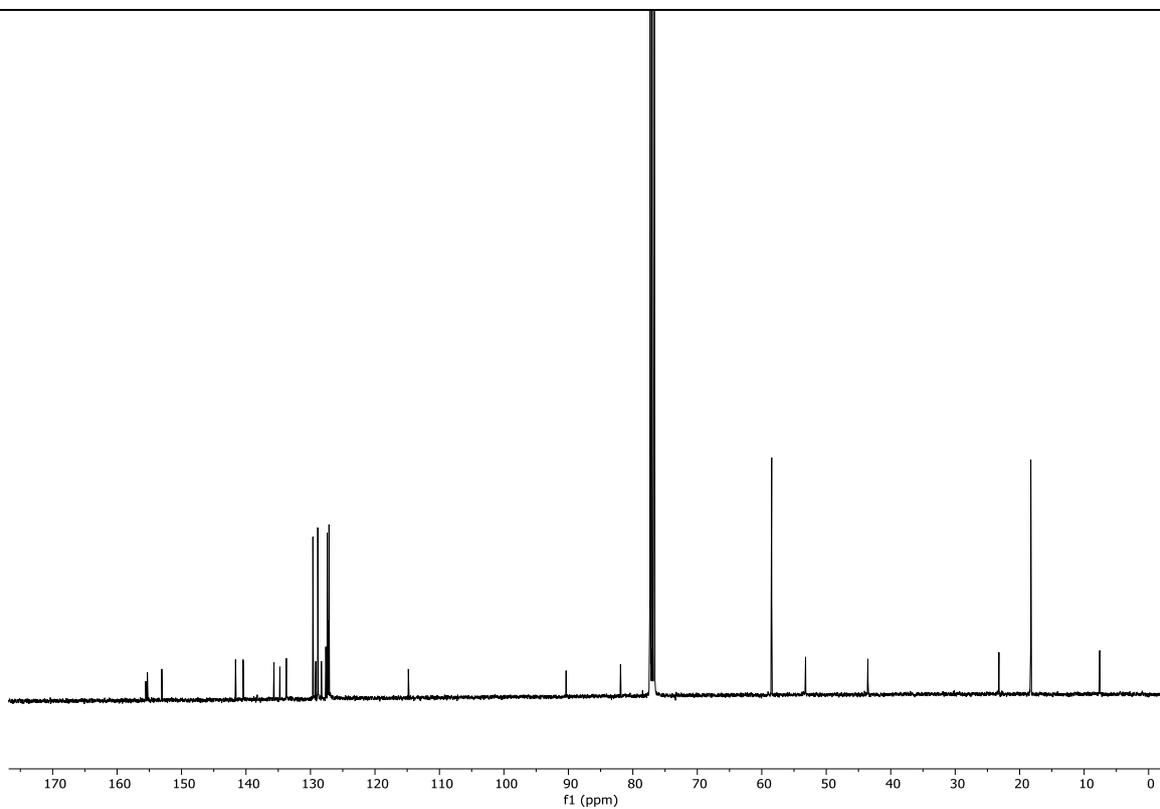


Figura A54. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **45** (100 MHz).

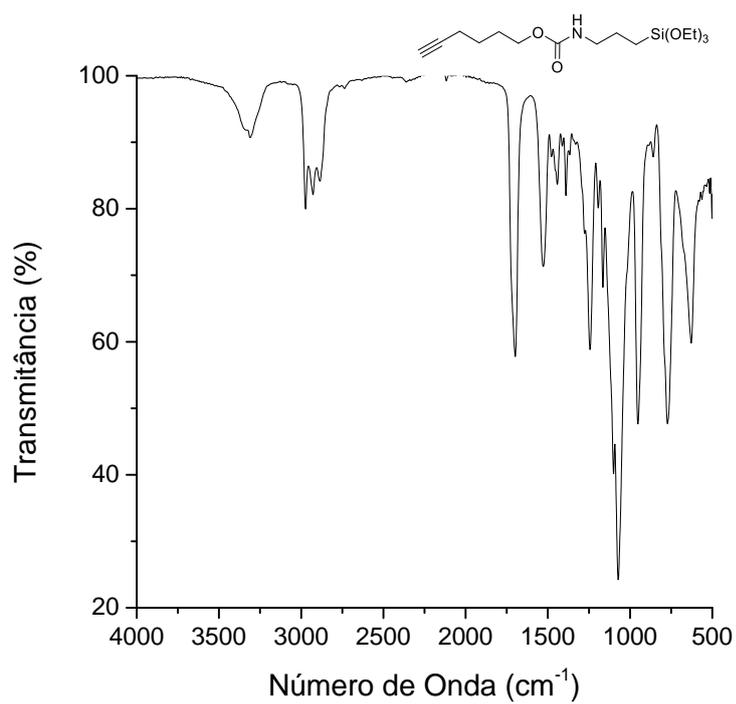


Figura A55. Espectro de infravermelho do composto **37d**.

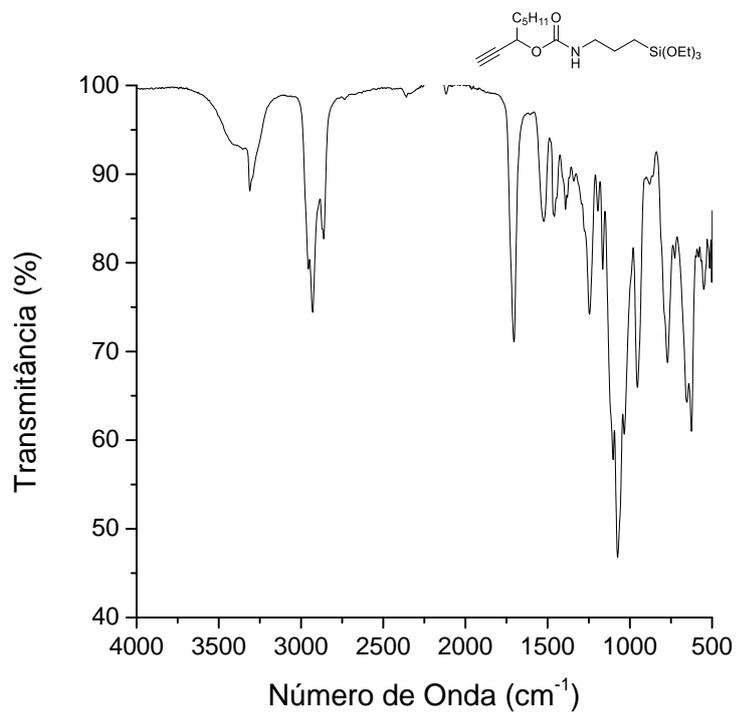


Figura A56. Espectro de infravermelho do composto **37e**.

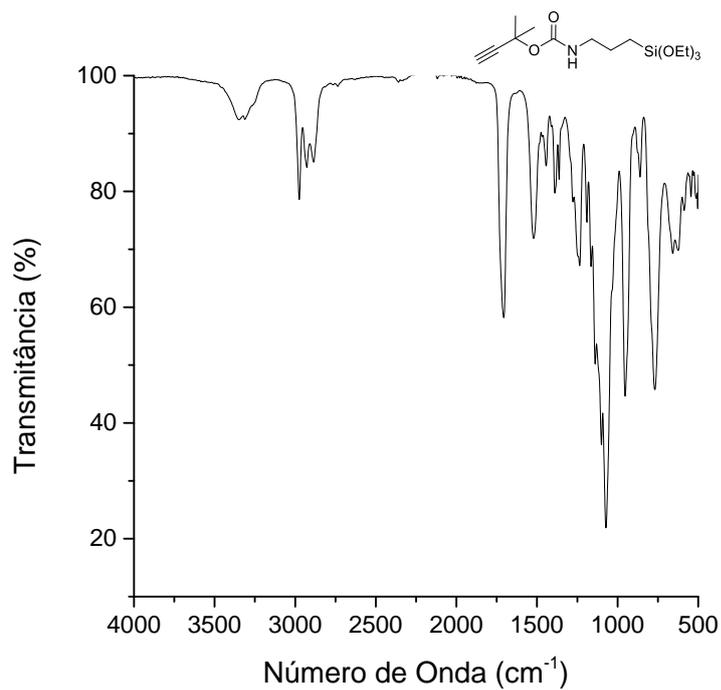


Figura A57. Espectro de infravermelho do composto **37g**.

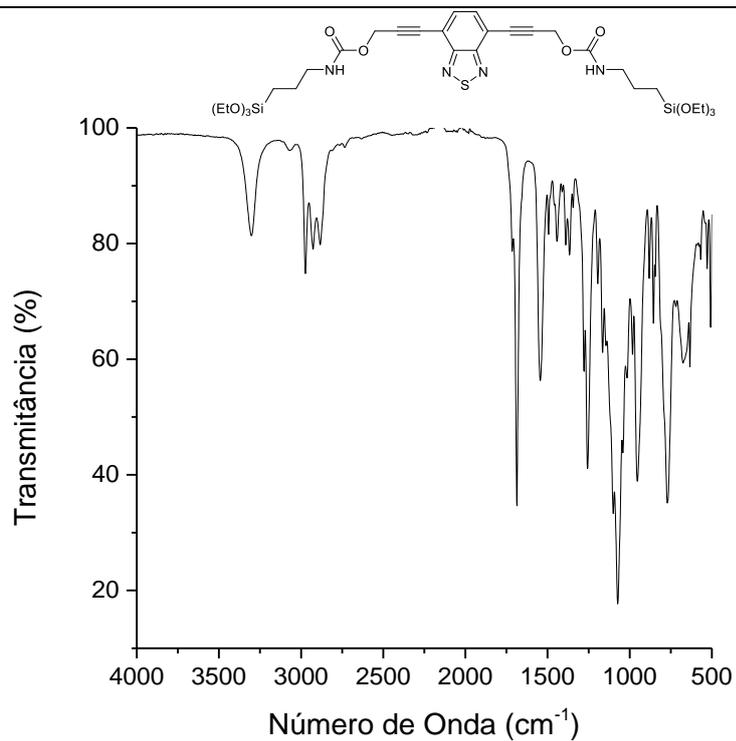


Figura A58. Espectro de infravermelho do composto **38a**.

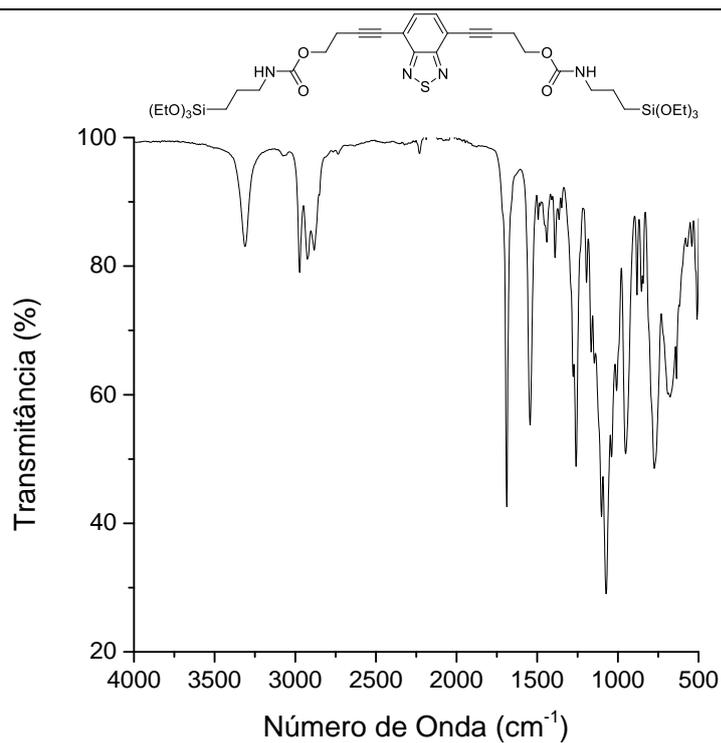


Figura A59. Espectro de infravermelho do composto **38b**.

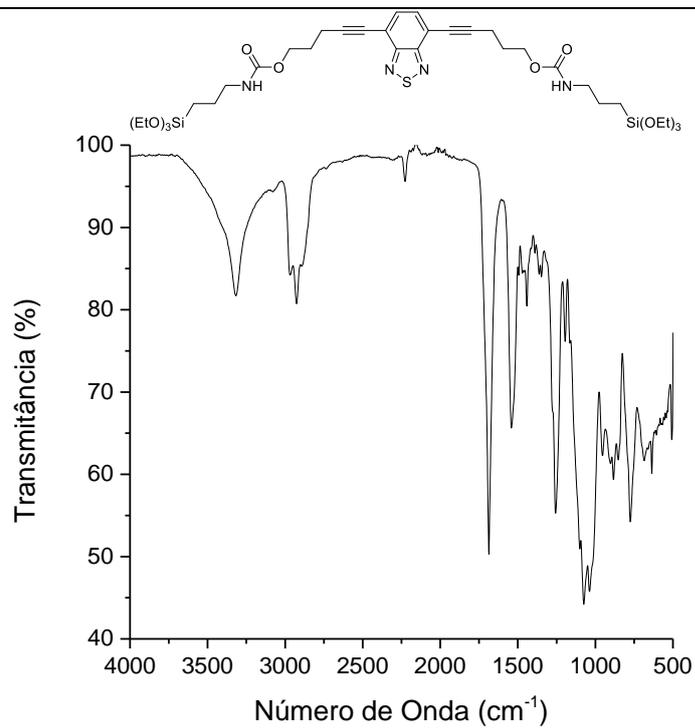


Figura A60. Espectro de infravermelho do composto **38c**.

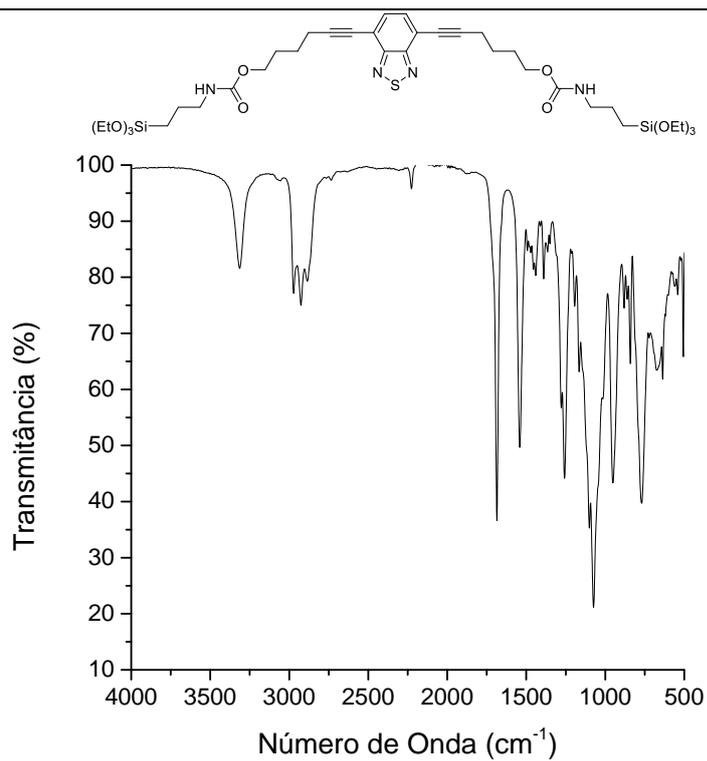


Figura A61. Espectro de infravermelho do composto **38d**.

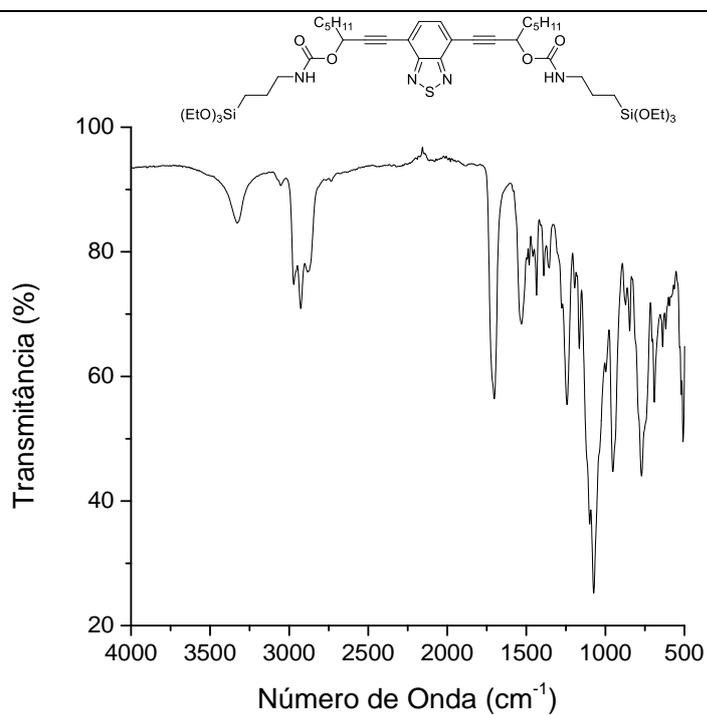


Figura A62. Espectro de infravermelho do composto **38e**.

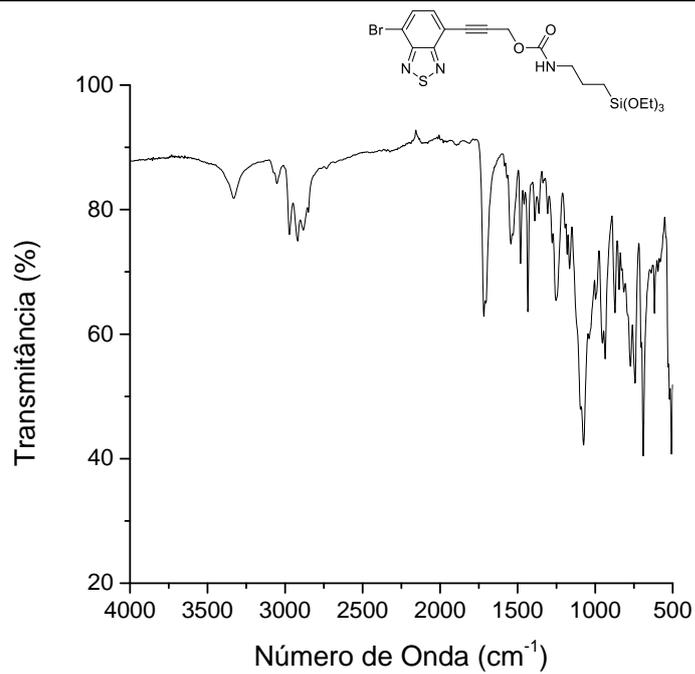


Figura A63. Espectro de infravermelho do composto **39a**.

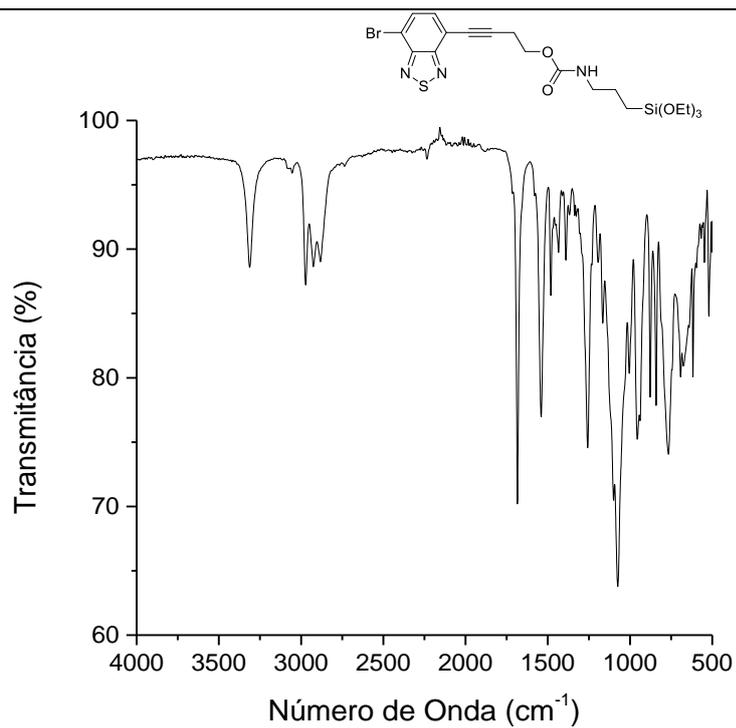


Figura A64. Espectro de infravermelho do composto **39b**.

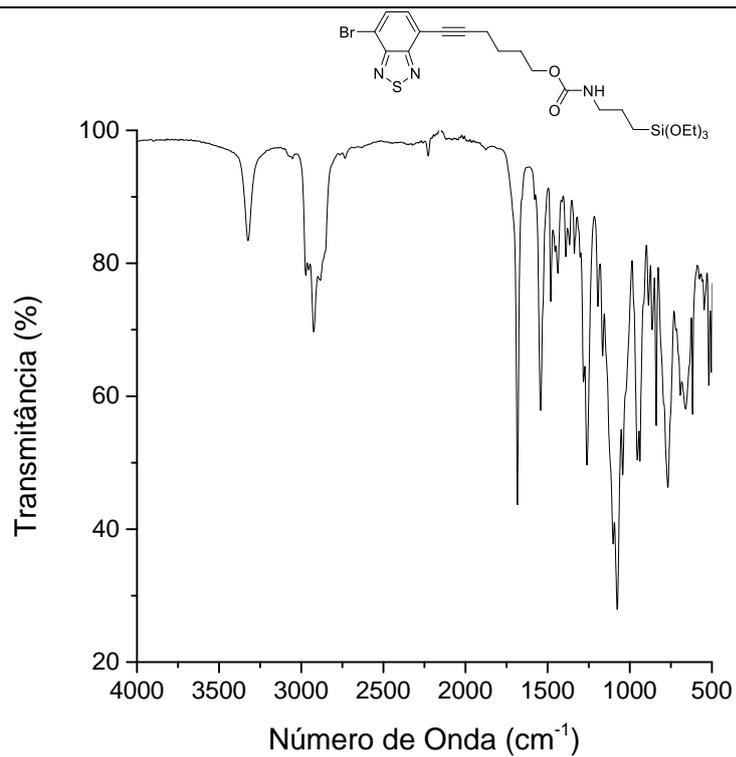


Figura A65. Espectro de infravermelho do composto **39d**.

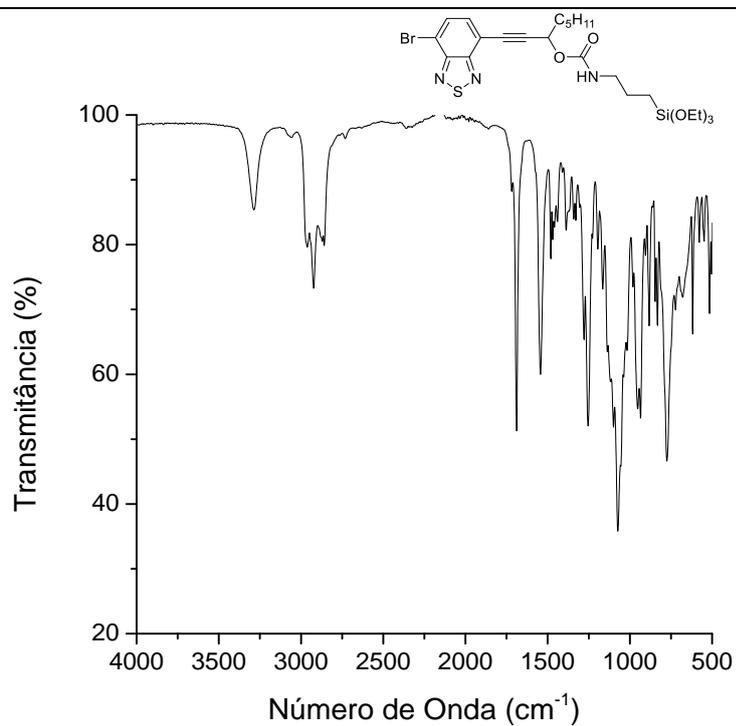


Figura A66. Espectro de infravermelho do composto **39e**.

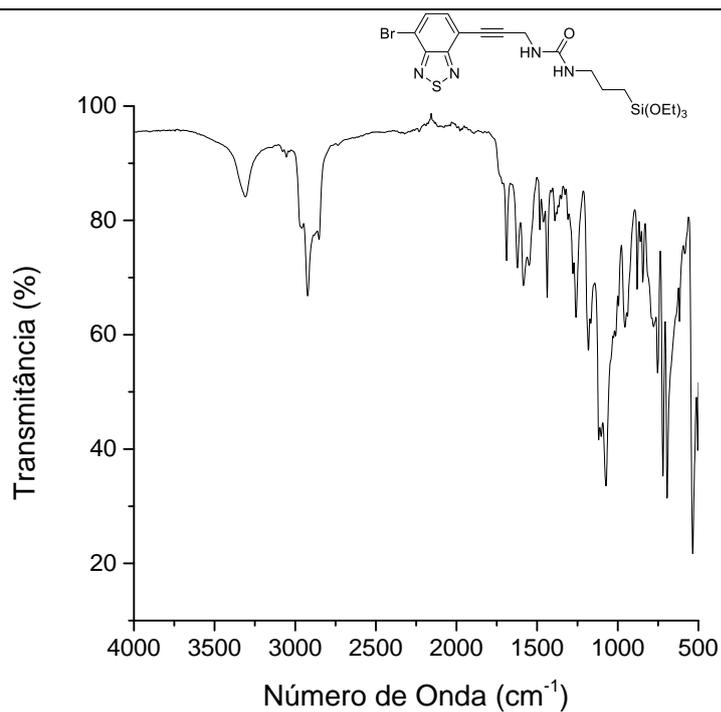


Figura A67. Espectro de infravermelho do composto **39f**.

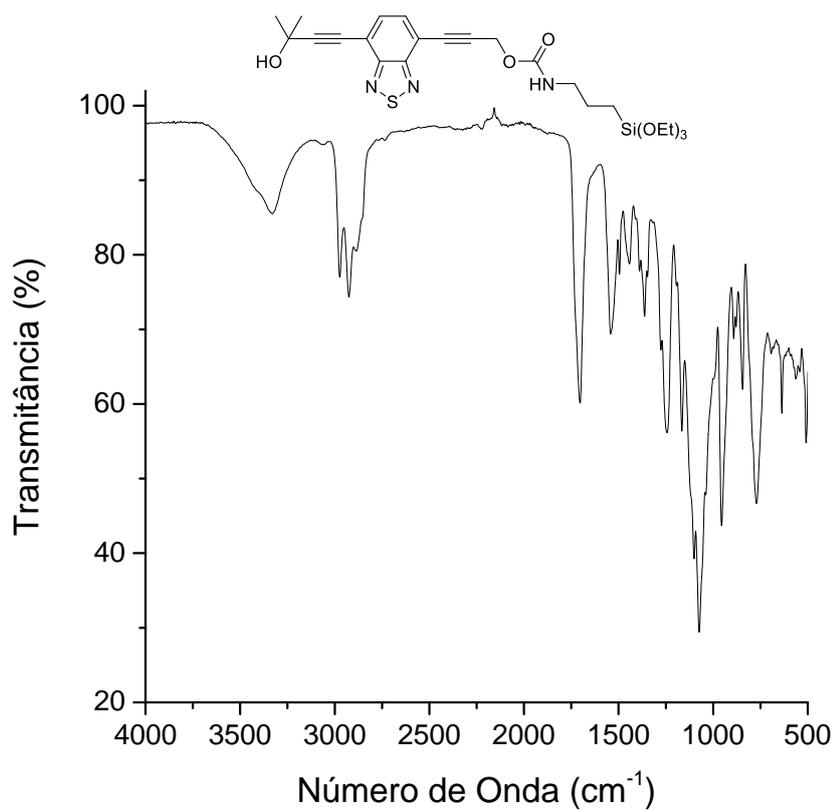


Figura A68. Espectro de infravermelho do composto **40**.

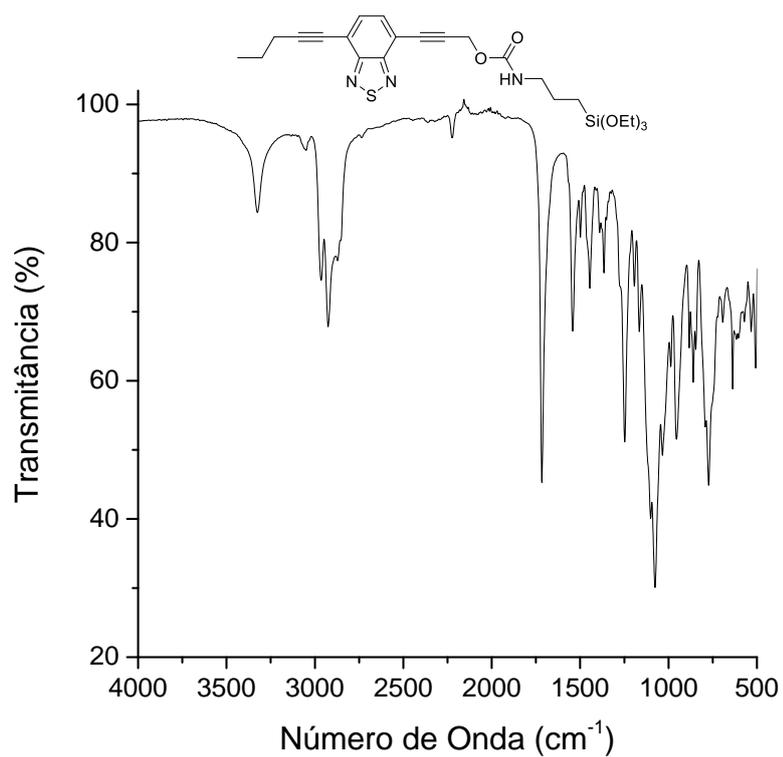


Figura A69. Espectro de infravermelho do composto **41**.

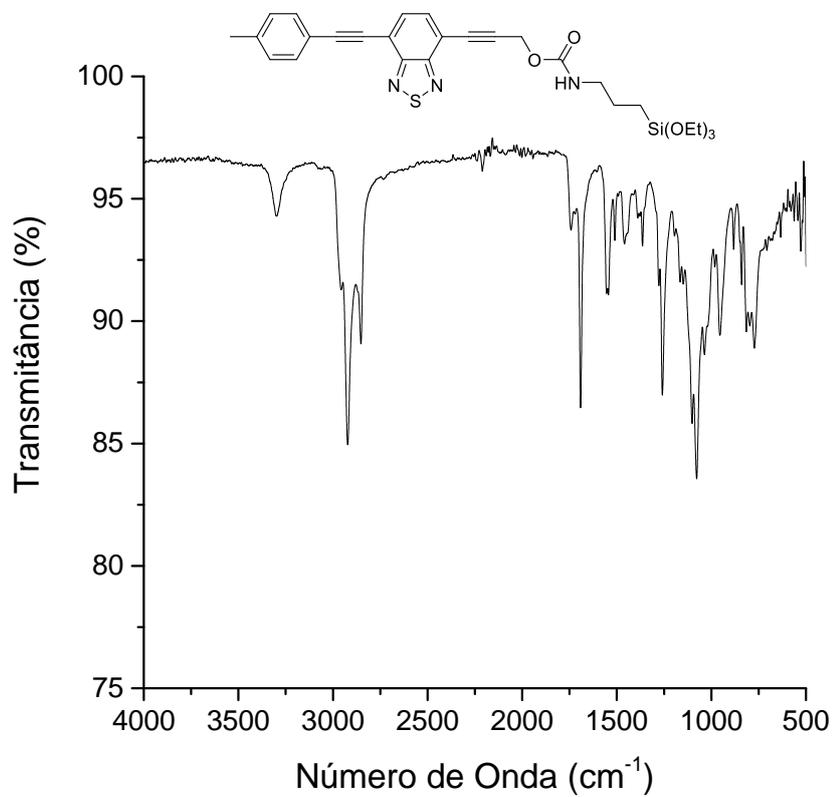


Figura A70. Espectro de infravermelho do composto **42**.

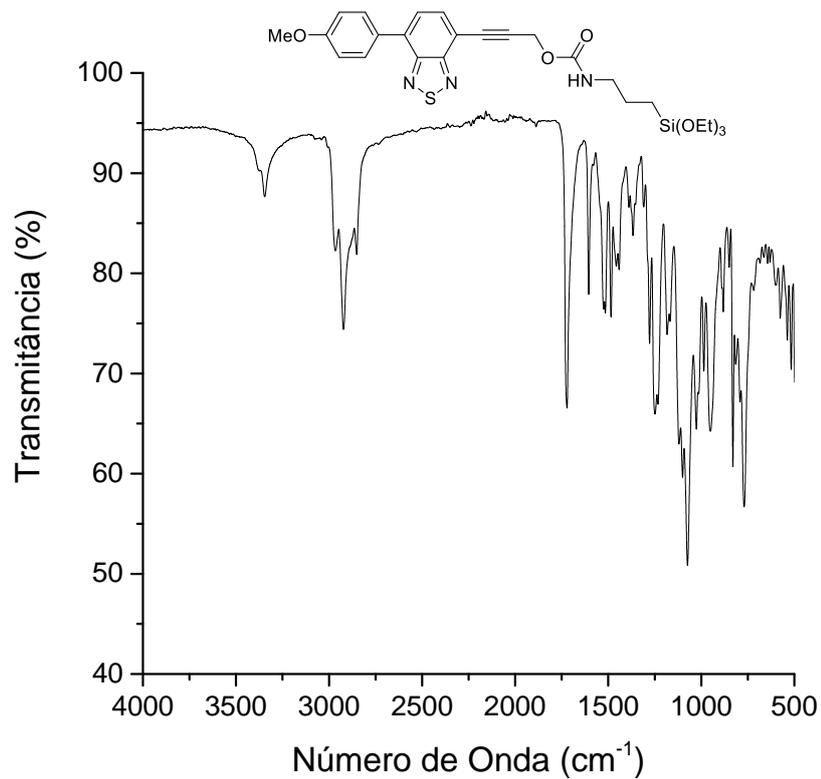


Figura A71. Espectro de infravermelho do composto **43**.

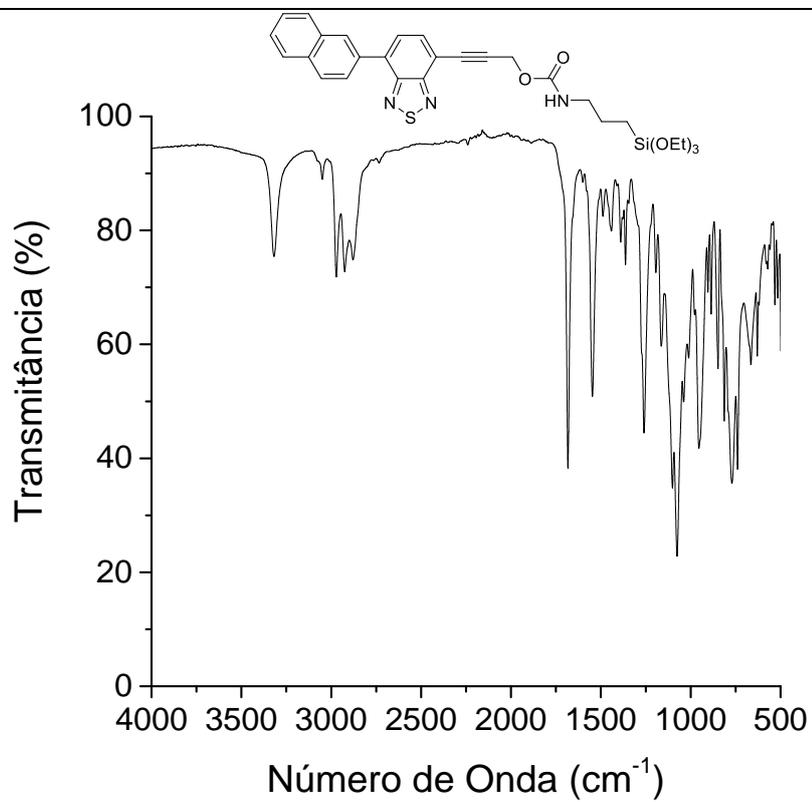


Figura A72. Espectro de infravermelho do composto **44**.

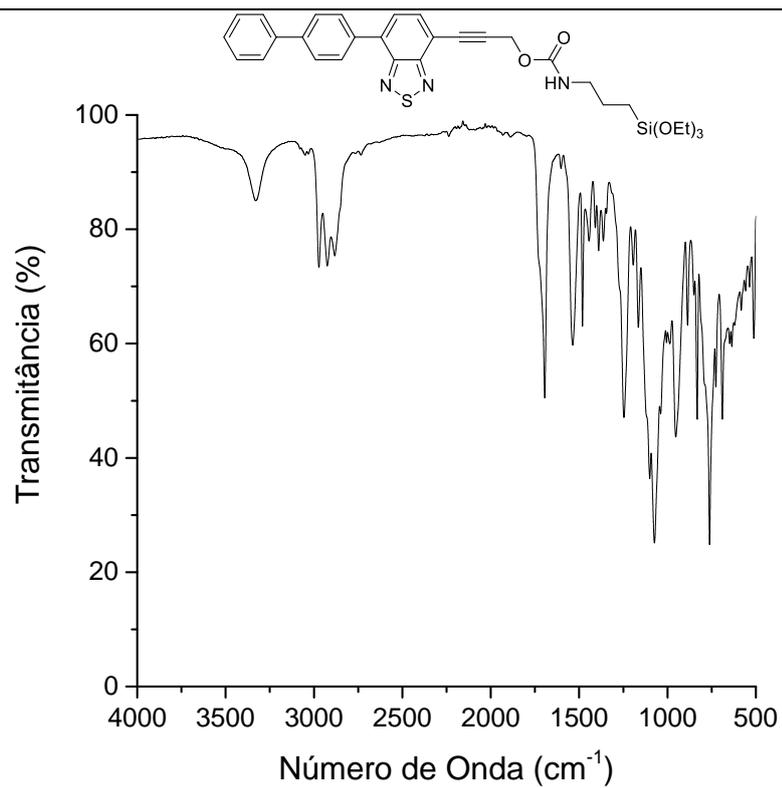


Figura A73. Espectro de infravermelho do composto **45**.

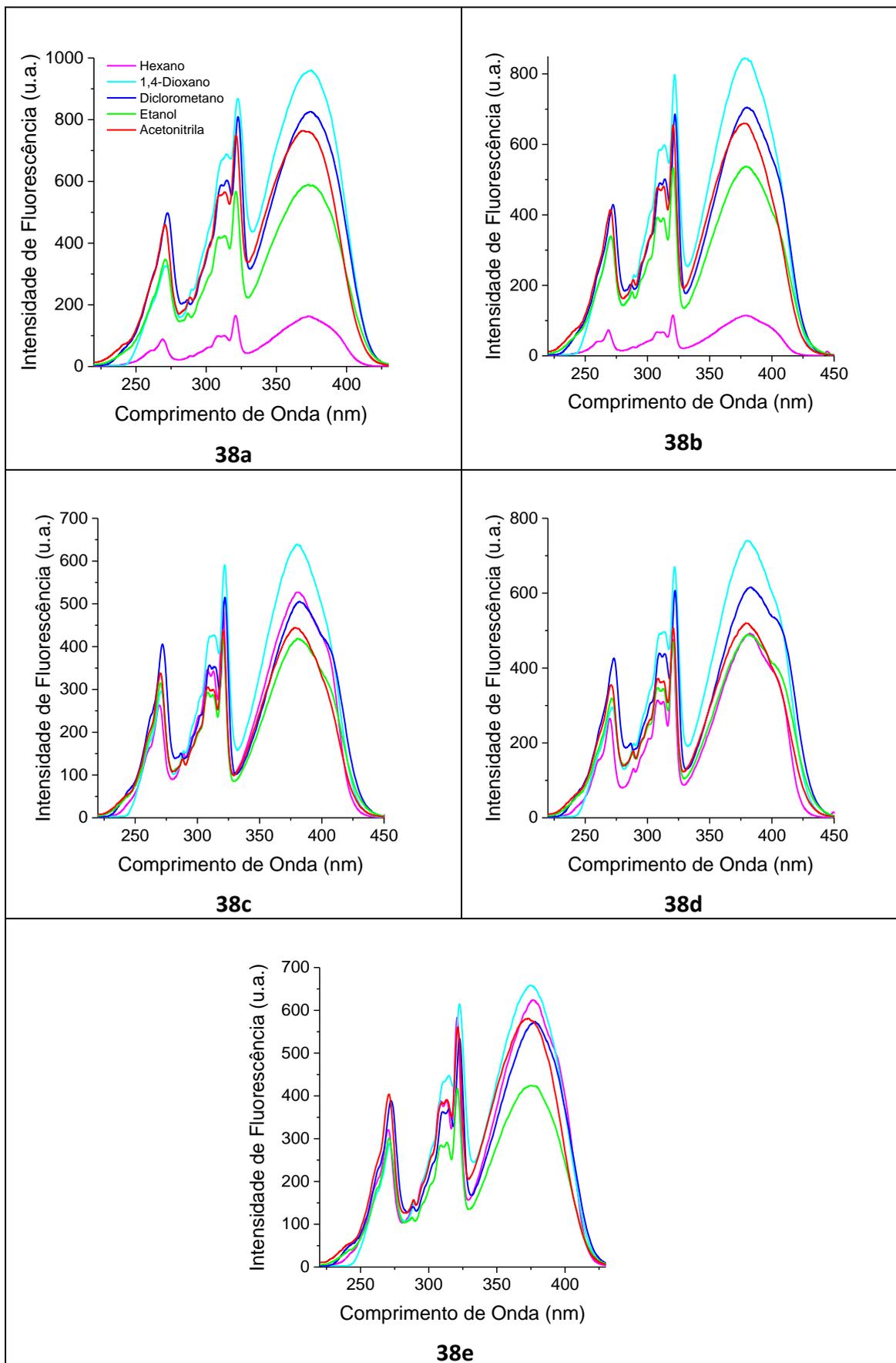


Figura A74. Espectros de excitação para os compostos **38a-e** em solução, com concentrações na faixa 10^{-5} mol·L⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em).

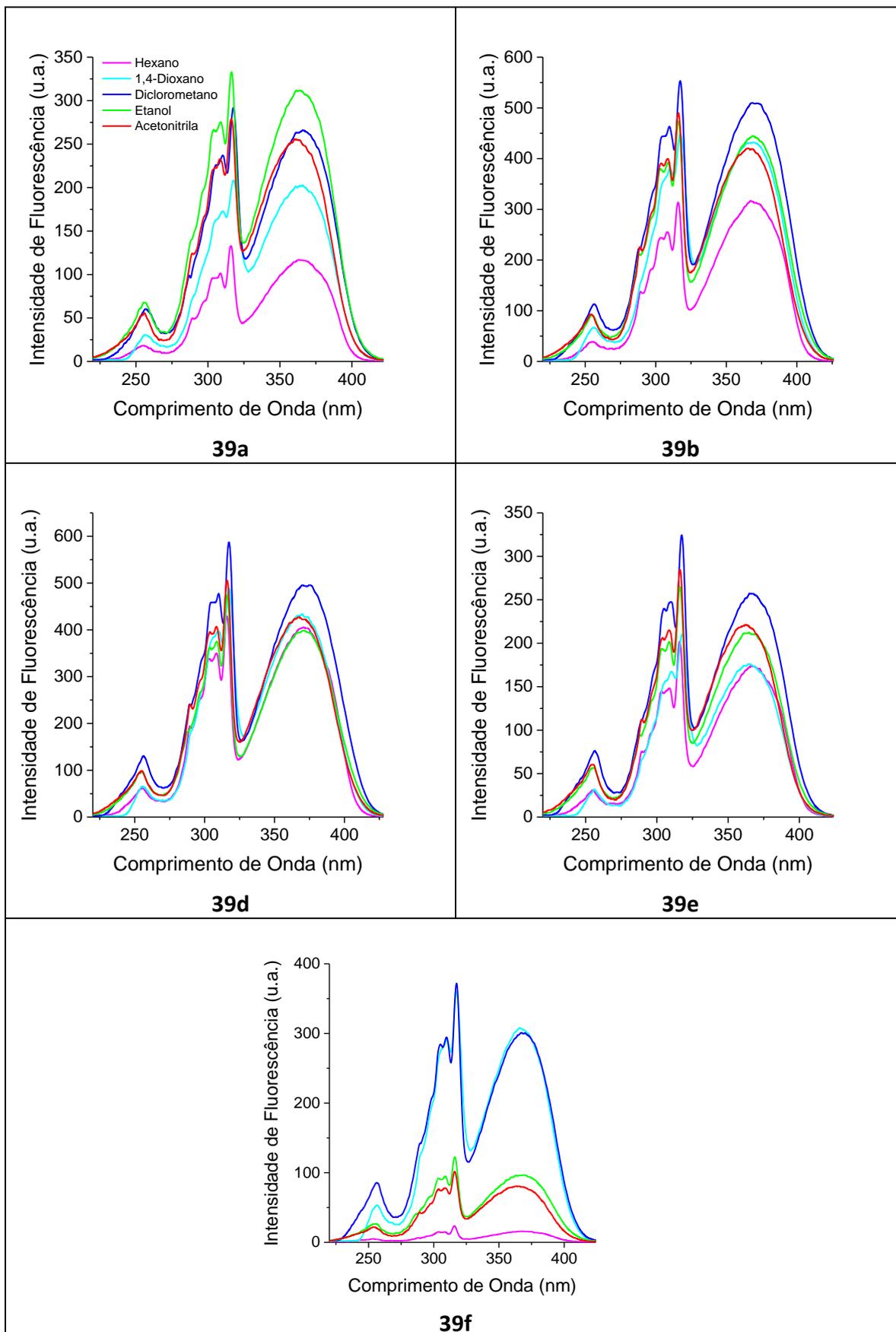


Figura A75. Espectros de excitação para os compostos **39a-b** e **39d-f** em solução, com concentrações na faixa 10^{-5} mol·L⁻¹ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em).

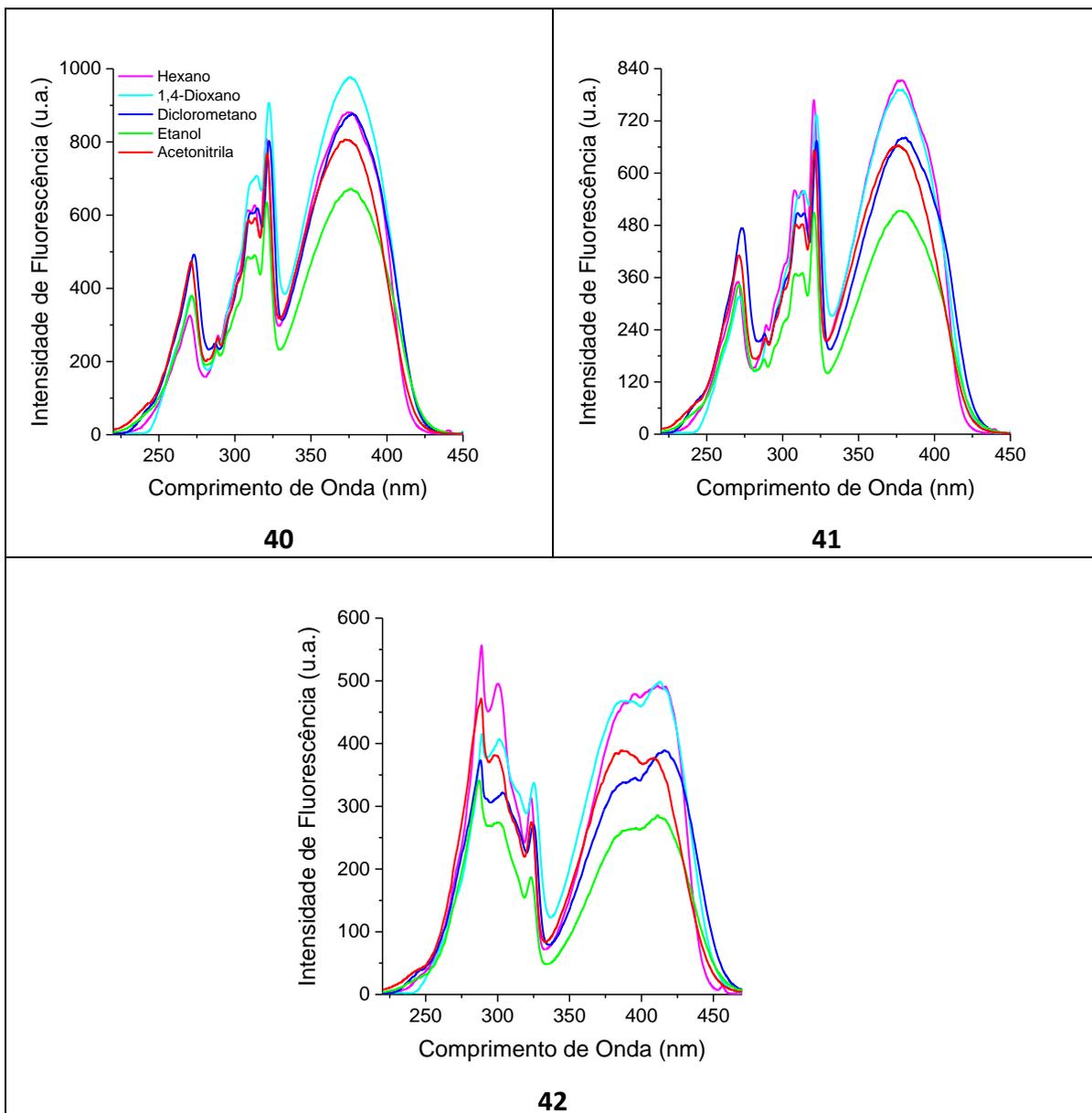


Figura A76. Espectros de excitação para os compostos **40-42** em solução, com concentrações na faixa $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em).

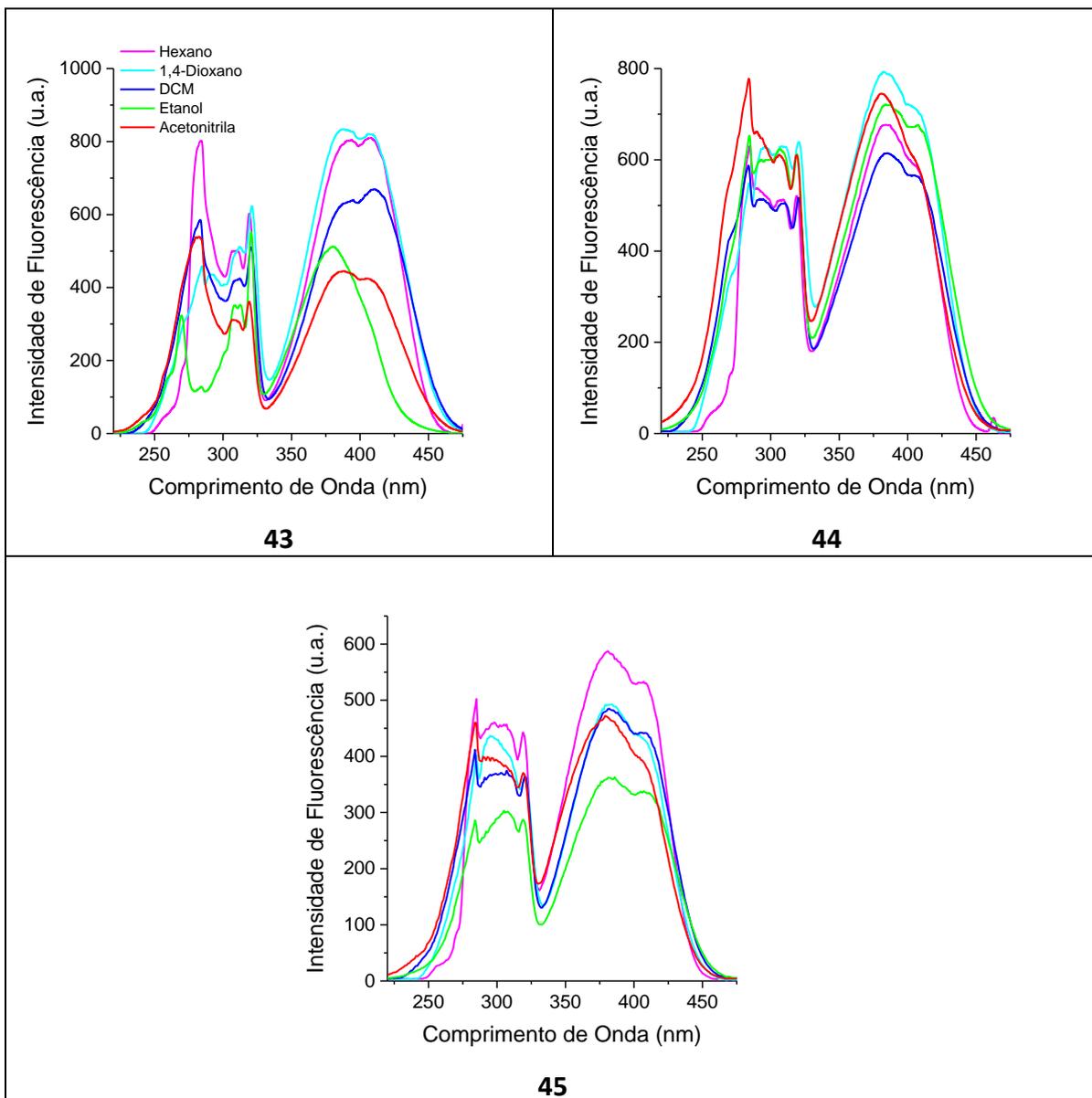


Figura A77. Espectros de excitação para os compostos **43-45** em solução, com concentrações na faixa $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em).

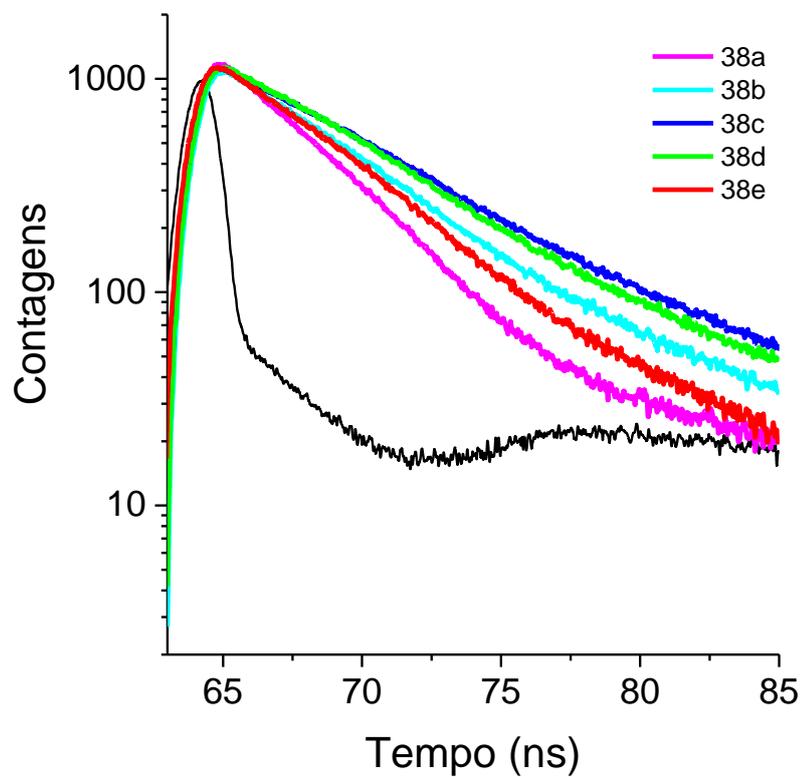


Figura A78. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos **38a-38e** em hexano. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

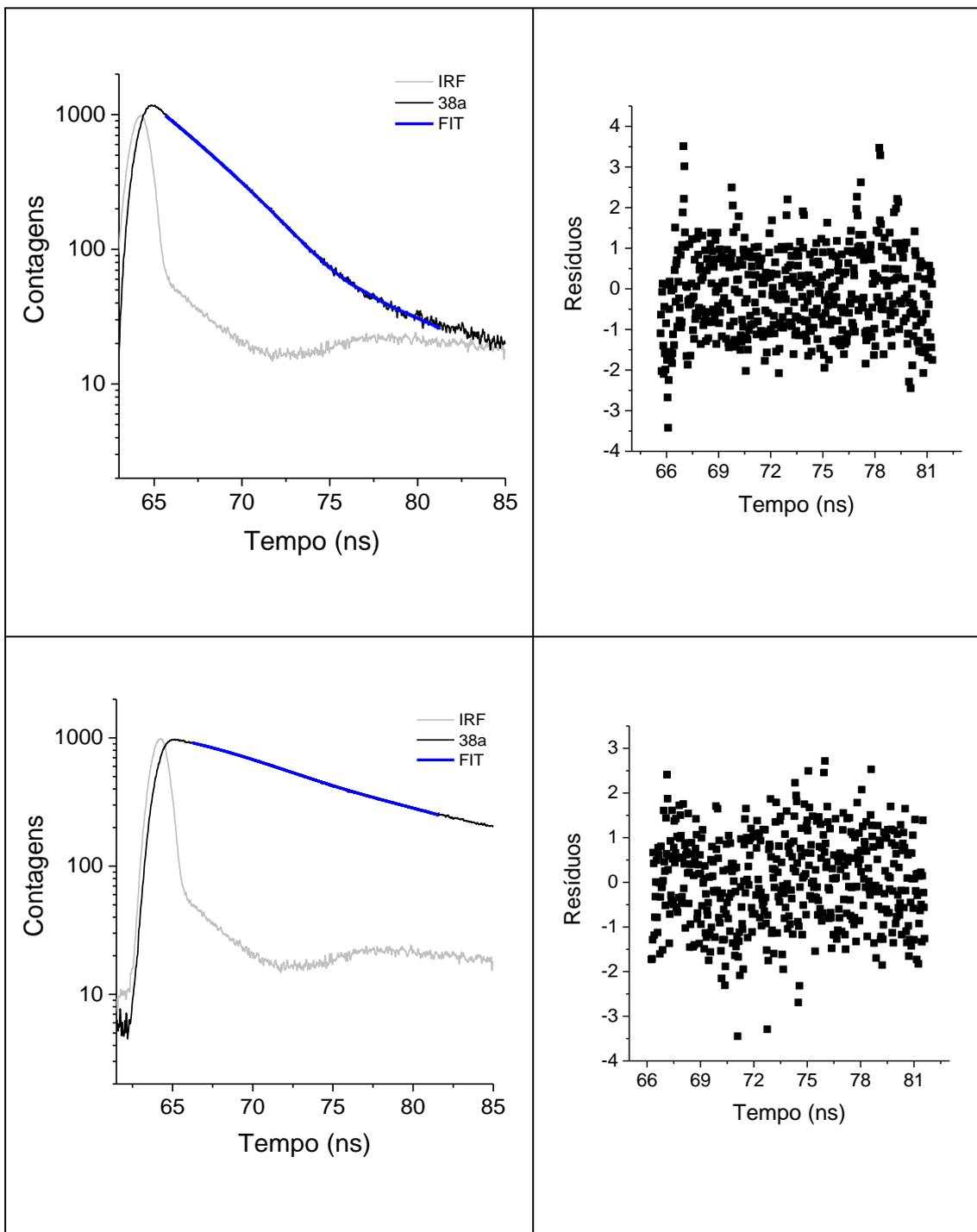


Figura A79. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **38a** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

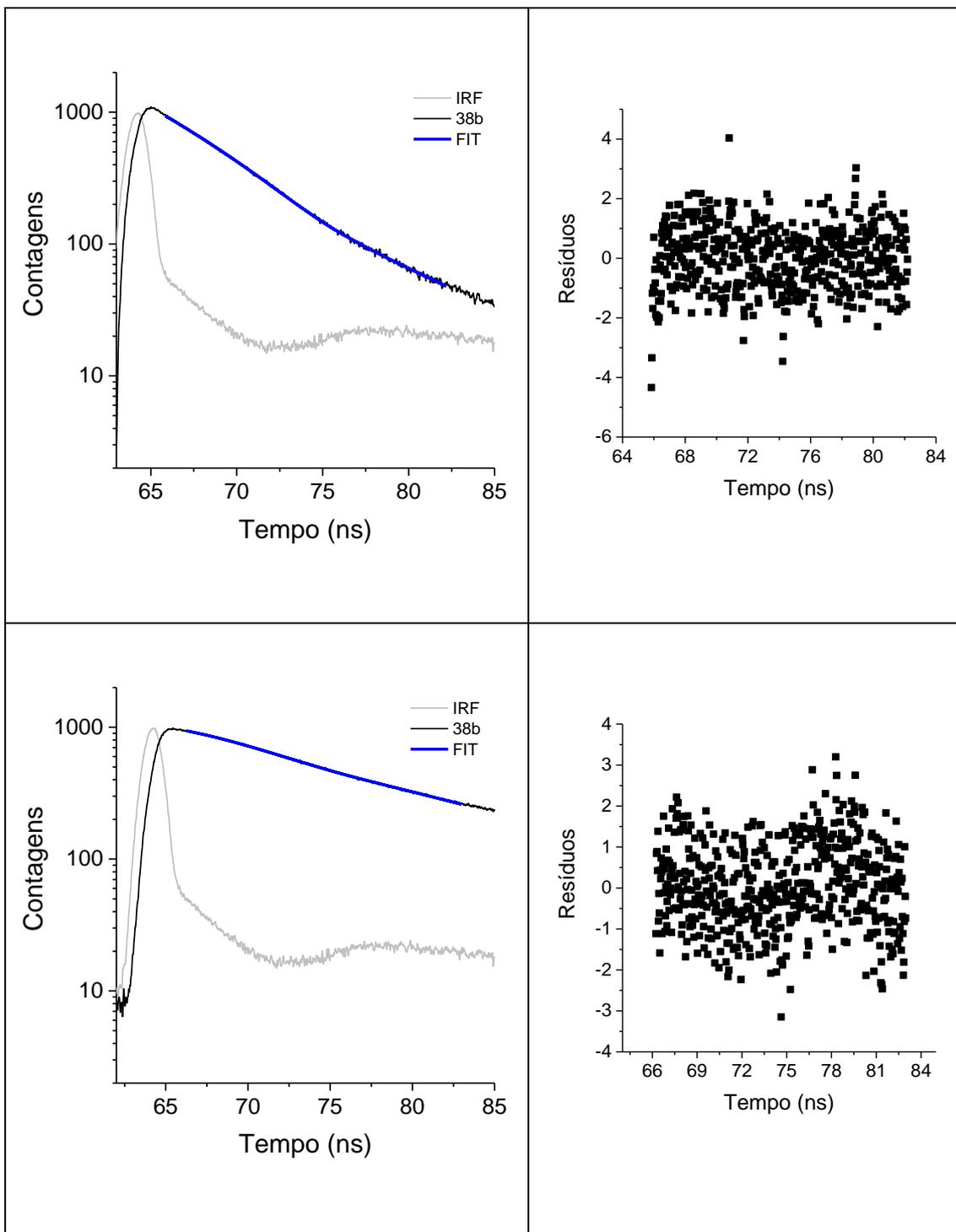


Figura A80. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **38b** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

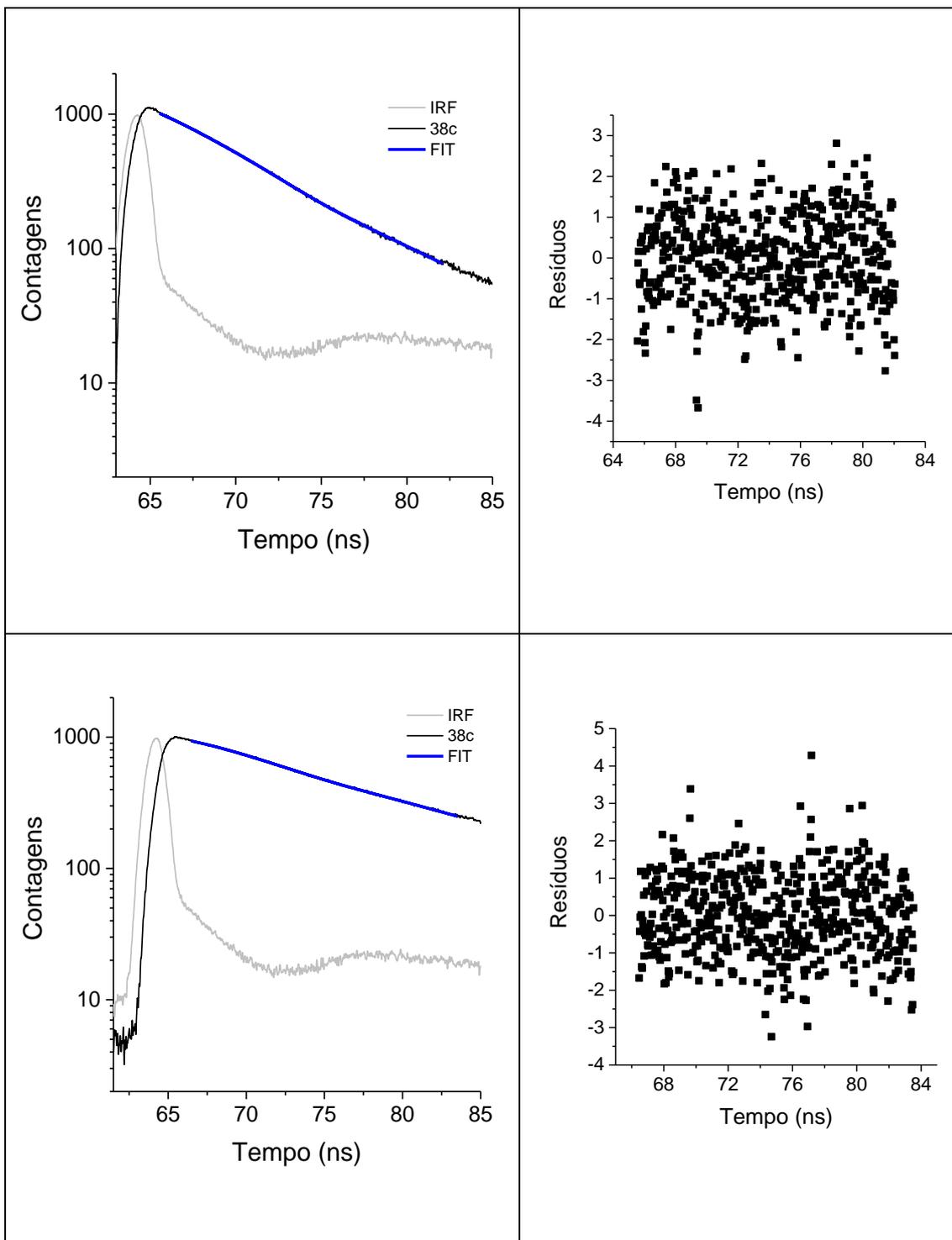


Figura A81. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **38c** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

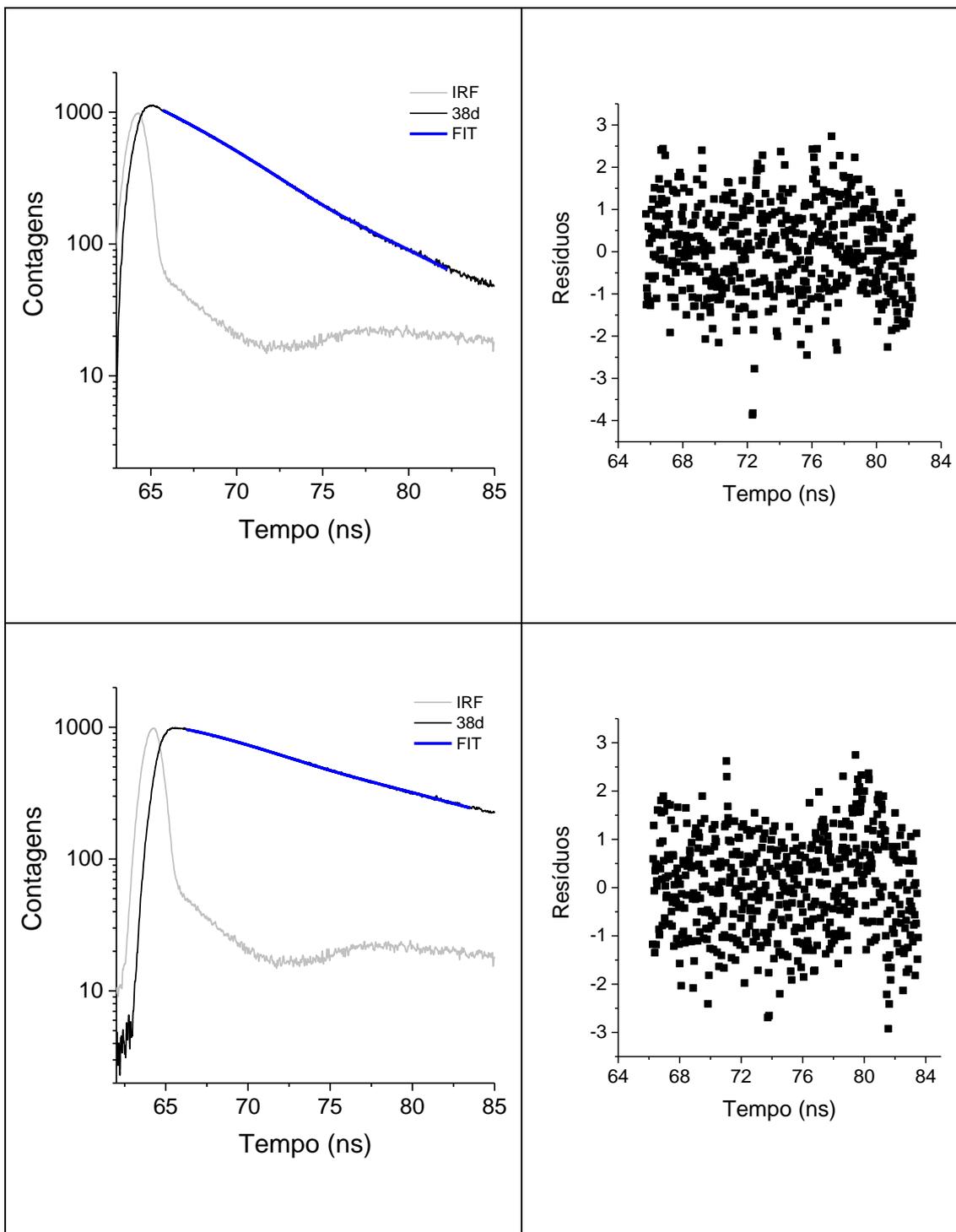


Figura A82. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **38d** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

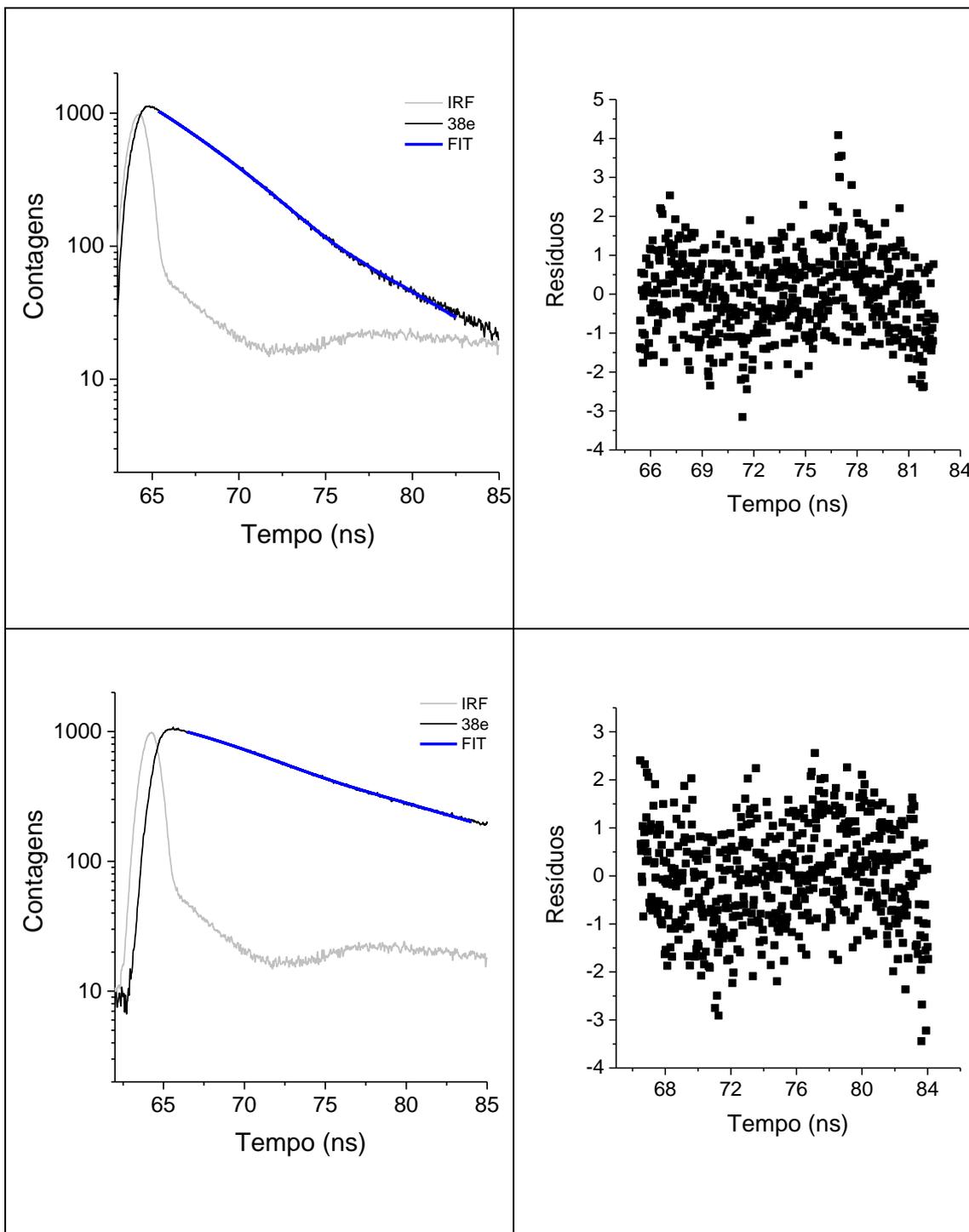


Figura A83. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **38e** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

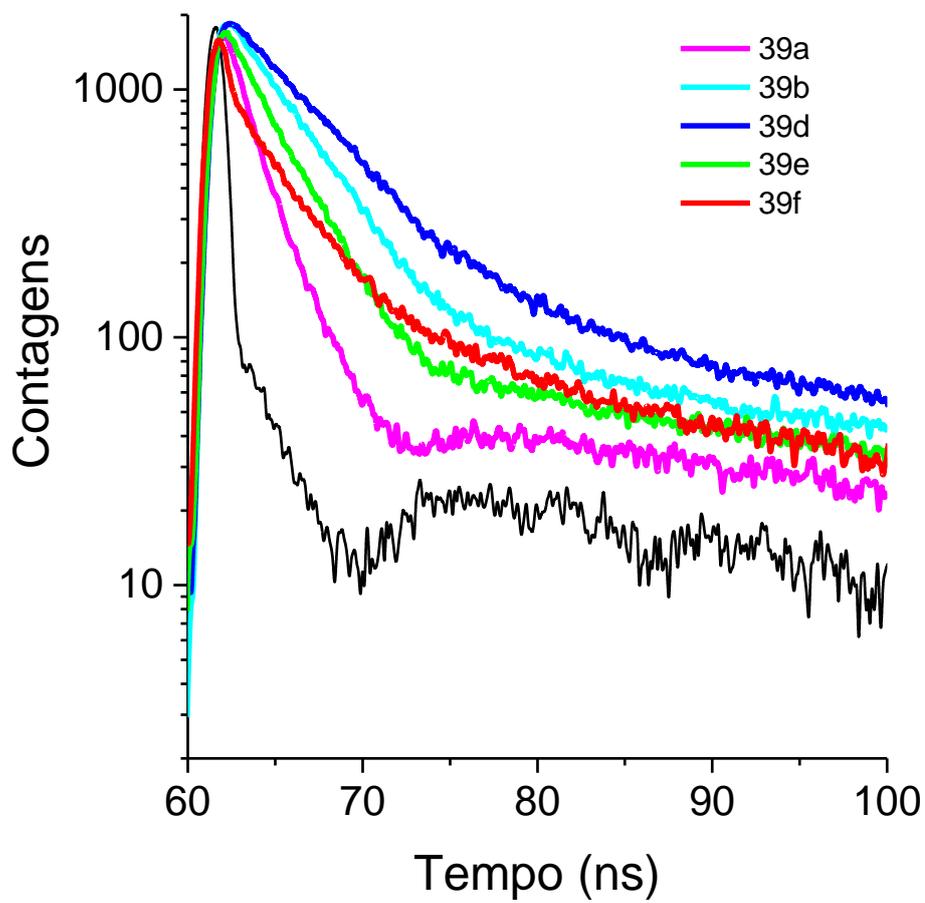


Figura A84. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos **39a-39b** e **39d-39f** em hexano. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

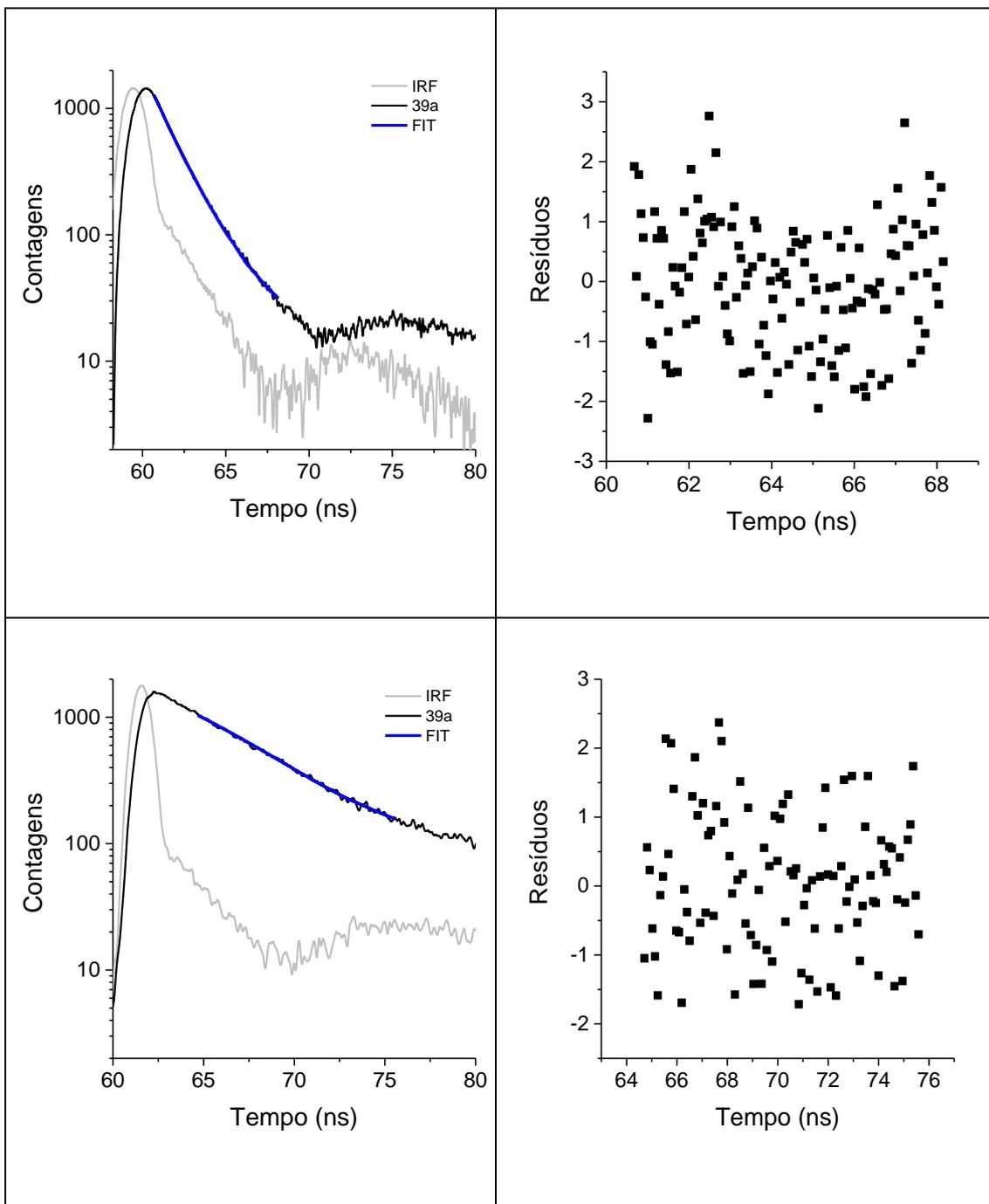


Figura A85. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **39a** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

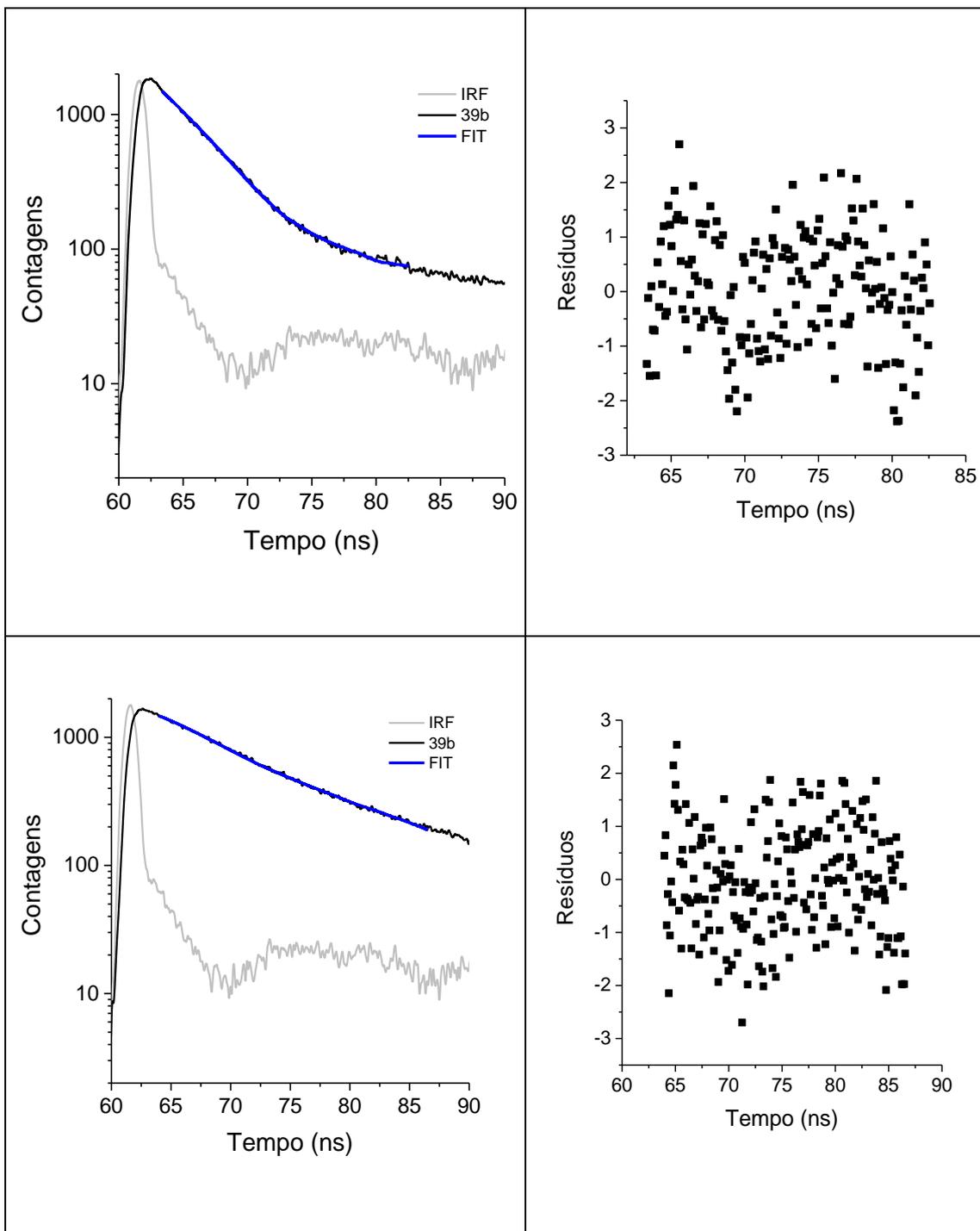


Figura A86. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **39b** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

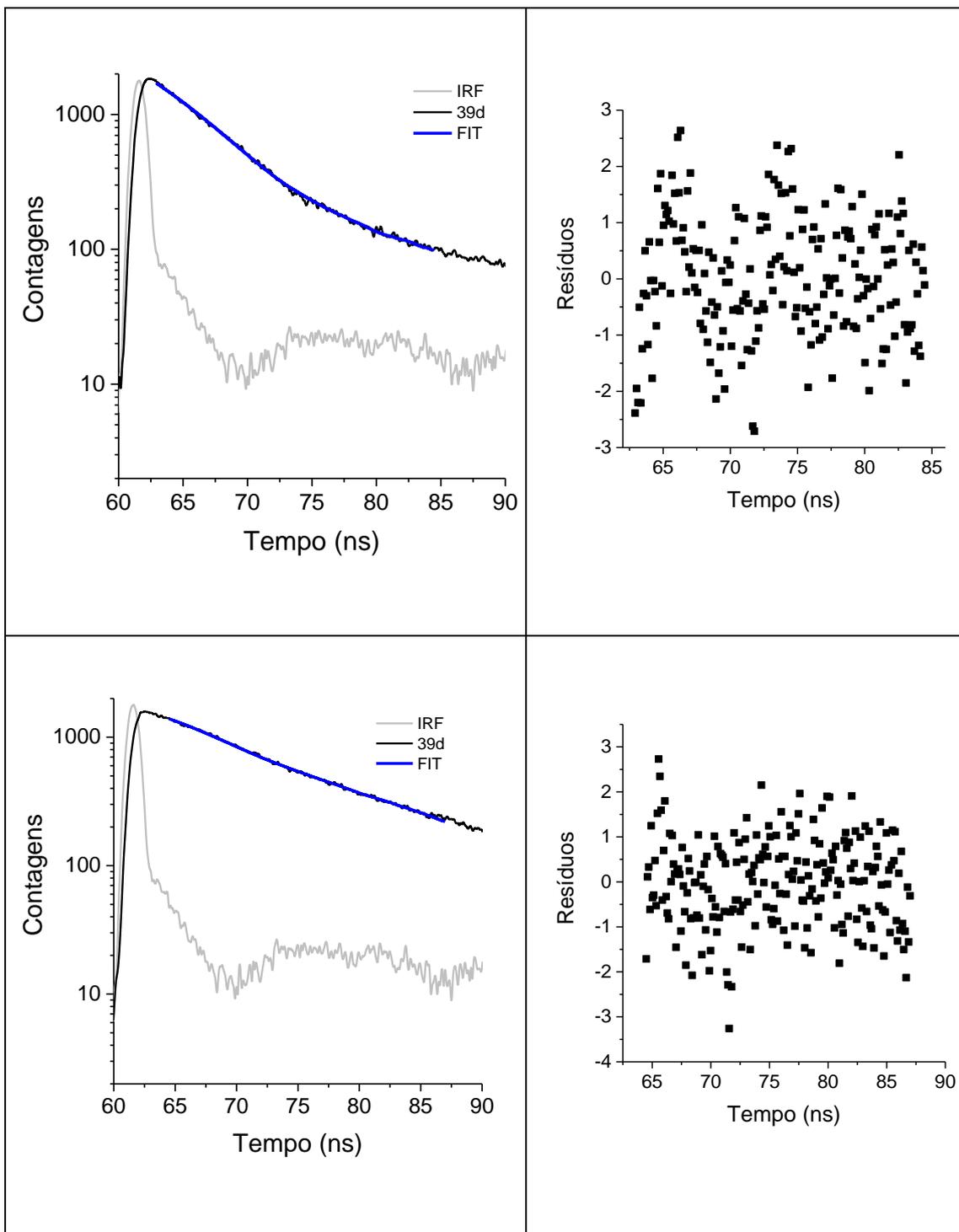


Figura A87. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **39d** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

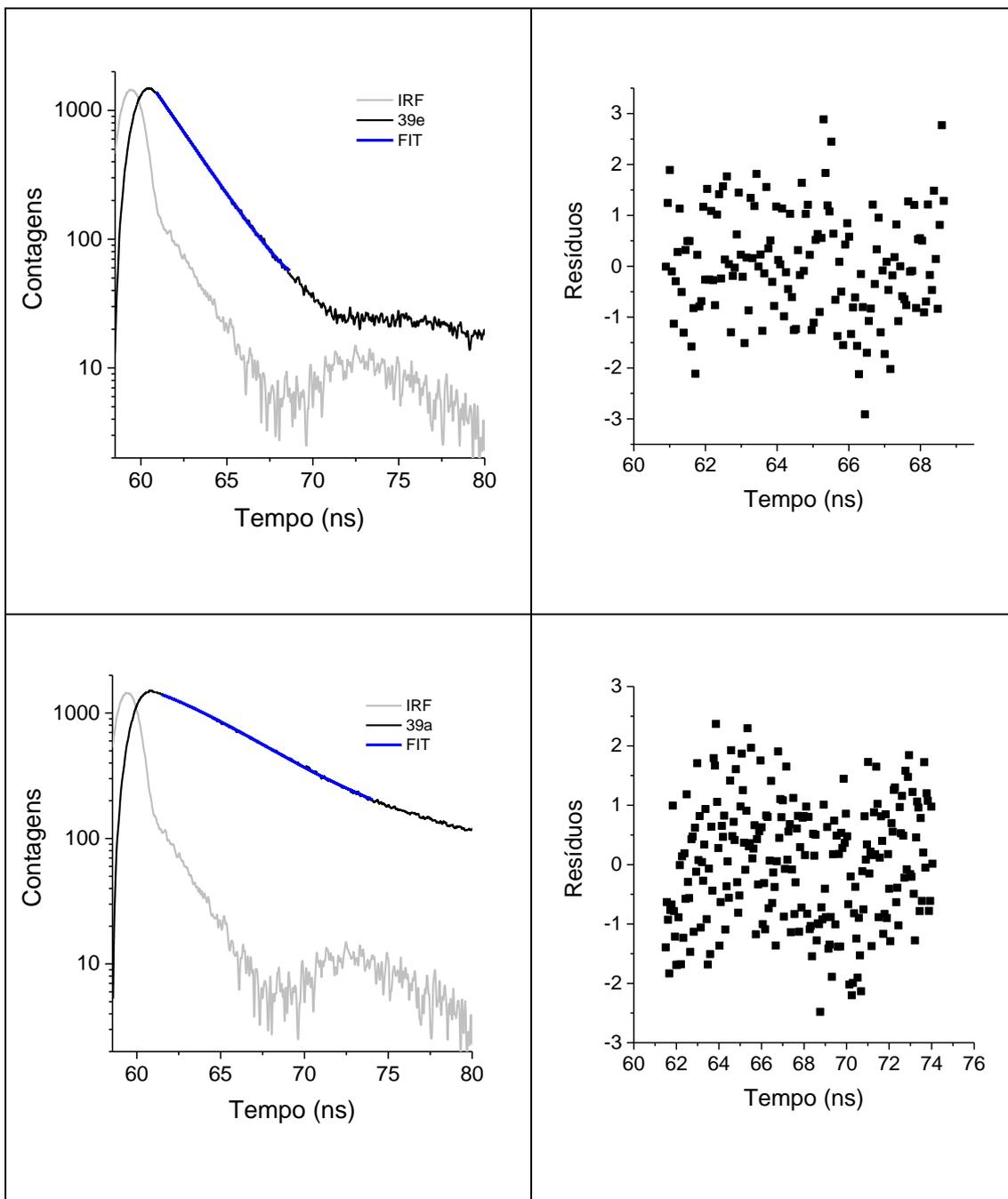


Figura A88. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **39e** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

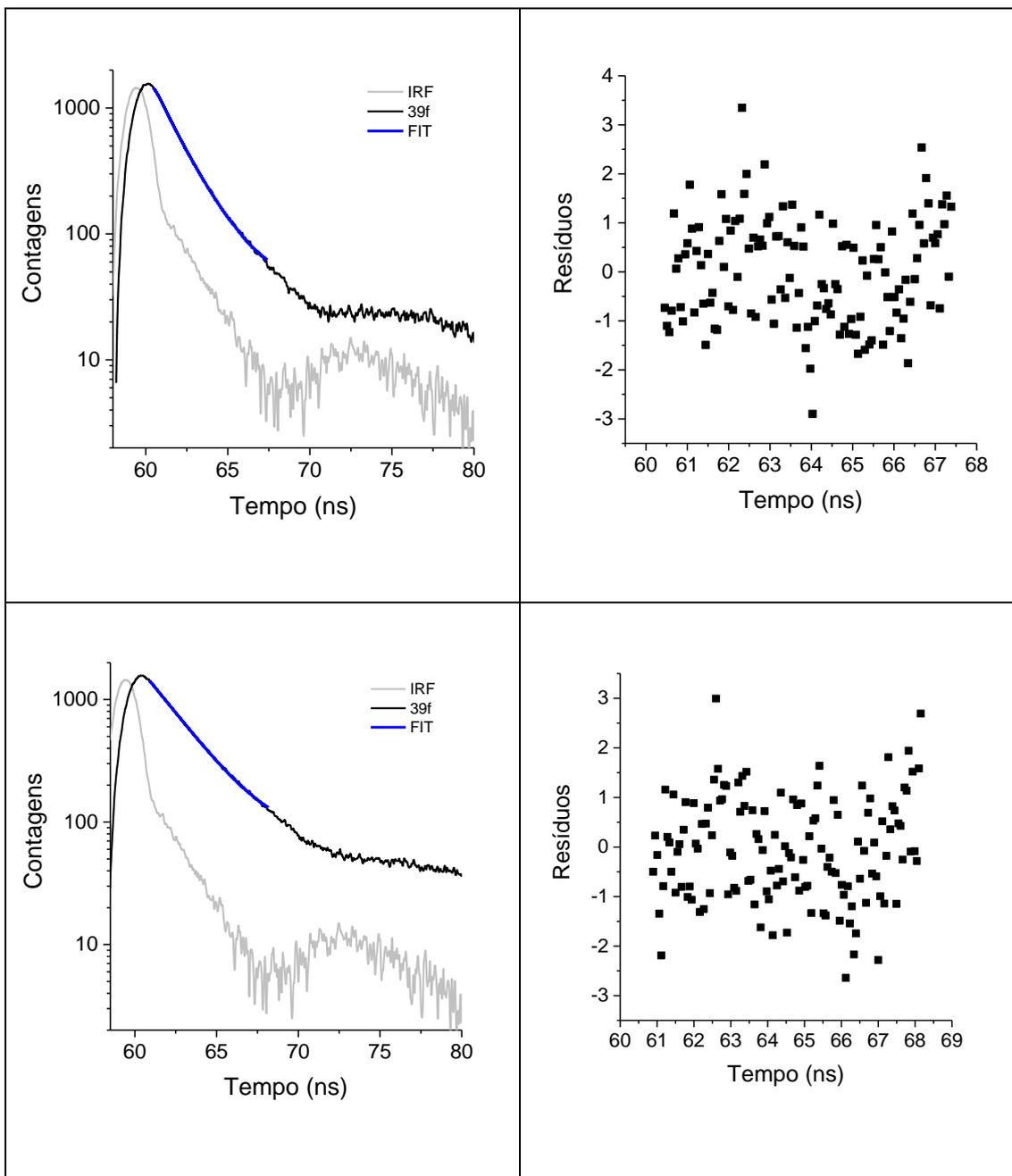


Figura A89. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **39f** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

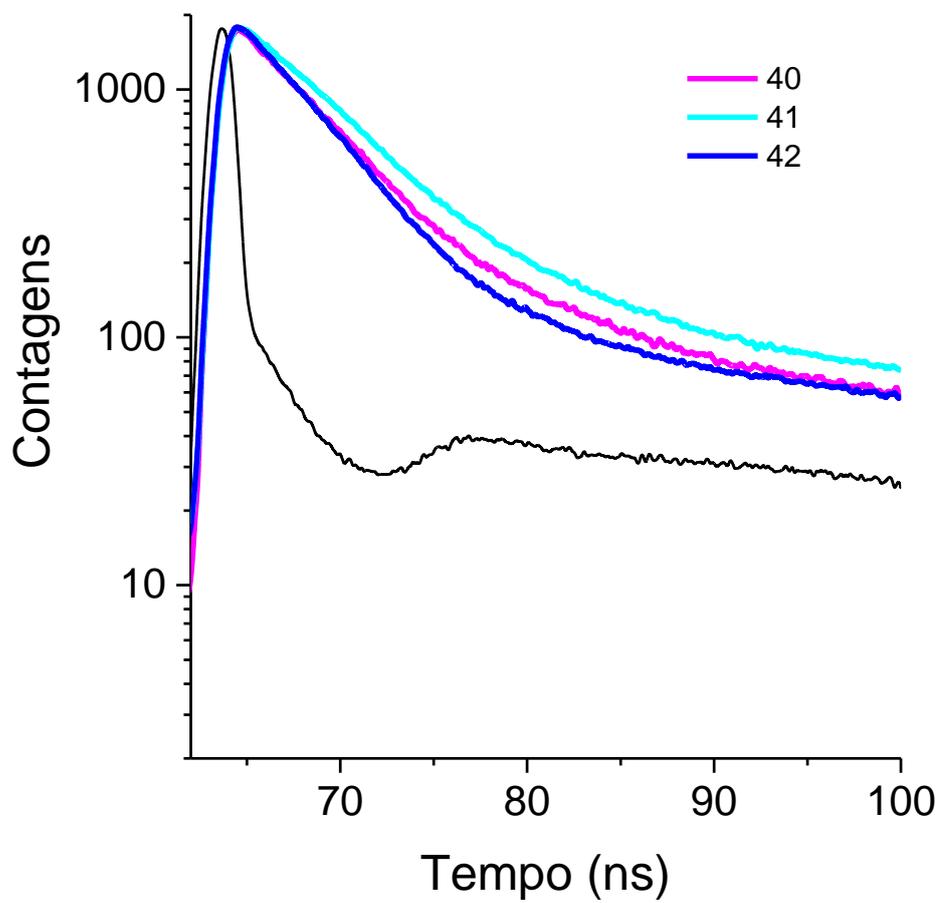


Figura A90. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos **40-42** em hexano. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

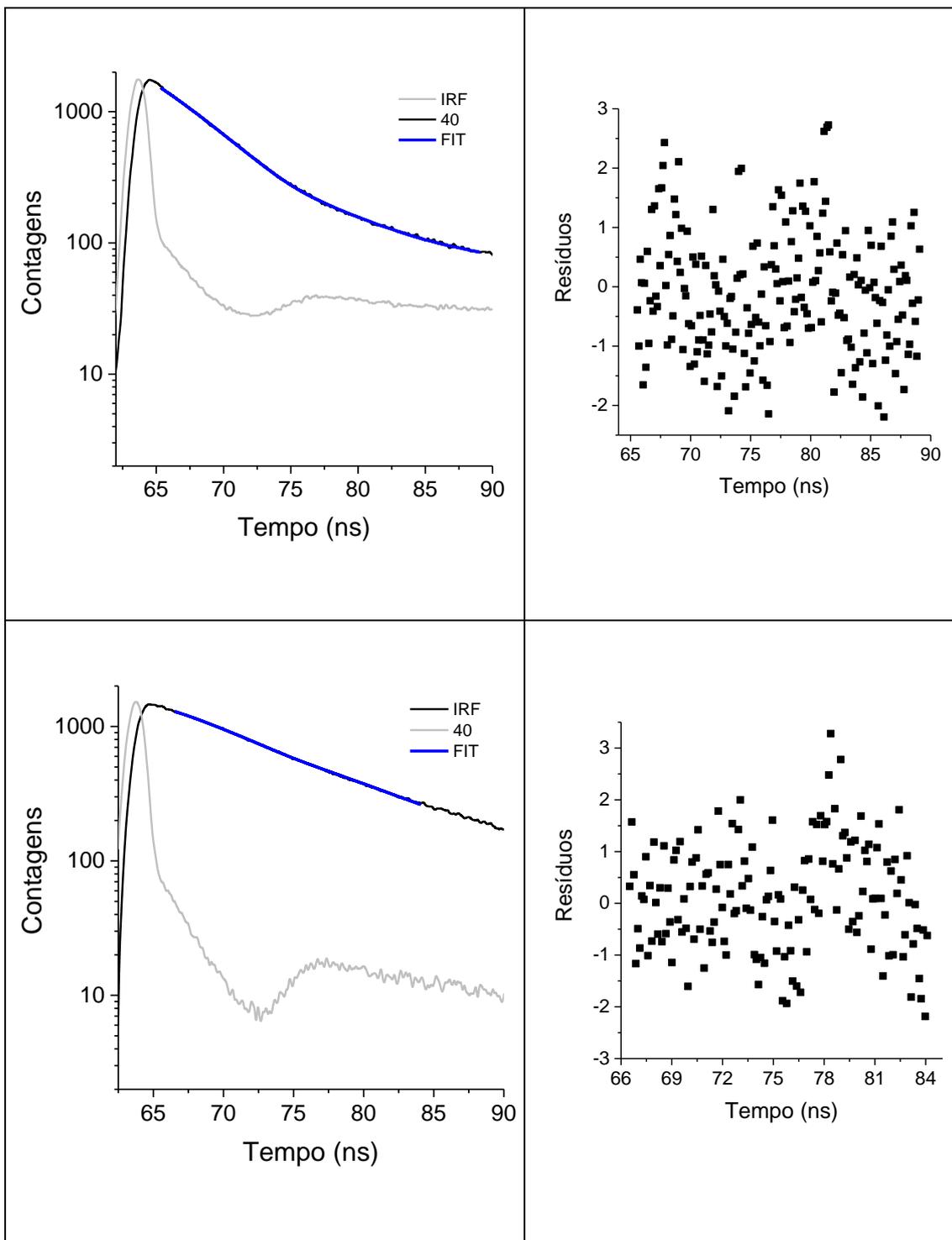


Figura A91. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **40** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

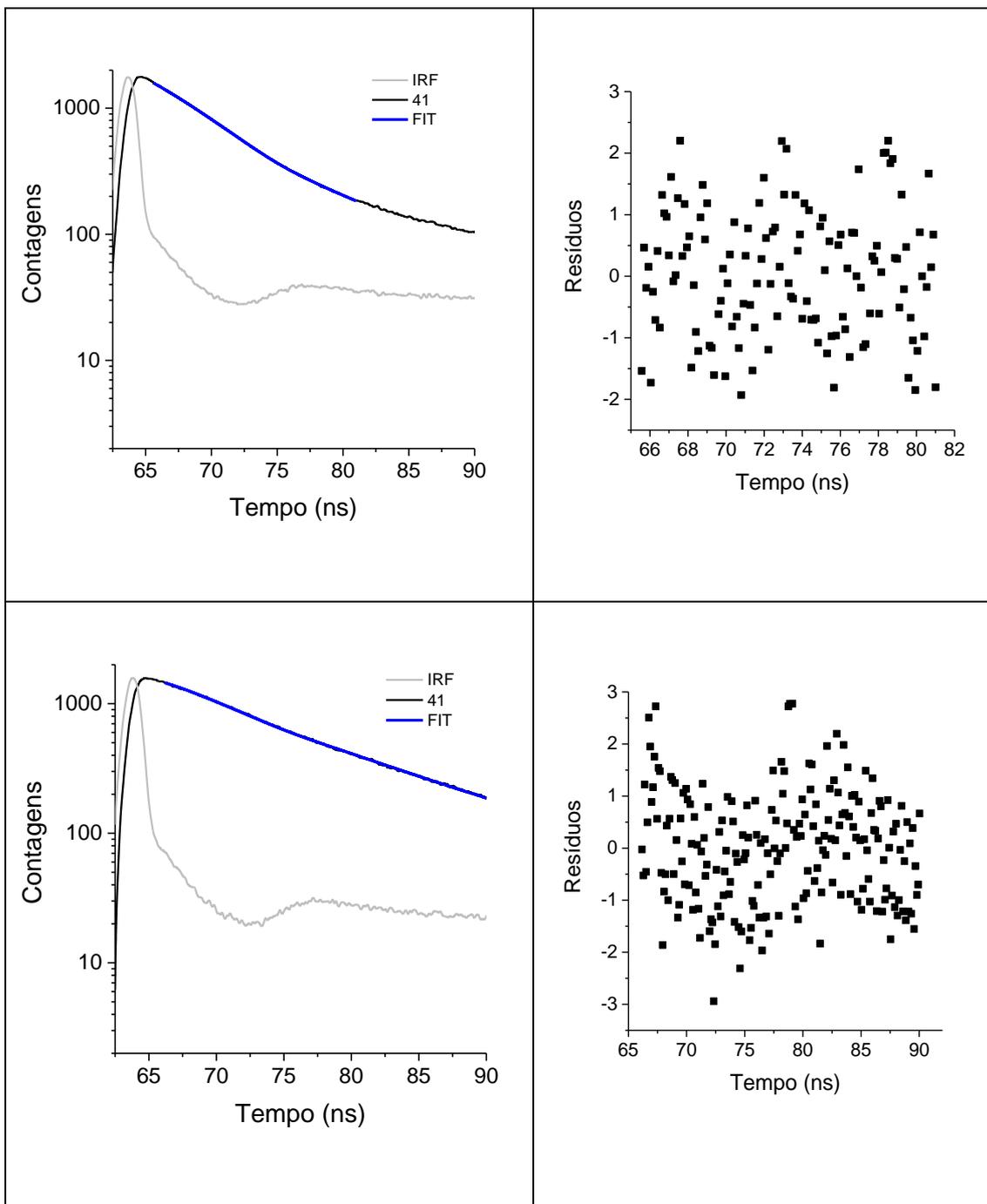


Figura A92. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **41** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

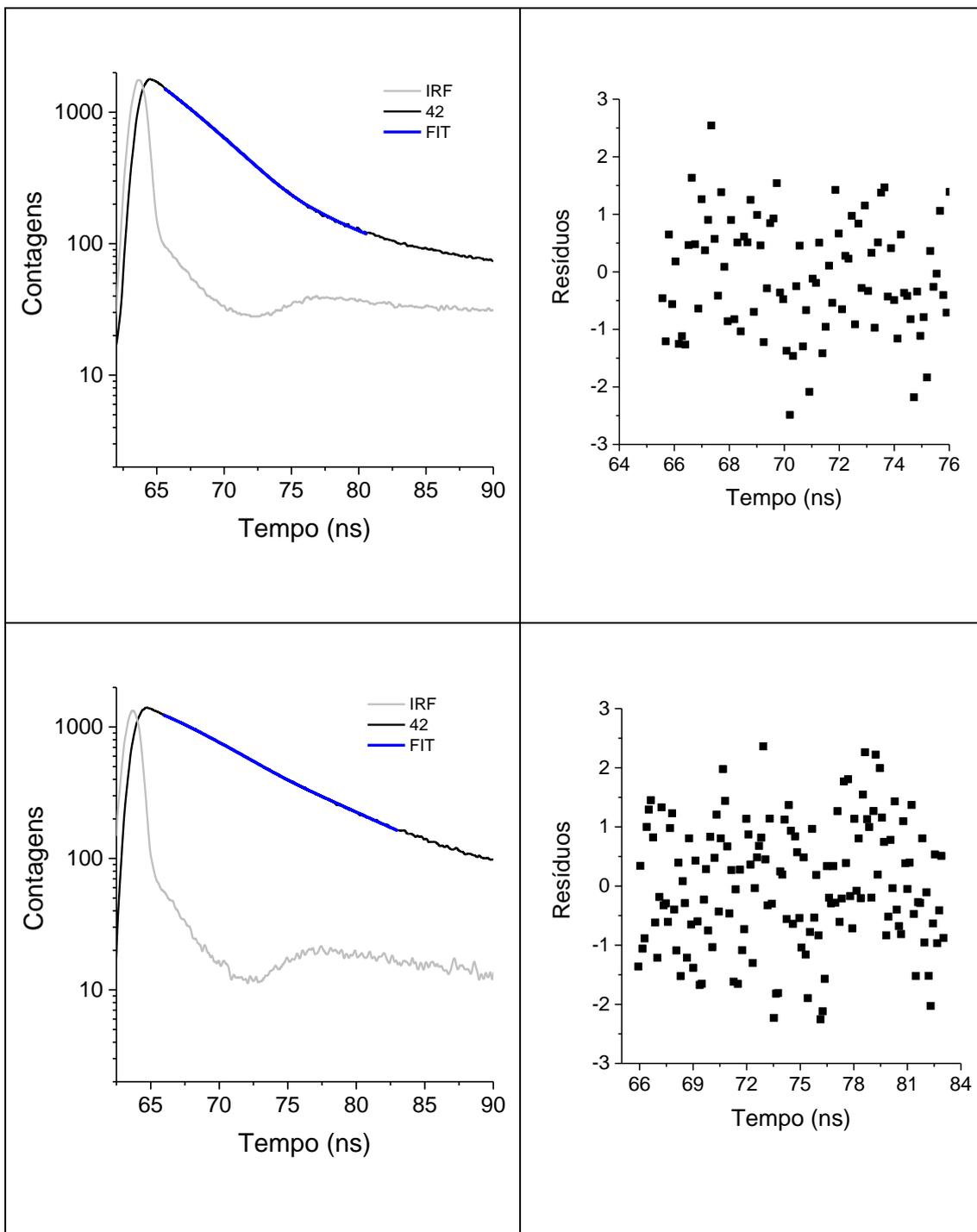


Figura A93. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **42** em (a) hexano e (b) acetonitrila.

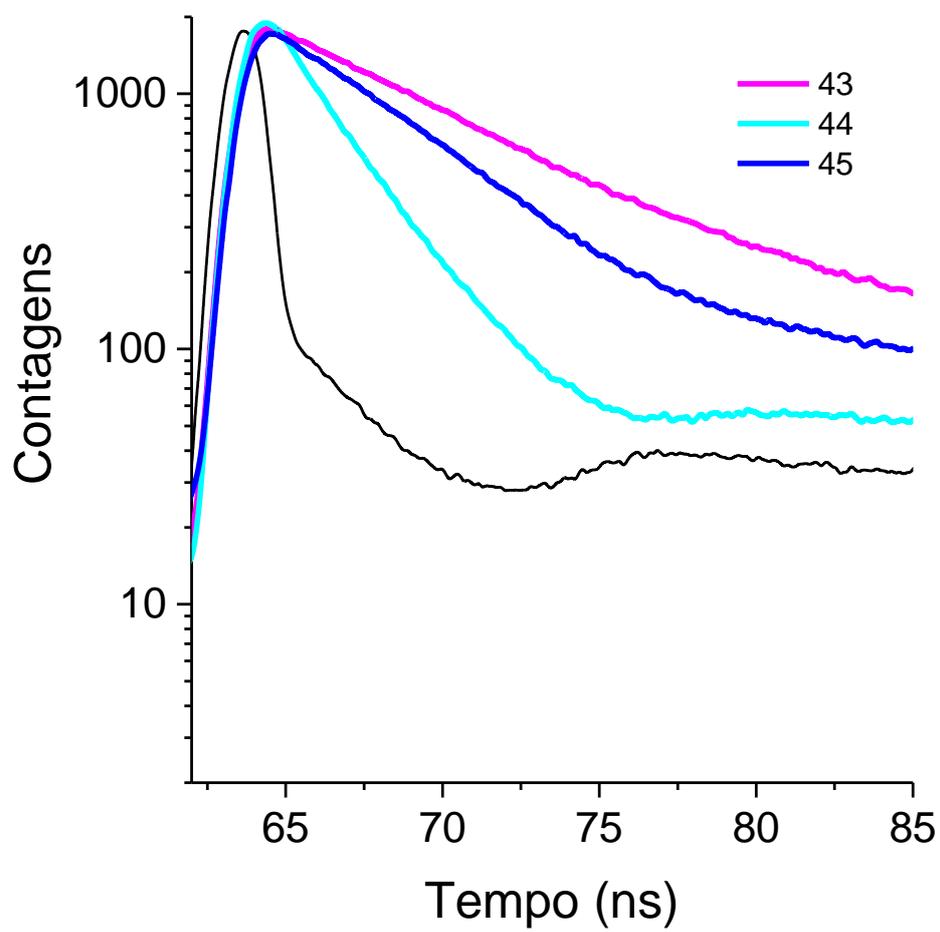


Figura A94. Curvas de decaimento de fluorescência dos compostos **43-45** em hexano. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

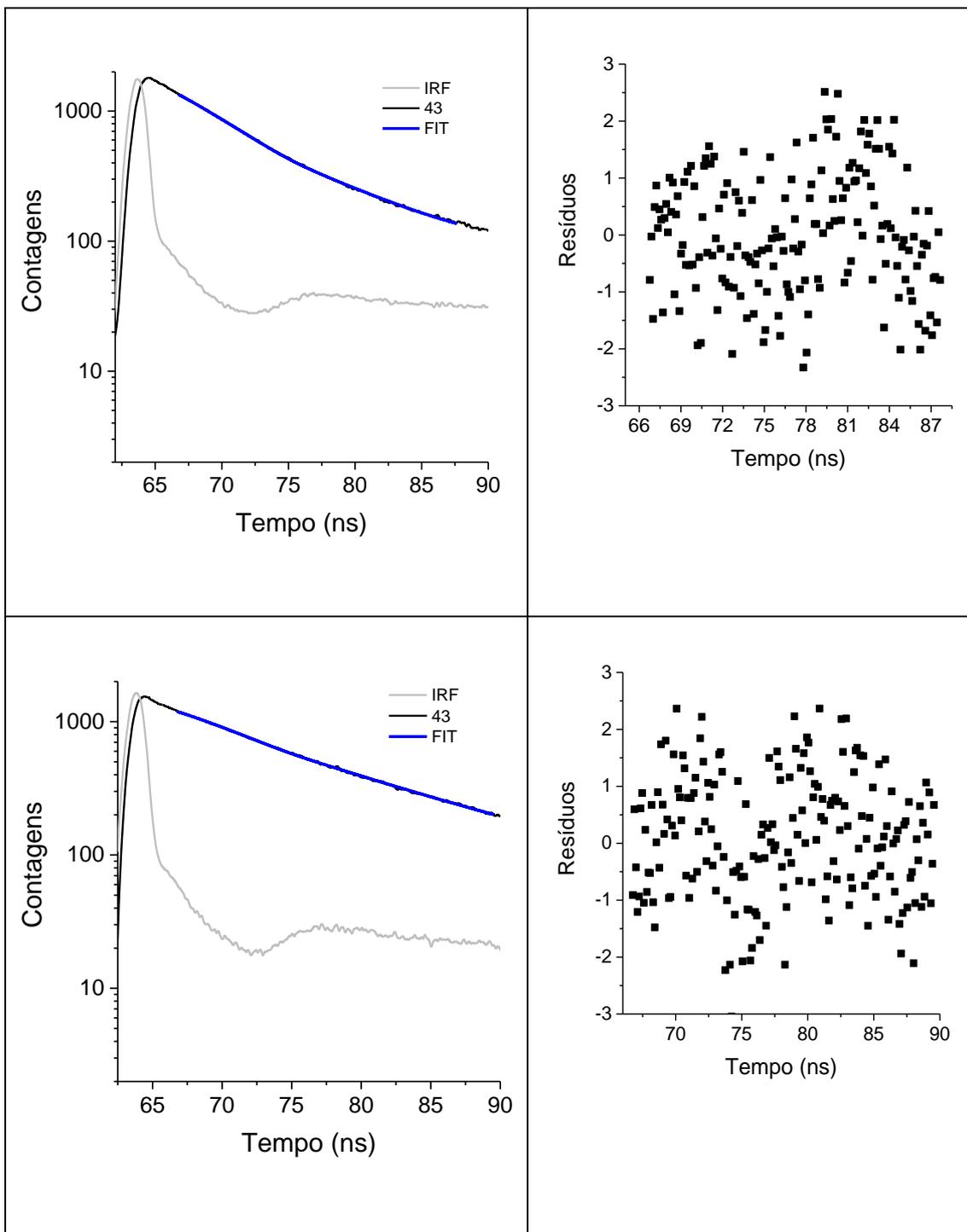


Figura A95. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **43** em (a) hexano e (b) acetonitrila. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

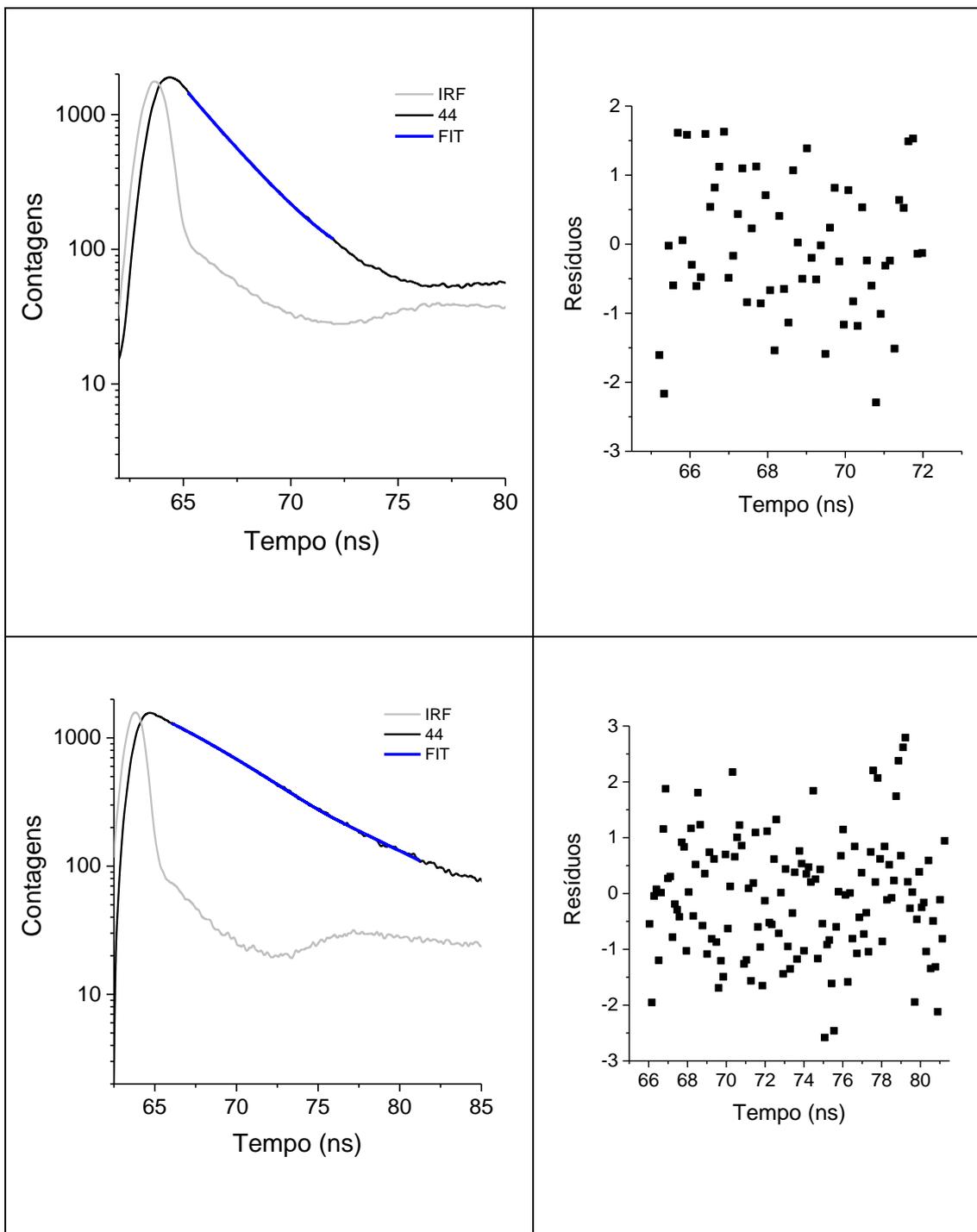


Figura A96. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **44** em (a) hexano e (b) acetonitrila. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

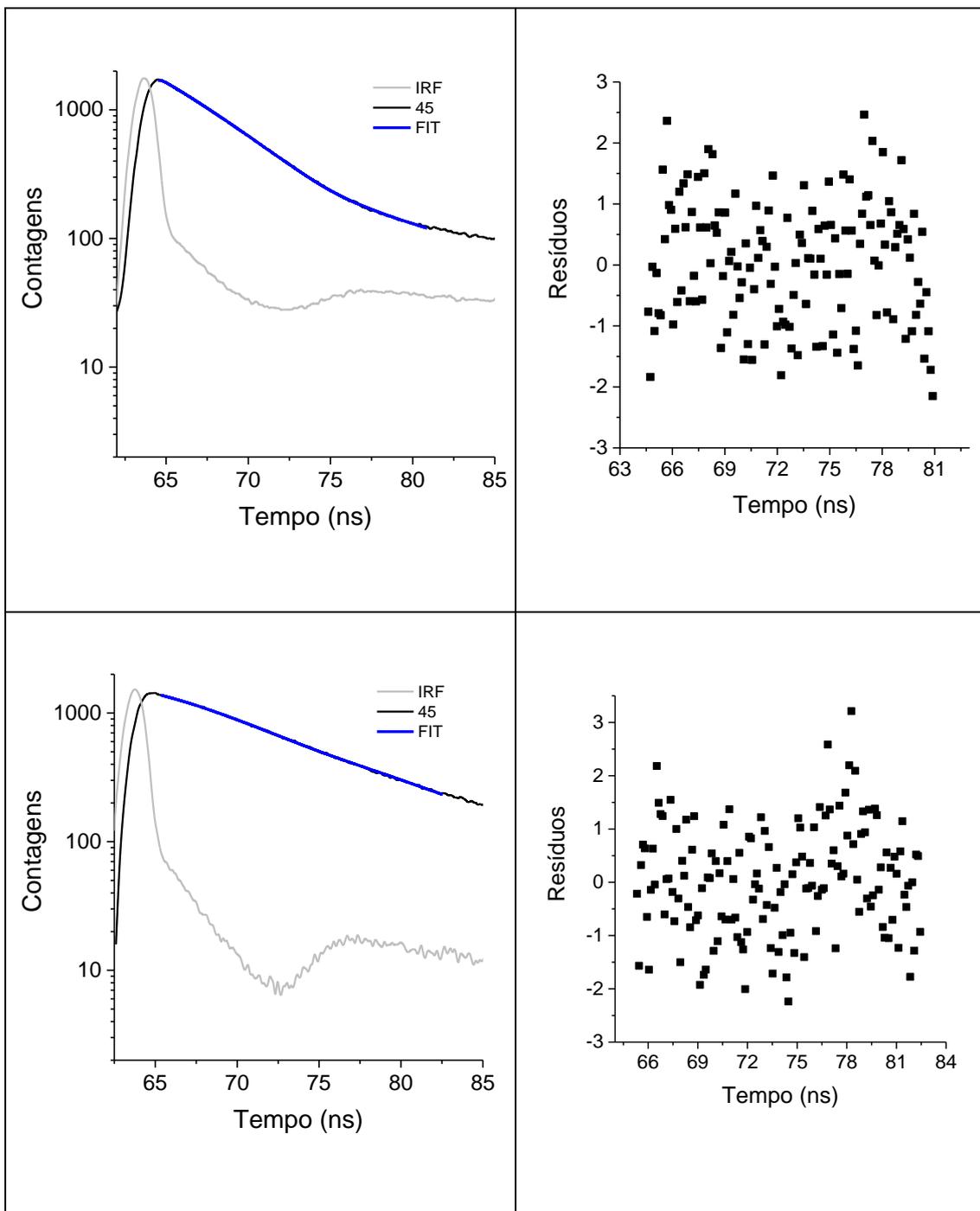


Figura A97. Curvas de decaimento de fluorescência e resíduos da função exponencial de **45** em (a) hexano e (b) acetonitrila. A linha preta é referente a função de resposta instrumental (IRF).

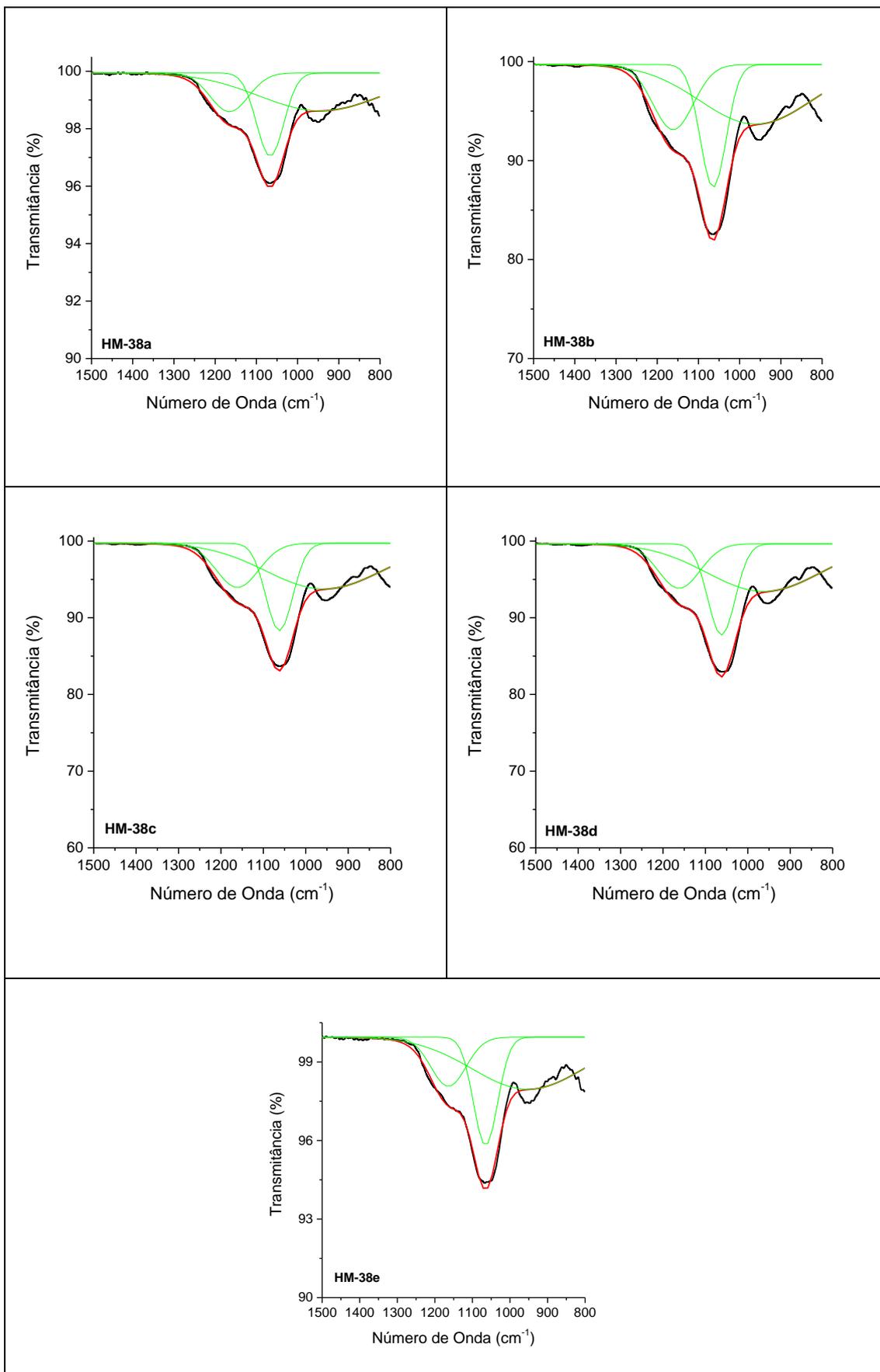


Figura A98. Deconvolução das bandas do espectro de infravermelho dos materiais **HM-38(a-e)**, entre 840-1320 cm⁻¹.