

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LARISSA SILVA DA FONTE

NOVOS SENSORES ÓPTICOS MOLECULARES BASEADOS EM
MEROCIANINAS COM TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR
NO ESTADO EXCITADO

Porto Alegre, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LARISSA SILVA DA FONTE

NOVOS SENSORES ÓPTICOS MOLECULARES BASEADOS EM
MEROCIANINAS COM TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR
NO ESTADO EXCITADO

Trabalho apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS como sendo um requisito parcial para que se possa obter o grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, 2017

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch por todo o ensino, paciência e ajuda durante a graduação e o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof. Dr. Leandra Franciscato Campo, por ceder alguns reagentes.

Ao Fabiano Santos e Rodrigo Duarte, por partilharem os seus conhecimentos comigo. Ao Felipe pelos espectros realizados neste trabalho.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Fotoquímica e Orgânica Aplicada por toda ajuda, conhecimento e momentos de descontração.

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim e me incentivarem nessa etapa. Ao Eduardo pela companhia, paciência e conforto.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo apresentar a síntese de novos compostos orgânicos pertencentes à família das merocianinas, que apresentam o processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado. A potencial aplicabilidade dessas moléculas como reveladores de trincas superficiais de materiais não porosos foi investigada.

A síntese das merocianinas propostas é baseada na reação de condensação entre núcleos benzotiazólicos com o aldeído fotoativo 2-(5'-formil-2-hidroxi-3-metilfenil)benzotiazol. Os rendimentos dos produtos desejados foram de 78% e 97%. Os compostos obtidos foram caracterizados através das técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de ^1H e de ^{13}C) e de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR). O comportamento fotofísico das moléculas obtidas foi também investigado em solução onde foi possível observar um efeito solvatocrômico em solução.

As moléculas sintetizadas foram testadas como reveladores de trincas metálicas, onde foi possível verificar, sob radiação ultravioleta (365 nm) a presença de trincas em soldas metálicas e vidro.

Palavras chave: merocianina, ESIPT, reveladores de trincas, efeito solvatocrômico.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura básica das merocianinas.....	2
Figura 2. Forma eletrônica das merocianinas.....	2
Figura 3. Estruturas moleculares da Merocianina de Brooker e da MC 540.....	3
Figura 4. Modelo de quatro níveis do processo ESIPT.....	4
Figura 5. Representação do processo de ESIPT/GSIPT para um derivado de Benzotiazol.....	4
Figura 6. Deslocamento Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$).....	5
Figura 7. Classificação das trincas de soldagem de acordo com a sua localização.....	6
Figura 8. Número de patentes publicadas referentes a líquidos penetrantes.....	8
Figura 9. Número de patentes publicadas referentes às merocianinas.....	10
Figura 10. Estruturas das merocianinas a serem sintetizadas.....	11
Figura 11. Regioisômeros derivados do benzotiazol desprotegido.....	17
Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 e TFA) da merocianina 11	18
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) da merocianina 12	20
Figura 14. Espectros de absorção na região do UV-Vis da M-metil 11 e M-octil 12	21
Figura 15. Espectros de emissão de fluorescência da merocianina M-metil 11 e M-octil 12	23
Figura 16. Superfície metálica de teste sob luz branca e sob luz ultravioleta (365 nm).....	25

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (3).....	15
Esquema 2. Mecanismo proposto para formação do composto 3	15
Esquema 3. Síntese do composto 5	16
Esquema 4. Síntese do composto 8	16
Esquema 5. Síntese do composto 10	16
Esquema 6. Síntese do composto 11	17
Esquema 7. Mecanismo proposto para a formação do composto 11	19
Esquema 8. Síntese da merocianina M-octil 12	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações utilizadas como líquido penetrante em ensaios não destrutivos.....	7
Tabela 2. Dados do estudo fotofísico dos compostos 11 e 12	24
Tabela 3. Custo dos reagentes utilizado de acordo com a marca e quantidade.....	26
Tabela 4. Rendimentos experimentais de cada etapa da síntese.....	27
Tabela 5. Estimativa em reais do custo de reagentes dos compostos 11 e 12	28
Tabela 6. Custos relacionados à produção do líquido penetrante.....	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE.....	2
2.1 MEROCIANINAS.....	2
2.2 TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO.....	3
2.3 REVELADORES DE TRINCA EM SOLDAS.....	5
2.4 LEVANTAMENTO DE PATENTES.....	8
3. OBJETIVOS.....	11
3.1 OBJETIVO GERAL.....	11
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
4.1 MATERIAIS.....	12
4.2 METODOLOGIA.....	12
4.2.1 Quaternização dos núcleos benzotiazólicos.....	12
4.2.1.1 Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (3).....	12
4.2.1.2 Síntese do iodeto de 2-metil-3-octil benzotiazol (5).....	13
4.2.2 Síntese dos precursores benzazólicos.....	13
4.2.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (8).....	13
4.2.2.2 Síntese do 2-(5'-formil-2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (10).....	13
4.2.3 Síntese das Merocianinas.....	14
4.2.3.1 Síntese da Merocianina M-metil (11).....	14
4.2.3.2 Síntese da Merocianina M-octil (12).....	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
5.1 QUARTENIZAÇÃO DOS NÚCLEOS BENZOTIAZÓLICOS.....	15
5.1.1 Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (3).....	15
5.1.2 Síntese do iodeto de 2-metil-3-octil benzotiazol (5).....	15
5.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES BENZAZÓLICOS.....	16
5.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (8).....	16
5.2.2 Síntese do 2-(5'-formil-2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (10).....	16
5.3 SÍNTESE DAS MEROCIANINAS.....	17
5.3.1 Síntese da Merocianina M-metil (11).....	17

5.3.2 Síntese da Merocianina M-octil (12).....	19
5.4 ESTUDO FOTOFÍSICO.....	21
5.5 APLICAÇÃO COMO REVELADOR DE TRINCAS.....	24
6. CUSTOS DO PROJETO.....	26
6.1 CUSTOS DE MATERIAS-PRIMAS E DE PRODUÇÃO DAS MEROCIANINAS.....	26
6.2 CUSTO RELACIONADO À PRODUÇÃO DO LÍQUIDO PENETRANTE.....	28
7. CONCLUSÃO.....	30
8. REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos que apresentam o processo conhecido como Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) são de grande interesse tecnológico por apresentarem características fotofísicas únicas que permitem a sua aplicação em diferentes campos da ciência e tecnologia.

Algumas famílias de compostos orgânicos, tais como os benzazóis, devido às suas propriedades estruturais são consideradas fluoróforos ideais para a ocorrência do processo de ESIPT. Além disso, esta classe de compostos pode sofrer diversas modificações químicas, e dessa forma alterar suas propriedades físico-químicas e fotoquímicas, diversificando assim a sua gama de aplicações em diversos setores tecnológicos. Uma área bastante atrativa para esses compostos é a de sensores ópticos, onde podem ser aplicados devido a sua boa sensibilidade frente a alterações do meio, estabilidade fotofísica e emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes.

Neste contexto, desde o início do desenvolvimento industrial, a presença de fissuras e trincas em metais representa um grande problema, sendo considerado um dos tipos mais graves defeitos em metais, principalmente em soldas metálicas. Esse tipo de descontinuidade, na maioria das vezes, não é visível a olho nu, sendo necessário realizar ensaios técnicos para verificar a sua presença. Portanto, é necessário o desenvolvimento de métodos mais simplificados, sensíveis, rápidos e não destrutivos para verificação dessas peças. Assim sendo, moléculas que apresentam fluorescência no estado sólido, como os compostos que apresentam o processo de ESIPT, são uma boa alternativa a ser investigada para essa aplicação.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 MEROCIANINAS

Merocianinas podem ser descritas como sistemas assimétricos onde um grupo doador de elétrons está ligado por um sistema conjugado a um grupo aceptor de elétrons (D- π -A),¹ onde geralmente o grupo doador é um heterociclo nitrogenado. Essas moléculas fazem parte da família dos compostos polimetínicos, podendo ser aplicadas em diversas áreas científicas e tecnológicas. A sua forma estrutural geral é apresentada na Figura 1.²

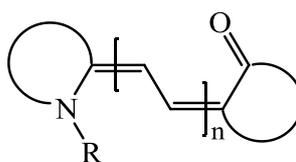


Figura 1. Estrutura básica das merocianinas.

A estrutura eletrônica dessa classe de moléculas pode ter uma grande variação dependendo dos grupos doadores e aceptores, bem como do meio em que se encontra, podendo desse modo apresentar transferência de carga intramolecular entre os grupos doadores e aceptores.³ A Figura 2 representa as três formas eletrônicas das merocianinas: (a) forma neutra; (b) forma polimetínica e (c) forma dipolar.

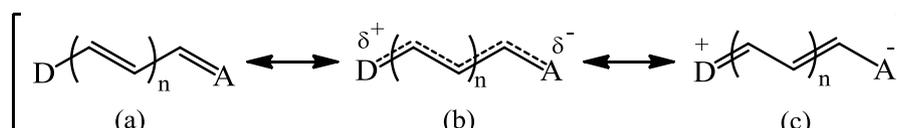


Figura 2. Forma eletrônica das merocianinas.

Esta mudança de dipolo na molécula está diretamente relacionado com a manifestação do efeito solvatocrômico nas merocianinas. O efeito solvatocrômico é a mudança de posição e intensidade de uma determinada banda no espectro de absorção UV-Vis de acordo com a mudança de polaridade do solvente do meio.⁴ Algumas merocianinas são vastamente estudadas e conhecidas, como por exemplo, a Merocianina de Brooker e a MC540. Ambas as estruturas moleculares estão representadas na Figura 3. Essas moléculas apresentam solvatocromismo e são vastamente utilizadas em aplicações medicinais.

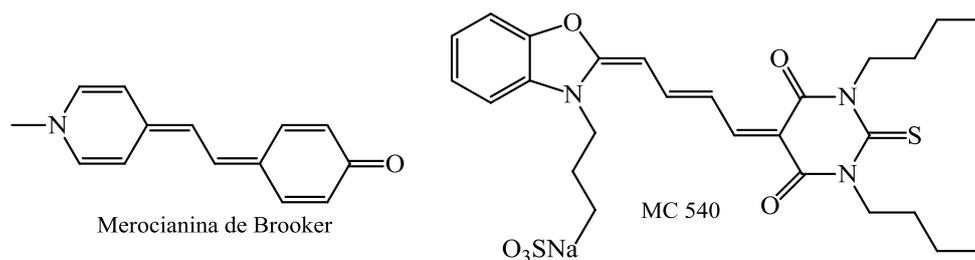


Figura 3. Estruturas moleculares da Merocianina de Brooker e da MC 540.

A síntese das merocianinas pode variar de acordo com o tamanho da cadeia polimetínica, mas em geral se baseia na reação de condensação entre núcleos heterocíclicos aromáticos contendo um grupo metil ativado, que serve como nucleófilo, e um precursor de cadeia polimetínica funcionando como eletrófilo.³ As propriedades das merocianinas dependem fortemente do meio em que se encontram, ou seja, polaridade, viscosidade e da presença de determinados íons capazes de formar complexos. Por essas propriedades, as merocianinas são muito utilizadas na verificação da polaridade de solventes, possibilitando a construção de uma escala, além de servir como indicador na determinação de água em solventes orgânicos. Também é possível encontrar merocianinas aplicadas como sensores e marcadores em análises químicas.³

2.2 TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO

A Transferência Protônica Intermolecular no Estado Excitado (ESIPT) é um processo fotoquímico/fotofísico que produz um tautômero com uma estrutura eletrônica diferente da forma do estado fundamental de uma determinada molécula.⁵ A primeira observação do processo ESIPT ocorreu em 1956, por Weller *et al.*^{6,7} É um processo de quatro etapas ($E \rightarrow E^* \rightarrow C^* \rightarrow C$) representado na Figura 4.⁸ A forma enol (E) é a mais estável no estado fundamental, porém quando ocorre absorção de luz pode haver a excitação da molécula, promovendo-a para o estado enol excitado (E^*). Sequentemente ocorre a conversão para a forma mais estável no estado excitado, o estado ceto excitado (C^*), sendo que a conversão ocorre pela transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o nitrogênio, conforme mostrado no exemplo da Figura 5. A emissão de fluorescência ocorre quando a forma ceto excitado (C^*) é convertida para o estado ceto fundamental (C). Pelo mecanismo de GSIPT, que é a transferência protônica intramolecular no estado fundamental, temos a transição do estado ceto fundamental (C) para o estado enol fundamental (E).⁹⁻¹¹ Para que uma determinada molécula apresente

essa característica, é necessário que haja uma ligação hidrogênio intramolecular entre um grupo hidroxila ou amina (grupo ácido) e uma carbonila ou ao nitrogênio do grupo do imidazol (grupo básico), em uma distância menor que 2Å .¹²

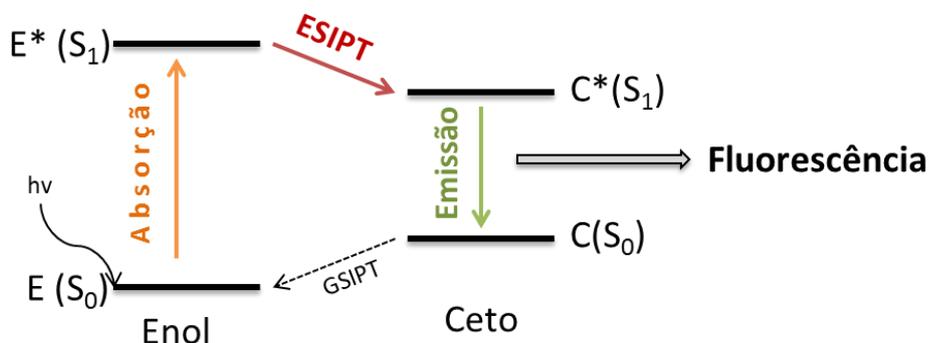


Figura 4. Modelo de quatro níveis do processo ES IPT, onde o asterisco representa o estado excitado (GSIPT: *Ground State Intramolecular Proton Transfer*).

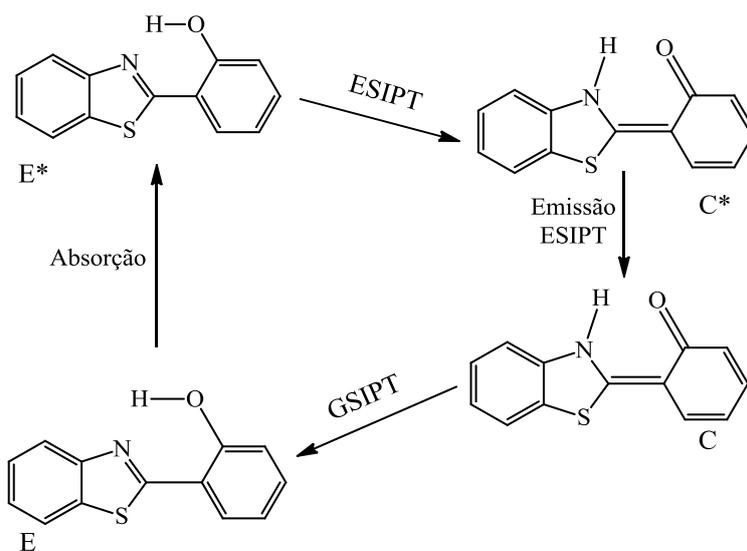


Figura 5. Representação do processo de ES IPT/GSIPT para o 2'-hidroxifenilbenzotiazol.

Algumas moléculas que apresentam o processo de ES IPT, também conhecido como fototautomerismo, são capazes de absorver radiação na região do ultravioleta ($\sim 300\text{ nm}$) e emitir na região do visível ($400\text{-}800\text{ nm}$). Esse fenômeno se deve principalmente ao gasto energético devido ao processo de ES IPT, acarretando uma larga separação entre os máximos de absorção e de emissão de fluorescência, definida como

deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$) (Figura 6). É válido mencionar que moléculas que apresentam o processo de ESIPT exibem um deslocamento de Stokes consideravelmente maior em comparação com os fluoróforos que não apresentam essa característica.¹³

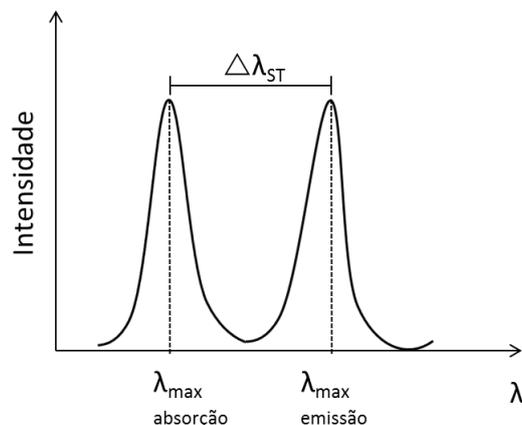


Figura 6. Deslocamento Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$).

O processo de ESIPT afeta fortemente o momento de dipolo da molécula, assim como a geometria molecular. Esse processo é altamente dependente do meio em que a molécula se encontra. Portanto, fatores como polaridade do solvente e pH, podem influenciar diretamente o comportamento desses compostos. Por conta das suas propriedades fotofísicas e sua sensibilidade ao meio, é possível aplicar esses compostos em uma série de tecnologias como marcadores de proteínas, sensor químico de íons, OLEDs, entre outras.¹⁴⁻²¹

2.3 REVELADORES DE TRINCA EM SOLDAS

O surgimento de trincas é um dos defeitos mais graves que podem surgir durante o processo de solda. Estas são formadas quando se desenvolvem tensões em um material fragilizado, incapaz de se deformar plasticamente de forma a absorver essas tensões.²² A fissuração do metal pode ocorrer a quente, onde a trinca surge durante a soldagem ou imediatamente depois, ou a frio, onde a temperatura do metal já está próximo da temperatura ambiente. As posições de surgimento de trincas em soldas mais comuns estão esquematizadas na Figura 7.²³

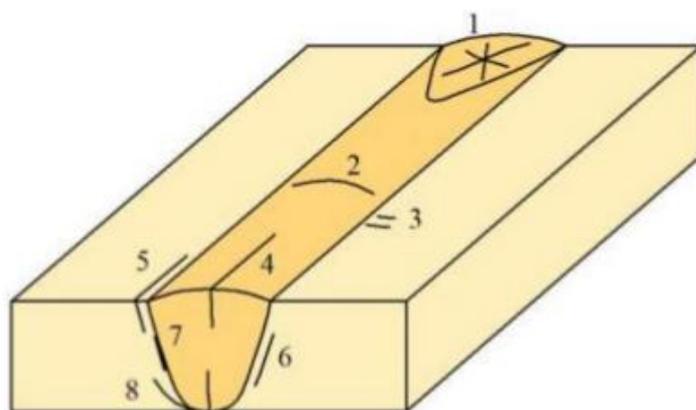


Figura 7. Classificação das trincas de soldagem de acordo com a sua localização (1) trinca de cratera, (2) trinca transversal na zona fundida, (3) trinca transversal na zona termicamente afetada, (4) trinca longitudinal na área fundida, (5) trinca na margem da solda, (6) trinca sob o cordão, (7) trinca na linha de fusão e (8) trinca na raiz da solda.²⁴

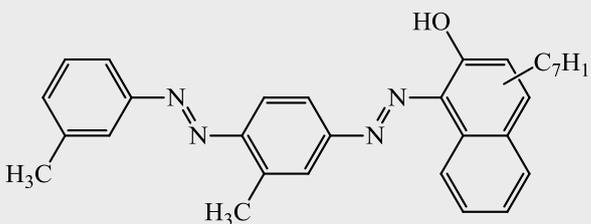
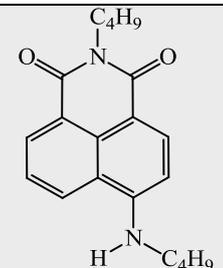
As trincas podem ser (1) de cratera, (2) transversais na zona fundida, com posicionamento perpendicular ao eixo de solda, podendo propagar-se da zona fundida até atingir o metal de base ou (3) na zona termicamente afetada, (4) longitudinais na área fundida, ocorrendo no centro do cordão. Estas são as mais fáceis de visualizar e também as mais comuns, podendo atingir alguns centímetros de comprimento, sendo muitas vezes visíveis a olho nu, (5) trincas na margem da solda, (6) trinca sob o cordão, (7) trinca na linha de fusão e (8) trinca na raiz da solda, também conhecida como trinca interdendríticas, ocorrendo muitas vezes acompanhadas de falta de penetração ou inclusões de escória. Estas são mais difíceis de localizar. Em suma, o aparecimento de trincas representa grandes consequências para o material. Esses defeitos podem propagar e então resultar em mudanças estruturais, fragilizando o material final e podendo diminuir significativamente seu desempenho. Portanto, é de grande importância a verificação da existência ou não de defeitos no material logo após a soldagem.

Tendo isso em mente, os testes denominados de *Ensaio Não Destrutivo* (END)²⁵ se tornam uma boa alternativa para a indústria considerando que esses testes não alteram as propriedades do material. Os principais setores industriais que utilizam o método de ensaio não destrutivo (END) são: aeronáutico, fundição, automobilístico, ferroviário, mecânico, metalúrgico, naval, nuclear, petroquímico, siderúrgico, entre

outros. Dentre os principais Ensaios Não Destrutivos está a técnica de Líquido Penetrante, que é muito utilizada para detectar discontinuidades em superfícies metálicas e não metálicas não porosas. A técnica é uma das mais antigas, desenvolvida antes da Primeira Guerra Mundial, onde era muito utilizada na indústria ferroviária na inspeção de eixos.²⁶ Suas principais vantagens são o custo baixo, versatilidade e a fácil aplicação.

Este ensaio é baseado na aplicação e penetração por ação capilar de líquidos de baixa tensão superficial na abertura de uma discontinuidade na superfície do material a ser inspecionado. As primeiras composições de líquidos penetrantes continham apenas querosene ou óleo, que eram aplicados na superfície de metais, e então removidos após algumas horas de contato. Em seguida, era aplicada uma mistura de álcool com pó de giz sobre a superfície, que ao secar absorvia o líquido penetrante aplicado anteriormente de dentro das trincas.¹¹ Ao longo dos anos, foram adicionados corantes e compostos fluorescentes às formulações de líquidos penetrantes, facilitando a interpretação dos resultados. Na Tabela 1 estão representados exemplos de formulações de líquidos penetrantes contendo corantes.

Tabela 1. Formulações utilizadas como líquido penetrante em ensaios não destrutivos.

Características	Formulação 1²⁷	Formulação 2²⁸
Corante	 <p>Vermelho B</p>	 <p>F7GA</p>
Exemplos de Formulação	Tergitol* 15-S-9 Tergitol* 15-S-5 50% Corante + 50% xileno	Tergitol* 15-S-9 Tergitol* 15-S-5 Corante
Tipo de Revelação	Visível	Emissão de fluorescência

*surfactantes

A metodologia atual para análises de metais com líquidos penetrantes consiste em quatro principais etapas: (i) limpeza, (ii) aplicação do líquido penetrante, (iii) remoção do excesso do penetrante e (iv) revelação. Na primeira etapa a superfície é limpa e seca, certificando-se que o local de aplicação do penetrante está livre de quaisquer impurezas como óleo, ferrugem, água, ou qualquer outro material que possa comprometer o teste. A etapa de aplicação é quando o líquido penetrante é colocado na superfície a ser inspecionada de tal maneira que forme um filme que por ação capilar penetre na descontinuidade. A remoção do excesso de penetrante é geralmente feita com solventes orgânicos ou água, essa etapa visa retirar todo o corante que não penetrou na descontinuidade. A última etapa do processo consiste na aplicação de um revelador sobre a peça. O revelador é geralmente um pó fino (talco) branco que pode ser aplicado seco ou em suspensão. O revelador age absorvendo o penetrante das descontinuidades e dessa forma deixando-as mais visíveis.

2.4 LEVANTAMENTO DE PATENTES

Foi realizado o levantamento de patentes referentes aos reveladores de trincas do tipo líquido penetrante e de aplicações gerais de merocianinas. A pesquisa foi realizada utilizando a plataforma *Web of Science – Derwent Innovations Index*. Para realizar a busca de patentes relacionadas aos líquidos penetrantes foram utilizadas as seguintes palavras chave: “*dye penetrant*”, “*liquid penetrant*” e “*dye penetrant inspection*” no título da patente. Os resultados encontrados estão representados na Figura 8.

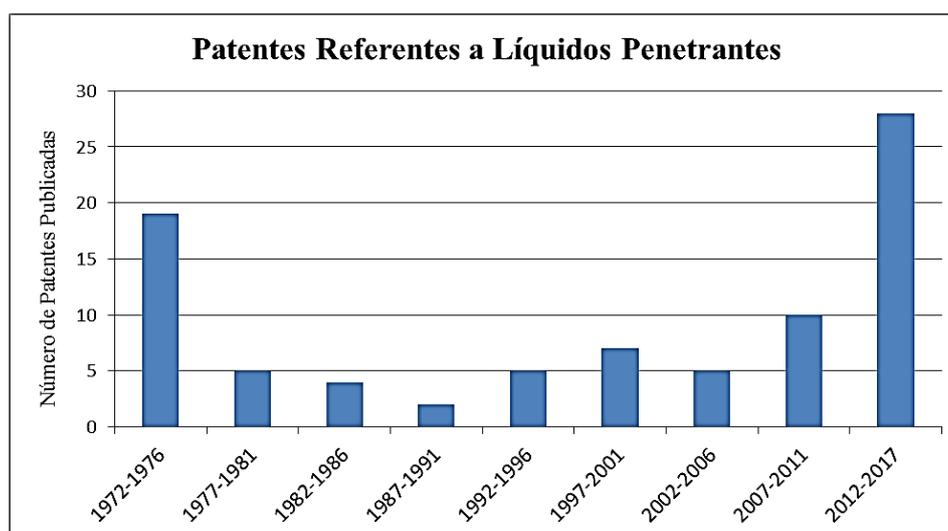


Figura 8. Número de patentes publicadas referentes a líquidos penetrantes.

O período de tempo total analisado foi desde a primeira patente sobre líquidos penetrantes (1972) até o ano presente, sendo que para melhor análise, o período total de tempo foi agrupado a cada cinco anos a partir da primeira patente registrada na plataforma pesquisada. É possível notar que os primeiros cinco anos foram de grande relevância em termos da quantidade de patentes publicadas em comparação com os anos seguintes, onde se observa uma queda no número de publicações relacionado a esse assunto. No entanto, nos últimos anos, os líquidos penetrantes contendo corantes apresentaram um crescimento bastante considerável no número de publicação de patentes. Esse comportamento pode ser explicado considerando que essa técnica ainda é bastante relevante na indústria atual e que boa parte das patentes foram publicadas durante os anos 70, podendo indicar que esse ensaio é capaz de apresentar boas oportunidades de melhoria e inovação ao aplicar novas tecnologias a esta técnica.

Em relação a aplicações de merocianinas, a pesquisa foi realizada procurando pelo termo “merocyanine” no título da patente. Os resultados encontrados estão representados na Figura 9. Assim como no caso anterior, o período total de tempo foi agrupado a cada cinco anos, começando da primeira patente disponível na plataforma (1968) até os dias atuais. Neste caso não é possível encontrar um padrão em relação aos períodos de tempo analisados e o número de patentes publicadas. Porém, podem-se analisar as tendências que surgiram em cada período de tempo. Para esta análise as tendências de cada período foram baseadas no maior número de citações das patentes daquele período. Os dois primeiros períodos de tempo, de 1968 até 1977, foram principalmente marcados por aplicações das merocianinas em filmes fotográficos. A partir de 1978, foi possível observar um crescimento de incorporações de merocianinas em polímeros para aplicações diversas e o emprego dessas moléculas em filmes fotográficos se manteve. De 1983 a 1992 foram atingidos os maiores números de depósito de patentes, foram 144 publicações durante esses anos. As principais patentes se referiam a filmes fotográficos e aplicações medicinais de merocianinas. O período de tempo entre 1993 a 1997 foram reportados aplicações desses compostos como sensores e armazenagem de informações, ambas as aplicações ainda são bastante relevantes atualmente. Porém, pode ser observado que aplicação em filmes fotográficos teve uma queda considerável neste período, provavelmente pelo início da introdução de fotos digitais. Durante os anos entre 1998 a 2002 foram publicadas 18 patentes referente a merocianinas, o menor número dentre os períodos analisados, onde foram principalmente publicados aplicações como armazenagem de informações e tintas para

impressão. Desde 2003 a 2017 as publicações se mantiveram aproximadamente equivalentes, sendo que as tendências desses anos também são semelhantes, principalmente em áreas de cosméticos onde as merocianinas atuam como protetores e/ou estabilizadores de radiação UV.

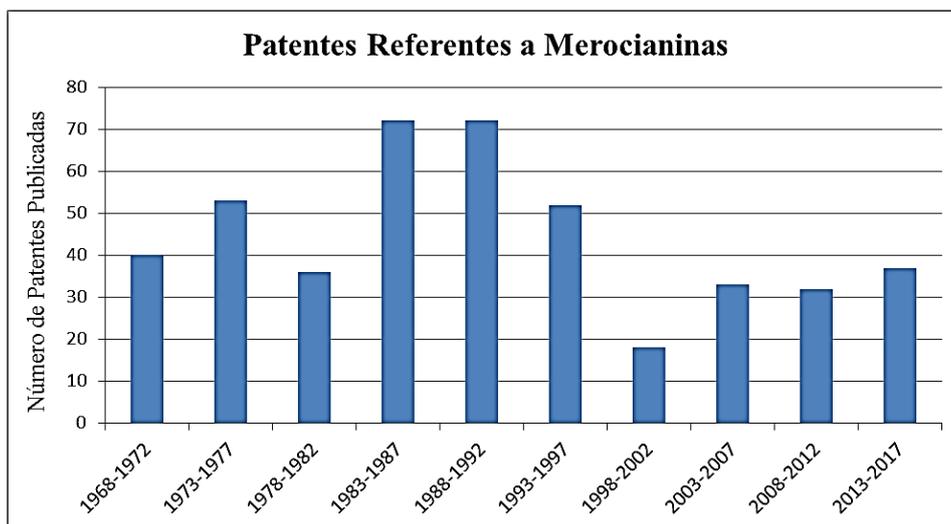


Figura 9. Número de patentes publicadas referentes às merocianinas.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e estudo fotofísico de novas merocianinas contendo em sua estrutura derivados benzazólicos que apresentam Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT) (Figura 10).

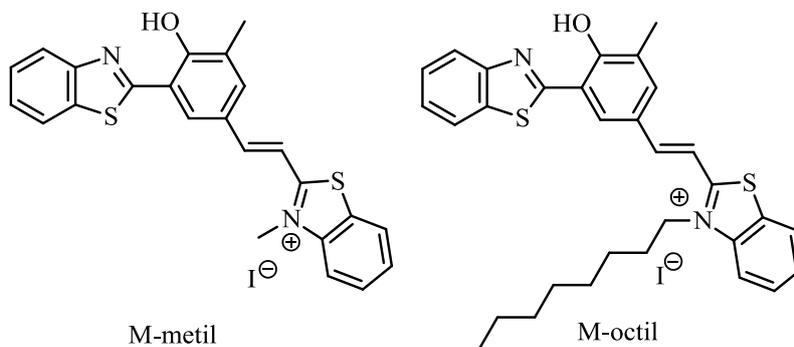


Figura 10. Estruturas das merocianinas a serem sintetizadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de novas moléculas orgânicas pertencentes à classe das merocianinas, derivados da classe benzazol que apresentam Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT).

- Confirmação das estruturas dos compostos sintetizados através das técnicas de espectroscópicas de RMN de ^1H e de ^{13}C e FTIR.

- Estudo fotofísico por espectroscopia de absorção na região UV-Vis e emissão de fluorescência.

- Avaliação do efeito solvatocrômico em diferentes solventes orgânicos.

- Investigação da aplicabilidade dos compostos sintetizados como reveladores de trincas em soldas metálicas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento desse projeto foram: 2-metilbenzotiazol, iodometano, 1-iodooctano, ácido 3-metilsalicílico, 2-aminotiofenol, bicarbonato de sódio, ácido trifluoroacético (ATF), hexametenotetramina (HMTA) e metóxido de sódio. Os solventes utilizados foram: dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM), acetato de etila, hexano, água e ácido polifosfórico (APF). Silicagel 60 (70-230 mesh) foi utilizada como fase estacionária para cromatografia em coluna. As análises apresentadas neste trabalho foram realizadas na Central analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio grande do Sul.

Os equipamentos utilizados foram: (i) Ressonância Magnética Nuclear: As análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas no espectrômetro Varian Inova. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 400 MHz e os de carbono a 75,5 MHz. Foi utilizado DMSO- d_6 como solvente para análise. (ii) Absorção na região do infravermelho: Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige 21 no modo ATR. (iii) Absorção na região do UV-Vis em solução: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450. (iv) Emissão de fluorescência: Espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. Todas as análises de emissão de fluorescência foram realizadas em solução, e o comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como comprimento de onda de excitação para as medidas de fluorescência.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Quaternização dos núcleos benzotiazólicos

4.2.1.1 Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (**3**)

Para a síntese do composto **3** utilizou-se um balão âmbar de 100 mL onde 15 mL de *N,N*-dimetilformamida foram adicionados e N_2 foi borbulhado durante 5 minutos. Em seguida, 0,20 g (1,34 mmol) de 2-metilbenzotiazol (**1**) e 0,5 mL (8,04 mmol) de iodometano (**2**) foram adicionados. A reação foi conduzida em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento a 55°C durante 24 horas. Após esse período, a mistura é vertida em 50 mL de acetato de etila para a precipitação do composto iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (**3**) na forma de um sólido branco. O sólido foi filtrado e colocado em refluxo por 30 minutos em 100 mL acetato de etila. Em seguida, o produto foi filtrado novamente e lavado com 15 mL acetato de etila para obtenção de 198 mg de um sólido claro levemente rosado. Rendimento 90%

4.2.1.2 Síntese do iodeto de 2-metil-3-octil benzotiazol (**5**)

Em um balão âmbar de 100 ml foram adicionados 15 mL de *N,N*-dimetilformamida, onde N₂ foi borbulhado durante 5 minutos. Em seguida, 0,20 g (1,34 mmol) de 2-metilbenzotiazol (**1**) e 1,45 mL (8,04 mmol) de 1-iodooctano (**4**) foram adicionados. A reação foi conduzida em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento a 55°C durante 24 horas. Após esse período, a mistura é vertida em 50 mL de uma mistura 1:1 de acetato de etila e hexano, onde ocorre a precipitação do iodeto de 2-metil-3-octil benzotiazol (**5**) na forma de um sólido branco. O sólido foi filtrado e lavado com 15 mL de acetato de etila para obtenção de 0,120 g de um sólido branco. Rendimento 34%.

4.2.2 Síntese dos precursores benzazólicos

4.2.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (**8**)

Em um balão de 100 mL foram adicionados 1,52 g (10 mmol) de ácido 3-metilsalicílico (**6**) juntamente com 15 mL de ácido polifosfórico (PPA). A mistura foi agitada a 130°C até a completa solubilização do composto **6**. Em seguida, foram adicionados 1,25 mL (10 mmol) de 2-aminotiofenol (**7**) e então a temperatura foi aumentada até 170°C e a reação foi deixada em agitação durante 5h. Após esse período, a mistura foi vertida ainda morna em uma mistura de água e gelo para precipitação do composto 2-(2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (**8**). Posteriormente, a mistura foi neutralizada com bicarbonato de sódio e filtrada em funil de Büchner. O sólido foi seco e purificado em coluna cromatográfica utilizando diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido amarelo. Rendimento: 30%

4.2.2.2 Síntese do 2-(5'-formil-2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (**10**)

Em um Schlenk de 30 mL foram adicionados 0,730 g (3 mmol) do composto **8** sintetizado anteriormente, seguido da adição de 8 mL de ácido trifluoroacético (ATF) e de 4,2 g (30 mmol) de HMTA (**9**). A mistura foi aquecida a 90°C durante 6h e o progresso da reação foi acompanhado por CCD utilizando diclorometano como eluente, sendo que o desaparecimento de mancha amarela na base da placa indica o final da reação. Em seguida 10 mL de água foram adicionados e a mistura foi deixada em refluxo por 1h. Após esse período, a mistura foi deixada a 5°C por 12h, e então filtrada e lavada com água. Rendimento: 40%

4.2.3 Síntese das Merocianinas

4.2.3.1 Síntese da Merocianina M-metil (**11**)

Num balão de 50 mL foram adicionados 0,066 g (0,22 mmol) do composto **3** sintetizado anteriormente, junto com 0,011 g (0,2 mmol) de metóxido de sódio (**12**), onde ambos os sólidos foram solubilizados com 5 mL de etanol. Num Becker de 50 mL 0,0496 g (0,18 mmol) do composto **10**, previamente sintetizado, foi disperso em 12 mL de etanol com a ajuda de um banho de ultrassom. Em seguida, a dispersão contendo o composto **9** foi adicionada ao balão com a solução do composto **3**. A reação ocorreu durante 24 horas sob refluxo. Ao decorrer da reação houve a precipitação da merocianina **11**, que ao término da reação foi separada por centrifugação e então lavada com etanol. Rendimento: 97%. RMN de ^1H (DMSO- d_6 /TFA), δ (ppm): 8,38 (d, 1H, J = 7,4 Hz); 8,34 (s, 1H); 8,26 (d, 1H, J = 15,8 Hz); 8,19 (m, 3H); 8,09 (d, 1H, J = 7,9 Hz); 7,91 (d, 1H, J = 15,8 Hz); 7,83 (m, 1H); 7,73 (t, 1H, J = 7,2 Hz); 7,56 (m, 1H); 7,48 (m, 1H); 4,34 (s, 3H); 2,35 (s, 3H). RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 /TFA), δ (ppm): 172,4; 168,2; 159,5; 151,2; 148,5; 142,4; 133,6; 133,1; 130,5; 129,7; 128,6; 128,13; 128,09; 127,5; 126,4; 126,1; 124,5; 122,7; 122,3; 117,1; 117,0; 112,1; 36,6; 16,2.

4.2.3.2 Síntese da Merocianina M-octil (**12**)

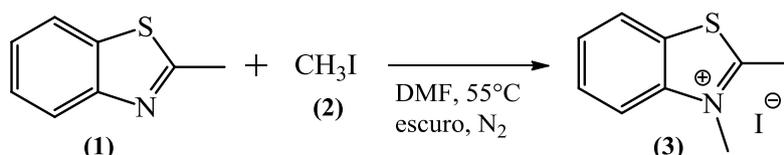
Num balão de 50 mL foram adicionados 0,0576 g (0,22 mmol) do composto **5** sintetizado anteriormente, junto com 0,011 g (0,2 mmol) de metóxido de sódio (**12**), onde ambos os sólidos foram solubilizados com 5 mL de etanol. Num Becker de 50 mL 0,0496 g (0,18 mmol) do composto **10**, previamente sintetizado, foi disperso em 12 mL de etanol com a ajuda de um banho de ultrassom. Em seguida a dispersão contendo o composto **9** foi adicionado ao balão contendo a solução do composto **5**. A reação ocorreu durante 24 horas sob refluxo. Ao decorrer da reação houve a precipitação da merocianina **12**, que ao término da reação foi separada por centrifugação e então lavada com etanol. Rendimento: 78%. RMN de ^1H (400 Hz, DMSO- d_6), δ (ppm): 13,2 (s, 1H); 8,45 (d, 1H, J = 8,1 Hz); 8,38 (s, 1H); 8,33 (d, 1H, J = 15,7 Hz); 8,28 (d, 1H, J = 8,5 Hz); 8,24 (m, 2H); 8,12 (d, 1H, J = 5,4 Hz); 7,91 (d, 1H, J = 15,9 Hz); 7,87 (m, 1H); 7,78 (dd, 1H, J = 11,7 Hz); (tdd, 1H, J = 5,0; 3,7; 1,3); 7,51 (m, 1H); 4,96 (t, 2H, J = 7,2 Hz); 2,38 (s, 3H); 1,86 (m, 2H); 1,41 (m, 2H); 1,32 (m, 2H); 1,20 (s, 6H); 0,78 (t, 3H, J = 6,71 Hz). RMN de ^{13}C (APT, DMSO- d_6), δ (ppm): 172,2; 168,1; 151,2; 149,0; 141,6; 133,5; 133,2; 131,0; 129,9; 128,7; 128,5; 128,2; 127,6; 126,5; 126,1; 124,8; 122,9; 122,8; 122,5; 122,3; 117,2; 111,5; 49,1; 31,6; 29,1; 29,0; 28,9; 26,1; 22,5; 16,4; 14,34.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 QUARTENIZAÇÃO DOS NÚCLEOS BENZOTIAZÓLICOS

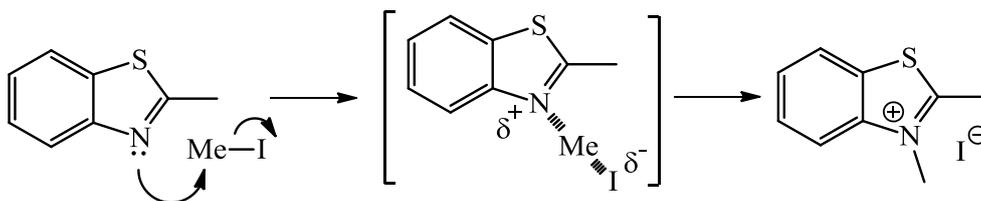
5.1.1 Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (3)

O composto **3** foi sintetizado através da reação entre o precursor indólico **1** e iodometano (**2**), que atuou como agente alquilante, conforme apresentado no Esquema 1.



Esquema 1. Síntese do iodeto de 1,2-dimetil benzotiazol (**3**).

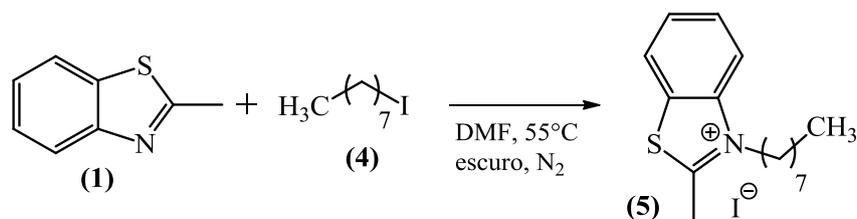
A síntese desse composto ocorre através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). O nitrogênio do anel indólico ataca o substrato iodometano **2**, levando a eliminação de um ânion iodeto como grupo de saída. A reação ocorre em uma única etapa (reação concertada), sendo que ocorre um estado de transição no qual se observa a formação de uma nova ligação carbono nitrogênio ao mesmo tempo em que ocorre a quebra da ligação carbono iodo, conforme ilustrado no Esquema 2. O composto **3** é reportado na literatura como sendo um sólido branco apresentando ponto de fusão entre 229-230°C.²⁹ Como mencionado anteriormente, foi obtido um sólido branco levemente rosado com ponto de fusão 225°C.



Esquema 2. Mecanismo proposto para formação do composto **3**.

5.1.2 Síntese do iodeto de 2-metil-3-octil benzotiazol (**5**)

O composto **5** foi sintetizado de forma similar ao composto **3**, como apresentado no Esquema 3, a partir de um mecanismo de formação análogo ao apresentado anteriormente no Esquema 2.

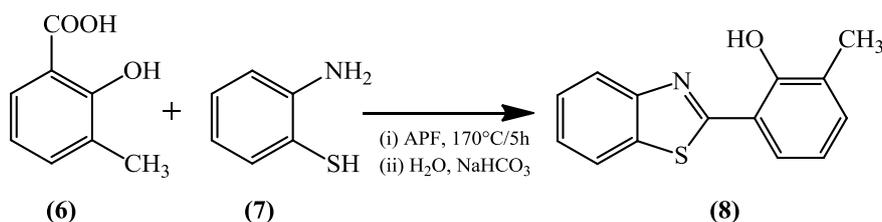


Esquema 3. Síntese do composto **5**.

5.2 SÍNTESE DOS PRECURSORES BENZAZÓLICOS

5.2.1 Síntese do 2-(2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (**8**)

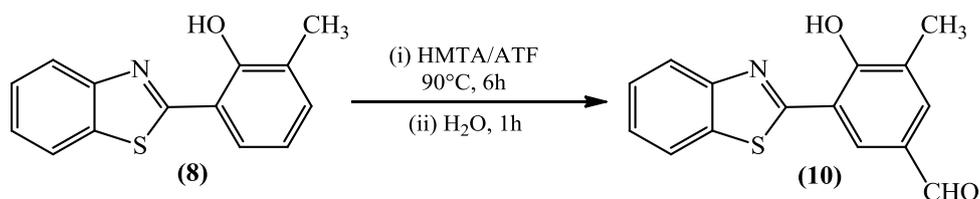
O composto **8** foi sintetizado para servir de precursor para obter o composto **10** que por sua vez é um dos precursores das merocianinas sintetizadas. Para formação do composto **8**, ocorre a reação de condensação do composto **6** com o derivado de aminofenol (**7**), utilizando APF como solvente. A reação está apresentada no Esquema 4. Foi obtido um sólido branco, como descrito na literatura e com ponto de fusão compatível (138°C).³⁰



Esquema 4. Síntese do composto **8**.

5.2.2 Síntese do 2-(5'-formil-2'-hidroxi-3'-metilfenil)benzotiazol (**10**)

O composto **10** é formado através da reação de Duff, onde ocorre formilação do composto **8** sintetizado anteriormente, como mostra o Esquema 5. O HMTA atua como agente formilante e o ácido trifluoroacético (ATF) como solvente.



Esquema 5. Síntese do composto **10**.

O composto **8** possui o grupo metil na posição 3' do anel fenólico para que nesta etapa fosse gerado apenas um derivado. Caso a posição 3' estivesse desprotegida, ocorreria a competição de formilação nas posições 3' e 5', gerando dois regioisômeros, como apresentado na Figura 11. A mistura dos dois regioisômero levaria a uma purificação complexa dos compostos, logo, a proteção da posição 3' do anel fenólico por um grupo metil pela utilização do reagente ácido 3-metilsalicílico (**6**) se tornou uma boa alternativa sintética para obtenção do produto de interesse.

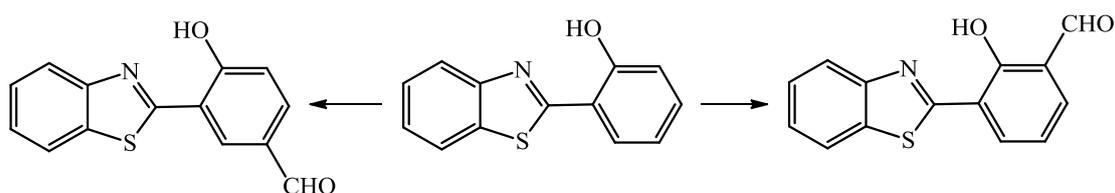


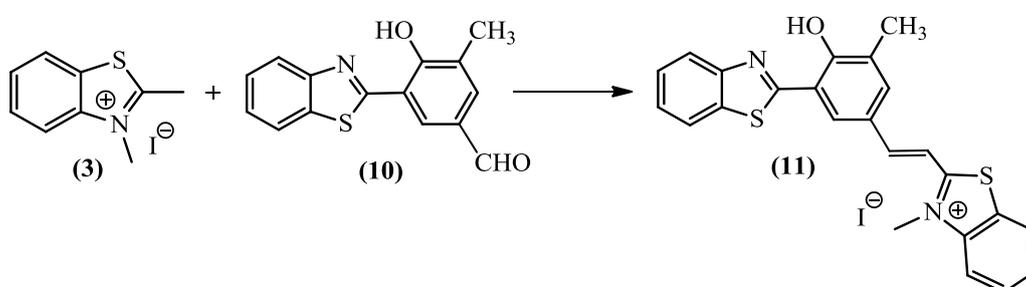
Figura 11. Regioisômeros derivados do benzotiazol desprotegido.

A formilação do composto **8** para gerar o composto **10** pode ser definida como uma substituição eletrofílica aromática. Foi obtido um sólido amarelo claro, com ponto de fusão 183°C, conforme relatado na literatura.³⁰

5.3 SÍNTESE DAS MEROCIANINAS

5.3.1 Síntese da Merocianina M-metil (**11**)

A merocianina M-metil é produto da reação de condensação entre o precursor quaternizado **3** e o composto **10**, previamente sintetizados e purificados, como apresentado no Esquema 6. Ao final da reação foi obtido um sólido laranja, que emite fluorescência no estado sólido quando excitado com luz ultravioleta (365 nm). O rendimento da reação foi de 97%.



Esquema 6. Síntese do composto **11**.

A molécula sintetizada se mostrou de difícil solubilidade para análises espectroscópicas, a primeira tentativa de caracterização por RMN de ¹H utilizando

apenas DMSO- d_6 como solvente apresentou pouca resolução entre os picos (espectro anexo). Como alternativa, a análise seguinte foi realizada adicionando TFA não deuterado até melhor solubilização da amostra. A Figura 12 mostra o espectro de RMN de ^1H de 0-9 ppm, em DMSO- d_6 e TFA. Observa-se em 2,36 ppm a presença de um singlete referente aos hidrogênios do grupo metilênico do carbono C_{14} . Em 4,33 ppm observam-se os hidrogênios do carbono C_{24} . A região aromática do espectro está ampliada, onde se pode notar os dupletos localizados em 8,29 ppm ($J_{\text{trans}} = 15,8 \text{ Hz}$) e 7,91 ppm ($J_{\text{trans}} = 15,8 \text{ Hz}$), referentes aos hidrogênios dos carbonos C_{15} e C_{16} . Salienta-se que os valores das constantes de acoplamento são compatíveis com a geometria trans, como era esperado.

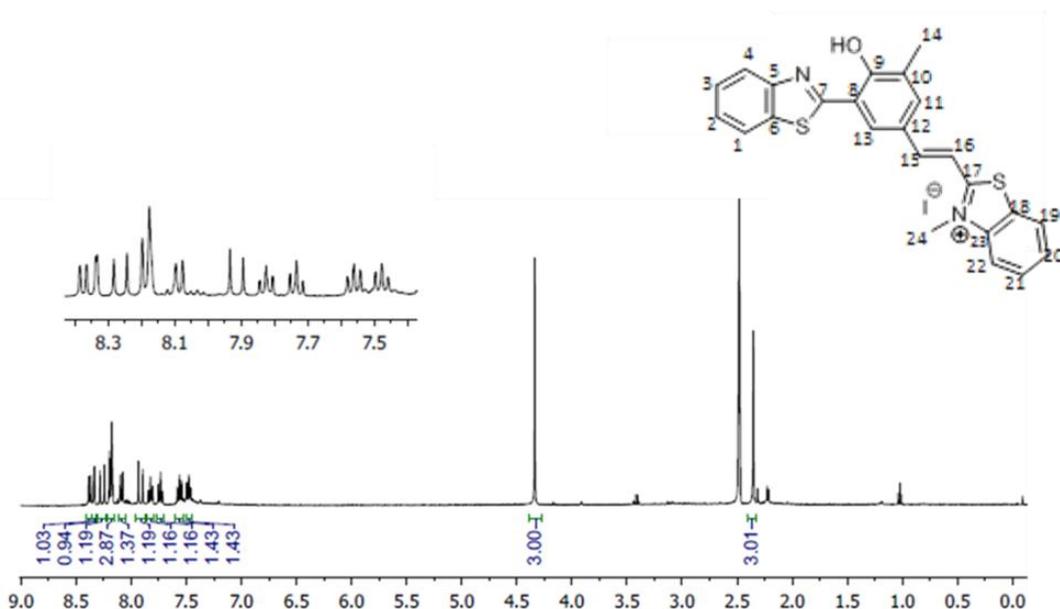
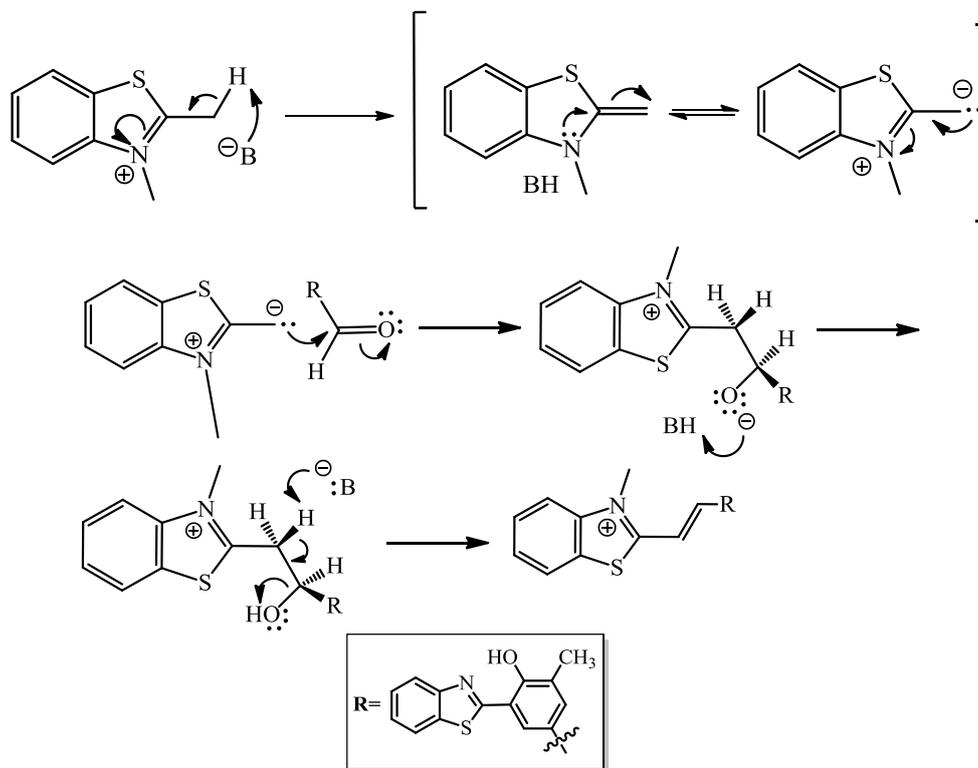


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 e TFA) da merocianina **11**.

No Esquema 7 está apresentado o mecanismo de reação proposto para a síntese das merocianinas. No mecanismo proposto, a presença de uma base remove o hidrogênio ácido da metila ligada ao carbono do núcleo quaternizado do composto **3**, que também pode ser referido como carbono α , formando o respectivo intermediário carbânion. Este, por sua vez ataca o carbono eletrofílico da carbonila do aldeído presente no composto **10**, com conseqüente relocalização do par de elétrons da carbonila como par não ligante localizado no átomo de oxigênio. O átomo de oxigênio carregado negativamente ataca o ácido conjugado da base formado na primeira etapa de reação para a formação do intermediário aldol. A base B^- presente no meio abstrai o

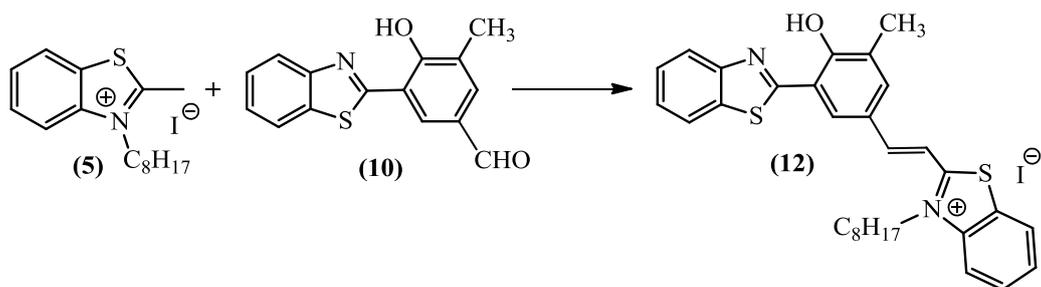
outro hidrogênio do carbono α , fazendo com que seja possível a formação de uma ligação entre o carbono α e o carbono β .



Esquema 7. Mecanismo proposto para a formação do composto **11**.

5.3.2 Síntese da Merocianina M-octil (**12**)

A merocianina M-octil (**12**) foi sintetizada a partir da reação de condensação entre o benzotiazol quaternizado **5** e composto **10**, previamente sintetizados, como apresentado no Esquema 8. Ao final da reação foi obtido um sólido laranja, com ponto de fusão 145°C , que emite fluorescência no estado sólido quando excitado com luz ultravioleta (365 nm). O rendimento da reação foi de 78%.



Esquema 8. Síntese da merocianina M-octil **12**.

A Figura 13 apresenta o espectro de RMN de ^1H em $\text{DMSO-}d_6$ do composto **12**. Na região de 0,7 a 5 ppm são observados os hidrogênios referentes aos carbonos da cadeia alifática. Pela região aromática do espectro, que está ampliada, podem-se notar os dupletos em 8,34 ppm ($J_{\text{trans}} = 15,7$ Hz) e 7,91 ppm ($J_{\text{trans}} = 15,9$ Hz) referentes aos hidrogênios dos carbonos C_{15} e C_{16} , sendo as suas constantes de acoplamento compatíveis com a geometria trans, assim como mencionado para a merocianina **11**. O mecanismo para formação do composto **12** é análogo à do composto **11**, apresentado no Esquema 7.

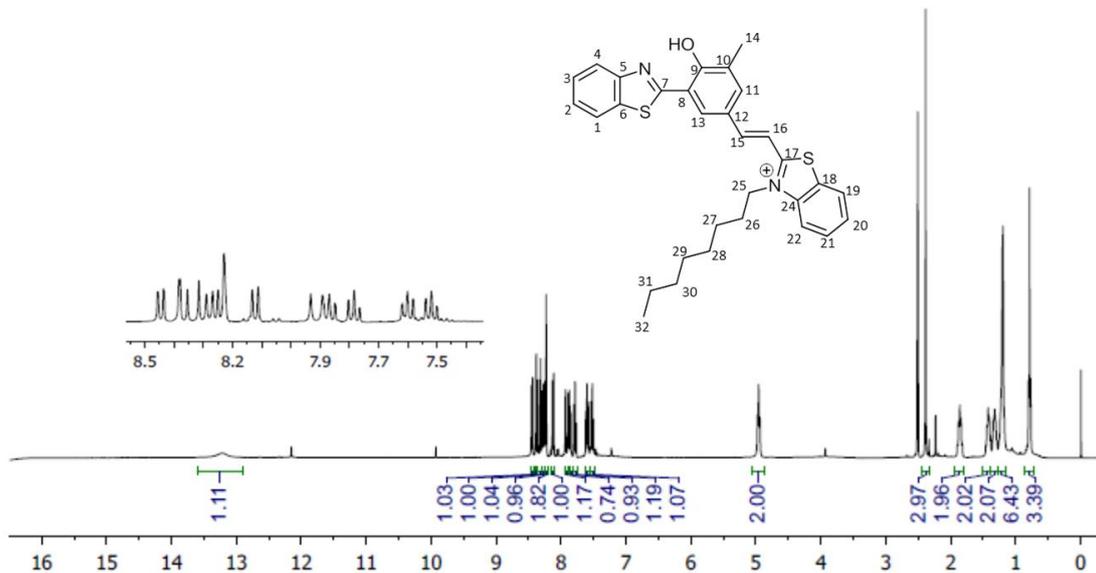


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) da merocianina **12**.

5.4 ESTUDO FOTOFÍSICO

O comportamento fotofísico das merocianinas obtidas M-metil **11** e M-octil **12** foi estudado em solução utilizando etanol, diclorometano, acetonitrila e 1,4-dioxano. Na Figura 14 estão representados os resultados dos compostos **11** e **12** a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Para melhor visualização e comparação na Figura 14c e d estão apresentados os espectros de absorção normalizados. Os dados relevantes desta análise estão apresentados na Tabela 2.

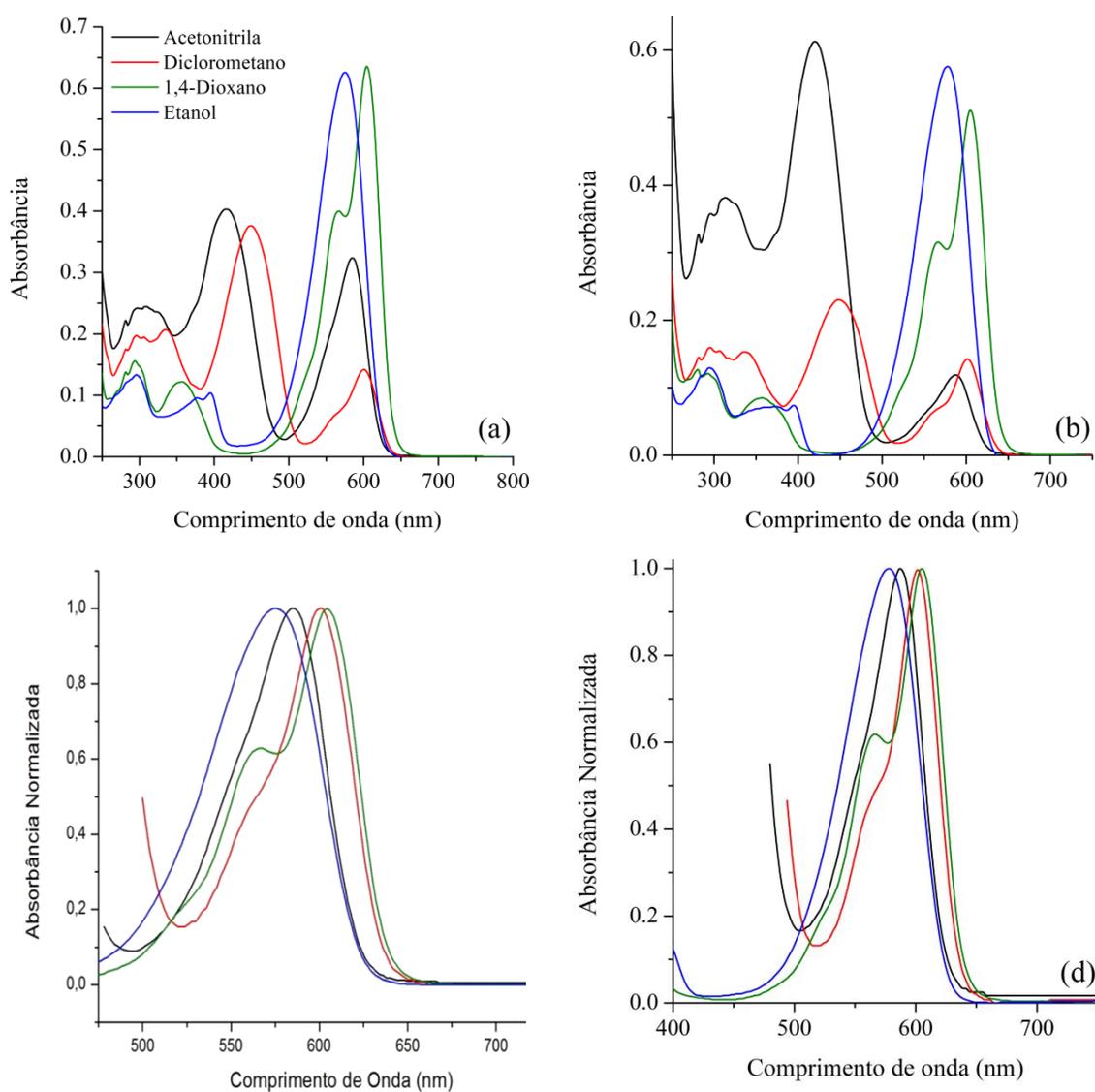


Figura 14. Espectros de absorção na região do UV-Vis da (a) M-metil **11** e (b) e M-octil **12** e seus respectivos espectros de absorção na região do UV-Vis normalizados (c) e (d).

A partir da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos **11** e **12**, pode-se notar que existe deslocamento na localização do comprimento de onda do máximo de absorção (λ_{max}) de acordo com o solvente utilizado. Os máximos de absorção podem ser observados entre 400-450 nm. Comparando as merocianinas **11** e **12** é possível notar que a troca de um grupo metil por um grupo octil não alterou consideravelmente os comprimentos de onda dos máximos de absorção, tendo em vista que a absorção observada é referente ao grupo aromático conjugado presente nestes compostos. No entanto, a intensidade de absorbância foi alterada, devido a diferentes concentrações dos compostos estudados. Ainda com relação aos espectros de absorção, os valores de absorvidade molar para os dois compostos estudados encontram-se na ordem de $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, condizentes com transições eletrônicas do tipo ${}^1\pi\text{-}\pi^*$. A variação da localização dos máximos de absorção pode ser relacionado com um efeito solvatocrômico. Essas mudanças são devido a mudanças nas interações intramoleculares entre soluto e solvente, tais como ligações hidrogênio, que alteram a energia do estado fundamental.

Para ambas merocianinas, é possível notar um deslocamento hipsocrômico de 28 nm de acordo com a diminuição da polaridade do solvente utilizado. É possível também notar pelo aparecimento de um ombro em cerca de 560 nm que existe um possível efeito de agregação destes compostos em solução. Para melhor investigar essa possibilidade, foram também apresentados os espectros normalizados de absorção para as merocianinas **11** e **12**. É possível observar o surgimento crescente de uma banda lateral com a diminuição da polaridade do solvente, localizada em torno de 562 nm, que pode ser atribuída à presença de agregados do tipo H.

Este tipo de agregação se refere a auto agregação das moléculas das merocianinas em solução, ou seja, ocorre a formação de dímeros, sendo que a ordenação dos agregados H ocorre “plano-a-plano”, comumente encontrado em moléculas polimetínicas³¹. Esta organização é baseada principalmente em forças intermoleculares do tipo van der Waals. A formação desses agregados em solução aumenta a banda de absorção, e pode diminuir consideravelmente a emissão de fluorescência, quando esta existir.

Para verificar a influência do solvente nas propriedades do estado excitado das merocianinas utilizou-se a espectroscopia de emissão de fluorescência (Figura 15a e b). Neste experimento, o comprimento de onda do máximo de absorção de cada composto em determinado solvente foi utilizado como comprimento de onda de excitação para

obtenção do respectivo espectro de emissão. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 15a para M-metil e Figura 14b para M-octil. Abaixo a esquerda e à direita estão apresentadas imagens das soluções do composto **11** e **12** sob radiação UV (365 nm) em diferentes solventes.

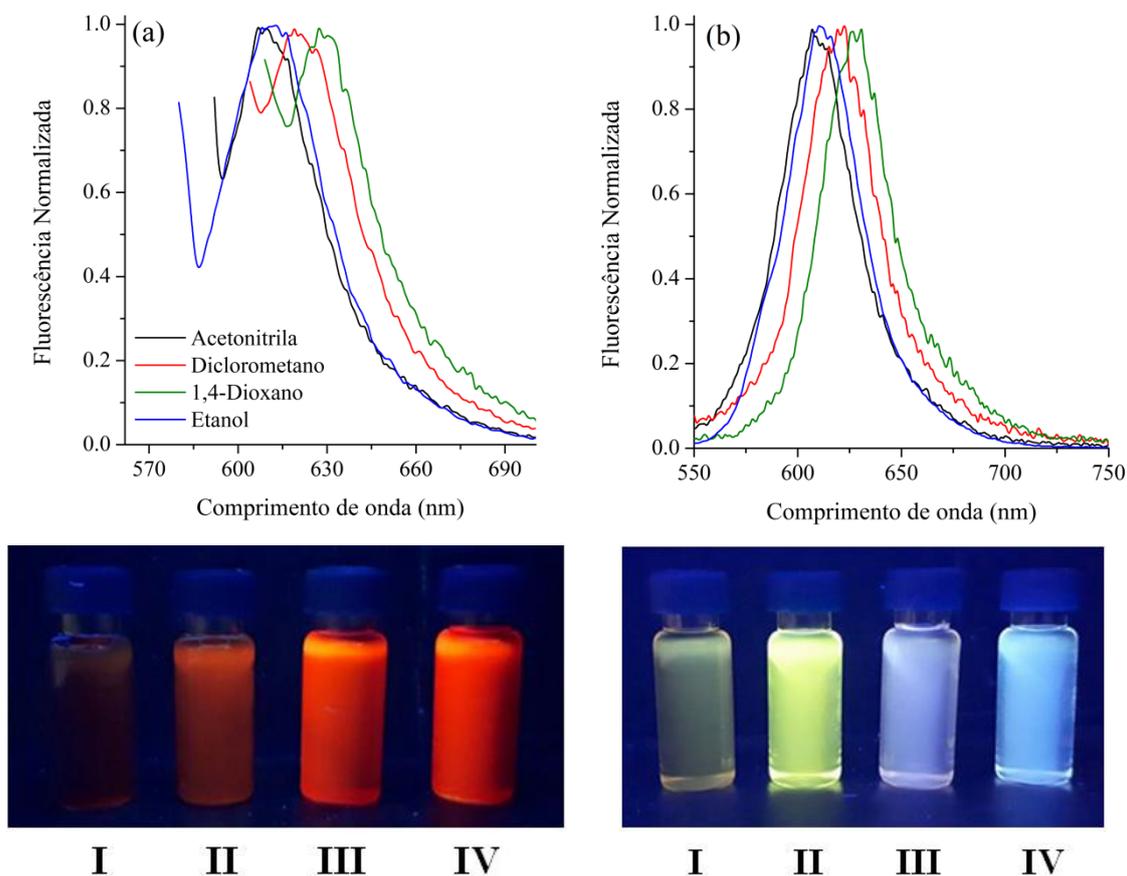


Figura 15. Espectros de emissão de fluorescência da merocianina (a) M-metil **11** e (b) M-octil **12**. Imagens dos compostos **11** (esquerda) e **12** (direita) sob radiação UV (365 nm) são também apresentados, onde I: 1,4-dioxano, II: diclorometano, III: etanol e IV: acetonitrila.

Assim como no estado fundamental, é possível observar no estado excitado, o deslocamento hipsocrômico também no estado excitado, com uma localização do máximo de emissão de 600-650 nm. Assim como observado nos espectros de absorção na região do UV-Vis, a presença do grupo metil ou octil não afeta na localização do comprimento de onda do máximo de emissão. Cabe ressaltar que a utilização do máximo de absorção como comprimento de onda de excitação apresenta valores muito distintos dos observados quando os compostos são excitados com radiação UV 365 nm, indicando que estudos mais aprofundados devem ser realizados para melhor entender o

comportamento fotofísico destes compostos. Os resultados preliminares indicam que sob radiação UV, o mecanismo de emissão é via processo ESIPT, devido ao elevado deslocamento se Stokes observado (>100 nm). Quando excitado com o máximo de absorção, o deslocamento de Stokes (Tabela 2) é muito diferente (~30 nm) indicando diferentes mecanismos de desativação do estado excitado nestes compostos.

Tabela 2. Dados do estudo fotofísico dos compostos **11** e **12**, onde Conc. é a concentração ($\times 10^{-6}$ M), Abs é o valor da absorbância (adimensional), ϵ é o coeficiente de absorvidade molar ($\times 10^5$ $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), λ_{abs} é o comprimento de onda do máximo de absorção (nm), λ_{em} é o comprimento de onda do máximo de emissão (nm) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (nm).

Composto	Solvente	Conc.	Abs	ϵ	λ_{abs}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
M-metil 11	Etanol	3,69	0,627	1,70	576	611	35
	Diclorometano	3,69	0,143	0,38	599	622	23
	Acetonitrila	3,69	0,325	0,88	585	610	25
	1,4-Dioxano	3,69	0,638	1,73	604	628	24
M-octil 12	Etanol	5,20	0,578	1,11	577	611	34
	Diclorometano	5,20	0,144	0,27	600	621	21
	Acetonitrila	10,40	0,119	0,11	585	610	25
	1,4-Dioxano	3,47	0,509	1,47	605	626	21

5.5 APLICAÇÃO COMO REVELADOR DE TRINCAS

A aplicação dos compostos **11** e **12** como líquidos penetrantes fluorescentes em superfícies metálicas foi testada. As merocianinas sintetizadas são interessantes para tal aplicação, pois possuem propriedades adequadas para que seja possível simplificar o processo atualmente vigente, como já mencionado neste trabalho. Acredita-se que a utilização dessas moléculas evitaria o emprego de reveladores, dado que possuem boa fluorescência tanto em solução como no estado sólido sob radiação UV (365 nm).

Inicialmente para investigar a aplicabilidade das moléculas sintetizadas como reveladores de trincas ou defeitos, a solubilidade desses compostos foi testada em solventes orgânicos, a fim de encontrar um solvente em que os compostos fossem suficientemente solúveis. Nesta investigação objetivou-se utilizar preferencialmente meios não tóxicos, não inflamáveis e com baixa viscosidade e tensão superficial. Além

disso, nesta abordagem, a solução penetrante deve apresentar principalmente boa fluorescência e espalhar-se facilmente pela superfície de teste.

A partir dos testes de solubilidade, dentre os solventes estudados, o solvente que mais adequado aos requisitos mencionados foi o álcool isopropílico. Desta forma, foi preparada uma solução de aproximadamente 0,3% m/v de corante em álcool isopropílico.

Nesta investigação exploratória, o metal de teste foi limpo e seco. Posteriormente o líquido penetrante foi borrifado pela superfície metálica. Após aproximadamente 2 minutos ocorreu a evaporação do solvente, deixando um filme fluorescente pela superfície do metal. Para retirar o excesso do corante foi utilizada uma solução 1:1 (v/v) de água e etanol. A revelação foi feita utilizando luz ultravioleta (365 nm). Na Figura 16 é possível observar a placa metálica sob luz branca, onde não é possível detectar a olho nu nenhuma descontinuidade na sua superfície. Por outro lado, sob luz ultravioleta podem ser observadas duas trincas, indicadas pelas setas laranjas (Figura 16). Estas são perceptíveis por apresentarem fluorescência, indicando que houve penetração do líquido naqueles locais. Defeitos menores, como poros, também podem ser identificados na placa, indicando que o líquido penetrante tem boa sensibilidade. Embora seja ainda necessário estudos adicionais envolvendo diferentes superfícies metálicas e soldas para estudar melhor a aplicabilidade destes compostos como sensores ópticos de trincas, os resultados preliminares são interessantes para seguir nesta aplicação.

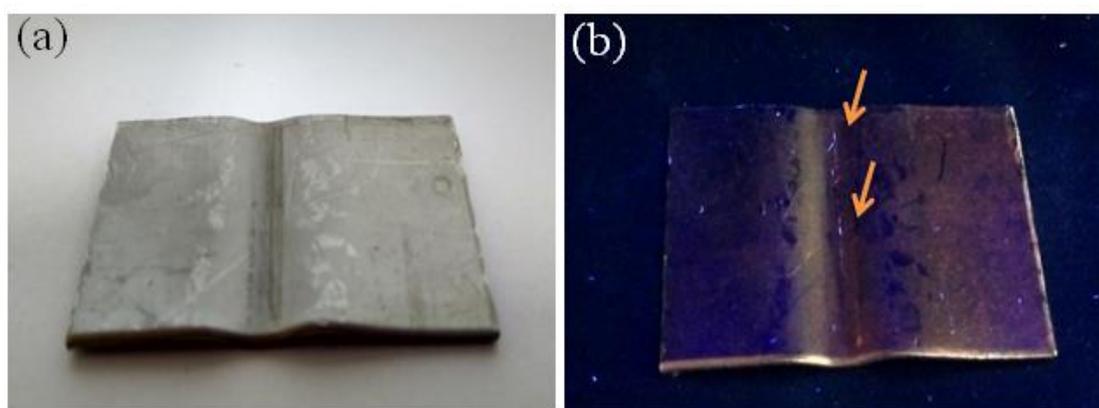


Figura 16. Superfície metálica de teste (a) sob luz branca e (b) sob luz ultravioleta (365 nm).

6. CUSTOS DO PROJETO

Foram avaliados os custos para produção de 5 g das merocianinas obtidas. Para isso, foram considerados os rendimentos obtidos nas etapas de síntese dessas moléculas. A estimativa de preço foi realizada com base nos preços das matérias-primas e serviços. Alguns itens comuns, como água destilada, vidrarias em geral (Becker, balões volumétricos, pipetas, e demais vidrarias) não foram adicionados aos custos do projeto por serem considerados itens básicos de laboratório, não havendo a necessidade de serem adquiridos para a implementação da síntese dos corantes em um laboratório de química.

6.1 CUSTOS DE MATERIAS-PRIMAS E DE PRODUÇÃO DAS MEROCIANINAS

As cotações dos reagentes utilizados na síntese foram realizadas em distribuidoras como Sigma-Aldrich, Neon Comercial, Acros Organics, Synth e Vetec Química. O grau de pureza dos reagentes cotados são os mesmos utilizados para a síntese realizada no projeto. As cotações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Custo (em reais) dos reagentes utilizado de acordo com a marca e quantidade.

Produto	Marca	Descrição	Quantidade	Preço (R\$)
2-metilbenzotiazol	Acros	99,0%	100 g	240,48
Iodometano	Acros	99,0%	100 g	158,50
1-iodooctano	Acros	98,0%	100 g	216,00
Ácido 3-metilsalicílico	Sigma-Aldrich	95-98%	100 g	314,00
2-aminotiofenol	Sigma-Aldrich	90,0%	100 g	363,00
Bicarbonato de Sódio	Sigma-Aldrich	99,7%	500 g	156,00
Ácido Trifluoroacético	Vetec	99,5%	100 mL	145,00
HMTA	Synth	99,0%	1000 g	363,00
Metóxido de Sódio	Sigma-Aldrich	95,0%	100 g	176,00
DMF	Neon	99,8%	1000 mL	38,08
Diclorometano	Neon	99,5	1000 mL	36,00
Acetato de Etila	Neon	99,50%	1000 mL	25,76
Hexano	Neon	98,50%	1000 mL	43,84
Ácido Polifosfórico	Sigma-Aldrich	115% H ₃ PO ₄	1000 g	220,00
Silicagel 60	Neon	70-230 mesh	500 g	214,00

Para determinar o custo da produção de 5 g de cada merocianina foi levado em conta o rendimento da síntese realizada. Os rendimentos, mencionados anteriormente, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimentos experimentais de cada etapa da síntese.

Composto	Rendimento Experimental (%)
3	90
5	34
8	30
10	40
Merocianina 11	97
Merocianina 12	78

Considerando as cotações da Tabela 3 e os respectivos rendimentos da Tabela 4, foi possível estimar a quantidade e o custo necessário dos reagentes para a produção de cada merocianina (Tabela 5). Assim, estima-se um custo para os reagentes de R\$ 485,48 (**11**) e de R\$ 567,90 (**12**). Levando em consideração o tempo geral de síntese envolvendo todas as etapas, estima-se um total de 80 horas para a síntese de cada um dos produtos, e conseqüentemente um custo de mão de obra para produção de cada corante de R\$ 2250,00 reais.^a Levando em consideração os gastos com manutenção de equipamentos, taxas e impostos, o custo total de produção pode chegar a duas vezes o custo total de produção, fazendo com que o custo final estimado seja de aproximadamente R\$ 5470,00 e R\$ 5636,00, respectivamente.

^a um valor estimado para seu salário de R\$4500 reais mensais, com uma jornada de 40 horas semanais.

Tabela 5. Estimativa em reais do custo de reagentes para produção de 5 g dos compostos **11** e **12**, onde QNP é a quantidade necessária e CP é o custo para produzir 5 g de produto.

Insumo	QNP		CP (R\$)	
	11	12	11	12
2-metilbenzotiazol	1,56 g	4,38 g	3,75	10,53
Iodometano	8,96 g	-	14,20	-
1-iodooctano	-	42,26 g	-	91,28
Ácido 3-metilsalicílico	15,72 g	16,6 g	49,36	52,12
2-aminotiofenol	11,86 g	12,52 g	43,05	45,45
Bicarbonato de Sódio	10 g	10 g	3,12	3,12
Ácido Trifluoroacético	80 mL	80 mL	116,00	116,00
HMTA	39,82 g	42,06 g	14,45	15,27
Metóxido de Sódio	0,562 g	0,594 g	0,99	1,05
DMF	100 mL	100 mL	3,81	3,81
Diclorometano	1000 mL	1000 mL	36,00	36,00
Acetato de Etila	1000 mL	165 mL	25,76	4,25
Hexano	-	215 mL	-	9,43
Ácido Polifosfórico	309 g	330 g	67,98	72,60
Silicagel 60	250 g	250 g	107,00	107,00
TOTAL			485,48	567,90

6.2 CUSTO RELACIONADO À PRODUÇÃO DO LÍQUIDO PENETRANTE

Foi estimado o valor de produção de 1L do líquido penetrante desenvolvido levando em consideração os custos de fabricação das merocianinas calculados acima e a concentração de aproximadamente 10^{-4} M (~0.3% m/v) do corante na solução. Os valores estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Custos relacionados a produção do líquido penetrante.

Merocianina Utilizada	Preço – 5 g (R\$)	Custo para produzir 1L (R\$)
M-metil 11	5.470,00	93,06
M-octil 12	5.636,00	105,90

A custo das matérias-primas necessárias para a produção de 1 litro do líquido penetrante é de R\$ 93,06 utilizando o composto **11** como corante e de R\$ 105,9 utilizando o composto **12**. No entanto, esses valores são referentes a produção em escala laboratorial desses produtos. Em escalas maiores, o valor por litro dos líquidos penetrantes desenvolvidos poderia diminuir consideravelmente.

7. CONCLUSÃO

Foram sintetizadas duas merocianinas inéditas com rendimentos satisfatórios. O estudo fotofísico das merocianinas em solução mostrou um efeito solvatocrômico a partir da mudança de polaridade do solvente, possibilitando a observação de um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção com a diminuição da polaridade do solvente. O grande deslocamento de Stokes observado sob radiação UV 365nm indica que o processo ESIPT está presente nestes compostos. Os compostos sintetizados foram aplicados preliminarmente com sucesso como reveladores de trincas em superfícies metálicas, sendo que a merocianina 11 apresentou melhores resultados devido a sua maior fluorescência no estado sólido. Os custos relacionados a produção dessa composição foram calculados, onde foi estimado custo de R\$ R\$ 93,06 utilizando o composto **11** como corante e R\$ 105,90 utilizando o composto **12**.

8. REFERÊNCIAS

1. Ishchenko, A.A.; Kulinich, A.V.; Bondarev, S.L.; Raichenok, T.F. *Spectrochim. Acta A* **2018**, *190*, 332.
2. Streckowski, L. (Ed.). In: *Heterocyclic Polymethine Dyes. Synthesis, Properties and Applications*; Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2008**.
3. Kulinich, A.V.; Ishchenko, A.A. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 141.
4. Mishra, A.; Behera, R.K.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; Behera, G.B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.
5. Santos, F.S.; Ramasamy, E.; Ramamurthy, V.; Rodembusch, F.S. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2016**, *317*, 175.
6. Weller A. *Z. Elektrochem.*, **1956**, *60*, 1144.
7. Weller A. *J. React. Kinet. Mech.*, **1961**, *1*, 187.
8. Suzuki, N.; Fukazawa, A.; Nagura, K.; Saito, S.; Kitoh-Nishioka, H.; Yokogawa, D.; Irle, S.; Yamaguchi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 8231.
9. Engeland, T.A.; Bultmann, T.; Ernsting, N.P.; Rodriguez, M.A.; Thiel, W. *Chem. Phys.*, **1992**, *163*, 43.
10. Syetov, Y. *J. Fluorescence* **2013**, *23*, 689.
11. Roohi, H.; Mohtamedifar, N.; Hejazi, F. *Chem. Phys.*, **2014**, *444*, 66.
12. Das, K.; Sarkar, N.; Ghosh, A.K.; Majumdar, D.; Nath, D.N.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 9126.
13. Lakowicz, J.R. (Author), In: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer; 3rd edition (**2011**).
14. Kwon, J.E.; Park, S.Y. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 3615.
15. Zhao, J.Z.; Ji, S.M.; Chen, Y.H.; Guo, H.M.; Yang, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 8803.
16. Lochbrunner, S.; Wurzer, A.J.; Riedle, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10580.
17. Abou-Zied, O.K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 2832.
18. Formosinho, S.J.; Arnaut, L.G. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, *75*, 21.
19. Paul, B.K.; Guchhait, N. *J. Lumin.*, **2014**, *153*, 430.
20. Simkovitch, R.; Shomer, S.; Gepshtein, R.; Shabat, D.; Huppert, D. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1832.
21. Pal, S.K.; Zewail, A.H. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 2099.

-
22. Caloi, G. *Análise da soldabilidade do aço API 5L X80 por meio dos Testes Tekken e de Implante*, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008.
23. Modenesi, P.J.; Marques, P.V.; Santos, D.B. Em: *Introdução à Metalurgia da Soldagem* (Apostila), 2012, UFMG.
24. de Faria, C.G. EM: Descontinuidades comuns em Soldas, Engenharia Mecânica UNA Barreto. (<https://pt.slideshare.net/LucasAmorim7/defeitosesoldagem>)
25. <http://www.abendi.org.br/abendi/default.aspx?mn=709&c=17&s=&friendly=>
(accessed Nov 29, 2017).
26. Introduction and History of Penetrant Inspection <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/PenetrantTest/Introduction/history.htm>
(accessed Nov 29, 2017).
27. Molina, O.G. *Red-Visible Dye Penetrant Composition And Method Employing Same*, US 4191048 A, Rockwell International Corporation, 1980.
28. Molina, O.G. *Extended Biodegradable Dye Penetrant Composition*, US 4392982 A, Rockwell International Corporation, 1983.
29. Winstead, A.J.; Fleming, N.; Hart, K.; Toney, D. *Molecules* **2008**, *13*, 2107.
30. Santos, F.S.; Medeiros, N.G.; Affeldt, R.F.; Duarte, R.C.; Moura, S.; Rodembusch, F.S. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 2785.
31. Kumar, V.; Baker, A.; Pandey, S. *Chem. Commun* **2011**, *47*, 4730.

9. ANEXO

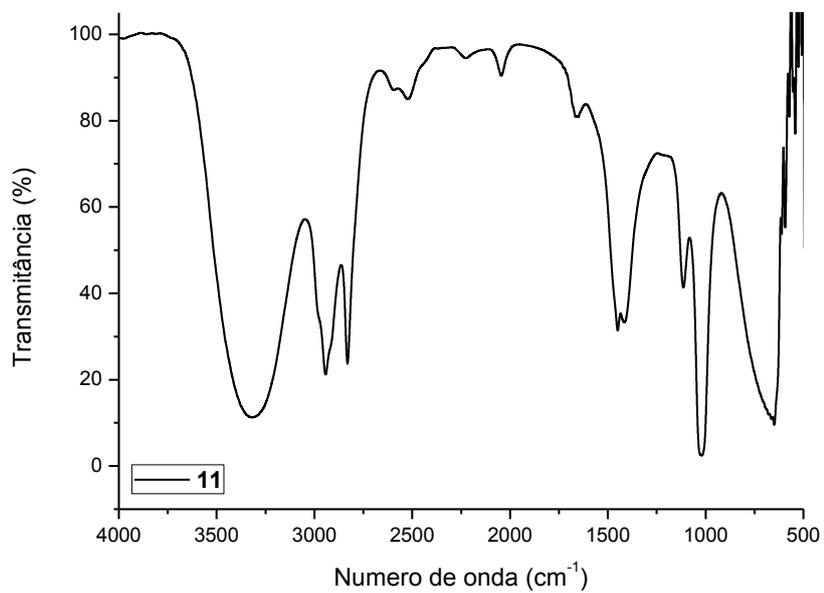


Figura A1. Espectro de FTIR do composto **11**.

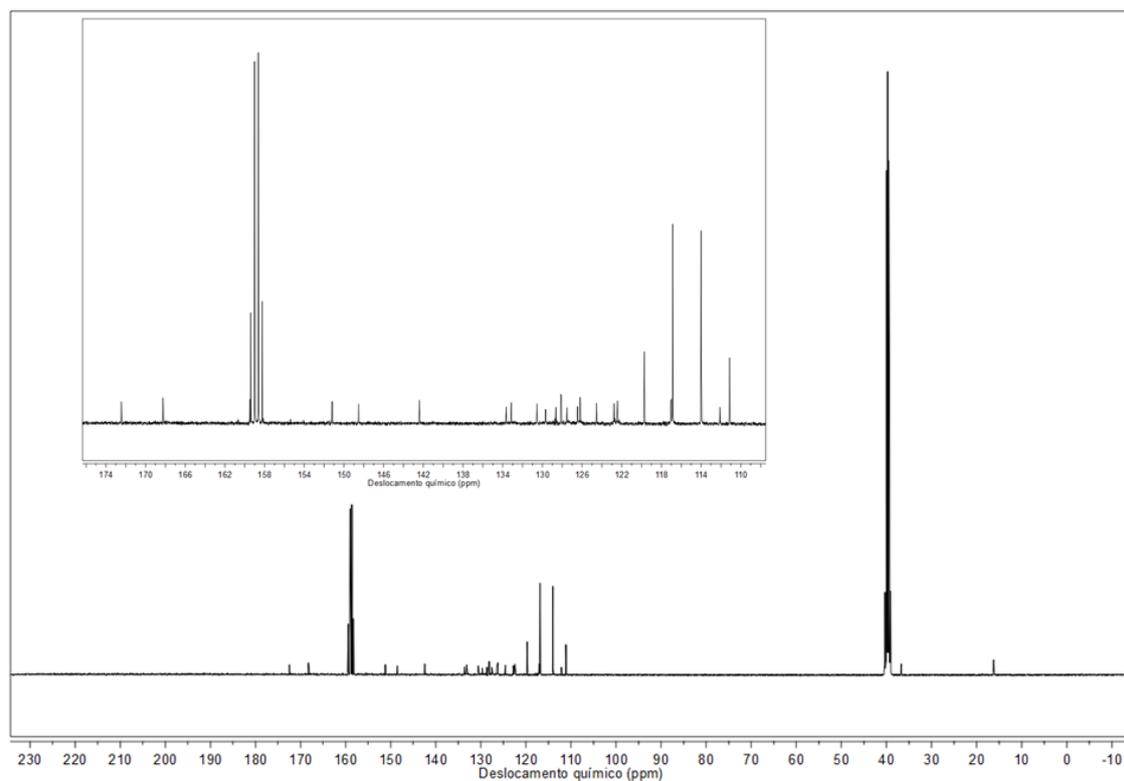


Figura A2. Espectro de RMN de ¹³C (DMSO-*d*₆/TFA) da merocianina **11**.

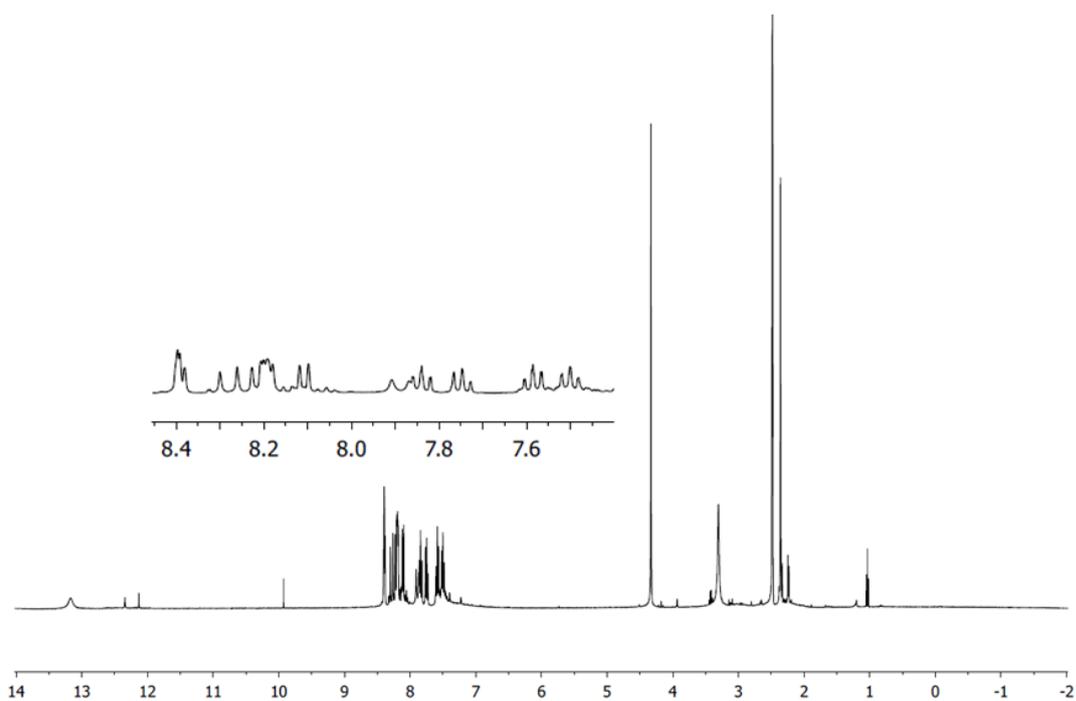


Figura A3. Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) da merocianina **11**.

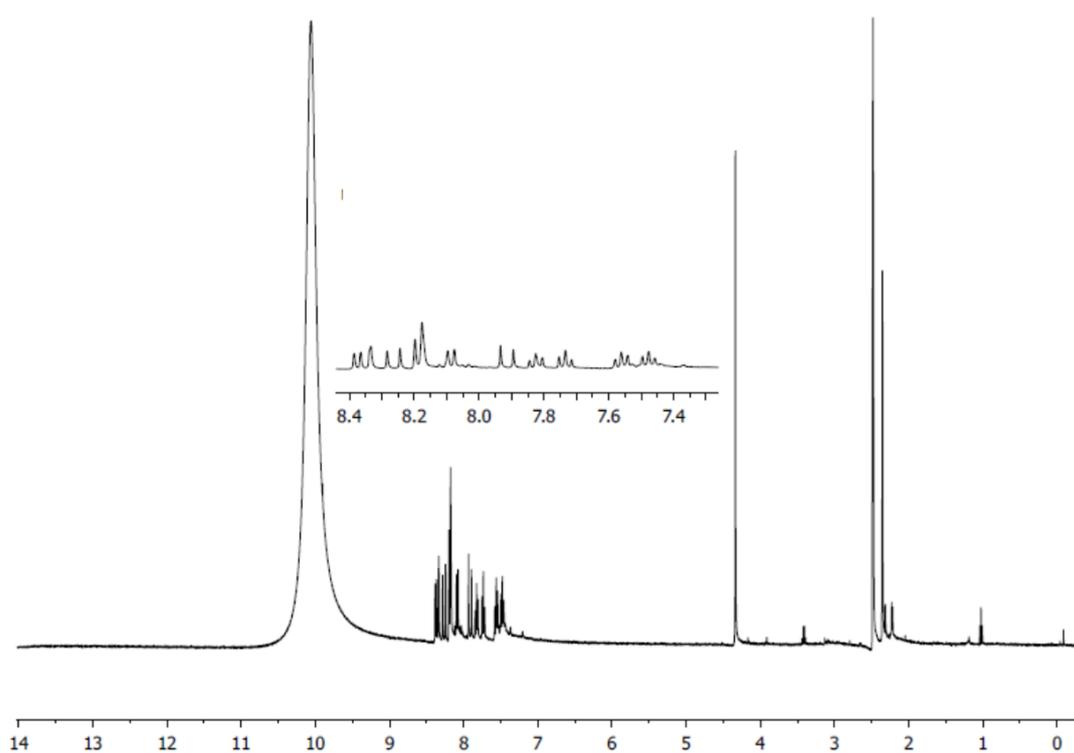


Figura A4. Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6/\text{TFA}$) da merocianina **11**.

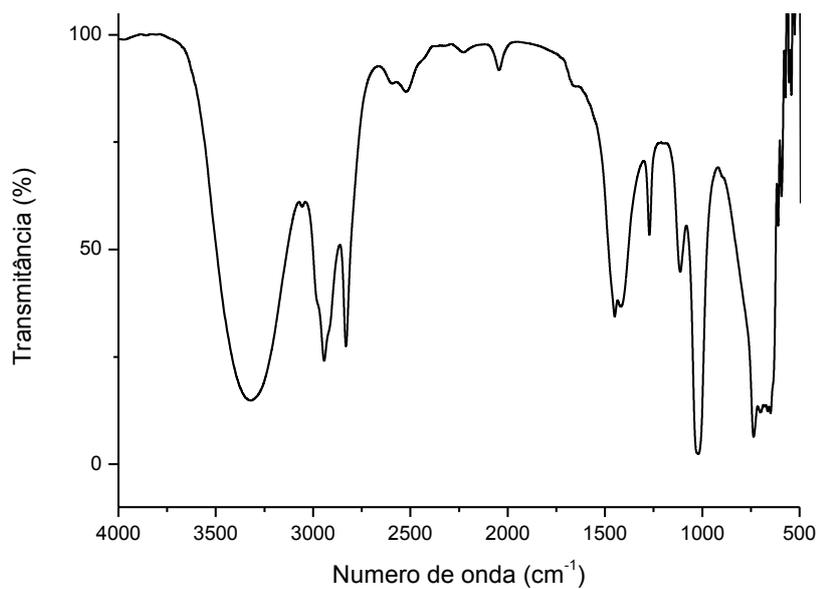


Figura A5. Espectro de FTIR do composto **12**.

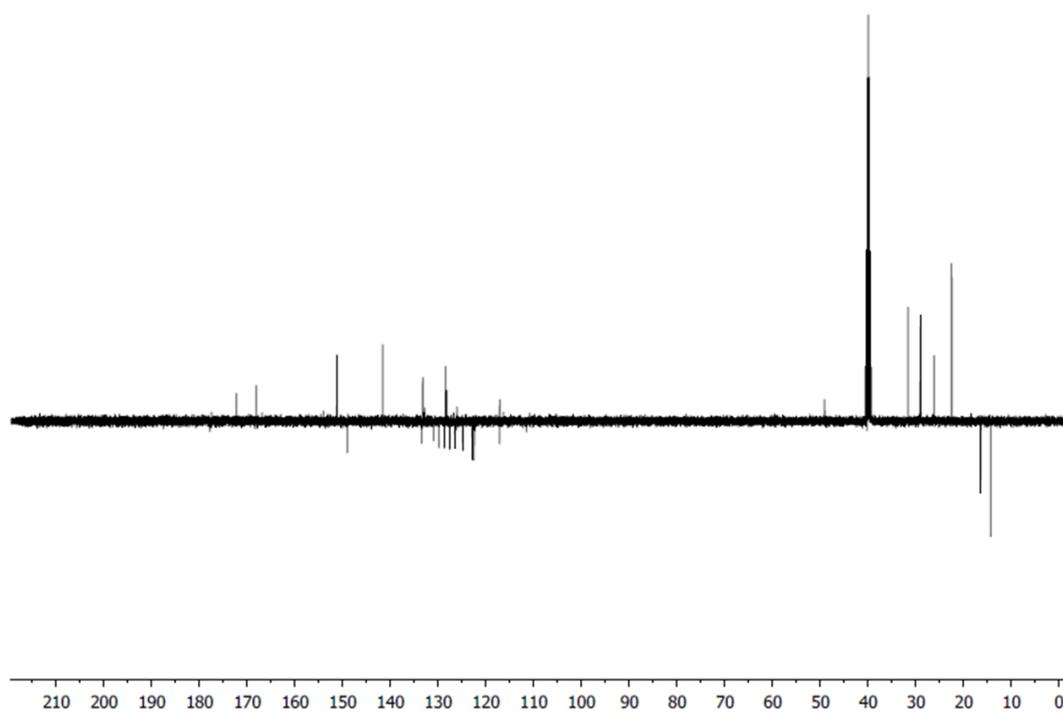


Figura A6. Espectro de RMN de ¹³C (APT, DMSO-*d*₆) da merocianina **12**.