

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE TRIAZOL-
BENZOTIAZOLAS LIPOFÍLICAS**

VICTÓRIA GOULART ISOPPO

Porto Alegre, outubro de 2018.

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE TRIAZOL-
BENZOTIAZOLAS LIPOFÍLICAS**

VICTÓRIA GOULART ISOPPO

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

Profa. Dra. Angélica Venturini Moro

Orientadora

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Co-orientador

Porto Alegre, outubro de 2018.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 03/2017 e 10/2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Angélica Venturini Moro e co-orientação do Professor Doutor Fabiano Severo Rodembusch. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Rodrigo da Costa Duarte –
CELES/UNESC

Prof^ª. Dr.^a. Jessie Sobieski da Costa –
PPGQ/UFRGS

Prof^ª. Dr.^a. Rosane Michele Duarte
Soares – PPGQ/UFRGS

Prof^ª. Dr.^a. Angélica Venturini Moro –
PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
– PPGQ/UFRGS

Victória Goulart Isoppo

“What is the most resilient parasite? Bacteria? A virus? An intestinal worm? An idea. Resilient... highly contagious. Once an idea has taken hold of the brain it's almost impossible to eradicate. An idea that is fully formed - fully understood - that sticks; right in there somewhere.”

Christopher Nolan
(Dom Cobb em *Inception*)

AGRADECIMENTOS

O meu primeiro agradecimento vai a minha família, sem eles eu não teria chegado até aqui, eles sempre me deram suporte, carinho, apoio e confiaram em mim e no meu potencial, e o mais importante, nunca me deixaram desistir. Minha mãe foi todo meu alicerce, e eu dedico essa conquista principalmente para ela, que foi minha mãe, meu pai, minha melhor amiga, tudo que eu precisei nos momentos mais importantes. Minha irmã Priscilla, minha tia Estela, minha avó Avenir e minha irmã Paula, obrigada por tudo!

Um agradecimento muito especial também ao Matheus, ele esteve comigo em todos os momentos dessa jornada, sempre cheio de paciência e amor para me dar. Obrigada por compartilhar a vida comigo, por me incentivar e me apoiar sempre.

À professora Angélica, que além de orientadora, foi uma segunda mãe que a UFRGS me deu. Me apoiou por todo esse caminho, o que foi essencial, principalmente nesses momentos finais de correria. Obrigada por ser sempre presente e paciente, e por todos os ensinamentos compartilhados.

Ao professor Fabiano, que além de ter me apresentado a mais uma faceta maravilhosa da química, sempre compartilha comigo novos conhecimentos. Obrigada pela paciência e pelo apoio.

Ao professor Diogo, que sempre esteve disposto a ajudar e contribuir para o trabalho, e a todos os ensinamentos preciosos de química.

Aos colegas maravilhosos do laboratório 302, que sempre deixavam o clima mais leve e me davam ombro para chorar nos momentos mais difíceis. Cassiana, Natali, Andressa (as duas!), Bianca (as duas!), Carol, Mari, Duda, Luana, Lucas, Helena, Rodrigo, me desculpem se esqueci alguém, e obrigada por todo carinho.

Aos amigos que me apoiaram neste caminho, Pedro, Rodrigo, Larissa, Amanda e Aline. Obrigada por estarem aqui.

E por último, mas nem de longe menos importante, minha psicóloga e amiga, Ana Flávia, que me ajudou a me manter sã nesse processo todo, com muita paciência e puxão de orelha.

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

LISTA DE TRABALHO

Patente depositada relacionada à Dissertação de Mestrado

BR 10 2018 067681 4 - Isoppo, Victória G.; Rodembusch, Fabiano S.; Moro, Angélica V. 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 de combustível comercial. 03/09/2018.

Trabalho Apresentado em Congresso

Isoppo, Victória G.; Braun, Roger; Rodembusch, Fabiano S.; Moro, Angélica V. **Benzothiadiazoles sensors for chemoselective detections in apolar solvents. VII Encontro sobre Enxofre, Selênio e Telúrio – Santa Maria, 2018.**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE ESQUEMAS	X
LISTA DE TABELAS	XII
SIGLAS E ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Compostos sililados contendo o núcleo BTD	4
3.2. Detecção de Adulterantes em Gasolina	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1. Metodologias Sintéticas	31
4.1.1. <i>Síntese dos materiais de partida</i>	31
4.1.2. <i>Síntese dos precursores via acoplamento de Sonogashira</i>	31
4.1.3. <i>Síntese dos compostos contendo BTD e silício</i>	34
4.1.4. <i>Síntese dos compostos contendo os núcleos BTD e triazol</i>	37
4.1.5. <i>Síntese dos compostos de BTD-triazol com grupos alquílicos</i>	46
4.2. Estudos Fotofísicos	51
4.2.1. <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i>	51
4.2.2. <i>Espectroscopia de emissão de fluorescência</i>	54
4.2.3. <i>Avaliação como sensores ópticos para a adulteração de combustível em amostra real</i>	59
4.2.3.1. <i>Variação da concentração dos compostos em gasolina</i>	59
4.2.3.2. <i>Procedimento para as medições de fluorescência com adição de etanol</i>	62
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	71
6. PARTE EXPERIMENTAL	72
6.1. Materiais e métodos	72
6.1.1. <i>Solventes e Reagentes</i>	72
6.1.2. <i>Tratamento da Gasolina para as Análises de Amostra Real</i>	72

6.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	73
6.3. Estudos Fotofísicos	73
6.4. Espectroscopia de Massas de Alta Resolução	73
6.5. Espectroscopia no Infravermelho	74
6.6. Síntese dos materiais de partida derivados da BTB	74
6.7. Síntese das azidas	78
6.8. Preparação do 4,7-bis((trimetilsilil)etnil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (67)	79
6.9. Procedimento geral para as reações de cicloadição azida-alcino catalisada por cobre(I) (CuAAC)	79
7. REFERÊNCIAS	82
8. ANEXOS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola.....	1
Figura 2. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos.....	5
Figura 3. Composto MCM-3T em MeCN/água na presença de diversos íons metálicos. (a) luz natural. (b) luz UV (adaptado de ref. 34).	13
Figura 4. Núcleos aromáticos escolhidos.	18
Figura 5. Estrutura química dos compostos sintetizados.	19
Figura 6. Compostos F1-F4 em solução de THF (10^{-3} M) sob luz ultravioleta de 365 nm (adaptado de ref. 45).	20
Figura 7. Gráfico representando as vendas nacionais pelas distribuidoras dos principais derivados de petróleo em 2016.	21
Figura 8. Principais não conformidades encontradas para a gasolina brasileira.	23
Figura 9. Heptametenos cianinas e algumas das possíveis variações estruturais.	25
Figura 10. Soluções com corante e gasolina, com diferentes quantidades de etanol anidro. A cor rosa representa a ausência de etanol, a cor violeta uma faixa de 3-18% de etanol e a cor azul uma faixa de 19-50% de etanol adicionado a gasolina. ⁶⁹	25
Figura 11. Espectro de absorção UV-Vis da gasolina com o corante em diversas concentrações (ppm). ⁶⁹	26
Figura 12. Corantes solvatocrômicos testados. ⁷⁰	27
Figura 13. Corantes da família 4-dimetilamino-4-nitroestilbeno (4-DNS).	28
Figura 14. A) Emissão das tiras de papel contendo 4-DNS-OH após mergulhar em diversas blendas diesel/querosene, e o gráfico representando a integral da fluorescência versus a quantidade de diesel ($\lambda_{ex} = 365$ nm). B) Tiras de papel com corante 4-DNS-OH que foram mergulhadas em blendas de diesel/querosene (adaptado de ref. 72).	29
Figura 15. A) Funcionamento da capa de celular capaz de analisar as tiras de papel filtro. 1) Fonte de luz LED, 2) difusor de plástico, 3) filtro de 460 nm, 4) tira de papel filtro, 5) filtro de 550 nm e 6) câmera do <i>smartphone</i> . B) Capturas de tela do aplicativo mostrando as tiras dentro da câmara e o menu com as diferentes opções do aplicativo (adaptado de ref. 72).	30
Figura 16. RMN de ^1H do composto 71a em CDCl_3 (400 MHz).	45
Figura 17. RMN de ^{13}C do composto 71a em CDCl_3 (100 MHz).	46
Figura 18. RMN de ^1H do composto 71c em CDCl_3 (400 MHz).	50

Figura 19. RMN de ^{13}C do composto 71c em CDCl_3 (100 MHz).....	51
Figura 20. Espectro de UV-Vis dos compostos 71a , 71b e 71c em solução, com concentrações na ordem de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	52
Figura 21. Espectros de excitação e emissão de fluorescência para o composto 71a em solução, com concentração de $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slit 3,0 nm/1,5 nm.	54
Figura 22. Espectro de excitação e de emissão do composto 71b em solução, com concentração de $4,71 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slit 1,5 nm/3,0 nm.	55
Figura 23. Espectro de excitação e de emissão do composto 71c em solução, com concentração de $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slit 1,5 nm/3,0 nm.	56
Figura 24. Compostos 71a , 71b e 71c em hexano, sob luz visível (a esquerda) e sob luz UV de 365 nm (a direita).....	58
Figura 25. Estudo de diluição para os compostos 71b (esquerda) e 71c (direita), com concentrações de 0,005, 0,05 e 0,5 ppm em hexano, com slit 10,0 nm/10,0 nm.	58
Figura 26. Espectro de emissão do composto 71b em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada, nas concentrações 5, 50 e 500 ppm com slit 5,0 nm/5,0 nm.	60
Figura 27. Espectro de emissão do composto 71c em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada, nas concentrações 5, 50 e 500 ppm com slit 5,0 nm/5,0 nm.	61
Figura 28. (a) Espectro de emissão do composto 71b em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slit 10,0 nm/10,0 nm e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto 71b	63
Figura 29. (a) Espectro de emissão do composto 71b em gasolina aditivada anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slit 10,0 nm/10,0 nm e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina aditivada anidra do composto 71b	64
Figura 30. (a) Espectro de emissão do composto 71c em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slit 10,0 nm/10,0 nm e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto 71c	66
Figura 31. (a) Espectro de emissão do composto 71c em gasolina aditivada anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slit 10,0 nm/10,0 nm e (b) Etanol	

adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina aditivada anidra do composto 71c	67
Figura 32. Compostos 71b e 71c em gasolina comum, sob luz visível (a esquerda) e sob luz UV de 365 nm (a direita).	68
Figura 33. (a) Espectro de emissão do composto 71b em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de gasolina comum anidra, no slit 10,0 nm/10,0 nm e (b) Gasolina comum anidra adicionada x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto 71b	69

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formas possíveis para a molécula de BTD com substituinte amina.....	2
Esquema 2. Síntese dos compostos de BTD e silício.....	6
Esquema 3. Síntese de filmes de PMO a partir de um organosilano de BTD (adaptado de ref. 28).....	6
Esquema 4. Síntese do composto 6 via reação de acoplamento de Stille.....	7
Esquema 5. Iodação do composto 6	7
Esquema 6. Formação da ligação C-Si catalisada por paládio.....	8
Esquema 7. Obtenção das BTDs sililadas 12 e 14	9
Esquema 8. Síntese dos compostos 15 e 17	10
Esquema 9. Síntese do composto Triáde 1	10
Esquema 10. Síntese dos polímeros 20-24	11
Esquema 11. Síntese da benzotiadiazola sililada 27	12
Esquema 12. Síntese dos materiais híbridos de BTD (MCM-3T).....	12
Esquema 13. Dessulfurização do composto MCM-3T	13
Esquema 14. Síntese dos compostos nitrados de benzotiadiazola e benzoselenodiazola.	14
Esquema 15. Síntese dos compostos via reação de aminação aromática catalisada por paládio.	15
Esquema 16. Síntese do composto 40	16
Esquema 17. Formação da BTD sililada 41	17
Esquema 18. a) Preparação dos nanopartículas via micela reversa, e b) detecção de impressões digitais latentes (adaptado de ref. 44)	17
Esquema 19. Obtenção dos compostos borilados.	18
Esquema 20. Obtenção dos compostos sililados de benzotidiazola.	19
Esquema 21. Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola.....	31
Esquema 22. Bromação da 2,1,3-benzotiadiazola.....	31
Esquema 23. Formação do composto 55 através do acoplamento de Sonogashira.....	32
Esquema 24. Formação do composto 56 através do acoplamento de Sonogashira.....	32
Esquema 25. Formação dos compostos 57a e 57b através do acoplamento de Sonogashira.	33
Esquema 26. Reação do isocianato 59 com o álcool primário 57a	35

Esquema 27. Reação do álcool 57a com o iodeto sililado 63	37
Esquema 28. Metodologia desenvolvida previamente por Moro e colaboradores para obtenção de BTD-triazol-carboidratos. ⁸²	38
Esquema 29. Síntese da azida com grupo de silício.	38
Esquema 30. Nova rota proposta para a síntese de 71a	41
Esquema 31. Desproteção do composto 73 descrita por Brown e Tedeschi. ⁸⁴	42
Esquema 32. Metodologias empregadas na obtenção do composto 71a	43
Esquema 33. Síntese das azidas alquílicas.	47
Esquema 34. Síntese dos compostos BTD-triazol com grupos alquílicos.	47
Esquema 35. Mecanismo proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira.	48
Esquema 36. Mecanismo de formação de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização do acoplamento de Sonogashira com o álcool propargílico.....	33
Tabela 2. Estudo das condições reacionais da reação do álcool 33 com o isocianato 37	34
Tabela 3. Reação do álcool 33 com o cloreto ou iodeto sililados.....	36
Tabela 4. Tentativas de otimização da reação de CuAAc.	39
Tabela 5. Otimização da síntese de 50	42
Tabela 6. Dados dos compostos em diversos solventes, onde λ_{abs} é a absorção dada em nm, e ϵ é a absortividade molar dada em $10^4 \times \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	53
Tabela 7. Dados de emissão e excitação do composto 49a , onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ se refere ao deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) em nm.....	55
Tabela 8. Dados de emissão e excitação do composto 49b , onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ se refere ao deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) em nm.....	56
Tabela 9. Dados de emissão e excitação do composto 49c , onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ se refere ao deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{\text{ST}} = \lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$) em nm.....	57
Tabela 10. Comprimento de onda máximo de emissão (λ_{em}) (nm) e intensidade da fluorescência no ponto máximo (IFM) (u.a.) para o composto 49b nos combustíveis estudados.	59
Tabela 11. Comprimento de onda máximo de emissão (λ_{em}) (nm) e intensidade da fluorescência no ponto máximo (IFM) (u.a.) para o composto 49c nos combustíveis. .	62

SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APTES	(3-Aminopropil)trietóxisilano
BTD	Benzotiadiazola
CMOS	Semicondutor complementar de óxido metálico
DCC	Dicicloexilcarbodiimida
DCM	Diclorometano
DMAP	dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
GC-FID	Cromatografia a gás acoplada com detector por ionização de chama
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IPTMDOB	2-Isopropóxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano
ITO	Óxido de índio-titânio
IV	Infravermelho
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MON	<i>Motor octane number</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
PCBA	[6,6]-Fenil-C61-ácido butírico
PMO	Organosílica periódica mesoporosa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RON	<i>Research Octane Number</i>
SMLM	Microscopia de Localização de Molécula Única
S_N2	Substituição Nucleofílica bimolecular
TBAF	Fluoreto de tetrabutylamônio
TEOS	Ortossilicato de Tetraetila
TMMPS	3-(trietóxisilil)propano-1-tiol
TMS	Tetrametilsilano

RESUMO

O núcleo 2,1,3-benzotriazol (BTD) possui diversas características que o torna importante na área dos compostos luminescentes, fazendo com que seus derivados apresentem uma gama variada de aplicações. A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo este núcleo pode combinar as características dos compostos de BTD com a estabilidade mecânica e térmica dos materiais inorgânicos. Visando a síntese de materiais híbridos, foi sintetizado uma benzotriazol-triazol sililada e sua caracterização fotofísica foi realizada. A síntese foi realizada em duas etapas. Primeiramente, uma reação de acoplamento de Sonogashira entre a BTD-dibromada e o TMS-acetileno. A segunda etapa foi uma reação de cicloadição [3+2] com uma azida sililada previamente preparada. Como o composto foi solúvel tanto em solventes apolares quanto polares, compostos estruturalmente mais simples, sem a porção de silício, foram sintetizados para serem utilizados como sensores em meios lipofílicos. Neste contexto, atualmente as adulterações na gasolina comercializada no Brasil são cada vez mais comuns, tornando necessário o desenvolvimento de metodologias simples e rápidas para a verificação da sua qualidade e procedência, sendo a adição de quantidades de etanol diferentes das especificadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) um dos tipos mais comuns de adulteração. Assim, neste trabalho também foi possível sintetizar benzotriazolas com grupos triazol lipofílicas para a marcação de gasolina e para a quantificação de etanol adicionado em gasolina comum. O comportamento fotofísico dos compostos foi avaliado em diferentes solventes e em gasolina comum e aditivada, mostrando a potencialidade destes compostos como sensores ópticos.

Palavras-chave: Benzotriazol, quimiossensor, adulterantes em combustíveis, materiais híbridos, sensores ópticos.

ABSTRACT

The 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) core has several unique features which makes it important in the field of luminescent compounds and its derivatives are used in a wide range of applications. The synthesis of organic-inorganic hybrids materials containing this core can combine the characteristics of the BTD compounds with the mechanical and thermal stability of inorganic materials. In order to synthesize hybrid materials, a silylated benzothiadiazole-triazole was synthesized and its photophysical characterization was performed. The synthesis was performed in two steps. First, a Sonogashira coupling reaction between dibromo-BTD and TMS-acetylene, followed by a [3+2] cycloaddition reaction with a previously prepared silyl azide. Since the compound was soluble in both apolar and polar solvents, structurally simpler compounds, without the silicon portion, were synthesized to be used as sensor in lipophilic media. In this context, currently the adulterations in gasoline marketed in Brazil are increasingly common, making it necessary to develop simple and fast methodologies for the verification of their quality and origin, being the addition of ethanol quantities different from those specified by ANP (National Agency of Oil, Natural Gas and Biofuels) one of the most common types of adulteration. Thus, in this work we also report the synthesis of benzothiadiazoles bearing lipophilic triazole groups for gasoline tagging and for the quantification of ethanol added in common gasoline. The photophysical behavior of the compounds was evaluated in different solvents and in common and premium gasoline, showing the potential of these compounds as optical sensors.

Keywords: benzothiadiazole, chemosensor, fuel adulterants, hybrid materials, optical sensors.

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos luminescentes têm sido amplamente estudados, principalmente na área dos displays,¹ transistores orgânicos emissores de luz,² células fotovoltaicas,³ entre outros. Neste contexto, as moléculas contendo o núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (Figura 1) vêm recebendo atenção nos últimos anos devido ao seu uso como materiais fluorescentes,⁴ bactericidas,⁵ herbicidas,⁶ fungicidas,⁷ havendo também relatos de derivados sendo utilizados como agentes anti-HIV.⁸

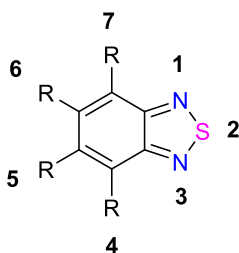


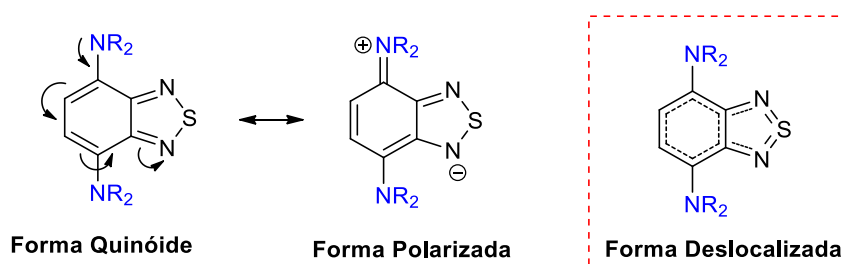
Figura 1. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola.

Os sistemas contendo BTD têm características que fazem desse núcleo de grande relevância na área dos compostos luminescentes, já que a BTD possui alto potencial de redução e afinidade eletrônica, e seus derivados geralmente são fluoróforos eficientes,⁹ que são capazes de serem excitados na luz visível, e também possuem grandes deslocamentos de Stokes.¹⁰ Além disso, a BTD apresenta forte caráter retirador de elétrons, produzindo estruturas que são bons candidatos para carregadores de elétrons em diodos orgânicos,¹¹ e também unidades aceptoras de elétrons em materiais condutores.¹² A forte polarização no sentido do anel tiadiazola faz com que os materiais com BTD tenham estruturas cristalinas organizadas.¹³ Dentro da química dos compostos luminescentes, compostos contendo o núcleo BTD possuem aplicações diversas, como marcadores em sistemas biológicos,¹⁴ células solares,¹⁵ sensores de metais,¹⁶ fluoróforos mecanocrômicos,¹⁷ sensores para heparina,¹⁸ entre outros.

O núcleo BTD apresenta uma configuração do tipo *orto*-quinóide, que é encontrada em diversos corantes. Com a deslocalização da conjugação π , esta conformação eletrônica tem por consequência um deslocamento importante nos comprimentos de onda de absorção, sendo assim uma importante ferramenta na construção de cromóforos.¹⁹ Apesar da proximidade, a energia da forma quinóide se

difere da energia da forma aromática. Em geral, a forma quinóide possui uma diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (*gap*) menor entre as bandas, sendo assim mais estável que a estrutura aromática, sendo isto já mostrado em estudos de RMN de ^{13}C .²⁰

Estudos cristalográficos feitos por Suzuki e colaboradores,²¹ com aminas secundárias ligadas ao núcleo BTB, demonstraram que as formas deslocalizada e polarizada possuem uma contribuição muito pequena, e a BTB é encontrada principalmente na forma quinóide (Esquema 1).

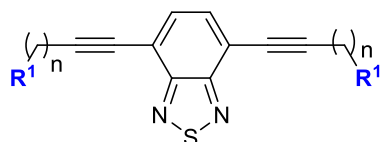


Esquema 1. Formas possíveis para a molécula de BTB com substituinte amina.

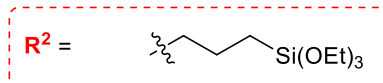
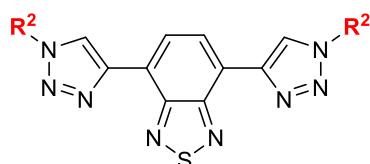
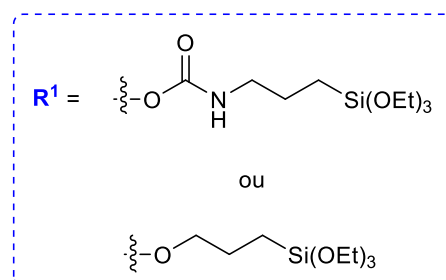
Apesar das muitas aplicações já descritas para os compostos de BTB, ainda há muito para ser explorado. A maioria das moléculas descritas apresentam grupos polares em suas estruturas, os quais são necessários para a detecção de íons e pequenas moléculas. Como consequência desta característica estrutural, os compostos baseados em BTB são geralmente solúveis em solventes polares, limitando sua aplicação em meios apolares. Desta forma, aplicações em solventes apolares têm sido pouco relatadas para estes corantes e são limitadas principalmente a bioimagem, captação celular e dinâmica em células vivas. Além disso, há poucos relatos na literatura da utilização de BTB na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes.

2. OBJETIVOS

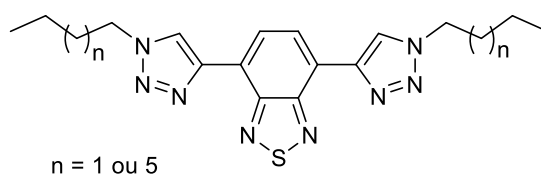
- Síntese de moléculas fluorescentes contendo o núcleo benzotiadiazola e um grupo trialcoxissilano. Caracterização fotofísica e avaliação do seu potencial para emprego como precursores na síntese de materiais fluorescentes via metodologia sol-gel.



$n = 1, 3$



- Síntese de benzotiadiazolas lipofílicas, estudo das suas propriedades fotofísicas e do potencial como quimiossensores para a detecção de adulteração em combustível.



3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Compostos sililados contendo o núcleo BTB

Os compostos orgânicos sililados fotoluminescentes possuem uma ampla gama de aplicações, devido ao seu potencial no desenvolvimento de novos materiais híbridos. A inserção do silício abre a possibilidade de síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, que possuem características distintas e superiores às matrizes puras.²² Devido às características fluorescentes, o núcleo benzotriazolona pode ser empregado na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, já que fluoróforos podem ser incorporados em diversas matrizes inorgânicas.²³ Através da metodologia sol-gel, materiais organofuncionalizados são sintetizados, onde as propriedades do composto orgânico são combinadas com a estabilidade térmica e mecânica dos compostos inorgânicos. A viabilidade deste método se deve à sua versatilidade, onde os materiais à base de sílica são funcionalizados através de reações de policondensação de alcóxidos de silício. Estas, por serem lentas, permitem diversas modificações no sistema, a fim de modular as características finas dos materiais, a partir de diferentes interações entre a porção orgânica e inorgânica (Figura 2).²⁴ Essas interações podem ser fracas como interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, ou fortes como ligações covalentes e interações iônicas.

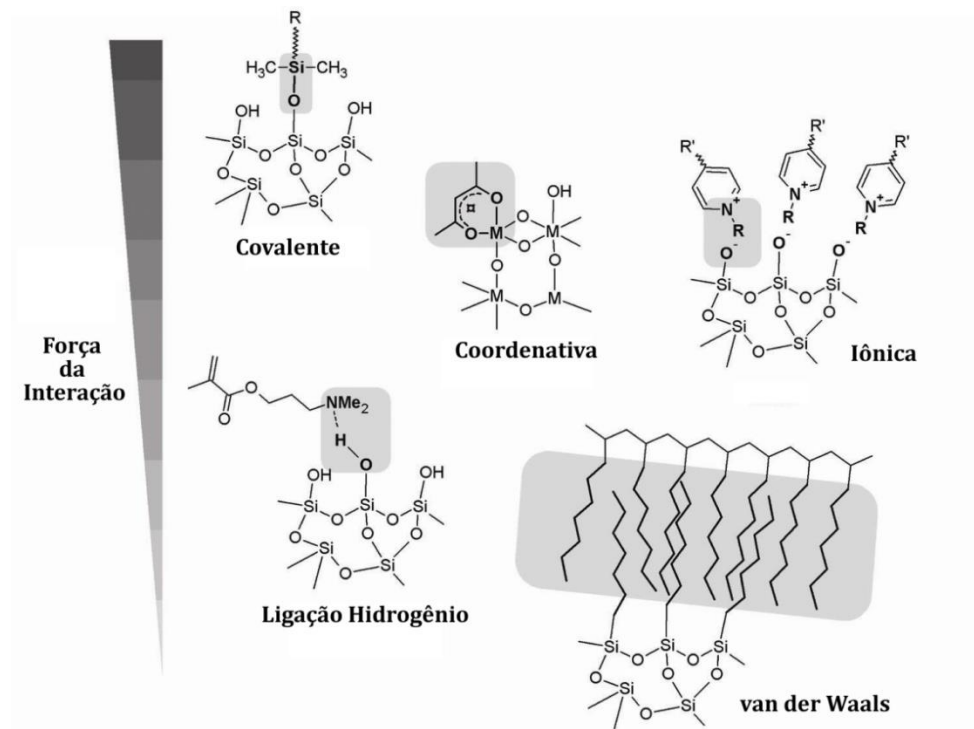
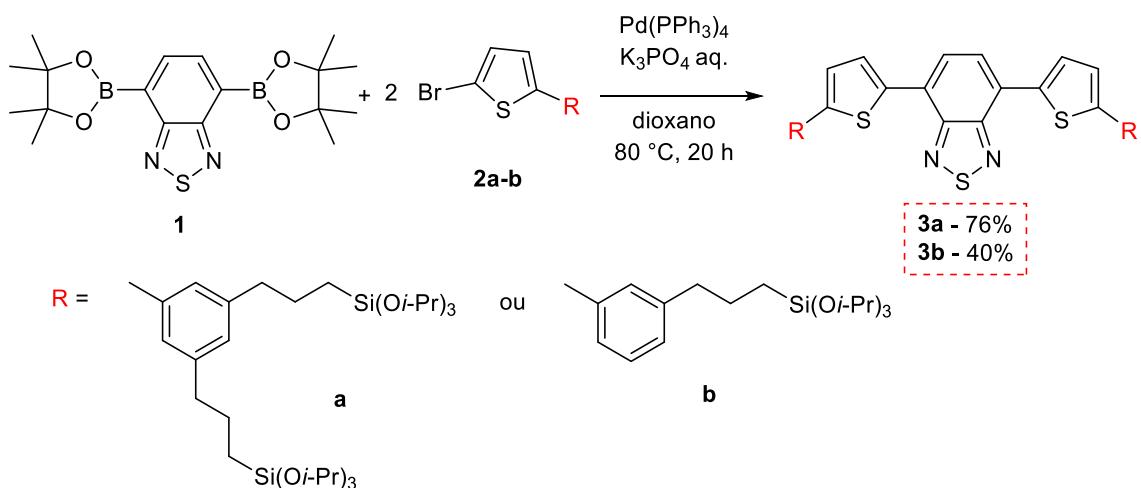


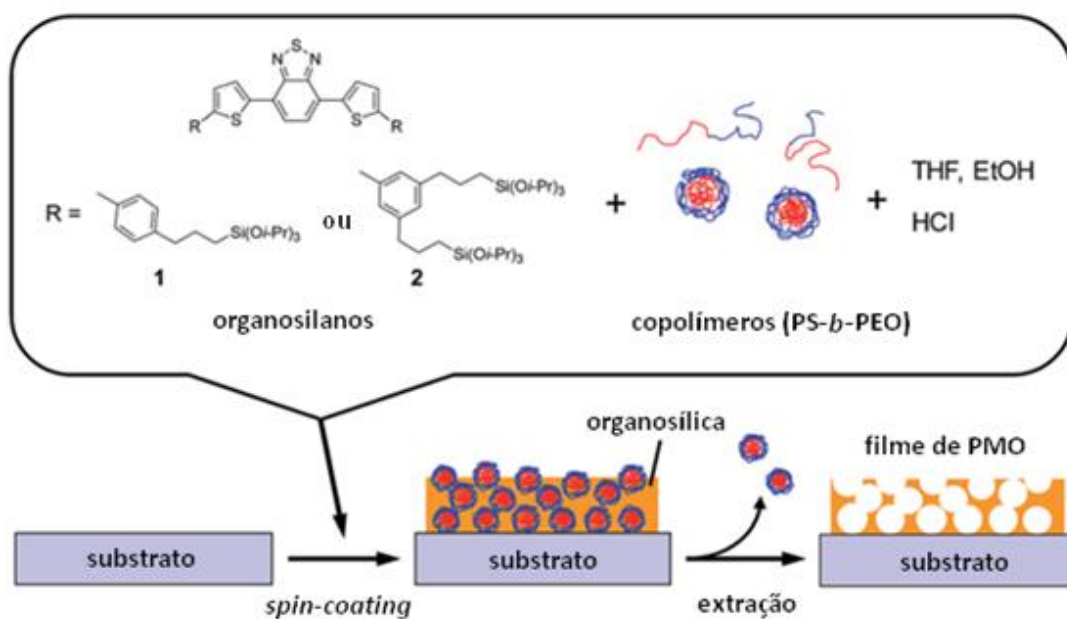
Figura 2. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos.²⁵

As benzotidiazolas sililadas já foram empregadas no desenvolvimento de novos sistemas de células solares,²⁶ OLEDs (*organic light emitting diodes*)²⁷ e outros tipos de materiais, que serão apresentados a seguir. Um exemplo disso é o trabalho de Inagaki e colaboradores, onde novas benzotidiazolas contendo tiofenos funcionalizados com grupos triisopropoxisilano foram sintetizadas e aplicadas na construção de células solares orgânicas.²⁸ A síntese consistiu na reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o derivado borônico da BTD **1** com os brometos de tiofeno funcionalizados com dois grupos aromáticos diferentes contendo silício (**2a** e **2b**) (Esquema 2). As moléculas são simétricas e foram obtidas com rendimentos de 76 e 40%, apenas variando o grupo R.



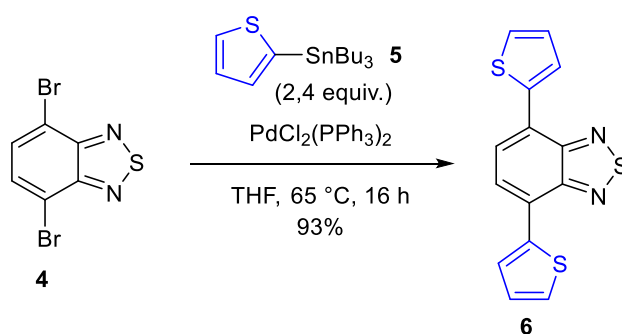
Esquema 2. Síntese dos compostos de BTD e silício.

As benzotriazolas funcionalizadas com grupos de silício foram aplicadas para a síntese de filmes finos de organosilica periódica mesoporosa (PMO), que apresentaram absorção no visível (400-650 nm). Neste trabalho, um filme contendo as moléculas sintetizadas junto com copolímeros foi aplicado sobre o substrato de ITO (óxido de titânio-índio), e na sequência, a retirada dos copolímeros gerou os poros desejados (Esquema 3).



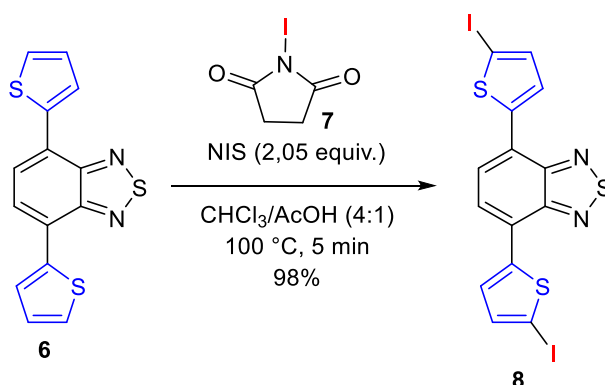
Esquema 3. Síntese de filmes de PMO a partir de um organosilano de BTD (adaptado da ref. 28).

Ainda, Thiel e colaboradores também sintetizaram sistemas policíclicos aromáticos fluorescentes contendo benzotiadiazolas, tiofenos e trialcoxilano, como possíveis precursores de híbridos orgânico-inorgânico via metodologia de sol-gel, com aplicação em ótica, eletrônica, sensores e até catálise heterogênea.²⁹ A primeira etapa consistiu na síntese do produto **6**, que foi obtido pela reação de acoplamento de Stille entre a BTD-dibromada **4** e o tienil tri-*n*butilestanano **5**, com 93% de rendimento (Esquema 4).



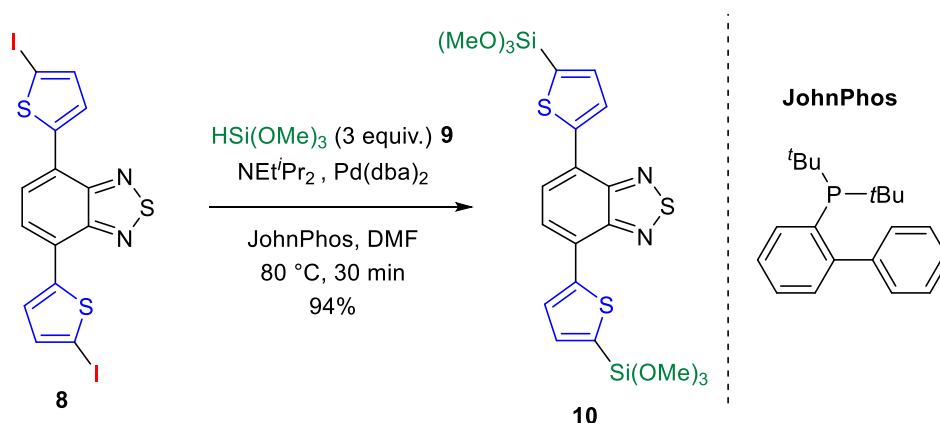
Esquema 4. Síntese do composto **6** via reação de acoplamento de Stille.

A etapa seguinte foi a iodação do composto **6**, através da reação com *N*-iodossuccinimida **7**, para a obtenção do composto **8** com 98% de rendimento, em apenas 5 minutos (Esquema 5). O composto iodado **8** apresentou um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção e emissão de fluorescência quando comparado ao composto **6**. Além disso, uma banda de emissão de fluorescência adicional foi observada em um comprimento de onda menor.



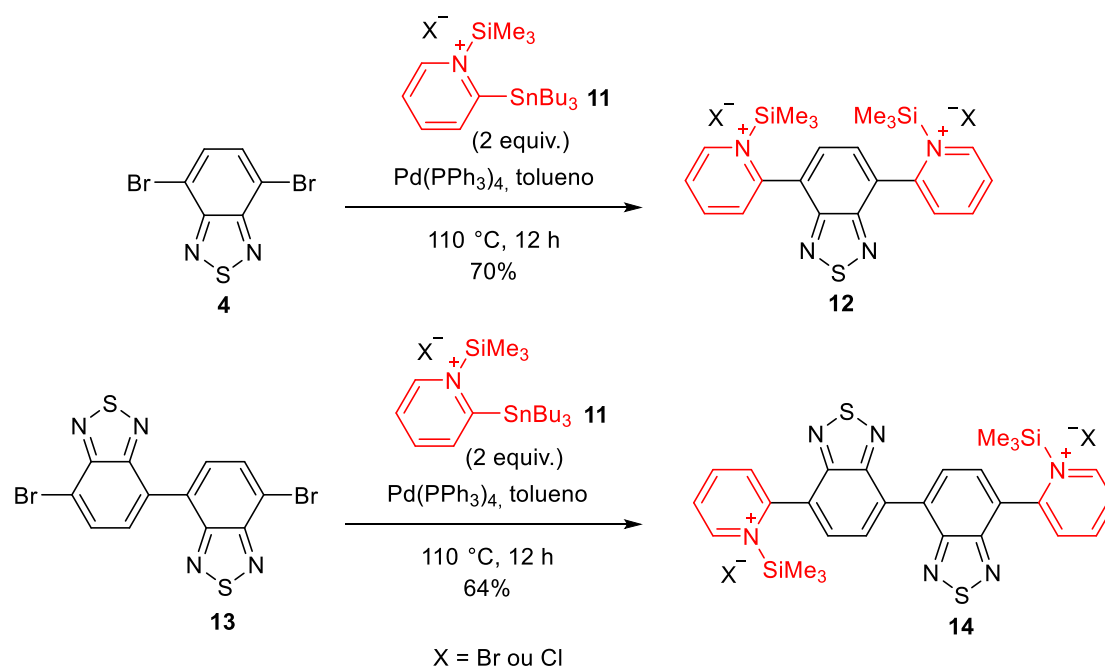
Esquema 5. Iodação do composto **6**.

O composto sililado **10** foi obtido pela reação de acoplamento catalisada por paládio na presença de trimetóxisilano **9**. Esta metodologia para a formação de ligações C-Si foi desenvolvida por Manoso e DeShong (Esquema 6).³⁰ Apesar do alto rendimento em que o produto foi obtido, sua estabilidade foi baixa, polimerizando facilmente com o aumento da temperatura e se for estocado por longos períodos de tempo, não sendo possível realizar a sua caracterização fotofísica.



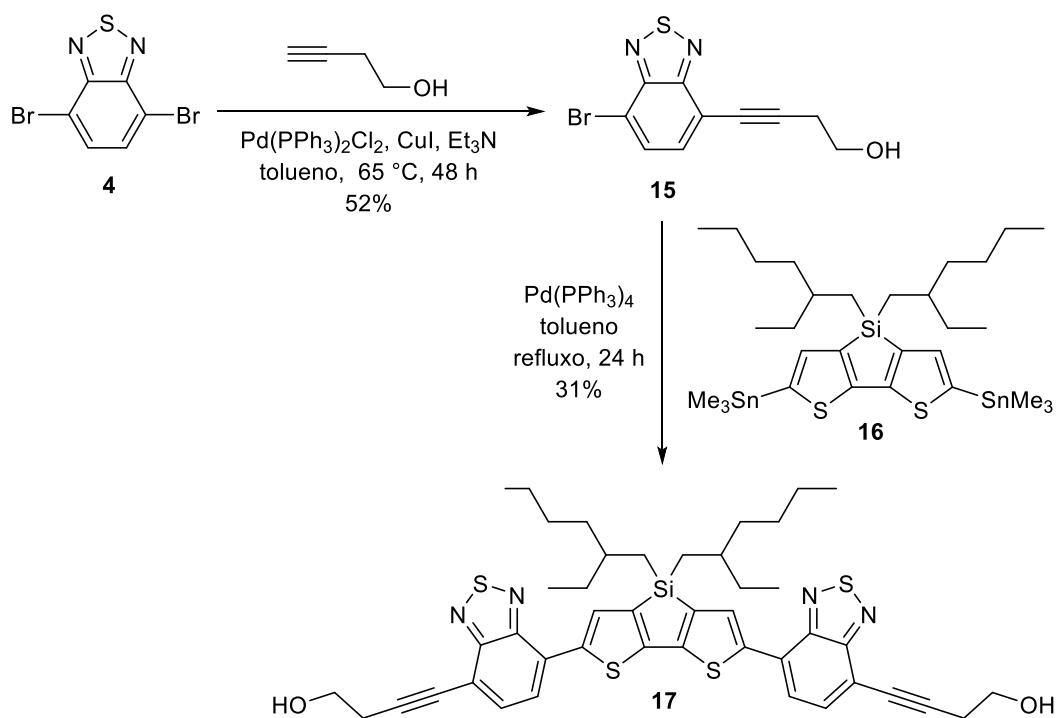
Esquema 6. Formação da ligação C-Si catalisada por paládio.

Em sua patente, Yamashita e colaboradores sintetizaram benzotiadiazolas com altas afinidades eletrônicas, altos rendimentos quânticos e uma fluorescência intensa, inclusive no estado sólido, na região do azul.³¹ Dos vários exemplos sintetizados, dois continham a porção piridina sililada (**12** e **14**), que foram obtidos por acoplamento de Stille partindo da BTD-dibromada **4** e do dímero de BTD-dibromada **13**, com dois equivalentes da piridina sililada **11**. Os produtos foram obtidos com rendimentos de 70 e 64% (Esquema 7).

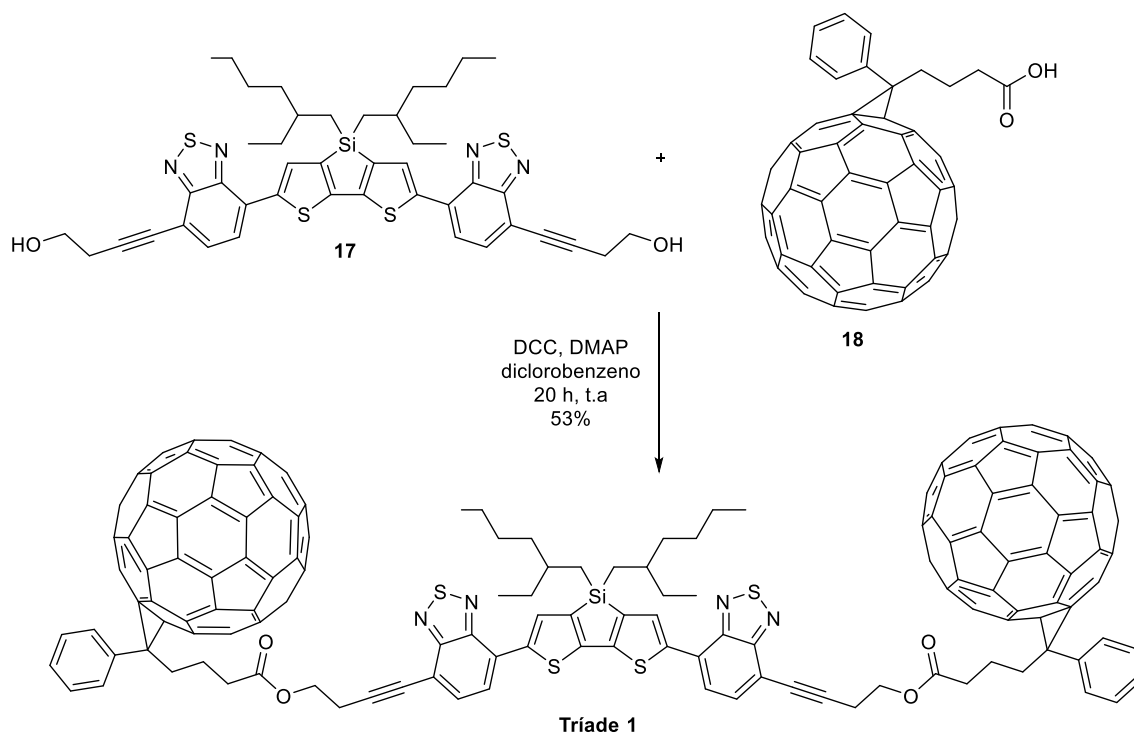


Esquema 7. Obtenção das BTDs sililadas **12** e **14**.

Ding e colaboradores desenvolveram uma benzotiadiazola sililada com aplicação em células solares.³² O composto desenvolvido contém a unidade doadora de elétrons ditienosiloldibenzotiadiazol e duas unidades fulereno, com característicasceptoras de elétrons. A primeira etapa da síntese foi a reação de acoplamento de Sonogashira entre a BTD-dibromada comercial **4** e o álcool but-3-in-1-ol, para a obtenção do produto **15** com 52% de rendimento. A segunda etapa foi uma reação de acoplamento de Stille entre o composto **15** e o ditienosilol (DTS) substituído **16**, para a formação do composto **17** com 31% de rendimento (Esquema 8). A última etapa sintética consistiu na esterificação do composto **17** com o ácido carboxílico do fulereno PCBA **18**, na presença de *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e 4-dimetilaminopiridina (DMAP), para a formação do composto **Tríade 1** com 53% de rendimento (Esquema 9).

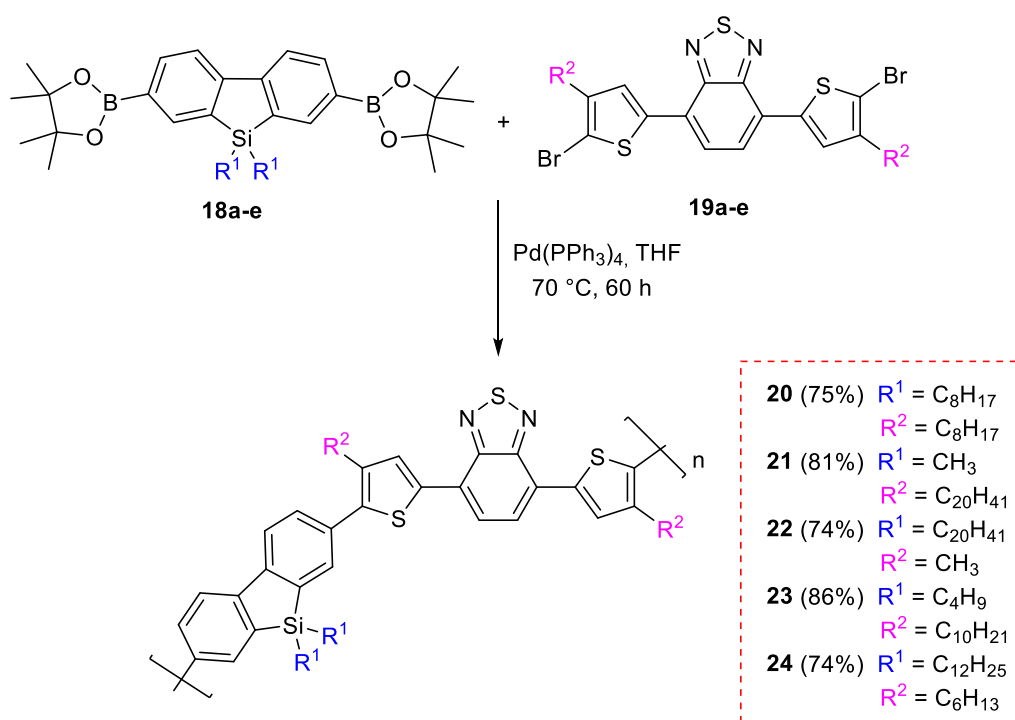


Esquema 8. Síntese dos compostos **15** e **17**.



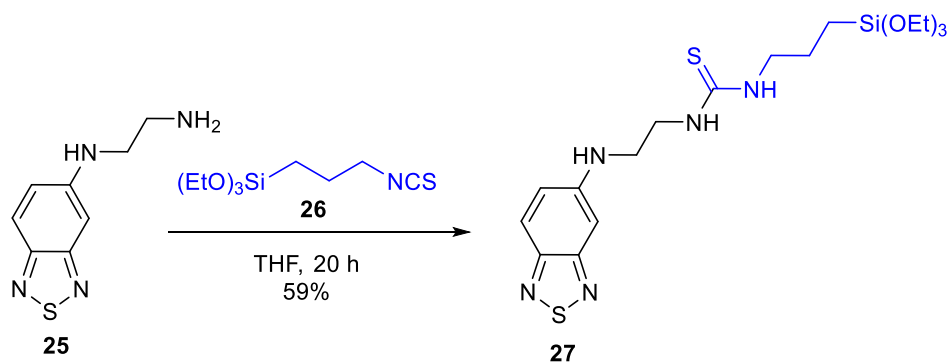
Esquema 9. Síntese do composto **Triade 1**.

Outro exemplo das benzotiadiazolas no desenvolvimento de novas células solares foi descrito por Chen e colaboradores,³³ onde polímeros contendo o núcleo BTD e tiofenos foram sintetizados via reação de acoplamento de Suzuki. Partindo dos ácidos borônicos sililados **18a-e** e das BTDs contendo grupos tiofeno **19a-e**, os polímeros **20-24** foram obtidos com rendimentos de 74 a 86%, variando os tamanhos das cadeias alquílicas R¹ e R² (Esquema 10). Os polímeros apresentaram boa estabilidade térmica e a célula solar construída apresentou uma ótima mobilidade das cargas geradas.



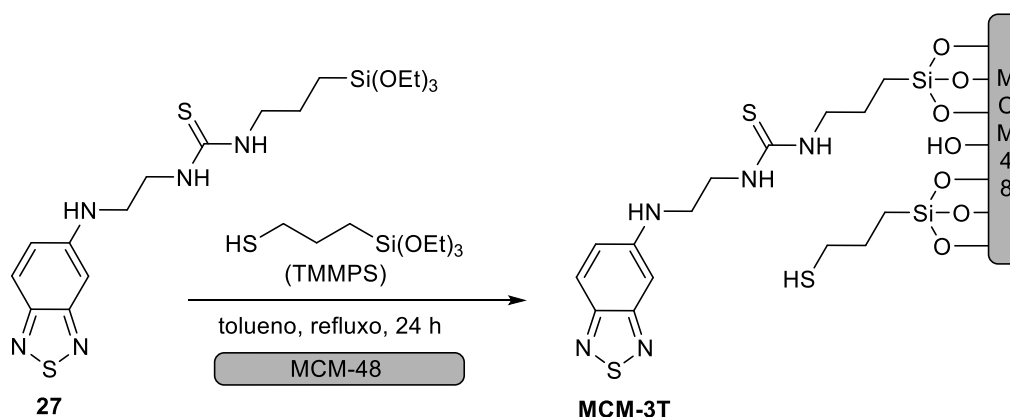
Esquema 10. Síntese dos polímeros **20-24**.

Tian e colaboradores estudaram a síntese de benzotiadiazolas sililadas para a detecção e adsorção de íon Hg²⁺.³⁴ O monitoramento de metais pesados é um problema que vem sendo enfrentado nos últimos anos,^{35,36} devido ao alto emprego destes metais em diversas áreas e sua grande toxicidade.³⁷ A primeira etapa consistiu na síntese da BTD contendo o grupo trietoxissilano **27**, pela reação do composto amino **25**, reagiu-se com o propilisotiocianato **26** em THF. A BTD sililada **27** foi obtida em 59% de rendimento (Esquema 11).



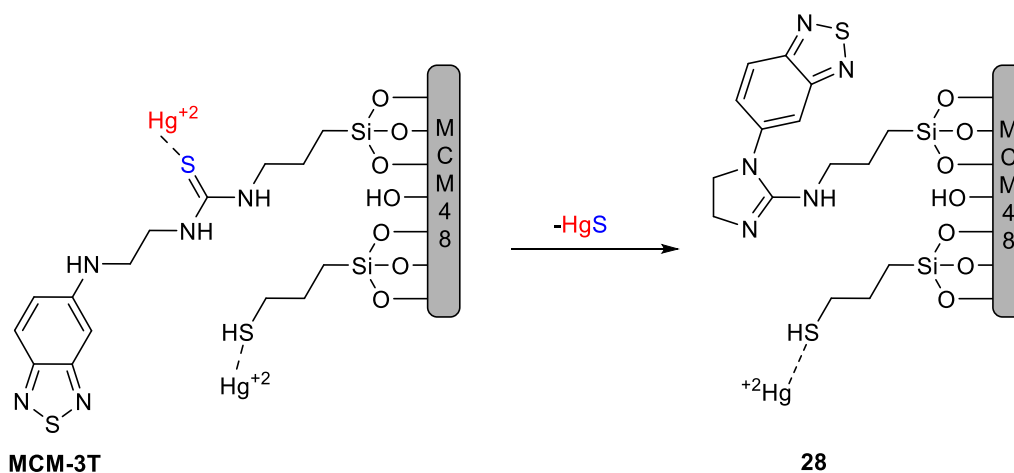
Esquema 11. Síntese da benzotiadiazola sililada **27**.

A síntese do material híbrido contendo BTD foi feita através do refluxo do composto **27** em tolueno, na presença do reagente de silício TMMPS (3-(trietóxisilil)propano-1-tiol) e a matriz inorgânica MCM-48, para a formação da sílica mesoporosa funcionalizada **MCM-3T** (Esquema 12).



Esquema 12. Síntese dos materiais híbridos de BTD (**MCM-3T**).

A sílica funcionalizada que foi sintetizada, reagiria com os íons de mercúrio, que promovem uma dessulfurização do grupo tiocianato, gerando a espécie **28** (Esquema 13). Este efeito se mostra seletivo para o mercúrio, como pode ser visto na Figura 4, o **MCM-3T** na presença de diversos íons metálicos, na luz natural e na luz UV, não há diferença na emissão de fluorescência do composto na presença de quase todos os íons, enquanto na presença de Hg^{+2} , devido a mudança estrutural após a dessulfurização, ocorre uma mudança na cor de emissão, do amarelo para o azul, enquanto na luz natural é possível observar que a solução perde sua cor amarela.



Esquema 13. Dessulfurização do composto **MCM-3T**.

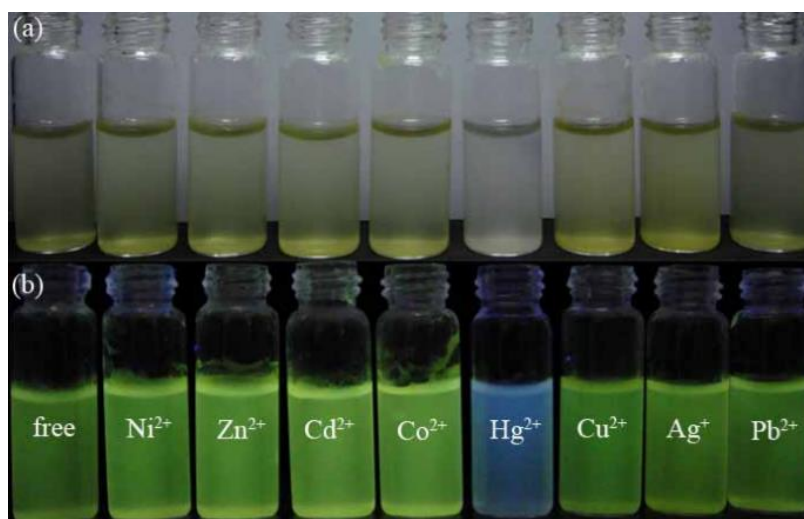
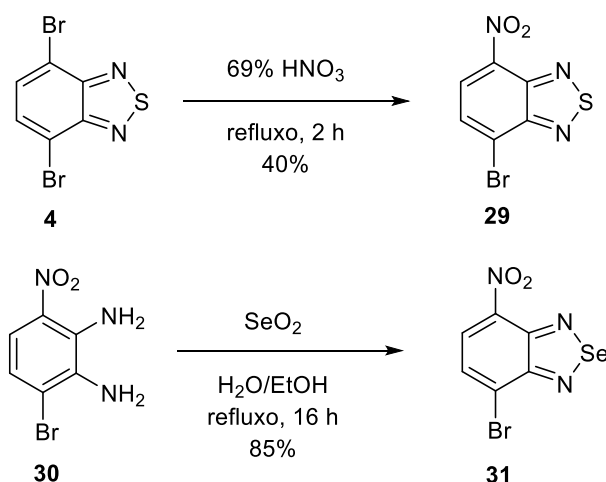


Figura 3. Composto **MCM-3T** em MeCN/água na presença de diversos íons metálicos. (a) luz natural. (b) luz UV.³⁴

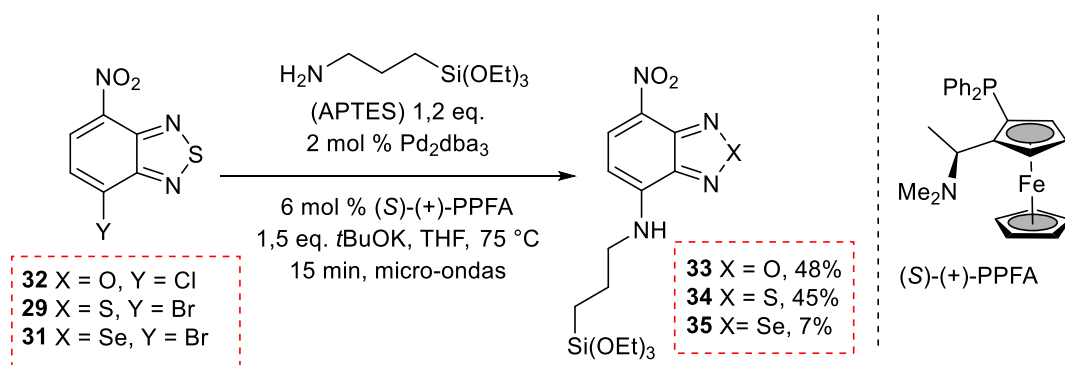
As técnicas de microscopia de localização de molécula única (*single-molecule localisation microscopy* - SMLM) permitem a análise de processos e estruturas biológicas com resoluções laterais na escala nanométrica, sendo de grande importância para o estudo de várias doenças.³⁸ Pensando nestas aplicações, Jones e colaboradores desenvolveram uma série de 4-nitrobenzocalcogenadiazolas para a microscopia de super resolução por fluorescência.³⁹ Para incorporar o grupo nitro ao núcleo BTD, foi realizada uma reação da BTD-dibromada **4** com ácido nítrico, em refluxo, onde o

produto **29** foi obtido em 40% de rendimento. A benzoselenodiazola foi sintetizada a partir da diamina já bromada e nitrada **30**, na presença de óxido de selênio, para a formação do produto **31** com 85% de rendimento (Esquema 14). O composto benzodiazol com o grupo nitro **32** é disponível comercialmente e não precisou ser previamente preparado.



Esquema 14. Síntese dos compostos nitrados de benzotiadiazola e benzoselenodiazola.

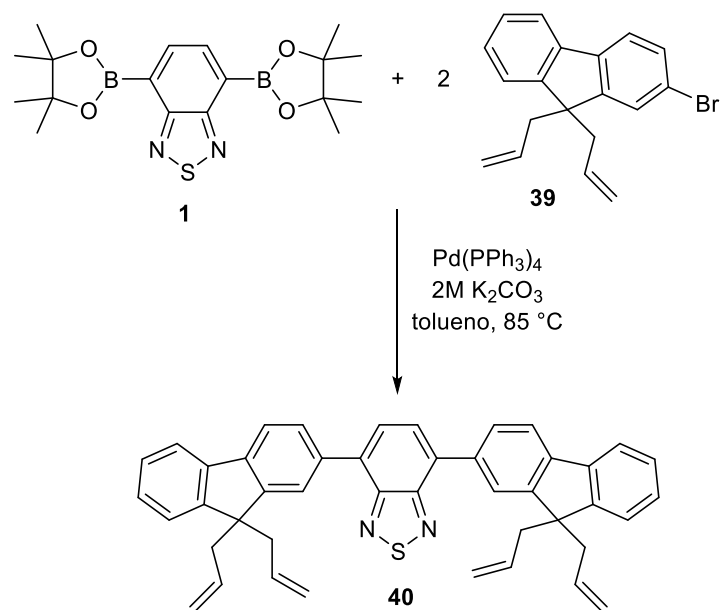
Para a síntese dos compostos **33**, **34** e **35**, com X = O, S e Se, respectivamente, realizou-se uma reação de aminação aromática catalisada por paládio com os haletos **32**, **29** e **30** e 3-(aminopropil)trietóxisilano (APTES), juntamente com um catalisador de ferro (PPFA). Os produtos contendo oxigênio e enxofre (**33** e **34**) foram obtidos com rendimentos de 48 e 45%, mas para o composto de selênio **35** o rendimento foi significativamente menor, de 7% (Esquema 15). As análises fotofísicas dos três compostos mostraram que todos possuíam grandes deslocamentos de Stokes, e apenas o composto **33** possui um rendimento quântico de 80%, enquanto os compostos com átomos mais pesados, **34** e **35**, tiveram rendimentos quânticos em torno de 20%.



Esquema 15. Síntese dos compostos via reação de aminação aromática catalisada por paládio.

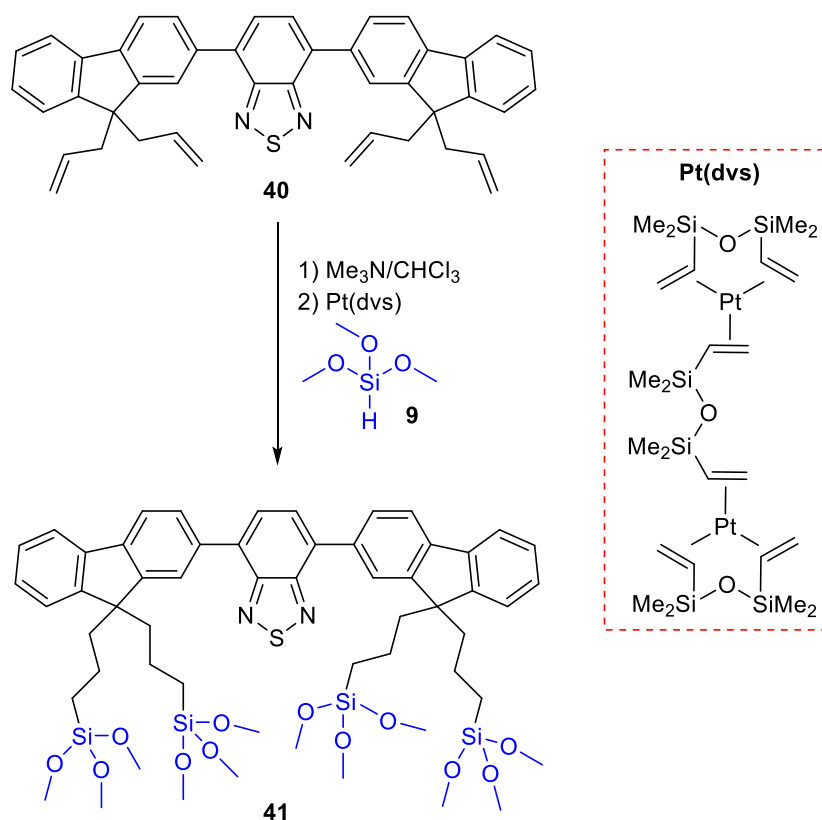
A etapa seguinte foi a síntese de nanopartículas de sílica pelo método de Stöber.⁴⁰ Este método foi escolhido pela sua capacidade de gerar nanopartículas com tamanho controlado e uniforme. Os corantes organofuncionalizados foram adicionados na segunda etapa, para revestir a superfície das nanopartículas. Os estudos mostram que a inserção de átomos mais pesados fez com que o rendimento quântico, o tempo de vida do estado excitado e o coeficiente de extinção molar fossem menores, mas apesar disso, só os materiais **37** e **38**, que contém os átomos mais pesados, foram considerados adequados para o uso em microscopia de localização de molécula única. A técnica de SMLM é baseada no conhecimento de que a posição de um único fluoróforo pode ser encontrada muito mais precisamente do que a escala de 200 nm ditada pelo limite de difração,⁴¹ mas a molécula contendo oxigênio **36** apresentou regiões muito aglomeradas de corante, o que tornou difícil localizar uma única molécula. Isto, juntamente com o fato de que a intensidade de fluorescência foi alterada com tempos prolongados de exposição ao laser, foram determinantes para julgar o composto **36** inadequado para esta aplicação.

As benzotiadiazolas também possuem aplicação como corantes fluorescentes para a detecção de impressões digitais latentes, conforme o trabalho desenvolvido por Zhang e colaboradores.⁴² Para a obtenção do composto **40**, foi realizada uma reação de acoplamento de Suzuki entre o ácido borônico da BTB **1** e o brometo **39** (Esquema 16).

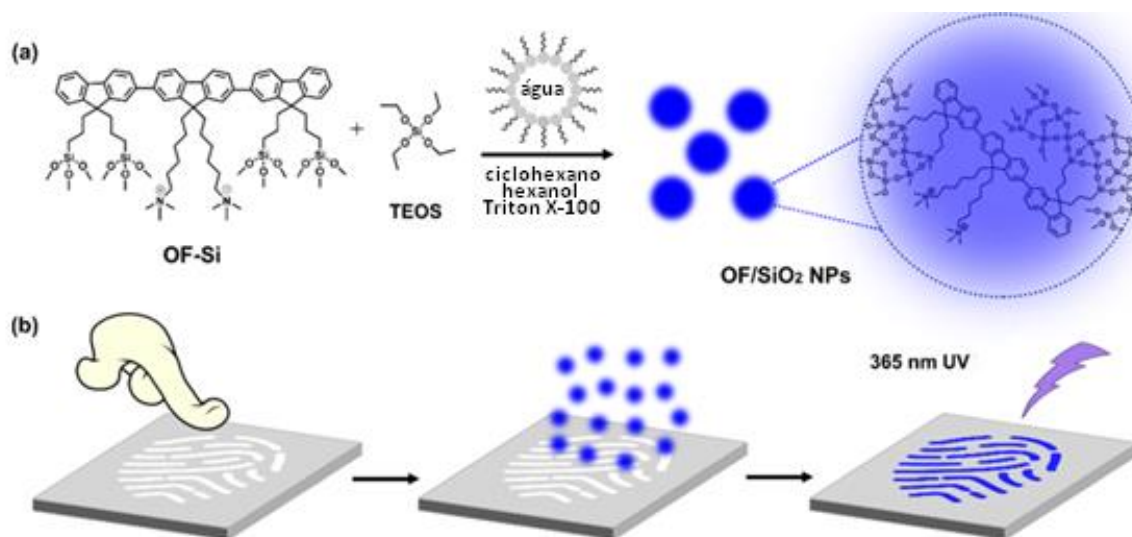


Esquema 16. Síntese do composto **40**.

O composto **40** foi tratado com trimetóxisilano **9** para a formação da ligação C-Si, utilizando o catalisador de Karstedt, que é empregado na hidrosilação de alcenos (Esquema 17).⁴³ Além do composto com o núcleo BTB, moléculas com outros núcleos aromáticos foram sintetizadas. Para a formação das nanopartículas, o método de micela reversa foi o escolhido, onde as moléculas sililadas são colocadas na presença do reagente sililado TEOS em sistemas contendo ciclohexano, hexanol, água e o surfactante Triton X-100 (Esquema 18a).⁴⁴ As micelas reversas são formadas em sistemas contendo surfactantes, água e solventes bastante apolares, ou até óleos. Quando colidem, as micelas reversas trocam o seu conteúdo e as nanopartículas são formadas. Os compostos sintetizados foram capazes de detectar as impressões digitais latentes quando as mesmas foram expostas a luz UV de 365 nm (Esquema 18b).



Esquema 17. Formação da BTD sililada **41**.



Esquema 18. a) Preparação dos nanopartículas via micela reversa, e b) detecção de impressões digitais latentes (adaptado da ref. 44)

O trabalho mais recente da área dos compostos de BTD sililadas foi descrito por Ponomarenko e colaboradores, onde a influência de grupos aromáticos doadores de elétrons com silício ligados a benzotiadiazola foi estudada, assim como suas propriedades fotoluminescentes.⁴⁵ Os grupos aromáticos escolhidos podem ser vistos na Figura 4, sendo dois núcleos fenila com o grupo trimetilsilício (2Ph), um núcleo fenil com o trimetilsilício e um anel tiofeno (Ph-T), o anel tiofeno ligado ao trimetilsilício e ao núcleo fenil (T-Ph), e dois anéis tiofeno com um grupo trimetilsilano. A introdução do grupo trimetilsilano foi feita através da reação entre precursores organomagnésio ou organolítio na presença do trimetilclorosilano.

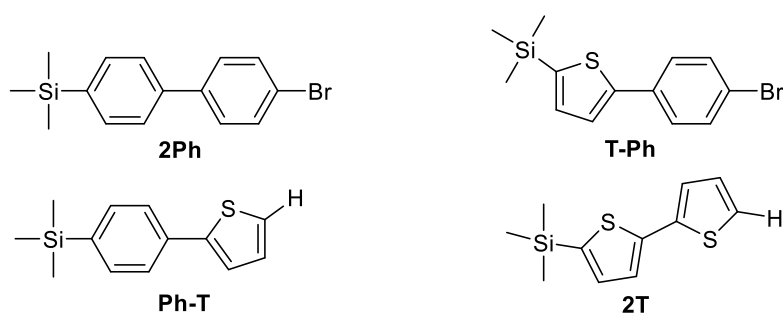
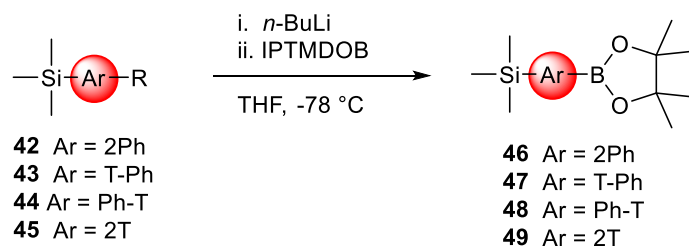


Figura 4. Núcleos aromáticos escolhidos.

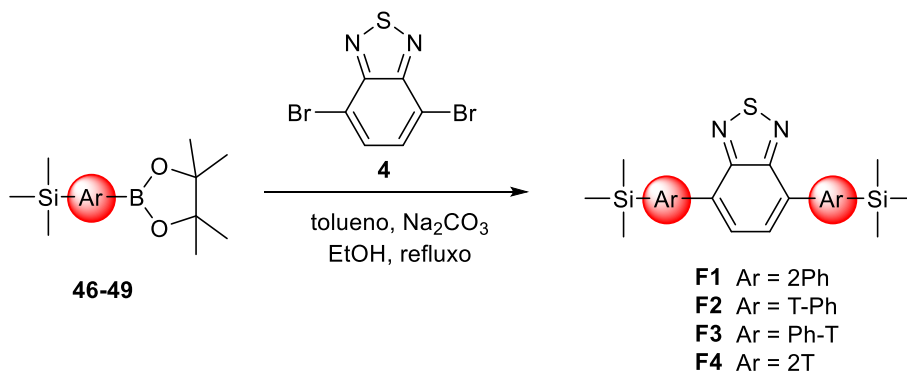
Após a escolha e a síntese dos grupos aromáticos, a próxima etapa foi a borilação destes, usando como fonte de boro o reagente comercial IPTMDOB (2-isopropóxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano) (Esquema 19).



R = Br ou H

Esquema 19. Obtenção dos compostos borilados.

Os compostos borilados **46-49** foram utilizados na reação de acoplamento de Suzuki com a BTD-dibromada **4** (Esquema 20). Os compostos lineares π -conjugados de benzotiadiazola sililados **F1-F4** foram obtidos com rendimentos de 56-83% após recristalização (Figura 5).



Esquema 20. Obtenção dos compostos sililados de benzotiadiazola.

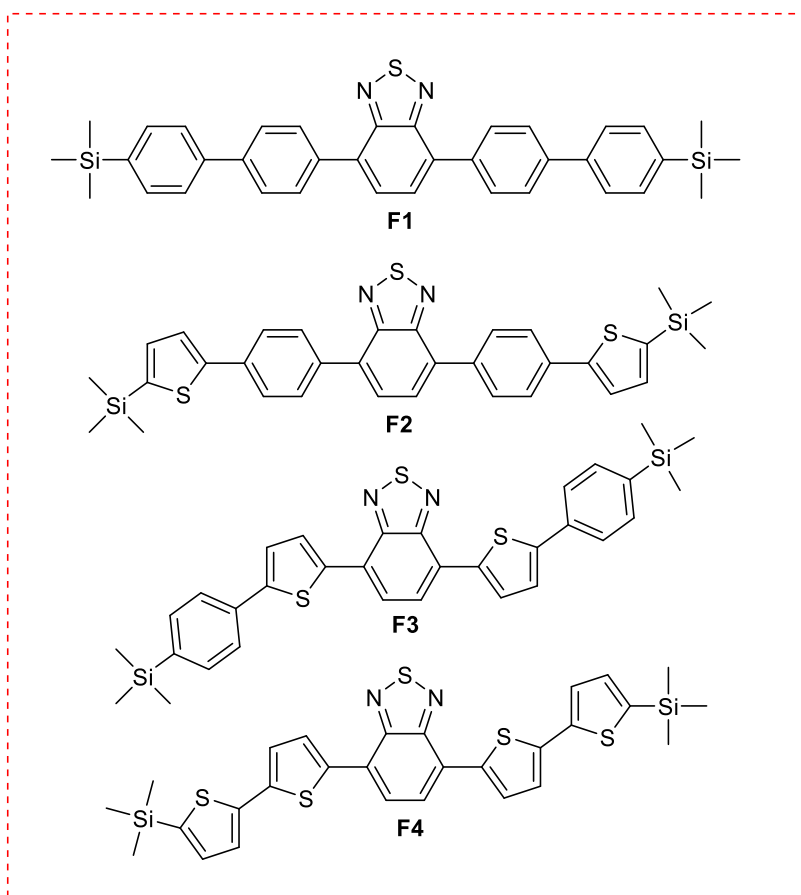


Figura 5. Estrutura química dos compostos sintetizados.

Os estudos fotofísicos realizados para as quatro moléculas finais mostraram que mesmo **F2** e **F3** sendo similares estruturalmente, apenas alterando a ordem dos substituintes fenil e tiofeno, suas propriedades espectrais são bastante diferentes. Como pode ser visto na Figura 6, os quatro compostos em THF sob luz UV apresentam comportamentos diferenciados, o composto **F2** fluoresce na região do verde, enquanto o **F3** emite fluorescência na região do vermelho. Os indícios mostram que os núcleos ligados diretamente a BTB possuem grande influência no comportamento fotofísico. Os compostos apresentam bons rendimentos quânticos de 84-86% e boa estabilidade térmica, o que os torna bons candidatos para a aplicação em dispositivos ópticos em altas temperaturas. Quando comparados aos compostos análogos sem silício, a inclusão do grupo trimetilsilano não afetou a estabilidade térmica, mas aumentou de forma significativa a solubilidade.



Figura 6. Compostos **F1-F4** em solução de THF ($\sim 10^{-3}$ M) sob luz ultravioleta de 365 nm (adaptado da ref. 45).

3.2. Detecção de Adulterantes em Gasolina

A gasolina é um combustível fóssil, e em sua composição encontram-se hidrocarbonetos relativamente voláteis de 4 até 12 carbonos, que variam de acordo com a natureza do petróleo que foi refinado. Dentre estes hidrocarbonetos, encontram-se quatro grandes classes: as parafinas normais e ramificadas, cicloparafinas ou naftênicos, olefinas e aromáticos.⁴⁹ A gasolina é o segundo derivado de petróleo mais

comercializado no Brasil, perdendo apenas para o óleo Diesel (Figura 7), e sua regulamentação e controle de qualidade são feitos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A gasolina A, vinda diretamente da refinaria e sem aditivos, não é comercializada no Brasil, a gasolina encontrada nos postos do país é uma mistura de etanol anidro e gasolina refinada (gasolina C).⁴⁶ O teor de etanol anidro adicionado é definido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), sendo de 20 a 27% do volume total da gasolina comercial.⁴⁷ A quantidade de etanol adicionada é de extrema importância, visto que adulterações deste fator podem ocasionar até mau funcionamento dos veículos.⁴⁸

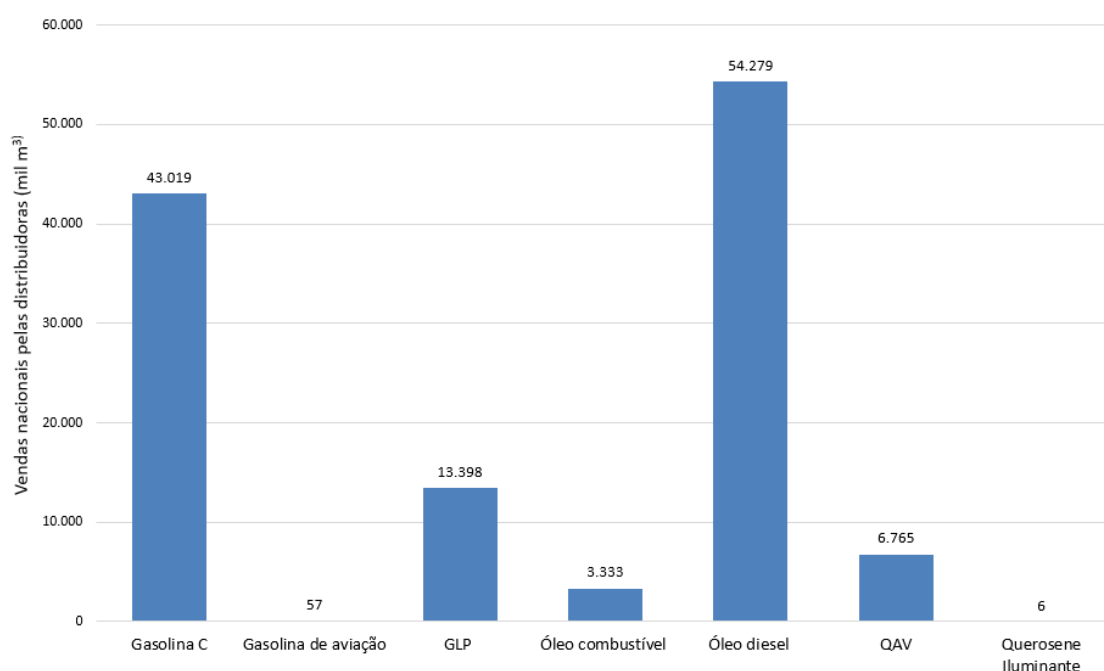


Figura 7. Gráfico representando as vendas nacionais pelas distribuidoras dos principais derivados de petróleo em 2016.⁴⁹

O uso do etanol como aditivo na gasolina veio como substituto para o tetraetilchumbo ($Pb(C_2H_5)_4$), composto que foi amplamente empregado para o aumento da octanagem da gasolina, por ser resistente à pressão, mas foi abandonado pela maioria dos países por liberar partículas tóxicas de chumbo no ar, além de impedir que os conversores catalíticos dos carros completem a queima do combustível.^{50, 51, 52} O tetraetilchumbo foi banido das gasolinas brasileiras em 1989.⁵³ Nos últimos anos, com o aumento do número de carros nas ruas e do preço do etanol, a gasolina apresentou uma

ascensão em vendas, e segundo a ANP este aumento foi de 3,9% em 2017 quando comparado com o mesmo período no ano de 2016. Dentre os derivados de petróleo, a gasolina representou 27,9% do total em volume no Brasil em 2010.

Com o grande comércio da gasolina e a dificuldade de fiscalização do produto, a gasolina que chega ao consumidor nem sempre está de acordo com os parâmetros estipulados pela ANP.⁵⁴ As adulterações possíveis são principalmente adições de etanol fora dos valores devidos e a adição de solventes orgânicos diversos, o que faz com que as propriedades físico-químicas da gasolina sejam alteradas, como a sua volatilidade, curva de destilação, pressão de vapor, entre outras. Os solventes normalmente utilizados na adulteração da gasolina são hidrocarbonetos aromáticos, leves e pesados, que na verdade são constituintes da gasolina, sendo assim mais difícil de detectar que houve adulteração. Dentre os solventes utilizados para a adulteração, encontram-se principalmente o próprio etanol, metanol, óleo diesel, querosene, solvente de borracha, refinados petroquímicos, entre outros.⁵⁵ A grande diferença do preço da gasolina em relação a estes solventes faz com que estes compostos sejam adicionados visando o lucro. As modificações da composição da gasolina não são só uma questão de ética, mas também podem causar problemas ambientais graves, como por exemplo, a adição de querosene rico em enxofre, que gera a emissão de compostos do tipo SO_x e derivados para a atmosfera.⁵⁶

A ANP instituiu em 1998 o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), para garantir a qualidade da gasolina nacional, com a autonomia para lacrar bombas e fechar postos revendedores.⁵⁷ O trabalho das instituições filiadas ao programa é a coleta de amostras de combustível em postos revendedores escolhidos de forma aleatória, análises físico-químicas pelos métodos estabelecidos pela ANP e no fim o encaminhamento dos resultados à ANP. Trimestralmente são lançados boletins avaliando a qualidade dos combustíveis brasileiros, e para a gasolina, as principais não conformidades encontradas são as características de destilação esperadas e o teor de etanol (Figura 8).

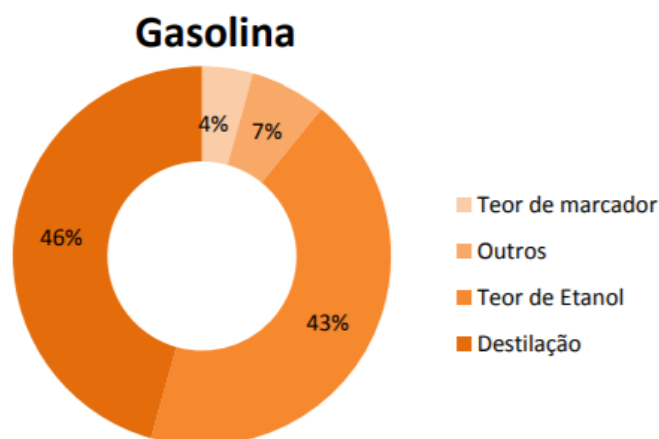


Figura 8. Principais não conformidades encontradas para a gasolina brasileira.⁵⁸

Mesmo com a fiscalização realizada pelo PMQC, muitos postos de combustíveis ou até mesmo distribuidoras conseguem burlar as normas e vender gasolinas fora das especificações. A venda de gasolina com excesso de etanol se tornou tão comum em São Paulo, que notícias mostram que vender a gasolina dentro das normas deixa de ser rentável, dificultando a manutenção dos preços competitivos. Após a reclamação de um consumidor que teve o motor de seu veículo danificado, testes no posto de gasolina indicaram que havia 74% de etanol em volume na gasolina.⁵⁹ Dentre outros tipos de adulterantes, a adição de etanol em excesso é muito comum, e segundo a ANP, em 2017 esta fraude correspondeu a 50% do total de adulterações encontradas.⁶⁰ A adição de metanol é mais uma das opções, sendo que apenas em janeiro e fevereiro deste ano, cinco infrações foram registradas no comércio de combustíveis com metanol em excesso.

A adição do etanol faz com que se aumente a octanagem, reduza o consumo final de petróleo, gerando uma queima mais limpa. Porém, o álcool em excesso para carros que não estão preparados para isto acaba se tornando um problema. As peças podem sofrer oxidação, causando diversos defeitos no motor e no sistema de alimentação de combustível, além do aumento no consumo de gasolina.⁶¹ Para os veículos mais antigos sem injeção eletrônica, estes problemas estão presentes com quantidades ainda menores de etanol.⁶² O teste aplicado para determinar o teor de etanol em gasolina automotiva tipo C e C-Premium é o teste de proveta, regulamentado pela ABNT,⁶³ que é realizado da seguinte forma: (i) colocar 50 mL da amostra na proveta previamente limpa, desengordurada e seca; (ii) adicionar a solução de NaCl até

completar o volume de 100 mL; (iii) tampar a proveta e inverter por dez vezes, evitando agitação energética, para completar a extração do álcool pela camada aquosa; (iv) deixar em repouso por 15 min, a fim de permitir a separação completa das duas camadas e (v) anotar o volume final da fase aquosa, em mililitros.

Outros ensaios espectroscópicos realizados para o controle de qualidade da gasolina também são capazes de determinar o percentual de etanol.⁶⁴ Para detectar adulterações na gasolina, a ANP também realiza diversos estudos físico-químicos, que incluem densidade relativa, destilação, medida da octanagem (MON – *motor octane number* e RON – *research octane number*), ponto de fulgor, entre outros, e mesmo assim, muitas das amostras aprovadas possuem adulterações.⁶⁵ Na literatura, encontra-se métodos cromatográficos para a detecção de adulterantes que não podem ser detectados pelos testes da ANP, como a cromatografia gasosa,⁶⁶ e métodos espectroscópicos como o infravermelho.⁶⁷

Apesar dos métodos já desenvolvidos, ainda há uma carência de metodologias mais simples, baratas e rápidas para a identificação de combustíveis fora das normas estipuladas por lei. A adição de adulterantes na gasolina, como de níveis de etanol diferentes da faixa estipulada por lei, podem alterar a polaridade do meio, abrindo margem para a aplicação de sensores solvatocrômicos para a detecção destas variações.

O solvatocromismo é um fenômeno que alguns fluoróforos apresentam, onde há mudanças na localização das bandas do espectro de UV-Vis e/ou no espectro de emissão de fluorescência conforme a polaridade do meio varia.⁶⁸ Um exemplo disso foi a patente desenvolvida por Duarte e colaboradores, onde heptametenos cianinas foram aplicadas para a marcação e quantificação do etanol anidro adicionado na gasolina (Figura 9).⁶⁹

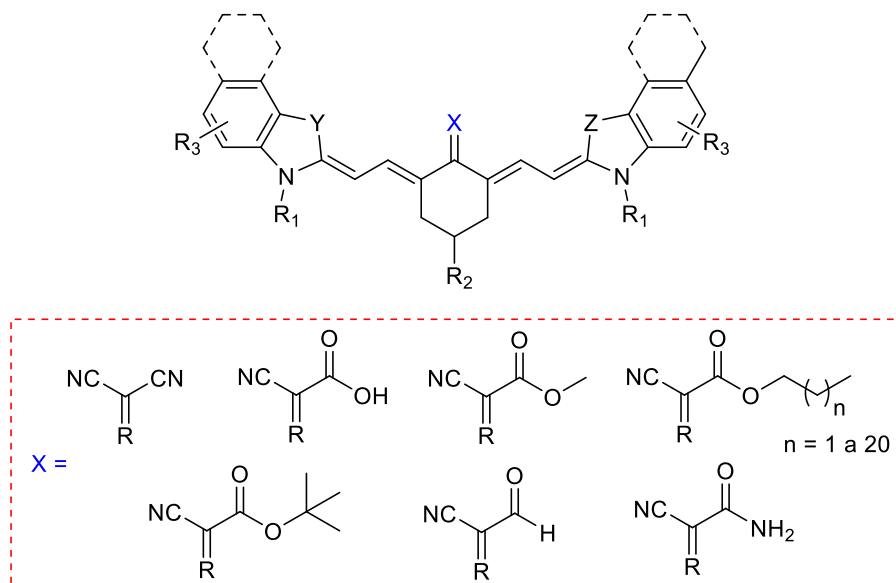


Figura 9. Heptametenos cianinas e algumas das possíveis variações estruturais.

Os compostos possuem um elevado coeficiente de absorvidade molar, e são bastante sensíveis à polaridade do meio, podendo identificar as quantidades de etanol adicionado a olho nu (Figura 10).



Figura 10. Soluções com corante e gasolina, com diferentes quantidades de etanol anidro. A cor rosa representa a ausência de etanol, a cor violeta uma faixa de 3-18% de etanol e a cor azul uma faixa de 19-50% de etanol adicionado a gasolina.⁶⁹

Este tipo de método permite a identificação de adulterantes de forma bastante simples, utilizando a técnica de absorção de UV-Visível, onde qualquer adulteração na concentração do composto ou mudanças das características químicas, como a polaridade, apresentará uma mudança no espectro de absorção.

Na Figura 11 está apresentado o espectro de absorção UV-Vis da gasolina pura com diversas concentrações, em ppm, do marcador $R_1 = C_4H_9$, $R_2 =$ etila, $R_3 = H$, $X =$ malononitrila e $Y-Z = C(CH_3)_2$. O corante é observável mesmo em concentrações bastante baixas, e também havendo uma linearidade na intensidade de absorção com a concentração do composto, sendo possível a construção de uma curva de calibração. Os sensores desenvolvidos se mostraram sensíveis a polaridade do meio, podendo identificar a concentração de etanol a olho nu, e também são sensíveis a diluição, podendo detectar possíveis diluições da gasolina por diversos solventes.

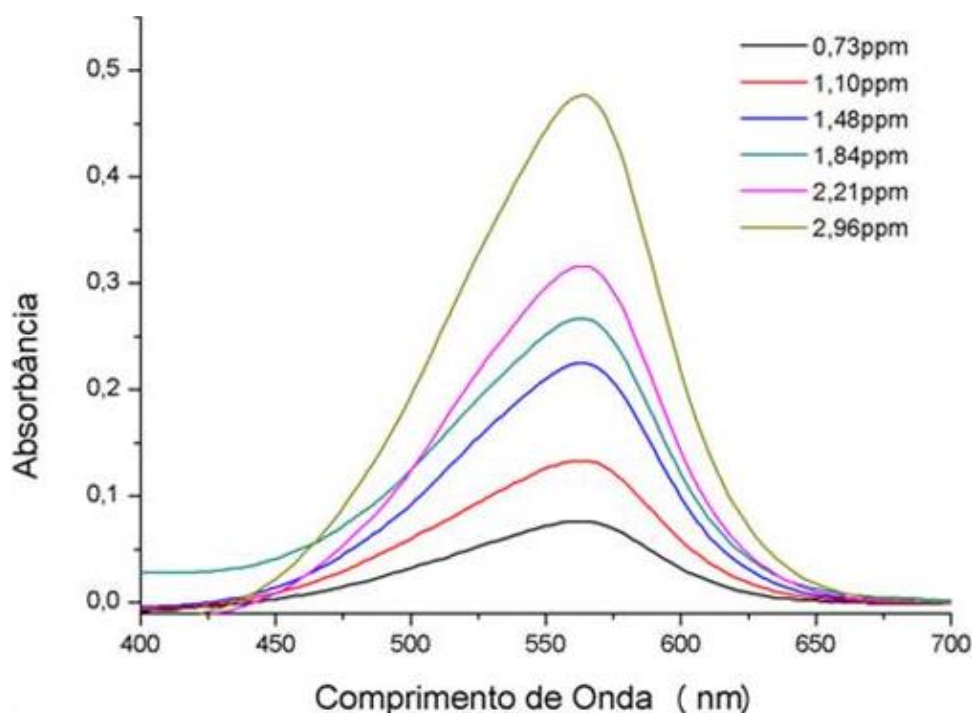


Figura 11. Espectro de absorção UV-Vis da gasolina com o corante em diversas concentrações (ppm).⁶⁹

Machado e colaboradores também investigaram os efeitos da adição de etanol a gasolina, empregando corantes que apresentam solvatocromismo (Figura 12).⁷⁰ Dentre os compostos estudados, **50-53** apresentaram boa solubilidade tanto em gasolina quanto nas misturas de gasolina e etanol, mas o composto **50** não foi solúvel em gasolina pura, apenas em misturas com um mínimo de 5% de etanol.

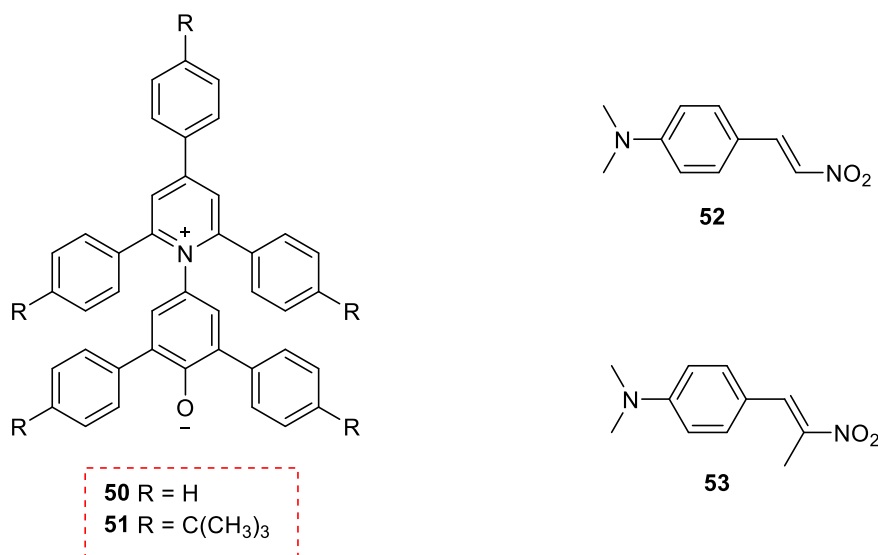


Figura 12. Corantes solvatocrômicos testados.⁷⁰

Os compostos **50-53** foram capazes de agir como sensores de polaridade em misturas de etanol em gasolina, inclusive quantificar as quantidades de etanol. A banda do composto **51** em etanol apresentou um desvio hipsocrômico de 98 nm em relação à gasolina, enquanto os compostos **52** e **53** apresentaram desvios batocrômicos de 28 e 26 nm, respectivamente. O composto **52** se mostrou um bom candidato para a detecção a olho nu de etanol em gasolina, pois apresenta uma coloração azul esverdeada em gasolina, enquanto apresenta a cor violeta em etanol. Quando solventes apolares foram adicionados a gasolina, como éter de petróleo ou benzeno, os corantes não foram capazes de quantificar, devido a pouca variação de polaridade do meio que estes solventes causaram.

Outra forma de detectar adulterações em combustíveis é monitorar as mudanças de viscosidade do sistema. O óleo diesel é um óleo mineral feito de vários tipos de hidrocarbonetos, lineares, cíclicos e aromáticos. A falta de grupos funcionais que possam interagir com sensores fluorescentes tornam difícil a detecção de adulterantes, tornando as propriedades macroscópicas do sistema, como a viscosidade, mais promissoras.⁷¹ Pensando nesse problema, Rurack e colaboradores aplicaram corantes da família 4-dimetilamino-4-nitroestilbeno (4-DNS),⁷² conhecidos pela sua sensibilidade às mudanças de viscosidade do sistema, a detecção de adição de querosene a óleo diesel (Figura 13). Os testes foram feitos primeiramente em solvente, e após, em tiras de papel filtro contendo o corante escolhido. O estudo em diversos solventes mostrou um

aumento na viscosidade com o aumento do comprimento da cadeia carbônica, levando ao aumento da intensidade de fluorescência.

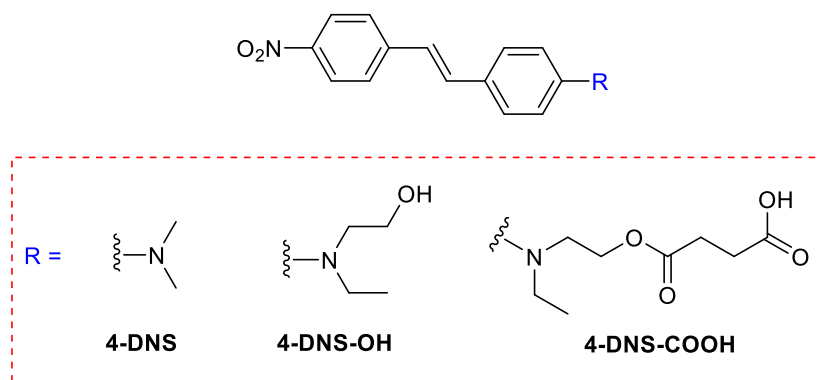


Figura 13. Corantes da família 4-dimetilamino-4-nitroestilbeno (4-DNS).

Os estudos realizados em tiras de papel estão apresentados na Figura 14A-B. Na Figura 14A, é possível observar a emissão das tiras de papel com 4-DNS-OH na presença de várias blendas de diesel/querosene. A intensidade de fluorescência é maior em maiores concentrações de diesel. Na Figura 14B a emissão de fluorescência das tiras de papel contendo o corante 4-DNS-OH após serem mergulhadas em blendas de diesel/querosene, e também sem a presença do corante, apenas com o diesel sem nenhum tipo de tratamento.

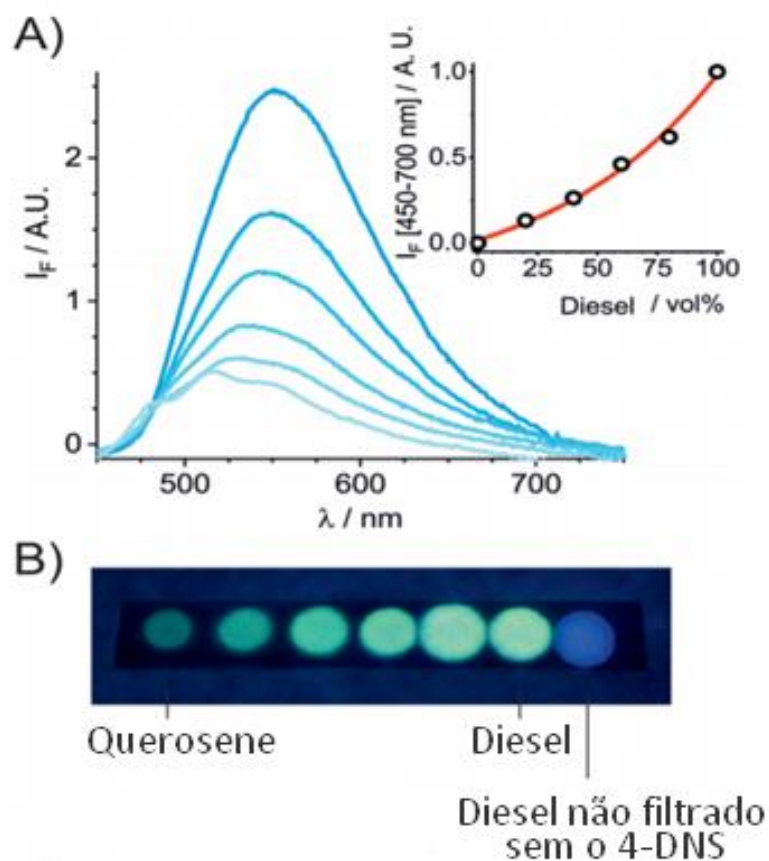


Figura 14. A) Emissão das tiras de papel contendo 4-DNS-OH após mergulhar em diversas blendas diesel/querosene, e o gráfico representando a integral da fluorescência versus a quantidade de diesel ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$). B) Tiras de papel com corante 4-DNS-OH que foram mergulhadas em blendas de diesel/querosene (adaptado da ref. 72).

A grande inovação é a possibilidade de avaliar as amostras utilizando uma capa para *smartphone* (Figura 15A), juntamente com um aplicativo desenvolvido para monitorar as medições. A capa para celular consiste em uma câmara negra com uma lâmpada de LED com funcionamento a 460 nm como fonte de excitação, que funciona a partir da bateria do próprio celular, utilizando um cabo do tipo USB. A tira de papel filtro é embebida na amostra, o excesso de líquido é retirado, e ela é posicionada dentro da câmara e sua fluorescência é medida através de um filtro (Semrock, FF01-550/49) com a câmera do *smartphone* com sensor do tipo CMOS. Figura 15B, o funcionamento do aplicativo para celular, onde é possível ver a tira de papel filtro dentro da câmara, e também as diversas opções do aplicativo desenvolvido.

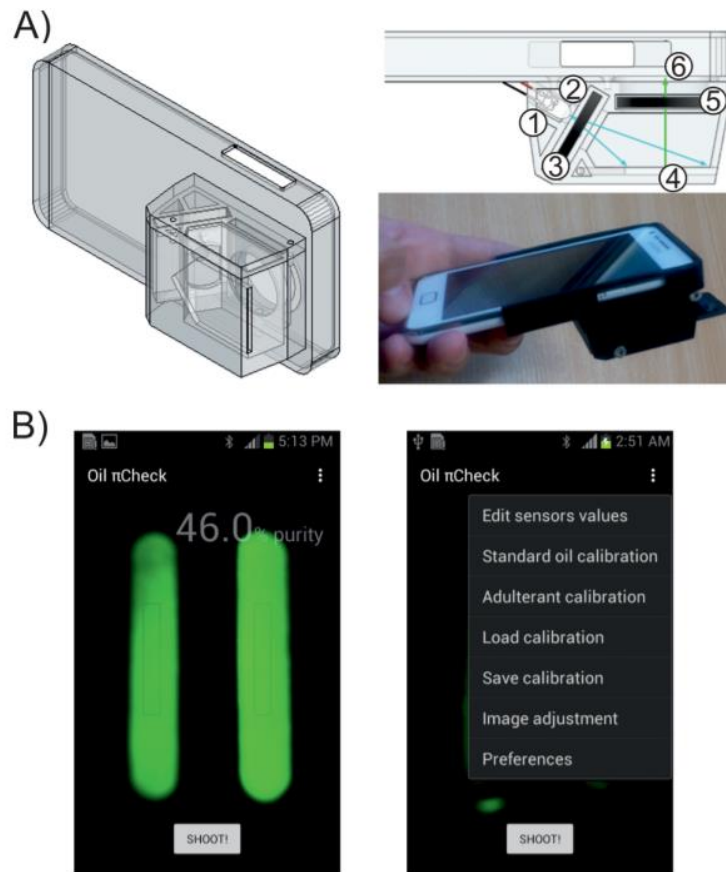


Figura 15. A) Funcionamento da capa de celular capaz de analisar as tiras de papel filtro. 1) Fonte de luz LED, 2) difusor de plástico, 3) filtro de 460 nm, 4) tira de papel filtro, 5) filtro de 550 nm e 6) câmera do *smartphone*. B) Capturas de tela do aplicativo mostrando as tiras dentro da câmara e o menu com as diferentes opções do aplicativo.⁷²

A metodologia desenvolvida se mostrou comparável ao método tradicional baseado em validações por GC-FID. As respostas encontradas foram lineares, com limites de detecção abaixo de 7% de querosene em óleo diesel. A possibilidade de as medições serem feitas utilizando um *smartphone* torna o processo rápido, simples e acessível.

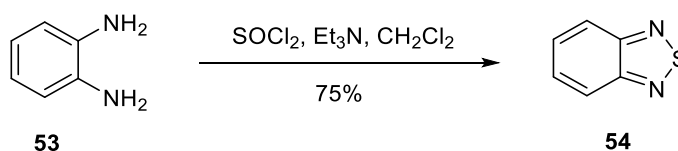
Os métodos apresentados e diversos outros métodos espectroscópicos encontrados na literatura demonstram o interesse na detecção e quantificação de adulterantes em diversos tipos de combustíveis, com inovação e simplicidade, pensando inclusive na acessibilidade do consumidor.⁷²

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Metodologias Sintéticas

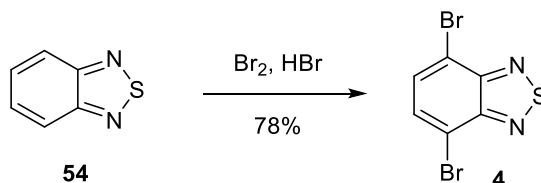
4.1.1. Síntese dos materiais de partida

A 2,1,3-benzotiadiazola foi sintetizada a partir da diamina aromática comercial **53**, de acordo com o procedimento descrito na literatura.⁷³ A *o*-fenilenodiamina foi reagida com cloreto de tionila na presença de trietilamina como base e diclorometano como solvente. A BTD **54** foi obtida com 75% rendimento após purificação através de destilação por arraste a vapor (Esquema 21).



Esquema 21. Síntese da 2,1,3-benzotiadiazola.

A incorporação de átomos de bromo ao núcleo BTD possibilita a síntese de novas ligações C-C através de acoplamentos de Suzuki,⁷⁴ Sonogashira,⁷⁵ Heck,⁷⁶ e Stille.⁷⁷ A etapa de bromação da BTD **54** foi realizada com bromo molecular na presença de ácido bromídrico concentrado. A BTD-dibromada **4** foi obtida em 85% de rendimento, após ser filtrada e lavada com água (Esquema 22).⁷⁸ Cabe ressaltar que para não haver a bromação das 4 posições do anel, o bromo foi adicionado de forma lenta.

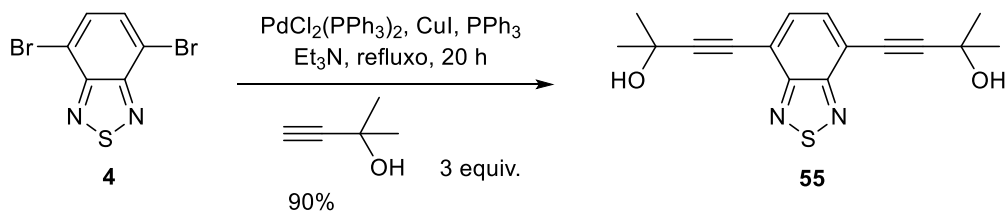


Esquema 22. Bromação da 2,1,3-benzotiadiazola.

4.1.2. Síntese dos precursores via acoplamento de Sonogashira

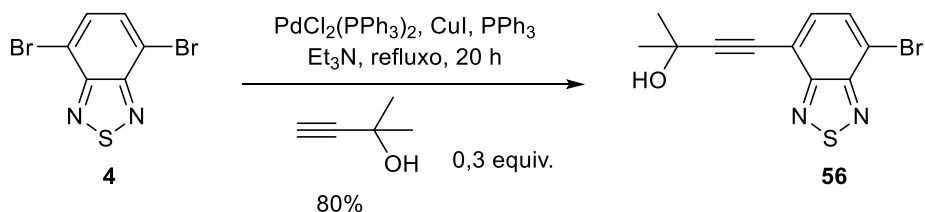
A partir da BTD-dibromada **4**, através da reação de acoplamento de Sonogashira, foram sintetizados alguns compostos já descritos na literatura. O composto **55** foi

sintetizado pelo acoplamento do composto **4** com o álcool 2-metilbut-3-in-2-ol, na presença do catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, iodeto de cobre e trifenilfosfina, utilizando trietilamina como solvente (Esquema 23).⁷⁹ Após purificação por coluna cromatográfica, o produto foi obtido com 90% de rendimento, enquanto os outros 10% foram atribuídos ao produto de mono acoplamento.



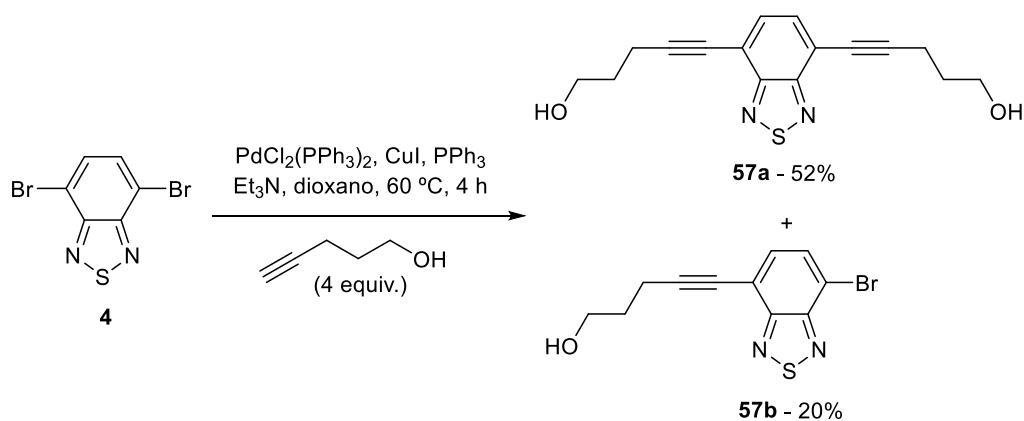
Esquema 23. Formação do composto **55** através do acoplamento de Sonogashira.

O composto **56** pode ser obtido seletivamente utilizando a BTB-dibromada **4** em excesso (Esquema 24).⁷⁹ Após purificação por coluna cromatográfica, o produto **56** foi obtido com 80% de rendimento, e a BTB-dibromada **4**, usada em excesso, foi recuperada.



Esquema 24. Formação do composto **56** através do acoplamento de Sonogashira.

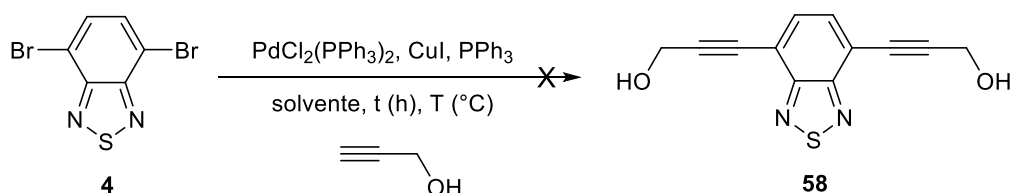
Os compostos **57a** e **57b** foram obtidos na mesma reação via acoplamento de Sonogashira com 52 e 20% de rendimento, respectivamente, após purificação por coluna cromatográfica (Esquema 25).³² Empregou-se 4 equivalentes do alcino escolhido (2 para cada bromo).



Esquema 25. Formação dos compostos **57a** e **57b** através do acoplamento de Sonogashira.

A reação também foi realizada utilizando o álcool propargílico como material de partida para acoplamento com a BTD-dibromada **4**. Entretanto, o produto desejado não foi obtido e um breve estudo das condições reacionais foi realizado, variando-se o solvente, tempo e temperatura reacional (Tabela 1). Interessantemente, não foi possível a obtenção do composto **58**. Vale a pena ressaltar que diferentemente dos compostos **55**, **56** e **57**, este não é descrito na literatura.

Tabela 1. Otimização do acoplamento de Sonogashira com o álcool propargílico.

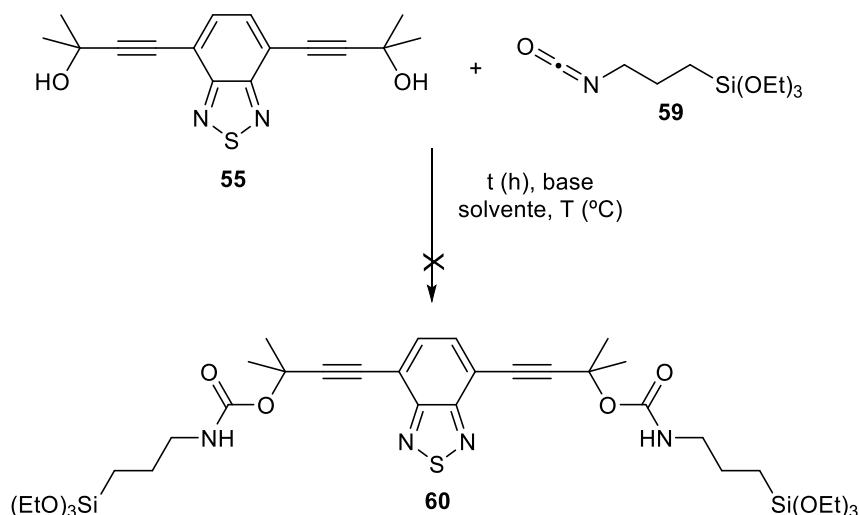


Entrada	Solvente	t (h)	T (°C)
1	1,4-Dioxano/Et ₃ N	1,5	60
2	THF/Et ₃ N	3,5	70
3	Et ₃ N	3,5	95
4	Et ₃ N	20	95

4.1.3. Síntese dos compostos contendo BTĐ e silício

Após a obtenção dos álcoois com o núcleo BTĐ, **55**, **56**, **57a** e **57b**, a próxima etapa estudada foi a incorporação do grupo de silício à estrutura. Inicialmente, álcool **55** foi empregado na reação com o isocianato **59** (Tabela 2).

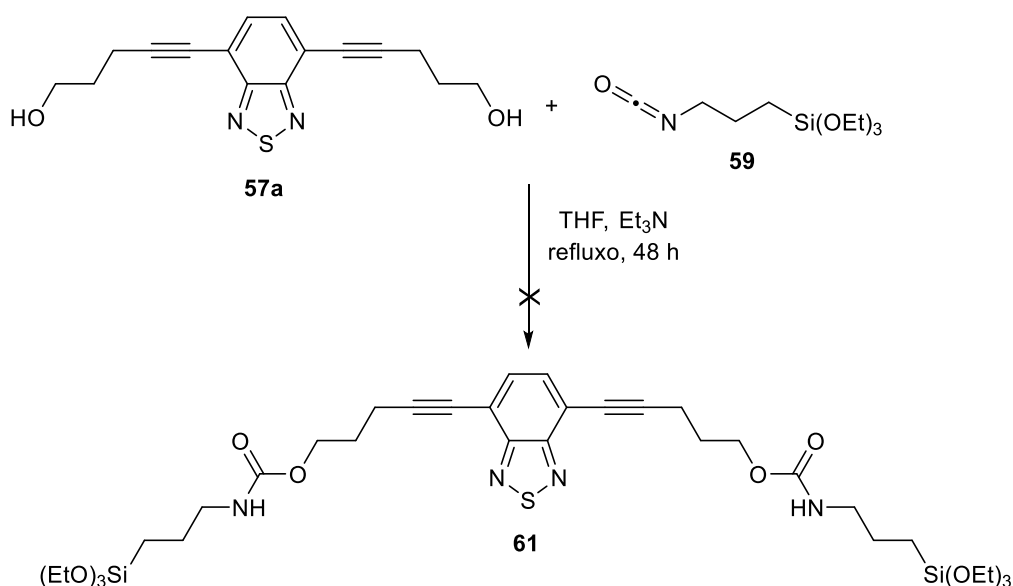
Tabela 2. Estudo das condições reacionais da reação do álcool **55** com o isocianato **59**.



Entrada	Solvente	Base	t (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)
1	THF	Et_3N	48	90
2	EtOAc	--	72	90
3	THF	NaH	24	50
4	THF	$n\text{BuLi}$	48	50

A primeira tentativa foi realizada conforme um procedimento descrito na literatura para a incorporação do isocianato, que emprega THF como solvente e trietilamina como base,⁸⁰ porém todo material de partida **55** foi recuperado após cromatografia em coluna (entrada 1). Acetato de etila foi empregado como solvente, na ausência de base, mas o produto de interesse **60** também não foi obtido (entrada 2). Bases fortes como hidreto de sódio (entrada 3) e butil lítio (entrada 4), para inicial desprotonação do grupo álcool, também foram testadas, mas apenas o material de partida **55** foi recuperado. Portanto, em nenhum dos casos foi possível obter o produto **60**. O problema foi inicialmente atribuído ao impedimento estérico causado pelas duas metilas do álcool terciário, então o álcool primário **57a** foi utilizado como substrato,

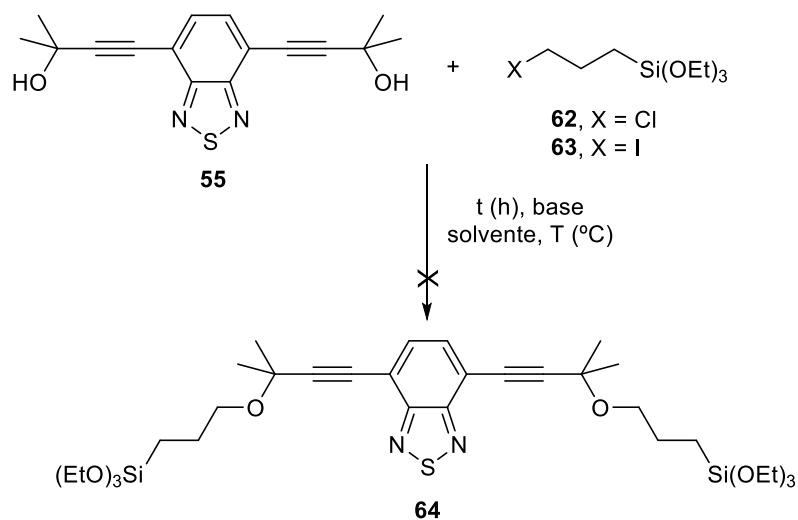
mas o produto desejado **61** também não foi obtido, o que descartou esta hipótese (Esquema 26).



Esquema 26. Reação do isocianato **59** com o álcool primário **57a**.

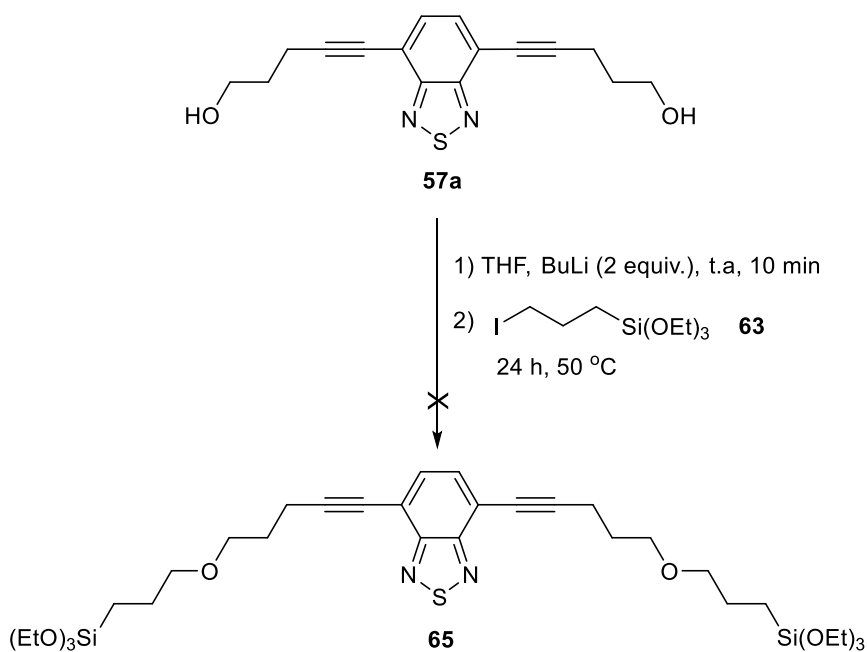
Outra forma de incorporar o grupo sililado ao núcleo BTB, seria através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) entre o álcool **55** e um haleto contendo o grupo sililado (Tabela 3). O primeiro teste foi realizado empregando uma condição padrão da literatura,⁸¹ que usa o cloreto **62**, disponível comercialmente, THF como solvente e trietilamina como base, mas o produto desejado **64** não foi obtido (entrada 1). O aumento do tempo reacional não alterou o resultado (entrada 2). Visando o aumento da reatividade, o iodeto **63** foi utilizado na presença de acetona ou DMF como solventes, mas não levou a formação do produto **64** (entrada 3 e 4). O iodeto **63** foi sintetizado pelo tratamento do cloreto **62** com NaI.

Tabela 3. Reação do álcool **55** com o cloreto ou iodeto sililados.



Entrada	X	Solvente	Base	t (h)	T (°C)
1	Cl	THF	Et ₃ N	24	75
2	Cl	THF	Et ₃ N	48	75
3	I	Acetona	K ₂ CO ₃	24	60
4	I	DMF	K ₂ CO ₃	24	90

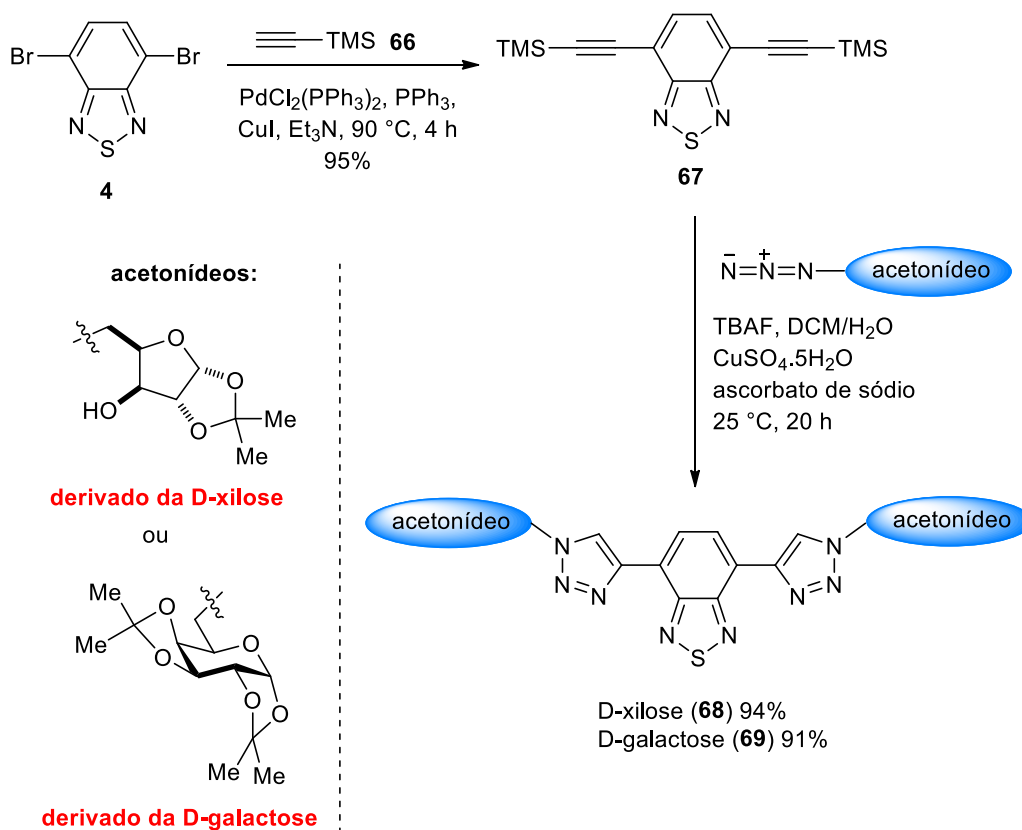
O álcool de cadeia longa **57a** também foi testado na reação com o iodeto sililado **63**. A Inicial desprotonação do álcool **57a** com butil lítio, seguida da adição do iodeto **63** não resultou na formação do composto desejado **65**, e a BTB de partida **57a** foi recuperada (Esquema 27).



Esquema 27. Reação do álcool **57a** com o iodeto sililado **63**.

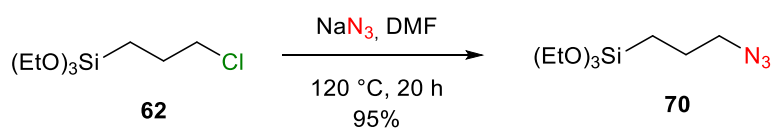
4.1.4. Síntese dos compostos contendo os núcleos *BTD* e *triazol*

Após as tentativas frustradas em incorporar o grupo de silício ao núcleo *BTD*, uma metodologia previamente utilizada pelo nosso grupo de pesquisa foi avaliada.⁸² A rota descrita consiste em um inicial acoplamento de Sonogashira do TMS-acetileno **66** com a *BTD*-dibromada **4**, na presença de catalisador de paládio, trifenilfosfina e iodeto de cobre. O produto formado **67** apresenta baixa estabilidade e deve ser purificado e usado imediatamente após a sua síntese. Então, após filtração sob sílica com éter etílico, a reação de cicloadição [3+2] catalisada por cobre (I) (CuAAC) foi realizada, empregando azidas ligadas a carboidratos (Esquema 28).



Esquema 28. Metodologia desenvolvida previamente por Moro e colaboradores para obtenção de BTD-triazol-carboidratos.⁸²

Baseado nesse relato, a estratégia para a obtenção de uma molécula de BTD-sililada foi através da cicloadição entre o composto **67** e a azida **70**. A azida **70**, por sua vez, foi sintetizada em 95% de rendimento, pelo tratamento do cloreto **62**, com azida de sódio em DMF (Esquema 29).⁸³

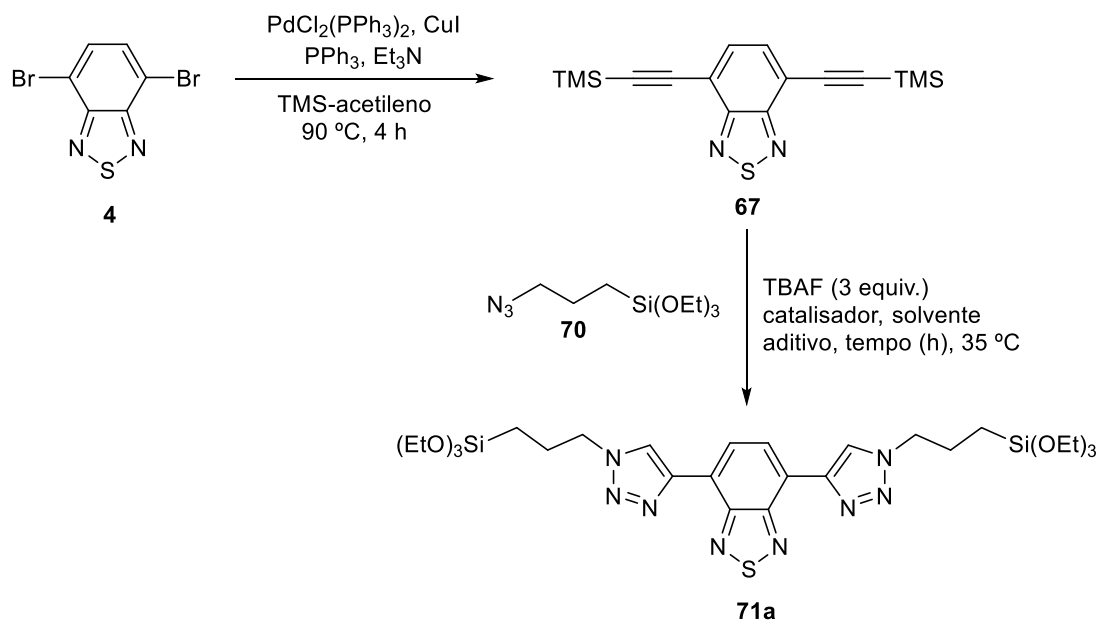


Esquema 29. Síntese da azida com grupo de silício.

De posse da azida **70**, foram realizadas as reações sequenciais de acoplamento de Sonogashira e cicloadição azida-alcino. A primeira etapa de síntese do alcino foi

feita de acordo com a literatura e um preliminar estudo das condições da reação de cicloadição [3+2] foi realizado (Tabela 4).

Tabela 4. Tentativas de otimização da reação de CuAAC.

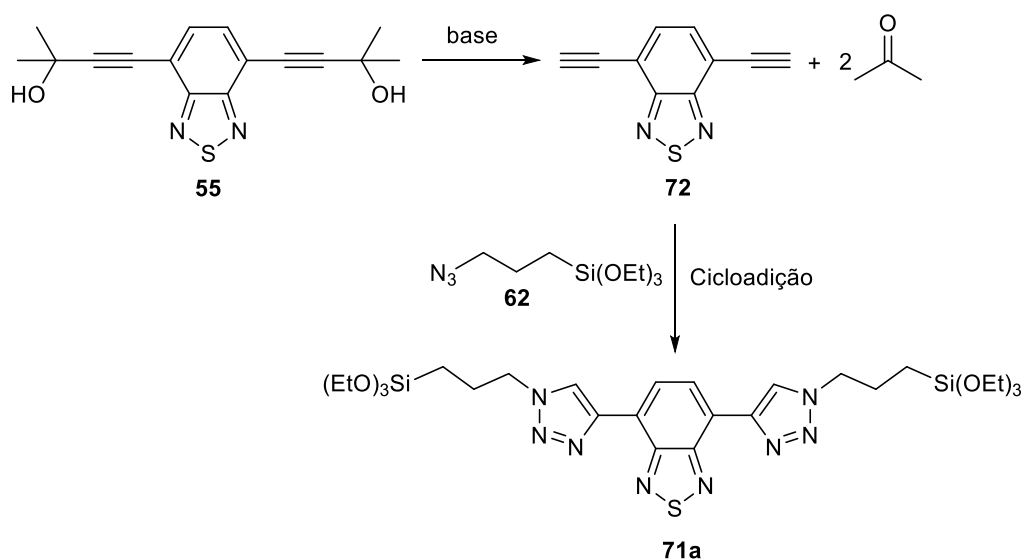


Entrada	Solvente	Cat. (10 mol %)	Aditivo	t (h)	Rend. (%)
1 ^a	DCM/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	20	nd
2	DCM/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	20	16 ^c
3 ^b	DCM/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	48	14 ^c
4 ^d	EtOH/H ₂ O 2:1	CuI	Et ₃ N	20	0
5	DCM/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	5	< 10
6	DCM/H ₂ O 5:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	5	< 10
7	EtOH/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	5	0
8	THF/H ₂ O 1:1	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ascorbato de sódio	5	0
9 ^d	DCM	CuI	Et ₃ N	5	0

^a 2 equivalentes de TBAF foram empregados. ^b Reação de cicloadição realizada durante 48 horas. ^c Rendimento isolado. ^d Reação feita a 40 °C.

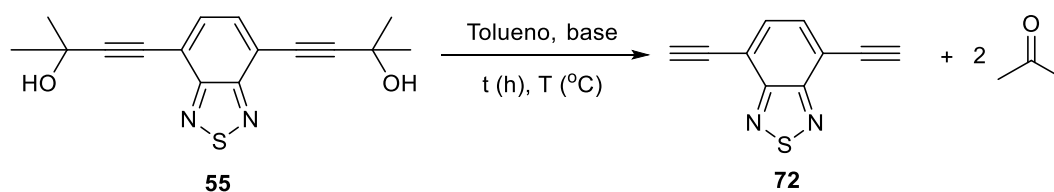
Inicialmente, a reação de cicloadição foi conduzida na presença de TBAF (2 equiv.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e ascorbato de sódio, em uma mistura de diclorometano e água. O produto desejado **71a** não foi observado (entrada 1). Com mais um equivalente de TBAF (entrada 2), o produto pode ser isolado em apenas 16% de rendimento. Aumentando o tempo reacional para 48h (entrada 3), não houve alteração significativa no rendimento. Outra metodologia foi empregada para a reação de cicloadição, envolvendo o uso de iodeto de cobre como catalisador, juntamente com trietilamina, em uma mistura de etanol e água como solvente.⁷⁹ O emprego dessa condição não resultou no produto de interesse (entrada 4). Tentando diminuir o tempo reacional, que antes era de 20h, para 5h (entrada 5) e tentando diminuir a quantidade de água para o mínimo suficiente para dissolver o ascorbato de sódio (entrada 6) não teve bons reflexos no rendimento, mas o produto foi observado por RMN de ^1H no bruto reacional. Dois sistemas diferentes de solventes foram testados, etanol/água, e THF/água (entradas 7 e 8), e também a metodologia que emprega o iodeto de cobre, mas modificando o solvente para apenas etanol, e diferente das duas primeiras entradas, em nenhuma desses casos foi possível obter o produto. O maior rendimento encontrado para a reação de cicloadição até o momento foi de 16%, e a reação de cicloadição ainda precisa de mais estudos de condição reacional.

Concomitantemente aos estudos que já estavam sendo realizados, e visando uma rota alternativa, mais barata e eficiente para a obtenção do alcino terminal da BTB, outra metodologia encontrada na literatura foi empregada para a obtenção do composto **71a**. A nova rota consistiria na remoção do grupamento álcool na forma de acetona em meio básico, para a formação do alcino terminal **72**, que em seguida seria adicionado à reação de cicloadição (Esquema 30).



Esquema 30. Nova rota proposta para a síntese de **71a**.

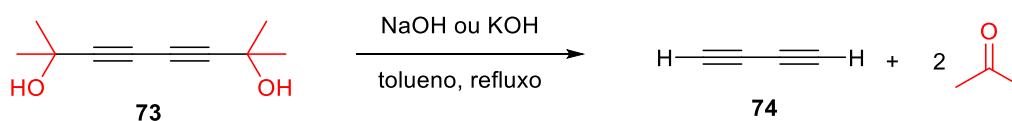
A reação para a retirada do álcool terciário na forma de acetona é conhecida na literatura, e reportada para o núcleo BTD por Gallardo e colaboradores em 2012.⁷⁹ A reação é experimentalmente simples, onde o composto **55** é aquecido na presença de uma base em tolueno. Inicialmente, a reação foi realizada empregando 2 equivalentes de NaOH e mantida por 4 horas a 110°C, mas o alcino terminal **72** foi obtido em apenas 15% de rendimento (Tabela 5, entrada 1). Devido ao baixo rendimento, excesso de NaOH ou KOH foram avaliados (entrada 2 e 3) e traços do produto **72** foram obtidos.

Tabela 5. Otimização da síntese de **72**.

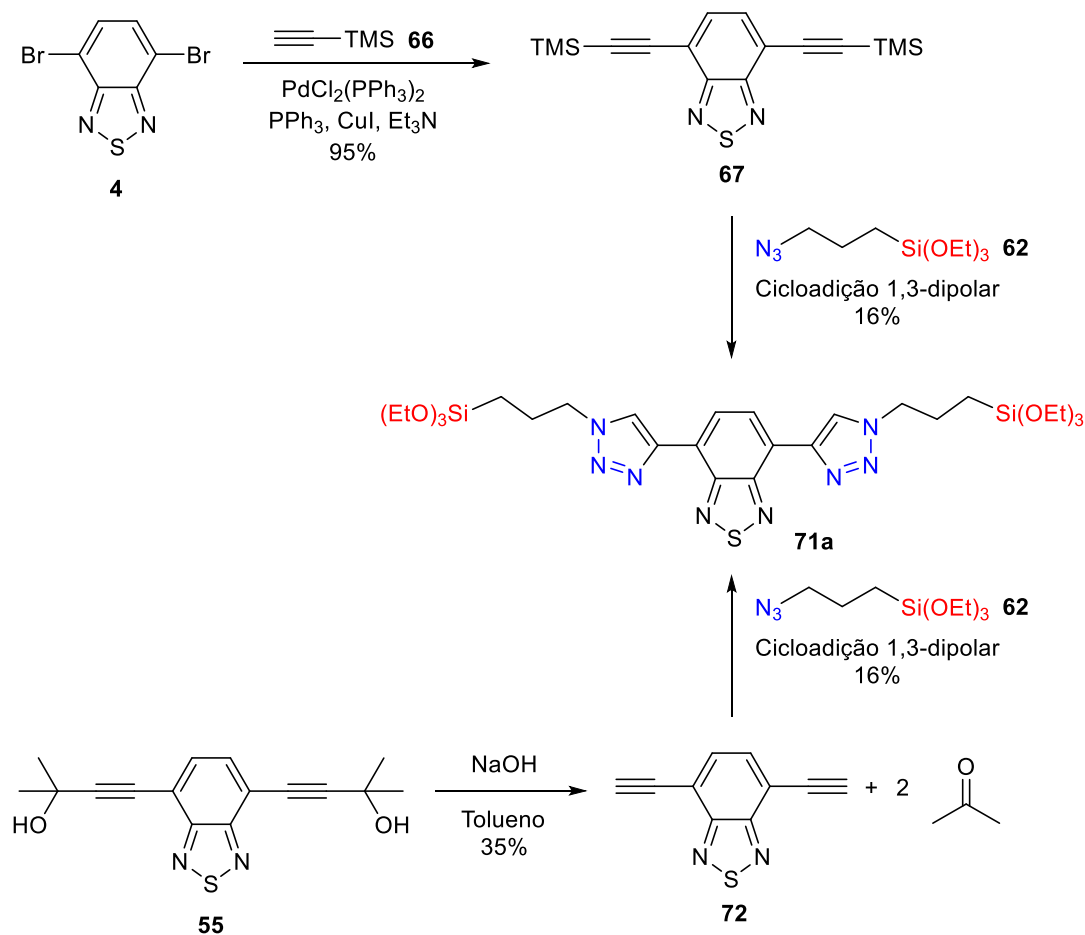
Entrada	Base	t (h)	T (°C) ^d	Rend. (%) ^e
1 ^a	NaOH (2)	4	110	15
2 ^a	NaOH (6)	4	110	8
3 ^a	KOH (6)	4	110	n.d
4 ^b	NaOH (2)	5	110	22
5 ^{b,c}	NaOH (2)	5	110	35
6 ^{b,c}	NaOH (2)	5	140	18
7 ^{b,c}	NaOH (2)	3	110	17
8 ^{b,c}	NaOH (2)	5	80	20

^a Reação realizada em balão acoplado a um condensador de refluxo. ^b Reação realizada em balão acoplado a um sistema de microdestilação. ^c Reação realizada em maior escala (1,5 mmol). ^d Temperatura do banho de aquecimento. ^e Rendimento isolado.

Brown e Tedeschi estudaram a obtenção de diacetilenos terminais, e para isto, sintetizaram o dienilálcool **73** através de um homoacoplamento catalisado por cobre. Para a desproteção do composto **73**, tanto hidróxido de sódio quanto de potássio foram testados, em diversas quantidades. Os resultados mostraram que excesso de base leva a polimerização dos alcinos terminais, e que o uso de hidróxido de potássio também. A condição reacional ideal encontrada pelos pesquisadores foi de 1 equivalente de hidróxido de sódio para cada álcool a ser removido (Esquema 31).⁸⁴

**Esquema 31.** Desproteção do composto **73** descrita por Brown e Tedeschi.⁸⁴

A partir da entrada 4, utilizou-se o mesmo sistema descrito por Gallardo e colaboradores,⁷⁹ em que as reações foram realizadas em um balão acoplado a um sistema de microdestilação para que a acetona produzida fosse destilada e removida do meio reacional. Dessa forma, o produto ainda assim foi obtido em baixo rendimento de 22% (entrada 4). Quando a escala foi aumentada de 0,5 mmol para 1,5 mmol, nas mesmas condições anteriores, o rendimento foi o melhor encontrado até o momento, de 35% (entrada 5), e as reações seguintes também foram feitas com esta nova escala. Aumentar a temperatura até destilar a acetona e uma parte do tolueno (entrada 6), diminuir o tempo para evitar a polimerização do alcino (entrada 7) e diminuir a temperatura (entrada 8) também não foram eficientes, e o rendimento se manteve baixo.



Esquema 32. Metodologias empregadas na obtenção do composto **71a**.

Então, duas rotas reacionais diferentes foram empregadas para a obtenção do composto **71a** (Esquema 32). Foi observado que o alcino terminal **72** é obtido de forma mais eficiente através da reação de acoplamento de Sonogashira, seguido pela

desproteção com TBAF. A metodologia que parte do álcool terciário **55** forneceu o alcino terminal em apenas 35% de rendimento isolado após os estudos. O maior problema encontrado para a obtenção do composto **71a** foi na reação de cicloadição [3+2], em que o maior rendimento encontrado foi de 16% após coluna cromatográfica. Artigos na literatura reportam problemas de instabilidade da espécie sililada em meio aquoso,⁸⁵ que pode sofrer hidrólise e ser perdida na extração ou coluna cromatográfica. A azida sililada **62** já apresenta problemas de hidrólise recorrentes após a extração na presença de água, e pode estar sendo hidrolisada e perdida no meio antes mesmo da reação de cicloadição com o alcino, explicando os baixos rendimentos. Mais estudos ainda são necessários para contornar os problemas encontrados para a obtenção do produto **71a** em rendimentos satisfatórios.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H) obtido para o composto **71a** está apresentado na Figura 16. O sinal com maior deslocamento químico é referente aos hidrogênios H5 do núcleo triazol em 8,73 ppm, que são observados como um simpleto, sendo seguidos pelo simpleto referente aos hidrogênios H1 da BTB em 8,63 ppm. Os hidrogênios alquílicos H6 vizinhos ao triazol, observados como um tripleto em 4,49 ppm, acoplando com os hidrogênios H4, com a constante de acoplamento no valor de 7,2 Hz. Em seguida, os hidrogênios H9 do grupo CH₂ ligado ao oxigênio, que são observados em 3,82 como um quarteto, pois acoplam com os hidrogênios H10 com uma constante de 7,0 Hz. Os hidrogênios alquílicos H7 são observados como um quinteto, devido ao acoplamento com os hidrogênios H6 e H8, em 2,13 ppm com uma constante de 7,4 Hz. Os hidrogênios H10, referentes ao CH₃ do grupo etila aparecem em 1,21 ppm como um tripleto que acopla com H9 com uma constante de 7,3 Hz. Por último, os hidrogênios alquílicos vizinhos ao silício H8, os mais blindados de todos, que são observados como um tripleto que acopla com os hidrogênios H7 com uma constante de 6,5 Hz e estão localizados em 0,67 ppm.

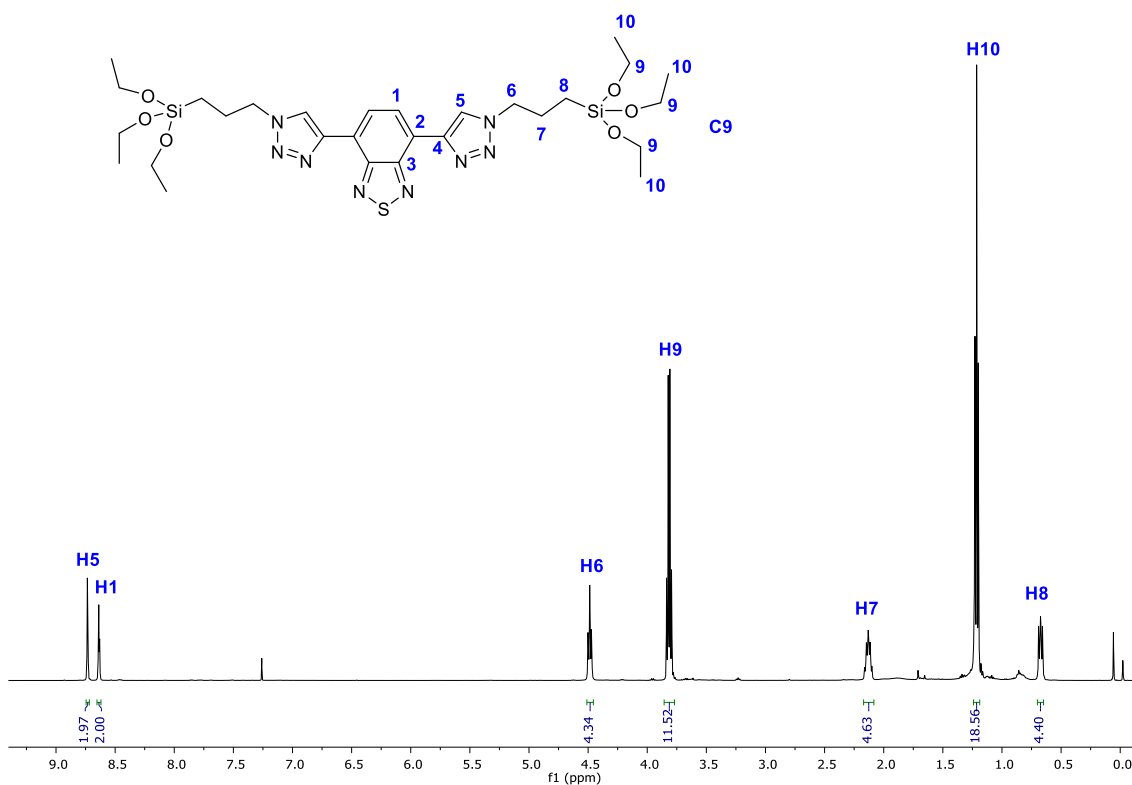


Figura 16. RMN de ^1H do composto **71a** em CDCl_3 (400 MHz).

No espectro de ^{13}C (Figura 17), o sinal mais desblindado se encontra em 152,6 ppm e é referente ao carbono C3 do núcleo da BTD. O próximo sinal é referente ao carbono C4 do anel triazol em 143,3 ppm. Logo após o outro carbono do anel triazol, C5 em 126,3 ppm, seguido pelos outros carbonos do anel BTD, C1 em 124,3 e C2 em 123,0 ppm. Os carbonos alquílicos são visualizados em seguida, sendo o mais desblindado o carbono C9 ligado ao oxigênio do grupo de silício, em 58,9 ppm, e depois o carbono alquílico ligado diretamente ao triazol C6 em 52,9 ppm. Os outros carbonos alquílicos que não estão ligados diretamente a átomos mais eletronegativos aparecem em 24,6 (C7), 18,6 (C10) e 7,8 (C8) ppm.

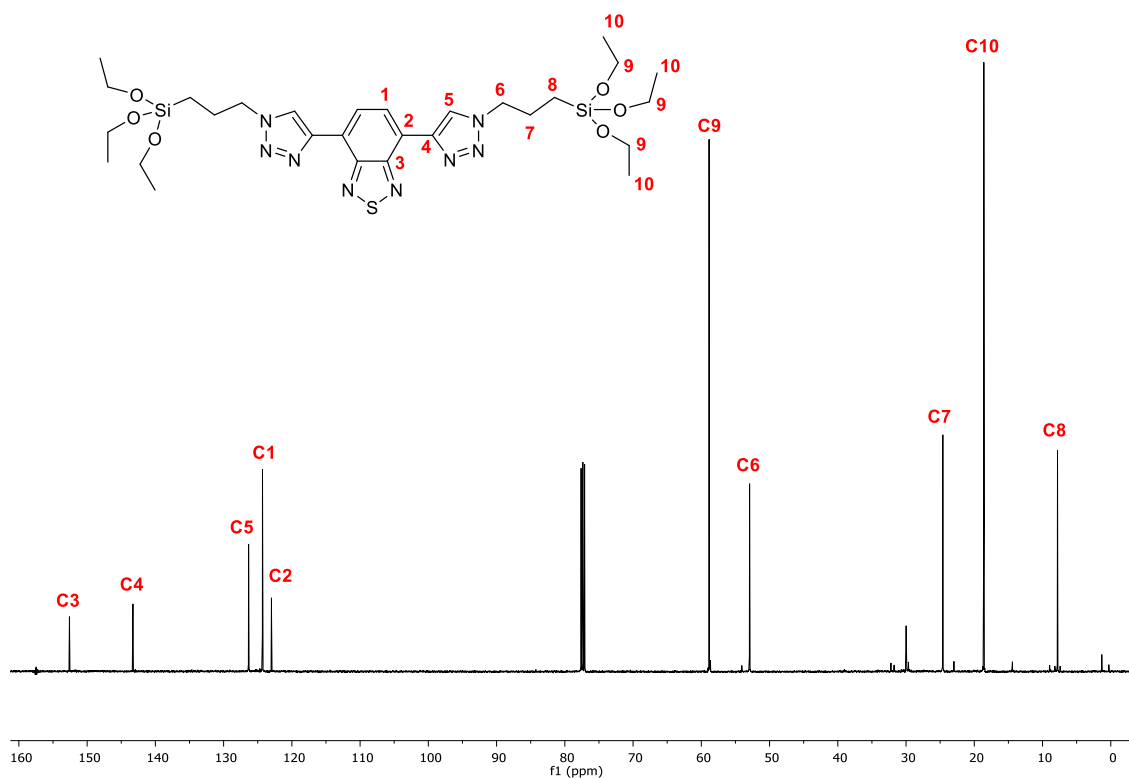
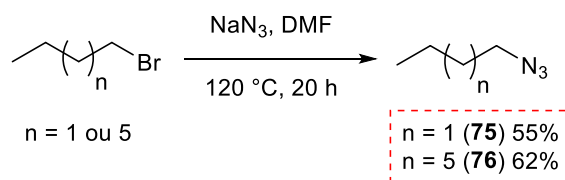


Figura 17. RMN de ^{13}C do composto **71a** em CDCl_3 (100 MHz).

4.1.5. Síntese dos compostos de BTD-triazol com grupos alquílicos

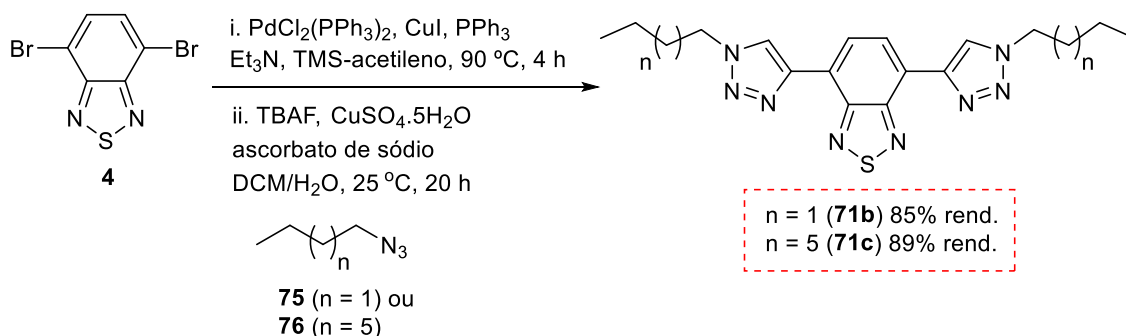
Paralelamente, e com base nos resultados prévios dos estudos fotofísicos do composto **71a** de BTD sililada, o próximo objetivo foi sintetizar compostos análogos, mas sem o grupo de silício, apenas com cadeias alquílicas lineares e realizar estudos fotofísicos das novas moléculas.

Primeiramente, as duas azidas alquílicas foram sintetizadas, conforme os procedimentos encontrados na literatura (Esquema 33).⁸⁶ A azida alquílica de quatro carbonos (*n*-butilazida) **75** é volátil, e após extração com éter etílico e lavagem com água para retirada do DMF, o éter etílico foi evaporado em sistema de microdestilação para evitar perdas da azida no processo. O mesmo procedimento foi realizado com a azida de oito carbonos **76**.



Esquema 33. Síntese das azidas alquílicas.

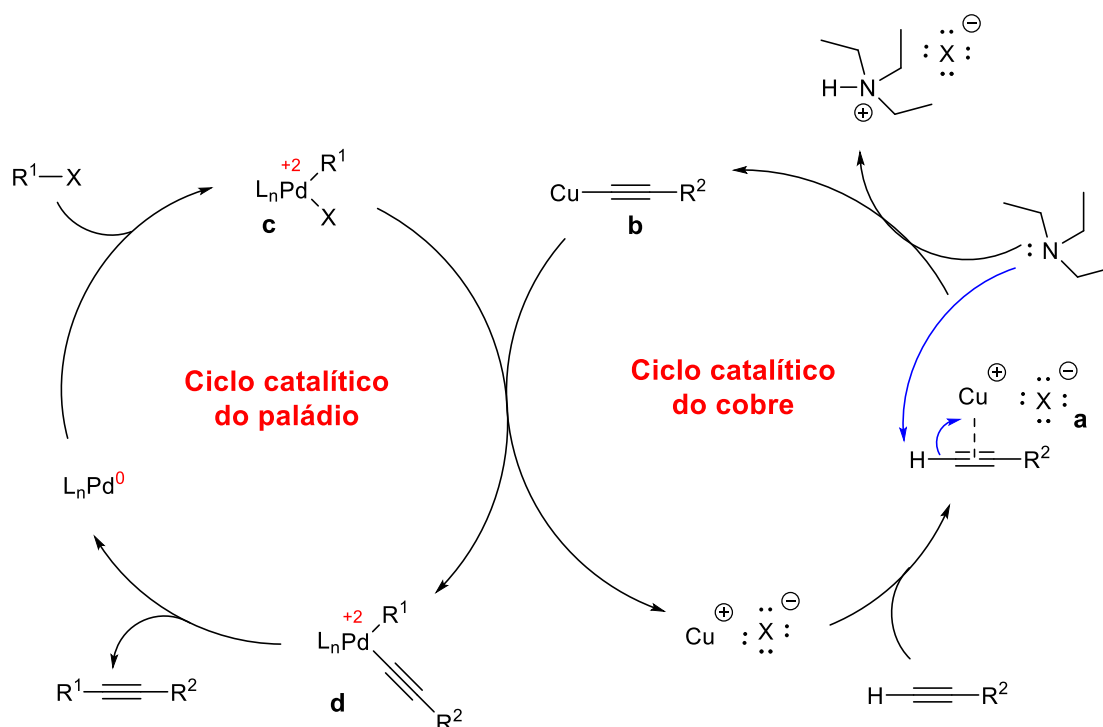
De posse das azidas **75** e **76**, realizou-se a reação de acoplamento de Sonogashira da BTD-dibromada **4** com o TMS-acetileno, na presença de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , trifenilfosfina em trietilamina. Após extração e prévia purificação, o alcino **67** foi submetido as condições de cicloadição com cada azida, na presença de TBAF, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e ascorbato de sódio, em diclorometano e água como solvente (Esquema 34). O composto **71b** foi obtido com 85% de rendimento após as duas etapas, enquanto o composto **71c** foi obtido com 89% de rendimento.



Esquema 34. Síntese dos compostos BTD-triazol com grupos alquílicos.

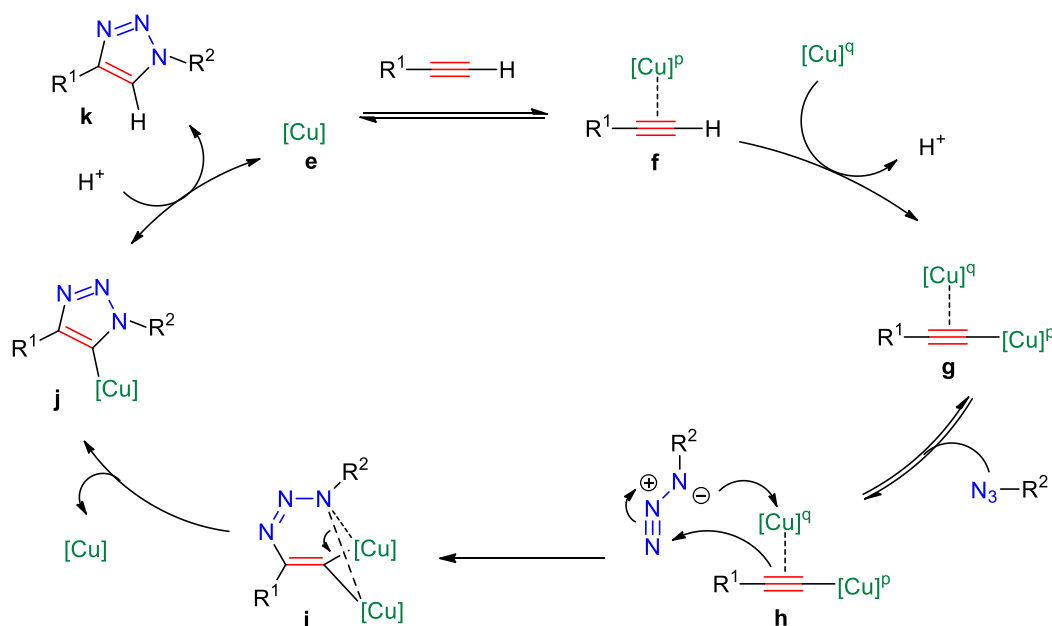
Ambas as moléculas foram obtidas com bons rendimentos, o que demonstra que os problemas encontrados nas reações anteriores realmente estão relacionados com a presença dos grupos de silício. As moléculas de interesse foram obtidas através de duas etapas principais: acoplamento de Sonogashira e cicloadição [3+2]. A reação de acoplamento de Sonogashira, reportada em 1975 por Sonogashira e colaboradores,⁸⁷ para a formação de ligações carbono-carbono. São dois ciclos catalíticos, sendo que o ciclo 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 acetileno de

cobre **b**. A espécie de paládio **c** é formada pela adição oxidativa do paládio na ligação C-X. Posterior transmetalção leva a formação da espécie **d**, que sofre eliminação redutiva para formar o produto de acoplamento e restituição da espécie de paládio ao meio (Esquema 35).



Esquema 35. Mecanismo proposto para a reação de acoplamento de Sonogashira.

A reação de cicloadição alcino-azida catalisada por cobre(I) (CuAAC) foi desenvolvida por Sharpless e colaboradores em 2001, para a formação de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.⁸⁸ O ciclo catalítico proposto foi atualizado em 2013 por Worrell e colaboradores.⁸⁹ A espécie de cobre **e** se encontra em equilíbrio com a forma **f**, onde há interação com o alcino. Após ocorre a desprotonação do alcino para a formação o acetileno de cobre **g**, com uma segunda espécie de cobre coordenada. Após, ocorre a coordenação do átomo de nitrogênio da azida com o cobre, e o ataque nucleofílico do carbono do acetileno ao outro nitrogênio da azida, gerando a espécie **i**. Na sequência, a formação da segunda ligação C-N, para a contração do ciclo e formação da espécie **j**, que sofre protonação formando o triazol desejado **k** e restituindo a espécie ativa de cobre ao meio (Esquema 36).⁹⁰



Esquema 36. Mecanismo de formação de 1,2,3-triazóis-1,4-dissubstituídos.

Na Figura 18 demonstrou-se o espectro de RMN de hidrogênio do composto **71c**. Análogo ao espectro do composto **71a** da BTD com silício, os primeiros sinais (H5 e H1) são referentes aos hidrogênios do anel triazol e aos hidrogênios da BTD, que são simples em 8,73 e 8,67 ppm, respectivamente. Os hidrogênios alquílicos mais desblindados são os H6, vizinhos do anel triazol, que aparecem como um tripleto em 4,49 ppm e acoplam com H7 com uma constante de 7,3 Hz. Os hidrogênios H7 são observados como um quinteto que acopla com H6 e H8 em 2,02 ppm. Os hidrogênios alquílicos do meio da cadeia de oito carbonos são observados como um grande multipletto entre 1,47 e 1,17 ppm. Por último, os hidrogênios H13 são referentes a metila do grupo alquílico, sendo os mais blindados, observados em 0,87 ppm como um tripleto que acopla com H12 com uma constante de acoplamento de 6,9 Hz.

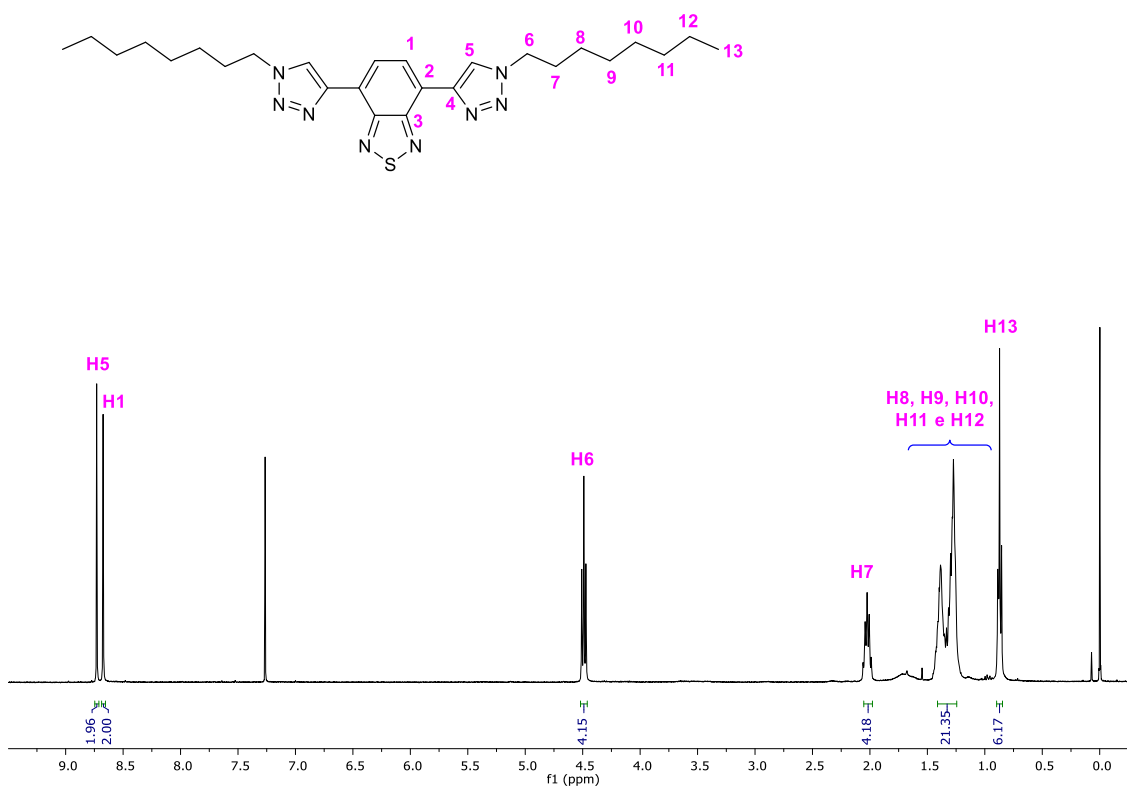


Figura 18. RMN de ^1H do composto **71c** em CDCl_3 (400 MHz).

O espectro de ^{13}C do composto **71c** está apresentado na Figura 19. Os sinais mais desblindados são referentes ao carbono C3 da BTB (152,3 ppm) e ao carbono do triazol C4 (143,1 ppm). Em 126,1 ppm encontra-se o carbono C5 do anel triazol, enquanto os outros dois carbonos do anel da BTB encontram-se em 123,7 e 122,7 ppm, C2 e C1 respectivamente. O carbono alquílico mais desblindado é o C6, ligado ao nitrogênio do triazol, observados em 50,5 ppm. Os outros carbonos alquílicos aparecem entre 31,7 e 22,6 ppm, enquanto o carbono do grupo metila C13 aparece em 14,0 ppm.

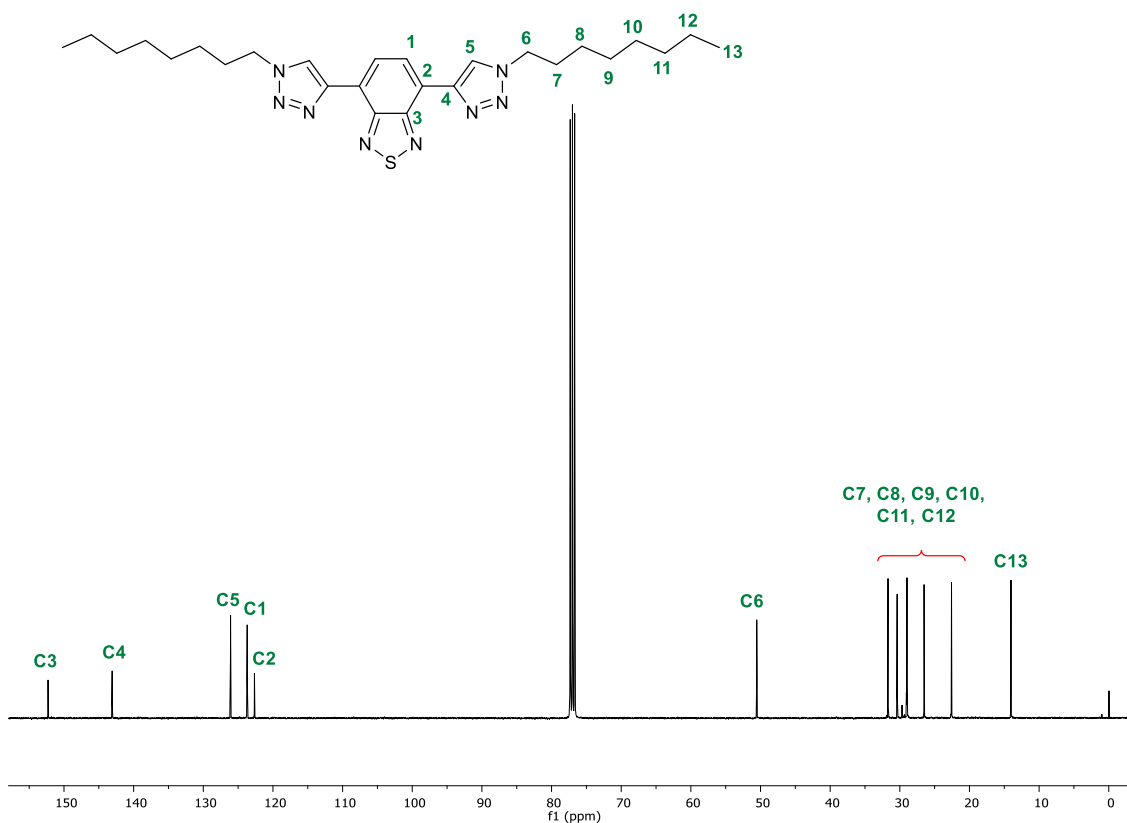


Figura 19. RMN de ^{13}C do composto **71c** em CDCl_3 (100 MHz).

4.2. Estudos Fotofísicos

4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

A Figura 20 mostra os espectros de absorção dos compostos **71a-c** nos solventes indicados, e os dados estão resumidos na Tabela 6. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente com as respectivas concentrações de $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $4,71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

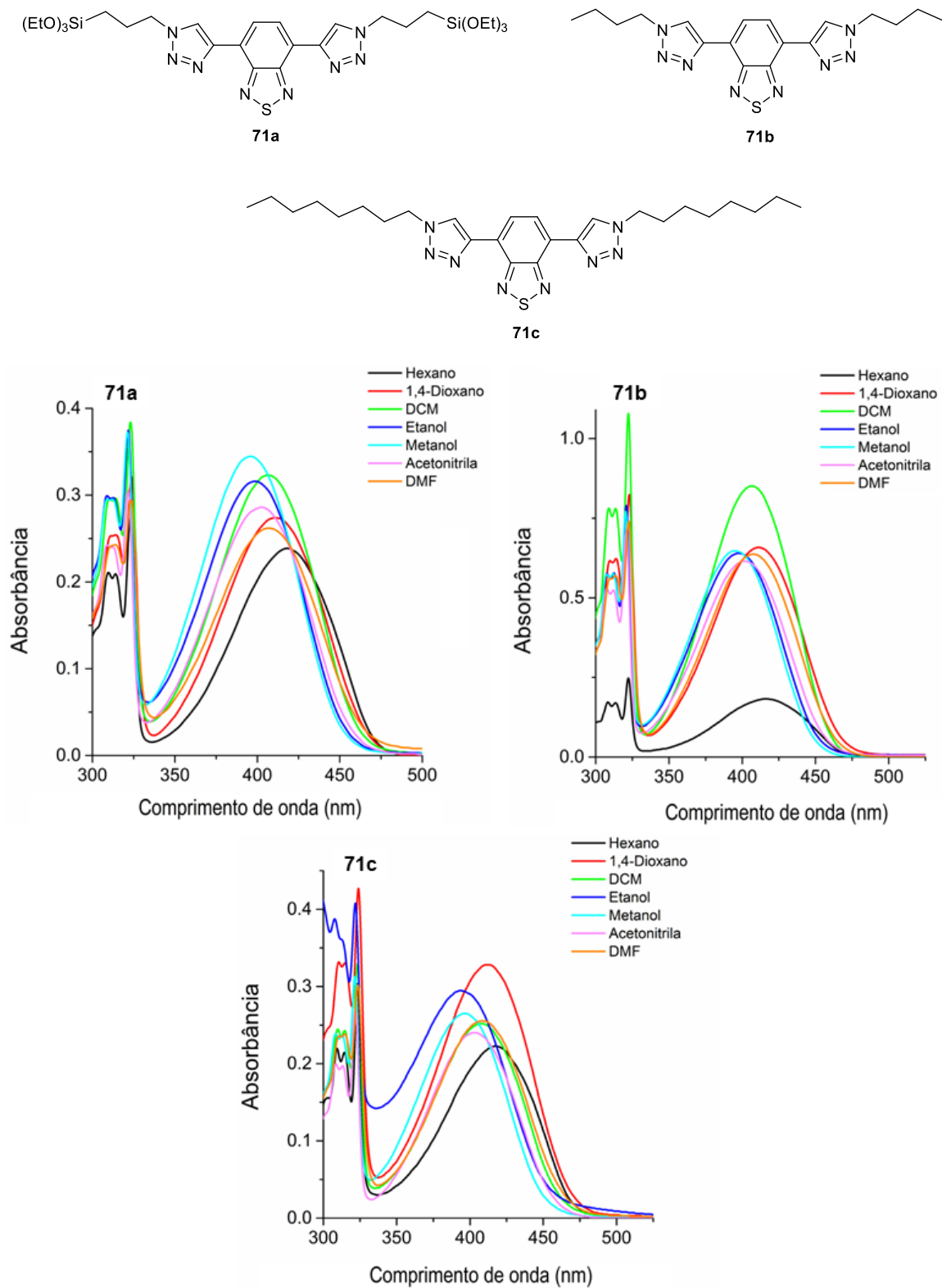


Figura 20. Espectro de UV-Vis dos compostos **71a-c** em solução [$\sim 10^{-5}$ mol·L⁻¹].

Tabela 6. Dados fotofísicos no estado fundamental dos compostos estudados em diversos solventes, onde λ_{abs} é o máximo de absorção dado em nm e ϵ é a absorptividade molar dada em $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Composto	Solvente	λ_{abs}	ϵ
71a	Hexano	419	0,90
	1,4-Dioxano	411	1,03
	DCM	407	1,22
	Etanol	398	1,19
	Metanol	395	1,30
	Acetonitrila	401	1,08
	DMF	407	0,99
71b	Hexano	414	0,77
	1,4-Dioxano	410	2,79
	DCM	406	3,61
	Etanol	396	2,71
	Metanol	395	2,75
	Acetonitrila	400	2,61
	DMF	406	2,70
71c	Hexano	418	1,31
	1,4-Dioxano	412	1,93
	DCM	407	1,48
	Etanol	395	1,73
	Metanol	397	1,56
	Acetonitrila	403	1,41
	DMF	408	1,50

Nos três compostos, a absorção ficou na região do violeta, entre 395 até 419 nm, com coeficientes de absorptividade molar (ϵ) característicos de transições do tipo ${}^1\pi\text{-}\pi^*$. Pode-se observar que não ocorre um efeito de solvatocromismo pronunciado nos espectros de absorção. Em todos compostos, a menor absorbância foi observada quando o solvente era o hexano, sendo esse efeito mais pronunciado ainda no composto **71b**, indicando que nestes solventes a transição eletrônica é menos favorecida. Os maiores

valores de absorvância também foram encontrados para o composto **71b**. É possível diferenciar o hexano do etanol e do metanol, no composto **71a**, a diferença entre a banda de hexano e a de etanol é de 21 nm, para o composto **71b** é de 18 nm, e para o **71c** é de 23 nm, isso, aliado ao fato de que há poucos exemplos na literatura de compostos com BTB solúveis em solventes bastante apolares,⁹¹ mostra a potencial aplicação dos compostos como sensores de gasolina e a possibilidade de quantificar o etanol adicionado à gasolina.

4.2.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

Os espectros de emissão e excitação de fluorescência do composto **71a** em vários solventes podem ser observado na Figura 21, com seus dados sumarizados na Tabela 7. O espectro de emissão de fluorescência foi obtido utilizando os λ_{abs} , enquanto o espectro de excitação foi obtido utilizando os valores de λ_{em} . As medidas foram feitas com uma concentração de $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante, com o slits de 3,0 nm/1,5 nm (excitação/emissão). O composto apresentou bandas de emissão de fluorescência localizadas na região do azul-verde, com valores significativos para o deslocamento de Stokes. Ainda, em hexano, é possível observar uma intensidade de fluorescência maior do que nos outros solventes.

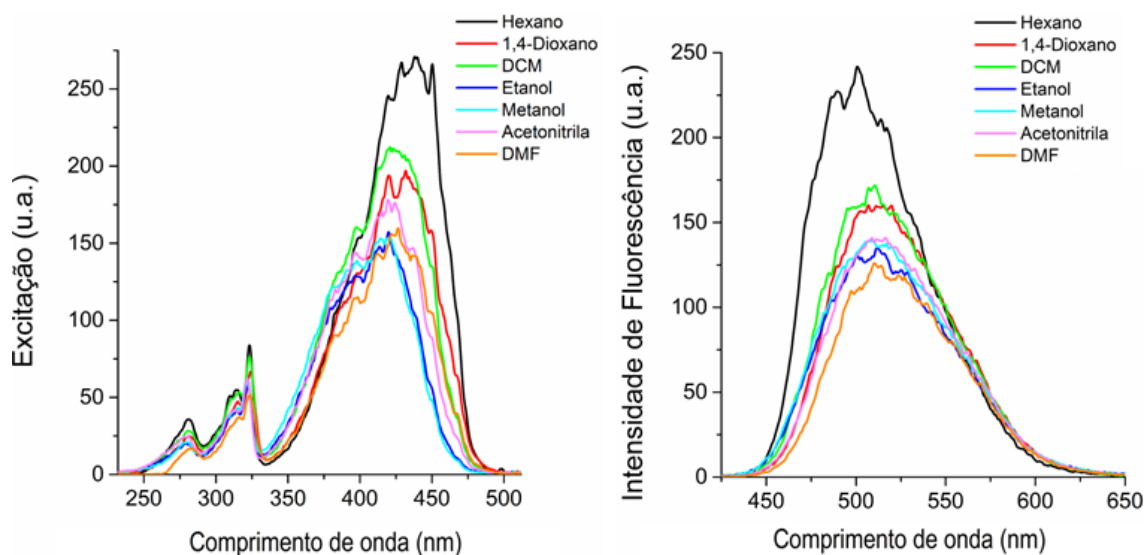


Figura 21. Espectros de excitação e emissão de fluorescência para o composto **71a** em solução, com concentração de $2,65 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e slits 3,0 nm/1,5 nm (Exc./Em.).

Tabela 7. Dados fotofísicos do estado excitado do composto **71a**, onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) em nm.

Solvente	λ_{em}	λ_{ex}	$\Delta\lambda_{ST}$
Hexano	508	438	81
1,4-Dioxano	512	426	103
DCM	509	424	101
Etanol	511	415	113
Metanol	509	410	114
Acetonitrila	509	419	108
DMF	513	420	106

Os espectros de emissão e excitação do composto **71b** estão apresentados na Figura 22, e seus dados na Tabela 8. As medidas foram feitas com slit de 1,5 nm/3,0 nm, com uma concentração de $4,71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Também é possível observar que as bandas de emissão de fluorescência apresentaram significativo deslocamento de Stokes, mas no caso do composto **71b**, em hexano a intensidade de fluorescência foi a menor, enquanto a intensidade com diclorometano foi notavelmente a maior entre os solventes.

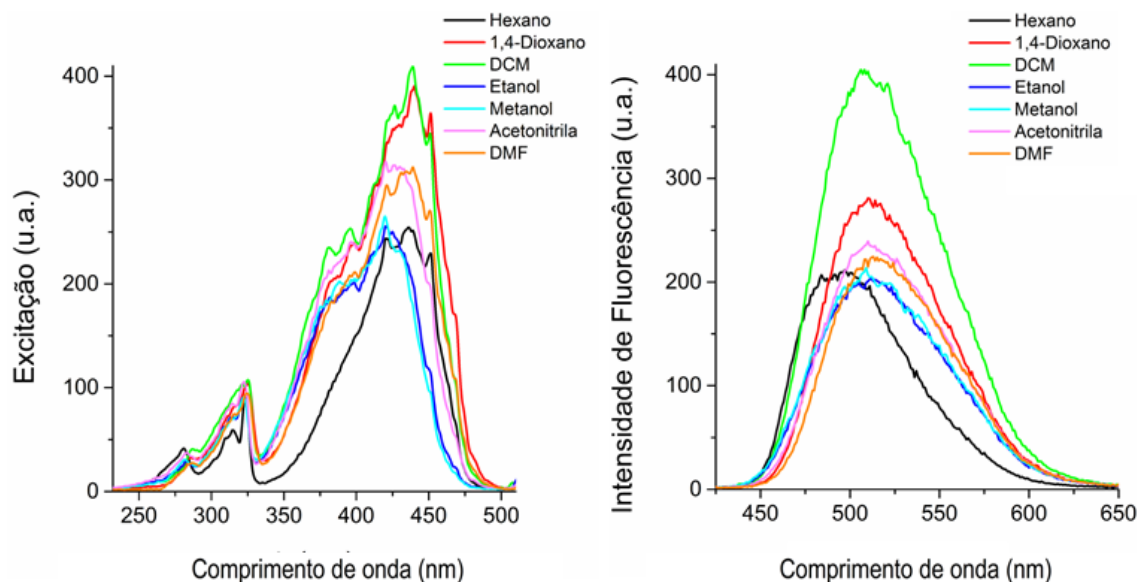


Figura 22. Espectro de excitação e de emissão do composto **71b** em solução, com concentração de $4,71 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e slits 1,5 nm/3,0 nm (Exc./Em.).

Tabela 8. Dados fotofísicos do estado excitado do composto **71b**, onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) em nm e ϕ_{fl} é o rendimento quântico do composto.

Solvente	λ_{em}	λ_{ex}	$\Delta\lambda_{ST}$	ϕ_{fl}
Hexano	493	431	79	0,45
1,4-Dioxano	510	437	100	0,57
DCM	507	438	101	0,48
Etanol	510	419	114	0,41
Metanol	509	419	114	0,45
Acetonitrila	510	420	110	0,36
DMF	512	422	106	0,41

Para o composto **71c**, seus espectros de emissão e excitação estão apresentados na Figura 23, e seus dados resumidos na Tabela 9. As análises foram feitas com slits 1,5 nm/3,0 nm (Exc./Em.), com o corante com uma concentração de $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim como os outros dois, apresentou deslocamento das bandas de emissão para a região do vermelho, e semelhante ao composto **71a**, a maior intensidade de fluorescência foi em hexano, seguido pelo 1,4-dioxano.

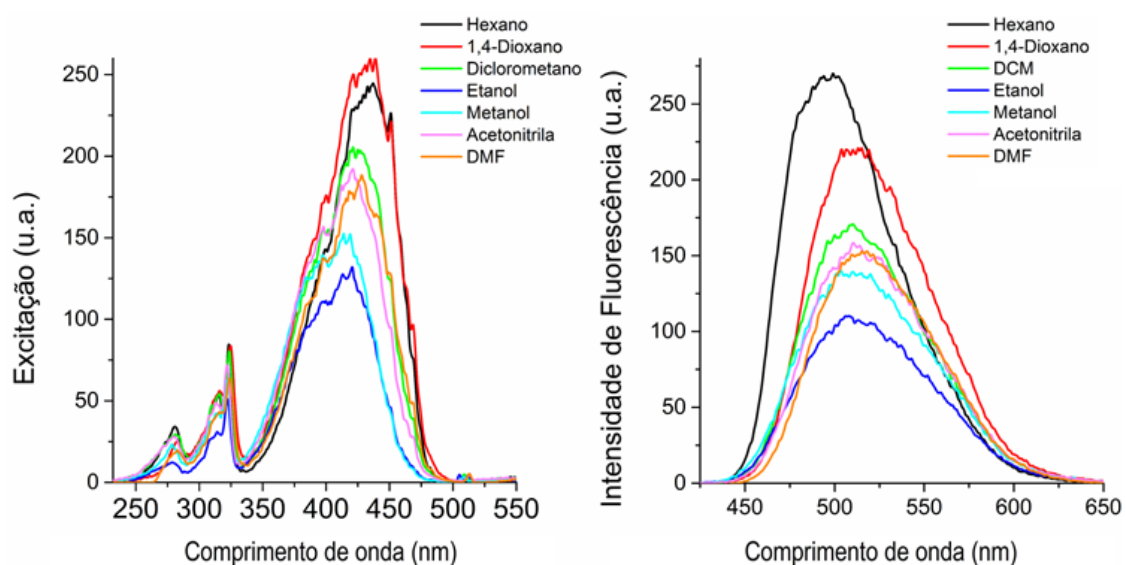


Figura 23. Espectro de excitação e de emissão do composto **71c** em solução, com concentração de $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e slits 1,5 nm/3,0 nm (Exc./Em.).

Tabela 9. Dados fotofísicos do estado excitado do composto **71c**, onde λ_{em} é o máximo de emissão em nm, λ_{ex} o máximo de excitação em nm, $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$) em nm e ϕ_{fl} é o rendimento quântico do composto.

Solvente	λ_{em}	λ_{ex}	$\Delta\lambda_{ST}$	ϕ_{fl}
Hexano	475	431	57	0,88
1,4-Dioxano	512	429	100	0,63
DCM	508	418	101	0,55
Etanol	508	411	113	0,33
Metanol	508	406	111	0,46
Acetonitrila	512	419	109	0,49
DMF	512	418	104	0,49

Não há efeito de solvatocromismo significativo para nenhum dos compostos no estado excitado, o que pode ser atribuído ao fato dos compostos não serem tão polares, sendo inclusive solúveis em hexano. Assim, a mudança na polaridade do meio não deve gerar grande efeito de deslocamento no espectro de emissão de fluorescência.⁹² Nos três compostos estudados, é possível observar que o menor deslocamento de Stokes é sempre para o hexano, provavelmente pelo comportamento que estes compostos apresentam no estado fundamental (maior valor para o comprimento de onda do máximo de absorção). Com exceção do solvente hexano, os compostos apresentam valores significativos para o deslocamento de Stokes (≤ 100 nm), o que no geral é o encontrado para as moléculas que contém o núcleo BTB.⁹³ Os compostos **71b** e **71c** apresentaram rendimentos quânticos de 0,33 a 0,88 nos solventes empregados, sendo em hexano o maior rendimento encontrado. Outras benzotriazolinas com grupos triazol encontradas na literatura apresentam valores na mesma faixa para os mesmos solventes.^{16,82,94.}

Na Figura 24 encontram-se imagens fotográficas dos três compostos solubilizados em hexano, a esquerda sob luz visível, e a direita sob luz UV.



Figura 24. Compostos **71a**, **71b** e **71c** em hexano, sob luz visível (a esquerda) e sob luz UV de 365 nm (a direita).

Para avaliar a possibilidade da aplicação dos corantes **71b** e **71c** como sensores ópticos para combustíveis, avaliou-se a intensidade de emissão de fluorescência destas moléculas em baixas concentrações, já que no Brasil, segundo o regulamento técnico da ANP (Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis) é obrigatória a adição de um marcador em concentração não superior a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (50 ppm) a solventes e derivados do petróleo (Resolução ANP N° 40/2013). Então torna-se necessário que os corantes possam ser medidos em concentrações pelo menos inferiores as definidas pela legislação. Na Figura 25, avaliou-se os corantes **71b** e **71c** em hexano em concentrações de 0,5, 0,05 e 0,005 ppm, em slits de 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.).

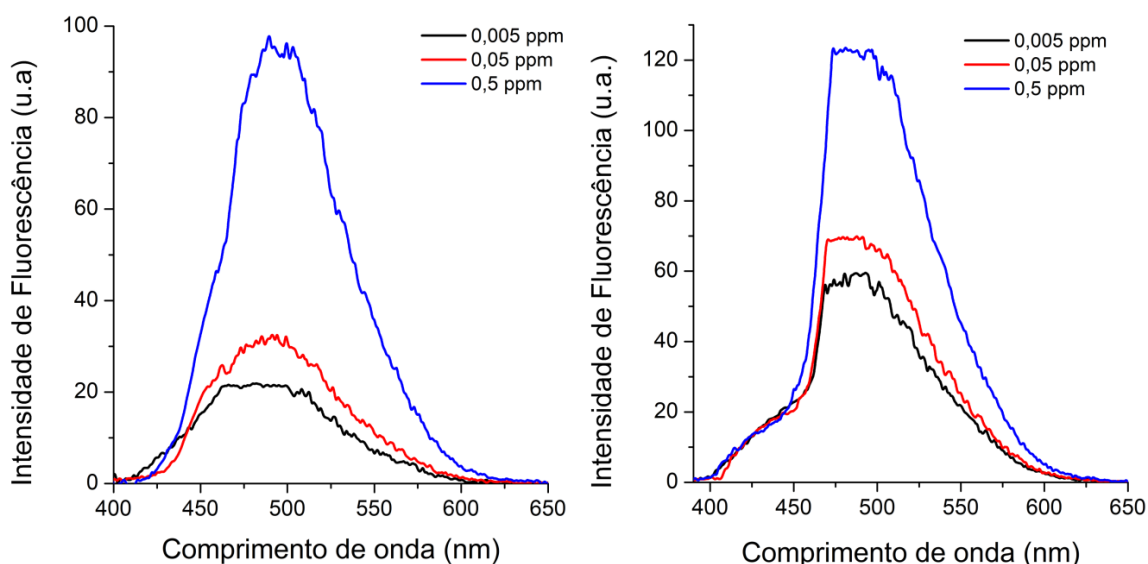


Figura 25. Estudo de diluição para os compostos **71b** (esquerda) e **71c** (direita), com concentrações de 0,005, 0,05 e 0,5 ppm em hexano, com slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.).

Pode-se observar que em todas as concentrações estudadas, mesmo aquelas bem inferiores ao limite mínimo preconizado pela ANP, os compostos estudados mostraram sinais relativamente intensos de emissão de fluorescência. Este resultado é um indicativo que os mesmos podem ser utilizados como sensores ópticos para rastreabilidade e também para investigação de adulteração de combustíveis pela variação da sua concentração, realizada muitas vezes pela adição de solventes diversos ao combustível.

4.2.3. Avaliação como sensores ópticos para adulteração de combustível em amostra real

4.2.3.1. Variação da concentração dos compostos em gasolina

Para o teste de variação da concentração dos corantes em amostra real de combustível foram utilizados os compostos **71b** e **71c**. Os experimentos estão apresentados nas Figuras 26 e 27 e os dados relevantes estão apresentados nas Tabelas 10 e 11. Para o composto **71b**, estudou-se o seu comportamento fotofísico em gasolina comum e aditivada em três concentrações diferentes. Na Figura 26, o composto **71b** em gasolina comum anidra e em gasolina comum contendo etanol, e em gasolina aditivada anidra e gasolina aditivada contendo etanol, nas concentrações de 5, 50 e 500 ppm, com slits 5,0 nm/5,0 nm (Exc./Em.).

Tabela 10. Comprimento de onda máximo de emissão (λ_{em}) em nm para o composto **71b** nos combustíveis estudados.

Gasolina	λ_{em}
Comum	499
Comum anidra	499
Aditivada	500
Aditivada anidra	500

Conforme os dados da Tabela 10, é possível observar que não há uma diferença significativa no máximo de absorção do composto **71b** nos 4 tipos de gasolina estudados (comum, comum anidra, aditivada, aditivada anidra), também não houve a formação de bandas adicionais com o aumento da concentração e que o comportamento fotofísico foi semelhante quando compara-se as gasolinas anidras das gasolinas contendo etanol.

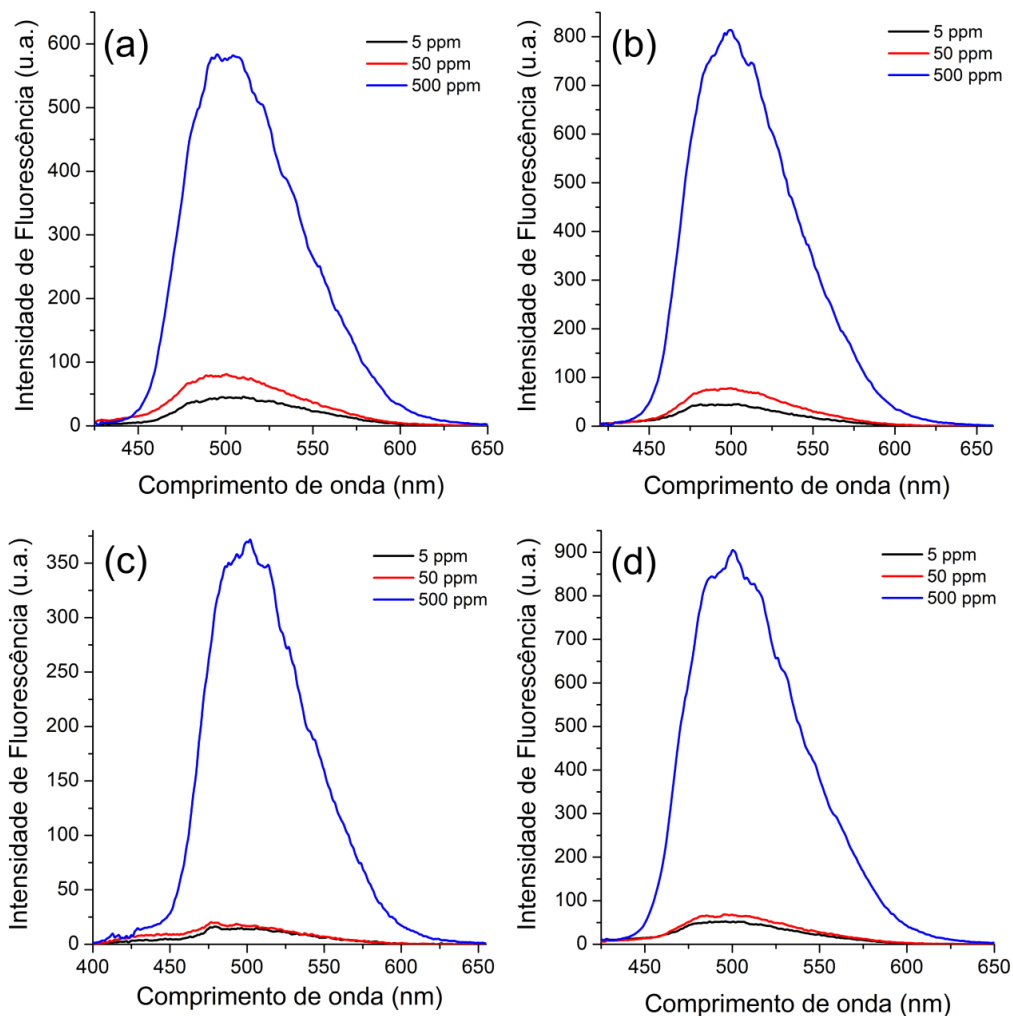


Figura 26. Espectro de emissão do composto **71b** em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada, nas concentrações 5, 50 e 500 ppm com slits 5,0 nm/5,0 nm (Exc./Em.).

Na Figura 27, os espectros de emissão do composto **71c** nos 4 tipos de gasolina, e na Tabela 11 o comprimento de onda máximo de emissão, e a intensidade de fluorescência. O mesmo comportamento observado para o composto **71b** se manteve no

71c. Ambos compostos foram solúveis nas amostras reais de gasolina e foram capazes de marcar as mesmas, com um comportamento fotofísico semelhante em todas as amostras. Isso mostra a possibilidade de rastreabilidade dos combustíveis empregando os corantes sintetizados, pois qualquer adulteração realizada posteriormente a adição dos compostos causaria mudanças no comportamento fotofísico, que poderão ser identificadas. Além disso, como já mostrado anteriormente, os compostos podem ser adicionados em concentrações bastante baixas para a marcação das gasolinas, em faixas de 0,005 ppm.

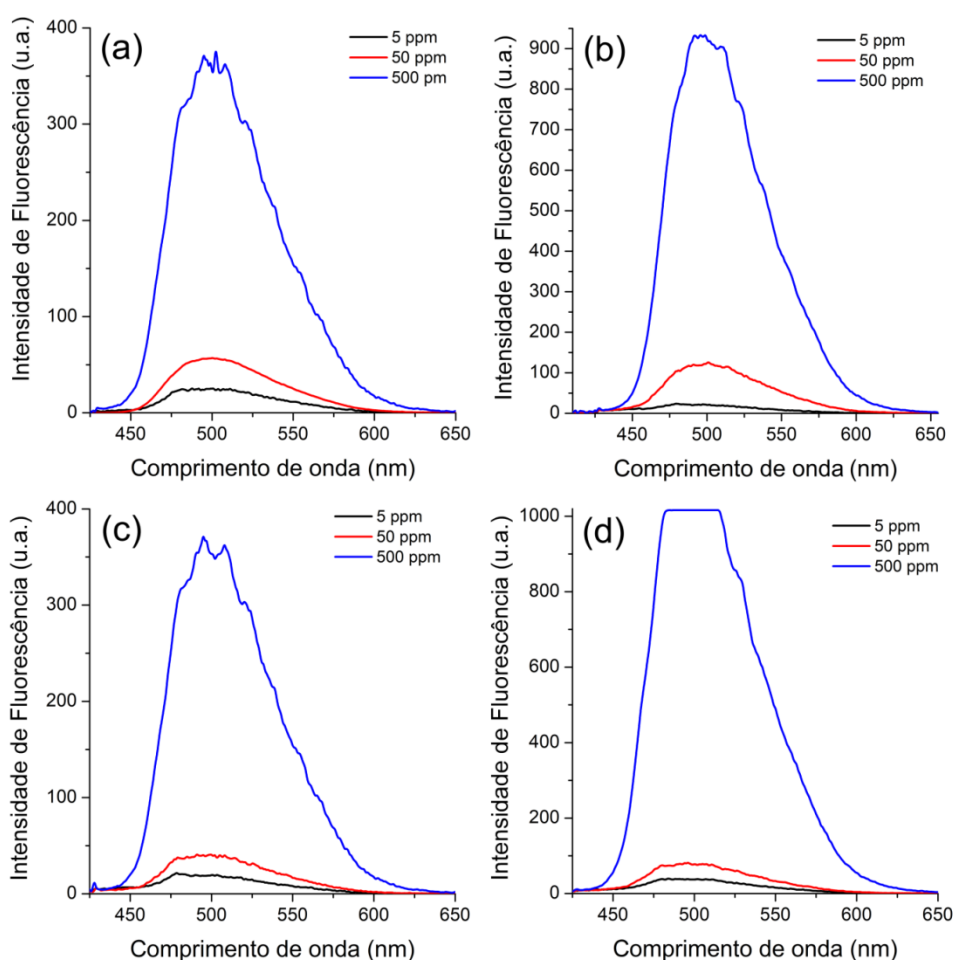


Figura 27. Espectro de emissão do composto **71c** em (a) gasolina comum anidra, (b) gasolina comum, (c) gasolina aditivada anidra e (d) gasolina aditivada, nas concentrações 5, 50 e 500 ppm com slits 5,0 nm/5,0 nm (Exc./Em.).

Tabela 11. Comprimento de onda máximo de emissão (λ_{em}) em nm para o composto **71c** nos combustíveis.

Gasolina	λ_{em}
Comum	499
Comum anidra	501
Aditivada	499
Aditivada anidra	501

4.2.3.2. *Procedimento para as análises de emissão de fluorescência com adição de etanol*

Com o objetivo de avaliar as propriedades fotofísicas dos compostos **71b** e **71c** como sensores ópticos para detecção de adulteração de combustíveis por adição de etanol fora do preconizado pela legislação brasileira, foram preparadas amostras com concentração de 5 ppm do corante, e a emissão de fluorescência foi analisada utilizando slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.). Inicialmente mediu-se apenas a gasolina com o corante, e depois se adicionou porções de 1% de etanol (v/v) até chegar aos 10% de etanol, após, adicionou-se porções de 5% até a chegar a 50% de etanol em gasolina (Figuras 28, 29, 30 e 31).

Nas gasolinas anidras, foi feita a adição de porções de etanol absoluto, sendo de 1% v/v até chegar em 10% de etanol, e após de 5 em 5% até chegar em 50% de etanol. Na Figura 28a, é apresentado o espectro de emissão de fluorescência do composto **71b** em gasolina comum anidra conforme foram adicionadas as porções de etanol. Diferente do padrão que foi observado na Figura 26, a adição de etanol faz com que a intensidade de fluorescência diminua. Na Figura 28b está apresentado o gráfico que correlaciona a quantidade adicionada de etanol (%) versus a intensidade de fluorescência em um mesmo comprimento de onda. Observam-se dois perfis distintos nesta figura, na faixa de 1 a 5% e de 6 a 50% de etanol adicionado. Nestas duas faixas podem ser observadas relações lineares da intensidade de emissão de fluorescência com a adição de etanol. Este comportamento é de extrema importância, pois indica que este composto pode ser utilizado como sensor óptico para a quantificação de etanol em gasolina comum.

Por outro lado, na gasolina aditivada anidra, utilizando o mesmo composto **71b**, Figura 29, não houve o mesmo padrão encontrado para a gasolina comum anidra, sendo que em alguns momentos a intensidade de fluorescência aumentou com a adição de etanol, não sendo possível construir uma curva de calibração nas faixas observadas anteriormente para determinar a quantidade de etanol adicionado à gasolina aditivada. Entretanto na faixa em torno de 5-20% a relação linear da intensidade de emissão de fluorescência com a adição de etanol pode ser observada.

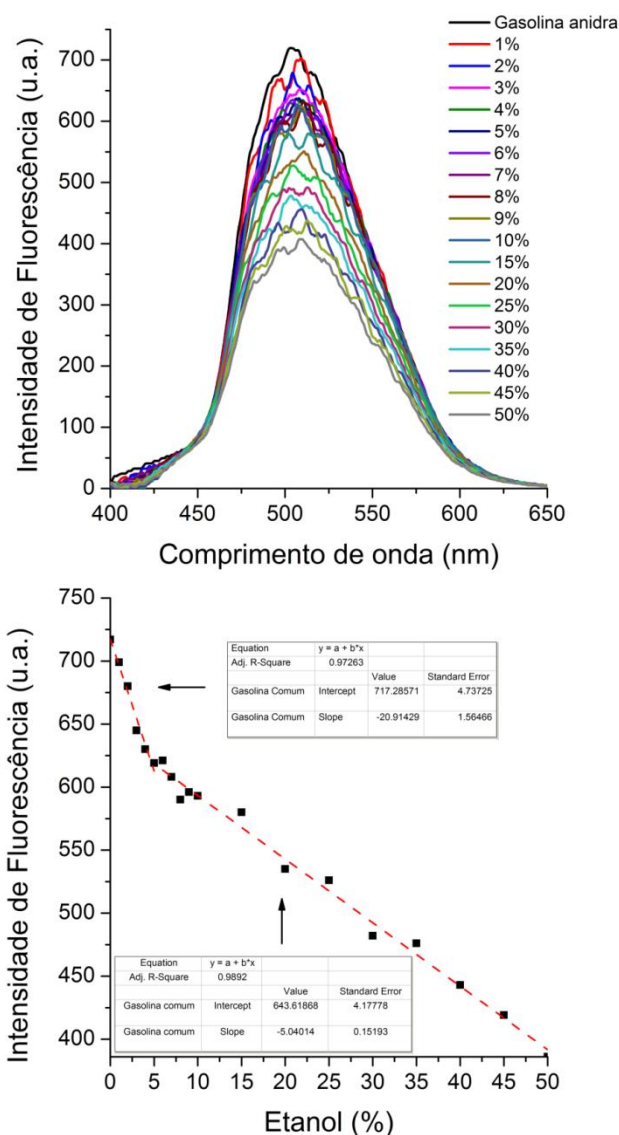


Figura 28. (a) Espectro de emissão do composto **71b** em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.) e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto **71b**.

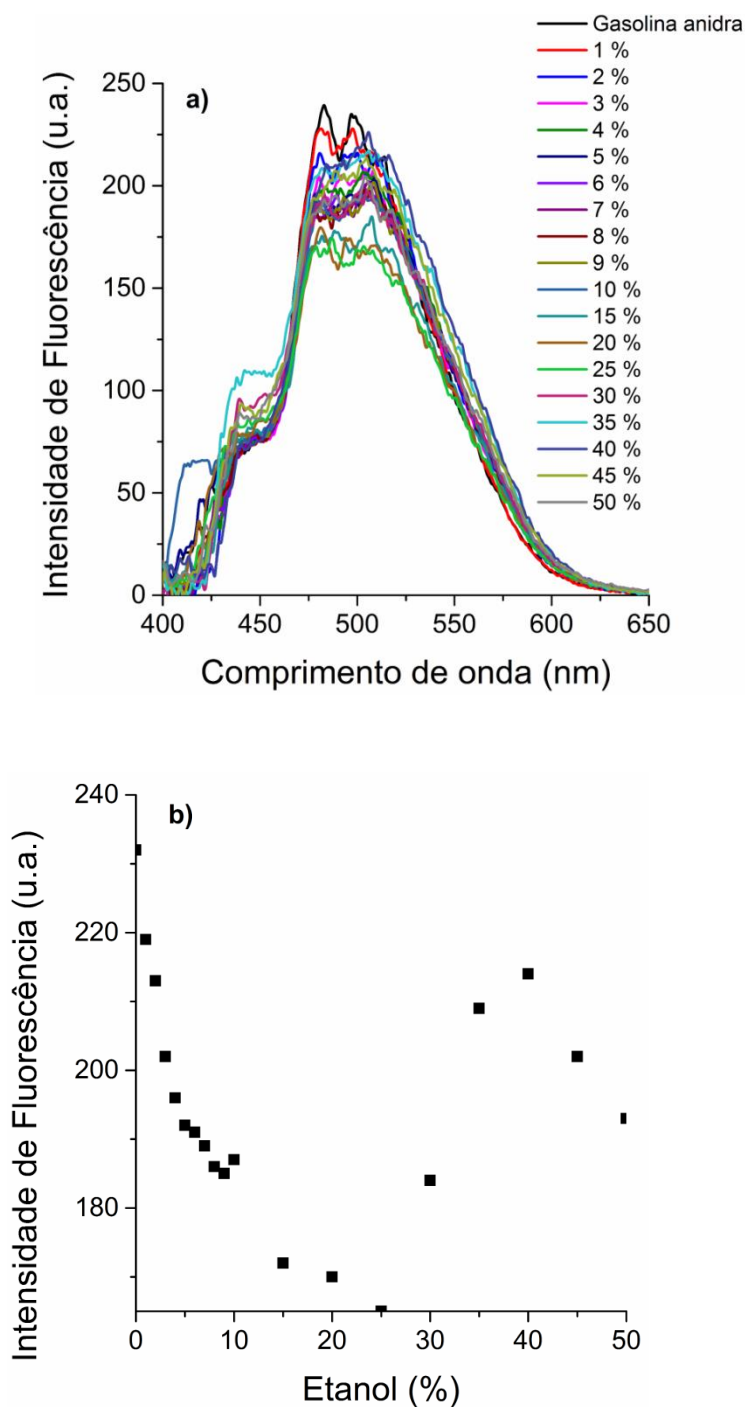


Figura 29. (a) Espectro de emissão do composto **71b** em gasolina aditivada anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.) e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina aditivada anidra do composto **71b**.

O mesmo estudo foi realizado com a molécula **71c** em gasolina comum e aditivada (Figura 30 e 31). Na Figura 30, o espectro de emissão do composto **71c**

conforme se adiciona porções de etanol absoluto a gasolina comum anidra. A intensidade diminui conforme se adiciona mais etanol. Diferente do observado para o composto anterior, observa-se linearidade apenas na faixa de 5 a 50% de etanol adicionado. Nesta faixa pode-se observar uma relação linear da intensidade de emissão de fluorescência com a adição de etanol. Conforme evidenciado, este comportamento é de extrema importância, pois indica que este composto pode também ser utilizado como sensor óptico para a quantificação de etanol em gasolina comum. O espectro de emissão do composto **71c** em gasolina aditivada anidra conforme se adiciona etanol está apresentado na Figura 31. Semelhante ao composto **71b**, não houve um comportamento linear, apesar de no geral, a intensidade de fluorescência diminuir com o aumento da porcentagem de etanol. Não é possível construir uma curva de calibração para a determinação da quantidade de etanol na gasolina aditivada.

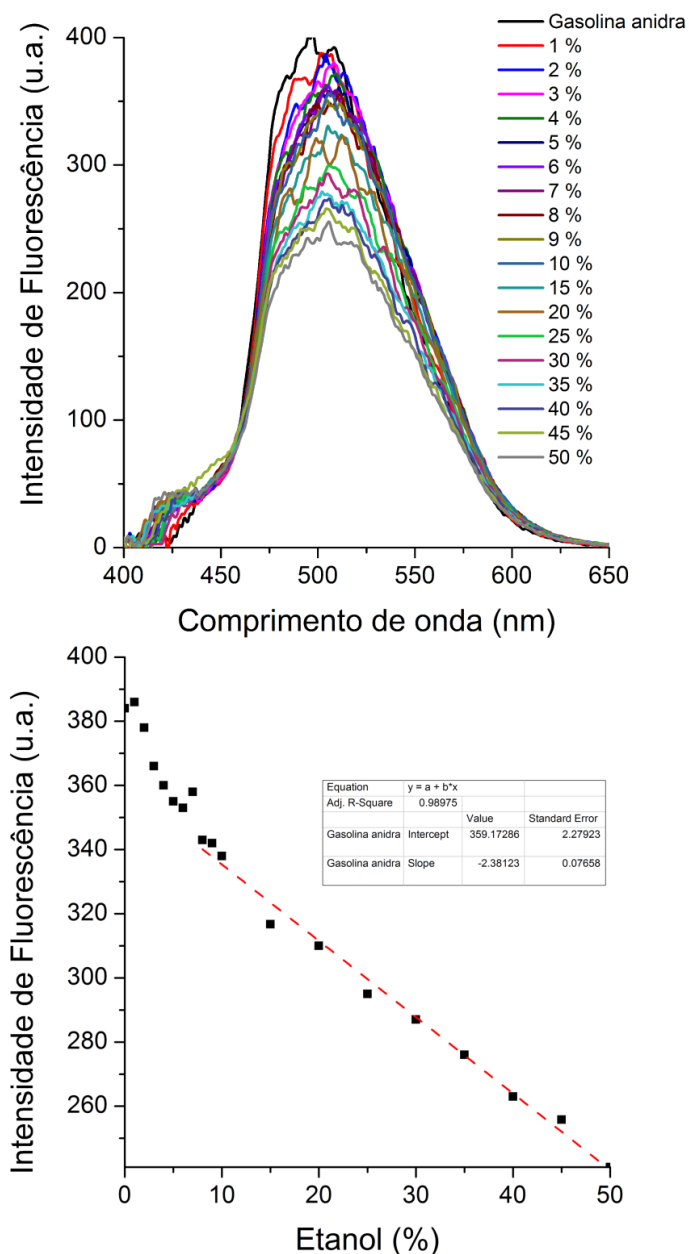


Figura 30. (a) Espectro de emissão do composto **71c** em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.) e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto **71c**.

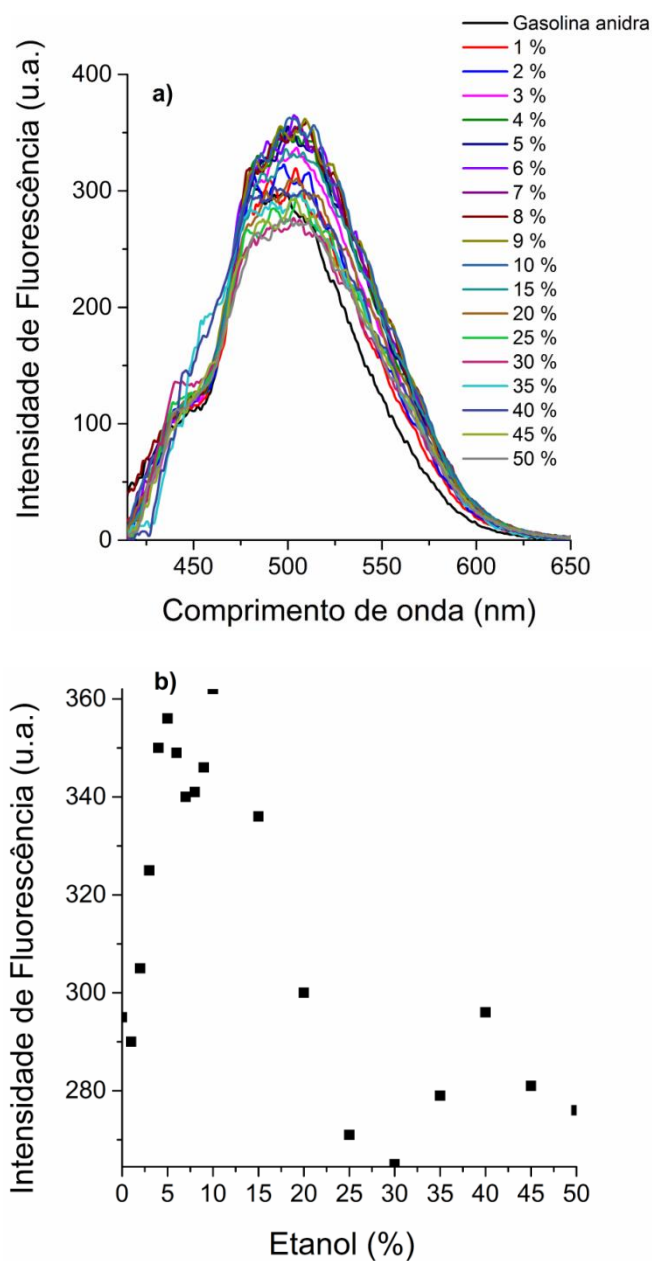


Figura 31. (a) Espectro de emissão do composto **71c** em gasolina aditivada anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de etanol, no slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.) e (b) Etanol adicionado x intensidade de fluorescência para gasolina aditivada anidra do composto **71c**.

Na Figura 32 apresentam-se os compostos **71b** e **71c** solubilizados em gasolina comum contendo etanol, a esquerda sob luz visível, e a direita sob luz ultravioleta.



Figura 32. Compostos **71b** e **71c** em gasolina comum, sob luz visível (a esquerda) e sob luz UV de 365 nm (a direita).

Para verificar se os efeitos observados na gasolina comum conforme se adiciona etanol não são efeitos de diluição, o procedimento foi repetido adicionando-se gasolina comum anidra na própria gasolina comum anidra, da mesma forma que foi feito com o etanol anidro, na presença do composto **71b**, que pode ser visto na Figura 33. Há uma diminuição da intensidade sim, mas não se observa um efeito linear com a diluição, principalmente na região de 1 a 10% de gasolina, onde o comportamento se mostra completamente aleatório. Estes resultados corroboram com a potencial aplicação destes compostos como sensores de combustíveis, tanto para adulteração por adição de etanol como pela diluição utilizando solventes orgânicos diversos.

Os compostos **71b** e **71c** se mostraram capazes de marcar as amostras reais de gasolina comum e aditivada, e para a gasolina comum, quantificar o etanol anidro adicionado, e a adição dos corantes confere rastreabilidade aos combustíveis.

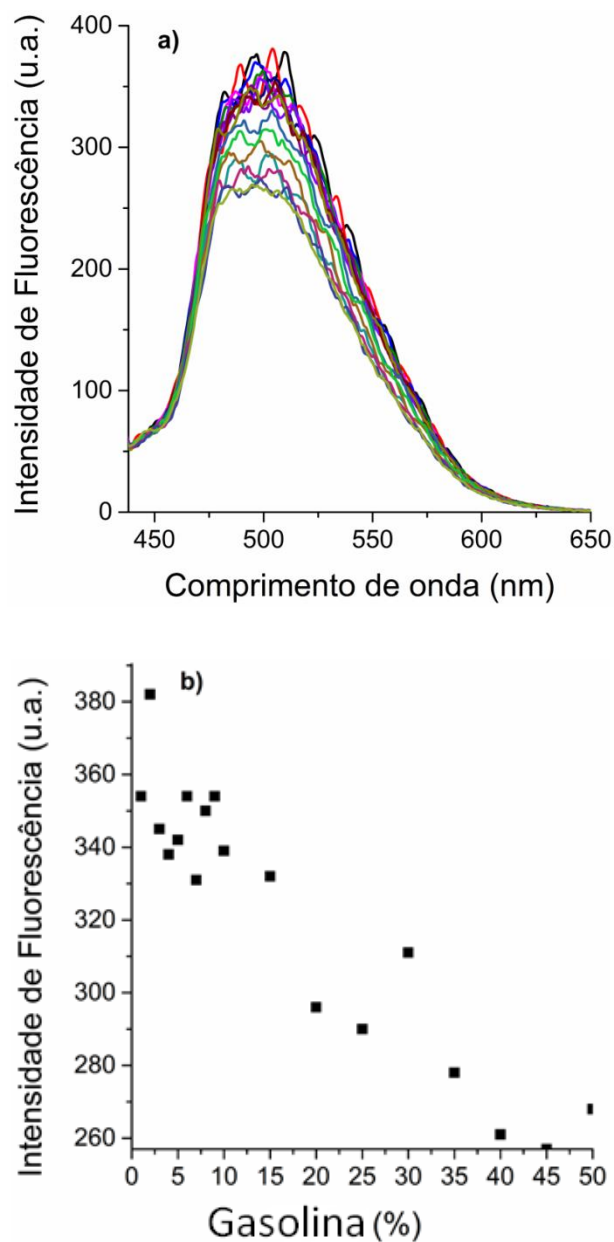


Figura 33. (a) Espectro de emissão do composto **71b** em gasolina comum anidra, com concentração de 5 ppm, com adição de gasolina comum anidra, no slits 10,0 nm/10,0 nm (Exc./Em.) e (b) Gasolina comum anidra adicionada x intensidade de fluorescência para gasolina comum anidra do composto **71b**.

5. CONCLUSÕES

Uma benzotriazol-sililada desejada foi obtida após duas etapas reacionais a partir da BTB-dibromada, via acoplamento de Sonogashira e cicloadição [3+2]. O rendimento na etapa de cicloadição [3+2] ainda é baixo e estudos adicionais devem ser realizados para otimizar o rendimento da reação. Os estudos iniciais fotofísicos para essa molécula já foram realizados e sua utilização na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes ainda permanece em aberto.

Duas benzotriazolas-triazol lipofílicas foram sintetizadas utilizando a mesma estratégia sintética com excelentes rendimentos para as duas etapas reacionais. Ambas se mostraram capazes de marcar as amostras reais de gasolina comum e aditivada, podendo ser detectadas por espectroscopia de emissão fluorescência mesmo em concentrações bastante diluídas (0,005 ppm). Tais compostos apresentaram um perfil de emissão de fluorescência semelhante para a gasolina comum e a aditivada (anidras ou contendo etanol) e conferem rastreabilidade aos combustíveis marcados. Para as amostras de gasolina comum, foram encontradas correlações lineares entre a adição de etanol anidro e da intensidade de fluorescência, tornando possível a construção de curvas de calibração para a quantificação do etanol adicionado na gasolina e a possível identificação de adulterações por adição de etanol em excesso. Os compostos também foram sensíveis à diluição, sendo capazes de detectar adulterações por diluição de solventes diversos. Apesar dos ótimos resultados encontrados para os compostos alquilados como sensores de adulteração em combustíveis, nenhum dos corantes apresentou solvatocromismo.

O trabalho referente aos compostos sensores de combustíveis teve sua patente depositada, de número BR 10 2018 067681 4.

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.⁹⁵ 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.⁹⁶ O $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)$ foi sintetizado de acordo com procedimento descrito na literatura.

6.1.2. Tratamento da gasolina para as análises de amostra real

Tendo em vista que a gasolina vendida no Brasil apresenta 27% de etanol anidro em sua composição, para um primeiro teste, foi necessária a retirada do conteúdo alcoólico da gasolina. Para tal, utilizou-se a metodologia de *salting-out*. A metodologia consistiu na utilização de uma solução saturada de NaCl, na medida de 1:1 com a gasolina. Esta mistura foi colocada em um funil de separação e após dez inversões, a mistura ficou em repouso por 15 min para a completa separação das fases. Após, separar a gasolina da porção aquosa, esta ficou sob agitação na presença de sulfato de magnésio por 4h, foi filtrada em funil com algodão e estocada em um erlenmeyer. Para a retirada do corante, presente na gasolina, esta foi passada em uma primeira etapa, em coluna

cromatográfica com sílica 60 (230-400 *Mesh*), coletada em um erlenmeyer e colocada sob agitação com carvão ativado por 2h. Ao término, foi filtrada em funil com algodão e estocada em frasco âmbar.

6.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

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

6.3. Estudos Fotofísicos

As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu modelo UV-2450, enquanto 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 fluorescência. Para o cálculo do rendimento quântico foram feitas medidas em soluções diluídas, com absorbâncias menores do que 0,1. Utilizou-se Cumarina 30 (CAS 41044-12-6) em acetonitrila como padrão para rendimento quântico, com o máximo de absorção de referência de 404 nm.⁹⁷

6.4. 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*

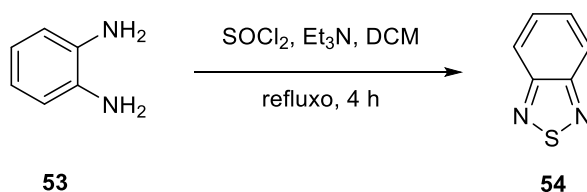
Ionization). As amostras foram diluídas em acetonitrila fornecendo uma solução de 50 μM , sendo injetadas diretamente a um fluxo de 10-20 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. O instrumento foi calibrado externamente com os oligômeros do ácido fosfórico (H_3PO_4 0,05% v/v em $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 50:50).

6.5. Espectroscopia no Infravermelho

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

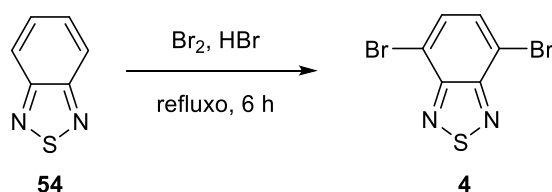
6.6. Síntese dos materiais de partida derivados da BTB

Preparação da 2,1,3-benzotiadiazola (54)⁷³



Em um balão de 1L adicionou-se a diamina (92,47 mmol, 10 g), diclorometano (300 mL), trietilamina (369,98 mmol, 52 mL) e agitou-se a temperatura ambiente até a dissolução completa da diamina. Um condensador de refluxo foi acoplado ao sistema e o cloreto de tionila (184,9 mmol, 13,2 mL) foi adicionado gota-a-gota com o auxílio de um funil de adição. Após a adição total do cloreto de tionila, a mistura reacional foi refluxada por um período de 4 horas. O solvente foi evaporado e o bruto reacional dissolvido em 700 mL de água. O meio foi acidificado com HCl até pH 2. O composto desejado foi purificado diretamente da mistura via destilação por arraste a vapor. Após, extraiu-se com diclorometano (3x de 200 mL), e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. A solução foi filtrada e o solvente evaporado, resultando no produto puro. Sólido branco. Rendimento: 9,4 g, 75%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,99 (dd, $J = 3,3$ Hz, $J = 5,7$ Hz, 2H); 7,57 (dd, $J = 3,1$ Hz, $J = 5,8$ Hz, 2H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 154,5; 129,1; 121,3.

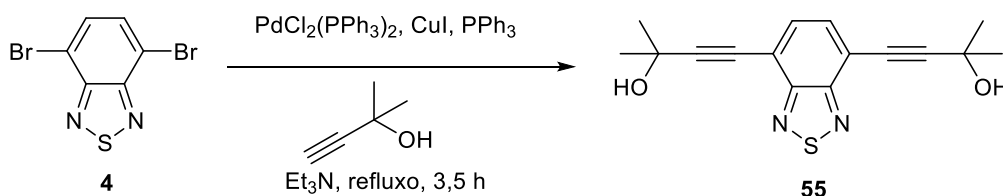
Preparação da 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (4)⁷⁸



Em um balão bitubulado de 500 mL, adicionou-se a BTB (32) (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, 78%. 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.

Preparação do 4,4'-(benzo[c][1,2,3]tiadiazola-4,7-diil)bis(2-metilbut-3-in-2-ol) (55)⁷⁹

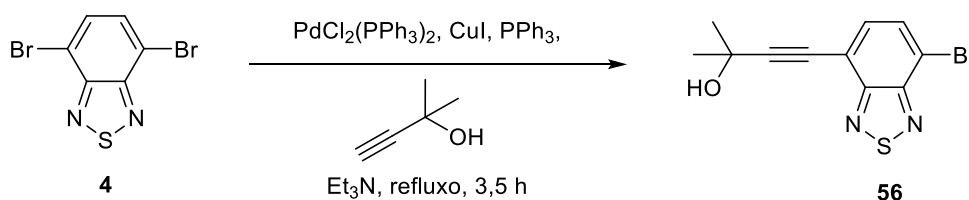


Em um balão de 2 bocas sob atmosfera de argônio, adicionou-se a BTB (4) (4 mmol, 1,176 g), o iodeto de cobre (0,04 mmol, 80 mg, 1 mol %), a trietilamina (40 mL), a trifenilfosfina (0,08 mmol, 20,8 mg, 2 mol %) e o catalisador de paládio (0,08 mmol, 53,6 mg, 2 mol %). A mistura foi aquecida até o refluxo sob agitação por 30 minutos. Após, adicionou-se o 2-metilbut-3-in-2-ol (1,5 equiv., 12 mmol, 1,16 mL) e a reação

ficou sob refluxo por mais 3 horas. A mistura foi resfriada e adicionou-se acetato de etila (10 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de NH_4Cl (3x de 25 mL) e uma solução saturada de NaCl (2x 25 mL). A mistura foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente foi evaporado. O produto de interesse puro foi obtido após purificação por cromatografia em coluna empregando-se como mistura eluente hexano/acetato de etila, nas proporções de 80:20 até 40:60.

Sólido amarelo claro. Rendimento: 1,15 g, 95%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,63 (s, 2H); 1,70 (s, 12H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 154,2; 132,4; 116,6; 102,1; 77,8; 65,7; 31,3.

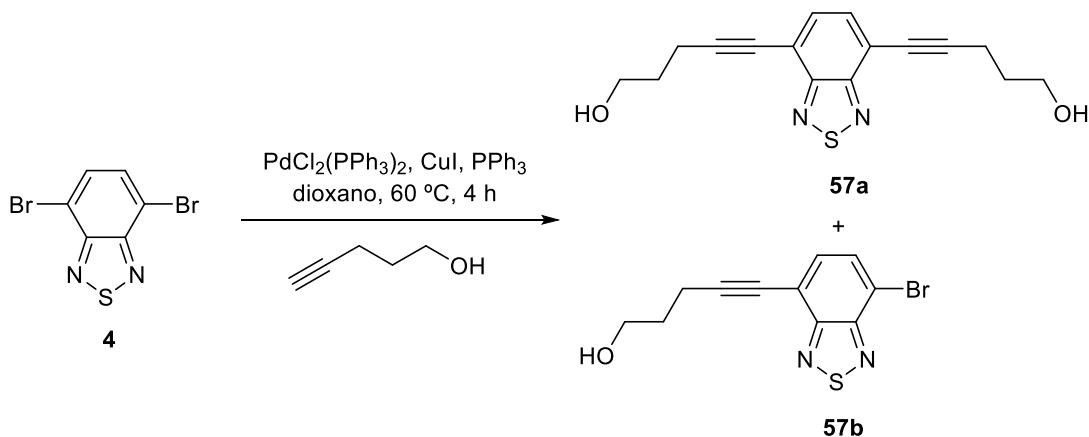
Preparação do 4-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-a-il)-2-metilbut-3-in-2-ol (56)⁷⁹



Em um balão de 2 bocas sob atmosfera de argônio, adicionou-se a BTB (**4**) (2,94 mmol, 873,5 mg), o iodeto de cobre (0,02 mmol, 4,475 mg, 0,8 mol %), a trietilamina (10 mL), a trifenilfosfina (0,049 mmol, 12,76 mg, 2 mol %) e o catalisador de paládio (0,049 mmol, 34,2 mg, 2 mol %). A mistura foi aquecida até o refluxo e ficou sob agitação por 30 minutos. Após, adicionou-se o 2-metilbut-3-in-2-ol (0,4 equiv., 1 mmol, 0,01 mL) e a reação ficou sob refluxo por mais 3 horas. A mistura foi resfriada e adicionou-se acetato de etila (10 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução saturada de NH_4Cl (3x de 10 mL) e uma solução saturada de NaCl (2x 10 mL). A mistura foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente foi evaporado. O produto de interesse puro foi obtido após purificação por cromatografia em coluna empregando-se como mistura eluente 70:30 de hexano/acetato de etila, onde recuperou-se 570 mg do composto **4** que não reagiu.

Sólido laranja. Rendimento: 765, 7 mg, 88%. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7,78 (d, $J = 6,0$ Hz, 1H); 7,53 (d, $J = 6,0$ Hz, 1H); 3,02 (sl, 1H); 1,71 (s, 6H). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 154,0; 152,8; 132,7; 131,8; 116,0; 114,5; 102,1; 77,1; 65,4; 31,3.

Preparação do 5,5'-(benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)bis(pent-4-in-1-ol) (57a) e 5-(7-bromobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-il)pent-4-in-1-ol (57b)³²

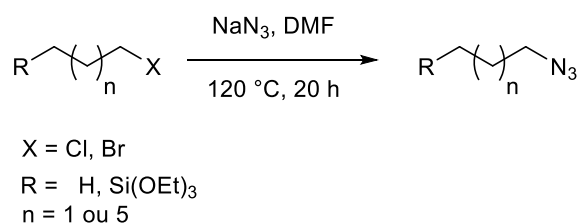


Em um balão, adicionou-se a BTB (**4**) (4 mmol, 1,176 g), o iodeto de cobre (0,04 mmol, 80 mg, 1 mol %), dioxano (30 mL) e o catalisador de paládio (0,08 mmol, 53,6 mg, 2 mol %). O sistema foi desgaseificado por 10 min pelo borbulhamento de argônio. A mistura foi aquecida até 60 °C e ficou sob agitação por 30 minutos. Após, adicionou-se o pent-4-in-1-ol (4 equiv., 16 mmol, 1,54 mL) e a reação foi mantida sob aquecimento por mais 4 horas. A mistura foi resfriada e adicionou-se água deionizada (10 mL). A fase aquosa foi extraída com acetato de etila (3x 10 mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com uma solução saturada de NaCl (1x 10mL). Após, foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente foi evaporado. O produto **57a** foi obtido com rendimento de 52%, e o produto **57b** em 20% de rendimento, após purificação por cromatografia em coluna, empregando-se como mistura eluente hexano/acetato de etila, nas proporções de 70:30 até 30:70.

Composto **57a**: Sólido amarelo. Rendimento: 624 mg, 52%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,59 (s, 2H); 3,90 (t, *J* = 6,0 Hz, 4H); 2,73 (t, *J* = 6,9 Hz, 4H); 1,99 – 1,93 (m, 4H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): 154,7; 132,2; 117,1; 77,2; 61,8; 31,1; 16,7.

Composto **57b**: Sólido marrom. Rendimento: 78 mg, 45%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7,78 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 7,52 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 3,90 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H); 2,71 (t, *J* = 6,9 Hz, 2H); 1,99 – 1,93 (m, 2H); 1,71 (sl, 1H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 154,5; 152,9; 132,4; 131,9; 116,9; 113,9; 97,9; 76,5; 61,6; 31,0; 16,5.

6.7. Síntese das azidas



Em um balão de 2 bocas sob atmosfera de argônio, adicionou-se a azida de sódio (4,92 mmol, 320 mg, 3 equiv.), o haleto correspondente (1,58 mmol) e o DMF (5 mL). A mistura reacional foi mantida a 120°C sob agitação durante 20h. Após, a mistura foi resfriada e adicionou-se água (10 mL) e extraiu-se com diclorometano ou éter etílico (3x 10mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água (3x 10 mL) e solução saturada de NaCl (3x 10 mL). A mistura foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente foi evaporado. O produto foi obtido sem necessidade de outros tipos de purificação.

(3-azidopropil)trietóxisilano⁸³

(EtO)3Si-CH2-CH2-CH2-N3 Óleo incolor. Rendimento: 359,2 mg, 92%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3,83 (q, *J* = 7,0 Hz, 6H); 3,27 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,70 (qui, *J* = 6,5 Hz, 2H); 1,23 (t, *J* = 7,0 Hz, 9H); 0,70-0,635 (m, 2H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 58,3; 53,7; 22,6; 18,1; 7,5.

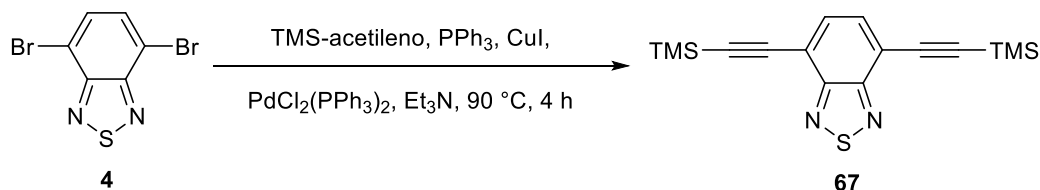
1-azidobutano (75)⁸⁶

CCCC-N3 Óleo incolor. Rendimento: 86,1 mg, 55%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3,27 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,58 (qui, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,40 (sex, *J* = 7,6 Hz, 2H); 0,94 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H).

1-azidooctano (76)⁸⁶

CCCCCCCC-N3 Óleo incolor. Rendimento: 151 mg, 62%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3,25 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H); 1,59 (qui, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,45-1,19 (m, 10H); 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 51,5; 31,7; 29,1; 29,0; 28,8; 26,7; 22,6; 14,0.

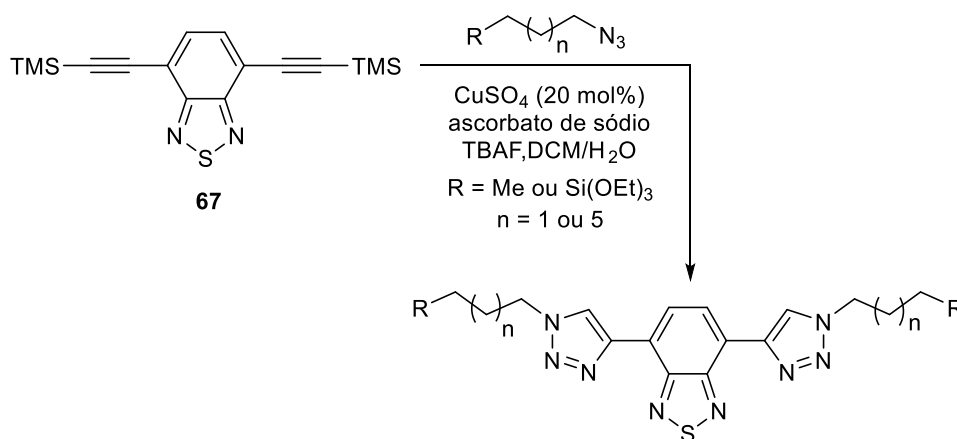
6.8. Preparação do 4,7-bis((trimetilsilil)etnil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (**67**)⁸³



Em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, foram adicionados à uma solução da BTD-dibromada **4** (291 mg, 1 mmol) em trietilamina (3 mL), PdCl₂(PPh₃)₂ (35,1 mg, 0,05 mmol, 5 mol %), trifenilfosfina (26 mg, 0,10 mmol, 10 mol %), iodeto de cobre (13 mg, 0,05 mmol, 5 mol %) e trimetilsililacetileno (260 mg, 0,37 mL, 2,64 mmol, 2,6 equiv.). A mistura reacional foi agitada a 90 °C durante 4 h. Depois desse período, o solvente foi evaporado e o produto bruto filtrado em coluna de sílica, concentrado sob pressão reduzida e imediatamente utilizado na próxima etapa.

Sólido marrom. Rendimento: 366 mg, 95%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃,ppm) δ: 7,62 (s, 2H), 0,25 (s, 18H).

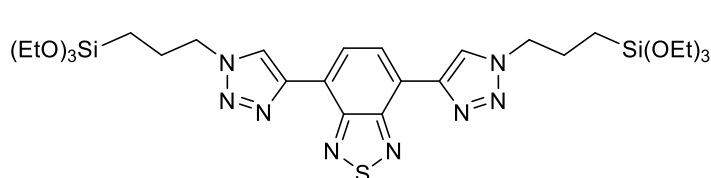
6.9. Procedimento geral para as reações de cicloadição azida-alcino catalisada por cobre(I) (CuAAC)⁸³



Em tubo contendo o composto **67** (0,5 mmol, 164 mg), diclorometano (5 mL), água (5 mL) e azida (1 mmol, 2 equiv.), CuSO₄·5H₂O (13 mg, 0,05 mmol, 10 mol %) e ascorbato de sódio (10 mg, 0,05 mmol, 10 mol %) foram adicionados. Posteriormente, TBAF 1M in THF (1,5 mL, 1,5 mmol, 3 equiv.) foi lentamente adicionado. A reação foi agitada a temperatura ambiente por 24 h e então extraída com acetato de etila (3x10

mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl, seca com MgSO₄, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. O produto bruto foi purificado por cromatografia flash com acetato e hexano como eluentes.

4,7-bis(1-(3-(trietóxisilil)propil)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (**71a**)



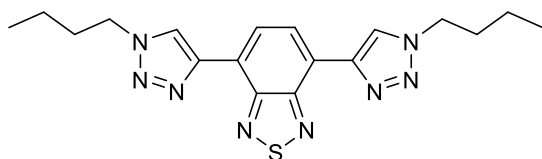
Óleo viscoso alaranjado.

Rendimento: 54,2 mg, 16%.

RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8,76 (s, 2H);

8,66 (s, 2H), 4,51 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H); 3,84 (q, *J* = 7,0 Hz, 12H); 2,12 (qui, *J* = 6,2 Hz, 4H); 1,23 (t, *J* = 7,3, 18H), 0,70 (t, *J* = 6,8 Hz, 4H). RMN de ¹³C (100 MHz): δ 152,2; 142,9; 126,0; 123,9; 122,6; 58,5; 52,6; 24,2; 18,2; 7,4. IV (*v*_{max}, cm⁻¹): 2970, 2925, 1437, 1079, 961, 776. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₂₈H₄₆N₈O₆SSi₂ [M+H]⁺ 679,9574, encontrado 679,9569.

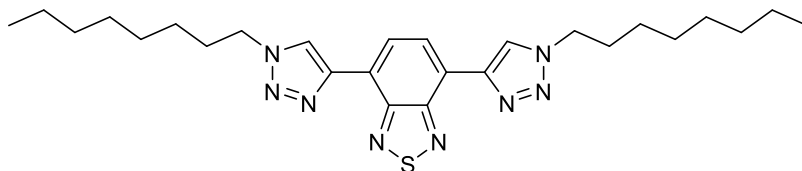
4,7-bis(1-butil-1H-1,2,3-triazol-4-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (**71b**)



Óleo viscoso amarelo. Rendimento: 162,4 mg, 85%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8,74 (s, 2H); 8,68 (s, 2H); 4,51 (t, *J*

= 7,2 Hz, 4H), 2,02 (qui, *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,45 (sex, *J* = 7,6 Hz 4H); 1,01 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 152,3; 143,1; 126,1; 123,7; 122,6; 50,2; 32,3; 19,8; 13,5. IV(*v*_{max}, cm⁻¹): 3117, 2959, 2933, 2852, 1582, 1451, 1224, 1055, 884, 853, 813, 618. HRMS (ESI): *m/z*, calculado para C₁₈H₂₂N₈S [M+H]⁺ 383,1766; encontrado 383,1763.

4,7-bis(1-octil-1H-1,2,3-triazol-4-il)benzo[*c*][1,2,5]tiadiazol (**71c**)



Óleo viscoso amarelo, Rendimento: 219,8 mg, 89%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ

8,73 (s, 2H); 8,67 (s, 2H); 4,49 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 2,02 (qui, *J* = 7,2 Hz 4H); 1,47-1,17 (m, 20H); 0,87 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H). RMN de ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): δ 152,3; 143,1; 126,1; 123,7; 122,6; 50,5; 31,7; 29,1; 29,0; 26,5; 22,6; 14,0. IV (*v*_{max}, cm⁻¹):

3125, 2923, 2854, 1459, 1219, 1045, 884, 856, 805, 615. HRMS (ESI): m/z , calculado para $C_{26}H_{38}N_8S$ $[M+H]^+$ 495,3018; encontrado 495,3020.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ Fyfe, D. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 53.
- ² (a) Kajiji, H.; Ohtomo, T.; Ohmori, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *56*, 03BA01. (b) Zaumseil, J.; Donleu, C. L.; Kim, D. -S.; Friend, R. H.; Siringhaus, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2708.
- ³ Uekert, T.; Solodovnyk, A.; Ponomarenko, S.; Osvet, A.; Levchuk, L.; Gast, J.; Batentschuck, M.; Forberich, K.; Stern, E.; Egelhaaf, H. -J.; Brabec, C. J. *Sol. En. Mater. Sol. Cells* **2016**, *155*, 1.
- ⁴ Neto, B. A.; Lapis, A. A. M.; Silva, E. N.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228.
- ⁵ Balasankar, T.; Gopalakrishnan, M.; Nagarajan, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 728.
- ⁶ Gozzo, F. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 4487.
- ⁷ Mataka, S.; Takahashi, K.; Imura, T.; Tashiro, M. *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1481.
- ⁸ a) Chimirri, A.; Grasso, S.; Monforte, M.; Rao, A.; Zappala, M.; Monforte, A. M.; Pannecouque, C.; Witvrouw, M.; Balzarini, J.; De Clercq, E. *Antiviral Chem. Chemother.* **1999**, *10*, 211;
- b) Chimirri, A.; Grasso, S.; Monforte, A. M.; Monforte, P.; Zappala, M. *Farmaco* **1991**, *46*, 817.
- ⁹ K. R. J. Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
- ¹⁰ Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Correa, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1560.
- ¹¹ Chen, J.; Wang, W.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Price, D. W.; Tour, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1224.
- ¹² a) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791;
- b) Yamashita, Y.; Suzuki, K.; Tomura, M. *Synth. Met.* **2003**, *133*, 341.
- ¹³ Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Imaeda, K. *Chem. Commun.* **1997**, 1851.
- ¹⁴ Garcia, L.; Lazzaretti, M.; Diguet, A.; Mussi, F.; Bisceglie, F.; Xie, J.; Pelosi, G.; Buschini, A.; Baigl, D.; Policar, C. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3030.
- ¹⁵ Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297.
- ¹⁶ Bryant, J. J.; Lindner, B. D.; Bunz, U. H. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1038.

- ¹⁷ Ito, S.; Yamada, T.; Taguchi, T.; Yamaguchi, Y.; Asami, M. *Chemistry—An Asian Journal* **2016**, *11*, 1963.
- ¹⁸ Pu, K-Y.; Liu, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6636.
- ¹⁹ Fabian J., Hartmann H. *Light Absorption of Organic Colorants. Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry*, vol 12. Springer: Berlin, 1980.
- ²⁰ Kiebooms, R.; Hoogmartens, I.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4961.
- ²¹ Okubo, T.; Okada, A.; Obana, Y.; Fukushima, T.; Miyashi, T. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8954.
- ²² (a) Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010. (b) Arenas, L.T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H. *Polymer* **2003**, *44*, 5521.
- ²³ Goto, Y.; Mizoshita, N.; Ohtani, O.; Okada, T.; Shimada, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495.
- ²⁴ (a) Shea, K. J.; Loy, D. A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306. (b) Ishii, R.; Nakatsuji, M.; Ooi, K. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *79*, 111.
- ²⁵ 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.; Sassoeye, C. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 221.
- ²⁶ Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297.
- ²⁷ Ni, F.; Wu, Z.; Zhu, Z.; Chen, T.; Wu, K.; Zhong, C.; An, K.; Wei, D.; Ma, D.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1363.
- ²⁸ Ikai, M.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11857.
- ²⁹ Hemgesberg, M.; Ohlmann, D.; Schmitt, Y.; Wolfe, M.; Muller, M.; Erb, B.; Sun, Y.; Gooben, L.; Gerhards, M.; Thiel, W. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2142.
- ³⁰ Manoso, A. S.; DeShong, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7449.
- ³¹ Yamashita, T. "Preparation of dipyritylbenzothiadiazoles and dipyritylbisbenzothiadiazoles showing high fluorescence intensity in solid state." JP 2004217549, 2004.
- ³² Cao, J.; Du, X.; Chen, S.; Xiao, Z.; Ding, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3512.

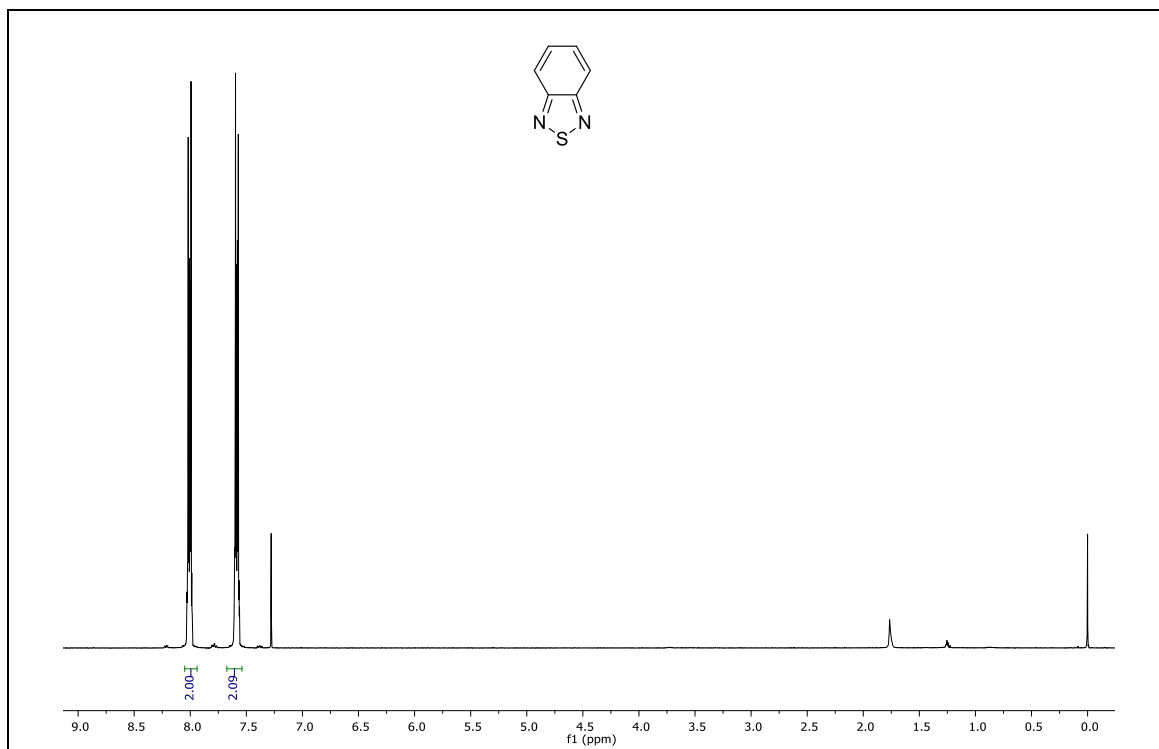
- ³³ Hou, M.; Wang, P.; Zhang, Z.; Chen, J. “*Polymer containing dithienyl benzothiadiazole unit, preparation method and application thereof in solar cell device.*” CN 103848976, 2014.
- ³⁴ Zou, Q.; Zou, L.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14441.
- ³⁵ Jia, Z.; Li, S.; Wang, L. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 3256.
- ³⁶ da Silva, Y.J.A.B., do Nascimento, C.W.A. & Biondi, C.M. *Environ Monit Assess* **2014**, *186*, 47.
- ³⁷ Fitzgerald, W. F.; Lamgorg, C. H.; Hammerschmidt, C. R. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 641.
- ³⁸ Rust, M.; Bates, M.; Zhuang, X. *Nat. Methods* **2006**, *3*, 793.
- ³⁹ Jenkinson, D. R.; Cadby, A. J.; Jones, S. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12585.
- ⁴⁰ Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Coll. Int. Sci.* **1968**, *26*, 62.
- ⁴¹ Dickson, R. M.; Cubitt, A. B.; Tsien, R. Y.; Moerner, W. E. *Nature* **1997**, *388*, 355.
- ⁴² Li, L.; Cui, Q.; Zhang, S. “*Application method of fluorescent conjugated oligomer-silica composite nanoparticle to latent fingerprint development.*” CN 107163931, 2017.
- ⁴³ Denmark, S. E.; Wang, Z. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1073.
- ⁴⁴ Zhang, S.; Liu, R.; Cui, Q.; Yang, Y.; Cao, Q.; Xu, W.; Li, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44134.
- ⁴⁵ Skorotetcky, M. S.; Krivtsova, E. D.; Borshchev, O. V.; Surin, K. M.; Svidchenko, E. A.; Fedorov, Y. V.; Pisarev, S. A.; Ponomarenko, S. A. *Dyes and Pigments* **2018**, *155*, 284.
- ⁴⁶ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), [acessado em 05/2018]
- ⁴⁷ Takeshita, E. V.; Rezende, R. V.; Guelli, S.M.; Ulson, A.A. *Fuel* **2008**, *87*, 2168.
- ⁴⁸ ABNT NBR-13992. Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC), 2008.
- ⁴⁹ <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos> acessado em 29/08/2018.
- ⁵⁰ Seyferth, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 5154.
- ⁵¹ Kovarik, W. *Int J Occup Environ Health.* **2005**, *11*, 384.
- ⁵² Landrigan, P. J. *Bulletin of the World Health Organization* **2002**, *80*, 768.
- ⁵³ Pontes, L. <http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml> acessado em 18/07/2018.

- ⁵⁴ ANP, Boletim Mensal da Qualidade de Combustíveis – Agência Nacional do Petróleo, Superintendência de Qualidade de Produtos, 12/2005.
- ⁵⁵ Almeida, S. Q.; Teixeira, L. S. G.; Guimarães, P. R. B. “*Estudo de uma Gasolina Formulada a Partir de Mistura de Diferentes Solventes Comerciais*” 3º Congresso da Associação Brasileira das Agências de Regulação (ABAR), **2003**.
- ⁵⁶ a) Mattheou, L.; Zannikos, F.; Schinas, P.; Karavalakis, G.; Karonis, D.; Stournas, S. *Global NEST J.* **2006**, 8, 291. b) Gawande, A. P.; Kaware, J. P. *Sci. Rev. Chem. Commun.* **2013**, 3, 161.
- ⁵⁷ http://www.anp.gov.br/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_082017.pdf acessado em 18/07/2018.
- ⁵⁸ http://www.anp.gov.br/images/QUALIDADE/BOLETIM/BQ_COMBUSTIVEIS_032018.pdf acessado em 29/08/2018.
- ⁵⁹ <https://g1.globo.com/sp/sao-paulo/noticia/donos-de-postos-de-sp-quebram-quem-nao-batiza-gasolina-diz-empresario.ghtml> acessado em 18/07/18.
- ⁶⁰ Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), [acessado em 05/2018]
- ⁶¹ Mendonça, L. G. D. *Microsensor Capacitivo para Avaliação da Qualidade de Combustíveis Automotivos*. Dissertação (Dissertação em engenharia mecânica) – PSI. São Paulo, 2008.
- ⁶² <http://g1.globo.com/carros/noticia/2015/03/efeito-de-mais-etanol-na-gasolina-ainda-e-estudado-por-montadoras.html> acessado em 18/07/18.
- ⁶³ ABNT NBR-13992. *Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível* (AEAC), **2008**.
- ⁶⁴ (a) Flumignan, D. L.; Anaia, G. C.; Ferreira, F. O.; Tininis, A. G.; de Oliveira, J. E. *Chromatographia* **2007**, 65, 617. (b) Hatanaka, R. R.; Fluignam, D. L.; de Oliveira, J. E. *Chromatographia* **2009**, 70, 1135.
- ⁶⁵ (a) Silva, C. M. S.; *Bull. Braz. Oil Gas Industry* **2002**, 9. (b) Barbeira, P. J. S.; *Therm. Eng.* **2002**, 2, 48.
- ⁶⁶ (a) Wiedemann, L. S. M.; d’Avila, L. A.; Azevedo, D. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 139. (b) Pedroso, M. P.; Godoy, L. A.; Ferreira, E. C.; Poppi, R. J.; Augusto, F. J. *Chromatogr. A* **2008**, 1201, 176.

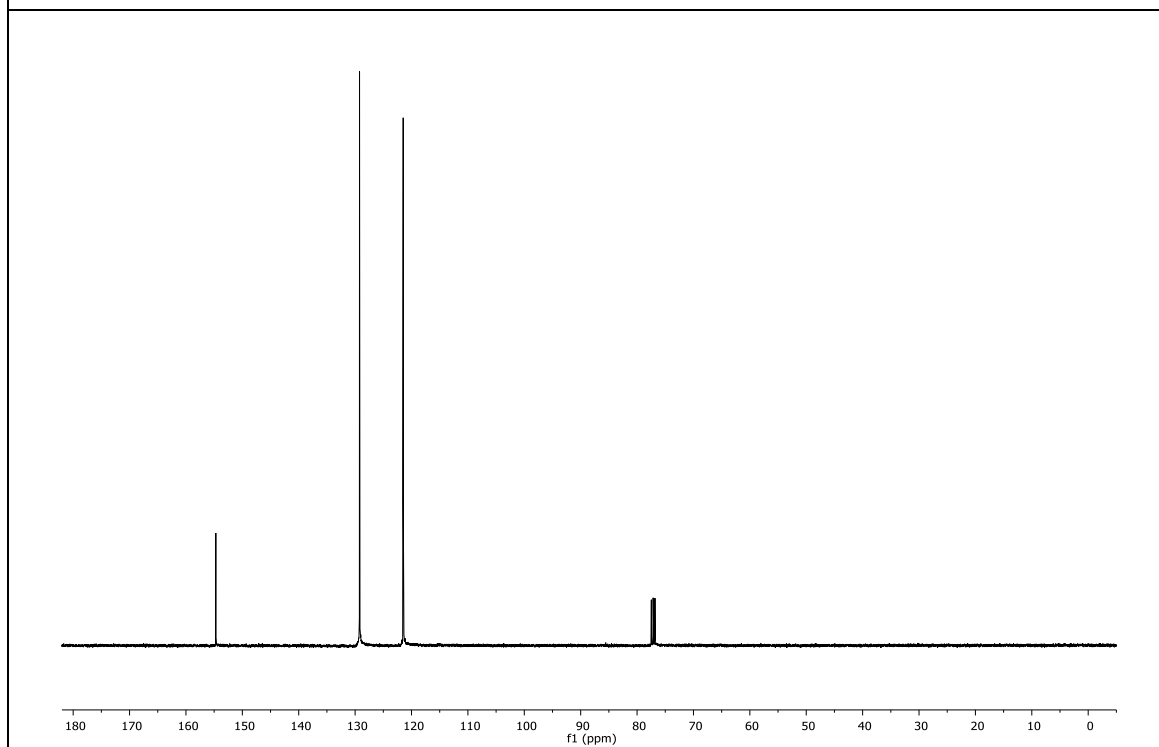
- ⁶⁷ Pereira, R. C.; Skrobot, V. L.; Castro, E. V. R.; Fortes, I. C. P.; Pasa, V. M. D. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1097.
- ⁶⁸ Reichardt C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. 2a ed. Weinheim: VCH; **1988**. Capítulo 6.
- ⁶⁹ Duarte, R. C.; Rodembusch, F. S. "Sensor óptico para detecção de adulteração de gasolina, processo de produção de soluções contendo um sensor óptico, método de detecção de adulteração de gasolina automotiva comum e uso de um corante orgânico derivado de heptametenocianinas". BR1020170107396, 23/05/2017.
- ⁷⁰ Budag, R.; Giusti, L. A.; Machado, V. G.; Machado C. *Fuel* **2006**, *85*, 1494.
- ⁷¹ Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
- ⁷² Gotor, R.; Tiebe, C.; Schlichka, J.; Bell, J.; Rurack, K. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 11594.
- ⁷³ (a) Hinsberg, O. *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 2895. (b) Weinstock, L. M.; Davis, P.; Handersman, B.; Tull, R. J. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2823.
- ⁷⁴ Zhang, X.; Gorohmaru, H.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1901.
- ⁷⁵ Kitamura, C.; Saito, K.; Ouchi, M.; Yoneda, A.; Yamashita, Y. *J. Chem. Reserch S* **2002**, 511.
- ⁷⁶ Kato, S.; Matsumoto, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Yamashita, Y.; Mataka, S. *Chem. Commun.* **2004**, 2342.
- ⁷⁷ Yamashita, Y.; Ono, K.; Tomura, M.; Tanaka, S. *Tetrahedron* **1997**, *29*, 10169.
- ⁷⁸ Cho, B. T.; Kim, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1996**, 2901.
- ⁷⁹ Gallardo, H.; Conte, G.; Tuzimoto, P. A.; Behramand, B.; Molin, F.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. *Liq. Crys.* **2012**, *39* 1099.
- ⁸⁰ Meyer, M.; Vechambre, C.; Viau, L.; Mehdi, A.; Fontaine, O.; Mourad, E.; Monge, S.; Chenal, J. -M.; Chazeau, L.; Vioux, A. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12162.
- ⁸¹ Lombardo, M.; Easwar, S.; de Marco, A.; Pasi, F.; Trombini, C. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4224.
- ⁸² Moro, A. V.; Ferreira, P. C.; Migowski, P.; Rodembusch, F. S.; Dupont, J.; Lüdtkke, D. *S. Tetrahedron* **2013**, *69*, 201.
- ⁸³ Ho, K. K. K.; Chen, R.; Willcox, M. D. P.; Rice, S. A.; Cole, N.; Iskander, G.; Kumar, N. *Biomaterials* **2014**, *35*, 2336.

- ⁸⁴ Tedeschi, R. J.; Brown, A. E. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2051.
- ⁸⁵ (a) Hemgesber, M.; Ohlmann, D.; Schmitt, Y.; Wolfe, M. R.; Muller, M. K.; Erb, B.; Sun, Y.; Gooben, L. J.; Gerhards, M.; Thiel, W. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2142. (b) Ikai, M.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11857.
- ⁸⁶ Che, J. Q.; Xiang, L.; Liu, X.; Liu, X.; Zhang, K. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5790.
- ⁸⁷ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- ⁸⁸ Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- ⁸⁹ Worrell, B. T.; Malik, J. A.; Folkin, V. V. *Science*, **2013**, *340*, 457.
- ⁹⁰ (a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. (b) Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302.
- ⁹¹ (a) Ito, S.; Yamada, T.; Taguchi, Yamaguchi, Y.; Asami, M. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1963. (b) Kato, S.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi, T.; Mataka, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2303.
- ⁹² Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, NY, 2006; p. 206.
- ⁹³ (a) Fang, Q.; Xu, B.; Jiang, B.; Fu, H.; Chen, X.; Cao, A. *Chem. Commun.* **2005**, 1468. (b) Akhtaruzzaman, M.; Tomura, M.; Zaman, M. B.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7813.
- ⁹⁴ Ruan, Y.; Yu, Y.; Li, C.; Bogliotti, N.; Tang, J.; Xie, J. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 4603.
- ⁹⁵ Pangborn, A. B.; Giardello, M. A.; Grubbs, R. H.; Rosen, R. K.; Timmers, F. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- ⁹⁶ Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- ⁹⁷ Jones, G.; Jackson, W. R.; Choi, C. Y.; Bergmark, W. R. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 294.

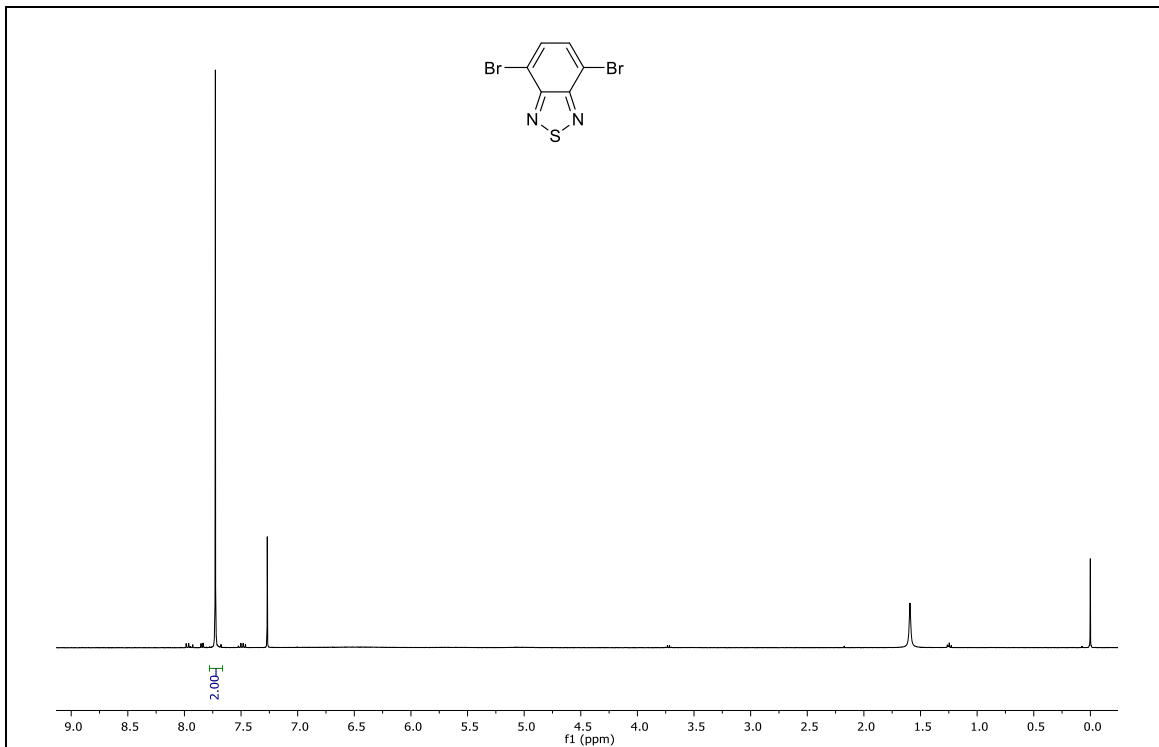
9. ANEXOS



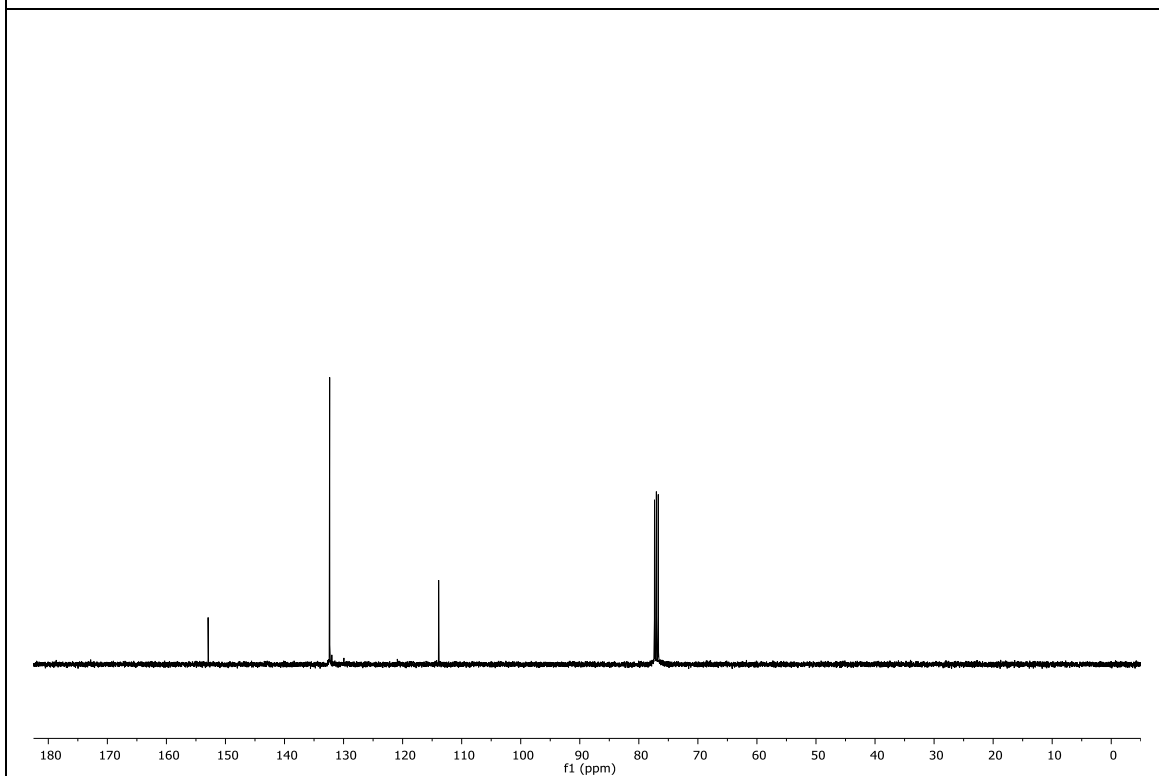
Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **54** (400 MHz)



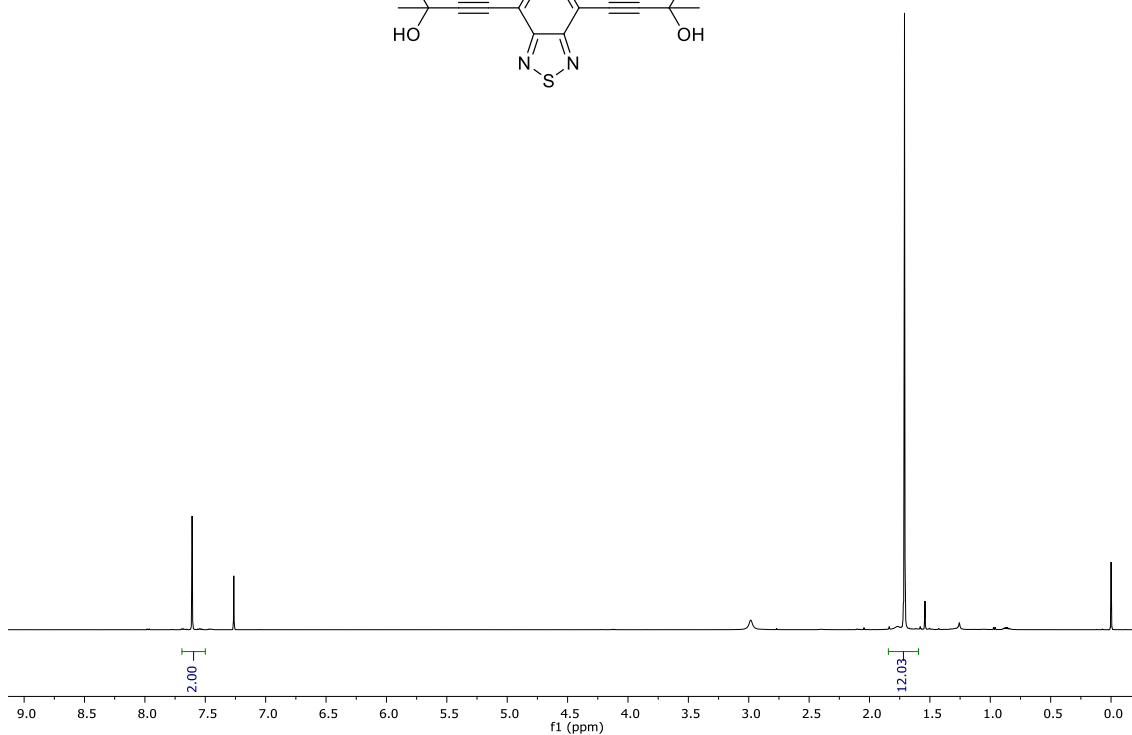
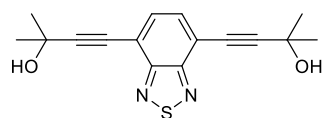
Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **54** (100 MHz)



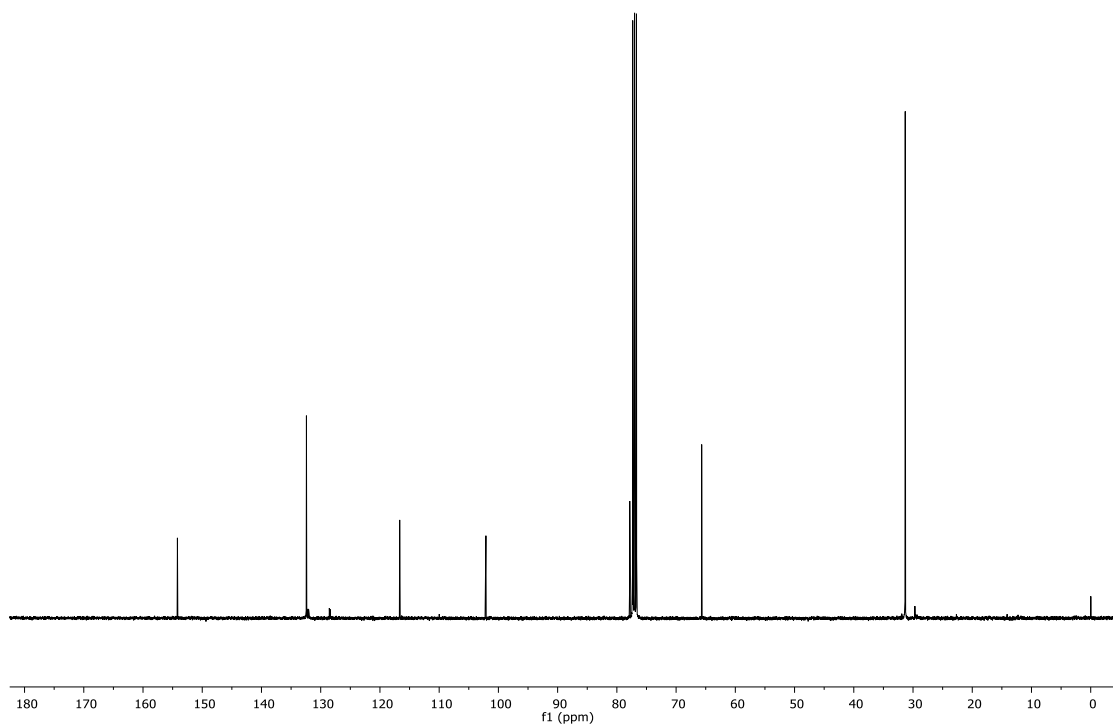
Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **4** (400 MHz)



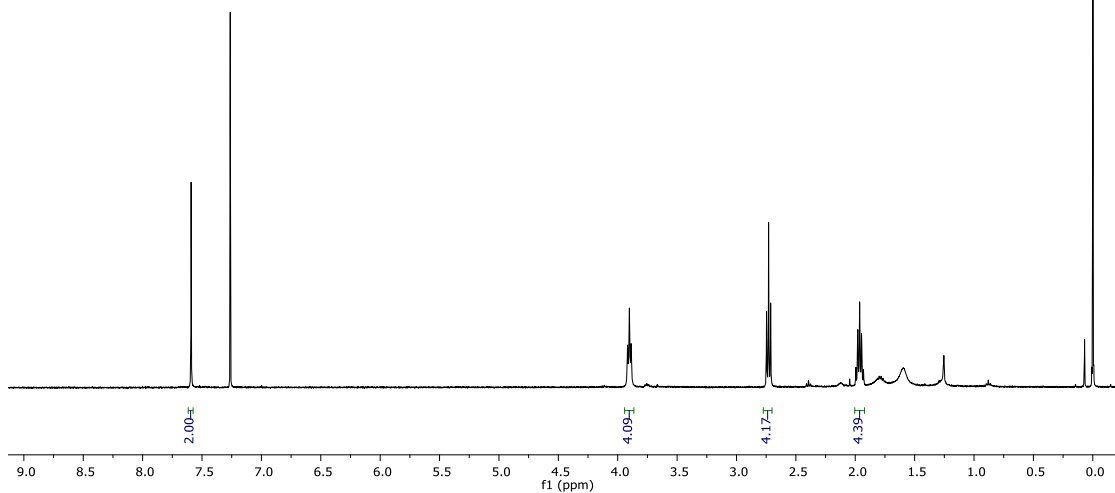
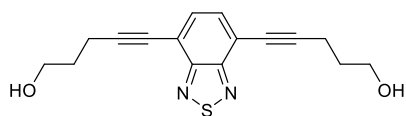
Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **4** (100 MHz)



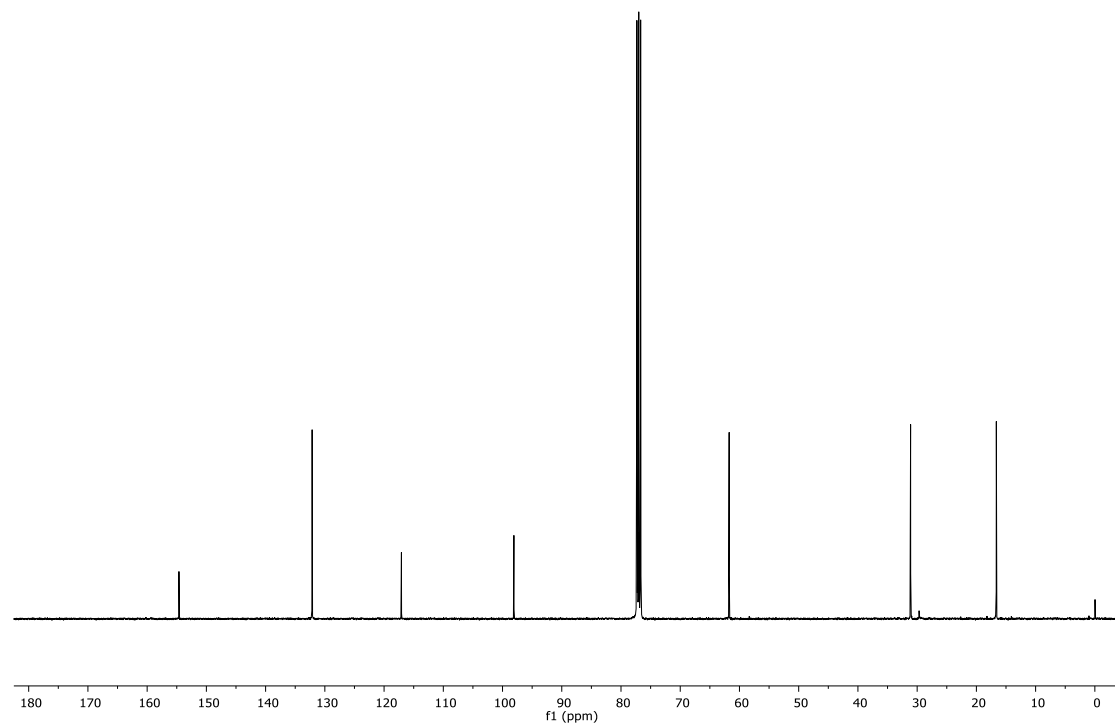
Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **55** (400 MHz)



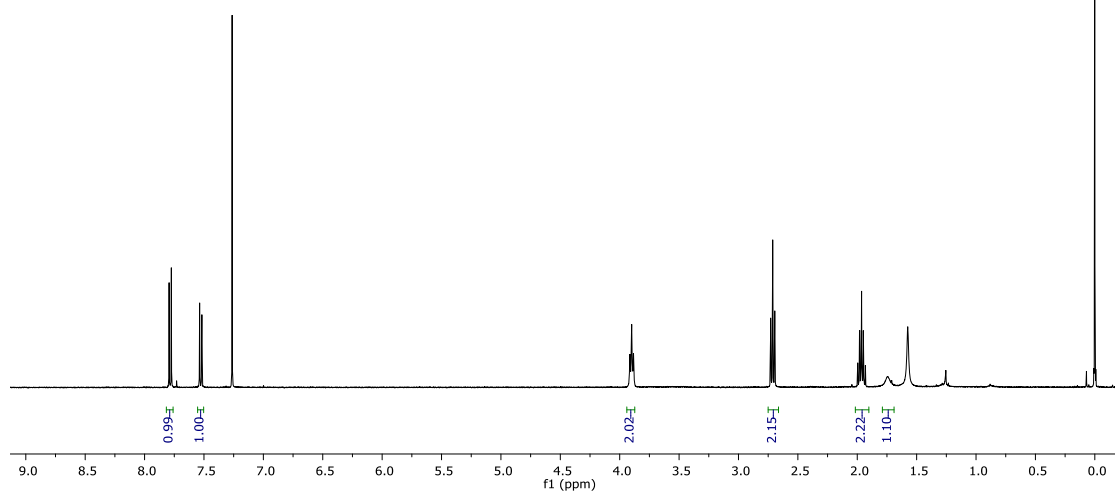
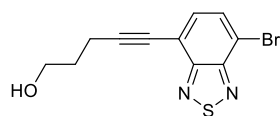
Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **55** (100 MHz)



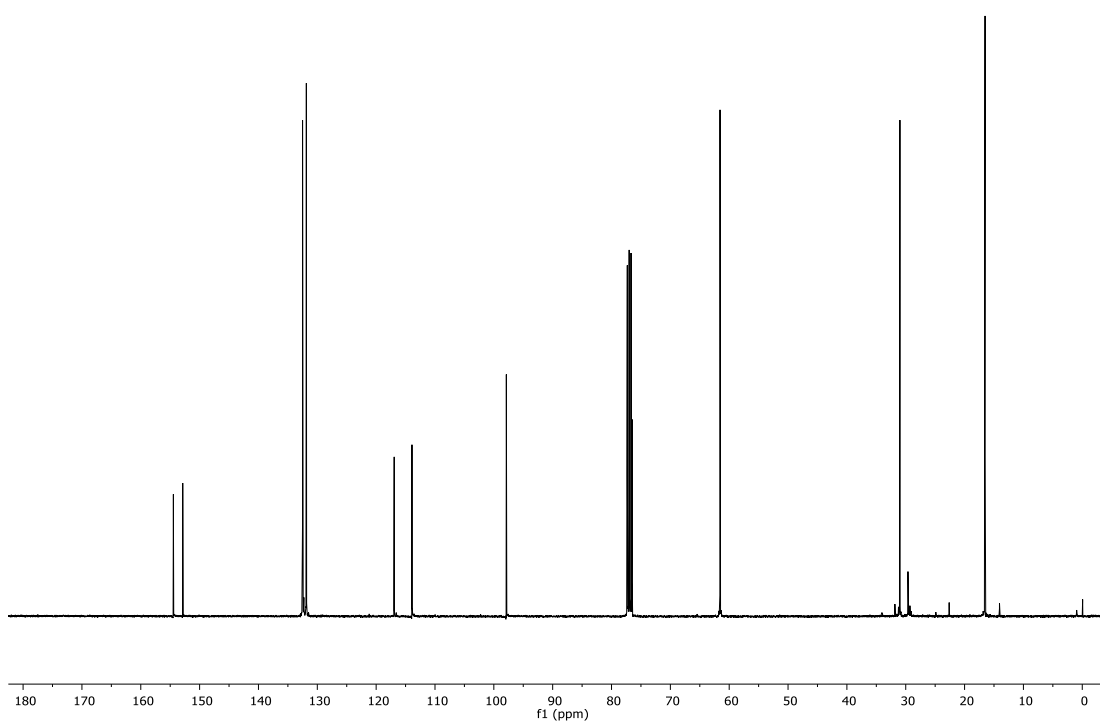
Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **57a** (400 MHz)



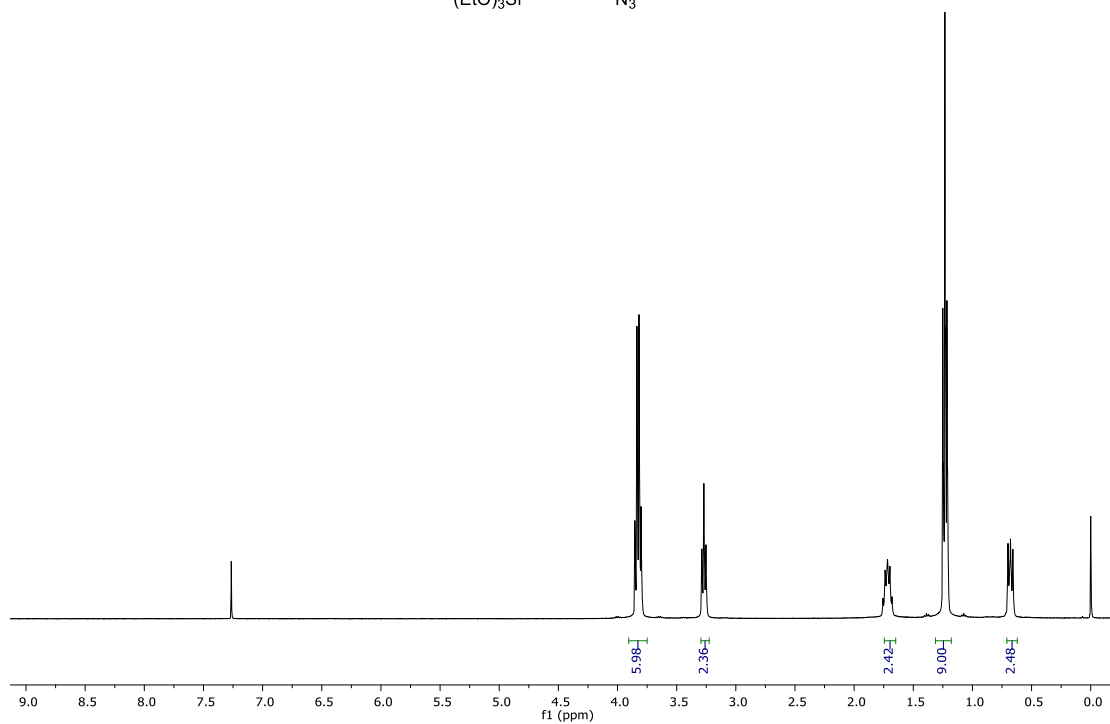
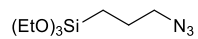
Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **57a** (100 MHz)



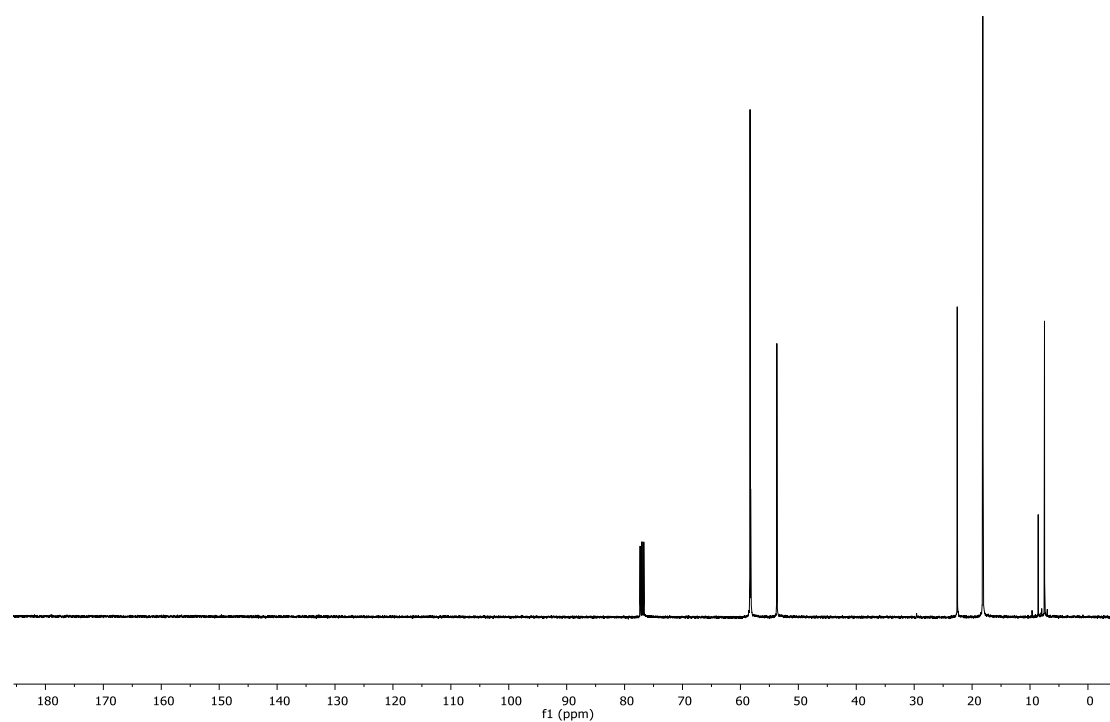
Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **57b** (400 MHz)



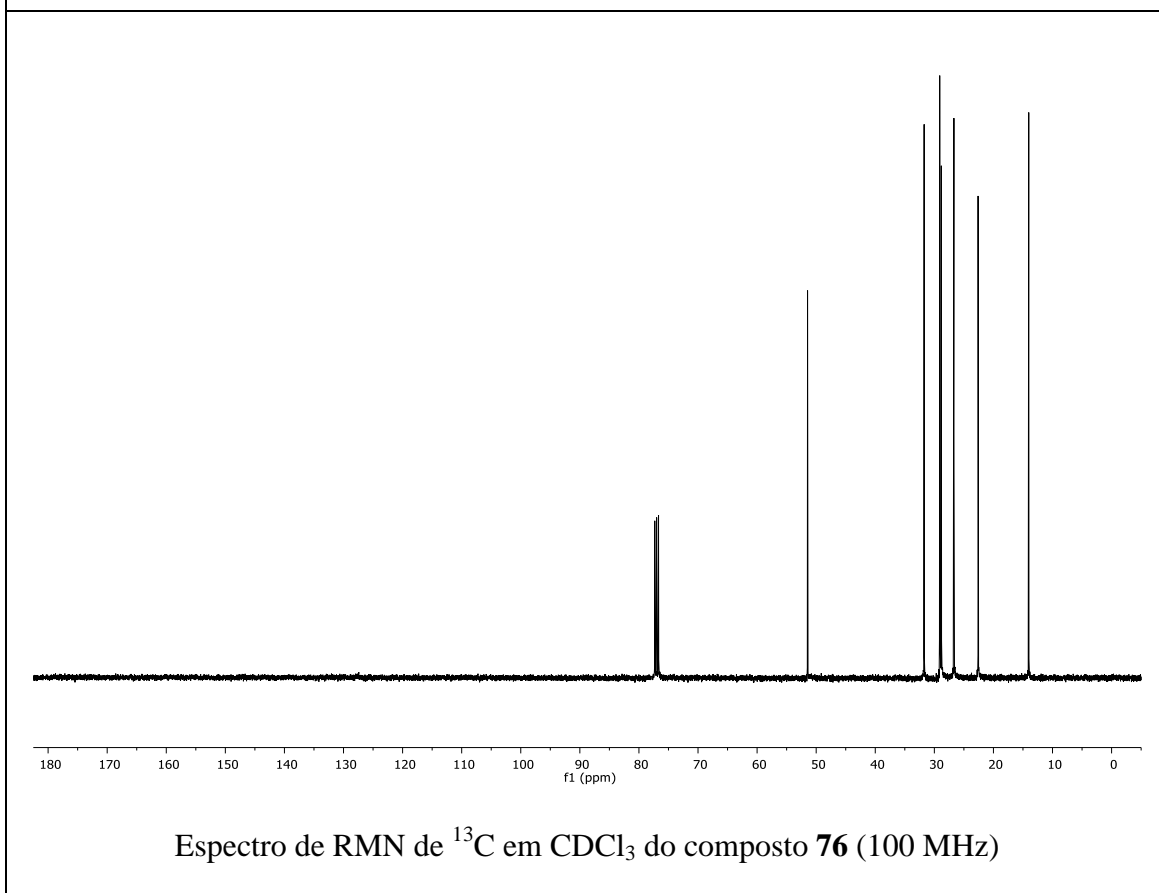
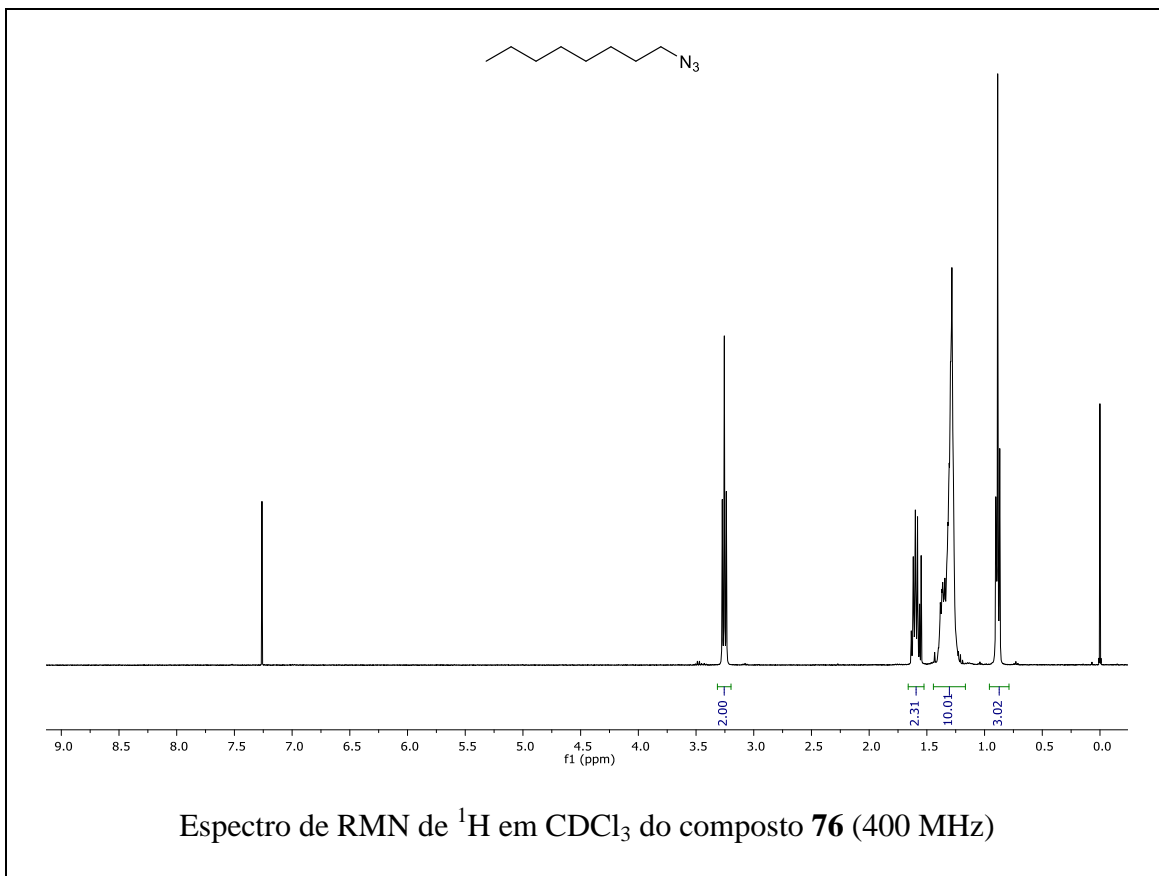
Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **57b** (100 MHz)

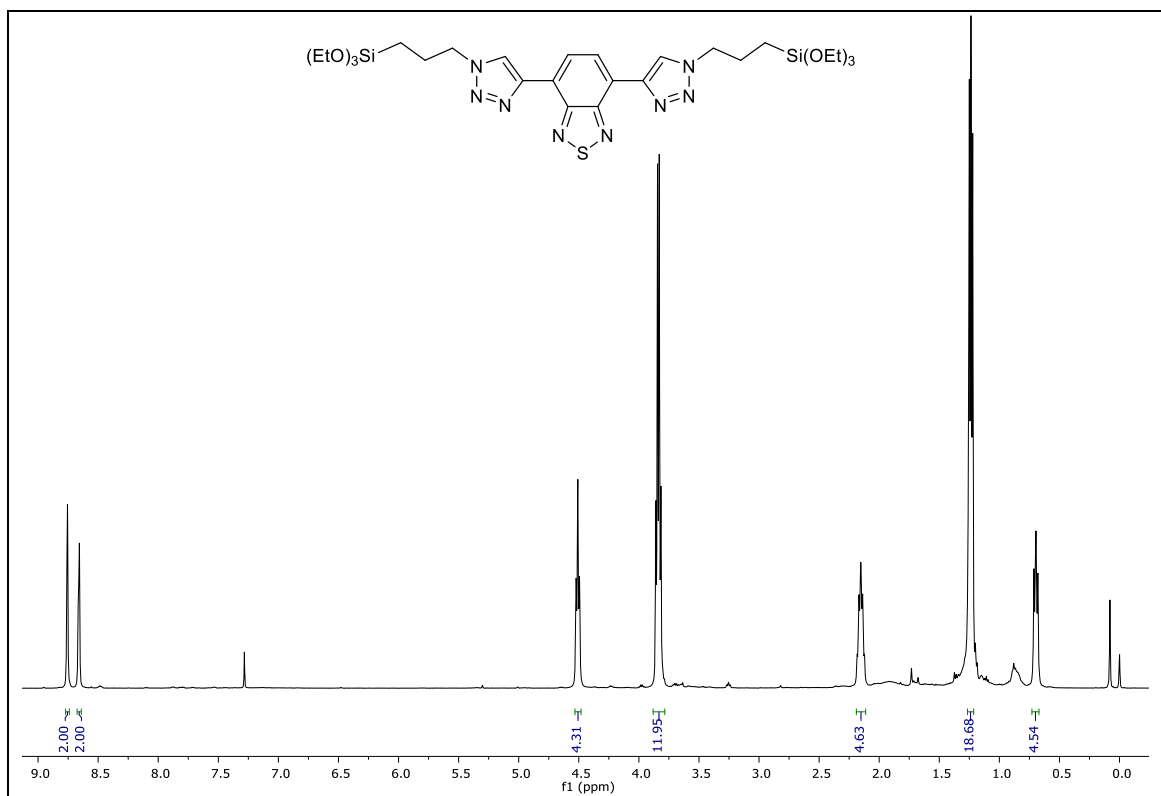


Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **70** (400 MHz)

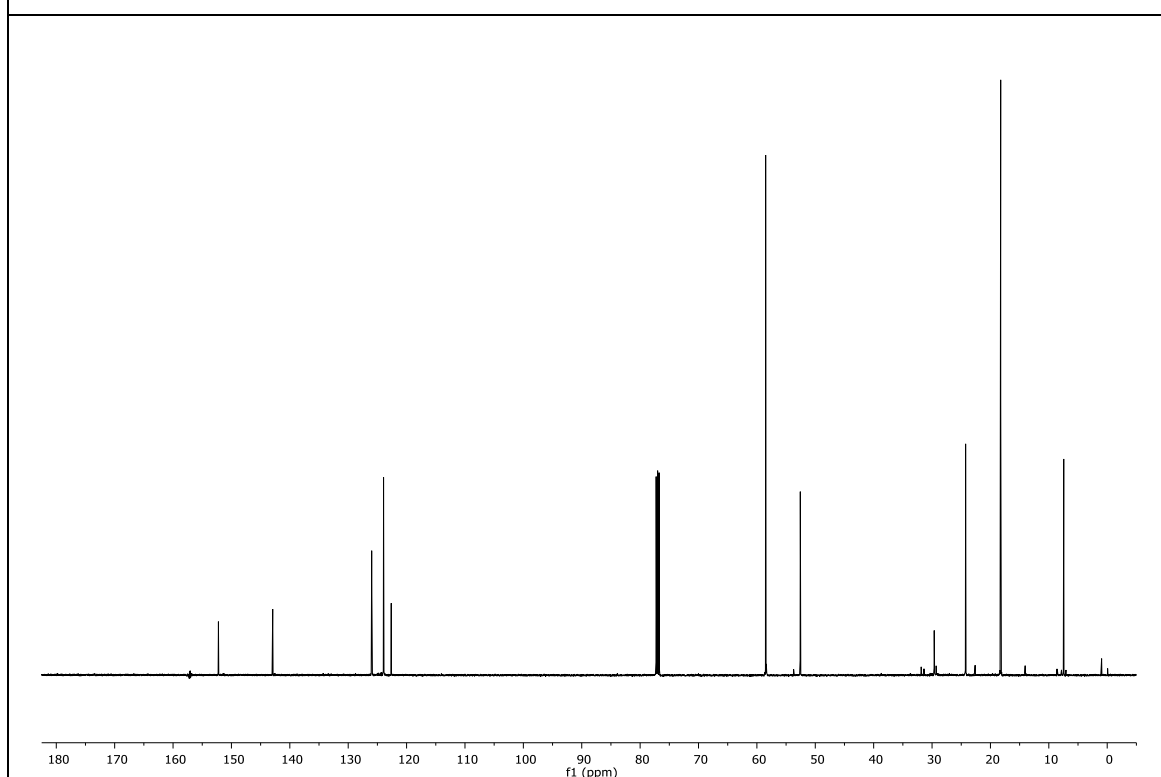


Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **70** (100 MHz)

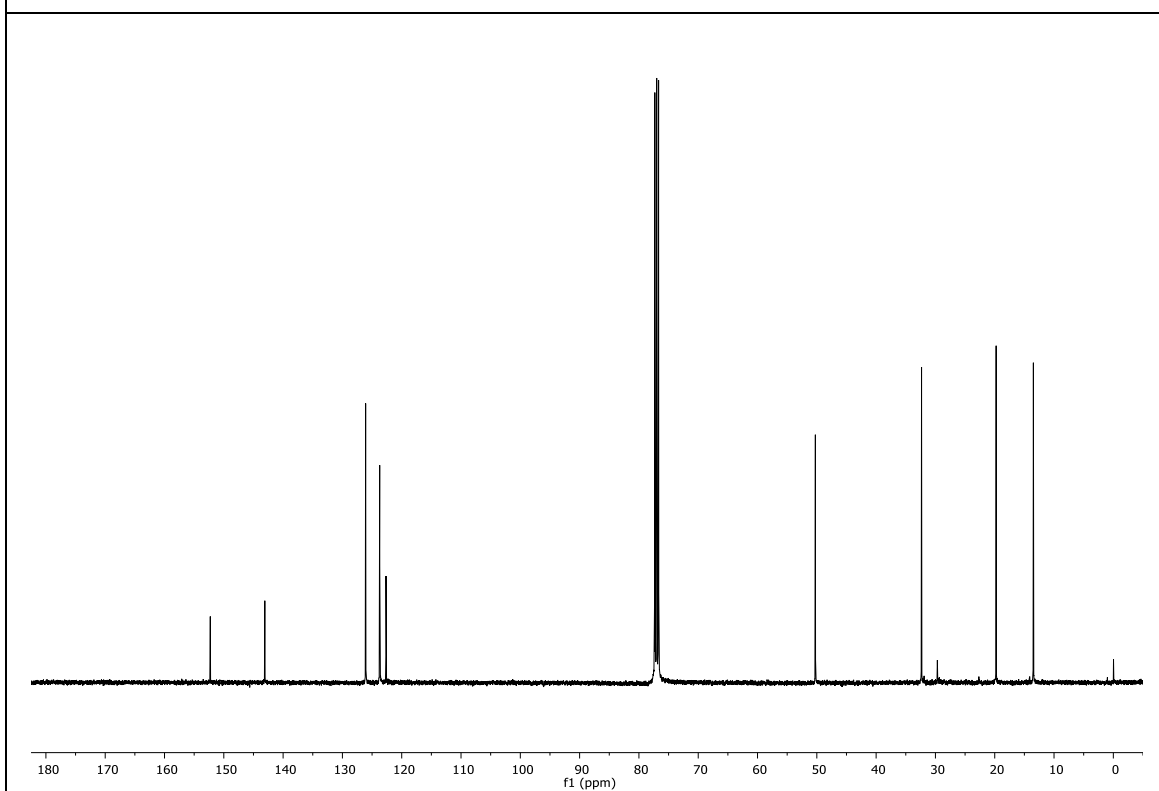
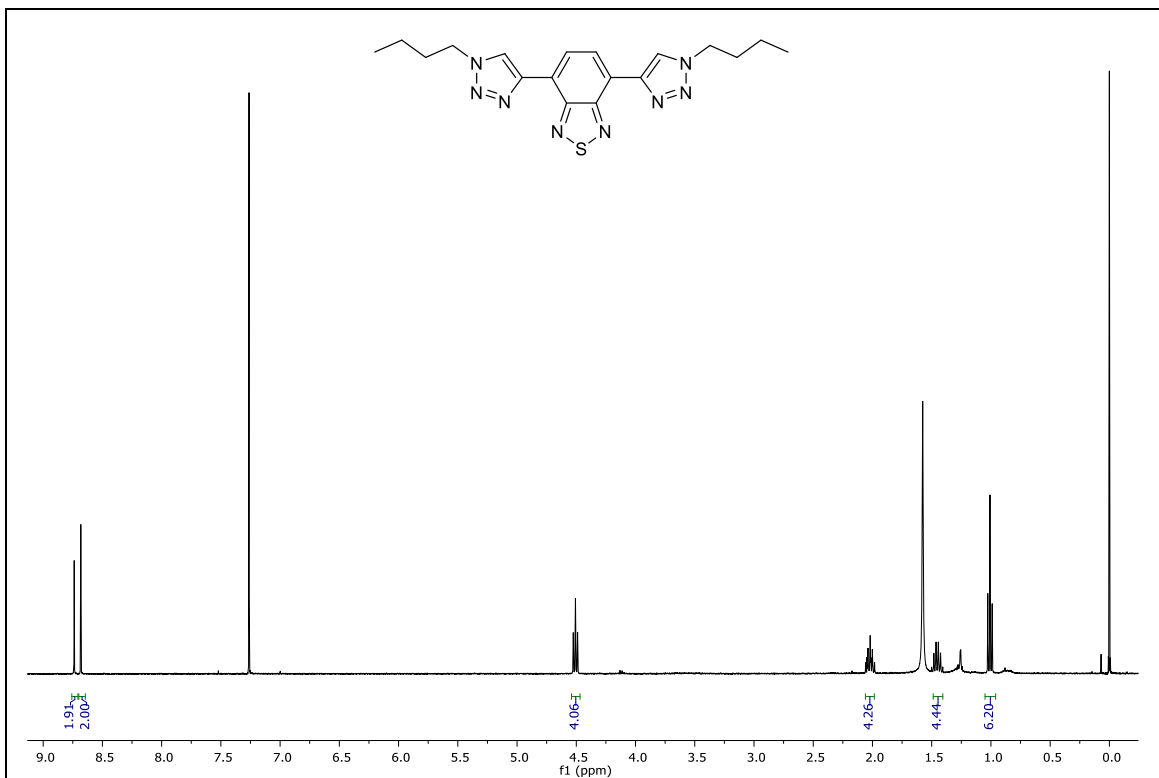


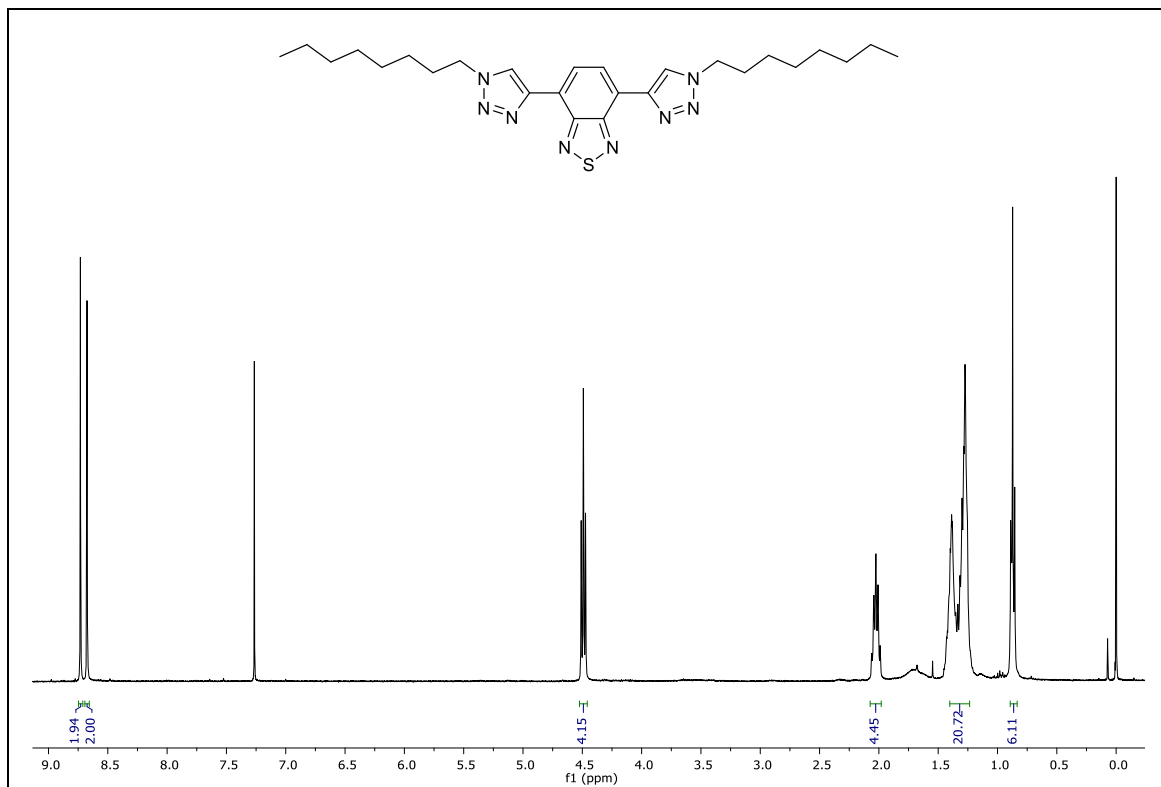


Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ do composto **71a** (400 MHz)

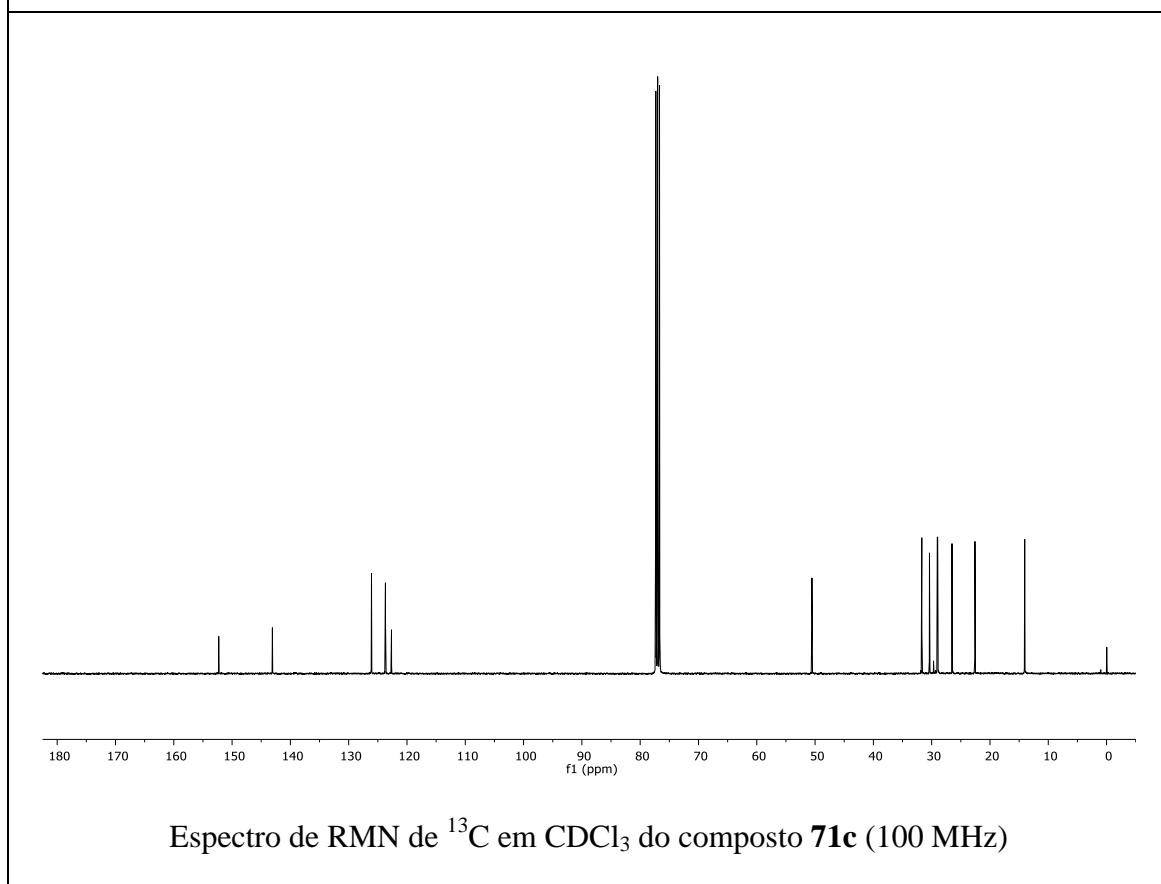


Espectro de RMN de ¹³C em CDCl₃ do composto **71a** (100 MHz)





Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto **71c** (400 MHz)



Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto **71c** (100 MHz)

