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

PIERRE GONÇALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS IMINAS FLUORESCENTES E SUAS APLICAÇÕES COMO SENSORES ÓPTICOS

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Setembro de 2008.

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

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

PIERRE GONÇALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS IMINAS FLUORESCENTES E SUAS APLICAÇÕES COMO SENSORES ÓPTICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Professor Dr. Valter Stefani
Orientador

Porto Alegre, Setembro de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2005 e julho de 2008, no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Dr. Valter Stefani. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Prof. Dr. Frank Herbert Quina

Prof. Dr. Günter Ebeling

Prof. Dr. Valter Stefani
Orientador

Pierre Gonçalves

Dedico esta dissertação para Christina Q. Ferreira, Maria Inês Q. Ferreira e Renata D. Machado pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Valter Stefani pela orientação e pelos insuperáveis ensinamentos científicos e pessoais, os quais ficarão comigo para sempre, ao Prof. Dr. Fabiano S. Rodembusch e à Prof. Dr. Leandra F. Campo pela contribuição indispensável à conclusão desse trabalho.

Agradecimentos

A todos os meus professores, que de alguma forma me incentivaram a trilhar a caminhada científica e me ajudaram a conhecer melhor os fenômenos químicos, em especial à Professora Dione, pela qual tive acesso ao LNMO.

Aos colegas e amigos do K-204 Leandra, Fabiano, Rosane, Marcelo, Márcia, Emi, Gisele, Umberto, Alessandro, Maria, Fernanda, Letícia, Ângela, Eliéser, Monique, Guilherme e Rodrigo pelo compartilhamento do conhecimento, da amizade, e da descontração ao longo desses anos. Um agradecimento especial à Nalva, pela ajuda decisiva nas sínteses, nas análises, nas purificações e no acesso às chaves do laboratório.

Aos funcionários da UFRGS pela eficiência e prontidão no acesso aos livros, materiais, reagentes e aparelhos.

Resumo

Neste trabalho é apresentada a síntese e a caracterização de cinco novas iminas derivadas de compostos do tipo 2-(2`-hidroxifenil)benzazóis, fluorescentes devido a um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). Estas iminas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN) e apresentaram deslocamentos de Stokes compatíveis com compostos que sofrem o mecanismo de ESIPT. Os produtos apresentaram sensível variação do máximo de emissão de fluorescência devido à reação de protonação em meio ácido, o que permite seu uso como sensores ópticos de pH. Ensaios demonstraram que as iminas sintetizadas são sensíveis à presença de Ni^{2+} devido à reação de complexação com o metal, causando uma alteração do máximo de emissão de fluorescência.

Palavras-chave: heterociclos benzazólicos, iminas, bases de Schiff, ESIPT, sensores ópticos.

Abstract

The present work presents the synthesis and characterization of five new imines derived from 2-(2`-hydroxyphenyl)benzazole derivatives, fluorescent due to an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism. These imines were characterized by infrared absorption spectroscopy (IR) and by hydrogen-1 nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR) and presented Stokes shifts compatible with ESIPT compounds. These products presented a considerable shift of the maximum fluorescence emission due to the protonation reaction in acid medium, which allows their use as pH optical sensors. Tests showed that the synthesized imines are sensitive to Ni^{2+} due to the complexation reaction with the metal, causing a shift of the maximum fluorescence emission.

Keywords: 2-(2`-hydroxyphenyl)benzazoles, imines, Schiff bases, ESIPT, optical sensors.

Abreviaturas e símbolos

AM1	*austin model 1*
APF	ácido polifosfórico
atm	atmosfera
CCD	cromatografia em camada delgada
CHN	análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CI	conversão interna
CSI	cruzamento intersistemas
dd	dublete de dublete
ESIPT	transferência protônica intramolecular no estado excitado *(Excited State Intramolecular Proton Transfer)*
EtOH	etanol
FT-IR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier *(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)*
g	grama
GA	grupo aceptor
GD	grupo doador
h	hora
^{1}H-RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
Hz	Hertz
i-Pr	isopropila
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
J_m	constante de acoplamento em posição *meta*
J_o	constante de acoplamento em posição *orto*
LNMO	laboratório de novos materiais orgânicos
m	multiplete
m/m	massa/massa
Me	metila
n	orbital molecular não-ligante
nm	nanômetro

OLED	dispositivo orgânico emissor de luz *(Organic Light Emitting Diodes)*
ONL	óptica não-linear
p.a.	para análise
Ph	fenila
ppm	parte por milhão
RV	relaxamento vibracional
s	singlete; segundos
S_0	estado fundamental singleto
S_1	primeiro estado excitado singleto
S_2	segundo estado excitado singleto
T_1	primeiro estado excitado tripleto
T_2	segundo estado excitado tripleto
t-Bu	*tert*-butila
TMS	tetrametilsilano
UV	ultravioleta
UV-Vis	espectroscopia no ultravioleta-visível
δ	deslocamento químico
$\Delta\nu_{ST}$	deslocamento de Stokes
ε	coeficiente de extinção molar
λ_{max}^{abs}	comprimento de onda do máximo de absorção
λ_{max}^{em}	comprimento de onda do máximo de emissão
ν	estiramento
π	orbital molecular pi ligante
π^*	orbital molecular pi anti-ligante
σ	orbital molecular sigma ligante
σ^*	orbital molecular sigma anti-ligante
Φ_{fl}	rendimento quântico de fluorescência
*	estado eletrônico excitado
°C	grau Celsius
τ	tempo

Índice Geral

Resumo vii

Abstract viii

Abreviaturas e símbolos ix

Índice Geral X

Índice de Figuras xiii

Índice de Tabelas xvii

Índice de Espectros xviii

1. INTRODUÇÃO 1
   1.1. MOTIVAÇÃO 1
   1.2. OBJETIVOS 2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 3
   2.1. HETEROCICLOS BENZAZÓLICOS 3
   2.2. FLUORESCÊNCIA 4
      2.2.1. Definições 4
      2.2.2. Fatores que afetam a fluorescência 7
      2.2.3. Mecanismo de ESIPT 14
      2.2.4. Influência do solvente na ESIPT 16
   2.3. BASES DE SCHIFF (IMINAS) 18
      2.3.1. Definições 18
      2.3.2. Obtenção 19
      2.3.3. Estrutura eletrônica 21
      2.3.4. Reatividade 25
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 28
   3.1. METODOLOGIA SINTÉTICA 28
      3.1.1. Precursores benzazólicos (**6-10**) 28
      3.1.2. Novas bases de Schiff derivadas de benzazóis (**13-17**) 29
   3.2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS NOVAS BASES DE SCHIFF 30
      3.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) 30

3.2.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN) 32
3.3. ESTUDO FOTOFÍSICO 35
3.3.1. Caracterização fotofísica 37
3.3.2. Efeito do solvente 48
3.4. SENSOR ÓPTICO PARA ÁCIDOS 59
3.5. OUTRAS APLICAÇÕES 73
3.5.1. Sensor óptico para cátions metálicos 73
3.3.2. Síntese de iminas com propriedades líquido-cristalinas 76
4. PARTE EXPERIMENTAL 78
4.1. EQUIPAMENTOS 78
4.2. REAGENTES E SOLVENTES 78
4.3. COMPOSTOS BENZAZÓLICOS 79
4.3.1. 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (**6**) 79
4.3.2. 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**7**) 80
4.3.3. 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**8**) 80
4.3.4. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**9**) 81
4.3.5. 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**10**) 81
4.4. BASES DE SCHIFF 82
4.4.1. (*E*)-*N*-[4-(2-benzoxazoil)-3-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (**13**) 82
4.4.2. (*E*)-*N*-[4-(2-benzotiazoil)-3-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (**14**) 83
4.4.3. (*E*)-*N*-[3-(2-benzoxazoil)-4-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (**15**) 84
4.4.4. (*E*)-*N*-[3-(2-benzotiazoil)-4-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (**16**) 85
4.4.5. (*E*)-*N*-[4-(2-benzoxazoil)-3-hidroxifenil]benzilidenimina (**17**) 86
5. CONCLUSÕES 87
6. PERSPECTIVAS 89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90
8. ANEXOS 95
8.1. ESPECTROS NO INFRAVERMELHO 95
8.2. ESPECTROS DE ^{1}H-RMN 101

Índice de Figuras

Figura 1. Compostos benzazólicos 3
Figura 2. Heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxi fenil)benzazóis. 3
Figura 3. Diagrama de Jablonski. 5
Figura 4. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto 6
Figura 5. Esquema da formação de excímero intramolecular.. 8
Figura 6. Formação de excímero intramolecular usando ânion como elemento fixador.. 9
Figura 7. Formação de excímero intramolecular. 9
Figura 8. Esquema da formação de transferência de carga por rotação de ligação (TICT), onde GA é um grupo aceptor de elétrons e GD é um grupo doador de elétron.. 10
Figura 9. Mecanismo de TICT que ocorre na 4-dimetilamino-benzonitrila 10
Figura 10. Esquema do mecanismo de ESIPT, onde GD é o grupo doador e GA é o grupo aceptor de próton.. 11
Figura 11. Mecanismo de ESIPT no 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol.. 11
Figura 12. Estruturas capazes de apresentar o mecanismo de ESIPT. Entre parênteses o ano da publicação na literatura. 12
Figura 13. Mecanismo da ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH. 15
Figura 14. Deslocamentos de Stokes (Δ_{ST}).. 16
Figura 15. Geometrias da forma enol para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis em solução, onde X = O, S ou NH para E_I, E_{II} e E_{IV} e X = O ou S para E_{III}. 17
Figura 16. Estrutura genérica das iminas, onde R_1, R_2 e R_3 = H, radical alquila ou arila.. 18
Figura 17. Isomerismo *E* e *Z* em iminas, onde $R_1 > R_2$ em prioridade, segundo as regras de Cahn-Ingold-Prelog.. 18
Figura 18. (*E*)-N-fenilbenzilidenimina. 19
Figura 19. Esquema da condensação de amina primária com aldeído. 19
Figura 20. Mecanismo da condensação de amina primária com aldeído, catalisada por ácido. 20
Figura 21. Formalismo dos orbitais híbridos sp^2 do carbono e do nitrogênio. 21
Figura 22. Orbitais moleculares σ e σ* da ligação C=N 22
Figura 23. Orbitais moleculares π e π* da ligação C=N 23
Figura 24. Orbitais de fronteira para ligação C=N 24
Figura 25. Estrutura do grupo C=N segunda a Teoria da Ligação de Valência. 25
Figura 26. Valores calculados (método AM1) para o LUMO. 26

Figura 27. Basicidade relativa em valores de pK_a do ácido conjugado. 26
Figura 28. Equilíbrio imina-enamina. 27
Figura 29. Sítios reativos de uma imina. 27
Figura 30. Esquema sintético dos precursores benzazólicos. 28
Figura 31. Esquema sintético de obtenção das bases de Schiff **(13,14)**. 29
Figura 32. Esquema sintético de obtenção das bases de Schiff **(15-17)**. 29
Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **16** em KBr. 31
Figura 34. Esquema para denominação dos anéis aromáticos da imina **15**. 32
Figura 35. Espectro de ^{1}H-RMN da imina **15** (em $CDCl_3$). 33
Figura 36. Expansão da região aromática do espectro de ^{1}H-RMN da imina **15** em $CDCl_3$s. 35
Figura 37. Iminas **13-16** sob luz visível (acima) e sob luz ultravioleta em 365 nm (abaixo) em pastilha de KBr (A) e no estado sólido (B). 36
Figura 38. Iminas **15-17** sob luz visível (acima) e sob luz ultravioleta em 365 nm (abaixo) em etanol. 36
Figura 39. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para as iminas **13-16** 37
Figura 40. Espectros (A) não normalizados e (B) normalizados de emissão de fluorescência para as iminas **13-16** 39
Figura 41. Espectros normalizados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência das iminas **13-16**. 41
Figura 42. Espectros de emissão de fluorescência para a imina **15** e o composto benzazólico **6**, onde (A) estado sólido e (B) em acetona, na concentração de 10^{-5} M. 42
Figura 43. Representação dos mecanismos de ESIPT possíveis na imina **15** 43
Figura 44. Mecanismo de fotoisomerismo em torno da ligação N=C na imina **15**, onde: S_0 = estado fundamental, S_1 = estado excitado, aE = anti-enol, sE = sin-enol, cK = cis-ceto e tK = trans-ceto. 44
Figura 45. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis, em acetona das iminas **15** e **17** . 45
Figura 46. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência no estado sólido para as iminas **15** e **17**. 46
Figura 47. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência das iminas **15** e **17** 47
Figura 48. Esquema da interconversão de confôrmeros envolvidos no processo de absorção e emissão de fluorescência 49
Figura 49. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos solventes puros 50
Figura 50. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** e do solvente puro, onde (A) etanol e (B) acetona 51
Figura 51. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis (lado esquerdo) e de emissão de fluorescência (lado direito) das iminas **13** e **14**, em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}. 52

Figura 52. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência das iminas **15** e **16**, em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}. 54

Figura 53. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência para as iminas **13-16**... 56

Figura 54. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência para as iminas **15** e **17**..... 57

Figura 55. Foto sob luz visível (acima) e luz ultravioleta em 365 nm (abaixo), onde (A) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de solução aquosa de HCl 40% (m/m) e (B) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de água pura... 60

Figura 56. Foto sob luz visível (acima) e luz ultravioleta em 365 nm (abaixo), onde (A) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de solução aquosa de HCl 40% (m/m) e (B) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de água pura.. 60

Figura 57. Reação de protonação da imina **15** com formação do íon imínio **(18)** estabilizado por ressonância. 61

Figura 58. Espectros normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em acetona, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.. 62

Figura 59. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em acetona, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.. 63

Figura 60. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** e do íon imínio **(18)**. 64

Figura 61. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** em acetona, na concentração de 10^{-5} M, antes e após a adição de 100 µL de solução de HCl pH 1. 65

Figura 62. Espectros normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em etanol, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.. 66

Figura 63. Íon imínio **(18)** e composto benzazólico **6** em etanol, sob luz ultravioleta em 365 nm 67

Figura 64. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** e do íon imínio **(18)**.. 68

Figura 65. Iminas **15-17** em etanol, sob luz ultravioleta em 365 nm, antes (acima) e após (abaixo) a adição de solução aquosa de HCl pH 1... 69

Figura 66. Espectros normalizados de emissão de fluorescência de soluções aquosas de pH 1, 3, 5 e 7, após a adição de 100 µL de solução saturada da imina **15** em etanol..... 70

Figura 67. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência de soluções aquosas de pH 1 a 6 após adição de 100 µL de solução saturada da imina **15** em etanol.. 71

Figura 68. Imagem sob luz ultravioleta em 365 nm da imina **15**, antes do contato com vapor de HCl (A) e após o contato com vapor de HCl (B) 73

Figura 69. Esquema proposto para a reação de complexação da imina **16** com $NiCl_2$. 74

Figura 70. Foto sob luz ultravioleta em 365 nm da imina **16** em etanol e do complexo formado **(19)** pela adição de cloreto de níquel ($NiCl_2$) na solução da imina..... 74

Figura 71. Espectros de emissão de fluorescência não normalizados da imina **16** em etanol (na concentração de 10^{-5} M) e do complexo formado pela adição de $NiCl_2$ **(19)**..... 75

Figura 72. Espectros de emissão de fluorescência normalizados da imina **16** em etanol (na concentração de 10^{-5} M) e do complexo formado pela adição de $NiCl_2$ **(19)** 76

Figura 73. Esquema sintético de obtenção da imina **21**. 77

Figura 74. Exemplo de molécula com propriedades líquido-cristalinas 77

Índice de Tabelas

Tabela I. Regra de seleção por multiplicidade de spins eletrônicos. 6

Tabela II. Bandas características nos espectros de absorção no infravermelho para as iminas **13-17** (valores em cm^{-1}).. 32

Tabela III. Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência das iminas **13-16**..... 40

Tabela IV. Dados de absorção de UV-Vis em acetona e emissão de fluorescência no estado sólido das iminas **15** e **17**. 47

Tabela V. Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência das iminas **13-17**..... 58

Índice de Espectros

Espectro 1: Espectro no infravermelho da imina **13** em KBr. 96
Espectro 2: Espectro no infravermelho da imina **14** em KBr. 97
Espectro 3: Espectro no infravermelho da imina **15** em KBr. 98
Espectro 4: Espectro no infravermelho da imina **16** em KBr. 99
Espectro 4: Espectro no infravermelho da imina **17** em KBr. 100
Espectro 5: Espectro de ^{1}H-RMN da imina **13** em $CDCl_3$. 102
Espectro 8: Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **13** em $CDCl_3$ 103
Espectro 5: Espectro de ^{1}H-RMN da imina **14** em $CDCl_3$. 104
Espectro 8: Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **14** em $CDCl_3$ 105
Espectro 5: Espectro de ^{1}H-RMN da imina **15** em $CDCl_3$. 106
Espectro 8: Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **15** em $CDCl_3$ 107
Espectro 5: Espectro de ^{1}H-RMN da imina **16** em $CDCl_3$. 108
Espectro 8: Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **16** em $CDCl_3$ 109
Espectro 5: Espectro de ^{1}H-RMN da imina **17** em $CDCl_3$. 110
Espectro 8: Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **17** em $CDCl_3$ 111

1 INTRODUÇÃO

A síntese de novos compostos fluorescentes representa uma área de pesquisa em constante crescimento devido às suas diversas aplicações. Dentre estes compostos, destacam-se os heterociclos benzazólicos do tipo 2-(2`-hidroxifenil)benzazóis, que caracterizam-se por apresentarem uma intensa emissão de fluorescência quando excitados por radiação ultravioleta, devido ao fenômeno da transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT). Este mecanismo faz com que estes heterociclos apresentem propriedades fotofísicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético, tecnológico e biológico, com grande deslocamento de Stokes (diferença entre os comprimentos de onda do máximo de emissão e do máximo de absorção)[1-7].

Os heterociclos benzazólicos são pesquisados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde o presente trabalho foi desenvolvido. O LNMO domina a síntese, caracterização e o elevado grau de purificação desta família de compostos orgânicos.

Diversas aplicações deste tipo de moléculas são descritas na literatura, dentre elas a estabilização de polímeros frente à radiação UV, a produção de corantes para laser, a armazenagem de informações, a produção de materiais para opto-eletrônica e potenciais aplicações em química forense[8-11].

1.1 MOTIVAÇÃO

A presença de um grupo amino nos heterociclos benzazólicos permite a síntese de novas bases de Schiff (iminas) através da reação de condensação deste grupo amino com o grupo carbonila de aldeídos[12,13]. A reação de condensação de aminas com aldeídos aromáticos demonstra ser uma síntese bem eficiente, proporcionando a obtenção simples e direta de produtos com elevada de pureza.

O uso de reagentes comercialmente acessíveis, a escassa literatura acerca do estudo das iminas frente a uma vasta literatura sobre compostos carbonilados, o desenvolvimento de uma nova família de compostos fluorescentes por ESIPT e suas potenciais aplicações como sensores fluorescentes foram as motivações inicias para o presente trabalho.

1.2 OBJETIVOS

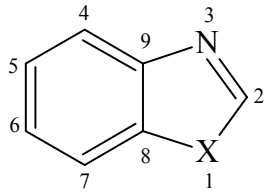
O objetivo geral dessa dissertação foi sintetizar, caracterizar, avaliar propriedades fotofísicas e testar potencias aplicações de novas bases de Schiff fluorescentes por ESIPT.

Como objetivos específicos do trabalho citam-se a análise da influência de um segundo mecanismo de ESIPT no comportamento fotofísico, um detalhado estudo solvatocrômico e um amplo teste da aplicação da nova família de iminas sintetizadas como sensores ópticos para ácidos. Também foi avaliada a viabilidade do uso das iminas como sensores ópticos para cátions metálicos e a possibilidade de utilizar o procedimento desenvolvido no trabalho para sintetizar novas iminas fluorescentes com propriedades líquido-cristalinas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 HETEROCICLOS BENZAZÓLICOS

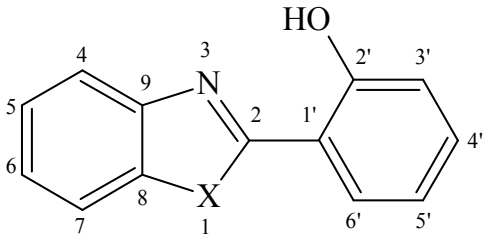
Benzazol é o nome genérico utilizado para identificar um grupo de compostos orgânicos heterocíclicos. Estas substâncias possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos nas posições 1 e 3 em um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio. Este grupo abrange a família dos benzoxazóis (X = O), benzotiazóis (X = S) e benzimidazóis (X = NH). A **Figura 1** apresenta a estrutura genérica dos benzazóis.



X = O benzoxazol
X = S benzotiazol
X = NH benzimidazol

Figura 1. Compostos heterocíclicos benzazólicos.

A introdução de uma fenila com um grupamento hidroxila em *orto* na posição 2 do anel azólico, resulta na formação dos heterociclos chamados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, como pode ser visto na **Figura 2**.



X = O 2-(2'-hidroxifenil)bezoxazol
X = S 2-(2'-hidroxifenil)bezotiazol
X = NH 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol

Figura 2. Heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Estas moléculas caracterizam-se por apresentar ligação de hidrogênio intramolecular[14]. Essa interação favorece uma intensa emissão de fluorescência através do mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE ou ESIPT)[15-17]. Compostos que apresentam o mecanismo ESIPT possibilitam várias aplicações em função de suas propriedades fotofísicas (como um grande deslocamento de Stokes), tanto em solução quanto no estado sólido[7-9].

2.2 FLUORESCÊNCIA

2.2.1 Definições

A interação da matéria com a radiação eletromagnética permite que possamos avaliar vários aspectos microscópicos da estrutura da matéria. A excitação a partir do estado eletrônico fundamental permite que possamos analisar detalhes estruturais das moléculas a partir de dois fenômenos: o da absorção e o da emissão molecular. A molécula exposta à radiação absorve fótons resultando em uma alteração do estado eletrônico fundamental, que consiste na excitação até um estado eletrônico de maior energia e seus respectivos níveis vibracionais e rotacionais como pode ser observado na **Figura 3**[18].

Uma vez promovida a um estado eletrônico excitado, a molécula experimenta diversos mecanismos de desativação até que retorne novamente ao estado fundamental. Dentre os processos de desativação possíveis, temos os que emitem e os que não emitem radiação. Como processos radiativos, identificamos a fluorescência e a fosforescência e como não radiativos, relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas. Os processos eletrônicos que ocorrem com uma molécula excitada por radiação (*hv*) a partir do estado fundamental estão resumidamente apresentados na **Figura 3**, onde está representado o diagrama de Jablonski, em homenagem ao físico Aleksander Jablonski. Nesse diagrama os estados eletrônicos estão organizados verticalmente por energia e horizontalmente por multiplicidade de spin. As transições não radiativas estão representadas por setas pontilhadas[18-21].

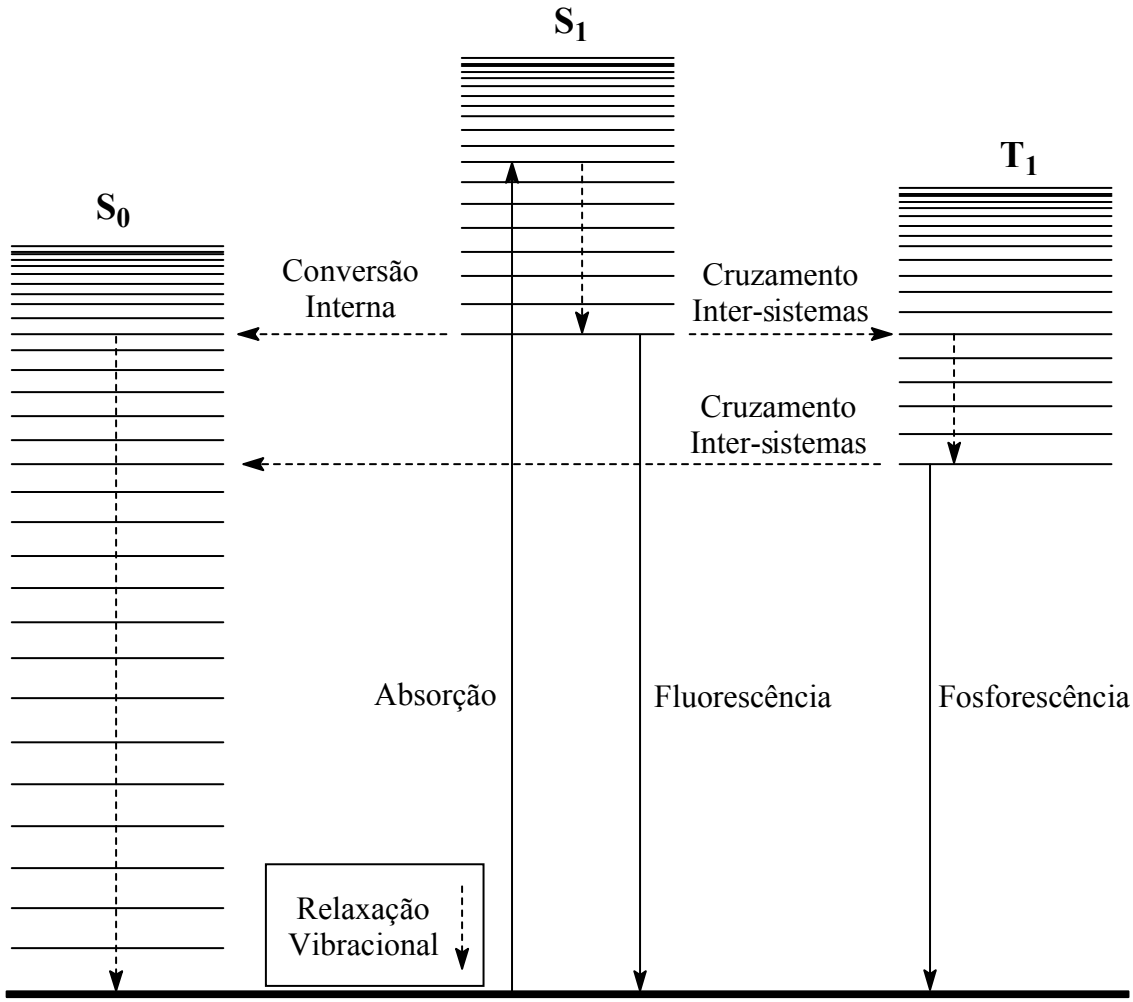


Figura 3. Diagrama de Jablonski.

Uma molécula que no estado fundamental apresente dois elétrons emparelhados, ou seja, com spins opostos, ao ser exposta à radiação tem um elétron excitado para um orbital molecular de mais alta energia. Nessa transição, o elétron excitado não experimenta mudança de spin, mantendo a mesma multiplicicade. Dos processos de relaxação possíveis a partir do estado singleto (S_1), a fluorescência é o processo radiativo, no qual a molécula emite radiação para retornar para o estado fundamental. Normalmente um elétron não é excitado diretamente do estado fundamental para o estado tripleto (T_1), mas pode apresentar, através de um processo conhecido como cruzamento intersistemas, uma inversão de spin a partir do estado singleto excitado (S_1), atingindo assim, o estado tripleto (T_1). O processo de desativação radiativo a partir do estado tripleto é conhecido como fosforescência. A denominação de estado eletrônico singleto (ou tripleto) está relacionada com a multiplicidade de spin eletrônico (valor absoluto dos spins) segundo a **Equação 1**:

$$\text{Multiplicidade} = 2S + 1 \qquad \textbf{(1)}$$

onde S é a soma dos spins dos elétrons. No caso do estado singleto, onde o spin de um elétron é -1/2 e o spin do outro elétron é +1/2, o valor da multiplicidade é igual a um, que é a situação mais comumente encontrada para moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, e também para moléculas excitadas ao estado excitado singleto. Ao apresentar cruzamento intersistemas, há uma inversão de spin do elétron excitado e os dois elétrons apresentarão mesmo spin (1/2) e o valor da multiplicidade será igual a três, que é denominado estado excitado tripleto. A representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto é mostrada na **Figura 4**[18-21].

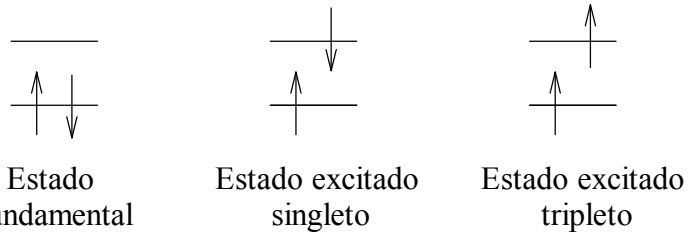


Figura 4. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.

Cabe ressaltar que como a fluorescência é um processo permitido pela multiplicidade de spin (não ocorre com inversão de spin), é um processo mais rápido (da ordem de 10^{-9} segundos) que a fosforescência (da ordem de 10^{-3} segundos) que é um processo proibido pela multiplicidade de spin. A **Tabela I** apresenta a regra de seleção por multiplicidade de spin e os tempos característicos dos processos de desativação de moléculas excitadas[18-21].

Tabela I. Regra de seleção por multiplicidade de spins eletrônicos.

Processo	Variação da multiplicidade de spins	Regra de seleção por multiplicidade de spins eletrônicos	τ (s)
Absorção	1 →1	permitida	10^{-15}
Fluorescência	1 →1	permitida	10^{-9} a 10^{-6}
Fosforescência	3 →1	**proibida**	10^{-3} a 1
Conversão interna	1 →1	permitida	10^{-13} a 10^{-11}
Cruzamento intersistemas	1 →3	**proibida**	10^{-9} a 10^{-7}
Relação vibracional	1 →1	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
Relação vibracional	1 →1	permitida	10^{-15} a 10^{-13}
Relação vibracional	3 →3	permitida	10^{-15} a 10^{-13}

2.2.2 Fatores que afetam a fluorescência

Para apresentar fluorescência uma molécula necessita de uma série de pré-requisitos intramoleculares que permitam a desativação radiativa do estado excitado singleto para o estado fundamental. Moléculas que permitam relaxações não radiativas como conversão interna, relaxação vibracional ou cruzamento intersistemas terão minimizadas as possibilidades de apresentarem fluorescência, pois esses processos são de supressão interna e resultam na diminuição do rendimento quântico de fluorescência ($_{fl}$)[22].

Dentre as características necessárias para apresentar fluorescência, podemos citar a rigidez estrutural, a possibilidade de conjugação de elétrons pi, a estrutura planar da molécula, a presença de grupos substituintes adequados, etc.

Moléculas aromáticas são exemplos típicos que permitem a desativação radiativa, pois devido a sua rigidez, planaridade e possibilidade de conjugação de elétrons pi têm as desativações não radiativas minimizadas.

Como a fluorescência é normalmente resultante de transições entre um orbital pi antiligante e um orbital pi ligante, ou de uma transição entre um orbital pi antiligante e um orbital não ligante, a presença de determinados substituintes favorece ou dificulta o processo radiativo de fluorescência. Substituintes doadores de elétrons, como -OH, -OCH_3, -NH_2, entre outros, tendem a favorecer o processo de fluorescência, enquanto que substituintes retiradores de elétrons, do tipo -CO, -COOH, -F, entre outros, dificultam a fluorescência[3,19-22].

Para ter fluorescência significativa uma molécula deve apresentar rendimento quântico de fluorescência ($_{fl}$) entre 0,1 e 1[3,22]. O rendimento quântico de fluorescência ($_{fl}$) é a razão entre o número de fótons emitidos por fluorescência (n_{em}) e o número de fótons absorvidos (n_{abs}) pela amostra, como mostra a **Equação 2**:

$$_{fl} = \frac{n_{em}}{n_{abs}} \qquad \textbf{(2)}$$

Outro fator importante que afeta o mecanismo de fluorescência é a possibilidade de alterações estruturais no estado excitado. Entre essas alterações no estado excitado encontram-se a formação de excímeros intra e intermoleculares, a transferência de carga por rotação de ligação (TICT) e a transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)[18,23-26]. Essas alterações geralmente proporcionam um maior deslocamento entre o

comprimento de onda máximo de absorção (λ_{max}^{abs}) e o comprimento de onda máximo de emissão (λ_{max}^{em}), conhecido como deslocamento de Stokes (Δ_{ST}), o que minimiza os efeitos de auto-absorção que podem ocorrer em moléculas onde o máximo de absorção é muito próximo ao máximo de emissão, fato que diminui a supressão interna nessas moléculas, favorecendo a emissão de fluorescência[3,18,24].

A formação de excímeros, que é uma denominação utilizada para designar complexos moleculares que se formam apenas no estado eletrônico excitado, envolve uma ou mais moléculas e pode ocorrer de forma intra ou intermolecular. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas excitadas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama de uma estrutura do tipo sanduíche[18,23-25]. Algumas moléculas com estrutura favorável podem apresentar a formação de excímeros por aproximação de extremidades da mesma molécula em torno de um eixo fixo como mostra o esquema da **Figura 5**.

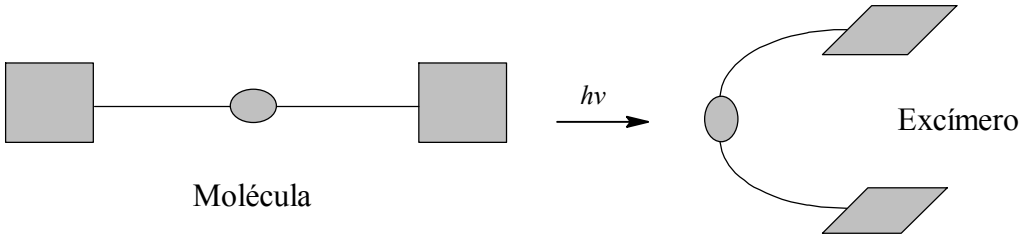


Figura 5. Esquema da formação de excímero intramolecular.

A emissão do excímero é sempre diferente da emissão das moléculas originais e depende da viscosidade do meio, pois requer a movimentação de grupos volumosos. Como estes dímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado, eles não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta. Além disto, seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional e se apresentam como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes às espécies originais[23].

A **Figura 6** mostra um exemplo de monômero capaz de formar excímero intramolecular por inserção de um ânion acetato como elemento fixador, permitindo a aproximação dos dois grupos aromáticos no estado excitado para formar o excímero[27].

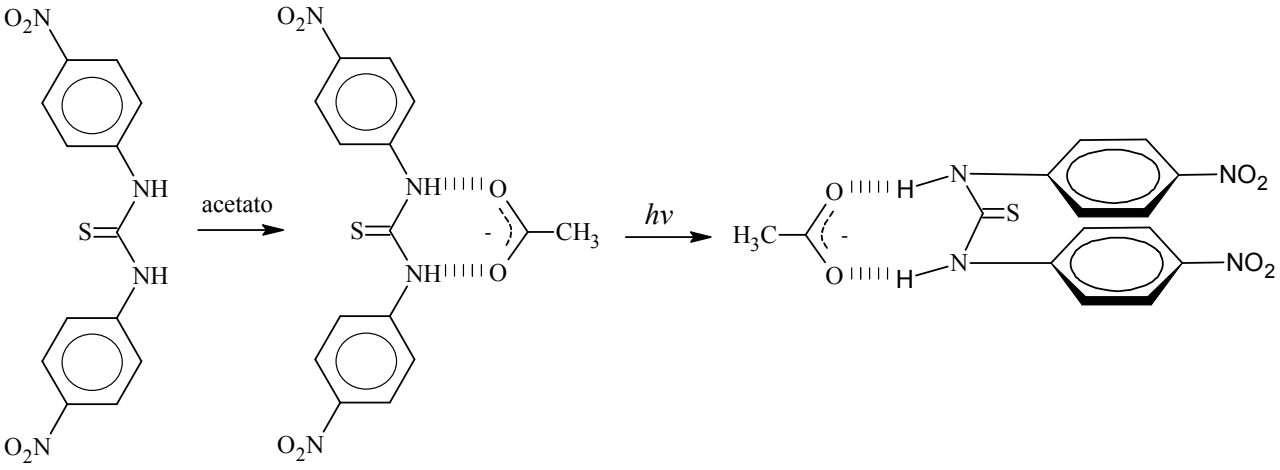


Figura 6. Formação de excímero intramolecular usando ânion como elemento fixador.

A formação de excímeros intermoleculares é um processo altamente dependente da concentração das espécies, pois necessita que duas moléculas se aproximem como mostra o esquema cinético[18], onde A é o monômeno, A^* é o monômero excitado e $(A\text{-}A)^*$ é o excímero:

$$A + h\nu \rightarrow A^*;$$

$$A^* + A \rightarrow (A\text{-}A)^*;$$

$$(A\text{-}A)^* \rightarrow 2A + h\nu_{em}.$$

A **Figura 7** mostra os monômeros e o excímero intermolecular formado pela exposição à radiação[28].

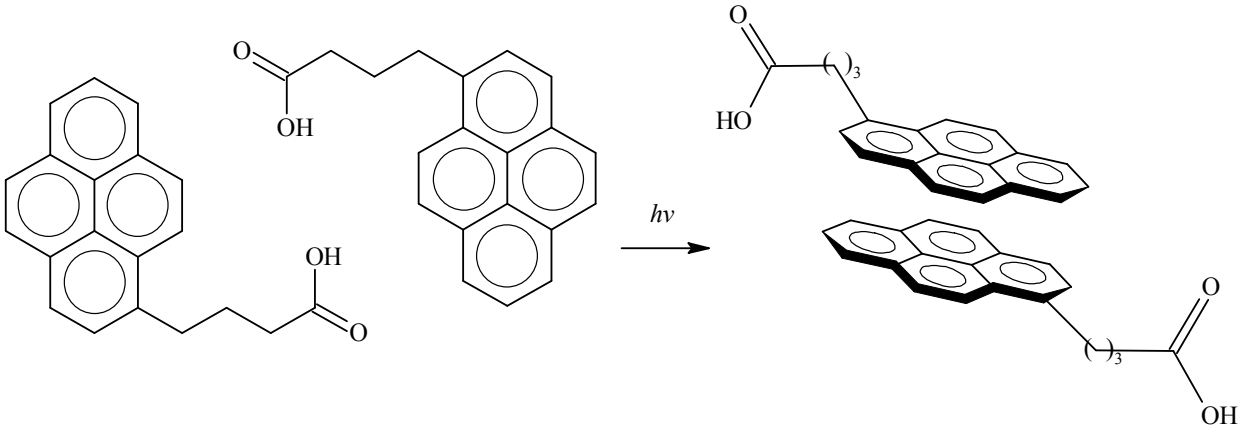


Figura 7. Formação de excímero intermolecular.

Outra alteração estrutural capaz de alterar a emissão de fluorescência, é a transferência de carga por rotação de ligação (TICT), que necessita de uma estrutura molecular planar com

elétrons pi conjugados (como um anel aromático) contendo como substituintes um grupo doador (GD) e um grupo aceptor (GA). A exposição da molécula à radiação causa uma rotação em torno da ligação do grupo doador, fazendo com que o mesmo saia do plano de conjugação dos elétrons pi (**Figura 8**).

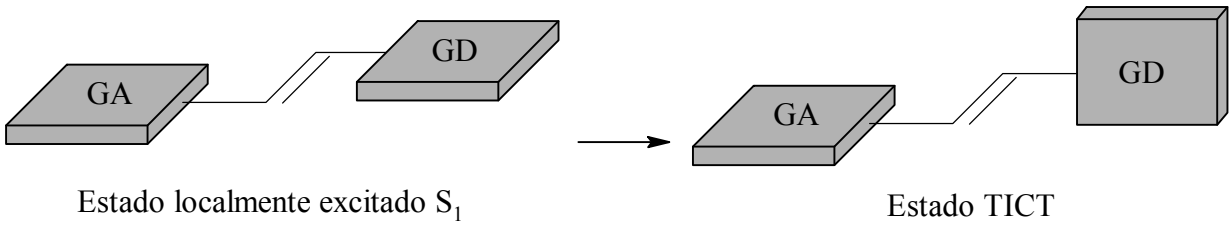


Figura 8. Esquema da formação de transferência de carga por rotação de ligação (TICT), onde GA é um grupo aceptor de elétrons e GD é um grupo doador de elétron.

A ocorrência de TICT está intimamente relacionada aos grupos doador e receptor, a sua capacidade de ionização (transferência de carga) e à posição desses grupos no anel aromático (grupo doador em posição *para* em relação ao grupo aceptor facilita a transferência de carga). A **Figura 9** mostra o mecanismo de TICT que ocorre na 4-dimetilamino-benzonitrila após a exposição da molécula à radiação[23,26].

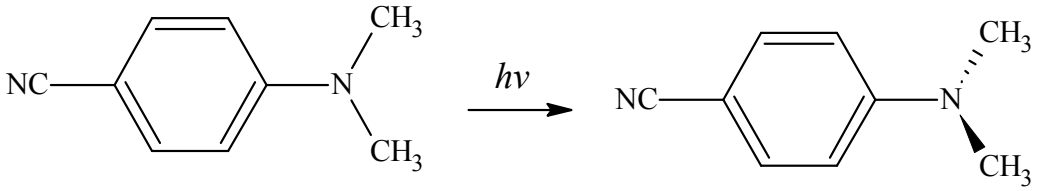


Figura 9. Mecanismo de TICT que ocorre na 4-dimetilamino-benzonitrila.

Moléculas que possuem ligação de hidrogênio intramolecular são capazes de apresentar um fototautomerismo no estado excitado, com conseqüente alteração estrutural, que consiste na transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)[1-7].

Neste mecanismo, um próton é transferido de um doador (grupo ácido) para um aceptor de próton (grupo básico) no estado excitado. A **Figura 10** apresenta o esquema do mecanismo de ESIPT[1-7,23].

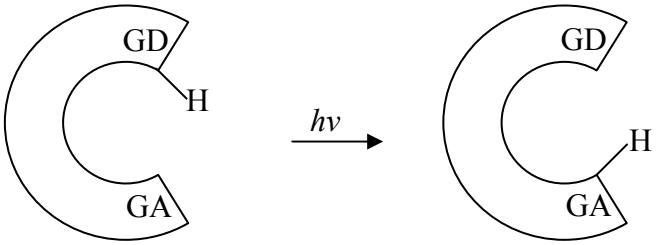


Figura 10. Esquema do mecanismo de ESIPT, onde GD é o grupo doador e GA é o grupo aceptor de próton.

Como este mecanismo envolve a transfrência de apenas um próton, ao contrário da formação de excímeros e TICT, que envolvem movimentação de grupos mais volumosos, é menos dependente da viscosidade do meio, sendo verificada inclusive em estado sólido[23].

A **Figura 11** mostra o mecanismo de ESIPT que ocorre no 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol após a exposição a radiação.

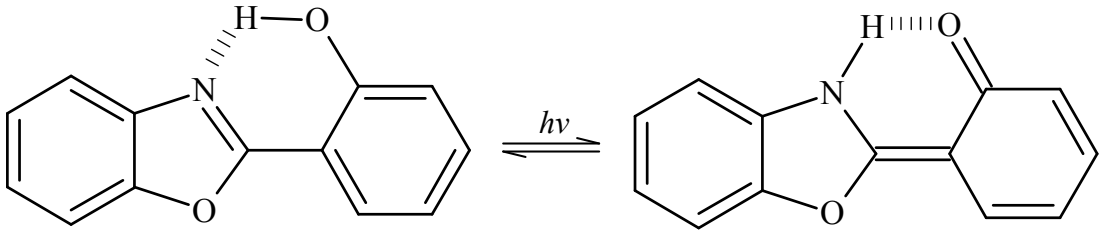


Figura 11. Mecanismo de ESIPT no 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol.

A partir dos requisitos básicos necessários para ocorrer este fototautomerismo, diversas estruturas (**Figura 12**) capazes de apresentar o mecanismo de ESIPT têm sido discutidas, destacando-se, entre elas, os compostos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, por apresentarem elevada estabilidade térmica e fotoquímica.

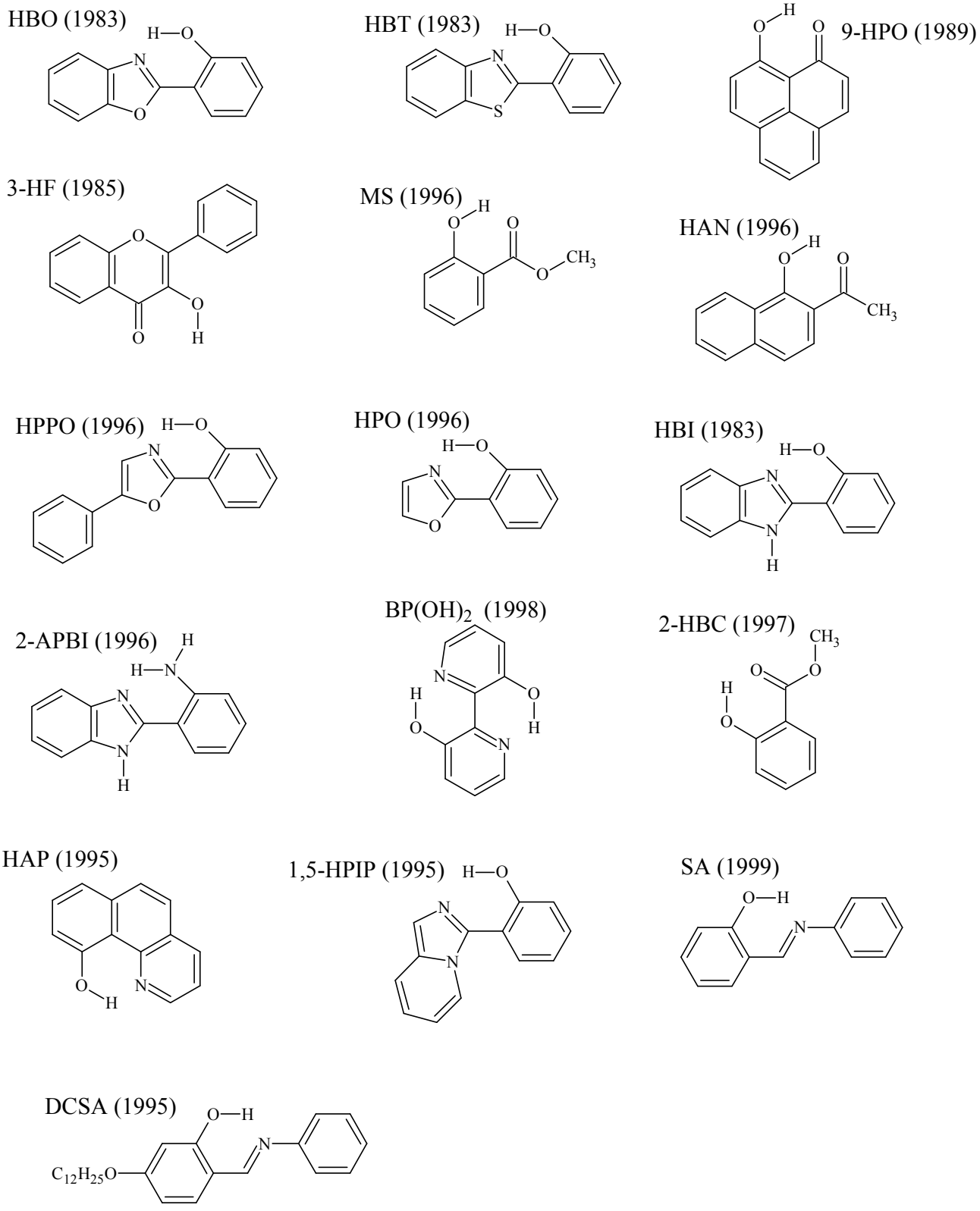


Figura 12. Estruturas capazes de apresentar o mecanismo de ESIPT. Entre parênteses o ano da publicação na literatura.

Além de sofrer influência das alterações estruturais, como as que ocorrem em moléculas que apresentam os mecanismos de ESIPT, TICT e formação de excímeros, a emissão de fluorescência também é influenciada pelas condições do meio. Fatores como temperatura, pH, solvente e concentração são notadamente capazes de influenciar os mecanismos de desativação de uma molécula excitada até o estado fundamental[18,23-26,29].

O aumento de temperatura geralmente aumenta a eficiência de processos de relaxação vibracional, mas pelo curto tempo de vida desses processos, tem pouca influência no resultado final de emissão de fluorescência, o que permite, na maioria dos casos, que os ensaios de fluorescência possam ser realizados à temperatura ambiente sem a necessidade de um estudo termocrômico (estudo da alteração da emissão em função da variação de temperatura). Apesar disso, é fato que existem sistemas cujo mecanismo responsável pela de emissão de fluorescência é claramente dependente da temperatura, e se faz necessário, nesses casos, um estudo em diferentes temperaturas[18,23-26].

Em moléculas contendo grupamentos ácidos ou básicos, principalmente nas que apresentam conjugação de elétrons pi (como moléculas aromáticas), a protonação ou desprotonação de determinados grupamentos causa significativas alterações na emissão de fluorescência, o que evidencia a dependência da fluorescência em relação ao pH, sobretudo em solventes próticos[18,23-26].

A dependência da fluorescência em relação ao tipo de solvente é extremamente relevante e envolve diversos fatores como viscosidade, polaridade, caráter prótico, entre outros[30-35]. Solventes mais polares ou próticos, por exemplo, tendem a solvatar grupamentos de maior momento dipolo tais como -OH e -NH_2, o que pode causar significativas alterações tanto nas transições eletrônicas, quanto na possibilidade de realização de processos como ESIPT, TICT, formação de excímeros e até mesmo influenciar em equilíbrios ácido-base existentes na molécula, alterando assim a emissão de fluorescência. A viscosidade de alguns solventes também pode influir, pois interfere na difusão das moléculas no sistema, regendo dessa forma as possibilidades de colisões desativadoras com transferência de energia por processo não radiativo do fluoróforo, espécie excitada emissora de fluorescência, para outras espécies desativadoras[18,23].

Ainda como fator relevante que afeta a emissão de fluorescência temos a concentração das espécies no sistema. Diferente do processo de absorção, onde um aumento de concentração ocasiona aumento da absorção, na emissão de fluorescência, uma concentração muito elevada acarreta em aumento de possibilidade de processos de supressão interna tais como conversão interna, auto-absorção (onde a emissão ocorre em comprimentos de onda em

que existe absorção) entre outros, diminuindo a eficiência da emissão de fluorescência. Portanto, para estudos de fluorescência, normalmente utilizamos sistemas diluídos, minimizando os efeitos de supressão interna e potencializando a eficiência quântica da fluorescência. Cabe ressaltar que sistemas extremamente diluídos também podem não apresentar rendimentos quânticos de fluorescência significativos, pois se a quantidade de espécies emissoras for muito pequena, podemos ficar fora da faixa de detecção do aparelho. Assim fica claro que deve ser encontrada uma concentração ótima, na qual o processo de emissão tem sua eficiência máxima em relação aos processos de desativação não radiativos.

2.2.3 Mecanismo da ESIPT

Como visto anteriormente, o processo de ESIPT consiste num fototautomerismo onde um próton é transferido de um grupo ácido doador para um grupo básico aceptor de próton, no estado excitado[1-7]. Uma molécula contendo uma hidroxila fenólica como o grupo doador de próton e o nitrogênio do anel azólico como o grupo aceptor de próton, em distância menor que 2 Å e com uma geometria adequada, pode sofrer uma reação de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT), onde o hidrogênio é transferido do grupo ácido para o básico[33]. O mecanismo da ESIPT é apresentado na **Figura 13**, onde em solventes não polares e apróticos, o confôrmero enol-*cis* (os termos *cis* e *trans* usados nos compostos benzazólicos referem-se às posições relativas entre os átomos de nitrogênio do anel azólico e de oxigênio do grupo fenólico) representa a espécie predominante no estado fundamental (E_I), com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio.

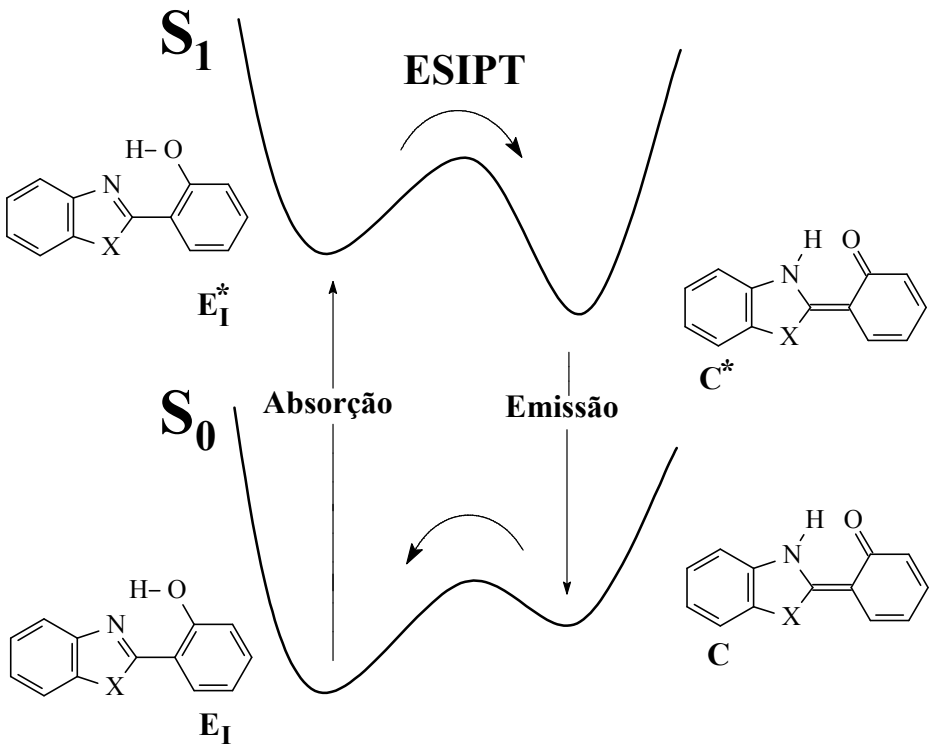


Figura 13. Mecanismo da ESIPT para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH.

A excitação dessa molécula gera um enol excitado (E_1*), o qual é convertido no tautômero ceto excitado (C*), através da transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. A transferência é facilitada, pois no estado excitado o grupamento fenólico se torna mais ácido e o nitrogênio azólico mais básico[33]. A forma ceto excitada (C*) é mais estável do que a forma enol excitada (E_1*) por 1,5 kcal/mol[35]. A velocidade de transferência do próton é da ordem de femtosegundos [36]. No tautômero ceto excitado (C*), os grupos N-H e C=O também estão ligados por uma ponte de hidrogênio intramolecular. O tautômero ceto excitado (C*) emite fluorescência dando origem à forma ceto no estado fundamental (C). A partir da forma ceto no estado fundamental (C) o próton retorna ao seu estado inicial regenerando a forma normal (E_I) sem qualquer mudança fotoquímica[16,17].

Muitas moléculas orgânicas são capazes de absorver luz na região do visível ou ultravioleta, mas nem todas são capazes de exibir luminescência. Moléculas orgânicas, como é o caso dos compostos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, que sofrem o mecanismo de ESIPT, são capazes de absorver no ultravioleta e emitir no visível[18]. Esta separação entre as bandas de absorção e de emissão é medida em termos do deslocamento de Stokes (Δ_{ST}), que é definido como a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção (λ_{max}^{abs}) e de emissão da molécula (λ_{max}^{em}). O deslocamento de Stokes da maioria das espécies

fluorescentes encontra-se na faixa de 50 a 70 nm. Porém quando a espécie envolvida sofre mudanças estruturais, como o fototautomerismo, assumindo uma estrutura de menor energia antes de emitir luz, o deslocamento de Stokes poderá se tornar maior, usualmente na faixa de 100 a 250 nm[37]. A **Figura 14** representa a diferença entre o deslocamento de Stokes para fluorescência normal e o deslocamento de Stokes para fluorescência por ESIPT.

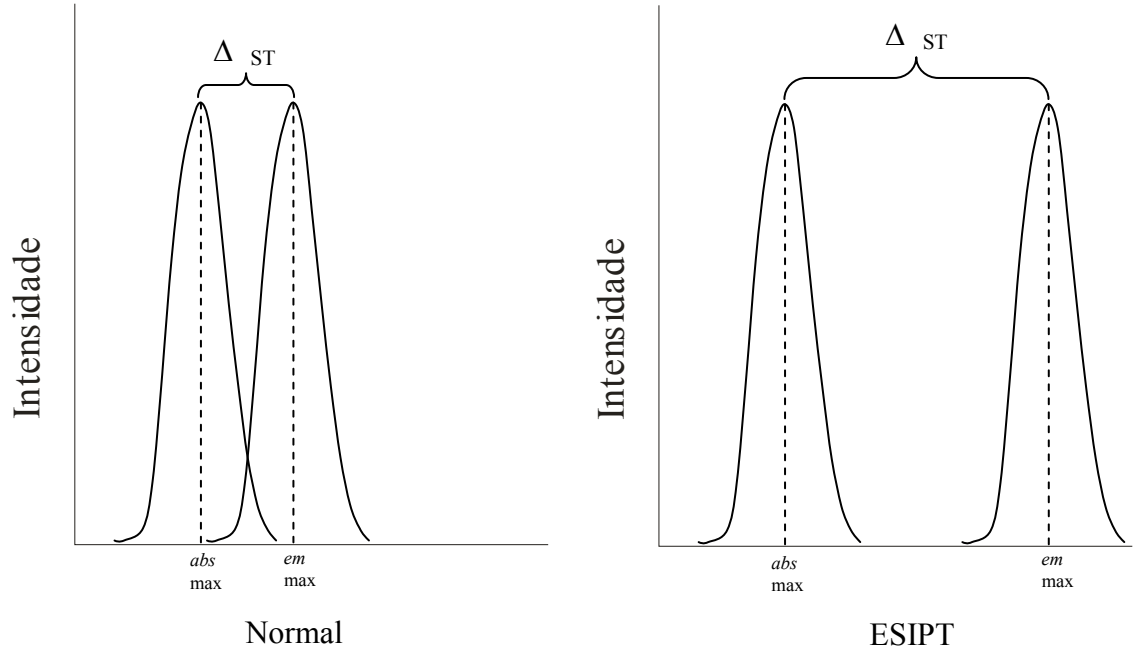


Figura 14. Deslocamentos de Stokes (Δ_{ST}).

2.2.4 Influência do solvente na ESIPT

O mecanismo da ESIPT é fortemente influenciado pela polaridade do solvente, e diferentes confôrmeros podem ser estabilizados em solução. Dependendo do tipo de solvente, há predomínio de uma ou outra forma, e vários estudos teóricos e experimentais têm sido realizados para explicar as diferentes estruturas em solução[38-40]. A **Figura 15** apresenta as possíveis geometrias da forma enol para compostos 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos em solução.

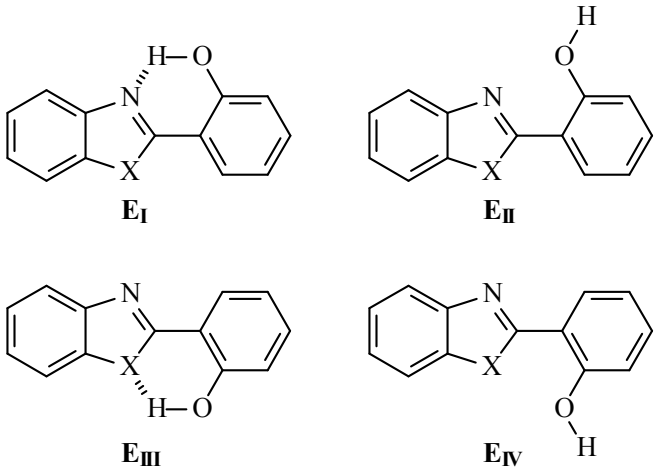


Figura 15. Geometrias da forma enol para 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis em solução, onde X = O, S ou NH para E_I, E_{II} e E_{IV} e X = O ou S para E_{III}.

Solventes polares próticos competem pelo próton da hidroxila fenólica, enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o átomo de nitrogênio azólico e formando a ligação de hidrogênio intermolecular com o solvente (solvatação), estabilizando, dessa forma, o confôrmero enol-*cis* aberto (E_{II}). Já em solventes apolares e/ou apróticos a espécie majoritária é o confôrmero enol-*cis* (E_I), mas as formas enol-*trans* (E_{III}) e enol-*trans* aberto (E_{IV}) também podem ser estabilizadas. As formas E_{II}, E_{III} e E_{IV} não apresentam o mecanismo de ESIPT, logo competem com a forma E_I que é a responsável pela fluorescência por ESIPT. A estabilização das formas E_{II}, E_{III} e E_{IV} ocasiona diminuição de espécies emissoras por ESIPT, diminuindo a intensidade de emissão da banda relativa à ESIPT e, eventualmente, até o surgimento de outra banda de emissão relativa às espécies E_{II}, E_{III} e E_{IV}[41,42].

Também é importante ressaltar que o outro heteroátomo do anel azólico (representado por X na **Figura 15**) também interfere no equilíbrio entre as espécies solvatadas, pois como X pode ser O, S ou NH, verifica-se que pela maior eletronegatividade do oxigênio, a molécula 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (X=O) tende a estabilizar a espécie enol-*trans* (E_{III}), diminuindo a população da forma enol-*cis* e, por conseqüência, diminuindo a intensidade da banda de emissão da ESIPT em relação aos outros compostos, 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (X=S) e 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol (X=NH).

2.3 BASES DE SCHIFF (IMINAS)

2.3.1 Definições

As iminas são compostos que apresentam o grupamento C=N, que quando N substituídas, são conhecidas como bases de Schiff em homenagem ao seu descobridor, o químico alemão Hugo Schiff. A **Figura 16** apresenta a estrutura genérica de uma imina, na qual se R_3 for diferente de hidrogênio, tem-se uma base de Schiff[43-49].

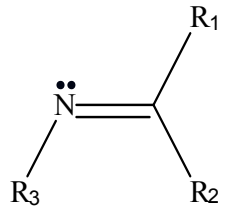


Figura 16. Estrutura genérica das iminas, onde R_1, R_2 e R_3 = H, radical alquila ou arila.

Estes compostos são análogos nitrogenados de aldeídos e cetonas, onde a ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N) ocupa o lugar da ligação dupla carbono-oxigênio (C=O) dos compostos carbonílicos. Caso R_1 ou R_2 seja hidrogênio, são classificadas como aldiminas, e se tanto R_1 como R_2 forem radicais carbônicos são classificadas como cetiminas[12,13,43-49].

Como os átomos de carbono e nitrogênio apresentam hibridização sp^2 e o nitrogênio tem um par de elétrons não compartilhado, tais compostos apresentam isomeria geométrica e a nomenclatura deve levar em conta a estereoquímica *E* ou *Z*. Iminas derivadas de aldeídos formam quase que unicamente o isômero *E* (termodinamicamente mais estável), enquanto que para iminas derivadas de cetonas a proporção depende dos substituintes, mas geralmente não há predomínio significativo de um dos isômeros[43-50]. A **Figura 17** exemplifica os casos de isomerismo *E* e *Z* numa imina.

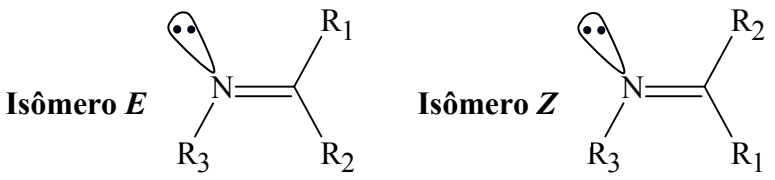


Figura 17. Isomerismo *E* e *Z* em iminas, onde $R_1 > R_2$ em prioridade, segundo as regras de Cahn-Ingold-Prelog.

A nomenclatura IUPAC das iminas é feita pela substituição do sufixo –o dos hidrocarbonetos pelo sufixo –imina. Alternativamente podemos considerar as iminas derivadas de aldeídos ou cetonas e nomeá-las indicando o nome do radical R_3 como N substituído, seguido do nome do aldeído (ou cetona), alterando a terminação –al (ou –ona) por –imina[44,50,51]. A **Figura 18** exemplifica um caso de nomenclatura das iminas.

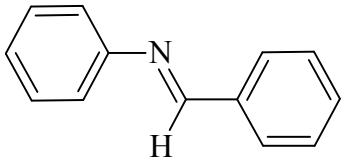


Figura 18. (*E*)-*N*-fenilbenzilidenimina.

2.3.2 Obtenção

As iminas são compostos derivados de aldeídos ou cetonas e são obtidas através de reações de condensação (através da perda de água) do grupo amino (-NH_2) das aminas com o grupo carbonila (C=O) de aldeídos e cetonas. A reação de aldeídos e cetonas com amônia (NH_3) produz iminas muito instáveis, porém o uso de aminas primárias permite a síntese de iminas com grande estabilidade. A reação é, normalmente, catalisada por ácido, mas em se tratando de aminas aromáticas (conferem maior estabilidade) e de aldeídos aromáticos teremos reagentes em condições otimizadas e a catálise ácida é dispensável[44-49]. A **Figura 19** apresenta o esquema da condensação de aminas primárias com aldeídos.

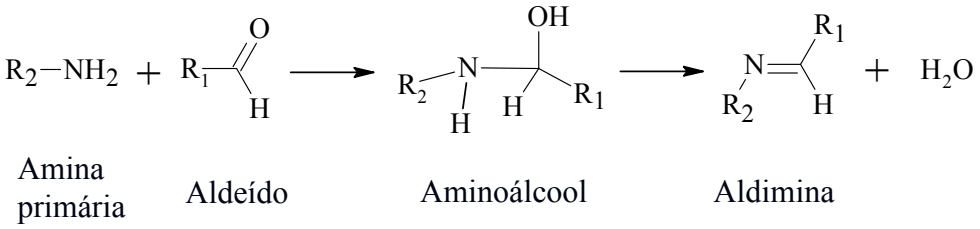


Figura 19. Esquema da condensação de amina primária com aldeído.

A reação é normalmente catalisada por ácido, mas a formação da imina é lenta em pH muito baixo ou muito alto e é, em geral, mais rápida entre pH 4 e pH 5. A necessidade da catálise ácida é verificada na etapa em que o aminoálcool protonado perde uma molécula de

água e se transforma num íon imínio. O ácido converte o grupo OH em um melhor grupo de saída ($^{+}OH_2$). A **Figura 20** demonstra o mecanismo da reação de condensação de uma amina primária e um aldeído[43,44,52].

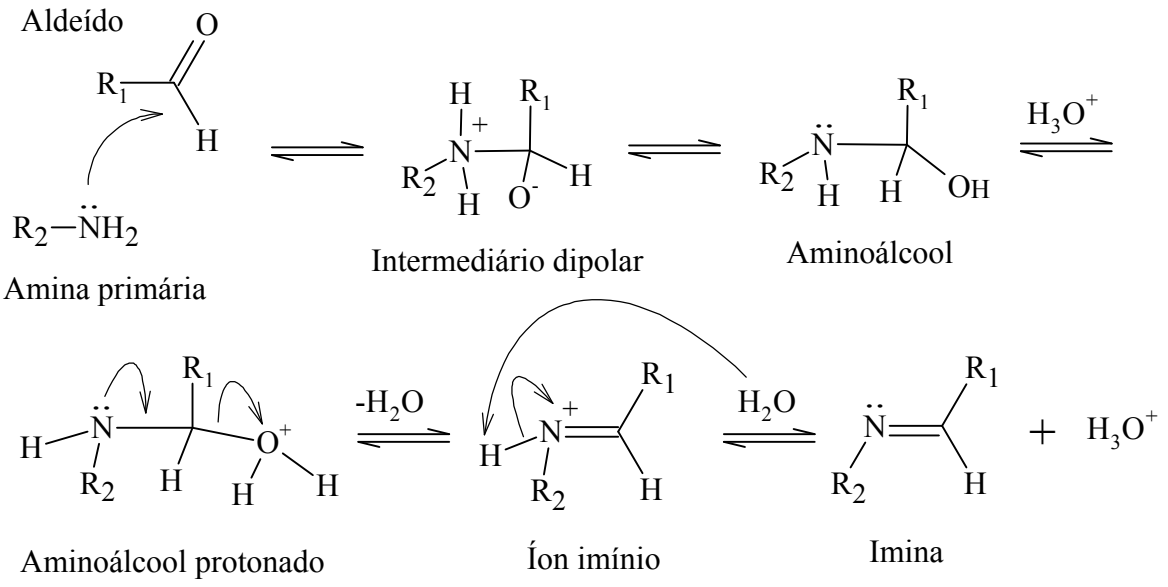


Figura 20. Mecanismo da condensação de amina primária com aldeído, catalisada por ácido.

Como pode ser verificado neste mecanismo, a amina adiciona-se à carbonila do aldeído formando um intermediário tetraédrico dipolar. Após, um próton é transferido do nitrogênio para o oxigênio produzindo o aminoálcool. Nessa etapa o ácido protona o oxigênio formando um melhor grupo de saída ($^{+}OH_2$), havendo perda de água e formação do íon imínio. A perda de um próton para a água forma a imina e regenera o H_3O^{+} catalítico.

No caso da reação entre aminas aromáticas e aldeídos (ou cetonas) aromáticos a reação torna-se mais eficaz e ocorre em temperatura ambiente sem a necessidade da catálise por ácido, pois a conjugação dos anéis aromáticos estabiliza as iminas formadas, que se apresentam na forma de sólidos bem cristalinos, obtendo alto grau de pureza e bons rendimentos, diferentes da maioria das iminas não aromáticas que são oleosas, lábeis e sensíveis à umidade[44,53-62].

Cabe ressaltar, como pôde ser visto no mecanismo da **Figura 20**, que o processo de formação das iminas implica na possibilidade da reação inversa, ou seja, hidrólise da imina. Dados de literatura comprovam a possibilidade relevante das iminas sofrerem reação de hidrólise pela própria presença de água no sistema. Nesse sentido, a presença de substituintes aromáticos que estabilizem a imina dificulta a reação de hidrólise.

2.3.3 Estrutura Eletrônica

Pela Teoria de Ligação de Valência (TLV), as iminas apresentam o grupamento C=N, no qual tanto o carbono quanto o hidrogênio estão com hibridização sp^2, o que faz com que seus substituintes estejam em ângulos de aproximadamente 120° entre si, produzindo uma geometria trigonal plana em torno da ligação C=N. O nitrogênio apresenta um par de elétrons não compartilhado, além de ser mais eletronegativo, o que aumenta a densidade eletrônica em torno do nitrogênio e diminui em torno do carbono, o que torna a ligação C=N dipolar[44]. A **Figura 21** apresenta o formalismo dos orbitais híbridos sp^2 do carbono e do nitrogênio.

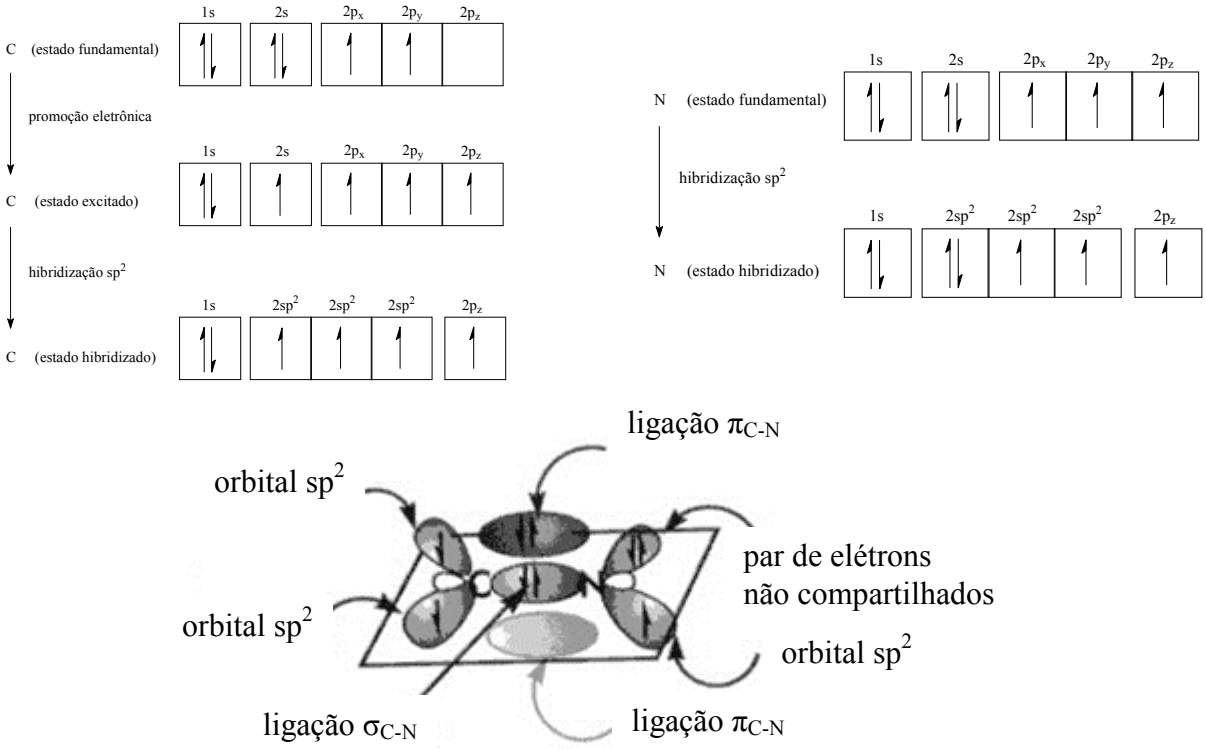


Figura 21. Formalismo dos orbitais híbridos sp^2 do carbono e do nitrogênio[44].

Segundo a Teoria do Orbital Molecular a ligação sigma entre o carbono e o nitrogênio é resultado da combinação linear em fase dos orbitais atômicos híbridos sp^2 do carbono e do nitrogênio, cada um desses orbitais contribuindo com um elétron na formação do orbital molecular ligante σ. Por outro lado, a interação fora de fase dos orbitais atômicos gera um orbital molecular antiligante σ*, que se encontra vazio no estado fundamental, no qual a região de maior probabilidade de encontrar os elétrons situa-se fora da região entre os núcleos. Já no orbital molecular ligante σ, os elétrons terão maior probabilidade de serem encontrados na região entre os núcleos. Também verificamos que no orbital molecular ligante

σ, a região de maior probabilidade de encontrar os elétrons é mais próxima do átomo de nitrogênio, que é mais eletronegativo, do que do carbono (ligação polar). Já no orbital molecular antiligante σ* a maior probabilidade fica perto do átomo de carbono[44]. A **Figura 22** apresenta a representação dos orbitais moleculares σ e σ* do carbono e do nitrogênio na ligação C=N.

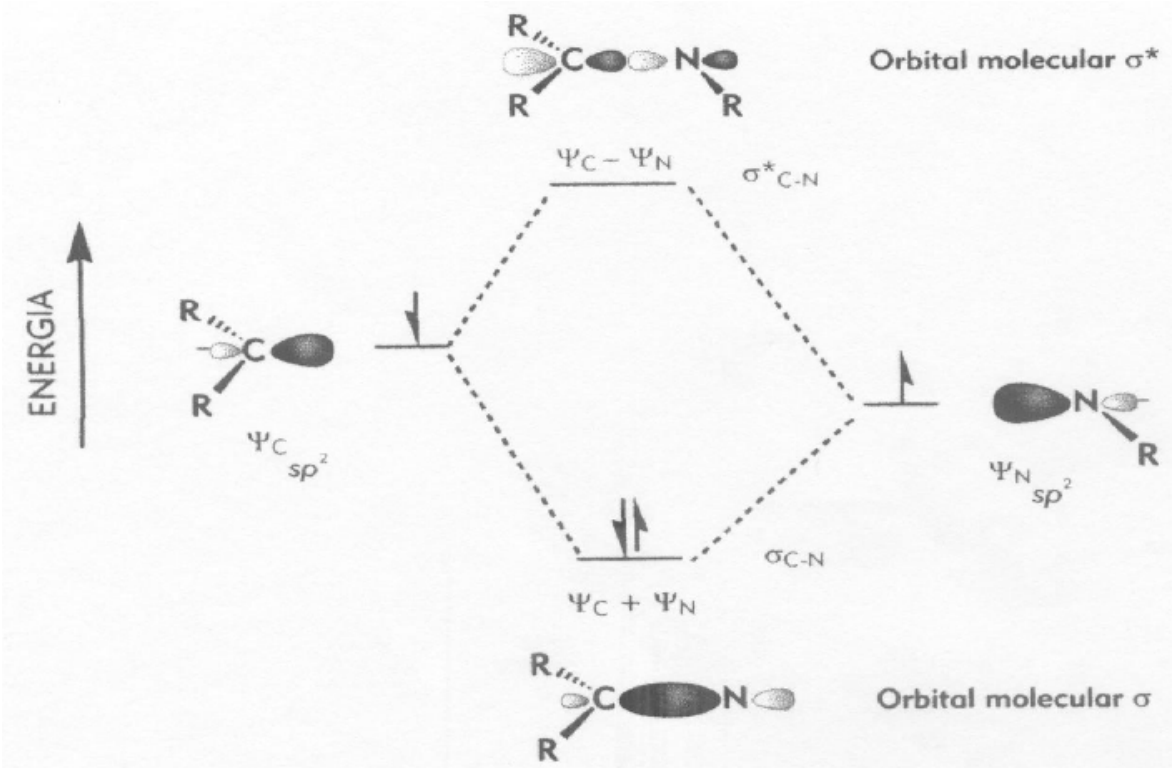


Figura 22. Orbitais moleculares σ e σ* da ligação C=N[44].

O entrosamento em fase dos orbitais $2p_z$ puros do carbono e do nitrogênio forma a ligação π (orbital molecular ligante π). Esse orbital, completo no estado fundamental (contém os elétrons π da ligação C=N), apresenta alta densidade eletrônica acima e abaixo do plano da ligação C=N e com maior probabilidade de encontrar os elétrons mais perto do nitrogênio. Existe também um orbital molecular antiligante π*, mais energético do que o orbital molecular π. Esse orbital encontra-se vazio no estado fundamental e tem a região de maior probabilidade de encontrar os elétrons mais perto do carbono (o que demonstra a maior eletrofilicidade, capacidade de acomodar elétrons, do carbono)[44]. A **Figura 23** apresenta a representação dos orbitais moleculares π e π* do carbono e do nitrogênio na ligação C=N.

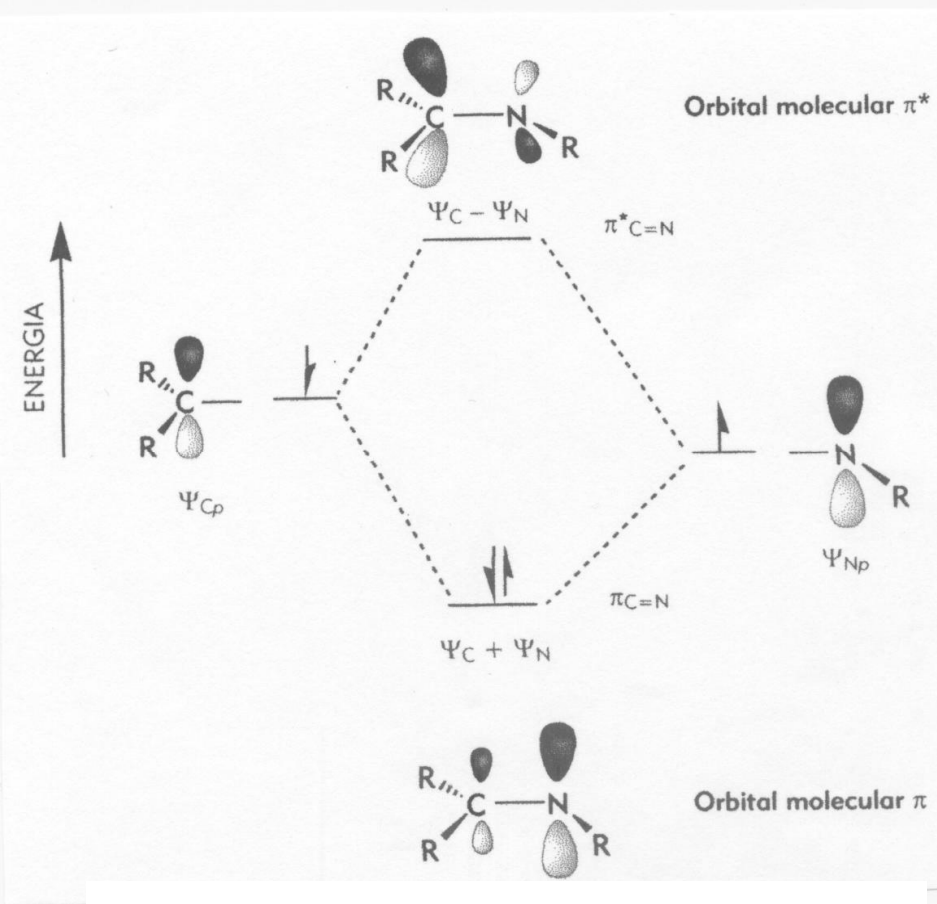


Figura 23. Orbitais moleculares π e π* da ligação C=N[44].

É de grande interesse para análise da reatividade das iminas, ressaltar que o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio situa-se em um orbital não ligante e é denominado orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), enquanto que o orbital π*, que encontra-se vazio, é o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO). Os orbitais HOMO e LUMO são denominados orbitais de fronteira e são úteis para explicar fenômenos de absorções de energia e algumas reações possíveis para as iminas[44]. A **Figura 24** apresenta a representação dos orbitais de fronteira para ligação C=N.

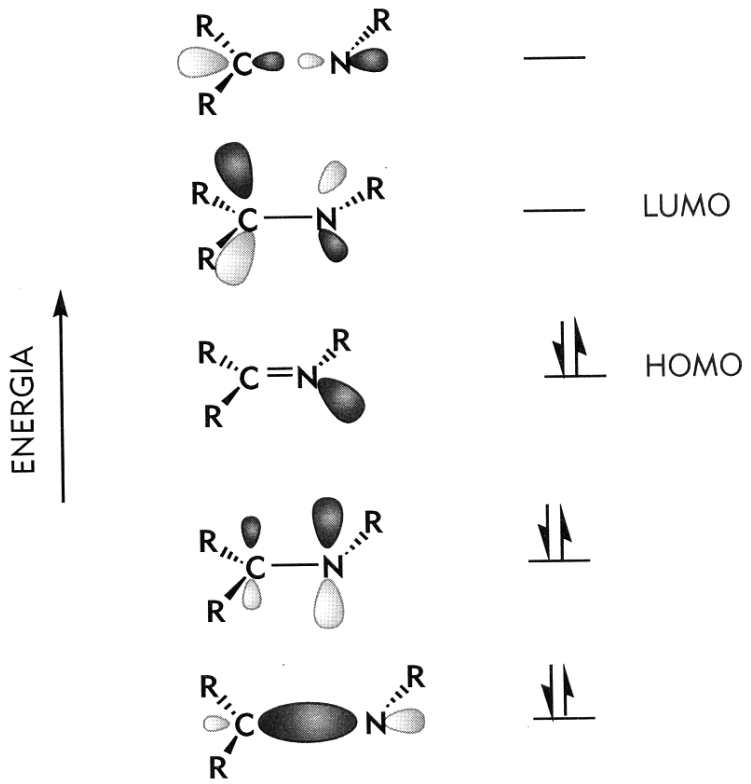


Figura 24. Orbitais de fronteira para ligação C=N[44].

De acordo com a Teoria da Ligação de Valência, o grupo C=N é representado pelo somatório das funções de onda das estruturas canônicas A, B e C, multiplicado pelo fator de contribuição C_a, C_b e C_c de cada estrutura ao híbrido de ressonância[44], como pode ser observado na **Figura 25**.

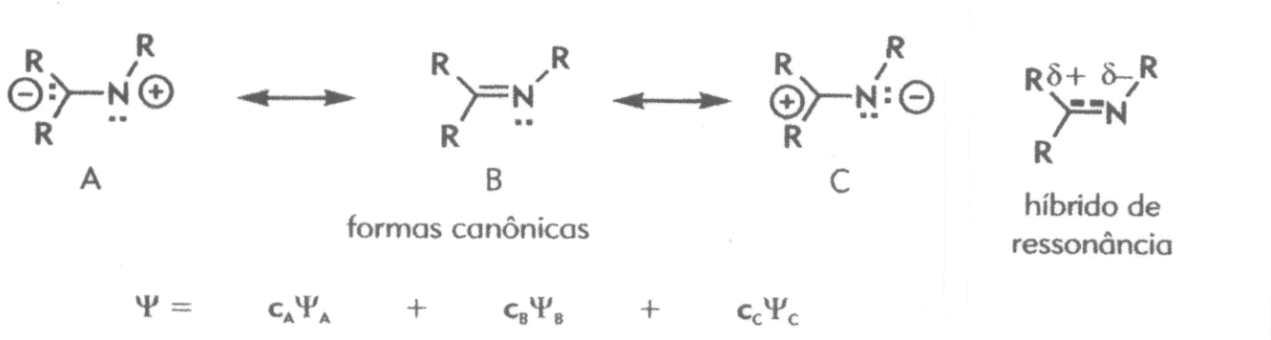


Figura 25. Estrutura do grupo C=N segunda a Teoria da Ligação de Valência[44].

Notamos que a contribuição da forma B é a mais importante, visto que os átomos de carbono e nitrogênio estão neutros e com o octeto completo. A forma C não pode ser

desprezada, pois apresenta a segunda melhor contribuição, pois o nitrogênio (mais eletronegativo) encontra-se com carga negativa e o carbono com carga positiva, o que ajuda a comprovar a eletrofilicidade do carbono e nucleofilicidade do nitrogênio.

Podemos perceber que todas as teoria usadas para explicar a estrutura eletrônica da ligação C=N são complementares e nos ajudam a prever as propriedades físicas e a reatividade química das iminas[44].

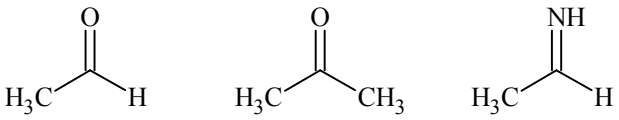
2.3.4 Reatividade

Devido à estrutura eletrônica do grupo C=N, as iminas podem apresentar diferentes possibilidades de reação, o que pode gerar uma competição, fazendo com que as condições de reação ou os substituintes no carbono e no nitrogênio levem a favorecer uma ou outra reação.

Como foi discutido anteriormente, a ligação C=N das iminas tem caráter polar, pois o átomo de nitrogênio é mais eletronegativo que o de carbono. Devido à presença desse dipolo, o átomo de carbono, com carga parcial positiva, pode atuar como eletrófilo e o átomo de nitrogênio, com carga parcial negativa e par de elétrons não compartilhado, comporta-se como nucleófilo. Dessa forma o grupo C=N apresenta competição entre a possibilidade de sofrer adição de um nucleófilo no carbono, ou de atuar como nucleófilo com o nitrogênio atuando como doador do par de elétrons não compartilhado, permitindo que sofra protonação ou coordenação de ácidos de Lewis[43,44,52].

Como foi visto no item **2.3.3** (estrutura eletrônica), a forma canônica C (**Figura 25**) contribui para a formação do carbono com carga parcial positiva (sítio eletrofílico). Em comparação com compostos carbonílicos, onde o átomo eletronegativo é o oxigênio, as iminas terão a forma canônica C com menor contribuição para o híbrido de ressonância, pois o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio, o que torna o carbono das iminas menos eletrofílico do que o carbono de aldeídos e cetonas. Outra abordagem que comprova a menor eletrofilicidade das iminas em relação aos compostos carbonílicos é a análise dos orbitais de fronteira. Nas iminas o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) tem um alto valor de energia quando comparado com o LUMO de aldeídos e cetonas, o que dificulta o ataque do nucleófilo, que necessitará de maior energia para poder depositar seu par de elétrons no LUMO das iminas do que no LUMO de aldeídos e cetonas[44].

A **Figura 26** mostra os valores calculados (método semi-empírico AM1) para o LUMO do acetaldeído, da acetona e da acetaldimina[44].



LUMO (eV) = 0,835 0,844 1,22

Figura 26. Valores calculados (método AM1) para o a energia do LUMO[44].

As iminas apresentam características de bases de Lewis devido ao nitrogênio possuir par de elétrons não compartilhado. Como oxigênio e nitrogênio pertencem ao mesmo período da tabela periódica, possuem volumes semelhantes, logo a eletronegatividade prevalece como fator predominante na basicidade relativa entre compostos carbonílicos e iminas. Como átomos menos eletronegativos oferecem pares de elétrons para o compartilhamento com mais facilidade, as iminas são mais básicas que aldeídos e cetonas, pois o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio. A **Figura 27** apresenta valores de pK_a para o ácido conjugado de algumas bases de Lewis, onde a piridina está sendo usada como aproximação para basicidade das iminas[43,44,52].

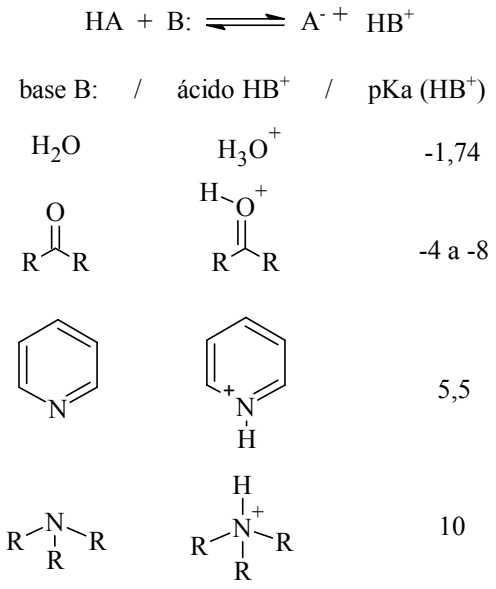


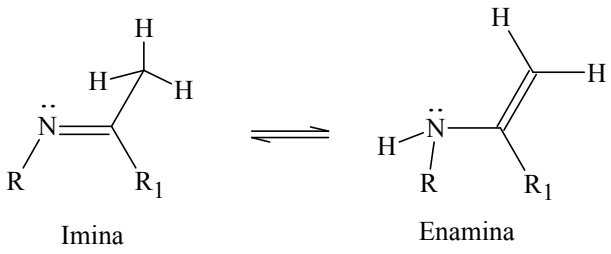
Figura 27. Basicidade relativa em valores de pK_a do ácido conjugado[44].

Assim podemos concluir que, em relação aos compostos carbonílicos, as iminas têm maior facilidade de atuarem como bases de Lewis, permitindo a protonação do nitrogênio ou a coordenação do nitrogênio com ácidos de Lewis. Por outro lado apresentam menor eletrofilicidade, resultando numa maior dificuldade em sofrer ataques de nucleófilos no carbono do grupo C=N.

Outra possibilidade de reação por parte das iminas consiste na presença de hidrogênio no carbono vizinho ao grupo C=N (carbono α). Esse átomo de hidrogênio (H_α) é um sítio relativamente ácido (pK_a 19-25) e pode sofrer ataque por bases, produzindo um azoenolato[44].

Na estrutura dos azoenolatos, o nitrogênio fica com carga parcial negativa, e como é um átomo menos eletronegativo do que o oxigênio, os azoenolatos são menos estáveis do que os enolatos (derivados de aldeídos e cetonas). Em conseqüência, as ligações C-H_α em iminas são menos ácidas do que as ligações C-H_α em aldeídos e cetonas. Como a enolização da ligação C-H_α é uma reação que compete com a adição nucleofílica no carbono da ligação C=N, a escolha do reagente, mais nucleofílico ou mais básico, permite que se promova uma reação quimiosseletiva, na qual um caminho reacional predomina sobre o outro[43,44,52].

Também devemos ressaltar a possibilidade da existência de tautomerismo, onde o H_α é transferido para o nitrogênio produzindo um equilíbrio entre imina e enamina como mostra a **Figura 28**.



Imina Enamina

Figura 28. Equilíbrio imina-enamina.

A participação da enamina nesse equilíbrio é muito menos pronunciada do que a participação dos enóis no equilíbrio com compostos carbonílicos. Em resumo, as iminas apresentam três sítios reativos[44], um sujeito a ataque nucleofílico, um sujeito a ataque ácido e um sujeito a enolização como mostra a **Figura 29**.

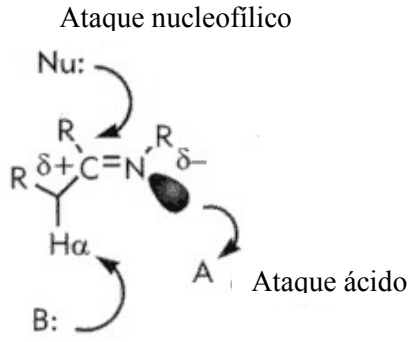


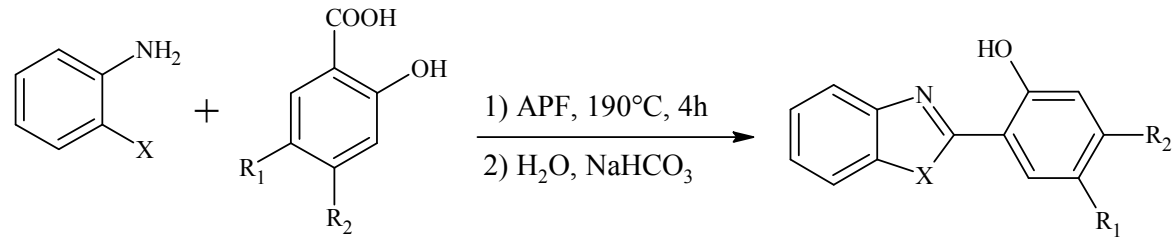
Figura 29. Sítios reativos de uma imina[44].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 METODOLOGIA SINTÉTICA

3.1.1 Precursores benzazólicos (6-10)

Os precursores benzazólicos foram sintetizados conforme metodologia bem estabelecida anteriormente e utilizada no LNMO[1-7,63]. A **Figura 30** apresenta o esquema sintético para a obtenção dos precursores benzazólicos[64].



1, X=OH
2, X=SH

3, R_1=H e R_2=H
4, R_1=H e R_2=NH_2
5, R_1=NH_2 e R_2=H

6, R_1=H, R_2=H e X=O
7, R_1=H, R_2=NH_2 e X=O
8, R_1=H, R_2=NH_2 e X=S
9, R_1=NH_2, R_2=H e X=O
10, R_1=NH_2, R_2=H e X=S

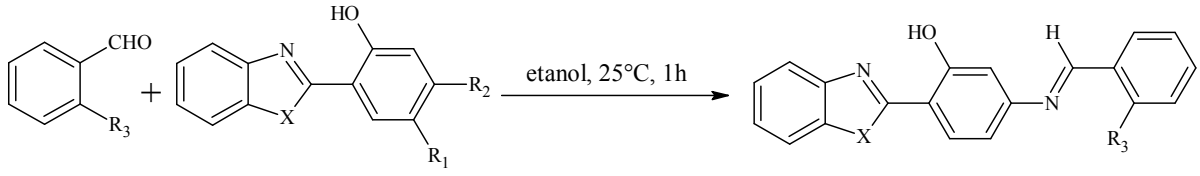
Figura 30. Esquema sintético dos precursores benzazólicos.

A síntese consiste na condensação do ácido 2-hidroxibenzóico **(3)** ou do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico **(4)** ou do ácido 5-amino-2-hidróxibenzóico **(5)** com as anilinas *orto*-substituídas: *orto*-aminofenol **(1)** e *orto*-aminotiofenol **(2)**, em ácido polifosfórico (APF)[63,65-68,] à temperatura de 190ºC, por 4 horas. Após esfriar, a mistura é vertida em gelo picado. O precipitado obtido é filtrado em funil Büchner e a seguir neutralizado com solução de Na_2CO_3 a 10%, lavado com água e seco a temperatura ambiente. A seguir, é purificado através de cromatografia em coluna, usando clorofórmio como eluente. As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada usando clorofórmio como eluente.

O composto 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **(6)** foi sintetizado, não como precursor, mas como importante produto para a comparação de suas propriedades fotofísicas com as das bases de Schiff sintetizadas, sobretudo no estudo de sensor ácido descrito nesse trabalho.

3.1.2 Novas Bases de Schiff derivadas de benzazóis

Os compostos benzazólicos sintetizados pelos procedimentos anteriores, constituem a estrutura de partida para formar os novos compostos heterocíclicos contendo a estrutura imina (base de Schiff). O esquema sintético de obtenção das bases de Schiff[12,13,43,44,52] derivadas do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol **(7)** e do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(8)** é apresentado na **Figura 31** e o esquema sintético de obtenção das bases de Schiff derivadas do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol **(9)** e do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(10)** é apresentado na **Figura 32**.



11, R_3=OH

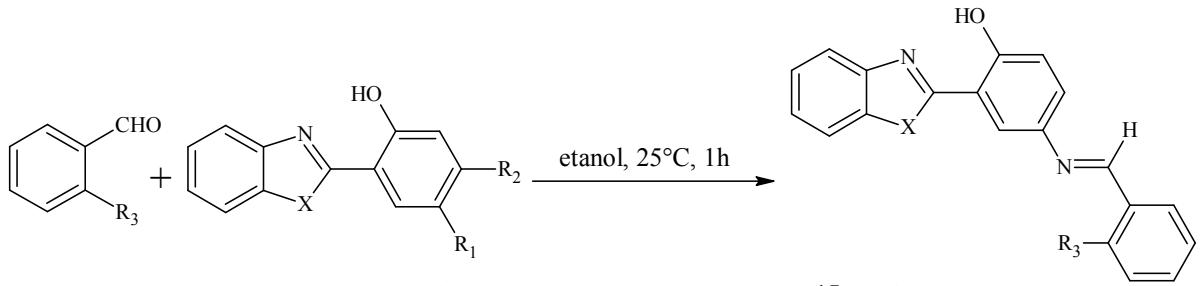
7, R_1=H, R_2=NH_2 e X=O

8, R_1=H, R_2=NH_2 e X=S

13, X=O e R_3=OH

14, X=S e R_3=OH

Figura 31. Esquema sintético de obtenção das bases de Schiff **(13,14)**.



11, R_3=OH

12, R_3=H

9, R_1=NH_2, R_2=H e X=O

10, R_1=NH_2, R_2=H e X=S

15, X=O e R_3=OH

16, X=S e R_3=OH

17, X=O e R_3=H

Figura 32. Esquema sintético de obtenção das bases de Schiff **(15-17)**.

Para obter as iminas, os compostos benzazólicos sintetizados previamente reagem com o saliciladeído **(11)** ou com o benzaldeído **(12)**, através de um mecanismo de condensação entre o grupo amino do precursor benzazólico e o grupo carbonílico dos aldeídos, conforme mecanismo descrito no item **2.3.2**, na **Figura 20**. Como os aldeídos utilizados são líquidos e os precursores benzazólicos sólidos, e os volumes dos aldeídos usados são pequenos, foram

acrescentados de 3 a 5 mL de etanol como solvente para a homogeinização da mistura reacional[12,13]. A reação foi realizada em temperatura ambiente, sob agitação, por 1h.

O precipitado formado foi lavado com etanol gelado e seco a temperatura ambiente. As iminas derivadas do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol **(9)** e do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(10)** não necessitaram de processos de purificação, apresentando alto grau de pureza após a lavagem com etanol a frio, o que foi comprovado pelos espectros de absorção na região do infravermelho (IV), de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN) e pelos resultados da análise elementar. Já as iminas derivadas do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol **(7)** e do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(8)** se mostraram de difícil purificação, não apresentando o mesmo grau pureza, mesmo após recristalização em etanol.

Pela análise da estrutura do precursor benzazólico podemos prever que a melhor reatividade é a do precursor com o grupo amino na posição 5', que permite a síntese sem necessidade de purificação. Este comportamento deve-se ao fato desse grupo amino estar em posição *para* em relação a outro grupo doador, o grupo hidroxila, o que confere maior nucleofilicidade ao grupo amino do que quando esse encontra-se na posição 4', ou seja, em posição *para* em relação ao anel azólico, um grupo retirador de elétrons, o que diminui a nucleofilicidade do grupo amino no precursor no qual se localiza na posição 4'.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DAS NOVAS BASES DE SCHIFF

Para todas as moléculas sintetizadas neste trabalho, a caracterização espectroscópica no infravermelho (IV) e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN) têm um papel destacado, já que estas moléculas possuem bandas e/ou sinais muito característicos. As reações destas moléculas produzem derivados que apresentam modificações espectroscópicas muito bem definidas, fazendo-se então necessária, e muito didática, esta discussão. Os espectros de IV e ^{1}H-RMN encontram-se em anexo.

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Como discutido anteriormente, as iminas **13** e **14**, apresentaram menor grau de pureza, o que é confirmado por dois sinais característicos em 3400 e 3500 cm^{-1}, referentes aos hidrogênios do grupo $-NH_2$. Esses sinais indicam a presença dos precursores benzazólicos de partida que não foram eliminados durante o processo de purificação das amostras. Entretanto,

as iminas **15-17** apresentaram espectros de limpos, de fácil identificação, com sinais bem característicos das iminas, demonstrando o alto grau de pureza dessas amostras.

Todas as iminas apresentaram sinais bem característicos. Os estiramentos das hidroxilas fenólicas que normalmente aparecem como um sinal forte e bem característico na região de 3700 e 3500 cm^{-1}, para moléculas que apresentam ligações de hidrogênio intramolecular, são de difícil identificação, e quando identificados, aparecem como uma banda fraca e alargada em comprimentos de onda abaixo de 3500 cm^{-1}. Os estiramentos C-H de aromáticos podem ser observados claramente na região de 3040-3070 cm^{-1}. Os estiramentos referentes ao C-H do grupo imina podem ser observados na região de 2900 cm^{-1}. São observados sinais em torno de 1600 cm^{-1}, referentes aos estiramentos do grupo N=C. Os espectros apresentam sinais fortes referentes aos estiramentos C=C na região de 1500 cm^{-1}. Além disso, os espectros apresentaram sinais fortes na região de 750 cm^{-1} referentes às flexões das fenilas dissubstituídas em *orto*. Os referidos sinais podem ser observados na **Figura 33**, que apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **16**.

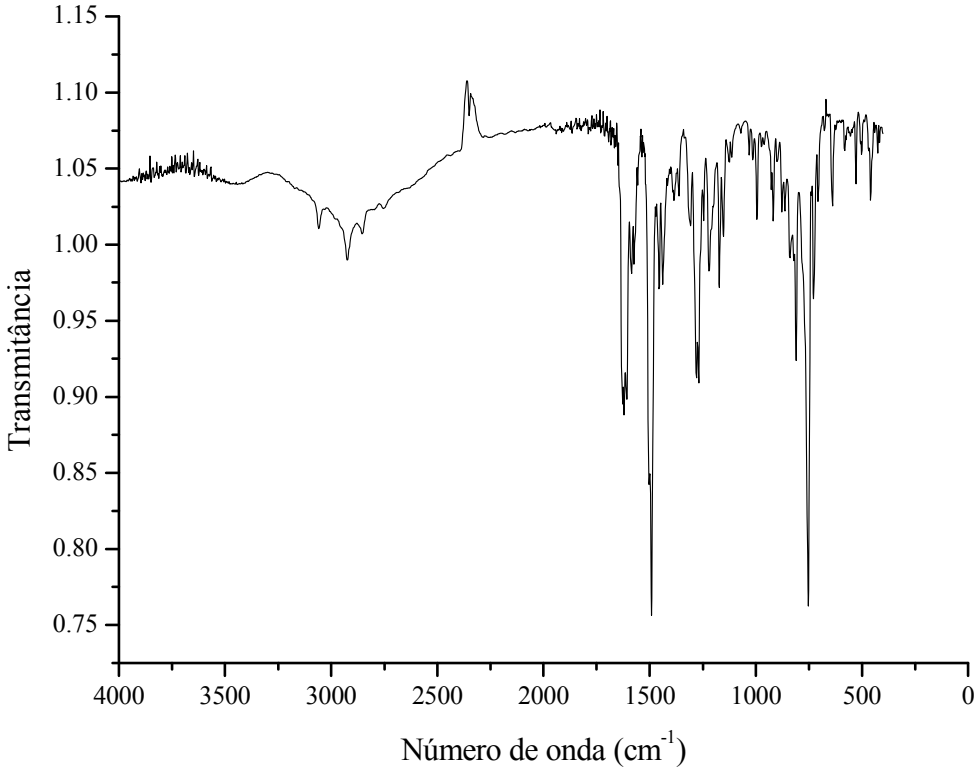


Figura 33. Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **16** em KBr.

A **Tabela II** apresenta os dados relativos às bandas apresentadas pelas iminas **13-17**.

Tabela II. Bandas características nos espectros de absorção no infravermelho para as iminas **13-17** (valores em cm^{-1}).

Imina	13	14	15	16	17
C-H	3059	3050	3059	3057	3073
NC-H	2927	2927	2927	2921	2923
C=N	1617	1608	1612	1622	1613
C=C	1485	1477	1490	1492	1493
Ar-*o*-dissubs.	761	752	753	752	763

3.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foram obtidos à temperatura ambiente, usando $CDCl_3$ como solvente. Para a análise dos espectros de RMN, os anéis aromáticos das iminas foram classificados em **A** e **B**, de acordo com a **Figura 34**, que mostra a estrutura da imina **15**.

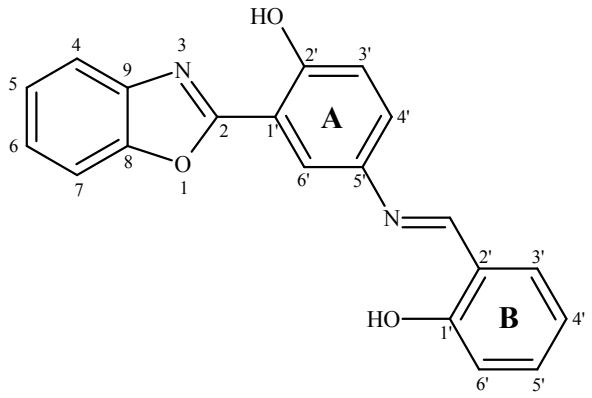


Figura 34. Esquema para denominação dos anéis aromáticos da imina **15**.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, as iminas **13-16** apresentam um singlete em torno de 13 ppm, relativo ao hidrogênio da hidroxila fenólica do anel **B** e outro singlete entre 13-11 ppm, relativo ao hidrogênio da hidroxila fenólica do anel **A**. Esses deslocamentos são diferentes do esperado, pois normalmente uma hidroxila fenólica aparece na região entre 7-4 ppm, dependendo da estrutura molecular. Este grande deslocamento para

frequência mais alta deve-se à ligação de hidrogênio intramolecular que desblinda o hidrogênio. Verifica-se que nas iminas **14** e **16**, cujo anel azólico apresenta o enxofre como heteroátomo, o sinal do hidrogênio da hidroxila fenólica do anel **A** aparece mais próximo de 13 ppm, junto ao sinal do hidrogênio da hidroxila fenólica do anel **B**. Já nas iminas **13** e **15**, cujo heteroátomo do anel azólico é o oxigênio, os sinais dos hidrogênios das duas hidroxilas fenólicas aparecem mais afastados, pois o hidrogênio da hidroxila do anel **A** localiza-se mais próximo de 11 ppm. Esse menor deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila do anel **A** nas iminas **13** e **15**, ocorre porque o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, o que, nessas iminas, enfraquece a ligação de hidrogênio entre a hidroxila fenólica do anel **A** e o nitrogênio do anel azólico. Como ligação de hidrogênio é mais fraca, o hidrogênio está menos desblindado, logo aparece em menores deslocamentos químicos[69]. A imina **17** apresenta um único singlete entre 12-11 ppm, referente ao hidrogênio da hidroxila fenólica do anel **A**, pois não apresenta a hidroxila fenólica no anel **B**. Além dos sinais característicos das hidroxilas fenólicas, todas as iminas apresentaram um singlete em torno de 8,6 ppm, sinal característico do hidrogênio do grupo N=C-H[69]. A **Figura 35** apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio em $CDCl_3$ para a imina **15**.

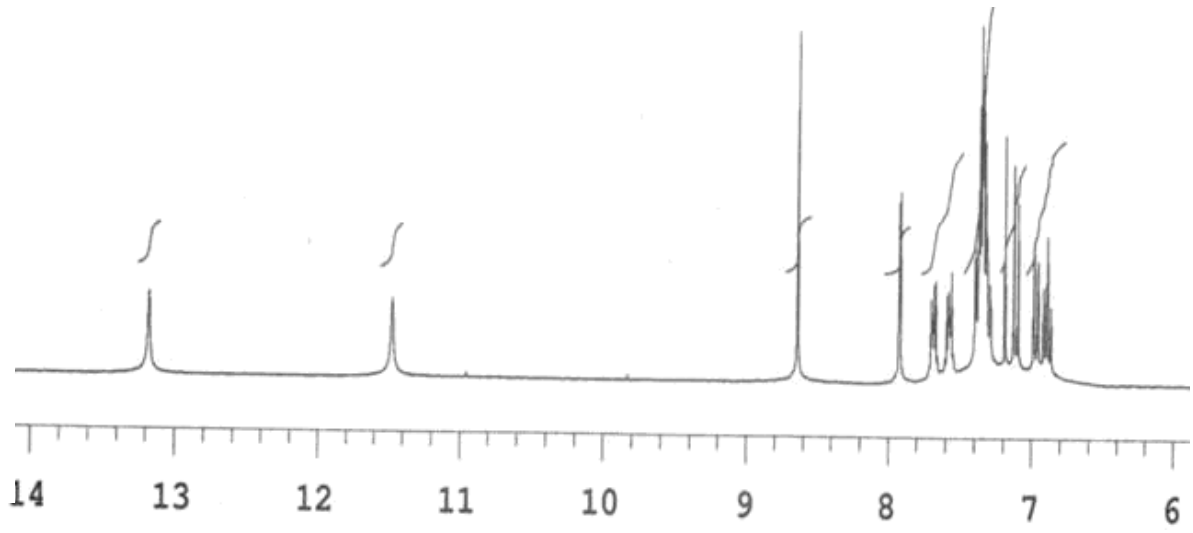


Figura 35. Espectro de ^{1}H-RMN da imina **15** (em $CDCl_3$).

Os hidrogênios dos anéis aromáticos são semelhantes para todas as iminas e localizam-se entre 6,5 e 8,2 ppm. Os hidrogênios H_4, H_5, H_6 e H_7 apresentaram sistema ABXY[70]. Os hidrogênios $H_{3'}$, $H_{5'}$ e $H_{6'}$, nas iminas **13** e **14**, e os hidrogênios $H_{3'}$, $H_{4'}$ e $H_{6'}$, nas iminas **15-17**, apresentaram sistema AMX[70]. A **Figura 36** apresenta o espectro de

ressonância magnética nuclear de hidrogênio em $CDCl_3$, com expansão na região aromática para a imina **15**. Os dados detalhados dos sinais e das constantes de acoplamentos estão relatados no item **4.4**.

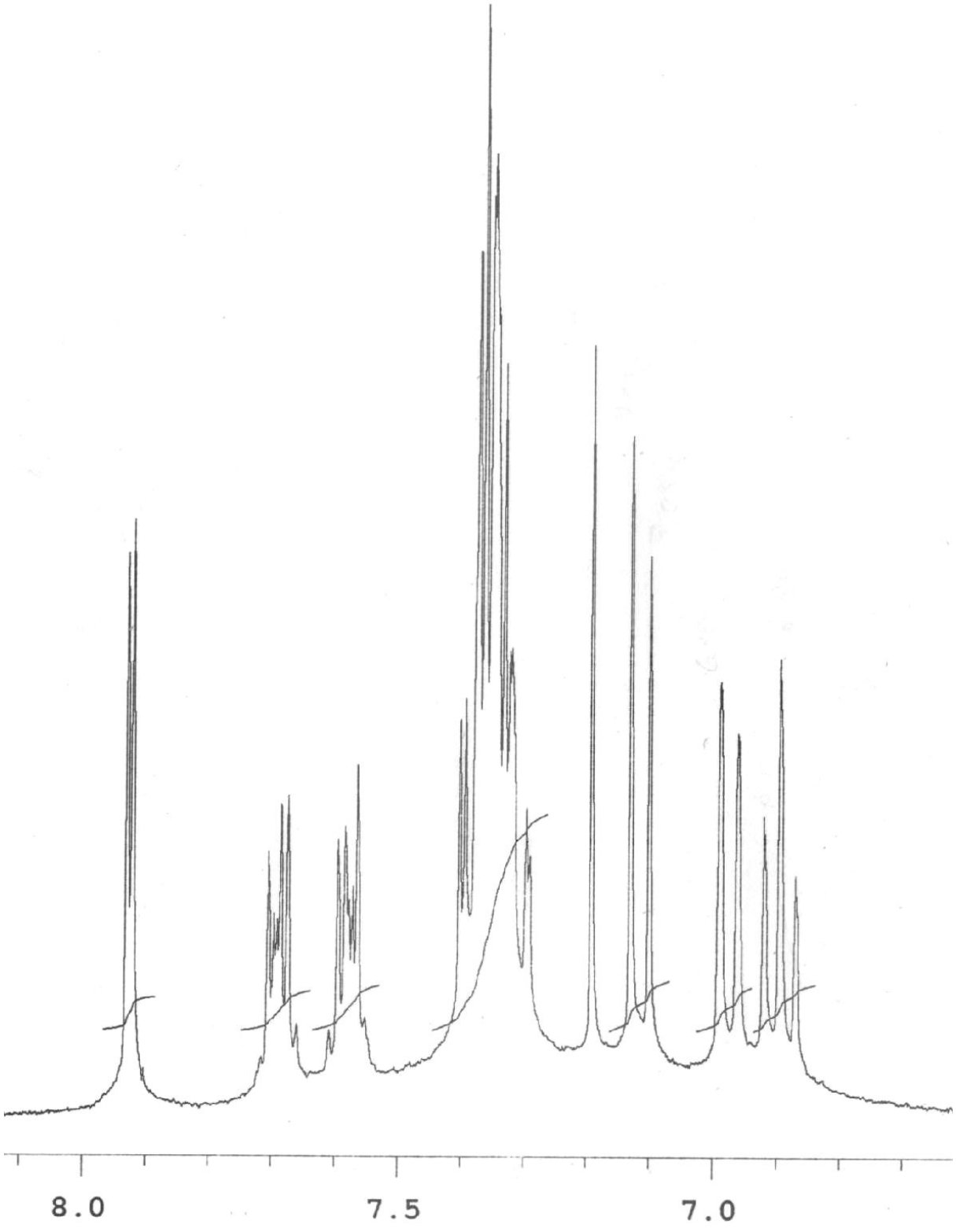


Figura 36. Expansão da região aromática do espectro de ^{1}H-RMN da imina **15** em $CDCl_3$.

3.3 ESTUDO FOTOFÍSICO

O comportamento fotofísico das novas bases de Schiff foi abordado a partir de duas metodologias distintas:

i) caracterização fotofísica, na qual foram avaliadas as características de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência desses compostos, comparando-os com o comportamento esperado para compostos que emitem fluorescência por ESIPT e

ii) estudo solvatocrômico, onde são discutidos os efeitos causados por solventes de diferentes constantes dielétricas (próticos ou apróticos) na absorção no UV-Vis e na emissão de fluorescência.

A **Figura 37** apresenta imagens das iminas **13-17** sob luz visível e sob luz ultravioleta.

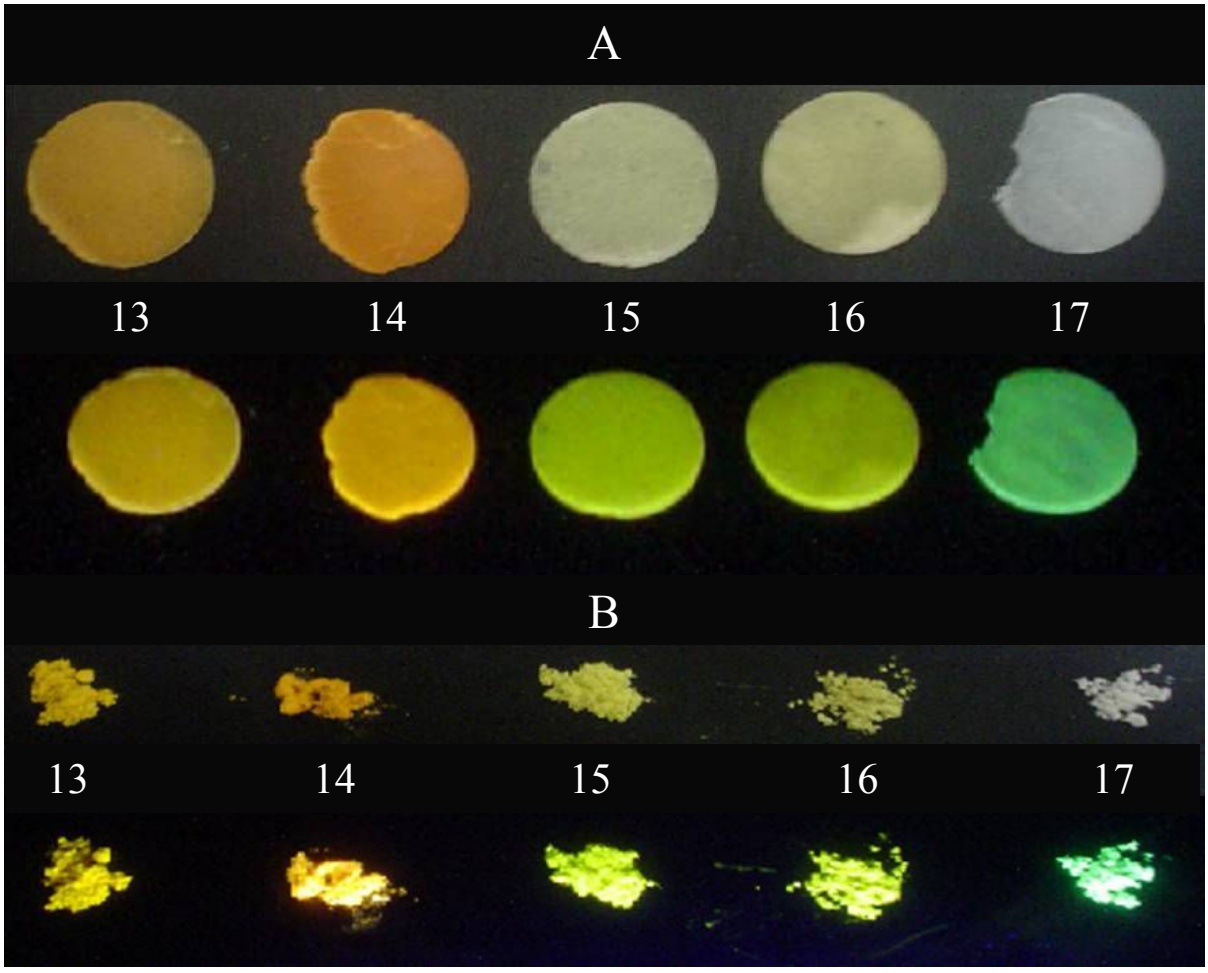


Figura 37. Iminas **13-16** sob luz visível (acima) e sob luz ultravioleta em 365 nm (abaixo) em pastilha de KBr (A) e no estado sólido (B).

A **Figura 38** apresenta imagens das iminas **15-17** sob luz visível e sob luz ultraviloleta em etanol.

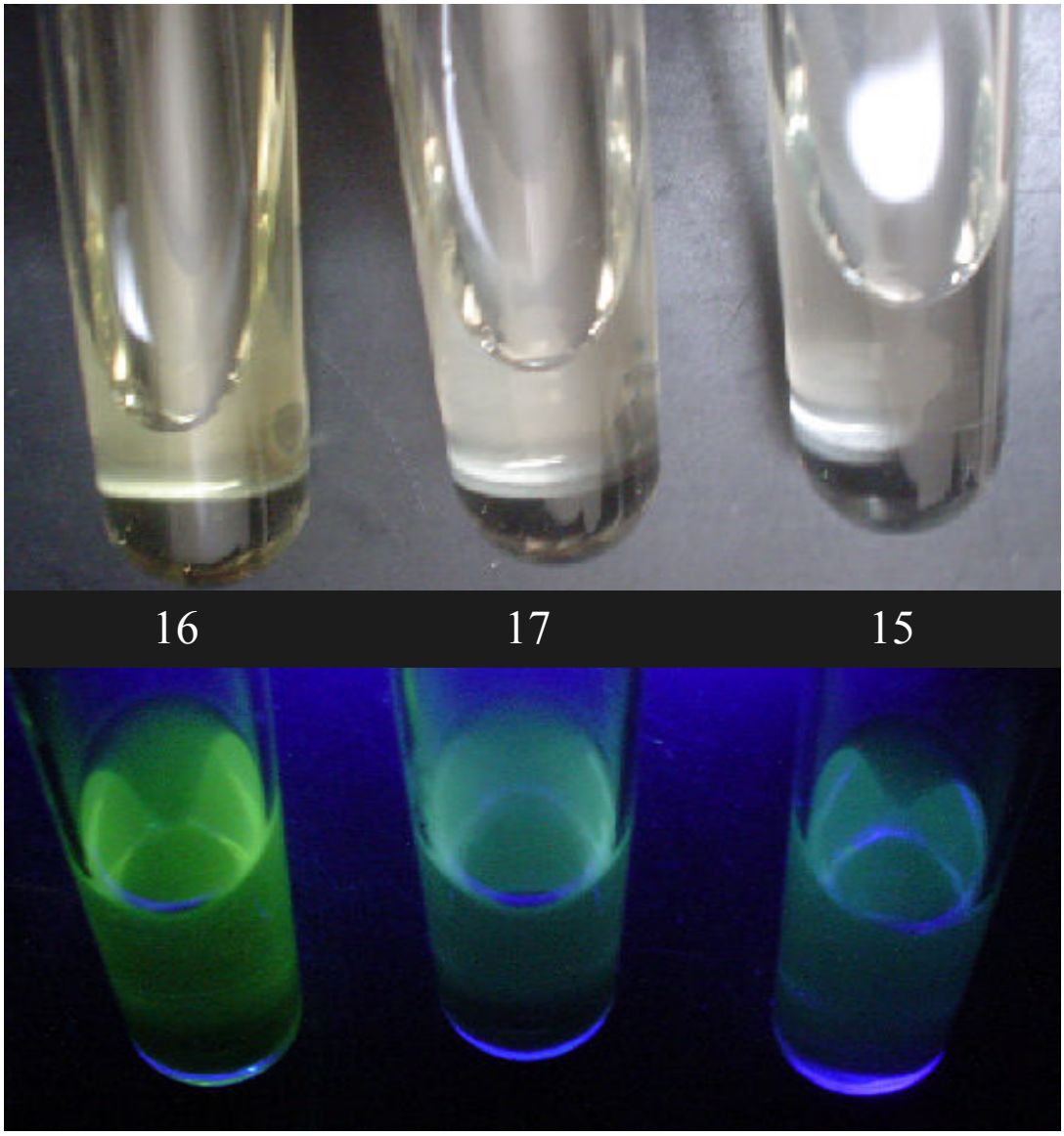


Figura 38. Iminas **15-17** sob luz visível (acima) e sob luz ultravioleta em 365 nm (abaixo) em etanol.

3.3.1 Caracterização fotofísica

As medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência, foram realizadas em temperatura ambiente, em estado sólido e em solução com concentração de 10^{-5} M. A primeira caracterização necessária é a comparação entre o comportamento fotofísico das iminas **13** e **14**, derivadas do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol, com as iminas **15** e **16**, derivadas do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol. Na **Figura 39** são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis em acetona, com concentração de 10^{-5} M, das iminas **13-16**.

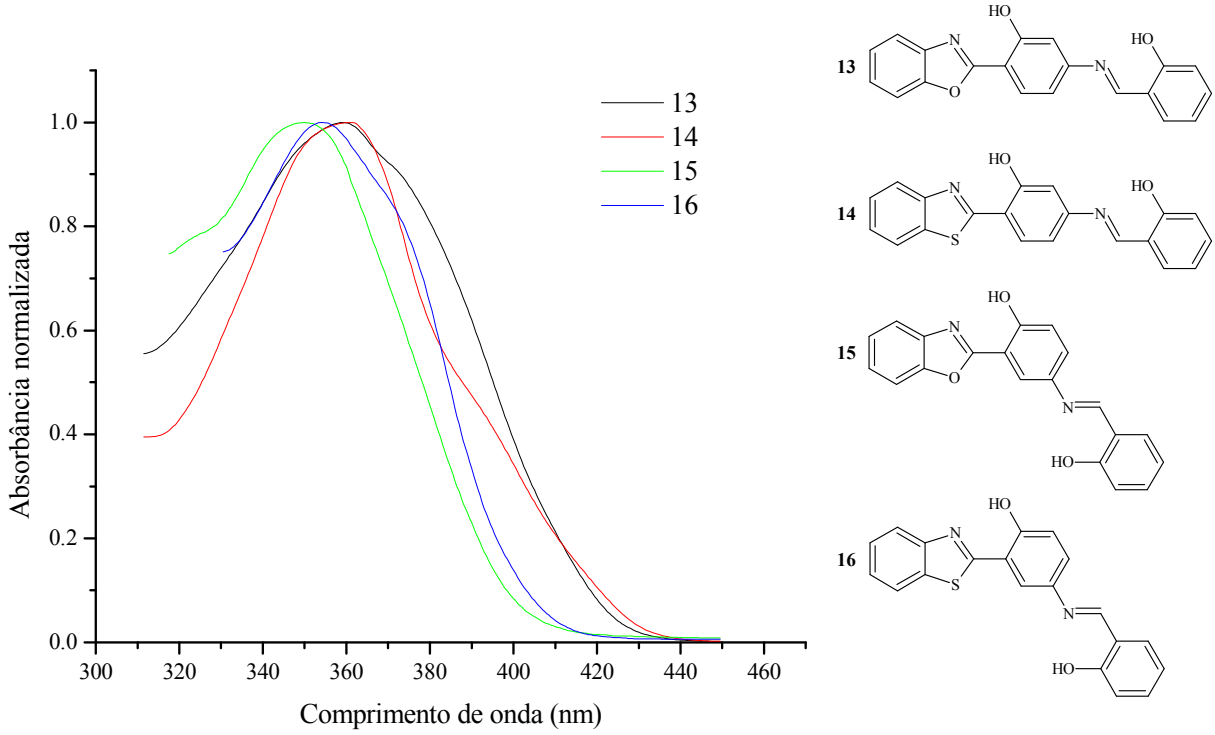


Figura 39. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis em acetona para as iminas **13-16**.

As iminas **13-16** apresentam máximos de absorção ($^{abs}_{max}$) localizados entre 345-364 nm. A análise dos espectros permite observar que nas iminas **13** e **14**, onde grupo imina localiza-se na posição 4' do composto benzazólico, há um deslocamento do máximo de absorção ($^{abs}_{max}$) para maiores comprimentos de onda (deslocamento de 8-14 nm para o vermelho) em relação ao máximo de absorção ($^{abs}_{max}$) das iminas **15** e **16**, onde o grupo imina está na posição 5' do composto benzazólico. Esse é um comportamento esperado, visto que as iminas **13** e **14** apresentam o grupo N=C em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica, o que permite que apresentem ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e

o nitrogênio do anel azólico mais intensa, fato que confere maior rigidez e planaridade à molécula, favorecendo as transições π→π*. Como as iminas **15** e **16** têm o grupo N=C em posição *para* em relação à hidroxila fenólica, há um enfraquecimento da ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do anel azólico, diminuindo a rigidez e planaridade da molécula. Também pode-se verificar, que nas iminas **14** e **16**, nas quais temos a presença do enxofre no anel azólico, há um deslocamento batocrômico de 6-13 nm do λ_{max}^{abs} em relação às iminas **13** e **15**, nas quais o enxofre é substituído pelo oxigênio no azel azólico. Essa maior conjugação apresentada pelas iminas com anel benzotiazólico em relação às iminas com anel benzoxazólico, deve-se à menor eletronegatividade do enxofre em relação ao oxigênio, o que permite que no anel benzotiazólico sejam facilitadas as transições eletrônicas π→π*. A **Figura 40** apresenta os espectros de emissão de fluorescência obtidos em estado sólido das iminas **13-16**, nos quais o comprimento de onda do máximo de absorção no UV-Vis foi usado como comprimento de onda de excitação para as medidas de fluorescência. Cabe ressaltar que, para fins de comparação, todos os espectros de sólidos foram obtidos com quantidades equimolares de amostra[63,71-73].

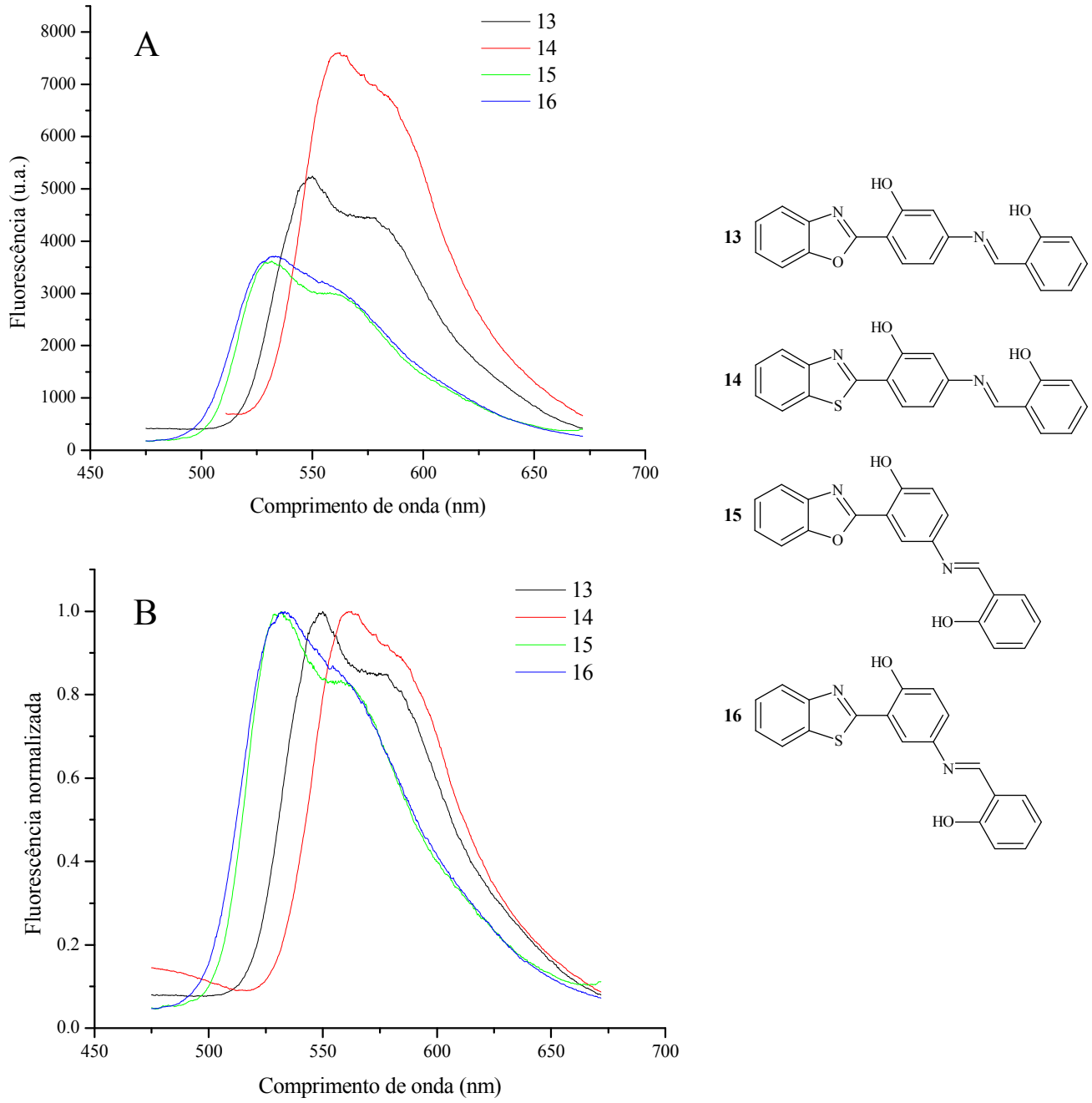


Figura 40. Espectros (A) não normalizados e (B) normalizados de emissão de fluorescência em estado sólido para as iminas **13-16**.

As iminas **13-16** apresentam máximos de emissão de fluorescência (λ^{em}_{max}), localizados entre 531-562 nm. Este comportamento é semelhante ao observado nos espectros de UV-Vis, com a iminas **13** e **14** apresentando o λ^{em}_{max} deslocado em 19 nm para o vermelho. Nas iminas **15** e **16** a menor intensidade de fluorescência e o λ^{em}_{max} deslocado para o azul é conseqüência

da presença do grupo N=C em posição *para* em relação à hidroxila fenólica o que resulta em enfraquecimento da ligação de hidrogênio intramolecular. Já nas iminas **13** e **14** esse enfraquecimento é atenuado, pois a ligação N=C se localiza em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica, o que permite ligação de hidrogênio mais intensa, com conseqüente aumento da rigidez e planaridade da molécula, facilitando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Verificamos também, que iminas com o anel benzoxazólico têm o máximo de emissão de fluorescência deslocado para o azul (deslocamento de 12 nm) em relação às iminas com o anel benzotiazólico, fato motivado pela menor eletronegatividade do enxofre em relação ao oxigênio.

A **Tabela III** apresenta os dados obtidos do estudo fotofísico, como os máximos de absorção ($^{abs}_{max}$), coeficientes de extinção molar (ε_{max}), máximos de emissão de fluorescência ($^{em}_{max}$) e deslocamentos de Stokes (Δ_{ST}).

Tabela III. Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência das iminas **13-16**.

Imina	(nm)	ε_{max} x 10^4 ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	(nm)	(nm)
13	353	5,6	550	197
14	364	4,5	562	197
15	345	2,3	531	186
16	350	2,3	533	183

Os deslocamentos de Stokes estão na faixa de 183 a 197 nm e são característicos de moléculas que apresentam rearranjo no estado excitado, como os compostos bezazólicos que apresentam o mecanismo de ESIPT. Estes compostos sofrem alteração estrutural no estado excitado, assumindo uma forma menos energética antes da emissão de fluorescência. Para moléculas com o fototautomerismo de ESIPT, esses deslocamentos são, geralmente, maiores que 100 nm, enquanto que para a maioria das moléculas fluorescentes ficam na faixa de 30 a 70 nm[3,18,24]. A **Figura 41** apresenta a comparação entre os espectros de absorção no UV-Vis em acetona na concentração de 10^{-5} M e emissão de fluorescência no estado sólido das iminas **13-16.** Cabe destacar que, pela impossibilidade da realização das medidas de absorção em estado sólido, os máximos de absorção em acetona foram usados para comparação com os máximos de emissão de fluorescência no estado sólido[6].

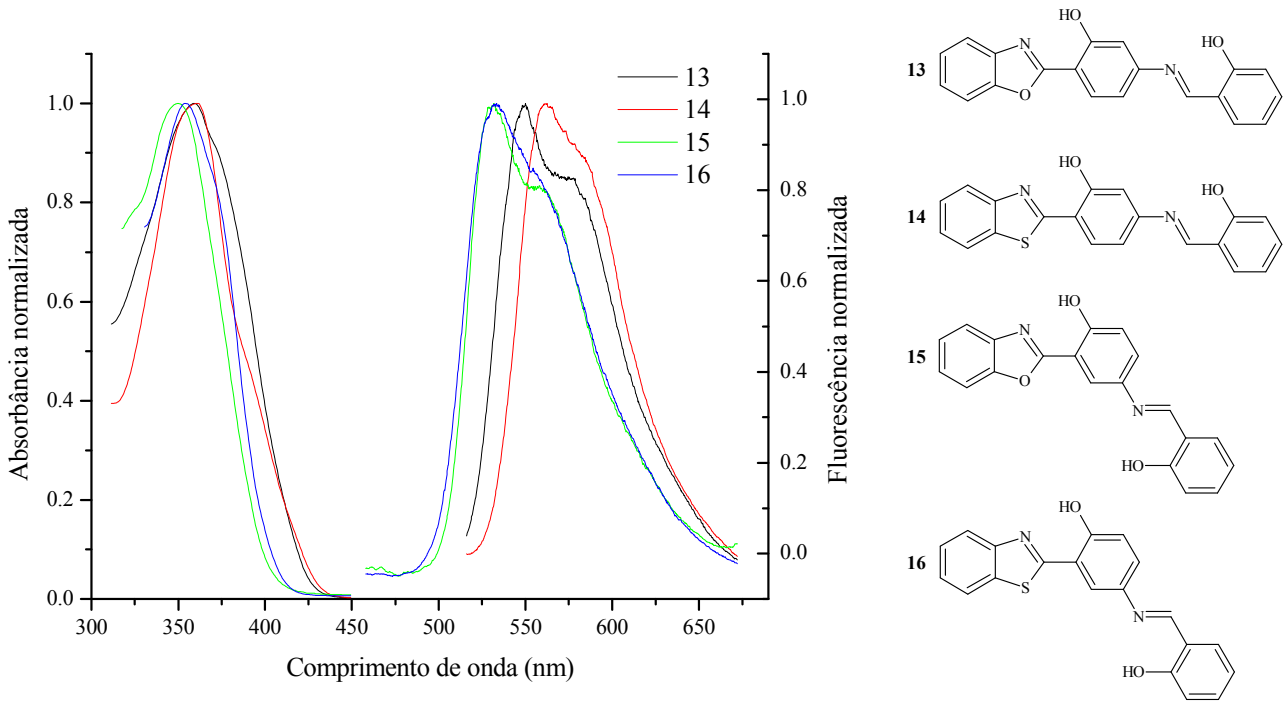


Figura 41. Espectros normalizados de absorção de UV-Vis (em acetona) e emissão de fluorescência (em estado sólido) das iminas **13-16**.

Podemos observar que na **Figura 41** onde estão representados os espectros de fluorescência em estado sólido e em acetona na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1} da imina **(15)** e do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **(6)**, para uma intensidade de fluorescência em torno de 3600 da imina **15**, o composto **6** apresenta saturação, ou seja, intensidade de fluorescência superior a 10000 (em destaque na **figura 42 – A**), o que obrigou a um ajuste nos parâmetros do aparelho, aumentando a abertura da janela da fotomultiplicadora, a fim de captar a diferença de intensidade. Verificamos que a diminuição de intensidade de fluorescência da imina **15** em relação ao composto **6** é de mesma grandeza tanto no estado sólido, quanto em solução. Desta forma, em comparação com compostos benzazólicos, como o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **(6)**, a imina **15** apresenta intensidade de fluorescência significativamente menor. Comportamento semelhante pode ser observado para as iminas **13, 14** e **16**.

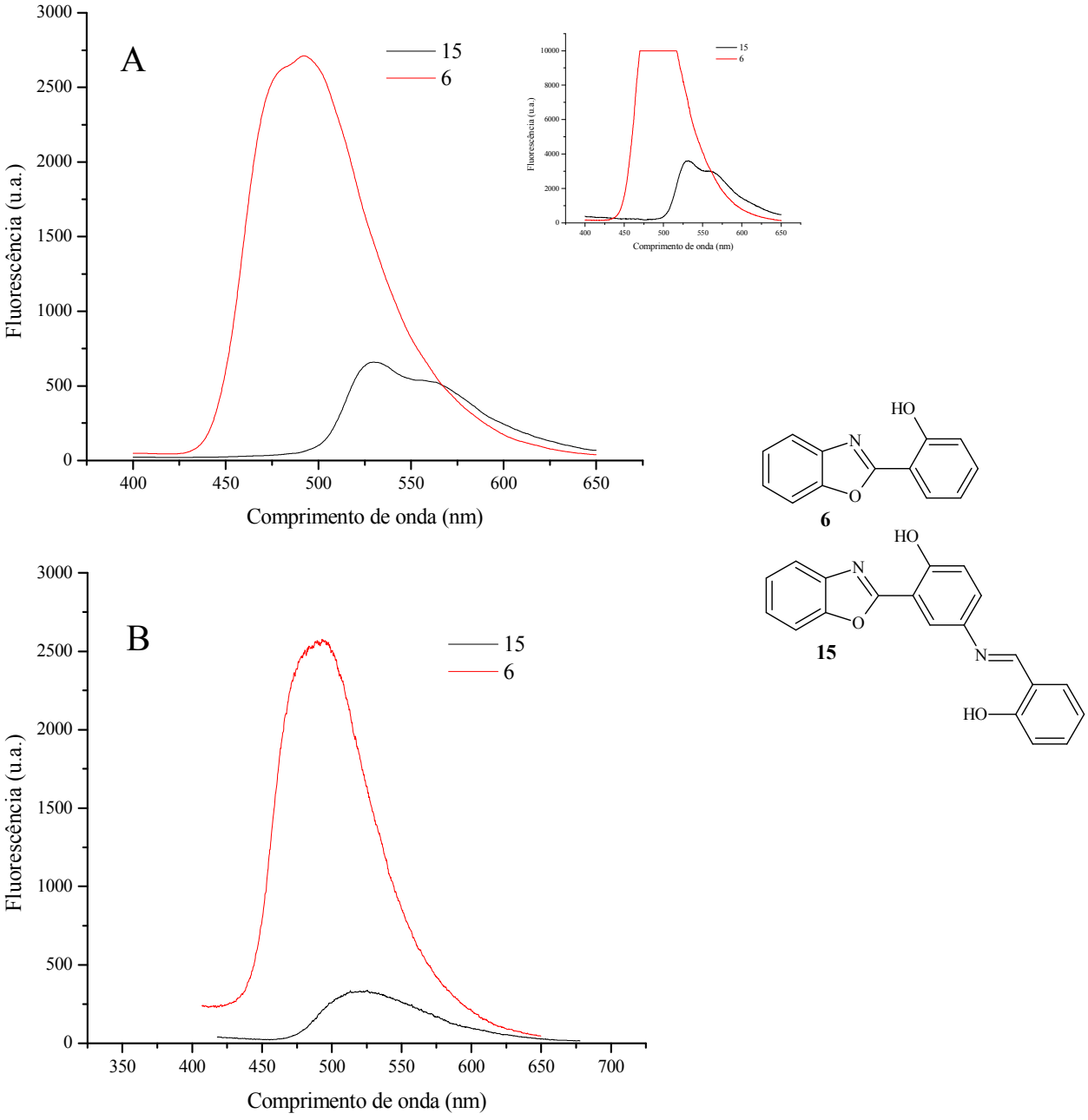


Figura 42. Espectros de emissão de fluorescência para a imina **15** e o composto benzazólico **6**, onde (A) estado sólido e (B) em acetona, na concentração de 10^{-5} M.

Essa diminuição na intensidade de fluorescência deve estar relacionada ao enfraquecimento da ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do anel azólico, causado pela inserção do grupo imina, sobretudo na posição *para* em relação à hidroxila fenólica, e à possibilidade da presença de um fotoisomerismo *E* e *Z* e de um segundo o mecanismo de ESIPT em torno da ligação C=N, entre a hidroxila fenólica

(grupo ácido) e o nitrogênio da ligação N=C (grupo básico). Na **Figura 43**, é possível observar as duas possibilidades de ESIPT que ocorrem na imina **15**. Os estudos fotofísicos desse trabalho e os dados da literatura demonstram que, provavelmente, esses mecanismos não ocorrem simultaneamente, mas sim que há predominância para a transferência em apenas um dos sítios[74-77].

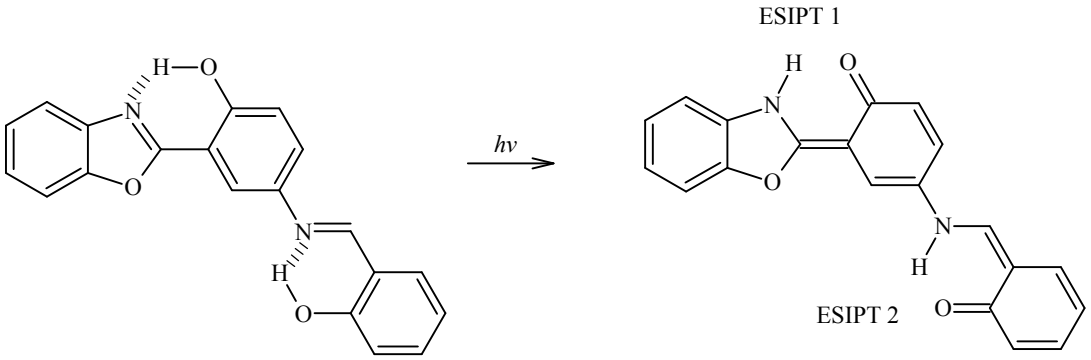


Figura 43. Representação dos mecanismos de ESIPT possíveis na imina **15**.

Como discutido anteriormente, o enfraquecimento da ligação de hidrogênio reduz a rigidez e a planaridade da molécula, diminuindo a eficiência do mecanismo de ESIPT, contribuindo para a diminuição da intensidade de fluorescência. Porém, provavelmente, o principal fator responsável para as iminas sintetizadas **(13-16)** apresentarem significativa diminuição na intensidade de fluorescência em relação aos precursores benzazólicos **(6-12)**, é a presença de um fotoisomerismo na estrutura da imina. Dados de literatura relatam que essa diminuição da eficiência de fluorescência é resultado de mecanismos de fotoisomerisação em torno da ligação N=C, o que permite a formação de diferentes estruturas que competem pela energia com a estrutura emissora de fluorescência[74]. A **Figura 44** mostra o mecanismo de fotoisomerismo que ocorre em torno da ligação N=C na imina **15** utilizando energias relativas. Pelo fato de a estrutura do benzazol ser a responsável pela ocorrência da ESIPT, nesse esquema foi mantida inalterada a estrutura do benzazol e foram mostrados apenas os possíveis confôrmeros na estrutura da imina.

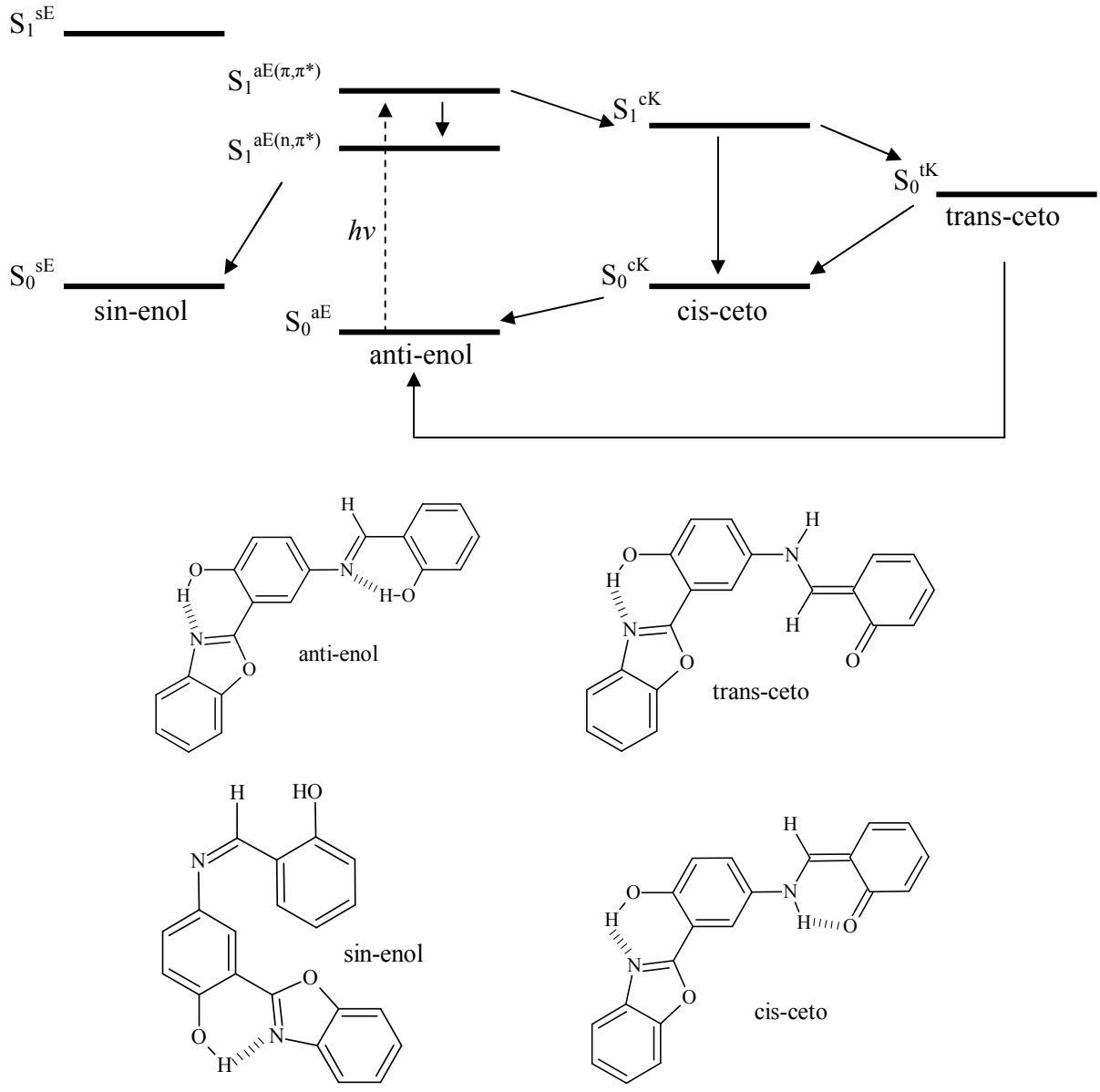


Figura 44. Mecanismo de fotoisomerismo em torno da ligação N=C na imina **15**, onde: S_0 = estado fundamental, S_1 = estado excitado, aE = anti-enol, sE = sin-enol, cK = cis-ceto e tK = trans-ceto.

Como pode ser observado no mecanismo, nas moléculas com o grupo imina próximo a uma hidroxila fenólica, a forma mais estável no estado fundamental é a forma anti-enol (S_0^{aE}), que ao ser excitada, atinge as formas excitadas anti-enol ($S_1^{aE(n,\pi^*)}$) e ($S_1^{aE(\pi,\pi^*)}$). A forma $S_1^{aE(n,\pi^*)}$ perde energia e se transforma na espécie no estado fundamental sin-enol (S_0^{sE}). Já a forma $S_1^{aE(\pi,\pi^*)}$ se transforma na espécie excitada cis-ceto (S_1^{cK}). A forma S_1^{cK} pode apresentar desativação para as formas no estado fundamental cis-ceto (S_0^{cK}) ou trans-ceto (S_0^{tK}). A forma S_0^{cK} desativa retornando à forma S_0^{aE}. Já a forma S_0^{tK} pode desativar até a forma S_0^{cK} ou até

atingir novamente a forma S_0^{aE}. Cabe lembrar que, além da dessa competição pela energia absorvida que ocorre em torno do grupo N=C, as moléculas **13-16**, também apresentam o mecanismo de ESIPT no anel benzazólico, o que aumenta ainda mais as possibilidades de espécies competindo pela energia[74]. Devido à divisão da energia para esse grande número de espécies possíveis, a eficiência da emissão de fluorescência através do mecanismo de ESIPT é significativamente diminuída nas iminas **13-16**.

Para reforçar a idéia de que a menor intensidade de fluorescência é fruto do segundo mecanismo de ESIPT na estrutura da imina, foi sintetizada, a imina **17**, que ao contrário das iminas **13-16**, não é derivada do salicilaldeído, mas sim do benzaldeído, logo não apresenta a hidroxila fenólica capaz de formar a ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do grupo N=C. A **Figura 45** apresenta os espectros de absorção no UV-Vis, em acetona na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}, das iminas **15** e **17.**

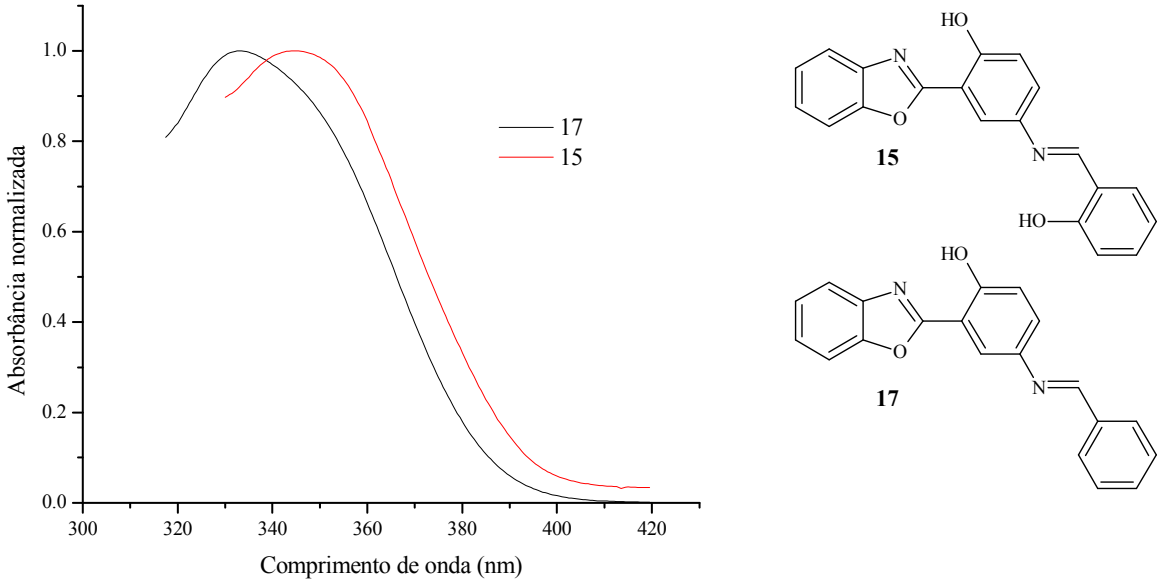


Figura 45. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis, em acetona das iminas **15** e **17**.

Nota-se que os espectros não apresentam grandes alterações quanto à absorção no UV-Vis, a não ser o, já esperado, deslocamento batocrômico (12 nm) do λ_{max}^{abs} da imina **15** em relação ao λ_{max}^{abs} da imina **17**. Esse deslocamento deve-se ao fato da imina **15** apresentar outra hidroxila fenólica capaz de formar ligação de hidrogênio intramolecular (hidroxila ligada no anel benzilimínico), o que confere maior rigidez e planaridade à molécula, facilitando as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Como discutido anteriormente na caracterização por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN), a existência dessa outra ligação de hidrogênio

intramolecular é confirmada pela presença de dois sinais relativos aos hidrogênios das hidroxilas, que aparecem com deslocamento químico acima de 11 ppm, conhecida característica de hidroxila com ligação de hidrogênio intramolecular. É na análise dos espectros de emissão de fluorescência que as iminas **15** e **17** apresentam significativa diferença. A **Figura 46** apresenta os espectros de emissão de fluorescência das iminas **15** e **17** no estado sólido, obtidos a partir de amostras equimolares. Os λ_{max}^{abs} no UV-Vis foram usados como comprimentos de onda de excitação para as medidas de emissão de fluorescência.

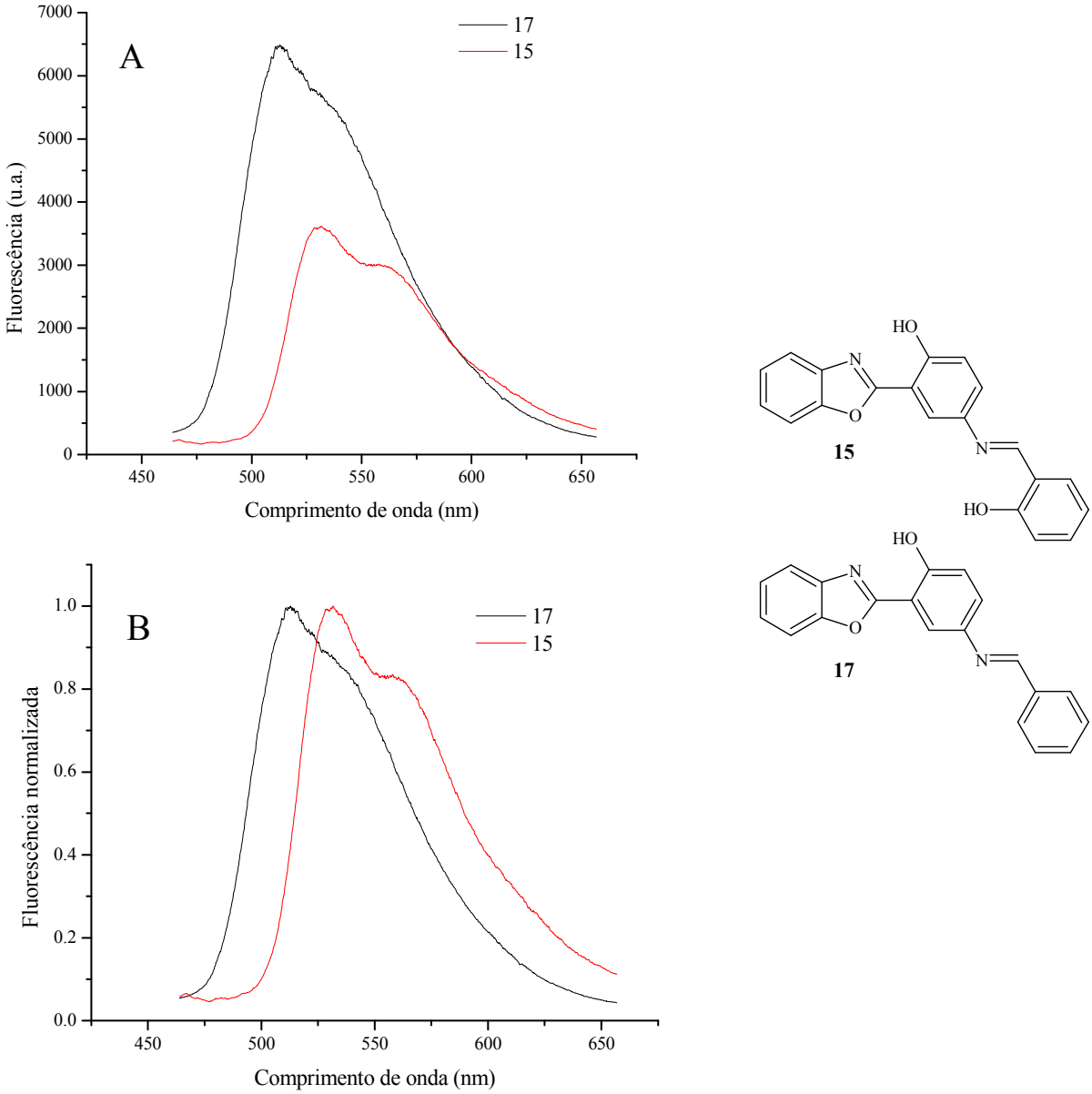


Figura 46. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência no estado sólido para as iminas **15** e **17**.

Pode-se notar que existe o esperado deslocamento batocrômico (19 nm) da imina **15** em relação à imina **17**, resultado da maior rigidez da imina **15**, pela presença da segunda ligação de hidrogênio intramolecular. O dado mais marcante, é que a imina **15** é a imina mais rígida e planar, devido às duas ligações de hidrogênio intramoleculares, e que por conseqüência, deveria ter maior eficiência no mecanismo de ESIPT e maior intensidade de fluorescência. Porém, notamos nos espectros, que a imina **15** apresenta significativa redução na intensidade de fluorescência em relação a imina **17**. Esse fato confirma a tese de que a presença de uma nova ligação de hidrogênio em torno do grupo N=C aumenta a possibilidade de espécies competindo pela energia, resultando em relevante perda de eficiência na emissão de fluorescência. A **Tabela IV** apresenta os dados espectroscópicos para as iminas **15** e **17**.

Tabela IV. Dados de absorção de UV-Vis em acetona e emissão de fluorescência no estado sólido das iminas **15** e **17**.

Imina	λ^{abs}_{max} (nm)	ε_{max} x 10^4 ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	λ^{em}_{max} (nm)	Δ_{ST} (nm)
15	345	2,3	531	186
17	333	2,2	512	179

Verificamos que essa menor intensidade de fluorescência da imina **15** em relação à imina **17** também é identificada em solução, como podemos observar na **Figura 47**, que mostra os espectros de emissão de fluorescência das iminas **15** e **17** em acetona, na concentração de 10^{-6} M.

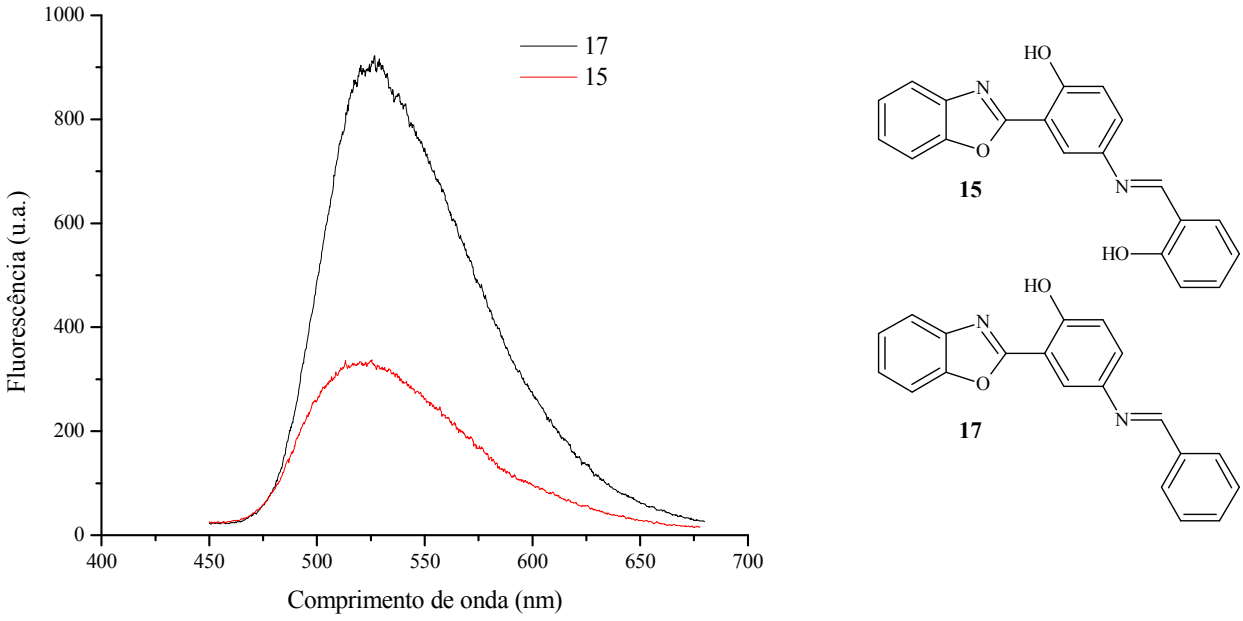


Figura 47. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência das iminas **15** e **17**.

O maior deslocamento para o azul, verificado nos espectros em solução, da imina **15** em relação à imina **17**, é resultado do efeito da solvatação causada pelo solvente e será discutido no próximo item, efeito do solvente.

3.3.2 Efeito do Solvente

O efeito do solvente no comportamento fotofísico das iminas sintetizadas foi avaliado para solventes com caráter pouco polar e aprótico (clorofórmio, diclorometano), polar e aprótico (acetona) e polar prótico (etanol). As medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência foram realizadas à temperatura ambiente. Foram usados os λ_{max}^{abs} como comprimento de onda de excitação para obtenção das medidas de fluorescência. Para comparação do comportamento solvatocrômico das iminas **13-17** foram preparadas soluções com concentração de 10^{-5} M nos diferentes solventes citados.

Compostos do tipo benzazólicos, quando em solução, geralmente apresentam um equilíbrio conformacional no estado fundamental entre a espécie enol-cis (E_I), responsável pela formação da espécie emissora via ESIPT (tautômero ceto), e os confôrmeros que não são capazes de apresentar o mecanismo de ESIPT. Acredita-se que o equilíbrio se dê entre as espécies E_I e E_{III}-E_{IV}, em solventes apróticos e de baixa polaridade, e entre os confôrmeros E_I e E_{II} em solventes próticos e/ou polares. Normalmente esse equilíbrio é o responsável por causar variação no máximo de emissão de fluorescência e também, em alguns casos, o aparecimento de uma segunda banda de fluorescência abaixo de 450 nm, enquanto que a banda relativa à espécie emissora por ESIPT aparece acima de 450 nm. A **Figura 48** apresenta o esquema do equilíbrio de confôrmeros em solução. Para simplificação, as espécies são apresentadas somente com sua estrutura básica. É importante lembrar que, as energias dos estados fundamental e excitado de todos os confôrmeros, que aparecem degenerados nesse esquema, dependem da polaridade do solvente[6,41,71].

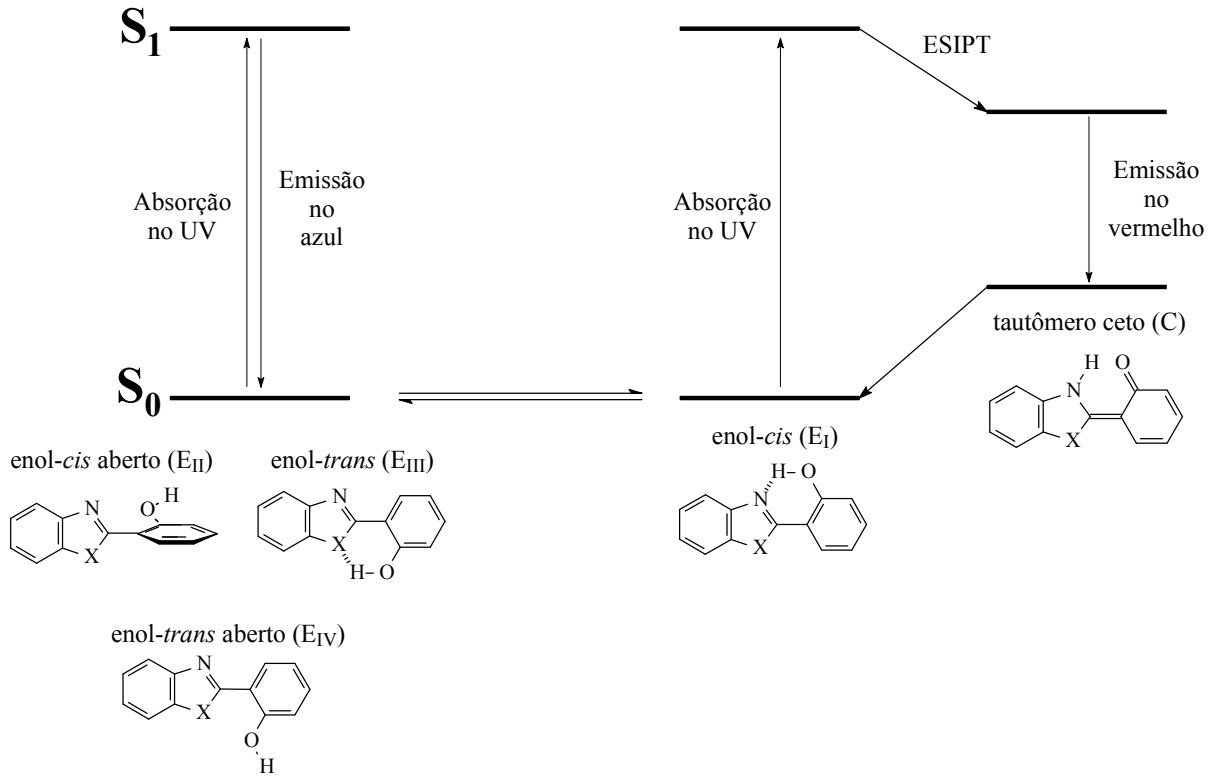


Figura 48. Esquema da interconversão de confôrmeros envolvidos no processo de absorção e emissão de fluorescência.

Convém ressaltar que, devido à presença da segunda ligação de hidrogênio, que se localiza em torno do grupo C=N, e os possíveis confôrmeros formados quando da solvatação dessa ligação, aumenta muito a possibilidade de confôrmeros formados em solução. Esse fato, somado à possibilidade de fotoisomerismo, já discutido no item **3.3.1**, torna extremamente complexa a resolução das espécies emissoras em solução, o que demandaria realização de medidas de fluorescência com resolução temporal[74-77]. O fato de haver uma competição entre os confôrmeros no estado fundamental em solução e outra competição entre os fotoisômeros no estado excitado, potencializa a dissipação da energia em outras formas que não a forma emissora por ESIPT, diminuindo de forma muito significativa a eficiência da emissão de fluorescência. Nas medidas realizadas nas iminas desse trabalho, a perda de eficiência de fluorescência foi deveras pronunciada, a ponto da necessidade de aumento do *slit* no aparelho (maior abertura da janela do feixe de energia), a fim de fornecer maior quantidade de energia para a molécula e obter espectros com maior intensidade de fluorescência.

Como o número de espécies competitivas pela energia é grande, todas as formas de desativação têm perda de eficiência. Esse pode ser o motivo para que, mesmo em solução, na maioria das iminas não foi verificada a segunda banda de emissão abaixo de 450 nm, relativa

às espécies que não emitem por mecanismo de ESIPT. Em alguns solventes pôde ser identificada a presença dessa banda de emissão, mas de forma muito sutil. Outro fator que pode mascarar essa banda, é que os solventes utilizados apresentam resposta à excitação no comprimento de onda de excitação das iminas, emitindo uma banda entre 350 e 450 nm. A **Figura 49** apresenta os espectros de emissão de fluorescência de alguns solventes puros usados nesse trabalho, quando excitados na faixa de comprimentos de onda de excitação das iminas.

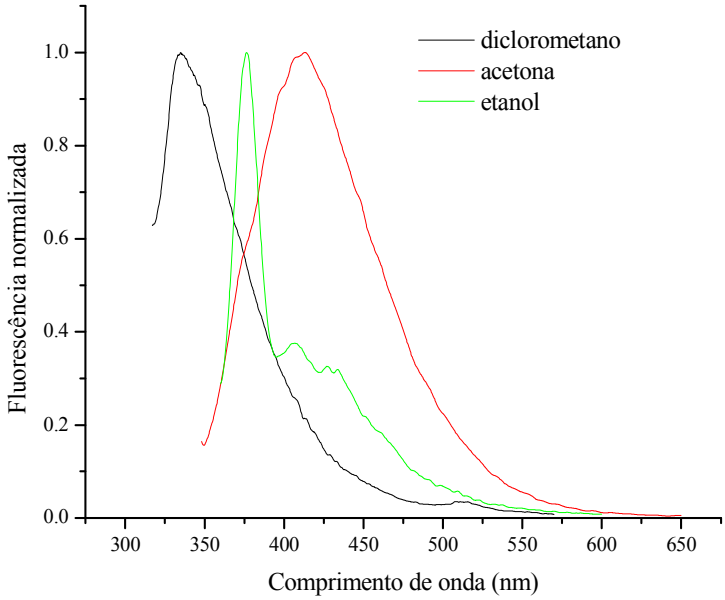


Figura 49. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos solventes puros.

Verifica-se que os sinais dos solventes saem em regiões que poderiam apresentar a segunda banda de emissão, relativa às espécies solvatadas[1,6]. O sinal de etanol, relativo à banda Raman, é mais fino, porém os sinais da acetona e do diclorometano são característicos de uma banda de emissão de molécula fluorescente.

Foi observado também que, quanto mais diluída a solução, menos intenso o sinal da banda da ESIPT e mais intenso o sinal do solvente, o que, dependendo da diluição, pode induzir a uma falsa interpretação de outra banda de emissão. A **figura 50** demonstra dois espectros de emissão da imina **15**, em acetona e etanol, na concentração de 10^{-6} M, comparados com o espectro do solvente puro.

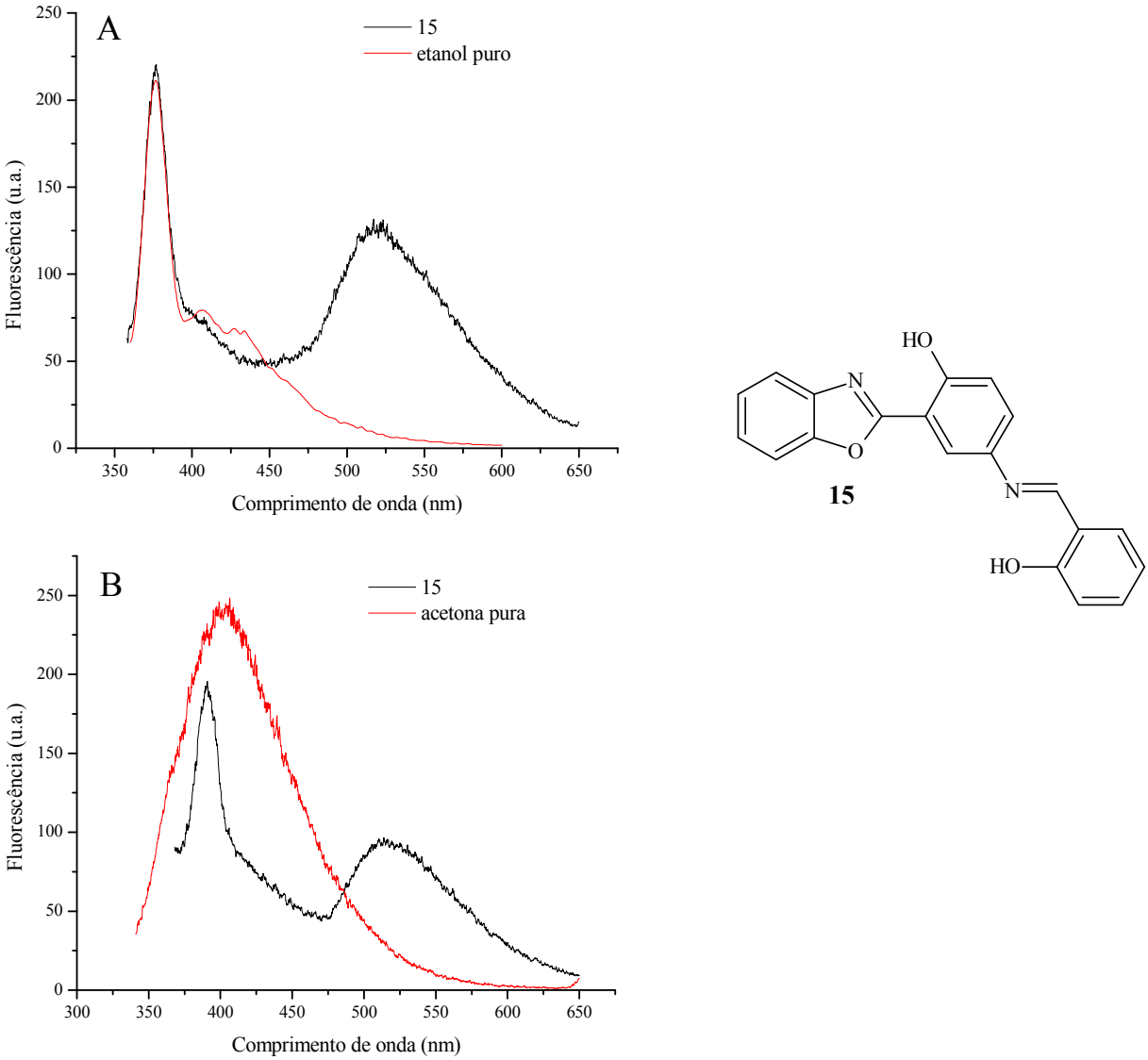
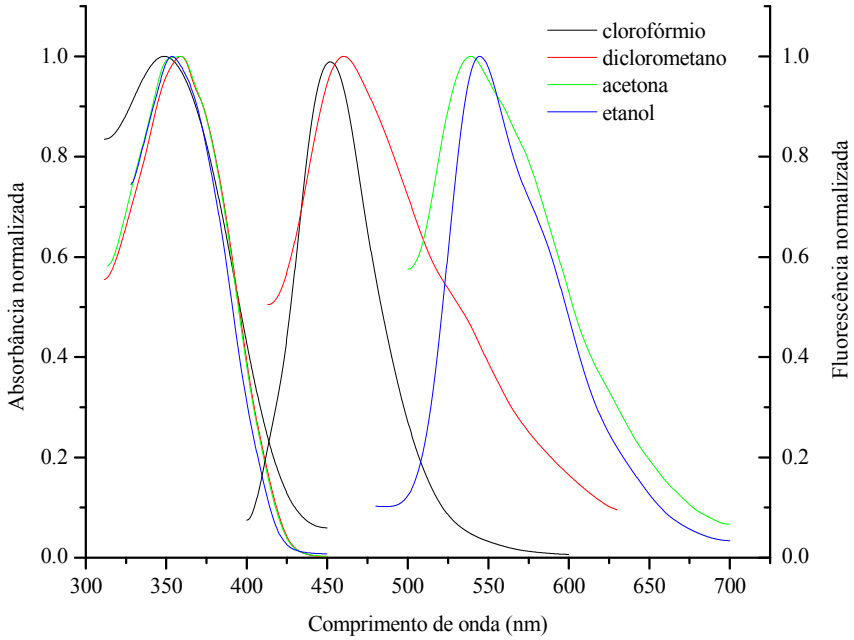


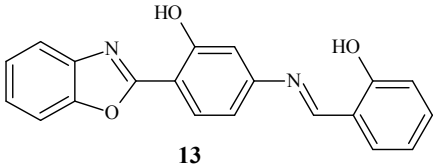
Figura 50. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** e do solvente puro, onde (A) etanol e (B) acetona.

Os espectros demonstram que, na concentração de 10^{-6} M, a banda de emissão relacionada ao mecanismo de ESIPT é menos intensa que a banda abaixo de 450 nm, relativa ao solvente. Essa banda pode ser interpretada erroneamente como dupla emissão de fluorescência, porém a sobreposição no espectro de emissão do solvente puro, demonstra que essa banda é a resposta do solvente à excitação. Dessa forma, para análise do efeito do solvente e demais ensaios desse trabalho, não serão consideradas bandas de emissão abaixo de 450 nm, apenas bandas relativas ao mecanismo de ESIPT.

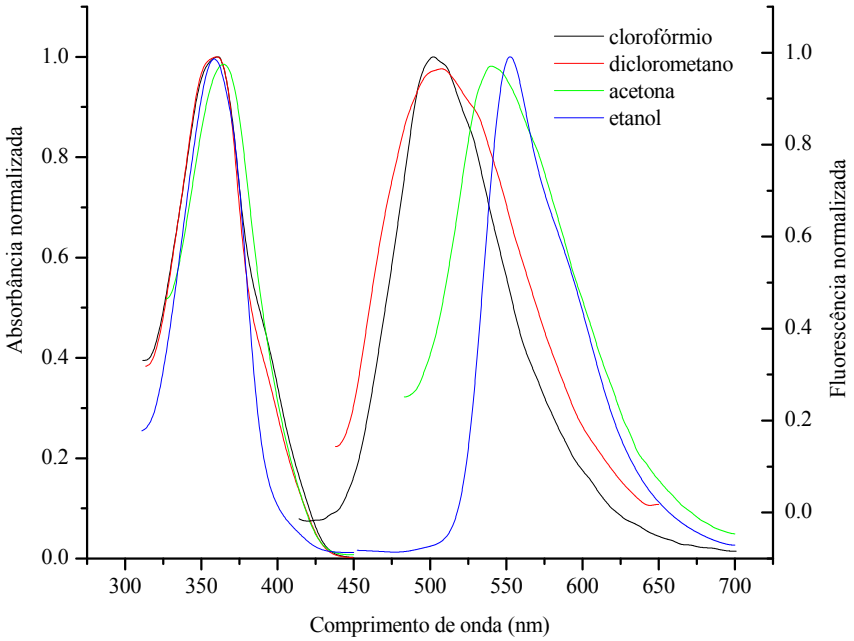
Para avaliar o efeito do solvente nas iminas com o grupo N=C em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica, foram comparadas a imina **13**, na qual o heteroátomo do anel

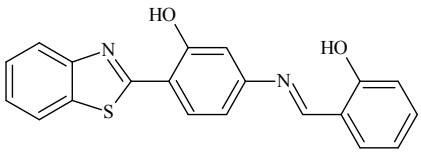
azólico é o oxigênio, e a imina **14**, que tem o enxofre no anel azólico. A **Figura 51** mostra os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência para as iminas **13** e **14** em diferentes solventes na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}.





13





14

Figura 51. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis (lado esquerdo) e de emissão de fluorescência (lado direito) das iminas **13** e **14**, em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}.

Notamos que os espectros de absorção no UV-Vis são pouco afetados pela variação da polaridade do solvente, apresentando variações do λ_{max}^{abs} menores do que 10 nm. Os valores aproximados dos λ_{max}^{abs} para a imina **13**, situam-se entre 350-359 nm e para a imina **14**, entre 358-364 nm. Podemos ver que os λ_{max}^{abs} da imina **13** são mais dependentes da polaridade do solvente do que os da imina **14**. Isto ocorre devido à maior eletronegatividade do oxigênio presente no anel benzoxazólico da imina **13**, que como visto anteriormente, tende a estabilizar mais a forma enol-*trans* do que o enxofre presente no anel benzotiazólico da imina **14**.

Já os espectros de emissão de fluorescência apresentam grande dependência do solvente. Os λ_{max}^{em} para a imina **13** localizam-se entre 452-545 nm, enquanto que, para a imina **14**, localizam-se entre 502-552 nm. Nota-se que os espectros em clorofórmio e diclometano demonstraram um pronunciado deslocamento para o azul, de até 93 nm na imina **13** e de até 50 nm na imina **14**. Novamente é possível notar que a imina **13**, devido à maior eletronegatividade do oxigênio, sofre maior influência que a imina **14**, o que é comprovado pelos menores deslocamentos de Stokes nesses solventes.

A análise da influência do solvente nas iminas com o grupo N=C em posição *para* em relação à hidroxila fenólica será baseada na imina **15**, na qual o heteroátomo do anel azólico é o oxigênio, e a imina **16**, que tem o enxofre no anel azólico. A **Figura 52** mostra os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência para as iminas **15** e **16** em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}.

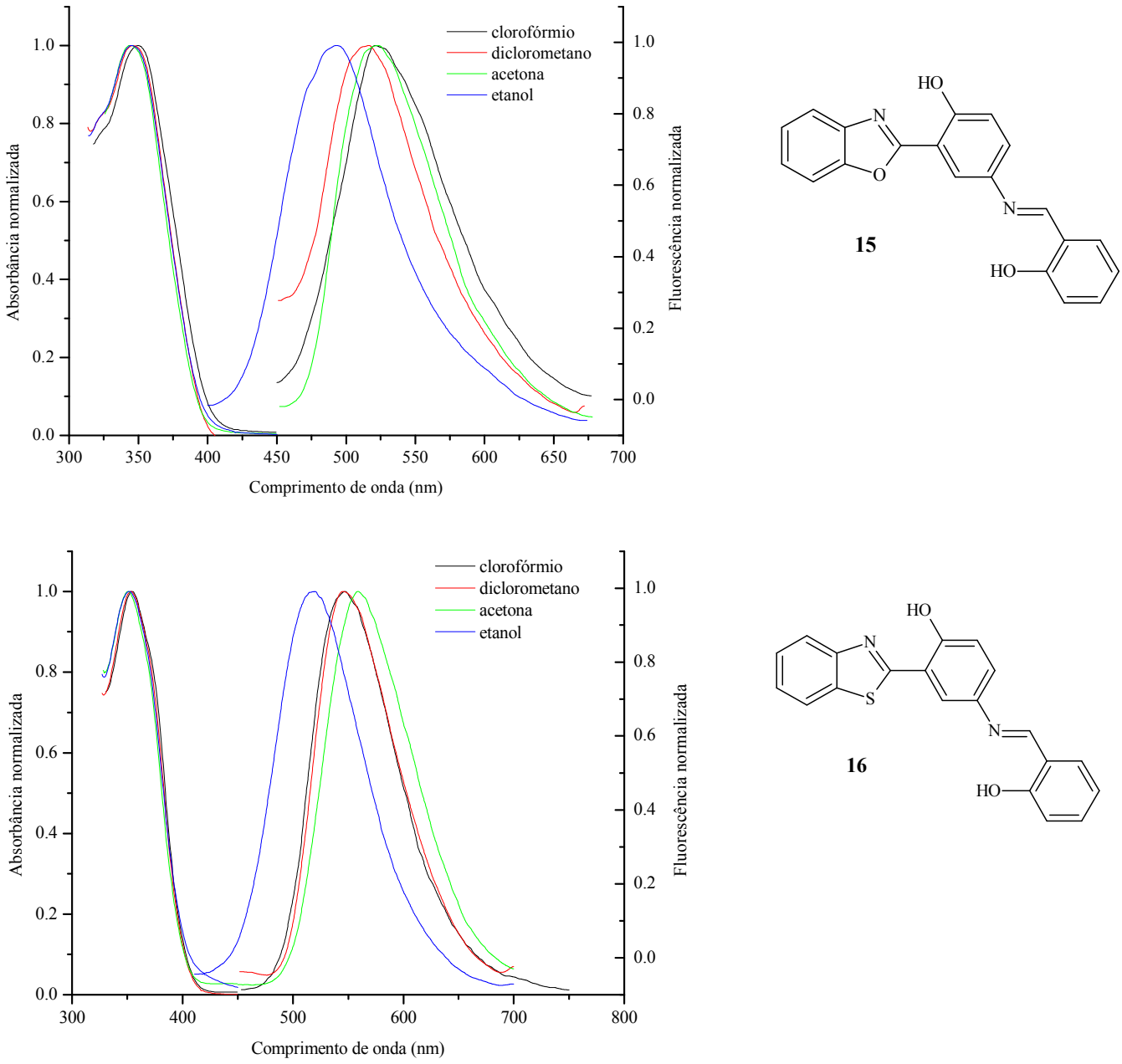


Figura 52. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência das iminas **15** e **16**, em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5}mol.L^{-1}.

Os espectros de absorção mostram que as iminas **15** e **16** são ainda menos dependentes do solvente do que as iminas **13** e **14**, apresentando variação dos λ_{max}^{abs} de, no máximo, 5 nm. Os λ_{max}^{abs} apresentam valores aproximados entre 345-350 nm para a imina **15** e entre 350-354 nm para a imina **16**.

Os espectros de emissão de fluorescência apresentam maior dependência do solvente, apresentando variação na localização dos λ^{em}_{max} em até 29 nm. Os λ^{em}_{max} apresentam valores aproximados entre 493-523 nm para a imina **15** e entre 518-559 nm para a imina **16**. Diferente do que foi observado nas iminas **13** e **14**, onde a imina **13**, com oxigênio no anel azólico, apresentou maior dependência da polaridade do solvente do que a imina com o enxofre **(14)**, nas iminas **15** e **16**, a variação dos λ^{em}_{max} foi praticamente a mesma. Isso demonstra que essas iminas, por já estarem com a ligação de hidrogênio intramolecular mais enfraquecida, têm menor rigidez e planaridade dos que as iminas **13** e **14**, o que faz com que as iminas **15** e **16** sejam menos afetadas pela troca do heteroátomo do anel azólico. Notamos, também, que a comparação entre as iminas com o mesmo heteroátomo do anel azólico **13** e **15** (ou **14** e **16**), demonstra uma clara diferença de comportamento frente a diferentes solventes. Nas iminas com o grupo N=C em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica (**13** e **14**) a maior interação com o solvente se deu com solventes menos polares, causando um pronunciado deslocamento do λ^{em}_{max} para o azul em clorofórmio e diclorometano. Já as iminas com a ligação N=C em posição *para* em relação à hidroxila fenólica (**15** e **16**) interagiram mais com o etanol, sendo que é nesse solvente que os λ^{em}_{max} se encontram mais deslocados para o azul. A **Figura 53** ilustra essa comparação colocando lado a lado os espectros das iminas com o grupo N=C em posição *meta* (**13** e **14**) com os espectros das iminas com o grupo N=C em posição *para* (**15** e **16**).

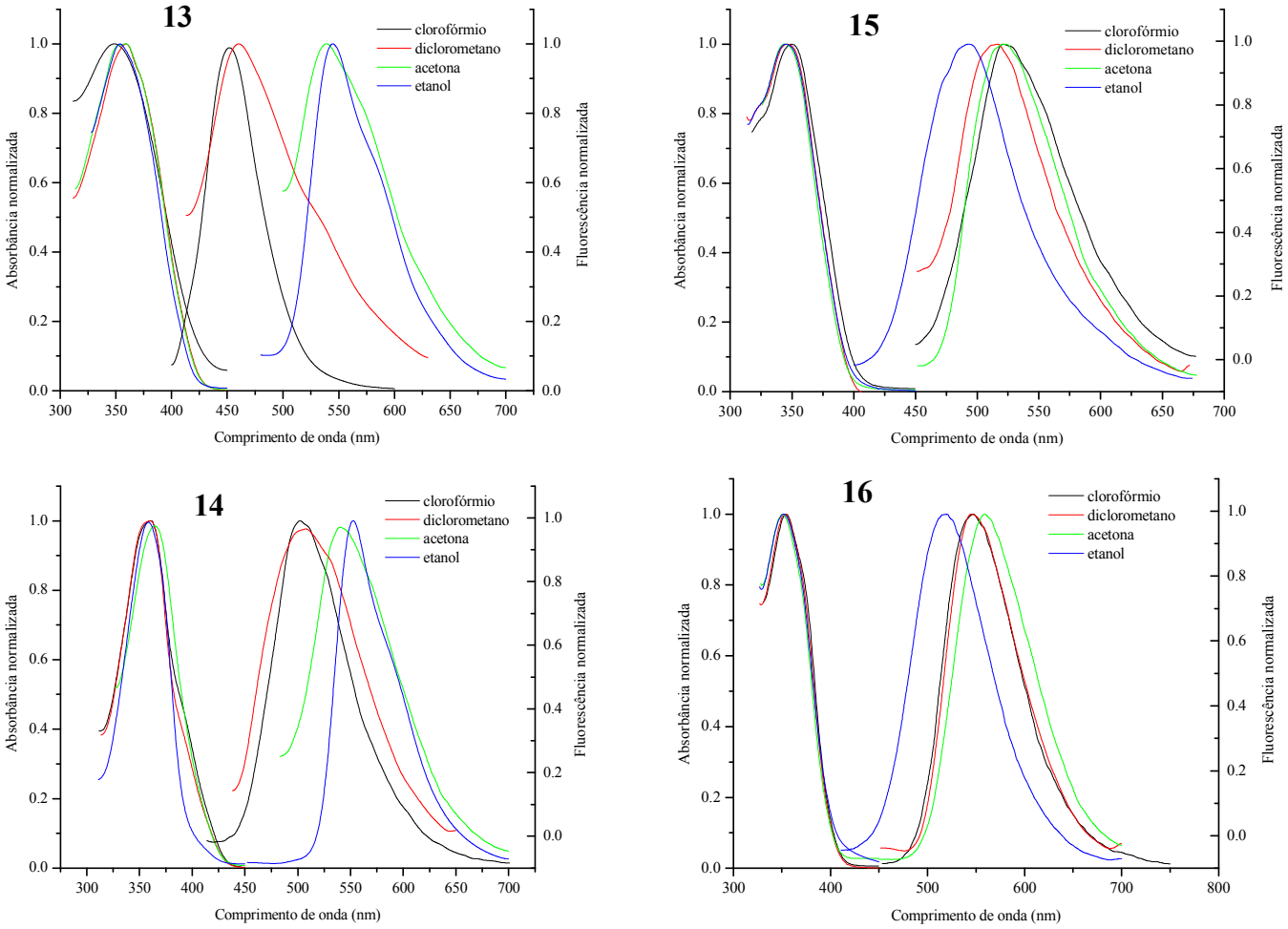


Figura 53. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência para as iminas **13-16**.

Para a análise do efeito do solvente na segunda ligação de hidrogênio intramolecular, localizada no grupo N=C, foram comparadas as iminas **15** e **17**, cuja única diferença estrutural é a presença da hidroxila fenólica na imina **15** e, ausência dessa na imina **17**. A **Figura 54** mostra os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência para as iminas **15** e **17** em diferentes solventes, na concentração de 10^{-5} M.

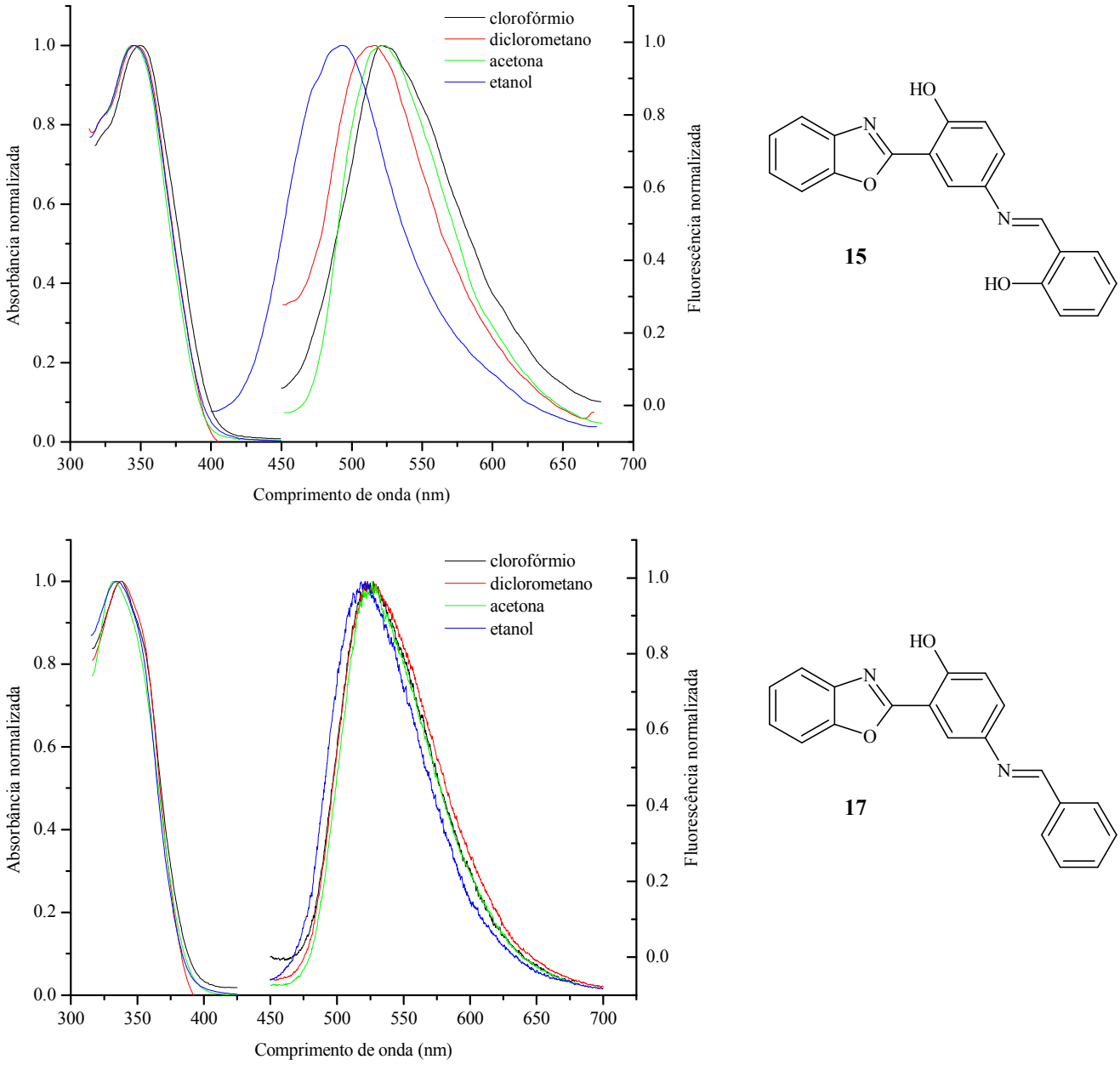


Figura 54. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência para as iminas **15** e **17**.

Os λ_{max}^{abs} apresentam valores aproximados entre 345-350 nm para a imina **15** e entre 335-338 nm para a imina **17**. Em relação aos dados da imina **17**, nota-se pouca dependência da absorção no UV-Vis em relação aos diferentes solventes (variação menor que 5 nm).

Os λ_{max}^{em} apresentam valores aproximados entre 493-523 nm para a imina **15** e entre 518-527 nm para a imina **17**. Os espectros de fluorescência da imina **17** também demonstram pouca dependência em relação aos solventes (variação menor que 10 nm).

Comparando as iminas **15** e **17**, percebemos que a imina **15**, a imina que apresenta a segunda ligação de hidrogênio intramolecular, sofre maior influência do etanol (solvente prótico), apresentando maior deslocamento para o azul, em relação à imina **17** (sem a segunda ligação de hidrogênio intramolecular), o que indica que a ligação de hidrogênio intramolecular que ocorre na estrutura da imina é mais suscetível à solvatação por solventes próticos, ou seja, é menos intensa do que a ligação de hidrogênio que ocorre na estrutura do anel azólico. Assim podemos concluir que, em solução, a emissão de fluorescência por ESIPT está ocorrendo de forma mais eficiente na ligação de hidrogênio intramolecular do anel azólico. Os dados espectroscópicos para os estudos sobre influência do solvente estão relatados na **Tabela V.**

Tabela V. Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência das iminas **13-17**.

Imina	Solvente	Constante dielétrica	λ_{max}^{abs} (nm)	$\varepsilon_{max} \times 10^4$ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	λ_{max}^{em} (nm)	Δ_{ST} (nm)
13	clorofórmio	4,81	359	2,3	452	93
	diclorometano	9,08	356	2,4	460	104
	acetona	20,7	353	5,6	539	186
	etanol	24,3	350	0,9	545	195
14	clorofórmio	4,81	360	2,2	502	142
	diclorometano	9,08	360	2,6	507	147
	acetona	20,7	364	4,5	540	176
	etanol	24,3	358	0,9	552	194
15	clorofórmio	4,81	350	3,3	521	171
	diclorometano	9,08	347	2,3	516	169
	acetona	20,7	345	2,3	523	178
	etanol	24,3	345	0,9	493	148
16	clorofórmio	4,81	354	3,2	547	193
	diclorometano	9,08	353	3,5	545	192
	acetona	20,7	350	2,3	559	209
	etanol	24,3	352	0,9	518	166
17	clorofórmio	4,81	338	3,2	525	187
	diclorometano	9,08	338	2,0	525	187
	acetona	20,7	335	2,2	527	192
	etanol	24,3	335	1,5	518	183

3.4 SENSOR ÓPTICO PARA ÁCIDOS

Durante o preparo das amostras para as análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN), verificou-se que, apesar de altamente solúveis no clorofórmio da marca Nuclear, as iminas solubilizavam no clorofórmio deuterado utilizado (Merck), mas após alguns instantes precipitavam. Foi levantada a hipótese de que estaria havendo reação das iminas com ácido clorídrico, o qual teria se formado no clorofórmio deuterado. Verificou-se que o solvente não deuterado é estabilizado com amileno, a fim de eliminar o ácido clorídrico, comumente formado nesse tipo de solvente. Para eliminar essa formação de ácido no solvente deuterado, o fabricante adiciona placas de prata metálica. A hipótese foi confirmada, pois o solvente deuterado que foi utilizado estava sem placas de prata e com pouca quantidade de amostra. Um teste com papel universal comprovou a acidez desse solvente. Ao realizar novo preparo das amostras das iminas para análise por ^{1}H-RMN, utilizando clorofórmio deuterado de um frasco novo, aberto no momento da análise, com presença de placas de prata, não houve precipitação. Esse fato comprovou a hipótese de que a precipitação das iminas com o primeiro solvente deuterado era produto da reação com o ácido clorídrico presente neste. Essa constatação permitiu a possibilidade utilizar essas iminas como sensores ópticos para meio ácido[78-82].

Como primeiro ensaio, foram preparados 10 mL de solução saturada da imina **15** em clorofórmio, e após, adicionou-se 1 mL de solução aquosa de HCl 40% (m/m) sob agitação. Houve formação de duas fases com formação de precipitado amarelado (sob luz visível) na fase do clorofórmio. As amostras antes e depois da adição de ácido foram comparadas através de cromatografia em camada delgada (CCD) sob luz ultravioleta em 365 nm. Antes da adição de HCL verificou-se apenas uma mancha, amarela, relativa à emissão de fluorescência da imina **15**, que foi eluída em clorofórmio. Após a adição do ácido, verificaram-se duas manchas, uma amarela, eluída em clorofórmio e uma azul, que ficou na base da placa, não sendo eluída neste solvente. Porém usando acetona, solvente polar, houve eluição do produto azul. O ensaio foi repetido utilizando excesso de ácido e registrado antes e após a adição de ácido, sob luz visível e após sob luz ultravioleta em 365 nm, como mostra a **Figura 55**.

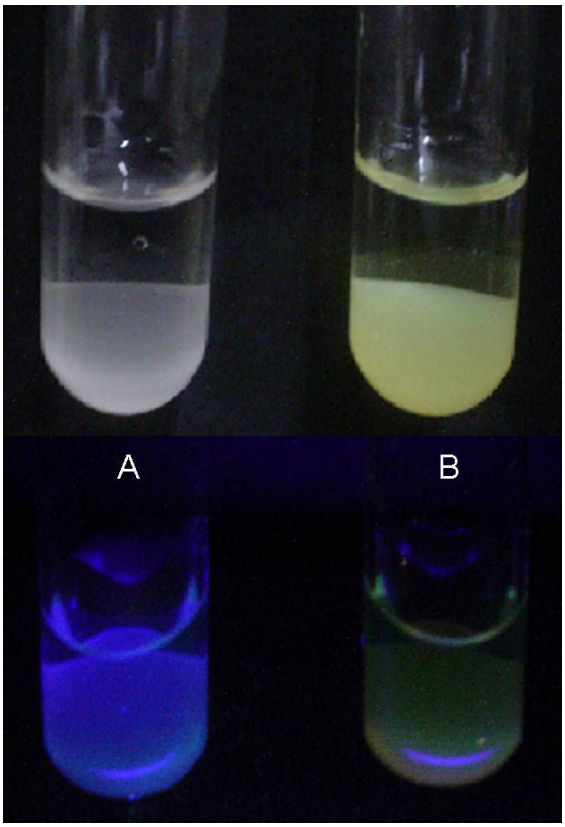


Figura 55. Foto sob luz visível (acima) e luz ultravioleta em 365 nm (abaixo), onde (A) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de solução aquosa de HCl 40% (m/m) e (B) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de água pura.

Na **Figura 56**, observa-se um exemplo com maior quantidade de amostra.

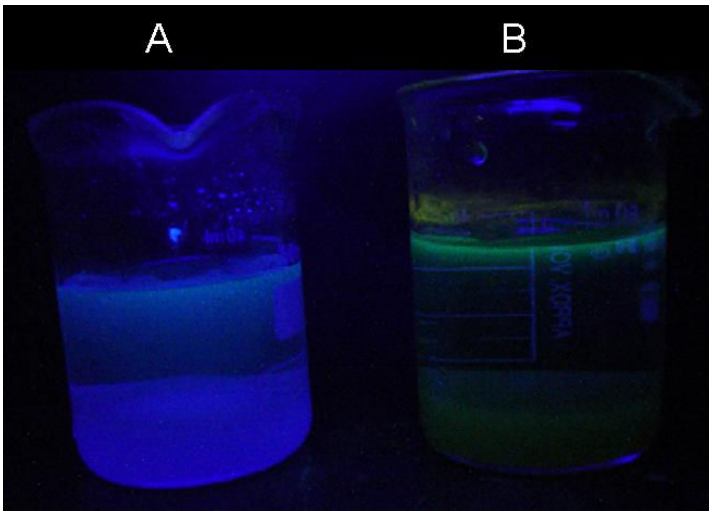


Figura 56. Foto sob luz visível (acima) e luz ultravioleta em 365 nm (abaixo), onde (A) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de solução aquosa de HCl 40% (m/m) e (B) solução da imina **15** em clorofórmio, com adição de água pura.

Podemos visualizar que nos frascos onde foi adicionada a solução de HCl há uma clara mudança de intensidade de fluorescência e do máximo de absorção de fluorescência (do amarelo para o azul), comprovando a reação da imina com o ácido. Dados da literatura relatam a possibilidade da protonação do nitrogênio das iminas, formando um íon imínio, sobretudo nas iminas capazes de estabilizar esse íon[43,44,52]. Iminas derivadas de aldeídos aromáticos apresentam destacada estabilização do íon imínio por ressonância. A protonação da imina resulta em carga positiva no átomo de nitrogênio, que por ser mais eletronegativo que o carbono, atrai o par de elétrons da ligação dupla, transferindo a carga positiva para o carbono. Quando o radical carbônico ligado na imina é o benzil, o carbocátion formado é estabilizado pela ressonância do anel aromático, produzindo um íon imínio estável. A **Figura 57** apresenta a estrutura do íon imínio e sua forma estabilizada com carga positiva no carbono.

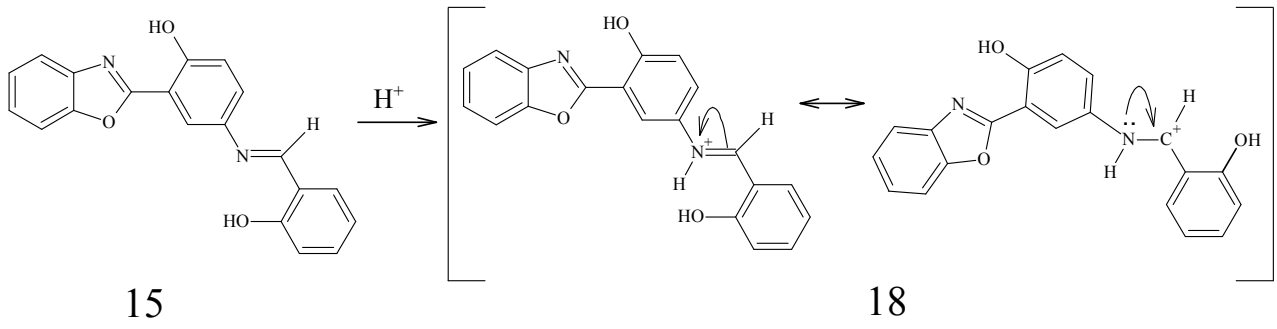


Figura 57. Reação de protonação da imina **15** com formação do íon imínio **(18)** estabilizado por ressonância.

Os ensaios fotofísicos referentes à reação de protonação da imina, a fim de comprovar a efetiva capacidade das iminas sintetizadas atuarem como sensores ópticos para ácidos, foram realizados à temperatura ambiente, com solução 10^{-5} M das iminas, em etanol e acetona, solventes escolhidos para permitir a formação de sistema homogêneo após a adição da solução aquosa ácida.

Num primeiro ensaio, como mostra a **Figura 58**, foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência da imina **15**, antes e após a adição de 100 μL de solução aquosa de HCl pH 1 em 3 mL de solução 10^{-5} M da imina em acetona. O pH da solução ácida foi ajustado com papel universal Merck e confirmado com medidor de pH.

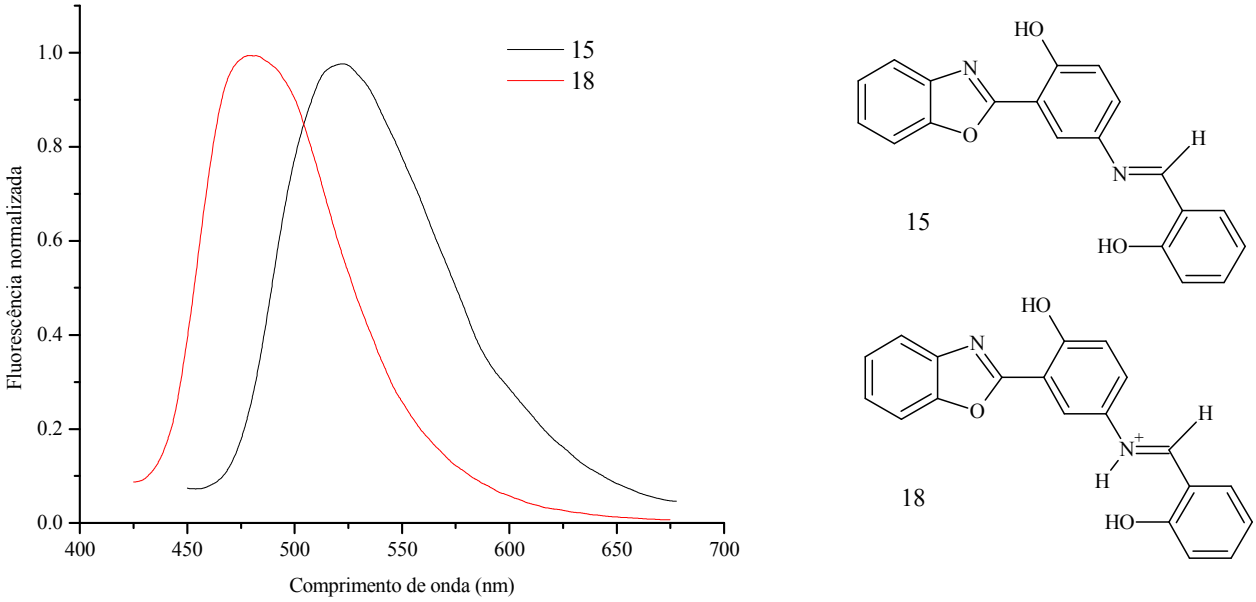


Figura 58. Espectros normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em acetona, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.

Nota-se uma clara mudança no máximo de emissão de fluorescência após a adição da solução ácida, de 522 nm, antes da adição do ácido, para 480 nm após. Essa mudança comprova a protonação do nitrogênio da imina, o que elimina a conjugação causada pelo grupo imina. Assim, após a protonação, a espécie emissora depende apenas do mecanismo de ESIPT do composto benzazólico, sem a interferência do segundo mecanismo de ESIPT existente em torno do grupo N=C. Esse fato é comprovado quando são analisados os espectros de emissão não normalizados da imina **15**, antes e após a protonação, como mostrado na **Figura 59**.

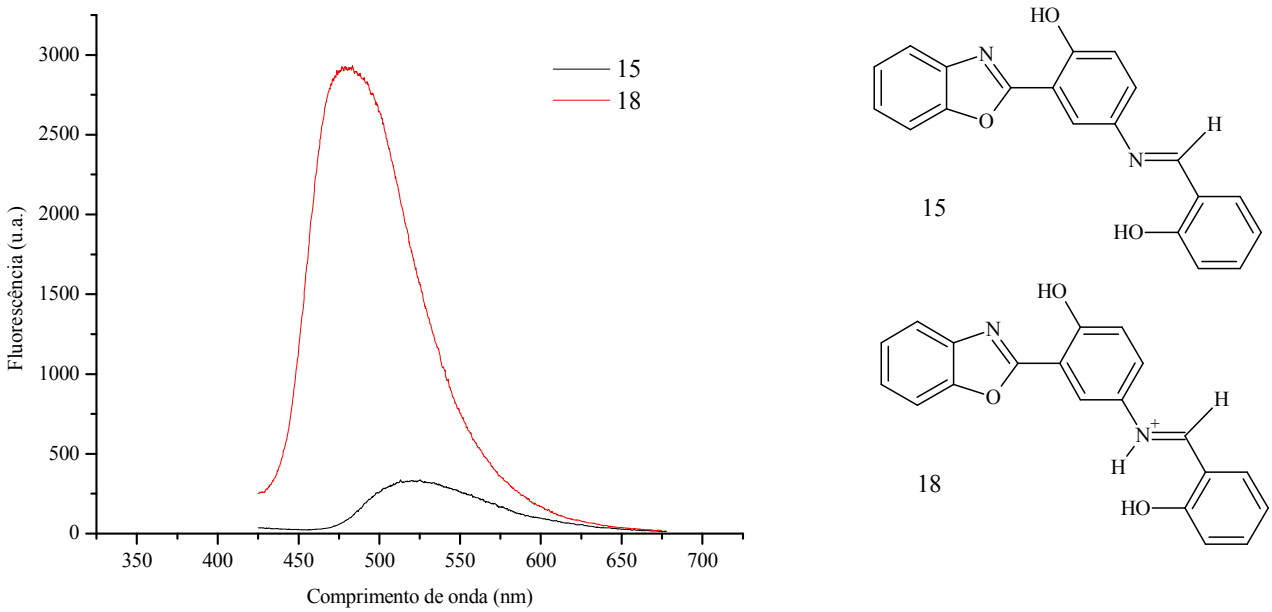


Figura 59. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em acetona, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.

Verifica-se que, antes da protonação, a intensidade de emissão de fluorescência da imina **15** é extremamente baixa, devido ao efeito do segundo mecanismo de ESIPT que, conforme discutido no item **3.3.1**, diminui a intensidade de fluorescência. Após a protonação do nitrogênio da imina e conseqüente quebra da conjugação de todo o grupo 2-hidroxibenzilidenimina, a emissão de fluorescência depende apenas do mecanismo de ESIPT presente no composto benzazólico, que sem a perda de energia causada pelas espécies formadas no segundo mecanismo de ESIPT, apresenta significativo aumento na intensidade de fluorescência.

Para reforçar a idéia de que, após a protonação, a emissão de fluorescência é fruto apenas do mecanismo de ESIPT existente no composto benzazólico, foram comparados o espectro de emissão de fluorescência do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol **(6)** com o espectro de emissão de fluorescência do íon imínio **(18)**. A **Figura 60** apresenta esses espectros.

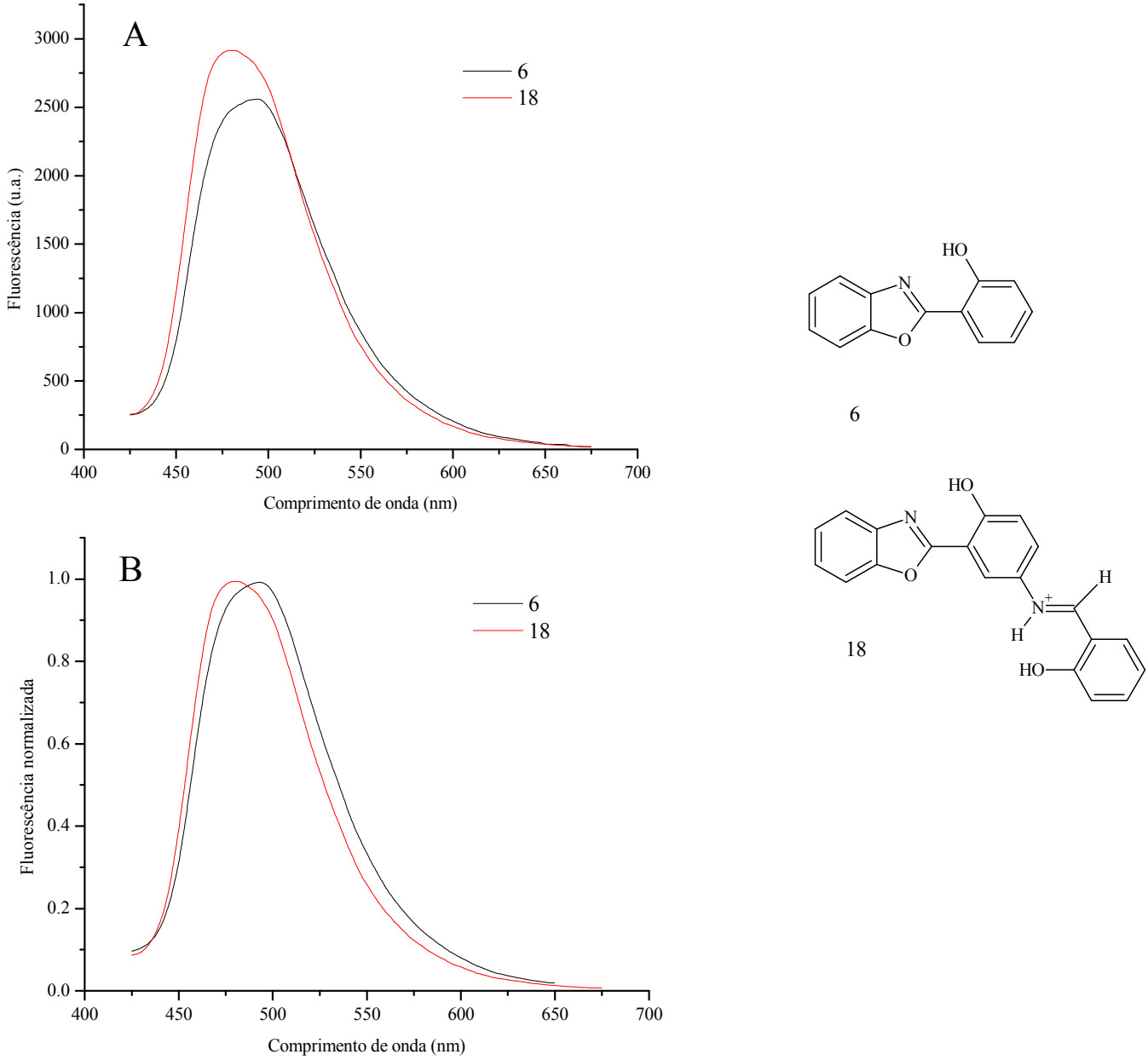


Figura 60. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** e do íon imínio **(18)**.

Verifica-se que o máximo de emissão de fluorescência do íon imínio **(18)** tem pouca variação (13 nm) em relação ao máximo de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6**. Esse fato corrobora com a idéia de que a protonação da imina elimina o efeito do segundo mecanismo de ESIPT, permitindo que ocorra apenas o mecanismo de ESIPT presente na estrutura benzazólica.

Para descartar a hipótese de que a protonação ocorre no nitrogênio do anel azólico, foram comparados os espectros do composto benzazólico **6**, antes e após a adição de ácido. Verificou-se que não há alteração no máximo de emissão de fluorescência, comprovando que o nitrogênio do anel azólico não é suficientemente básico para sofrer protonação. A **Figura 61** demonstra os espectros que comprovam que não há protonação do nitrogênio do anel azólico.

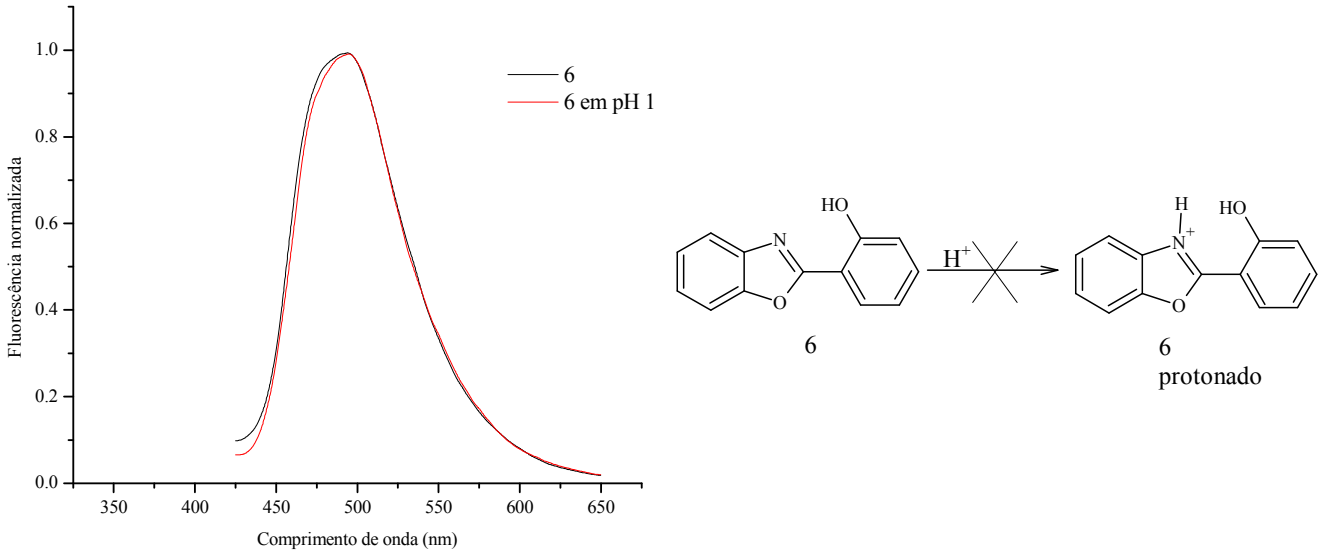


Figura 61. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** em acetona, na concentração de 10^{-5} M, antes e após a adição de 100 µL de solução de HCl pH 1.

Com esses resultados comprova-se que a imina **15**, em solução ácida com pH 1, sofre protonação apenas do nitrogênio do grupo imina, causando quebra da conjugação desse grupo com o composto benzazólico. Também se verifica que a eliminação dessa conjugação permite que a energia absorvida pela molécula seja, em maior escala, usada para o mecanismo de ESIPT do composto benzazólico, o que é comprovado pelo aumento da intensidade de fluorescência e pelo máximo de emissão de fluorescência, que é muito similar ao do composto benzazólico **6**.

O mesmo comportamento foi verificado nos ensaios da imina **15** em etanol. A **Figura 62** apresenta a imina **15**, em etanol, na concentração 10^{-5}M, antes e após a protonação.

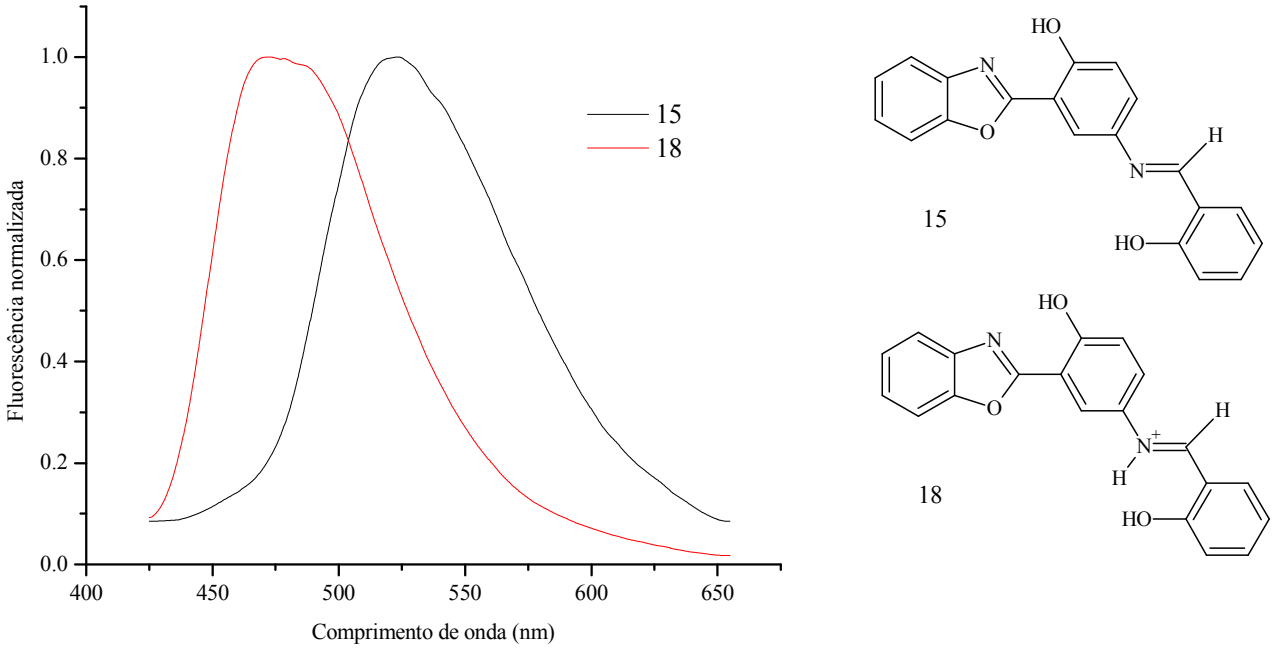


Figura 62. Espectros normalizados de emissão de fluorescência da imina **15** em etanol, na concentração de 10^{-5} M e do íon imínio **(18)** formado pela adição de 100 µL de solução de HCl pH 1 à solução da imina **15**.

Verifica-se que após a protonação houve mudança do máximo de emissão de fluorescência de 523 nm para 474 nm, confirmando a protonação da imina. Da mesma forma como verificado em acetona, em etanol também verifica-se que o máximo de emissão de fluorescência do íon imínio **(18)** é muito similar ao máximo de emissão do composto benzazólico **6**. Essa semelhança também pode ser observada na da **Figura 63**, que apresenta a imagem da emissão de fluorescência sob luz ultravioleta em 365 nm para o íon imínio **(18)** e para o composto benzazólico **6** em etanol.

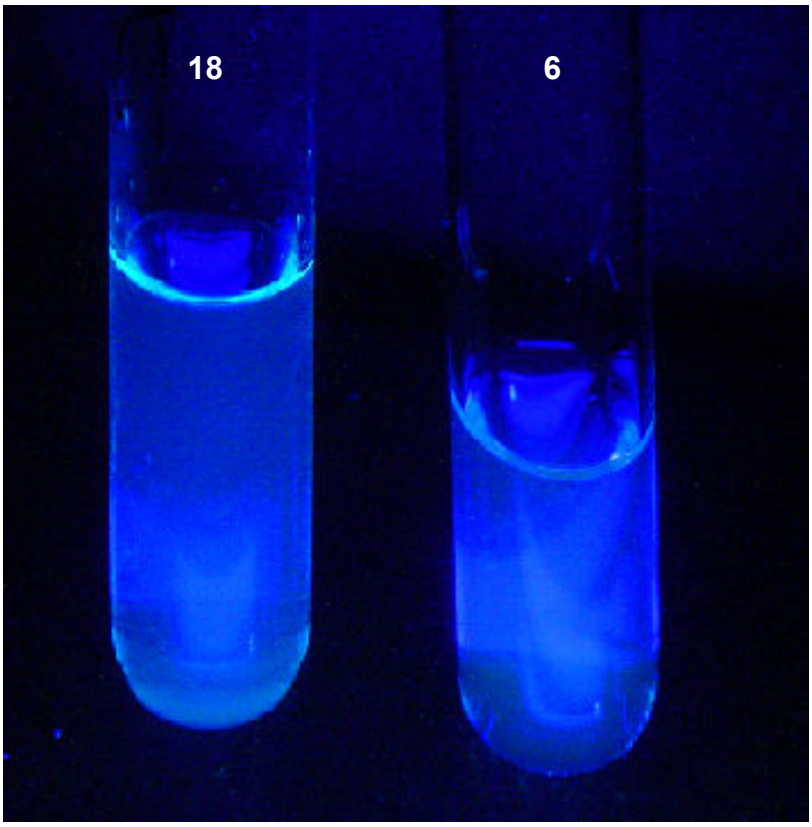


Figura 63. Íon imínio **(18)** e composto benzazólico **6** em etanol, sob luz ultravioleta em 365 nm.

A análise dos espectros de emissão de fluorescência em etanol também comprova que os máximos de emissão do íon imínio **(18)** e do composto benzazólico **6** são muito similares, como mostra a **Figura 64**.

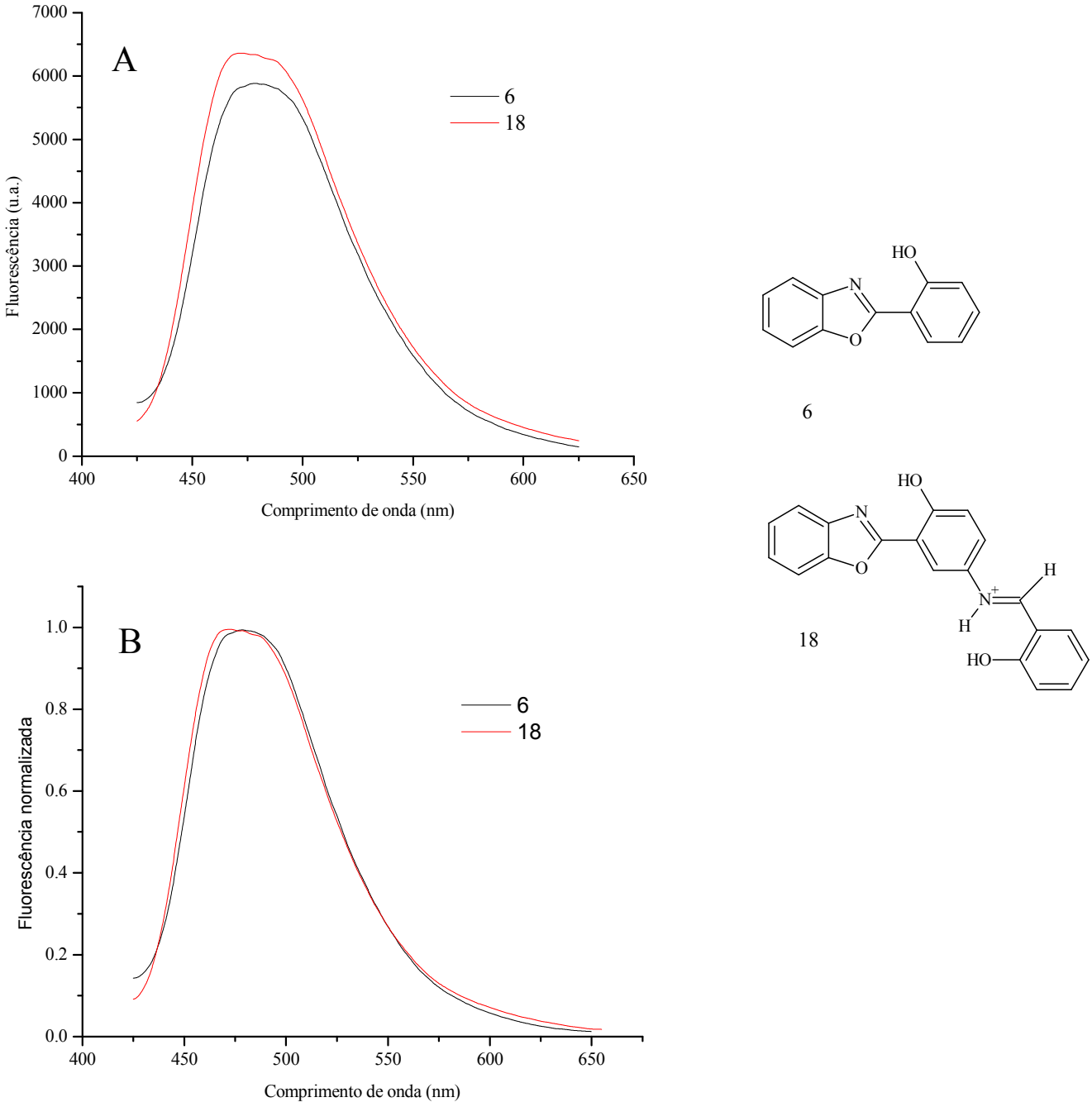


Figura 64. Espectros não normalizados (A) e normalizados (B) de emissão de fluorescência do composto benzazólico **6** e do íon imínio **(18)** em etanol.

Ensaios idênticos foram realizados com as iminas **13**, **14**, **16** e **17** e todos apresentaram resultados similares aos verificados para a imina **15**, ou seja, todas as iminas sofrem protonação em presença de solução de HCl pH 1, apresentando deslocamento do máximo de emissão para o azul. A **Figura 65** apresenta imagens das iminas **15-17** em etanol, sob luz ultravioleta em 365, antes e após a adição de HCl.

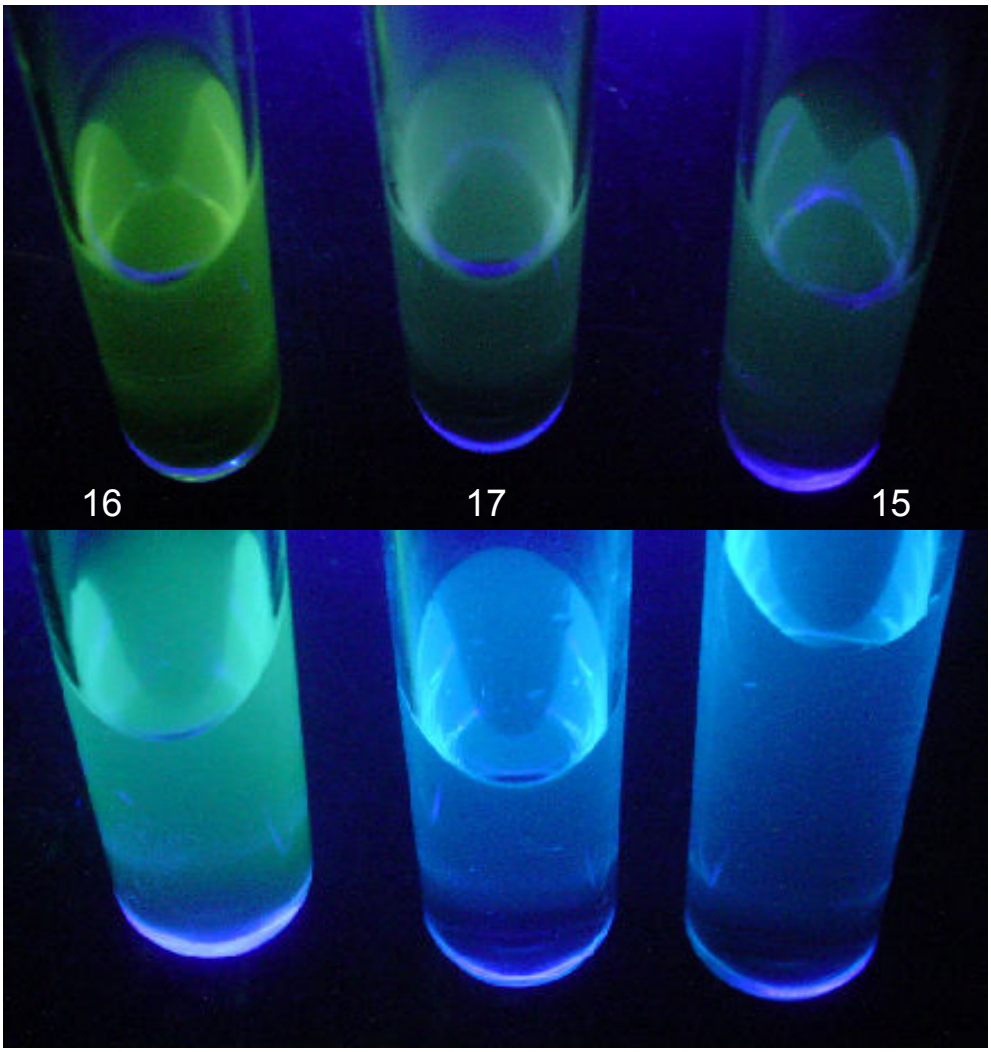


Figura 65. Iminas **15-17** em etanol, sob luz ultravioleta em 365 nm, antes (acima) e após (abaixo) a adição de solução aquosa de HCl pH 1.

Para avaliar o comportamento fotofísico das iminas em soluções de diferentes pH, foram adicionados 100 μL de solução saturada da imina **15** em etanol a 3 mL de solução aquosa de HCl de pH 1, 3, 5 e7 e realizadas as medidas de fluorescência. As medidas foram realizadas imediatamente após a adição do ácido e homogeneização da amostra. A **Figura 66** apresenta os espectros dessas medidas.

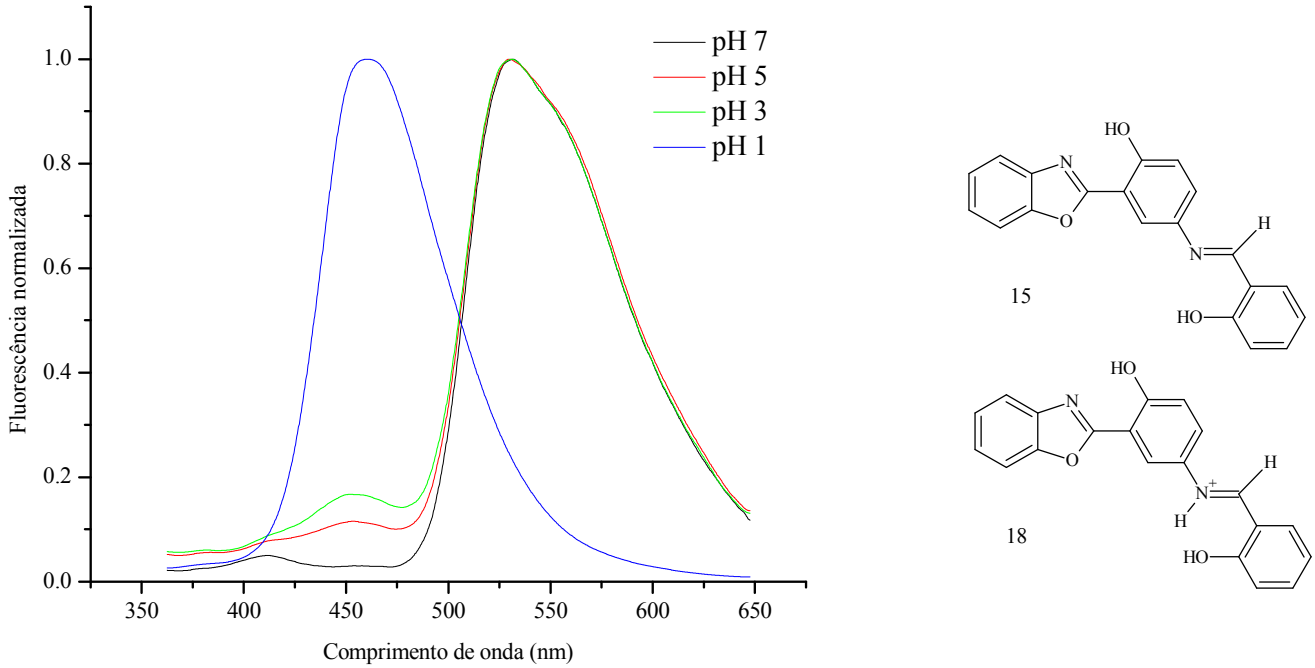


Figura 66. Espectros normalizados de emissão de fluorescência de soluções aquosas de pH 1, 3, 5 e 7, após a adição de 100 µL de solução saturada da imina **15** em etanol

Pode ser notado que a imina é sensível a variação de pH, pois em pH acima de 3 verifica-se a banda relativa à emissão de fluorescência pelo mecanismo de ESIPT da imina **15** não protonada, em 531 nm. Já em pH 1 nota-se que a banda relativa à imina não protonada desaparece por completo, e o espectro apresenta apenas uma banda em 460 nm, relativa ao íon imínio **(18)**. Percebe-se também, que em pH 7, não há a banda referente ao íon imínio **(18)**, mas em pH 5 e 3 já é notada a presença da banda em 460 nm. Dessa forma nota-se que à medida que diminui o pH a concentração do íon imínio **(18)** cresce, o que resulta em aumento escalonado da banda em 460 nm, o que permite a identificação da variação do pH pela modificação da emissão de fluorescência da imina **15**.

Um fato relevante observado durante o experimento, é que as medidas apresentadas na **Figura 66** foram realizadas instantaneamente após a adição de ácido. Porém percebeu-se que a realização das medidas após um tempo de espera, apresentava aumento da banda relativa à imina protonada e diminuição da banda relativa à imina não protonada, fato que se repetiu nas soluções de diferentes pH. Dessa forma foi levantada a hipótese da emissão de fluorescência ser sensível à cinética da reação de protonação da imina. Para tentar comprovar a hipótese, foram repetidos os ensaios com soluções de pH 1-6, realizando as medidas de emissão de fluorescência de forma instantânea e em função do tempo. A **Figura 67** apresenta os resultados desses experimentos.

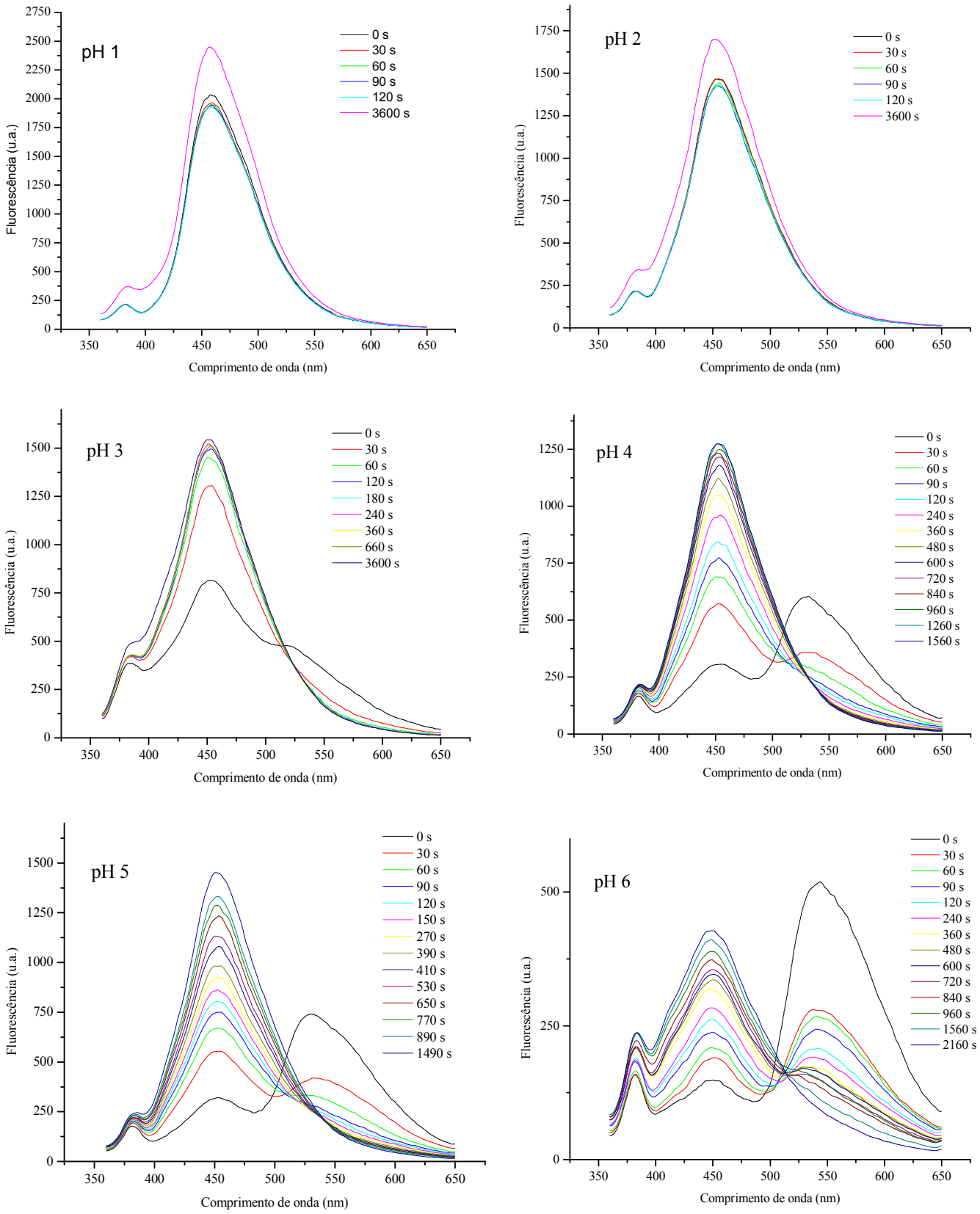


Figura 67. Espectros não normalizados de emissão de fluorescência de soluções aquosas de pH 1 a 6 após adição de 100 µL de solução saturada da imina **15** em etanol.

Como pode ser observado, a imina é extremamente sensível ao pH. Em pH 1 e 2 a concentração de ácido é suficientemente grande para nas medidas instantâneas protonar praticamente toda a imina presente na amostra, o que é comprovado pela ausência da banda relativa a imina não protonada (540 nm) e presença de uma única banda, relativa à imina protonada (450 nm). Já em pH de 3 a 6, verificamos que quanto mais alto o pH, logo menor a concentração de ácido na amostra, mais intensa a banda relativa à imina não protonada e menos intensa a banda relativa à imina protonada. Também pode-se observar, que à medida que passa o tempo, aumenta a concentração da imina protonada e diminui a concentração da imina não protonada, o que é comprovado pelas medidas de emissão de fluorescência em diferentes tempos, com diminuição da banda em 540 nm e aumento da banda em 450 nm. A presença de pontos de isoemisão nos espectros em função do tempo, levanta a possibilidade da presença de espécies em equilíbrio e torna necessária um análise mais aprofundada das espécies responsáveis pela variação na emissão em função do tempo. Esse fato reforça a idéia de que a emissão de fluorescência dessas iminas é extremamente sensível à presença de ácido, o que confere às iminas sintetizadas interessantes propriedades capazes de permitir seu uso como sensores ópticos para ácidos em diferentes pH. Os ensaios foram repetidos para as iminas **13**, **14**, **16** e **17** e os resultados obtidos foram similares.

Do ponto de vista de sensibilidade, nota-se que é possível trabalhar com concentrações bem diluídas da imina, como por exemplo, 10^{-5} M ou menor. Quanto à quantidade de ácido capaz de ser identificada, verificamos que a sensibilidade depende do pH, da concentração da imina e do volume de amostra utilizado. Para 3 mL de solução 10^{-5} M da imina **15** em etanol, verifica-se espectros de boa resolução com volumes menores que 50 μL para solução aquosa de pH menor que 2, em torno de 100 μL para solução aquosa de pH 3 e acima de 200 μL para soluções aquosas de pH 4 a pH 6.

A reação de protonação da imina também foi avaliada para HCl gasoso. Foi preparada uma solução saturada da imina **15** em acetona. Através de um tubo capilar, foi depositada uma amostra da solução da imina em uma placa cromatográfica. Após a evaporação do solvente, a placa foi fotografada sob luz ultravioleta em 365 nm. A partir da reação de cloreto de sódio com ácido sulfúrico e secagem com cloreto de cálcio anidro, foi preparada uma amostra de vapor de HCl. O vapor do ácido foi mantido por um minuto num recipiente junto com a placa cromatográfica contendo a amostra da imina. A placa foi fotografada novamente sob luz ultravioleta em 365 nm e verificou-se a mudança de coloração de amarelo para azul, como mostra a **Figura 68**.

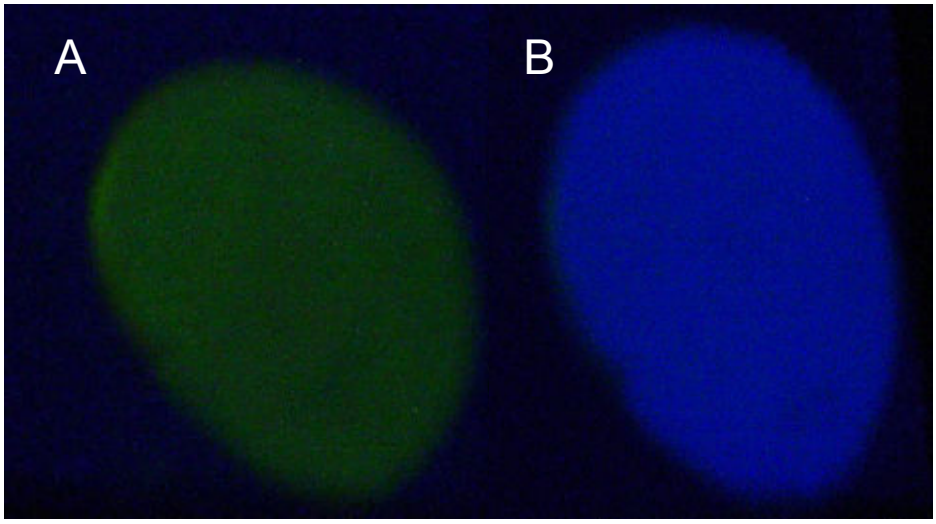


Figura 68. Imagem sob luz ultravioleta em 365 nm da imina **15**, antes do contato com vapor de HCl (A) e após o contato com vapor de HCl (B).

Verifica-se que a imina também á suscetível ao ataque por HCl em fase gasosa, podendo ser usada em fase sólida ou suportada, como sensor óptico para HCl gasoso.

3.5 OUTRAS APLICAÇÕES

3.5.1 Sensor óptico para Cátions Metálicos

Foi realizado um teste preliminar reagindo, em temperatura ambiente, solução da base de Schiff (*E*)-N-[3-(2-benzotiazoil)-4-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina **(16)** em etanol, com cloreto de níquel e verificou-se, por acompanhamento por cromatografia em camada delgada (CCD), que houve reação instantânea com mudança de coloração frente à luz UV-Vis, do amarelo **(Imina 16)** para o azul (produto da reação com $NiCl_2$), o que ocorre devido à reação de complexação da imina com o cátion Ni^{2+} segundo a literatura[83-85]. A **Figura 69** apresenta o esquema proposto para a reação de complexação da imina **16** com $NiCl_2$.

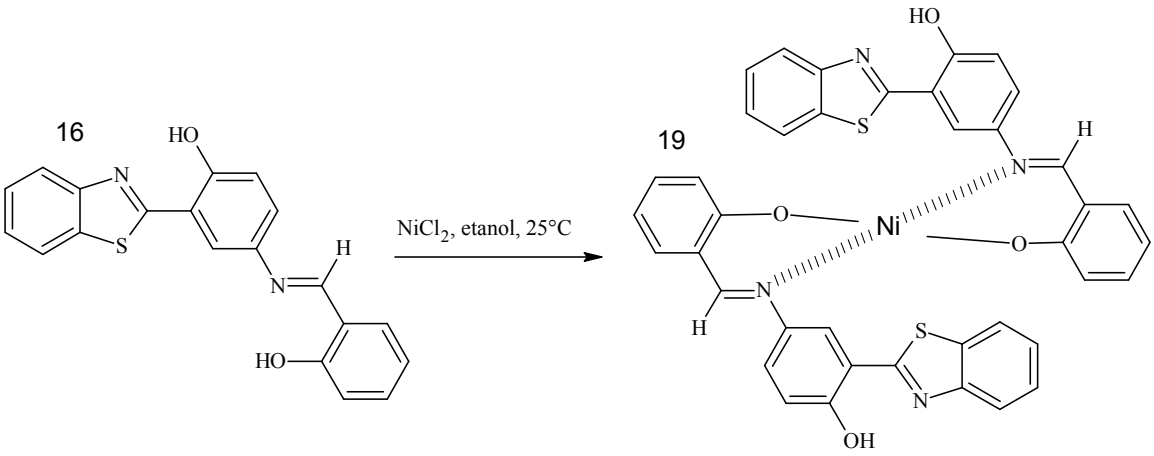


Figura 69. Esquema proposto para a reação de complexação da imina **16** com $NiCl_2$.

A **Figura 70** mostra a imina **16**, antes e depois da adição do cátion metálico, frente à luz ultravioleta em 365nm.

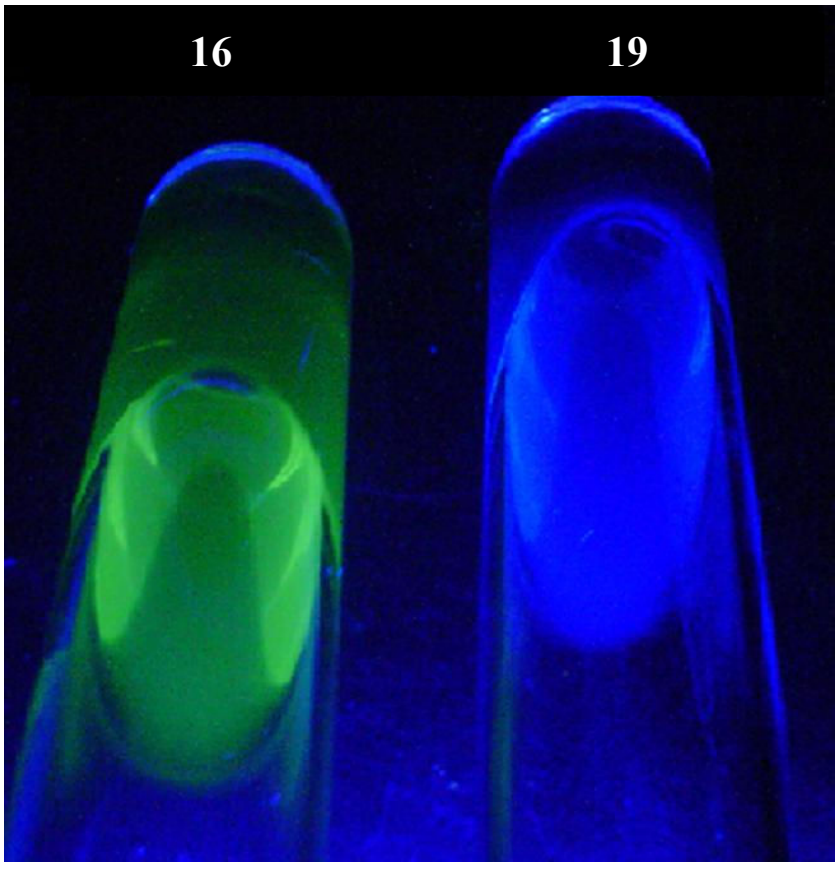


Figura 70. Foto sob luz ultravioleta em 365 nm da imina **16** em etanol e do complexo formado **(19)** pela adição de cloreto de níquel ($NiCl_2$) na solução da imina.

Foram realizadas medidas de emissão de fluorescência a fim de comprovar a alteração de fluorescência causada pela complexação do metal com a imina, o que resulta na quebra da conjugação do grupo imina com o grupo benzotiazólico, fazendo com que a espécie responsável pela emissão seja o composto benzotiazólico, num mecanismo similar ao discutido anteriormente para a protonação das iminas em meio ácido. A **Figura 71** mostra os espectros de fluorescência não normalizados da imina **16** e do complexo formado após a adição do cátion metálico **(19)**.

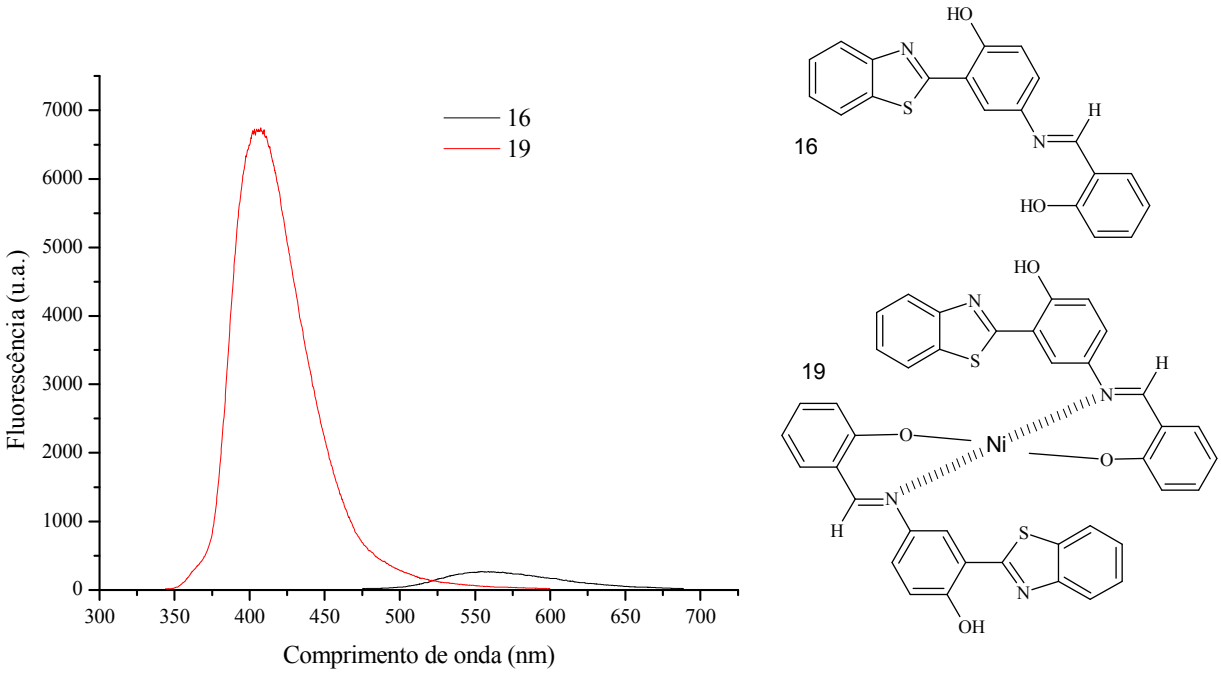


Figura 71. Espectros de emissão de fluorescência não normalizados da imina **16** em etanol (na concentração de 10^{-5} M) e do complexo formado pela adição de $NiCl_2$ **(19)**.

Verifica-se pelos espectros não normalizados, que a solução da base de Schiff é pouco fluorescente e após adição do cátion metálico há um significativo aumento de fluorescência. Além disso, observa-se o desaparecimento da banda relativa à fluorescência da imina em 558 nm e o aparecimento da banda relativa ao complexo com o cátion Ni^{2+} **(19)** em 407 nm. A **Figura 72** mostra os espectros normalizados da imina **16** com e sem adição de $NiCl_2$, na qual podemos verificar de maneira mais clara o aparecimento da banda em 407 nm e o desaparecimento da banda em 558 nm.

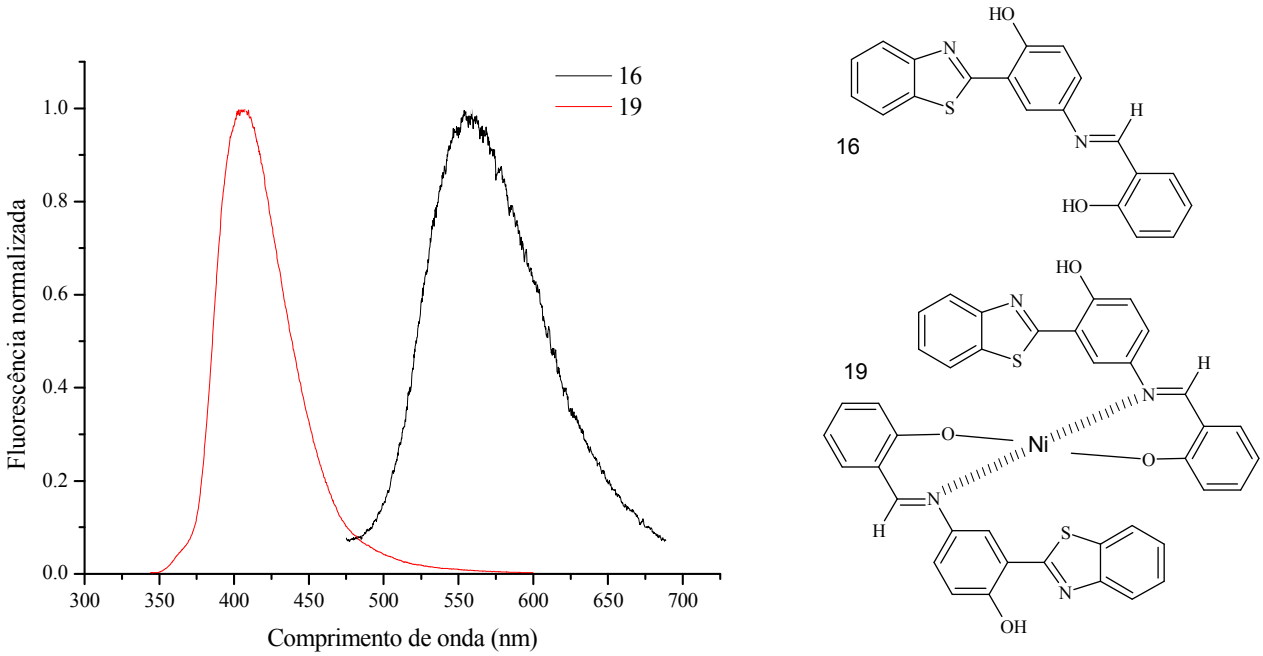
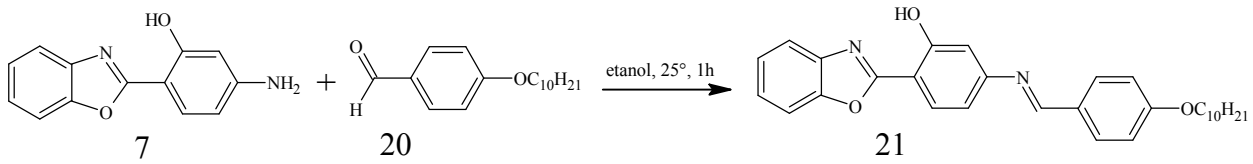


Figura 72. Espectros de emissão de fluorescência normalizados da imina **16** em etanol (na concentração de 10^{-5} M) e do complexo formado pela adição de $NiCl_2$ **(19)**.

Pela análise dos espectros e da mudança de coloração frente à radiação ultravioleta, identificamos a possibilidade da utilização dessa imina **(16)** como sensor óptico para cátions metálicos através de reação de complexação. Como uma solução muito diluída da imina (10^{-5} M) tem pouca intensidade de fluorescência para banda em 558 nm, e após a adição do cátion Ni^{2+}, há claras mudanças no espectro, como um aumento de intensidade de fluorescência, desaparecimento da banda em 558 nm e aparecimento da banda em 407 nm, a imina demonstra ser extremamente sensível a presença do cátion em solução.

3.5.2 Síntese de iminas com propriedades líquido-cristalinas

Foram realizados testes preliminares em microscópio com polarização para verificar o comportamento das iminas durante a fusão e posterior solidificação e verificou-se que os compostos cristalizam em forma de agulhas. Na tentativa de obter uma nova imina com propriedades líquido-cristalinas os aldeídos usados nas sínteses das iminas foram substituídos pelo *p*-n-deciloxibenzaldeído **(20),** que reagindo com o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazol **(7)** produziu uma nova imina fluorescente, conforme mostrado na **Figura 73**.



7 20 21

Figura 73. Esquema sintético de obtenção da imina **21**.

Em análise ao microscópio com luz polarizada, essa imina apresentou cristalização por agulhas e não apresentou a fluidez característica de cristal-líquido. Não foram realizados mais testes para produção de iminas com propriedades líquido-cristalinas pelo procedimento descrito nesse trabalho. Apesar das iminas sintetizadas não apresentarem caractarísticas de cristal líquido, trabalhos já realizados[86] mostram a possibilidade de propriedades líquido-cristalinas com as estruturas benzoxazol e imina, porém sem a hidroxila característica da ligação de hidrogênio intramolecular capaz de formar ESIPT, como podemos verificar na **Figura 74**. A partir disso, estudos futuros poderão resultar na síntese de novas iminas fluorescentes por ESIPT que apresentem propriedades de cristais líquidos.

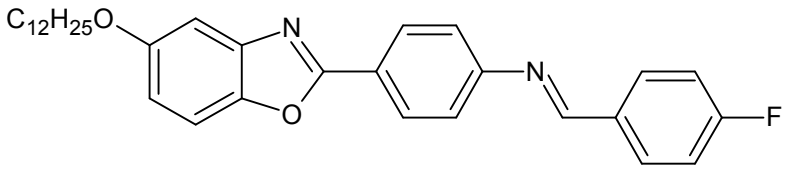


Figura 74. Exemplo de molécula com propriedades líquido-cristalinas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPAMENTOS

Todas as análises realizadas neste trabalho foram executadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Os equipamentos utilizados estão discriminados abaixo.

a) As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas nos aparelhos Varian VXR200 (B_0 = 4,7T) e Varian Inova YH300 (B_0 = 7,0T). Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 200 ou 300 MHz em tubos de 5mm de diâmetro interno, usando $CDCl_3$ como solvente. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

b) Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos nos espectrômetros Mattson Galaxy Series FT-IR3000 modelo 3020 e Shimadzu FT-IR8300 em pastilhas de KBr.

c) Os pontos de fusão (PF) foram determinados em aparelho Gehaka PF1000 e não estão corrigidos.

d) Os dados de análise elementar (CHN) foram realizados em aparelho Perkin Elmer 2400.

e) As medidas de absorção no ultravioleta (UV-Vis) foram realizadas nos espectrofotômetros Varian Cary 50 e Shimadzu UV-1601PC.

f) Os espectros de fluorescência foram obtidos em espectrofluorímetro Hitachi F-4500.

g) As medidas de pH foram realizadas em papel universal Merck ou em medidor de pH da marca Digimed, modelo DM-20.

4.2 REAGENTES E SOLVENTES

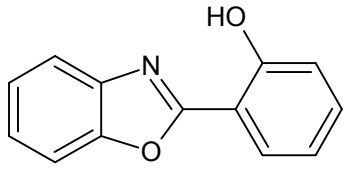
Na realização do presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: *o*-aminofenol, *o*-aminotiofenol, ácido fosfórico, pentóxido de fósforo, ácido 2-hidroxibenzóico, ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico, ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico, carbonato de sódio, benzaldeído, salicilaldeído, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, cloreto de sódio, cloreto de cálcio anidro, sulfato de sódio anidro, *p*-n-deciloxibenzaldeído, e cloreto de níquel. Os solventes, grau p.a., usados no preparo de soluções, reações, acompanhamento de reações via cromatografia em camada delgada (CCD) e purificação foram: água deionizada, acetona, etanol, clorofórmio, ciclohexano, diclorometano e metanol. Os solventes, grau

espectroscópico, usados nas análises de fluorescência e absorção (UV-Vis) foram etanol, metanol, acetona, clorofórmio, ciclohexano e diclorometano. Para as análises de ressonância magnética nuclear (RMN) o solvente utilizado foi clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Nas análises de infravermelho (IV) foram preparadas pastilhas com KBr. Todos os reagentes e solventes foram utilizados como recebidos e foram provenientes dos fabricantes Acros Organics, Merck, Aldrich, Nuclear e Vetec. Sílicagel 60 Merck foi usada para cromatografia em coluna.

4.3 COMPOSTOS BENZAZÓLICOS

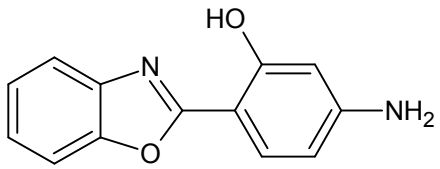
Os compostos benzazólicos foram sintetizados seguindo procedimentos da literatura, e foram caracterizados através do ponto de fusão e cromatografia em camada delgada (CCD).

4.3.1 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (6)



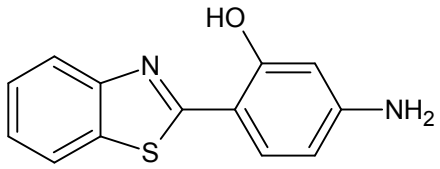
Os compostos benzazólicos são preparados por condensação em ácido polifosfórico, que é previamente preparado segundo a seguinte metodologia: em um balão de fundo redondo foram colocados 21,5 mL ácido fosfórico 85% m/m e aquecidos até atingir a temperatura de 90 ºC. Em seguida, foram adicionados 38 g de pentóxido de fósforo e homogeneizado até a obtenção de um líquido viscoso característico do ácido polifosfórico. Após, foram adicionados 2 g (18,4 mmol) de *o*-aminofenol (**1**) e 2,54 g (18,4 mmol) de ácido 2-hidroxibenzóico (**3**). Essa mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida à temperatura de 190 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de Na_2CO_3 10 %, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido (**6**) foi purificado em coluna de sílica-gel utilizado clorofórmio como eluente. Rendimento: 70 %. Ponto de fusão: 122-124 C.

4.3.2 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (7)



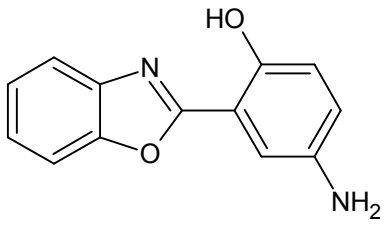
Ao ácido fosfórico preparado segundo metodologia descrita no item **4.3.1**, foram adicionados 2 g (18,4 mmol) de *o*-aminofenol (**1**) e 2,82 g (18,4 mmol) de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (**4**). Essa mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida à temperatura de 190 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de Na_2CO_3 10 %, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido (**7**) foi purificado em coluna de sílica-gel utilizado clorofórmio como eluente. Rendimento: 62 %. Ponto de fusão: 227-228 C.

4.3.3 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (8)



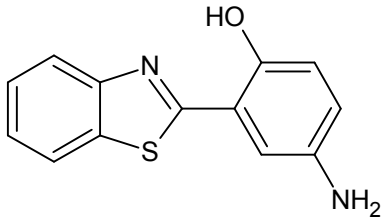
Ao ácido fosfórico preparado segundo metodologia descrita no item **4.3.1**, foram adicionados 1,7 mL (16 mmol) de *o*-aminotiofenol (**2**) e 2,45 g (16 mmol) de ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (**4**). Essa mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida à temperatura de 190 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de Na_2CO_3 10 %, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido (**8**) foi purificado em coluna de sílica-gel utilizado clorofórmio como eluente. Rendimento: 68 %. Ponto de fusão: 211-213 C.

4.3.4 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (9)



Ao ácido fosfórico preparado segundo metodologia descrita no item **4.3.1**, foram adicionados 2 g (18,4 mmol) de *o*-aminofenol (**1**) e 2,82 g (18,4 mmol) de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico (**5**). Essa mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida à temperatura de 190 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de Na_2CO_3 10 %, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido (**9**) foi purificado em coluna de sílica-gel utilizado clorofórmio como eluente. Rendimento: 75 %. Ponto de fusão: 174-175 C.

4.3.5 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (10)

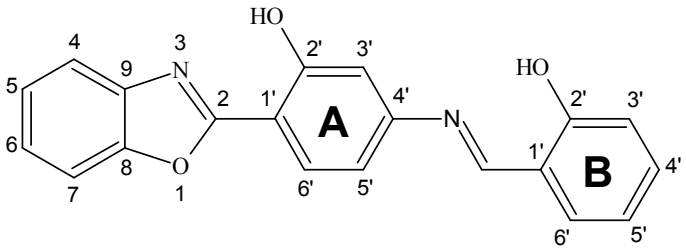


Ao ácido fosfórico preparado segundo metodologia descrita no item **4.3.1**, foram adicionados 1,7 mL (16 mmol) de *o*-aminotiofenol (**2**) e 2,45 g (16 mmol) de ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico (**5**). Essa mistura foi mantida sob agitação constante e aquecida à temperatura de 190 °C, permanecendo nessa temperatura por 4 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e o precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com uma solução de Na_2CO_3 10 %, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido (**10**) foi purificado em coluna de sílica-gel utilizado clorofórmio como eluente. Rendimento: 53 %. Ponto de fusão: 193-194 C.

4.4 BASES DE SCHIFF

Os compostos benzazólicos **7-10** constituem-se na estrutura de partida para a síntese das novas iminas (bases de Schiff), através de uma reação de condensação com os aldeídos **11** e **12**, em etanol.

4.4.1 (*E*)-*N*-[4-(2-benzoxazoil)-3-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (13)



Adicionou-se 0,226 g (1 mmol) do precursor **7** a um balão de fundo redondo contendo 5 mL de etanol e 1,1 mL (1 mmol) de salicilaldeído (**11**). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente por 1h. O produto obtido (**13**) é um precipitado alaranjado, que foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente. Após, o produto foi recristalizado em etanol por duas vezes. Mesmo após a purificação o produto não obteve alto grau de pureza, o que pôde ser comprovado pela cromatografia em camada delgada (CCD), pela análise elementar (CHN), pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN).

Rendimento: 45%.

Ponto de fusão: 268-270 ºC.

Análise elementar:

Carbono: calculado, 72,72%; experimental, 72,12%.

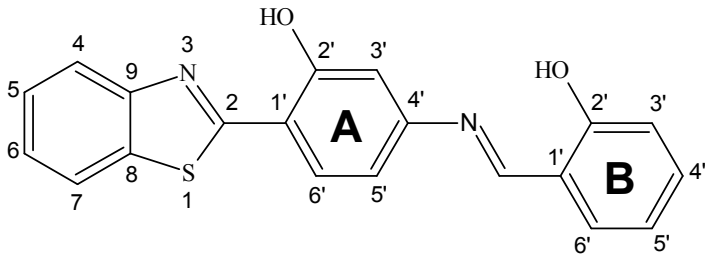
Hidrogênio: calculado, 4,27%; experimental, 4,41%.

Nitrogênio: calculado, 8,48%; experimental, 8,20%.

Infravermelho (cm^{-1}, pastilha de KBr): 3435 (O-H), 3059 (C-H), 2927 (NC-H), 1617 (N=C), 1485 (C=C), 761 (Ar-*o*-dissubst.).

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) = 12,91 (s, 1H, OH anel B); 11,60 (s, 1H, OH anel A), 8,61 (s, 1H, N=CH), 8,01 (d, 1H, $H_{6'A}$, J_o = 8,1 Hz); 7,70-7,65 (m, 1H, H_5 ou H_6); 7,60-7,50 (m, 1H, H_6 ou H_5), 7,35 (d, 1H, $H_{3'A}$, J_m = 1,8 Hz); 6,89 (dd, 1H, $H_{5'A}$, J_m = 1,8 Hz, J_o = 8,1 Hz); 7,40-7,30 (m, 2H, aromáticos), 7,10-6,95 (m, 2H, aromáticos).

4.4.2 (*E*)-*N*-[4-(2-benzotiazoil)-3-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (14)



Adicionou-se 0,242 g (1 mmol) do precursor **8** a um balão de fundo redondo contendo 5 mL de etanol e 1,1 mL (1 mmol) de salicilaldeído (**11**). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente por 1h. O produto obtido (**14**) é um precipitado alaranjado, que foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente. Após, o produto foi recristalizado em etanol por duas vezes. Mesmo após a purificação o produto não obteve alto grau de pureza, o que pôde ser comprovado pela cromatografia em camada delgada (CCD), pela análise elementar (CHN), pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN).

Rendimento: 55%.

Ponto de fusão: 245-247 ºC.

Análise elementar:

Carbono: calculado, 69,35%; experimental, 70,89%.

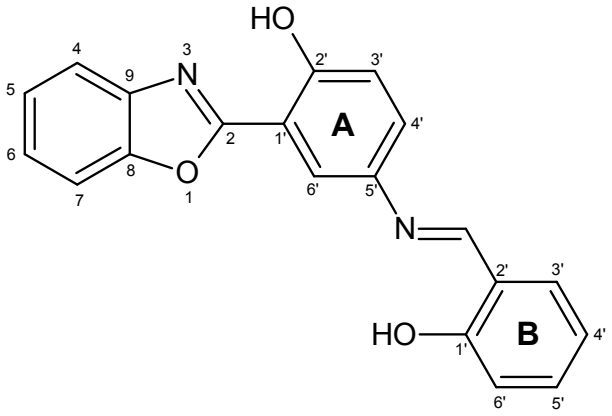
Hidrogênio: calculado, 4,07%; experimental, 4,19%.

Nitrogênio: calculado, 8,09%; experimental, 8,02%.

Infravermelho (cm^{-1}, pastilha de KBr): 3478 (O-H), 3050 (C-H), 2927 (NC-H), 1608 (N=C), 1477 (C=C), 752 (Ar-*o*-dissubst.).

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) = 12,95 (s, 1H, OH anel B); 12,67 (s, 1H, OH anel A), 8,62 (s, 1H, N=CH), 7,67 (d, 1H, $H_{6'A}$, J_o = 8,4 Hz); 6,93 (d, 1H, $H_{3'}$ J_m = 2,1 Hz); 6,84 (dd, 1H, $H_{5'A}$, J_m = 2,1 Hz, J_o = 8,4 Hz); 8,00-6,85 (m, 8H, aromáticos).

4.4.3 (*E*)-*N*-[3-(2-benzoxazoil)-4-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (15)



Adicionou-se 0,226 g (1 mmol) do precursor **9** a um balão de fundo redondo contendo 5 mL de etanol e 1,1 mL (1 mmol) de salicilaldeído (**11**). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente por 1h. O produto obtido (**15**) é um precipitado amarelo, que foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente. Após, o produto foi recristalizado em etanol por duas vezes. O produto apresentou alto grau de pureza, o que pôde ser comprovado pela cromatografia em camada delgada (CCD), pela análise elementar (CHN), pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN).

Rendimento: 78%.

Ponto de fusão: 207-208 ºC.

Análise elementar:

Carbono: calculado, 72,72%; experimental, 72,63%.

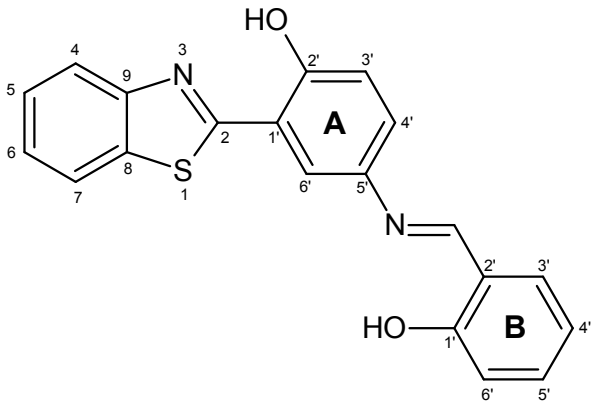
Hidrogênio: calculado, 4,27%; experimental, 4,23%.

Nitrogênio: calculado, 8,48%; experimental, 8,60%.

Infravermelho (cm^{-1}, pastilha de KBr): 3425 (O-H), 3059 (C-H), 2927 (NC-H), 1612 (N=C), 1490 (C=C), 753 (Ar-*o*-dissubst.).

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) = 13,18 (s, 1H, OH anel B); 11,48 (s, 1H, OH anel A), 8,64 (s, 1H, N=CH), 7,92 (d, 1H, $H_{6'A}$, J_m = 2,7 Hz); 7,75-7,65 (m, 1H, H_5 ou H_6); 7,65-7,55 (m, 1H, H_6 ou H_5), 7,11 (d, 1H, $H_{3'A}$, J_o = 8,7 Hz); 7,40-7,30 (m, 5H, aromáticos), 7,00-6,80 (m, 2H, aromáticos).

4.4.4 (*E*)-*N*-[3-(2-benzotiazoil)-4-hidroxifenil]-2-hidroxibenzilidenimina (16)



Adicionou-se 0,242 g (1 mmol) do precursor **10** a um balão de fundo redondo contendo 5 mL de etanol e 1,1 mL (1 mmol) de salicilaldeído (**11**). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente por 1h. O produto obtido (**16**) é um precipitado amarelo, que foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente. Após, o produto foi recristalizado em etanol por duas vezes. O produto apresentou alto grau de pureza, o que pôde ser comprovado pela cromatografia em camada delgada (CCD), pela análise elementar (CHN), pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN).

Rendimento: 82%.

Ponto de fusão: 197-198 ºC.

Análise elementar:

Carbono: calculado, 69,35%; experimental, 68,95%.

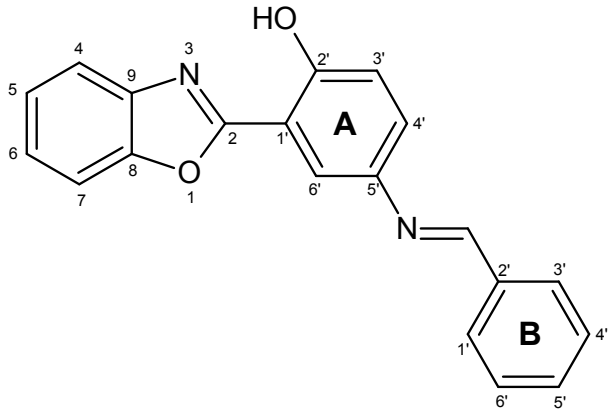
Hidrogênio: calculado, 4,07%; experimental, 3,90%.

Nitrogênio: calculado, 8,09%; experimental, 8,19%.

Infravermelho (cm^{-1}, pastilha de KBr): 3450 (O-H), 3057 (C-H), 2921 (NC-H), 1622 (N=C), 1492 (C=C), 752 (Ar-*o*-dissubst.).

^{1}H-RMN (200 MHz, $CDCl_3$): (ppm) = 13,25 (s, 1H, OH anel B); 12,62 (s, 1H, OH anel A), 8,64 (s, 1H, N=CH), 8,12 (dd, 1H, H_7 ou H_4, J_m = 2,0 Hz, J_o = 6,0 Hz), 7,93 (dd, 1H, H_4 ou H_7, J_m = 2,0 Hz, J_o = 6,0 Hz), 7,62 (d, 1H, $H_{6'A}$, J_m = 2,4 Hz); 7,15 (d, 1H, $H_{3'}$, J_o = 9,2 Hz); 7,60-7,32 (m, 4H, aromáticos), 7,10-6,90 (m, 3H, aromáticos).

4.4.5 (*E*)-*N*-[3-(2-benzoxazoil)-4-hidroxifenil]benzilidenimina (17)



Adicionou-se 0,226 g (1 mmol) do precursor **9** a um balão de fundo redondo contendo 5 mL de etanol e 1,1 mL (1 mmol) de benzaldeído (**12**). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente por 1h. O produto obtido (**17**) é um precipitado branco, que foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente. Após, o produto foi recristalizado em etanol por duas vezes. O produto apresentou alto grau de pureza, o que pôde ser comprovado pela cromatografia em camada delgada (CCD), pela análise elementar (CHN), pela espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^{1}H-RMN).

Rendimento: 80%.

Ponto de fusão: 169-171 ºC.

Análise elementar:

Carbono: calculado, 76,42%; experimental, 76,34%.

Hidrogênio: calculado, 4,49%; experimental, 4,26%.

Nitrogênio: calculado, 8,91%; experimental, 8,98%.

Infravermelho (cm^{-1}, pastilha de KBr): 3425 (O-H), 3073 (C-H), 2923 (NC-H), 1613 (N=C), 1493 (C=C), 763 (Ar-*o*-dissubst.).

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$): (ppm) = 11,47 (s, 1H, OH anel A), 8,59 (s, 1H, N=CH), 7,96 (d, 1H, $H_{6'A}$, J_m = 2,4 Hz); 7,80-7,70 (m, 1H, H_5 ou H_6); 7,70-7,62 (m, 1H, H_6 ou H_5), 7,17 (d, 1H, $H_{3'A}$, J_o = 8,7 Hz); 8,00-7,95 (m, 2H, aromáticos), 7,55-7,35 (m, 6H, aromáticos).

5 CONCLUSÕES

Foram sintetizadas cinco novas iminas derivadas de compostos benzazólicos, fluorescentes por ESIPT. Essas substâncias foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, emissão de fluorescência, espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ponto de fusão e análise elementar.

Os espectros de ^{1}H-RMN mostraram dois sinais entre 13 e 11 ppm, que indicam a presença de duas ligações de hidrogênio intramolecular para as iminas **13-16**, uma entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio azólico e outra entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do grupo imina. Já imina **17**, que apresenta apenas uma ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio azólico, mostrou um único sinal entre 12 e 11 ppm. Também apresentam sistemas do tipo ABXY e AMX para os hidrogênios aromáticos. Os espectros de infravermelho mostram sinais bem característicos de grupamentos presentes nessas iminas. Através do cruzamento dessas informações pode-se confirmar a estrutura proposta para tais substâncias.

Foi realizada uma caracterização fotofísica em função das diferenças estruturais das iminas e da variação do solvente. Todas as iminas apresentaram deslocamentos de Stokes maiores que 100 nm, comportamento típico de compostos que emitem fluorescência pelo mecanismo de ESIPT. As iminas apresentaram pouca intensidade de emissão de fluorescência, sobretudo quando comparadas com seus precursores benzazólicos. Esse comportamento é, provavelmente, devido à possibilidade das iminas apresentarem inúmeras espécies competindo pela energia absorvida (fotoisomerismo), o que resulta em perda de energia para a espécie emissora. As iminas **13** e **14** apresentaram maior conjugação, com os máximos de emissão de fluorescência mais deslocados para o vermelho, devido à maior planaridade e regidez da molécula, fato esse, resultante da maior intensidade da ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do anel azólico. Justamente por esse motivo, as iminas **13** e **14** também sofreram maior influência do solvente do que a iminas **15-16**, pois a solvatação causa o enfraquecimento da ligação de hidrogênio intramolecular entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio azólico. Como as iminas **15-16** já apresentam essa ligação de hidrogênio intramolecular mais enfraquecida, sofrem menor influência da solvatação.

Foi possível também, avaliar a influência da presença de dois sítios com possibilidade de mecanismo de ESIPT, um na estrutura do benzazol e outro entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio do grupo imina. Na comparação entre a imina **15**, que apresenta as duas ligações de hidrogênio intramoleculares, e a imina **17**, que apresenta apenas a ligação de hidrogênio intramolecular no anel azólico, verificou-se a ausência de dupla emissão por ESIPT, o que demonstra que há favorecimento para a transferência protônica ocorrer em apenas um dos sítios.

As iminas sintetizadas demonstraram grande reatividade com ácidos e cátions metálicos. Apesar de iminas apresentarem possibilidade de sofrer ataque nucleofílico e reação de enolização, as iminas derivadas de aldeídos aromáticos, como as iminas sintetizadas nesse trabalho, apresentam grande capacidade de sofrer ataque ácido no par de elétrons do nitrogênio do grupo N=C, pois a carga positiva do nitrogênio é transferida para o carbono e estabilizada por ressonância. Esse comportamento foi comprovado por reações com soluções ácidas e vapor de HCl. Da mesma forma, as iminas apresentaram capacidade de doação do par de elétrons do nitrogênio na reação de complexação com Ni^{2+}. Em função dessas propriedades, foi testada e confirmada a possibilidade do emprego dessas iminas como sensores ópticos para ácidos e cátions metálicos, pois a emissão de fluorescência das iminas apresentou extrema sensibilidade à variação de pH, tendo grande alteração tanto do máximo de emissão, quanto da intensidade de fluorescência. Comportamento similar foi apresentado na presença de Ni^{2+}.

Foi usado o procedimento de síntese das iminas desse trabalho na tentativa de produzir uma imina fluorescente por ESIPT com propriedade líquido-cristalinas. Porém a imina sintetizada não apresentou a fluidez característica de cristais líquidos quando teve sua fusão avaliada no microscópio com luz polarizada.

6 PERSPECTIVAS

A partir da comprovação da sensibilidade das iminas sintetizadas à presença de ácido e cátions metálicos, surgem novas possibilidades de pesquisa.

Aprofundar o estudo do comportamento da reação de protonação da imina em meio ácido, desenvolver e validar um método capaz de determinar a concentração de soluções ácidas e de cátions metálicos através de emissão de fluorescência e avaliar a possibilidade de utilizar as iminas sintetizadas como indicadores fluorescentes de pH.

Definir os mecanismos de coordenação, tipos de complexos e seletividade para diferentes cátions metálicos, bem como suas possíveis aplicações na química analítica e dos organometálicos.

Desenvolver método capaz de suportar as iminas em uma matriz fixa, a fim de produzir sensores estacionários para ácidos e cátions metálicos.

Sintetizar novas iminas semelhantes sem a presença de uma ou das duas hidroxilas fenólicas a fim de comprovar a inexistência de duas ESIPT simultâneas e elucidar em que sítio predomina o mecanismo de ESIP.

Realizar estudos com irradiação das iminas e com variação da viscosidade do solvente a fim de comprovar a existência de fotoisomerismo *E* e *Z*.

Pesquisar a possibilidade de novas sínteses com diferentes aldeídos de cadeia longa, a fim de produzir iminas similares com propriedades líquido-cristalinas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campo, L. F. *Síntese de Materiais Fotossensíveis Baseados em Corantes Fluorescentes Como Meio Ativo para Dispositivos Ópticos* . **2003**, UFRGS, Tese de Doutorado.

2. Rzeska, A.; Malicka, J.; Guzow, K.; Szabelski, M.; Wiczk, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 146, 9.

3. Mason, W. T. *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity.* London: Academic Press, **1993**, 12-34.

4. Holler, M. G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *149*, 217.

5. Rodembusch, F. S.; Bordignon, L. B.; Leusin, F. P.; Stefani, V. 26ª Reunião anual da SBQ. **2003**.

6. Rodembusch, F.S. *Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais.* **2005**, UFRGS, Tese de Doutorado.

7. (a) Stefani, V.; Souto, A. A. *Dyes and Pigments* **1992**, *20*, 97. (b) Arnaut, L.G.; Formosinho, S.J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **1993**, *75*, 1. (c) Formosinho, S.J.; Arnaut, L.G. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. **1993**, *75*, 21.

8. (a) Klymchenko, A.S.; Demchenko, A.P. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 12372. (b) Liang, F.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Appl. Phys. Lett*. **2002**, *81*, 4. (c) Zhang, G.; Xiong, F.; Zhang, B.; Tang, G.; Chen, W.; Wang, L.; Bai, Y. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater*. **2003**, *12*, 385. (d) Zhang, G.; Wang, H.; Yu, Y.; Xiong, F.; Tang, G.; Chen, W. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* **2003**, *76*, 677.

9. (a) Smith, T.P.; Zaklika, K.A.; Thakur, K.; Walker, G.C.; Tominaga, K.; Barbara, P.F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *65*, 165. (b) Kuila, D.; Kwakovszky, G.; Murphy, M.A.; Vicare, R.; Rood, M.H.; Fritch, K.A.; Fritch, J.R. *Chem. Matter*. **1999**, *11*, 109. (c) Luiz, M.; Biasutti, A.; Soltermann, A.T.; Garcia, N.A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 447.

10. (a) Acuña, A.U.; Amat-Guerri, F.; Costela, A.; Douhal, A.; Figueira, J.M.; Florido, F.; Sastre, R. *Chem. Phys. Lett*. **1991**, *187*, 98. (b) Uzhinov, B.M.; Druzhinin, S.I *Russ. Chem. Rev*. **1998**, *67*, 123. (c) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Mallavia, R.; Amat-Guerri, F.; Barroso, J.; Sastre, R. *Opt. Commun.* **1998,** *152*, 89.

11. Nishiya, T.; Yamauchi, S.; Hirota, N.; Baba, M.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem*. **1986**, *90*, 5730.

12. Guha, D.; Mandal, A.; Koll, A.; Filarowski, A.; Mukherjee, S. *Spectrochimica Acta Part A* . **2000**, 56, 2669.

13. Tadeshige, K.; Statoko, N. J. Chem. Soc. Perkin Trans 1. **2001**, 17, 2071.

14. Woolfe, G. J.; Melzig, M.; Schneider, S.; Dorr, F. *Chem. Phys*. **1983**, *77*, 127.

15. Acuña, A. U.; Costela, A.; Muños, J. M. *J. Phys. Chem*. **1986**, *90*, 2807.

16. Acuña, A. U.; Amat, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figueira, L. M.; Muños. J. M. *Chem. Phys. Lett*. **1986**, *132*, 567.

17. Costela, A.; Amat, F.; Catalán, J.; Douhal, A.; Figuera, J. M.; Muñoz, J. M.; Acuña, A. U. *Opt. Commun*. **1987**, *64*, 457.

18. Atvars, T.D.Z.; Martelli, C. *Espectroscopia de Luminescência*. **2002**. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/ede_ 5.html> Primeiro acesso em: 22 nov. 2006.

19. Ingle, J.D. *Spectrochemical analysis*. New Jersey: Prentice Hall, **1998**.

20. Schulman, S.G. *Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice*. New York: Pergamon Press, **1977**.

21. Lacowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2.ed. New York: Kluwer Academic, **1999**.

22. Coelho, A.L. *Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisona e triancinolona acetonido) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas.* **2004**, PUC-Rio, Dissertação de Mestrado.

23. Salvador, E. F., *Síntesis y Estudio Fotofisico de Sondas Fluorescentes*, **2001**, Universidad Complutense de Madrid, Tese de Doutorado.

24. Barrow, G. M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, **1962**.

25. Bassi, A. B. M. S. *Conceitos fundamentais em espectroscopia*.

26. Júnior, L. C. D., *Estudo do comportamento do corante Vermelho do Nilo em soluções diluídas através de medidas espectroscópicas e cálculos mecânico-quânticos*, **2002**, UNICAMP, Tese de Doutorado.

27. Pascual, N. S. J.; *Sínteses de Polímeros que Incorporan Sistemas Receptores de Aniones: Estudio de suas Aplicaciones como Dosímetros y Quimiosensores*, **2005**, *Universidadd de Burgos*, Trabajo Académico.

28. Kaltz, A.; Davis M. E.; *Letters to Nature.* **2000**, 403, 286.

29. Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London, 1970.

30. Domingues Jr., N.S.; Krug, C.; Livotto, P.R.; Stefani, V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 9, 1861.

31. Segala, M.; Domingues Jr., N.S.; Livotto, P.R. ; Stefani, V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. 2 **1999**, *6*, 1123.

32. Iglesias, R.S.; Segala, M.; Nicolau, M.; Cabezón, B.; Stefani, V.; Torres, T.; Livotto, P.R. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1256.

33. Ireland, J.F.; Wyatt, P.A.H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131.

34. Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem*. **1991**, *95*, 10391.

35. Engeland, T. A.; Bultmann, T.; Ernsting, N. P.; Rodriguez, M.A.; Thiel, W. *Chem. Phys.* **1992**, *163*, 43.

36. Ríos, M.A.; Ríos, M.C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1560.

37. Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M. *Organic Luminescent Materials*. VCH: Weinheim, **1988**, p88.

38. Kasha, M.; McMorrow, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5133.

39. Nagaoka, S.; Itoh, A.; Mukai, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11385.

40. Das, K.; Sarkar, N.; Gosh, A.K.; Majumdar, D.; Nath, D.N.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem*. **1994**, *98*, 9126.

41. Sinha, H.K.; Dogra, S.K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1465.

42. Roberts, E.L.; Dey, J.; Warner, I.M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5296.

43. March, J.; *Advanced Organic Chemistry*; John Wiley: Nova Iorque, 1984.

44. Costa, P .;.Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcellos; *Substâncias Carboniladas e Derivados*; Bookman; Porto Alegre, 2003.

45. *Introduzione allo studio della chimica*, series of Schiff's lessons at the Museo di Scienze Naturali, Edizioni Loescher, Torino, **1876**.

46. *Einführung in das Studium der Chemie*, Prof. Hugo Schiff, Ed. Verlag von Theobald Grieben, Berlin, **1876**.

47. *Untersuchungen über Metallhaltige Anilinderivate und über die Bildung des Anilinroths*, Hugo Schiff, Ed. Verlag von J. Springer, Berlin, **1864**.

48. Notes from Schiff's lessons compiled by his pupil Andrea Torricelli, Voll. I - II, **1897**.

49. Schiff, Hugo. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hugo_Schiff> Acessado em: 12 de ago. de **2006**.

50. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, **1995**, 67, 1364.

51. Ohshima, A.; Momotake A.; Arai, T. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 162, 473.

52. Solomons, T. W. G. *Química Orgânica 2*; LTC; Rio de Janeiro, **1996**.

53. Esteves-Souza, A; Echevarria, A.; Sant'Anna, C. M. R.; Nascimento, M. G.; *J. Quim. Nova* **2004**, *27*, 72.

54. Williams, S. D.; Danid, S. S.; *Biochem.***1999**, *38*, 15417.

55. Dodson, M. L.; Michaels, M. L.; Lloyd, S. R.; *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 32709.

56. Snell, E.E.; Mari, S. J. D.; *The Enzymes-Kinetics and Mechanism: Schiff Bases Intermediates in Enzyme Catalysis*, 3th ed., Academic Press: New York, **1970**, vol. II.

57. Okuyama, T.; Majamatsu, H.; Kitano, M.; Fueno, T.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1516.

58. Echevarria, A.; Nascimento, M. G.; Gerônimo, V.; Miller, J.; Giesbrecht, A.; *J. Braz. Chem. Soc*. **1999**, *10*, 60.

59. Perry, B. F.; Beezer, A. E.; Miles, R.J.; Smith, B. V.; Miller, J.; Nascimento, M. G.; *Microbios* **1986**, *45*, 181.

60. Ren, S.; Wang, R.; Komatsu, K.; Bonaz-Krause, P.; Zyrianov, Y.; McKennna, C. E.; Csiphe, C.; Tokes, Z. A.; Lien, E. J.; *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 410.

61. Dimmock, J. R.; *Curr. Med. Chem.* **1997**, *4*, 22.

62. Dimmock, J. R.; Advikolanu, K. M.; Scott, H. E.; Duffy, M. F.; Reid, R. S.; Quail, J. W.; Jia, Z.; Hickie, R. A.; Allen, T. M.; Rutledge, J. M.; Tempest, M. L.; Oreski, A. B.; *J. Pharm. Sci*. **1992**, *81*, 1147.

63. Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S.K. *Chem. Phys. Lett*. **1999**, *311*, 55. (b) Santra, S.; Dogra, S.K. *Chem. Phys*. **1998**, *226*, 285.

64. Barni, E.; Savarino, P.; Marzona, M.; Piva, M. *J. Hetroc. Chem.* **1983**, 20, 1517.

65. Hein, D, W.; Alhein, R. J.; Leavitt, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 427.

66. Popp, F. D.; McEwen, W. E. *Chem. Rev.* **1958**, 58, 321.

67. Fieser, L. F.; Fieser, M. *Reagents for Organic Synthesis;* **Wiley:** New York, Vol. I, **1967**, 894.

68. So, Y. H.; Heeschen, J. P. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3552.

69. Silverstein, R. M.; Francis, X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds,* Wiley; sixth edition, **1997.**

70. Macomber, R. S. *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. New York: JohnWiley & Sons, **1998.**

71. Verdasco, G.; Martín, M.A.; del Castillo, B.; López-Alvarado, P.; Menéndez, P.C. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *303*, 73

72. Woolfe, G. J.; Melzig, M.; Schneider, S.; Dorr, F. *Chem. Phys.* **1983**, 77, 213.

73. Kuplich, M. D. *Síntese de Novos Heterociclos Benzazólicos fluorescentes e sua Incorporaçãoem Matrizes deCelulos* . **2007**, UFRGS, Dissertação de Mestrado.

74. Ziotek, M.; Burdiziaski, G.; Filipezak, K.; Karolczak, J.; Maciejewski, A. *Physical Chesmistry Chemical Physiysics*, **2008**, 10, 1304.

75. Wortmann, R.; Lebus, S.; Reis, H. Grabowska, A.; Kownacki, K.; Jarosz, S. *Chemical Physics*, **1999**, 243, 295.

76.. Kownacki, K.; Kackzmarek, L. Reis, H. Grabowska, A.; S. *Chemical Physics Letters*, **1993**, 210, 373.

77. Joshi, H.; Kamounah, F. S.; Gooijer, C.; Zwan, G. v. d.; Antonov, L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 6067.

78. Hazneci, Cemal, Ertekin, Kadriye, Yenigul, Berrin, Cetinkaya, Engin.; *Optical pH sensor based on spectral response of newly synthesized Schiff bases*, Dyes and Pigments **2004**, 62, 35.

79. Bavastrello, V.; Stura, E.; Carrara, S.; Erokhin, V.; Nicolini, C. *Sensors and Actuators B,* **2004**, 98, 247.

80. Scorsone, E.; Christie, S.; Persaud, K.C.; Kvasnik, F. *Sensors and Actuators B,* **2004**, 97, 174.

81. Rivolo, P.; Pirasteh, P.; Chaillou, A.; Joubert , P. Kloul, M.; Bardeau, F.; Geobaldo. *Sensors and Actuators B,* **2004**, 100, 99.

82. Borello, L.; Onida, B.; Barolo, C.; Edler, K. J.; Areán, C.O.; Garrone, E. *Sensors and Actuators B,* **2004**, 100, 107.

83. Dong, Y.; Wang, L.; Ma, J.; Zhao, X.; Shen, D.; Huang, R.; *Crystal Growth & Design* **2006,** 6, 45, 2475.

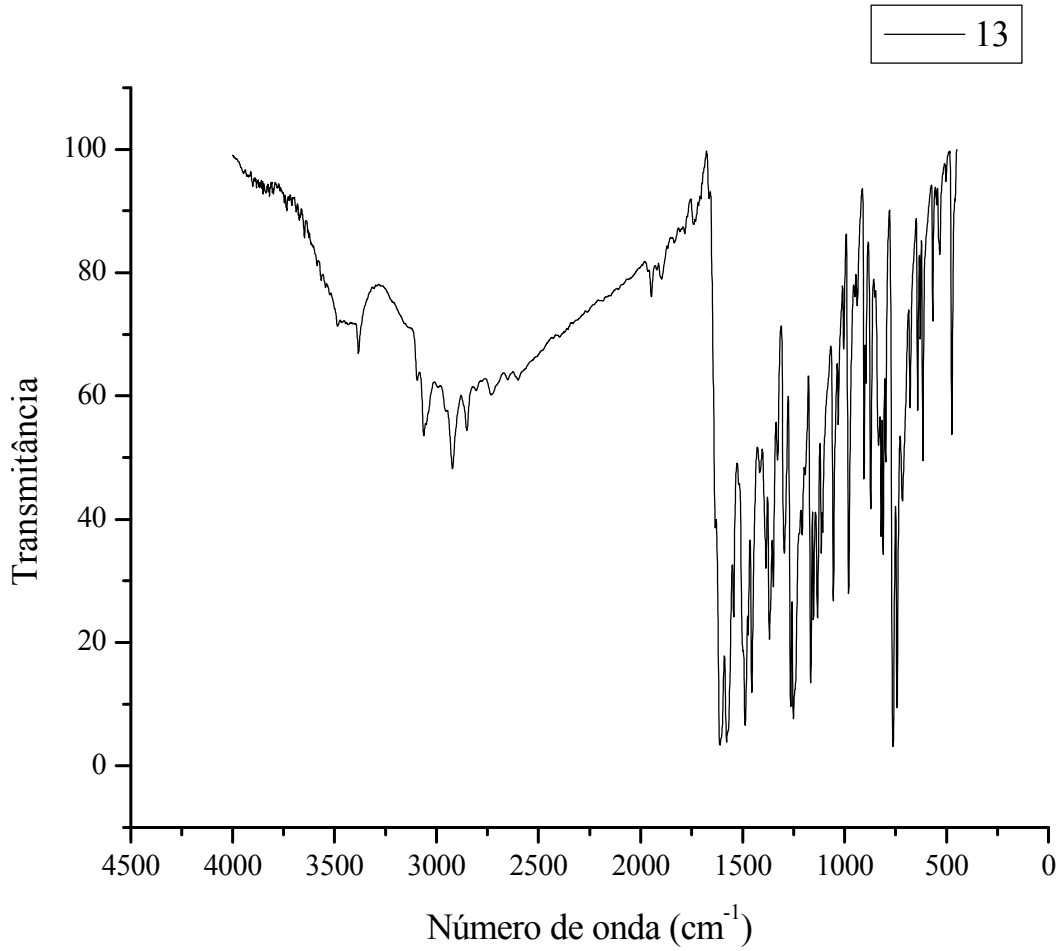
84. Zang, G.; Yang, G.; Ma, J.; *Crystal Growth & Design* **2006,** 6, 8, 1897.

85. Zhao, L.; Sui, D.; Chai, J.; Wang, Y.; Jiang, S.; *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 24299.

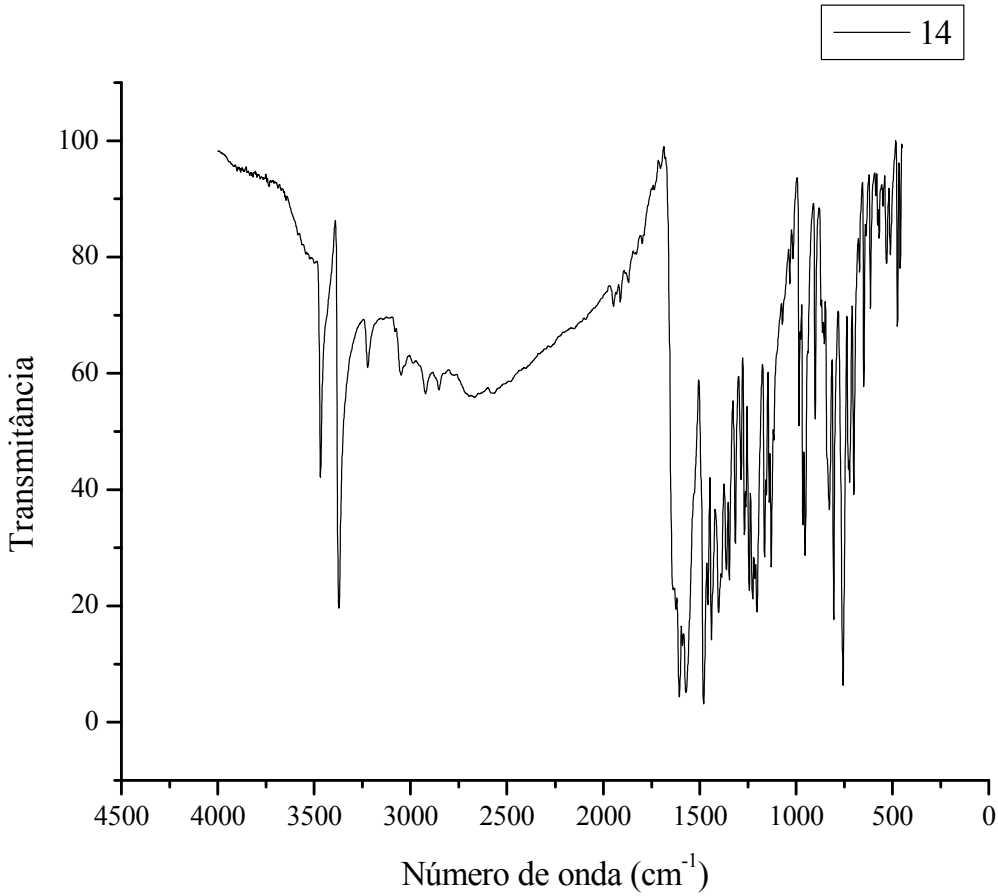
86. Wang, C.; Wang, I.; Cheng, K.; Lai, C.; *Tetrahedron.* **2006,** 62, 9383.

8 ANEXOS

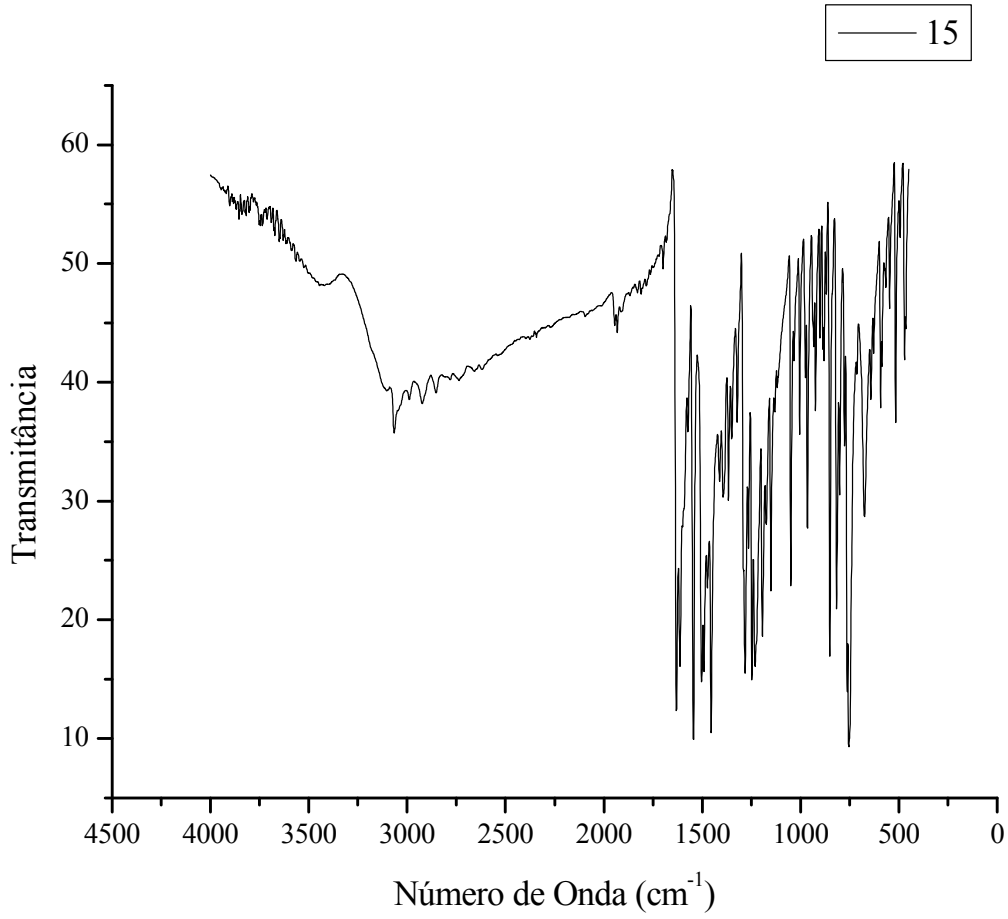
8.1 ESPECTROS NO INFRAVERMELHO



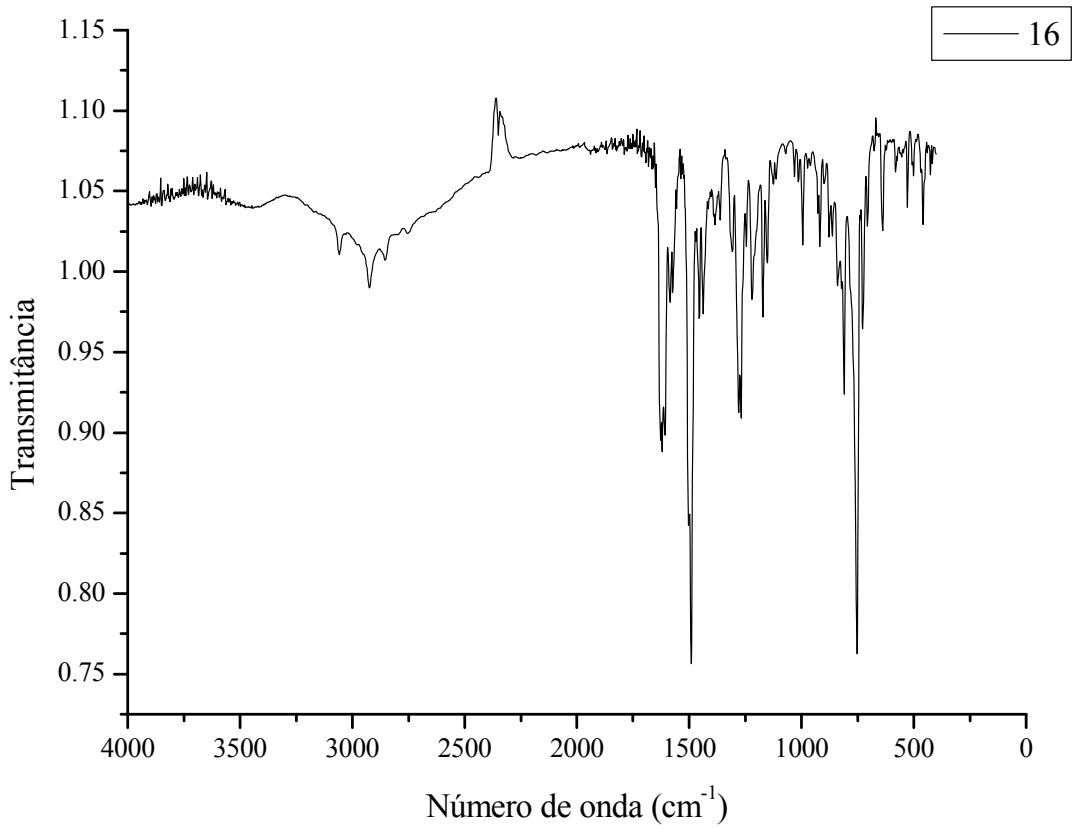
Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **13** em KBr.



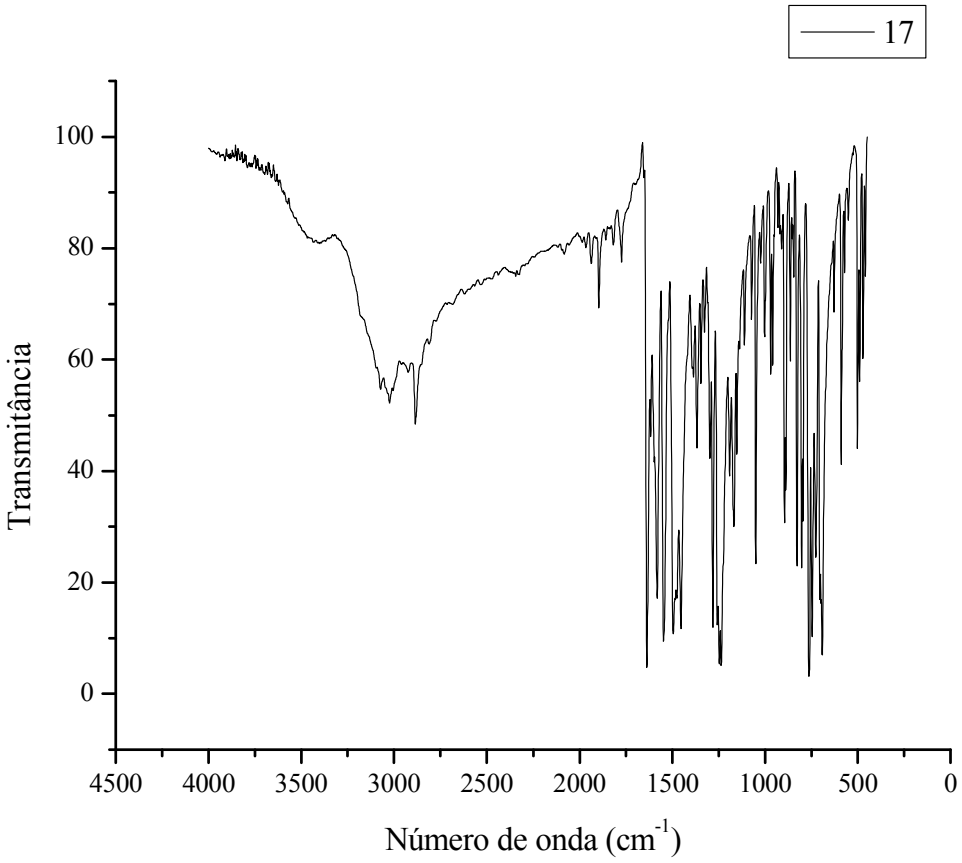
Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **14** em KBr.



Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **15** em KBr.

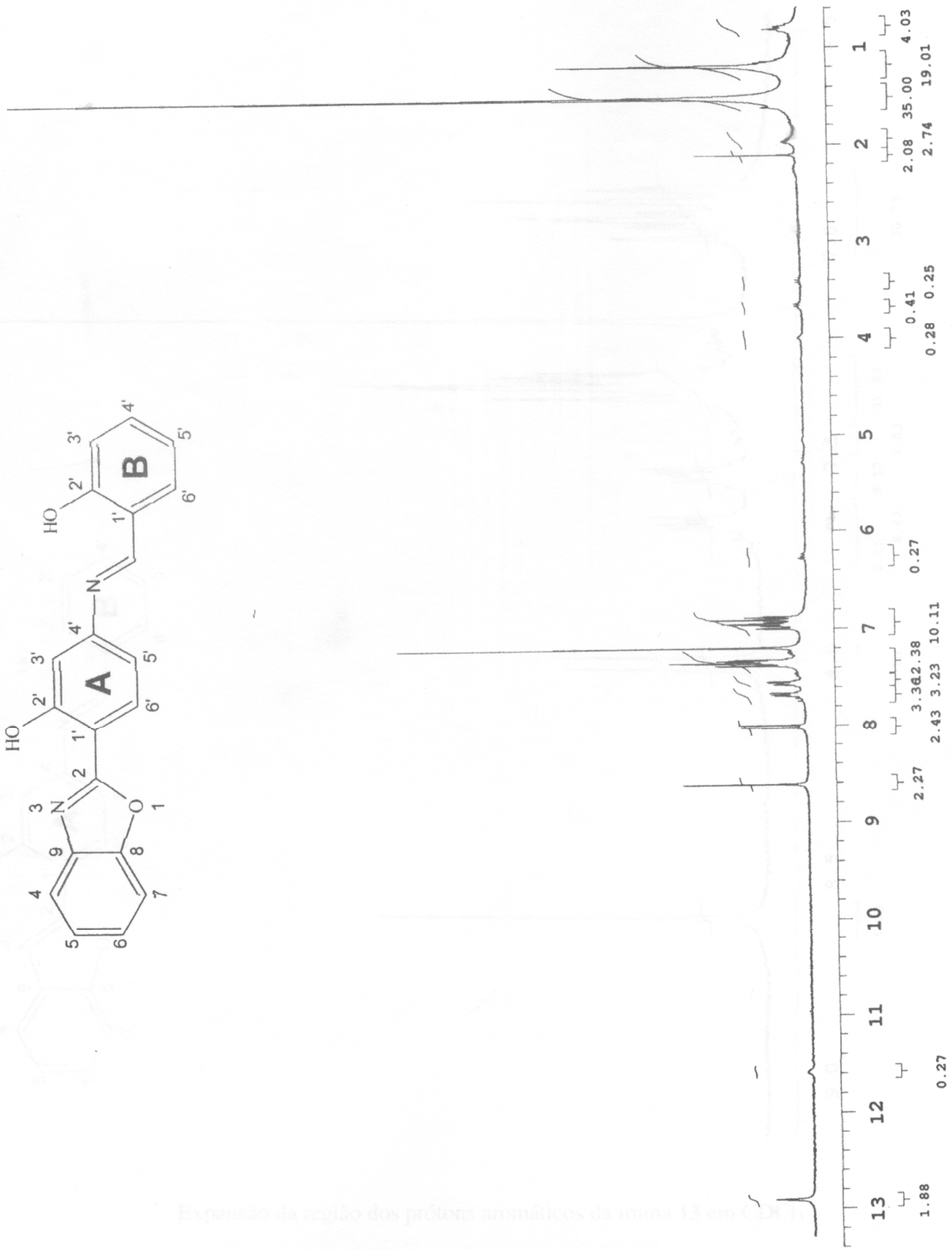


Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **16** em KBr.

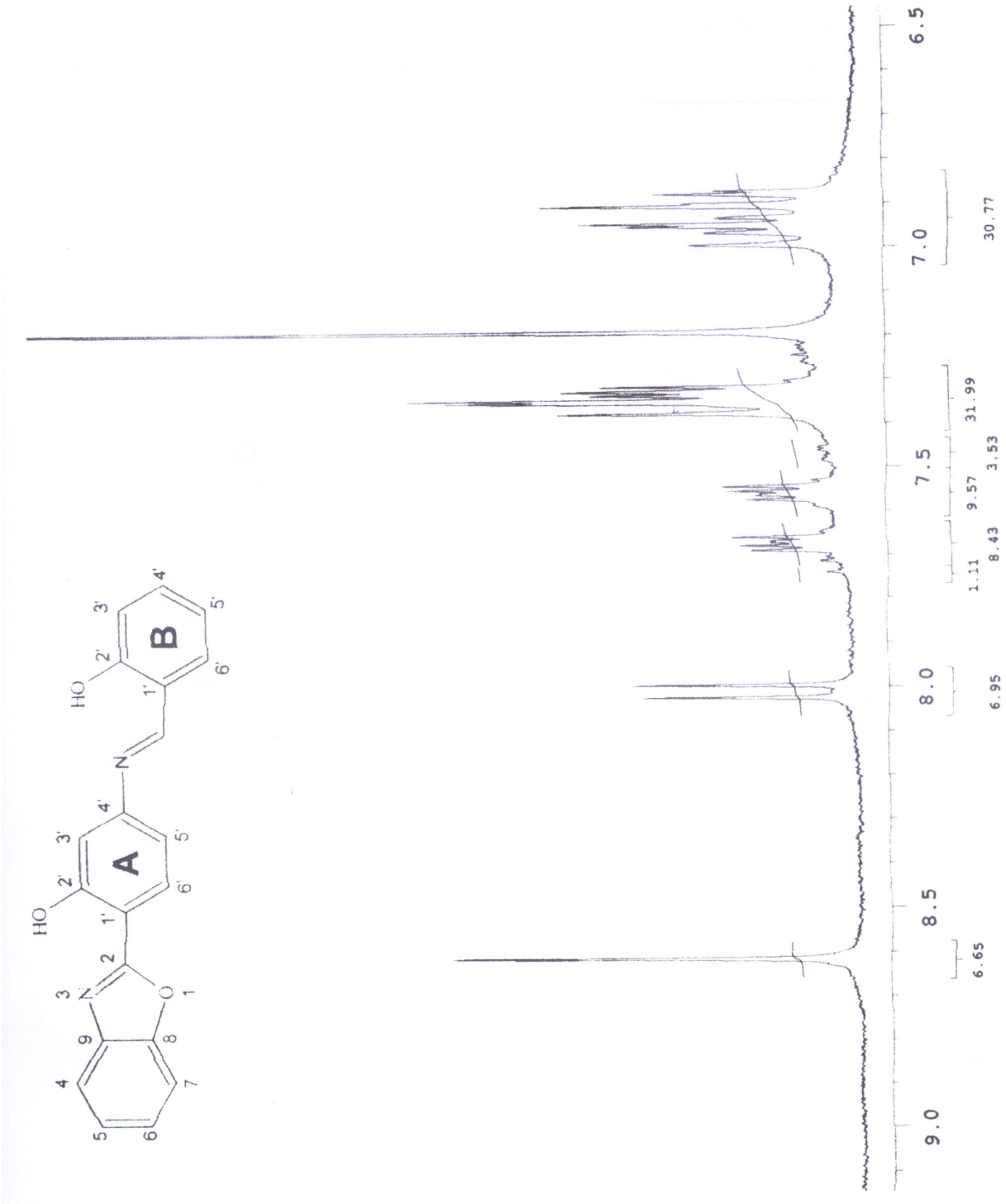


Espectro de absorção na região do infravermelho para a imina **17** em KBr.

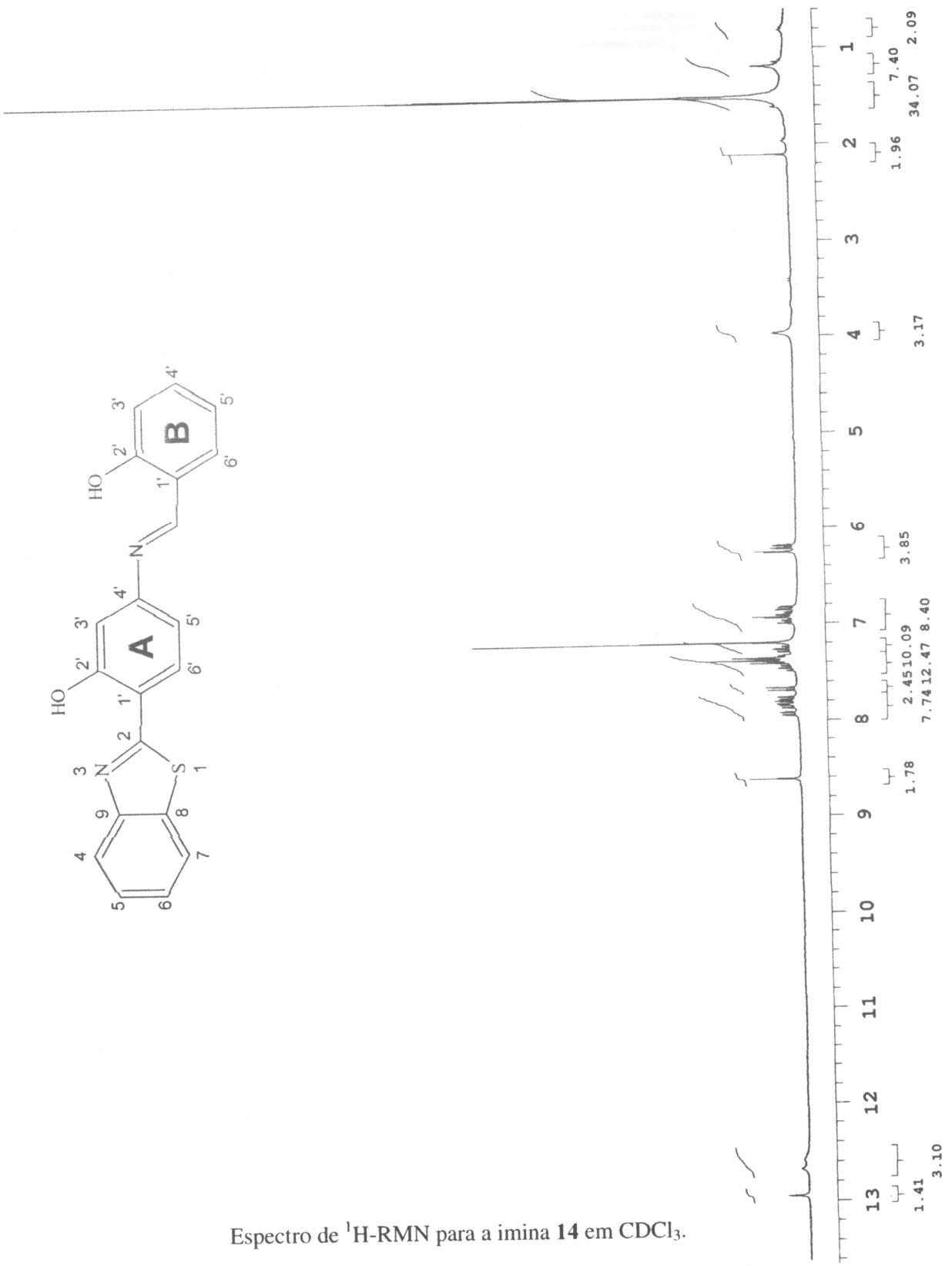
8.2 ESPECTROS DE ^{1}H-RMN



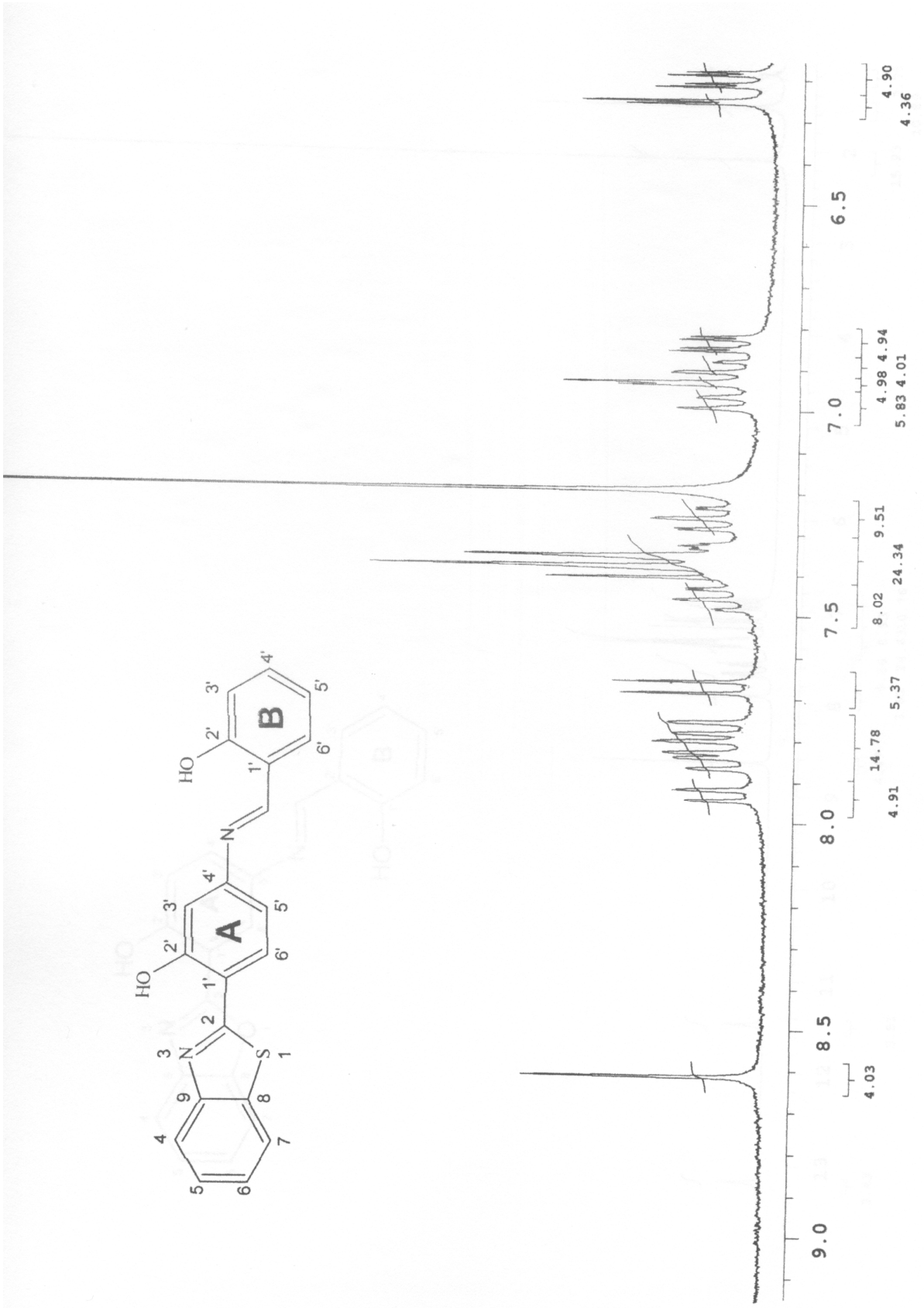
Espectro de ^{1}H-RMN para a imina **13** em $CDCl_3$.



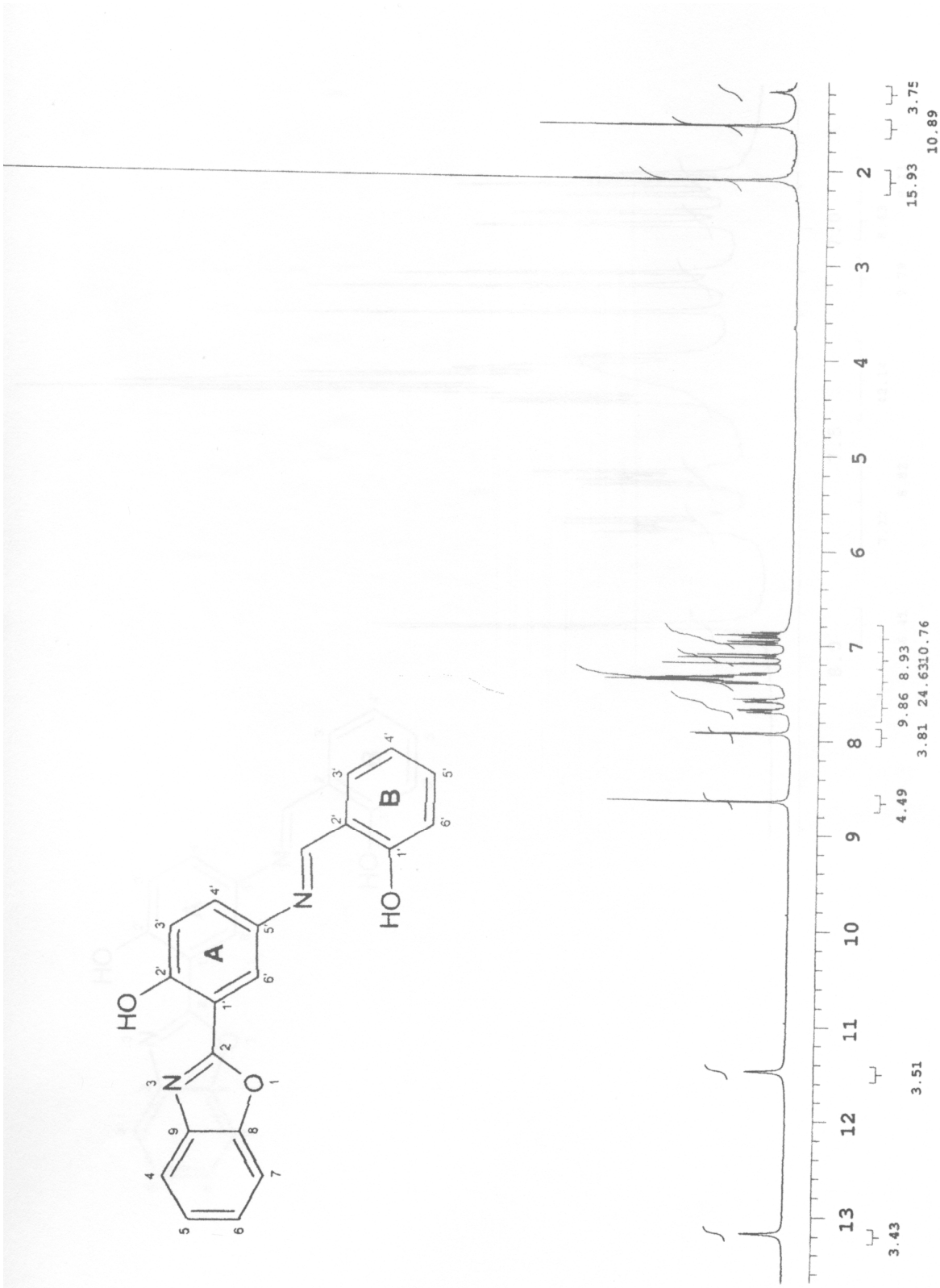
Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **13** em $CDCl_3$



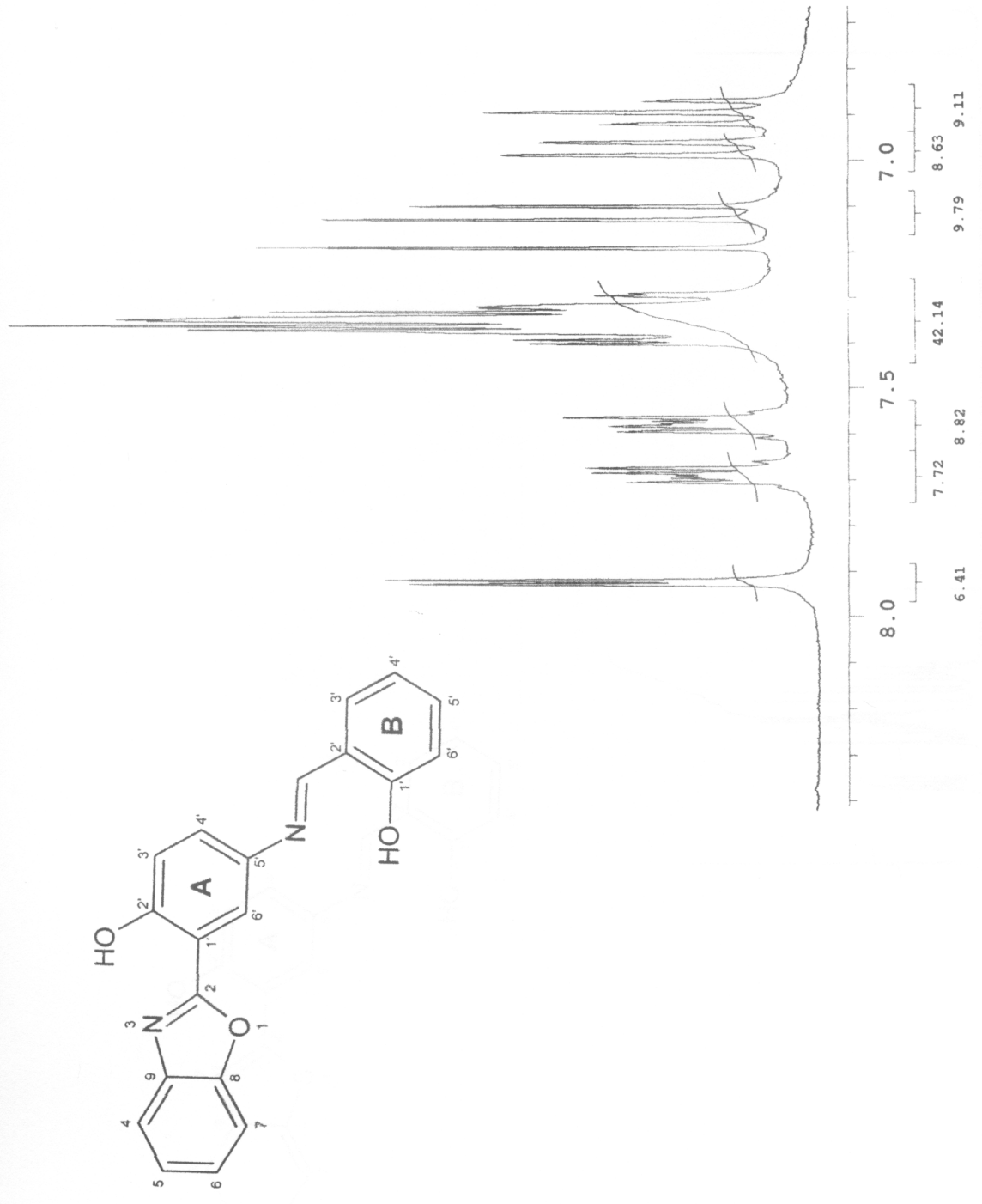
Espectro de ^{1}H-RMN para a imina **14** em $CDCl_3$.



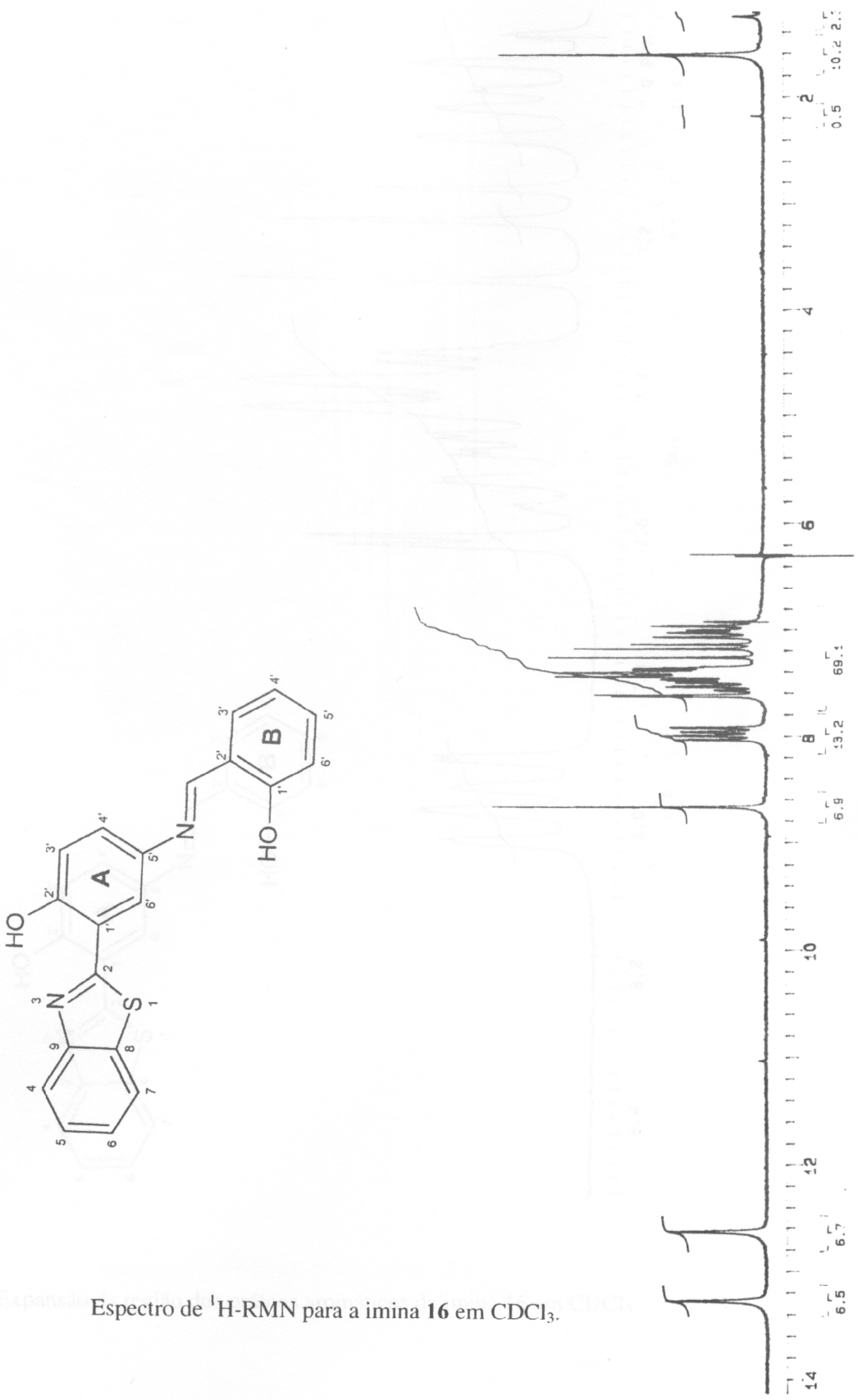
Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **14** em $CDCl_3$



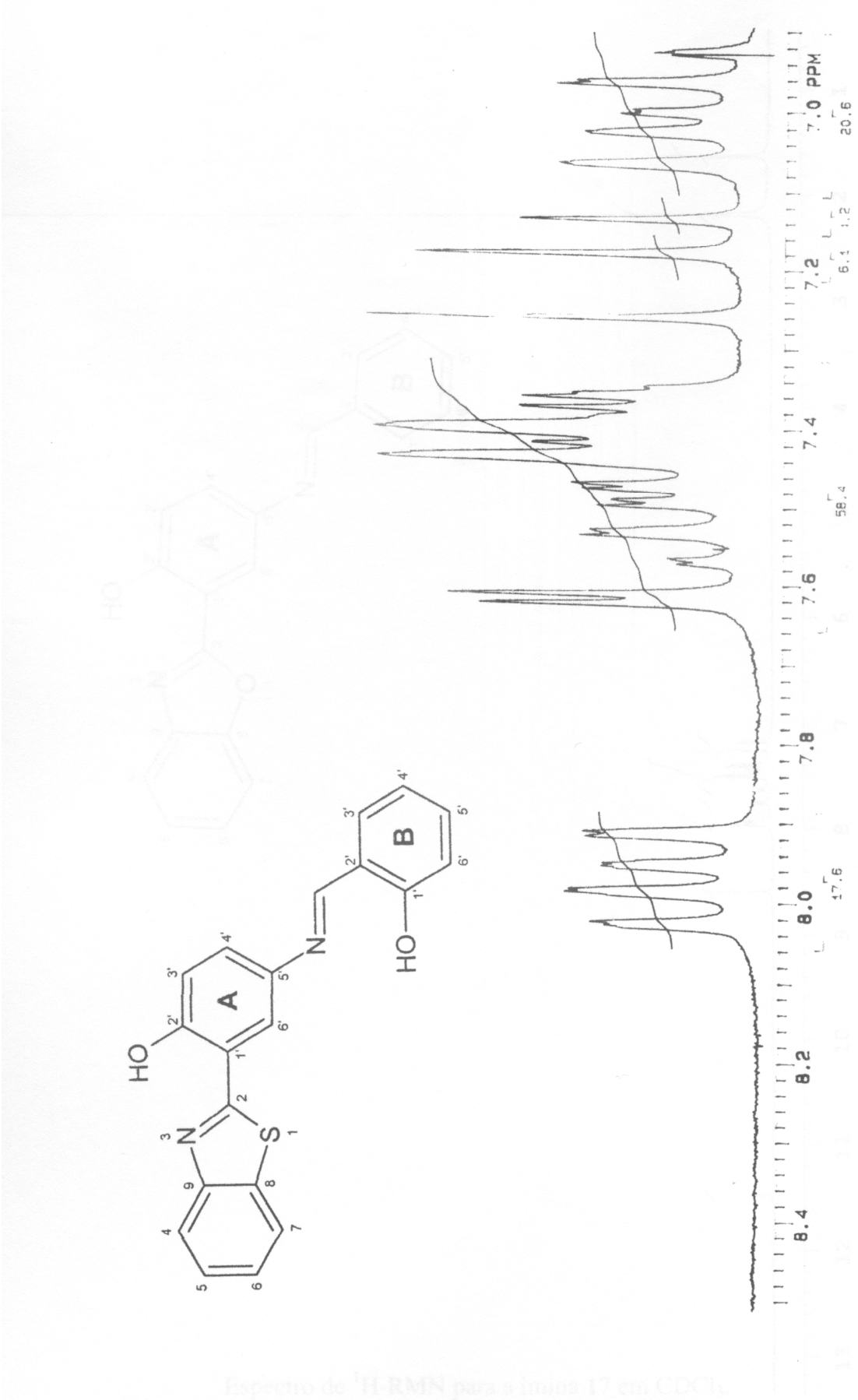
Espectro de ^{1}H-RMN para a imina **15** em $CDCl_3$.



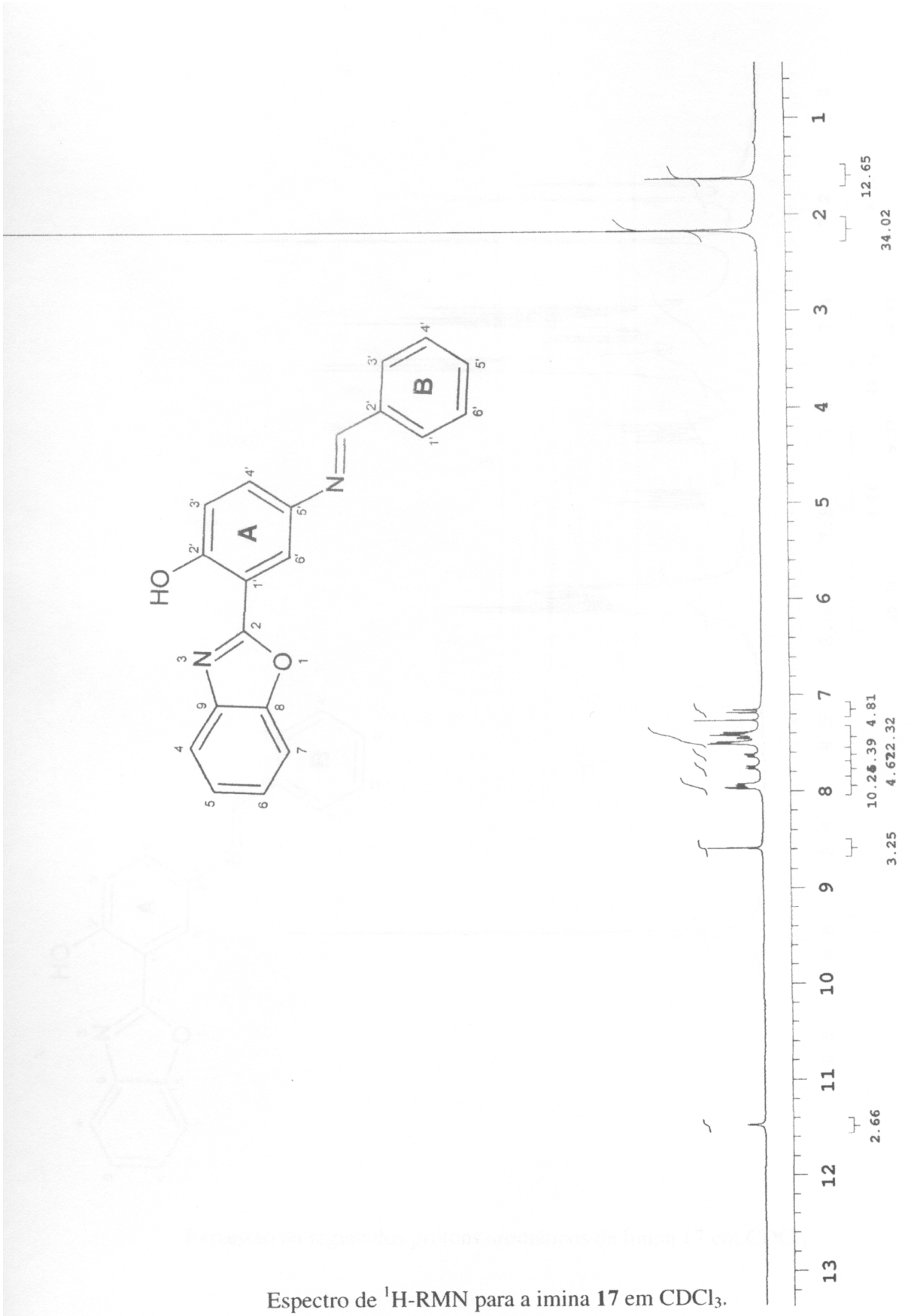
Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **15** em $CDCl_3$



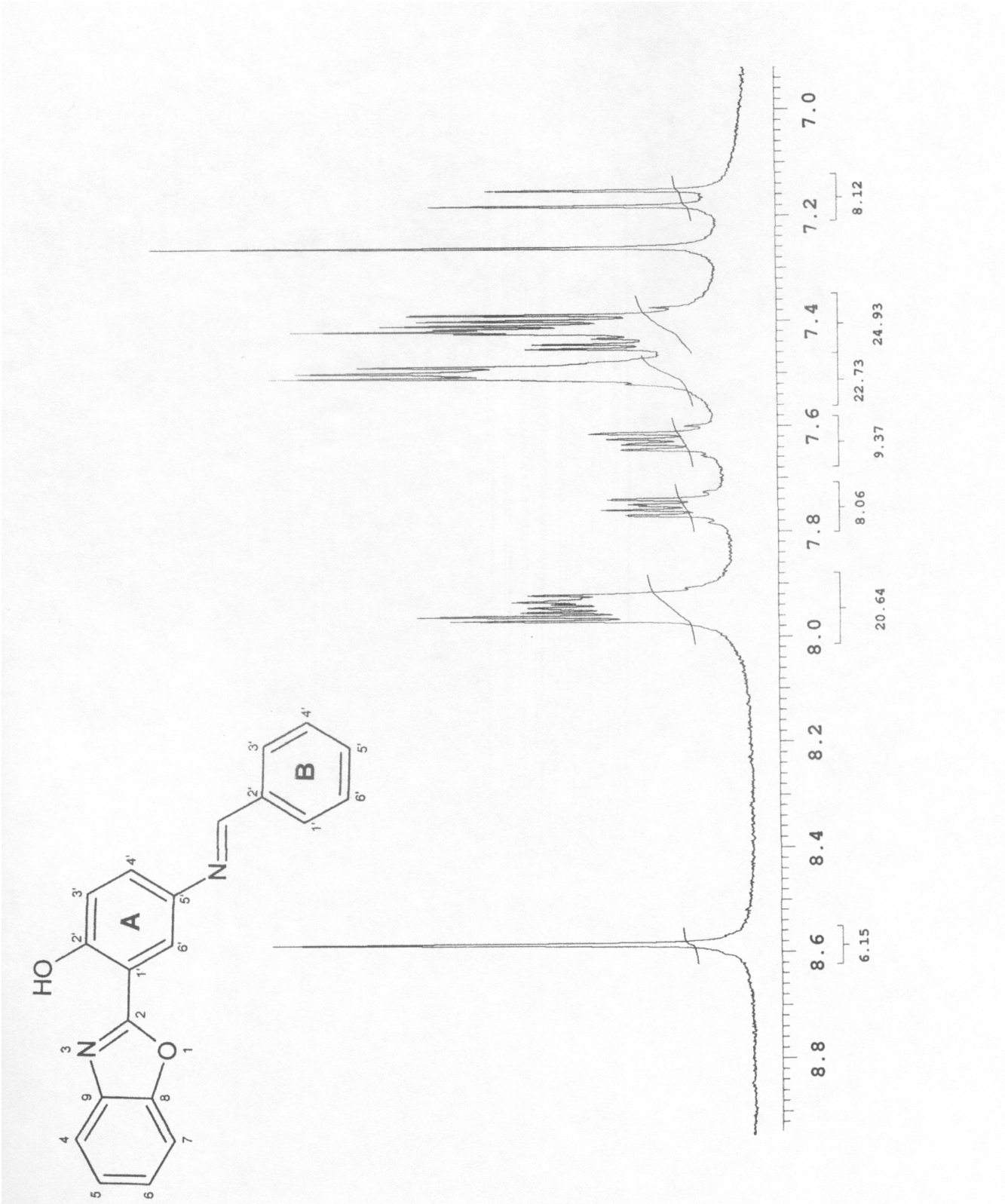
Espectro de ^{1}H-RMN para a imina **16** em $CDCl_3$.



Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **16** em $CDCl_3$



Espectro de ^{1}H-RMN para a imina **17** em $CDCl_3$.



Expansão da região dos prótons aromáticos da imina **17** em $CDCl_3$

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo