

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Claudia Brito da Silva

**Síntese, caracterização e estudo fotofísico de
novas estruturas fotoativas e seu potencial uso
como sensores ópticos**

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Porto Alegre, julho de 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Claudia Brito da Silva

**Síntese, caracterização e estudo fotofísico de
novas estruturas fotoativas e seu potencial uso
como sensores ópticos**

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

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Porto Alegre, julho de 2014

Esse trabalho foi desenvolvido entre maio de 2012 e junho de 2014 no Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob a orientação do Professor Doutor Fabiano Severo Rodembusch. A presente dissertação foi desenvolvido inteiramente pela autora, exceto algumas colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos.

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a minha querida mãe Eni por todo o amor, carinho e compreensão que tem me dedicado em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, que somente Ele poderia ter me concedido. Agradeço a Deus, pois Ele tem sido meu auxílio e meu refúgio em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe, irmã e sobrinhos pelo carinho, apoio e compressão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch pela excelente orientação, pela paciência e por tudo que me ensinou.

Ao colega de laboratório Diego Pisoni pela amizade, ensinamentos e por realizar as minhas análises de RMN.

A todos os colegas do grupo de pesquisa pelas inúmeras ajudas que me deram e pelo bom convívio diário.

Ao meu grande amigo Marcus pelo carinho, apoio, pelas horas de estudos e pelos momentos alegres.

Ao Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade concedida.

Aos técnicos do Instituto de Química.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE.....	3
2.1. Quimiossensores.....	3
2.2. Processos fotofísicos.....	8
2.2.1. Absorção na região do UV-Visível.....	8
2.2.2. Emissão de Fluorescência.....	10
2.2.2.1. Fatores que afetam a fluorescência.....	11
2.2.3. Mecanismos no estado excitado.....	12
2.2.3.1. Transferência protônica no estado excitado (ESIPT)	12
3. OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivo Geral.....	14
3.2 Objetivos específicos.....	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1. Síntese e caracterização espectroscópica.....	15
4.1.1. Precursores benzazólicos 18-19	15
4.1.2. Síntese do ácido p-isotiocianatobenzóico (21).....	16
4.1.3. Derivados uréia e tiouréia 24-25	18
4.1.4. Síntese do 1,1'-(oxibis(4,1-fenileno))bis(3-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)uréia (28)).....	24
4.1.5. Síntese do derivado diariltiouréia (29).....	26
4.1.6. Síntese dos derivados tiouréia 30 e 31	28
4.1.7. Síntese dos derivados tiouréia não-simétricos 32 e 33	30
4.2. Estudo fotofísico.....	33
4.2.1. Derivados uréia e tiouréia simétricos.....	33
4.2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	33
4.2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	38
4.2.2. Derivados tiouréia assimétricos.....	43
4.2.2.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	43
4.2.2.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	44
4.3. Estudo de complexação de ânions em solução.....	47
4.3.1. Detecção Visual.....	47
4.3.2. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	49
4.3.2.1. Derivados simétricos uréia e tiouréia.....	49

4.3.2.2. Derivados assimétricos tiouréia.....	53
4.3.3. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de emissão de fluorescência.....	55
4.3.4. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de RMN de ¹ H.....	56
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
5.1. Materiais e métodos.....	62
5.2. Compostos sintetizados.....	62
5.2.1. 2-(5'-Amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (18).....	62
5.2.2. 2-(5'-Amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (19).....	63
5.2.3. Síntese do ácido p-isotiocianatobenzóico (21).....	64
5.2.4. Síntese do 4,4'-bis-[3-(4-carboxifenil)uréia]difenilmetileno (24).....	64
5.2.5. Síntese do 4,4'-bis-[3-(4-carboxifenil)tiouréia]difeniléter (26).....	65
5.2.6. Síntese do 1,1'-(oxibis(4,1-fenileno))bis(3-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)uréia (28)).....	65
5.2.7. Síntese do 1,3 bis(4-carbóxi)tiouréia (29).....	66
5.2.8. Síntese do 1,3-bis(4-benzoxazol-2-il)fenil)tiouréia (30).....	66
5.2.9. Síntese do 1,3-bis(4-benzotiazol-2-il)fenil)tiouréia (31).....	67
5.2.10. Síntese do ácido 4-(3-(3-(benzoxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tiouréia)benzóico (32).....	67
5.2.11. Síntese do ácido 4-(3-(3-(benzotiazol-2-il)-4-hidroxifenil)tiouréia)benzóico (33).....	68
6. CONCLUSÃO.....	69
7. REFERÊNCIAS.....	70

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas químicas de quimiossensores contendo o grupo uréia e tiouréia.....	1
Figura 2. Representação de interação entre um quimiossensor e ânion carboxilato via ligação hidrogênio.....	4
Figura 3. Estrutura química de quimiossensores utilizados para o reconhecimento de cátions e ânions. ^{30,31}	5
Figura 4. Proposta da interação de ligação hidrogênio entre receptor e F ⁻	5
Figura 5. Estruturas químicas de azo-fenóis utilizados para o reconhecimento de ânions.....	6
Figura 6. Estrutura química de quimiossensores contendo o grupo ureia e tiouréia.....	7
Figura 7. Estrutura química do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)uréia.....	7
Figura 8. Possíveis transições eletrônicas em um composto orgânico.....	8
Figura 9. Variações que podem ocorrer em um espectro de UV-Vis e/ou emissão de fluorescência, onde ① efeito hipercrômico, ② efeito hipocrômico, ③ efeito hipsocrômico e ④ efeito batocrômico.....	9
Figura 10. Diagrama de Jablonski.....	10
Figura 11. Mecanismo de ESIPT para o 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH. [Adaptado de 48].....	13
Figura 12. Esquema sintético para obtenção dos derivados benzazólicos 18-19 .	15
Figura 13. Proposta mecanística de formação do fenilbenzoxazol. ⁵⁴	16
Figura 14. Esquema sintético para obtenção do derivado isotiocianato 21	17
Figura 15. Mecanismo para a síntese do ácido 4-isotiocianato 21	17
Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto 21	18
Figura 17. Esquema sintético para obtenção dos compostos 24	19
Figura 18. Esquema sintético para obtenção dos compostos 26	19
Figura 19. Mecanismo proposto para síntese do produto 26	19
Figura 20. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) do composto 24 em DMSO- <i>d</i> ₆	20
Figura 21. Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) do composto 26 em DMSO- <i>d</i> ₆	21
Figura 22. Espectro de RMN de ¹³ C (APT) (75 MHz) do composto 24 em DMSO- <i>d</i> ₆	22
Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto 24	23

Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto 26	23
Figura 25. Esquema sintético para obtenção do composto 28	24
Figura 26. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto 28 em DMSO- d_6	25
Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto 28 em DMSO- d_6	26
Figura 28. Esquema sintético para obtenção do composto 29	26
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz), DMSO- d_6 do composto 29	27
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto 29 em DMSO- d_6	27
Figura 31. Esquema sintético para a obtenção dos derivados tiouréia 30 e 31	28
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto 31 em DMSO- d_6	29
Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto 30 em DMSO- d_6	29
Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto 31 em DMSO- d_6	30
Figura 35. Esquema sintético para a obtenção dos derivados tiouréia 32 e 33	30
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz), DMSO- d_6 do composto 33	31
Figura 37. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto 32	32
Figura 38. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto 33	33
Figura 39. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 24	35
Figura 40. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 26	35
Figura 41. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 28	36
Figura 42. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 29	36
Figura 43. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 30	38
Figura 44. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto 31	38
Figura 45. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 24	40
Figura 46. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 26	40

Figura 47. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 29	41
Figura 48. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 30	42
Figura 49. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 31	42
Figura 50. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para 32 .	44
Figura 51. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para 33 .	44
Figura 52. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 32	46
Figura 53. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto 33	46
Figura 54. Esquema geral para o mecanismo de ESIPT do composto 33	47
Figura 55. Avaliação visual da complexação dos compostos sintetizados com diferentes íons utilizando o composto 32 (acima) e o composto 33 (abaixo).....	48
Figura 56. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto 24 [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^-	49
Figura 57. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os compostos 26 [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^-	49
Figura 58. Espectros de absorção na região do UV-Vis para os compostos 29 [$9,69 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^-	50
Figura 59. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto 28 [$1,05 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^-	51
Figura 60. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto 30 [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 50-300 equivalentes de F^-	52
Figura 61. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto 31 [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^-	52
Figura 62. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto 29 [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de alíquotas de DMSO.....	53
Figura 63. Espectros de absorção no UV-Vis composto 32 [$1,41 \cdot 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 eq. de F^-	54
Figura 64. Espectros de absorção no UV-Vis composto 33 [$1,35 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10 -70 eq. de F^-	54
Figura 65. Espectro de emissão de fluorescência do composto 32 [$1,41 \times 10^{-5}$ M] após adição de 10-70 eq. de F^-	55
Figura 66. Espectro de emissão de fluorescência do composto 33 [$1,35 \times 10^{-5}$ M] após adição de 10-70 eq. de F^-	56

Figura 67. Espectro de RMN de ^1H do composto 24 após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.....	57
Figura 68. Espectro de RMN de ^1H do composto 26 após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.....	58
Figura 69. Espectro de RMN de ^1H do composto 32 após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.....	60
Figura 70. Espectro de RMN de ^1H do composto 33 após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.....	61

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos estudos fotofísicos.....	33
Tabela 2. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para os compostos 24-30 , onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absortividade molar.....	27
Tabela 3. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência para os compostos 24-30 , onde λ_{em} é o máximo de emissão e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes.....	39
Tabela 4. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para os compostos 31-32 , onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absortividade molar.....	43
Tabela 5. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência para os compostos 31 e 32 , onde λ_{em} é o máximo de emissão e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes.....	45

Lista de Abreviaturas

APF	Ácido polifosfórico
J	Constante de acoplamento
J_m	Constante de acoplamento em posição meta
J_o	Constante de acoplamento em posição orto
λ_{abs}	Comprimento de onda do máximo de absorção
λ_{em}	Comprimento de onda do máximo de emissão
δ	Deslocamento químico
d	dublete
t	tripleto
m	mltiplete
ν_{as}	Estiramento assimétrico
ν_{s}	Estiramento simétrico
ppm	Partes por milhão
°C	Grau Celsius
mL	Mililitro (10^{-3} L)
MHz	10^6 Hz
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
FTIR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
TEF	Transferência eletrônica fotoinduzida
TERF	Transferência de energia de fluorescência de ressonância
LH	Ligação hidrogênio
pH	Potencial de hidrogênio
ESIPT	Transferência protônica intramolecular no estado excitado

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de novos compostos fotoativos contendo os grupos uréia e tiouréia e suas potenciais aplicações como sensores de ânions. Os compostos sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C , onde foi possível confirmar obtenção dos compostos. Os compostos obtidos apresentam absorção na região do ultravioleta com valores de extinção molar de acordo com as transições π - π^* . Com objetivo de testar os novos compostos sintetizados como sensor de ânions foi realizado um estudo fotofísico na presença de diferentes ânions, sendo todos como sais de tetrabutylamônio. Esses testes também foram realizados utilizando o método de detecção visual e a espectroscopia de RMN ^1H indicando que os compostos **32** e **33** apresentaram resposta colorimétrica após a adição de fluoreto.

Palavras-chave: benzazola, uréia, tiouréia, sensores de ânions, UV-Vis, fluorescência.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of novel photoactive compounds containing the urea and thiourea groups and its potential application as sensors for anions in solution. The synthesized compounds were characterized by FTIR, ^1H and ^{13}C NMR techniques. The compounds show absorption in the ultraviolet region with values of molar extinction accordingly to π - π^* electronic transitions. In order to test the new compounds as optical sensors for anions, photophysical studies, as well as the method of visual detection and ^1H NMR titration were performed in the presence of different anions as tetrabutylammonium salts. Fluoride could be successfully detected by UV-Vis and ^1H NMR titration using compounds **32** and **33**.

Keywords: benzazole, urea, thiourea, optical sensors, UV-Vis, fluorescence.

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de desenvolver novas alternativas que facilitem a análise quantitativa e/ou qualitativa de substâncias tem se caracterizado em um grande desafio para os pesquisadores nos últimos anos. Entre as causas dessa crescente procura destacam-se o aumento da diversidade e a quantidade de substâncias tóxicas lançadas no meio ambiente proveniente de esgotos domésticos e de dejetos industriais sem tratamento prévio, assim como a emissão de gases nocivos e materiais particulados. Dessa forma, a síntese de quimiossensores para detecção de íons tem despontado nos últimos anos como assunto de interesse geral.¹

Neste contexto, o desenvolvimento de ferramentas que permitam identificar e quantificar estes materiais tem crescido enormemente. O desenvolvimento de um quimiossensor envolve o planejamento de uma molécula que apresente um sítio de interação com o analito, sendo esta uma condição essencial para que este sistema atue como um sensor químico. Posteriormente a associação do analito a esta molécula receptora deve modificar as suas propriedades espectrais e indicar, de forma qualitativa e quantitativa, a sua presença.² Diversas moléculas orgânicas fluorescentes têm sido sintetizadas para utilização como sensores de íons metálicos em solução, as quais se destacam moléculas que apresentam o grupo uréia e tiouréia (Figura 1).³

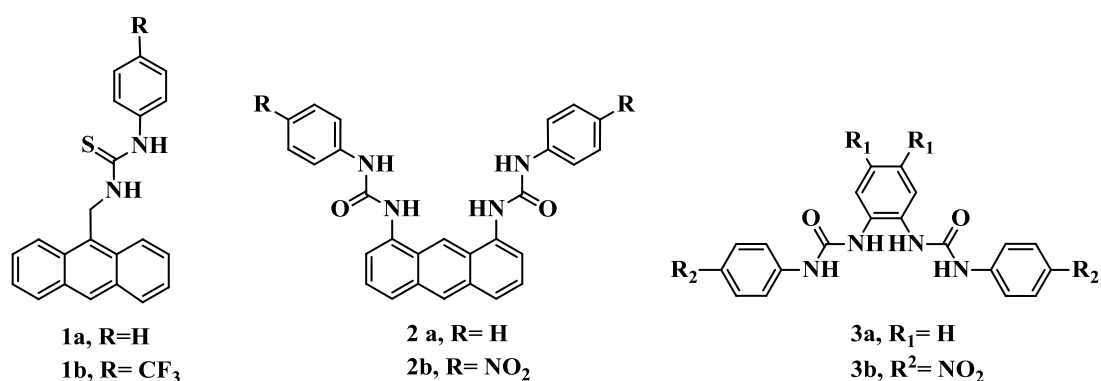


Figura 1. Estruturas químicas de quimiossensores contendo o grupo uréia e tiouréia.

A detecção desses metais pode ser baseada no aumento^{4,5} (efeito hipercrômico) ou na diminuição da intensidade de fluorescência^{6,7} (efeito hipocrômico), bem como no deslocamento do comprimento de onda (deslocamentos hipso ou batocrômico) dos máximos de absorção e/ou emissão.⁸

A detecção de íons metálicos pelo deslocamento do comprimento de onda do máximo de emissão está relacionado muitas vezes com fenômenos que ocorrem no estado eletrônico excitado, tais como transferência de carga⁹ ou transferência de

próton,³ uma vez que a coordenação de centros metálicos à estrutura da molécula pode influenciar estes processos. Pode-se ainda citar outro modo de detecção, o método “turn on”, onde a molécula coordenada ao metal não apresenta emissão, mas quando ocorre a troca por outro metal causa o aumento da emissão de fluorescência.¹⁰

Assim, a presente dissertação visa sintetizar compostos orgânicos fotoativos e utiliza-los como potenciais sensores ópticos para íons em solução.

2. ESTADO DA ARTE

Uma das inovações mais importantes atualmente na área da química e da bioquímica de sensores é a química supramolecular, que estuda moléculas para montagem e síntese de receptores, desde sistemas mais simples até moléculas mais complexas, tornando-se dessa forma, uma das áreas de pesquisa de grande importância para a química.¹¹⁻¹³

A química supramolecular surgiu com o trabalho de Charles Pedersen, um químico industrial que trabalhou para a Du Pont. Pedersen procurava alternativas para prevenir a degradação de produtos de petróleo e da borracha, causada pela presença de impurezas como os íons metálicos de cobre e vanádio. O trabalho de Pedersen foi premiado juntamente com o de Lehn e Cram com o Prêmio Nobel de Química de 1987. Os estudos de Pedersen,¹⁴ Lehn,¹⁵ e Cram,¹⁶ que envolveram o planejamento de receptores eficientes para reconhecer e complexar seletivamente diferentes substratos por meio de interações não covalentes, convergindo para a criação da química supramolecular.⁴ Essa área levou ao desenvolvimento de vários receptores moleculares sintéticos para o detecção de cátions. Porém, o desenvolvimento de receptores sintéticos para ânions não aconteceu de forma tão rápida, demorando mais para se desenvolver devido a algumas limitações e maior complexidade que envolve a química dos ânions.^{17,18} Dessa forma, dentre os trabalhos de reconhecimento de íons e moléculas neutras o reconhecimento de ânions é o menos abordado, sendo essa uma questão importante considerando-se a importância que os mesmos têm em vários processos químicos e biológicos.^{19,20}

2.1 Quimiossensores

Entre as áreas de investigação mais estudadas em química supramolecular, merecem especial atenção os estudos relacionados com dispositivos moleculares e supramoleculares.²¹ Esses podem ser obtidos por meio de integração de componentes específicos, arranjados adequadamente para a realização de uma função bem definida. Os dispositivos moleculares são constituídos por meio de ligações covalentes, enquanto os dispositivos supramoleculares são planejados pela utilização de interações intermoleculares na integração de seus constituintes.²⁰ Os dispositivos que apresentam a propriedade de interagir com a matéria ou a energia, transmitindo como resposta um sinal que pode ser medido, recebem a denominação de sensores.²² Dessa forma, um

quimiossensor é definido como sendo uma molécula ou um complexo supramolecular de origem abiótica com capacidade de sinalizar a presença de matéria ou de energia.²¹ O desenvolvimento de sensores químicos com finalidades analíticas tem se destacado nos últimos anos como um assunto de interesse geral.^{21,23,24} Para a obtenção de um quimiossensor é necessário que a molécula seja planejada para conter um sítio receptor, ao qual o analito deva se ligar, e uma unidade que sinalize a presença do analito ligado, como um fluoróforo, um cromóforo ou um centro ativo redox,¹⁰ conforme apresentado na Figura 2.

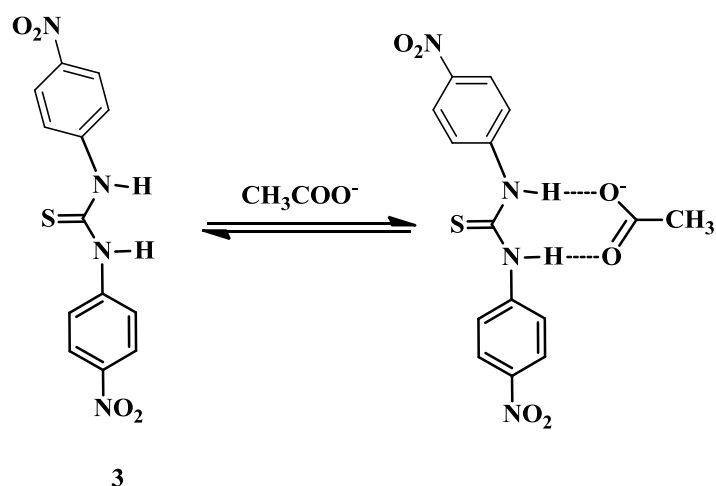


Figura 2. Representação de interação entre um quimiossensor e ânion carboxilato via ligação hidrogênio.

A interação do analito ao sítio de ligação provoca uma perturbação no microambiente do sensor, que se traduz em mudanças nas propriedades da unidade de sinalização. Assim, se esta unidade de sinalização for um grupo fluoróforo, a associação do analito provocará mudanças no seu rendimento quântico e/ou na localização do seu máximo de emissão. Se a mesma for um cromóforo, a associação do analito é indicada pela mudança de coloração devida à alteração das propriedades espectrais da unidade sinalizadora. São vários os mecanismos pelos quais a alteração no sinal óptico ocorre pela ligação do ânion ao sítio receptor,^{21,25} podendo resultar de transferência de carga, transferência eletrônica fotoinduzida (TEF), transferência de energia de ressonância de fluorescência (TERF) ou de mudanças no microambiente do quimiossensor, como alteração do pH ou na força iônica local. Vários trabalhos descritos na literatura tem apontado uma crescente quantidade de quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para ânions,^{23,26,27} cátions^{27,28} e para moléculas neutras.^{27,29} Na Figura 3 são apresentados dois exemplos de quimiossensores utilizados para detecção de diferentes cátions e ânions.

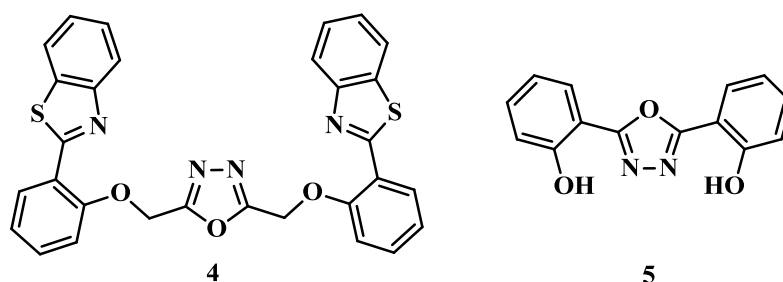


Figura 3. Estrutura química de quimiossensores utilizados para o reconhecimento de cátions e ânions.^{30,31}

Para que ocorra reconhecimento de analitos, as interações intermoleculares, tais como as ligações hidrogênio (LH), as interações eletrostáticas, as ligações coordenadas e o efeito hidrofóbico têm sido muito utilizadas. Dessa forma, muitos sistemas artificiais de detecção e de reconhecimento de espécies químicas que usam em suas estruturas sítios de reconhecimento carregados ou neutros para proporcionar estas interações do receptor com o substrato têm sido desenvolvidos.^{21-23,25,32}

Um método que vem sendo bastante usado para o planejamento de sensores químicos faz uso de diferentes energias de interação por meio de LH entre o receptor e espécies aniônicas contendo átomos muito eletronegativos, como o flúor (F) e o oxigênio (carboxilatos e oxiânions inorgânicos). Este método considera a observação feita por Steiner e colaboradores, de que “todas as LH podem ser consideradas como reações de transferência de próton incipientes e que para LH fortes estas reações podem estar em um estado muito avançado”.³³ Vários trabalhos têm considerado este enfoque em estudos que envolvem diversos quimiossensores, no qual a interação seletiva do ânion com o hidrogênio ligado aos átomos de nitrogênio ou oxigênio nestes compostos é responsável pela modificação espectral observada (Figura 4).

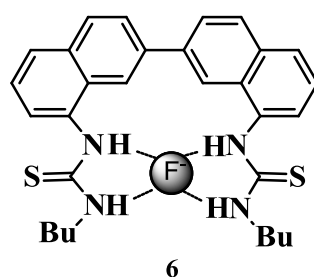


Figura 4. Proposta da interação de ligação hidrogênio entre receptor e F⁻.

A interação entre o quimissensor e a espécie aniônica pode ocorrer de duas formas, a saber: (i) com o ânion atuando como uma base ou (ii) interagindo com o quimiossensor por meio de LH. O tipo de interação dependerá da acidez do quimiossensor, que por sua vez poderá ser alterada por meio de modificação estrutural e da basicidade da espécie aniônica.² Quando o quimiossensor for suficientemente ácido no meio em que ele se encontra, ele poderá doar seu próton para um ânion que seja suficientemente básico, conduzindo a uma modificação da cor ou na capacidade fluorescente do composto. A modulação da acidez do quimiossensor pode ser feita também, por meio do uso de um solvente adequado e do uso de substituintes apropriados, fazendo com que o ânion não seja básico o suficiente para abstrair o próton, mas torna possível a sua interação com o quimiossensor por meio de LH, levando também a modificações no espectro de UV-Vis e/ou de fluorescência.²

Segundo esse conceito, os quimiossensores planejados podem ser ainda separados de acordo com a presença de fenóis, amidas, ureia, tiouréia, pirróis, indóis e imidazóis em sua estrutura. Nas pesquisas de Hong e colaboradores foi demonstrado que em clorofórmio, os azofenóis (Figura 5) podem interagir seletivamente com ânions capazes de formar LH com as hidroxilas fenólicas.³¹ Tais interações levam a um menor ou maior nível de modificações na coloração do meio fazendo com que, os compostos possam ser usados como quimiossensores cromogênicos para detecção visual de espécies aniônicas.

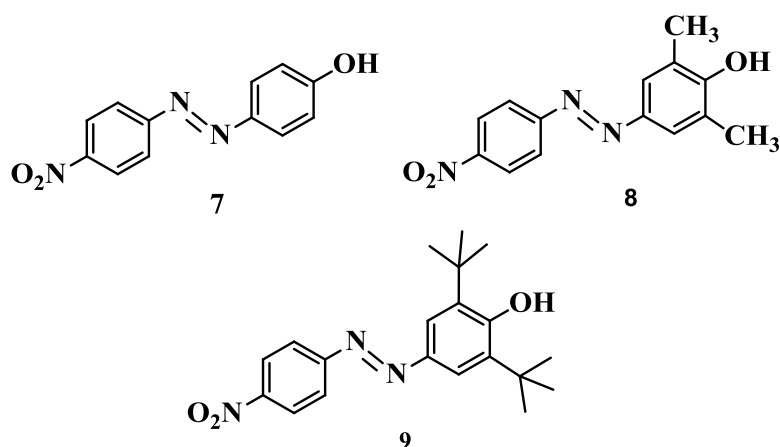


Figura 5. Estruturas químicas de azo-fenóis utilizados para o reconhecimento de ânions.

Entre os receptores aniônicos mais clássicos podem-se citar a uréia e seus derivados que apresentam ligações N-H com habilidade para doar duas LH para os ânions com a forma de Y. A acidez do grupamento N-H dessas estruturas pode ser

modificada pelo uso de substituintes adequados e pode ser aumentada se o grupo tiouréia for utilizado no lugar uréia.^{34,35} Dessa forma, uma grande variedade de quimiossensores contendo o grupo tiouréia e uréia tem sido sintetizados nos últimos anos (Figura 6).

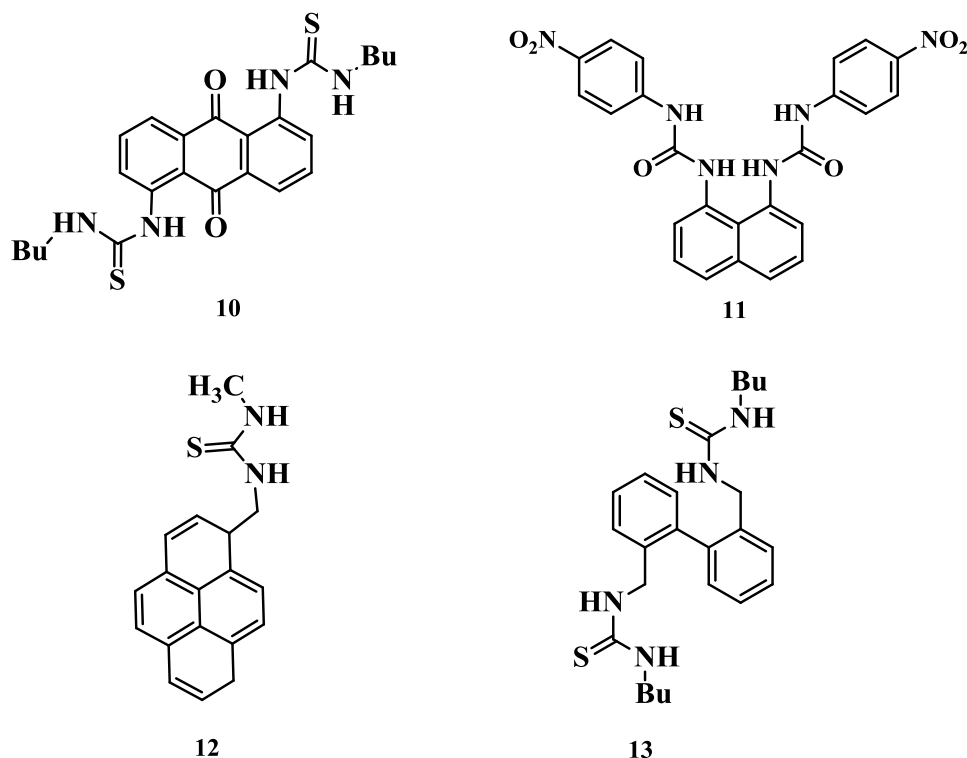


Figura 6. Estrutura química de quimiossensores contendo o grupo ureia e tiouréia.

Como exemplo, a partir da similaridade de estrutura com os compostos apresentados neste trabalho, pode-se citar a utilização do quimiossensor 1,3-bis(4-nitrofenil)uréia, de estrutura apresentada na Figura 7, para demonstração de sua interação por meio de LH com uma variedade de oxiânions, resultando em complexos de coloração amarela com estequiometria 1:1, cuja estabilidade decresce com a diminuição da basicidade do ânion.³⁶

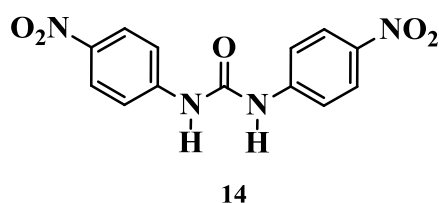


Figura 7. Estrutura química do composto 1,3-bis(4-nitrofenil)uréia.

2.2. Processos fotofísicos

2.2.1. Absorção na região do UV-Visível

As moléculas são constituídas por átomos, porém, a sua energia depende também dos seus movimentos de vibração e rotação. Um mesmo nível eletrônico pode conter vários estados energéticos vibracionais e estes ainda podem conter vários estados rotacionais. Dessa forma, na caracterização do estado energético de uma molécula considera-se não só a energia eletrônica, mas também os seus estados em relação aos movimentos de vibração e de rotação.³⁷

Quando a molécula absorve radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível ocorrem transições entre o estado eletrônico fundamental e o estado eletrônico excitado. As transições na molécula podem passar de qualquer um dos subníveis, correspondentes aos vários estados vibracionais e rotacionais para qualquer outro subnível. Por esse motivo as bandas de absorção são largas. Os espectros de absorção descrevem além da energia absorvida pela molécula em um determinado comprimento de onda máximo (λ_{abs}), a intensidade em função do número de espécies presentes, e a probabilidade de transição de um estado a outro, o qual denomina-se coeficiente de absorvidade molar ϵ .^{35,38} A absorbância, que é a quantidade de luz absorvida pela molécula, esta relacionada com a absorvidade molar (ϵ) através da lei de Lambert- Beer:

$$A = \epsilon bc, (1)$$

onde b é o caminho óptico percorrido e c é a concentração molar do soluto. As energias dos orbitais moleculares diferem de forma significativa, logo os tipos de transições eletrônicas dependerão das energias quantizadas que serão absorvidas, conforme apresentado na Figura 8.

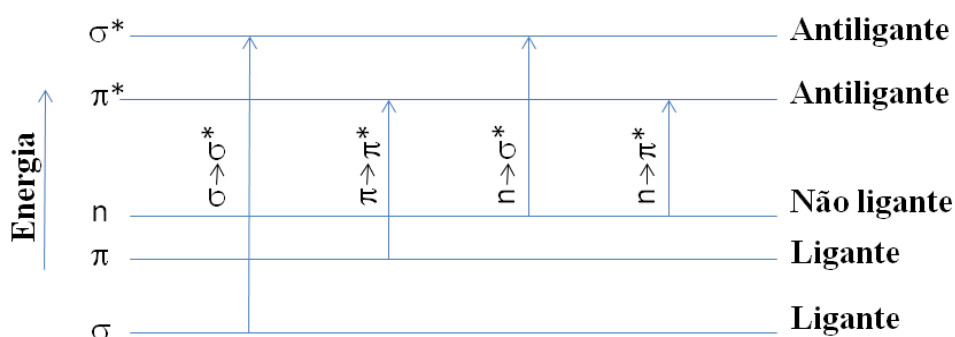


Figura 8. Possíveis transições eletrônicas em um composto orgânico.

Transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ são permitidas por simetria e relacionadas com altas intensidades de absorção, possuindo valores de ϵ entre $10^3\text{-}10^5\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, transições do tipo $n\text{-}\pi^*$, que são proibidas por simetria e relacionadas com baixa intensidade de absorção, apresentam valores de ϵ em torno de $10^2\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Embora pouco intensas, as transições $n\text{-}\pi^*$ são importantes dentro da química orgânica, estando presentes em composto carbonílicos como ésteres, cetonas, ácidos carboxílico e tioéster. Por outro lado, as transições $\pi\text{-}\pi^*$ são observadas principalmente em compostos insaturados e anéis aromáticos. A conjugação destes sistemas absorventes diminui a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica, deslocando conseqüentemente o máximo de absorção para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico). Assim, havendo um número considerável de insaturações conjugadas, a absorção irá deslocar-se para a região do espectro visível e o composto irá apresentar cor.³⁵ A porção responsável pela absorção eletrônica em uma molécula é chamado de cromóforo. O substituinte que modifica a intensidade e a posição da banda de absorção do cromóforo é chamado de auxocromo. O aumento da intensidade da banda de absorção é chamado de efeito hiperacrômico ① e a diminuição da intensidade é chamado de efeito hipocrômico ②. Já deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda (para o vermelho) é chamado de batocrômico ④ e o deslocamento para menores comprimentos de onda (para o azul) é chamado de hipsocrômico ③ (Figura 9).

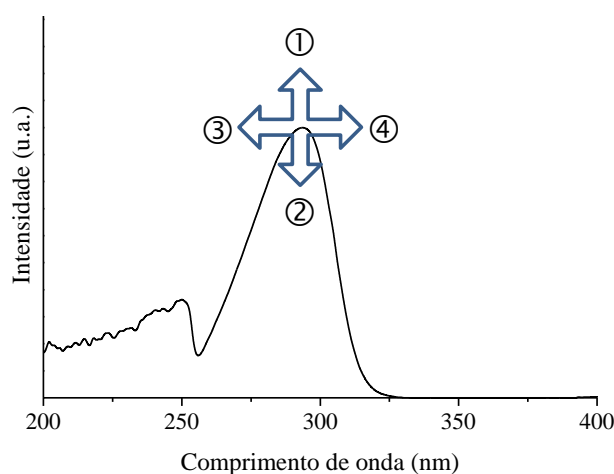


Figura 9. Variações que podem ocorrer em um espectro de UV-Vis e/ou emissão de fluorescência, onde ① efeito hiperacrômico, ② efeito hipocrômico, ③ efeito hipsocrômico e ④ efeito batocrômico.

A localização e intensidade de um espectro de absorção de um cromóforo é primeiramente determinado por sua estrutura química. No entanto, vários fatores relacionados ao meio produzem mudanças detectáveis no λ_{abs} e ϵ . Os fatores relacionados ao meio consistem em mudanças no pH, que provocam mudanças na estrutura da molécula, na polaridade do solvente e na orientação relativa dos cromóforos vizinhos. A polaridade do solvente pode causar deslocamentos no comprimento de onda do máximo de absorção de uma molécula, dependendo da interação que este terá com a molécula no estado fundamental ou no estado excitado.³⁹

2.2.2. Emissão de Fluorescência

Quando uma molécula é promovida para o estado excitado, ela experimenta diversos mecanismos de desativação até que retorne ao estado fundamental. Entre os possíveis processos de desativação podemos citar os processos radiativos e os não-radiativos. Esses processos são normalmente ilustrados através do diagrama de Jablonki (Figura 10). Dentre os processos radiativos cita-se a fluorescência e a fosforescência e como não-radiativos, relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas.⁴⁰⁻⁴²

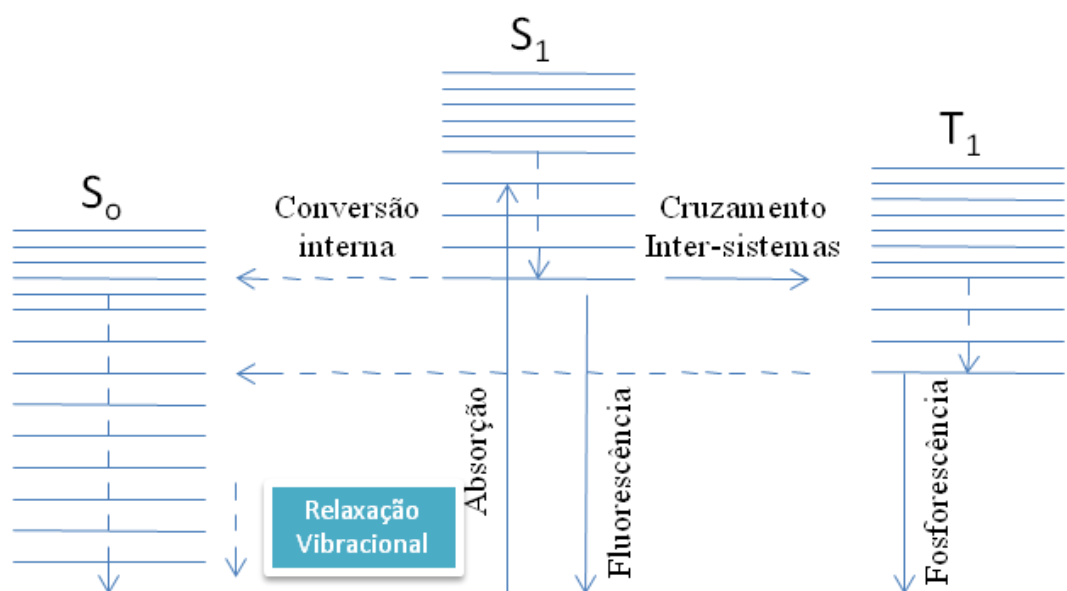


Figura 10. Diagrama de Jablonki.

A fluorescência é uma transferência de energia entre estados de mesma multiplicidade de spin, ou seja, sem envolver variação de spin eletrônico, enquanto que na fosforescência ocorre entre estados de multiplicidades diferentes. Em

consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental (que tem caráter singlete), é permitido e ocorre muito rapidamente (10^{-9} s^{-1}). Dessa forma, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado.⁴⁰ Durante o processo de fluorescência, a molécula pode manter parte da energia que ela recebeu na forma de energia vibracional do estado fundamental. Esse excesso de energia vibracional é dissipado através de processos não radiativos chamados de relaxação vibracional. Também é possível a emissão de fóton de baixa energia, o que um aumento da fluorescência em meio infravermelho.⁴³

Através da análise do diagrama de Jablonski (Figura 10) é possível fazer algumas considerações: (i) de acordo com a Lei de Stokes, o comprimento de onda do máximo de emissão possui energia menor que o comprimento de onda do máximo de absorção, ou seja, localiza-se em um comprimento de onda maior do que qualquer radiação incidente ou do comprimento de onda do máximo de excitação. A partir dessa evidência, é possível calcular o deslocamento de Stokes de um composto fotoativo.⁴⁰

2.2.2.1. Fatores que afetam a fluorescência

Entre os fatores necessários para uma molécula apresentar fluorescência, pode-se citar a rigidez estrutural, a possibilidade de conjugação de elétrons π , a planaridade molecular, a presença de grupos substituintes adequados, etc. Como exemplos clássicos de moléculas que desativam radiativamente, estão os compostos aromáticos, pois devido a sua rigidez, planaridade e possibilidade de conjugação possuem desativações não-radiativas minimizadas.

Sendo a fluorescência normalmente resultante das transições entre um orbital π antiligante e um orbital π ligante, ou de uma transição entre um orbital π antiligante e um não-ligante, a presença de determinados substituintes influenciará o processo radiativo de emissão de fluorescência. Substituintes doadores de elétrons como, -OH, -OCH₃, -NH₂ entre outros, favorecem o processo de fluorescência, enquanto que os substituintes retiradores de elétrons do tipo -CO, -COOH, -F entre outros dificultam o processo de fluorescência.^{40,44,45} Outro fator importante que afeta o mecanismo de fluorescência, é o rendimento quântico, o qual é um parâmetro utilizado na quantificação e comparação entre compostos emissores de luz.

Além disso, moléculas que apresentam grupos ácidos ou básicos, principalmente nas que apresentam conjugação de elétrons π , a protonação ou desprotonação de determinados grupos causa significativas alterações na emissão de fluorescência, o que mostra a dependência da fluorescência em relação ao pH, principalmente em solventes próticos.^{42,43,46}

Outro fator importante que afeta a emissão de fluorescência é a concentração das espécies no sistema. Ao contrário do processo de absorção, onde um aumento de concentração ocasiona aumento de intensidade de absorção, na emissão de fluorescência, uma concentração muito elevada resulta em aumento de possibilidade de processos de supressão interna tais como conversão interna, auto-absorção entre outros, diminuindo a eficiência de emissão de fluorescência. Dessa forma, estudos de fluorescência, normalmente são utilizados sistemas diluídos, minimizando os efeitos de supressão interna e aumentando a eficiência quântica de fluorescência.^{38,40}

Assim, uma forma quantitativa de avaliar estas modificações consiste na determinação do rendimento quântico de fluorescência, que é calculado usualmente tendo como referência um padrão previamente conhecido conforme mostrado na equação (2):

$$\phi_{FX} = \phi_{F0} \left(\frac{F_X}{F_0} \right) \left(\frac{A_0}{A_X} \right) \left(\frac{n_X^2}{n_0^2} \right), \quad (2)$$

onde os subscritos X e 0 estão relacionados com a amostra e o padrão, ϕ é o rendimento quântico, F é a área da curva de emissão de fluorescência, A é a absorbância e n é o índice de refração do solvente utilizado. O comprimento de onda do máximo de absorção do padrão deve ser próximo do comprimento de onda do máximo de absorção da amostra.⁴⁷

2.2.3. Mecanismos no estado excitado

2.2.3.1. Transferência protônica no estado excitado (ESIPT)

O mecanismo de ESIPT consiste num fotautomerismo no estado excitado, onde um próton é transferido de um grupo doador para um grupo aceptor.⁴⁸ Uma molécula contendo uma hidroxila fenólica ou um grupamento amino como um grupo doador de próton, um nitrogênio azólico ou uma carbonila como grupo aceptor de próton, em uma geometria adequada e uma distância separando estes centros reativos menor do que 2\AA , faz com que a mesma tenha a probabilidade de sofrer uma reação de transferência protônica no estado excitado (ESIPT) aumentada. Neste mecanismo, o

hidrogênio é transferido do grupo ácido (doador) para o básico (receptor).⁴⁹ Na Figura 11 é apresentado o mecanismo de ESIPT onde em solventes apróticos e não polares, o confôrmero enol-cis (E_I) (os termos cis e trans usados nos compostos benzazólicos referem-se às posições relativas entre os átomos de nitrogênio do anel azólico e o oxigênio do grupo fenólico) representa a espécie predominante no estado fundamental (S_0) com uma forte ligação intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio.

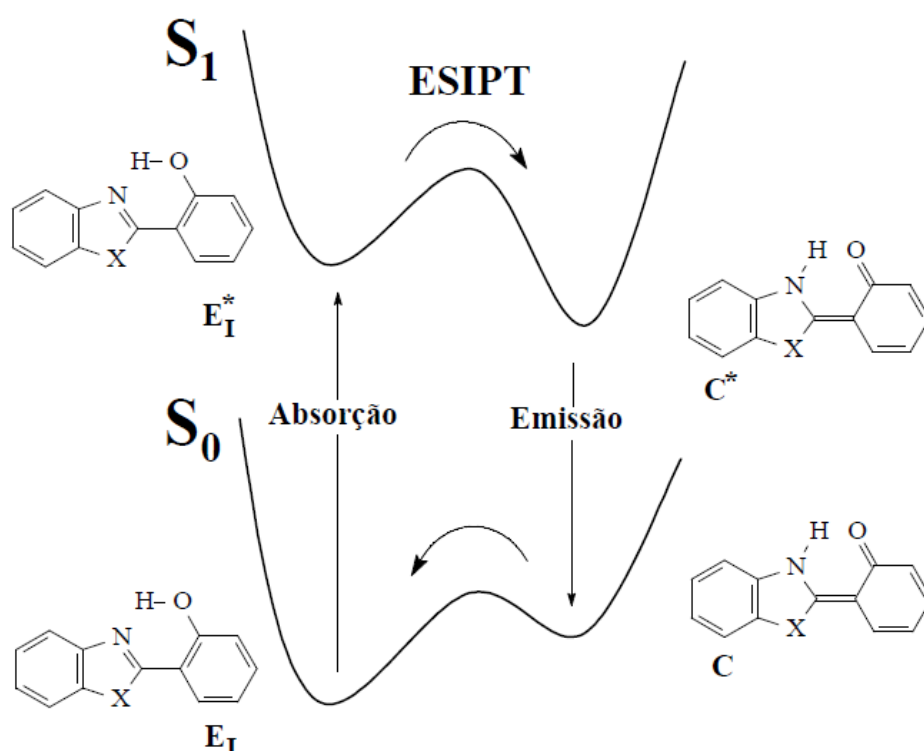


Figura 11. Mecanismo de ESIPT para o 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X=O, S ou NH. [Adaptado de 48]

A excitação dessa molécula gera uma espécie excitada, a qual é convertida no respectivo tautômero cetona excitado (C^*), através da transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. Essa conversão ocorre porque no estado excitado o hidrogênio fenólico se torna mais ácido e o nitrogênio azólico mais básico. A forma cetona relaxa ao estado fundamental C, com emissão de fluorescência e a forma enol é regenerada sem mudanças fotoquímicas.^{50,51} Esta emissão de fluorescência é denominada de emissão ESIPT.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Síntese e caracterização de novas moléculas fotoativas.
- Estudo fotofísico através de medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em solução.
- Testes das estruturas obtidas como sensores de ânions em solução.

3.2 Objetivos específicos

- Síntese dos precursores fotoluminescentes da família dos benzazóis.
- Síntese das estruturas supramoleculares, contendo o grupo uréia e tiouréia a partir de precursores fluorescentes, difenildiisocianato e 4,4'-oxidianilina.
- Estudo fotofísico dos novos compostos obtidos através de medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em solução.
- Testar as estruturas obtidas como sensores ópticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização espectroscópica

4.1.1. Precursores benzazólicos 18-19

A rota sintética utilizada para a obtenção dos precursores **18** e **19** é apresentada na Figura 12. Esses precursores foram sintetizados de acordo com a metodologia utilizada no nosso grupo de pesquisa.⁴⁸

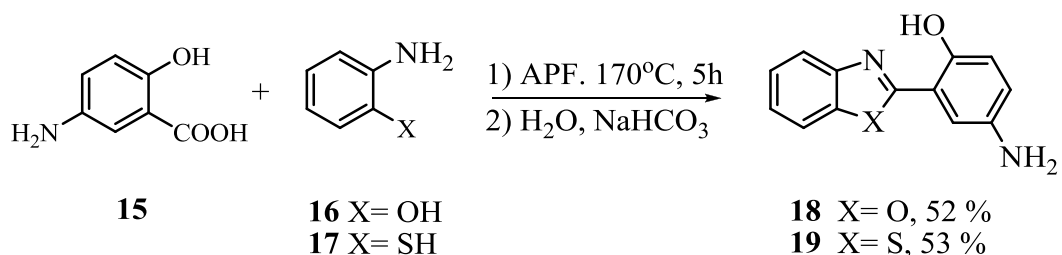


Figura 12. Esquema sintético para obtenção dos derivados benzazólicos **18-19**.

A partir de um estudo mecanístico prévio realizado por Hung e colaboradores, os quais obtiveram dados experimentais importantes, propõem-se o mecanismo apresentado na Figura 13. A reação inicia-se com a ativação do ácido benzoico através da formação do ácido benzóico-anidrido fosfórico. Nesta proposta, o ácido benzóico e a mistura de anidrido e o ácido polifosfórico (APF) estão em equilíbrio dinâmico. O grupo amino do 2-aminofenol é protonado, e o grupo hidroxila existe como éster de fosfato. Nesta etapa, acredita-se também que todos os derivados de 2-aminofenol e APF estão também em equilíbrio dinâmico. Assim, o benzoato de 2-aminofenil é proposto como primeiro intermediário de reação. Nesta proposta, um rápido equilíbrio é esperado entre a amina protonada e a amina livre com uma rápida migração da acila do éster gerando o composto 2-hidroxibenzanilida, que sofre o fechamento do anel por catálise ácida para fornecer o 2-fenilbenzoxazol.⁵²⁻⁵⁴

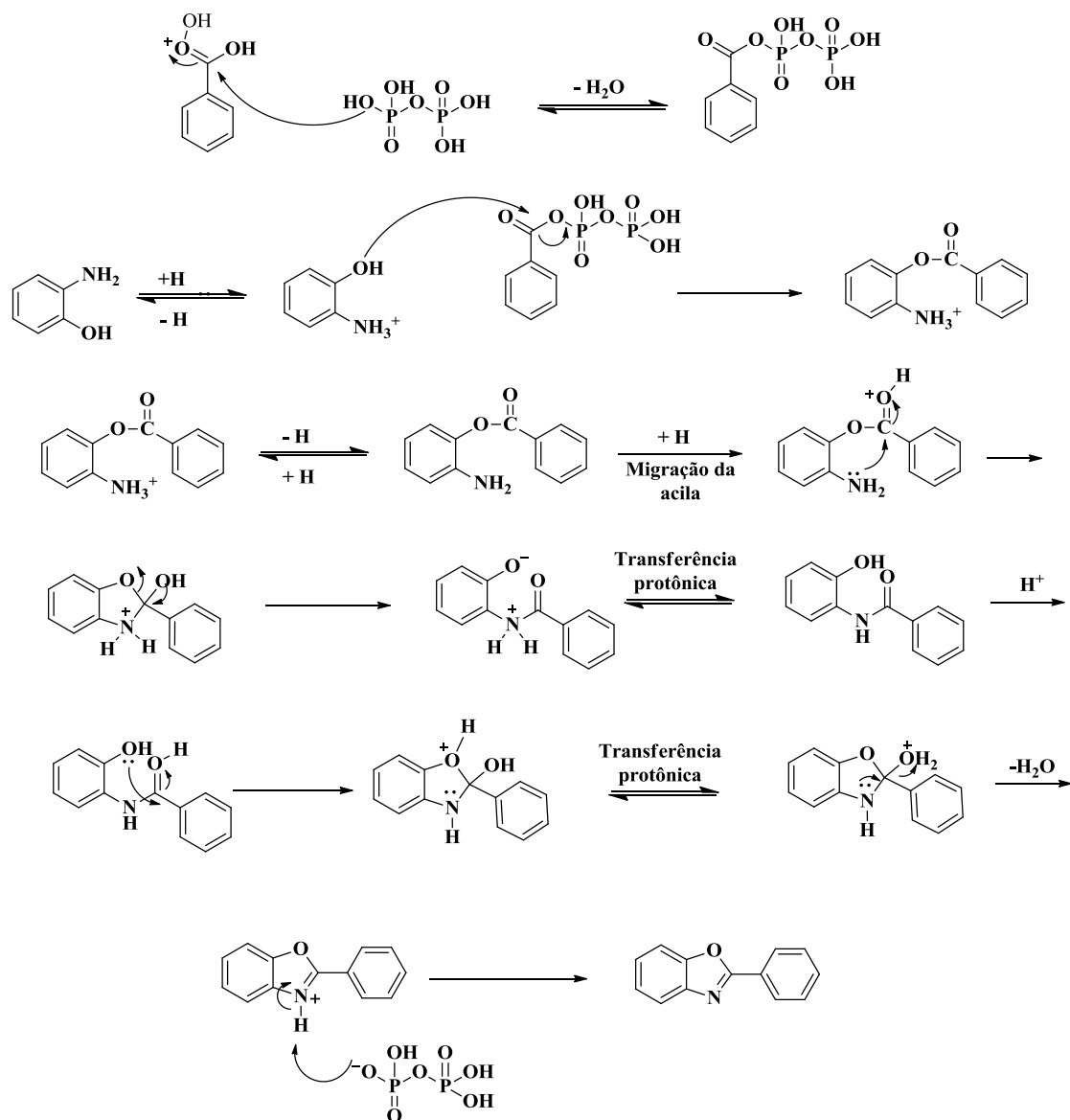


Figura 13. Proposta mecanística de formação do fenilbenzoxazol.⁵⁴

4.1.2. Síntese do ácido *p*-isotiocianatobenzóico (21)

As metodologias de sínteses de isotiocianatos mais utilizadas são aquelas que partem de aminas primárias, seja pela reação com tiofosfênio ou pela formação de ditiocarbamatos, que são convertidos posteriormente em isotiocianatos.⁵⁵ Na presente dissertação, o derivado **21** foi sintetizado a partir da metodologia apresentada na Figura 14, a qual utiliza o tiofosfênio. Esta reação permite que o grupamento amino seja transformado com relativa facilidade em um grupamento isotiocianato. Esse grupo é importante, pois pode reagir, por exemplo, com outros grupos amino para produção dos derivados tiouréia. O mecanismo para a síntese do ácido-*p*-isotiocianato benzóico é mostrado na Figura 15.

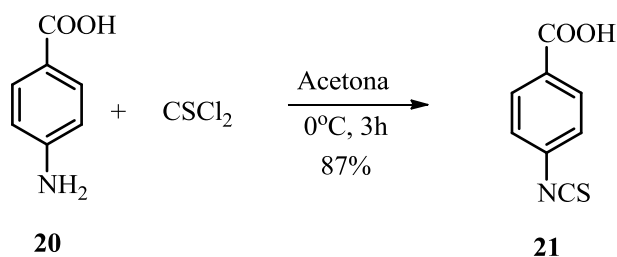


Figura 14. Esquema sintético para obtenção do derivado isotiocianato **21**.

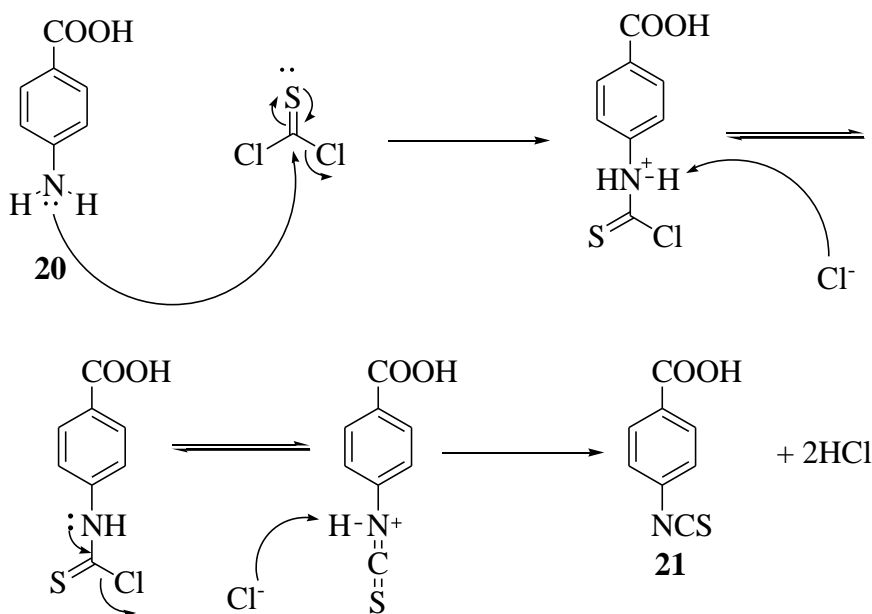


Figura 15. Mecanismo para a síntese do ácido 4-isotiocianato **21**.

A reação inicia-se com o ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio do grupo amino (-NH₂) do composto **20** ao carbono eletrofílico do tiossulfônio e liberação de cloreto, para formar um intermediário protonado, que após desprotonação e liberação de cloreto forma o composto de interesse **21**.

Para monitoramento desta reação, utilizou-se a técnica de FTIR, onde o espectro de absorção na região do infravermelho do composto **21** é apresentado na Figura 16, na qual é possível observar o desaparecimento dos estiramentos assimétrico e simétricos referentes ao grupo -NH₂ e o aparecimento de uma banda intensa entre 2000 e 2250 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo isotiocianato (NCS).

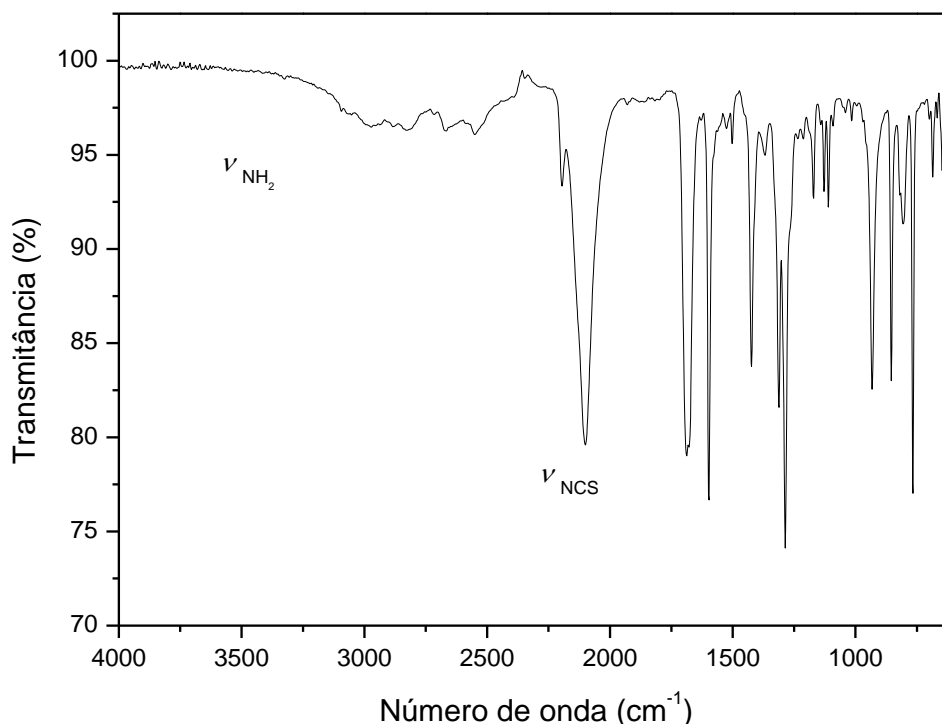


Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **21**.

4.1.3. Derivados uréia e tiouréia 24-25

Na Figura 17 é mostrado esquema sintético para obtenção dos derivados uréia e tiouréia **24** e **25**.⁵⁶ Essa reação consiste na adição nucleofílica do nitrogênio do grupo NH_2 do composto **20** ou **23** ao carbono eletrofílico do metileno difenildiisocianato (**22**) e do ácido *p*-isotiocianato benzóico (**21**) para posterior obtenção dos compostos de interesse **24** e **25**. Na figura 18 é apresentada a proposta mecanística para a síntese do composto **25**. A reação inicia com o ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio do grupo amino da 4,4 oxidianilina **23** ao carbono eletrofílico do ácido-*p*-isotiocianato benzoico **21** formando o intermediário *y*, que após transferência protônica obteve-se o composto **25**. As estruturas formadas contém o grupo uréia/tiouréia, um potencial sítio para complexação de ânions. Os compostos **24** e **25** foram obtidos em apenas uma etapa com bons rendimentos. Cabe ressaltar que a reação de isocianatos e isotiocianatos com aminas aromáticas é muito rápida, não havendo necessidade da utilização de catalisador.⁵³ Apesar do grupo isocianato reagir mais rapidamente, por ser mais eletrofílico em comparação com o grupo isotiocianato, ambas as reações foram realizadas à temperatura ambiente.

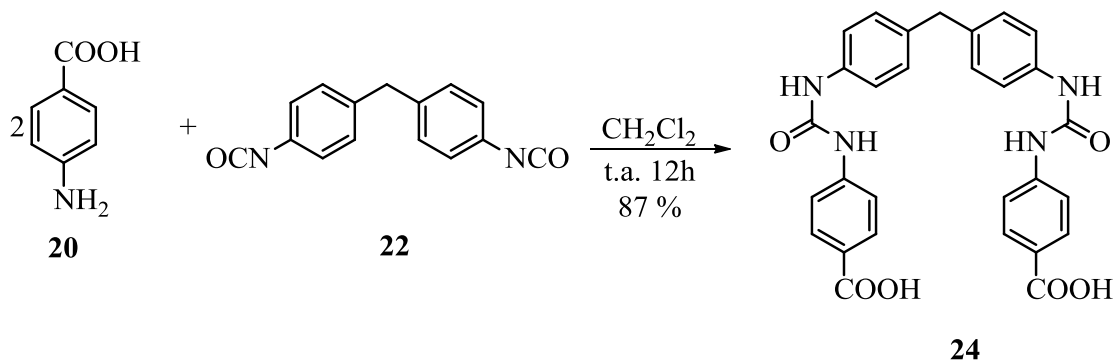


Figura 17. Esquema sintético para obtenção dos composto **24**.

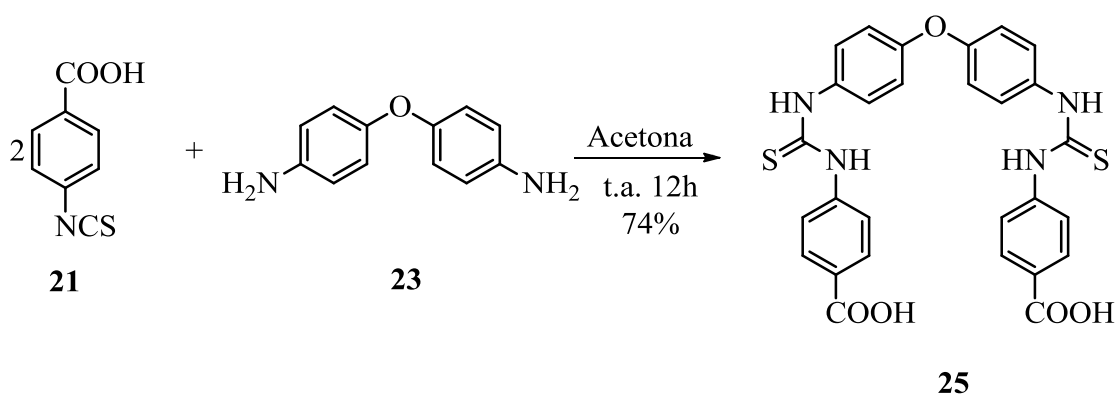


Figura 18. Esquema sintético para obtenção dos compostos **25**.

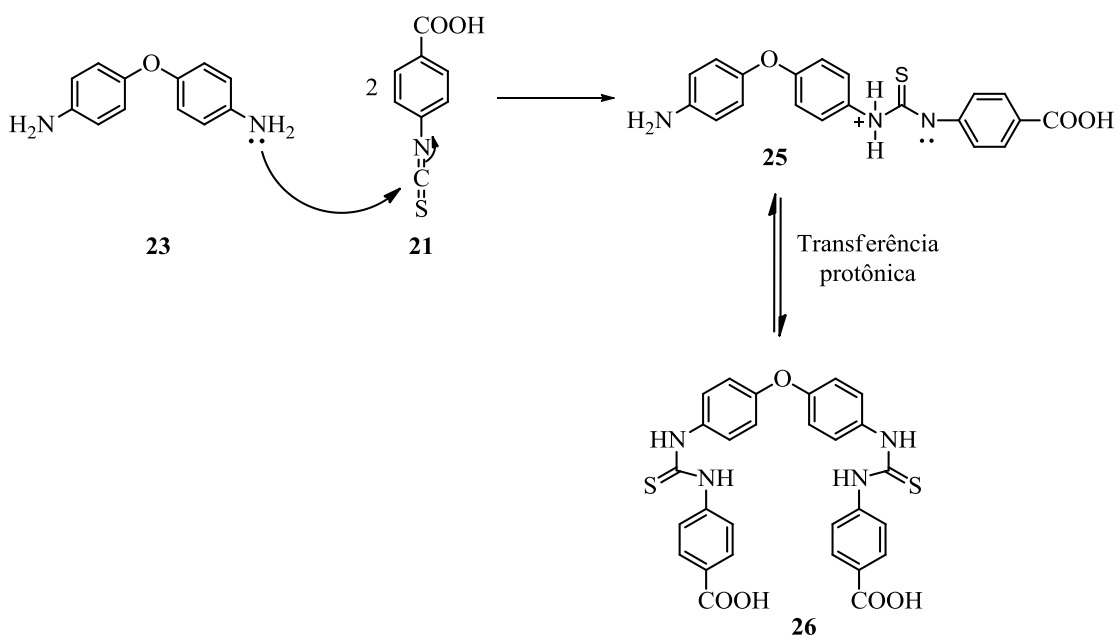


Figura 19. Mecanismo proposto para síntese do produto **26**.

No espectro de RMN de ^1H do produto **24**, é possível observar sinais na região entre 8,00 e 10,0 ppm referentes aos hidrogênio do grupo (-NH-) ligado ao carbono da carbonila. Os hidrogênios do anel aromáticos aparecem na região entre 7,12 e 7,89 ppm na forma de 2 sistemas do tipo AB com constante de acoplamento de ($J = 9,00$ Hz). Os hidrogênios do grupo CH_2 aparecem como um singlete na região de 3,82 ppm. Para o composto **26** (Figura 21), observam-se os hidrogênios dos anéis aromáticos na região entre 7,05 e 7,89 ppm, também na forma de 2 sistemas do tipo AB com constantes de acoplamento de $J = 9,0$ Hz. Pode-se observar também que os sinais dos hidrogênios do grupamento -NH- do produto **26**, que aparecem em região mais desblindada em comparação com os hidrogênios do composto **24**. Isso se deve ao fato do composto **26** apresentar um átomo de oxigênio que é mais eletronegativo, fazendo com que os hidrogênios se desloquem para regiões mais desblindadas. Além disso, é possível observar, tanto para o composto **24** como para o composto **26**, sinais alargados acima de 12,0 ppm, referentes ao hidrogênio do grupo -COOH, conforme apresentado nas Figuras 20 e 21.

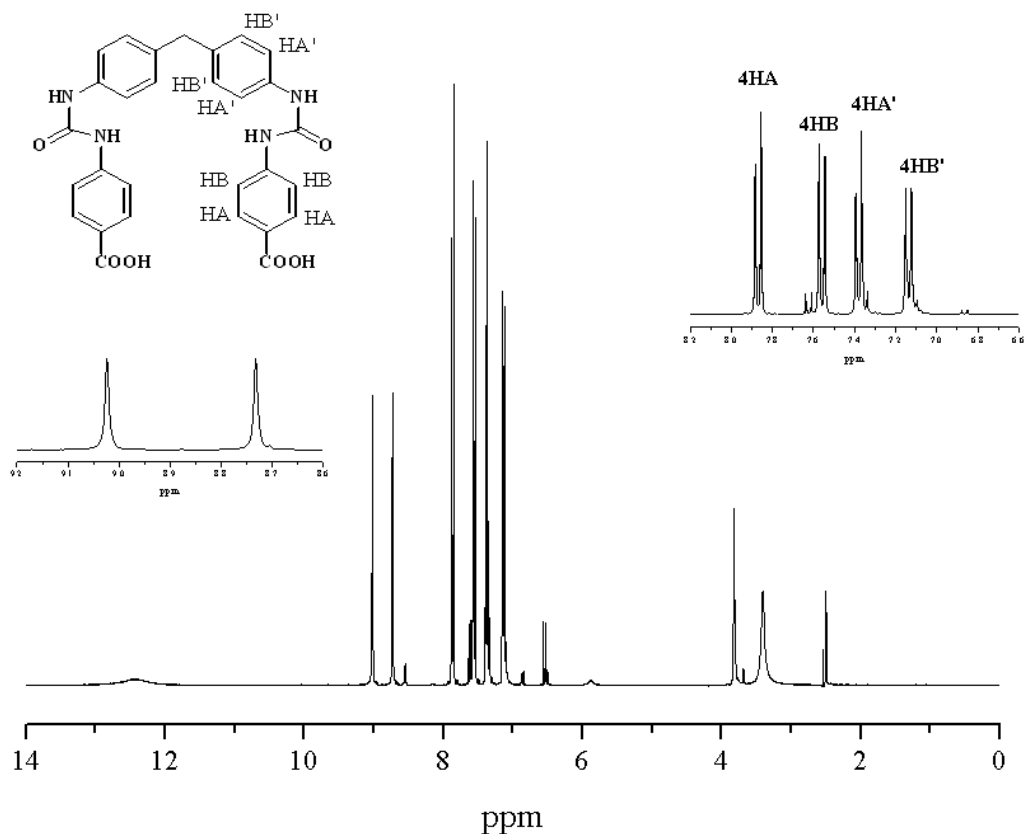


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **24** em $\text{DMSO-}d_6$.

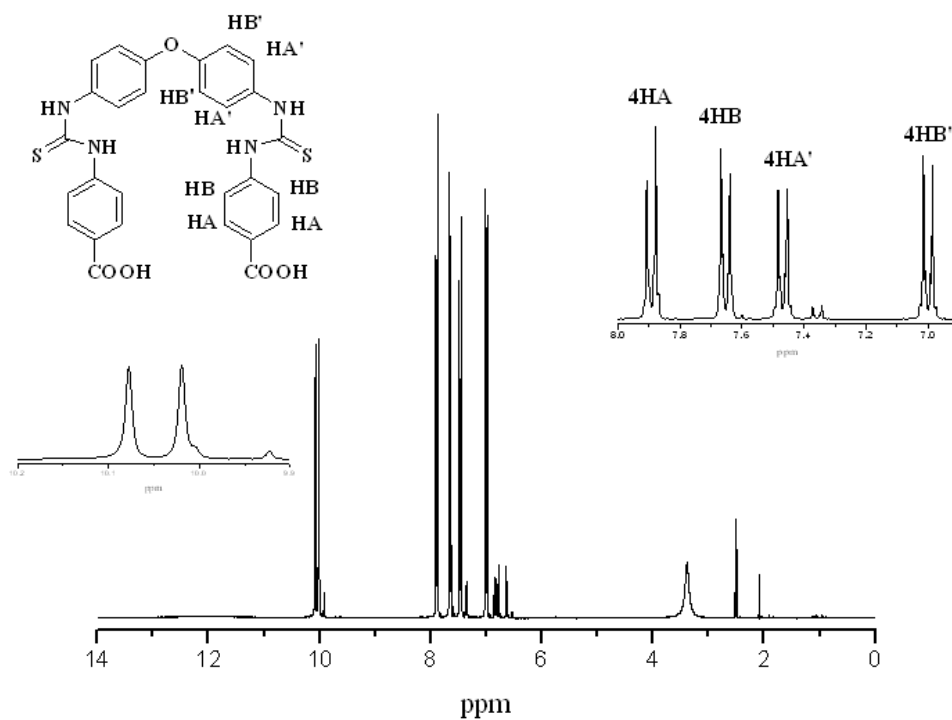


Figura 21. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **24** em DMSO-*d*₆.

No espectro de RMN de ¹³C (APT) do composto **24** (Figura 22) observam-se os seguintes sinais a δ : 167,1 (C1, C=O); 152,3 (C6, C=O); 144,1 (C5); 137,2 (C7); 135,5 (C2); 130,6 (C3); 129,0 (C4); 123,6 (C10); 118,7 (C9); 117,6 (C8). Para o composto **26**, o espectro de RMN de ¹³C apresentou sinais de acordo com o esperado. (Figura A27)

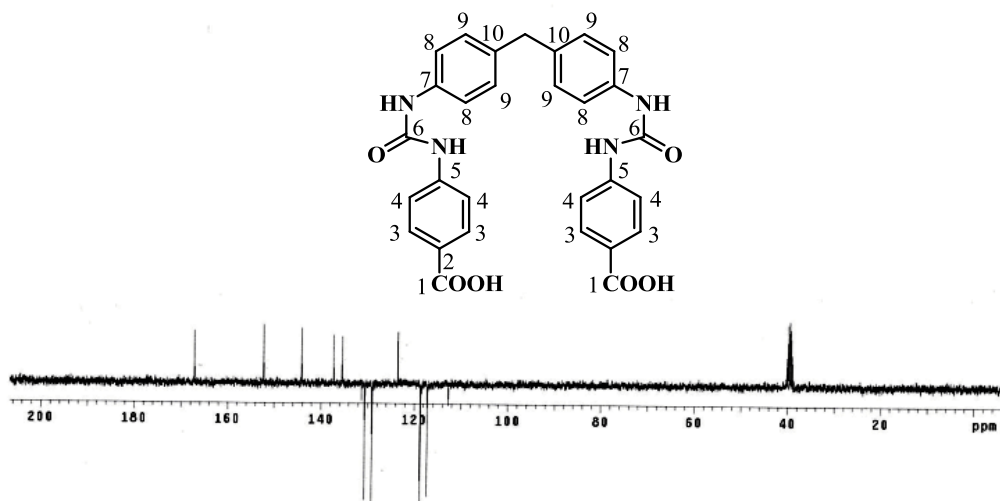


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto **24** em $\text{DMSO-}d_6$.

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos **24** e **26**, respectivamente. Neste contexto, é interessante ressaltar que os sinais característicos de estiramentos da ligação O-H do grupo hidroxila de ácido carboxílico na região entre 3400 e 2400 cm^{-1} não foram observados devido ao fato desses compostos apresentarem fortes ligações de hidrogênio intramolecular. Observam-se também estiramentos de carbonila em 1640 a 1680 cm^{-1} . Para todas as moléculas observam-se sinais na região de 3000 a 3200 cm^{-1} referentes a estiramentos C-H de carbonos de anel aromático e sinais na região de 3470 a 3118 correspondentes ao estiramento da ligação N-H.

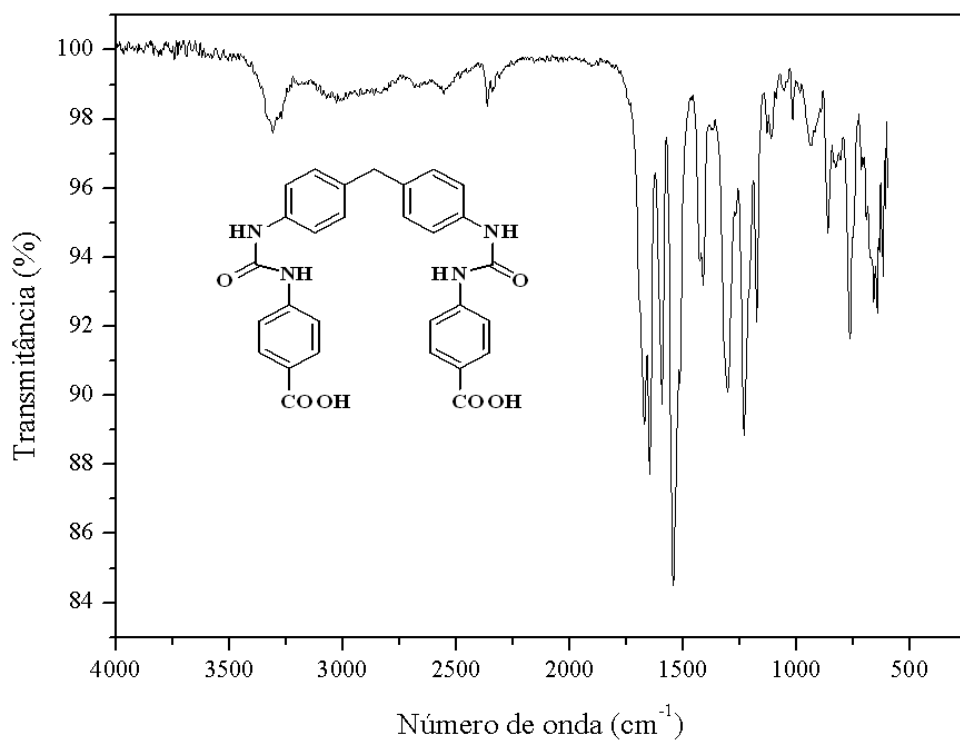


Figura 23. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **24**.

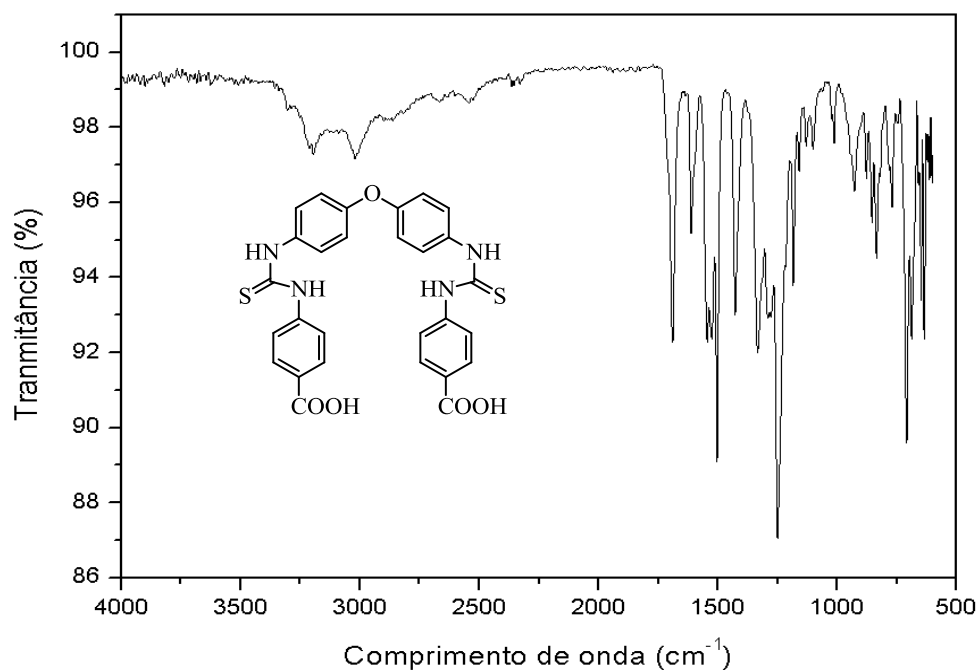


Figura 24. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **26**.

4.1.4. Síntese do 1,1'-(oxibis(4,1-fenileno))bis(3-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)uréia (28)

Na Figura 25 está representado o esquema sintético para a síntese do composto **28**, na qual consiste na adição nucleofílica do átomo de nitrogênio do grupo NH₂ do composto **23** ao carbono eletrofílico do composto **27** e posterior obtenção do produto de interesse **28**. A estrutura formada além de apresentar o grupo uréia, um importante sítio para a complexação dos ânions, também apresenta o grupo (-CF₃), um grupamento bastante retirador, que torna os hidrogênios do grupo uréia mais ácidos.

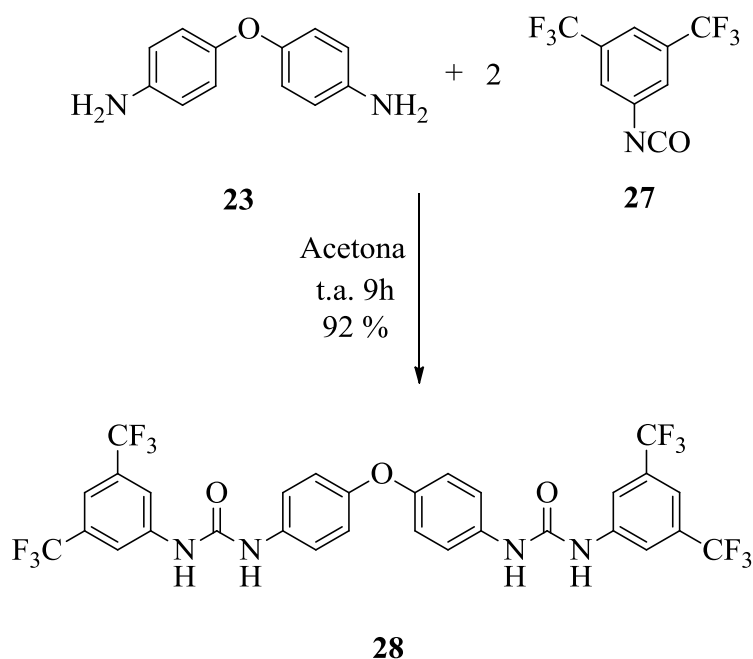


Figura 25. Esquema sintético para obtenção do composto **28**.

No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto **28** (Figura 26) é possível observar acima de 10 ppm, dois singletos referente ao hidrogênio do grupo (-NH-). Na região entre 7,00 e 8,20 ppm, encontram-se os hidrogênios aromáticos na forma de um sistema do tipo AB com constante de acoplamento ($J = 9,0$ Hz), um singletto alargado em 8,25 ppm e um singletto normal em 7,78 ppm referente aos hidrogênios aromáticos que encontram-se entre os dois grupos -CF₃.

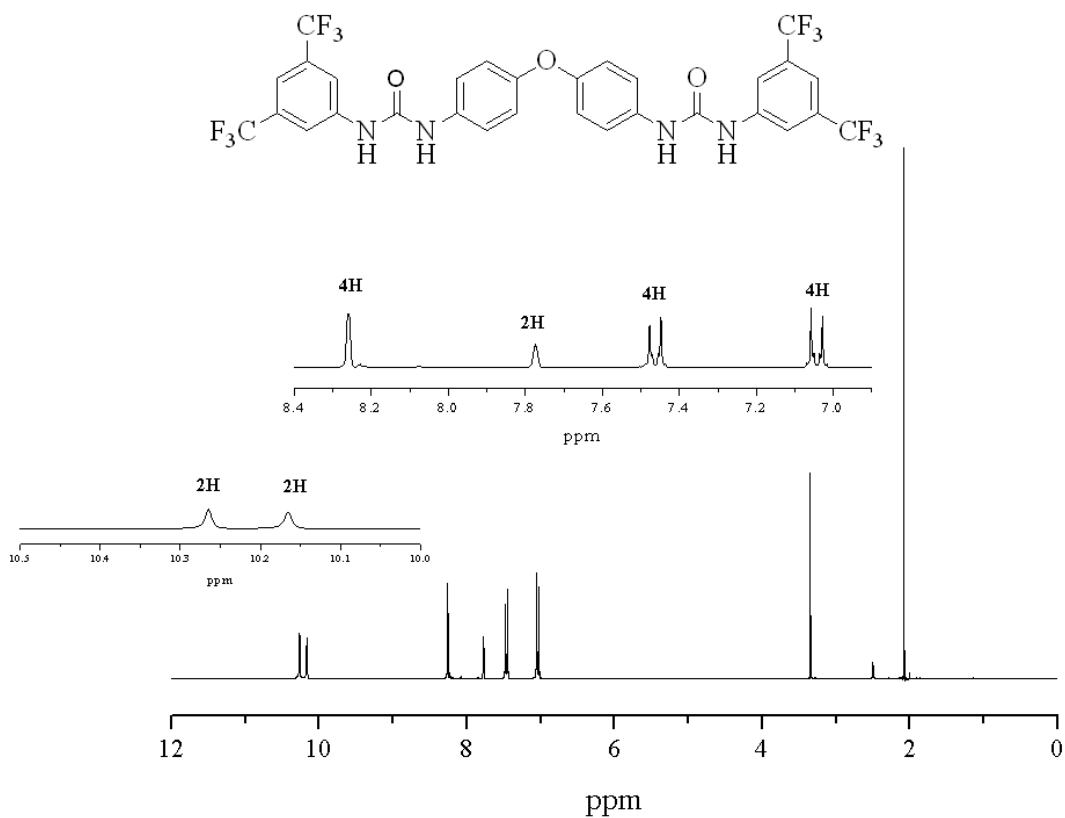


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **28** em DMSO-*d*₆.

Conforme espectro de RMN de ¹³C (APT) do composto **28** (Figura 27) observam-se os seguintes sinais a δ : 180,0 (C5, C=O); 154,1 (C9); 141,9 (C4); 134,1 (C6); 130,6 (C1, tripleto $J=129,6$ Hz); 128,7 (C3), 126,3 (C7); 123,6 (C8); 118,8 (C2).

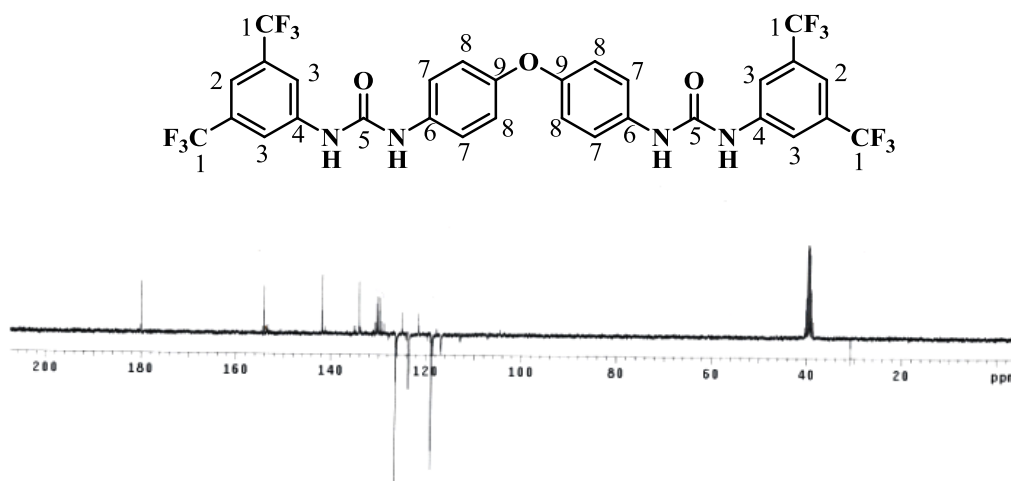


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto **28** em $\text{DMSO-}d_6$.

4.1.5. Síntese do derivado diariltiouréia (**29**)

Na Figura 28 é mostrado o esquema sintético para a obtenção do composto **29**, utilizado para a síntese dos produtos **30** e **31**.

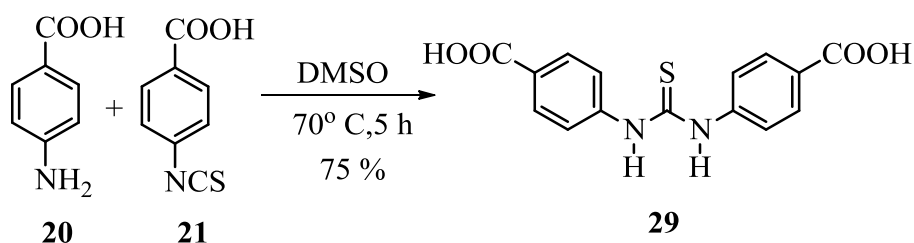


Figura 28. Esquema sintético para obtenção do composto **29**.

No espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto **29** (Figura 29) é possível observar um singlete alargado acima de 12,0 ppm, referente ao hidrogênio do grupo carboxila ($-\text{COOH}$). Outra característica importante é o desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do grupo amino entre 3,0-5,0 ppm e o aparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo tiouréia em 10 ppm. Os hidrogênios aromáticos aparecem na região entre 7,65 e 7,93 ppm na forma de 2 dubletos ($J = 8,7$ Hz).

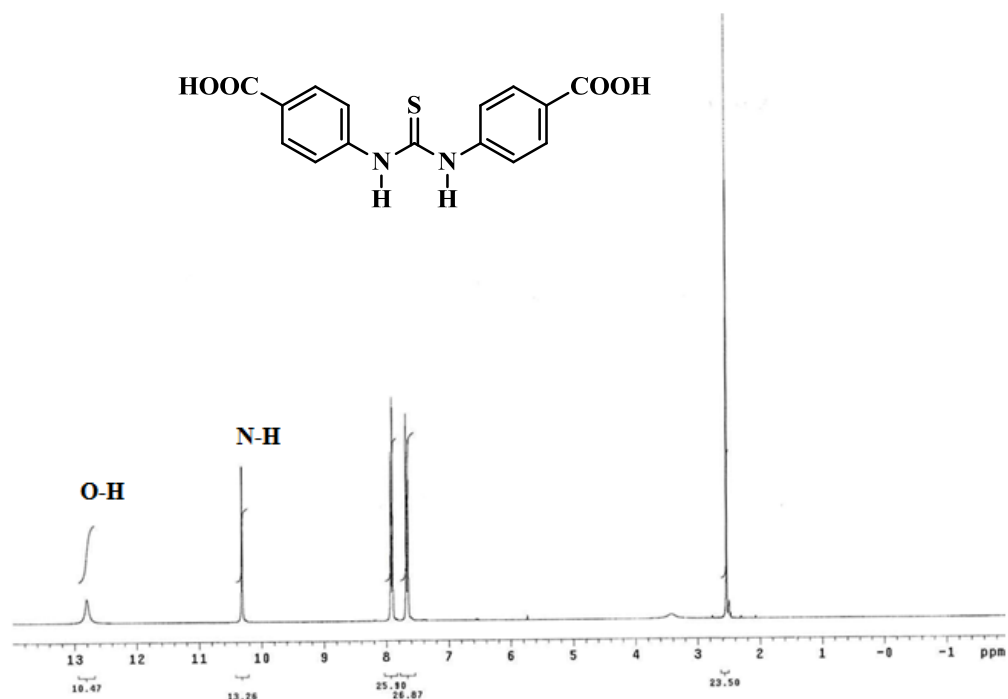


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz), $\text{DMSO-}d_6$ do composto **29**.

O espectro de RMN de ^{13}C (APT) do composto **29** (Figura 30) apresenta os seguintes sinais a δ : 179,2 (C1, C=S); 166,9 (C6, C=O); 143,6 (C2); 130,0 (C4); 126,1 (C3); 122,1 (C5).

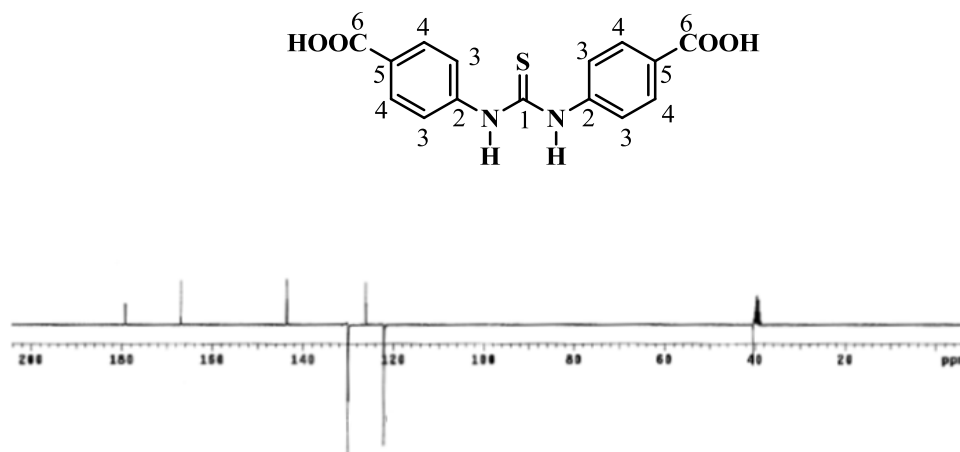


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto **29** em $\text{DMSO-}d_6$.

4.1.6. Síntese dos derivados tiouréia **30** e **31**

Os derivados tiouréia foram sintetizados de acordo com a metodologia utilizada na preparação dos compostos benzazólicos **18** e **19** e encontram-se esquematizados na Figura 31.

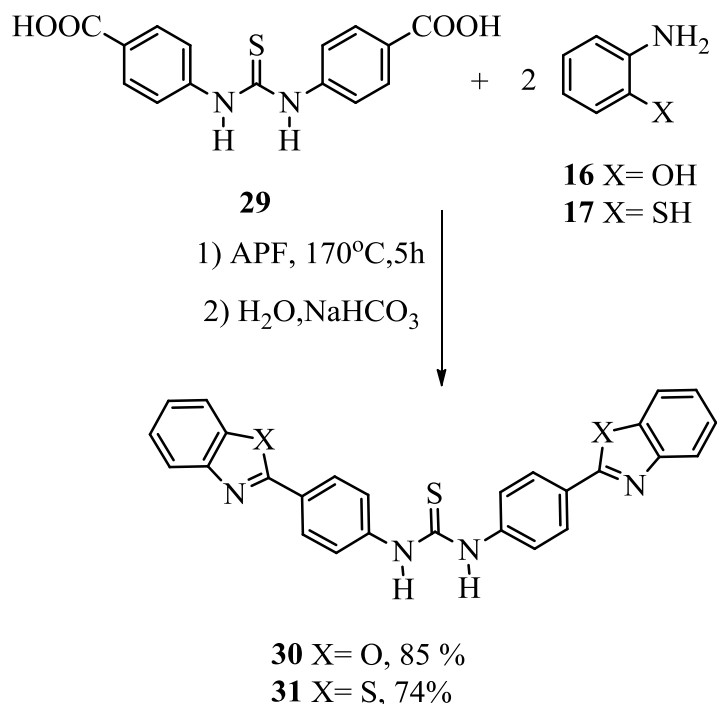


Figura 31. Esquema sintético para a obtenção dos derivados tiouréia **30** e **31**.

Na Figura 32 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto **31**, onde pode-se observar um singlete em torno de 6,00 ppm, referente ao hidrogênio do grupo tiouréia, o qual aparece em uma região mais blindada em comparação aos hidrogênios do grupo tiouréia do composto **29**. Na região entre 6,70 e 8,00 ppm aparecem os hidrogênios do anel aromáticos na forma de um sistema do tipo AB com constantes de acoplamento de 9,00 Hz, dois dubletos com constante de acoplamento 6,00 Hz e 2 tripletos. O espectro de RMN de ¹H do composto **30** (Figura 33) apresentou algumas diferenças em relação ao composto **31**. Os hidrogênios aromáticos aparecem na região entre 6,70 e 7,90 ppm na forma de um sistema AB ($J = 9,0$ Hz) e 2 multipletos. Essa diferença em comparação com o composto **30** deve-se ao acoplamento em longa distância (acoplamento em W). Também é possível observar, no espectro de RMN de ¹H dos compostos **30** e **31**, o desaparecimento do hidrogênio do grupo carboxila do precursor **29**.

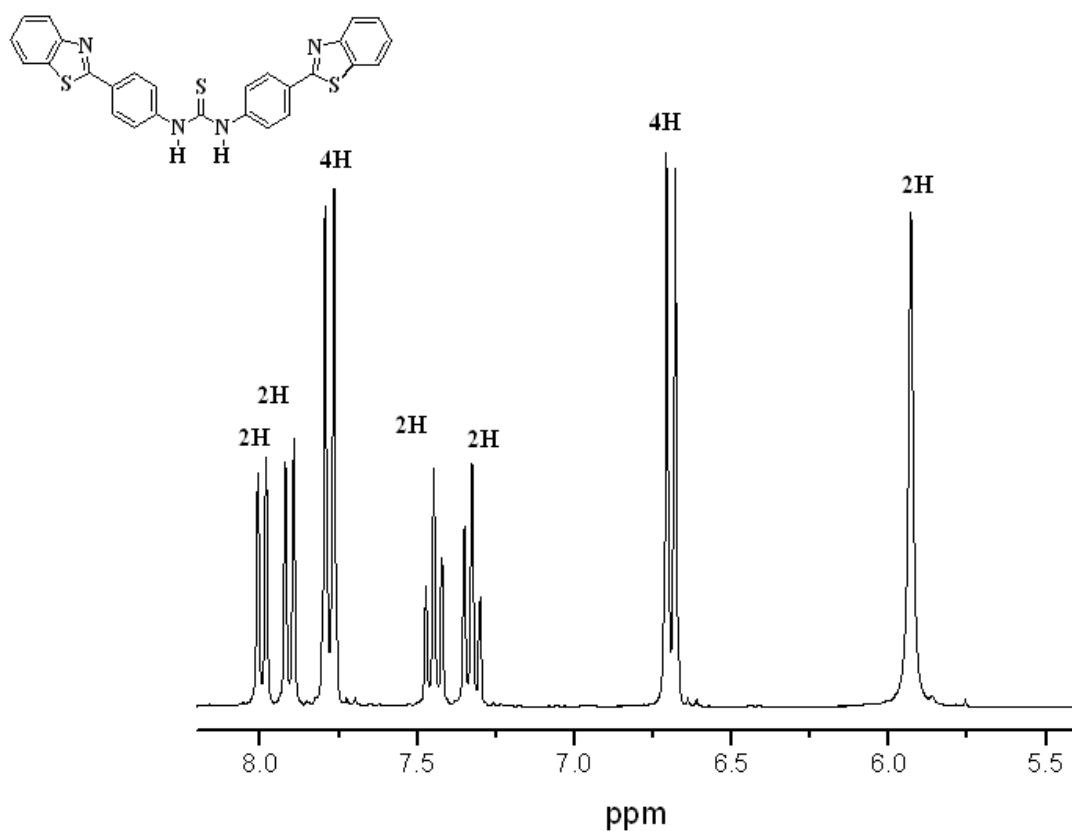


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **31** em $\text{DMSO-}d_6$.

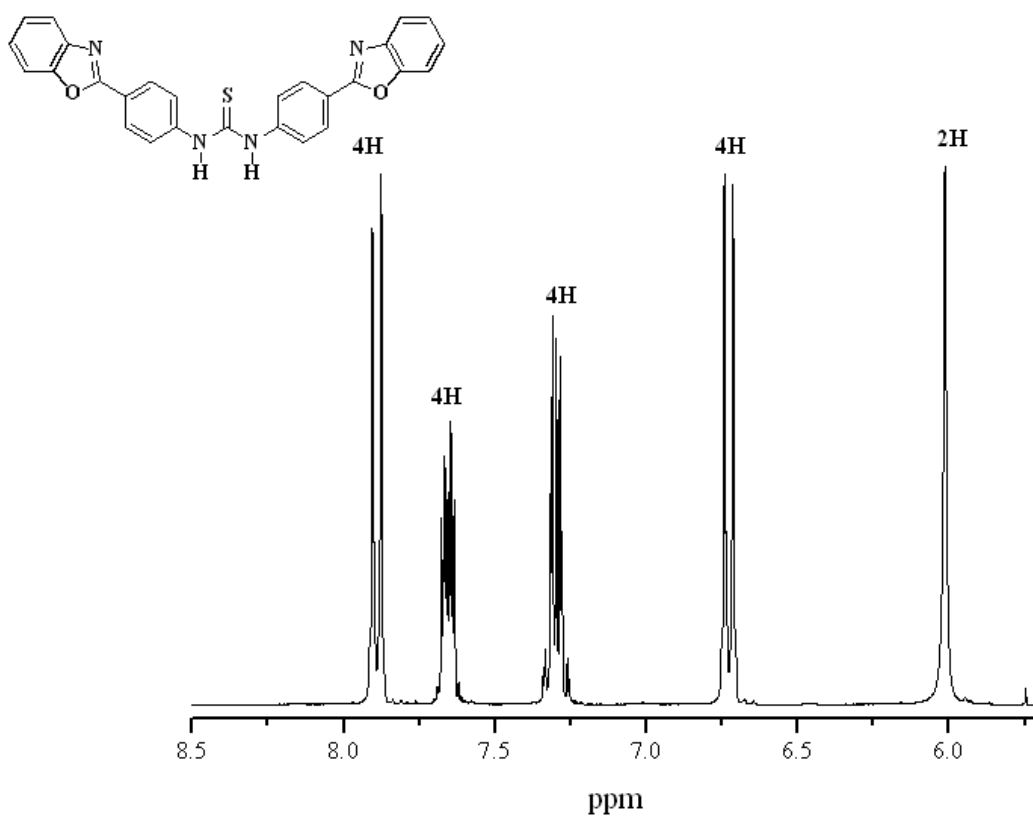


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **30** em $\text{DMSO-}d_6$.

No espectro de RMN de ^{13}C (APT) do composto **31** (Figura 34) observam-se os seguintes sinais a δ : 168,1 (C1, C=S); 154,0 (C5); 152,1 (C6); 133,7 (C2); 128,7 (C3); 126,2 (C4); 124,2 (C9); 121,8 (C10); 121,7 (C7). Para o composto **30**, o espectro de RMN de ^{13}C apresentou sinais de acordo com o esperado para o produto. (Figura A30)

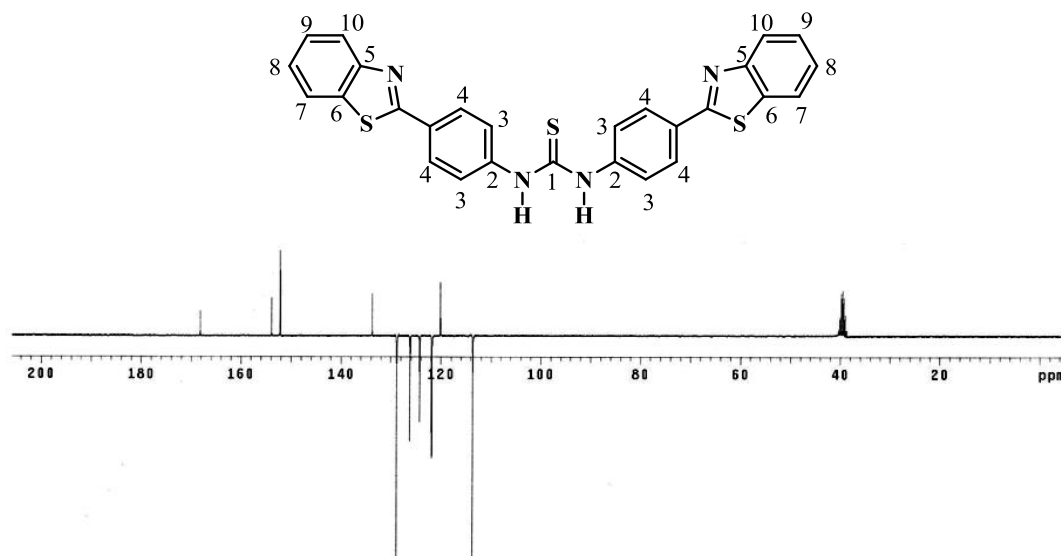


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz) do composto **31** em $\text{DMSO-}d_6$.

4.1.7. Síntese dos derivados tiouréia não-simétricos **32** e **33**.

Na Figura 35 é mostrado o esquema sintético para a obtenção dos derivados tiouréia assimétricos **31** e **32**.

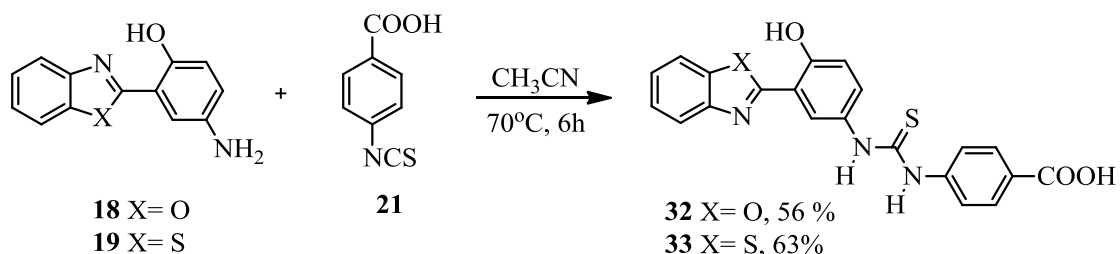


Figura 35. Esquema sintético para a obtenção dos derivados tiouréia **32** e **33**.

No espectro de RMN de ^1H do composto **33** (Figura 36) é possível observar um singleto na região acima de 11,00 ppm referente aos hidrogênios da hidroxila fenólica. Esse sinal geralmente aparece entre 4,00 e 7,50 ppm, porém quando ocorre ligação de hidrogênio intramolecular observa-se um deslocamento da frequência para a região entre 12,00 e 11,00 ppm.⁴⁹ Observa-se também o desaparecimento dos hidrogênios do grupo amino do precursor (singleto alargado entre 3,00 e 5,00 ppm) e o aparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo, tiouréia na região acima de 10,00 ppm. Os hidrogênios do anel aromáticos aparecem na região entre 7,00 e 8,50 ppm, na forma de um sistema do tipo AB com constante de acoplamento de 8,80 Hz e 4 dubletos (H1, $J = 9,00$ Hz, H5, $J = 7,50$ Hz, H6, $J = 8,10$ Hz, H7, $J = 2,70$ Hz, e um multipeto (H2,H3, H4).

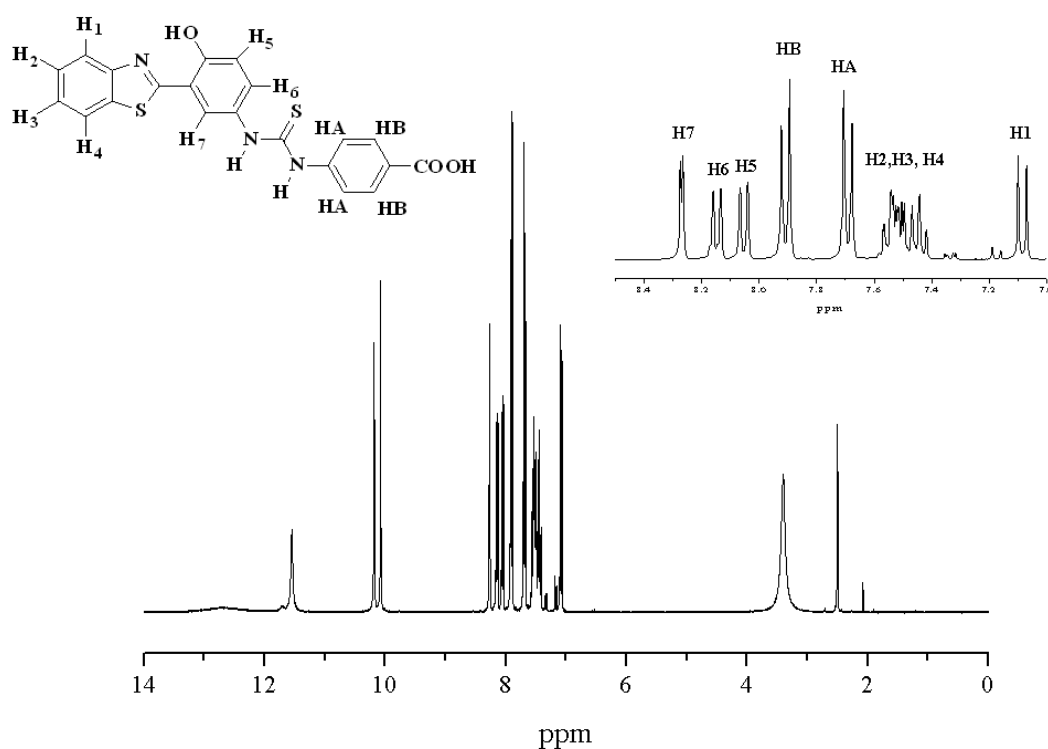


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz), $\text{DMSO}-d_6$ do composto **33**.

Os espectros de absorção no infravermelho dos compostos **32** e **33** apresentam diferenças importantes em relação ao precursor **21**, que evidenciam que ocorreu a formação dos derivados tiouréia. As bandas provenientes do grupo isotiocianato não estão mais presentes e em seu lugar apareceram bandas entre 3000 e 3500 cm^{-1} que

corresponde ao estiramento N-H do grupo tiouréia. Nessa região ocorre a sobreposição das bandas de estiramento -OH (Figura 37 e 38).

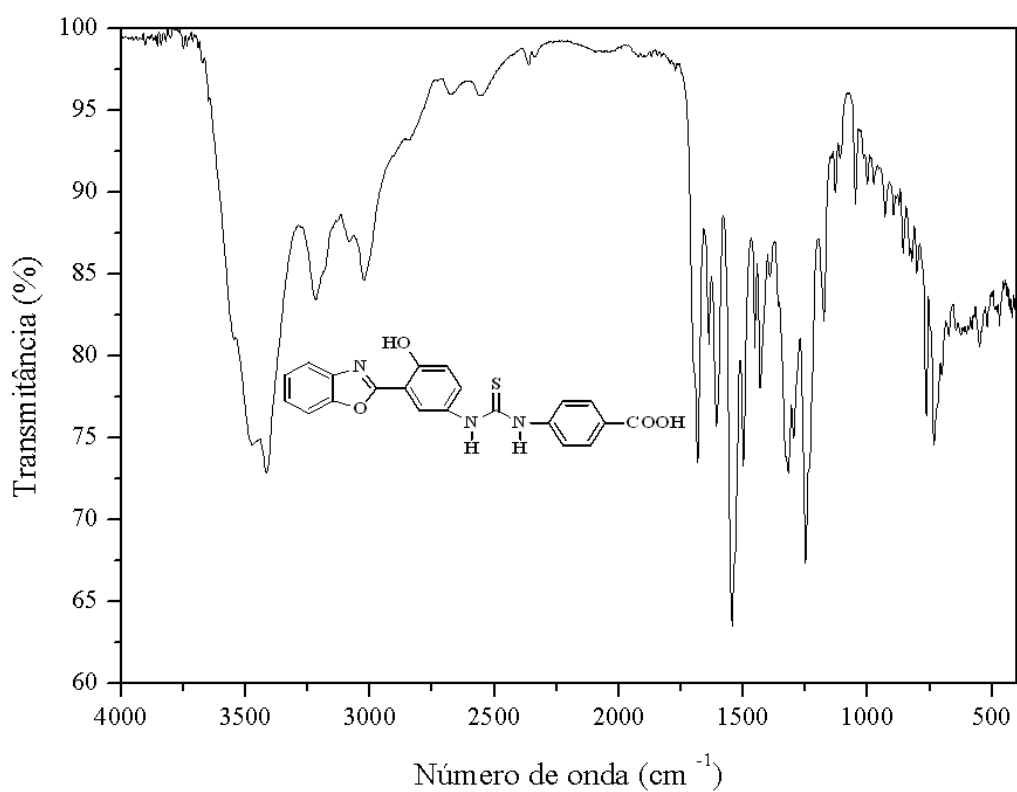


Figura 37. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **32**.

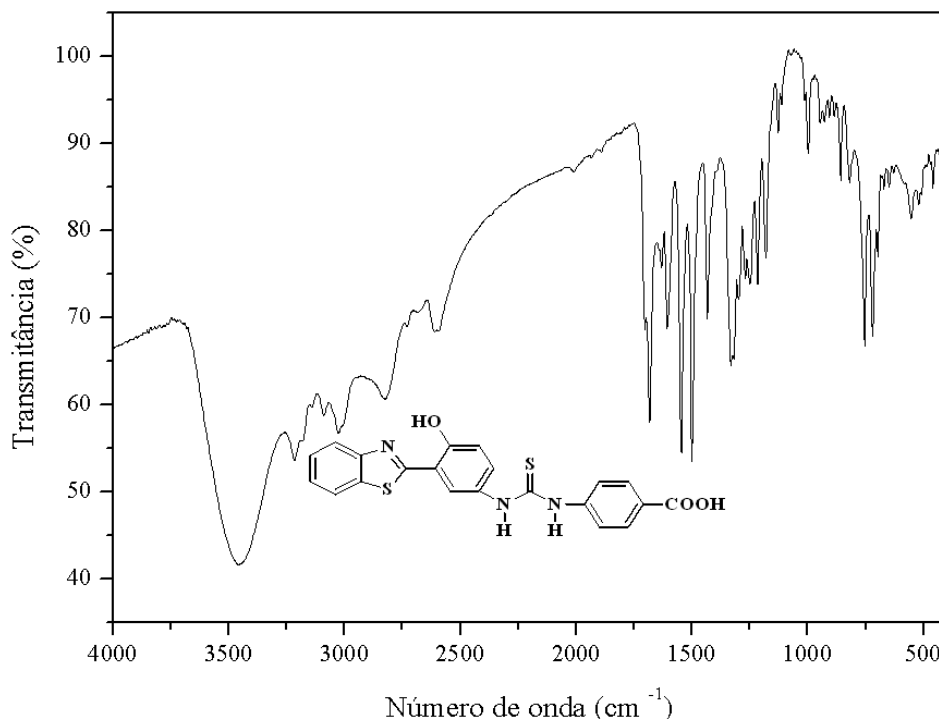


Figura 38. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **33**.

4.2. Estudo fotofísico

4.2.1. Derivados uréia e tiouréia simétricos

4.2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Para a realização das medidas de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência, foram preparados soluções de trabalho com concentração na ordem de 10^{-6} M. O comprimento de onda máximo de absorção de UV-Vis foi utilizado como comprimento de onda de excitação para a obtenção dos espectros de emissão de fluorescência. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente e em solventes com diferentes constantes dielétricas, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores das constantes dielétricas dos solventes utilizados nos estudos fotofísicos.

Solvente	Abreviação ^a	Constante dielétrica
1,4-Dioxano	1,4-Diox	2,30
Dimetilformamida	DMF	24,5
Acetonitrila	MeCN	37,5
Etanol	EtOH	38,0
Dimetilsulfóxido	DMSO	46,7

^{a)} utilizada nesta dissertação

Nas Figuras 39 e 40 são apresentados os espectros normalizados de absorção de UV-Vis dos derivados uréia/tiouréia simétricos **24-26** nos solventes indicados. Os dados relevantes estão apresentados na **Tabela 2**. Pode-se observar um máximo de absorção (λ_{abs}) localizado entre 288-294 nm para o composto **24** e entre 305-324 nm para o composto **26**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 8 nm para o composto **24** e 19 nm para o composto **26**, indicando um leve solvatocromismo positivo mais acentuado para o composto **26** com o aumento da polaridade do solvente. Além disso, é possível observar no espectro do composto **26** uma banda mais intensa em, torno de 270 nm, em 1,4-dioxano indicando que uma parte da molécula com menor conjugação encontra-se mais planar do que a estrutura toda.⁵⁷ Os altos valores de absorvidade molar (ϵ) na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, estão de acordo com as transições do tipo π - π^* (**Tabela 2**).

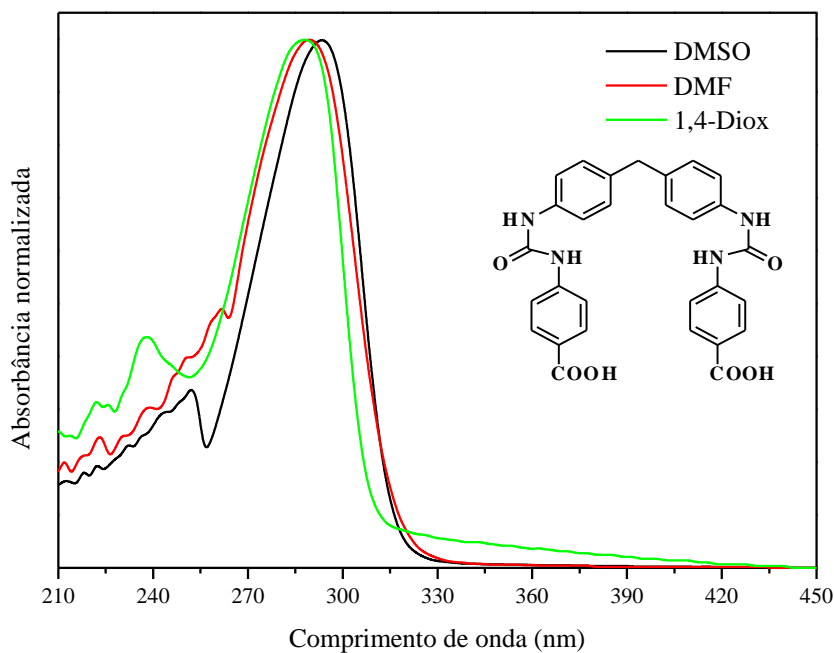


Figura 39. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **24**.

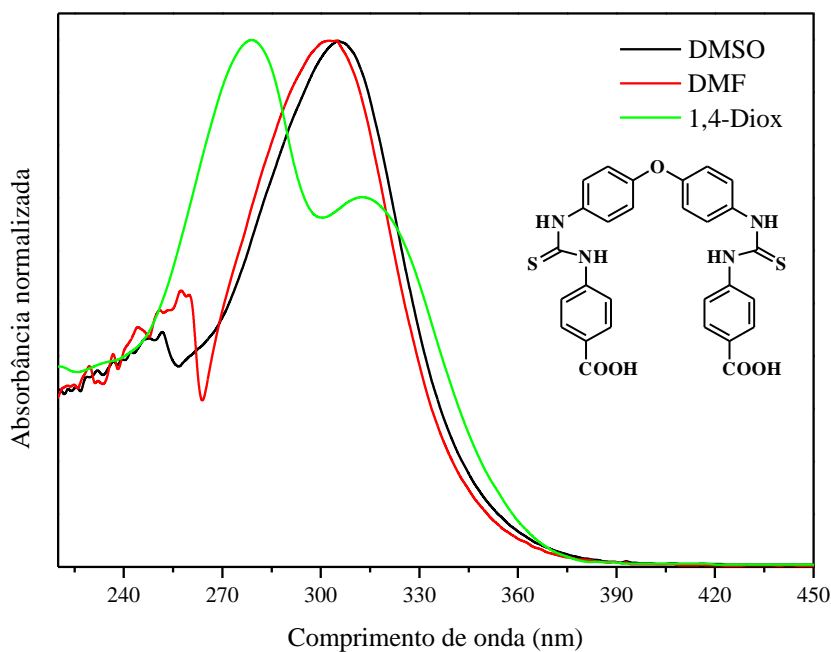


Figura 40. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **26**.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para os compostos **28** e **29** são apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente, onde pode-se observar um máximo de absorção (λ_{abs}) localizado entre 280-292 nm para o composto **28** e entre 290-302 nm para o composto **29**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 14 nm para o composto **28** e 12 nm para o composto **29**, indicando também um considerável solvatocromismo positivo com o aumento da polaridade do solvente. Estes

resultados indicam que os compostos estudados apresentam uma leve polaridade no estado fundamental. De modo semelhante ao observado para os compostos **24** e **26**, obteve-se altos valores para a absorvidade molar (ϵ), sendo estes na ordem de 10^4 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, de acordo com as transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$.

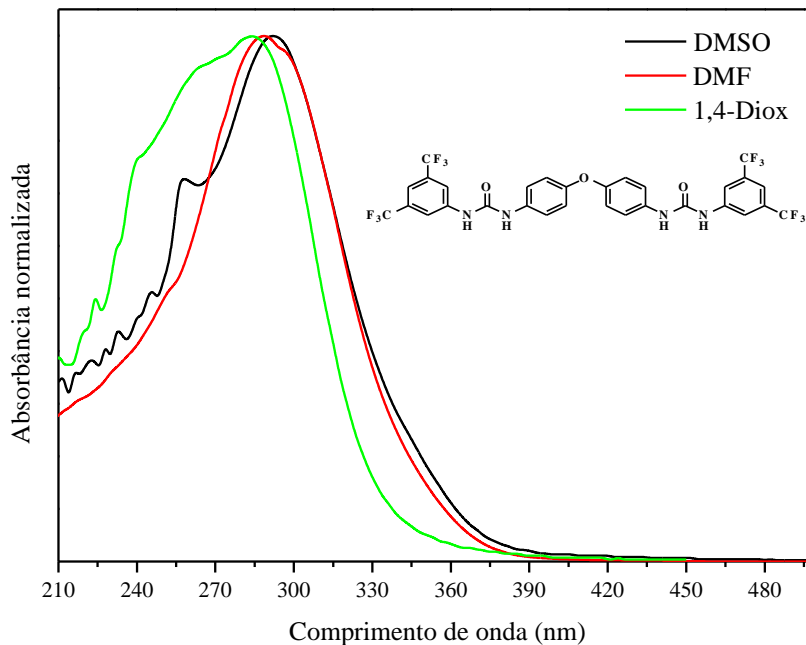


Figura 41. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **28**.

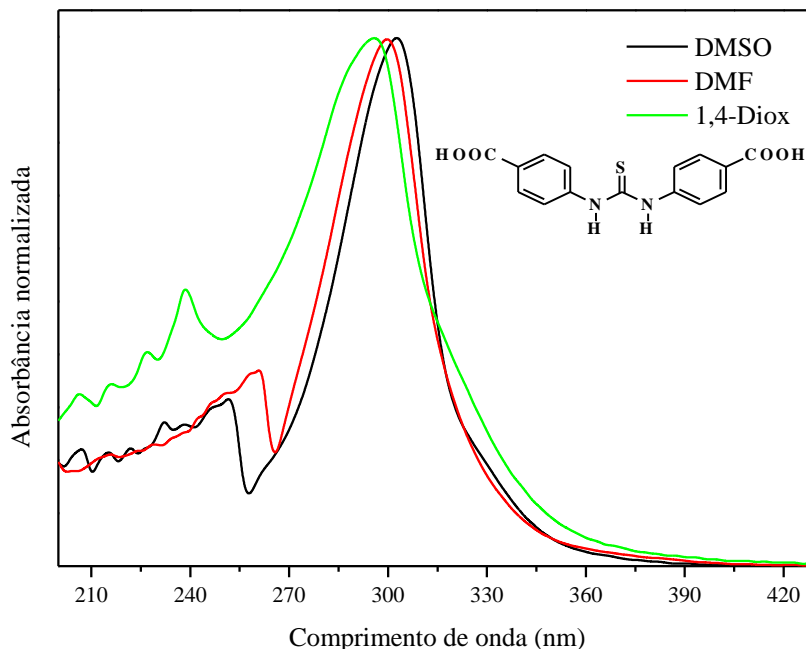


Figura 42. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **29**.

Nos espectros de absorção de UV-Vis dos compostos **30** e **31**, apresentados nas Figuras 43 e 44, observa-se o máximo de absorção localizado entre 321-335 nm para o

composto **30** e entre 335-350 nm para o composto **31**. Essa diferença no máximo de absorção em comparação a composto **29**, deve-se a troca do cromóforo -COOH por benzoxazol e benzotiazol, respectivamente, o que aumenta de forma significativa a conjugação da estrutura. A variação dos máximos de absorção com a polaridade do solvente foi de 14 nm para o composto **30** e 15 nm para o composto **31**. Observa-se que os máximos de absorção estão mais deslocados para maiores comprimentos de onda em relação ao precursor **29**. Isso se deve ao fato que os compostos **30** e **31** apresentarem um grupo cromóforo com mais elétrons π que causa uma maior conjugação deslocando os máximos de absorção para maiores comprimentos de onda. Semelhantemente ao observado para os compostos **24**, **26**, e **29** os valores para a absorvidade molar estão na ordem de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, referentes a transições do tipo π - π^* .

Tabela 2. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para os compostos **24-30**, onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absorvidade molar.

Composto	Solvente	$\epsilon \times 10^4 \text{ (M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)}$	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}$
24	DMSO	15,1	294
	DMF	8,2	289
	1,4-Diox	2,6	288
26	DMSO	7,3	305
	DMF	6,8	302
	1,4-Diox	6,6	324
28	DMSO	6,5	292
	DMF	16,2	294
	1,4-Diox	3,3	284
29	DMSO	6,1	302
	DMF	6,3	300
	1,4-Diox	1,2	296
30	DMSO	9,9	335
	DMF	4,6	330
	MeCN	6,6	321
	EtOH	8,6	329
	1,4-Diox	4,7	322
31	DMSO	6,7	350
	DMF	4,6	347
	MeCN	6,8	335
	EtOH	6,1	342
	1,4-Diox	6,2	336

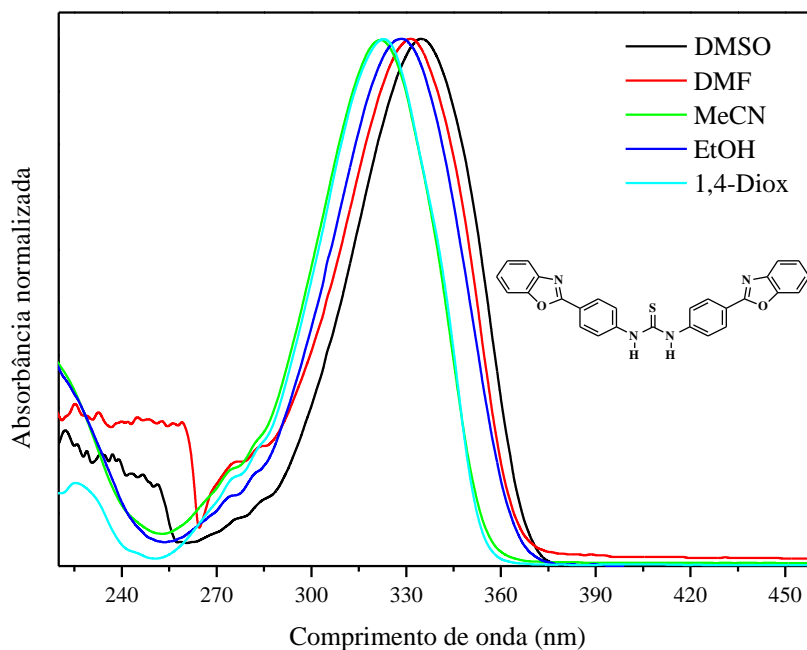


Figura 43. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **30**.

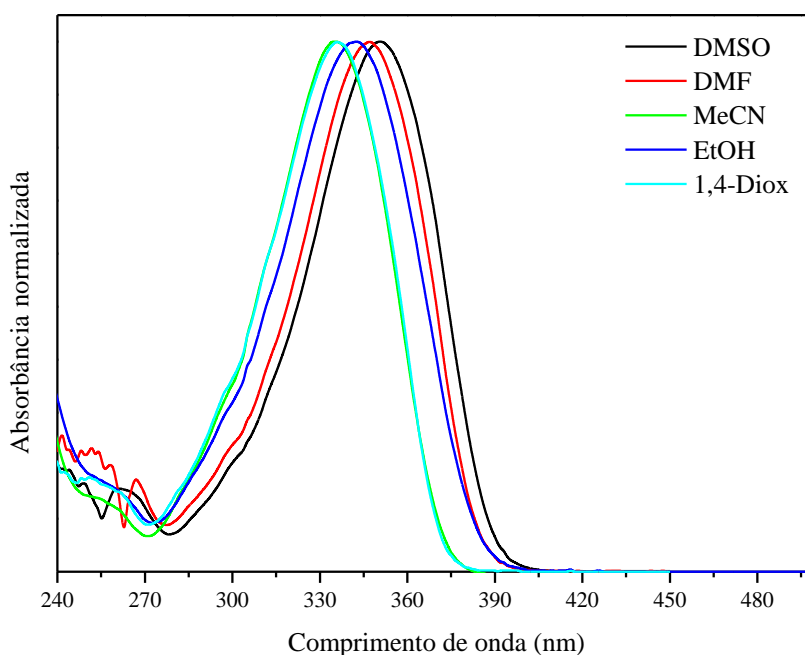


Figura 44. Espectros normalizados de absorção no UV-Vis para o composto **31**.

4.2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

A seguir serão apresentados os espectros normalizados de emissão de fluorescência dos compostos **24-30** em solventes de diferentes polaridades. O comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como primeiro parâmetro de excitação para as medidas de emissão de fluorescência. Os dados espectroscópicos relevantes obtidos a partir deste estudo estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência para os compostos **24-30**, onde λ_{em} é o máximo de emissão e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes.

Composto	Solvente	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm/cm ⁻¹) ^a
24	DMSO	335	41/4163
	DMF	335	46/4751
	1,4-Diox	329	41/4327
26	DMSO	342	37/3547
	DMF	335	33/3262
	1,4-Diox	380	56/4548
29	DMSO	335	32/3262
	DMF	330	30/3030
	1,4-Diox	316	20/2138
30	DMSO	388	53/4078
	DMF	382	52/4125
	MeCN	378	57/4698
	EtOH	383	54/4285
	1,4-Diox	374	52/4318
31	DMSO	418	68/4648
	DMF	410	63/4428
	MeCN	406	71/5220
	EtOH	415	73/5143
	1,4-Diox	394	58/4381

^{a)} $\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$

No espectro de emissão de fluorescência do composto **24**, pode-se observar uma banda principal de emissão localizada entre 329 e 335 nm (Figura 45). Os máximos de emissão em DMSO e DMF estão um pouco mais deslocados para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico), em ao 1,4-dioxano (~7 nm). O que indica que essa molécula é mais polar no estado excitado devido a maior estabilização das espécies excitadas nos solventes mais polares. Para estes compostos pode-se obter valores para o deslocamento de Stokes na ordem de 40 nm. Para o composto **26**, o máximo de emissão está localizado entre 330-380 nm (Figura 46). A banda de emissão para esse composto em 1,4-dioxano está mais deslocada para o vermelho em relação aos outros solventes utilizados com diferenças em torno de 38 nm. Sendo o maior deslocamento de Stokes obtido no solvente de menor constante dielétrica é possível dizer que no estado excitado, os processos que ocorrem não são do tipo ICT (transferência de carga interna), pois se sabe que esses processos ocorrem, com grande momento dipolar.

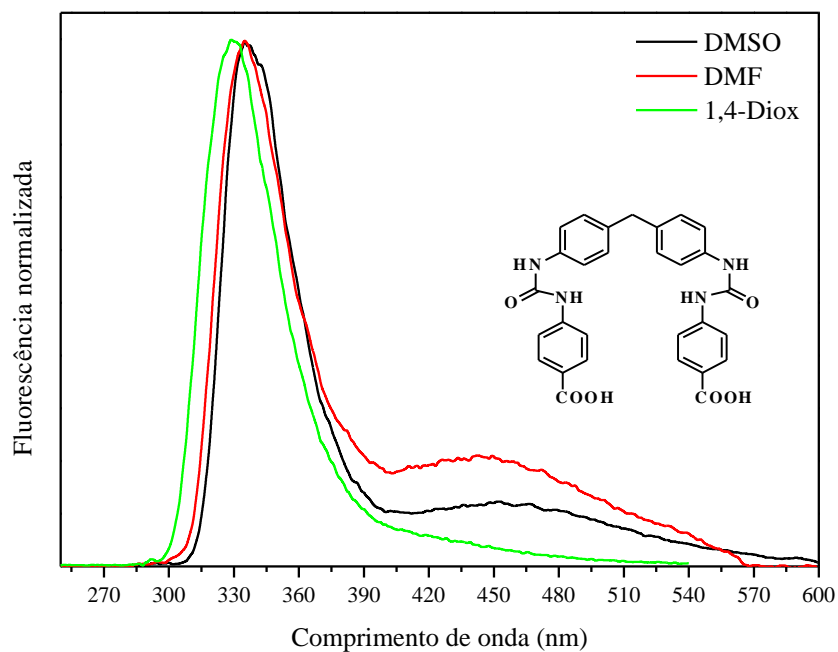


Figura 45. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **24**.

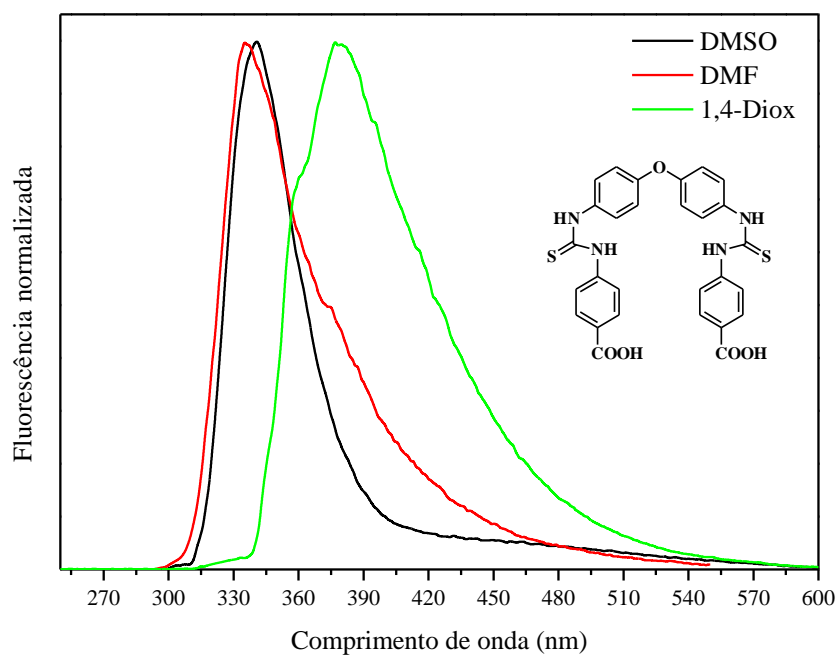


Figura 46. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **26**.

No espectro de emissão de fluorescência do composto **29** é possível observar uma banda de emissão majoritária entre 316-335 nm (Figura 47). Além disso, observa-se para este composto um deslocamento hipsocrômico (~14 nm) em 1,4-dioxano, evidenciando mais uma vez a influência do solvente na estabilização destes compostos no estado excitado. Os valores para o deslocamentos de Stokes obtidos encontram-se

entre 20 e 40 nm. O espectros de emissão de fluorescência do compostos **30**, apresentado na Figura 48, indica uma pequena variação no máximo de emissão com a mudança de polaridade do solvente (~14 nm). Já o espectro de emissão do composto **31** (Figura 49) em 1,4-dioxano é possível observar uma variação mais acentuada para menores comprimentos de onda (~24nm). Os baixos valores observados para o deslocamento de Stokes (**Tabela 4**) indicam que as moléculas no estado excitado apresentam estruturas eletrônicas muito similares às encontradas no estado fundamental, não sofrendo modificações significativas em sua estrutura química e consequentemente eletrônica.

O composto **28** apresentou baixa intensidade de emissão de fluorescência, conforme o esperado, uma vez que este composto apresenta substituintes retiradores de elétrons, populando provavelmente estados de diferente multiplicidade via cruzamento entre sistemas, diminuindo assim a constante de decaimento envolvida no processo de emissão de fluorescência.

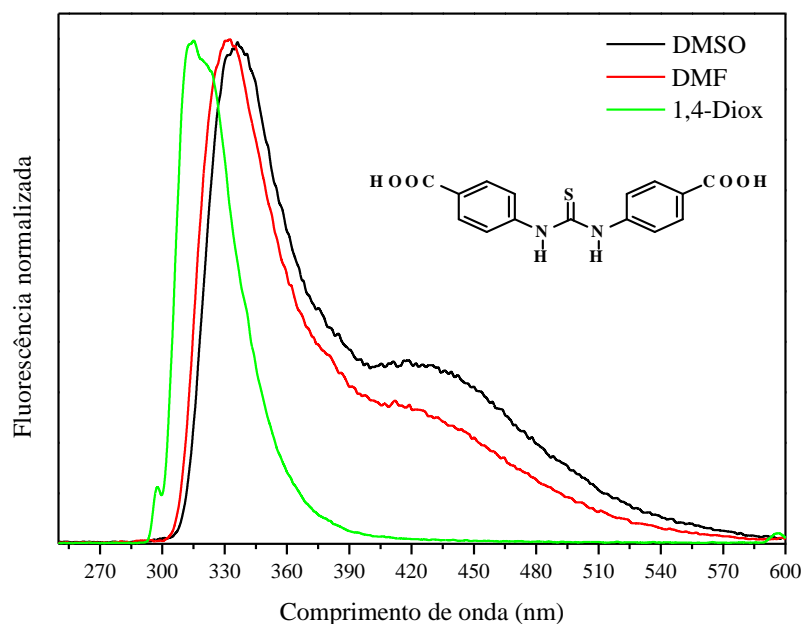


Figura 47. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **29**.

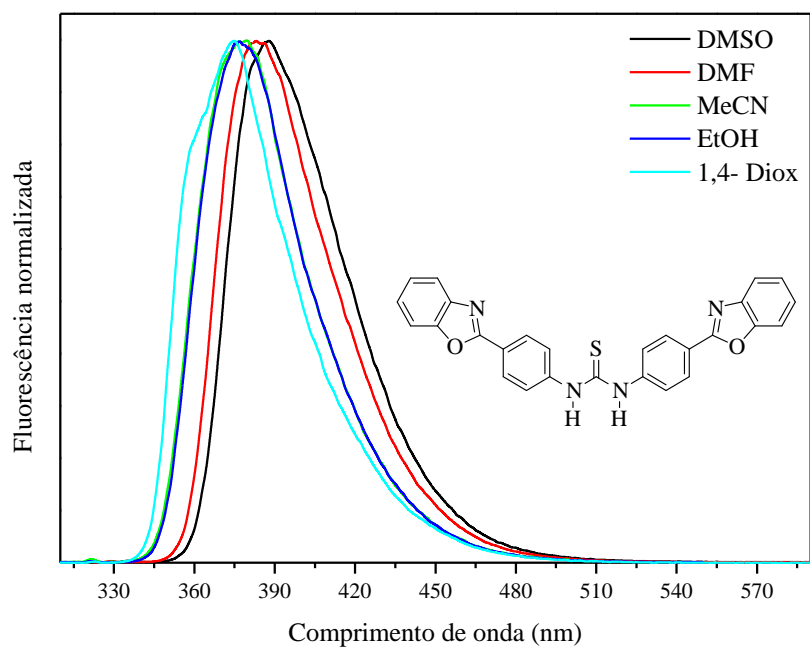


Figura 48. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **30**.

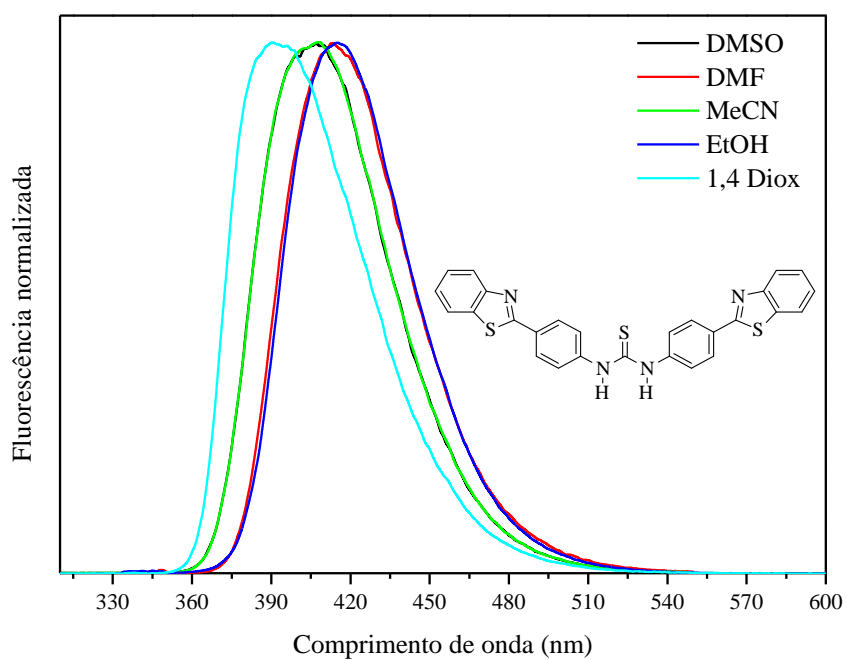


Figura 49. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **31**.

4.2.2. Derivados tiouréia assimétricos.

4.2.2.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Nas Figuras 50 e 51 são apresentados os espectros normalizados de absorção de UV-Vis dos derivados tiouréia assimétricos **32-33** nos solventes indicados. Os dados relevantes estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para os compostos **31-32**, onde λ_{abs} é o máximo de absorção e ϵ é o coeficiente de absorvidade molar.

Composto	Solvente	$\epsilon \times 10^4$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{abs} (nm)
32	DMSO	4,7	306
	DMF	3,9	298
	1,4-Diox	3,2	294
33	DMSO	5,0	306
	DMF	3,2	306
	1,4-Diox	3,1	322

A partir da análise do espectro de absorção na região do UV-Vis do composto **32**, conforme apresentado na Figura 43, é possível observar que não houve variação significativa (~8 nm) no máximo de absorção (λ_{abs}) com o aumento da polaridade do solvente. Para o composto **33**, foi observado um deslocamento batocrômico considerável (16 nm) em 1,4-dioxano. Os valores para a absorvidade molar (ϵ) estão na ordem de $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e de acordo com transições do tipo $\pi-\pi^*$ (Tabela 4).

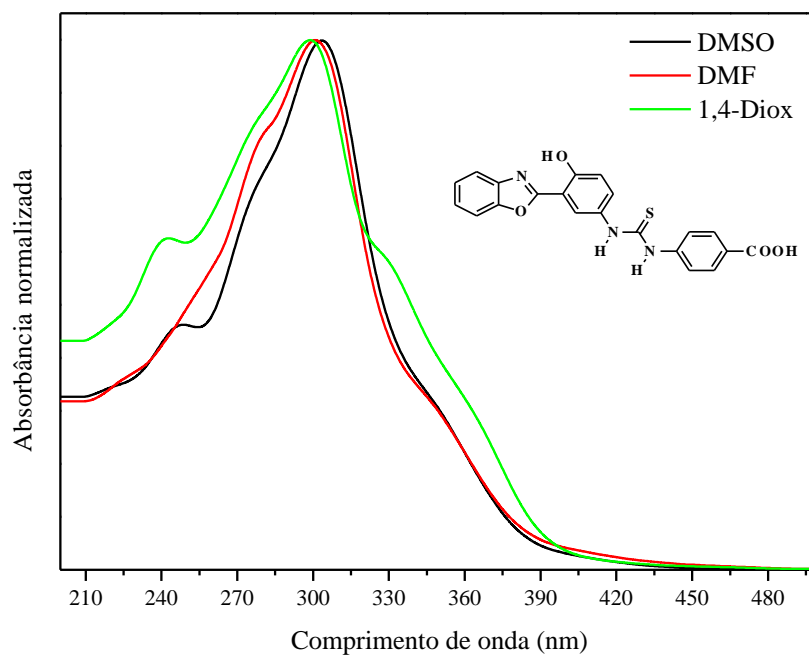


Figura 50. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis do composto **32**.

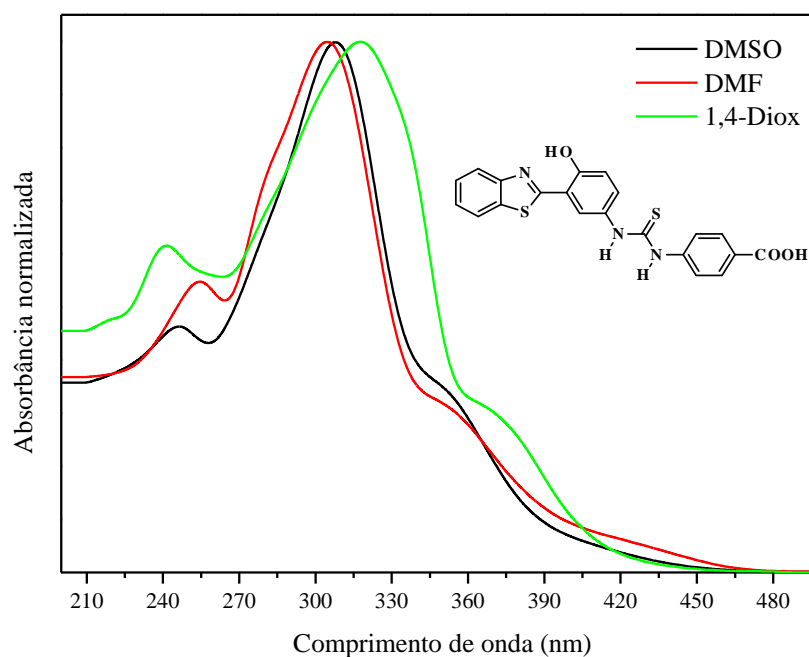


Figura 51. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis do composto **33**.

4.2.2.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência

A seguir serão apresentados os espectros normalizados de emissão de fluorescência dos compostos **31-32** nos solventes indicados. O comprimento de onda

máximo de absorção foi utilizado como parâmetro de excitação para as medidas de emissão de fluorescência. Os dados espectroscópicos relevantes a partir deste estudo estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5. Dados relevantes obtidos a partir da espectroscopia de emissão de fluorescência para os compostos **32** e **33**, onde λ_{em} é o máximo de emissão e $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes.

Composto	Solvente	λ_{em} (nm)		$\Delta\lambda_{ST}$ (nm/cm ⁻¹)	
		enol	ceto	enol	ceto
32	DMSO	338	524	32	218
	DMF	337	532	39	234
	1,4-Diox	325	538	58	244
33	DMSO	507	-	306	-
	DMF	337	485	31	179
	1,4-Diox	424	-	102	-

No espectro de emissão de fluorescência do composto **32**, (Figura 52) observa-se um comportamento fotofísico particular, caracterizado por uma dupla emissão de fluorescência. Observa-se uma banda deslocada para vermelho (524-538nm), denominada de banda ESIPT, e uma banda deslocada para o azul (325-338nm) denominada de banda normal.⁵⁸ Essa emissão está presente quando um próton é transferido de um grupo doador ácido para um grupo aceptor básico no estado excitado.⁴⁸ Observa-se também um aumento de intensidade da banda de ESIPT com a diminuição da polaridade do solvente. O composto **33** (Figura 53), que também apresenta dupla emissão de fluorescência, apresenta um deslocamento hipsocrômico relevante (16 nm) com a diminuição da polaridade do solvente.

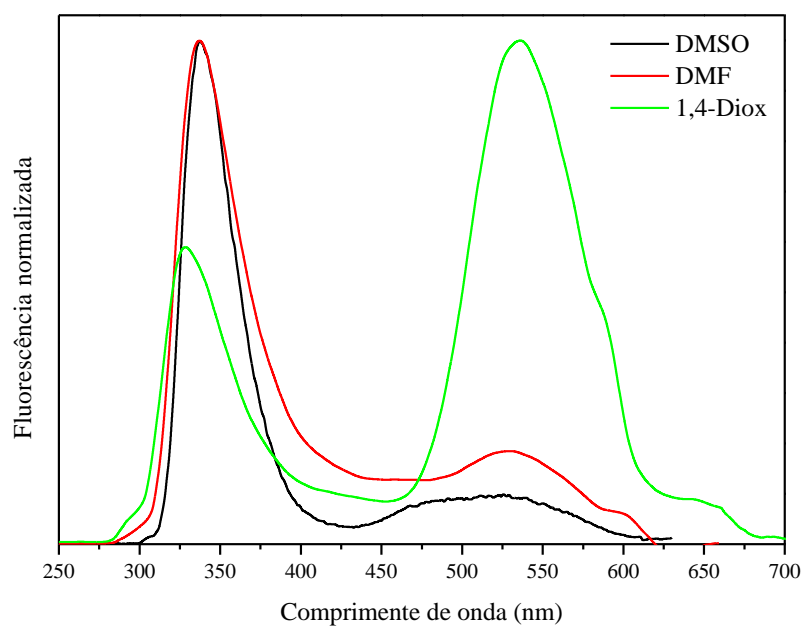


Figura 52. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **32**.

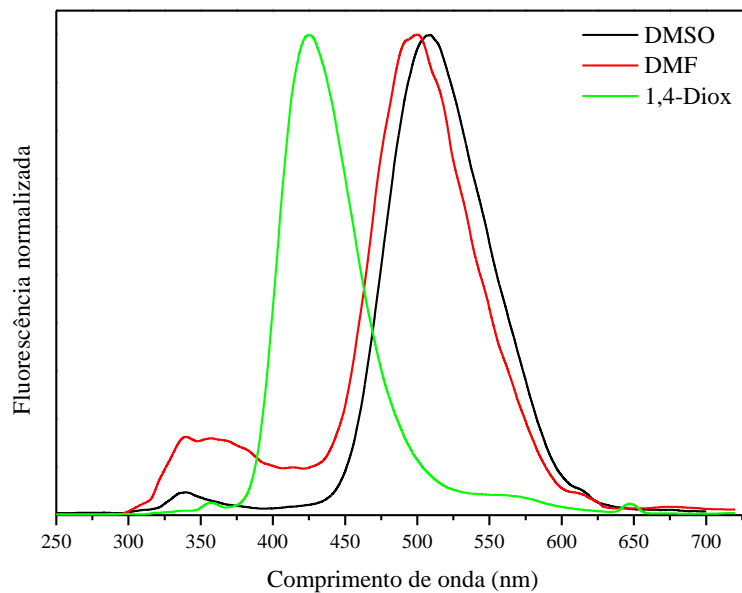


Figura 53. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do composto **33**.

Na Figura 54 é mostrado um esquema geral do mecanismo de ESIPT para o composto **33**, onde o tautômero ceto excitado (C^*) originado do confômero enol-cis (E_1) no estado excitado, é responsável pela emissão de fluorescência com grande

deslocamento de Stokes. Normalmente a dupla emissão de fluorescência, apresenta uma banda em comprimentos de onda mais altos atribuído ao tautômero ceto excitado (C*) e uma banda deslocada para o azul devido às formas conformacionais que são estabilizadas em solução e que apresentam relaxação normal.⁵⁸

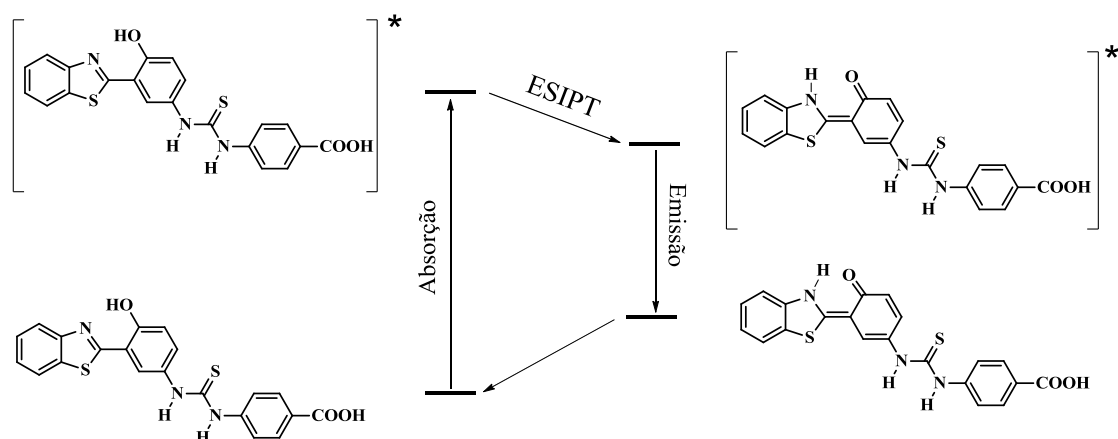


Figura 54. Esquema geral para o mecanismo de *ES IPT* do composto **33**.

4.3. Estudo de complexação de ânions em solução

Os estudos de complexação de ânions com os compostos **24**, **26**, **28**, **29**, **30**, **31**, **31**, **32** e **33** foram realizados em solução de dimetilsulfóxido com concentração na ordem de 10^{-6} M.⁵⁶ A essas soluções foram adicionadas diferentes valores de equivalentes dos ânions também em DMSO. Os ânions utilizados foram F^- , Br^- , I^- , Cl^- , HSO_4^- , NO_3^- e ClO_4^- todos como sais de tetrabutilamônio. A capacidade de ligação dos ânions às moléculas receptoras (**24-33**) foi avaliada utilizando técnica de titulação via espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência e RMN de 1H .

4.3.1. Detecção Visual

Com o objetivo de avaliar a capacidade dos compostos sintetizados de atuarem como sensores colorimétricos foram feitos testes visuais, na presença de vários ânions como F^- , Br^- , I^- , Cl^- , HSO_4^- , NO_3^- e ClO_4^- na forma de sais de tetrabutilamônio. Os compostos **24**, **26**, **27**, **28**, **29** e **30** não apresentaram nenhuma mudança de cor após a adição dos ânions. Já os compostos **32** e **33** apresentaram uma modificação na coloração, de incolor para amarelo, após a adição de 10 equivalentes de fluoreto. Com

os demais ânions testados, utilizando-se a mesma quantidade de equivalentes, não houve modificação de coloração como pode ser visto na Figura 55.



Figura 55. Avaliação visual da complexação dos compostos sintetizados com diferentes íons utilizando o composto **32** (acima) e o composto **33** (abaixo).

4.3.2. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A interação dos compostos **24-33** as espécies aniônicas foi investigada utilizando a espectroscopia de absorção no UV-Vis em uma solução de DMSO com concentração na ordem de 10^{-6} M. O estudo foi realizado utilizando-se ânions como: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- e ClO_4^- todos como sais de tetrabutilamônio em solução de DMSO. Tendo em vista que os resultados obtidos foram promissores com o íon fluoreto, os compostos sintetizados foram avaliados a partir da interação com diferentes alíquotas deste ânion. Os dados pertinentes aos demais ânions apresentam-se em anexo.

4.3.2.1. Derivados simétricos uréia e tiouréia

As Figuras 56-58 apresentam as curvas de absorção na região do UV-Vis para os compostos **24**, **25** e **27** após a adição de diferentes alíquotas do ânion fluoreto. O espectro na ausência deste ânion é apresentado para comparação.

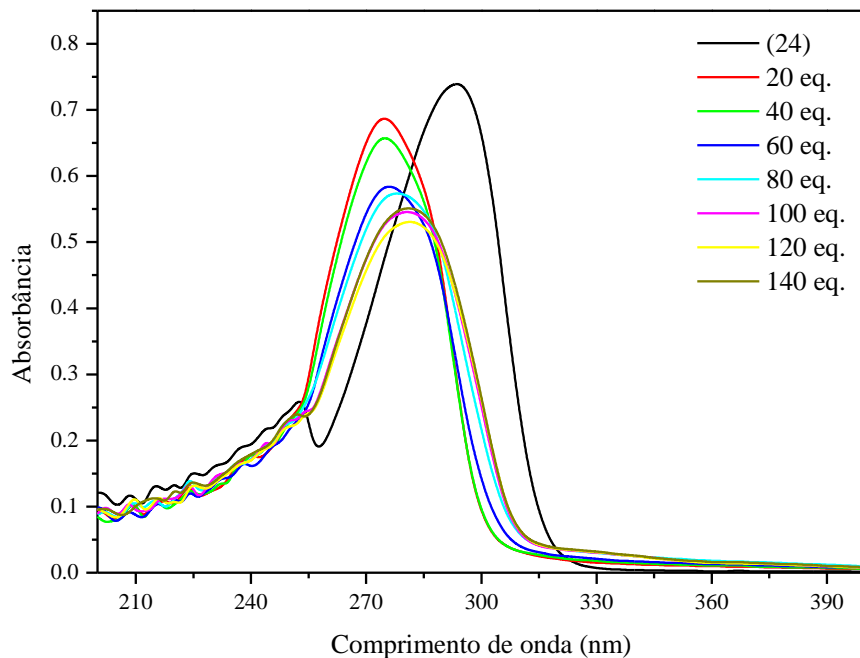


Figura 56. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^- .

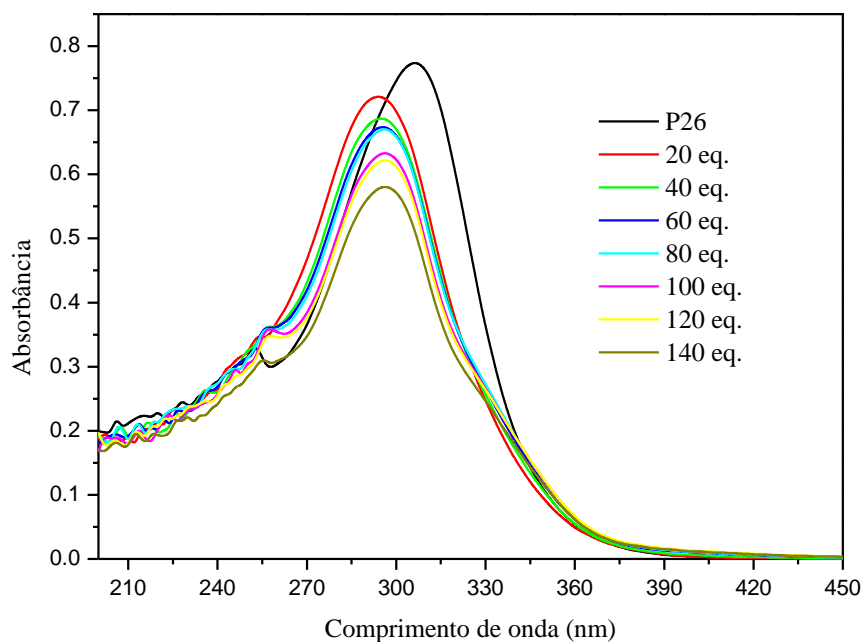


Figura 57. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^- .

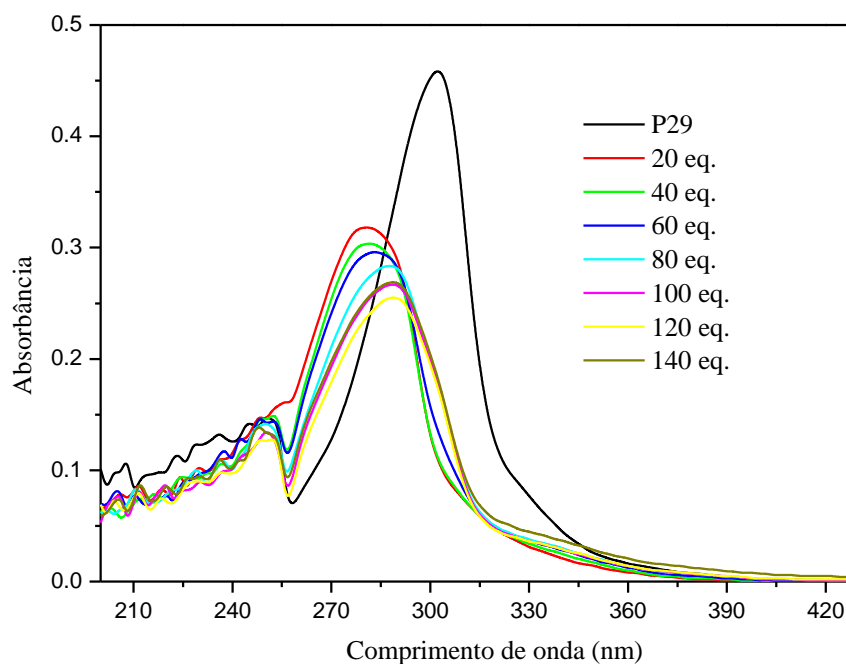


Figura 58. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^- .

Pode-se observar uma modificação significativa após a adição da primeira alíquota do ânion para ambos compostos estudados. Os máximos de absorção localizados em 294 nm (composto **24**), 305 nm (composto **25**) e 302 nm sofreram um deslocamento hipsocrômico acompanhado de diminuição da intensidade de absorção. Essa variação no deslocamento de comprimento de onda para o composto **24** (~20 nm), **25** (~12 nm) e **28** (~14 nm) indica que houve uma interação do ânion com os compostos causando uma modificação na banda de absorção, provavelmente por uma interação do tipo ligação hidrogênio. Conforme informado, o estudo também foi realizado utilizando-se outros ânions como: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- e ClO_4^- em Solução de DMSO. No entanto, não foi observado alterações espectrais significativas.

Para o composto **27**, conforme apresentado na Figura 59, não se observou uma tendência na variação da intensidade da banda de absorção após a adição do fluoreto. No entanto, foi observado um deslocamento batocrômico (~10nm) após adição do ânion, indicando que houve uma interação do ânion com os hidrogênios ácidos do composto **27**. Para os demais ânions testados não se observou modificações significativas na banda de absorção.

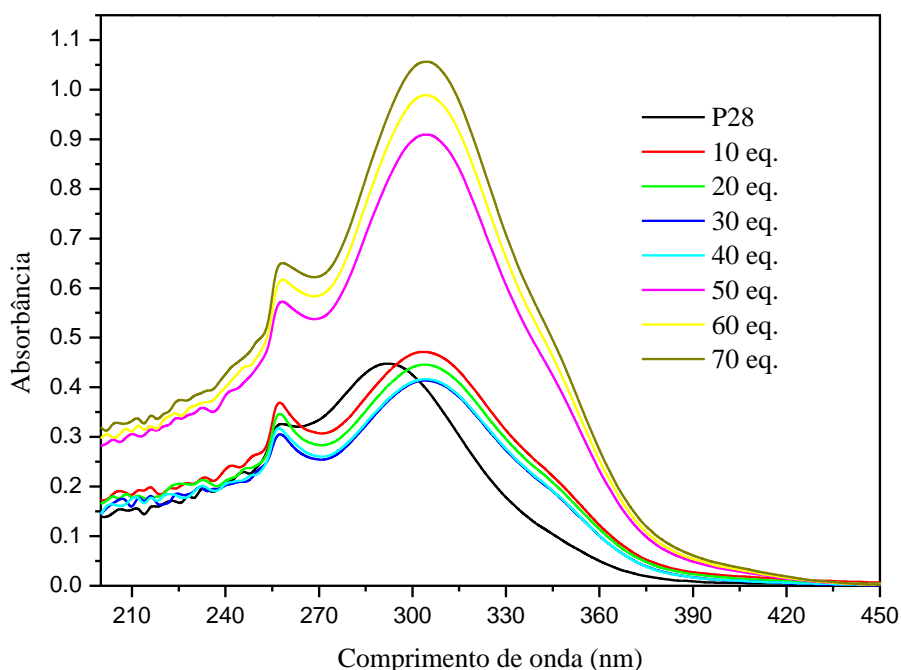


Figura 59. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **28** [$1,05 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F^- .

Nas Figuras 60 e 61 estão representados os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **30** e **31**. Através da análise desses espectros observou-se uma diminuição da intensidade da banda de absorção sem variação da posição do máximo de absorção após a adição de equivalentes de fluoreto. Com o objetivo de avaliar se a diminuição da intensidade era somente um efeito de diluição, foi realizado um teste de adição de DMSO sem a presença dos ânions, conforme apresentado na Figura 62. Observou-se que a intensidade de absorção diminuiu com a adição das alíquotas de DMSO, entretanto em uma menor intensidade em comparação com os resultados na presença dos ânions. Assim, pode-se concluir que a diminuição da intensidade é provocada pela interação do ânion com o composto **30**.

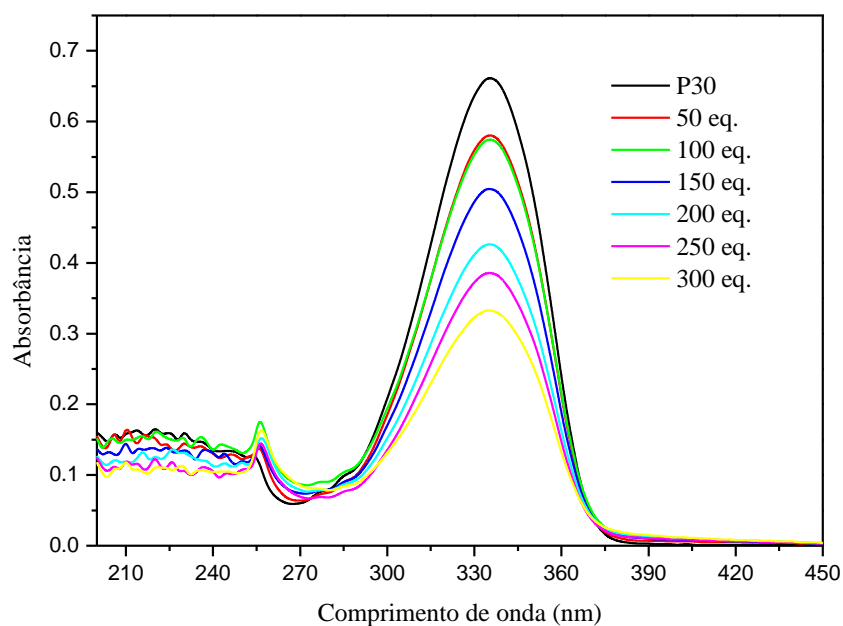


Figura 60. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 50-300 equivalentes de F⁻.

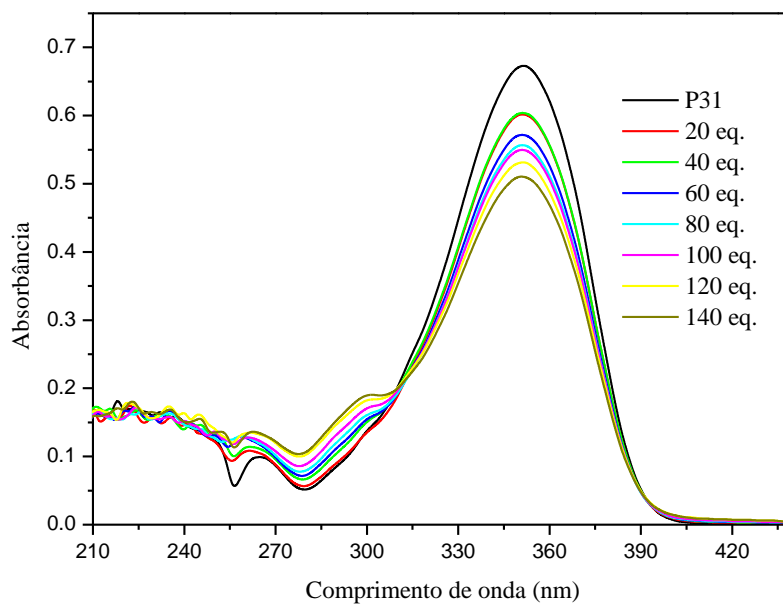


Figura 61. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de F⁻.

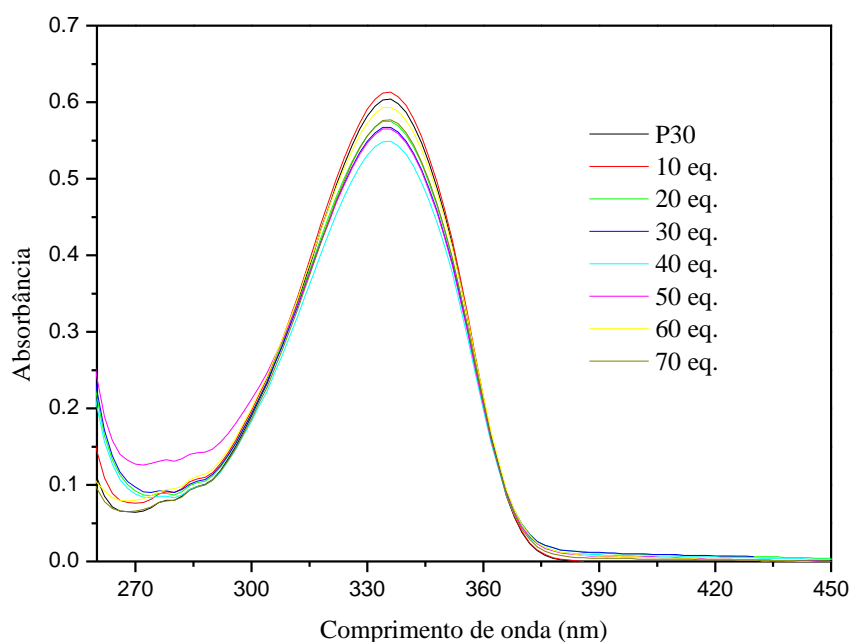


Figura 62. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de alíquotas de DMSO.

4.3.2.2. Derivados assimétricos tiouréia

A partir da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **32** e **33** (Figuras 63 e 64) é possível observar que com adição de equivalentes de fluoreto, a banda centrada em 306 nm, atribuída a transição $\pi-\pi^*$, foi diminuindo sua intensidade e se deslocando para maiores comprimentos de onda. Além disso, observa-se surgimento de uma nova banda de absorção entre 450 e 480 nm (deslocamento batocrômico), provavelmente referente a um mecanismo de transferência de carga intermolecular (ICT). Sabe-se que a banda de absorção do sal fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) encontra-se entre 450-470 nm, indicando que houve interação entre a espécie aniônica e os compostos **32** e **33**.

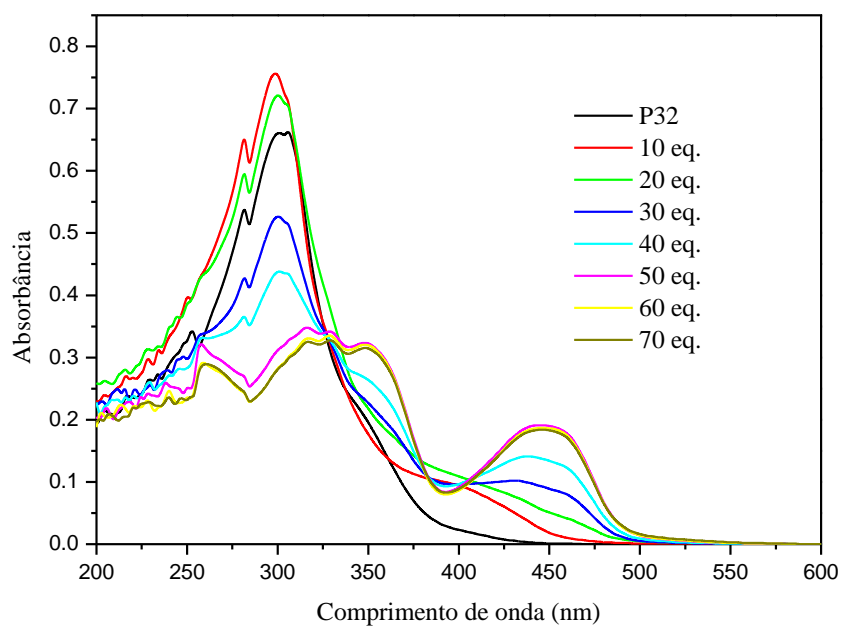


Figura 63. Espectros de absorção no UV-Vis composto **32** [$1,41 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 eq. de F^- .

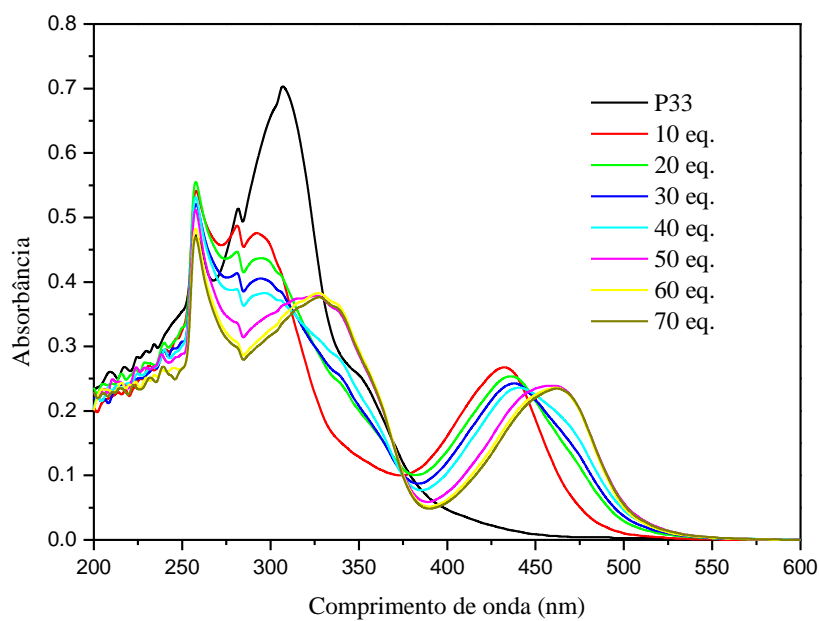


Figura 64. Espectros de absorção no UV-Vis composto **33** [$1,35 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10 -70 eq. de F^- .

4.3.3. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de emissão de fluorescência

A partir da análise dos espectros de emissão, observou que apenas os compostos **32** e **33** apresentaram modificações significativas em suas curvas de emissão de fluorescência após a adição das alíquotas de fluoreto. Na Figura 65 é possível observar uma diminuição de intensidade de fluorescência da banda centrada em 338 nm e o aparecimento de uma banda centrada em 525 nm. Para o composto **32** (Figura 66), observou-se o desaparecimento da banda centrada em 340 nm e o aumento da intensidade de fluorescência da banda centrada em 507 nm. Embora essa tendência não seja usualmente observada, mais estudos estão sendo feitos com o objetivo de avaliar esse comportamento.

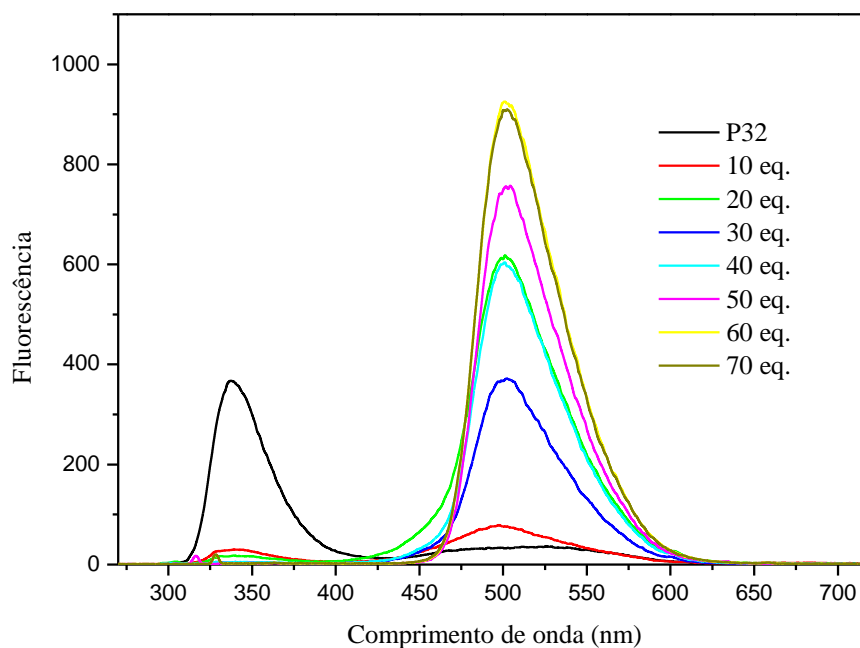


Figura 65. Espectros de emissão de fluorescência do composto **32** [$1,41 \times 10^{-5}$ M] após adição de 10-70 eq. de F^- .

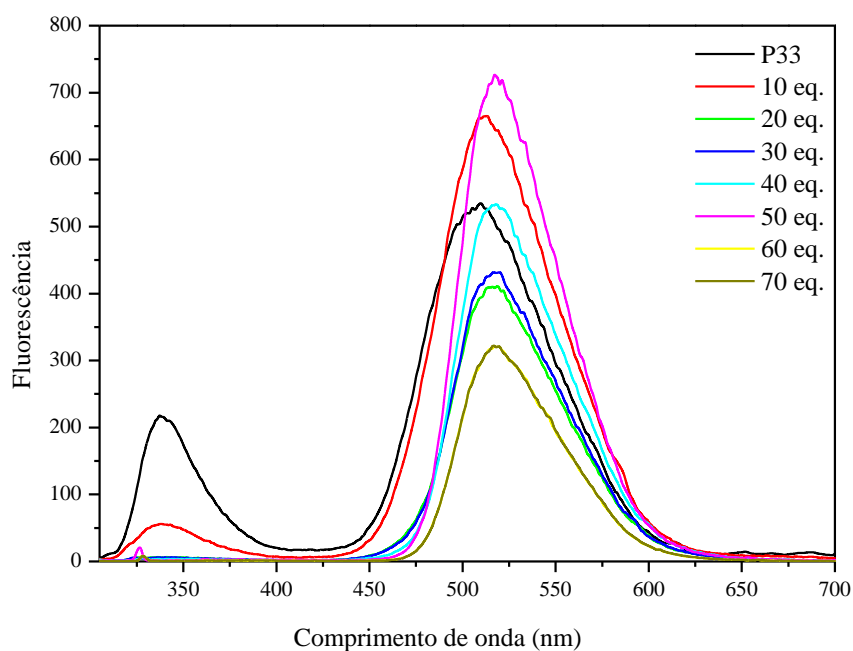


Figura 66. Espectros de emissão de fluorescência do composto **32** [$1,35 \times 10^{-5}$ M] após adição de 10-70 eq. de F^- .

4.3.4. Estudo de complexação de ânions utilizando a espectroscopia de RMN de 1H .

A interação dos compostos **24**, **25**, **31** e **32** com o ânion fluoreto, também foi investigada utilizando a espectroscopia de RMN de 1H em solução de $DMSO-d_6$. O ânion utilizado para esses testes foi o fluoreto, pois esse ânion apresentou mudanças mais significativas, quando utilizado no estudo de detecção visual e na espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência.

Para o composto puro **24**, os deslocamentos químicos para os hidrogênios do grupo -NH- localizavam-se em 9,02 e 8,73 ppm e em 10,08 e 10,02 ppm para o composto **26**. Após adição de 0,2 eq. de fluoreto, os sinais referentes aos hidrogênios do grupo -NH tiveram sua intensidade diminuída e um deslocando para campo mais desblindado (Figura 67), indicando que houve a interação do ânion fluoreto com os hidrogênios do grupo uréia e tiouréia. Cabe salientar que resultados semelhantes também foram observados para o composto **26** (Figura 68).

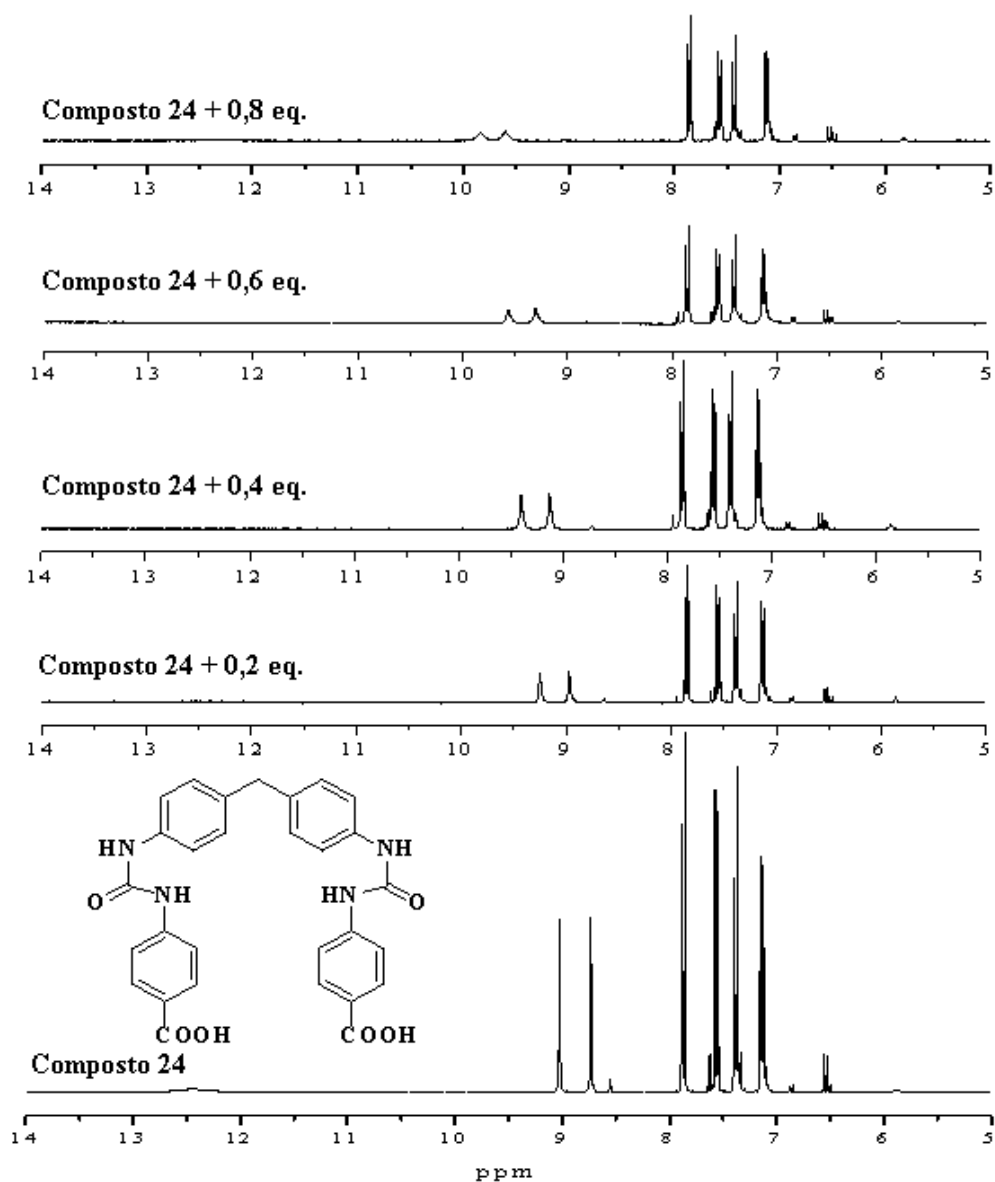


Figura 67. Espectro de RMN de ^1H do composto **24** após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.

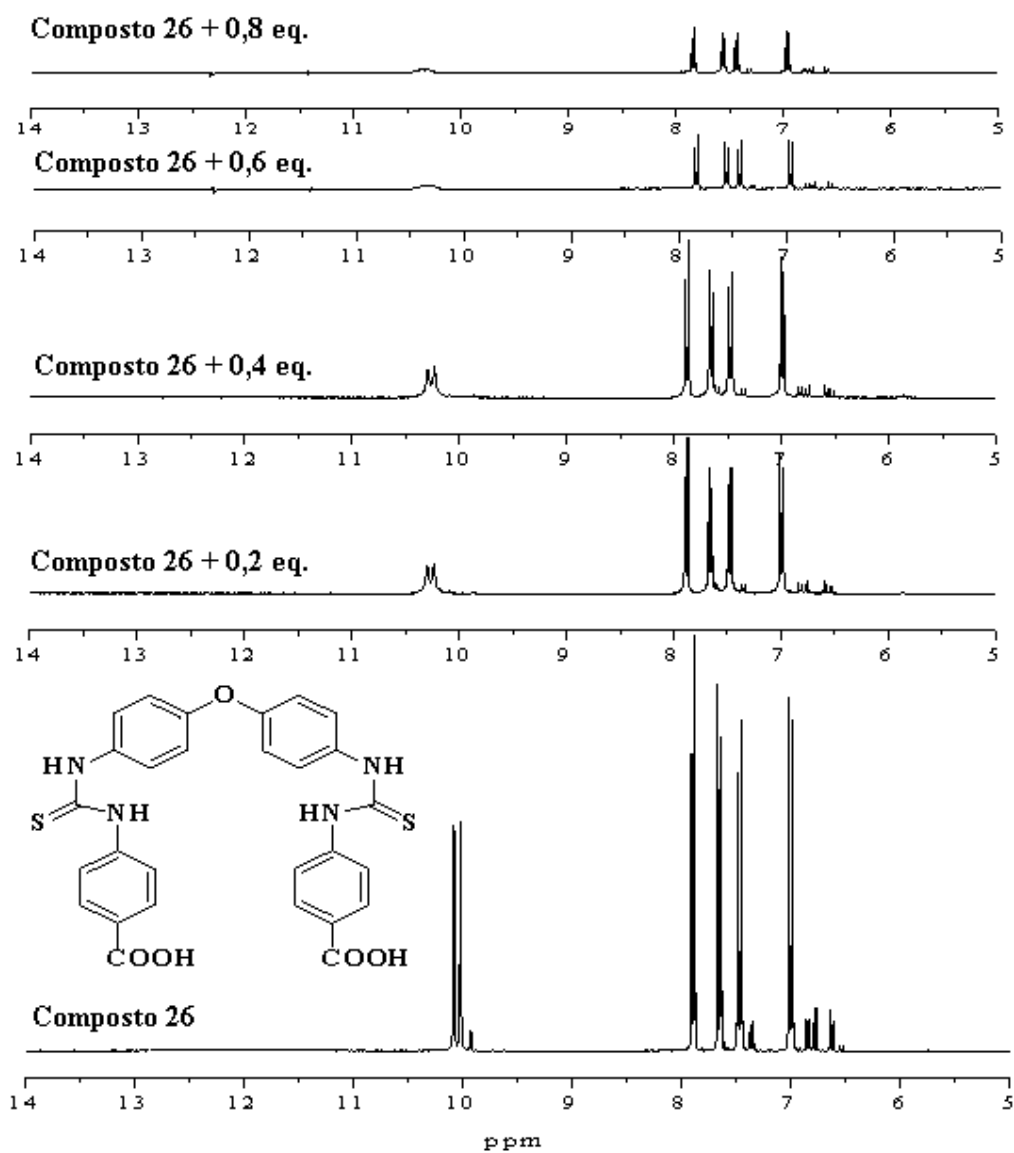


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H do composto **26** após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.

Resultados semelhantes são observados para os compostos **32** e **33**. Os deslocamentos químicos para os hidrogênios do grupo -NH- dos produtos puros antes da adição de fluoreto localizavam-se em 10,27 e 10,13 ppm para o composto **32** e em 10,17 e 10,06 ppm para o composto **33**. Observou-se após adição de 0,2 eq. de fluoreto, que os sinais referentes aos hidrogênios do grupo -NH tiveram sua intensidade diminuída e um deslocando para campo mais desblindado (Figura 69), indicando que houve a interação do ânion fluoreto com os hidrogênios do grupo tiouréia. Resultados semelhantes também foram observados para o composto **33** (Figura 70).

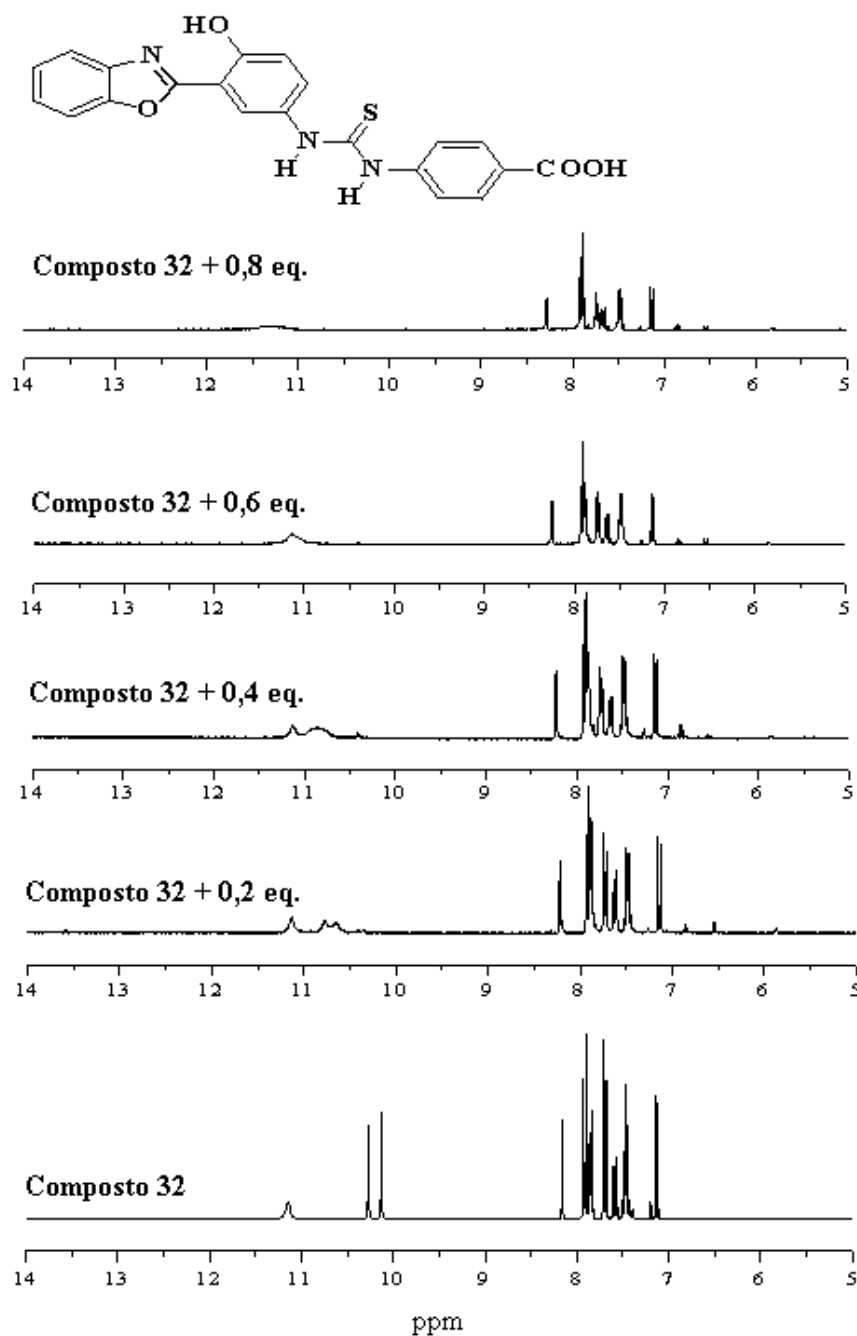


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H do composto **32** após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.

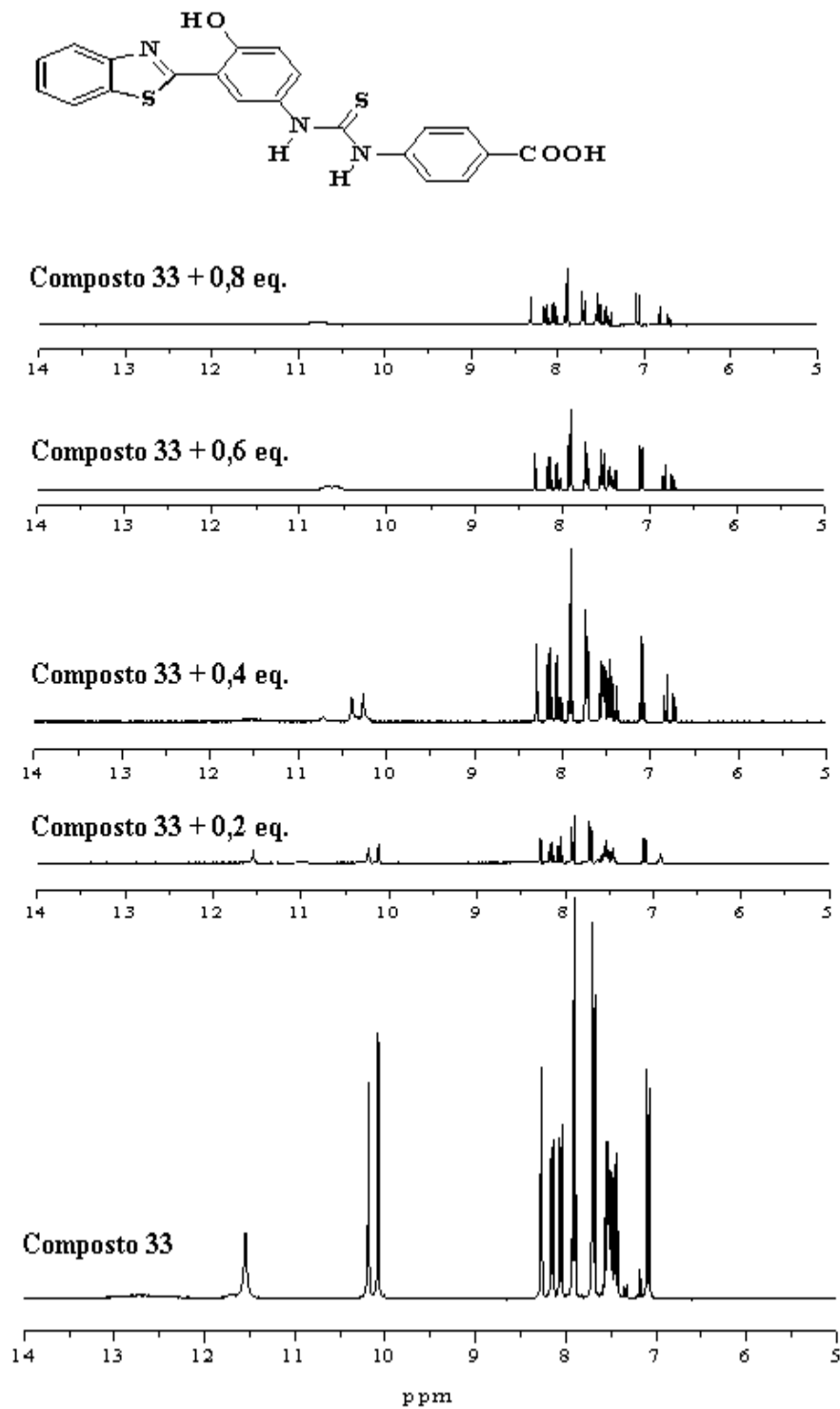


Figura 70. Espectro de RMN de ^1H do composto **33** após sucessivas adições de alíquotas de fluoreto. O espectro do composto puro é também apresentado para comparação.

5. PARTE EXPERIMENTAL

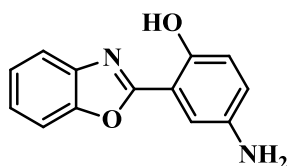
5.1. Materiais e métodos

Para a realização desse trabalho foram utilizados os reagentes ácido polifosfórico, *o*-aminofenol, *o*-aminotiofenol, ácido-5-aminosalicílico, ácido-4-aminobenzóico, tiofogênio, metilenodifenildiisocianato, 4,4'-oxidianilina e 3,5-bis(trifluorometil)fenilisocianato. Os solventes utilizados foram acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etanol, 1,4-dioxano, clorofórmio e acetonitrila. Para purificação por cromatografia em coluna foi utilizado Sílica gel 60 como fase estacionária. Para o teste com os sensores foram utilizado os seguintes ânions: fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, nitrato, hidrogeno sulfato e perclorato todos como sais de tetrabutylamônio.

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian Inova de 300 MHz e 75,5 MHz, respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) estão apresentados em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno para os espectros de hidrogênio. A multiplicidade dos sinais é dada a partir das abreviações s=singlete, d=dubleto, dd=duplo dubleto, m=multiplero. O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa de cada sinal e a constante de acoplamento (J) está apresentada em Hertz (Hz). As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo 640-IR, 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} em pastilha de KBr. O valor do ponto de fusão dos compostos foi determinado em aparelho QUIMIS. Os espectros de absorção de UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC. Os espectros de excitação e emissão de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. As medidas de absorção e emissão foram realizadas à temperatura ambiente em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e soluções de solventes de grau espectroscópico

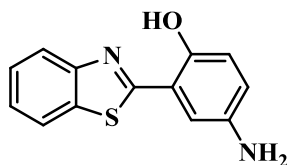
5.2. Compostos sintetizados

5.2.1. 2-(5'-Amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (18)



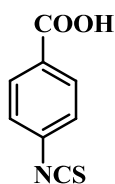
Quantidades equimolares de *o*-aminofenol (**16**) (2,8 g, 26,12 mmol) e ácido-5-amino salicílico (**15**) (4,0 g, 26,12 mmol) em ácido polifosfórico (60 mL) foi aquecida sob agitação a 170°C por 5 horas. Após resfriar, a mistura reacional foi vertida em gelo picado sob agitação e em seguida foi deixada em repouso para decantar o produto. O precipitado formado foi filtrado, neutralizado com uma solução de NaHCO₃, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente, obtendo-se 2,35 g (10,39 mmol, 52% de rendimento) do produto **18**.⁴⁸ Ponto de fusão: 173-175°C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3405 (ν_{as} NH₂), 3250 (ν_s NH₂), 1630 e 1548 (ν C=C). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,42 (s, 1H, OH), 7,81 (m, 2H, H₁ e H₄), 7,44 (m, 2H, H₂ e H₃), 7,26 (d, 1H, H_X *J*=2,3 Hz), 6,84 (m, 2H, H_A e H_B), 4,96 (s, 2H, NH₂). RMN de ¹³C (75,5 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 162,8; 149,3; 148,6; 141,7; 139,6; 125,6; 125,2, 121,3, 119,0; 117,6; 110,9; 110,4 ; 109,6.

5.2.2. 2-(5'-Amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**19**)



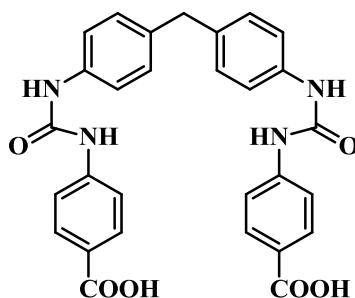
Quantidades equimolares de *o*-aminotiofenol (**17**) (2,76 mL, 26,12 mmol) e ácido-5-amino salicílico (**15**) (4,0 g, 26,12 mmol) em ácido polifosfórico (60 mL) foi aquecida sob agitação a 170 °C por 5 horas. Após resfriar, a mistura reacional foi vertida em gelo picado sob agitação e em seguida foi deixada em repouso para decantar o produto. O precipitado formado foi filtrado, neutralizado com uma solução de NaHCO₃, lavado com água e seco a temperatura ambiente. O produto obtido foi purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente obtendo-se 1,53 g (6,20 mmol, 53% de rendimento) do produto **19**.⁴⁸ Ponto de fusão: 196-198°C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3497 (ν_{as} N-H), 3325 (ν_s N-H), 3000 (ν_{arom} C-H), 1620 e 1470 (ν C=C_{arom}). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆): (δ ppm): 10,72 (s, 1H, OH), 8,12-7,40 (m, 4H, H₁, H₂, H₃, H₄), 7,37-7,36 (d, 1H, H, *J*_m= 2,7 Hz), 6,85-6,83 (d, 1H, H, *J*_o= 8,7 Hz), 6,77-6,76 e 6,74-6,73 (2d, 2H, H, *J*_m=2,7 Hz e *J*_o= 8,78) 4,8 (s, 2H, NH₂). RMN de ¹³C (75,5 MHz, DMSO-*d*₆): (δ ppm): 166,3; 151,6; 147,8; 141,5; 134,0; 126,4; 125,0; 121,9; 121,8; 119,9; 117,8; 117,6; 112,0.

5.2.3. Síntese do ácido p-isotiocianatobenzóico (21)



Uma mistura de tiofogênio (2,24 mL, 29,16 mmol) em acetona gelada (30 mL), previamente seca, foi gotejada em uma solução do composto **20** (4,0 g, 29,16 mmol) também em acetona seca (30 mL) sob agitação em banho de gelo. Após a adição da solução de tiofogênio, a mistura reacional foi agitada por 3 horas. Durante a reação ocorre a precipitação do derivado isotiocianato. O produto obtido foi filtrado, lavado com acetona gelada e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 4,02 g (2,2 mmol, 87% de rendimento) do produto **21**. O composto obtido foi utilizado nas reações posteriores sem necessidade de purificação. Ponto de fusão: > 310°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3000 (ν C-H_{arom}), 2125 (ν N=C=S). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 9,96 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7,49 (d, 2H, $J=9$ Hz). RMN de ^{13}C (75,5 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 166,24; 135,63; 134,06; 130,88; 129,77; 126,12.

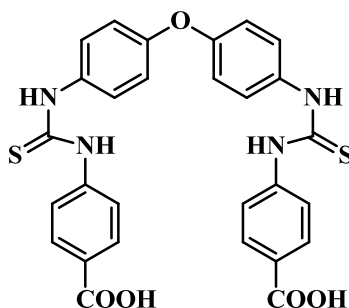
5.2.4. Síntese do 4,4'-bis-[3-(4-carboxifenil)uréia]difenílmetileno (24)



A uma solução de **20** (0,500 g; 3,64 mmol) em diclorometano seco (25 mL) foram adicionados (0,460 g; 1,82 mmol) de **22**. A mistura reacional foi agitada durante 12 h à temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado, lavado com diclorometano e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 0,882 g (1,67 mmol, 87% de rendimento) do produto **24**.⁵³ Ponto de fusão: 161-162°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3307 (ν N-H) 1670 (ν C=O, ligado ao N-H), 1640 (ν C=O, COOH ligado ao N-H), 1303 ($\nu_{\text{deform. ax angular}}$ N-H). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 12,5 (s, 2H, OH), 9,02 (s, 2H, NH), 8,73 (s, 2H, NH), 7,88 (d, 4H, $J=9$ Hz), 7,57 (d, 4H, $J=9$ Hz), 7,39 (d, 4H, $J=8,7$ Hz), 7,15 (d, 4H, $J=8,4$ Hz), 3,82 (s, 2H, CH₂). RMN de ^{13}C (75,5

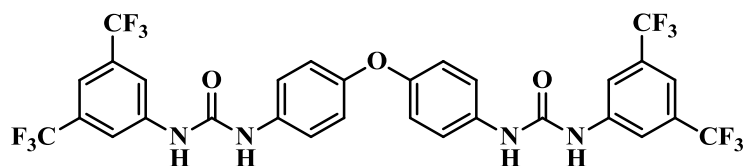
MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 167,1; 152,3; 144,1; 137,3; 135,4; 130,6; 129,0; 123,6; 118,7; 117,2.

5.2.5. Síntese do 4,4'-bis-[3-(4-carboxifenil)tiouréia]difeníléter (26)



A uma solução de **21** (0,300 g; 1,67 mmol) em acetona seca (25 mL) foram adicionados (0,170 g; 1,82 mmol) de **23**. A mistura reacional foi agitada durante 12 h à temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado e lavado com acetona e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 0,353 g (0,64 mmol, 74% de rendimento) do produto **26**. Ponto de fusão: 225-226°C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3118 (v N-H), 1688 (v C=O), 1231 (v C=S). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,08 (s, 2H, NH), 10,02 (s, 2H, NH), 7,89 (d, 4H, *J* = 8,7 Hz), 7,65 (d, 4H, *J* = 8,7 Hz), 7,47 (d, 4H, *J* = 9,0 Hz), 7,00 (d, 4H, *J* = 9,0 Hz). RMN de ¹³C (75,5 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 179,5; 167,0; 153,0; 143,8; 134,6; 129,8; 125,8; 125,7; 121,8; 118,5.

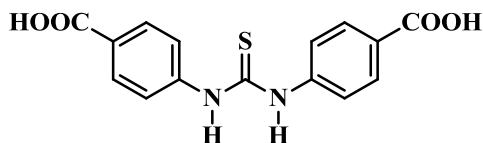
5.2.6. Síntese do 1,1'-(oxibis(4,1-fenileno))bis(3-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)uréia) (28)



A uma solução de **23** (0,60 g; 3,0 mmol) em acetona seca (40 mL) foi adicionada, gota a gota, (1,04 mL, 6,0 mmol) de **27**. A mistura foi agitada durante 9 h à temperatura ambiente. Após o término da reação o solvente foi evaporado no rota evaporador e foi seco na bomba de alto vácuo, obtendo-se 1,96 g (2,76 mmol, 92 % de rendimento) do produto **28**. Ponto de fusão: 160-165°C. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3200 (v C-H), 1670, 1640 (v C=O ligado ao N-H). RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 10,28 (s, 2H, NH), 10,17 (s, 2H, NH), 8,25 (s, 4H), 7,77 (s, 2H), 7,47 (d, 4H, *J* = 8,7

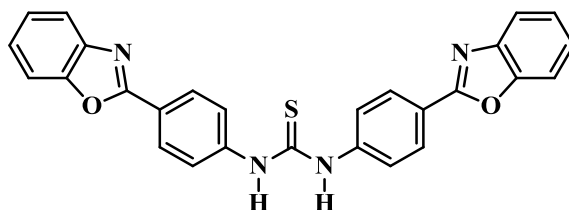
Hz), 7,05 (d, 4H, $J=9,0$ Hz). RMN de ^1H (75,5 MHz, DMSO- d_6): (δ ppm): 180,1; 154,1; 141,9; 134,1; 126,3; 126,0; 123,6; 125,1; 121,5; 118,8; 118,5; 116,8.

5.2.7. Síntese do 1,3 bis (4-carbóxi)tiouréia (29)



A uma solução de **20** (0,80 g, 5,8 mmol) em DMSO (15 mL) foi adicionada, gota a gota, uma solução de **21** (1,04 g, 5,8 mmol) em DMSO (15 mL). A mistura foi agitada durante 5 h à temperatura de 70°C. Após o término da reação, o conteúdo do balão foi deixado esfriar e transferido para um erlenmayer e adicionado água para ocorrer à precipitação do produto. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água e seco à temperatura ambiente, obtendo-se 1,38 g (4,36 mmol, 75% de rendimento do produto **29**, que foi utilizado nas reações posteriores sem necessidade de purificação. Ponto de Fusão: 341-342°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3126 (ν OH), 1678 (ν C=O), 1200 (ν C=S). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 12,80 (s, 2H, OH), 10,32 (s, 2H, NH), 7,92 (d, 4H, $J=8,5$ Hz), 7,67 (d, 4H, $J=8,5$ Hz). RMN de ^{13}C (75,5 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 179,2; 167,0; 143,6; 130,0; 126,1; 122,1.

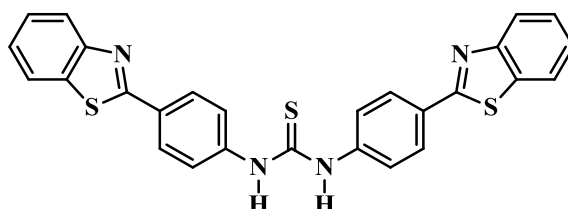
5.2.8. Síntese do 1,3-bis(4-benzoxazol-2-il)fenil)tiouréia (30)



Em um balão de 50 mL foram misturadas quantidade molares 2:1 dos compostos **16** (0,50 g; 4,58 mmol) com o composto **29** (0,73 g; 2,29 mmol) em ácido polifosfórico (20 mL) à 170°C durante 5 horas. Após esfriar o conteúdo do balão foi vertido em gelo picado (200 g) sob agitação. O precipitado obtido foi filtrado e neutralizado com uma solução de NaHCO_3 seco a temperatura ambiente e purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente obtendo-se 0,423 g (0,92 mmol, 85% de rendimento) do produto **30**. Ponto de fusão: 176-177°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3470 (ν N-H), 3297-3190 (ν_{arom} C-H), 1605 (ν_{arom} C=C), 1310 (ν C-N),

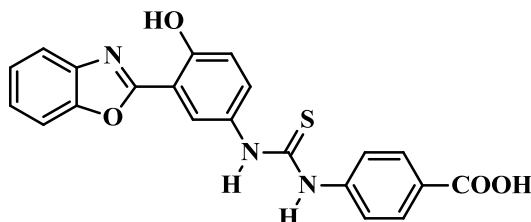
1245 (v C=S). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO d_6) δ (ppm) 7,89 (d, 2H, $J= 8,7$ Hz), 7,65 (m, 6H), 7,3 (m, 6H), 6,73 (d, 2H, $J=8,7$ Hz), 6,01 (s, 2H, NH). RMN de ^{13}C (75,5 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 163,6; 152,5; 149,8; 142,1; 129,0; 124,3; 124,0; 118,7; 113,5; 110,2.

5.2.9. Síntese do 1,3-bis(4-benzotiazol-2-il)fenil)tiouréia (31)



Em um balão de 50 mL foram misturadas quantidade molares 2:1 dos compostos **17** (0,500 g; 4,58 mmol) com o composto **29** (0,73 g; 2,29 mmol) em ácido polifosfórico (20 mL) à 170°C durante 5 horas. Após esfriar o conteúdo do balão foi vertido em gelo picado (200 g) sob agitação. O precipitado obtido foi filtrado e neutralizado com uma solução de NaHCO_3 e seco a temperatura ambiente e purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente, obtendo-se 1,70 g (3,44 mmol, 74% de rendimento) do produto **31**. Ponto de fusão: 185-186°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3447 (v NH), 3295-3188 (ν_{arom} C-H), 1631, 1605 (ν_{arom} C=C), 1309 (v C-N), 1178 (v C=S). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO d_6) (δ ppm) 8,0 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz), 7,9 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz), 7,78 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz), 7,44 (t, 2H), 7,33 (t, 2H), 6,69 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz), 5,93 (s, 2H, NH). RMN de ^{13}C (75,5 MHz, DMSO- d_6): (δ ppm): 168,1; 154,0; 152,1; 133,7; 128,7; 126,2; 124,2; 121,8; 121,9; 120,1; 113,6.

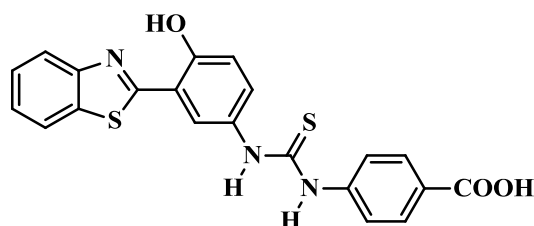
5.2.10. Síntese do ácido 4-(3-(3-(benzoxazol-2-il)-4-hidroxifenil)tiouréia)benzóico (32)



A uma solução de **21** (0,200 g, 1,1 mmol) em CH_3CN (15 mL) foi adicionada, gota a gota, uma solução de **18** (0,252 g, 1,1 mmol) em CH_3CN (15 mL). A mistura foi agitada durante 6 h à temperatura de 70°C. Após este período observou-se a formação

de um precipitado rosado que foi filtrado e seco à temperatura ambiente. A mistura resultante foi purificada por cromatografia em coluna, tendo-se como eluente a mistura acetona:MeOH, em um proporção de 80:20, v/v, obtendo-se 0,170 g (0,42 mmol, 56% de rendimento) do produto **32**. Ponto de fusão: >310°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3480 (v OH), 3410-3217 (v NH) 3086-3029 (ν_{arom} C-H), 1688 (v C=O)1605 (ν_{arom} C=C). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO d_6) (δ ppm) 11,14 (s, 1H, OH), 10,27 (s, 1H, NH), 10,13 (s, 1H, NH), 8,16 (d, 1H, $J=2,7$ Hz), 7,93 (d, 2H, $J=9$ Hz), 7,87 (m, 2H, $J=9,0$ Hz), 7,71 (d, 2H, $J=9,0$ Hz), 7,60 (d, 1H, $J=2,7$ Hz), 7,57 (d, 1H, $J=2,7$ Hz), 7,48 (m, 2H), 7,15 (d, 1H, $J=8,7$ Hz). RMN de ^{13}C (APT) (75,5 MHz, DMSO- d_6) (δ ppm): 179,7; 167,7; 162,0; 154,9; 148,8; 143,6; 139,5; 131,7; 130,7; 129,8; 125,9; 125,4; 123,1; 121,7; 119,0; 117,1; 110,9; 109,8.

5.2.11. Síntese do ácido 4-(3-(3-(benzotiazol-2-il)-4-hidroxifenil)-tiouréia) benzóico (**33**)



A uma solução de **21** (0,100 g, 0,56 mmol) em CH_3CN (15 mL) foi adicionada, gota a gota, uma solução de **19** (0,135 g, 0,56 mmol) em CH_3CN (15 mL). A mistura foi agitada durante 6 h à temperatura de 70°C. Após este período observou-se a formação de um precipitado amarelado que foi filtrado e seco à temperatura ambiente. A mistura resultante foi purificada por cromatografia em coluna, tendo-se como eluente a mistura acetona:MeOH, em um proporção de 80:20, v/v, obtendo-se 0,086 g (2,04 mmol, 49% de rendimento) do produto **33**. Ponto de fusão: 240-245°C. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3462 (v OH), 3217-3180 (v, NH)3100-3029 (ν_{arom} C-H), 1684 (v C=O), 1605 (ν_{arom} C=C), 1050-1200 (v C=S).RMN de ^1H (300 MHz, DMSO d_6) (δ ppm) 12,72 (s, 1H, OH), 11,55 (s, 1H, OH), 10,18 (s, 1H, NH), 10,08 (s, 1H, NH), 8,28 (d, 1H, $J=2,7$ Hz), 8,16 (dd, 1H, $J=8,1$ Hz), 8,07 (d, 1H, $J=7,5$ Hz), 7,92 (d, 2H, $J=8,7$ Hz), 7,70 (d, 2H, $J=8,7$ Hz), 7,57 (m, 3H), 7,10 (d, 1H, $J=9,0$ Hz). RMN de ^{13}C (APT) (75,5 MHz, DMSO- d_6) (δ ppm): 168,1; 154,0; 152,1; 133,7; 128,7; 126,2; 124,2; 121,8; 121,9; 120,1; 113,6.

6. CONCLUSÃO

Os precursores benzazólicos **18** e **19** foram sintetizados com rendimentos satisfatórios, caracterizados espectroscopicamente e utilizados na síntese dos novos derivados assimétricos do tipo tiouréia **31** e **32**. Os derivados uréia/tiouréia simétricos **24-30** foram obtidos em bons rendimentos em apenas uma etapa de reação.

Realizou-se estudo fotofísico dos novos compostos obtidos através de medidas de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em solução. Para os compostos **24-30** foi observado um moderado solvatocromismo positivo no espectro de absorção com o aumento da polaridade do solvente. Os altos valores coeficientes de extinção molar estão em concordância com as transições do tipo π - π^* . Os baixos valores de deslocamento de Stokes observados para os compostos **24-30** indicam que as moléculas no estado excitado apresentam estruturas eletrônicas muito similares às encontradas no estado fundamental, não sofrendo modificações significativas em sua estrutura química e conseqüentemente eletrônica. O espectro de emissão dos compostos **31-32** apresentou dupla emissão de fluorescência indicando que esses compostos apresentam o mecanismo de ESIPT.

Foi realizado estudo de complexação de ânions utilizando detecção visual, espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e titulação por ^1H RMN como métodos de detecção. Para os compostos **24**, **25** e **28** foi observada uma diminuição na intensidade de absorção acompanhada de deslocamento hipsocrômico após a adição de equivalentes de fluoreto. Os compostos **27**, **29** e **30** apresentaram apenas uma diminuição na intensidade de absorção utilizando o mesmo ânion. A presença de interação do tipo ligação hidrogênio foi observada para os compostos **31** e **32** através da espectroscopia de ^1H RMN. Além disso, esses compostos apresentaram diminuição de intensidade de absorção da banda em 306 nm e o aparecimento de uma nova banda de absorção entre 450 e 480 nm após a adição de equivalentes de fluoreto indicando que esses compostos apresentaram resposta colorimétrica frente a adição de fluoreto.

7. REFERÊNCIAS

- 1 Priebe, M.J. Síntese de quimiossensores fluorescentes derivados do cloreto 5-(*N,N*-dimetilamino)naftaleno-1-sulfonila para sinalização de íons. UFSC **2010**. *Dissertação de Mestrado*.
2. Zimmermann-Dimer, M.L.; Machado, G.V. *Química Nova*, **2008**, *31*, 2134.
3. Bates, G.W.; Gale, P.A. An Introduction to Anion Receptors Based on Organic Frameworks; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**, p. 12-13.
4. Saha, U.C.; Chattopadhyay, B.; Dhara, K.; Mandal, S.K.; Sarkar, S.; Khudabukhsh, A.R.; Mukherjee, M.; Helliwell, M.; Chattopadhyay, P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1213.
5. Obter, O.; Ertekin, K.; Kirilmis, C.; Koca, M.; Ahmedzade, M. *Sens. Actuator B Chem.* **2007**, *122*, 450.
6. Kim, K.; Choi, S. H.; Jeon, J.; Lee, H. ; Huh, J.O.; Yoo, J. ; Kim, J. T.; Lee, C.H.; Lee, Y.S.; Churchill, D.G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5351.
7. Ciesiński, K.L.; Hyman, L.M.; Derisavifard, S.; Franz, K.J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6808.
8. Gunnlaugsson, T.; Lee, T.C.; Parkesh, R. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11239.
9. D'Aleo, A.; Cecchetto, E.; De Cola.; Willians, R.M. *Sensors* **2009**, *9*, 3604.
10. He, G.; Zhao, Y.; He, C.; Liu, Y.; Duan, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5169.
11. Beer, P.D.; Gale, P.A.; Smith, D.K. *Supramolecular Chemistry*. New York: Oxford, **1999**.
12. Bianchi, A.; James, K.B.; Espana, E.G. *Supramolecular Chemistry of Anions*. New York: Wiley-VCH, **1997**.
13. Gale, P.A. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2000**, *358*, 431.
14. Pedersen, C.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1021.
15. (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89. (b) Lehn, J.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
16. Cram, D.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1009.
17. Anzenbacher Jr., P.; Jursikova, K.; Aldakov, D.; Marquez, M.; Pohla, R. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11163.
18. Kubik, S.; Reyheller, C.; Stuwe, S. *J. Inclusion. Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, *52*, 137.
19. Cho, E.J.; Ryu, B.J.; Lee, Y.J.; Nam, K.C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2607.

-
20. Hu, H.Y.; Chen, C.F. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 175.
 21. Lehn, J.-M.; *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*, VCH: Weinheim, **1995**.
 22. Czarnik, A.W. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*; ACS Symposium Series 538, American Chemical Society: Washington, **1993**.
 23. Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197.
 24. Wiskur, S.L.; Ait-Haddou, H.; Lavigne, J.J.; Anslyn, E.V. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 963.
 25. da Silva, A.P.; Gunaratne, H.Q.N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A.J.M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J.T.; Rice, T.E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
 26. Suksai, C.; Tuntulani, T. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 192. (b) Suksai, C.; Tuntulani, T. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *255*, 163.
 27. Amendola, V.; Esteban-Gómez, D.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 343.
 28. Machado, V.G.; Machado, C.; Nascimento, M.G.; Rezende, M.C. *Química Nova* **1996**, *19*, 523.
 29. Mohr, G.J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 108.
 30. Liu, S.; Zhang, L.; Liu, X. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 821-826
 31. Tong, H.; Zhou, G.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F.; Zhang, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 131
 32. (a) Beer, P.D. *Chem. Commun.* **1996**, 689. (b) Beer, P.D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.
 33. Lee, K. H.; Lee, H.-Y.; Lee, D. H.; Hong, J.-I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5447.
 34. Bordwell, F.G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
 35. Gómez, D.E.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Monzani, E. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1495.
 36. Boiocchi, M.; Del Boca, L.; Gómez, D.E.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Monzani, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16507.
 37. Morrison, R.; Boyd, R. *Química Orgânica*, 13a Ed., Fundação Calouste Gulberkian, **1996**.
 38. Rouessac, F.; Rouessac, A. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, John Wiley & Sons, 2nd Ed., **2007**.

-
39. Pávia, D.L.; Lampamn, G.M.; Kriz, G.S. *Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*. 3rd. Ed. USA:Thomson, **2001**, p.579.
40. Atvars, T.D.Z.; Martelli, C. *Espectroscopia de Luminescência* 2002. Disponível em:http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5.html Acesso em: 22 de agosto de 2013.
41. Schulman, S.G. *Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: Physico chemical principles and practice*. New York: Pergamon Press, **1997**.
42. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd Ed. New York: Springer, **2006**, p.954.
43. Wolde, A.; Dekkers, H.P.J.M.; Jacobs, H.J.C. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6045.
44. Mason, W.T. *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity*. London: Academic Press, **1993**, 12-34.
45. Coelho, A.L. Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticoides sintéticos (prednisona e triancinolona) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas. **2004**, PUC-Rio, *Dissertação de Mestrado*.
46. Barrow, G.M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
47. Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. *Nature Protocols* **2013**, *8*, 1535.
48. 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*.
49. Ireland, T.A.; Wyatt, P.A.H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131.
50. Acuña, A.U.; Amat, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figueira, L.M.; Muños, J.M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 567.
51. Costela, A.; Amat, F.; Catalán, J.; Douhal, A.; Figueira, L. M.; Muños, J.M.; Acuña, A.U. *Opt. Commun.* **1987**, *64*, 457.
52. Raiford, L.C.; Couture, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2305.
53. Hodd, K.A. *Thermal Analysis*, ICTA: Budapest, **1974**, *2*, 91.
54. So, Y.H.; Heeschen, J.P. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3552.
55. Holler, M.G. *Síntese de etiquetas fluorescentes com transferência protônica intramolecular no estado excitado*. **1997**, UFRGS, *Dissertação de Mestrado*.
56. Kumar, V.; Rana, H.; Kaushik, M.P. *Analyst* **2011**, *136*, 1873.

57. Rodembusch, F.S.; Leusin, F.P.; Bordignon, L.B.; Gallas, M.R.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2005**, 173, 81.

58. Rodembusch, F.S.; Campo, L.F.; Leusin, F.P.; Stefani, V. *J. Lumin.* **2007**, 126, 728.

Anexo

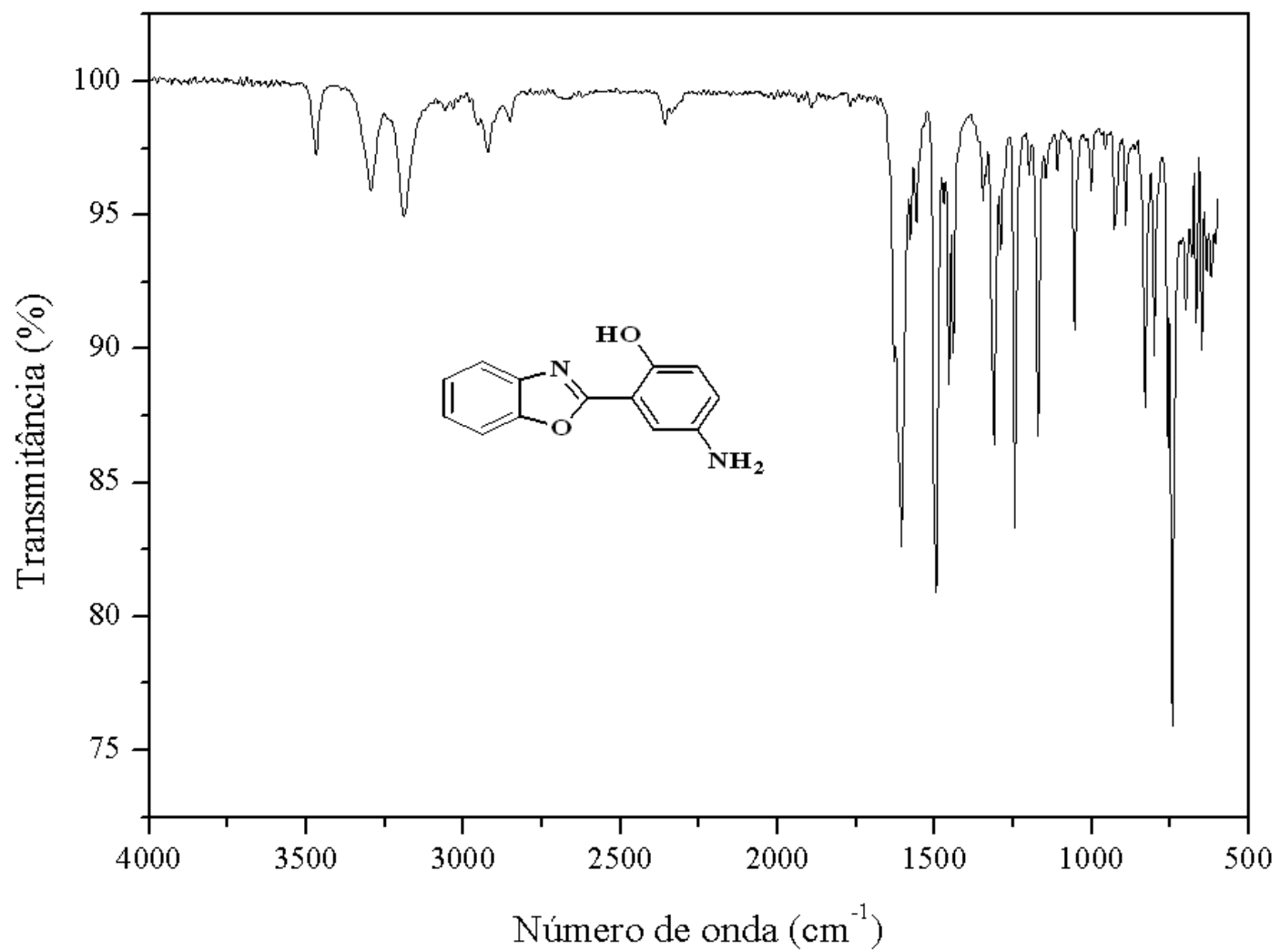


Figura A1. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **18**.

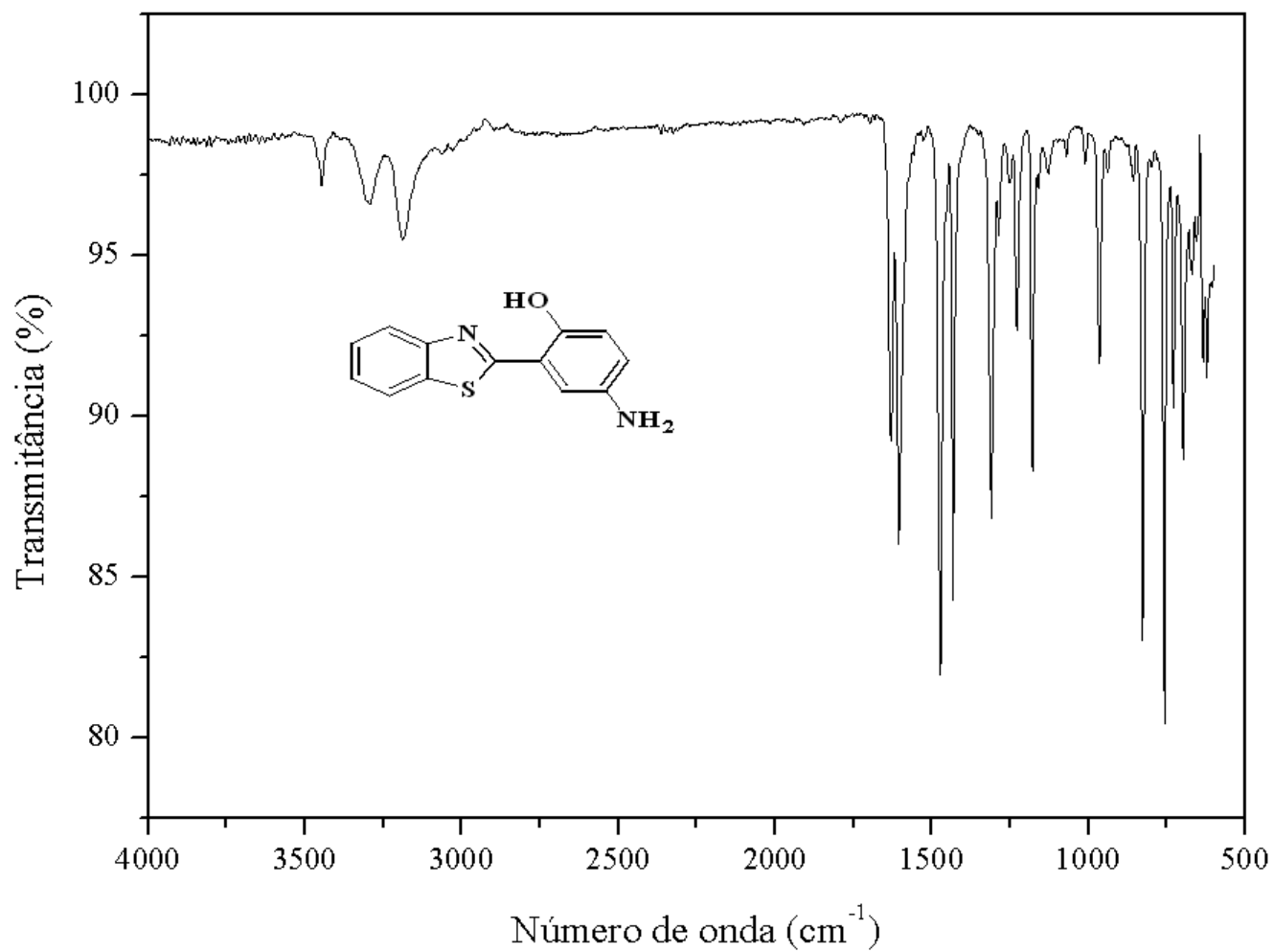


Figura A2. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **19**.

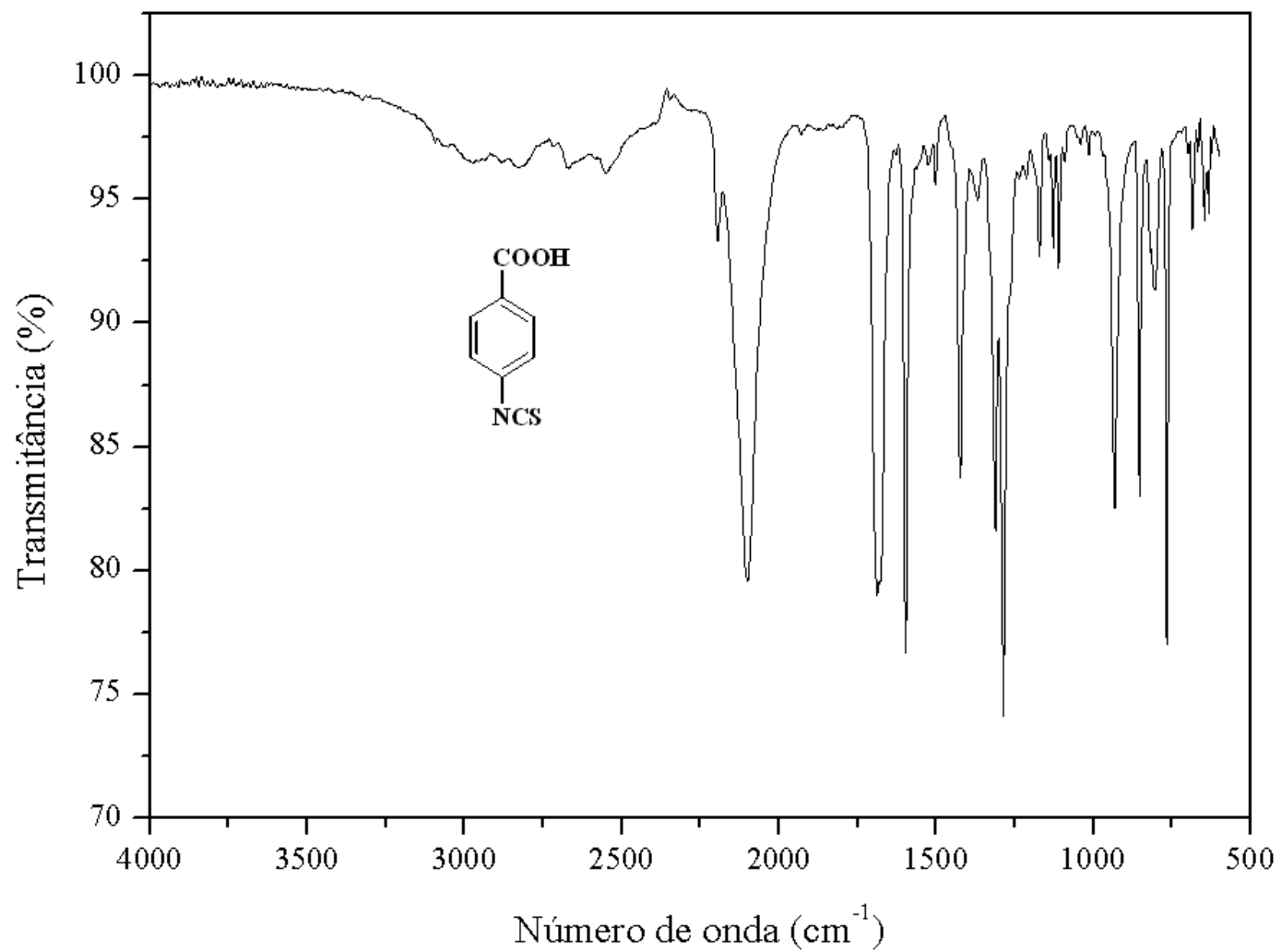


Figura A3. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **21**.

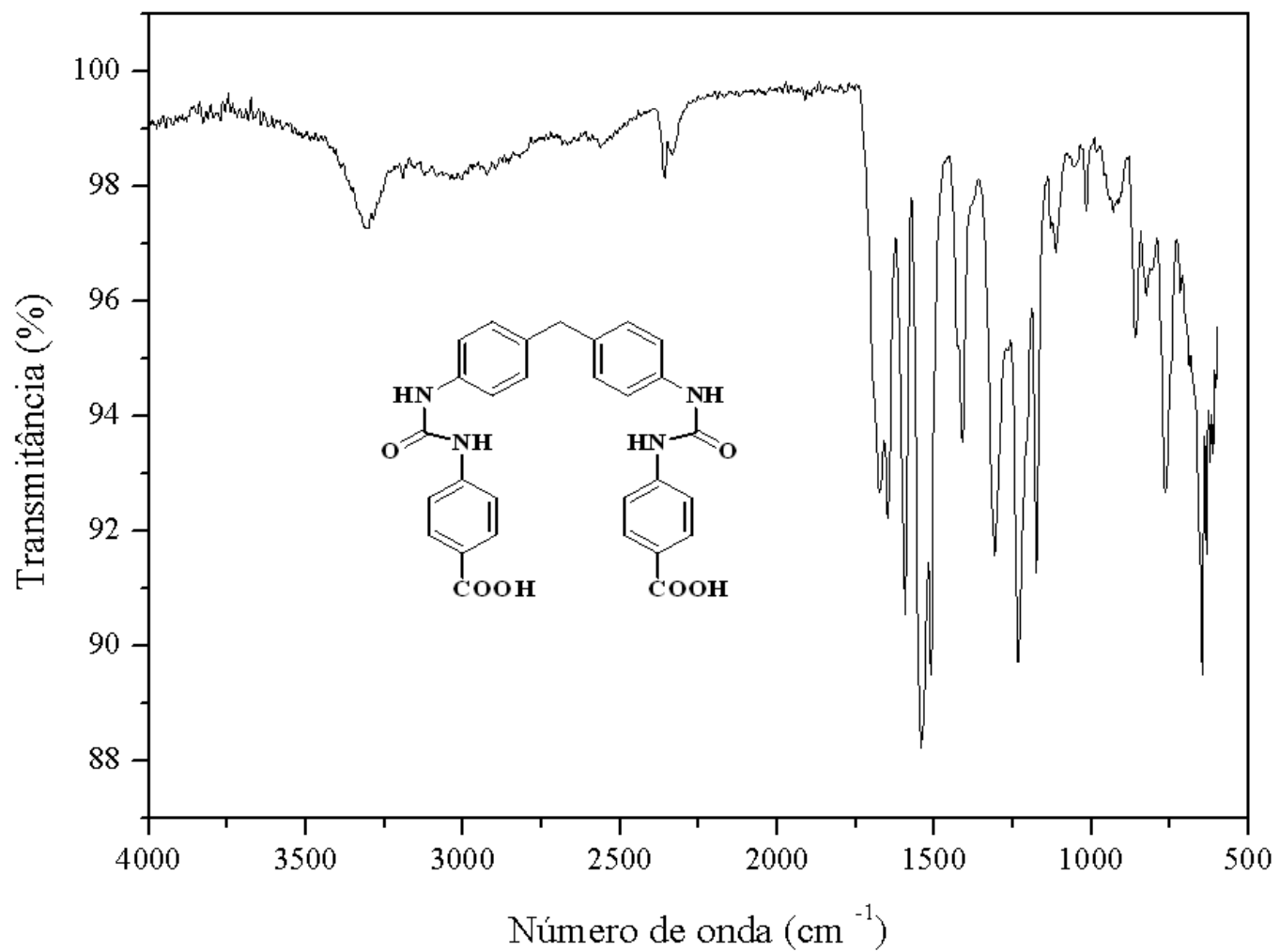


Figura A4. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **24**.

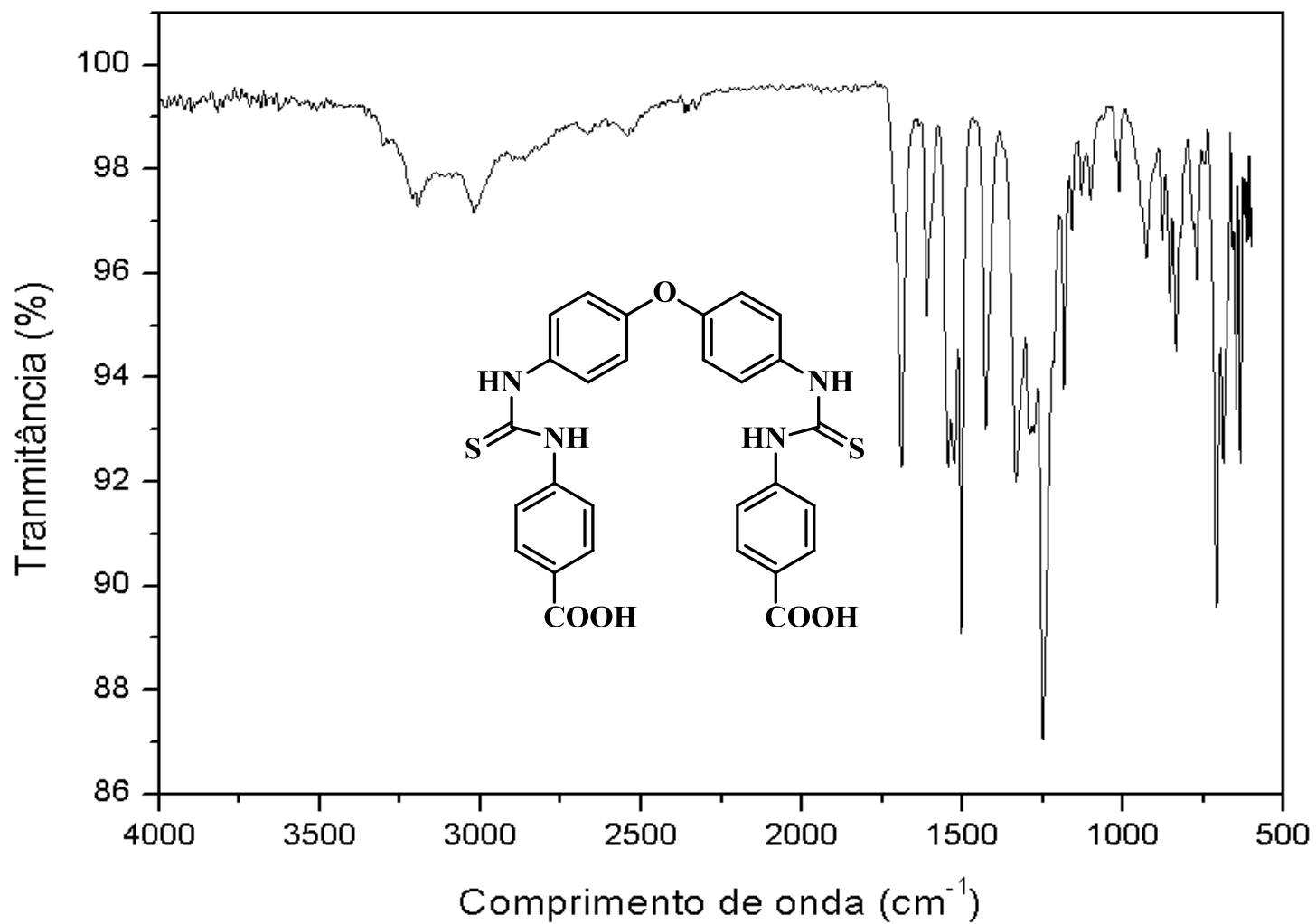


Figura A5. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **25**.

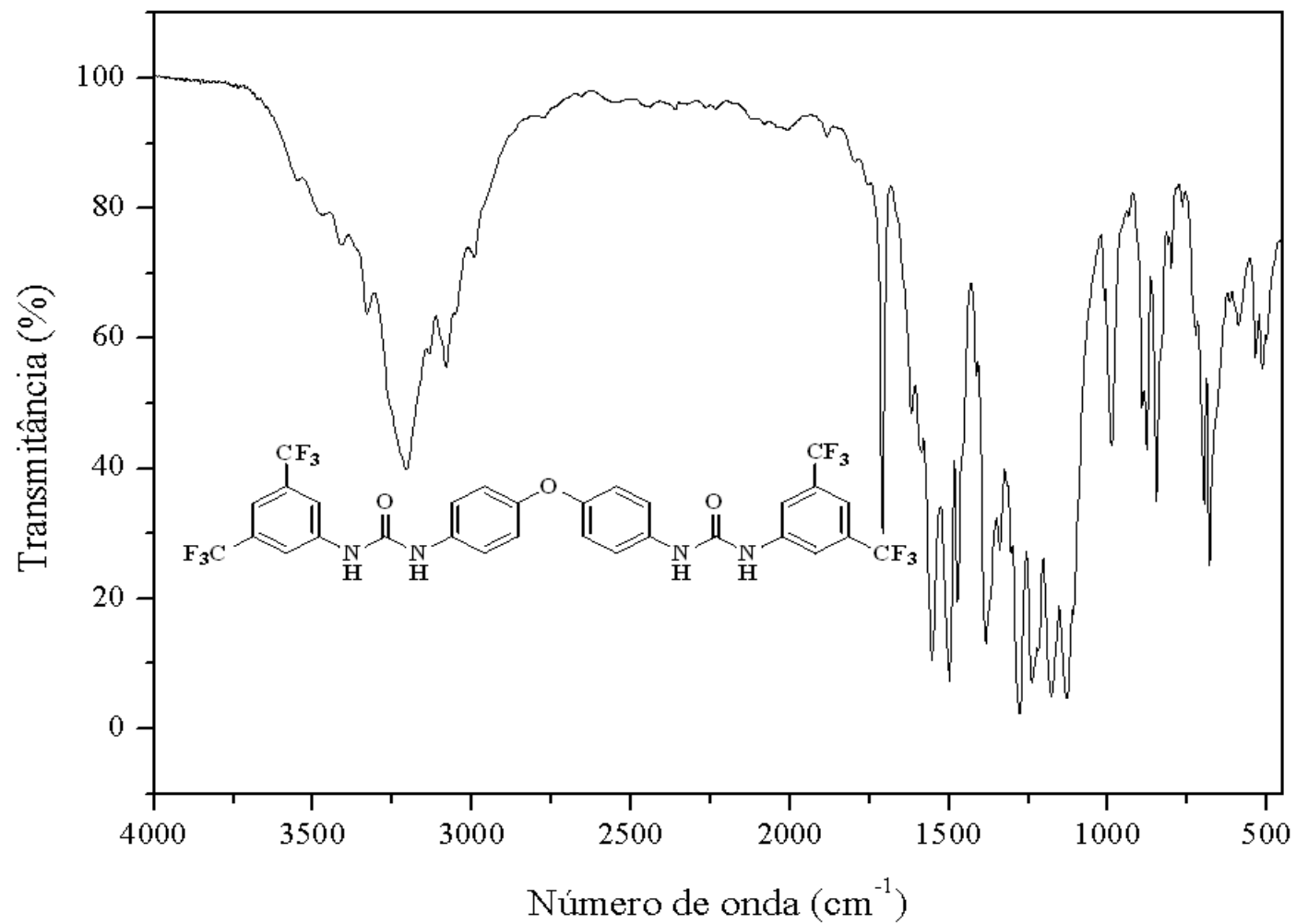


Figura A6. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **27**.

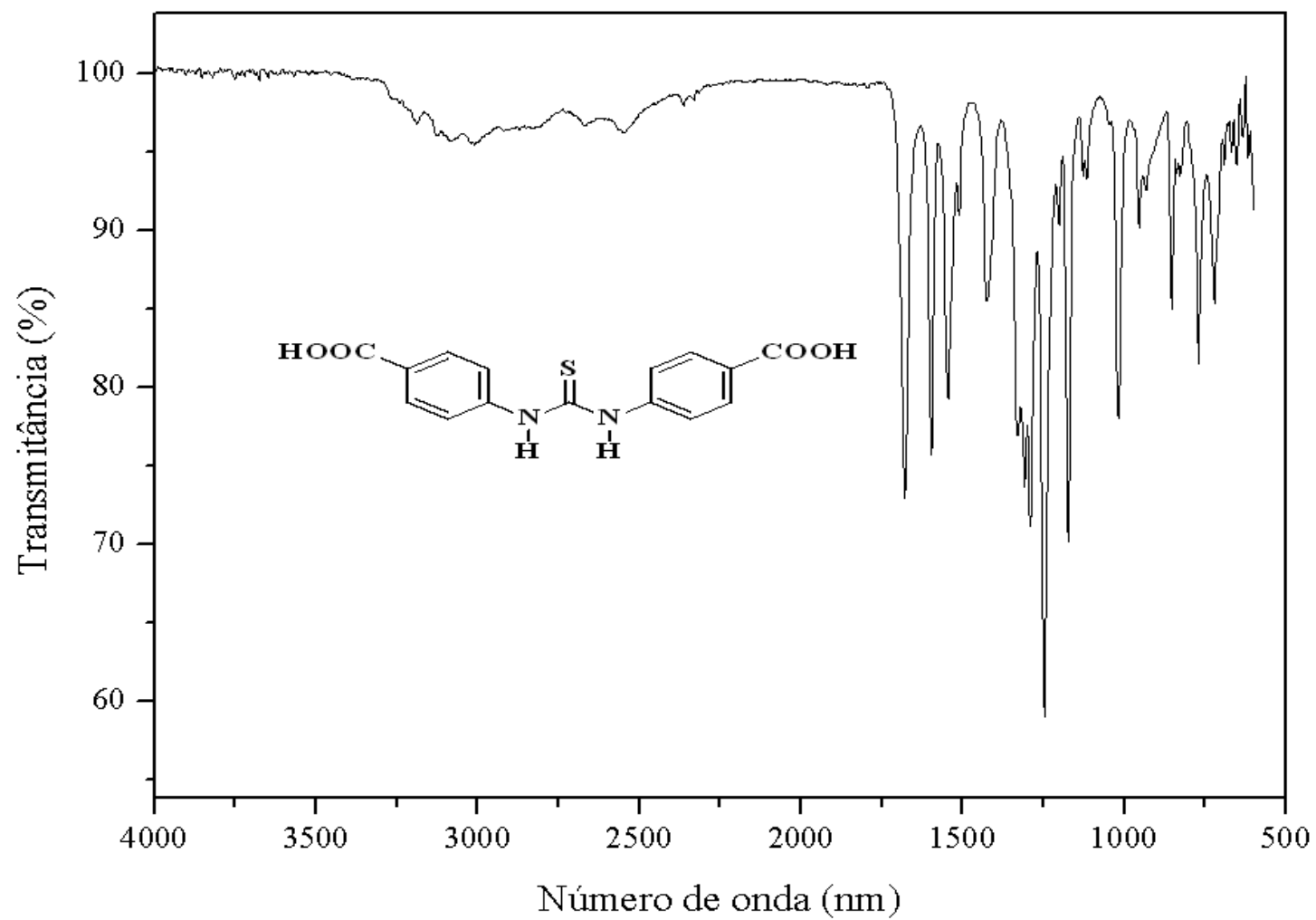


Figura A7. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **28**.

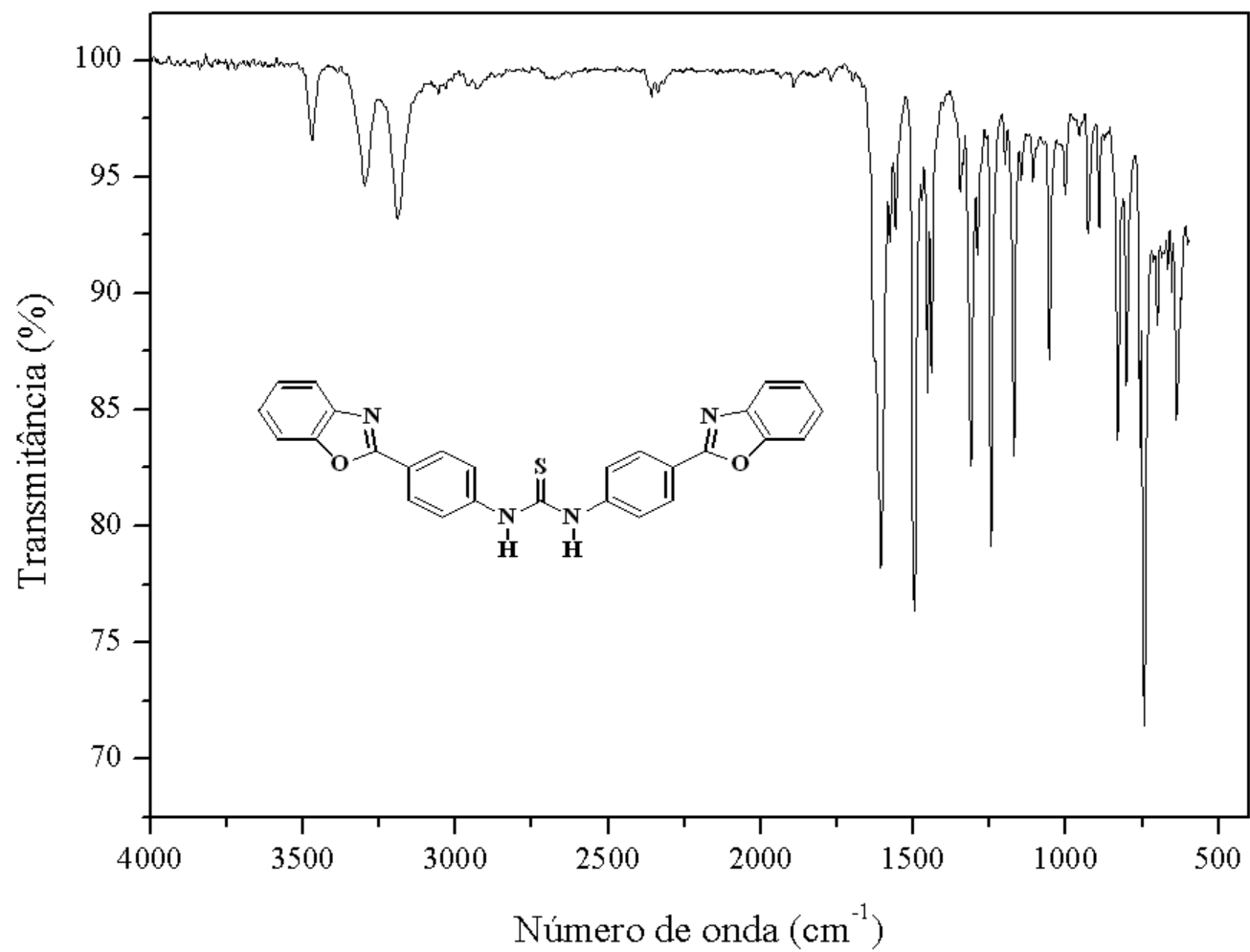


Figura A8. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **29**.

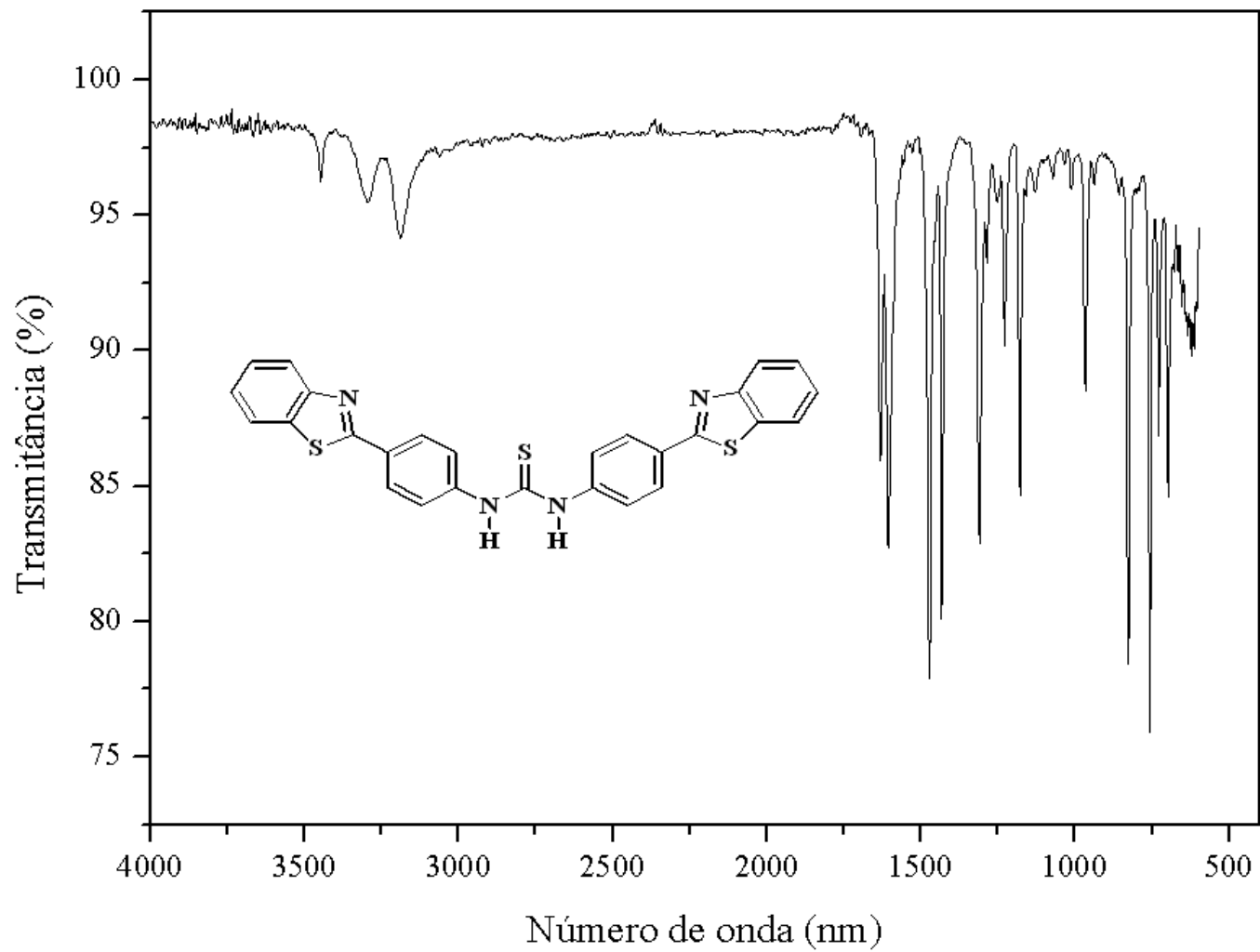


Figura A9. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **30**.

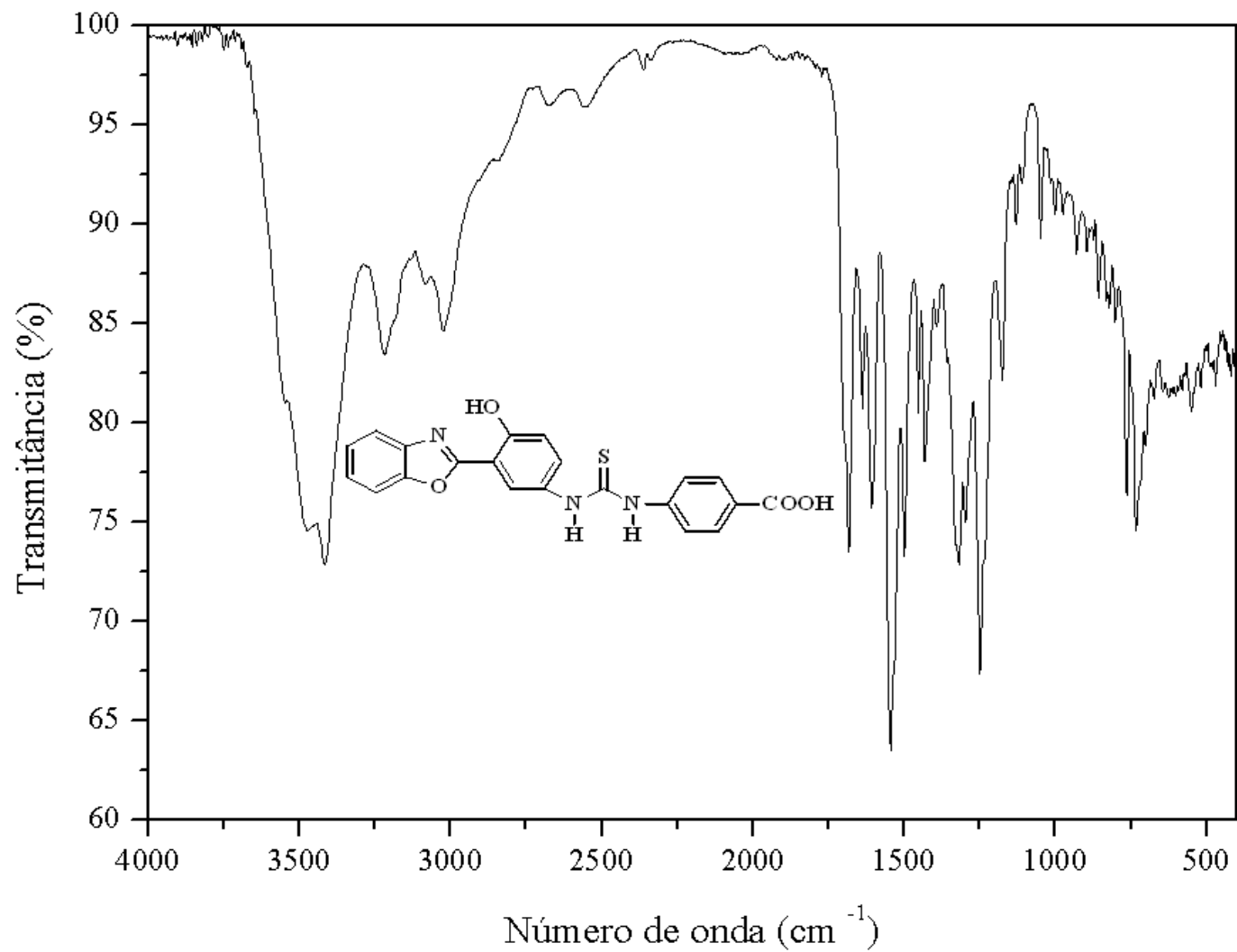


Figura A10. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **31**.

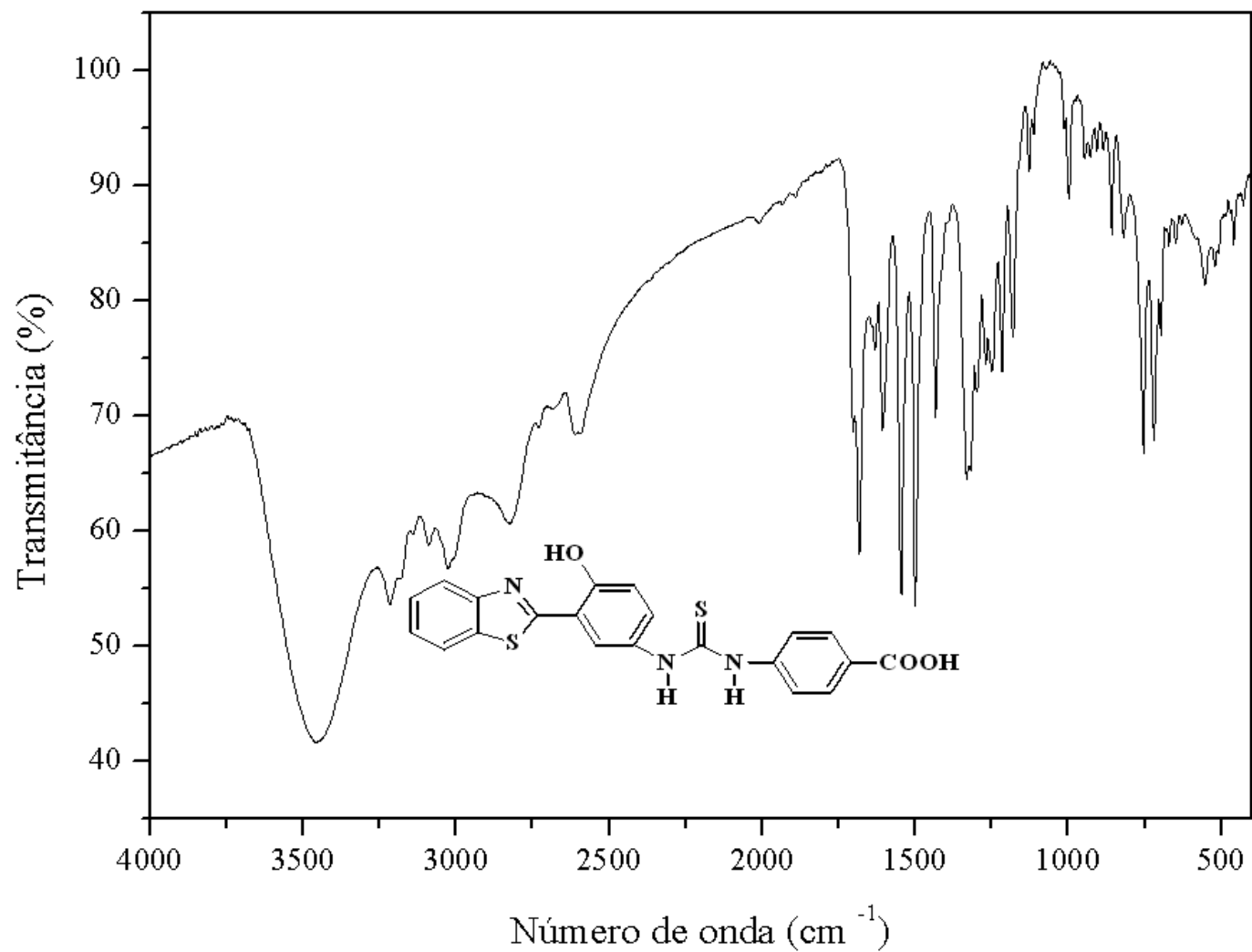


Figura A11. Espectro de absorção na região do infravermelho (KBr) do composto **32**.

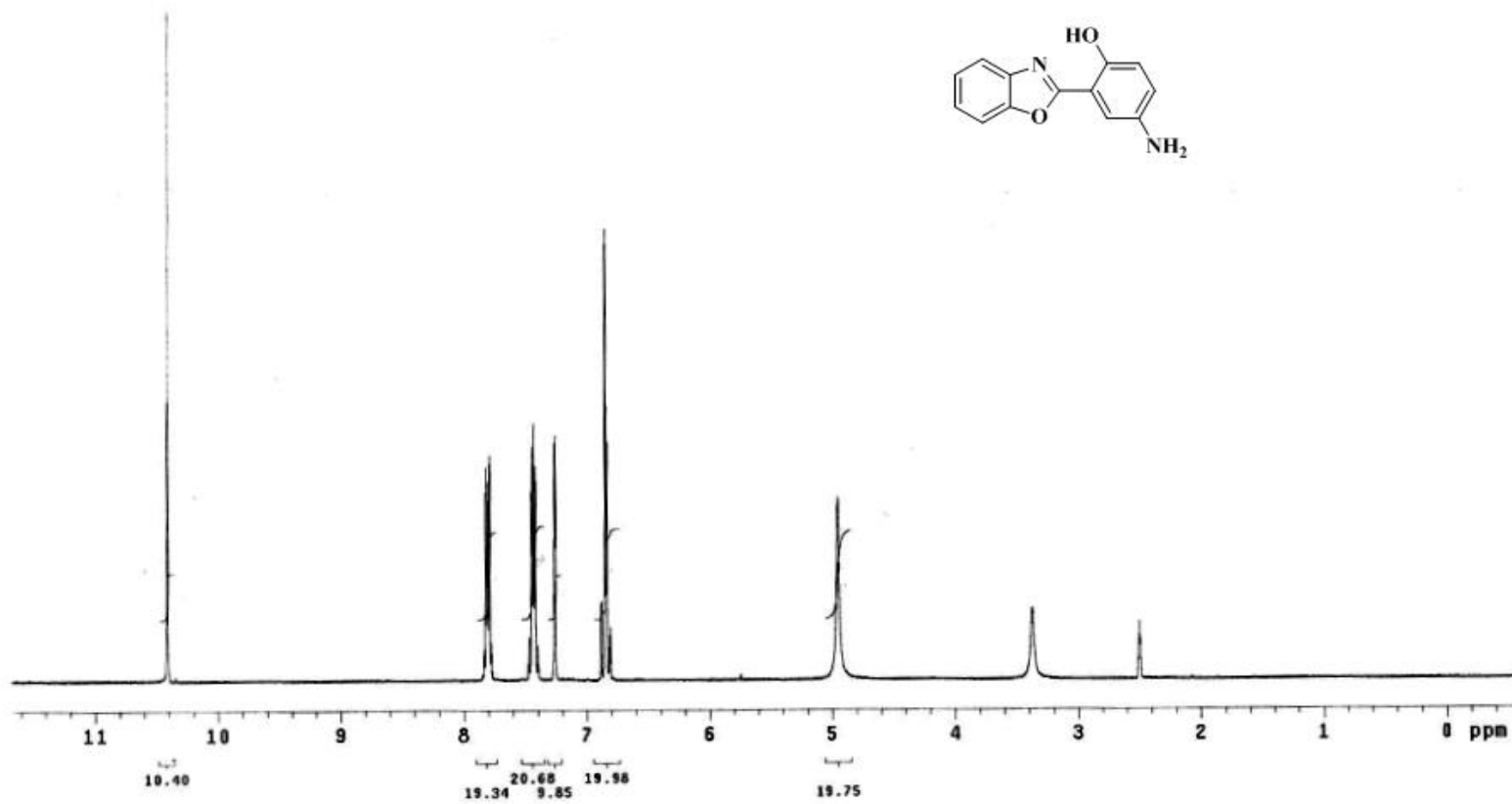


Figura A12. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **18** em DMSO-*d*₆.

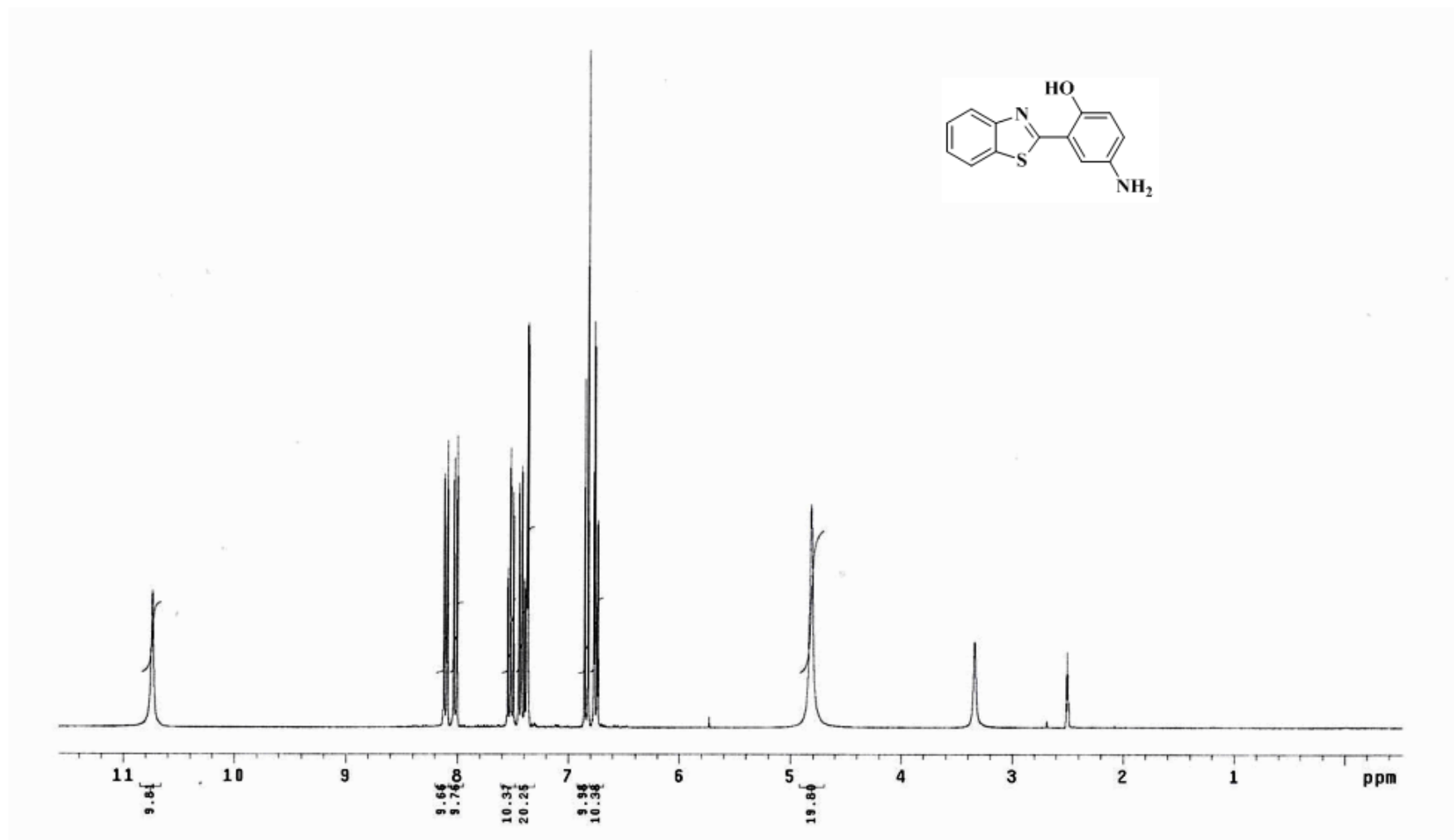


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **19** em $\text{DMSO-}d_6$.

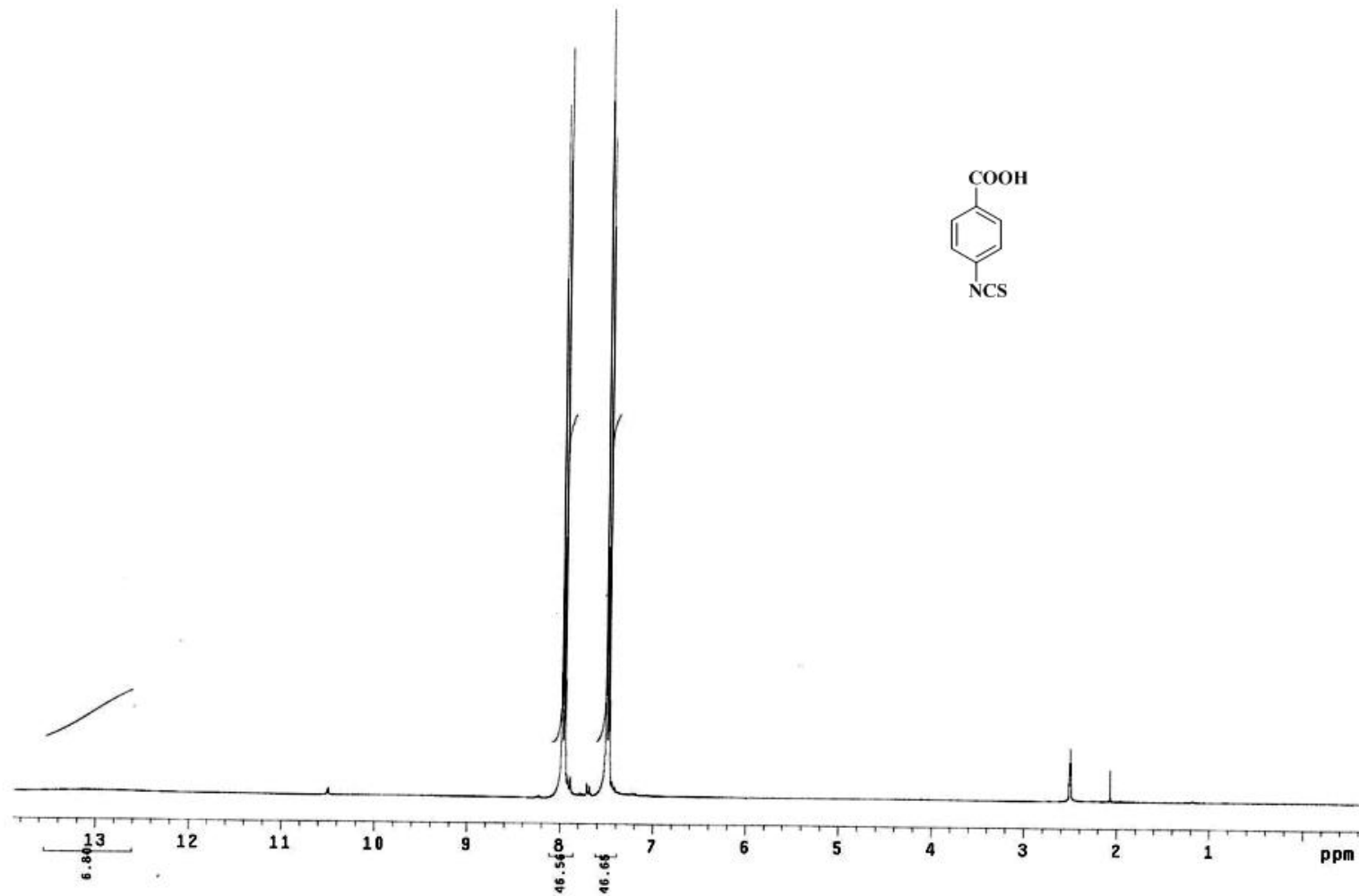


Figura A14. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **21** em $\text{DMSO-}d_6$.

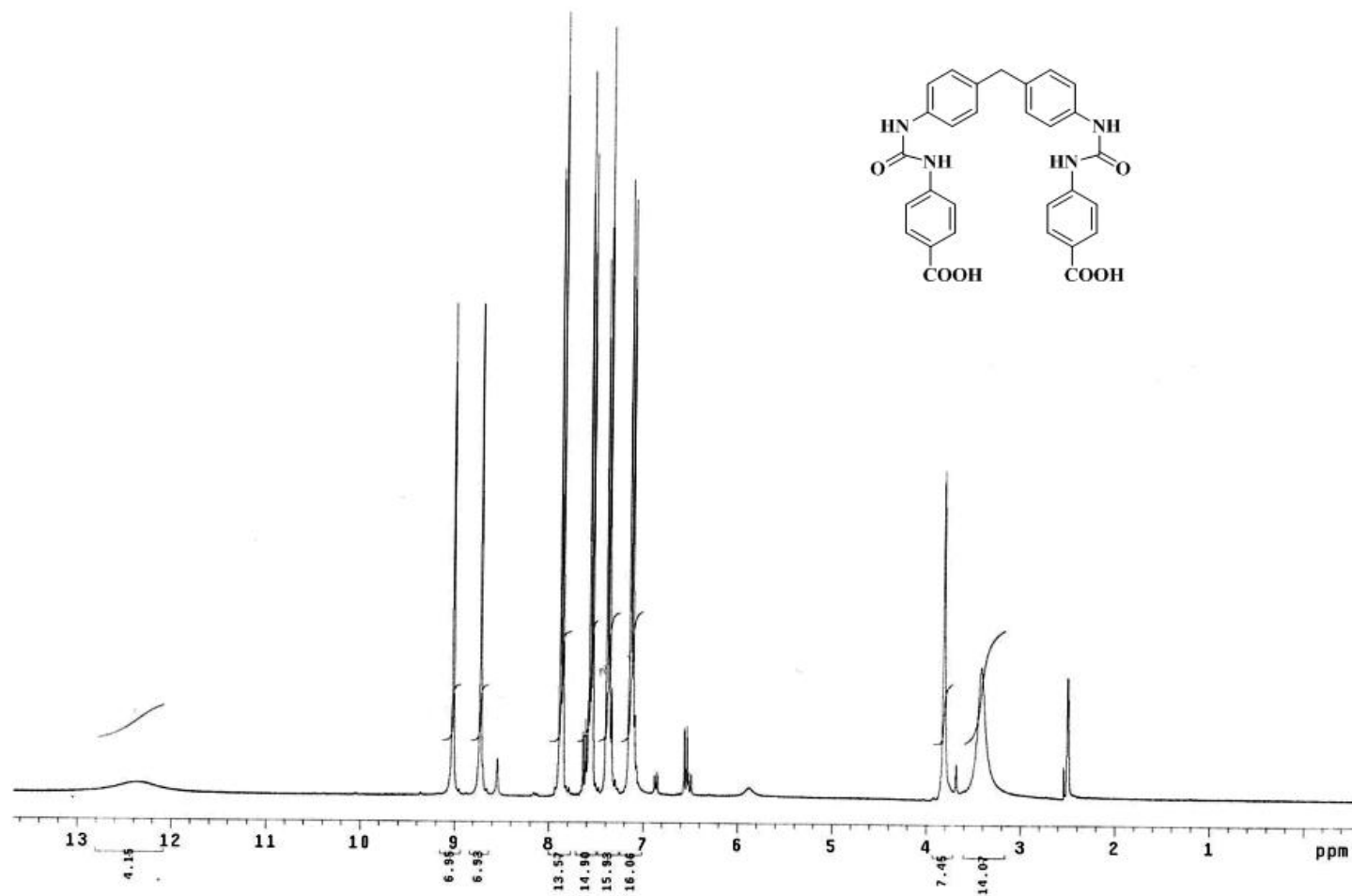


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **24** em $\text{DMSO-}d_6$.

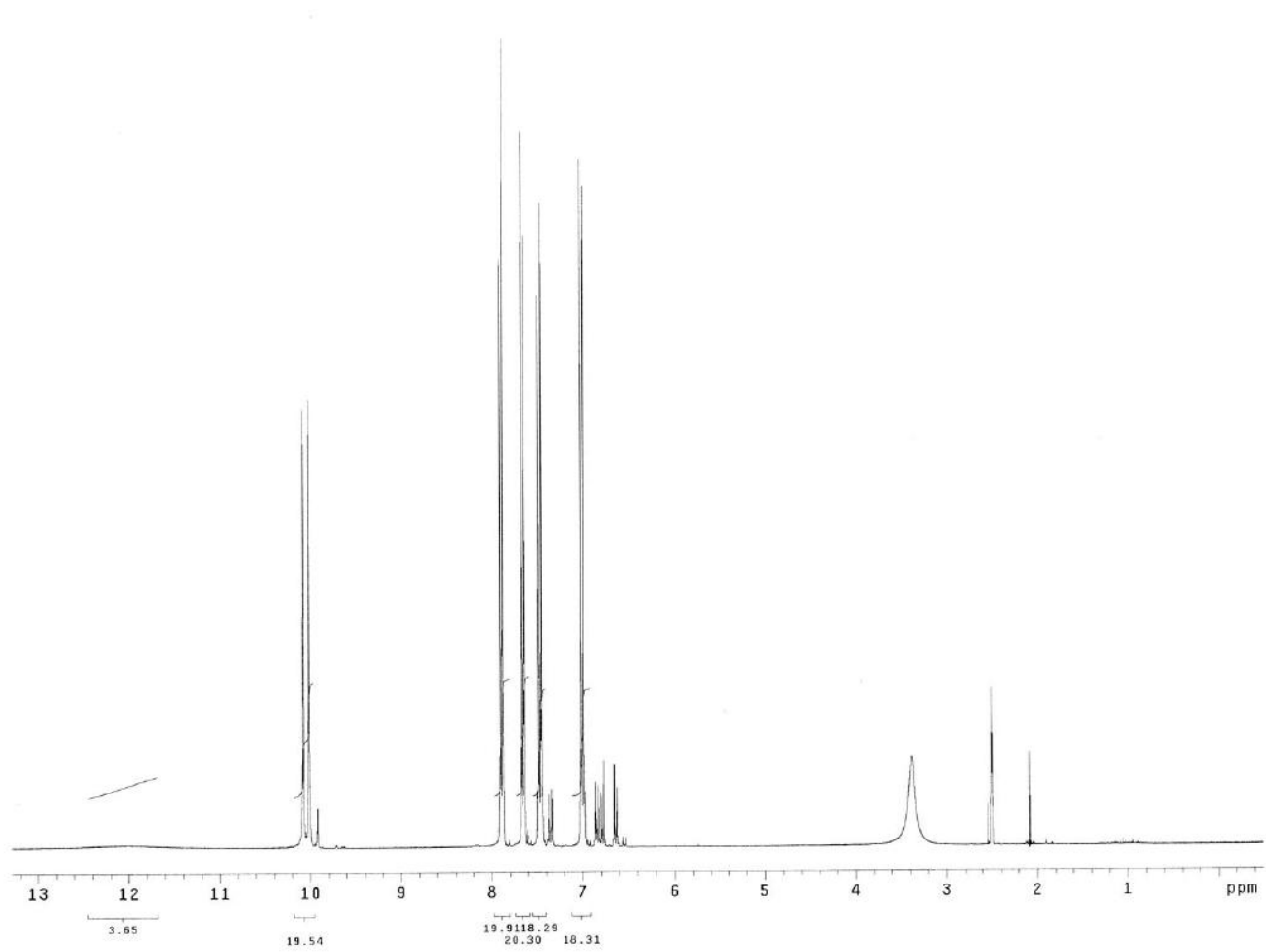


Figura A16. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **25** em $\text{DMSO-}d_6$.

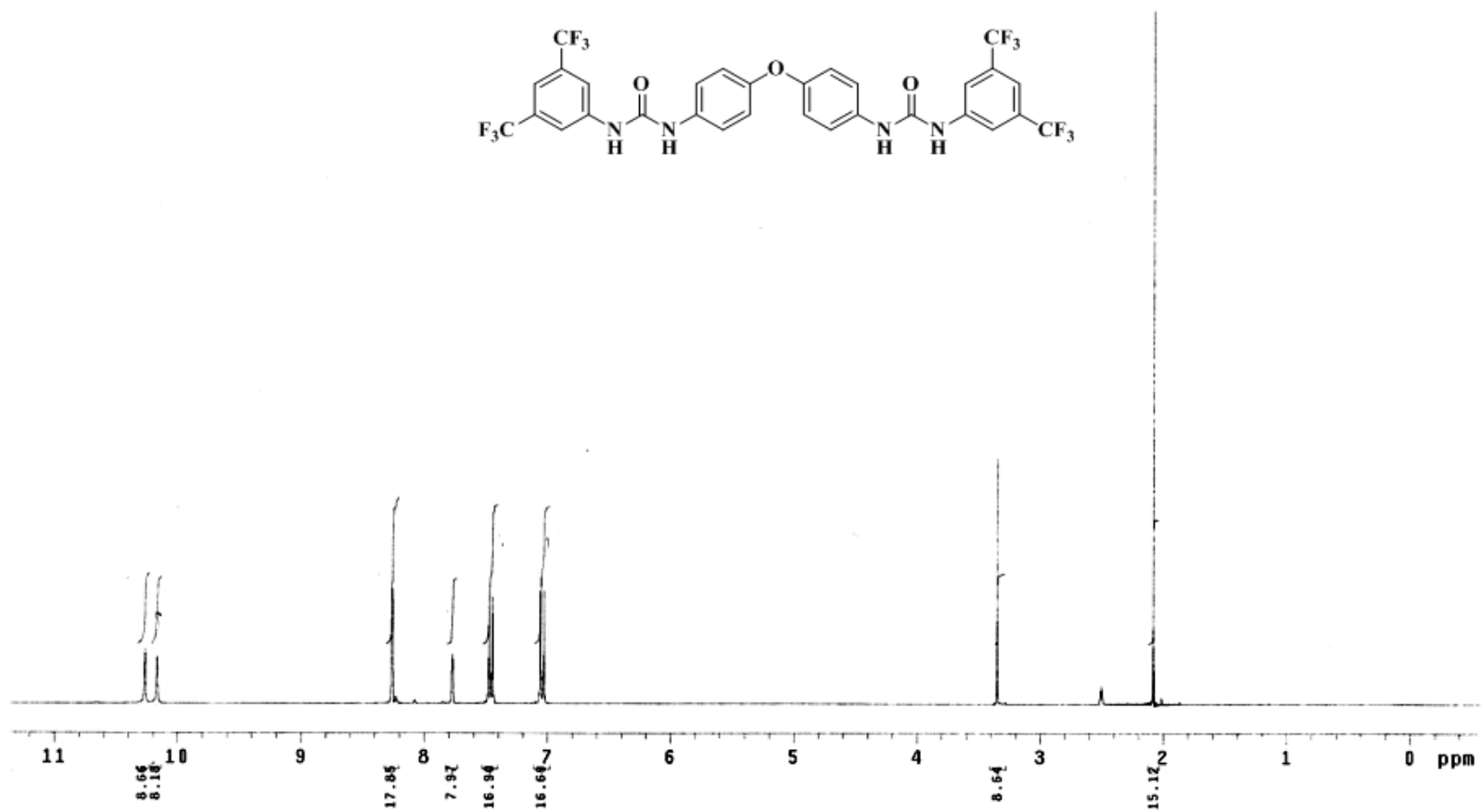


Figura A17. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **27** em $\text{DMSO-}d_6$.

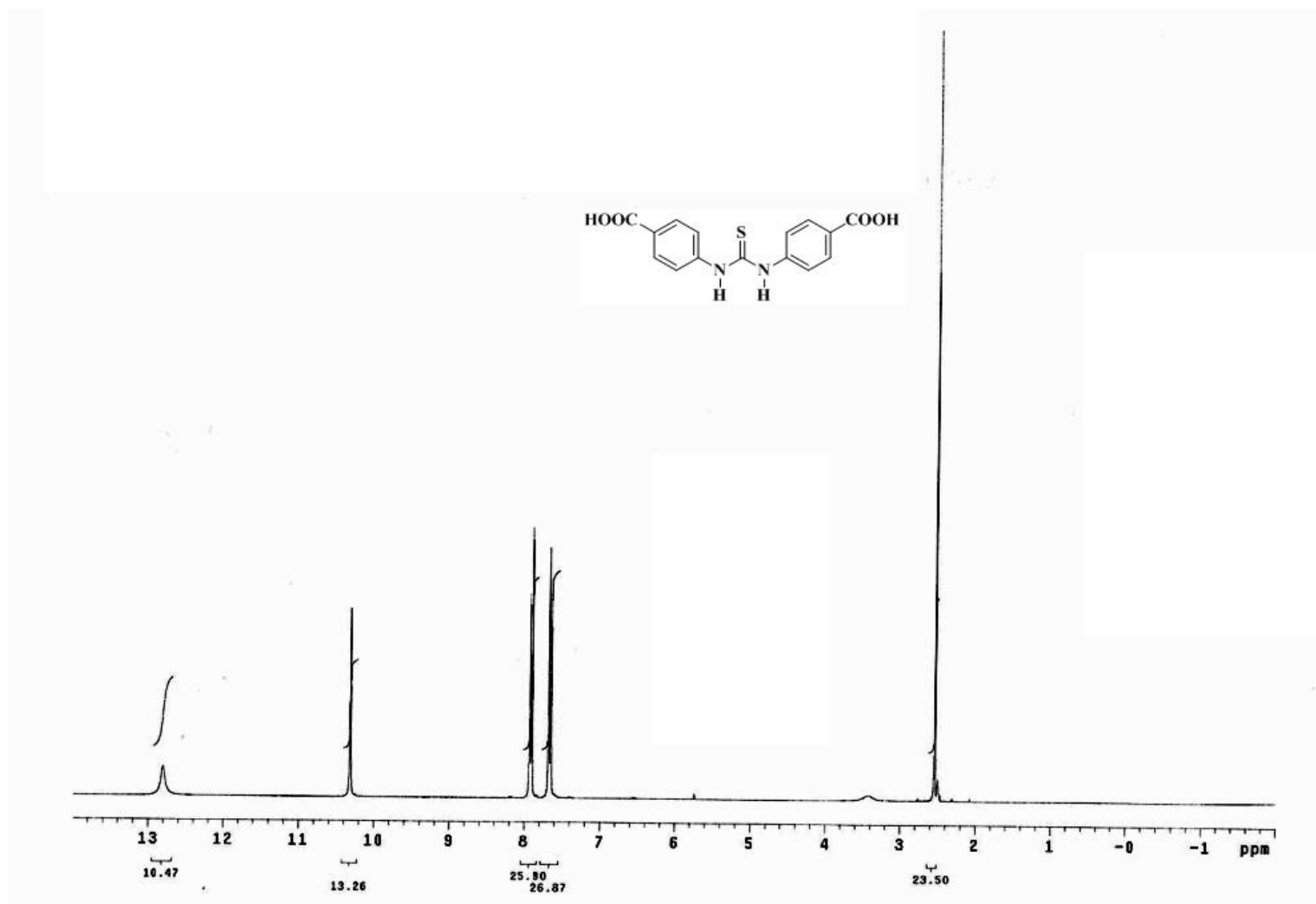


Figura A18. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **28** em $\text{DMSO-}d_6$.

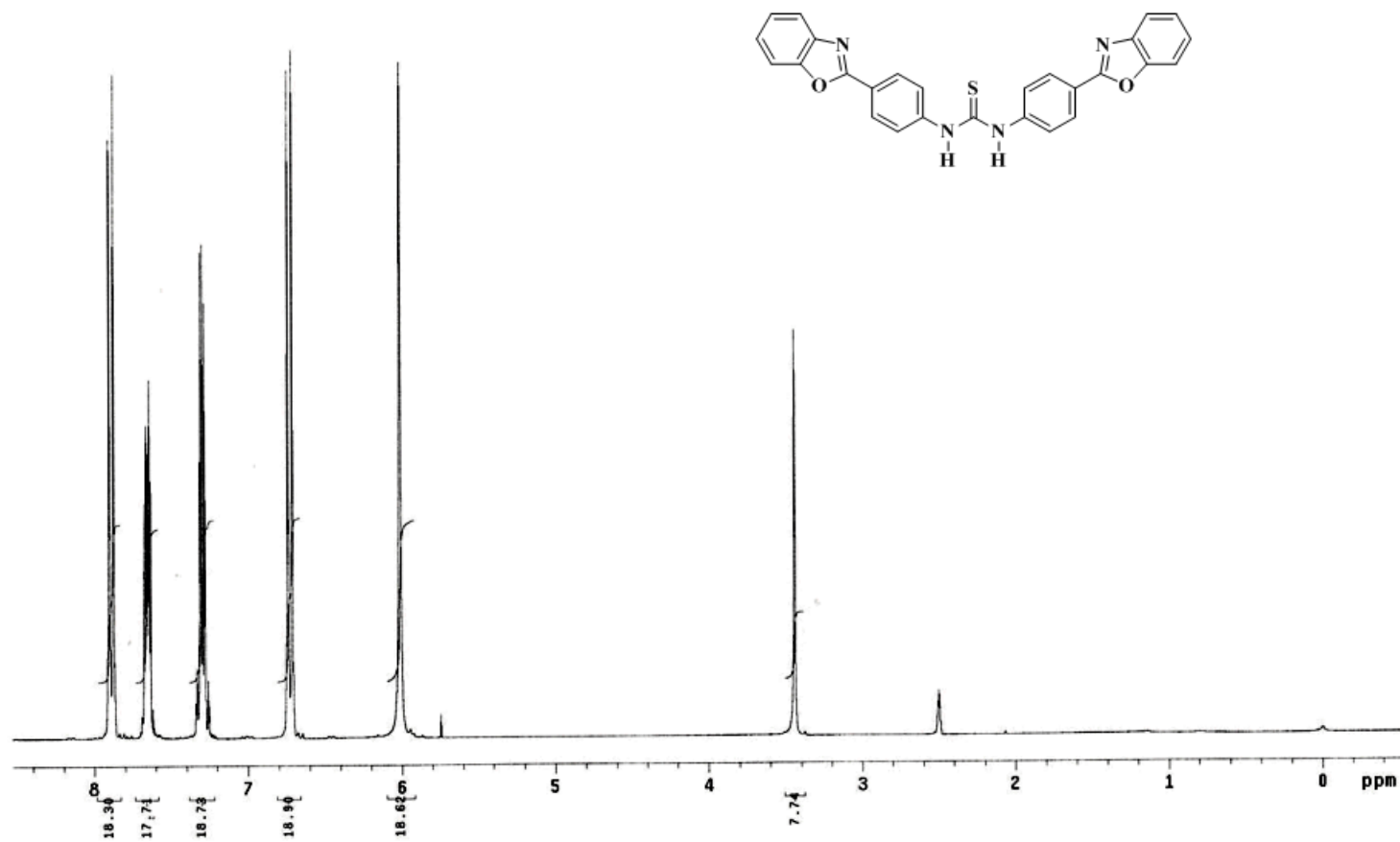


Figura A19. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **29** em DMSO-*d*₆.

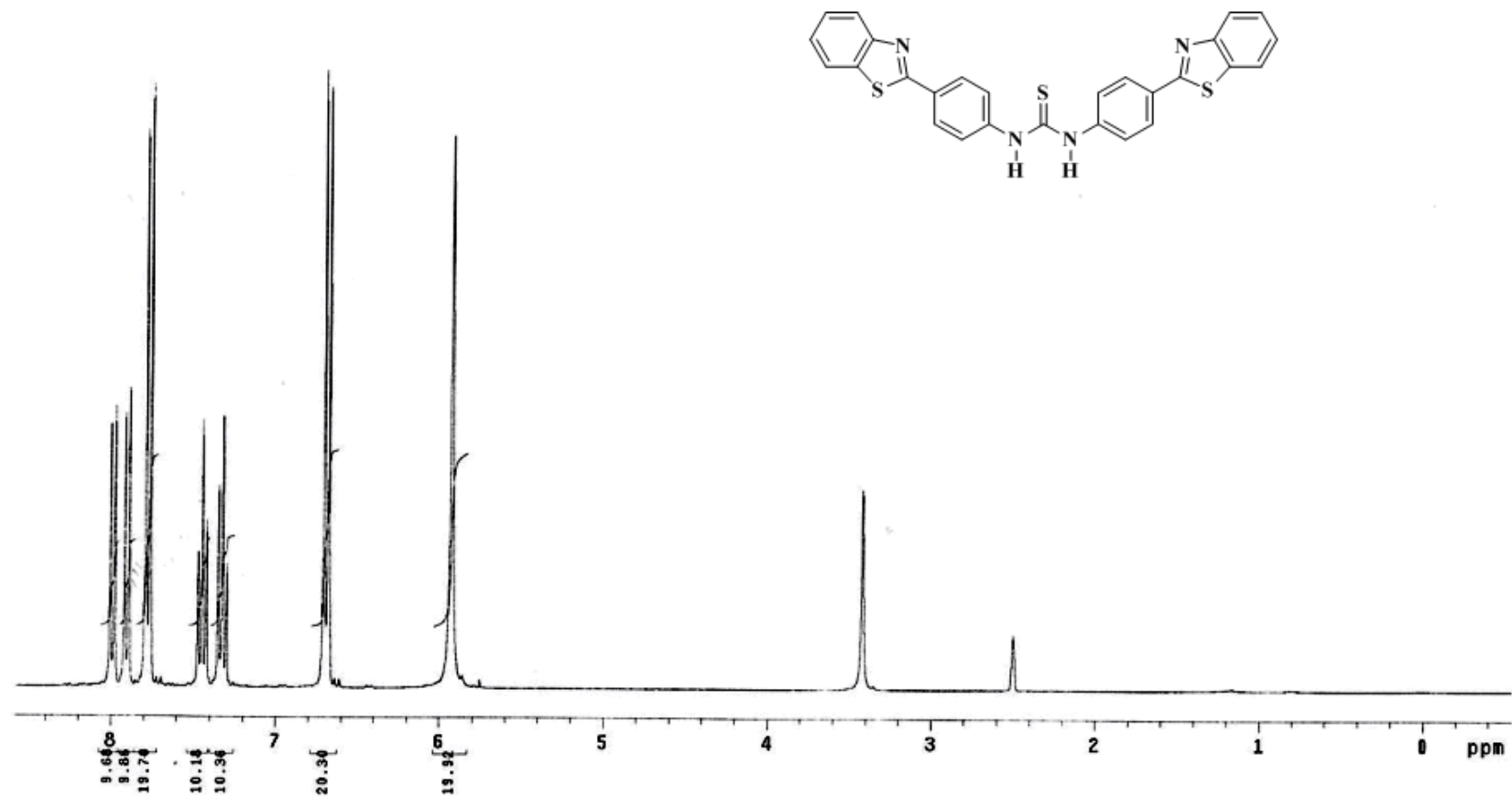


Figura A20. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) do composto **30** em $\text{DMSO-}d_6$.

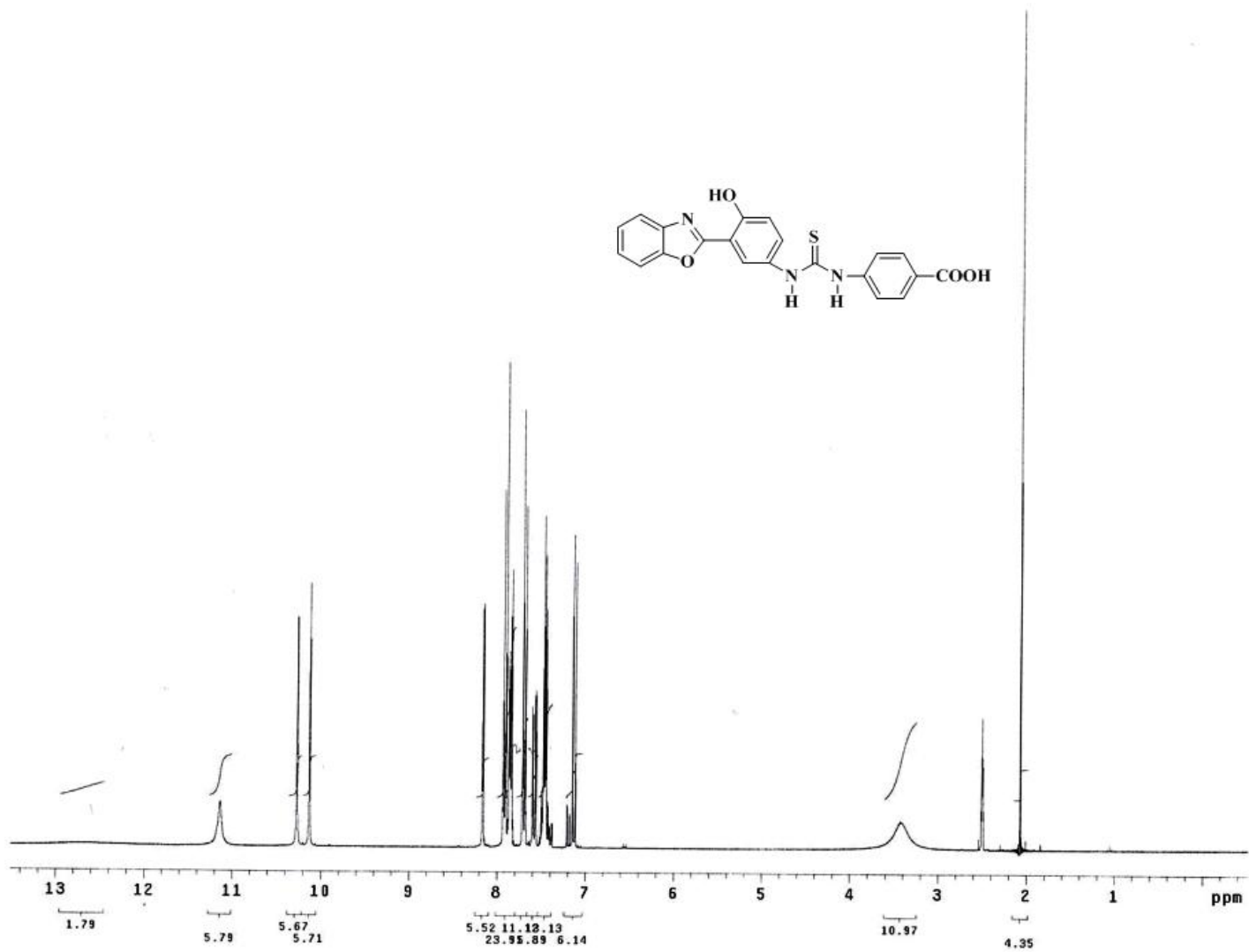


Figura A21. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **31** em DMSO-*d*₆.

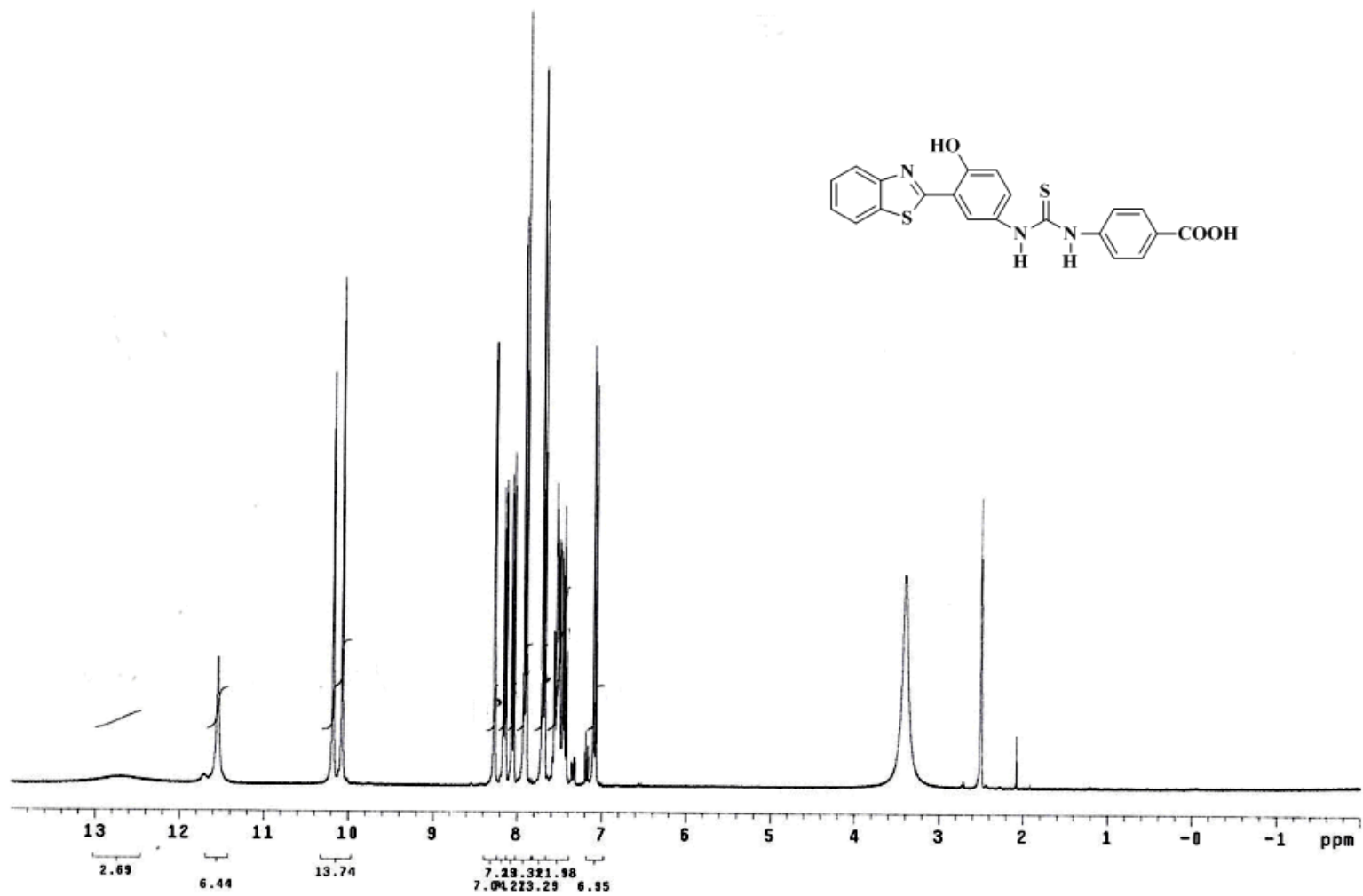


Figura A22. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) do composto **32** em DMSO-*d*₆.

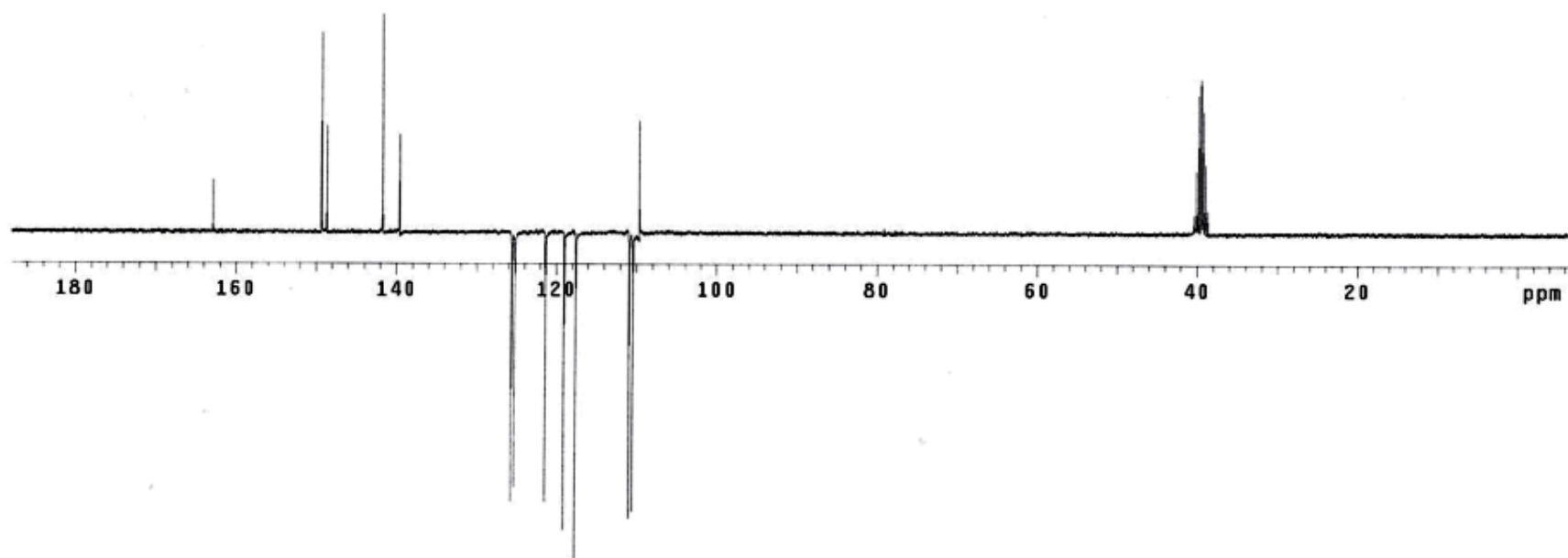
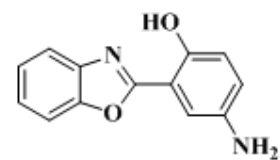


Figura A23. Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz) do composto **18** em DMSO-*d*₆.

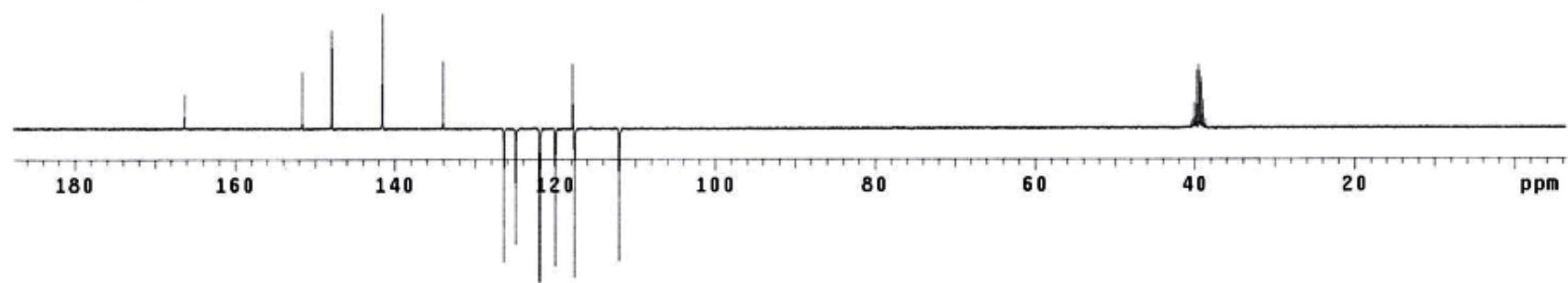
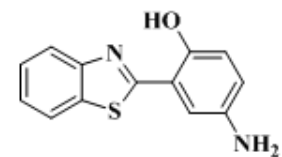


Figura A24. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **19** em $\text{DMSO-}d_6$.

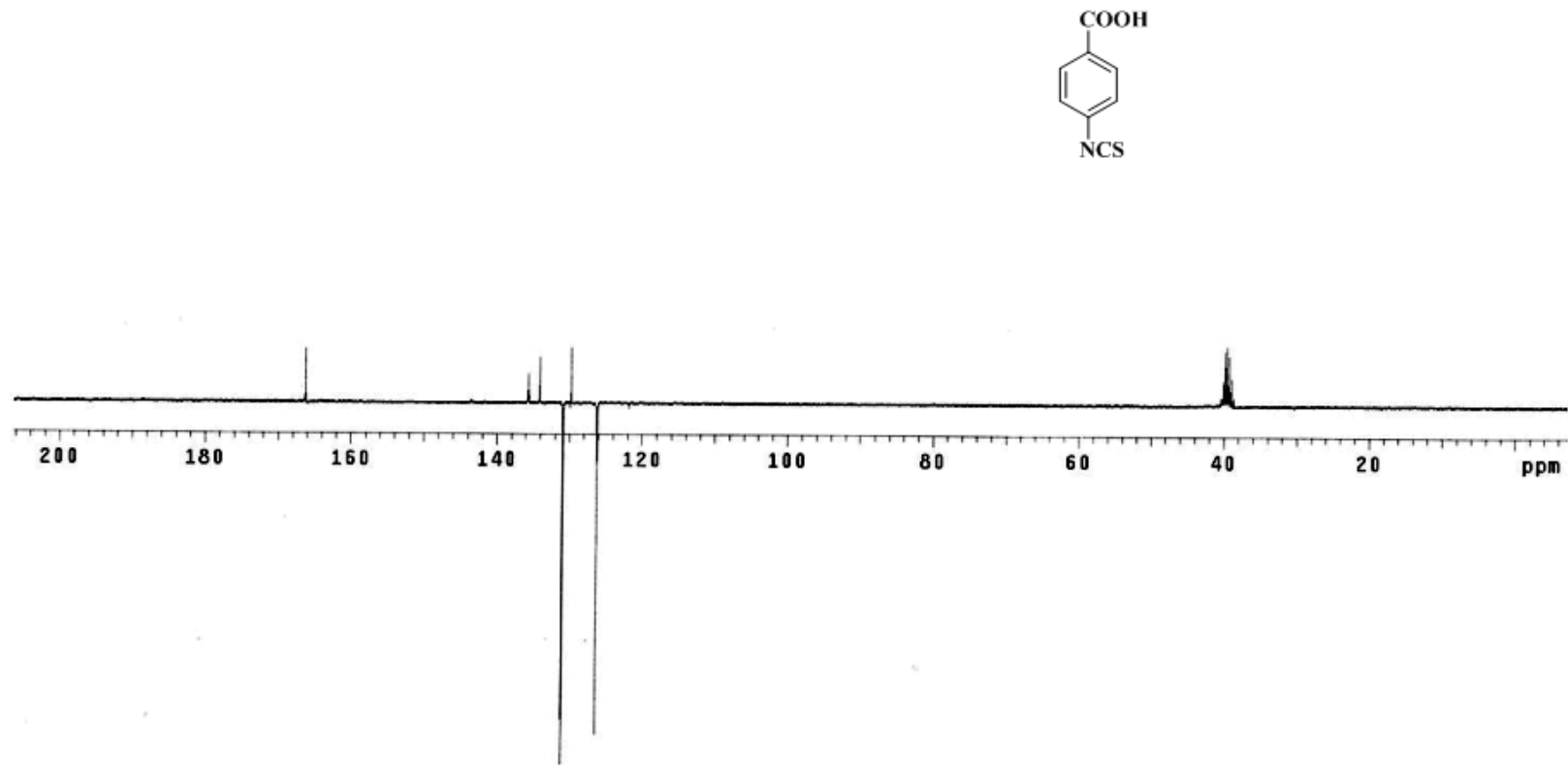


Figura A25. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **21** em $\text{DMSO-}d_6$.

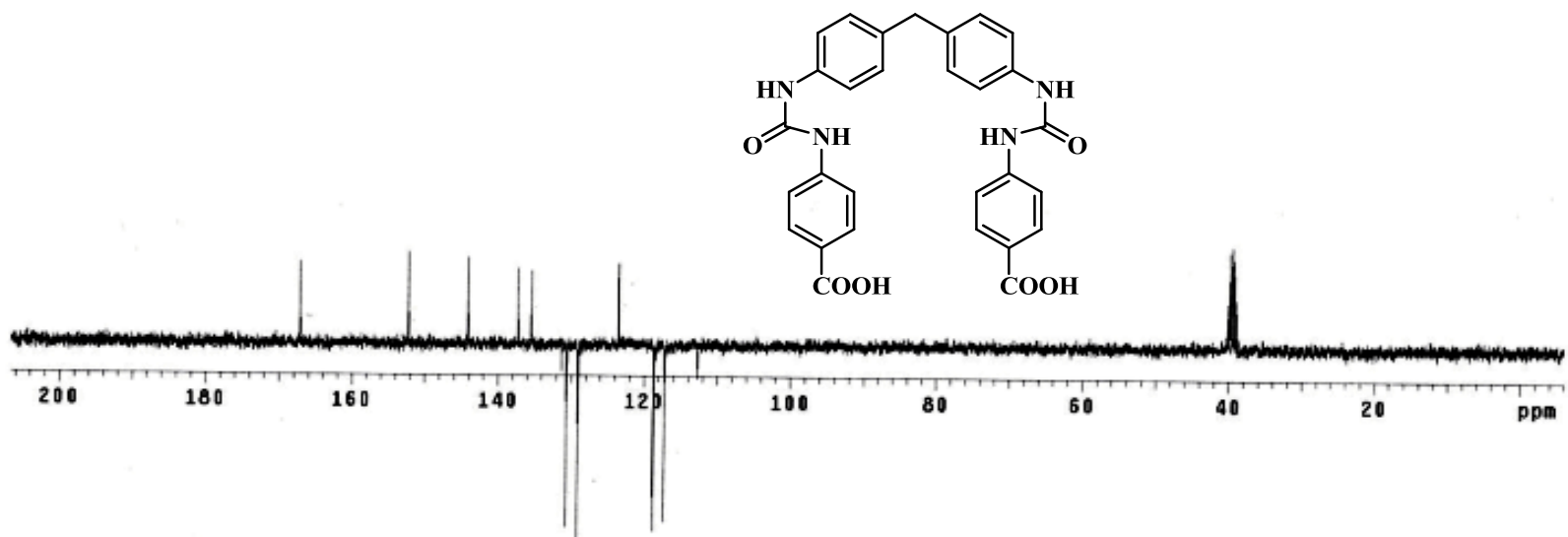


Figura A26. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **24** em $\text{DMSO-}d_6$.

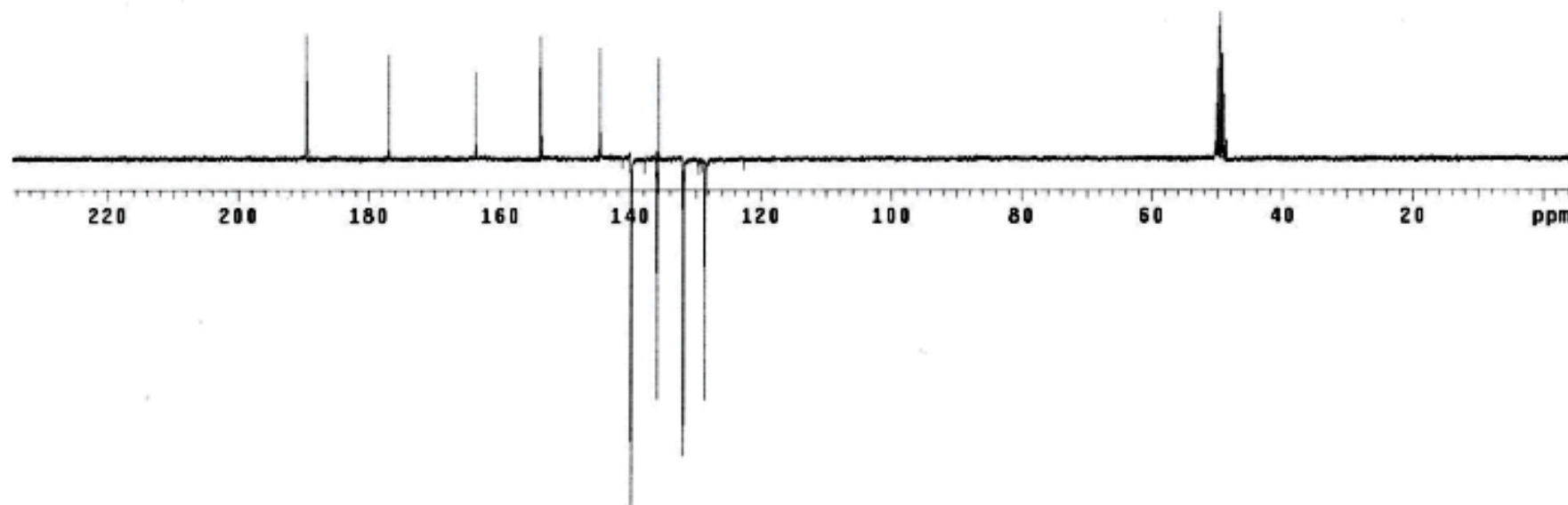
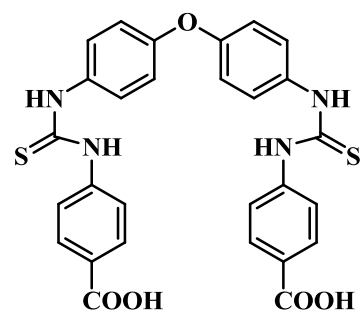


Figura A27. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto 26 em $\text{DMSO-}d_6$.

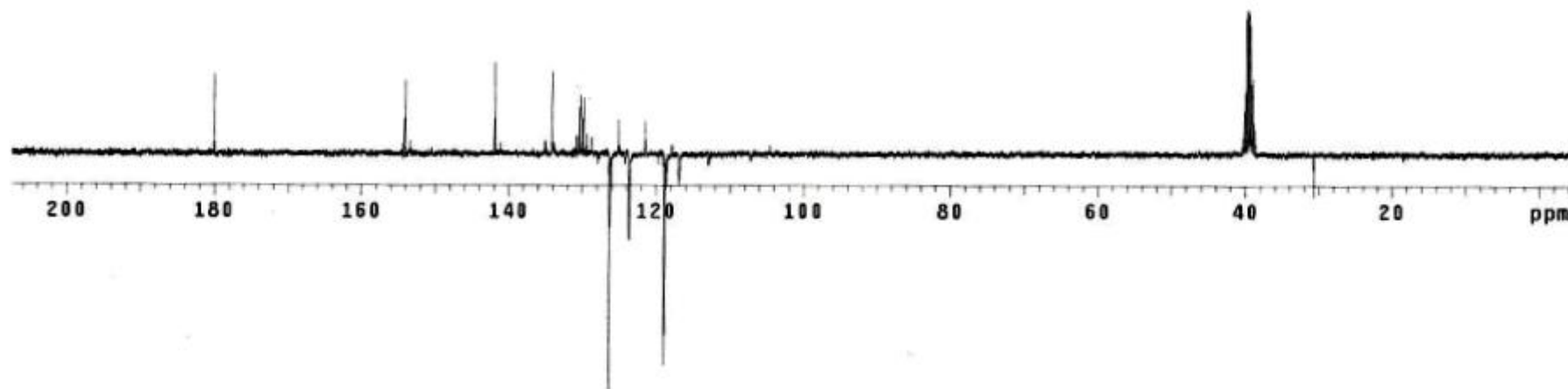
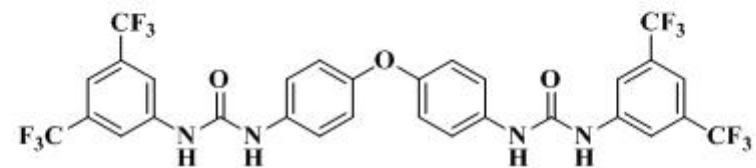


Figura A28. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **27** em $\text{DMSO-}d_6$.

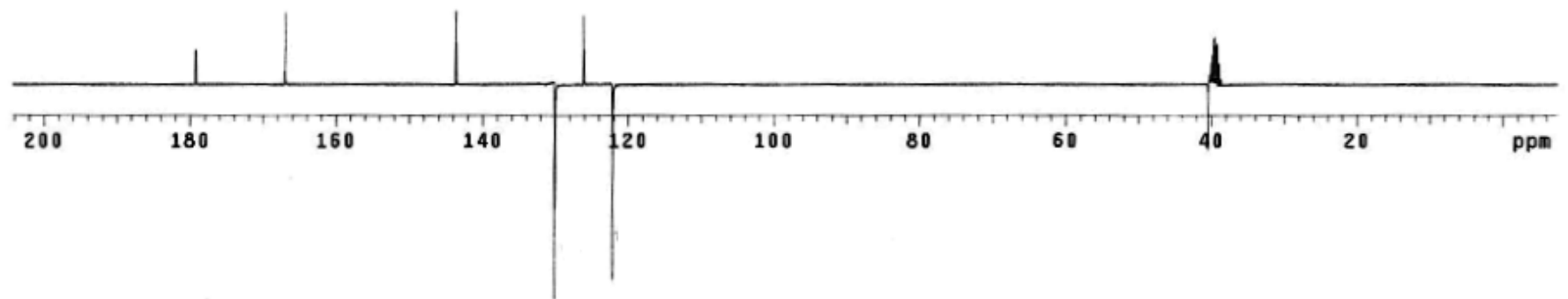
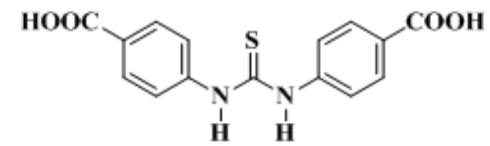


Figura A29. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **28** em $\text{DMSO-}d_6$.

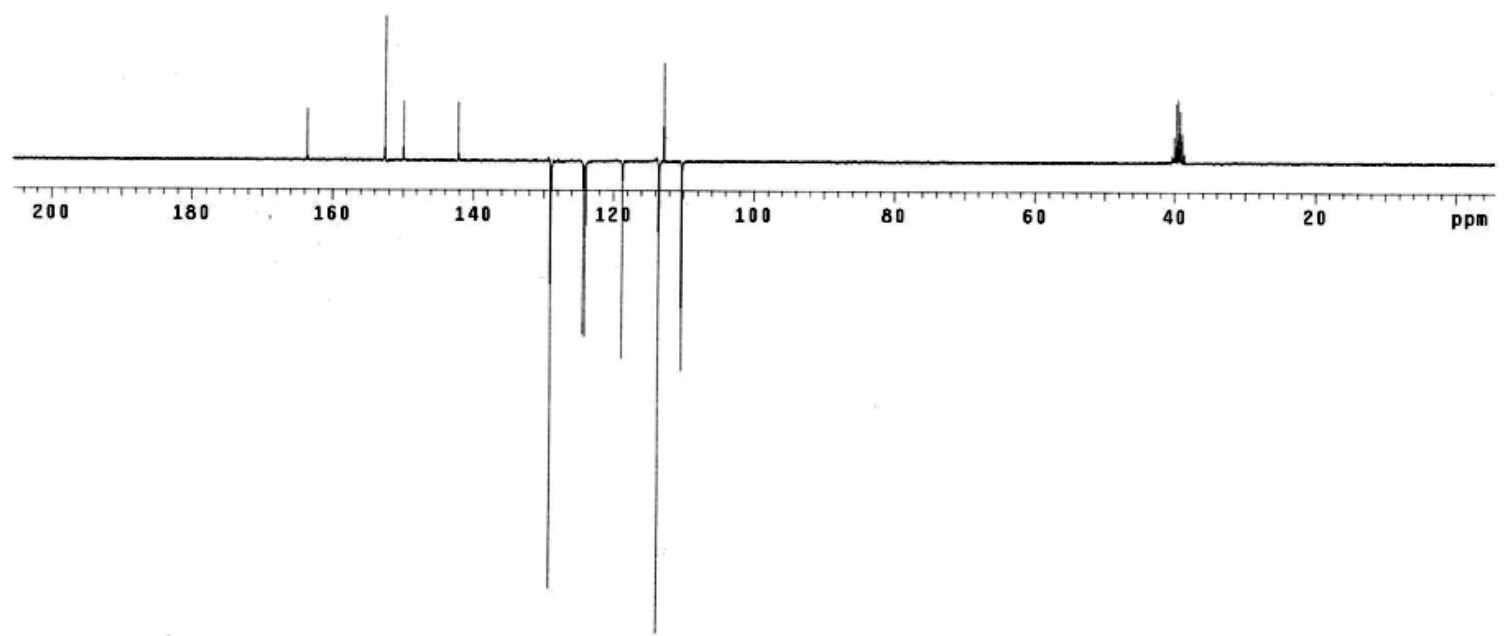
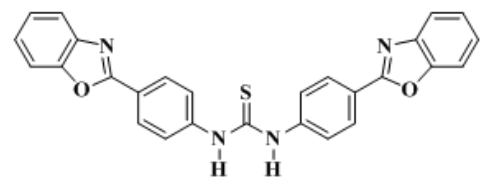


Figura A30. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **29** em $\text{DMSO-}d_6$.

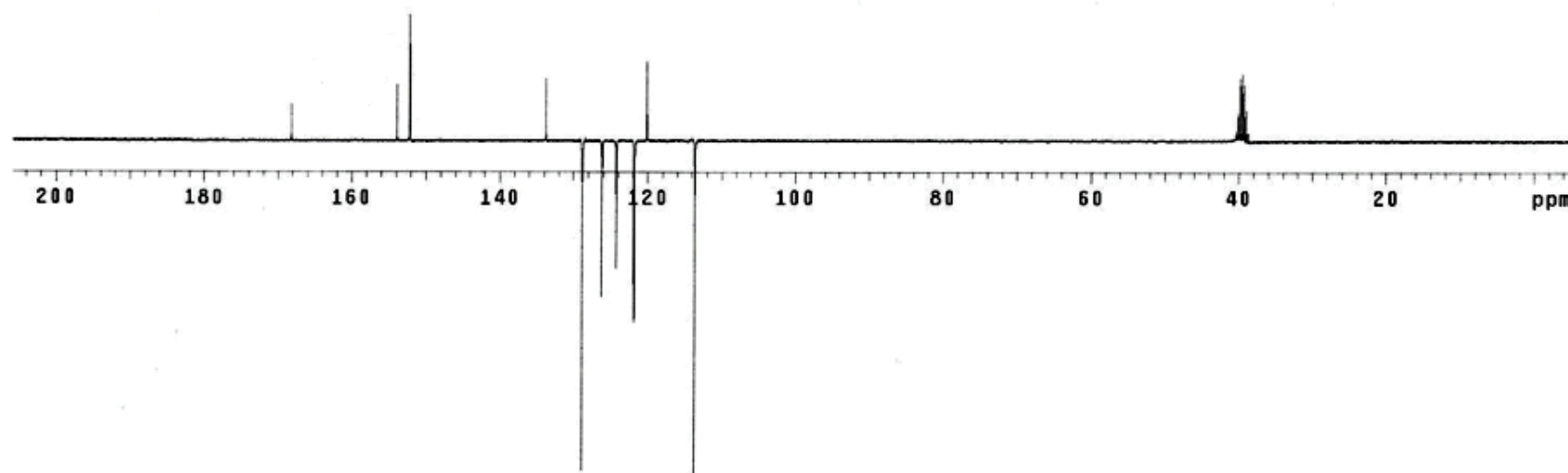
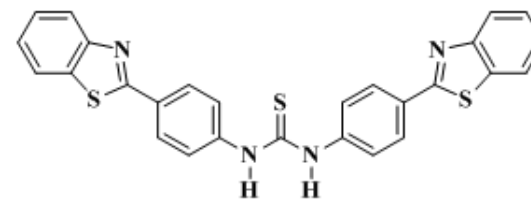


Figura A31. Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz) do composto **30** em DMSO-*d*₆.

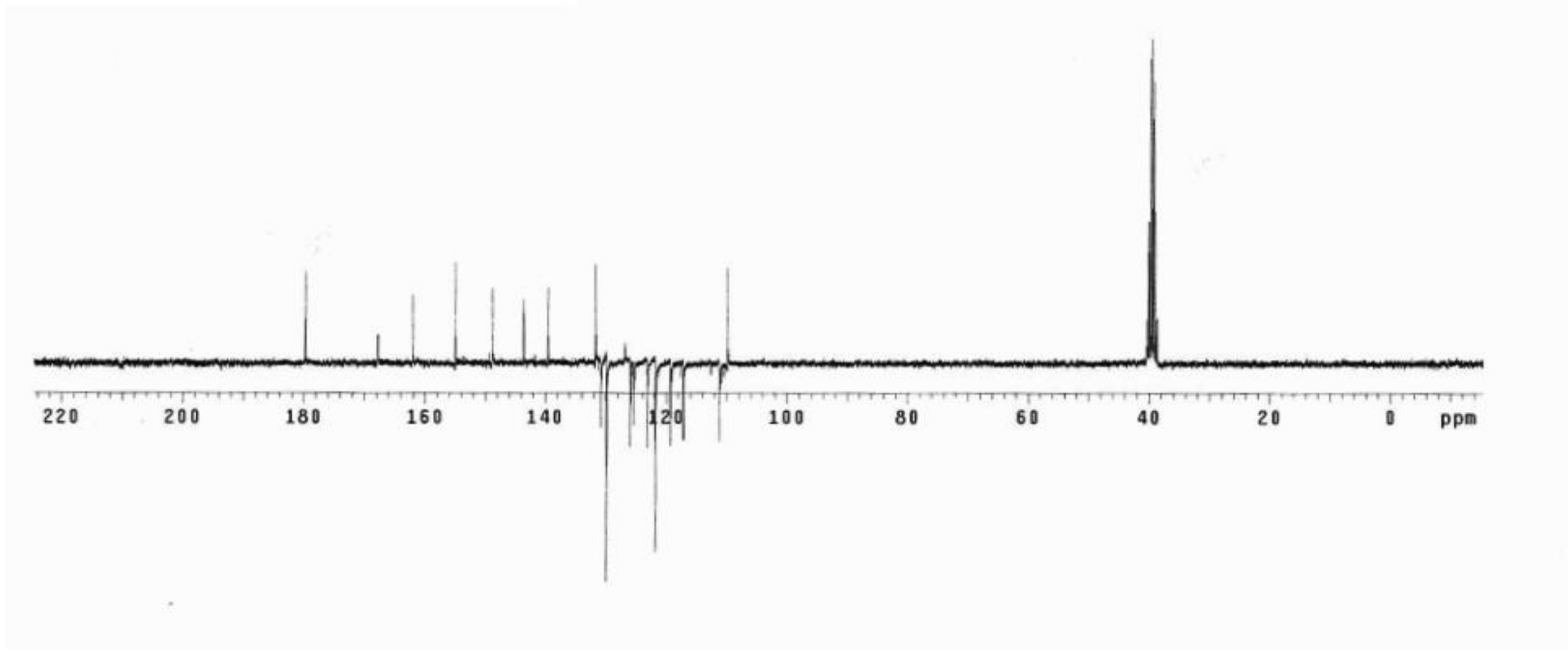
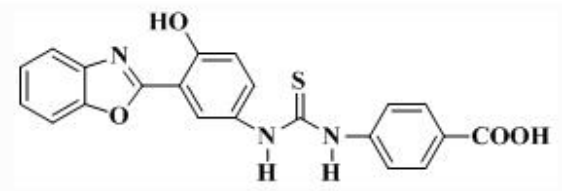


Figura A32. Espectro de RMN de ¹³C (75,5 MHz) do composto 31 em DMSO-d₆.

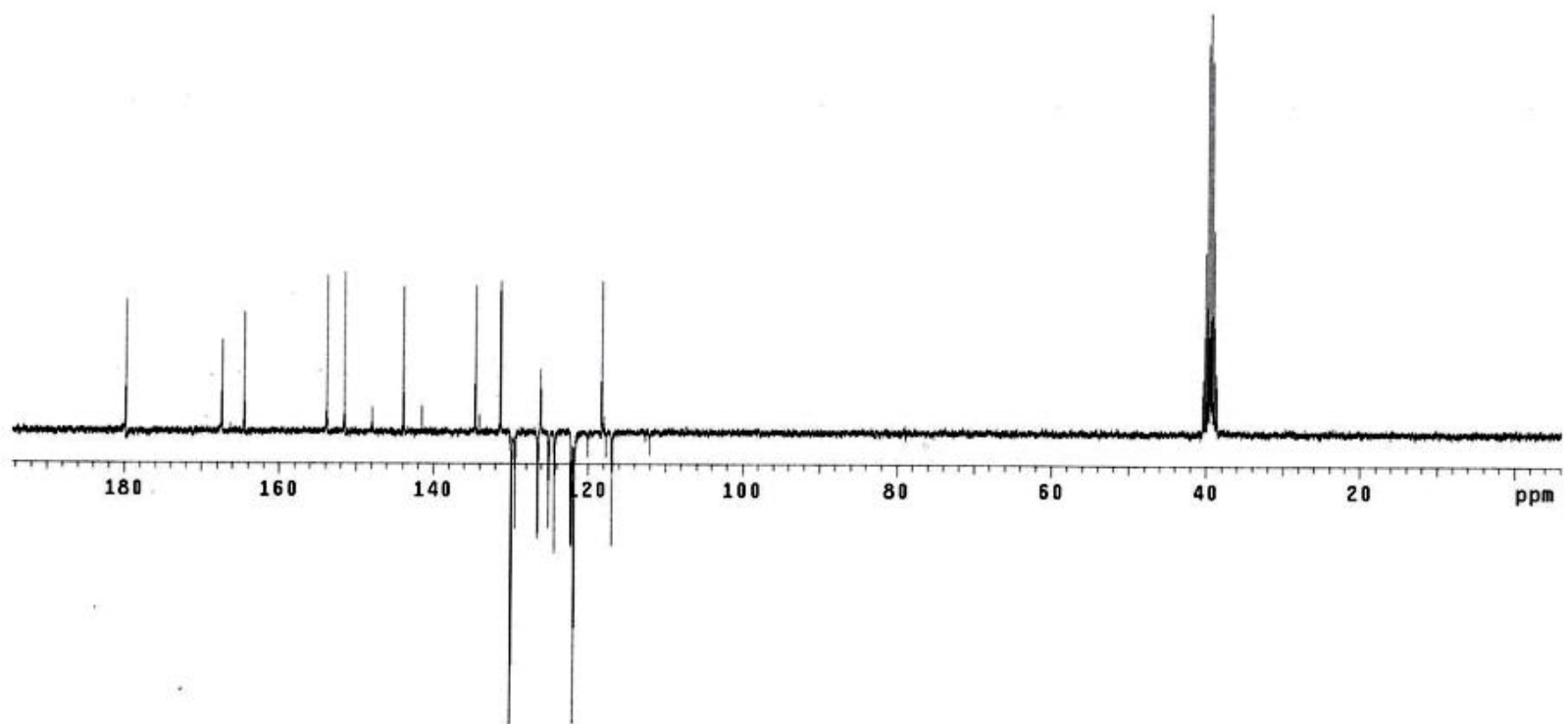
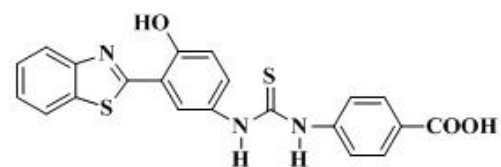


Figura A33. Espectro de RMN de ^{13}C (75,5 MHz) do composto **32** em $\text{DMSO-}d_6$.

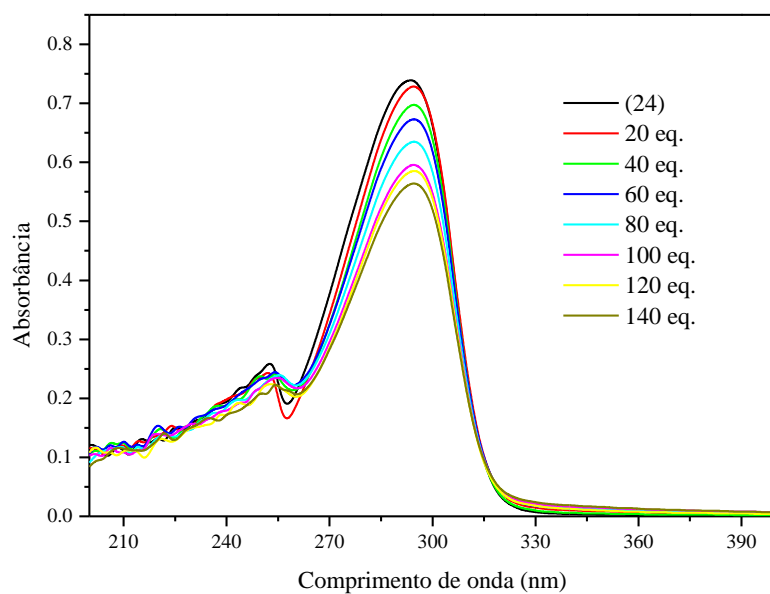


Figura A34. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Cl^- .

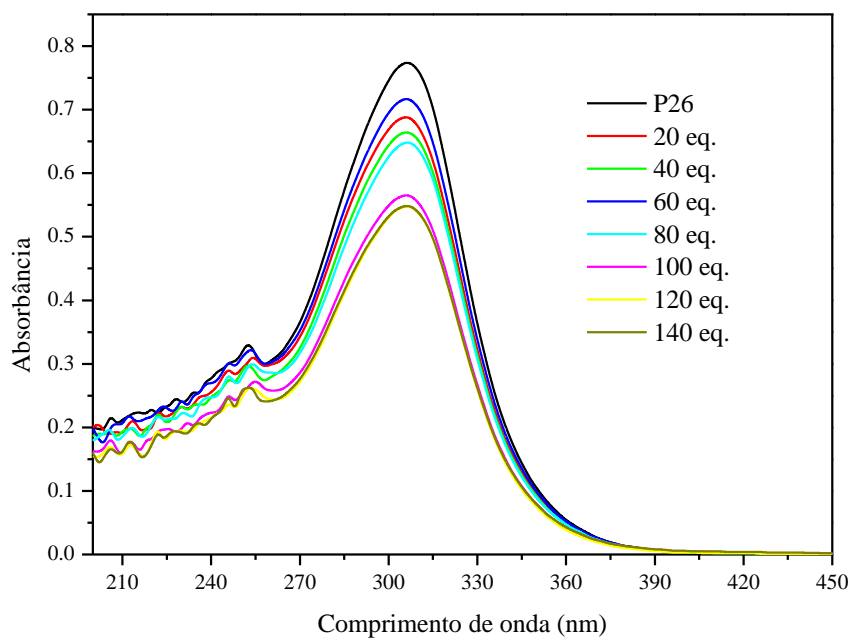


Figura A35. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Cl^- .

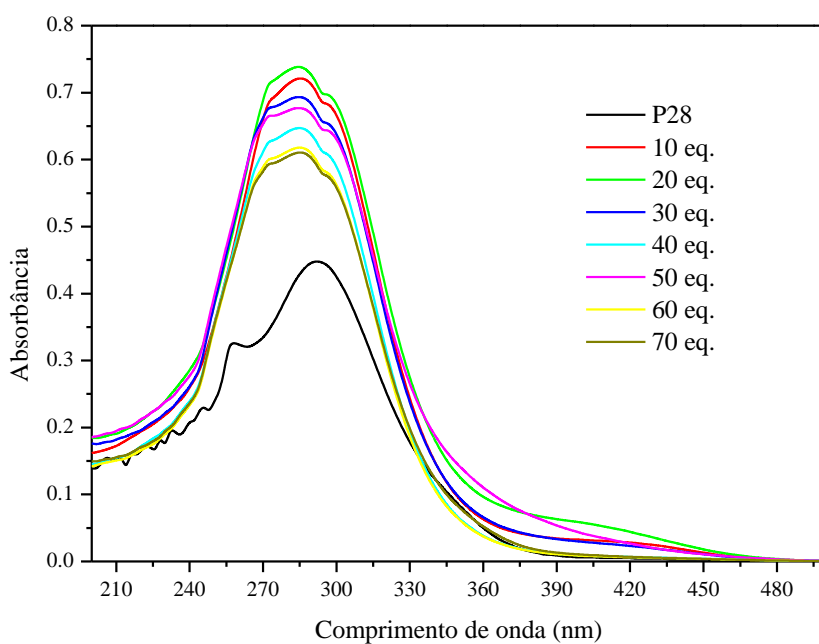


Figura A36. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **28** [$1,05 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de Cl⁻.

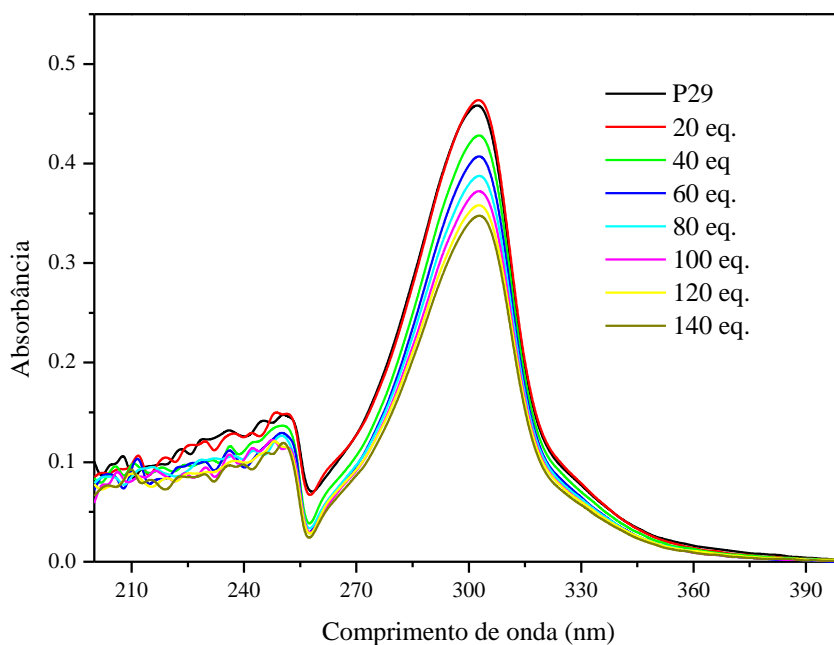


Figura A37. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Cl⁻.

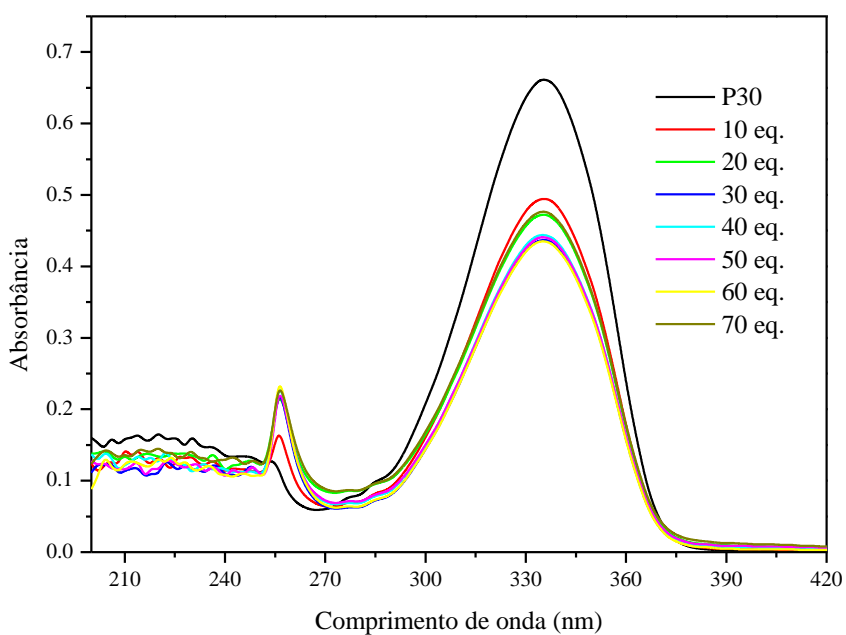


Figura A38. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de Cl^- .

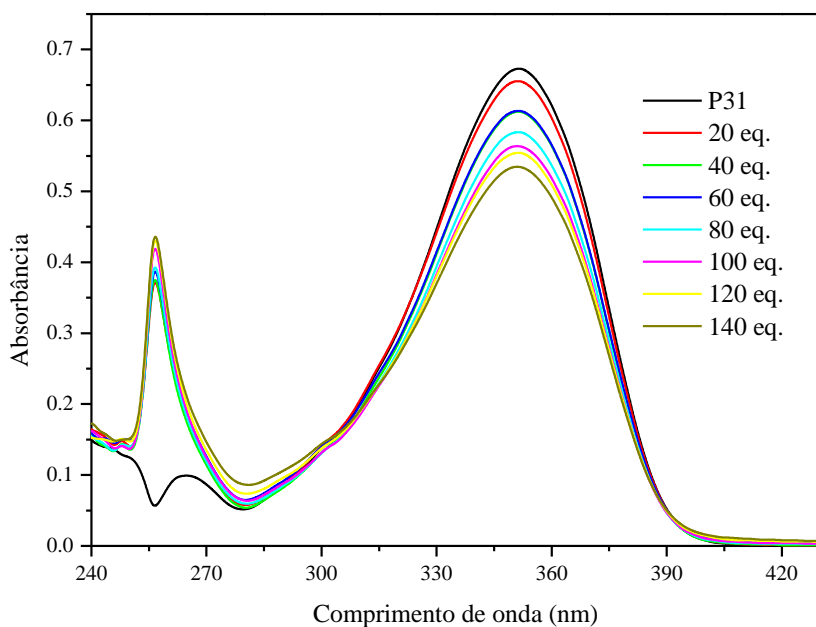


Figura A39. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Cl^- .

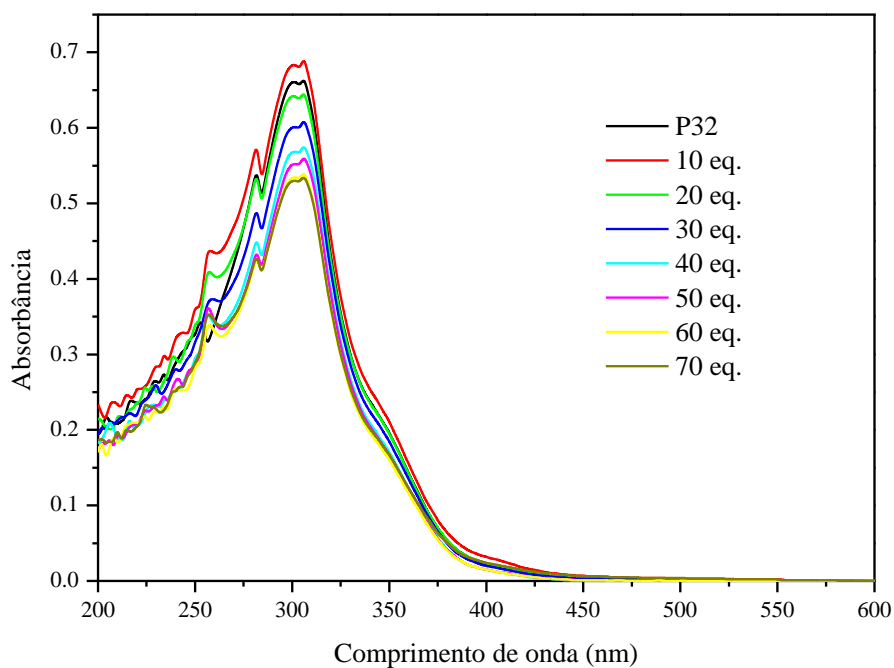


Figura A40. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **32** [$1,41 \cdot 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de Cl^- .

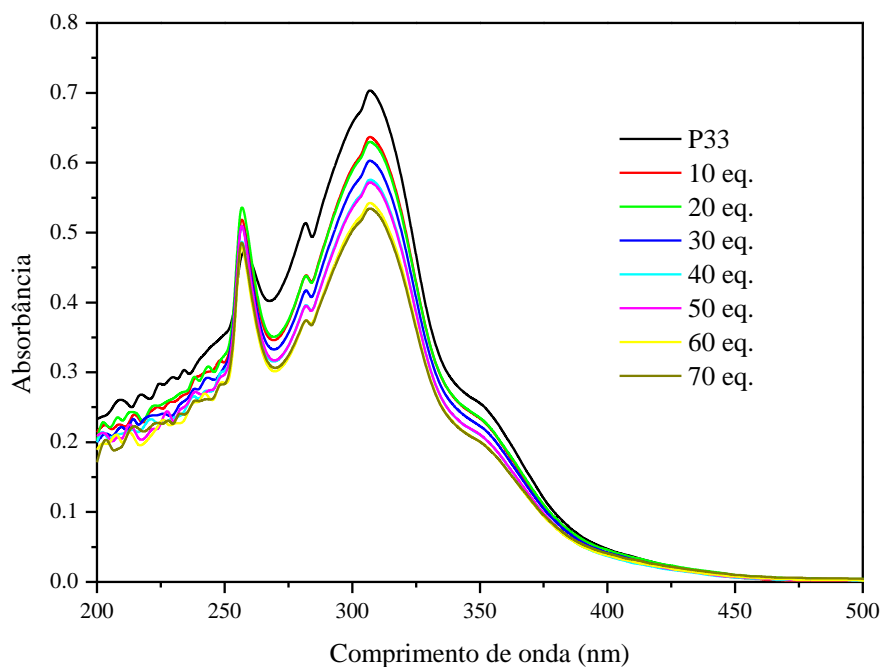


Figura A41. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **33** [$1,35 \cdot 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de Cl^- .

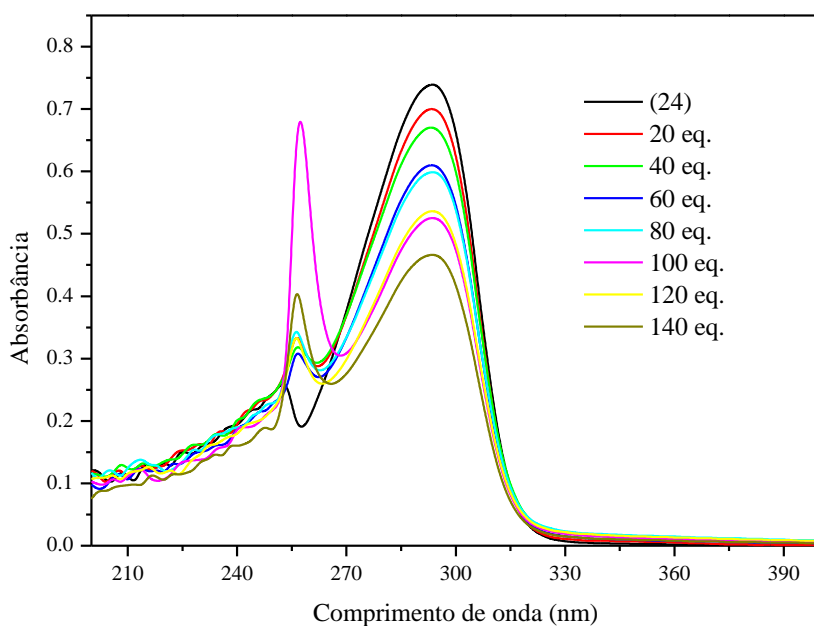


Figura A42. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Br^- .

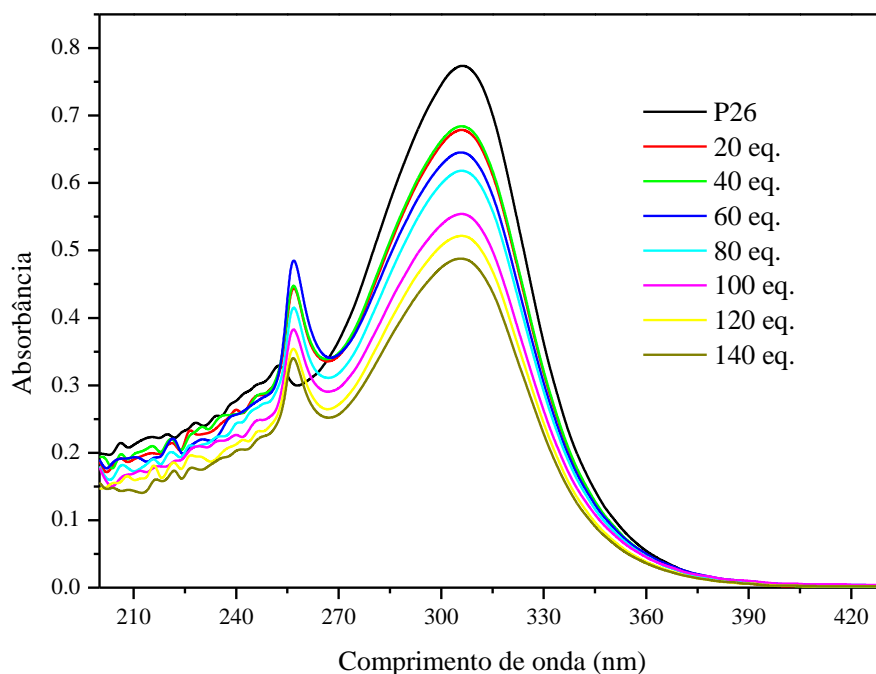


Figura A43. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$] após a adição de 20-140 equivalentes de Br^- .

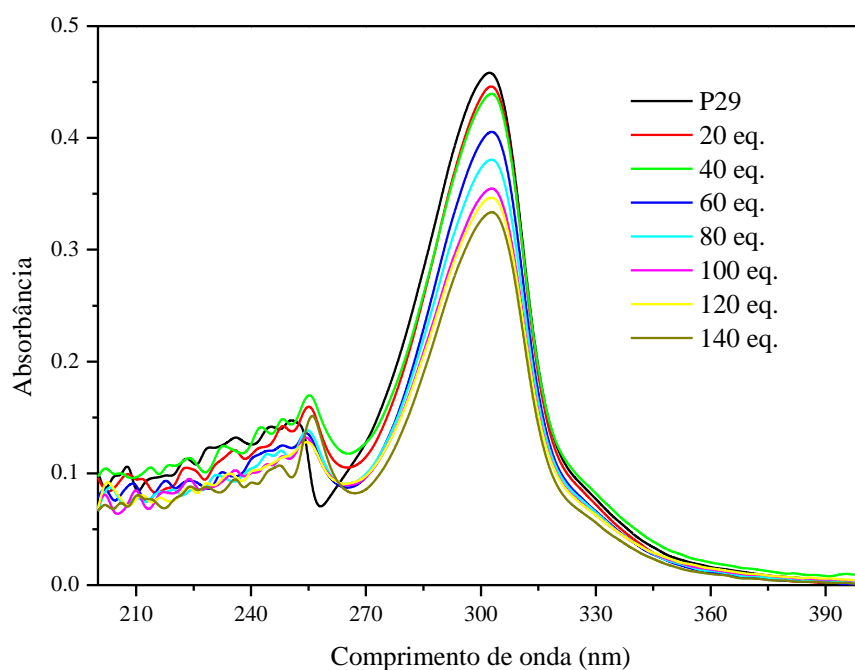


Figura A44. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Br^- .

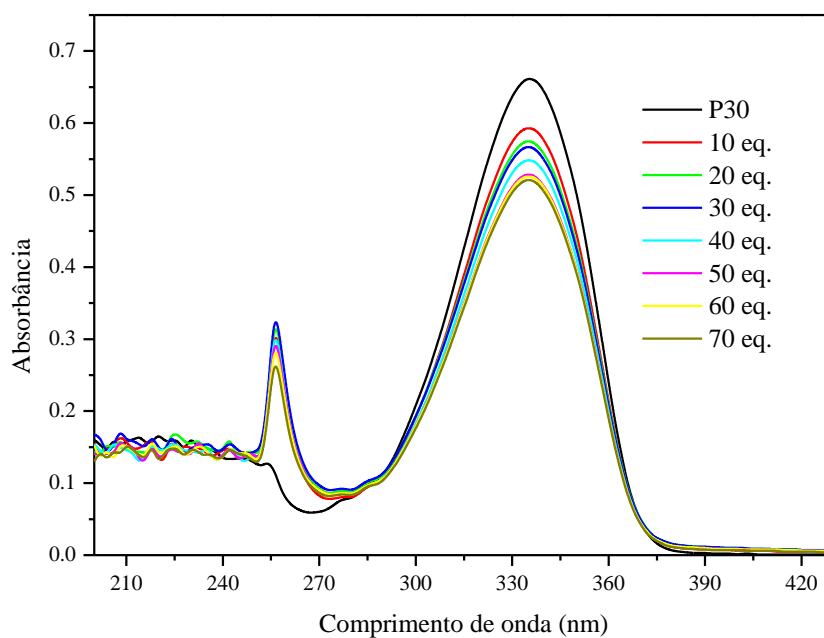


Figura A45. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de Br^- .

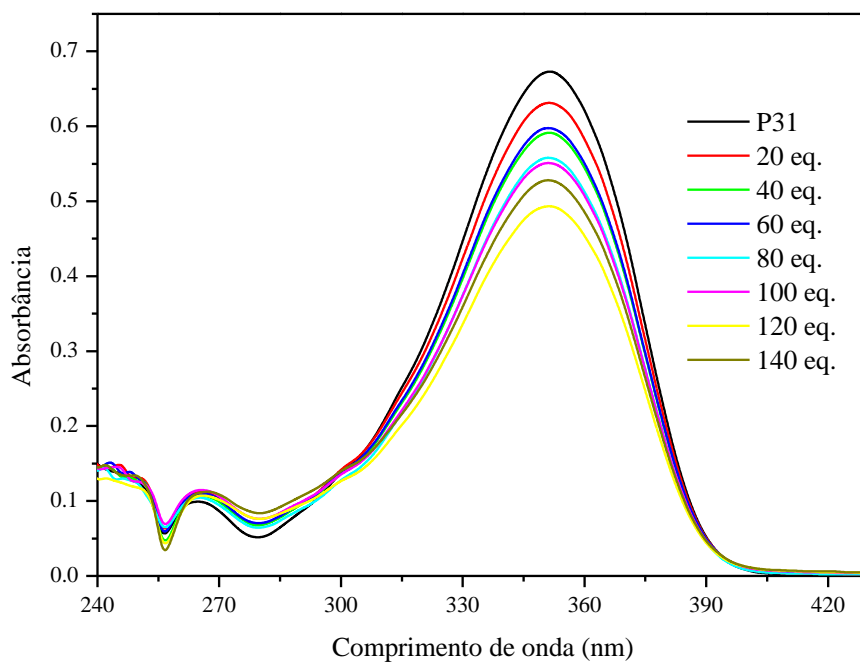


Figura A46. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de Br^- .

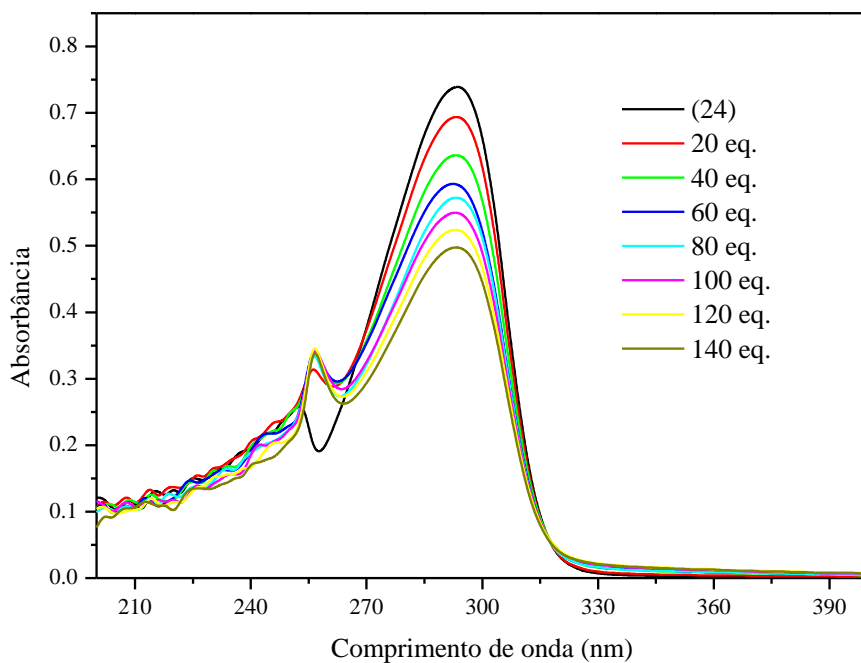


Figura A47. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de ClO_4^- .

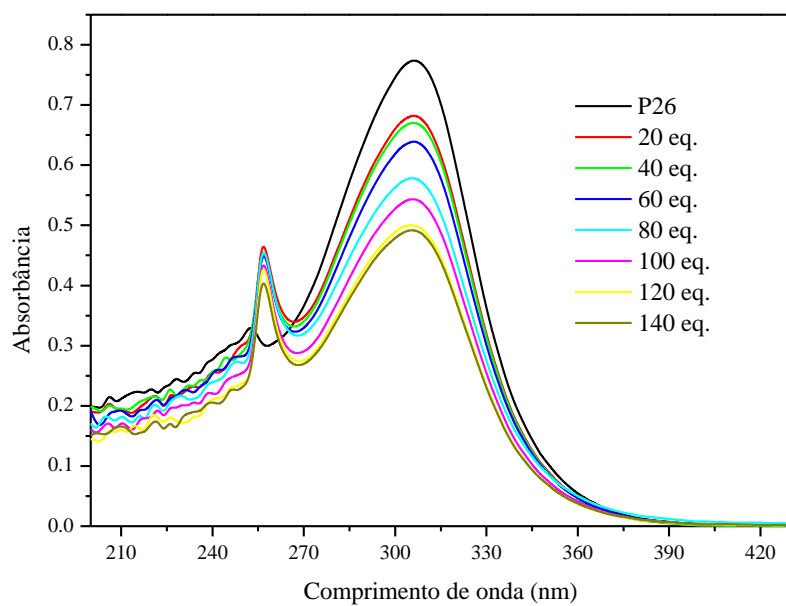


Figura A48. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de ClO_4^-

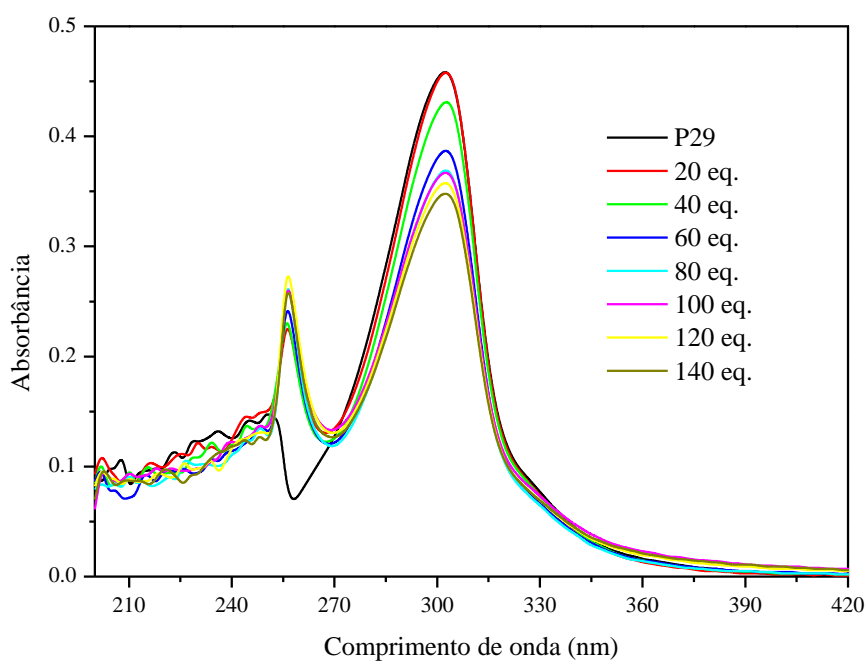


Figura A49. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de ClO_4^-

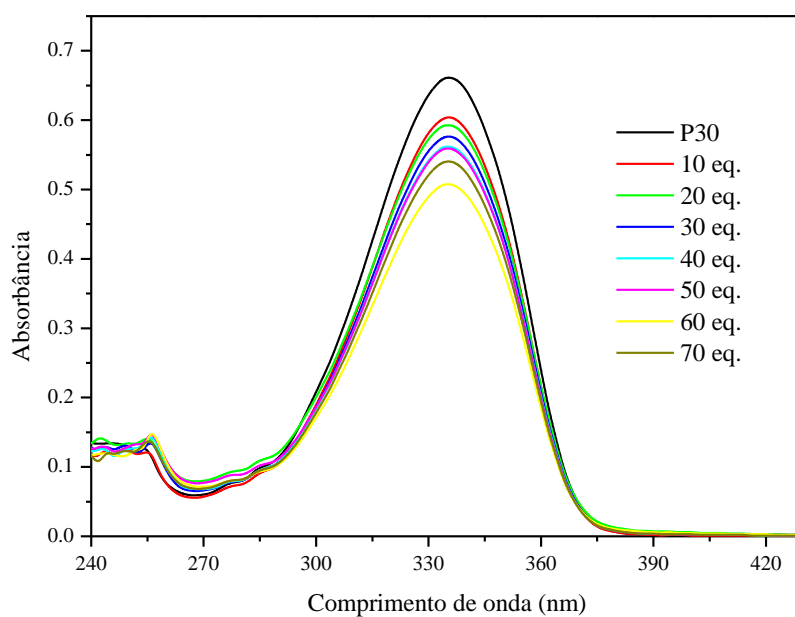


Figura A50. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de ClO_4^-

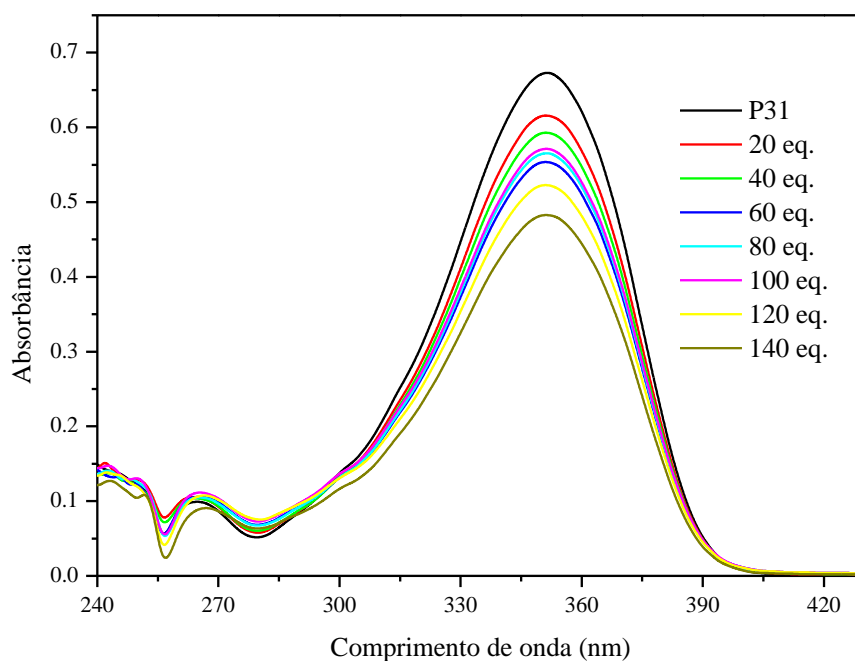


Figura A51. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de ClO_4^-

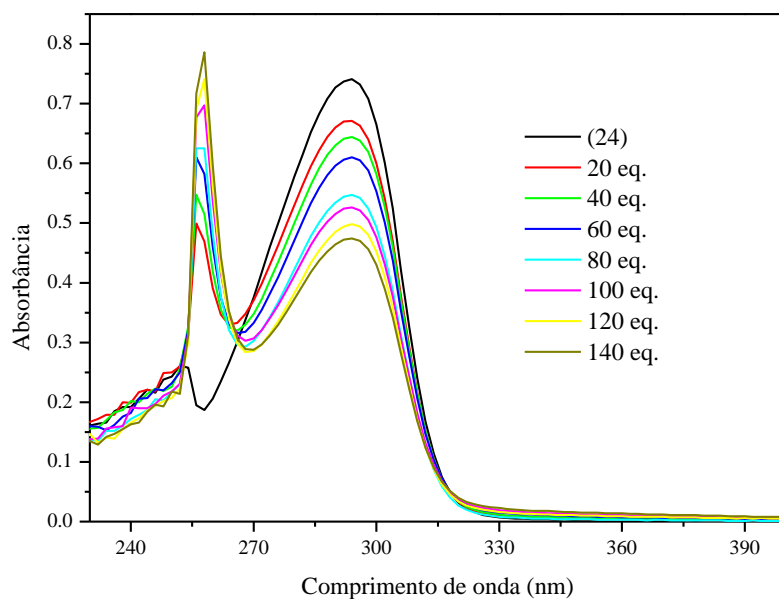


Figura A52. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de I.

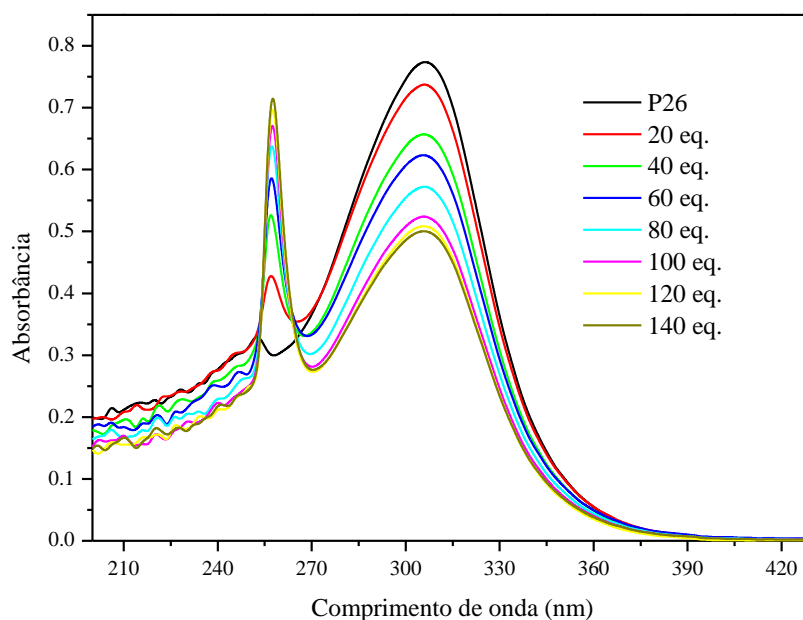


Figura A53. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de I.

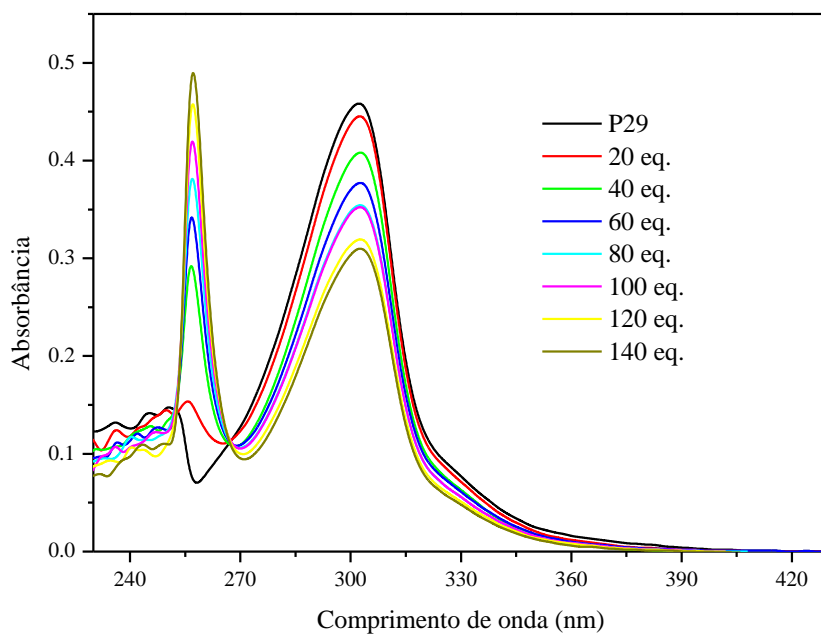


Figura A54. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de I.

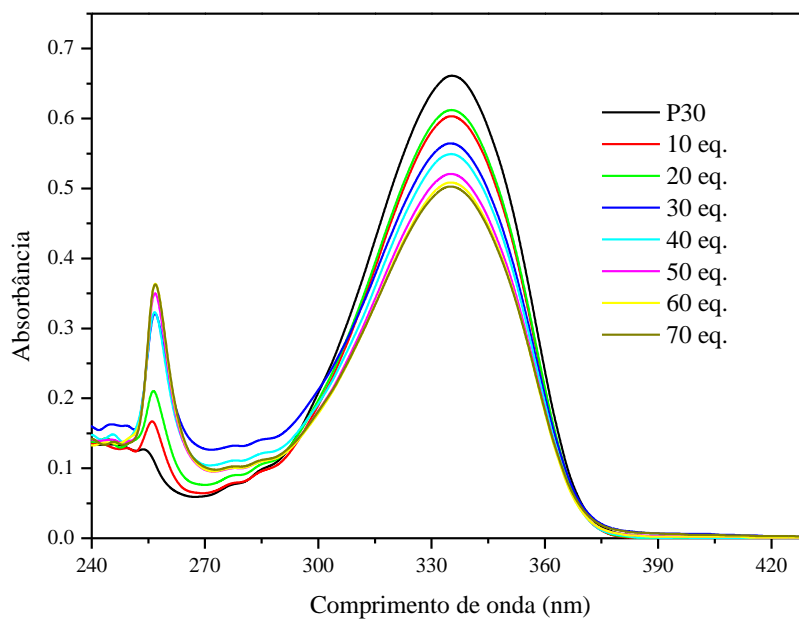


Figura A55. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de I.

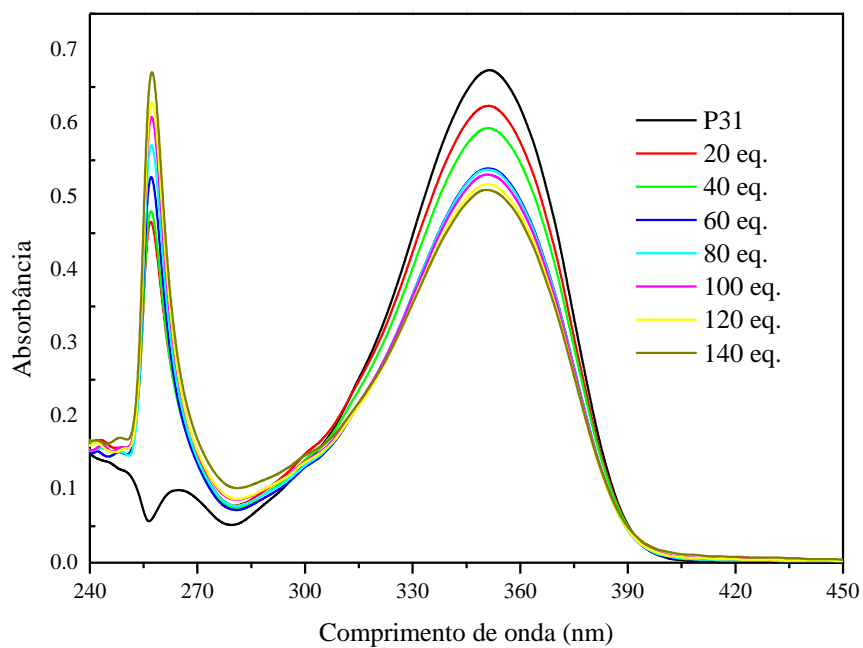


Figura A56. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de I^- .

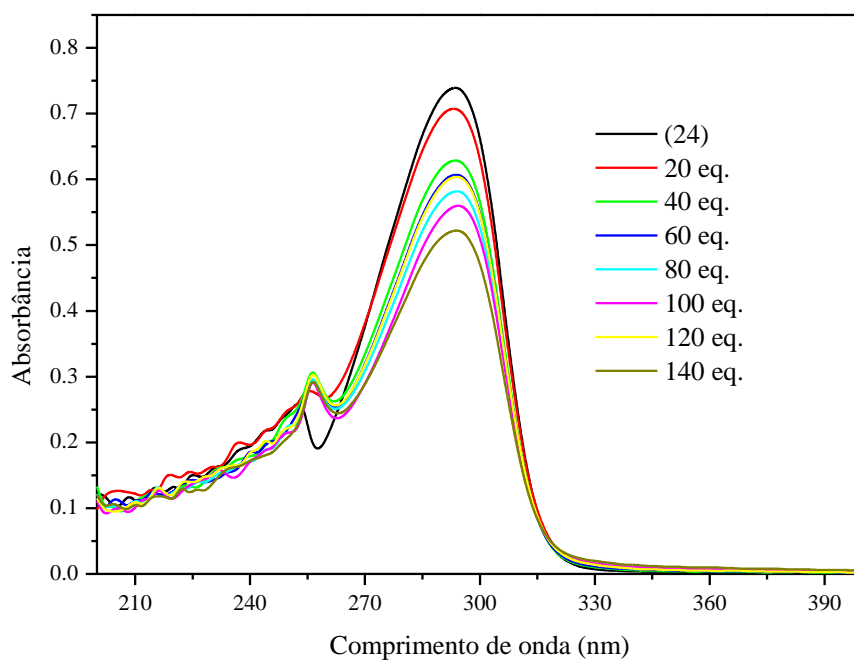


Figura A57. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de NO_3^- .

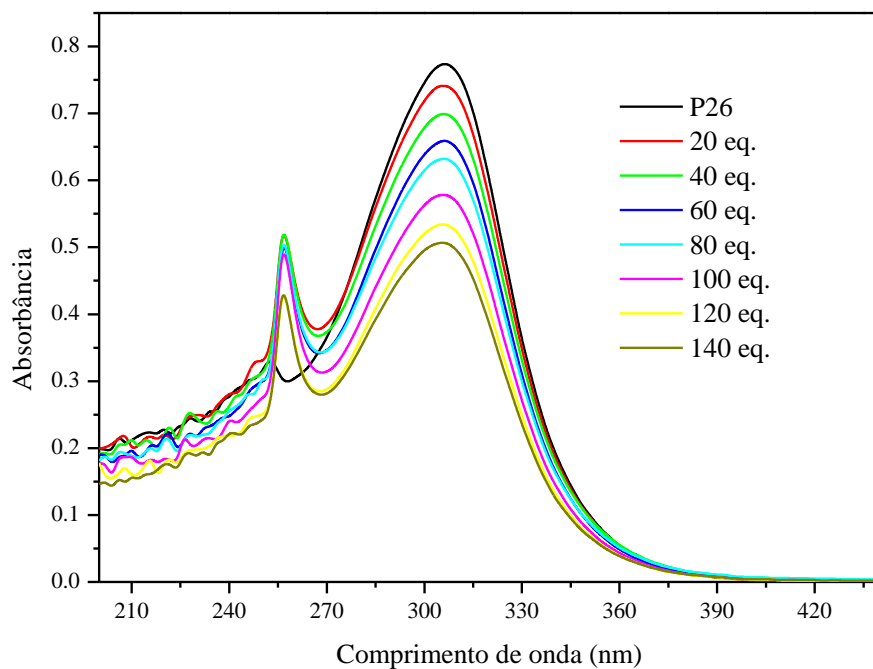


Figura A58. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de NO₃⁻.

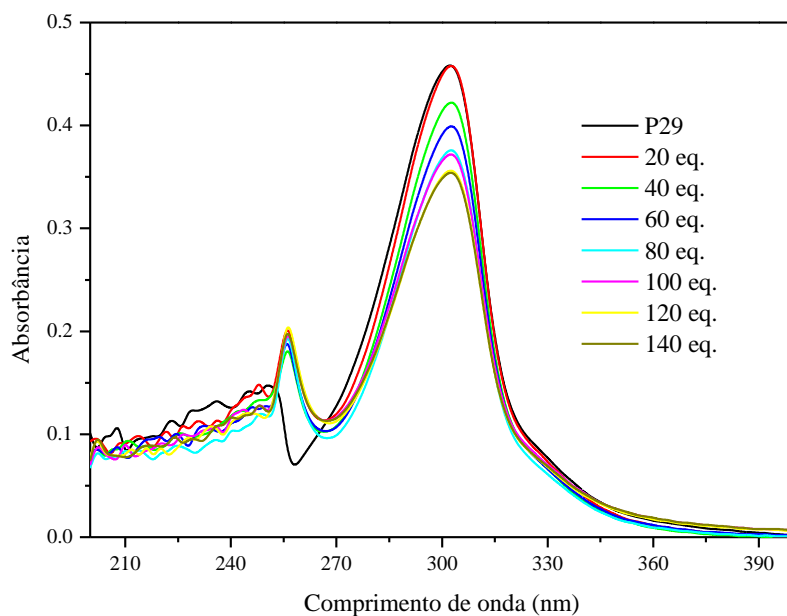


Figura A59. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de NO₃⁻.

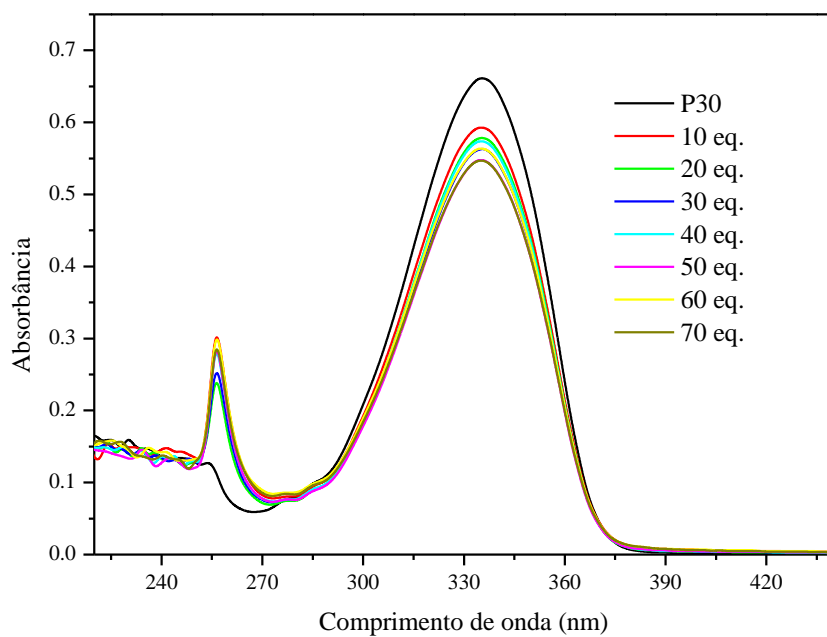


Figura A60. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de NO_3^- .

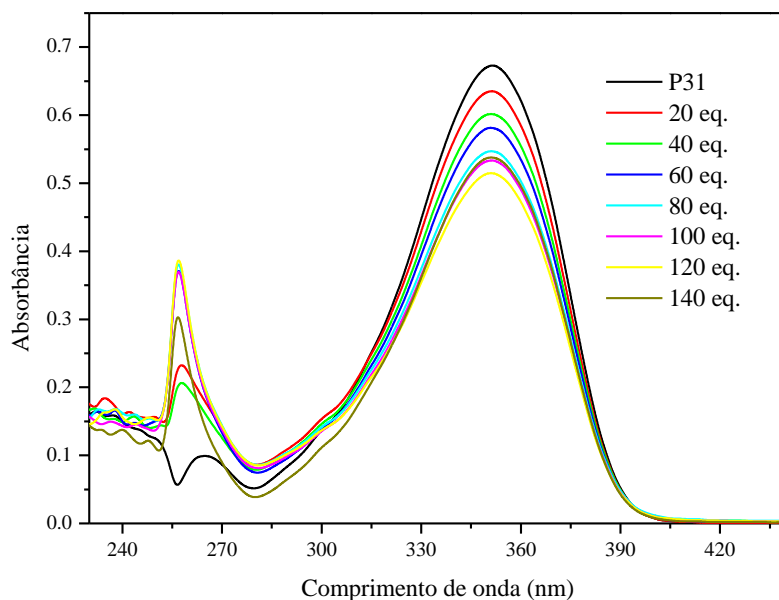


Figura A61. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de NO_3^- .

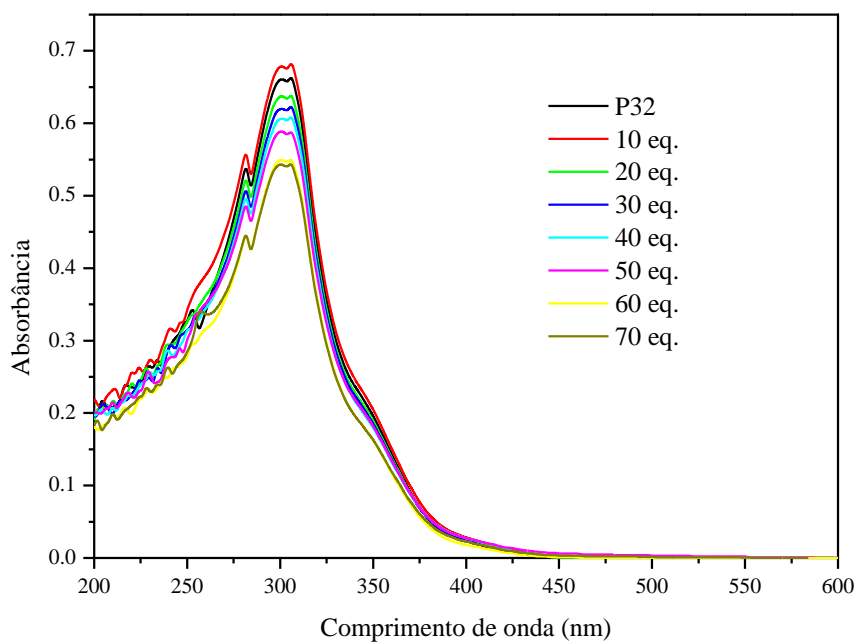


Figura A62. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **32** [$1,41 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de NO₃⁻.

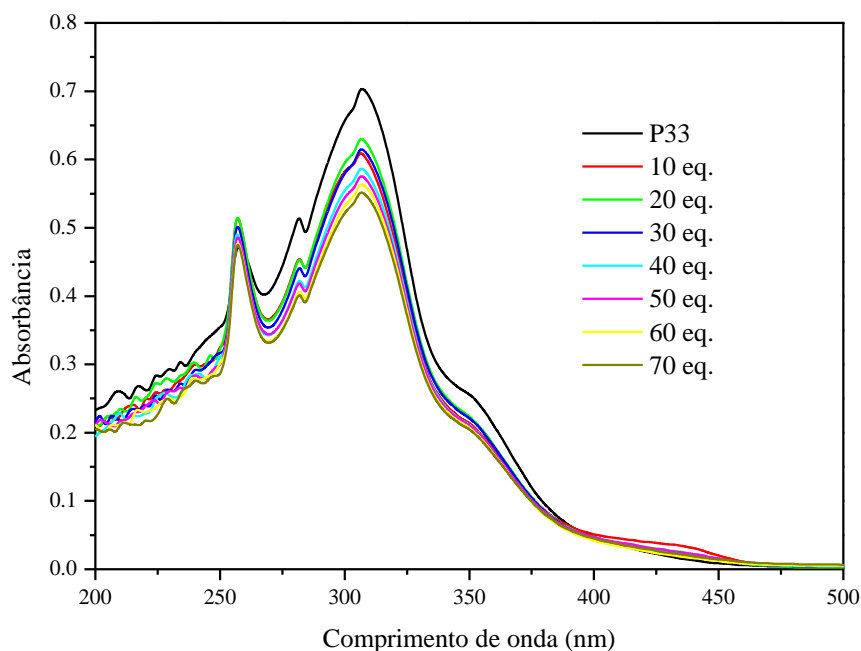


Figura A63. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **33** [$1,35 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de NO₃⁻.

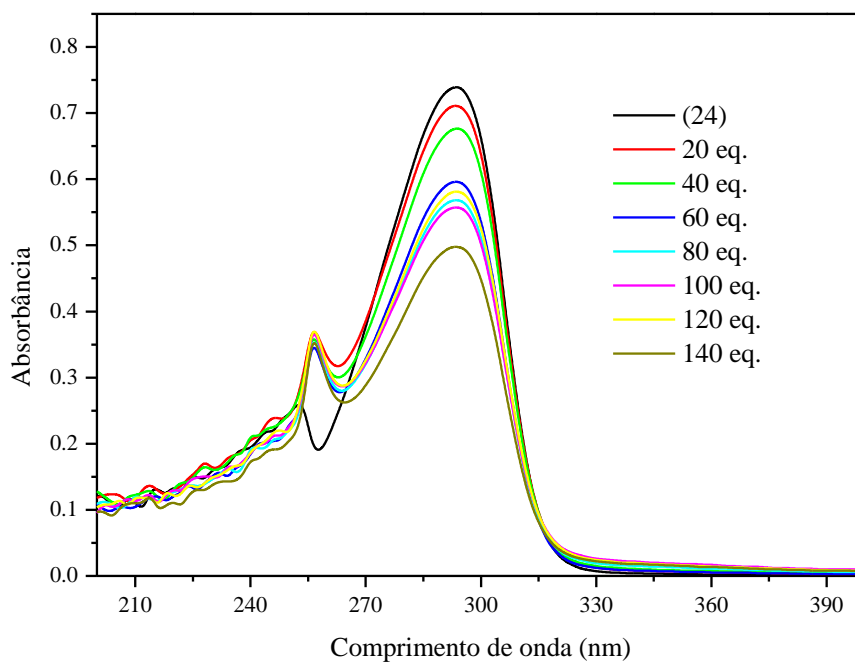


Figura A64. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **24** [$5,87 \times 10^{-6}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de HSO₄⁻.

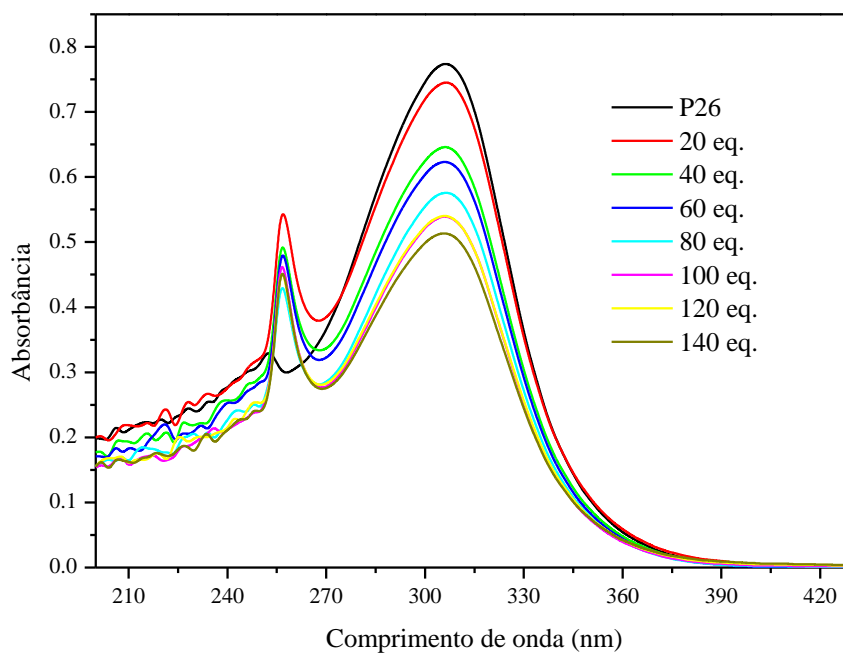


Figura A65. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **26** [$1,02 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de HSO₄⁻.

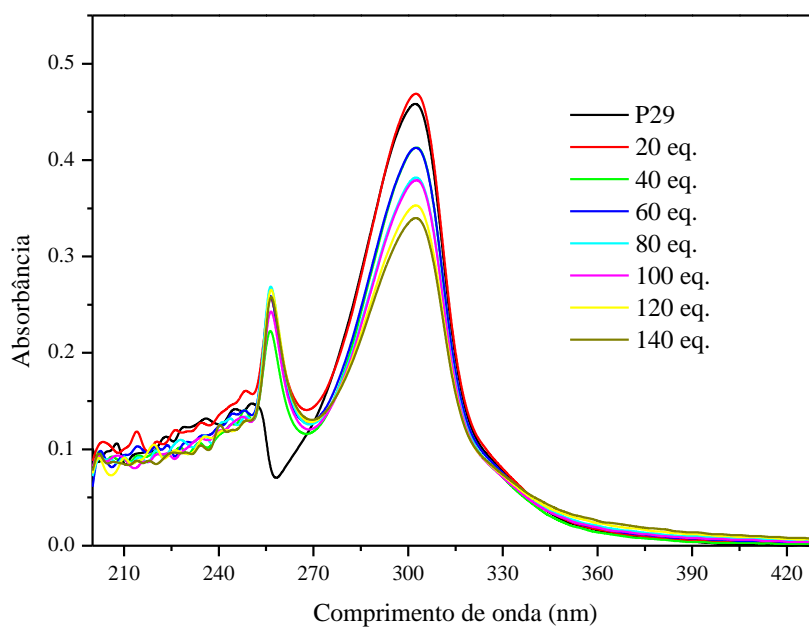


Figura A66. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **29** [$9,69 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 20-140 equivalentes de HSO₄⁻.

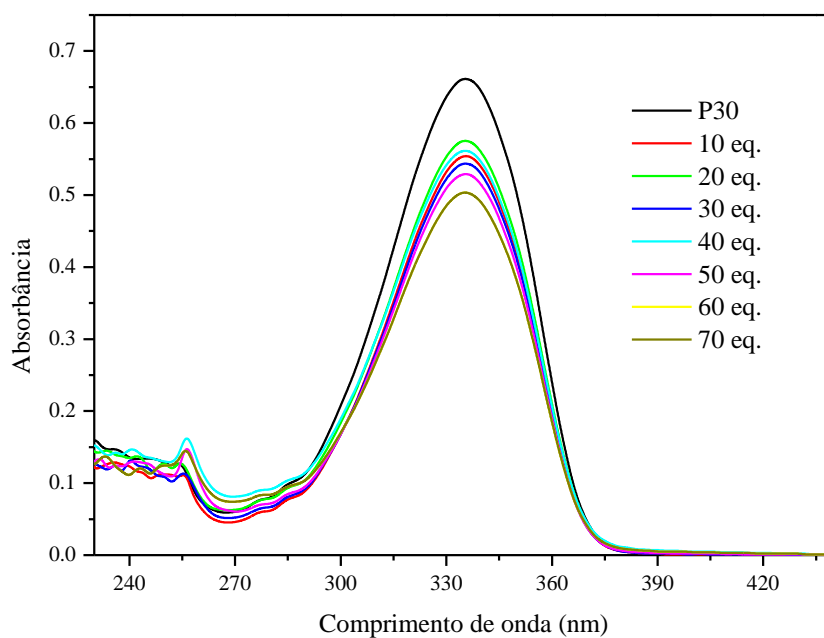


Figura A67. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **30** [$6,66 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de HSO₄⁻.

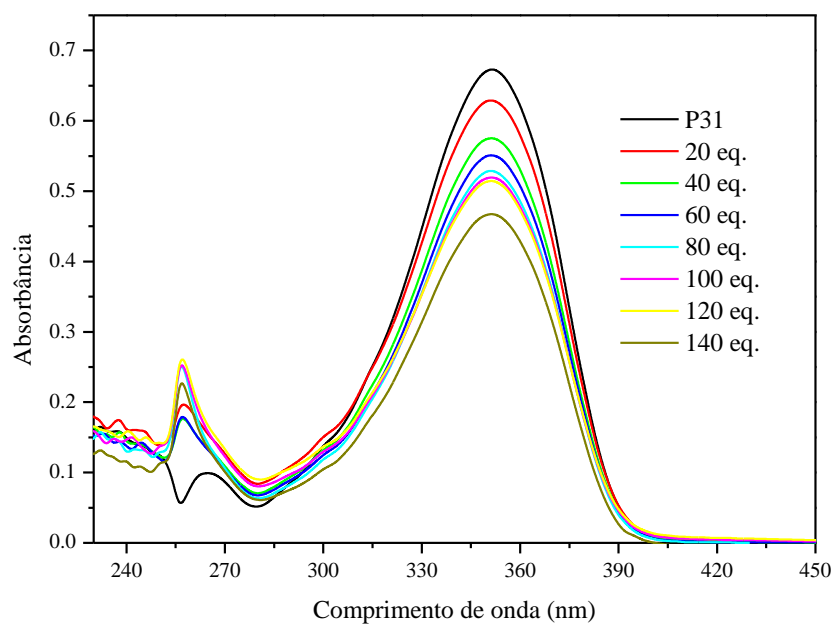


Figura A68. Espectros de absorção na região do UV-Vis para o composto **31** [$1,15 \times 10^{-5}$ M] após a adição de 10-70 equivalentes de HSO_4^- .