

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LOUISE KOMMERS REIMANN

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE HETEROCICLOS DE CONJUGAÇÃO ESTENDIDA
COMO POTENCIAIS SENSORES ÓPTICOS**

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LOUISE KOMMERS REIMANN

**SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE HETEROCICLOS DE CONJUGAÇÃO ESTENDIDA
COMO POTENCIAIS SENSORES ÓPTICOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre
2017

Dedico este trabalho à minha família por ser minha base e meu apoio desde sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pelo dom da vida, por me proteger e me abençoar infinitamente. Agradeço à Ele por me dar sabedoria e me orientar em todas as decisões.

Agradeço aos meus pais, Nilo e Elaine, por não medirem esforços para eu poder realizar meu sonho. Por me apoiarem e estarem ao meu lado em todas as etapas da vida. Agradeço por serem quem são e por me ensinarem o que é importante na vida. Obrigada por serem a minha referência.

À minha irmã, Flaviane, que é essencial na minha vida, agradeço pela sua amizade, por todo o amor e por estar sempre presente.

Ao meu orientador, Professor Fabiano, por ser um exemplo para mim, pela excelente orientação, por todos os conselhos e pela paciência.

Ao Rodrigo, por todo o ensino nesses dois anos de convivência, pela paciência no laboratório e, principalmente, pela amizade.

Aos colegas de laboratório do E208, agradeço os conhecimentos compartilhados e por tornarem o dia a dia mais leve e alegre.

RESUMO

As cianinas são uma classe de corantes orgânicos que vem ganhando destaque, principalmente na sua aplicação como sensores ópticos e como marcadores celulares, devido à sua ampla faixa de absorção e emissão na região espectral. Assim, este trabalho de conclusão de curso apresenta a síntese de uma classe de heptametenos cianinas catiônicas substituídas na posição meso, bem como a sua caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H e de ^{13}C).

Com o intuito de analisar a resposta dessa classe de corantes em solventes com diferentes polaridades, os compostos foram investigados através da técnica de espectroscopia de absorção e emissão na região do visível ao infravermelho próximo (Vis-NIR). Observou-se que embora as moléculas sintetizadas (**17-18**) apresentem variação do máximo de absorção com a polaridade do solvente, não é observada uma tendência para este comportamento. Mesmo assim, estas apresentam uma importante resposta em solventes polares próticos, além da formação de agregados do tipo H, independentemente da polaridade do solvente. Com isso foi realizado um estudo mais aprofundado do comportamento no estado fundamental e excitado através das relações de Lippert-Mataga, sendo possível mensurar o momento de dipolo através de misturas de solventes em diferentes proporções entre acetonitrila e 1,4-dioxano. Assim, foi possível constatar que os compostos apresentam um maior momento de dipolo quando se encontram no estado fundamental. Desta forma, os compostos sintetizados foram estudados para a aplicação como quimiossensores colorimétricos na adulteração de etanol com metanol.

ABSTRACT

Cyanine are important organic dyes in the optical sensor field and targeted imaging agent, due their large spectral range of absorption and emission. In this way, this work presents the synthesis of a series cationic heptamethine cyanine substituted at the meso position, as well their characterization by ^1H and ^{13}C NMR.

In order to better characterize their photophysical behaviour, these compounds were investigated by absorption and emission spectroscopy in visible to the near infrared (Vis-NIR) using organic solvents with different polarities. Despite the observed changes on the absorption maxima, the solvent polarity was not able to tailor the location of these maxima. However, these dyes presented some important response in polar protic solvents. Moreover, it also could be observed that these compounds could aggregate in solution to form H-aggregates). The Lippert-Mataga relation, indicates that these compounds present higher dipole moment in the ground state in comparison with the excited state. Based on these results, the compounds were studied as optical sensors to investigate ethanol adulteration with methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Heptametenos cianinas substituídas na posição meso.....	13
Figura 2.	Cianinas com diferentes números de carbonos sp^2	14
Figura 3.	Cianinas com diferentes números de carbonos sp^2	15
Figura 4.	Momento de dipolo e diferentes máximos de absorção	15
Figura 5.	Possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.....	16
Figura 6.	Transição eletrônica singlete e triplete	17
Figura 7.	Efeito das ligações π conjugadas na energia de transição eletrônica $^1\pi-\pi^*$	17
Figura 8.	Diagrama de Jablonski.....	18
Figura 9.	Solvatocromismo positivo e negativo	19
Figura 10.	Esquema de diferentes agregados formados nas cianinas	20
Figura 11.	Espectros de emissão do fluoróforo na presença de diferentes solventes.....	21
Figura 12.	Esquema de funcionamento de um quimiossensor.....	22
Figura 13.	Indóis quaternizados	24
Figura 14.	Espectro de RMN de 1H do composto 10 em $DMSO-d_6$ (400 MHz).....	25
Figura 15.	Cianinas sintetizadas	26
Figura 16.	Espectro ampliado, entre 3,0 e 1,05 ppm, de RMN de 1H do composto 14 em $CDCl_3$ (400 MHz).....	27
Figura 17.	Proposta mecanística para a síntese de heptametenos cianinas substituída na posição meso	28
Figura 18.	Heptametenos cianinas substituídas na posição meso.....	29
Figura 19.	Espectro ampliado de RMN de 1H , entre 2,80 e 0,80 ppm, do composto 18 em $DMSO-d_6$ (400 MHz)	30
Figura 20.	Espectro ampliado de RMN de 1H , entre 7,40 e 3,80 ppm, do composto 18 em $DMSO-d_6$ (400 MHz)	31
Figura 21.	Espectro normalizado de absorção do Vis-NIR do composto 17	32
Figura 22.	Composto 17 na presença de 1,4-dioxano, diclorometano e acetonitrila (esquerda para direita).....	33
Figura 23.	Espectro normalizado de emissão de fluorescência da banda responsável pelo agregado H do composto 17	34
Figura 24.	Espectro normalizado de emissão de fluorescência do máximo de absorção do composto 17	34
Figura 25.	Espectros de absorção na região do UV-Vis (A), emissão de fluorescência (B) e função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de absorção,	

	emissão e deslocamento de Stokes (C) do composto 18 em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano.	36
Figura 26.	Proposta de estrutura responsável pelo ICT	37
Figura 27.	Composto 17 na presença de etanol e metanol	38
Figura 28.	Composto 17 na presença de etanol com percentagens de metanol entre 0,5% e 10% e máximos de absorção ampliados (figura da esquerda e direita, respectivamente).....	39
Figura 29.	Composto 17 na presença de etanol com percentagens de metanol entre 0,5% e 50% e máximos de absorção ampliados (figura da esquerda e direita, respectivamente).....	39

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.	Quaternização do composto 10	24
Esquema 2.	Síntese do composto 13	25
Esquema 3.	Síntese dos compostos 14-15	26
Esquema 4.	Síntese dos compostos 17-18	28

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs	Absorção
ACN	Acetonitrila
COSY	Espectroscopia de correlação homonuclear
d	Dubleto
DCM	Diclorometano
dd	Duplo dubleto
Diox	1,4-Dioxano
E_{GAP}	Energia entre o HOMO e o LUMO
Em	Emissão de fluorescência
eV	Elétron Volt
ICT	Transferência de carga intramolecular
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
J	Constante de Acoplamento
LE	Localmente excitada
LUMO	Orbital molecular desocupado de menos energia
m	Multiplete
MHz	10^6 Hertz
nm	Nanômetro
RMN de 1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
s	Singleto
t	Triplete
TEA	Trietilamina
UV	Ultravioleta
Vis-NIR	Visível-Infravermelho próximo
ϵ	Absortividade molar
ϵ_{mix}	Constante dielétrica da mistura de solventes
δ	Deslocamento químico
λ_{ABS}	Comprimento de onda de absorção
λ_{Em}	Comprimento de onda de emissão
Δf	Função de Polaridade do Solvente
$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. CIANINAS.....	14
3.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS	15
3.2.1. SOLVATOCROMISMO	18
3.2.2. AGREGADOS DO TIPO H E J.....	19
3.2.3. TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR.....	20
3.2.4. EFEITO DA POLARIDADE DO SOLVENTE NO MECANISMO ICT.....	21
3.2.5. SENSORES	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 SÍNTESE DOS INDÓIS.....	24
4.2 SÍNTESE DO SAL PENTAMETÍNICO.....	25
4.3 SÍNTESE DE HEPTAMETENOS CIANINAS.....	26
4.4 SÍNTESE DE HEPTAMETENOS CIANINAS SUBSTITUÍDAS NA POSIÇÃO MESO.....	27
4.5 ESTUDO FOTOFÍSICO.....	31
4.6 EFEITO DA POLARIDADE DO SOLVENTE	35
4.7 AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS COMO SENSORES ÓPTICOS PARA ADULTERAÇÃO DO ETANOL COM METANOL	38
5. CONCLUSÃO	41
6. PARTE EXPERIMENTAL	42
6.1 SÍNTESE DOS INDÓIS.....	42
6.2 SÍNTESE DO SAL PENTAMETÍNICO.....	42
6.3 SÍNTESE DE HEPTAMETENOS CIANINAS.....	43
6.4 SÍNTESE DE HEPTAMETENOS CIANINAS SUBSTITUÍDAS NA POSIÇÃO MESO	44
REFERÊNCIAS	45
ANEXOS	48

1. INTRODUÇÃO

A primeira cianina foi descrita na literatura em 1856, por C. H. G. Williams. Ao sintetizar uma emulsão de haleto de prata, notou que esse era fotossensível na região espectral que haletos de prata não costumavam ser. Dessa forma surgiu uma nova classe de moléculas orgânicas e a partir de então as cianinas vem sendo alvo de estudos com aplicação em potencial em diversas áreas.

As cianinas são uma classe de corantes orgânicos que se caracterizam por possuir cadeia polimetínica conjugada, com número ímpar de carbonos, ligando dois centros de nitrogênio e podendo, ainda, ser carregada positivamente, negativamente, zwitteriônica ou neutra. Devido a estas características estruturais as cianinas absorvem e emitem radiação na região do visível ao infravermelho próximo (Vis-NIR) do espectro eletrônico.

Assim, a aplicação de cianinas em diversas áreas vem ganhando destaque, como por exemplo, o emprego como sensores ópticos, sensores de pH, fotossensibilizadores em células solares, marcadores em células cancerígenas, fototerapia, entre outros. Essa extensa área de aproveitamento se deve, principalmente, pela modulação dos máximos de absorção e emissão conforme a capacidade de conjugação da cadeia polimetínica e também pelos diferentes substituintes, tanto na cadeia alquílica quanto na posição central ou, ainda, os diferentes anéis indólicos ligados nas partes terminais das cianinas.

Além disso, as cianinas frequentemente apresentam diferentes respostas conforme o meio eletrônico inserido, resultando em mudanças nos máximos de absorção e emissão na região do Vis-NIR, causado pelas diferenças de polaridades dos solventes. Visto que, por terem suas estruturas químicas modificadas, a aplicação de heptametenos cianinas como sensores químicos e sensores ópticos é bastante interessante.

Sendo assim, o presente trabalho apresenta a síntese de heptametenos cianinas substituídas na posição meso e sua caracterização fotofísica, avaliando a potencial aplicação como sensores ópticos para a problemática de adulteração do etanol com metanol.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Síntese de novas heptametenos cianinas substituídas na posição meso, a partir de cianinas simétricas, que diferem entre si pelos substituintes alifáticos e seu estudo como sensores ópticos.

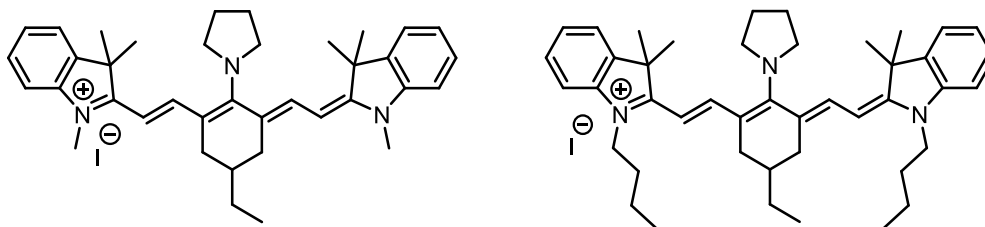


Figura 1. Heptametenos cianinas substituídas na posição meso.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de heptametenos cianinas substituídas na posição meso;
- Caracterização fotofísica por espectroscopia de absorção e emissão na região do Vis-NIR;
- Avaliação das características fotofísicas dos compostos sintetizados como sensores ópticos para a adulteração do etanol com metanol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CIANINAS

As cianinas são uma classe de corantes orgânicos que se caracterizam por possuírem cadeia polimetínica conjugada, no qual é variado o número de carbonos sp^2 , sendo esse número ímpar e formando o sistema π conjugado entre o grupo doador e o grupo aceptor de elétrons. O sistema π conjugado liga os dois centros heterocíclicos das porções terminais que é, geralmente, constituído de nitrogênio (**Figura 2**).¹

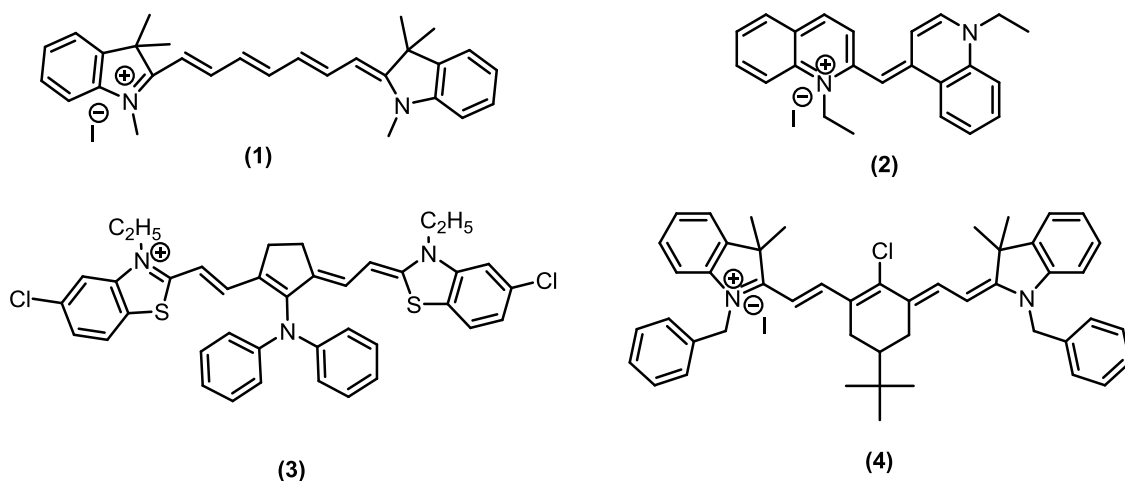


Figura 2. Cianinas com diferentes números de carbonos sp^2 .

Conforme o número de carbonos sp^2 da molécula, a cianina é classificada como mono, tri, penta ou heptametano. Assim, as diferentes classificações de cianinas compõe a classe de corantes polimetínicos caracterizados pela ampla faixa de absorção e emissão na região do visível ao infravermelho próximo do espectro.

Dentro desta classe de corantes orgânicos, as cianinas podem ser zwitteriônica (composto 5), caracterizadas pela presença de carga positiva e negativa, neutras (composto 6), aniônicas (composto 7) ou ainda catiônicas (composto 8), conforme **Figura 3**. Essas características em conjunto com o aumento da polaridade do solvente levam a diferentes deslocamentos eletrônicos e conjugação dos elétrons π da molécula, modulando os máximos de absorção e emissão para diferentes comprimentos de onda conforme a posição da carga e, conseqüentemente, o momento de dipolo da molécula, conforme **Figura 4**.²⁻⁴

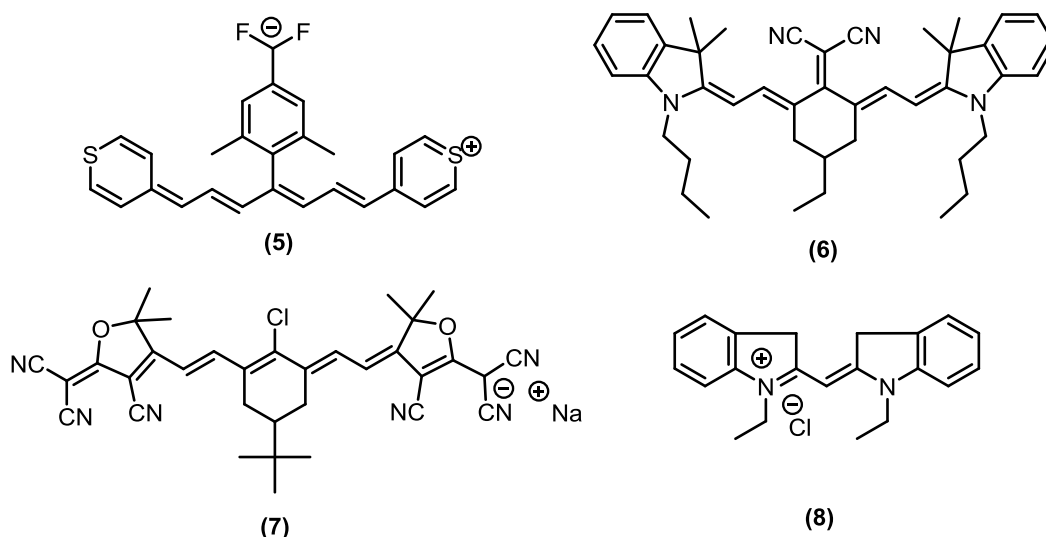


Figura 3. Cianinas com diferentes números de carbonos sp^2 .

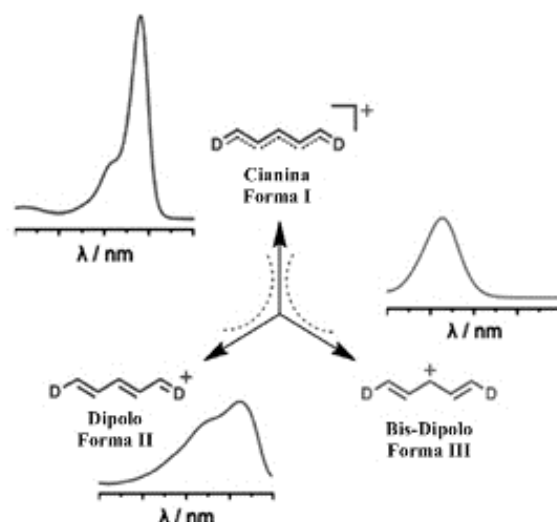


Figura 4. Momento de dipolo e mudança nos máximos de absorção.

Dessa forma, um importante aspecto das cianinas é a presença de grupos doadores e retiradores de elétrons, quando interligados por um sistema de conjugação π , formam o sistema “*push-pull*”. Além dos grupos heterocíclicos, os diferentes substituintes na posição central da molécula e/ou a presença de carga formal influenciam diretamente o comportamento deste sistema, modulando assim os máximos de absorção e emissão da molécula e o momento de dipolo da mesma, que sofrem influência direta na presença de solventes polares.^{2,5-7}

3.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS

O processo de transição eletrônica consiste na absorção de um fóton e promoção de um elétron do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO). Assim, a molécula atinge um estado excitado ao absorver fóton e ao emitir,

volta para seu estado eletrônico de mais baixa energia, estado fundamental. Entretanto, as transições eletrônicas dependem dos tipos de orbitais envolvidos. Dessa forma, transições eletrônicas são dependentes da presença ou não de heteroátomos contendo pares de elétrons não ligantes, como nitrogênio ou oxigênio, da presença de ligações π , além de conjugações eletrônicas.

As diferentes transições eletrônicas envolvem energias diferentes para ocorrer, como por exemplo, a energia para promover um elétron do orbital σ para o orbital σ^* é bastante grande e aparece no ultravioleta distante, transições características em alcanos em geral. Em comparação, as transições entre os orbitais n para π^* envolvem uma energia muito menor e caem no ultravioleta próximo. As energias envolvidas nas transições eletrônicas são apresentadas na seguinte relação (**Figura 5**).⁸

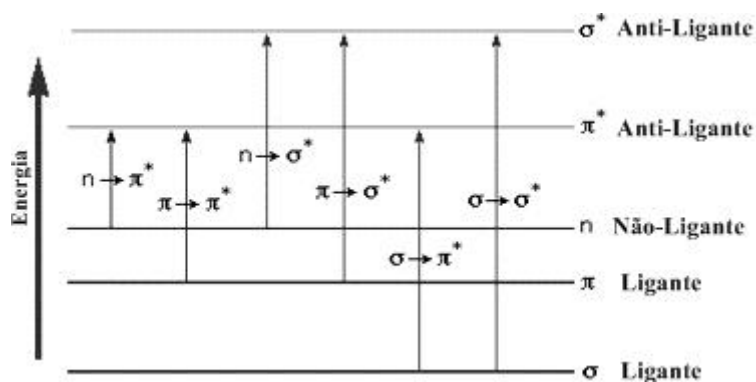


Figura 5. Possíveis transições eletrônicas em compostos orgânicos.

Quando a transição eletrônica de dois elétrons de spins opostos ocorrer com conservação do spin, a transição é dita permitida e ocorre entre o estado fundamental S_0 para outros estados excitados S_1 , S_2 , etc. Já as transições com mudança da multiplicidade do spin, são transições entre o estado fundamental singlete (S_0) e o estado excitado tripleto (T_1), são transições ditas proibidas, isto é, de menor probabilidade, **Figura 6**.

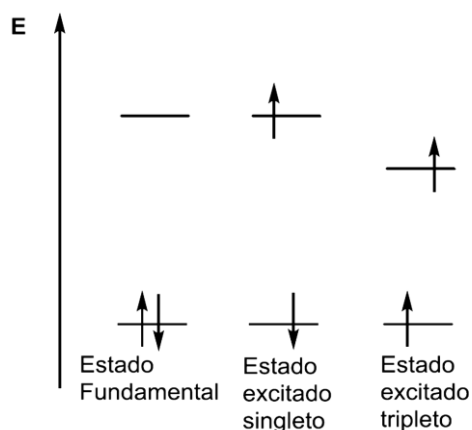


Figura 6. Transições eletrônicas singleto e tripleto.

As diferentes energias de transição entre o HOMO e o LUMO podem ser moduladas conforme o número de ligações π que o sistema possui. Dessa forma, moléculas que possuem sistema π conjugado possuem menor energia, comparado com análogos da molécula com ligações π isoladas, para passar um elétron do HOMO para o LUMO e a banda de absorção é deslocada para a região de maiores comprimentos de onda (**Figura 7**).

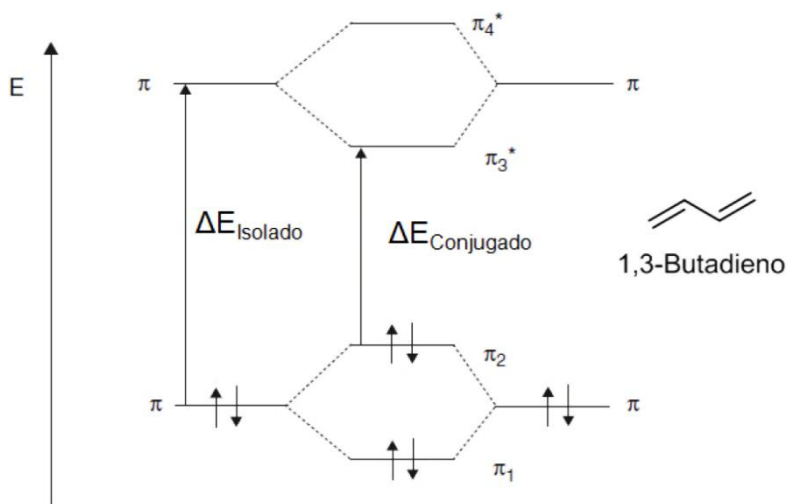


Figura 7. Efeitos das ligações π conjugadas na energia de transição eletrônica $\pi-\pi^*$.

No diagrama de Jablonski é esquematizado como as transições eletrônicas ocorrem, **Figura 8**. Ao absorver um fóton a molécula passa do estado fundamental S_0 para o estado excitado S_1 ou S_2 , podendo ocorrer para diferentes níveis vibracionais. Então, ocorrem relaxações vibracionais até ser atingido o nível mínimo de energia do estado excitado que o elétron se encontra, a partir desse ponto duas transições eletrônicas podem ocorrer: transições radioativas (fosforescência ou fluorescência) ou transições não radioativas (conversão interna, relaxação vibracional e cruzamento intersistema).

O cruzamento intersistema é a transição não radioativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos de multiplicidades diferentes, com tempo característico de 10^{-7} – 10^{-9} s. O cruzamento intersistema, $S_1 \rightarrow T_1$, seguido da relaxação vibracional leva o elétron para o nível vibracional de mais baixa energia do estado tripleto T_1 . O cruzamento intersistema ocorre de forma competitiva entre a fluorescência e a conversão interna, principalmente pelo fato da conversão interna ser rápida o suficiente para ocorrer (10^{-11} – 10^{-9} s). A conversão interna, por sua vez, é uma transição não radioativa que ocorre entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade.⁸

A desativação radioativa do estado tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$) é dita fosforescência. A transição é proibida por multiplicidade de spin, mas devido ao acoplamento spin órbita torna-se permitida. O tempo de decaimento é relativamente grande (10^{-3} – 1 s) e os espectros são observados em regiões de maiores comprimentos de onda, devido a energia do nível vibracional ser de menor energia comparado com o estado S_1 . Por outro lado, a fluorescência ocorre através da emissão de radiação da transição singlete-singlete ($S_1 \rightarrow S_0$). A emissão de um fóton ocorre em um tempo aproximado de 10^{-12} – 10^{-17} s, após excitar a molécula.⁸

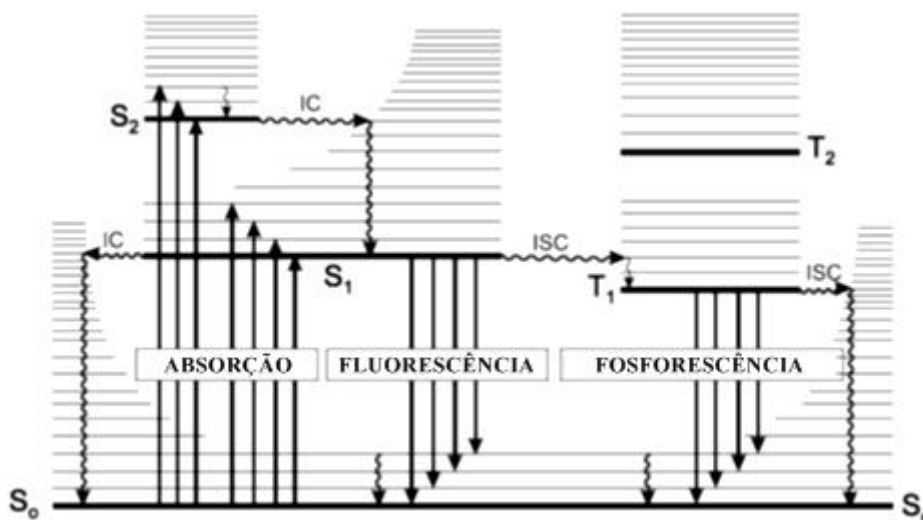


Figura 8. Diagrama de Jablonski.

3.2.1. SOLVATOCROMISMO

Solvatocromismo é o fenômeno decorrente de moléculas que apresentam diferentes momentos de dipolo no estado fundamental e excitado. Em diferentes ambientes químicos, causados pela alteração da polaridade do solvente, as moléculas apresentam diferentes respostas eletrônicas, como consequência, é observado mudanças nos máximos de absorção e emissão da molécula.⁹

O solvatocromismo pode ser batocrômico ou hipsocrômico. O solvatocromismo batocrômico é caracterizado pelos máximos de absorção e emissão serem deslocados para maiores comprimentos de onda (solvatocromismo positivo). Em contrapartida, o solvatocromismo hipsocrômico ocorre quando os máximos de absorção e emissão são deslocados para menores comprimentos de onda (solvatocromismo negativo).

Esse efeito é resultante das diferentes interações e estabilizações que o solvente causa a molécula, tanto no estado fundamental quando no estado excitado. Se na presença de um solvente polar, o estado fundamental é solvatado e estabilizado mais fortemente que o estado excitado o deslocamento será hipsocrômico. Este fato é explicado pela razão do estado excitado ser rapidamente formado, dessa forma o solvente polar não tem tempo o suficiente para se reorganizar e estabilizar a molécula que possui diferente polaridade do estado fundamental, assim ocorre um aumento de energia entre o S_0 e S_1 .

Caso o estado excitado possuir maior momento de dipolo, a presença do solvente polar irá estabilizar e solvatar mais fortemente o estado excitado em comparação com o estado fundamental. Dessa forma o solvatocromismo é dito batocrômico e é encontrado em maiores comprimentos de onda (**Figura 9**).⁹

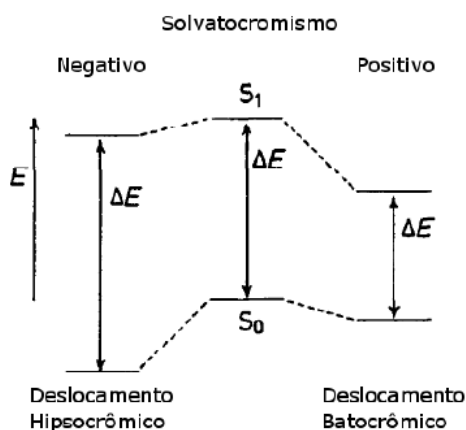


Figura 9. Solvatocromismo positivo e negativo.

3.2.2. AGREGADOS DO TIPO H E J

As cianinas possuem uma interessante propriedade de se auto agregar e esse fato está associada a um conjunto de fatores. A alta deslocalização eletrônica, característica de cianinas, promove a polarizabilidade das mesmas, causando uma deformação na cadeia polimetínica. A deformação¹⁰ em conjunto com a forte interação intermolecular atrativa de van der Waals, além das ligações de hidrogênio,¹¹ contribuem para a formação de agregados que exibem mudanças nas bandas de absorção comparados com as espécies monoméricas.

Os chamados agregados H ocorrem quando os corantes se organizam de forma empacotada (arranjo sanduíche), caracterizado por uma banda de absorção deslocada para o azul (deslocamento hipsocrômico). Já os agregados J organizam-se de forma cabeça-cauda, deslocando a banda de absorção para comprimentos de onda maior (deslocamento batocrômico) e são caracterizados por apresentar pequeno deslocamento de Stokes (**Figura 10**).^{5,12,13}

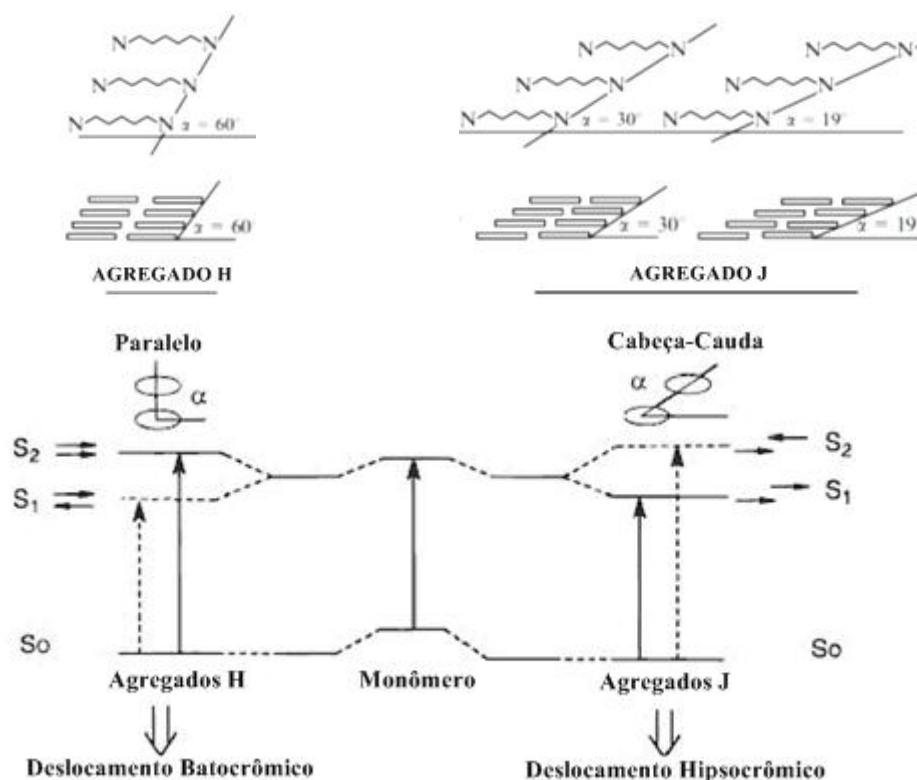


Figura 10. Esquema de diferentes agregados formados nas cianinas.

3.2.3. TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

Processos envolvendo transferência de carga intramolecular (ICT) ocorrem devido a interações específicas entre o solvente e o fluoróforo. Essas interações são decorrentes, principalmente, da presença de grupos doadores e grupos retiradores de elétrons, como por exemplo, o grupo amino (doador) e o grupo ciano (retirador).¹⁴

Mecanismos ICT envolvem a dependência entre a polaridade de solventes e a banda de emissão do fluoróforo. Assim, conforme o aumento da polaridade duas bandas de emissão podem ocorrer. Em solventes com baixa polaridade o fluoróforo emite um comprimento de onda curto, chamado de estado localmente excitado (LE). Em solventes com maior polaridade, uma segunda banda de emissão aparece. Essa emissão em maiores comprimentos de onda ocorre devido a transferência de carga intramolecular (ICT), decorrente do efeito *push-pull* e do sistema

π conjugado que liga o grupo doador e o grupo aceptor de elétrons. Na **Figura 11** é apresentado o efeito da polaridade do solvente em relação à banda de emissão.¹⁵

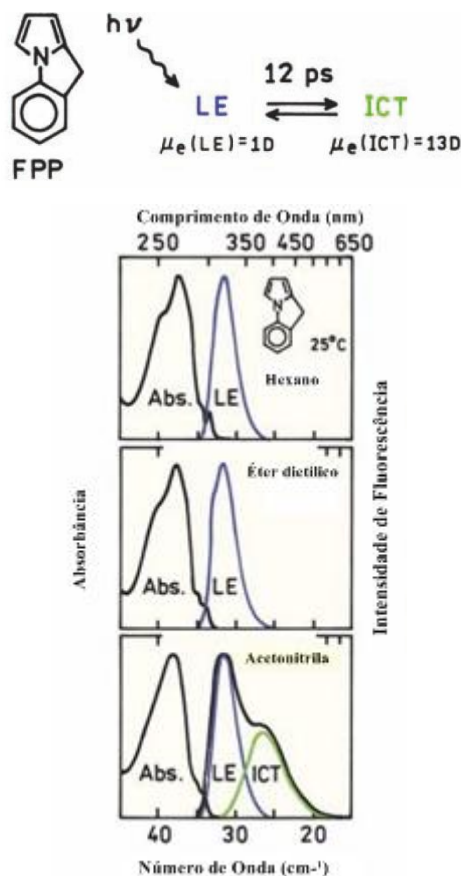


Figura 11. Espectros de emissão do fluoróforo na presença de diferentes solventes.

3.2.4. EFEITO DA POLARIDADE DO SOLVENTE NO MECANISMO ICT

A transferência de carga intramolecular pode ser evidenciado a partir do estudo fotofísico em solução que correlaciona a dependência dos máximos de absorção e de emissão com a variação da polaridade do meio. Nas relações de Lippert-Mataga são correlacionados os deslocamentos solvatocrômicos, a polaridade dos diferentes solventes e mistura de solventes, constante dielétrica (ϵ_{mix}) e o índice de refração (n_{mix}), como já descrito na literatura.^{15,29-31}

$$\epsilon_{\text{mix}} = f_{VA}\epsilon_A + f_{VB}\epsilon_B \quad (1)$$

$$n^2_{\text{mix}} = f_{VA}n^2_A + f_{VB}n^2_B \quad (2)$$

Onde f_{VA} e f_{VB} são frações volumétricas dos solventes ou mistura de solventes. Com base no pressuposto de que um dipolo pontual está situado no centro da cavidade esférica e negligenciando a polarizabilidade média do soluto (α) nos estados envolvidos na transição ($\alpha = \alpha_e = \alpha_g = 0$ onde e e g representam os estados excitados e fundamental respectivamente) obtém-se:³⁰⁻³⁴

$$hc\nu_{max} = hc\nu_{max}(0) - [2\mu_e(\mu_e - \mu_g)/r_c^3] * \Delta f \quad (3)$$

$$\Delta f = f(\epsilon) - f(n) \quad (4)$$

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1); f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (5)$$

onde μ_g é o momento dipolar do soluto no estado fundamental, ν_{max} é o máximo de fluorescência equilibrado no solvente e $\nu_{max}(0)$ é o valor dos máximos de fluorescência extrapolados para a fase gasosa, r_c é o raio da cavidades em que o corante reside. O Δf é o fator de polaridade do solvente puro ou de misturas de solventes.³⁵⁻³⁶

Com base nas equações descritas acima, pode-se determinar através da inclinação da reta, as alterações do momento de dipolo da molécula através de gráficos que correlacionam os máximos de absorção e emissão e o deslocamento de Stokes, em função da polaridade do solvente (Δf).

3.2.5. SENSORES

A capacidade que algumas moléculas possuem de reconhecer e sinalizar seletivamente diferentes substratos ou energia é definido como quimiossensor. Para uma molécula ser classificada como quimiossensora, ela deve possuir um sítio receptor, no qual o analito interage de forma específica, e uma unidade que sinalize a presença do mesmo, como por exemplo fluoróforos ou cromóforos (**Figura 12**).¹⁶

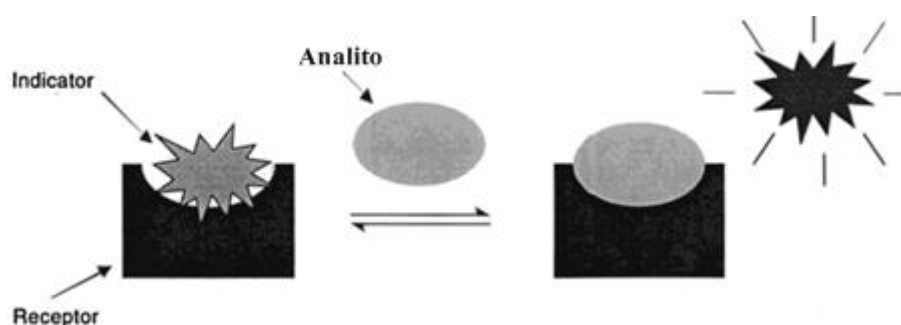


Figura 12. Esquema de funcionamento de um quimiossensor.

Dessa forma, a presença de um analito no receptor provoca uma perturbação no sensor, essa perturbação é traduzida em mudanças de colorações decorrente das mudanças das propriedades espectrais que ocorrem na molécula, quando as unidades sinalizadores são grupos cromóforos ou fluoróforos.¹⁷ Entre os diferentes quimiossensores, os compostos polimetínicos possuem propriedades bastante interessantes, principalmente por suas propriedades solvatocrômicas.¹⁸

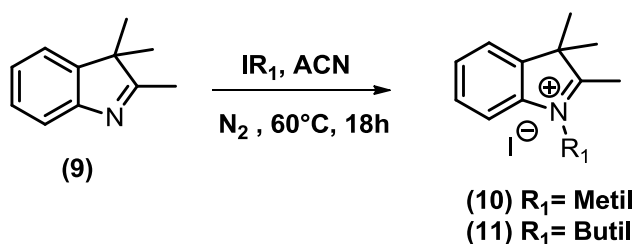
Assim, a aplicação de cianinas como sensores ópticos,¹⁹ sensores de pH,²⁰ fotossensibilizadores em células solares,²¹ marcadores em células cancerígenas,²² fototerapia,²³

entre outros, é uma área bastante explorada. Essa extensa área de aproveitamento se deve, principalmente, pelas mudanças nas propriedades ópticas que são causadas por alterações muito pequenas no ambiente que as cianinas estão inseridas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE DOS INDÓIS

Para a síntese das novas heptametenos cianinas substituídas na posição meso, realizou-se primeiramente a quaternização dos indóis **10-11** (**Figura 13**). Os indóis **10-11** foram sintetizados utilizando haleto de alquila em excesso^{24,25} na presença do indol **9**. A reação ocorre via mecanismo S_N2, na qual o par de elétrons não ligante do nitrogênio ataca o haleto de alquila, levando a formação dos compostos **10-11**. Decorrido o tempo de reação, os indóis foram obtidos por recristalização, conforme metodologia descrita na literatura. Os rendimentos estão de acordo com os da literatura utilizada.²⁵



Esquema 1. Quaternização dos compostos **10** e **11**.

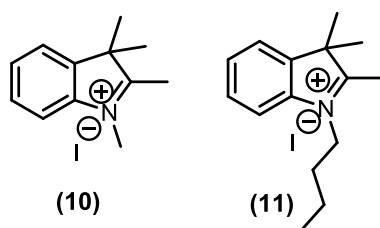


Figura 13. Indóis quaternizados.

Os compostos **10-11** foram caracterizados por ponto de fusão e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H). Estas análises confirmam a quaternização do indol, principalmente devido aos sinais do RMN de ¹H referentes à presença do grupo alquila ligados ao nitrogênio do anel indólico. Na **Figura 14** é apresentado o RMN de ¹H do composto **10**, o sinal em 3,97 ppm é referente à metila do anel indólico quaternizado.

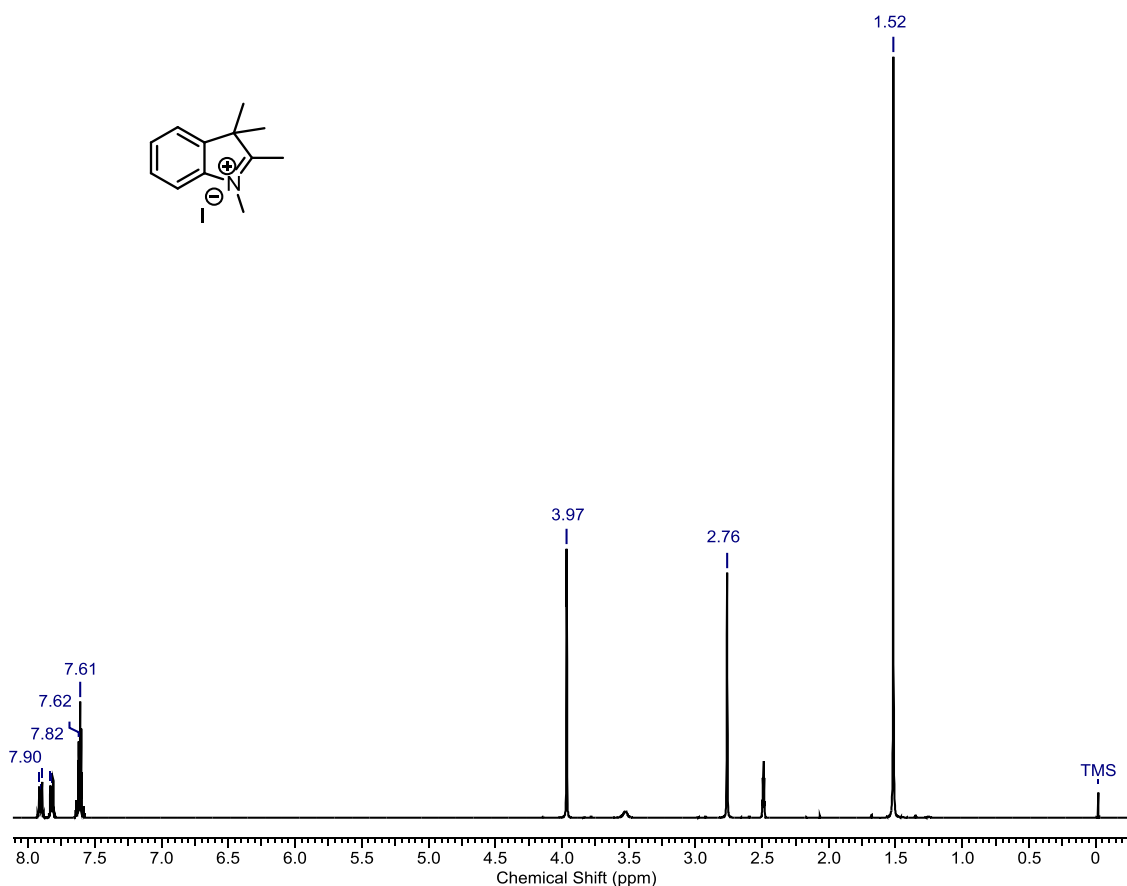
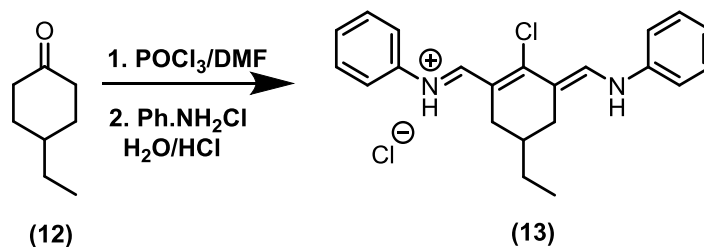


Figura 14. Espectro de RMN de ¹H do composto 10 em DMSO-*d*₆ (400 MHz).

4.2. SÍNTESE DOS SAIS PENTAMETÍNICOS

O sal pentametínico foi sintetizado conforme metodologia descrita na literatura,²⁶ como é apresentado no **Esquema 2**. A síntese é realizada em duas etapas, na qual na primeira ocorre a formação do reagente de Vilsmeier-Haack, seguido da formação do composto 13 *in situ*. O produto foi sintetizado com bons rendimentos e caracterizado por ponto de fusão e RMN de ¹H.



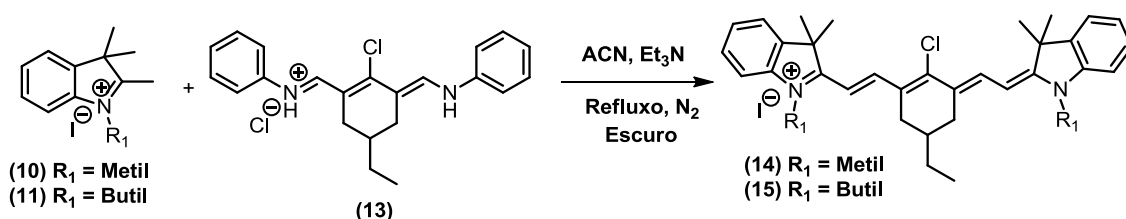
Esquema 2. Síntese do composto 13.

Através da análise de RMN de ¹H (**Figura A3**), foi possível confirmar a formação do sal pentametínico desejado, composto 13. Ressalta-se que, embora o espectro apresentou

contaminações, com proporção minoritária, optou-se por dar sequência para a etapa de síntese de heptametenos cianinas simétricas.

4.3. SÍNTESE DE HEPTAMETENO CIANINAS

As heptametenos cianinas foram sintetizadas através da reação entre os compostos preparados anteriormente, conforme é apresentado no **Esquema 3**. Para isso, a reação foi conduzida protegida de luz, para evitar a fotooxidação. Em um balão âmbar, o indol quaternizado de interesse **10-11** foi adicionado a uma solução de trietilamina e acetonitrila, para ocorrer a efetiva desprotonação do hidrogênio α imínico e levar a formação da enamina, sendo assim a solução foi deixada sob agitação por 5 min. Após, a solução é vertida em um balão contendo acetonitrila e o composto **13**. A reação é conduzida sob atmosfera de N_2 , temperatura de refluxo e protegidas da luz, por 18 horas.



Esquema 3. Síntese dos compostos **14-15**.

Os compostos **14-15** foram obtidos com rendimentos bons, caracterizados por ponto de fusão, RMN de 1H e RMN de ^{13}C .

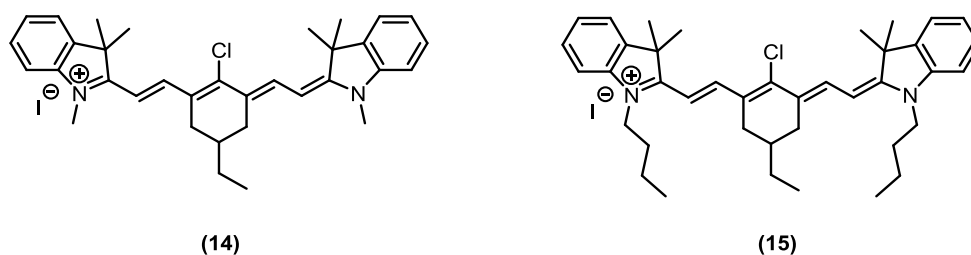


Figura 15. Cianinas sintetizadas.

O espectro ampliado de RMN de 1H do composto **14**, é apresentado na **Figura 16**. Os sinais referentes a etila do anel ciclohexênico estão centrados em 1,08 ppm, atribuído ao $-CH_3$, e em 1,60 ppm, atribuído ao $-CH_2-$. O singlete localizado em 1,74 ppm é referente aos hidrogênios das metilas dos anéis indólicos. Tanto em 2,90 ppm como em 2,27 ppm encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios diastereotópicos, não sendo possível atribuir de forma

efetiva qual hidrogênio está acoplando com o hidrogênio trissubstituído do anel ciclohexênico, pois seria necessário técnica de pulso.

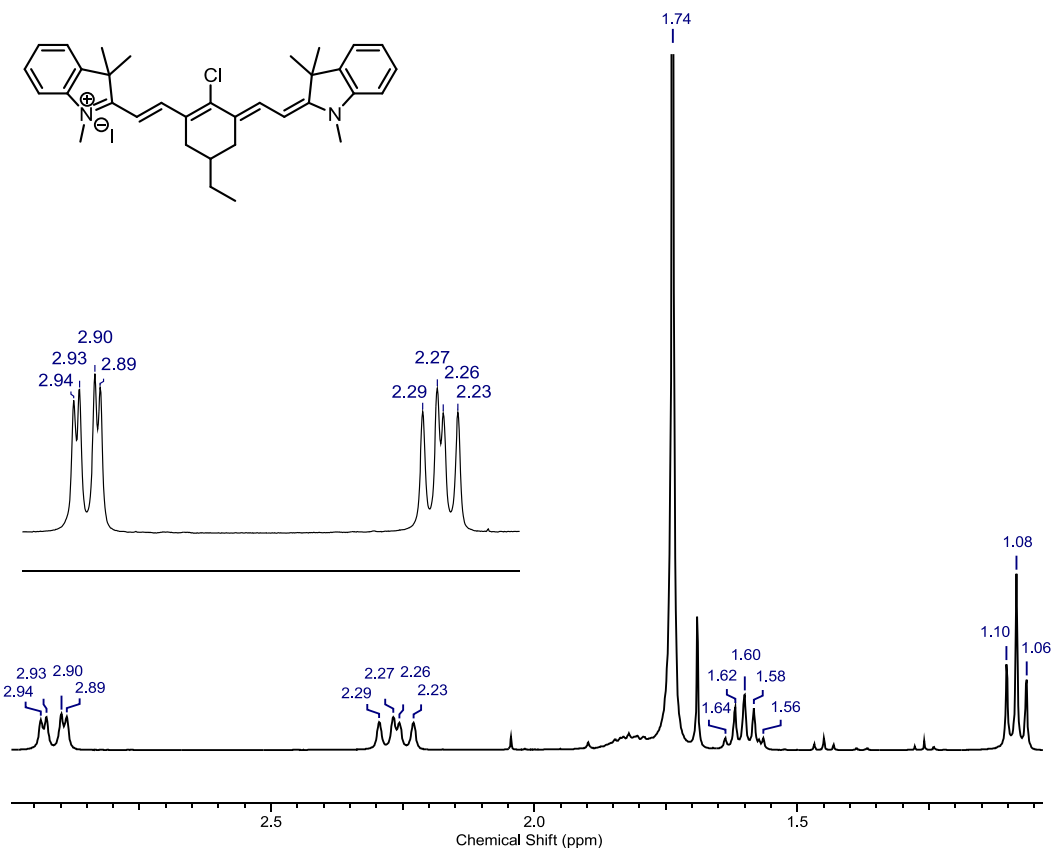
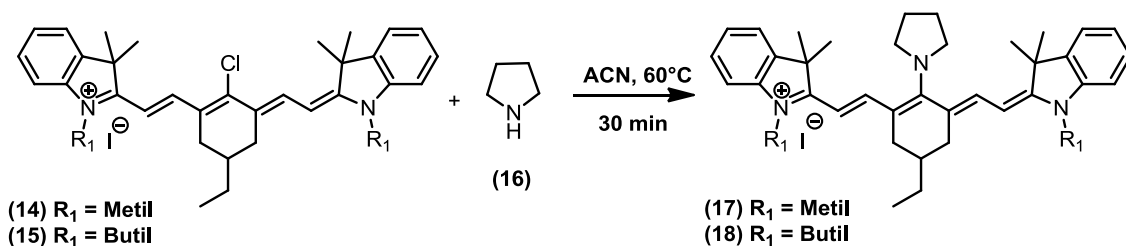


Figura 16. Espectro ampliado, entre 3,0 e 1,05 ppm, de RMN de ¹H do composto **14** em CDCl₃ (400 MHz).

Na **Figura A4** é apresentado o espectro completo de RMN de ¹H para o composto **14**. O singlete em 3,75 ppm é atribuído aos hidrogênios da metila ligada ao nitrogênio da porção indólica. Os hidrogênios da porção vinílica localizam-se em 6,16 e em 7,22 ppm. Entre 7,28 e 8,36 ppm estão localizados os hidrogênios aromáticos.

4.4. SÍNTESE DE HEPTAMETENO CIANINAS SUBSTITUÍDAS NA POSIÇÃO MESO

A substituição na posição meso das heptametenos cianinas ocorre através da reação da cianina de interesse (composto **14-15**) com a pirrolidina (composto **16**), apresentado no **Esquema 4**.



Esquema 4. Síntese dos compostos 17-18.

A síntese dos compostos 17-18 pode ser realizada pelo fato da posição meso do anel ciclohexênico ser um centro deficiente de densidade eletrônica devido à presença do átomo de cloro e, associada a presença de carga positiva e a alta conjugação eletrônica da molécula, torna essa região suscetível ao ataque nucleofílico do composto 16, levando aos produtos 17-18. A proposta mecanística é apresentada na Figura 17. Esse mecanismo é o mais aceito para os substituintes nucleofílicos de diferentes aminas na presença de solventes polares apróticos, como DMF, DMSO e acetonitrila.⁴¹ O mecanismo S_{NR}1 é iniciado pela transferência de um único elétron do composto 16 para a cianina catiônica, para formar as duas espécies radicalares. Então, ocorre a dissociação da espécie (R-Cl)[•], seguido da reação com o nucleófilo, resultando a espécie R-Nu[•], responsável pela propagação radicalar.

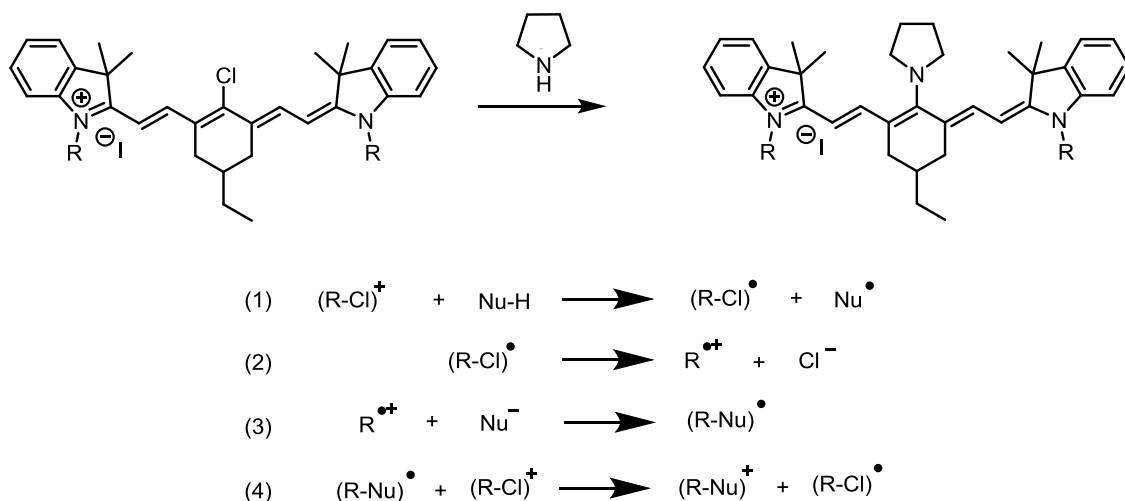


Figura 17. Proposta mecanística para a síntese de heptametenos cianinas substituída na posição meso.

Os compostos 17-18 foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ¹H e RMN de ¹³C, infravermelho, ponto de fusão e massas de alta resolução. As análises confirmam a formação da cianina substituída na posição meso. Os rendimentos variaram entre 75-78%.

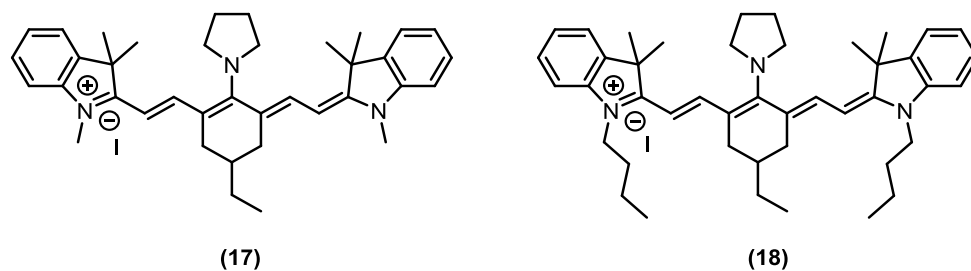


Figura 18. Heptametenos cianinas substituídas na posição meso.

Na **Figura A12** é apresentado o RMN de ^1H do composto **18**, o espectro apresenta sinais adicionais localizados em 4,02 ppm e em 1,99 ppm, ambos multipletos referentes aos hidrogênios da pirrolidina localizado na posição meso da cianina.

Na **Figura 19** é apresentado o espectro ampliado de RMN de ^1H . O tripleto localizado em 0,92 ppm é atribuído ao $-\text{CH}_3$ terminal da cadeia butílica, já os hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2-$ da cadeia butílica estão em 1,36, 1,62 e 3,82 ppm. Os sinais referente à etila do anel ciclohexênico estão centrados em 0,97 ppm, tripleto referente ao $-\text{CH}_3$, e em 1,42 ppm, multipletto referente ao $-\text{CH}_2-$. Em, aproximadamente, 1,62 ppm está localizado ao H do carbono trissubstituído do anel ciclohexênico, já os hidrogênios diastereotópicos estão centrados em 2,14 ppm e 2,75 ppm. Os hidrogênios referentes às metilas presentes nos anéis indólicos estão localizados em 1,50 ppm e 1,54 ppm.

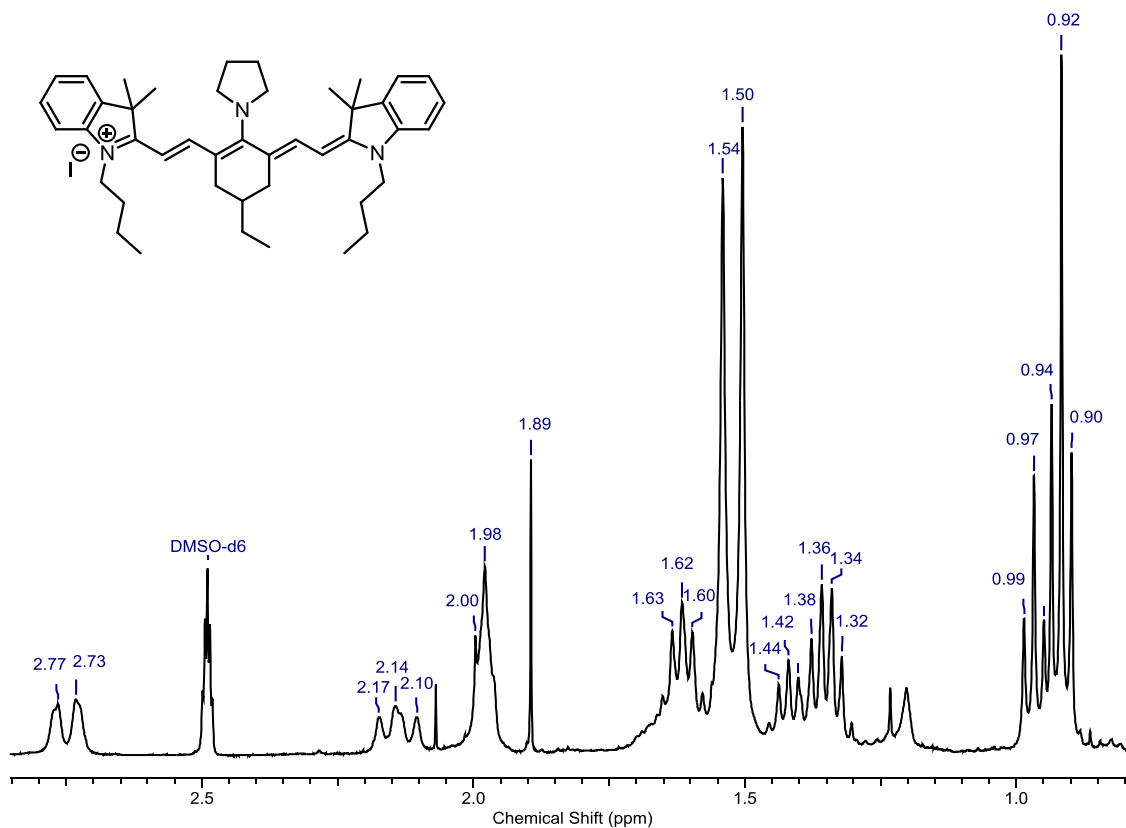


Figura 19. Espectro ampliado de RMN de ¹H, entre 2,80 e 0,80 ppm, do composto **18** em DMSO-*d*₆ (400 MHz).

Uma segunda ampliação do espectro de RMN de ¹H na região entre 7,40 e 3,80 ppm é apresentada na **Figura 20**. Os hidrogênios da porção vinílica estão centrados em 7,13 ppm e 5,47 ppm, sendo que os hidrogênios próximos ao nitrogênio com carga formal positiva corresponde a 7,13 ppm e os hidrogênios vizinhos ao anel ciclohexênico corresponde a 5,47 ppm. Os hidrogênios aromáticos estão na região entre 6,92–7,37 ppm. Através do espectro bidimensional ¹H-COSY, foi possível confirmar as atribuições dos sinais, **Figuras A14 e A15**.

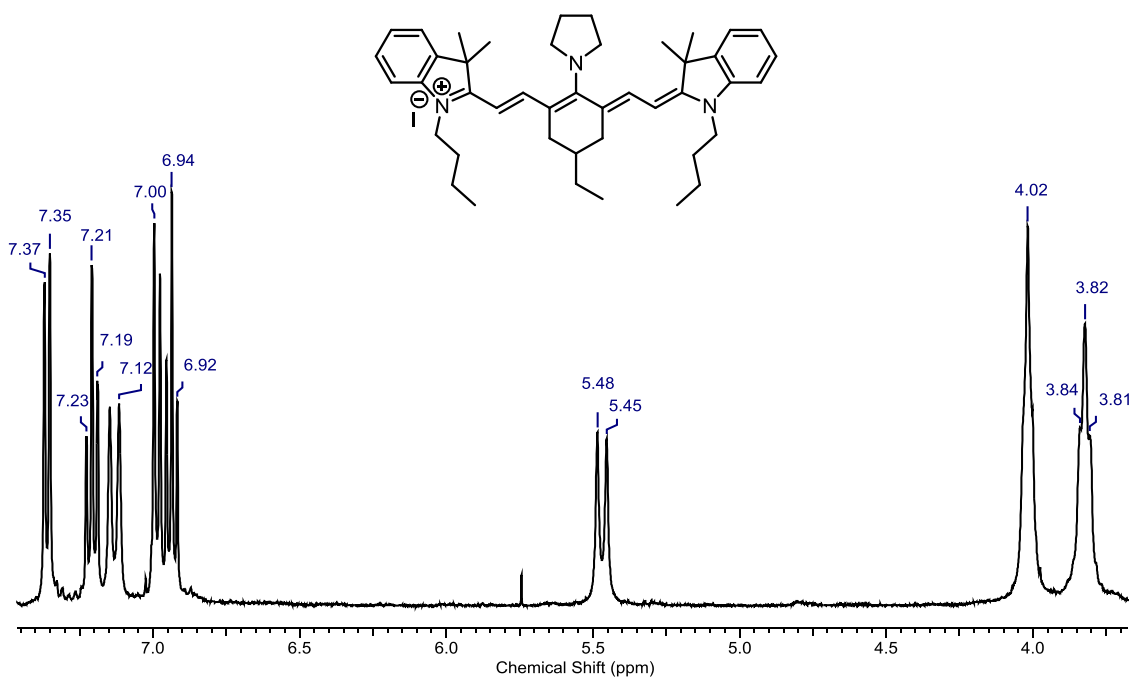


Figura 20. Espectro ampliado de RMN de ¹H, entre 7,40 e 3,80 ppm, do composto **18** em DMSO-*d*₆ (400 MHz).

4.5. ESTUDO FOTOFÍSICO

Os compostos sintetizados foram estudados através da técnica de espectroscopia de absorção na região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR) com o objetivo de caracterizar as suas propriedades fotofísicas no estado fundamental. Para isso, o estudo fotofísico foi realizado com solventes orgânicos, com diferentes polaridades. Os espectros de absorção de UV-Vis-NIR foram obtidos com soluções com concentrações de 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

Na **Figura 21** é apresentado o espectro de absorção normalizado do composto **17**. Diferentemente das moléculas precursoras **14-15**, que apresentam máximos de absorção localizados na região do infravermelho próximo (NIR), entre 774-789 nm,²⁵ as cianinas **17-18**, substituídas na posição meso apresentam máximos de absorção na região do visível, entre 558-609 nm. Este fato está relacionado ao aumento do valor da energia entre o HOMO e o LUMO, no qual as novas cianinas sintetizadas apresentaram um valor maior, em média 0,67 eV a mais que as moléculas precursoras, compostos **14-15**.

Em razão da forte interação intermolecular de van der Waals, os compostos sintetizados apresentam uma segunda banda menos intensa, na região de 450 nm. Essa banda é característica dos agregados H que, pela razão de se auto organizar de forma paralela (agregados do tipo sanduíche), deslocam os máximos de absorção para região de maiores energia.¹³

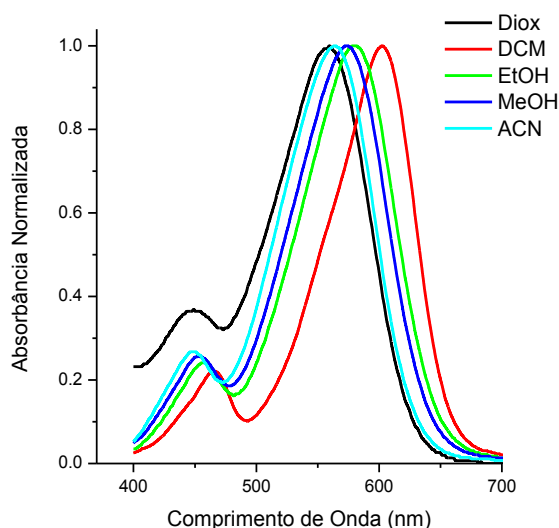


Figura 21. Espectro normalizado de absorção do Vis-NIR do composto **17**.

Contraditoriamente às características que as cianinas costumam apresentar, os compostos **17-18** não apresentaram uma tendência do comportamento solvatocrômico bem definido na presença de solventes com diferentes constantes dielétricas. O composto **17** apresenta o máximo de absorção na presença de 1,4-dioxano (ϵ 2,2) localizado em 559 nm. Por outro lado, em acetonitrila (ϵ 37,5), o máximo encontra-se em 564 nm. Em contrapartida, o máximo de absorção do composto **17** na presença de diclorometano (ϵ 9,1) está localizado em 602 nm. Essa característica da molécula também é observado quando o substituinte da cadeia alquílica é o substituinte butila.³⁹

O comportamento do composto **17** na presença dos solventes 1,4-dioxano, diclorometano e acetonitrila é apresentado na **Figura 22**. Os dados fotofísicos relevantes deste estudo, juntamente com os valores da energia do *gap* (em elétron-Volt) estão listados na **Tabela 1**. Através dos valores apresentados, pode-se observar que a molécula comportou-se de forma semelhante tanto em acetonitrila como em 1,4-dioxano, mostrando que existe uma interação específica entre a molécula e os solventes em questão.

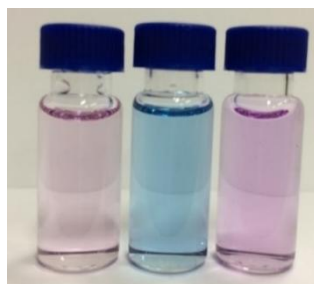
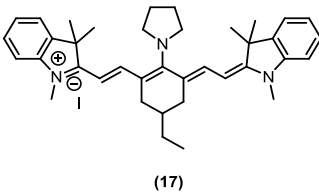
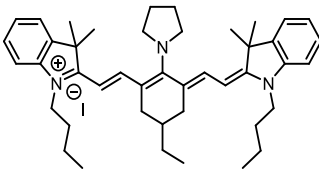


Figura 22. Composto **17** na presença de 1,4-dioxano, diclorometano e acetonitrila (esquerda para direita).

Tabela 1. Dados fotofísicos dos compostos **17** e **18**.

Composto	Solvente	λ_{ABS} (nm)	λ_{EM} (nm)			$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)		E_{GAP} (eV)	ϵ ($10^4 \times M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
 (17)	1,4-Dioxano	559	606	-	47	-	2,22	2,53	
	CH ₂ Cl ₂	602	659	767	57	165	2,06	6,54	
	Etanol	580	655	765	75	185	2,14	3,84	
	Metanol	573	652	763	79	190	2,16	4,88	
	Acetonitrila	564	650	759	86	195	2,20	4,52	
 (18)	1,4-Dioxano	558	605	-	47	-	2,22	3,98	
	CH ₂ Cl ₂	609	663	772	54	163	2,03	6,21	
	Etanol	585	636	767	51	182	2,12	5,27	
	Metanol	579	623	764	44	185	2,14	4,05	
	Acetonitrila	570	651	765	81	195	2,18	4,36	

Os compostos sintetizados apresentaram-se grandes valores para o Deslocamento de Stokes, conforme mostrado na **Tabela 1**, variando de 44 a 195 nm. Esse valor mostrou-se, de forma geral dependente da polaridade do solvente, além de ser indicio de estruturas bastante diferentes entre os estados fundamental e excitado. Cabe ressaltar ainda, que um grande deslocamento de Stokes pode ser indicio de transferência de carga intramolecular (ICT) entre grupos doadores e aceptores de elétrons presentes na estrutura molecular.²⁷

Nas **Figuras 23 e 24** são apresentados os espectros de emissão obtidos através de excitação utilizando como excitação a absorção máxima do composto **17** e também do agregado

H, respectivamente. Salvo na presença de 1,4-dioxano, o composto apresenta comportamentos de emissão similares em solventes com diferentes polaridades.

Ao excitar a banda correspondente ao máximo de absorção do composto, duas bandas de emissão são observadas (**Figura 23**). Isso pode estar associado à transferência de carga intramolecular (ICT) da molécula no estado excitado, as bandas centradas entre 600 e 650 nm são referentes ao estado localmente excitado e as bandas centradas em 760 nm são referentes a transferência de carga intramolecular (ICT). Quando a banda referente ao agregado H é excitada, observam-se três bandas de emissão diferentes (**Figura 24**). A primeira delas, centrada em 525 nm, é devido ao agregado H, seguido das bandas referentes ao estado localmente excitado e a banda referente à transferência de carga intramolecular (ICT).

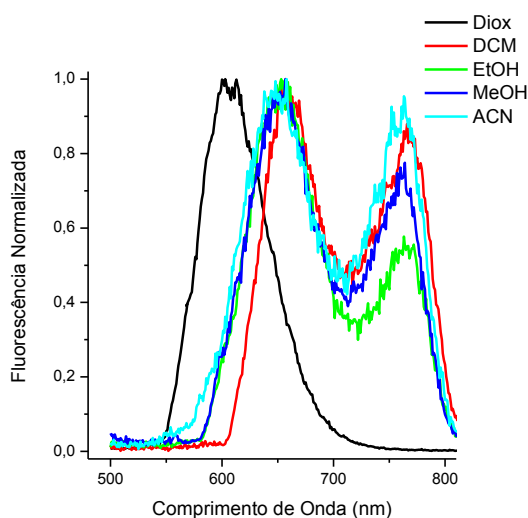


Figura 23. Espectro normalizado de emissão de fluorescência do máximo de absorção do composto 17.

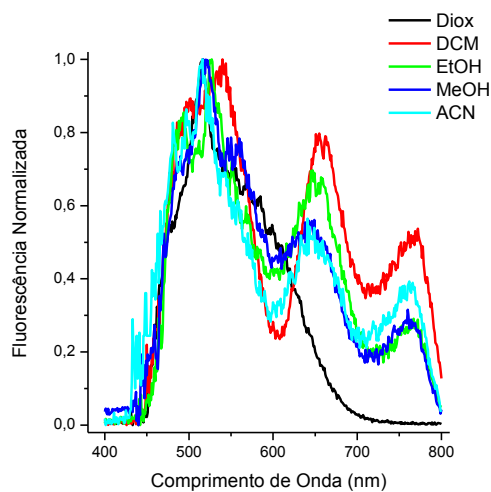


Figura 24. Espectro normalizado de emissão de fluorescência da banda responsável pelo agregado H do composto 17.

4.6. EFEITO DA POLARIDADE DO SOLVENTE

Devido aos grandes deslocamento de Stokes entre os máximos de absorção e emissão que os compostos **17-18** apresentaram e com o objetivo de investigar a possibilidade de transferência de carga, aplicou-se as relações de Lippert-Mataga em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano para verificar a presença de transferência de carga intramolecular nos estados fundamental e excitado do composto **18**.³⁷ Na **Tabela 2** são apresentados os efeitos da polaridade da misturas de solventes (Δf), λ_{abs} é o máximo de absorção e λ_{em} o máximo de emissão, em cm^{-1} e o deslocamento de Stokes.

Tabela 2. Efeito da polaridade do solvente do composto **18**, para diferentes misturas de acetonitrila e 1,4-dioxano.

Nomenclatura	Volume Solvente (mL)		Δf	λ_{abs} (cm^{-1})	λ_{em} (cm^{-1})		Stokes (cm^{-1})	
	ACN	Diox						
Sol_1	1,0	0,5	0,298	17422	15267	13038	2155	4384
Sol_2	1,0	1,0	0,274	17331	15198	13038	2133	4293
Sol_3	1,0	1,5	0,254	17271	15221	13004	2050	4267
Sol_4	1,0	2,0	0,226	17182	15198	12970	1984	4212
Sol_5	1,0	2,5	0,205	17153	15198	12987	1955	4166

A partir dos dados apresentados, foi possível determinar a relação Lippert-Mataga entre o máximo de absorção e emissão, conforme pode ser observado na **Figura 25**. A existência de uma relação linear entre o máximo de absorção com a função de polaridade do solvente indica uma desestabilização da molécula com o aumento da polaridade. Já as bandas de emissão não sofrem significativa influência da polaridade do solvente.

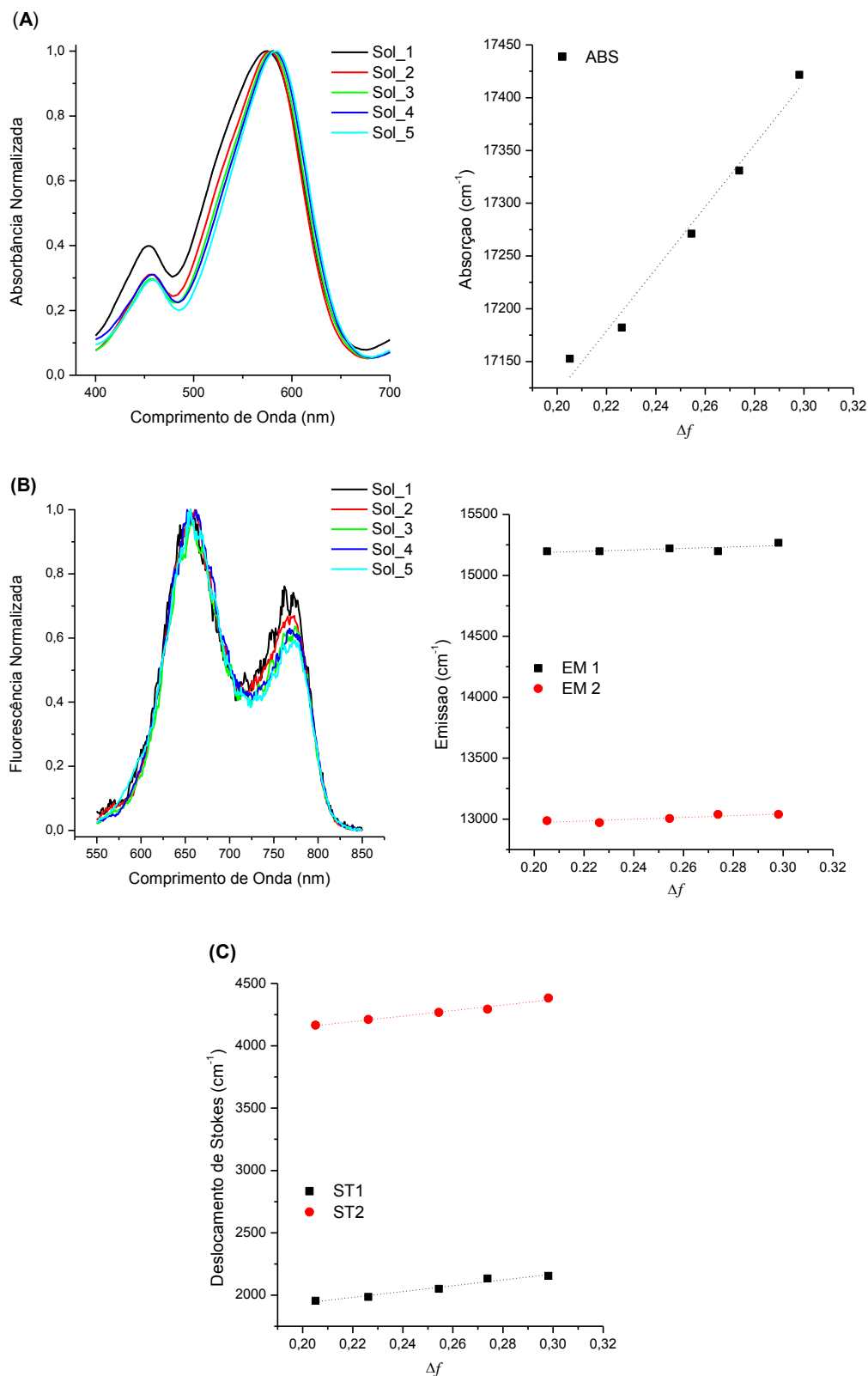


Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Vis (A), emissão de fluorescência (B) e função da polaridade do solvente Δf vs. posição das bandas de absorção, emissão e deslocamento de Stokes (C) do composto **18** em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano.

Com base nos resultados apresentados, são propostas duas espécies com conjugação eletrônica dependente da polaridade do solvente (**Figura 26**).³⁸

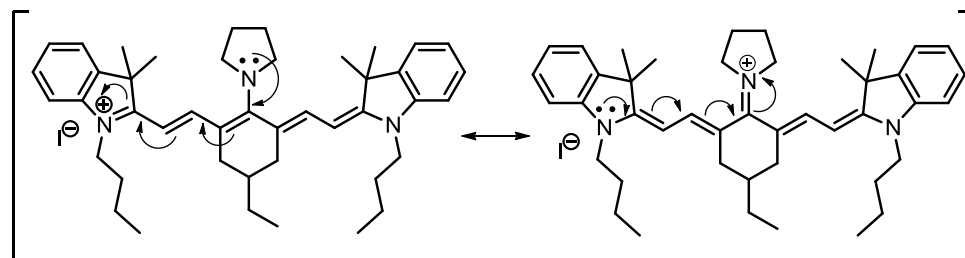


Figura 26. Proposta de estrutura responsável pelo ICT.

4.7. AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS COMO SENSORES ÓPTICOS PARA ADULTERAÇÃO DO ETANOL COM METANOL

Visto a maior resposta do momento de dipolo que os compostos **17-18** apresentam no estado fundamental, conforme o estudo do efeito da polaridade do solvente, através das relações Lippert-Mataga, a classe de moléculas sintetizada foi testada como possível marcador óptico para pequenas variações de polaridade do meio. Entre estes dois, o resultado para o composto **17** está discutido abaixo e do composto **18** em anexo. De acordo com a resposta que os compostos apresentam quando estão inseridos na presença de etanol e de metanol e visto a semelhança química dos solventes em questão, a classe de compostos mostrou-se atrativa para o estudo da aplicação como sensores ópticos para a adulteração do etanol com metanol.

O desenvolvimento de corantes marcadores para combustíveis é uma prática que vem ganhando destaque principalmente devido aos inúmeros casos de adulteração de combustíveis. Com o objetivo de inibir esta prática e permitir um maior controle na comercialização e na qualidade dos mesmos, os corantes marcadores são adicionados a combustíveis sendo derivados do petróleo ou não.²⁸

Dentre os combustíveis, a utilização do etanol anidro como substituintes de combustíveis fósseis e pelo fato de emitir menos gases de efeito estufa é bastante interessante. Dessa forma, o controle da adulteração também deve ser intensificado, principalmente por fatores como a possibilidade de adição etanol hidratado, conhecido como fraude do etanol molhado, e também a adição de metanol. Assim, a adição do corante marcador facilita o controle de fiscalização. Segundo a resolução da ANP é permitido por lei a adição de um corante marcado no valor máximo de 15 ppm ($15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e o percentual máximo de metanol que pode ser adicionado é de 0,5% ao etanol anidro.⁴⁰

Assim, os corantes foram investigados como sensores ópticos para a marcação de adulteração do etanol com metanol, utilizando espectroscopia de absorção na região do Vis-NIR. Na **Figura 27** é apresentado o composto **17** na presença de etanol e metanol, respectivamente. Embora a diferença visual não seja muito pronunciada, o composto **17** apresentou uma diferença significativa nos máximos de absorção de 7 nm na presença dos solventes, que possuem momento de dipolo 1,69D e 1,70D.

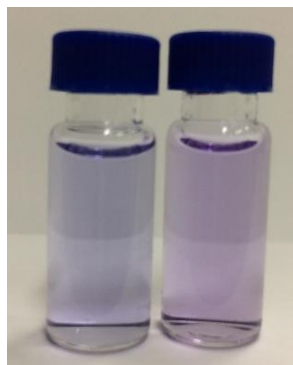


Figura 27. Composto **17** na presença de etanol e metanol.

O estudo para avaliar o comportamento do composto em diferentes porcentagens de metanol foi realizado através de adições sucessivas do metanol, partindo de uma concentração do corante marcador de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (4 ppm). Nas **Figuras 28 e 29** são apresentados os espectros nas diferentes porcentagens de metanol. Mesmo na porcentagem permitida por lei, o valor da absorbância diminui de 0,297, na presença de etanol puro, para 0,293, com 0,5% de metanol, mostrando a eficiência da molécula como corante marcador.

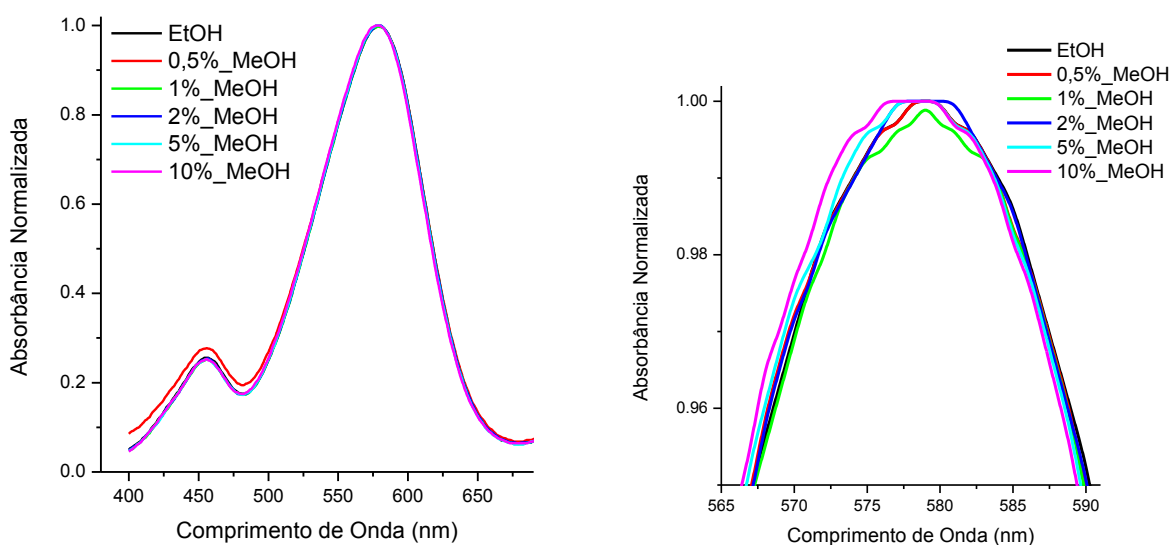


Figura 28. Composto 17 na presença de etanol com porcentagens de metanol entre 0,5% e 10% e máximos de absorção ampliado (figura da esquerda e direita, respectivamente).

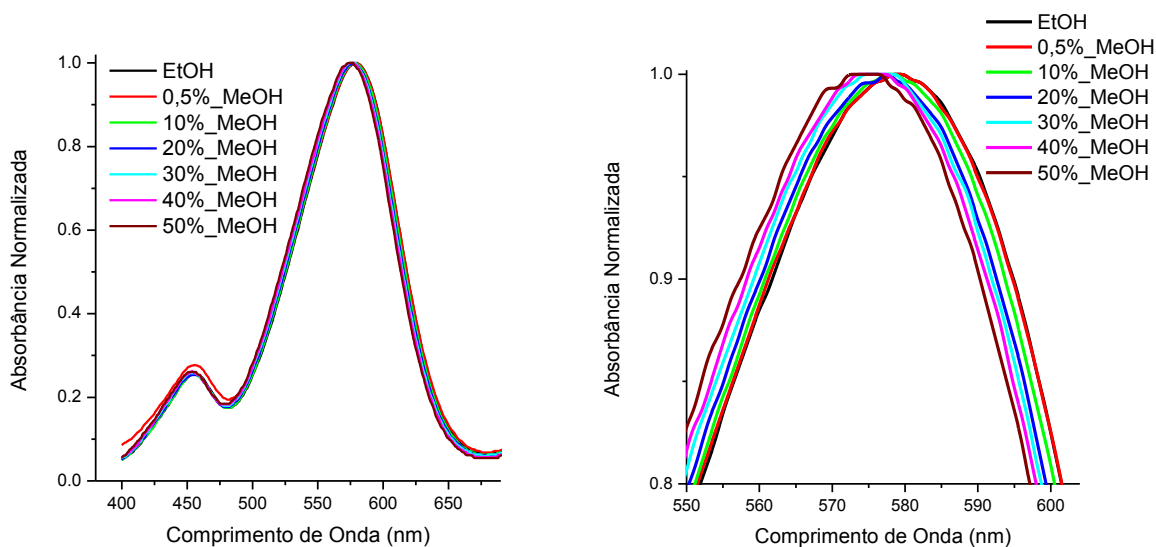


Figura 29. Composto 17 na presença de etanol com porcentagens de metanol entre 0,5% e 50% e máximos de absorção ampliado (figura da esquerda e direita, respectivamente).

Através da análise dos espectros de absorção normalizados, é possível observar que com sucessivas adições de metanol, o máximo de absorção é deslocado para menores comprimentos de onda (deslocamento hipsocrômico), assim como os valores da absorbância. Dessa forma, os valores da absorbância de etanol com a porcentagem de metanol permitido por lei (0,5%) será de 0,293. Caso o etanol seja adulterado com maiores porcentagem de metanol,

mesmo com 0,5% a mais do que o permitido, o valor da intensidade da absorbância diminui. Além disso, ocorre alteração dos valores dos máximos de absorção, conforme é mostrado na **Figura 29**.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi estudada a síntese de heptametenos cianinas substituídas na posição meso (compostos **17** e **18**). Os compostos foram obtidos com bons rendimentos e apresentam comportamento fotofísico na região do UV-Vis.

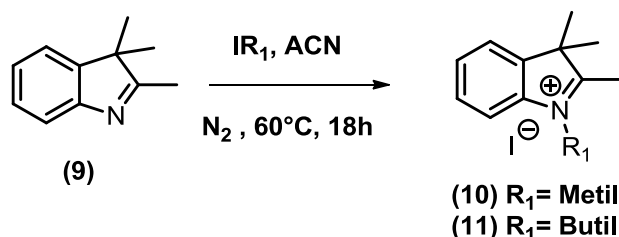
A caracterização fotofísica dos compostos **17** e **18** foi realizada em diferentes solventes através de espectroscopia de absorção e emissão no Vis-NIR. A partir do estudo fotofísico, foi possível observar que os compostos apresentam a formação de agregados H independente da polaridade do solvente e, embora exista influência do solvente nos máximos de absorção, não é observada uma tendência solvatocrômica conforme é aumentado a polaridade do solvente, mas em solventes polares próticos apresentam mudança significativa dos máximos de absorção, como em metanol e etanol.

O estudo dos máximos de emissão em diferentes solventes, mostraram a possível transferência de carga intramolecular no estado excitado. A presença da banda de emissão LE e ICT mostrou-se dependente da polaridade do solvente e devido a isso, foi realizado o estudo Lippert-Mataga.

A relação Lippert-Mataga do momento de dipolo no estado fundamental e excitado dos compostos **17** e **18**, mostraram-se de forma clara maior no estado fundamental. Dessa forma, os compostos foram avaliados para a potencial aplicação como sensores ópticos para a adulteração do etanol com metanol. Tendo em vista a variação dos máximos de absorção em etanol e metanol ($\Delta\lambda_{Abs} = 7\text{nm}$), os compostos mostram-se satisfatórios para a aplicação dos mesmo como corantes marcadores.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. SÍNTESE DOS INDÓIS

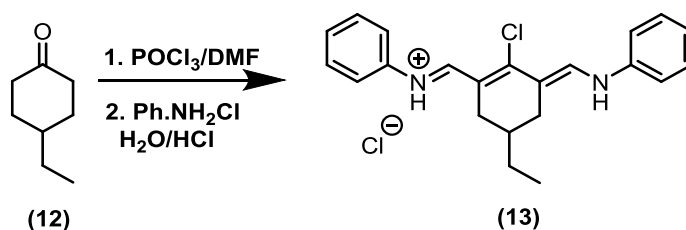


Em um balão âmbar de fundo redondo foi adicionado 10 mL de acetonitrila, previamente saturada com nitrogênio por 15 min, então o indol (9) (1,9 mmol) foi adicionado sob agitação seguido da adição do haleto de alquila de interesse (9,9 mmol). A reação foi deixada por 18h sob agitação em atmosfera de nitrogênio e na temperatura de refluxo. Após o termino da reação, o bruto reacional foi vertido em 100 mL de acetato de etila e deixado em agitação e aquecimento por 30 min, decorrido esse tempo o sobrenadante foi removido. Esse processo foi repetido 3 vezes. O sólido (10-11) obtido foi filtrado e seco.

Composto 10: Sólido Claro. P.F.: 240°C. Rendimento: 70%. RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 7,90 (m, 1H); 7,82 (m, 1H); 7,61 (m, 2H); 3,97 (s, 3H); 2,67 (s, 3H); 1,52 (s, 6H).

Composto 11: Sólido Claro. P.F.: 130-134°C. Rendimento: 70%. RMN de ^1H (CDCl $_3$, 400 MHz): δ (ppm) 7,65 (m, 1H); 7,56 (m, 3H); 4,65 (t, 2H, J=8,0 Hz); 3,10 (s, 3H); 1,91 (m, 2H); 1,63 (s, 6H); 1,49 (m, 2H); 0,98 (t, 3H, J=8,0 Hz).

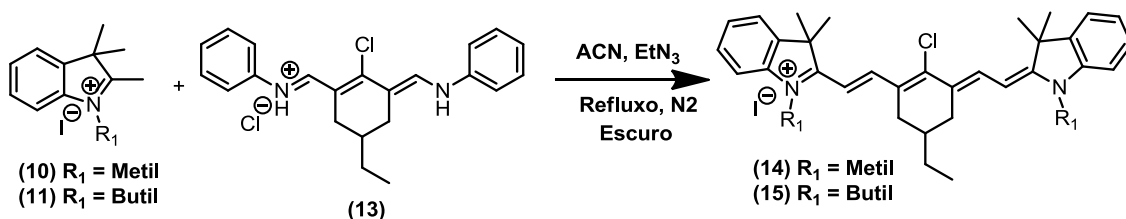
6.2. SÍNTESE DO SAL PENTAMETÍNICO



Em um banho de gelo, o POCl $_3$ (22 mmol) foi adicionado gota a gota em DMF (31 mmol) e deixado sob agitação por 30 min. Decorrido os 30 min, a etil-ciclohexanona (12) (9,6 mmol) foi adicionada e a temperatura foi elevada à temperatura de refluxo e foi deixado sob agitação por 2h. Então a reação foi levada a temperatura ambiente e uma solução anilina/etanol (1:1 (v/v) 6 mL) foi adicionada e a reação foi mantida a temperatura ambiente por 1h. Após esse período, o bruto reacional foi vertido em uma solução de H $_2$ O gelada e 20 mL HCl (10:1 v/v). A reação foi deixada em repouso em temperatura ambiente por 15h. Então o sólido foi filtrado, lavado com H $_2$ O e recristalizado com tolueno. O sólido obtido (13) foi filtrado e seco, sendo utilizado para a próxima etapa.

Composto 13: Sólido violeta. P.F.: 214 - 216°C. Rendimento: 60%. RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 11,38 (sl, 2H); 8,55 (s, 2H); 7,62 (d, 4H, J=8,0 Hz); 7,47 (t, 4H, J=8,0 Hz); 7,28 (m, 2H); 3,08 (m, 2H); 2,20 (m, 2H); 1,68 (sl, 1H); 1,50 (m, 2H); 1,07 (t, 3H, J=8,0 Hz).

6.3. SÍNTESE DE HEPTAMETENO CIANINAS

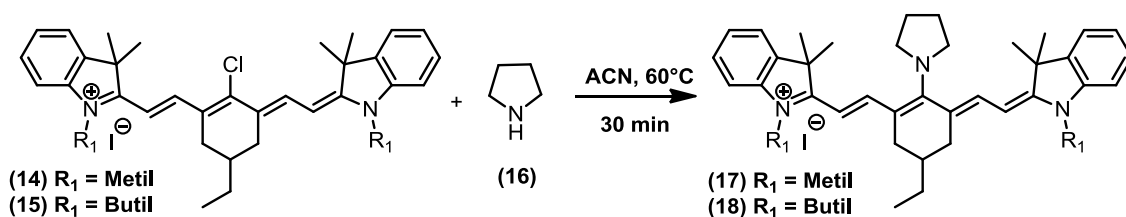


Em um balão âmbar de fundo redondo foi adicionado 20mL de acetonitrila previamente seca e saturada com N₂ por 15 min. Decorrido este tempo, o sal pentametílico (13) (0,5 mmol) foi adicionado, na temperatura de refluxo. Em um segundo balão foi preparada a solução com acetonitrila (5mL), trietilamina (1,5 mmol) e o respectivo indol (10-11) (1,5 mmol), preparado anteriormente, e deixado sob agitação em temperatura ambiente, por 5 min. Após, a solução do segundo balão é vertido no primeiro e então a reação é deixada sob agitação em temperatura de refluxo e atmosfera de nitrogênio por 18h. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada, com eluente diclorometano/metanol (9:1). Após completada a reação, a acetonitrila foi evaporada em rota evaporador e ao bruto reacional é adicionado 2 mL de metanol para solubilização. Então, o bruto reacional é vertido em uma solução de 100mL acetato de etila/hexano (1:1) e colocado em banho de ultrassom. Após 12h o sólido é filtrado. Este processo foi repetido 4 vezes. O sólido obtido (14-15) foi filtrado e seco.

Composto 14: Sólido verde. P.F.: 215 - 220°C. Rendimento: 60%. RMN de ^1H (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8,38 (d, 2H, J=12,0 Hz); 7,40 (m, 4H); 7,28 (m, 2H); 7,22 (d, 2H, J=8,0 Hz); 6,16 (d, 2H, J=12,0 Hz); 3,75 (s, 6H); 2,92 (dd, 2H, J=16,0; 4,0 Hz); 2,27 (m, 2H); 1,74 (s, 12H); 1,60 (m, 2H); 1,08 (t, 3H, J=8,0 Hz). RMN de ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 173; 150,8; 144,6; 142,7; 140,9; 128,9; 127,1; 125,5; 122,2; 110,9; 101,4; 49,3; 33,7; 32,6; 32,2; 28,2; 28,1; 11,7.

Composto 15: Sólido verde. P.F.: 217 - 224°C. Rendimento: 63%. RMN de ^1H (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8,36 (d, 2H, J=12,0 Hz); 7,40 (m, 4H); 7,28 (m, 4 H); 6,19 (d, 2H, J=12,0 Hz); 4,2 (t, 4H, J=8,0 Hz); 2,89 (dd, 2H, J=16,0; 4,0 Hz); 2,25 (m, 2H); 1,86 (m, 5H); 1,73 (s, 12H); 1,60 (m, 2H); 1,51 (m, 4H); 1,05 (m, 9H). RMN de ^{13}C (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) 172,45; 150,46; 144,45; 142,20; 141,04; 128,88; 126,62; 125,43; 122,33; 111,11; 101,12; 49,43; 44,84; 33,66; 32,13; 29,50; 28,15; 20,36; 13,92; 11,77.

6.4. SÍNTESE DAS HEPTAMETENO CIANINAS SUBSTITUÍDAS NA POSIÇÃO MESO



Em um balão de fundo redondo, foi adicionado 2 mL de acetonitrila, na temperatura de 60°C seguida da adição da cianina anteriormente sintetizada (**14-15**) ($7,8 \times 10^{-2}$ mmol). Então a pirrolidina (**16**) (24,4 mmol) é adicionada. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada com eluente acetato de etila/diclorometano/metanol (4,5:4,5:1). Após o término, a reação foi levada à secura e o bruto reacional foi colunado. O sólido obtido apresentou rendimento de 75-78%.

Composto 17: Sólido violeta. P.F.: 95-100°C. Rendimento: 78%. FITR: 2910, 1538, 1476, 1195. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ (ppm) 7,39 (d, 2H, J=6,0 Hz); 7,25 (t, 2H, J=9,0 Hz); 7,16 (d, 2H, J=12,0 Hz); 7,03 (d, 2H, J=6,0 Hz); 6,97 (t, 2H, J=9,0 Hz); 5,44 (d, 2H, J=6,0 Hz); 4,04 (m, 4H); 3,33 (s, 6H); 2,80 (d, 2H, J= 15,0 Hz); 2,17 (m); 2,0 (m, 4H); 1,57 (s, 6H); 1,54 (s, 6H); 1,46 (m, 2H); 1,02 (t, 3H, J=9,0 Hz). RMN de ¹³C (DMSO-*d*₆, 75 MHz): δ (ppm) 173,49; 164,26; 144,40; 139,51; 133,90; 128,39; 122,30; 121,57; 108,29; 92,19; 55,54; 46,56; 34,21; 29,61; 28,65; 28,16; 24,22; 12,25.

Composto 18: Sólido violeta. P.F.: 114-115°C. Rendimento: 75%. FITR: 2913, 1536, 1455, 1180. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ (ppm) 7,36 (d, 2H, J=8,0 Hz), 7,21 (m), 7,13 (d, 2H, J=12,0 Hz), 6,99 (d, 2H, J=8,0 Hz), 6,94 (t, 2H, J=4,0 Hz), 5,46 (d, 2H, J=12,0 Hz), 4,02 (m, 4H), 3,82 (m), 2,75 (d, 2H, J=16,0 Hz), 2,14 (m), 1,98 (m, 4H), 1,62 (m, 5H), 1,54 (s, 6H), 1,50 (s, 6H), 1,42 (m, 2H), 1,35 (m, 4H), 0,97 (t, 3H, J=8,0 Hz), 0,92 (t, 6H, J=8,0 Hz). RMN de ¹³C (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ (ppm) 172,86; 171,98; 162,93; 143,43; 139,11; 133,50; 127,92; 121,89; 121,08; 120,38; 107,97; 91,66; 55,07; 46,17; 33,66; 33,51; 29,15; 28,29; 27,91; 27,63; 23,73; 19,61; 13,73; 11,64.

REFERÊNCIAS

- (1) REICHARDT, C. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, 8, 761.
- (2) BOUIT, P. A.; ARONICA, C.; TOUPET, L.; GUENNIC, B. LE; ANDRAUD, C.; MAURY, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (12), 4328.
- (3) PASCAL, S.; HAEFELE, A.; MONNEREAU, C.; CHARAF-EDDIN, A.; JACQUEMIN, D.; LE GUENNIC, B.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118 (23), 4038.
- (4) LI, Z.; ZHAO, P.; TOFIGHI, S.; SHARMA, R.; ENSLEY, T. R.; JANG, S. H.; HAGAN, D. J.; VAN STRYLAND, E. W.; JEN, A. K. Y. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (28), 15378.
- (5) MISHRA, A.; BEHERA, R. K.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (6), 1973.
- (6) IKEDA, H.; SAKAI, T.; KAWASAKI, K. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179 (5), 551.
- (7) BRICKS, J. L.; KACHKOVSKII, A. D.; SLOMINSKII, Y. L.; GERASOV, A. O.; POPOV, S. V. *Dye. Pigment.* **2015**, 121, 238.
- (8) VALEUR, B. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**; 3. ed. Wiley-VCH. 2001. 381p.
- (9) REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**; Third edition. Wiley-VCH, 2003. 645 p.
- (10) DÄHNE, L.; RECK, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 690.
- (11) VUS, K.; TARABARA, U.; KURUTOS, A.; RYZHOVA, O.; GORBENKO, G.; TRUSOVA, V.; GADJEV, N.; DELIGEORGIEV, T. *Mol. BioSyst.* **2017**, 13 (5), 970.
- (12) BEHERA, G. B.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K. *J. Surf. Sci. Technol.* **2007**, 23 (1–2), 1.
- (13) CHAKRABORTY, S.; DEBNATH, P.; DEY, D.; BHATTACHARJEE, D.; HUSSAIN, S. A. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2014**, 293, 57.
- (14) MISHRA, A.; CHATERJEE, S.; KRISHNAMOORTHY, G. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, 260, 50.
- (15) LAKOWICZ, J. R. **Principals of Fluorescence Spectroscopy**; Third edition. Springer, 2006. 954 p.
- (16) ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. *Quim. Nova.* **2008**, 31 (8), 2134.
- (17) CZARNIK, A. W. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27 (4), 302.
- (18) REICHARDT, C. *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76 (10), 1903.
- (19) RODRIGO DA COSTA DUARTE. FABIANO SEVERO RODEMBUSCH. **Sensor óptico para a detecção de adulteração de gasolina, processo de produção de soluções contendo um sensor óptico, método de detecção de adulteração de gasolina automotiva comum e uso de um corante orgânico derivado de heptametano**

cianinas. BR1020170107396. Disponível em:
<https://www.ufrgs.br/vitriNETecnologica/oleo-e-gas/metodo-de-deteccao-de-adulteracao-de-gasolina/>. Acessado em: Setembro de 2017.

- (20) PUYOL, M.; ENCINAS, C.; RIVERA, L.; MILTSOV, S.; ALONSO, J. *Dye. Pigment.* **2007**, 73 (3), 383.
- (21) O'REGAN, B.; GRATZEL, M. *Nature.* **1991**, 353 (6346), 737.
- (22) THOMAS, R. G.; JEONG, Y. Y. *Chonnam Med. J.* **2017**, 53 (2), 83.
- (23) LUO, S.; TAN, X.; FANG, S.; WANG, Y.; LIU, T.; WANG, X.; YUAN, Y.; SUN, H.; QI, Q.; SHI, C. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (17), 2826.
- (24) SHI, Q. Q.; SUN, R.; GE, F. J.; XU, Q. F.; LI, N. J.; LU, J. M. *Dyes Pigm.* **2012**, 93, 1506.
- (25) DUARTE, R. C. **Síntese de novas heptametenos cianinas: estudo e aplicação de suas propriedades fotofísicas e fotoeletroquímicas.** 2017. 268 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2017.
- (26) MENÉNDEZ, G. O.; EVA PICHEL, M.; SPAGNUOLO, C. C.; JARES-ERIJMAN, E. A. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, 12 (2), 236.
- (27) PENG, X.; SONG, F.; LU, E.; WANG, Y.; ZHOU, W.; FAN, J.; GAO, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4170.
- (28) TRINDADE, M. A. G.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B. *Química Nova.* **2011**, 34 (10), 1683.
- (29) BHASIKUTTAN, A. C.; PALIT, D. K.; SAPRE, A. V.; MITTAL, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 67.
- (30) YANG, J.; HE, Q.; LIN H.; BAI F. *Anal. Sci.* **2001**, 17, 203.
- (31) SINGH, M. K.; PAL, H.; BHASIKUTTAN, A. C.; SAPRE, A. V. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 32.
- (32) NIKOLAI, V. T. *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*, Elsevier Science, 1st edn (June 20, **2006**), p.115.
- (33) BHASIKUTTAN, A. C.; PALIT, D. K.; SAPRE, A. V.; MITTAL, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 67.
- (34) LIPPERT, E.; LÜDER, W.; MOLL, F.; NÄGELE, W.; BOSS, H.; PRIGGE, H.; SEINBOLD-BLANKENSTEIN, I. *Angew. Chemie.* **1961**, 73, 695.
- (35) GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K. W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3899.
- (36) SINGH, M. K.; PAL, H.; BHASIKUTTAN, A. C.; SAPRE, A. V. *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68, 32.

- (37) DAHIYA P.; CHOUDHURY S. D.; MAITY D.K.; MUKHERJEE T.; PAL H. *Spectrochim. Acta Part A*, **2008**, 69, 134.
- (38) PASCAL S.; HAEFELE A.; MONNEREAU C.; EDDIN A. C.; JACQUEMIN D.; GUENNIC B. L.; ANDRAUD C.; MAURY O. *J. Phys. Chem. A.*, **2014**, 118, 4038.
- (39) SMALLWOOD, I. M. **Handbook of organic solvent properties**. First Edition. London: ARNOLD, 1996. 326 p.
- (40) Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Resolução ANP n. 19, de 15 de abril de 2015, disponível em www.anp.gov.br, <http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade> acessada em dezembro de 2017.
- (41) GRAGG, J. L. **Synthesis of near-infrared heptamethine cyanine dyes**. 2010, 132 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Georgia State University, Atlanta, 2010.

ANEXOS

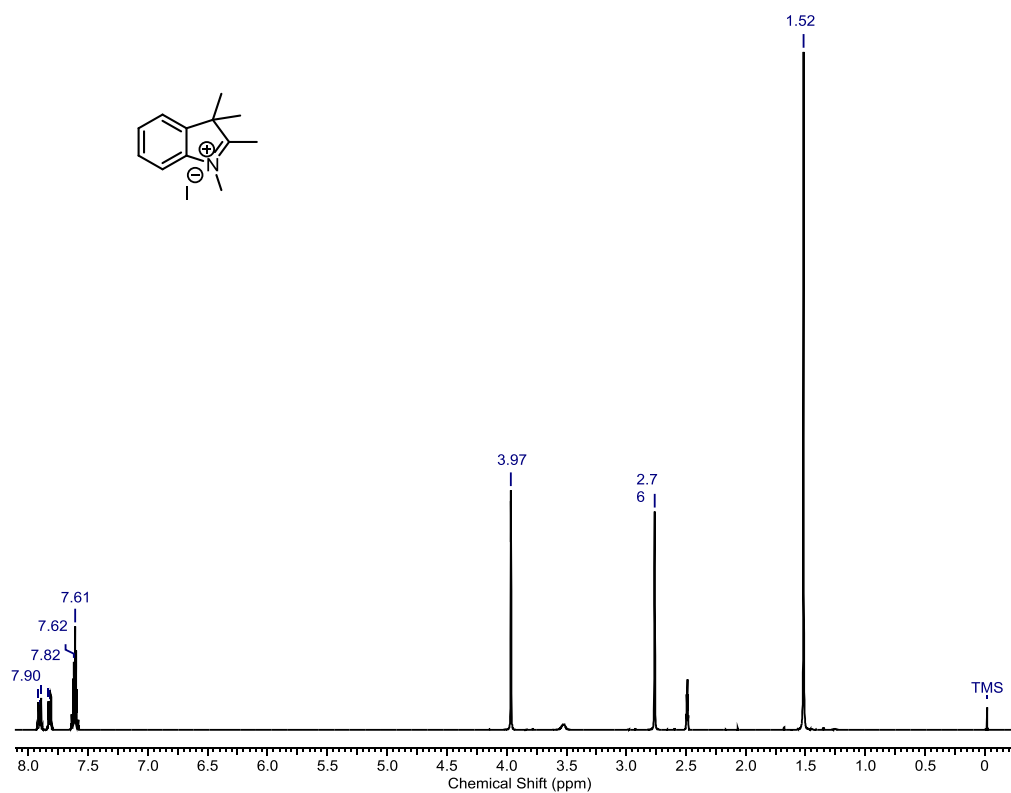


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H do composto 10 em $\text{DMSO-}d_6$ (400 MHz).

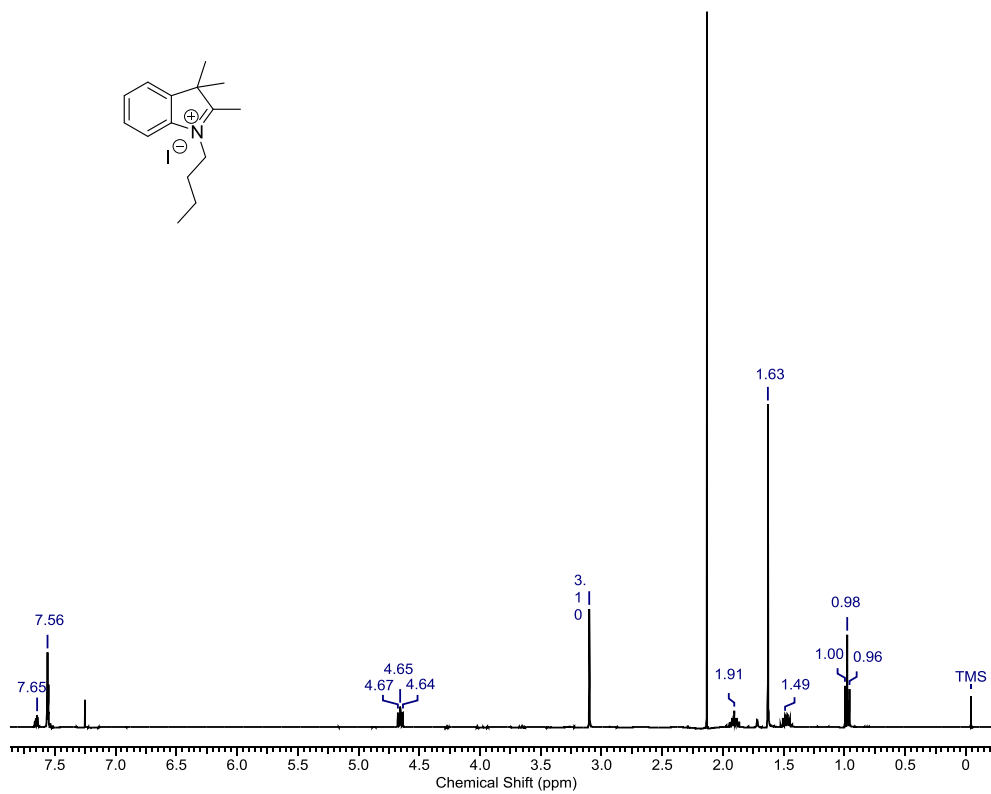


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H do composto 11 em CDCl_3 (400 MHz).

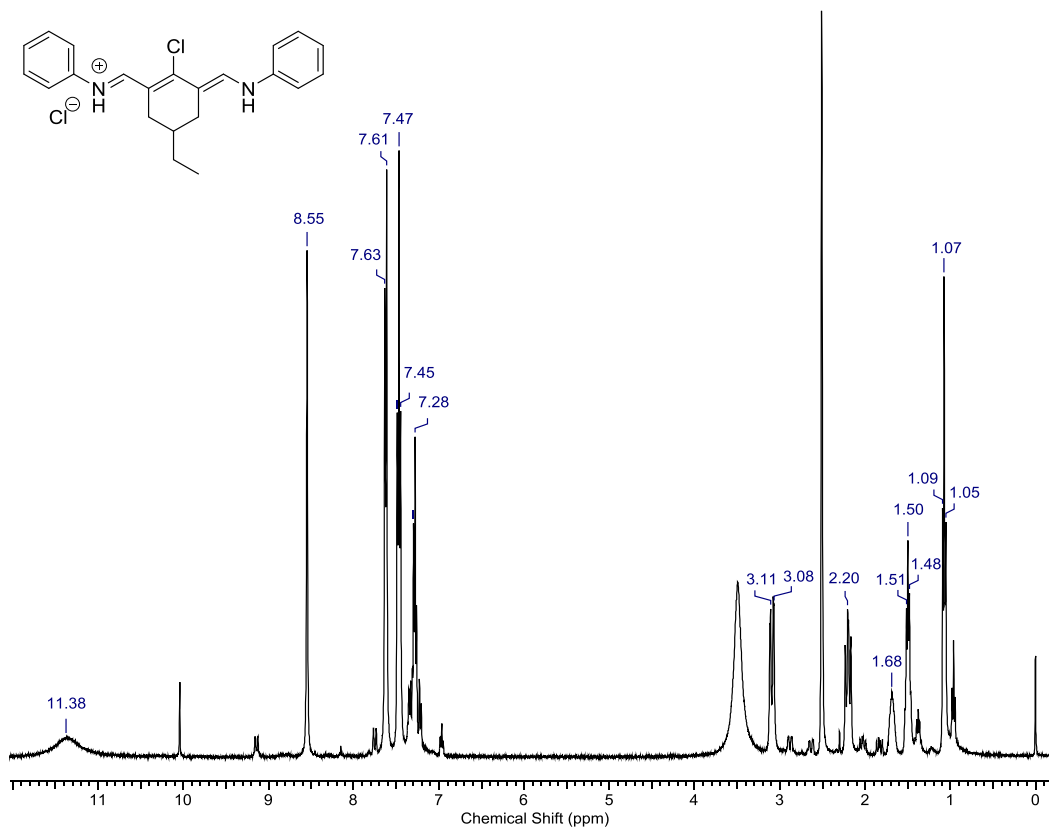


Figura A3. Espectro de RMN de ¹H do composto 13 em DMSO-*d*₆ (400 MHz).

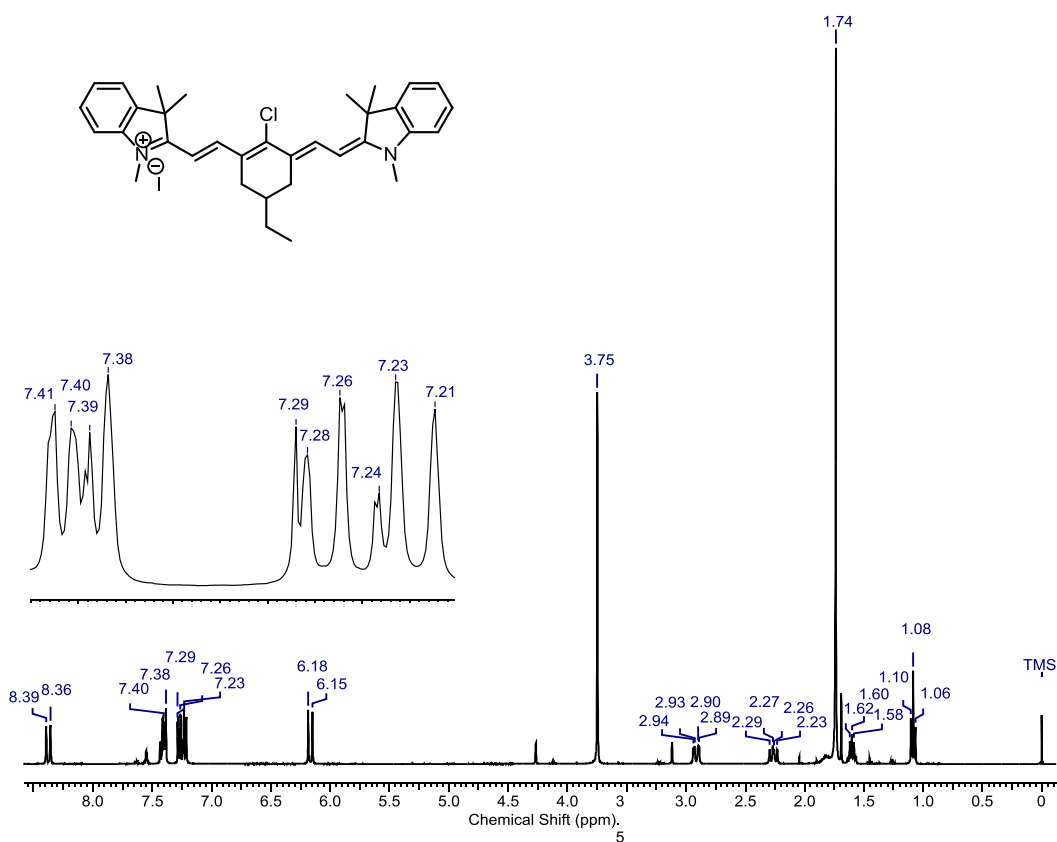


Figura A4. Espectro de RMN de ¹H do composto 14 em CDCl₃ (400 MHz).

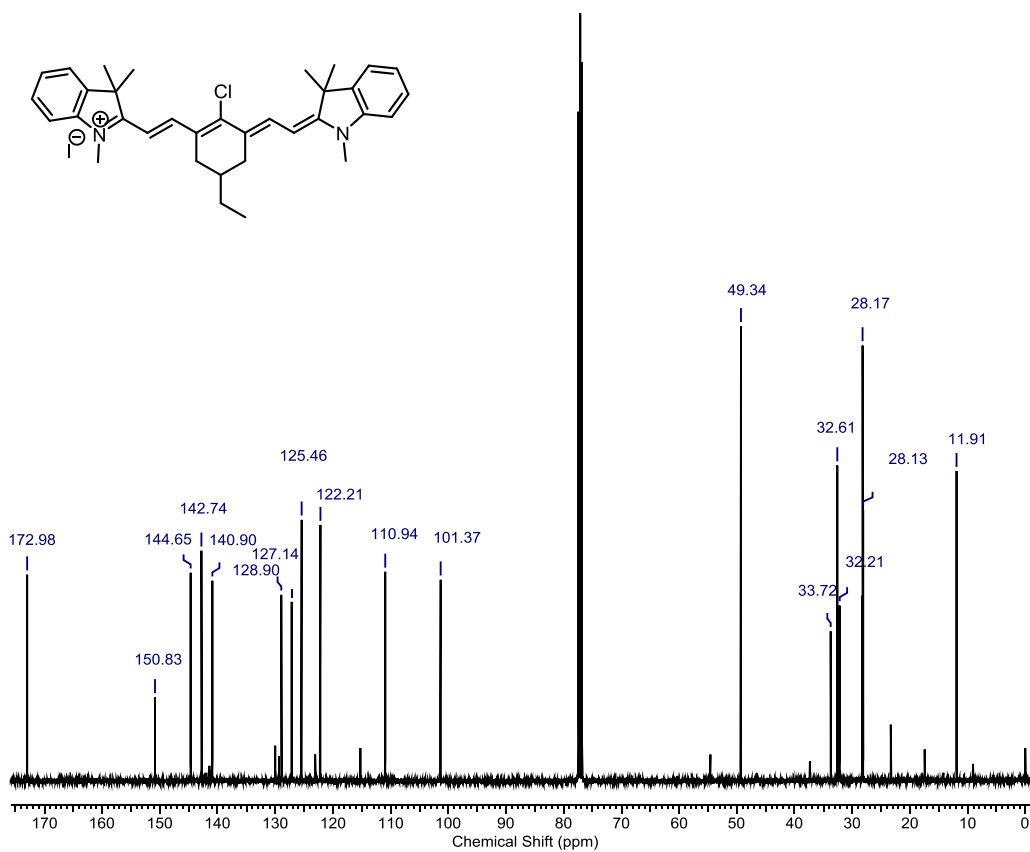


Figura A5. Espectro de RMN de ¹³C do composto 14 em CDCl₃ (100 MHz).

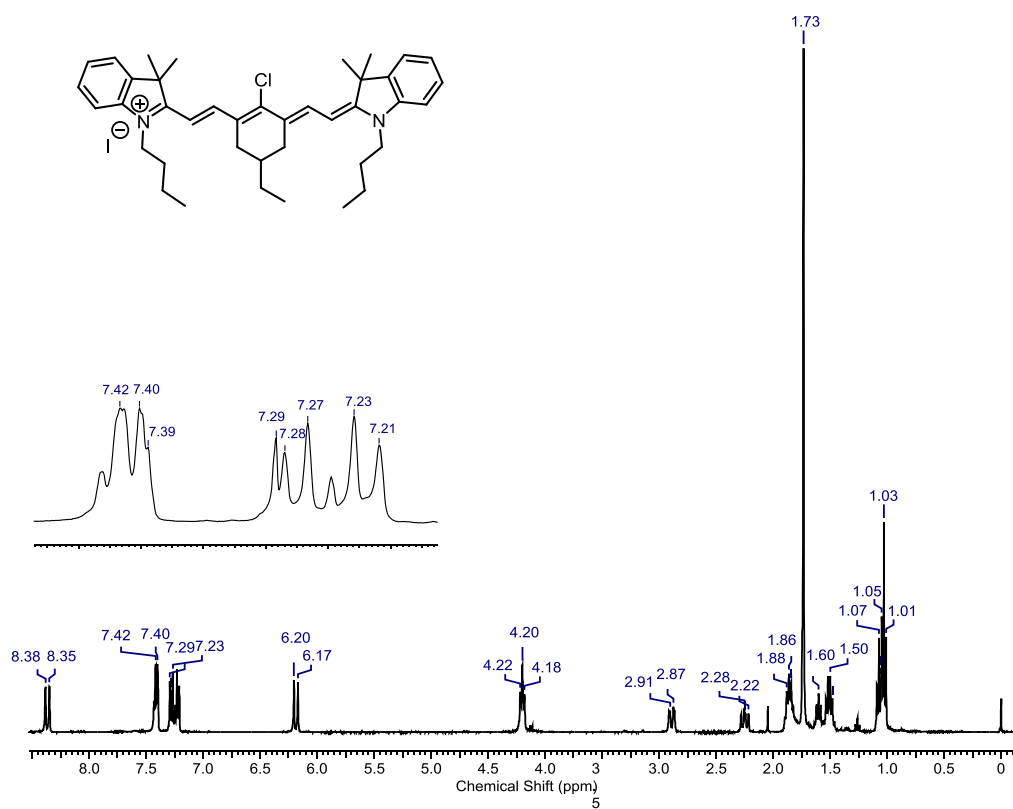


Figura A6. Espectro de RMN de ¹H do composto 15 em CDCl₃ (400 MHz).

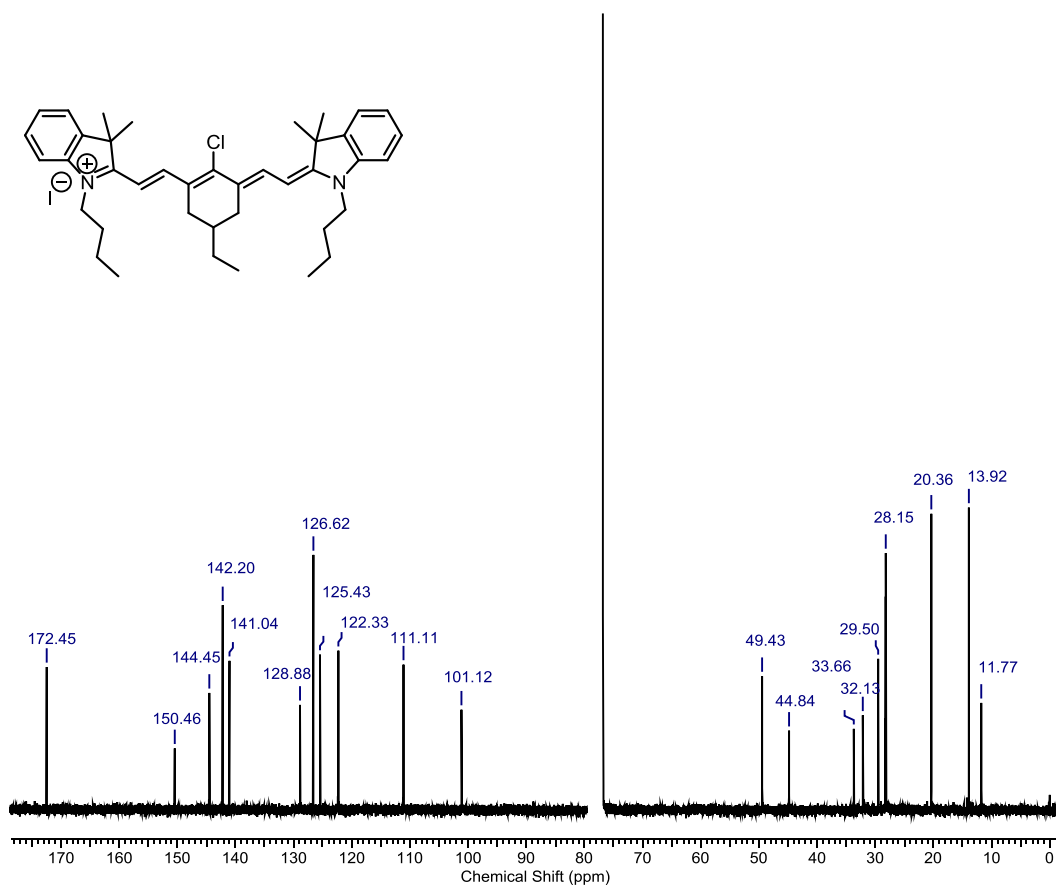


Figura A7. Espectro de RMN de ^{13}C do composto 15 em CDCl_3 (100 MHz).

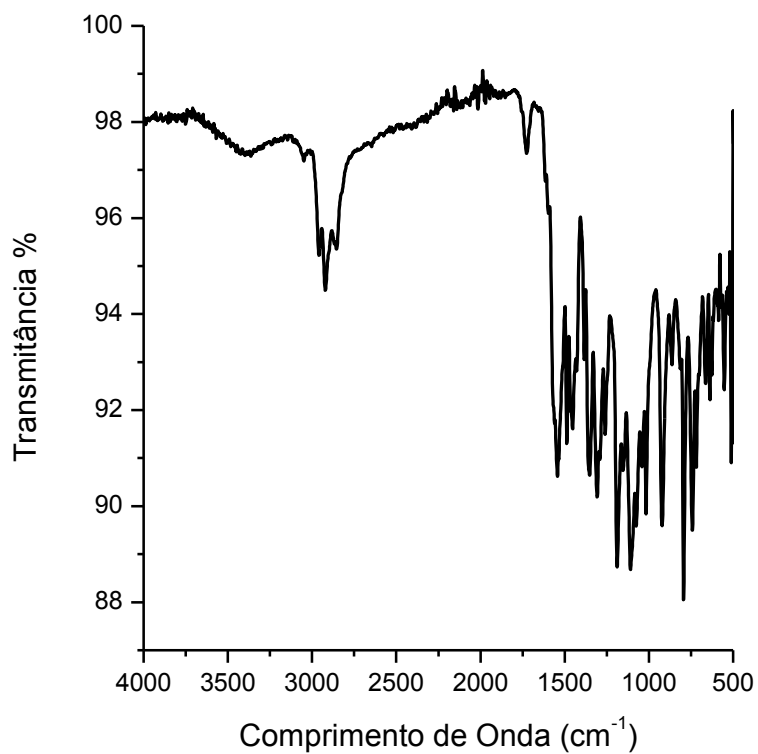


Figura A8. Espectro de infravermelho (Modo ATR) do composto 17.

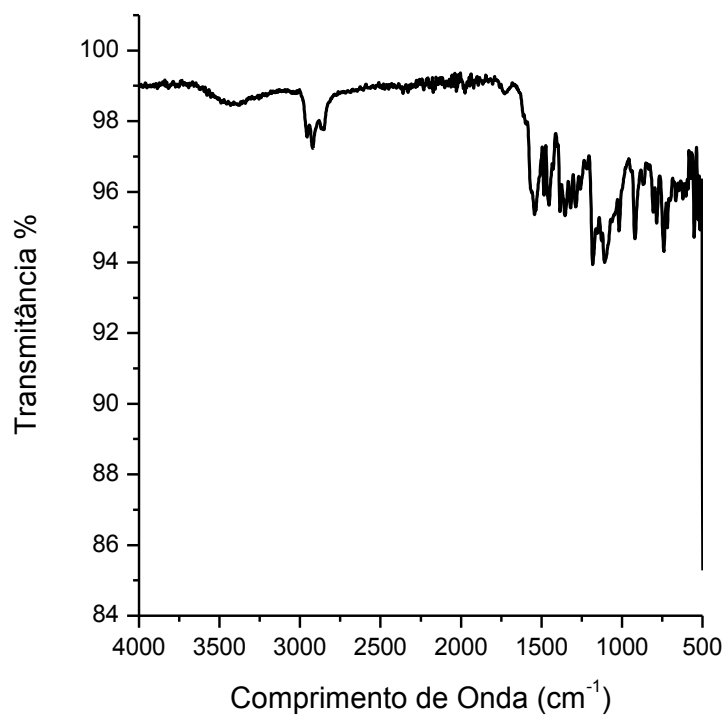


Figura A11. Espectro de infravermelho (Modo ATR) do composto **18**.

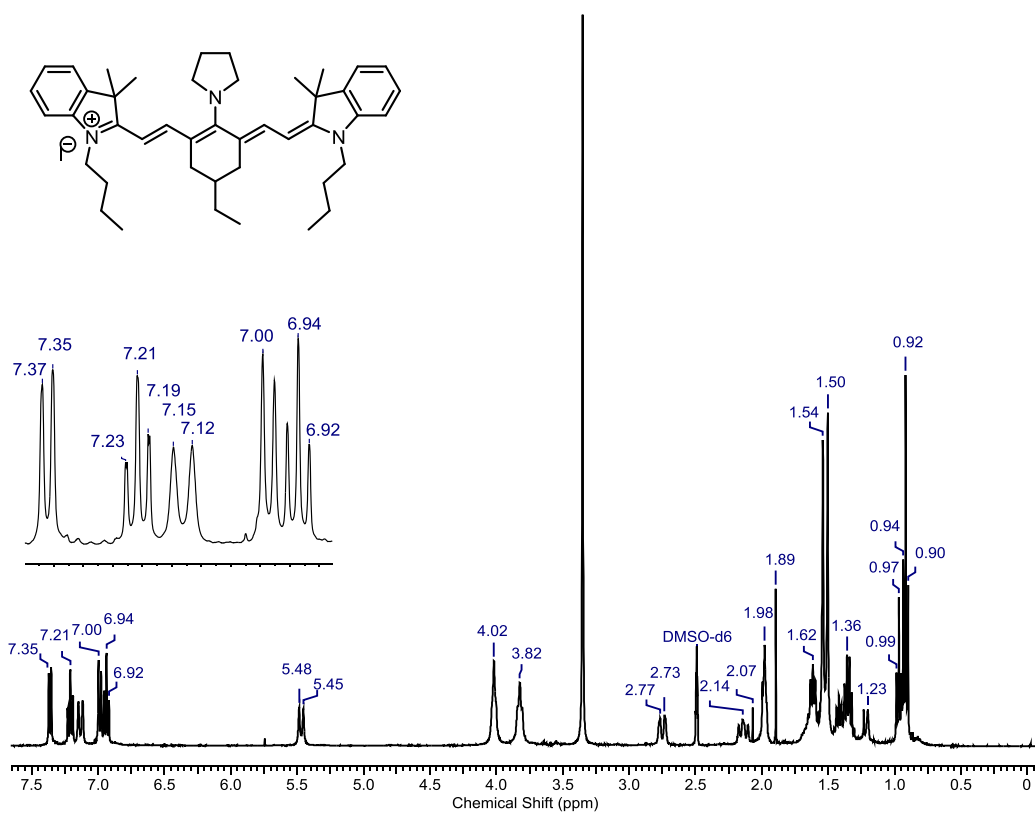


Figura A12. Espectro de RMN de ¹H do composto **18** em DMSO-d₆ (400 MHz).

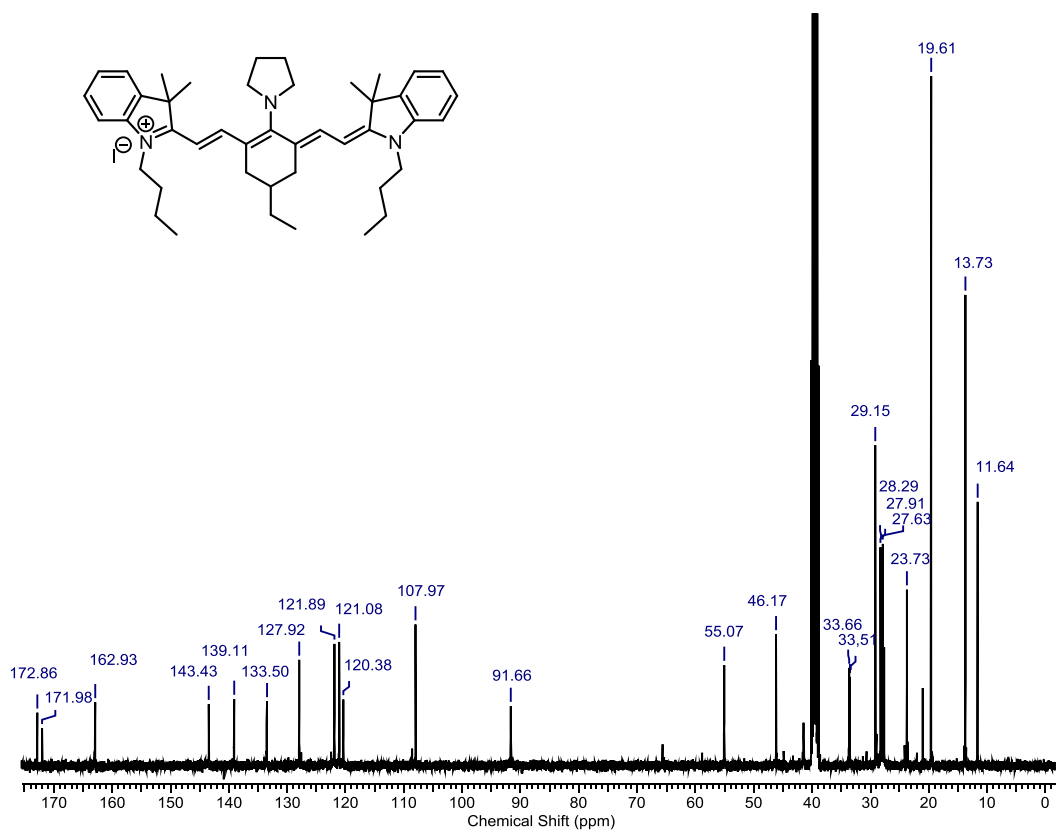


Figura A13. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **18** em $\text{DMSO-}d_6$ (100 MHz).

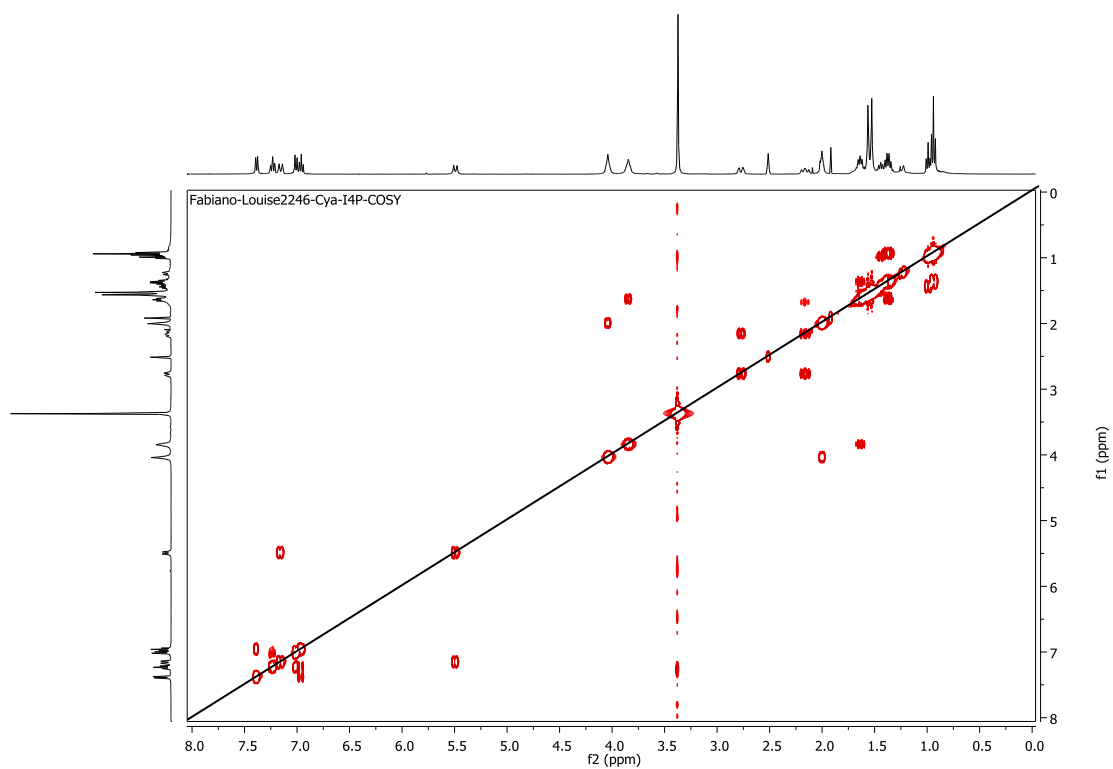


Figura A14. Espectro de RMN COSY do composto **18** em DMSO- d_6 .

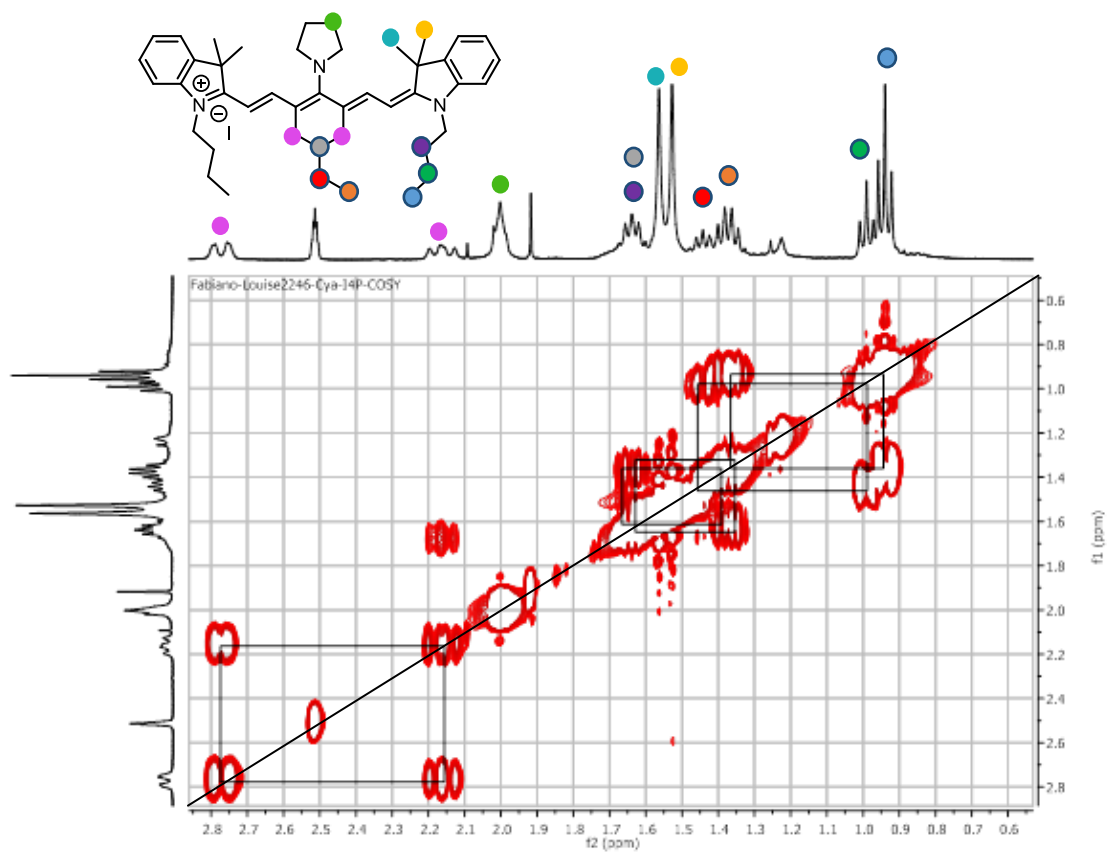


Figura A15. Espectro ampliado de RMN COSY, entre 0,5 e 2,8 ppm, do composto **18** em DMSO- d_6 .

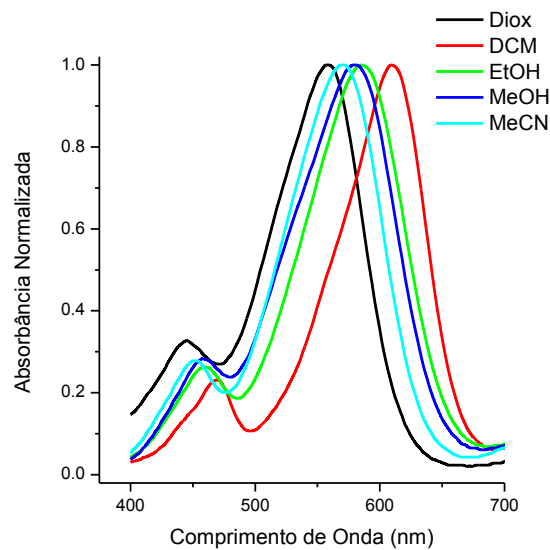


Figura A16. Espectro de absorção normalizado de UV na região do Vis-NIR do composto **18**.

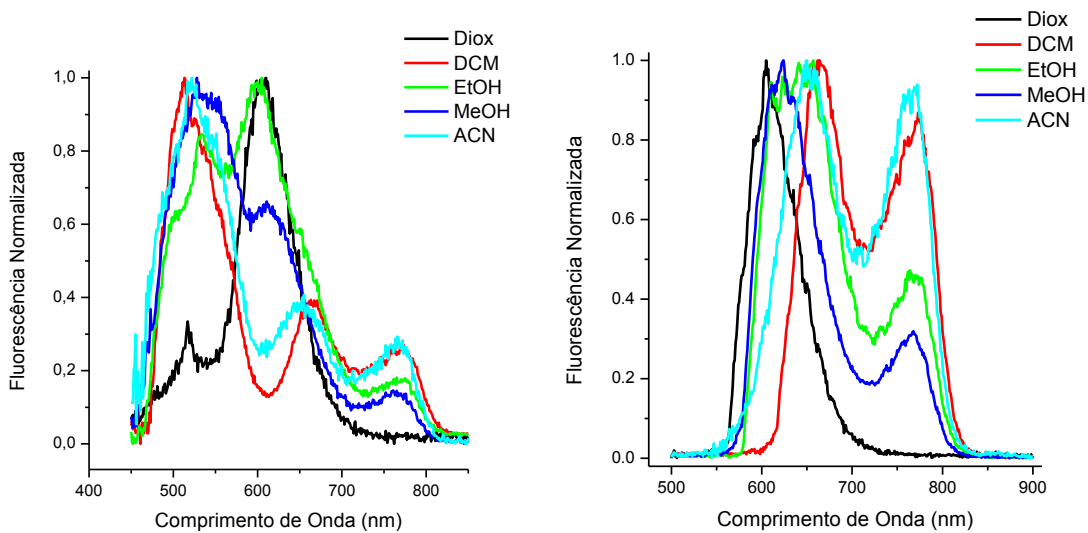


Figura A17. Espectro normalizado de emissão de fluorescência do composto **18** para as bandas centradas em 450 nm (esquerda), e na região entre 550-625 nm (direita).

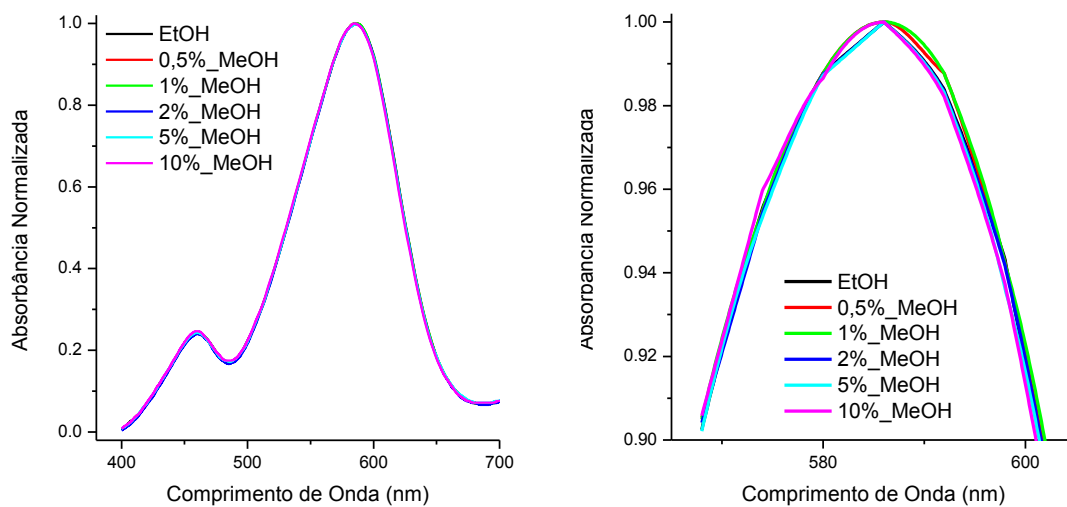


Figura A18. Espectro de absorção normalizado de UV na região do Vis-NIR do corante marcador **18** em soluções mais diluídas de metanol (esquerda) e região do máximo de absorção ampliada (direita).

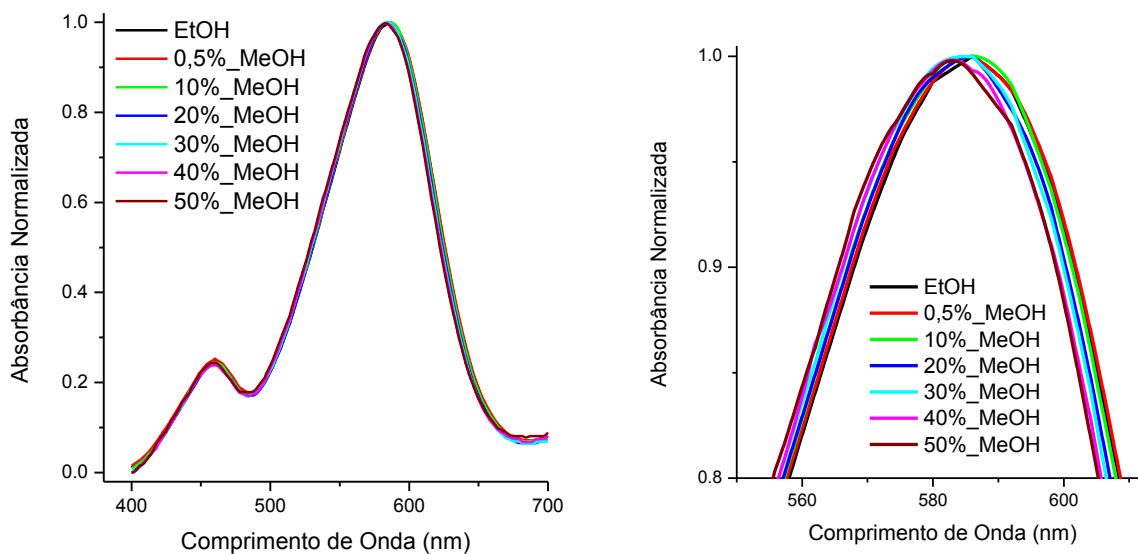


Figura A19. Espectro de absorção normalizado de UV na região do Vis-NIR do corante marcador **18** em soluções mais concentradas de metanol (esquerda) e região do máximo de absorção ampliada (direita).