

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Departamento de Química Orgânica
Laboratório de Novos Materiais Orgânicos - LNMO

Dissertação de Mestrado

***Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em
Óptica Não-Linear***

Guilherme Wiethaus

Porto Alegre, 25 de Junho de 2010

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química
da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
para a obtenção do Título de Mestre em Química

Este trabalho foi desenvolvido entre março de 2008 e maio de 2010 no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, LNMO, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) sob a orientação do Professor Fabiano Severo Rodembusch. Este trabalho foi realizado inteiramente pelo autor, salvo colaborações especificadas no texto.

“Dedicado a minha mãe Delfina Wiethaus pelo apoio, amor e sabedoria em todos os passos de minha vida”

“Agradecimento especial ao meu Orientador Fabiano Severo Rodembusch pela sua sábias e valiosas orientações, apoio e conhecimentos científicos que tornaram realidade a conclusão deste trabalho”

Agradecimentos

Ao Prof. Valter Stefani pelo seu conhecimento e orientação que me ajudaram na interpretação de dados espectroscópicos.

Ao meu colega e amigo Henrique Almeida pelo apoio moral e espiritual na superação das dificuldades.

Aos colegas do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) do Instituto de Química da UFRGS pelo apoio, ajuda, companheirismo e alegre convivência.

Ao Prof. Aloir Merlo do Dep. Química Orgânica da UFRGS pelas sugestões e conhecimento de mecanismos químicos que me ajudaram no entendimento de alguns fenômenos de reações químicas deste trabalho.

Ao Prof. Ricardo Rego Bordalo Correia do Dep. de Física da UFRGS pela sua ajuda e ensinamento de princípios de Óptica Não-Linear e análise HRS que foram objeto deste trabalho.

A Empresa Goes Vidros de Laboratorio, pela ajuda e melhoria nos equipamentos de vidraria de laboratório.

Aos meus familiares e amigos que me ajudaram diretamente ou indiretamente no apoio moral, pela compreensão, amor e carinho que nos fortificam espiritualmente para a superação de dificuldades diárias.

Resumo

O trabalho apresenta a síntese e a caracterização de novos compostos heterocíclicos benzazólicos dos tipos 2-(4'-aminofenil)-6-nitrobenzazóis fluorescentes por apresentar provável transferência de carga intramolecular no estado excitado (ICT) e iminas aromáticas basedas nos compostos 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzazóis fluorescentes devido a mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). Estes compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN). Foram realizados estudos fotofísicos através das espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e de emissão de fluorescência, determinando assim, os prováveis estados eletrônicos excitados em solventes polares e apolares.

Palavras-chave: heterocíclicos benzazólicos, iminas, bases de Schiff, ESIPT, óptica não-linear, ONL, fluorescência, absorção de UV-Vis.

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of new fluorescent heterocyclic derivatives based on 2-(4'-aminophenyl)-6-nitrobenzazoles, as well as aromatic imines based on 2-(4'-amino-2'-hydroxyphenyl)-6-nitrobenzazoles. These molecules are photoactive due to an intramolecular proton transfer in the excited state (ESIPT) or a intramolecular charge transfer (ICT) mechanism. These compounds were characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance $^1\text{H-NMR}$. Photophysical studies were performed using the absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible and fluorescence emission, thereby determining the excited electronic states in polar and nonpolar solvents.

Keywords: benzazoles, imines, Schiff bases, ESIPT, non-linear Optics, NLO, photophysics.

Abreviaturas e Símbolos

*	estado eletrônico excitado
¹ H-RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
¹³ C-RMN	ressonância magnética nuclear de carbono-13
4-DMABN	4-(<i>N,N</i> -dimetiamino)benzonitrila
A	absorbância
A ⁻	grupo aceptor de cargas
AHPBO	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol
APBO	2-(4'-aminofenil)benzoxazol
APF	ácido polifosfórico
ATR	Attenuated Total Reflection (Refletância Total Atenuada)
BMIM	1-butil-3-metilimidazol
C-Ar	carbono arila ou carbono aromático
CAE	catálise ácida específica
CAG	catálise ácida geral
cm	centímetro
CT	charge transfer (transferência de carga)
D	Debye
D ⁺	grupo doador de cargas
d	dublete
dd	duplo dublete
3-DMABN	3-(<i>N,N</i> -dimetilamino)benzonitrila
4-DMABN	4-(<i>N,N</i> -dimetilamino)benzonitrila
E	campo elétrico
EFISH	campo elétrico induzido de segundo harmônico
ESIPT	transferência protônica intramolecular no estado excitado
ET	transferência de elétron
F _A , F _B , F _N	fluorescência A, B e Normal respectivamente.
FT-IR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HBO	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol
HBT	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia

HPBI	2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol
HRS	Hyper Rayleigh Scattering
Hz	Hertz
ICT	transferência de carga intramolecular
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
J_o	constante de acoplamento em posição orto
J_m	constante de acoplamento em posição meta
J_p	constante de acoplamento em posição para
LASER	amplificação de luz por emissão de radiação estimulada
LE	estado localmente excitado
LEA	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol
LEN	2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol
LENA	2-(4'-aminofenil)-6-nitrobenzimidazol
LEO	modulação eletro-óptico
LEOA	2-(4'-aminofenil)-6-nitrobenzoxazol
LI	líquido iônico
LUMO	orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
m	metro ou multiplete
nm	nanômetro
ONL	óptica não-linear
PBI	2-fenilbenzoxazol
pH	potencial de hidrogênio
PICT	transferência de carga intramolecular planar
Py	piridina
q	quadruplete
RICT	reibridização através de transferência de carga
s	segundo ou singlete
S_o	nível eletrônico singlete no estado fundamental
S_1	primeiro estado excitado singlete
SHG	geração do segundo harmônico
SOMO	orbital molecular ocupado por um só elétron
t	tempo
T_1	primeiro nível eletrônico triplete

td	triplo dublete
TICT	transferência de carga intramolecular torcida
TLC	cromatografia em camada delgada
UV	ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta-visível
V_0	nível vibracional no estado fundamental
WICT	waging intramolecular charge transfer
α	polarizabilidade
β	primeira hiperpolarizabilidade
χ	tensor susceptibilidade elétrica
ϵ	coeficiente de extinção molar ou constante dielétrica do solvente
η	índice de refração
Φ	rendimento quântico
δ	deslocamento químico
λ	comprimento de onda
γ	segunda hiperpolarizabilidade
μ	momento de dipolo
ω	frequência angular
ΔE_{tot}	variação de energia total
ΔE_{rot}	variação de energia rotacional
ΔE_{vib}	variação de energia vibracional
ΔE_{elet}	variação de energia eletrônica
$\Delta\lambda_{\text{ST}}$	deslocamento de Stokes
$^{\circ}\text{C}$	grau Celcius
ν_a	frequência de estiramento assimétrico
ν_s	frequência de estiramento simétrico

Índice Geral

PARTE I	1
1. Introdução.....	1
1.1. Visão geral	1
1.2. Motivação e objetivos.....	2
PARTE II	3
2. Conceitos teóricos	3
2.1. Heterocíclicos benzazólicos	3
2.1.1. Síntese de heterocíclicos benzazólicos	4
2.1.2. Mecanismo de síntese usando APF	8
2.2. Base de Schiff	10
2.2.1. Mecanismos de formação de iminas	10
2.3. Reatividade de aldeídos.....	11
2.4. Fotofísica.....	16
2.4.1. Espectro de absorção molecular	16
2.4.1.1. Curva de energia potencial	19
2.4.1.2. Princípio de Franck-Condon	20
2.4.1.3. Regras de seleção	21
2.4.1.4. Origem da absorção por orbitais moleculares.....	23
2.4.1.4.1. Transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$	24
2.4.1.4.2. Transição $n \rightarrow \sigma^*$	24
2.4.1.4.3. Transição $n \rightarrow \pi^*$	25
2.4.1.4.4. Transição $l \rightarrow a_x$	26
2.4.1.4.5. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$	26
2.4.1.5. Cromóforos	26
2.4.1.6. Associação doador-aceptor	27
2.4.1.7. Transferência de carga intramolecular.....	27
2.4.1.8. Efeito do solvente.....	28
2.4.1.8.1. Efeito hipsocrômico	30
2.4.1.8.2. Efeito batocrômico.....	31
2.4.1.9. Escolha do solvente	31
2.4.2. Estado da arte da fluorescência	33

2.4.2.1. O estado eletrônico singlete e triplete	34
2.4.2.2. Origem da fluorescência	36
2.4.2.3. Intensidade de fluorescência	38
2.4.2.4. Espectros de emissão	38
2.4.2.5. Espectro de excitação	39
2.4.2.6. Espectros de emissão e geometria molecular	41
2.4.2.7. Rendimento quântico	42
2.4.3. Mecanismos do estado excitado	46
2.4.3.1. Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT)	46
2.4.3.2. Transferência de Carga Intramolecular (ICT).....	49
2.4.3.2.1. Dupla emissão de fluorescência e a explanação de Lippert	51
2.4.3.2.2. Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT).....	55
2.5. Princípios de óptica não-linear	58
2.5.1. Conjugação de moléculas orgânicas.....	59
2.5.2. Não linearidades macroscópicas e microscópicas	60
2.5.3. Grupos doadores e retiradores de carga e simetrias.....	64
2.5.4. Obtenção de materiais de óptica não-linear	65
PARTE III	69
3. Resultados e discussão.....	69
3.1. Materiais e métodos	69
3.1.1. Reagentes	69
3.1.2. Equipamentos.....	69
3.1.3. Ativação da peneira molecular	70
3.1.4. Preparação do ácido polifosfórico (APF)	70
3.2. Síntese de precursores benzazólicos	71
3.2.1. 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (3a)	71
3.2.2. 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (3b).....	72
3.2.3. 2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzimidazol (3c).....	73
3.2.4. 2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzoxazol (3d)	73
3.3. Síntese de derivados imínicos	75
3.3.1. (<i>E</i>)-2-[6-Nitro benzimidazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (5a).....	76

3.3.2. (<i>E</i>)-2-[6-Nitro benzoxazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (5b)	77
3.3.3. (<i>E</i>)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]fenol (5c)	77
3.3.4. (<i>E</i>)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]fenol (5d)	78
3.3.5. (<i>E</i>)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(4- <i>N,N</i> -dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5e)	78
3.3.6. (<i>E</i>)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(4- <i>N,N</i> -dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5f)	79
3.4. Resultados e discussões.....	80
3.4.1. Espectro de infravermelho.....	82
3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	87
3.4.3. Estudo fotofísico	92
3.4.3.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis.....	94
3.4.3.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência e excitação	103
3.5. Perspectivas.....	124
3.6. Conclusão	126
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
ANEXOS	131
Espectros de Infravermelho.....	132
Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	139

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura dos compostos benzazólicos.	3
Figura 2. Esquema geral de síntese dos compostos benzazólicos.	4
Figura 3. Esquema de obtenção de ácido carboxílico a partir de uma nitrila.....	4
Figura 4. Esquema de obtenção do ácido carboxílico a partir de um aldeído.	5
Figura 5. Síntese do 2-(6-cloropiridin-3-il)-1H-benzimidazol.....	5
Figura 6. Esquema de síntese de benzazol como precursor da base de Schiff.	5
Figura 7. Reação radicalar de ciclização para formação de benzazóis.	6
Figura 8. Esquema síntese de um derivado benzoxazólico.....	6
Figura 9. Esquema de síntese de benzazóis usando líquido iônico.	7
Figura 10. Proposta mecanística de formação do benzoxazol.	8
Figura 11. Estrutura do 2-fenil-5-benzoilbenzoxazol.....	9
Figura 12. Reação de formação de base de Schiff.....	10
Figura 13. Mecanismo de formação de iminas. ⁶²	11
Figura 14. Protonação seguido de ataque nucleofílico na carbonila protonada.	12
Figura 15. Adição nucleofílica na carbonila seguido por protonação.....	12
Figura 16. Transferência de próton e ataque nucleofílico concertado.	12
Figura 17. Efeito de ressonância do aldeído aromático.	13
Figura 18. Catálise ácida em reação de adição nucleofílica a aldeído.	14
Figura 19. Estrutura de ressonância do 4-(<i>N,N</i> -dimetilamino)benzaldeído. ⁶⁴	14
Figura 20. Estrutura de ressonância do benzaldeído. ⁶⁴	14
Figura 21. Estrutura de ressonância do 4-nitrobenzaldeído. ⁶⁴	15
Figura 22. Interação intramolecular no salicilaldeído.....	15
Figura 23. Espectro de absorção da 1,2,4,5-tetrazina.	16
Figura 24. Algumas transições possíveis em compostos orgânicos.....	18
Figura 25. Curva de energia potencial (a) de uma molécula em função da distância internuclear R. No detalhe à direita (b), representa-se a variação de vários níveis de energia rotacionais para cada nível vibracional, e a variação destes para um mesmo nível eletrônico.	19
Figura 26. Curva de energia potencial versus distância internuclear de uma molécula diatômica.....	20
Figura 27. Transições eletrônicas nos orbitais moleculares.	23

Figura 28. Diagrama de energia de interação doador-aceptor.	27
Figura 29. Estrutura da cetona de Michler.	28
Figura 30. Influência da solvatação no corante azólico.	29
Figura 31. Deslocamento batocrômico e hipsocrômico do estado fundamental e excitado.	29
Figura 32. Espectro de absorção da benzofenona em ciclohexano e etanol.	30
Figura 33. Diagrama de Jablonski.	36
Figura 34. Espectro eletrônico de absorção de UV (a) e espectro eletrônico de emissão de fluorescência (b).	39
Figura 35. Espectro de Absorção (vermelho), Excitação (preto) 350 nm e Fluorescência (azul) 410 nm. ¹⁰¹	41
Figura 36. Estrutura de derivados benzazólicos HPBI (a), HBT (b), HBO (c) e PBI (d).	46
Figura 37. Formas tautoméricas (I) enol trans, (II) enol cis, (III) enol solvatado e (IV) ceto dos heterocíclicos benzazólicos.	47
Figura 38. Espectro de emissão do FPP em diferentes solventes orgânicos. ^{100,123} 51	51
Figura 39. Estrutura mesomérica do benzeno para-substituído com um doador e um acceptor. A estrutura aromática (a) “normal” e a (b) forma canônica quinóide dipolar.	52
Figura 40. Espectro de absorção e emissão do 4-DMABN em acetonitrila.	52
Figura 41. Espectro de fluorescência do DMABN em (1) n-hexano, (2) éter dibutilico, (3) éter dietílico, (4) cloreto de butila e (5) acetonitrila.	53
Figura 42. Espectros de absorção de UV e de emissão de fluorescência do DMABN e outros modelos de compostos, onde n-hexane (linha tracejada) e acetonitrila (linha sólida).	54
Figura 43. Esquema de Lippert de inversão de estado de diferentes polaridades. No solvente polar, a relaxação orientacional do reservatório de solvente conduz para evitar cruzamento de níveis (Barreira de potencial E_{BA}). Após a relaxação, o estado mais polar, 1L_A , torna-se o mais baixo estado singlete excitado (fluorescente). ¹⁴⁴ ...	55
Figura 44. Estruturas do 4-DMABN (a) e seus derivados (b-d).	55
Figura 45. Modelo de TICT da molécula 4-DMABN. A* representa o par de íons radicais ortogonais entre si, unidos por uma única ligação. No esquema de termos, no estado fundamental a torção de 90° corresponde ao topo de uma barreira de potencial para a rotação interna. A barreira entre os estados B* e A* reflete os	

efeitos térmicos sobre a cinética, originalmente pensado para corresponder a um estado evitando cruzamento.....	56
Figura 46. Modelo de um estado TICT excitado para uma molécula D-A.	57
Figura 47. Cinética de dupla fluorescência do DMABN. Linha cheia representa o caminho de relaxação radioativo e a linha tracejada o caminho de relaxação não-radioativo.....	57
Figura 48. Linhas de força de potencial eletrostático (a) heptano e (b) 1,3,5-heptatrieno. ¹⁵⁷	59
Figura 49. Alteração da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada. A alternância do campo proporciona a formação de momento de dipolo elétrico. ¹⁵⁷ ...	60
Figura 50. Representação da polarização óptica linear com o campo elétrico.....	61
Figura 51. Representação óptica não linear de um material centrossimétrico.....	61
Figura 52. Representação óptica não linear de um material não centrossimétrico.	62
Figura 53. Compostos poliênicos com conjugação de n = 1 a 5.....	68
Figura 54. Esquema de obtenção dos precursores benzazólicos (3a-d).....	71
Figura 55. Reação de obtenção de Iminas (5a-f).	75
Figura 56. Esquema de montagem para síntese de iminas.....	76
Figura 57. Ordem da diminuição do tempo de reação na formação de imínas.....	80
Figura 58. Comparação das bandas do espectro de infravermelho normalizado dos grupos N-H e NH ₂ das moléculas 3a (verde) e 3c (azul).....	82
Figura 59. Espectro de infravermelho antes e depois da funcionalização de um derivado benzazólico.	83
Figura 60. Espectro de infravermelho da molécula AHPBO.	85
Figura 61. Espectro de infravermelho da molécula APBO.....	85
Figura 62. Estrutura dos compostos benzoxazólicos AHPBO (a) e APBO (b).....	86
Figura 63. Estrutura dos compostos benzazólicos (3a-d).....	87
Figura 64. Estrutura dos compostos imínicos (5a-f).	87
Figura 65. Espectros de absorção de UV-Vis dos precursores 3a e 3c	94
Figura 66. Espectros de absorção de UV-Vis dos precursores (3b-d).	96
Figura 67. Espectros de absorção de UV-Vis dos corantes 5a , 5c e 5e	98
Figura 68. Espectros de absorção de UV-Vis dos corantes 5b , 5d e 5f	100
Figura 69. Espectros de emissão de fluorescência do precursor 3a	103
Figura 70. Espectros de excitação do precursor 3a	104
Figura 71. Espectros de emissão de fluorescência do precursor 3b	105

Figura 72. Espectros de excitação do precursor 3b .	107
Figura 73. Espectros de emissão de fluorescência do corante 3c .	108
Figura 74. Espectros de excitação do corante 3c .	109
Figura 75. Espectros de emissão de fluorescência do corante 3d .	109
Figura 76. Espectros de excitação do corante 3d .	110
Figura 77. Fenômeno de prototropismo em molécula benzimidazólica 3c .	111
Figura 78. Espectro de emissão de fluorescência comparativo dos compostos 3c (azul) e 3d (vermelho) em etanol.	112
Figura 79. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5a .	113
Figura 80. Espectros de excitação do corante 5a .	113
Figura 81. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5b .	114
Figura 82. Espectros de excitação do corante 5b .	115
Figura 83. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5c .	116
Figura 84. Espectros de excitação do corante 5c .	117
Figura 85. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5d .	118
Figura 86. Espectros de excitação do corante 5d .	118
Figura 87. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5e .	119
Figura 88. Espectros de excitação do corante 5e .	120
Figura 89. Espectros de emissão de fluorescência do corante 5f .	121
Figura 90. Espectros de excitação do corante 5f .	121
Figura 91. Esquema de processos concorrentes de ICT e ESIPT.	125

Índice de Tabelas

Tabela 1. Transições eletrônicas em diversas classes de compostos orgânicos.....	24
Tabela 2. Exemplos de absorção devido as transições $n \rightarrow \sigma^*$	25
Tabela 3. Relação entre rigidez molecular e rendimento quântico.....	43
Tabela 4. Índice de refração à 20°C de alguns solventes para cálculo de rendimento quântico.....	45
Tabela 5. Propriedades ópticas Linear e não-linear de cromóforos anfifílicos <i>push-pull</i> em clorofórmio e com comprimento de onda de excitação de 1,907 μm a qual valores de $\mu\beta$ foram determinados pela técnica EFISH.....	68
Tabela 6. Dados referentes à espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).	84
Tabela 7. Dados referentes à espectroscopia de absorção na região do infravermelho para comparação com as moléculas 3b e 3d. Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).	86
Tabela 8. Máximo de absorção e absorbância para cálculo de rendimento quântico.	92
Tabela 9. Constantes dielétricas de solventes.....	93
Tabela 10. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos precursores 3a e 3c.....	95
Tabela 11. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos precursores 3b e 3d.	97
Tabela 12. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos corantes 5a, 5c e 5e.....	99
Tabela 13. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos corantes 5b, 5d e 5f.	101
Tabela 14. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência dos precursores 3a e 3b.....	107
Tabela 15. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência dos precursores 3c e 3d.....	111
Tabela 16. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5a.....	114
Tabela 17. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5b.	115

Tabela 18. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5c	117
Tabela 19. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5d	119
Tabela 20. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5e	120
Tabela 21. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante 5f	122

PARTE I

1. Introdução

1.1. Visão geral

O uso difundido de fibras ópticas em sistemas de transmissão é a primeira fase de uma revolução no processamento de dados e tecnologias de comunicação baseados na óptica no lugar da eletrônica. É esperado que os sistemas atuais sejam redesenhados drasticamente tão logo se possam incluir componentes ópticos ou híbridos de componentes ópticos/elétricos.¹⁻⁶

Estes materiais são constituídos em geral de moléculas que exibem possível atividade óptica não-linear (ONL) podendo estar dissolvidas ou covalentemente ligadas a uma matriz polimérica orgânica ou inorgânica. Materiais que apresentam propriedade ONL possuem um vasto potencial para uso em uma variedade de sistemas para fotônica. Estes dispositivos são essenciais para o avanço contínuo transformando o armazenamento de informação e transmissão de dados do regime elétrico para o óptico.⁷⁻⁹ A dificuldade de obtenção destes materiais baseia-se na combinação imprescindível de qualidades ópticas, baixo custo de produção e facilidade de fabricação. Esta justaposição de características tecnologicamente favoráveis conduz a uma considerável pesquisa na síntese e no desenvolvimento destes materiais.

Projetar materiais moleculares a qual possuam propriedades de óptica não-linear significa projetar sistemas com respostas altamente não-lineares. Desta forma, são os elétrons um dos responsáveis por esta resposta a qual devem estar prontamente disponíveis e um caminho para eles se deslocarem de um extremo a outro da molécula. Assim, moléculas orgânicas são materiais muito úteis para óptica não-linear (ONL), apresentando aplicações em fotônica, biosensores e sondas para fluorescência induzida de dois fótons.¹⁰⁻¹³

As propriedades não-lineares destas moléculas são em grande parte aumentadas ou modificadas pela adição de um grupo fortemente doador, um grupo fortemente receptor e um caminho conjugado envolvendo os dois. Além disso, nos últimos anos, estudos sobre a incorporação destas moléculas em matrizes poliméricas têm sido realizados.¹⁴ Dentre as inúmeras classes de compostos

orgânicos estudados, os benzazóis, quando devidamente funcionalizados com grupos doadores e aceptores,^{15,16} apresentam aplicações muito interessantes no campo da ONL, pois são termo e fotoestáveis, têm um caminho de conjugação entre estes grupamentos e, principalmente, possuem uma rigidez estrutural proveniente da ligação de hidrogênio intramolecular.¹⁷ Além disto, estas moléculas caracterizam-se por apresentar uma emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes. Esta significativa separação entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão, de 100 a 250 nm, faz com que possíveis processos de retroabsorção de energia sejam minimizados. Esta propriedade fotofísica deve-se a um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT).¹⁸⁻²³ Este fenômeno confere a estes compostos propriedades físicas e químicas que também os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético^{23,24} e tecnológico.²⁵ Isto faz com que estas moléculas apresentem inúmeras aplicações, tais como corantes para laser,²⁶ marcadores de proteínas,²⁷ na armazenagem de informações,²⁸ e como estabilizadores de radiação ultravioleta.²⁹

1.2. Motivação e objetivos

O trabalho realizado junto ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, LNMO, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, uniu a síntese, a caracterização e a aplicação de heterocíclicos benzazólicos e compostos imínicos em diversas áreas do conhecimento, tais como novos materiais poliméricos orgânicos e inorgânicos e materiais para óptica não-linear. O custo de síntese e purificação em relação a sua potencialidade de emprego, a atualidade do tema, a experiência e interdisciplinaridade dos pesquisadores envolvidos (especialistas em síntese orgânica, espectroscopia, fotofísica e LASER), bem como a parceria com o Laboratório de Lasers e Óptica do Instituto de Física tornaram este trabalho altamente atrativo no ponto de vista científico e tecnológico.

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e caracterizar tais heterocíclicos já descritos na literatura e dois novos corantes benzazólicos, para assim obter novos compostos imínicos conhecidos como Bases de Schiff a partir de metodologias simples e avaliar as propriedades não-lineares dos compostos obtidos.

PARTE II

2. Conceitos teóricos

2.1. Heterocíclicos benzazólicos

Os compostos da classe dos heterocíclicos benzazólicos possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos na posição 1 e 3 de um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio sp^2 na posição 3. A variação do heteroátomo na posição 1 produz diferentes derivados aos quais chamamos benzoxazol onde $X=O$, benzimidazol com $X=NH$ e benzotiazol com $X=S$, conforme mostra a Figura 1(a).

A presença de um agrupamento fenila na posição 2 no anel azólico e, contendo uma hidroxila em posição orto em relação a esta ligação, proporciona a formação de heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, como pode ser visto na Figura 1(b).

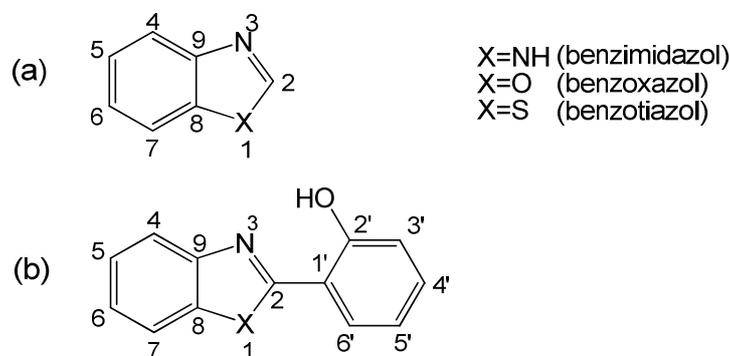


Figura 1. Estrutura dos compostos benzazólicos.

Os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis caracterizam-se por apresentarem propriedades fotofísicas no que diz respeito a intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT).^{19,20,30-32}

2.1.1. Síntese de heterocíclicos benzazólicos

Existem propostas apresentadas na literatura para a produção de compostos heterocíclicos benzazólicos com diferentes rendimentos de acordo com a metodologia utilizada, variando-se os reagentes, solventes e temperatura.

A metodologia mais comum utilizada é a ciclo condensação de um ácido carboxílico com uma amina aromática orto substituída contendo SH, OH ou NH₂^{33,34} conforme o esquema geral da reação apresentado na Figura 2. A síntese utilizando o ácido polifosfórico, APF, que serve tanto como solvente como um catalisador para promover a esterificação e então promover a eliminação de água.³⁵ O APF tem sido mais empregado por ser de uso barato, fácil manipulação a qual pode ser sintetizado ou adquirido comercialmente.

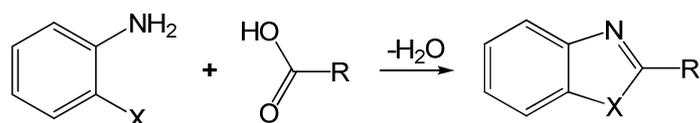


Figura 2. Esquema geral de síntese dos compostos benzazólicos.

Embora na literatura indique a utilização direta de um ácido carboxílico para a formação dos compostos benzazólicos, conhece-se outras formas indiretas de síntese, por exemplo, a partir de nitrilas ou aldeídos para a obtenção prévia do ácido carboxílico. A partir das nitrilas se pode obter um ácido carboxílico realizando-se a hidrólise dela sob aquecimento em meio aquoso em presença de uma base ou ácido^{36,60,61} conforme apresentado na Figura 3.

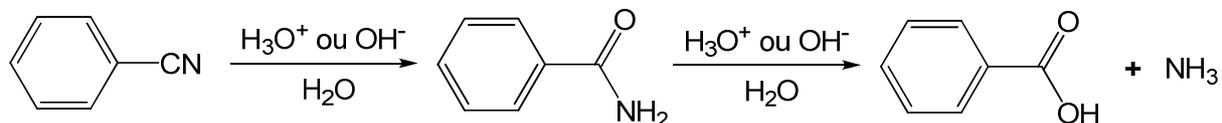


Figura 3. Esquema de obtenção de ácido carboxílico a partir de uma nitrila.

A partir de aldeído a obtenção de ácido carboxílico se dá via oxidação com cromato ou permanganato,^{37,61} a qual este último é pouco conhecido todas as etapas de reação, mas o mecanismo iônico tem sido proposto para o meio ácido ou neutro do permanganato⁶¹ segundo esquema geral da Figura 4.

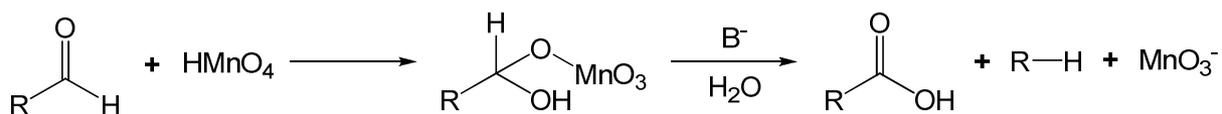


Figura 4. Esquema de obtenção do ácido carboxílico a partir de um aldeído.

Mais recentemente, têm-se a utilização conjunta de microondas com o ácido polifosfórico³⁸ em curtos períodos tempo para que a reação ocorra com alto rendimento através da condensação de uma diamina aromática em posição 1,2 com um ácido carboxílico aromático como mostra a reação da Figura 5.

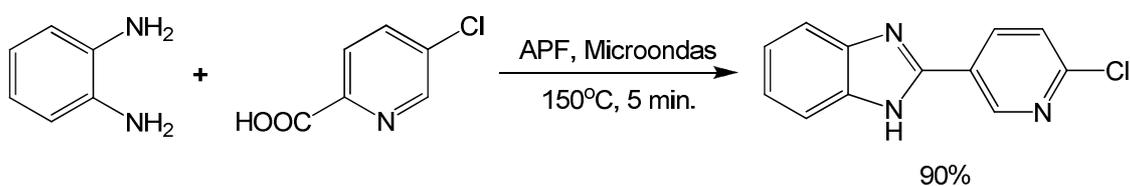


Figura 5. Síntese do 2-(6-cloropiridin-3-il)-1H-benzimidazol.

Um método interessante é a produção dos heterocíclicos através da preparação de um intermediário do tipo base de Schiff, que então depois é envolvido na etapa de ciclização, Figura 6.

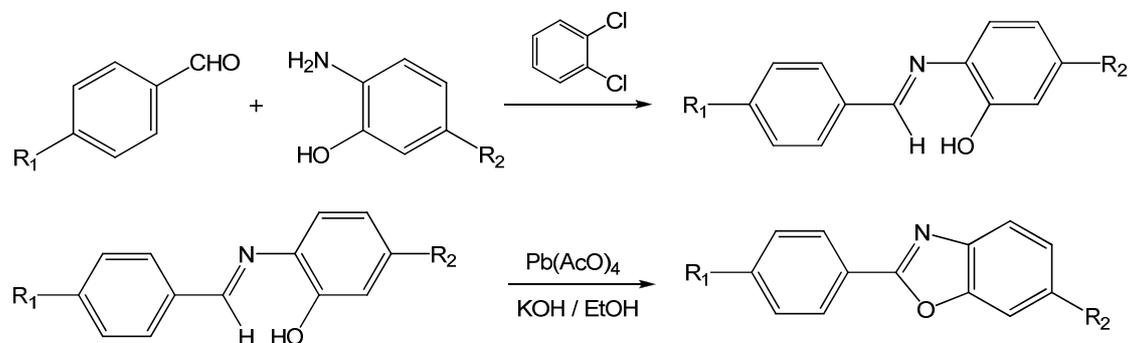


Figura 6. Esquema de síntese de um benzazol como precursor da base de Schiff.

A reação segue com anilina orto-hidroxi substituída em presença de 1,2-diclorobenzeno e então adicionado um aldeído que se produz a base de Schiff sob aquecimento. Utilizando-se solventes para separação ou purificação como *n*-hexano, ciclohexano, diclorometano ou éter dependendo do produto formado. A base de Schiff formada é dissolvida em um solvente apropriado e então adicionado acetato de chumbo IV. A etapa seguinte segue na hidrólise do produto dissolvido em etanol ou metanol com adição de KOH e aquecido.^{39,40}

Considerando a síntese do benzoxazol, através de uma base de Schiff como reagente, é provável, segundo Stephens e Bower,^{41,42} que o fechamento do anel pelo acetato de chumbo IV processa-se via mecanismo radicalar como mostra a Figura 7.

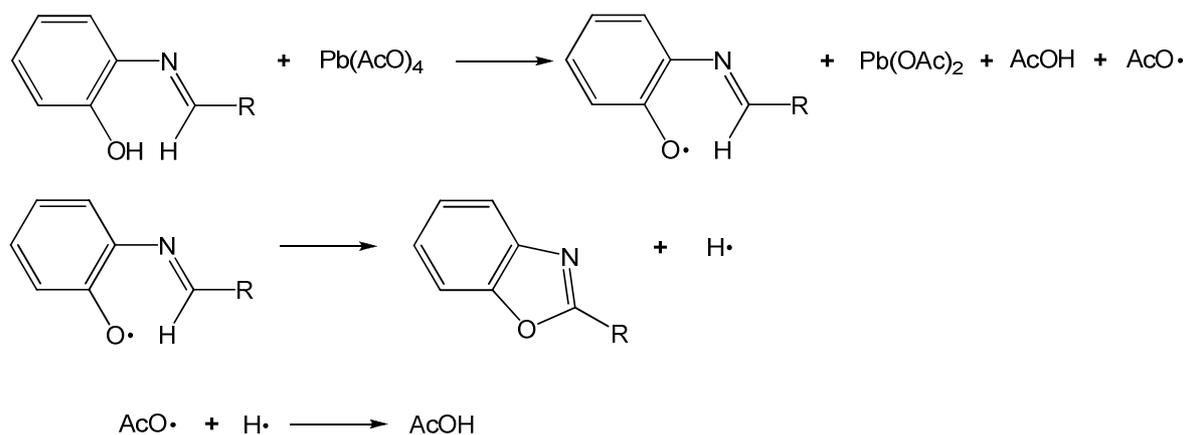


Figura 7. Reação radicalar de ciclização para formação de benzazóis.

Outra metodologia interessante que tem sido utilizada é com ácido bórico em altas temperaturas (Figura 8) com bons rendimentos. Neste procedimento, utiliza-se um ácido benzóico e uma anilina aromática dissolvidos em éter difenílico e piridina. Na primeira etapa, em temperatura mais baixa, ocorre a formação da amida, seguida pela ciclização em temperaturas altas, em torno de 260°C, com liberação de H₂O.^{43,44} Outros métodos semelhantes por catálise por ácido borônico⁴⁵ também tem sido utilizados, mas resultando em baixos rendimentos.

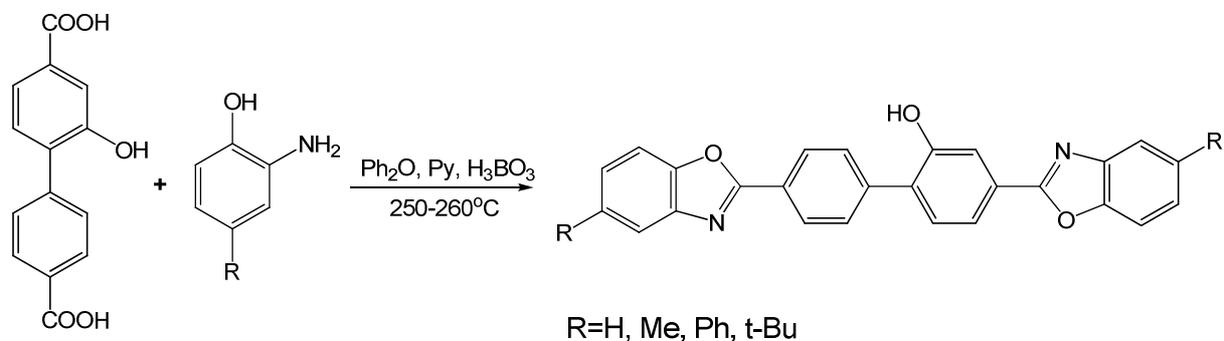


Figura 8. Esquema síntese de um derivado benzoxazólico.

A química verde tem sido cada vez mais crescente nos últimos anos pela preocupação ambiental, toxicidade e de fácil recuperação dos resíduos de reação. O emprego de líquidos iônicos, LI, é uma proposta para diminuir a demanda de solventes tóxicos e ao mesmo tempo proporcionar bons rendimentos a reação. A desvantagem é o custo relativamente elevado, o que se tenta compensar com o valor agregado do produto final. Os líquidos iônicos possuem a habilidade de solvatação e negligenciável pressão de vapor o que o torna bom para muitas reações orgânicas e catálise tanto em baixa como altas temperaturas. Dependendo do ânion que está ligado ao LI, pode adquirir miscibilidades variadas podendo ser dissolvidos tanto em solventes polares como apolares.^{46,47} A recuperação dos LI são realizadas por lavagem simples com água e então destilação para remoção dela. Uma das propostas de utilização de LI é para a síntese de benzazóis com excelente rendimento e alta regioseletividade. Baseado no imidazol [(bmim)BF₄],⁴⁸ como solvente do meio reacional, reage-se um ácido benzóico com uma anilina orto substituída com aquecimento moderado. A reação se dá em poucos minutos e o produto é separado por lavagem com água e então é purificado em coluna cromatográfica ou recristalizado.⁴⁹

Srinivasan e colaboradores⁵⁰ realizaram a síntese de 2-arylbenzimidazol (Figura 9) utilizando líquidos iônicos baseados em imidazóis. A síntese foi realizada através da condensação 1,2-fenilenodiaminas com cloreto de benzoíla em curto intervalo de tempo de até 20 minutos, em temperatura ambiente, sem a necessidade de catalisador e com rendimentos elevados.

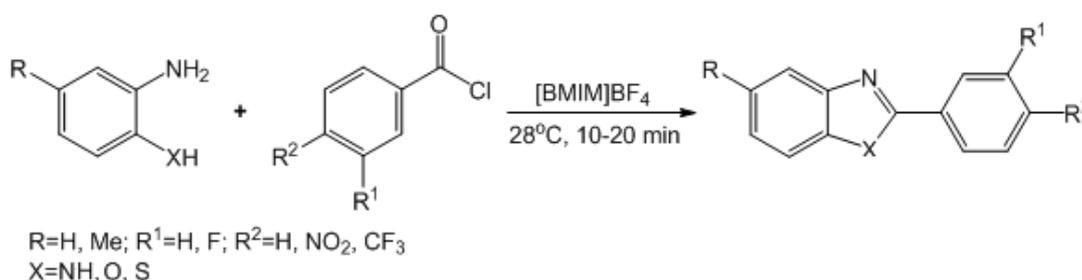


Figura 9. Esquema de síntese de benzazóis usando líquido iônico.

2.1.2. Mecanismo de síntese usando APF

Ácido polifosfórico, APF, é um bom solvente para muitos compostos orgânicos. Ele tem sido muito utilizado em síntese orgânica. É um dos melhores reagentes para se realizar acilação, alquilação, ciclização, esterificação e reações de catálise ácida, bem como várias transformações em síntese, tais como promover a desidratação, rearranjos estruturais, síntese de compostos heterocíclicos nitrogenados a qual contenha nitrogênio em sua estrutura. Um exemplo disto é a síntese do 2-fenilbenzoxazol preparado a partir do 2-aminofenol com um ácido benzóico (Figura 10).⁵¹ A alta viscosidade e a composição complexa formada do meio reacional com o APF tornam-se difícil a investigação dos mecanismos ocorrendo nele e assim muitos mecanismos propostos envolvidos com o APF não são acompanhados de dados experimentais.

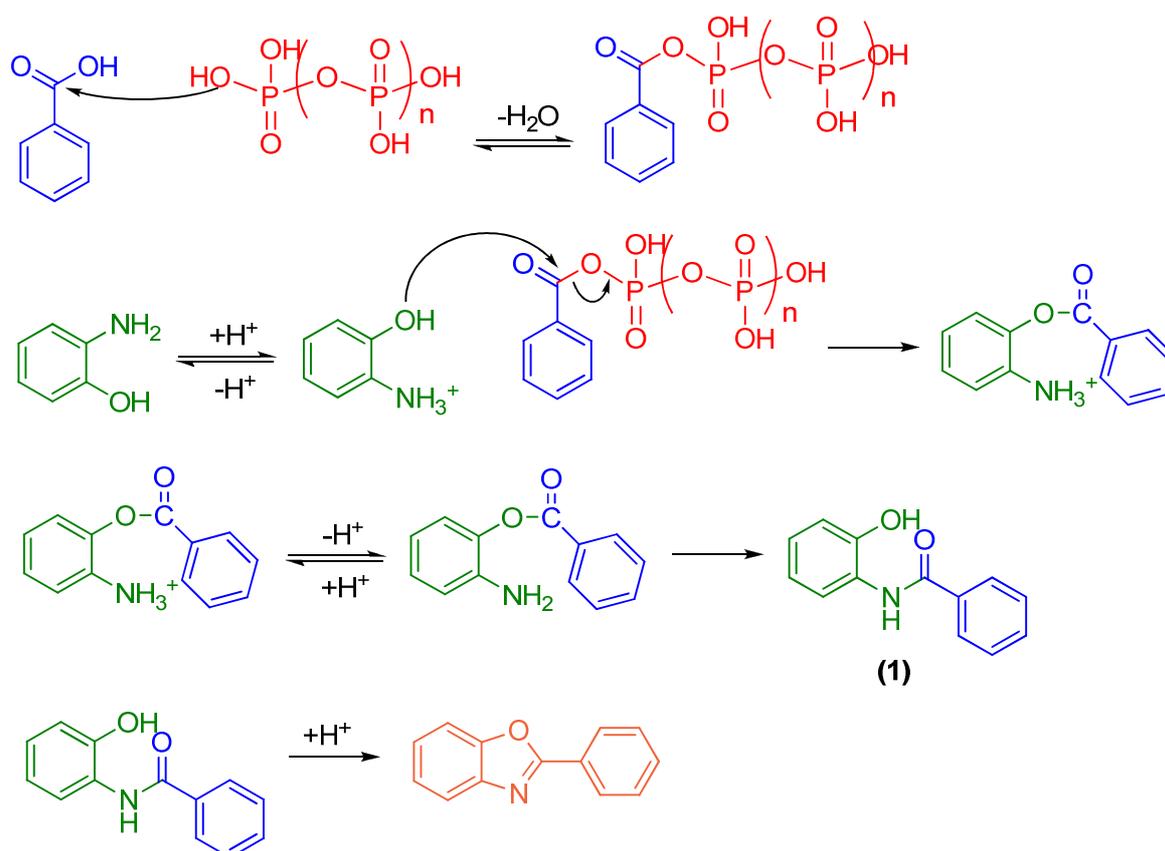


Figura 10. Proposta mecanística de formação do benzoxazol.

Segundo estudos realizados,³⁵ os experimentos demonstraram que o 2-aminofenol e o ácido benzóico em presença de APF produz inicialmente o éster⁵² de 2-aminofenil benzoato a qual sofre rápida migração da acila para formar a amida.⁵³ A

proporção de uma dada quantidade de P_2O_5 utilizada na mistura $H_3PO_4-P_2O_5$ para a formação do APF, mostra experimentalmente que a reação é mais rápida, sugere que a mistura de anidrido é o reagente intermediário. O mecanismo de reação do ácido benzóico e o 2-aminofenol é consistente com os dados experimentais e se encontra na Figura 10. O ácido benzóico é ativado através da formação do ácido benzóico-anidrido fosfórico. Ácido benzóico, mistura de anidrido e APF estão em equilíbrio dinâmico. O grupo amino do 2-aminofenol é protonado, e acima de 90% do grupo hidroxila existe como éster de fosfato. Todos os derivados de 2-aminofenol e APF estão também em equilíbrio dinâmico. Benzoato de 2-aminofenil é proposto como primeira reação intermediária. Um rápido equilíbrio é esperado entre a amina protonada e a amina livre. A rápida migração da acila do éster gera o 2-hidroxibenzanilida que sofre o fechamento do anel por catálise ácida para gerar então o 2-fenilbenzoxazol.^{54,55} O estudo não descarta a possibilidade de ciclização do benzoato de 2-aminofenil para formar o 2-fenilbenzoxazol. A formação do 2-fenil-5-benzoilbenzoxazol, Figura 11, sugere que o cátion benzoíla pode se desenvolver na reação.³⁵

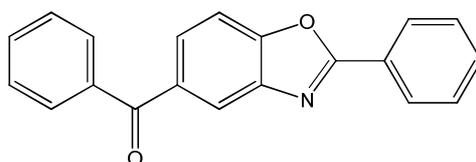


Figura 11. Estrutura do 2-fenil-5-benzoilbenzoxazol.

2.2. Base de Schiff

As bases de Schiff (Figura 12) são iminas caracterizadas pela ligação –HC=N– entre um grupo aromático numa extremidade e outro grupo qualquer em outra extremidade. Esses compostos são bem conhecidos e são sintetizados pela condensação de um aldeído com uma amina apropriada sob várias condições reacionais. Os reagentes são simplesmente introduzidos em proporções molares em um solvente anidro, como por exemplo, etanol ou metanol na presença ou ausência de calor. No processo, a água é gerada como subproduto e a base de Schiff obtida pode ser purificada por recristalização em etanol, metanol ou acetona.⁵⁶

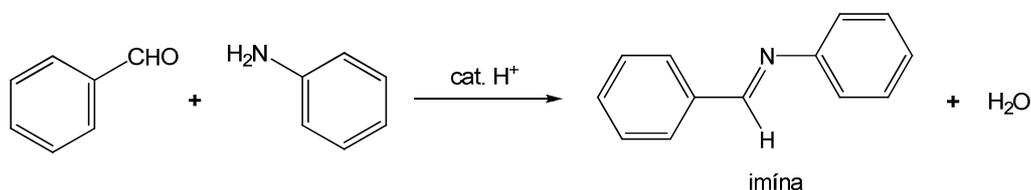


Figura 12. Reação de formação de base de Schiff.

Algumas iminas, que não possuem um anel aromático em uma extremidade são instáveis, e, geralmente líquidas. Para a sua formação emprega-se peneira molecular diretamente na solução como agente secante e depois o produto formado é separado por destilação e guardado livre de água e luz. Estas iminas como se decompõem facilmente, precisam ser armazenados em condições especiais para evitar a hidrólise como em benzeno para manter o meio higroscópico e para alguns casos, a baixas temperaturas.⁵⁷ Para iminas contendo grupos alquila e hidrogênio ligado ao nitrogênio da imina é facilmente hidrolisável em água.⁵⁸ A hidrólise das bases de Schiff é mais difícil e requer catálise básica ou ácida^{59,61} ou ainda pode ocorrer em meio neutro como em CHCl₃.

2.2.1. Mecanismos de formação de iminas

O mecanismo de formação de base de Schiff sendo classificada como imina aromática, é o mesmo mecanismo para a formação de iminas. A catálise ácida é utilizada para a formação de iminas.⁶⁰ Sem um catalisador ácido a reação é lenta, pois assim ficará na dependência apenas da saída do hidrogênio ácido da amina. O

ácido não é necessário na etapa de adição do mecanismo (protonação de amina com ácidos muito fortes deve tornar a reação mais lenta ou não ocorrer devido a protonação da amina diminuindo sua nucleofilicidade), mas na etapa de eliminação de água pela remoção do grupo OH se faz necessário. Reação com aminas são rápidas em pH entre 4 e 6, mas abaixo de 4 a amina deve ser protonada e a primeira etapa será então lenta. Já em pH acima de 6 a concentração de próton é baixa para permitir a protonação do grupo OH de saída na etapa de hidratação.^{61,62} O esquema da reação de formação de iminas pode ser vista na Figura 13.

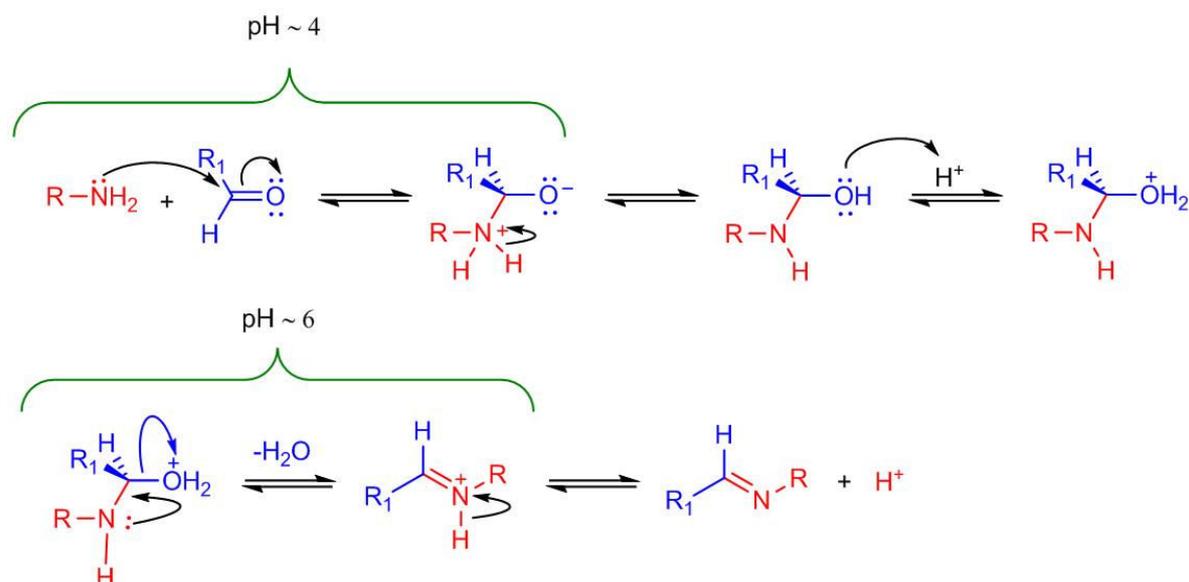


Figura 13. Mecanismo de formação de iminas.⁶²

2.3. Reatividade de aldeídos

Os aldeídos participam de reações de condensação, adição e substituição do centro carbonílico. Em muitas reações do grupo carbonila a etapa chave é a adição nucleofílica que gera um carbono sp^3 tetra coordenado e o curso da reação é então determinado por este intermediário tetraédrico. A adição ocorre quando o intermediário tetraédrico vai diretamente ao produto. A condensação ocorre se o oxigênio carbonílico é eliminado e uma dupla ligação é formada. Já a substituição resulta quando um grupo é eliminado a partir de um intermediário tetraédrico para reorientar então o grupo carbonila. A principal reação que será retratada aqui de maior interesse é as reações de adição nucleofílica ao carbono da carbonila do aldeído. Existem três modelos de mecanismos⁶³ geral da ativação da carbonila que

podem ocorrer, como mostra nas Figura 14 até Figura 16. Na Figura 14 temos esquema de catálise ácida específica, CAE, a qual é governada pela concentração dos íons hidrogênio (pH) e independe da estrutura de vários prótons doadores em solução.⁶³ Segue na primeira etapa da reação um pré-equilíbrio enquanto que na segunda etapa há o ataque nucleofílico ao carbono da carbonila. O nucleófilo é o mais fraco enquanto que o ácido é mais forte.

No esquema da Figura 15, a reação de adição nucleofílica se dá em duas etapas onde o nucleófilo é mais forte e o ácido é o mais fraco. No esquema da Figura 16, temos a catálise ácida geral, CAG, onde se leva em consideração a natureza e concentração de todas as espécies do próton doador presentes na solução.⁶³

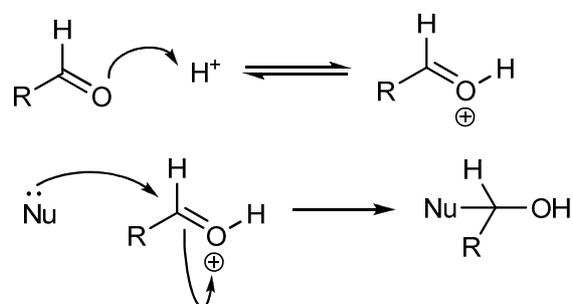


Figura 14. Protonação seguido de ataque nucleofílico na carbonila protonada.

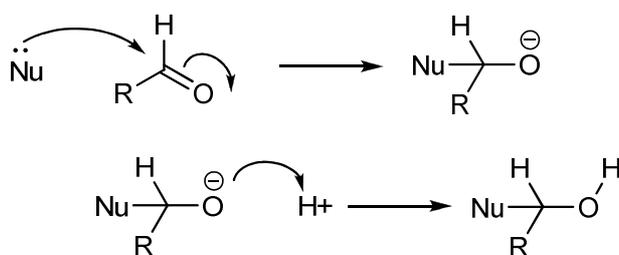


Figura 15. Adição nucleofílica na carbonila seguido por protonação.

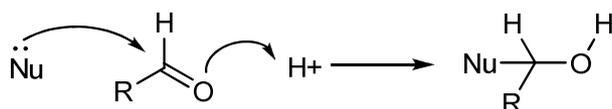


Figura 16. Transferência de próton e ataque nucleofílico concertado.

No mecanismo de adição nucleofílica, no estado de transição (ET), o oxigênio começa a adquirir os elétrons terá assim uma carga negativa resultante. A capacidade de o oxigênio acomodar elétrons reside a causa da reatividade principal do grupo carbonila ao ataque nucleofílico. Assim a polaridade do grupo carbonila não é a causa da reatividade e sim uma manifestação da eletronegatividade do oxigênio. A adição nucleofílica se dá com maior facilidade em aldeídos do que em cetonas. Estas diferenças de reatividade estão de acordo com o estado de transição a qual envolve fatores estéricos e eletrônicos.

O aldeído por conter um átomo de hidrogênio ligado a carbonila e as cetonas possuir um segundo grupo alquila ou arila é maior do que somente o hidrogênio do aldeído, o ataque nucleofílico opõe-se mais fortemente pelo efeito estérico no estado de transição. Outro fator é que o grupo alquil doa elétrons e por essa razão instabiliza o ET pelo aumento da densidade eletrônica sobre o oxigênio da carbonila. Poder-se-ia esperar que nos aldeídos um grupo aril, por efeito indutivo retirador de elétrons, estabilizasse o ET e acelerasse consequentemente a reação, todavia o grupo estabiliza o ET por efeito de ressonância contribuindo para desestabilizar o carbono da carbonila.⁷⁰

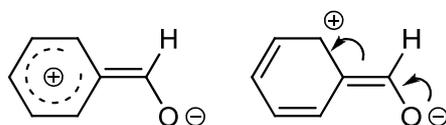


Figura 17. Efeito de ressonância do aldeído aromático.

Na presença de um ácido, o íon hidrogênio protona o oxigênio da carbonila diminuindo a energia de ativação. Para o ataque nucleofílico visto que o oxigênio adquire elétrons π sem ter que receber um aumento da sua carga negativa.⁷⁰ Por esse motivo, a adição nucleofílica pode ser catalisada por ácido de Lewis. A catálise ácida sempre acelera o ataque nucleofílico a carbonila e ocorre sempre que o ácido conjugado do composto carbonilado é muito mais eletrofílico que a própria molécula neutra.⁶³

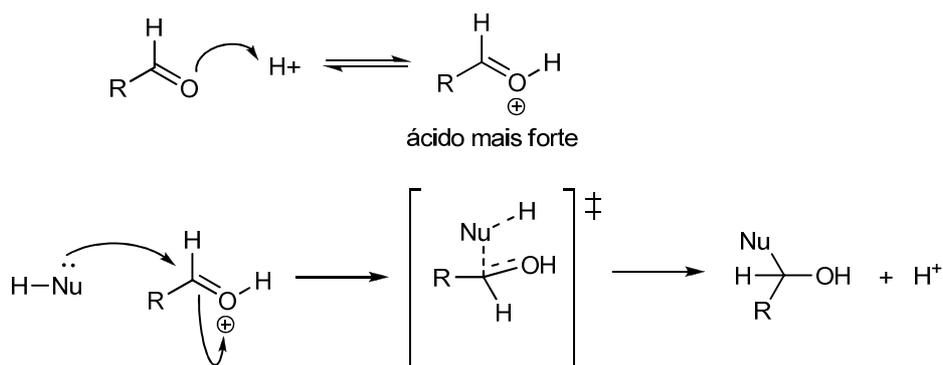


Figura 18. Catálise ácida em reação de adição nucleofílica a aldeído.

Outro fato que podemos analisar é quanto aos grupos elétron colocadores e retiradores presentes em aldeídos aromáticos na posição 4.⁶⁴

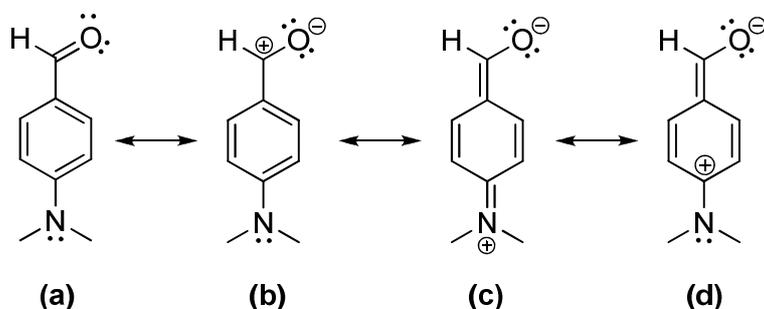


Figura 19. Estrutura de ressonância do 4-(*N,N*-dimetilamino)benzaldeído.⁶⁴

Quando grupos fortemente colocadores de elétrons, como o grupo 4-*N,N*-dimetilamino, da molécula 4-(*N,N*-dimetilamino)benzaldeído, possui uma contribuição maior da forma da Figura 19(c) para a estrutura da molécula do que a forma da Figura 20(c) do benzaldeído. Assim o grupo carbonila é menos susceptível ao ataque nucleofílico do que na molécula de benzaldeído.⁶⁴

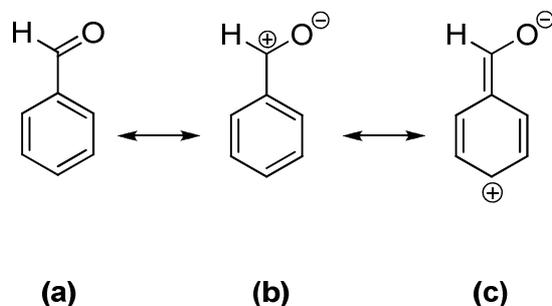


Figura 20. Estrutura de ressonância do benzaldeído.⁶⁴

Em aldeídos aromáticos que possuem grupos elétrons retiradores tal como o 4-nitrobenzaldeído, junto com a contribuição da forma da Figura 21(b), a forma da Figura 21(c) também atua no aumento do caráter positivo do carbono da carbonila e assim facilita o ataque nucleofílico.⁶⁴

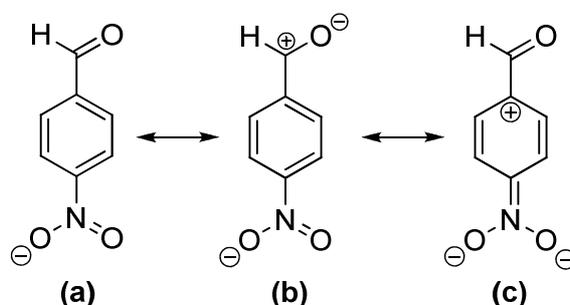


Figura 21. Estrutura de ressonância do 4-nitrobenzaldeído.⁶⁴

O salicilaldeído é estabilizado através da ligação de hidrogênio intramolecular.⁶⁵ O efeito do grupo aldeído sobre o grupo da hidroxila fenólica aumenta sua acidez para ambos 2-hidroxi ($pK_a = 8,14$) e 4-hidroxi ($pK_a = 7,6$) são mais ácidos do que o próprio fenol ($pK_a = 9,89$) na temperatura ambiente. O grupo aldeído tem um pequeno efeito na reação do grupo da hidroxila fenólica. O efeito desativante da hidroxila fenólica no grupo aldeído é mais pronunciado, mas os hidroxibenzaldeídos ainda sofrem muitas reações normais de aldeídos.⁶⁶ Da mesma maneira como ocorre com o ácido salicílico,^{67,68} o oxigênio do grupo aldeído do salicilaldeído forma uma ligação de hidrogênio intramolecular (Figura 22) com hidrogênio do grupo 2-hidroxila.⁶⁹

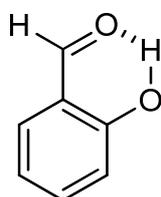


Figura 22. Interação intramolecular no salicilaldeído.

2.4. Fotofísica

2.4.1. Espectro de absorção molecular

Embora as moléculas sejam constituídas por átomos, a sua energia depende também dos seus movimentos de rotação e de vibração. Um mesmo nível eletrônico pode conter vários estados energéticos vibracionais e estes ainda podem conter vários estados rotacionais. Assim, na caracterização do estado energético de uma molécula há que ter em conta não só a energia eletrônica, mas também os seus estados em relação aos movimentos de vibração e de rotação.⁷⁰

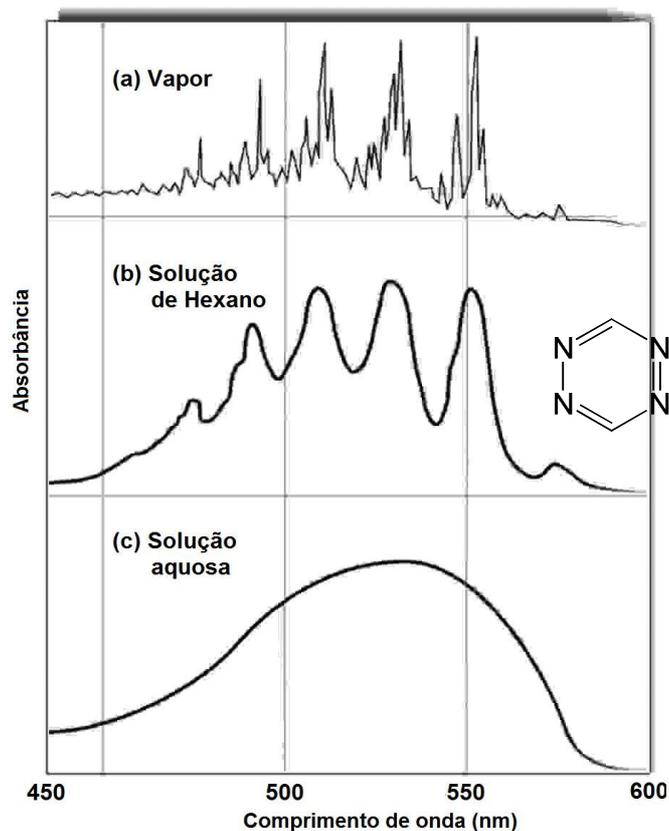


Figura 23. Espectro de absorção da 1,2,4,5-tetrazina.

As estruturas finas que se apresenta nos espectros de absorção moleculares no estado vapor Figura 23(a) é decorrente dos numerosos níveis rotacionais e vibracionais associados ao estado eletrônico excitado das moléculas. No estado gasoso as moléculas são suficientemente separadas uma das outras para poderem vibrar e girar livremente, e assim, as muitas linhas individuais de absorção aparecem

como resultado de um grande número de estados de energia vibracional e rotacional. Entretanto, no estado condensado, ou em solução, as moléculas têm pouca liberdade para o movimento de rotação e, assim, as linhas desaparecem dando diferença nos níveis de energia rotacionais. Além disso, quando as moléculas de solvente circundam as moléculas de soluto, as energias dos vários níveis vibracionais são modificadas de maneira não-uniforme e a energia de um determinado estado em uma amostra de moléculas do soluto mostra-se na forma de um pico único, alargado.⁷¹ Um exemplo disto é a molécula de 1,2,4,5-tetrazina, em solvente polar, Figura 23(c), as forças intermoleculares fortes fazem com que os picos eletrônicos se sobreponham, resultando em uma banda suave e alargada de absorção. Em solventes não-polares, Figura 23(b), as transições podem ser observadas, porém as estruturas rotacionais e vibracionais foram perdidas.⁷²

A energia do fóton UV-Vis nas moléculas isoladas modifica o termo energia do elétron, E_{elet} , na equação $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{elet}}$, determinando a quantificação da energia mecânica total. Esta perturbação eletrônica é também acompanhada pela modificação do termo de energia rotacional, E_{rot} , e energia vibracional, E_{vib} . Assim, ocorrendo uma vasta coleção de transições a qual são relativas aos elétrons de valência uma vez que a polaridade na molécula irá perturbar seus espectros e a isto recebe o nome genérico de espectro de transferência de carga.⁷³

A faixa do espectro de interesse está subdividida em ultravioleta extremo (1 a 31 nm), o ultravioleta distante (10 a 185 nm), o ultravioleta próximo (185 a 400 nm), visível (400 a 700 nm) e uma porção do infravermelho próximo (700 a 1100 nm).⁷³ Esta luz de maior frequência ou energia em relação à luz infravermelha, produz na molécula transformações de caráter eletrônico. As transições na molécula podem passar de qualquer um dos subníveis, correspondentes a vários estados vibracionais e rotacionais, para qualquer outro subnível. Por essa razão, as bandas de absorção são largas. Estes espectros descrevem além da energia absorvida pela molécula num determinado comprimento de onda máximo, λ_{max} , a intensidade que nos dá em função do número de espécies presentes a probabilidade de transição de um estado a outro e o quanto ela ocorrem denomina-se por coeficiente de absorvidade molar ϵ .^{70,73}

As energias dos vários tipos de orbitais moleculares diferem significativamente e os tipos de transições eletrônicas vão depender das energias

quantizadas que serão absorvidas. São possíveis quatro tipos de transições conhecidas: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ segundo mostra o esquema da Figura 24.

Os elétrons sigma σ são mais fortemente atraídos necessitando assim de maior energia para a excitação, esta energia corresponde a uma faixa do UV distante e extremo a qual está fora da faixa dos espectrofotômetros comuns (mais usual entre 185 e 900 nm).⁷³ São assim, principalmente os elétrons n e π do estado fundamental, de menor energia, que aparecem no espectro do UV próximo, e destas apenas correspondem a saltos quânticos a estados excitados mais baixos. Isto nos informa que em energia, os elétrons σ estão abaixo do nível de energia dos elétrons n e π e os elétrons σ^* estão acima dos elétrons n e π^* . Assim as transições eletrônicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são maiores em energia que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

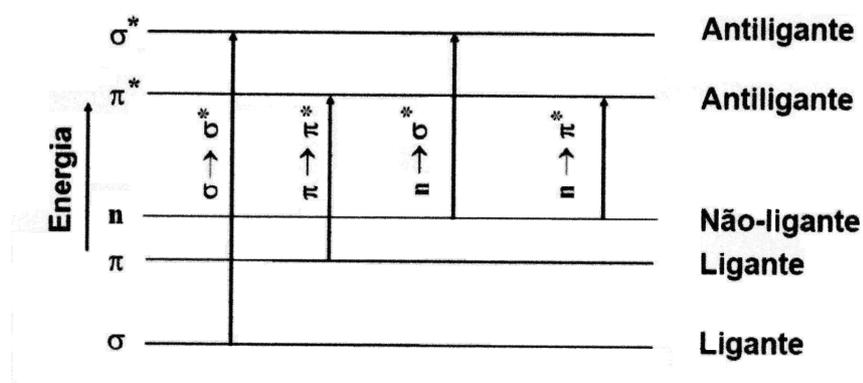


Figura 24. Algumas transições possíveis em compostos orgânicos.

Uma das transições eletrônicas de maior interesse na química orgânica são as transições $n \rightarrow \pi^*$ em que os elétrons de um par não-ligante recebe energia quantizada para ir a um estado de maior energia π antiligante. Alguns exemplos desta demonstração são os compostos carbonílicos como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e tioésteres. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem também nos compostos carbonílicos já que existem elétrons π do oxigênio ou do enxofre ligados ao carbono. Estas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ se verificam principalmente em compostos insaturados e anéis aromáticos. Se houver nos compostos ligações duplas ou triplas conjugadas, a energia necessária para a transição começa baixar a medida que aumenta as conjugações, e assim, a absorção se verifica em comprimentos de ondas maiores a qual as medidas de absorção se tornam mais facilitadas e dentro da faixa do espectrofotômetros comuns. Se houver um número suficiente de insaturações

conjugadas, a absorção deslocar-se-á para região do espectro do visível e o composto irá apresentar cor.⁷⁰

2.4.1.1. Curva de energia potencial

A transição entre dois diferentes estados eletrônicos causa alterações nas configurações vibracionais e rotacionais associadas a estes dois níveis. Portanto, um número muito grande de transições é possível quando da excitação de moléculas com luz visível ou ultravioleta, o que origina bandas no espectro, que correspondem a sobreposição de todas estas transições possíveis. Para cada estado eletrônico, correspondente a certa configuração eletrônica, existe uma dependência particular da energia da molécula com a distância internuclear. Isto é mais bem compreendido pela análise da curva de energia potencial sentida pelo elétron em uma molécula (Figura 25) no estado gasoso ou vapor.

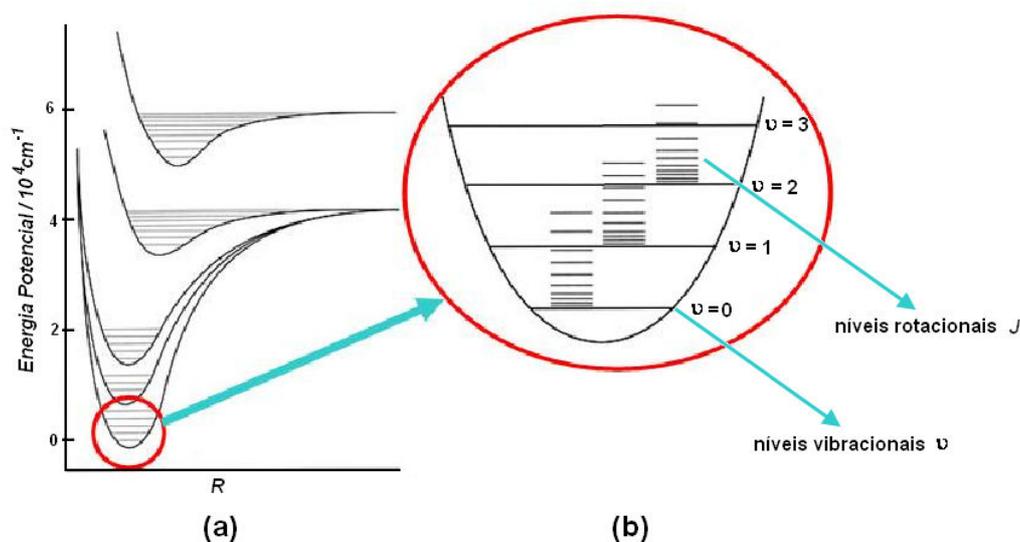


Figura 25. Curva de energia potencial (a) de uma molécula em função da distância internuclear R . No detalhe à direita (b), representa-se a variação de vários níveis de energia rotacionais para cada nível vibracional, e a variação destes para um mesmo nível eletrônico.

Nas moléculas em estados excitados seus átomos encontram-se mais fracamente ligados, portanto a curva de potencial se torna mais larga e mais rasa, e a separação internuclear de equilíbrio (valor mínimo da curva de potencial) aumenta para valores crescentes da excitação eletrônica, como observado na Figura 25.⁷⁴

2.4.1.2. Princípio de Franck-Condon

A probabilidade de uma dada transição eletrônica é dada pelo Princípio de Franck-Condon. Este princípio está baseado na aproximação de Born-Oppenheimer para o desenvolvimento da teoria de orbitais moleculares (MO). Considerando a grande diferença de massa entre núcleo e elétrons, a transição eletrônica ocorre muito rapidamente, de modo que, logo após a absorção, a configuração nuclear permanece inalterada, sendo esta, a mesma configuração apresentada no estado fundamental, instantes antes da absorção. Assim, o princípio de Franck-Condon prediz que as transições eletrônicas mais prováveis serão aquelas cujas configurações nucleares do estado excitado sejam semelhante as do estado fundamental. No diagrama de energia potencial vs. separação internuclear de uma molécula diatômica (Figura 26), isso corresponde a uma linha vertical unindo um nível vibracional do estado fundamental e um nível vibracional do estado excitado.

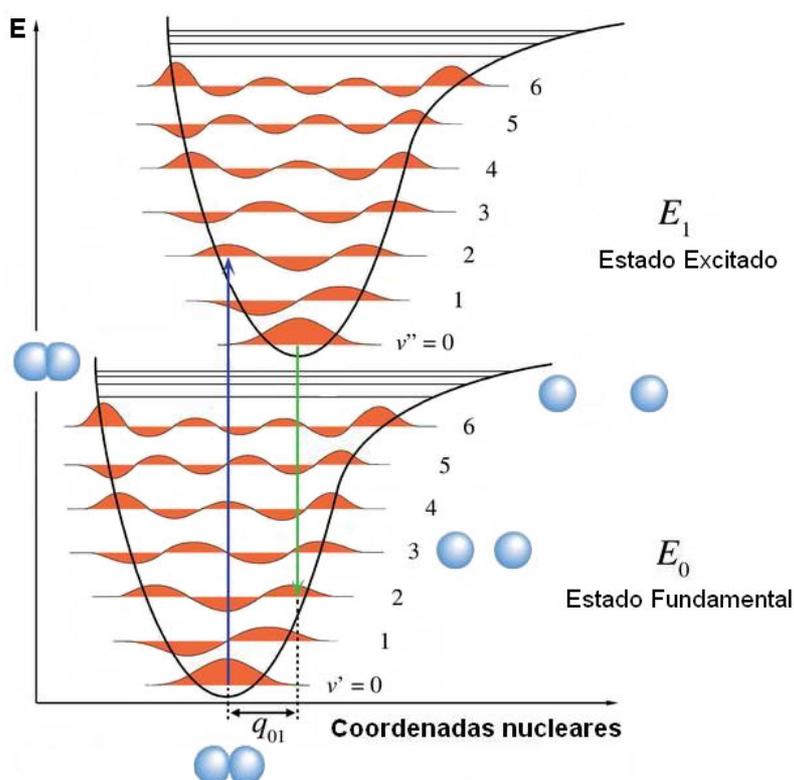


Figura 26. Curva de energia potencial versus distância internuclear de uma molécula diatômica.

Quanto mais deslocada estiver a curva de potencial do estado excitado em relação ao estado fundamental, maior é a diferença entre as configurações eletrônicas desses estados e mais difíceis (improváveis) passam a ser as transições. Em resumo, o princípio de Franck-Condon permite prever quais serão as transições eletrônicas permitidas, bem como suas intensidades. No caso da determinação da intensidade, é preciso fazer um tratamento quântico.^{75,76}

2.4.1.3. Regras de seleção

As transições eletrônicas em moléculas orgânicas são objetos de certas restrições conhecidas como regras de seleção. Para que ocorram estas transições entre níveis energéticos tem que respeitar certos requisitos para que elas ocorram mesmo que em parte.

A **Regra de Laporte** diz que uma transição eletrônica entre orbitais envolve a mudança no número quântico momento angular (ℓ) tal que $\Delta\ell = \pm 1$. Assim para uma transição do orbital 1s para 2p ou 1s para 3p são permitidas, mas de 1s para 2s ou 1s para 3d são proibidas.⁷⁷

Quando o estado de transição eletrônica envolve transições entre estados singlete e triplete estas são transições proibidas ou muito fracamente permitidas pela **Regra de Seleção de Spin**. Quando não muda a multiplicidade de spin e, portanto $\Delta S = 0$ as transições são permitidas. Por exemplo, transições $S_0 \rightarrow T_1$ no antraceno tem um coeficiente de absorção molar, ϵ , algo por volta de 10^8 vezes menor do que a correspondente transição $S_0 \rightarrow S_1$. Esta regra é derivada dos cálculos em mecânica quântica que não levam em consideração as interações dos elétrons com outros elétrons ou com o núcleo. O acoplamento spin-órbita resulta no spin do elétron sendo afetado pelo movimento orbital. Como uma consequência, um estado singlete pode-se dizer que tem alguma característica triplete e um estado triplete algumas característica singlete, assim o resultado disto é uma mistura de estados e a regra de seleção de spin não pode ser rigidamente aplicada. Isto ocorre em especial para átomos que possuem massa atômica elevada (efeito do átomo pesado).⁷⁷

A **Regra de Seleção por Simetria de Orbital** se baseia da teoria de mecânica quântica a qual a intensidade de absorção pela molécula é explanada através da função de onda do estado final e inicial (ψ e ψ^* , respectivamente). Uma

transição eletrônica irá ocorrer mais rapidamente quando ψ e ψ^* estiverem mais próximos ou semelhantes um do outro, isto é quando o acoplamento entre o estado inicial e final for forte. Assim quando um coeficiente de absorvidade, ϵ , é grande devido às transições eletrônica mais provável (taxa de absorção elevada) quanto maior forem os graus de acoplamento entre as funções de onda ψ assemelha-se com ψ^* . Um exemplo disto são as absorções fracas da transição $n \rightarrow \pi$ comparado com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é uma consequência da simetria de orbitais. Existem casos em que $n \rightarrow \pi^*$ deveria ser proibida,⁸⁰ mas na prática devido ao acoplamento vibracional e ao movimento eletrônico da moléculas (acoplamento vibrônico) ocorre transições fracamente permitidas. Assim o acoplamento vibrônico é resultado da falha da aproximação de Born-Oppenheimer.⁷⁷

2.4.1.4. Origem da absorção por orbitais moleculares

Em compostos orgânicos mais simples, considerando as ligações entre elementos leves H, C, N, O e S, as transições observadas envolvem os elétrons σ , n e π . Devido a modificação da polaridade da ligação química ocorrer durante estas transições, os espectros resultantes são sempre chamados de espectros de transferência de carga.⁷³ As transições entre os níveis eletrônicos de energia que são resultados da absorção de radiação eletromagnética na região do UV-Vis. Assim um elétron é promovido a partir de um orbital ocupado para um orbital não ocupado de maior energia potencial. Geralmente a maior probabilidade de transição é a partir do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO).^{78,80} A diferença de energia entre os níveis eletrônicos na maioria das moléculas varia de 125-650 kJ·mol⁻¹.

Na Figura 27 observamos as transições eletrônicas exemplificadas para compostos carbonílicos.

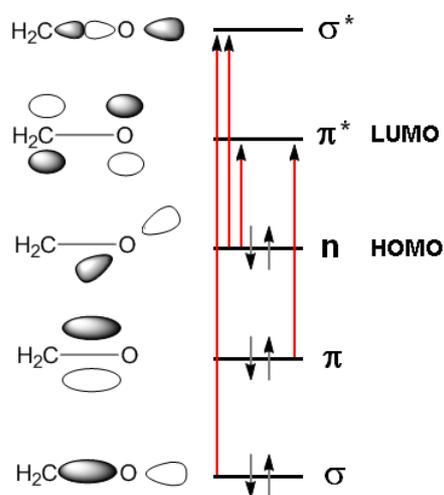


Figura 27. Transições eletrônicas nos orbitais moleculares.

As transições em ordem de maior energia para menor energia que podemos exemplificar para algumas classes de compostos se encontram ordenadas e sumarizados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Transições eletrônicas em diversas classes de compostos orgânicos.

Transição eletrônica	Classe de compostos
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos
$\sigma \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos
$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, iminas, Compostos carbonílicos, azo compostos
$n \rightarrow \sigma^*$	Oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios
$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos

2.4.1.4.1. Transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$

A grande estabilidade das ligações σ em compostos orgânicos é mostrada pela transição com diferenças de energia significativa entre os orbitais σ ligantes e antiligantes requerem muita energia e assim estas transições aparecem no ultravioleta distante. Um exemplo disto são os hidrocarbonetos saturados como o hexano ($\lambda_{\max}=135$ nm, $\epsilon=10.000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) e ciclohexano ($\lambda_{\max}=210$ nm). Na técnica de UV-Vis, se utiliza heptano como solvente em UV-próximo por serem transparente acima de 200 nm, ou seja, não aparecem seus sinais e assim não interferindo com o da absorção da amostra dissolvida nele. Similarmente, a transparência da água no UV-próximo ($A=0,01$, $l=1,00$ cm a $\lambda_{\max}=190$ nm) é devido ao fato de apenas transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ ocorrer neste composto.⁷³

2.4.1.4.2. Transição $n \rightarrow \sigma^*$

Nos compostos saturados contendo átomos com pares de elétrons não-ligantes, como O, N, S e halogênios são observados as transições dos elétrons n ao orbital σ^* no espectro de UV-próximo com moderada intensidade. Estas transições requerem menos energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e podem ser produzidas por radiação na região de 150 a 250 nm com maior parte dos picos aparecendo abaixo

de 200 nm. Um exemplo disso, para grupos funcionais, as absorções são em torno de 180 nm para álcoois, próximo de 190 nm para derivados de éteres ou halogênios e em torno de 220 para aminas.⁷³

As absorvidades molares associadas a esse tipo de absorção são pequenas a intermediárias entre 100 e 3.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

Tabela 2. Exemplos de absorção devido as transições n→σ*.

Compostos	λ _{max} (nm)	ε _{max} (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
H ₂ O	167	1480
CH ₃ OH	183	50
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S	229	140
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

2.4.1.4.3. Transição n→π*

Estas transições são fracas e consequentemente o ε será pequeno, comumente variando de 10 a 100 L·mol⁻¹·cm⁻¹, e é usualmente observado em compostos que possuem heteroátomos como parte de um sistema insaturado⁷³ desde que o par isolado não se sobreponha no espaço ao sistema π. As transições são consideradas sobreposições espacialmente proibidas por simetria de orbital⁷⁹ e por isso apresentam valores de ε de baixa intensidade.⁸⁰ A mais comum são os compostos carbonílicos em torno de 270 a 295 nm. A natureza do solvente influencia na posição de absorção porque a polaridade da ligação é modificada durante a absorção.⁷³ O desdobramento singlete-triplete é pequeno em comparação a transição π→π* e um aumento da polaridade do solvente produz um deslocamento para comprimento de onda menor já que neste caso o estado excitado é menos polar que o estado fundamental (por exemplo, a transferência de um elétron localizado no átomo de oxigênio negativamente polarizado para a região polarizada entre o carbono e o oxigênio em formaldeído).⁷⁹

2.4.1.4.4. Transição $l \rightarrow a_x$

Para moléculas em que o par isolado não é totalmente não-ligante, resulta em transições intermediárias $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Este tem sido designado por transição $l \rightarrow a_x$.⁷⁹ Um exemplo interessante disto é o caso da anilina na configuração planar e não-planar. Na forma planar existe a conjugação estendida entre o anel e o par isolado do nitrogênio e a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorre. Quando o grupo NH_2 é rotacionado 90° , portanto, a conjugação do par isolado com o anel é impossível, mas uma transição $n \rightarrow \sigma^*$ (energia muito alta) pode ocorrer. Em ângulos intermediários de torção, o par isolado está alinhado de tal forma que transições $n \rightarrow \pi^*$ possam ocorrer. Conseqüentemente, as absorções observadas contêm contribuições de todas estas configurações. Na medida em que os orbitais de origem π não podem ser classificados estritamente como π^* , Kasha*,⁸¹ tem usado a notação a_x .⁸²

2.4.1.4.5. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$

Os compostos com ligação dupla isolados apresentam uma forte absorção em torno de 175 nm,⁸⁰ onde a posição desta banda depende da presença de heteroátomo substituinte. Por exemplo, o etileno ($\lambda_{max}=165$ nm, $\epsilon=16.000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹).⁷³ As absorvidades molares associadas a esse tipo de absorção são geralmente grandes e variam na escala de 1.000 a 10.000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

2.4.1.5. Cromóforos

São grupos funcionais que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas. No tratamento de orbitais moleculares, elétrons π tornam-se ainda mais deslocalizados por conjugação. Estes orbitais envolvem quatro (ou mais) centros atômicos. Os efeitos dessa deslocalização são um abaixamento do nível de energia do orbital π^* e a promoção de um caráter menos

* Michael Kasha, físico-químico e espectroscopista molecular na Universidade da Califórnia em Berkeley que trabalhou junto com G. N. Lewis. Formulou a Regra de Kasha onde a emissão de fluorescência e fosforescência ocorre com apreciável rendimento quântico a partir de um estado excitado mais baixo a uma dada multiplicidade. A regra é relevante para o conhecimento da emissão de uma molécula a partir do estado excitado. (http://en.wikipedia.org/wiki/Kasha%27s_rule, http://en.wikipedia.org/wiki/Michael_Kasha)

antiligante para este orbital. Assim, os máximos de absorção são deslocados para comprimentos de onda maiores.⁷³

2.4.1.6. Associação doador-aceptor

Um composto que é transparente dentro de um domínio de espectro, em seu estado isolado, pode às vezes absorver em presença de uma espécie a qual ela pode interagir através de uma relação doador-aceptor (D-A). Este fenômeno é realizado pela passagem de um elétron de um orbital ligante de um doador (que vem de um radical catiônico) para um orbital não ocupado de um aceptor (que vem de um radical aniônico), Figura 28, a qual tem nível de energia próximo. A posição da banda de absorção no espectro é função do potencial de ionização do doador e a elétron-afinidade do aceptor. O valor do coeficiente de absorvidade é geralmente grande.⁷³

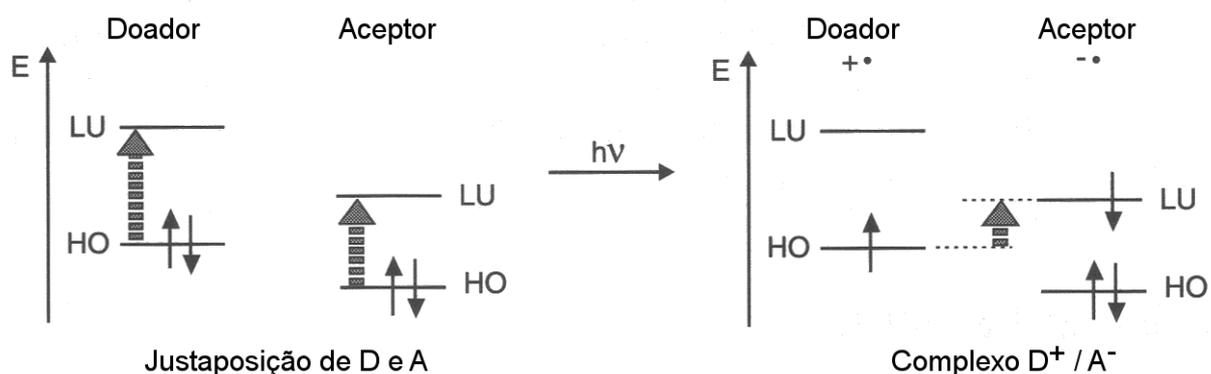


Figura 28. Diagrama de energia de interação doador-aceptor.

2.4.1.7. Transferência de carga intramolecular

Quando ambos os grupos de elétrons doador e aceptor estão ligados a um sistema π , não é possível considerar a transição em termos de excitação de um único elétron já que é uma composição de muitos diferentes tipos de excitação eletrônica. Um exemplo de uma molécula que tem transição eletrônica é cetona de Michler apresentado na Figura 29. Porter denominou estas transições de excitações de transferências de cargas (CT).⁸³ As possíveis contribuições de um elétron para a

excitação de uma molécula representada como DRA (D, doador; R, Cromóforo; A, acceptor) são:



Onde os termos + (mais) e – (menos) referem-se ao tipo de excitação $I-a_x$ e * (asterisco) ao tipo de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Estas absorções ocorrem a grandes comprimentos de ondas do que os relacionados modelos de compostos, tem uma alta intensidade com ϵ máximo em torno de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, um pequeno desdobramento singlete-triplete, e sofre um deslocamento do máximo de absorção para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente.⁷⁹

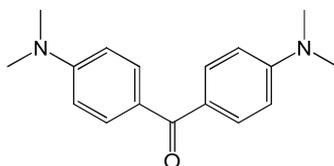


Figura 29. Estrutura da cetona de Michler.

2.4.1.8. Efeito do solvente

Haverá variação na posição, intensidade e formato da banda de absorção de um composto quando em presença de solvente. Esta mudança reflete a interação do soluto-solvente que modifica a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado. O estudo do deslocamento em comprimento de onda e a variação da intensidade da banda de absorção com o solvente pode ser usado como informação para determinar o tipo de transição que está ocorrendo.⁷³

O efeito do solvente no espectro de uma dada molécula é o quanto se verifica destas mudanças na interação soluto-solvente após a excitação. Estas mudanças podem envolver diversos fatores, tais como a dispersão, polarização, forças eletrostáticas e interações de transferência de cargas. A interação soluto-solvente aumenta com o aumento da polaridade do solvente, dependendo no quanto o estado fundamental ou o estado excitado é mais fortemente estabilizado, resultando num deslocamento batocrômico ou hipsocrômico. Isto é referenciado como um solvatocromismo positivo ou negativo, respectivamente, como mostra a Figura 31. Assim se o estado excitado é frequentemente mais polar do que o estado

fundamental, o solvatocromismo é comumente observado para transições $\pi\text{-}\pi^*$ exemplificado para o corante na Figura 30.⁸⁴

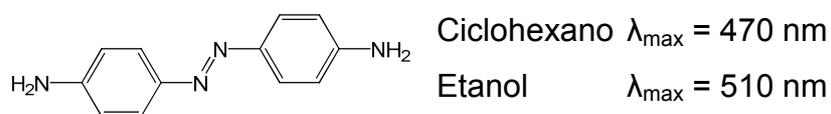


Figura 30. Influência da solvatação no corante azólico.

Esta situação é bastante diferente para transições $n\text{-}\pi^*$, pois o par de elétrons isolado é particularmente bem estabilizado por solventes polares e particularmente próticos assim, torna-se energeticamente mais difícil de excitar (a energia de excitação maior, a molécula absorve em comprimentos de ondas menores).⁸⁵ No caso das transições $n\rightarrow\pi^*$ para os compostos N-heterocíclicos, o grande deslocamento para o azul que ocorre após solvatação pode ser explicada como sendo a grande mudança do momento de dipolo associado com a excitação de um elétron de um orbital de par isolado para o orbital deslocalizado π^* .⁸⁶ Isto está de acordo com a idéia de que o orbital do par isolado tem baixado a energia (mais que o orbital π^*) devido a direta ligação entre seus orbitais e o solvente, ou através de um deslocamento induzido.

Transições momentâneas e intensidades de transições eletrônicas também podem ser dependentes de solventes devido aos efeitos do solvente na função de onda de vários estados. Grandes efeitos são esperados especialmente para transições fracas adjacentes a muitas transições intensas, e menores perturbações podem produzir apreciáveis mudanças (**Figura 31**).

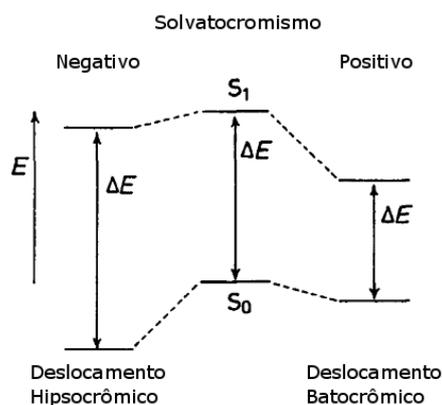


Figura 31. Deslocamento batocrômico e hipsocrômico do estado fundamental e excitado.

2.4.1.8.1. Efeito hipsocrômico

Em algumas transições, a polaridade do cromóforo é fraca após a absorção de radiação. Um exemplo é a absorção $n \rightarrow \pi^*$ devido a presença de grupo carbonila em cetonas (Figura 32). Antes da absorção, a polarização da ligação C-O é estabilizada na presença de solvente polar cujas moléculas serão agrupadas em torno do soluto devido a efeitos eletrostáticos. Assim a transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ requererá mais energia e seu máximo de absorção será deslocado para comprimento de ondas menores, contrário no que seria observado caso fosse solvente não-polar. A explicação é que o estado excitado é rapidamente formado, e o solvente em torno da carbonila, não terá tempo para reorientar-se e acarreta estabilização após absorção do fóton. O mesmo efeito é observado na transição $n \rightarrow \sigma^*$. Este efeito é usualmente acompanhado de variação do ϵ .⁷³

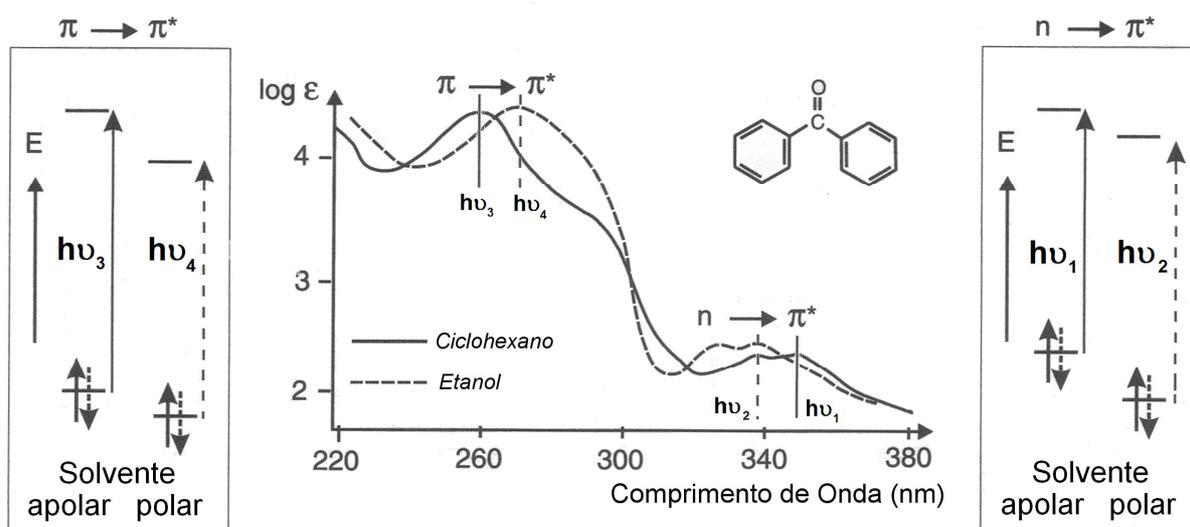


Figura 32. Espectro de absorção da benzofenona em ciclohexano e etanol.

2.4.1.8.2. Efeito batocrômico

Para compostos menos polares, o efeito do solvente é fraco. Portanto, se o momento de dipolo do cromóforo aumenta durante a transição para o estado excitado, o estado final será mais solvatado. Este é o caso da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em hidrocarbonetos etilênicos com uma ligação dupla ligeiramente polar. Um solvente polar tem o efeito de estabilizar o estado excitado que favorecerá a transição. Assim, um deslocamento para grandes comprimentos de ondas é observado ao contrário de espectros obtidos em solventes não-polares.⁷³

2.4.1.9. Escolha do solvente

A escolha do solvente deve levar em consideração a sua transparência na região de comprimento de onda em estudo, mas também o efeito que pode produzir no sistema absorvente. Geralmente solventes polares como H₂O, álcoois, ésteres e cetonas tendem a fazer desaparecer a estrutura fina devido a efeitos vibracionais, ao contrário de solventes apolares como os hidrocarbonetos. O próprio comprimento de onda do máximo de absorção também depende do solvente. Assim, quando comparamos espectros de absorção, deve-se usar o mesmo solvente ou com características similares.

Em solventes polares próticos que se dá a interação entre o par de elétrons não-ligante e o próton de solvente na transição $n \rightarrow \pi^*$, o elétron não-ligante não mantém a ligação de hidrogênio, pelo que a energia do estado excitado da transição $n \rightarrow \pi^*$ não é afetado por este tipo de interação com o solvente, verificando-se uma diferença de energia que corresponde a ligação hidrogênio.

Há uma segunda interação do solvente que influencia ambos os tipos de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, conduzindo a deslocamento batocrômico, embora menores com o aumento da polaridade do solvente. Trata-se da existência de forças de polarização atrativa entre o solvente e a espécie absorvente que tende a baixar os níveis de energia do estado excitado e fundamental. O efeito no estado excitado é, contudo maior e as diferenças de energia torna-se menores com o aumento da polaridade do solvente, provocando o deslocamento batocrômico.

A maior parte dos grupos cromóforos, como por exemplo, C=C, C=O, C=S, N=N, apresentam além das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, outra do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ a menor comprimento de onda. As transições $n \rightarrow \sigma^*$ a qual a banda aparece em compostos como iodetos de alquila e aminas apresentam deslocamento para o azul, com a polaridade do solvente, semelhante ao das transições $n \rightarrow \pi^*$.⁸⁷

Há também de considerar os grupos auxocromos como C-Ar, C-OH, C-NH₂ que não conferem cor a substância, mas que aumentam a intensidade do cromóforo, deslocando as bandas para comprimento de onda maior. Estes grupos têm pares de elétrons não-ligantes capazes de interagir com os elétrons π (de um grupo aromático, por exemplo) tendo assim o efeito estabilizador, aparentemente, o estado de energia π^* baixa sua energia.⁸⁷

O efeito do solvente no espectro de absorção pode servir de critério para distinguir entre transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, já que as bandas provenientes aparecem numa zona de espectro entre 200 e 700 nm. Dentro destes, as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ podem ser muito intensas (transições permitidas) ou fracas (transições proibidas), enquanto as transições $n \rightarrow \pi^*$ são geralmente proibidas por regra de simetria de orbitais.⁸⁰ As transições $n \rightarrow \sigma^*$ são geralmente permitidas já que os valores do coeficiente de extinção (ϵ) são elevados. As bandas de absorção de transições $n \rightarrow \pi^*$, que envolvem elétrons não-ligantes, são geralmente deslocadas para comprimentos de ondas menores (deslocamento hipsocrômico) à medida que se aumenta a polaridade do solvente. De modo geral, mas nem sempre, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ sofrem um efeito inverso (deslocamento batocrômico). O efeito hipsocrômico é aparentemente devido ao aumento da solvatação do par de elétrons não-ligantes que baixa a energia do elétron dos orbitais não-ligantes.

Sempre quando possível, deve-se usar solventes não-polares, pois as bandas provenientes de transições $n \rightarrow \pi^*$ desaparecem, por vezes com solventes altamente polares, principalmente se são precedidas de bandas intensas $\pi \rightarrow \pi^*$, devido ao deslocamento com comprimento de onda as duas bandas ficam sobrepostas. Outro fator interessante que se podem verificar quando um ϵ muito baixo da amostra e um ϵ muito grande de um solvente quando o solvente fatalmente fica na região não transparente e sobreposto ao máximo de absorção da amostra encobrendo o coeficiente de extinção molar da amostra.

2.4.2. Estado da arte da fluorescência

Certos compostos quando excitados em solução através da luz visível ou ultravioleta próximo, reemitem toda ou parte desta energia fornecida como radiação. De acordo com a Lei de Stokes, o máximo de banda de espectro de emissão está localizado em um comprimento de onda maior do que a de qualquer radiação incidente ou de banda máxima de excitação. Após a excitação, a intensidade de luz emitida diminui exponencialmente, tendo assim, uma rápida diminuição da intensidade no intervalo de tempo diferentemente do que ocorre com a fosforescência que tem um decaimento lento. Um composto pode ter ambas as propriedades de fosforescência e fluorescência.⁸⁸

Durante o mecanismo de excitação eletrônica, uma molécula pode passar para diferentes níveis vibracionais, mas em solução, devido a colisões das moléculas excitadas com o solvente, o excesso de energia vibracional é perdido dando-se uma transferência de energia com um aumento mínimo de temperatura. Deste modo, o tempo de vida médio de uma molécula excitada sob o ponto de vista vibracional, é da ordem de 10^{-13} a 10^{-10} s, o que é muito menor do que o tempo de vida médio de um estado excitado. Assim a fluorescência de uma substância em solução só envolve o estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado. Produzem-se assim picos próximos se os elétrons podem regressar a qualquer dos níveis vibracionais do estado fundamental.⁸⁷

Uma consequência da relaxação vibracional é que a banda de fluorescência de uma dada transição eletrônica se deslocar para comprimentos de ondas maiores em relação a banda de absorção, podendo dar sobreposição para os picos de ressonância correspondente a transição do estado fundamental para o nível vibracional mais baixo do estado excitado.⁸⁷

Os métodos analíticos empregados para a fluorescência possuem um limite de detecção 1000 vezes mais sensível do que as análises de espectroscopia de UV-Vis.⁷³ Os espectros podem ser obtidos nos espectrofluorímetros estacionários, assim obtendo os espectros de excitação ou de emissão de fluorescência.⁸⁸

2.4.2.1. O estado eletrônico singlete e triplete

O estado eletrônico singlete é caracterizado pelo pareamento dos spins eletrônicos após ter atingido a excitação. O estado eletrônico triplete é obtido a partir do estado excitado singlete através de um processo conhecido como cruzamento entre sistemas em que os spins eletrônicos estão paralelos ou despareados. O estado triplete em relação ao estado singlete apresenta reatividade aparente maior e o tempo de vida mais longo. Assim, como a fosforescência tem um tempo de relaxação eletrônica maior (ordem de 10^{-4} a 10^2 segundos) e frequência de emissão radiativa menor com relação à fluorescência, ela surge a partir do estado singlete. Pode-se dizer que a existência da emissão de fosforescência demonstra também fenômenos de emissão de fluorescência, mas nem todas as moléculas que exibem a fluorescência vão exibir fenômenos de fosforescência.

Fundamentalmente estão envolvidos três tipos de níveis de energia distintos que são o estado fundamental, um estado excitado proveniente da absorção de luz e um estado metaestável originado do rebaixamento energético do estado excitado. Isto pode ser visto no diagrama de Jablonski (Figura 33).

As relaxações das transições radiativas (transições eletrônicas a qual existe a emissão de fóton) ocorrem do estado excitado ao estado fundamental, e, a partir do estado metaestável ao fundamental sem a existência de transições radiativas do estado excitado ao metaestável. As transições não-radiativas ocorrem do estado excitado ao fundamental, do estado excitado ao metaestável e do estado metaestável ao fundamental.

A fosforescência é originada do decaimento radioativo a partir do estado metaestável, designado de processo proibido para se considerar o longo tempo de vida.^{89,90,97} Surge assim, uma transição eletrônicas do estado triplete para o estado singlete.^{82,91-95} Como a alta intensidade de luz provoca a alta população para um estado metaestável, e o estado eletrônico triplete tem elétrons despareados, este deve ser paramagnético. Deste modo, esta propriedade é conhecida como susceptibilidade paramagnética por luz induzida.^{95,96}

"susceptibilidade magnética é o grau de magnetização do material em resposta a um campo magnético externo aplicado."

O estado triplete nem sempre é indicativo de que é devido a elétrons despareados com números pares de elétrons. O estado triplete pode também surgir a partir de um biradical (estado dublete), de números ímpares de elétrons, a qual a molécula apresentando um determinado ângulo de aproximação surge interações eletrônicas entre os orbitais. Destes elétrons radicais, podem surgir estados eletrônicos triplete.

Assim as propriedades do estado triplete são o paramagnetismo, a emissão de luz (fosforescência) ao retornar ao estado fundamental singlete, a absorção de luz para elevar a outros estados de maior energia triplete e a absorção de radiação de microondas para produzir transições ao longo dos subníveis triplete.⁷⁹

2.4.2.2. Origem da fluorescência

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são normalmente ilustrados pelo diagrama Jablonski⁹⁷ (Figura 33) e são muitas vezes utilizados como ponto de partida para a discussão de absorção de luz e de emissões. Diagramas de Jablonski são usados para ilustrar vários processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados.

A fluorescência de compostos moleculares pode ser conhecida de forma semelhante a absorção de UV-Vis, através da troca considerável de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Moléculas inicialmente no estado eletrônico fundamental S_0 são instantaneamente excitados pela absorção de energia para um nível vibracional V_1 do estado eletrônico excitado S_1 . As moléculas relaxam para o nível de estado vibracional V_0 deste estado eletrônico S_1 de forma muito rápida (10^{-12} s) devido à conversão interna sem a emissão de fótons. A partir deste nível de energia S_1 a qual a fluorescência ocorre (10^{-9} a 10^{-7} s) retornando a molécula ao estado do nível eletrônico vibracional V_0 no estado fundamental S_0 .

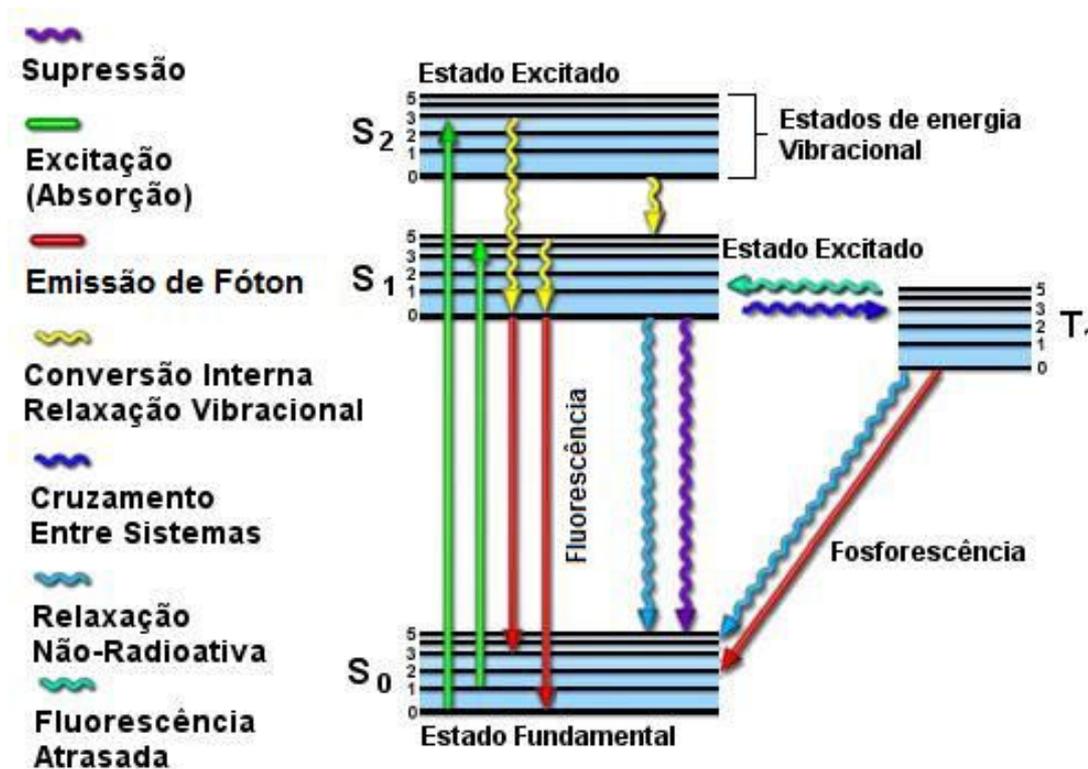


Figura 33. Diagrama de Jablonski.

A fluorescência é uma transferência de energia entre estados de mesma multiplicidade de spin, ou seja, sem envolver a variação de spin eletrônico (segundo a regra do estado de spin, $M = 2S + 1$, $S = S_1 + S_2$, sendo S_n assumindo valores do momento de spin $+1/2$ ou $-1/2$). Por exemplo, para elétrons antiparalelos tanto no estado fundamental como no estado excitado, $S = |(+1/2) + (-1/2)| = 0$, $M = 2 \times 0 + 1$, $M = 1$ (estado singleto). A fosforescência ocorre entre estados de diferentes multiplicidades, no estado tripleto.

No curso da fluorescência que acompanha a relaxação de energia, a molécula pode manter parte da energia que ela recebeu na forma de energia vibracional do estado fundamental. Este excesso de energia vibracional é dissipado através de processos não-radiativos chamados de relaxação vibracional. A emissão de fóton de baixa energia é também possível e dá aumento a fluorescência em meio infravermelho. A simetria observada entre as bandas de absorção (menor comprimento de onda) e a fluorescência (maior comprimento de onda) é sempre observada quando os espectros são sobrepostos.⁹⁸

A fosforescência corresponde a diferentes processos de relaxação. Após a fase de absorção, correspondendo a transferência de elétrons para o nível S_1 , uma inversão de spin pode ocorrer se a relaxação vibracional é lenta, conduzindo o elétron a um estado tripleto que é sensivelmente mais estável. Por isso, ao retornar ao estado eletrônico fundamental, será mais lento, por que envolve a inversão de spins destes elétrons. Por essa razão o tempo de meia vida para a fosforescência é maior do que a fluorescência.

A fluorescência que ocorre em moléculas rígidas, cíclicas, contendo elétrons π é aumentada pela presença de grupos elétron-doadores e diminuído por grupos elétron-retiradores. A fluorescência também depende do pH e solvente. Moléculas não-rígidas, por outro lado, perdem facilmente toda a sua energia absorvida através da degradação, da relaxação vibracional ou de ambas.⁷³

2.4.2.3. Intensidade de fluorescência

A intensidade depende da posição de onde a emissão ocorre em relação ao detector. Parte da radiação excitante é absorvida antes que ela atinja o ponto de emissão e parte da radiação emitida durante a fluorescência é capturada antes de ela poder sair da célula. A determinação da intensidade de fluorescência é desta maneira o resultado a partir de muitos pequenos volumes no espaço delimitado pela entrada e saída da fenda. O fenômeno de amortecimento da radiação chamado de filtragem interna, devido à sobreposição de parte do espectro de absorção e emissão (supressão de cor) é associado com a transferência de energia entre as espécies excitadas e outras moléculas ou íons. Esta transferência de energia ocorre pela colisão ou formação de complexos (supressão química). Em solução o rendimento quântico, valores de 0 até 1, independe da intensidade emitida pela fonte de luz, é definida como a fração de radiação incidente absorvida que é reemitida como fluorescência.⁷³

2.4.2.4. Espectros de emissão

A análise do diagrama de Jablonski, como visto anteriormente, revela que a energia de emissão é geralmente menor do que o de absorção. Assim, a fluorescência normalmente ocorre em energias mais baixas ou comprimentos de onda mais longos. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Sir. G. G. Stokes em 1852.⁹⁹

Para se obter o espectro de emissão, em geral, costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia (maior comprimento de onda). Esta energia irá excitar a espécie em um determinado estado eletrônico excitado. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e a seguir a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que, como se mostra teoricamente para moléculas orgânicas corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado.¹⁰⁰

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma

banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com a desativação radiativa da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada fluorescência, caso contrário à emissão será denominada fosforescência.⁸⁸

2.4.2.5. Espectro de excitação

Outra possível forma de registro de espectros utilizando-se um espectrofluorímetro consiste na variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo, quando se varia o comprimento de onda de excitação, em toda a faixa do espectro de absorção da espécie. Ao se tomar como exemplo o 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol, o experimento envolveria varrer o monocromador de excitação na faixa entre 300 e 400 nm, (espectro eletrônico de absorção, Figura 34(a)) e mantendo-se o monocromador de emissão na posição fixa de 410 nm (máximo da banda de fluorescência, Figura 34(b)).⁸⁸

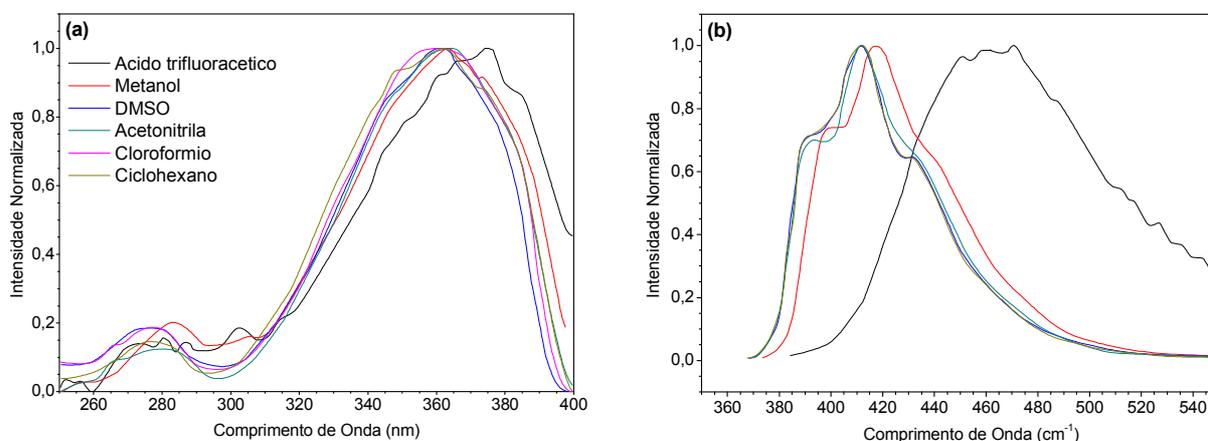


Figura 34. Espectro eletrônico de absorção de UV (a) e espectro eletrônico de emissão de fluorescência (b).¹⁰¹

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorvância tenha valores diferentes. Neste caso, deve-se lembrar que a molécula somente irá emitir se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a alguns de seus estados eletrônicos excitados. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o

comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência e, portanto, correspondentes a uma banda de absorção intensa.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar, a menos que outros processos ocorram no estado excitado, como fototautomerismo, transferência de carga, etc., a um espectro de absorção. Isto significa que um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorbância máxima. A este tipo de espectro se dá o nome de espectro de excitação e ele deve ser similar aos espectros de absorção.

O registro de um espectro de excitação é normalmente feito selecionando-se o comprimento de onda de emissão de fluorescência correspondente ao máximo desta banda, e variando-se os comprimentos de onda de excitação na região espectral correspondente a absorção da amostra.⁸⁸

Observa-se também que o espectro de fluorescência é, em muitos casos, a imagem especular dos espectros de excitação e de absorção, sendo que estes, por sua vez, são muito similares. Quando o espectro de emissão e o de excitação são imagens especulares, as geometrias dos estados eletrônicos excitado e fundamental são similares, isto é, ao sofrer a excitação eletrônica a molécula não sofre uma grande distorção na sua geometria (ângulos e comprimentos de ligação são aproximadamente os mesmos).^{88,100}

Suponha que exista um sistema que apresente uma banda de emissão sem estrutura vibracional, isto é, uma banda larga e distante da região na qual emita um determinado cromóforo isolado. Este cromóforo pode ser uma molécula ou um grupo, definido como o sistema que absorve luz. Esta banda, portanto, não pode a ele ser atribuída. Suponha agora que esta espécie que está emitindo não apresente nenhuma absorção que seja diferente daquela do cromóforo isolado. Tem-se então uma espécie que emite, mas que não absorve a radiação eletromagnética, e se ela não absorve significa que ela não pode existir no estado eletrônico fundamental. Entretanto, como ela emite, ela existe no estado eletrônico excitado. Espécies com estas características são denominadas excímeros ou exciplexos,¹⁰² e são espécies diméricas presentes apenas no estado eletrônico excitado.

O espectro de excitação é uma técnica muito conveniente para demonstrar a existência ou não deste tipo de espécie. Ele, em princípio será igual ao do cromóforo isolado, enquanto que o espectro de fluorescência será característico da espécie dimérica.

Vários hidrocarbonetos aromáticos condensados apresentam este tipo de comportamento: dímeros que se formam no estado eletrônico excitado, mas que se dissociam ao passar ao estado eletrônico fundamental.¹⁰⁰ Polímeros do tipo poliestireno apresentam este tipo de comportamento: apresentam uma emissão típica do grupo fenila isolado e outra típica de excímero (dímero do grupo fenila presente apenas no estado eletrônico excitado), o mesmo também pode ser observado no poli(2-vinil naftaleno).

2.4.2.6. Espectros de emissão e geometria molecular

Se os espectros da absorção (excitação) e de emissão (fluorescência) de uma molécula apresentam estruturas vibracionais, é possível a partir das diferenças de energias destas bandas, verificar se existe ou não modificação na geometria molecular.

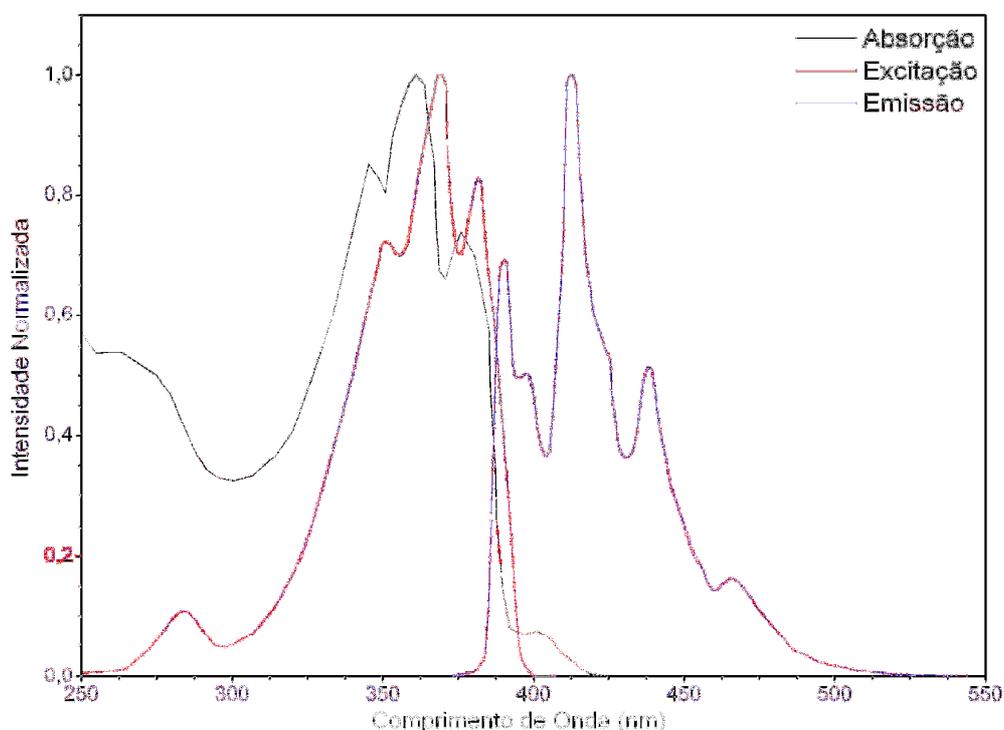


Figura 35. Espectro de Absorção (vermelho), Excitação (preto) 350 nm e Fluorescência (azul) 410 nm.¹⁰¹

Para exemplificar isto, o espectro de excitação e de fluorescência do 2,5-difenil-tiazolo[5,4-d]tiazol (Figura 35), cada banda é composta por uma série de picos. A diferença entre estes picos (expressa em números de onda - cm^{-1}) fornecerá o número de onda de um determinado modo normal de vibração.

No caso particular, esta diferença é de 885 cm^{-1} . Se este número de onda for comparado com os números de onda do espectro vibracional desta molécula, obtido, por exemplo, por FT-IR, o valor é de 888 cm^{-1} , sendo similar ao observado para o modo normal de vibração do tipo estiramento do anel heterocíclico.

Verifica-se então que este é o modo normal de vibração que está ocorrendo simultaneamente ao processo de emissão, e que a geometria dos dois estados envolvidos no processo de emissão (estado eletrônico fundamental e primeiro estado eletrônico excitado singlete S_1) têm geometrias (distâncias e ângulos de ligação) similares. Moléculas que em geral apresentam este tipo de comportamento são muito rígidas, como os hidrocarbonetos aromáticos condensados.¹⁰⁰

2.4.2.7. Rendimento quântico

Segundo diz a primeira Lei da Fotoquímica, ou Lei de Grotthus-Draper,⁷⁵ os processos fotoquímicos somente podem ocorrer caso haja a absorção de um fóton pela molécula, a qual considera o fóton como reagente limitante. Isto significa que somente a radiação efetivamente absorvida pela molécula pode induzir uma transformação fotoquímica.

Outro conceito importante, ao se estudarem moléculas em estados excitados é o rendimento quântico Φ . Sua definição vem da segunda Lei da Fotoquímica, ou Lei de Einstein-Planck, ou Lei da Equivalência Fotoquímica. Esta lei estabelece que um fóton é capaz de criar somente um estado excitado, introduzindo-se assim um cálculo de probabilidades a respeito de diversas transições que podem ocorrer com a molécula a partir de seu estado excitado. Este cálculo nada mais é que o referido rendimento quântico, que expressa a eficiência de uma determinada reação ou transformação fotoquímica.

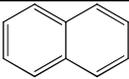
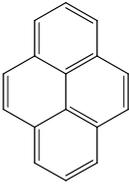
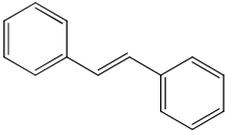
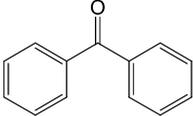
Em espectrofotometria de UV-Vis assim como em fluorescência existe um limite de valor e de intensidade que corresponde à linearidade da intensidade de luz em função da concentração. A expressão de fluorescência em função da concentração é expressa pela **(Equação 1)**, onde F é a intensidade de fluorescência,

K uma constante de proporcionalidade, c é a concentração. Para manter a linearidade o valor de absorção deve ficar abaixo de 0,05 ou 5%.

$$F = Kc \quad (\text{Equação 1})$$

Altas concentrações são responsáveis pela perda de linearidade devido ao efeito de auto-supressão e auto-absorção. Se um determinado processo fotoquímico de interesse compete com outros processos de desativação ou reações fotoquímicas o rendimento quântico é menor que a unidade ($\Phi_F < 1$). O rendimento quântico em fluorescência é afetado pelo tipo de estrutura molecular, onde moléculas flexíveis têm um rendimento quântico pequeno (Tabela 3).

Tabela 3. Relação entre rigidez molecular e rendimento quântico.

Estrutura	Φ	Descrição
	0,2	Molécula rígida. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,7	Molécula rígida. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,05	Molécula flexível. Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
	0,001	Molécula flexível. Transição $n \rightarrow \pi^*$. Pequeno GAP no estado de transição.
	<0,0001	Molécula flexível. Transição $n \rightarrow \pi^*$. Pequeno GAP no estado de transição.

O rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos n_{em} por fluorescência e o número de fótons absorvidos n_{abs} pela amostra. Uma molécula apresenta significativa fluorescência quando sua eficiência quântica tiver considerável magnitude ente 0,1 e 1,0.

$$\Phi_F = \frac{n_{em}}{n_{abs}} \quad (\text{Equação 2})$$

O método comparativo de Williamn e colaboradores¹⁰³ para determinação do rendimento quântico envolve o uso de um padrão bem caracterizado cujo valor de rendimento quântico Φ_{ref} é conhecido. A razão de intensidade de fluorescência integrada das soluções do padrão e da amostra sob condições idênticas resulta na razão dos valores de rendimento quântico.^{103,104} Os valores de rendimento quântico de fluorescência Φ_F podem ser obtidos pela Equação 3

$$\Phi_F = \Phi_{ref} \times \frac{A_{ref} F}{A F_{ref}} \times \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, Φ_F e Φ_{ref} são os rendimentos quânticos da amostra e do padrão de referência, respectivamente. A_{ref} e A são as intensidades de absorbância da referência e da amostra respectivamente. F e F_{ref} é a área sobre a curva de emissão de fluorescência em um determinado comprimento de onda de excitação da amostra e da referência respectivamente. n e n_{ref} corresponde ao índice de refração do solvente a qual a amostra foi preparada e ao índice de refração do solvente da referência, respectivamente. O índice de refração somente é utilizado se as soluções de preparo da amostra e da referência forem diferentes. A Tabela 4 mostra alguns índices de refração dos solventes mais comuns utilizados.

Tabela 4. Índice de refração¹⁰⁵ à 20°C de alguns solventes para cálculo de rendimento quântico.

Solventes	Índice de refração n
acetato de etila	1,3723
acetona	1,3588
acetonitrila	1,3442
ácido acético	1,3720
Ácido sulfúrico 1N	1,3576
anidrido acético	1,3901
clorofórmio	1,4459
diclorometano	1,4242
<i>N,N</i> -dimetilformamida	1,4305
dimetilsulfóxido	1,4793
1,4-dioxano	1,4224
etanol	1,3611
metanol	1,3288
2-propanol	1,3776

2.4.3. Mecanismos do estado excitado

2.4.3.1. Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (ESIPT)

O fenômeno de ESIPT tem gerado muito interesse porque existe uma série de aplicações que não seriam possíveis sem seu conhecimento como, por exemplo, a produção de corantes para laser¹⁰⁶ e fotoestabilizadores.^{107,108} As moléculas ESIPT podem apresentar uma dupla emissão de fluorescência. A banda deslocada para menores comprimentos de onda é denominada de emissão normal, e a banda deslocada para maiores comprimentos de onda, com maior deslocamento de Stokes, denomina-se de banda ESIPT. Estas emissões são dependentes muitas vezes da polaridade do solvente, do pH, da característica de ligação de hidrogênio entre o solvente e o soluto e da estrutura da moléculas em ambos estado fundamental e excitado.¹⁰⁹

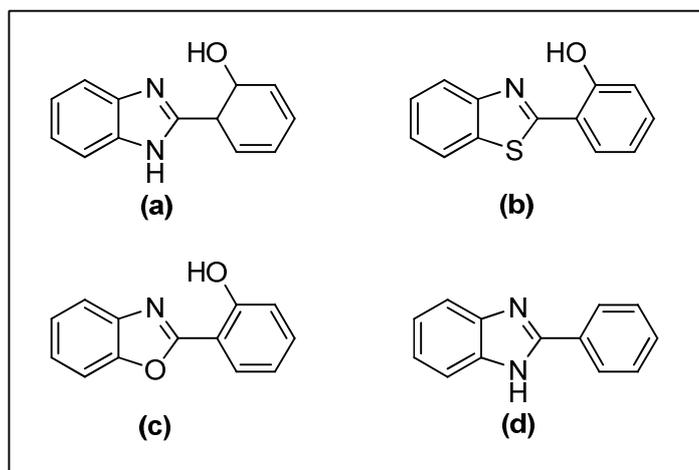


Figura 36. Estrutura de derivados benzazólicos HPBI (a), HBT (b), HBO (c) e PBI (d).

No HPBI (**Figura 36**) podem existir dois diferentes isômeros de ligação de hidrogênio intramolecular no estado eletrônico fundamental, S_0 (Figura 37). A excitação do isômero II conduz a formação de um tautômero ceto (IV) enquanto que a excitação da estrutura I ou III apresenta relaxação normal.^{110,117,122}

No meio adiabático, a ausência de barreira ESIPT processa um próton (hidroxila ou amino) que é ligado covalentemente a um átomo A no estado fundamental da molécula, no estado eletrônico excitado, migra para um átomo B

vizinho um átomo de hidrogênio a uma distância menor que 2Å para produzir um fototautômero IV.

O processo pode ser representado como uma transição $A-H\cdots B$ para $A\cdots H-B$. Este processo é extremamente rápido a temperatura ambiente.¹¹¹⁻¹¹⁵ Esta velocidade muito rápida se deve a um rápido movimento, pela distância em torno de 1Å, do átomo de hidrogênio, que é mais leve. A falta de dependência da temperatura observável da taxa do processo ESIPT indica que os processos ESIPT adiabático não envolvem um cruzamento da *barreira de Arrhenius*. No entanto, muitos outros processos de transferência de prótons no estado excitado são conhecidos.¹¹⁶ Uma vez que a escala de tempo de formação do fototautômero está na ordem do período vibracional das vibrações de baixa frequência, foi proposto que o estado excitado de Franck-Condon da molécula é muito próximo ao cruzamento com a superfície de energia potencial do fototautômero, de modo que a molécula de excitação quase instantaneamente cruza no potencial deste último e, em seguida, relaxa vibracionalmente.¹¹¹⁻¹¹⁵ A regra do modo vibracional responsável por este processo é elucidado recentemente através dos estudos de ressonância Raman.

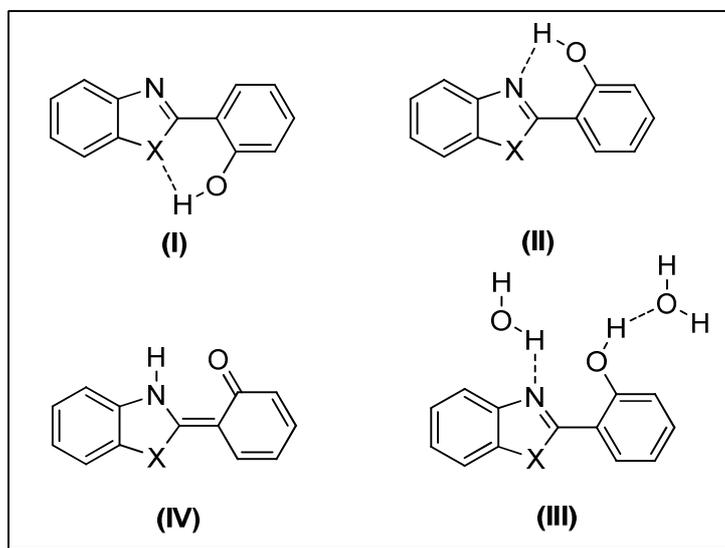


Figura 37. Formas tautoméricas (I) enol trans, (II) enol cis, (III) enol solvatado e (IV) ceto dos heterocíclicos benzazólicos.

Em geral a família dos 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol, **HPBI**, 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol, **HBT**, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, **HBO**, tem sido demonstrado duas possíveis ligações intramoleculares de hidrogênio nos rotâmeros

(I) e (II)¹¹⁷⁻¹¹⁹ em que apenas o tautômero (II), durante a excitação, sofre ESIPT para formar o tautômero (IV) resultando assim num aumento de emissão com grande deslocamento de Stokes. O rotâmero (I) não sofre ESIPT e é responsável pela emissão normal com comprimentos de ondas mais curtos, a qual exibe uma forma de imagem especular com relação a absorção. Uma prova disso está na diferenças no espectro de excitação da emissão normal e tautomérica, a grande mudança das intensidades relativas dos dois tipos de emissão com a mudança na temperatura, e a mudança na forma temporal do decaimento da emissão normal e a formação da emissão do tautômero.^{112,117-120} Outra importante questão é a competição entre a ligação de hidrogênio intramolecular (A-H...B) e a ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo solventes próticos, o que acontece no tautômero (III). Na estrutura (III) é mais difícil para o próton ir de A até B. Tal que uma intermolecularidade de espécie ligada ao hidrogênio não sofre ESIPT. Assim, hidrogênio intermolecular ligados inibe o processo ESIPT e favorece a emissão normal à custa da emissão do tautômero.¹²¹

As energias dos rotâmeros I e II variam com a constante dielétrica do solvente porque existe diferenças no seu momento de dipolo. Com a variação na polaridade a energia relativa e conseqüentemente a população dos dois rotâmeros mudam. Em hidrocarbonetos (apolar) e dioxano (polar), $\epsilon \approx 2,0$, a energia de solvatação é muito pequena. A predominância da emissão tautomérica em tal solvente não polar indica que o rotâmero II, responsável pela emissão tautomérica, é mais estável que o rotâmero I que tem um momento de dipolo levemente superior do que o rotâmero II em solvente polar. O rotâmero I é mais estabilizado do que II. Assim, no solvente polar a população do rotâmero aumenta, e, portanto a emissão normal do HPBI é aumentada em solventes polares. No solvente prótico, isto tem uma possibilidade de hidrogênio ligado intermolecularmente como no rotâmero III a qual dá aumento de emissão normal à custa da emissão tautomérica.

O aumento apreciável na emissão normal não é devido a um simples aumento na polaridade e é preferencialmente devido ao efeito da ligação de hidrogênio intermolecular. Com solventes que proporciona uma ligação de hidrogênio intermolecular muito forte, como a água, acaba envolvendo a quebra do hidrogênio intramolecular nos rotâmeros I e II que exatamente depende das energias relativas de cada um dos sistemas. Na presença de hidrogênio intermolecular enquanto o rotâmero I continua a resultar em emissão normal, um segundo

componente de emissão normal surge a partir do rotâmero II através da estrutura III. Na estrutura III o processo ESIPT é inibido, e a emissão resultante a partir da estrutura III será energeticamente muito parecida com a emissão normal. Assim, o aumento no rendimento quântico de emissão normal com a adição de solvente como água é atribuído a inibição de ESIPT pela ligação de hidrogênio intermolecular e o correspondente aumento no rendimento quântico da emissão normal através da espécie como a estrutura III.¹²¹ Aumentando a proporção de solvente água (polar prótico) em dioxano (polar aprótico), a população das transições eletrônicas da estrutura III formada aumenta, e a esta quantidade confere aumento no rendimento quântico da emissão normal com o aumento do solvente polar prótico.¹²²

2.4.3.2. Transferência de Carga Intramolecular (ICT)

Os fenômenos observados de dupla emissão de fluorescência em sistemas D^+ e A^- é um fenômeno aparente induzido por solvente aparecendo uma segunda banda de emissão de fluorescência deslocada para o vermelho. Os fatores que afetam os espectros de emissão estão também associados ao estado localmente excitado e a transferência de carga influenciada de certa forma pela torção de uma parte ou outra da molécula.¹²³ As moléculas com elétrons doadores e aceptores tal como o 4-aminobenzonitrila¹²⁴⁻¹²⁶ e a *N*-fenilpirrol^{124,126-129} podem emitir fluorescência a partir da relaxação de dois estados singlete excitados (dupla emissão de fluorescência). Após a fotoexcitação um estado localmente excitado é formado, a partir do qual um estado de transferência de carga intramolecular com um grande momento de dipolo é produzido. Este fenômeno foi descoberto por Lippert e colaboradores,^{130,131} enquanto estudava o ambiente fotofísico do 4-(*N,N*-dimetiamino) benzonitrila (4-DMABN) e derivados em diversos solventes. Ele verificou que cada uma das bandas de dupla emissão de fluorescência para dois diferentes estados excitados, a qual a segunda banda em grande parte deslocada para maior comprimento de onda, chamada de banda A, é do estado de transferência de carga do tipo 1L_a , enquanto que a banda de emissão normal esperada, chamada de banda B é do estado localmente excitado do tipo 1L_b . A forma da banda A (segunda banda de emissão de maior comprimento de onda) com o aumento da polaridade do solvente indica que o estado 1L_a é um estado de transferência de carga polar, na qual este tem sido uma transferência de elétrons do

grupo doador dimetilamino para o grupo aceptor benzonitrila. A ausência da banda A em solvente não polar e a presença da banda B em ambos em solvente apolar e polar (com diminuição do rendimento quântico no caso de solvente polar), indica a transferência de carga do estado S_2 não é diretamente alcançado. Em vez disso, uma vez que a molécula é excitada para o estado S_1 localmente excitado LE, fotoreação adiabática, em que o estado LE não sofre relaxação geométrica não radiativa junto com a ocorrência da transferência de carga para resultar em um estado CT. Este estado emissor pode estar em equilíbrio térmico com o equilíbrio iniciado na dependência da polaridade do meio.

A dupla emissão de fluorescência oriunda dos fenômenos de estado local excitado e transferência de carga intramolecular foram observadas em grande número de moléculas contendo grupos doadores e aceptores de elétrons em soluções diluídas.^{124-130,132} É estabelecido até então que estes processos são fenômenos intramoleculares e que os estados LE e ICT são conformeros estruturais,^{124-130,132,133-135} embora ainda existam controvérsias quanto a estrutura molecular do estado do ICT.^{136,137} As controvérsias estão em torno dos quatro modelos de estruturas moleculares propostos através dos modelos TICT (Grabowski e colaboradores),¹³⁸ PICT (Zachariasse e colaboradores),^{132,139} WICT (Gorse e Pesquer)¹⁴⁰ e o RICT (Sobolewski e Domcke).^{141,142}

Um outro exemplo de dupla emissão de fluorescência é que dependendo da polaridade do solvente alguns fluoróforos podem mostrar emissão antes ou após a separação de cargas¹²³ mostrada nos espectros da Figura 38 para a molécula do fluorazeno (FPP). O estado inicialmente excitado é chamado de estado localmente excitado (LE). Em baixa polaridade de solvente a molécula de FPP emite a um comprimento de onda curto a partir do estado LE, visto nos dois quadros superiores da Figura 38. Conforme a polaridade do solvente aumenta um novo comprimento de onda maior aparece. Esta emissão de comprimento de onda maior, painel inferior, é devida ao estado de transferência de carga interna (ICT), que se forma rapidamente após a excitação. Neste caso, as duas extremidades são mantidas rigidamente pela ponte de metileno, de modo que a formação do estado de ICT não dependa da torção.

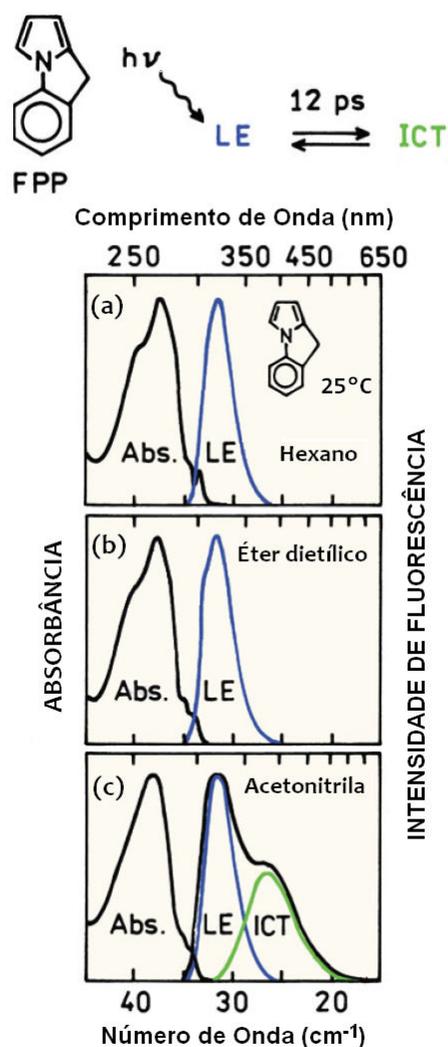


Figura 38. Espectro de emissão do FPP em diferentes solventes orgânicos.^{100,123}

2.4.3.2.1. Dupla emissão de fluorescência e a explicação de Lippert

O subsistema D^+ e A^- , mesmo unidos por uma ligação simples, têm um grau de liberdade muito limitado. A rotação interna em torno da ligação central, devido à amplitude do movimento torcional parece ser a primeira escolha de modo vibracional para uma relaxação envolvendo uma mudança na estrutura eletrônica do estado excitado, embora não seja a única envolvida. Junto com o ângulo de torção, a distância entre D^+ e A^- muda. Na conformação coplanar, a estrutura quinóide, como apresentado na **Figura 39(b)**, aumenta a ordem de ligação central encurta a ligação. Na conformação torcida de 90° , a porção dissociada D^+ e A^- é unida por uma ligação simples, mas o seu comprimento pode ser um pouco menor em comparação com o comprimento de uma única ligação σ , devido à atração Coulombica das cargas

opostas. Além disso, cada um dos subsistemas carregados pode afastar-se, devido a diferentes interações, a partir da geometria e características da estrutura eletrônica para a separação de espécies de íon radical, D^+ ou A^- .

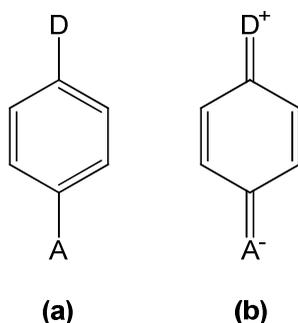


Figura 39. Estrutura mesomérica do benzeno para-substituído com um doador e um aceptor. A estrutura aromática (a) “normal” e a (b) forma canônica quinóide dipolar.

Como discutido na seção anterior, o 4-DMABN foi descoberto como sendo uma molécula que, na ausência de qualquer reação fotoquímica no estado excitado, emite duas bandas de fluorescência. As duas bandas dependem fortemente da polaridade do solvente e temperatura.^{130,143} Em solventes apolares, só aparece uma banda de fluorescência, proveniente do estado denominado 1L_B ,¹⁴⁴ e, mais tarde chamado por diferentes autores de fluorescência (F_B), ou fluorescência normal (F_N), ou fluorescência localmente excitada (LE) (**Figura 40**). Em solventes polares, uma banda adicional de fluorescência aparece em maior comprimento de onda e com maior intensidade relativa.

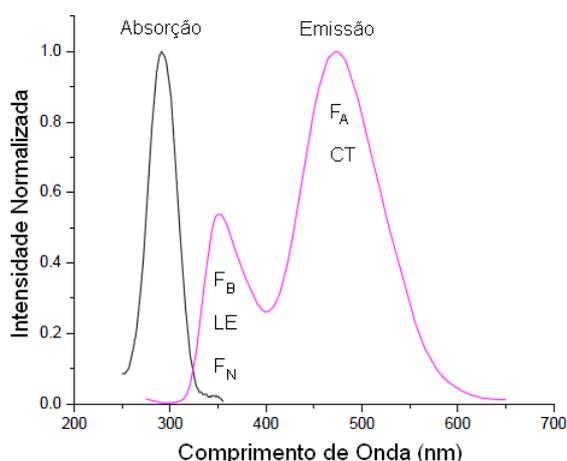


Figura 40. Espectro de absorção e emissão do 4-DMABN em acetonitrila.¹⁴⁵

As investigações realizadas Lippert e colaboradores¹³⁰ sobre a fluorescência anômala do DMABN descrevem os aspectos característicos do fenômeno em que a dupla emissão de fluorescência depende fortemente da polaridade do solvente e da temperatura. A polaridade do solvente exerce sua influência na forma de um forte deslocamento solvatocrômico da banda F_A (**Figura 41** e **Figura 42**) e uma razão crescente de intensidades F_A/F_B , (**Figura 41**). A razão varia de uma maneira característica, indicando um processo termicamente ativado em baixas temperaturas, atingindo um máximo com o aumento da temperatura, e então diminui com o equilíbrio do estado excitado em temperatura alta, ou regime termodinâmico.

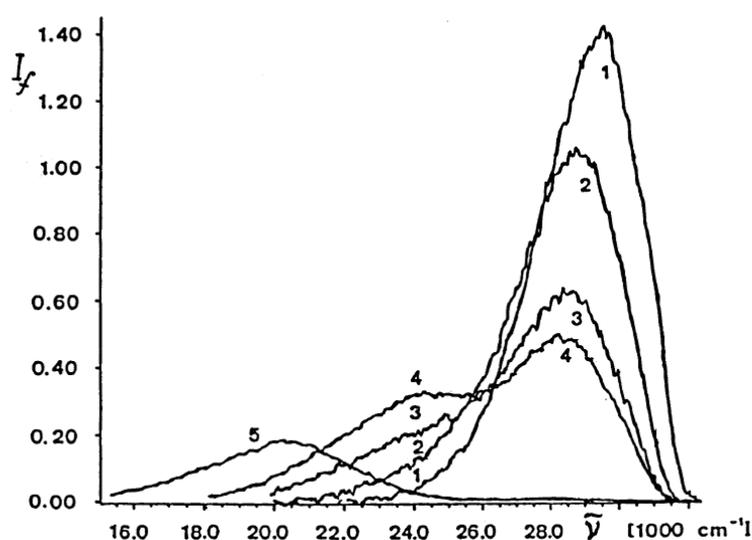


Figura 41. Espectro de fluorescência do DMABN em (1) n-hexano, (2) éter dibutílico, (3) éter dietílico, (4) cloreto de butila e (5) acetonitrila.

A Figura 41, mostra as bandas de emissão de fluorescência a qual a intensidade de excitação é constante. Nos solventes de média polaridade, duas bandas são claramente vistas. Em acetonitrila a banda de alta energia é muito pequena. Com base na mudança de emissão de fluorescência em alguns solventes (Figura 42), Lippert determinou o momento dipolar do DMABN no estado excitado ($\mu_A^* \approx 23\text{ D}$).¹⁴³ As emissões de maior comprimento de onda foram atribuídas ao segundo estado singlete excitado, 1L_A , que é mais polar que 1L_B , presumivelmente, se aproxima de uma estrutura altamente dipolar quinóide.

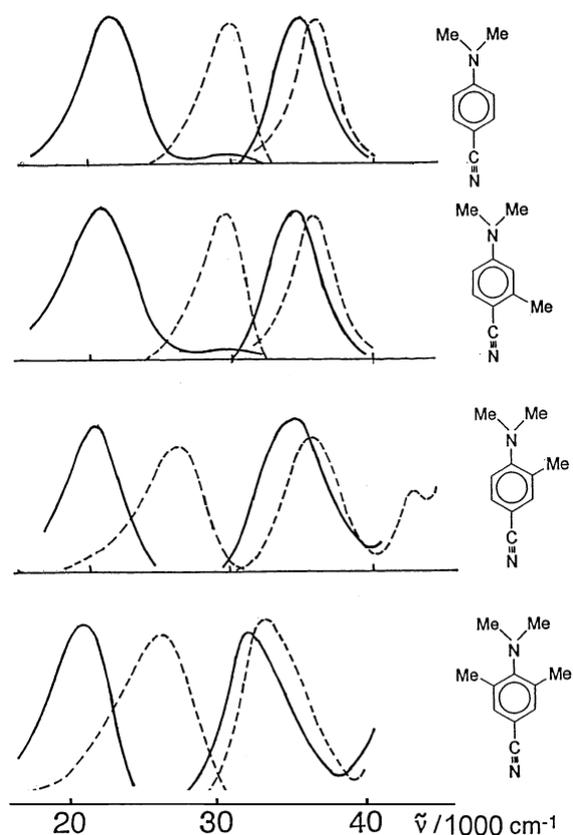


Figura 42. Espectros de absorção de UV e de emissão de fluorescência do DMABN e outros modelos de compostos, onde *n*-hexano (linha tracejada) e acetonitrila (linha sólida).

Com a reorientação do solvente polar, uma inversão de estados transforma-se em 1L_A no menor estado excitado, dentro do tempo de vida do estado excitado (**Figura 43**). Assim, as duas emissões são normalmente chamadas fluorescências B (F_B) e fluorescência A (F_A). O maior comprimento de onda que é emitido pelo estado excitado (A^*) é caracterizado pelo seu grande momento de dipolo. A dependência de temperatura de interconversão dos estados emissores é mais complexa, mas em uma ampla gama pode ser interpretada como correspondendo a uma reação termicamente ativado e reação intramolecular de polaridade de solvente assistida, $B^* \rightarrow A^*$.^{143,146}

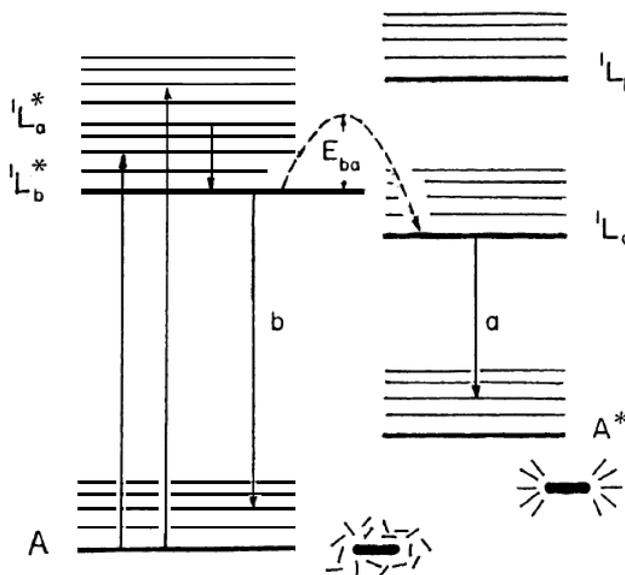


Figura 43. Esquema de Lippert de inversão de estado de diferentes polaridades. No solvente polar, a relaxação orientacional do reservatório de solvente conduz para evitar cruzamento de níveis (Barreira de potencial E_{BA}). Após a relaxação, o estado mais polar, 1L_A , torna-se o mais baixo estado singlete excitado (fluorescente).¹⁴³

2.4.3.2.2. Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT)

O estudo da dupla fluorescência de 4-DMABN, Figura 44(a), e seus derivados revelaram, pela explanação Lippert e colaboradores,¹²⁶ que os dois isômeros, Figura 44(b-c), comportam-se de uma maneira diferente no mesmo solvente de polaridade intermediária. O isômero (b) apresentava uma dupla fluorescência, com uma banda F_B dominante, enquanto que o isômero (c) emitia quase que exclusivamente fluorescência F_A .

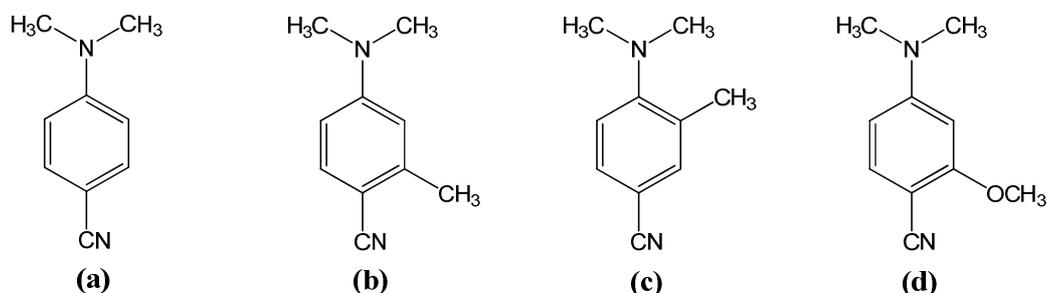


Figura 44. Estruturas do 4-DMABN (a) e seus derivados (b-d).

As provas foram interpretadas com base no efeito estérico. O substituinte metila na posição orto ao grupo $-NMe_2$ estericamente dificulta a estrutura coplanar (quinóide). Esta atribuição desfavorece a fluorescência F_A da estrutura coplanar quinóide (Figura 39). Uma nova hipótese envolvendo uma mudança estrutural intramolecular foi proposta Grabowski e colaboradores^{126,138} em que a banda F_B (LE) atribuído a uma estrutura aproximadamente coplanar e F_A para um estado excitado de conformação CT com um grupo $-NMe_2$ altamente torcido, possivelmente perpendicular ao anel aromático (A^* , Figura 45). Esta conformação resulta no desacoplamento do orbital do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo amino com o orbital molecular π deslocalizado do anel benzênico, uma transferência de elétrons (ET) pode aparecer em tal conformação ortogonal, facilita a transferência de carga permanentemente.

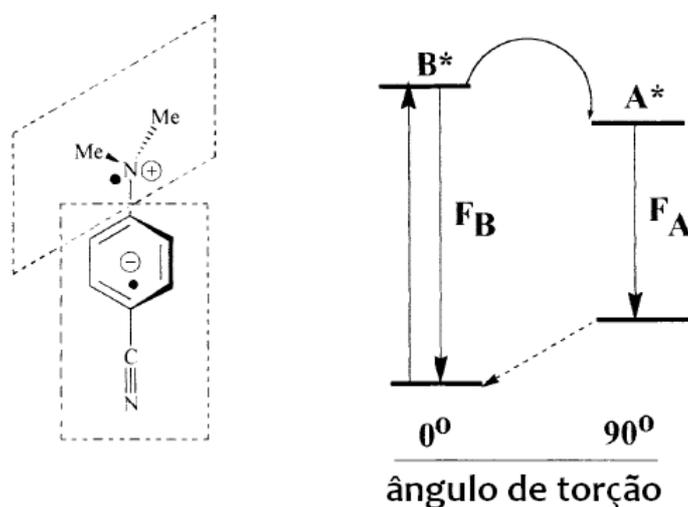


Figura 45. Modelo de TICT da molécula 4-DMABN. A^* representa o par de íons radicais ortogonais entre si, unidos por uma única ligação. No esquema de termos, no estado fundamental a torção de 90° corresponde ao topo de uma barreira de potencial para a rotação interna. A barreira entre os estados B^* e A^* reflete os efeitos térmicos sobre a cinética, originalmente pensado para corresponder a um estado evitando cruzamento.¹⁴⁷

Após encontrar semelhanças no comportamento de muitos outros compostos, D-A, estruturalmente diferente do DMABN, a rotação acompanha a separação intramolecular de cargas que foi considerado um fenômeno bastante generalizado. O termo estado de transferência de carga intramolecular torcida foi assim definido e abreviado por TICT (Figura 46).¹⁴⁷⁻¹⁴⁹



Figura 46. Modelo de um estado TICT excitado para uma molécula D-A.

Entretanto, este modelo TICT pode não prever a total ausência de dupla fluorescência em sistemas como o 3-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrila (3-DMABN) onde a rotação do grupo amino, o que se imaginaria estar totalmente impedido, é ainda possível.¹⁵⁰

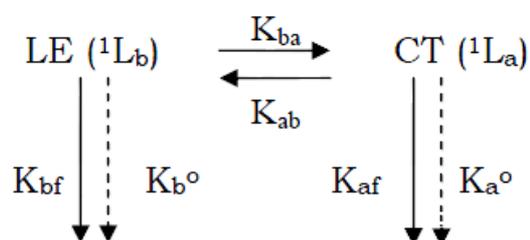


Figura 47. Cinética de dupla fluorescência do DMABN. Linha cheia representa o caminho de relaxação radioativo e a linha tracejada o caminho de relaxação não-radioativo.

A Figura 47 mostra o esquema cinético para a reação de transferência de carga intramolecular, K_{ba} e K_{ab} são as constantes de reação direta e inversa respectivamente. K_{bf} e K_{af} são as constantes de relaxação radiativas e K_b° e K_a° são constantes de relaxação não-radioativos.

2.5. Princípios de óptica não-linear

Os processos ópticos lineares dão origem a fenômenos tão familiar como a refração, dispersão e absorção de luz. A resposta não-linear de um material para o campo óptico aplicado é talvez pouco familiar, mas, no entanto, amplamente utilizada pelos químicos para estudar uma variedade de propriedades físicas e químicas. Uma não-linearidade óptica, por exemplo, pode resultar na geração de formações de transições dissonantes, excitação de grades de difração ou vibrações moleculares (Raman).

Assim os fenômenos ópticos não-lineares em materiais orgânicos ganharam considerável atenção devido a facilidade de se obterem resultados que podem ser aplicados em novas tecnologias. Muitas vezes, a ocorrência desses efeitos se deve à insaturação da molécula. Essas ligações apresentam um caráter fraco em relação as do tipo de ligação σ podendo ser facilmente afetada por campos ópticos de lasers.

O campo da óptica não-linear teve seu nascimento em 1875 com a publicação por J. Kerr de suas observações de um campo elétrico quadrático induzindo mudança no índice de refração do CS_2 , conhecido atualmente como efeito Kerr. Esta descoberta foi seguida logo em 1883 pela observação de um efeito semelhante, mas com campo elétrico linear em quartzo. Este processo foi mais tarde conhecido como efeito Pockels. Estes efeitos não-lineares tiveram uso limitado até a invenção do laser em 1960, seguido no ano seguinte pela observação por P. Franken et al. da geração de segundo harmônico (SHG)¹⁵¹ em quartzo.

Desde a descoberta por Franken et. al., um número de fenômenos de misturas de frequências ópticas tem sido observado em vários meios dielétricos.¹⁵² A este processo de geração no segundo harmônico deu origem aos fenômenos de óptica não-linear (NLO) quanto o material é exposto à luz de alta intensidade conseguida através de radiação laser.¹⁵³ Outros exemplos de não-linearidade podem ser observados na forma de intensidade dependente do índice de refração ou ela poderia ser uma absorção saturável. A propriedade óptica do material depende do grau de separação de cargas (polarização) induzida pela luz.¹⁵⁴ Assim, quando a radiação eletromagnética interage com a matéria ela provoca o surgimento de densidades eletrônicas no material em maior grau que irá oscilar conforme a intensidade e comprimento de onda da luz.

2.5.1. Conjugação de moléculas orgânicas

Os compostos orgânicos podem apresentar em suas estruturas uma boa quantidade de ligações π intercaladas com somente ligações σ (conjugação) que podem se estender por todo comprimento da molécula. Estas estruturas permitem que os elétrons π se desloquem por toda sua extensão. Essa deslocalização faz com que a distribuição dos elétrons seja altamente deformável na presença de campos elétricos, permitindo induzir polarizações com facilidade. Além disso, a deslocalização altera fortemente o potencial eletrostático da molécula quando comparamos, por exemplo, (Figura 48) uma molécula que apresenta ligações simples e outra molécula com ligações duplas conjugadas.^{155,156}

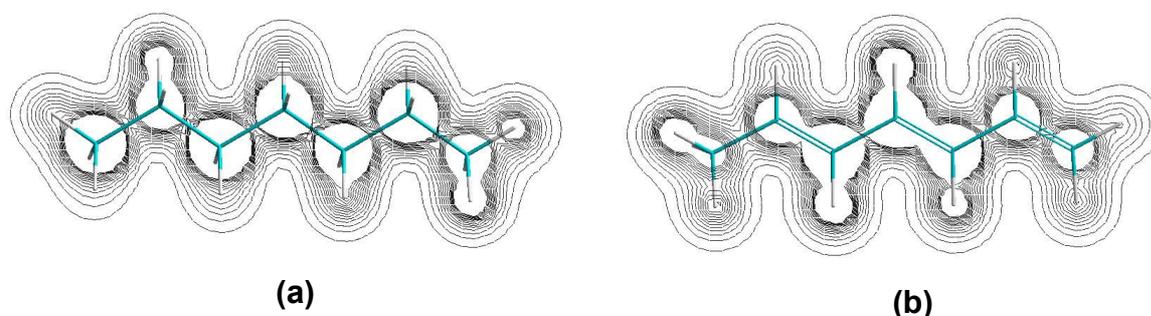


Figura 48. Linhas de força de potencial eletrostático (a) heptano e (b) 1,3,5-heptatrieno.¹⁵⁶

Quando as estruturas conjugadas são excitadas por luz, ocorre uma transferência de elétrons entre os átomos adjacentes, proporcionando o surgimento de cargas opostas nos extremos, gerando um momento de dipolo induzido, P , proporcional entre a separação entre as cargas de distância X (Figura 49). Portanto, o deslocamento desses elétrons gera polarizabilidades proporcionais ao comprimento de conjugação da molécula. Essa polarização de cargas induzidas é praticamente instantânea, relaxando ao estado inicial na escala de dezenas a centenas de picossegundos¹⁵⁷.

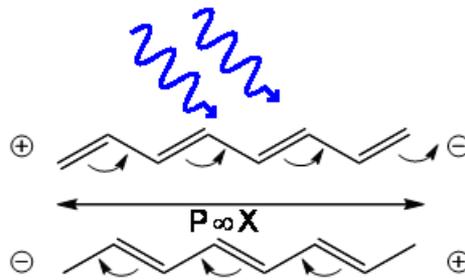


Figura 49. Alteração da distribuição de cargas para uma estrutura conjugada. A alternância do campo proporciona a formação de momento de dipolo elétrico.¹⁵⁶

2.5.2. Não linearidades macroscópicas e microscópicas

A polarização linear ((Equação 4) e não-linear ((Equação 5) é geralmente caracterizada pelas suas respectivas susceptibilidade.¹⁵⁸ A susceptibilidade eletrônica são definidas por uma expansão de séries de potências da polarização total \mathbf{P} como função de um campo elétrico aplicado,¹⁵³

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_o + \mathbf{P}_{ind} \quad (\text{Equação 4})$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{oi} + \chi_{ij}^{(1)} \mathbf{E}_j + \chi_{ijk}^{(2)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \chi_{ijkl}^{(3)} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo que \mathbf{P}_o a polarização intrínseca, o valor de $\chi^{(n)}$ é a n -ésima ordem do coeficiente de susceptibilidade do meio que representam as respostas não lineares macroscópicas do material, e, \mathbf{E} representa o campo elétrico total experimentado pelo sistema. A susceptibilidade de n -ésima ordem é uma quantidade tensorial de classificação $(n + 1)$ que tem $3^{(n + 1)}$ elementos. Assim, por exemplo, $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda ordem possuindo nove elementos independentes, $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem com vinte e sete elementos independentes, e assim por diante. Em geral, os fenômenos de NLO são caracterizados como segunda ordem ou terceira ordem dependendo se eles são descritos principalmente através do termo $\chi^{(2)}$ ou $\chi^{(3)}$. O SHG é um exemplo de um fenômeno de segunda ordem em que dois fótons, cada um com uma frequência angular ω , combinado para produzir um terceiro fóton com frequência angular 2ω .¹⁵⁹

A magnitude da polarização induzida a um campo elétrico¹⁶⁰ de considerável força será proporcional ao campo aplicado como esquematizado na Figura 50. Quantitativamente, a polarização macroscópica **P** é expressa frequentemente como função dependente da susceptibilidade do meio, $\chi^{(1)}$, como mostrado na (Equação 4. Enquanto a força do campo for pequeno comparado com o campo coulombico interatômico ($10^9 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$), a resposta da nuvem de elétrons será linear.

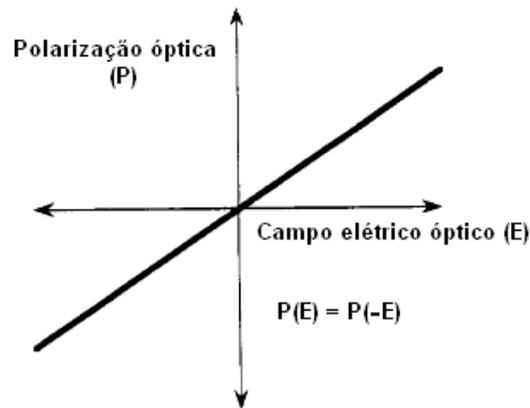


Figura 50. Representação da polarização óptica linear com o campo elétrico.

Na Figura 51, a polarização não linear na direção **P(+E)** é idêntica a polarização de campo oposto **P(-E)** que assim representa uma polarização induzida em um meio centrossimétrico. Uma característica que segue desta propriedade simétrica é que a expansão da série de potência de **P** não pode conter termos de susceptibilidade de ordem par, pois o tensor resultante é de valor nulo ($\chi^{(2)} = \chi^{(4)} = \dots = 0$).

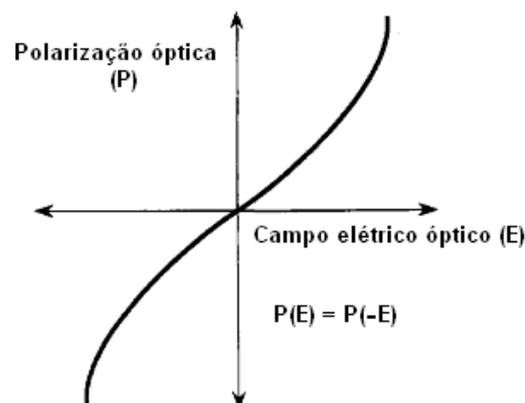


Figura 51. Representação óptica não linear de um material centrossimétrico.

Enquanto que na representação da Figura 52 a polarização não linear induzida em material não centrossimétrico a polarização em função do sentido do campo elétrico é diferente indicando que a resposta de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é diferente de zero nestes materiais.

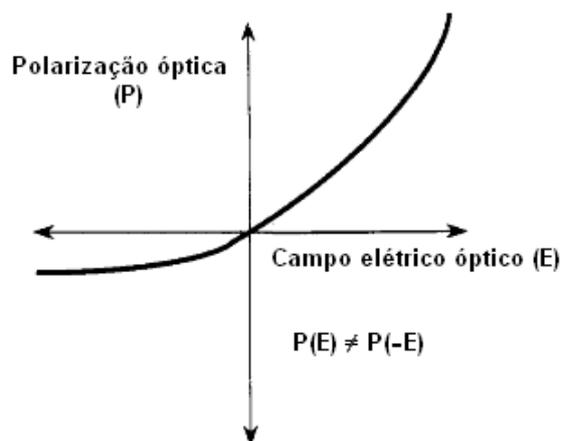


Figura 52. Representação óptica não linear de um material não centrossimétrico.

Como dito anteriormente, a interação de um campo óptico intenso com a molécula pode alterar sua distribuição de carga. Com isso, além do momento de dipolo permanente,¹⁶¹ μ_{io} , surge um momento de dipolo induzido, μ_{ind} , perpendicular a incidência do campo elétrico.

As mudanças macroscópicas na polarização total são causadas pelas mudanças microscópicas nos momentos de dipolo das moléculas. A composição destes dois momentos de dipolo gera um momento de dipolo total, μ_i , expressa pela sua dependência na intensidade do campo elétrico é expressa por:

$$\mu_i = \mu_{io} + \mu_{ind}. \quad (\text{Equação 6})$$

$$\mu_i = \mu_{io} + \alpha_{ij} \mathbf{E}_j + \beta_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \gamma_{ijkl} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (\text{Equação 7})$$

onde, μ_i é o momento de dipolo na presença de um campo elétrico \mathbf{E} , μ_{io} é o momento de dipolo intrínseco ou permanente quando $\mathbf{E} = 0$ e α_{ij} , β_{ijk} e γ_{ijkl} são a primeira, segunda e terceira hiperpolarizabilidade, respectivamente.¹⁵⁴ Tais coeficientes de hiperpolarizabilidade são tensores de segunda, terceira e quarta ordem, respectivamente.¹⁶⁶ A polarizabilidade, α_{ij} , é importante para reconhecer a

tendência na dinâmica de resposta óptica e por esse motivo para comparação com β_{ijk} e γ_{ijkl} .¹⁶²

A presença de uma carga oscilante resulta na separação de carga e a produção de um dipolo induzido oscilante, com momento μ . A magnitude do dipolo induzido a um dado \mathbf{E} é determinada pelo quanto é fácil a deformação da densidade eletrônica em um átomo ou molécula em particular. A facilidade de deformação da densidade eletrônica é a sua polarizabilidade que é uma quantidade tensorial¹⁷⁶ como descrita anteriormente e expressa na **(Equação 5)**.

Materiais que mostram resposta linear para campo elétrico fraco, eventualmente mostra ambiente não-linear a suficiente campo de alta intensidade¹⁵¹ como os osciladores eletrônicos ou iônicos são levados a grandes amplitudes. Por vez variando o campo, as consequências são muito interessantes, por exemplo, ondas de duas frequências ω_1 e ω_2 geram ondas no meio com frequências $2\omega_1$, $2\omega_2$, $\omega_1 + \omega_2$, $\omega_1 - \omega_2$, bem como as frequências originais ω_1 e ω_2 .¹⁵⁴

A susceptibilidade que dá uma medida da rigidez da ligação dos elétrons pela estrutura nuclear. A perda da ligação dos elétrons com o núcleo corresponde a uma maior separação de cargas, conseqüentemente, a polarização é maior. Predições experimentais e teóricas estabelecem que grande deslocalização de elétrons seja um pré-requisito para grandes valores dos coeficientes não lineares $\chi^{(n)}$ ($n > 1$). Estes podem ser alcançados com a deslocalização de elétrons π em moléculas conjugadas e polímeros.

2.5.3. Grupos doadores e retiradores de carga e simetrias

Uma importante característica para o aumento das não linearidades microscópicas e conseqüentemente das macroscópicas, além do aumento do comprimento da conjugação, é a presença de grupos doadores e retiradores de elétrons ou de carga.

“Sistemas push-pull são as que apresentam estruturas a qual possuem grupos doadores e retiradores de elétrons que interagem através de um sistema de conjugação π ”

Quando estes grupos estão interligados por uma ponte conjugada, a incidência de campos elétricos aumenta ainda mais a polarizabilidade da molécula. Isto se deve ao fato que a inserção de grupo *push-pull* nos extremos da molécula gera uma quebra de simetria.¹⁶³ Pode ocorrer em algumas situações em que os sistemas doadores e retiradores de elétrons podem influenciar a estrutura geométrica de moléculas longas e, ao invés de ajudarem no aumento das não linearidades tem a sua diminuição. Isto é devido à interação eletrostática intramolecular entre os grupos doadores e aceptores de elétrons que podem torcer a estrutura molecular e assim diminuir a mobilidade dos elétrons π .¹⁵⁷ As não linearidades ópticas em sistemas conjugados também são favorecidas pela planaridade da estrutura molecular, pois isto proporciona aos elétrons π maior mobilidade e portanto maiores são as polarizabilidades induzidas na molécula.¹⁶⁴ Além das não linearidades, os efeitos lineares¹⁵⁶ também são influenciados pela geometria da molécula.

2.5.4. Obtenção de materiais de óptica não-linear

Propriedades de óptica não linear de substâncias orgânicas depende do sistema de eletros π , já os compostos inorgânicos dependem do sistema iônico. Para os materiais orgânicos, pode ocorrer a fotólise com a radiação visível ou ultravioleta. O espectro de absorção dos materiais também deve ser levado em conta, pois, como exemplo, materiais não-lineares não devem reabsorver a frequência harmônica que ela produz.¹⁵⁴

A Geração do Segundo Harmônico (SHG) só pode ser observada em sistemas que são não-centrossimétrico.¹⁶⁵ Alguns materiais inorgânico tal como dihidrogeno fosfato de potássio, niobato de lítio e titanato de bário possuem grande valor de $\chi^{(2)}$ e encontram aplicação para laser de fusão. Para aplicação de baixa potência, os corantes orgânicos com adequados valores de $\chi^{(2)}$ são úteis para conversor de frequência de lasers semicondutores.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Estes precisam ser incorporados a polímeros para garantir uma melhor estabilidade mecânica e térmica. Os corantes são incorporados ao polímero à quente produzindo desordem quando esfriados no momento de sua incorporação e reduzindo drasticamente a propriedade de ONL do material através da desordem orientacional o sistema macroscópico passa a ter caráter isotrópico, por exemplo, centrossimétrico, destruindo ou diminuindo em muito a resposta de segunda ordem. Diante desta dificuldade, os corantes são incorporados na matriz usando juntamente a aplicação de um intenso campo elétrico estático para que o momento de dipolo permanente experimente uma força e se alinhe na direção do campo a uma temperatura acima da transição vítrea do polímero.^{159,169} Quando o polímero é esfriado, as moléculas do corante estão alinhadas dando aumento de resposta de segunda ordem, pois o sistema encontra uma isotropia predominante.^{159,170} Tais matérias podem ser instáveis com o tempo e temperatura tendendo a retornas ao estado de desordem original.¹⁵⁹

Outra forma de organizar as moléculas de forma a se tornarem não-centrossimétricas regulares, ou seja, ordenadas espacialmente, para que suas propriedades de NLO não se cancelem é através da incorporação de materiais de cadeia longa dentro de um filme de monocamada do tipo Langmuir-Blodgett.¹⁷¹⁻¹⁷⁵ Esta técnica consiste em usar uma pequena quantidade de solução do material orgânico contendo uma parte hidrofílica e hidrofóbica a qual é depositada na

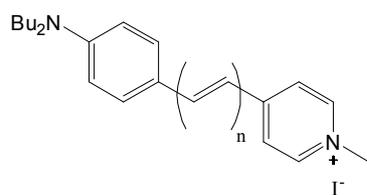
superfície da água numa temperatura e pH corretas. Após o solvente ser evaporado, a área da superfície é comprimido e uma espessa camada molecular é formada.^{154,176} Estes desafios são motivos de muitos estudos atuais para busca de novos materiais de utilização comercial civil e uso militar.¹⁵⁹

As moléculas de benzeno substituídas para a contribuição da hiperpolarizabilidade β , têm sido estudadas amplamente e sugeriu que grupos doadores e aceptores de elétrons na posição *para* deve darem não linearidade de segunda ordem maior.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ O valores diferentes de zero de β é causado pela assimetria de cargas¹⁸⁰ criada por transferência de carga de uma parte da molécula para a outra. No sistema conjugado, os elétrons são compartilhados por dois ou mais tomos que pode dar uma distribuição assimétrica e conseqüentemente um valor de β maiores.¹⁸¹ Na molécula aromática substituída, o grupo substituinte interage com os elétrons π da molécula. O substituinte pode participar no orbital π que dá origem a efeitos mesoméricos.¹⁸² O sistema conjugado também pode ser influenciado pelo substituinte através do efeito indutivo não-clássico.¹⁵⁴

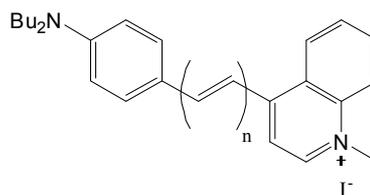
Moléculas orgânicas com sistemas de elétrons π conjugados são conhecidas por exibirem respostas grandes de óptica não-linear ONL no termos de sua hiperpolarizabilidade molecular com aplicação em muitas áreas de interesse tal como a geração de segundo harmônico, SHG, e modulação eletro-óptico, LEO.^{166,183,184} Ambos os estudos experimentais e teóricos tem mostrado que geralmente a grande hiperpolarizabilidade aumenta a partir da combinação de forte grupos doadores e aceptores de elétrons posicionados em extremos de um caminho conjugado adequado na molécula. Os valores obtidos de hiperpolarizabilidade são dependentes não apenas da força do grupo doador e acceptor, mas também do comprimento do caminho conjugado entre eles. Além disso, a natureza do caminho da conjugação entre os grupos doadores e aceptores também contribuem para os valores de hiperpolarizabilidade. Os recentes estudos teóricos têm sugerido que uma cadeia de acetileno posicionado entre os substituintes é de longe superior os valores de hiperpolarizabilidade em relação a outras cadeias correspondentes como fenilenos, tienilenos, furilenos, pirrolilenos ou alquinilenos porque os elétrons π têm a habilidade de se mover com muito mais facilidade a partir do grupo do doador para o acceptor durante a excitação.¹⁸⁵

As moléculas de benzeno substituídas para a contribuição da hiperpolarizabilidade β , têm sido estudadas amplamente e sugeriu que grupos doadores e aceptores de elétrons na posição *para* deve dar não linearidade de segunda ordem maiores.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ O valores diferentes de zero de β é causado pela assimetria de cargas¹⁸⁰ criada por transferência de carga de uma parte da molécula para a outra. No sistema conjugado, os elétrons são compartilhados por dois ou mais tomos que pode dar uma distribuição assimétrica e consequentemente um valor de β maiores.¹⁸¹ Na molécula aromática substituída, o grupo substituinte interage com os elétrons π da molécula. O substituinte pode participar no orbital π que dá origem a efeitos mesoméricos.¹⁸² O sistema conjugado também pode ser influenciado pelo substituinte através do efeito indutivo não-clássico.¹⁵⁴

Outro trabalho realizado foi o estudo de cromóforos moleculares anfifílicos *push-pull* com resposta molecular quadrática reforçada (por exemplo, a hiperpolarizabilidade) e propensa a interagir em um caminho assimétrico com uma membrana lipídica. Tal característica dispõe de um interessante caminho para induzir a assimetria para fenômenos quadráticos ONL, ambos a níveis macroscópicos e moleculares, tirando proveito de interações específicas com as interfaces hidrofóbica-hidrofílica. Neste estudo foram sintetizados cromóforos poliênicos anfifílicos catiônicos que apresentavam valores grandes de não-linearidade empregando a técnica de medição de campo elétrico induzido de segundo harmônico (*Electric Field Induced Second Harmonic* - EFISH).¹⁸⁶ Este é um método útil para derivar a não-linearidade quadrática (mais precisamente a projeção da parte dipolar do tensor β no momento de dipolo μ) do cromóforo dipolar. O experimento foi realizado em solvente de baixa polaridade como o clorofórmio ($\epsilon = 4,7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e a $1,907 \mu\text{m}$ a fim de evitar a absorção do segundo harmônico. Para as moléculas 2[1] até 2[5] (**Figura 53**) de mesma estrutura, mas com caminho conjugado poliênico de 1 a 5 conjugações duplas se percebeu uma tendência no aumento dos valores de $\mu\beta$ com um aumento no deslocamento batocrômico. Mas, que na estrutura 3[1], devido a grupo heterocíclico forte aceptor mostra quase um valor de 50% de $\mu\beta$ a mais que 2[1] à custa de uma maior redução da transparência.¹⁸⁷ Uma amostra disto é vista na Tabela 5.



Compostos 2 [n=1-5]



Compostos 3 [n=1-5]

Figura 53. Compostos poliênicos com conjugação de n = 1 a 5.

Tabela 5. Propriedades ópticas Linear e não-linear de cromóforos anfifílicos *push-pull* em clorofórmio e com comprimento de onda de excitação de 1,907 μm a qual valores de $\mu\beta$ foram determinados pela técnica EFISH.

Composto	$\mu\beta(2\omega)/10^{-48}$ esu	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\mu\beta(0)/10^{-48}$ esu
2[1]	840	517	550
2[2]	2230	558	1340
2[3]	2700	581	1540
2[4]	3380	589	1890
2[5]	3690	598	2020
3[1]	1380	603	745

PARTE III

3. Resultados e discussão

3.1. Materiais e métodos

3.1.1. Reagentes

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: pentóxido de fósforo P.A. (Vetec), ácido fosfórico 87% P.A. (Nuclear), ácido polifosfórico P.A. (Riedel-de Haën), piridina P.A. (Grupo Química), 1,4-dioxano P.A. (Vetec), terc-butanol P.A. (Merck), etanol absoluto 98% P.A. (Merck), acetona 99,5% (Vetec), isopropanol ACS (QEEL), ácido acético glacial P.A. (Vetec), tolueno P.A. (Nuclear), pentano P.A. (Nuclear), salicilaldeído 99% (Acros), 4-(dietilamino)benzaldeído 99% P.A (Aldrich), ácido 4-amino salicílico 99% (Acros), ácido 5-aminosalicílico 95% (Aldrich), ácido 4-aminobenzóico (Aldrich), benzaldeído 98% (Belga), 1,2-diamino-4-nitrobenzeno 98% (Aldrich). Os reagentes não necessitaram ser purificados e tinham a pureza adequada para as sínteses e análises que foram realizadas neste trabalho.

3.1.2. Equipamentos

- a) RMN ^1H : As análises de RMN foram realizadas em aparelhos Varian Inova e Varian VNMRs. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 300 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro.
- b) Infravermelho: As análises de absorção no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Mattson Galaxy Série FT-IR3000 modelo 3020 e Varian 640-IR FT-IR pela técnica usando pastilha de KBr e ATR.
- c) Análise Elementar: Perkin Elmer 2400.
- d) Absorção de UV-Vis: Espectrofotômetro Shimadzu UV 2450.
- e) Emissão de fluorescência: Espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC.
- f) Extração de Solventes: Rotoevaporador Büchi R-114.

3.1.3. Ativação da peneira molecular

Foi utilizada peneira molecular 0,4 nm, 2 mm de diâmetro da marca Merck. Esta preparação se fez necessária para evitar o carregamento de finos particulados provenientes da peneira molecular para dentro do sistema reacional. O processo de tratamento da peneira molecular foi realizado colocando a mesma em etanol P.A. e aplicando banho em ultrasom por 5 minutos repetindo duas vezes o processo. Após isto, colocado num Becker e aquecido com agitação magnética em etanol e peneirado realizando o processo duas vezes. É então finalmente lavado com porções de etanol até cessar a saída do solvente com coloração opaca. Foi seco em forno a 250-300°C por 4 horas e guardado em dessecador.

3.1.4. Preparação do ácido polifosfórico (APF)

O ácido polifosfórico foi adquirido comercialmente ou então preparado^{35,189} dissolvendo-se 38,0 g de P_2O_5 em um balão de fundo redondo contendo 21,5 mL de H_3PO_4 85% pré-aquecido em banho de óleo a 90-100°C e sob agitação constante. Após dissolução de todo P_2O_5 , a mistura é resfriada a temperatura ambiente e guardado em frasco fechado por ser muito higroscópico.¹⁸⁸

3.2. Síntese de precursores benzazólicos

A utilização do ácido polifosfórico, APF, se deu em 1957 para a síntese de compostos benzazólicos, principalmente os 2'-substituídos, melhorando também em muito o rendimento dependendo dos grupos ligados ao benzazol⁵¹ em comparação aos métodos tradicionais até antes existentes. O APF é um agente desidratante, esterificante, além de atuar como solvente da reação.¹⁸⁹

A síntese dos precursores benzazólicos propostos ocorre através da condensação de um ácido 4-aminobenzóico com uma amina aromática substituída. O esquema geral de obtenção dos precursores benzazólicos é apresentado na Figura 54.¹⁹⁰

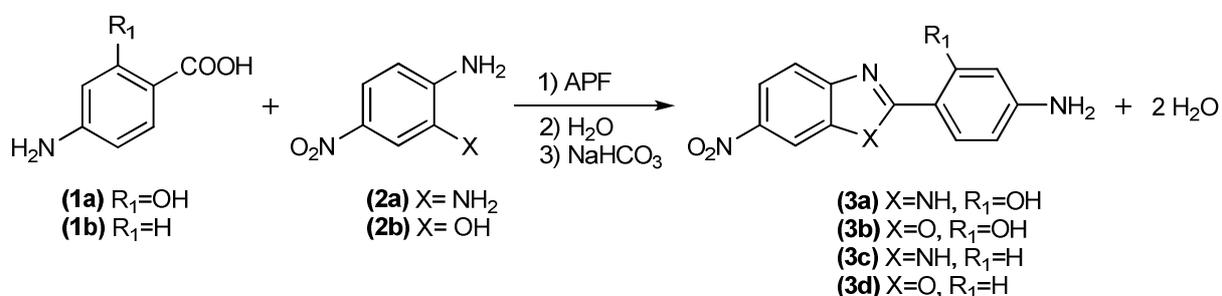
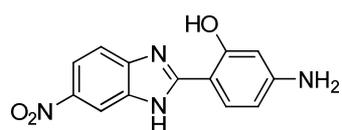


Figura 54. Esquema de obtenção dos precursores benzazólicos (3a-d).

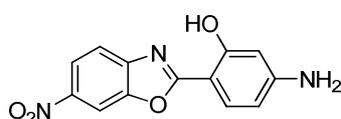
3.2.1. 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (3a)



Em balão de fundo redondo foi adicionado 20 mL de ácido polifosfórico (APF) e dissolvido primeiramente o ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (1a) 1,00g (6,59 mmol) até completa dissolução, então se adicionou o 1,2-diamino-4-nitrobenzeno (2a) 1,00 g (6,59 mmol). A mistura apresenta um aspecto escuro e com consistência muito viscosa. Para facilitar a dissolução dos reagentes o APF foi previamente aquecido até 60°C e sob agitação constante. A reação foi realizada em atmosfera inerte usando nitrogênio e com uma rampa de aquecimento de 60°C por 1 hora, 120°C por 2 horas e 180°C por mais duas horas. Após término do tempo de reação, a mistura reacional foi vertida em água contendo cubos de gelo sob agitação constante e então neutralizado com solução saturada de NaHCO₃ até cessar a efervescência atingindo assim um pH próximo de 7,0. O produto escuro foi filtrado, lavado com H₂O e seco em estufa a 70°C.

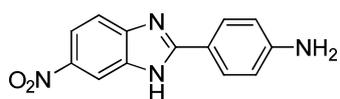
A próxima etapa foi a realização de extração sólido líquido utilizando Soxhlet e acetona como solvente de extração. O solvente então foi removido por rotoevaporador e o sólido foi purificado em coluna cromatográfica usando como fase estacionária sílica gel 60 (0,063 mm - 0,200 mm) e uma mistura de CH₂Cl₂ 92% e acetona 8% como eluente. O rendimento foi na ordem de 28%. Análise elementar para C₁₃H₁₀N₄O₃ (270,24 g·mol⁻¹): teórico: C 57,78; H 3,73; N 20,73 e encontrado: C 58,21; H 3,73; N 20,01.

3.2.2. 2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (3b)



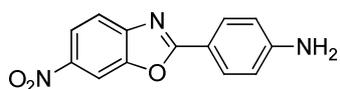
Em balão de fundo redondo foi adicionado 20 mL de ácido polifosfórico (APF) e dissolvido primeiramente o ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico (**1a**) 1,00g (6,59 mmol) até completa dissolução, então adicionou o 1-amino-2-hidroxi-4-nitrobenzeno (**2b**) 1,02 g (6,59 mmol). A mistura apresenta um aspecto escuro e com consistência muito viscosa. Para facilitar a dissolução dos reagentes o APF foi previamente aquecido até 60°C e sob agitação constante. A reação foi realizada em atmosfera inerte usando nitrogênio e com uma rampa de aquecimento de 80°C por 1 hora, 120°C por 2 horas e finalmente a 170°C por mais duas horas. Após término do tempo de reação, a mistura foi vertida em água contendo cubos de gelo e sob agitação constante e então neutralizado com solução saturada de NaHCO₃ até cessar a efervescência atingindo assim um pH próximo de 7,0. O produto escuro foi filtrado, lavado com H₂O e seco em estufa a 70°C. A próxima etapa foi a realização de extração sólido líquido utilizando Soxhlet e acetona como solvente de extração. O solvente então foi removido por rotoevaporador e o sólido foi purificado em coluna cromatográfica usando como fase estacionária sílica gel 60 (0,063 mm - 0,200 mm) e CH₂Cl₂ como eluente. O rendimento foi na ordem de 36%. Análise elementar para C₁₃H₉N₃O₄ (271,23 g·mol⁻¹): teórico: C 57,57; H 3,34; N 15,49 e encontrado: C 57,72; H 3,49; N 14,62.

3.2.3. 2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzimidazol (3c)



Em balão de fundo redondo foi adicionado 20 mL de ácido polifosfórico (APF) e dissolvido primeiramente o 1,2-diamino-4-nitrobenzeno (**2a**) 1,00 g (6,49 mmol) até completa dissolução e então adicionou-se o ácido 4-aminobenzóico (**1b**) 0,90g (6,49 mmol). A mistura apresenta um aspecto escuro e com consistência muito viscosa. Para facilitar a dissolução dos reagentes o APF foi previamente aquecido até 60°C e sob agitação constante. A reação foi realizada em atmosfera inerte usando nitrogênio e com uma rampa de aquecimento de 60°C por 1 hora, 120°C por 2 horas e 170°C por mais duas horas. Após término do tempo de reação, a mistura foi vertida em água contendo gelo pilado sob agitação constante e, então, neutralizado com solução saturada de NaHCO₃ até cessar a efervescência atingindo assim um pH próximo de 7,0. O produto escuro foi filtrado, lavado com H₂O e seco em estufa a 70°C. A próxima etapa foi a realização de extração sólido líquido utilizando Soxhlet e acetona como solvente de extração. O solvente foi, então removido por rotoevaporador e o sólido foi purificado em coluna cromatográfica usando como fase estacionária sílica gel 60 (0,063 mm - 0,200 mm) e uma mistura de CHCl₃ / acetona 10:1 como eluente. O rendimento foi na ordem de 10%. Análise elementar para C₁₃H₁₀N₄O₂ (254,24 g·mol⁻¹): teórico: C 61,41; H 3,96; N 22,04 e encontrado: C 60,89; H 3,77; N 21,70.

3.2.4. 2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzoxazol (3d)



Em balão de fundo redondo foi adicionado 20 mL de ácido polifosfórico (APF) e dissolvido primeiramente o 1-amino-2-hidroxi-4-nitrobenzeno (**2b**) 1,00 g (6,49 mmol) até completa dissolução, então adicionou o ácido 4-aminobenzóico (**1b**) 0,90g (6,49 mmol). A mistura apresenta um aspecto escuro e com consistência muito viscosa. Para facilitar a dissolução dos reagentes o APF foi previamente aquecido até 60°C e sob agitação constante. A reação foi realizada em atmosfera inerte usando nitrogênio e com uma rampa de aquecimento de 80°C por 1 hora, 120°C por 2 horas e finalmente a 160°C por mais duas horas. Após término do tempo de reação, a mistura foi vertida em água contendo gelo pilado e sob agitação constante e então neutralizado com solução saturada de NaHCO₃ até cessar a efervescência atingindo assim um pH próximo de 7,0. O produto escuro foi filtrado, lavado com H₂O e seco em estufa a 70°C.

A próxima etapa foi a realização de extração sólido líquido utilizando Soxhlet e acetona como solvente de extração. O solvente então foi removido por rotoevaporador e o sólido foi purificado em coluna cromatográfica usando como fase estacionária sílica gel 60 (0,063 mm - 0,200 mm) e CHCl_3 / acetona 20:1 como eluente. O rendimento foi na ordem de 8%. Análise elementar para $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ ($255,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 61,18; H 3,55; N 16,46 e encontrado: C 60,66; H 3,02; N 15,88.

3.3. Síntese de derivados imínicos

A partir dos derivados benzazólicos (**3a-b**), foram obtidos os compostos (**5a-f**) segundo esquema de reação mostrado na Figura 55.

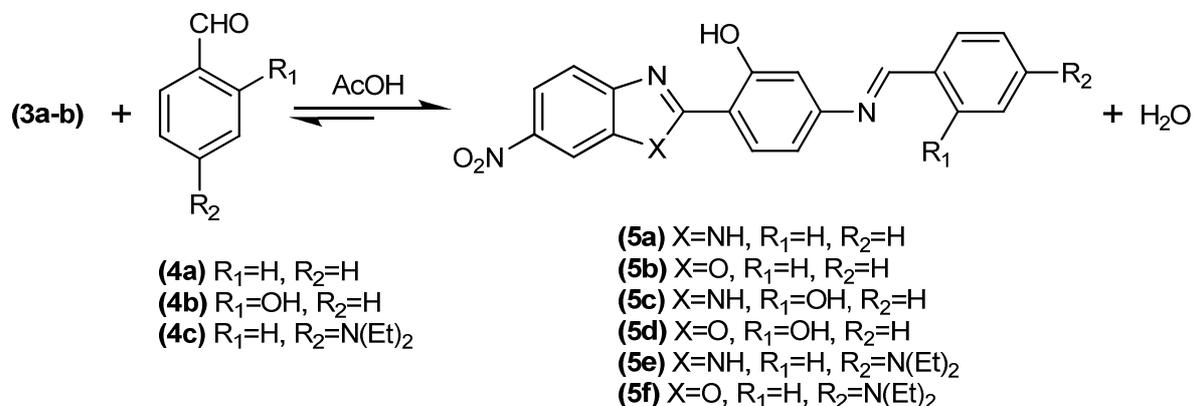


Figura 55. Reação de obtenção de Iminas (5a-f).

A montagem do equipamento, mostrada na Figura 56, foi realizada utilizando balão de fundo redondo acoplado com um extrator de água desenhado especialmente para esta reação a qual é colocada em seu interior peneira molecular. O solvente é recolocado sempre que o sistema estiver quase à secura, já que a peneira molecular absorve parte do solvente.

Sobre o extrator é acoplado um condensador e o balão é aquecido em banho de óleo. Todos os precursores foram sintetizados segundo esta montagem descrita. No sistema de refluxo, o solvente arrasta para o condensado a água que se formou na reação. Esta ao entrar em contato com o condensador goteja sobre a peneira molecular que tem por função retirar a água da reação. Os solventes escolhidos e empregados foram o etanol e isopropanol, que possuem pontos de ebulição próximos da água, favorecendo assim seu arraste. Cabe ressaltar que a reação se tornou possível devido a retirada de água do sistema deslocando o equilíbrio e permitindo uma maior conversão dos reagentes em produtos. Após o término do período de reação, o sistema foi esfriado a temperatura ambiente e depois resfriado em banho de água e gelo. Foi filtrado sob vácuo e em Funil de Hirsch. O produto foi lavado no funil com solvente gelado adequado e seco em estufa a 60-70°C.

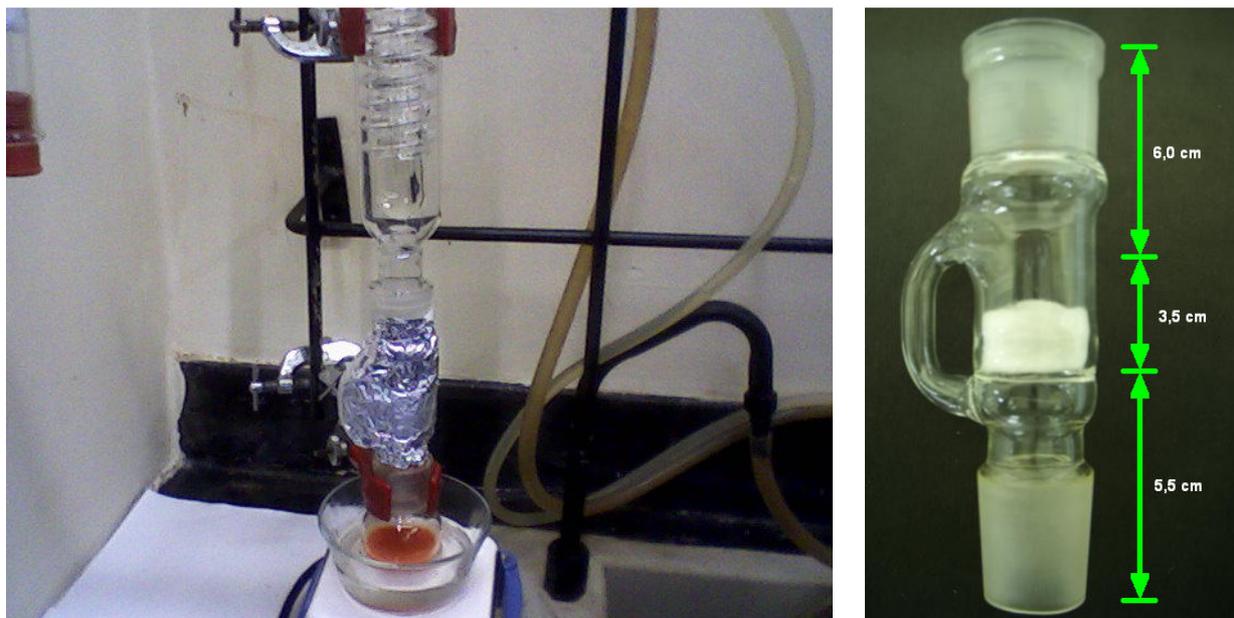
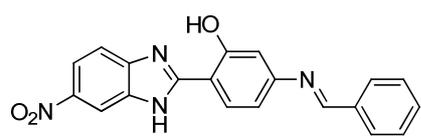


Figura 56. Esquema de montagem para síntese de iminas.

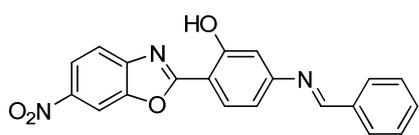
3.3.1. (*E*)-2-[6-Nitro benzimidazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (**5a**)



Em balão de fundo redondo foi adicionado 5 mL de isopropanol e o reagente 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (**3a**) (0,050 g, 0,185 mmol).

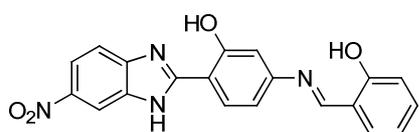
Adicionou-se excesso de benzaldeído (**4a**) (1,3 mmol, $d=1,040 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e então, ácido acético glacial (1,4 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. A mistura reacional ficou sob refluxo e agitação de 4-6 horas. Esta foi esfriada e o produto final que precipita no meio reacional foi filtrado e lavado com isopropanol gelado em torno de 4 a 6 pequenas porções até o solvente de lavagem ficar incolor. O produto foi seco em estufa a $60\text{-}70^\circ\text{C}$. Resultou num produto sólido de cor amarela com rendimento de 80-83%. Análise elementar para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ ($358,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 67,03; H 3,94; N 15,63 e encontrado: C 67,02; H 3,61; N 15,35.

3.3.2. (E)-2-[6-Nitro benzoxazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (5b)



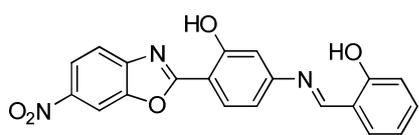
Em balão de fundo redondo foi adicionado 5 mL de isopropanol e o reagente 2-(4'-amino-2'-(hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (3b) (0,050 g, 0,185 mmol). Adicionou-se excesso de benzaldeído (4a) (1,3 mmol, $d = 1,040 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e então, ácido acético glacial (1,4 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. O sistema é mantido em refluxo que em primeiro momento a solução reacional é clara, alaranjado e sem precipitado que depois se forma um precipitado amarelado. O tempo de reação foi de 4-6 horas. Esta foi esfriada e o produto final que precipita no meio reacional foi filtrado e lavado com isopropanol gelado em torno de 4 a 6 pequenas porções até o solvente de lavagem ficar incolor. O produto foi seco em estufa a 60-70°C. Resultou num produto sólido de cor amarela com rendimento de 85%. Análise elementar para $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ ($359,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 66,85; H 3,65; N 11,69 e encontrado: C 66,08; H 3,39; N 11,42.

3.3.3. (E)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]]fenol (5c)



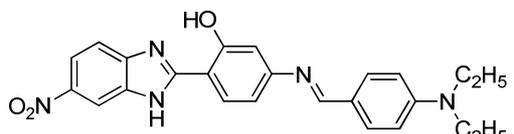
Em balão de fundo redondo, foi adicionado 5 mL de isopropanol, 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (3a) (0,05 g, 0,185 mmol) e um excesso de salicilaldeído (4b) (1,6 mmol, $d = 1,1674 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para garantir total conversão dos reagentes. Adicionou-se a mistura reacional ácido acético glacial (1,4 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. A mistura reacional ficou sob refluxo e agitação por 6 horas. Esta foi esfriada e o produto final que precipita no meio reacional foi filtrado e lavado em pequenas porções com isopropanol gelado até o solvente ficar quase que incolor. O produto foi seco em estufa a 60-70°C. O produto final é de cor laranja brilhante pouco solúvel à mediamente solúvel em etanol, pouco a quase insolúvel em isopropanol e solúvel em acetona. O Rendimento foi de 80-86%. Análise elementar para $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ ($374,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 64,17; H 3,77; N 14,97 e encontrado: C 63,70; H 3,62; N 14,81.

3.3.4. (E)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]fenol (5d)



Em balão de fundo redondo foi adicionado 5 mL de etanol, 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (**3b**) (0,050 g, 0,185 mmol) com agitação constante e um excesso de salicilaldeído (**4b**) (1,6 mmol, $d = 1,1674 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para garantir total conversão dos reagentes. Adicionou-se a mistura reacional ácido acético glacial (1,4 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. A mistura reacional ficou sob refluxo e agitação por 8-10 horas sem o uso de peneira molecular. Esta foi esfriada e o produto final que precipita no meio reacional foi filtrado e lavado com etanol gelado em 4 a 6 pequenas porções até o solvente ficar quase incolor. O produto foi lavado também com 2 pequenas porções de acetona, embora seja um pouco mais solúvel do que em etanol, garante a remoção total dos materiais de partida. O produto foi seco em estufa a 60-70°C. Resultou num produto sólido de cor amarela. Rendimento foi de 92%. Análise elementar para $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ ($375,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 64,00; H 3,49; N 11,20 e encontrado: C 63,83; H 3,41; N 11,19.

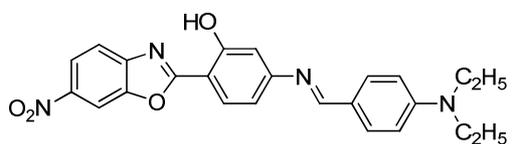
3.3.5. (E)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(4-N,N-dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5e)



Em balão de fundo redondo foram adicionados 5 mL de isopropanol, 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (**3a**) (0,050 g, 0,185 mmol) com agitação constante e um excesso de 4-(N,N-dietilamino)benzaldeído (**4c**) (0,035 g, 0,2 mmol) para garantir total conversão dos reagentes. Adicionou-se a mistura reacional ácido acético glacial (1,9 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. A mistura reacional ficou sob refluxo e agitação constante por 12 horas. A mistura reacional foi resfriada e o produto obtido que precipita, foi filtrado e lavado com isopropanol gelado em torno de 6 a 8 pequenas porções até o solvente ficar quase que incolor. O produto foi seco em estufa a 60-70°C resultando num sólido de cor vermelha. O produto vermelho é quase insolúvel em isopropanol, insolúvel em DMSO a temperatura ambiente e possível degradação com solubilização em DMSO a quente, pouco solúvel em acetonitrila, etanol e acetona. O Rendimento foi de 81%. Análise

elementar para $C_{24}H_{23}N_5O_3$ ($429,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 67,12; H 5,40; N 16,31 e encontrado: C 66,54; H 5,34; N 15,96.

3.3.6. (*E*)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(4-*N,N*-dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5f)



Em balão de fundo redondo foram adicionados 5 mL de isopropanol, 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (**3b**) (0,050 g, 0,185 mmol) com agitação constante e um excesso de 4-(*N,N*-dietilamino)benzaldeído (**4c**) (0,035 g, 0,2 mmol) para garantir total conversão dos reagentes. Adicionou-se a mistura reacional ácido acético glacial (1,9 mmol, $d = 1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) para promover a reação por catalise ácida. A mistura reacional ficou sob refluxo e agitação por 7 horas com aquecimento na primeira etapa, 18 horas sem aquecimento e com agitação na segunda etapa e na última etapa aquecimento e agitação por 4 horas. Esta foi esfriada e o produto final que precipita no meio reacional foi filtrado e lavado com isopropanol gelado em porções até o solvente de lavagem ficar quase incolor. O produto foi seco em estufa a $60\text{-}70^\circ\text{C}$. O resultado foi um sólido de cor vermelha pouco solúvel em isopropanol gelado e acetona gelada. O rendimento foi de 73%. Análise elementar para $C_{24}H_{22}N_4O_4$ ($430,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): teórico: C 66,97; H 5,15; N 13,02 e encontrado: C 66,99; H 4,98; N 12,67.

3.4. Resultados e discussões

Os compostos obtidos são todos instáveis em menor ou maior grau na presença de água acidificada, mas estáveis à luz e ao ar. Esta característica foi observada por análise de infravermelho após contato com a água, aparecendo assim novamente a banda de amina e nas características físicas como a mudança de cor idênticos aos substratos de partida, indicando que a reação inversa é promovida.

As reações usando os precursores **3a-b** para a formação de imina usando salicilaldeído não necessitou obrigatoriamente de meio ácido para ocorrer (é mais lento e gradativo em torno de 2-3 horas), mas com a adição de ácido a reação ocorre com mais facilidade diminuindo o tempo de reação (~30 minutos) e dando maior rendimento. Com o reagente benzaldeído já se faz uso de ácido como catalisador e a reação é mais lenta do que com uso de salicilaldeído. Com uso de 4-(*N,N*-dietilamino)benzaldeído é extremamente lenta e necessita de pelo menos 12-24 horas de reação para ocorrer e resulta em baixos rendimentos. O tempo de reação nos dá uma comparação, visto na **Figura 57**, que as velocidades de reação aumentam do 4-(*N,N*-dietilamino)benzaldeído para o salicilaldeído nas reações nucleofílica seguida de eliminação para a formação de iminas.

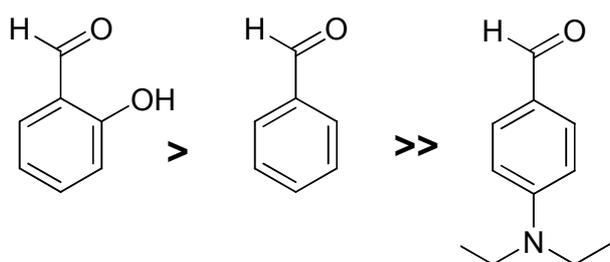


Figura 57. Ordem da diminuição do tempo de reação na formação de iminas.

Uma desvantagem verificada com o uso de etanol onde as reações que necessitaram utilizar peneira molecular o etanol tem a capacidade de arrastar particulados da peneira do que em comparação ao isopropanol. O isopropanol por possuir um ponto de ebulição maior pode arrastar mais facilmente a água e forma uma mistura azeotrópica mais fraca do que em etanol.

Um fator relevante e interessante para a melhora no tempo de reação é a temperatura. Quando ela se eleva a um patamar de em torno de 110-140°C que se

consegue utilizando isopropanol. Esta elevação de temperatura ocorre na medida em que o solvente vai ficando escasso no balão. O produto é deixado quase à secura com um volume de solvente em torno de 0,5 mL. As reações se mostraram mais rápidas verificando-se o tempo de alteração no máximo de mudança de seu aspecto e coloração de 30 minutos a 1 hora para ocorrerem para que não se perceba mais alterações visíveis. Foi deixado de 2-4 horas a mais para garantir a total conversão da reação. Cabe ressaltar que não houve estudos mais aprofundados de cinética de reação por não ser objetivo deste trabalho. A partir de então o procedimento utilizado em todas as reações foi utilizar 2 mL de solvente e observar a redução do seu volume e completando com mais solvente sempre que atingir o volume próximo a secura. A utilização da peneira foi como descrito anterior, e o ajuste do solvente é regulado pela absorção dele pela peneira ao passo que fique com aproximadamente 0,5 mL de solvente no sistema em refluxo. Isso foi uma grande vantagem, pois as moléculas **5e-f** sintetizadas pelo método anterior descrito como de difícil preparação, se tornou mais rápida com rendimentos na ordem de 70-80%.

O procedimento de purificação para bases de Schiff é de simplesmente lavar o produtos de reação, já que os produtos são pouco ou quase insolúveis em isopropanol, diferentemente dos reagentes de partida. Com a baixa temperatura de reação e quantidade de solvente maior do método anterior, não proporcionava boa conversão para intervalos de reação menores e os produtos apresentavam-se contaminados por benzazóis, comprovados por espectroscopia de infravermelho.

Este método nos dá um bom indicativo de que as reações podem ocorrer em presença de microondas, já que os produtos se formam a alta temperatura e baixa quantidade de solvente.

3.4.1. Espectro de infravermelho

Observa-se o estiramento do grupo N-H do nitrogênio azóxico, do composto **3c**, apresenta um alargamento (Figura 58) que causa a quase completa sobreposição das bandas em 3385 cm^{-1} ($\nu_s\text{ NH}_2$) e 3477 cm^{-1} ($\nu_a\text{ NH}_2$) e a banda de Fermi do NH_2 ($\nu\text{ NH}_2$, 3215 cm^{-1}) do tipo sobretom,^{71,191} referente a flexão fora do plano em 1608 cm^{-1} de amina primária. A ocorrência do alargamento e as bandas ficarem tão próximas quase em sobreposição deve-se à banda N-H ($\nu\text{ NH}$, 3313 cm^{-1}), pois esta característica não se verifica no composto **3a** que possui o grupo OH fenólico na posição 4'. Em outras moléculas como a **3b**, **APBO** e **AHPBO** não acontece também tal alargamento com ou sem a presença do grupo OH na posição 4'. Na molécula **3d**, embora apresente o grupo N-H e não possuindo o grupo OH na posição 4' as bandas são bem finas. Portanto, o alargamento se deve a presença do grupo N-H na estrutura a qual não possua o grupo OH na posição 4'. As bandas definidas de NH_2 (ν_a , ν_s) do composto **3c** estão de acordo em semelhança com as definidas para os espectros das moléculas **3a-b** e **3d**.

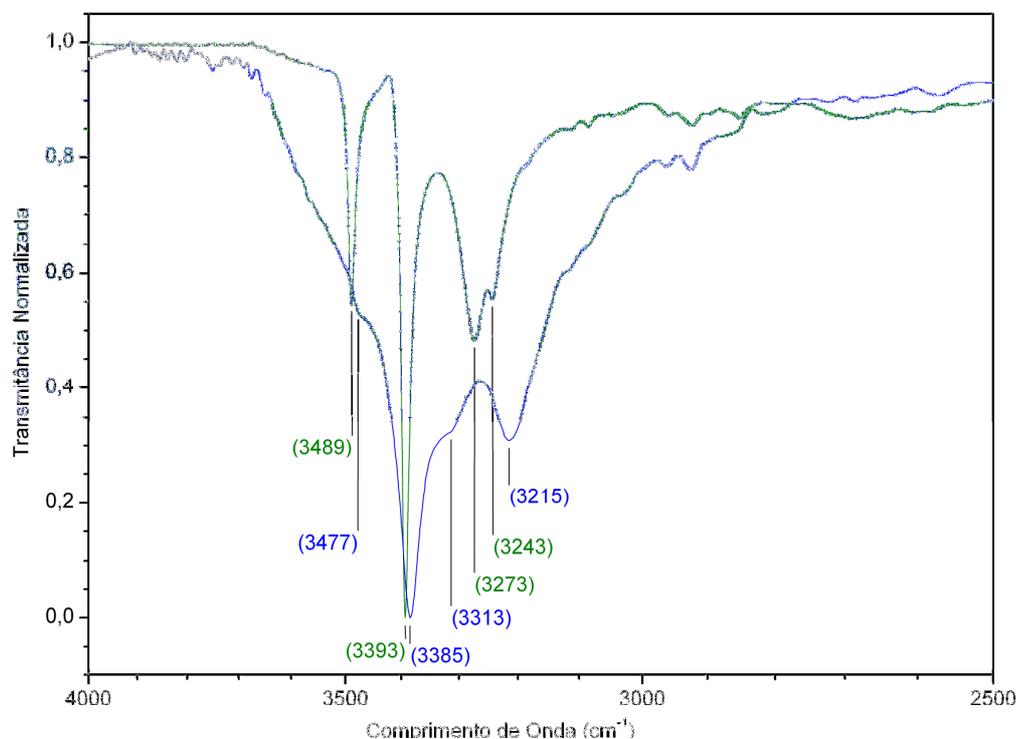


Figura 58. Comparação das bandas do espectro de infravermelho normalizado dos grupos N-H e NH_2 das moléculas **3a** (verde) e **3c** (azul).

“Sobretons (overtones) são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja ν o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de 2ν , 3ν , etc. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado.¹⁹²”

A Figura 59 mostra o espectro de infravermelho de um precursor benzazólico que após ser funcionalizado resultando numa base de Schiff, desaparecem os sinais correspondentes dos estiramentos NH_2 e aparece um sinal característico da imina, bem próximo ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ aromático. Tal comportamento se observa em todos os compostos sintetizados.

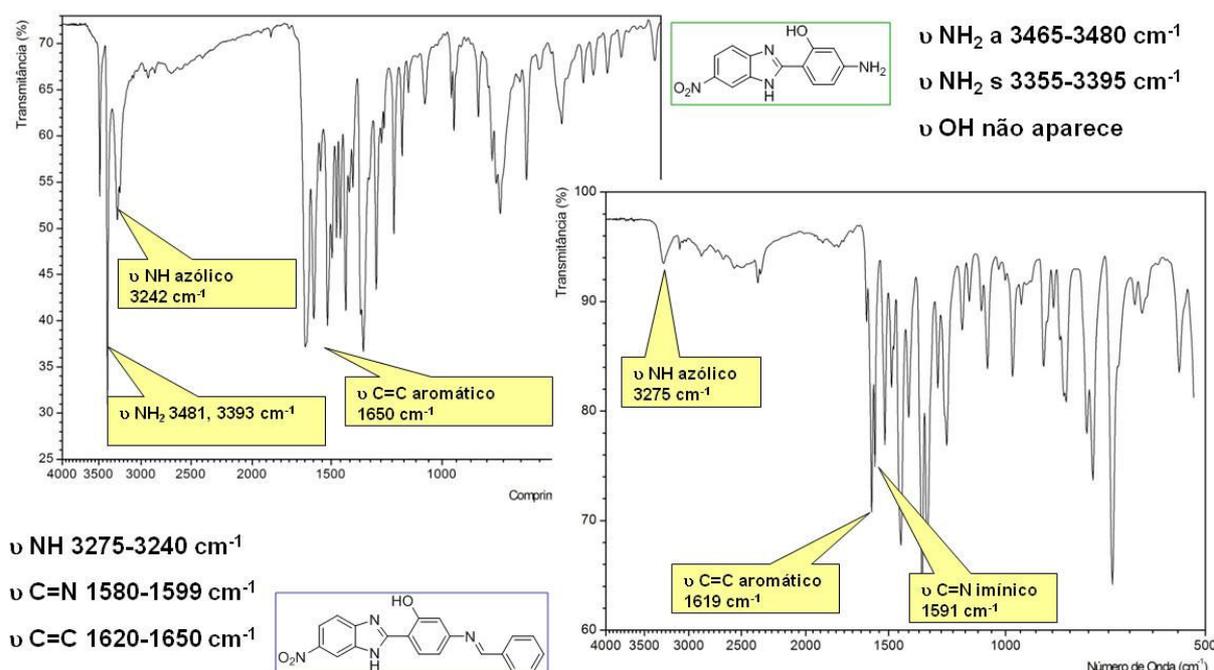


Figura 59. Espectro de infravermelho antes e depois da funcionalização de um derivado benzazólico.

A Tabela 6 mostra um resumo dos valores de número de onda das moléculas sintetizadas. Para o composto **3a**, encontramos uma banda de Fermi em 3273 cm⁻¹ de deformação de NH₂ e a sua correspondente de frequência dividida de estiramento NH₂ primário em 1638 cm⁻¹ quase sobreposto a banda de estiramento C=C do aromático em 1650 cm⁻¹.

Para o composto **3d**, encontramos uma banda de Fermi do tipo sobretom em 3238 cm⁻¹ de deformação do NH₂ e a sua correspondente de frequência dividida de estiramento NH₂ primário em 1617 cm⁻¹. Já para o composto **5e**, encontramos com uma análise mais detalhada, uma banda de estiramento CH aromático de baixa intensidade e praticamente encoberta em 1485 cm⁻¹ que condiz com os outros compostos na mesma região de vibração. Existe uma banda de Fermi do tipo sobretom muito fraca em 3273 cm⁻¹ de deformação do NH₂ para o composto **3b**, e a sua correspondente de frequência dividida de estiramento NH₂ primário em 1609 cm⁻¹. Para os compostos **3a-b** e **5a-f**, era previsto que o estiramento de hidroxila fenólica, facilmente identificado como um sinal bem característico na região de 3700 e 3500 cm⁻¹, mas devido a forte ligação de hidrogênio intramolecular estes estiramentos não são observados.

Tabela 6. Dados referentes à espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os valores estão representados em número de ondas (cm⁻¹).

Mol.	NH ₂ a	NH ₂ s	NH ₂ f	NH	C=C Arom.	C=C Arom.	C=N imina	CH Arom.	CH Alif.	NO ₂ a	NO ₂ s
3a	3481	3393	3273	3242	1650	1422	-	n.i.	-	1520	1334
3b	3481	3383	3233	-	1636	1439	-	3123	-	1502	1323
3c	3477	3385	3215	3313	1626	1435	-	n.i.	-	1514	1335
3d	3468	3358	3328	-	1640	1436	-	3115	-	1515	1339
5a	-	-	-	3275	1619	1436	1591	3097	-	1519	1336
5b	-	-	-	-	1637	1433	1599	3088	-	1525	1336
5c	-	-	-	n.i.	1614	1473	1594	3099	-	1517	1338
5d	-	-	-	-	1638	1488	1580	3103/3085	-	1528	1341
5e	-	-	-	n.i.	1635	1485	1585	3078	2975/2928/2870	1524	1342
5f	-	-	-	-	1633	1487	1587	3099	2964/2922/2852	1515	1328

n.i.: não indentificado no espectro; a: assimétrico; s: simétrico; f: banda de Fermi.

Uma tabela comparativa (Tabela 7), com os dados referentes aos dois compostos benzazólicos já descritos na literatura,^{51,193} apresenta os dados a partir da técnica de FT-IR.

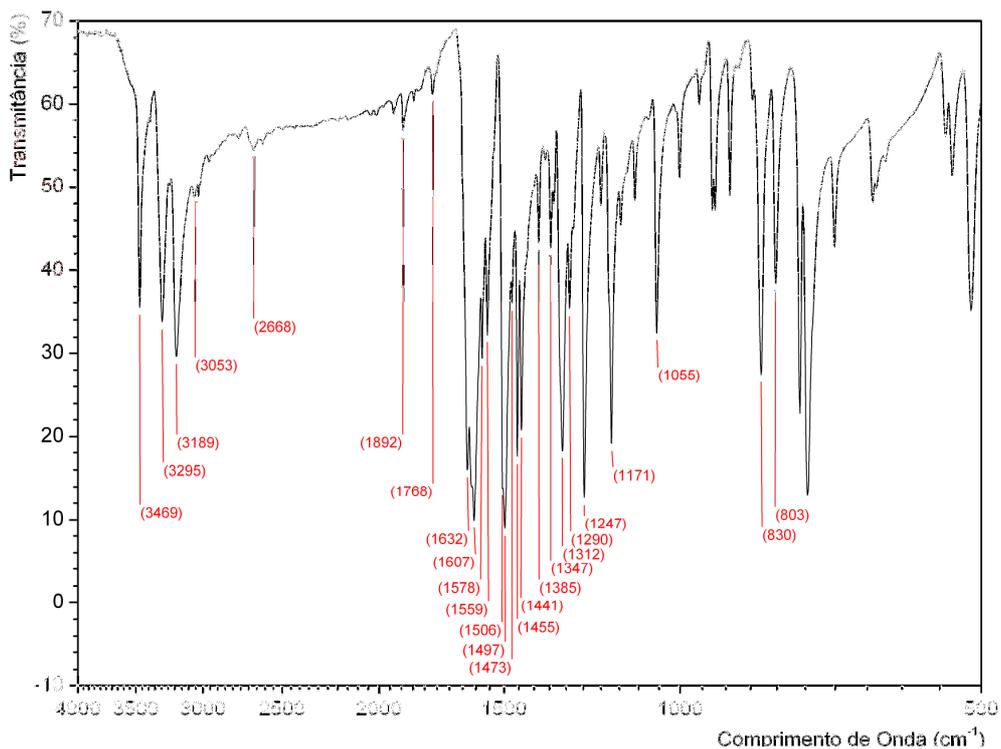


Figura 60. Espectro de infravermelho da molécula AHPBO.

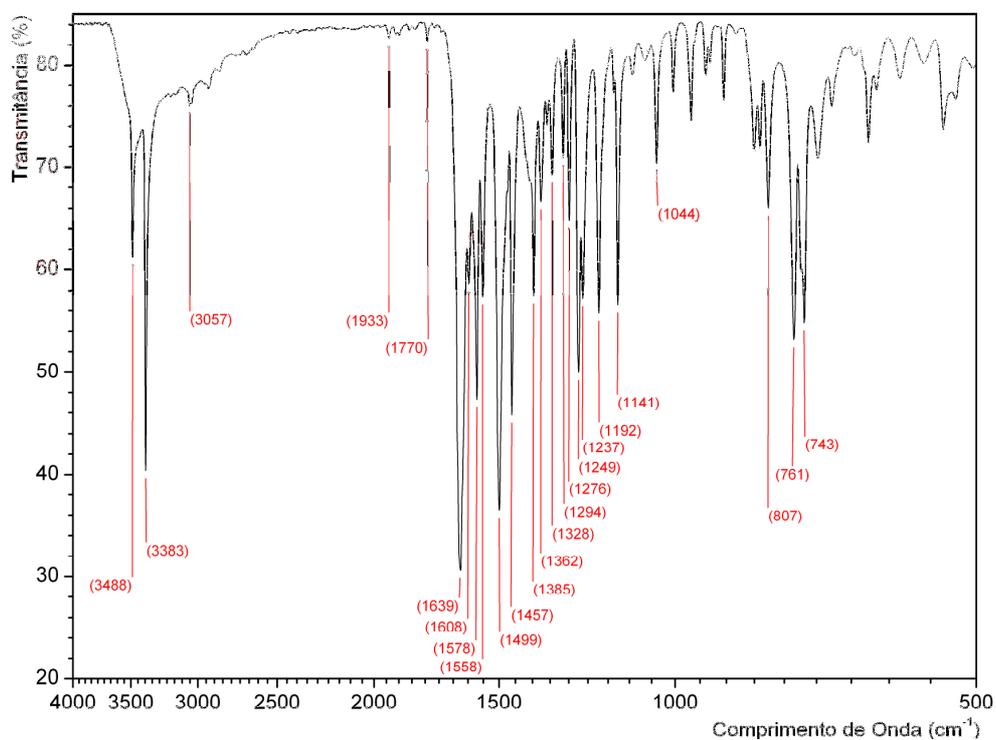


Figura 61. Espectro de infravermelho da molécula APBO.

Tabela 7. Dados referentes à espectroscopia de absorção na região do infravermelho para comparação com as moléculas **3b** e **3d**. Os valores estão representados em número de ondas (cm^{-1}).

Molécula	NH ₂ a	NH ₂ s	NH ₂ f	C=C Arom.	C=C Arom.	CH Arom.
APBO	3469	3295	3189	1632	1455	3053
AHPBO	3488	3383	-	1639	1457	3057

Para a molécula de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol, **AHPBO**,¹⁹³ não foi encontrado uma banda de Fermi de deformação de NH₂, porém já encontramos na molécula de 2-(4'aminofenil)benzoxazol, **APBO**,⁵¹ a banda de Fermi de deformação de NH₂ em 3189 cm^{-1} com uma frequência dividida (ν NH₂, 1607 cm^{-1}) apresentando-se como um pequeno ombro e quase sobreposto a banda de vibração fora do plano do NH₂ (indica amina primária, ν NH₂, 1616 cm^{-1}). Comparando o **AHPBO** e o **APBO** (**Figura 62**), que não possuem o grupo nitro com os respectivos **3d** e **3b**, composto que possuem o grupo nitro, verifica-se que o número de onda para os estiramentos do grupo amino não se alteram. Isto significa que o grupo nitro não tem influência direta sobre os estiramentos, mas sim devido ao grupo OH ligado em posição meta ao grupo amino. A diferença de estiramento assimétrico do NH₂ entre o **AHPBO** e **APBO** é de 19 cm^{-1} e a diferença de estiramento assimétrico do NH₂ entre a molécula **3d** e **3b** foi de 13 cm^{-1} , mantendo se assim muito semelhante.

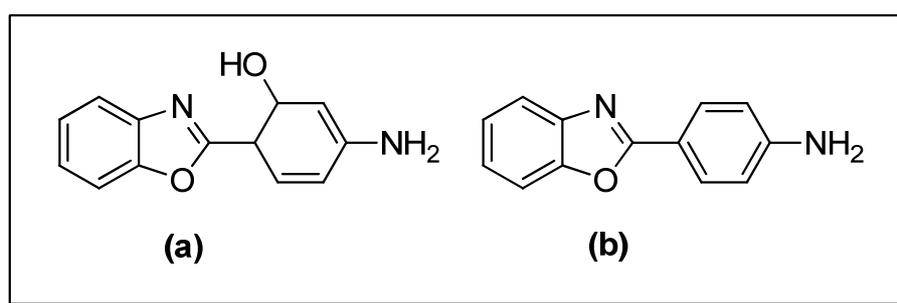


Figura 62. Estrutura dos compostos benzoxazólicos AHPBO (a) e APBO (b).

3.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

As reações químicas das moléculas sintetizadas neste trabalho apresentam características espectroscópicas comparativas entre os produtos e os precursores apresentando sinais característicos de sua modificação estrutural através da modificação química fazendo desaparecer sinais, como por exemplo, dos hidrogênios do grupo NH_2 e aparecendo sinal do hidrogênio imínico $-\text{N}=\text{CH}-$. Os espectros de RMN, realizados a 300 MHz, estão de acordo com as estruturas esperadas (**Figura 63** e **Figura 64**), verificadas em conjunto com as análises de espectroscopia de infravermelho. Os espectros de RMN obtidos dos precursores benzazólicos **3a** e **3b** foram também comparados com as informações publicadas em literatura,^{15,16} coincidindo com os espectros obtidos.

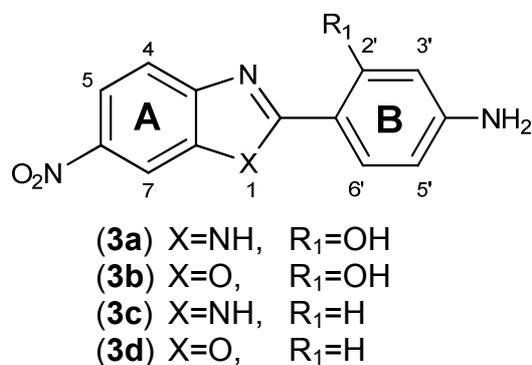


Figura 63. Estrutura dos compostos benzazólicos (3a-d).

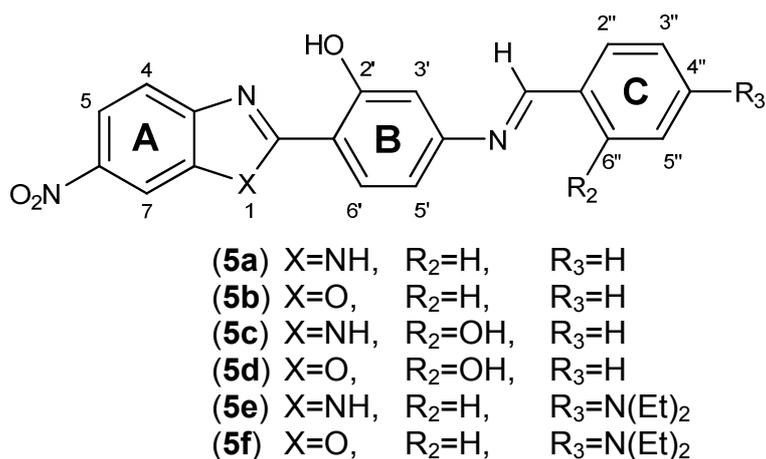


Figura 64. Estrutura dos compostos imínicos (5a-f).

Os compostos benzazólicos (**3a-d**), apresentam o sinal dos hidrogênios do grupo amino 5,9 a 6,4 ppm. No composto **3a**, estes hidrogênios aparecem mais blindados em mais baixo deslocamento químico do que em relação ao **3b**. Isto pode estar relacionado com o nitrogênio da amina ser mais doadora para o anel em consequência do caráter mais retirador de elétrons do oxigênio do anel azólico no composto **3b** do que o grupo –NH– do anel azólico. O mesmo pode ser verificado para as benzazóis **3c** e **3d** em que o hidrogênio da amina da benzoxazol **3d** aparece mais deslocado para campo baixo do que o hidrogênio da amina na benzimidazol **3c**.

O composto **3c** apresenta um conjunto de sinais muito próximos um do outro na faixa de 8,33 a 7,63 ppm, mas bem definidos e não sobrepostos. O hidrogênio H5 no deslocamento químico 8,06 ppm com $J_o = 8,7$ Hz aparece como um singlete a qual deveria aparecer um duplo dublete bem característico de acoplamento orto com o hidrogênio H4 e meta com o hidrogênio H7. Uma análise mais detalhada se confirma um singlete quase desdobrado a duplo dublete a qual não foi possível calcular a constante de acoplamento J_m devido ao sinal aparecer como um ombro. Assim, neste deslocamento o sinal do hidrogênio H5 está de acordo em analogia com os outros espectros para este deslocamento químico.

Os compostos oxazólicos apresentam para o H7 um dublete entre 8,5 e 8,8 ppm devido ao acoplamento com o H5 com J_m variando 1,8 Hz e 2,1 Hz. Já para os compostos imidazólicos, observa-se um singlete entre 8,3 e 8,5 ppm, pouco alargado na maioria das vezes, do H7 acoplado-se com o H5. A provável explicação para a existência de um desdobramento químico nos compostos benzoxazólicos é a influência da nuvem eletrônica, sendo mais pronunciado no grupo -NH- do anel azólico sobre o H7 do que sobre o grupo –O– do anel azólico.

No composto **5a** observa-se um sinal multiplete em aproximadamente 7,57 ppm, indicando pela integração 3 hidrogênios, sendo provável ser H3", H4" e H5". O sinal do hidrogênio da imina –N=CH– no composto **5f** (8,32 ppm) possui menor deslocamento químico em relação ao composto **5a** (8,70 ppm) por estar mais blindado em decorrência da maior densidade eletrônica sobre o hidrogênio da imina devido do grupo colocador de elétrons -N(C₂H₅)₂ ligado ao anel aromático C.

No composto **5b**, temos sinais muito próximos, sendo provavelmente, em 8,10 ppm do H6', 8,04 ppm do H4 e 8,01 ppm do H2" e H6" sobrepostos. As constantes de acoplamento e o deslocamento químico, e em analogia com os espectros dos

compostos benzazólicos, ajudaram a indicar os mais prováveis hidrogênios referentes a estes sinais. Um sinal multiplete também é observado em 7,58 ppm representando provavelmente os hidrogênios H3", H4" e H5" do anel aromático C.

No composto **5c**, o sinal do hidrogênio do grupo OH do anel aromático B está sobreposto ao sinal do hidrogênio do mesmo grupo, encontrado no anel aromático C, e, devido a isto, aparece apenas um sinal alargado em consequência da troca com hidrogênio deutério do solvente em aproximadamente 13,1 ppm. Um sinal fino representando um hidrogênio, do anel azólico em 12,83 ppm aparece sobre o sinal alargado do hidrogênio do grupo OH. Por analogia com as moléculas **3a**, **3b**, **5a** e **5f** o sinal do H3' aparece como um dublete em 7,12 ppm, $J_o = 2,1$ Hz estando dentro da região de multipletes dos hidrogênios do anel aromático C em 7,04 ppm. Há um outro sinal difícil de ser verificado é o triplo triplete em 7,44 ppm de $J_m = 0,9$ Hz e $J_m = 1,8$ Hz. Não dever ser sobreposição, pois além de ser um hidrogênio, a contagem total dos hidrogênios na estrutura não poderia ser sobreposição e sugere-se que seja o H4" ou H6". Outra observação é a sobreposição de sinais dos hidrogênios H4 e H5 em torno de 8,15 ppm fato que não foi verificado nos compostos **5a** e **5f**. Para o composto **5f**, existe uma sobreposição de sinais a 6,89 ppm de duplo dublete referentes ao H5' e dublete do H3'.

Os compostos **5d** e **5e** apresentaram problemas de solubilidade nos solventes disponíveis e assim precisaram ser realizados sua identificação em DMSO utilizando algumas gotas de ácido trifluoracético deuterado para melhorar a sua solubilidade. Neste procedimento foi constatada uma degradação parcial do composto, mesmo assim, por apresentarem sinais pouco intensos em relação ao produto de interesse, não atrapalharam na identificação final do mesmo.

Uma relação completa de todos os sinais provenientes de cada estrutura é apresentada abaixo.

2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (3a)

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 13,07 (s largo, 1H, OH); 12,27 (s largo, 1H, NH); 8,35 (s, 1H, H7); 8,08 (dd, 1H, H5, $J_m = 1,8$ Hz, $J_o = 8,7$ Hz); 7,72 (d, 1H, H6', $J_o = 8,7$ Hz); 7,65 (d, 1H, H4, $J_o = 8,7$ Hz); 6,25 (d, 1H, H5', $J_m = 1,5$ Hz, $J_o = 8,4$ Hz); 6,17 (d, 1H, H3', $J_m = 1,5$ Hz); 5,99 (s, 2H, NH₂).

2-(4'-Amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzoxazol (3b)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 10,89 (s, 1H, OH); 8,59 (d, 1H, H7, $J_m=1,8$ Hz); 8,27 (dd, 1H, H5, $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,4$ Hz); 7,83 (d, 1H, H4, $J_o=8,7$ Hz); 7,68 (d, 1H, H6', $J_o=8,7$ Hz); 6,38 (s, 2H, NH₂); 6,32 (d, 1H, H5', $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 6,18 (d, 1H, H3', $J_m=2,1$ Hz).

2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzimidazol (3c)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 13,12 (s largo, 1H, NH); 8,33 (s largo, 1H H7); 8,06 (d, 1H, H5, $J_o=8,7$ Hz); 7,90 (d, 2H, H2' e H6', $J_o=7,2$ Hz); 7,63 (d, 1H, H4, $J_o=7,2$ Hz); 6,70 (d 2H, H3' e H5', $J_o=7,2$ Hz); 5,84 (s largo, 2H, NH₂).

2-(4'-Aminofenil)-6-nitrobenzoxazol (3d)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 8,54 (d, 1H, H7, $J_m=2,1$ Hz); 8,24 (dd, 1H, H5, $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 7,90 (dd, 2H, H2' e H6', $J_o=8,7$ Hz); 7,80 (d, 1H, H4, $J_o=8,7$ Hz); 6,72 (dd, 2H, H3' e H5', $J_o=8,7$ Hz); 6,29 (s, 2H, NH₂).

(E)-2-[6-Nitro benzimidazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (5a)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 13,51 (s largo, 1H, OH); 12,63 (s largo, 1H, NH); 8,70 (s, 1H, N=CH); 8,55 (s largo, 1H, H7); 8,18 (dd, 1H, H5, $J_m=1,8$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 8,18(d, 1H, H6', $J_o=9$ Hz); 7,98 (m, 2H, H2" e H6"); 7,83 (d, 1H, H4, $J_o=8,7$ Hz); 7,57 (m, 3H, H4", H5" e H3"); 6,98 (dd, 1H, H5', $J_m=1,8$ Hz, $J_o=8,4$ Hz); 6,94 (d, 1H, H3', $J_m=1,8$ Hz).

(E)-2-[6-Nitro benzoxazolil]-5-(benzilidenoamino)fenol (5b)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 11,11 (s largo, 1H, OH); 8,77 (d, 1H, H7, $J_m=2,1$ Hz); 8,69 (s, 1H, N=CH); 8,36 (dd, 1H, H5, $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 8,10 (d, 1H, H6', $J_o=8,1$ Hz); 8,04 (d, 1H, H4, $J_o=8,7$ Hz); 8,01 (m, 2H, H2" e H6"); 7,58 (m, 3H, H3", H4" e H5"); 6,99 (dd, 1H, H5', $J_m=1,5$ Hz, $J_o=9$ Hz); 6,97 (d, 1H, H3', $J_m=1,55$ Hz).

(E)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]]fenol (5c)

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm) = 11,05 (s largo, 2H, OH sobreposto); 12,83 (s, 1H, NH); 9,01 (s, 1H, N=CH); 8,50 (s, 1H, H7); 8,17 (d, 1H, H4, $J_o=7,8$); 8,14 (dd, 1H, H5, $J_m=2,4$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 7,80 (d, 1H, H6', $J_o=8,7$ Hz); 7,68 (dd, 1H, H5',

$J_m=1,5$ Hz, $J_o=7,8$ Hz); 7,44 (td, 1H, H4" ou H6"); 7,12 (d, 1H, H3', $J_m=2,1$ Hz); 7,04 (m, 3H, H3", H5", H4" ou H6").

(E)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(2-hidroxi)benzilidenoamino]fenol (5d)

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- d^6 /CF₃COOD): δ (ppm) = 9,71 (s, 1H, OH); 8,37 (d, 1H, H7, $J_m=2,1$ Hz); 8,16 (dd, 1H, H5, $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 7,97 (s, 1H, H4 ou N=CH); 7,93 (s, 1H, N=CH ou H4); 6,69 (d, 1H, H6', $J_o=8,7$ Hz); 7,45 (dd, 1H, H5', $J_m=1,8$ Hz $J_o=7,5$ Hz); 7,34 (td, 1H, H4" $J_m=1,8$ Hz $J_o=8,4$ Hz); 6,81 (m, anel aromático C).

(E)-2-[6-Nitrobenzimidazolil]-5-[(4-N,N-dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5e)

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- d^6 /CF₃COOD): δ (ppm) = 9,17 (s, 1H, OH); 8,50 (s, 1H, N=CH); 8,31 (d, 1H, H7, $J_m=1,5$ Hz); 8,26 (dd, 1H, H5, $J_m=1,8$ Hz, $J_o=7,2$ Hz); 7,82 (d, 1H, H2" e H6", $J_o=9,9$ Hz); 7,78 (d, 1H, H6', $J_o=9,9$ Hz); 7,70 (d, 1H, H4, $J_o=8,7$ Hz); 6,81 (d, 2H, H3" e H5", $J_o=8,7$ Hz); 6,40 (d, 1H, H3' ou H5', $J_m=1,2$ Hz); 6,39 (d, 1H, H3' ou H5', $J_o=9,6$ Hz) 3,41 (q, 4H, CH₂); 1,08 (t, 6H, CH₃).

(E)-2-[6-Nitrobenzoxazolil]-5-[(4-N,N-dietilamino)benzilidenoamino]fenol (5f)

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 11,15 (s, 1H, OH); 8,50 (d, 1H, H7, $J_m=2,1$ Hz); 8,36 (dd, 1H, H5, $J_m=2,1$ Hz, $J_o=8,7$ Hz); 8,32 (s, 1H, N=CH); 8,03 (d, 1H, H4, $J_o=9$ Hz); 7,79 (d, 2H, H2" e H6", $J_o=8,4$ Hz); 7,76 (d, 1H, H6', $J_o=8,4$ Hz); 6,90 (dd, 1H, H5', $J_m=1,8$ e 2,1 Hz $J_o=6,3$ Hz); 6,88 (d, 1H, H3', $J_m=2,1$ Hz); 6,71 (d, 2H, H3" e H5", $J_o=9$ Hz), 3,95 (q, 4H, CH₂); 1,23 (t, 6H, CH₃).

3.4.3. Estudo fotofísico

A espectroscopia de absorção UV-Vis foi realizada em espectrofotômetro com célula que subtrai a linha de base do respectivo solvente da amostra com a célula da própria amostra. O slit utilizado para todos os experimentos foi de 2,0 nm. Uma solução padrão foi preparada dissolvendo em torno de um miligrama de amostra em um volume adequado de solvente. A mesma amostra então foi utilizada para se obter os espectros de excitação e emissão de fluorescência utilizando aberturas de 3, 5 e 10 nm dependendo da intensidade de fluorescência obtido. Se esta foi muito baixa, é ajustada a abertura para um valor que consiga aumentar a intensidade melhorando a resolução sinal/ruído.

O rendimento quântico de fluorescência foi obtido através do ajuste de intensidade de absorção menor que 0,05 da amostra e do padrão no espectrofotômetro e então medida a sua fluorescência nos mesmos máximos de emissão obtidos anteriormente nos mesmos solventes. Obtiveram-se experimentalmente as absorbâncias para o cálculo de rendimento quântico das moléculas como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8. Máximo de absorção e absorbância para cálculo de rendimento quântico.

Molécula	λ_{\max}^{abs} (nm)	Absorbância
3a	381	0,024
3b	390	0,026
3c	375	0,037
3d	385	0,035

O padrão foi preparado dissolvendo-se uma pequeníssima quantidade de sulfato de quinina,¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ $\Phi_{\text{ref}} = 0,55$, em ácido sulfúrico 0,5 mol·L⁻¹. Esta solução deu uma intensidade de absorção de 0,033 com um máximo em 346 nm. Foi construída uma curva de comparação de área para o padrão obtido a partir da emissão de fluorescência em cada comprimento de onda múltiplo de 3 nm na faixa de 250 até 400 nm. A área a ser utilizada do padrão é aquela a qual no comprimento de onda é próximo ao máximo de emissão da amostra em um determinado solvente. O rendimento quântico foi calculado utilizando-se a **(Equação 3)**.

Os solventes utilizados para os estudos fotofísicos são de grau P.A. e possuem as constantes dielétricas expressas na Tabela 9. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

Tabela 9. Constantes dielétricas de solventes.

Solvente	Abreviação	Constante Dielétrica
Acetonitrila	MeCN	36,64
Etanol	EtOH	24,3
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	9,08
1,4-Dioxano	Dioxano	2,22

Uma avaliação macroscópica da emissão de fluorescência dos derivados imínicos mostrou que os mesmos são pouco fluorescentes e, portanto não foram motivos de estudos de rendimento quântico. Nas Figura 63 e Figura 64 com a estrutura dos compostos utilizadas no estudo fotofísico.

3.4.3.1. Espectroscopia de absorção UV-Vis

Nas figuras seguintes estão apresentados os espectros normalizados de absorção de UV-Vis das benzazóis **3a-d** e dos produtos imínicos **5a-f** em solventes de diferentes polaridades. Os dados espectroscópicos são apresentados nas **Tabelas 10-13**.

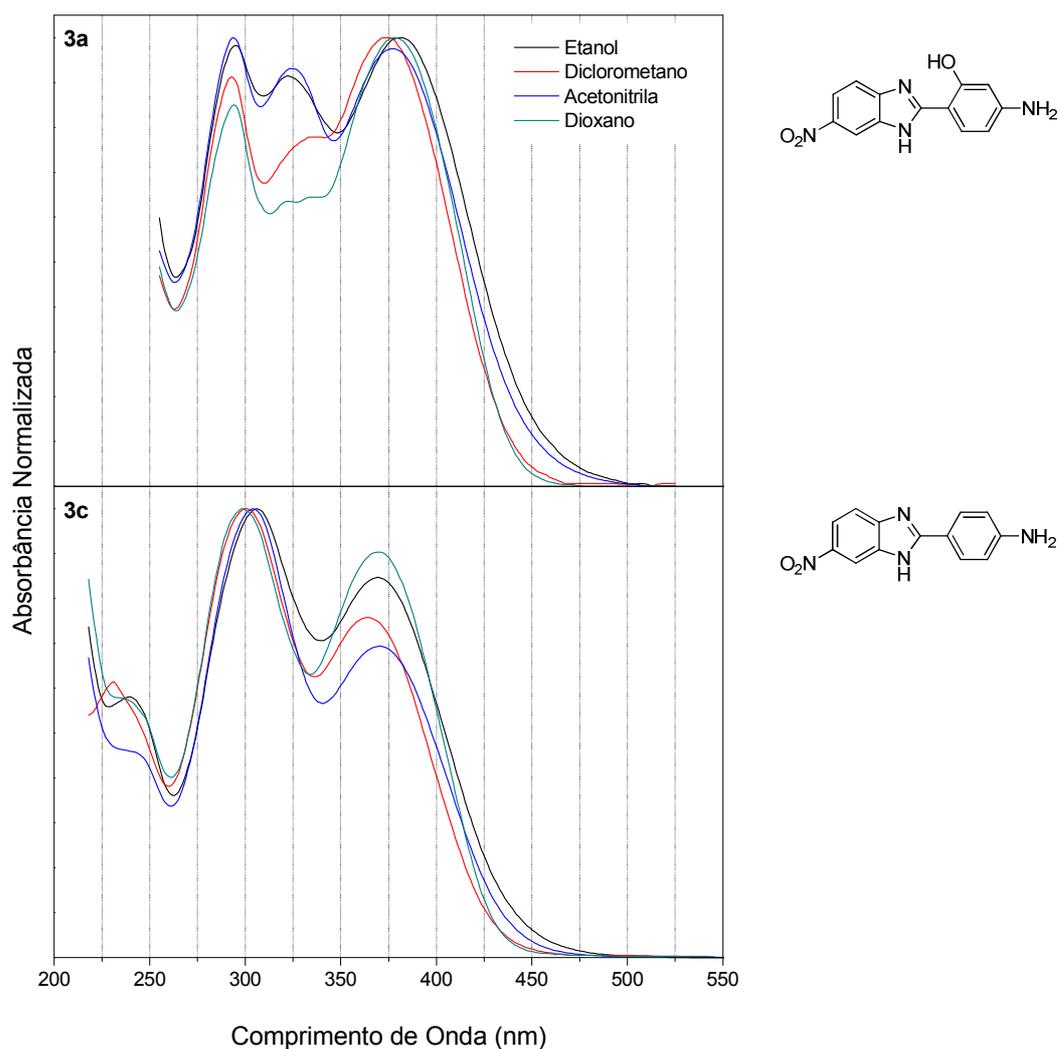


Figura 65. Espectros de absorção de UV-Vis dos precursores **3a** e **3c**.

Pode ser observado na Figura 65, o máximo de absorção (λ_{\max}^{abs}) localizado em aproximadamente 375 nm para precursor **3a** e 368 nm para o composto **3c**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 7 nm para o precursor **3a** e 5 nm para o precursor **3c**, indicando um moderado solvatocromismo. Os valores altos dos coeficientes de absorvidade molar (ϵ), na ordem de 10^4 L·mol⁻¹

$^1\text{cm}^{-1}$, estão de acordo com as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Uma característica interessante nos espectros de absorção de UV-Vis dos compostos **3a** e **3c** diz respeito à banda em torno de 375 nm, que é menor em intensidade no composto **3c** em relação ao composto **3a**. Este comportamento é peculiar e se verifica somente nos derivados imidazólicos. Tendo em vista que uma maior intensidade de absorção está diretamente relacionada com o coeficiente de absorvidade molar e este, com uma maior probabilidade de transição, podemos concluir que a transição eletrônica referente ao máximo de absorção do composto **3a** tem uma maior probabilidade de ocorrer que o do composto **3c**, indicando uma maior planaridade do composto **3a** provavelmente devido à interação de hidrogênio intramolecular, que não ocorre no composto **3c**. Por outro lado, observa-se que o composto **3c** apresenta uma banda de absorção mais intensa em torno de 300 nm, indicando que uma porção de menor conjugação apresenta-se mais planar que a estrutura toda. Esta segunda banda de absorção deslocada para menores comprimentos de onda deve estar associada somente à porção imidazólica, que provavelmente apresenta um mecanismo de prototropismo, responsável pela maior planaridade deste anel heterociclo.

Tabela 10. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos precursores **3a** e **3c**.

Corante	Solvente	Conc. (M)	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)
3a	Dioxano	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^4$	378
	CH_2Cl_2	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^4$	373
	MeCN	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^4$	377
	Etanol	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^4$	380
3c	Dioxano	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^4$	370
	CH_2Cl_2	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^4$	365
	MeCN	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^4$	370
	Etanol	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^4$	368

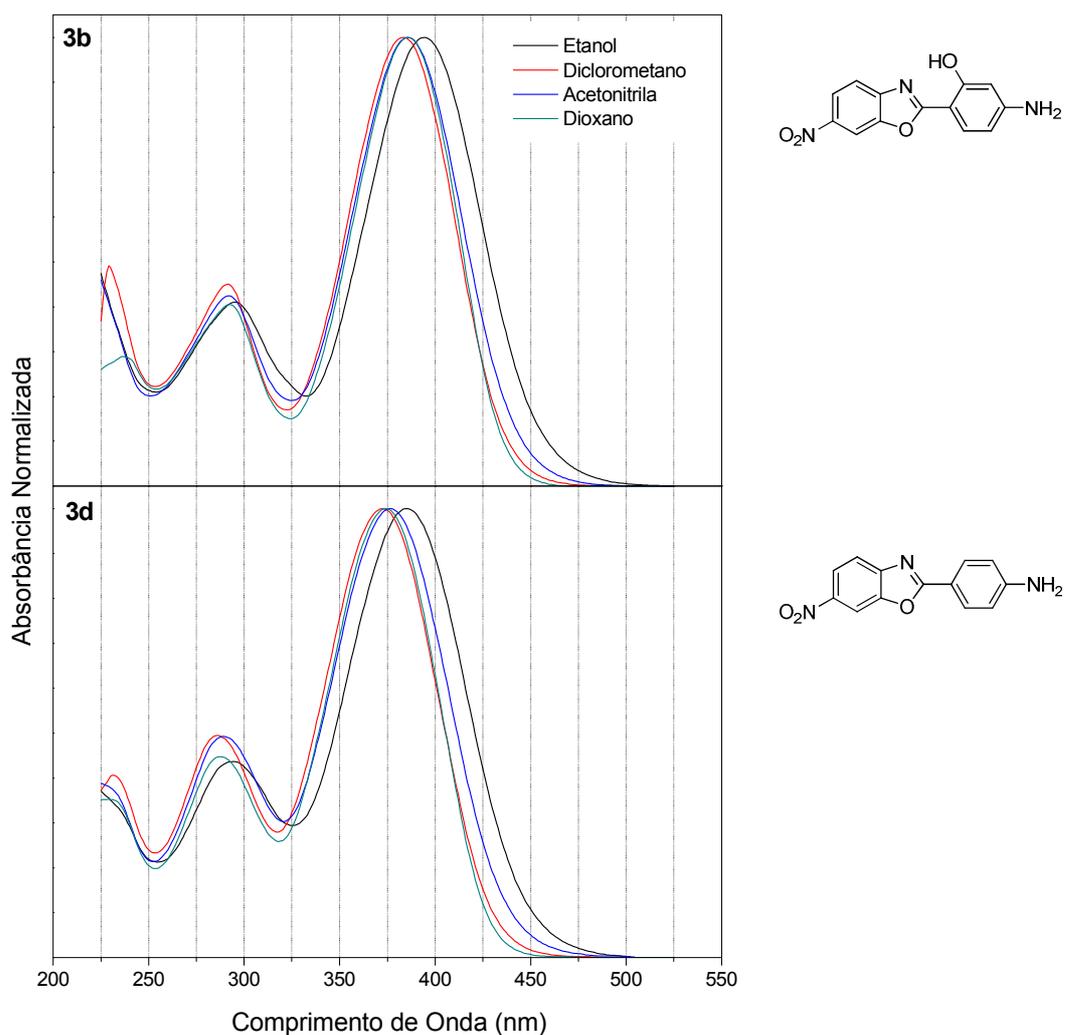


Figura 66. Espectros de absorção de UV-Vis dos precursores (3b-d).

Pode ser observado na Figura 66, o máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) localizado em aproximadamente 385 nm para precursor **3b** e 376 nm para o composto **3d**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 8 nm para o precursor **3b** e 11 nm para o precursor **3d**, indicando também um moderado solvatocromismo. Da mesma forma que o observado para os compostos **3a** e **3c**, as transições eletrônicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ devido aos valores elevados das absorvidades molares na ordem de $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Tabela 11. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos precursores **3b** e **3d**.

Corante	Solvente	Conc. (M)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)
3b	Dioxano	1,62 10 ⁻⁵	3,36 10 ⁴	386
	CH ₂ Cl ₂	1,47 10 ⁻⁵	5,26 10 ⁴	383
	MeCN	2,51 10 ⁻⁵	2,15 10 ⁴	386
	Etanol	1,11 10 ⁻⁵	3,61 10 ⁴	394
3d	Dioxano	2,35 10 ⁻⁵	2,63 10 ⁴	374
	CH ₂ Cl ₂	2,19 10 ⁻⁵	2,80 10 ⁴	372
	MeCN	9,40 10 ⁻⁶	3,00 10 ⁴	376
	Etanol	1,02 10 ⁻⁵	2,02 10 ⁴	385

Comparando-se os compostos **3a** com **3c** e **3b** com **3d**, tanto nos solventes polares apróticos e próticos, a presença do grupo auxocromo –OH desloca o máximo de absorção para o vermelho. Se compararmos os compostos **3a** com **3b** e **3c** com **3d** verifica-se que tem a tendência para os que possuem o heteroátomo –O– benzazólico é sempre mais deslocado para o vermelho em relação aos que possuem o heteroátomo –NH– benzazólico.

Outro fato que pode ser observado é a diferença entre os valores dos máximos em solvente dioxano e etanol para o composto **3c** é menor comparado ao composto **3d**. Os valores do máximo de absorção no dioxano e etanol para o composto **3c** ocorre deslocamento batocrômico, no composto **3d** ocorre deslocamento hipsocrômico menos acentuado. Ressalvando que as transições diferentes que existem nestes dois compostos estão relacionadas principalmente na diferença que existe do tipo de heteroátomo benzazólico. Já para os compostos **3a** e **3b** esta tendência não foi observada, sendo que estes em solvente dioxano e etanol existem uma tendência batocrômica do composto **3a** ao **3b**.

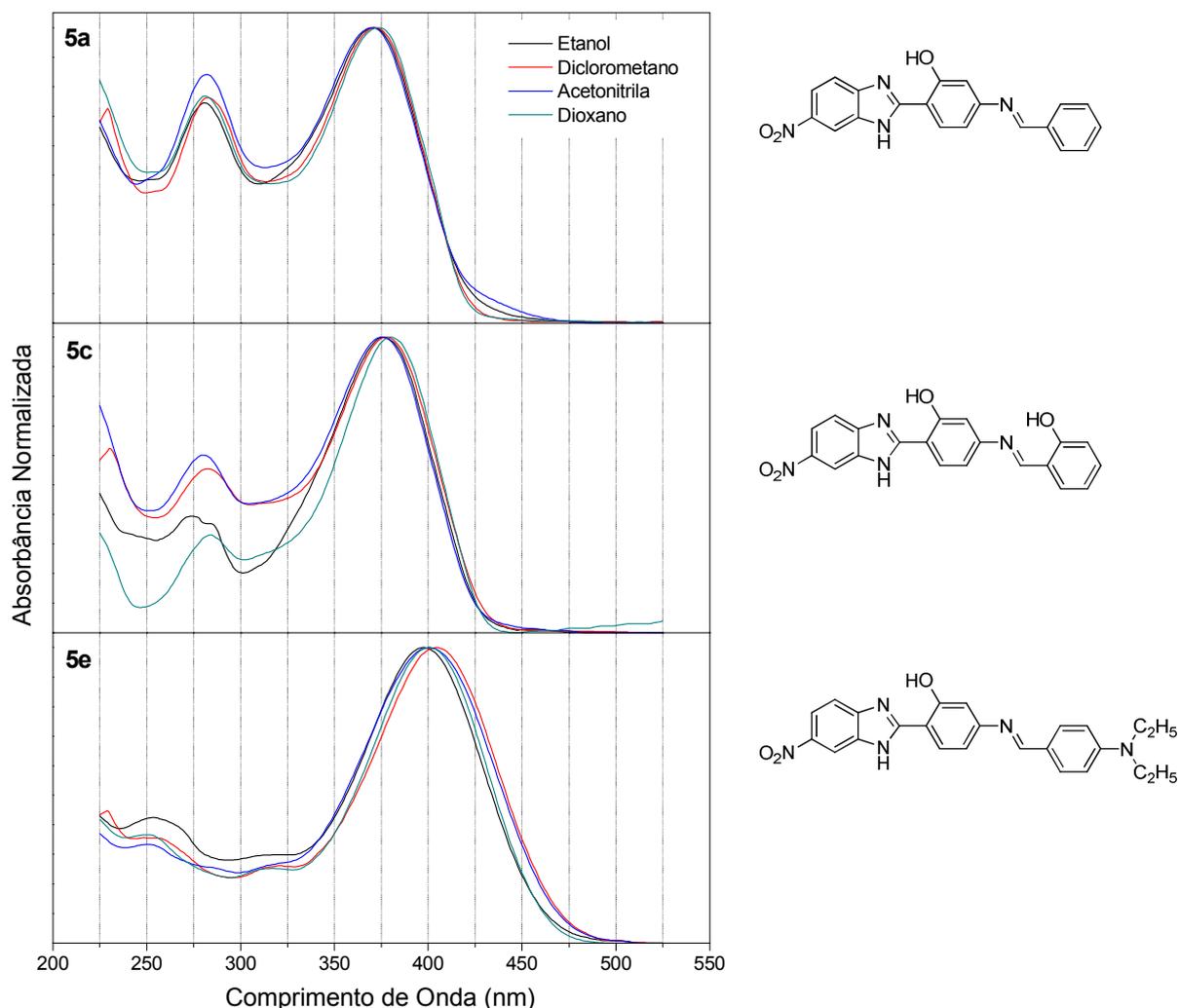


Figura 67. Espectros de absorção de UV-Vis dos corantes **5a**, **5c** e **5e**.

Pode ser observado na Figura 67, um máximo de absorção (λ_{max}^{abs}) localizado entre 370 e 374 nm para o corante **5a**, entre 376 e 380 nm para o corante **5c** e entre 397 a 403 nm para o corante **5e**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 4 nm para o corante **5a**, 4 nm para o corante **5c** e 6 nm para o corante **5e** indicando um menor solvatocromismo em relação ao produto de partida **3a**. Solvatocromismo similar ou próximo em relação ao precursor **3a** pode ser percebido nos compostos **5a** e **5c** enquanto que para o composto **5e** possui um deslocamento solvatocrômico acentuado para o vermelho variando entre 17 a 30 nm em relação ao precursor **3a**. Isto parece um indicativo de que a presença do grupo $-(C_2H_5)_2$ no anel aromático C está envolvido na maior estabilidade molecular nos compostos de base de Schiff devido a maior solvatação resultado da natureza batocrômica maior. O composto **5a** ocorre o inverso do composto **5c**, a qual possui

um deslocamento hipsocrômico em relação ao precursor **3a** variando seus valores pela diferença pequena de 1 a 8 nm. Assim ao calcular pela diferença dos valores dos máximos de absorção dos compostos **5a,b,e** com seu precursor **3a**, o deslocamento solvatocrômico verificado aumenta pela presença dos grupos ligados ao anel aromático C pela ordem H (**5a**) < 2-OH (**5c**) << 4-N(C₂H₅)₂ (**5e**).

Tabela 12. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos corantes 5a, 5c e 5e.

Corante	Solvente	Conc. (M)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)
5a	Dioxano	7,26 10 ⁻⁶	3,82 10 ⁴	374
	CH ₂ Cl ₂	6,14 10 ⁻⁶	3,60 10 ⁴	372
	MeCN	6,70 10 ⁻⁶	3,09 10 ⁴	370
	Etanol	8,37 10 ⁻⁶	2,44 10 ⁴	371
5c	Dioxano	2,94 10 ⁻⁶	3,88 10 ⁴	380
	CH ₂ Cl ₂	2,94 10 ⁻⁵	2,72 10 ⁴	377
	MeCN	3,21 10 ⁻⁶	4,37 10 ⁴	376
	Etanol	2,94 10 ⁻⁶	3,81 10 ⁴	377
5e	Dioxano	5,59 10 ⁻⁶	4,97 10 ⁴	400
	CH ₂ Cl ₂	2,61 10 ⁻⁶	4,41 10 ⁴	403
	MeCN	3,26 10 ⁻⁶	4,51 10 ⁴	401
	Etanol	2,79 10 ⁻⁶	4,22 10 ⁴	397

Pode-se observar que as transições eletrônicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, valores mais elevados para o ϵ em relação aos precursores indicam transições mais prováveis de ocorrer devido a uma maior planaridade da estrutura.

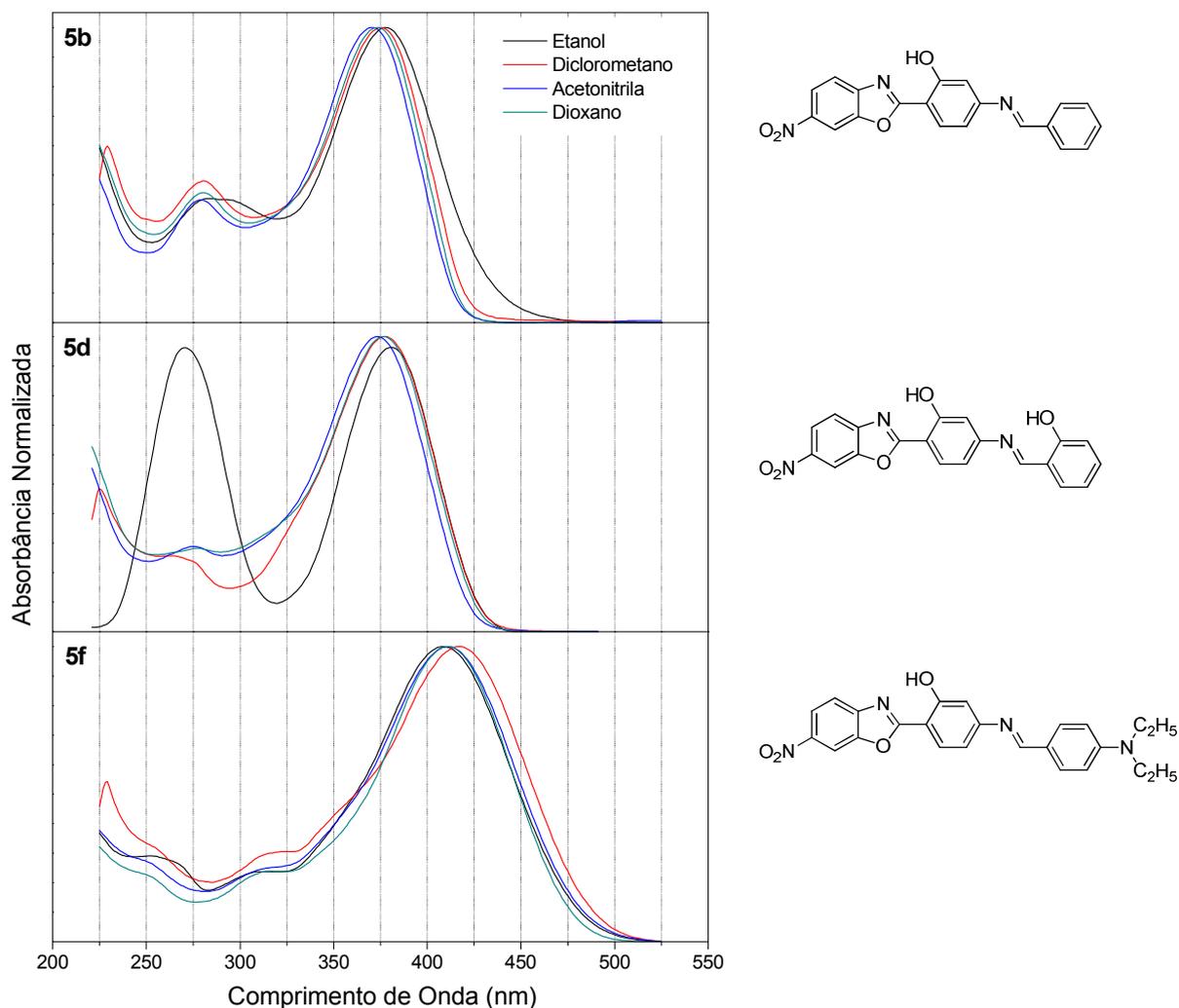


Figura 68. Espectros de absorção de UV-Vis dos corantes **5b**, **5d** e **5f**.

Pode ser observado na Figura 68, um máximo de absorção (λ_{\max}^{abs}) localizado entre 371 e 378 nm para o corante **5b**, entre 377 e 381 nm para o corante **5d** e entre 411 e 417 para o corante **5f**. A variação do deslocamento entre os máximos de absorção foi de 7 nm para o corante **5b**, 4 nm para o corante **5d** e 9 nm para o corante **5f**. Solvatochromismo similar ou próximo pode se encontrado nos compostos **5b,d** em relação ao precursor **3b** enquanto que para o composto **5f** possui um considerável deslocamento solvatoacrômico para o vermelho variando entre 14 a 34 nm em relação ao precursor **3b**, assim indicando uma influência da presença do grupo $-(C_2H_5)_2$ no anel aromático C. Outro fato que podemos constatar é que os corante **5b** e **5d** possui um deslocamento hipsocrômico em relação ao produto de

partida **3b**. Calculando-se pela diferença dos produtos em relação ao precursor **3b**, observa-se que o deslocamento solvatocrômico verificado, aumenta na presença dos grupos ligados ao anel aromático C pela ordem H (**5b**) < 2-OH (**5d**) << 4-N(C₂H₅)₂ (**5f**).

Tabela 13. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência dos corantes 5b, 5d e 5f.

Corante	Solvente	Conc. (M)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ_{\max}^{abs} (nm)
5b	Dioxano	1,45 10 ⁻⁵	4,30 10 ⁴	374
	CH ₂ Cl ₂	1,45 10 ⁻⁵	4,11 10 ⁴	375
	MeCN	7,79 10 ⁻⁶	4,11 10 ⁴	371
	Etanol	3,62 10 ⁻⁵	2,40 10 ⁴	378
5d	Dioxano	1,28 10 ⁻⁵	4,24 10 ⁴	381
	CH ₂ Cl ₂	1,39 10 ⁻⁵	4,56 10 ⁴	381
	MeCN	5,86 10 ⁻⁶	3,50 10 ⁴	377
	Etanol	1,39 10 ⁻⁵	1,62 10 ⁴	380
5f	Dioxano	9,29 10 ⁻⁶	4,67 10 ⁴	411
	CH ₂ Cl ₂	6,04 10 ⁻⁶	3,86 10 ⁴	417
	MeCN	1,02 10 ⁻⁵	3,81 10 ⁴	411
	Etanol	2,79 10 ⁻⁵	2,04 10 ⁴	408

Para todos os compostos benzazólicos **3a-d** e imínicos **5a-f**, segundo mostrado nas tabelas respectivas, o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para todos estes compostos estão em concordância com transições do tipo π - π^* verificados através dos dados experimentais. A localização das bandas de UV está de acordo com a estrutura esperada, tendo em vista que a adição de um grupo fortemente retirador de elétrons no caso o grupo -NO₂ acarreta em um deslocamento para o vermelho (batocrômico), comparado com a estrutura sem este grupo.¹⁹⁰ A presença de grupos ligados no anel aromático derivado do aldeído (anel aromático C), comparando-se com os mesmo heteroátomo benzazólico, verifica-se que existe uma tendência de maior deslocamento solvatocrômico para os compostos cujo este anel aromático tem como substituinte grupo com maior efeito elétron-doador. Os máximos de absorção dos compostos **3a-b** são maiores em relação aos compostos **3c-d** com ambos planaridade similar tanto na presença do grupo -OH como sem na posição 2' da benzazol. A planaridade dos compostos de Schiff da LEA (**5b,d**) são similares com base de Schiff contendo o grupo -N(C₂H₅)₂ (**5f**). Já nos

compostos de Schiff da LEN contendo o grupo $-N(C_2H_5)_2$ (**5e**) a planaridade é maior que todos os outros compostos de Schiff (**5a-d,e**).

Comparação entre os compostos de imínicos **5a-f** com mesmo tipo de estrutura, como por exemplo, com o grupo salicilil, mas com heteroátomos benzazólico diferente, se verifica que para os que possuem heteroátomo $-O-$ o solvatocromismo é maior do que com o heteroátomo $-NH-$ benzazólico. O mesmo ocorre para a comparação entre os compostos benzazólicos **3a-d** a qual o solvatocromismo é maior na presença do heteroátomo $-O-$ mesmo com ou sem a presença do grupo $-OH$ na posição 2'.

3.4.3.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência e excitação

Nas figuras seguintes estão apresentados os espectros normalizados de emissão de fluorescência dos compostos benzazólicos **3a-d** e dos produtos imínicos **5a-f** em solventes de diferentes polaridades e a temperatura ambiente. O comprimento de onda máximo de absorção obtido pela técnica de espectrofotometria de UV-Vis foi utilizado como parâmetro de excitação para medições de emissão de fluorescência salvo quando indicado diferentemente na legenda do gráfico. O espectro de excitação foi obtido selecionando-se o comprimento de onda de uma das bandas de emissão fluorescência de interesse. Os dados espectroscópicos assim obtidos estão apresentados nas **Tabelas** 14-21.

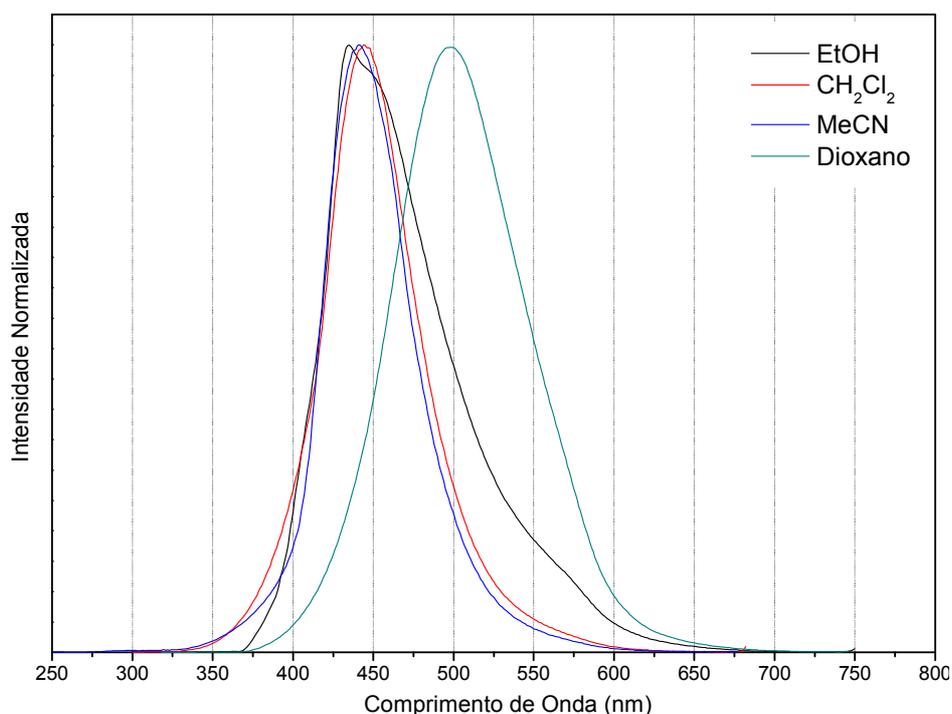


Figura 69. Espectros de emissão de fluorescência do precursor **3a**.

Nos espectros de emissão de fluorescência do precursor **3a** (Figura **69**), uma banda principal pode ser observada, localizada entre 444 e 499 nm. As bandas de máximo de emissão 1,4-dioxano estão mais deslocadas do máximo de emissão do solvente etanol, acetonitrila e diclorometano com diferenças em torno de 60 nm. Valores para os deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 55 a 121 nm.

Esses resultados indicam que os processos no estado excitado provavelmente não são do tipo ICT, pois o maior deslocamento de Stokes foi observado com o solvente de menor constante dielétrica. Observa-se também um maior solvatocromismo no estado excitado ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 64 \text{ nm}$) em relação ao estado fundamental. Isto indica que solventes polares ou polares próticos estabilizam no estado fundamental a espécie enol ($E_{\text{I-III}}$) que não apresentam ES IPT conforme mostra a Figura 37.

Para melhor elucidar qualitativamente quais as espécies estão presentes em solução no estado fundamental e no eletrônico excitado dos compostos estudados, foram feitos os espectros de excitação, a partir dos máximos de emissão em cada solvente. Na Figura 70, estão apresentados os espectros de excitação do composto **3a**.

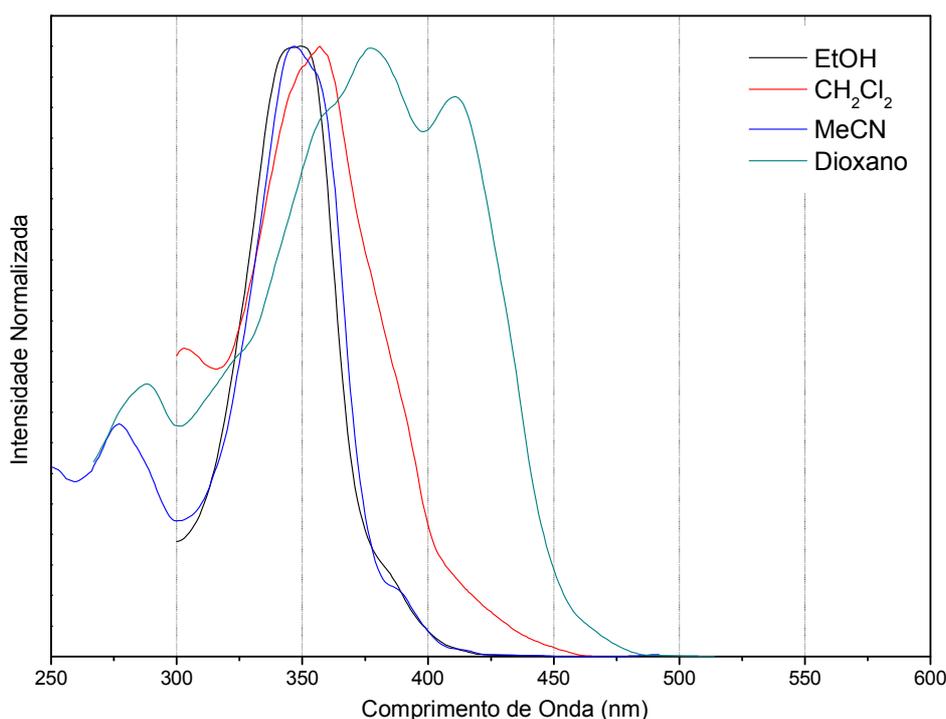


Figura 70. Espectros de excitação do precursor **3a**.

Observa-se em 1,4-dioxano, uma curva diferente da observada nos demais solventes, indicando provavelmente que a espécie que gera a curva de emissão não surge no estado excitado, revelando assim que a mesma já existe no estado fundamental.

Nos espectros de emissão de fluorescência do precursor **3b** (Figura 71), uma banda principal pode ser observada, localizada entre 505 e 573 nm. Em solvente acetonitrila aparece dupla emissão de fluorescência a qual a intensidade nos máximos de emissão se inverte de acordo com o comprimento de onda de excitação utilizado. Valores para o deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 51 a 202 nm.

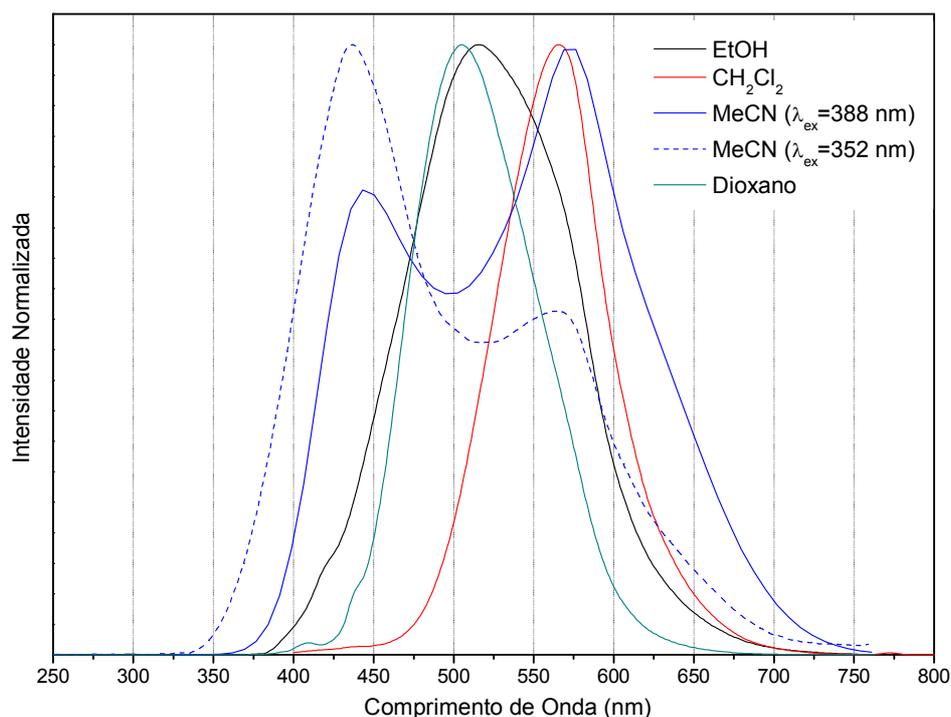


Figura 71. Espectros de emissão de fluorescência do precursor 3b.

Observa-se para o composto **3b** uma banda de emissão de 516 e 505 nm em 1,4-dioxano e etanol respectivamente. Em acetonitrila com comprimento de onda de excitação diferentes observa-se a mudança de intensidade dos máximos de emissão da forma tautomérica ceto. Em diclorometano observa-se uma banda única de máximo de emissão em 565 nm muito similar ao máximo de emissão tautomérica da forma ceto em acetonitrila (563 nm, intensidade menor). Devido a esta comparação, a banda de emissão em diclorometano representa a forma tautomérica ceto em que neste solvente a solvatação do grupo -OH se torna menos efetiva, possibilitando que mais facilmente ocorra transição ES IPT.

Outro fato que se pode questionar é quanto a mudança populacional eletrônica ocorrendo no estado excitado e sua relaxação quando excitado em diferente comprimento de onda. Ao excitar em comprimento de onda menor (352

nm), a transição a partir da forma ceto no estado excitado é menor do que a forma enol no estado excitado, diferentemente, quando excitado a 388 nm ocorrendo à inversão das intensidades no máximo de emissão. Este efeito indica a presença de todas as espécies (E_{I-III}) em solução no estado fundamental. Desta forma, o solvente acetonitrila estabiliza ambas as espécies.

A banda intermediária em 1,4-dioxano e etanol no composto **3b**, indicam uma possibilidade de ser uma forma tautomérica enol mais estável ou uma forma ceto mais energética ou ainda uma transferência de carga no estado excitado (ICT). Isto por que em acetonitrila ocorre dupla emissão de fluorescência e no diclorometano, menos polar, apenas a forma ceto dando indicação desta premissa, além de que os valores de deslocamento de Stokes entre 90-120 nm apontam também para uma ICT. A partir dos resultados e das técnicas utilizadas (fluorescência estacionária) nenhuma conclusão pode ser feita em relação às espécies que seriam as responsáveis por estas emissões.

Na molécula **3a**, que possui heteroátomo benzazólico –NH–, não se percebe dupla emissão de fluorescência em nenhum dos solventes utilizados e os máximos ficam fora da faixa de 575 ± 25 nm a qual ocorre a emissão tautomérica ceto no composto **3b**. Em solvente 1,4-dioxano parece não afetar muito a emissão no composto **3a-b**, mas que em etanol ocorre um deslocamento batocrômico maior no composto **3b** em relação ao composto **3a** com uma diferença 81 nm.

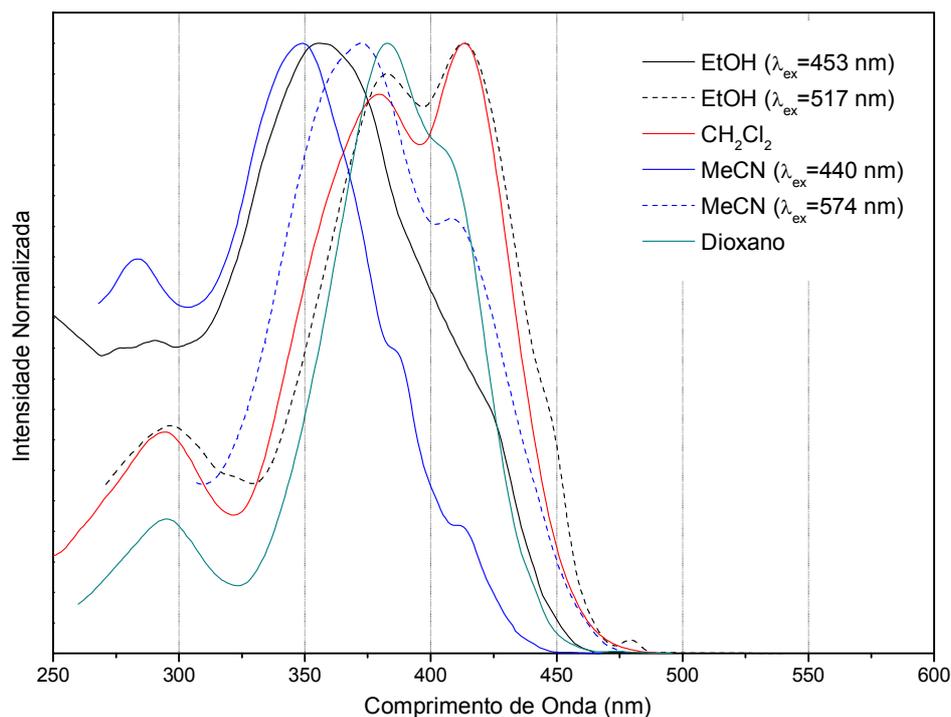


Figura 72. Espectros de excitação do precursor **3b**.

Tabela 14. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência dos precursores **3a** e **3b**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	Φ
3a	Dioxano	378	-	499	121	0,0087
	CH ₂ Cl ₂	373	444	-	71	0,0068
	MeCN	377	441	-	64	0,0046
	Etanol	380	435	-	55	0,0075
3b	Dioxano	386	-	505	119	0,9957
	CH ₂ Cl ₂	383	-	565	202	0,1741
	MeCN	386	440 ¹	573	54/187	0,0011
	MeCN	386	437 ²	563	51/177	-
	Etanol	394	-	516	122	0,0731

¹ λ_{ex} = 388 nm, ² λ_{ex} = 352 nm.

Nos espectros de emissão de fluorescência do precursor **3c** (Figura 73), uma banda principal pode ser observada, localizada entre 421 e 564 nm e para o composto **3d**, localizada entre 413 e 564 nm. Verifica-se que existe uma similaridade entre os máximos de emissão em diclorometano, acetonitrila e 1,4-dioxano nos compostos **3c** e **3d**, mas com um deslocamento maior para o vermelho no composto **3d** em etanol.

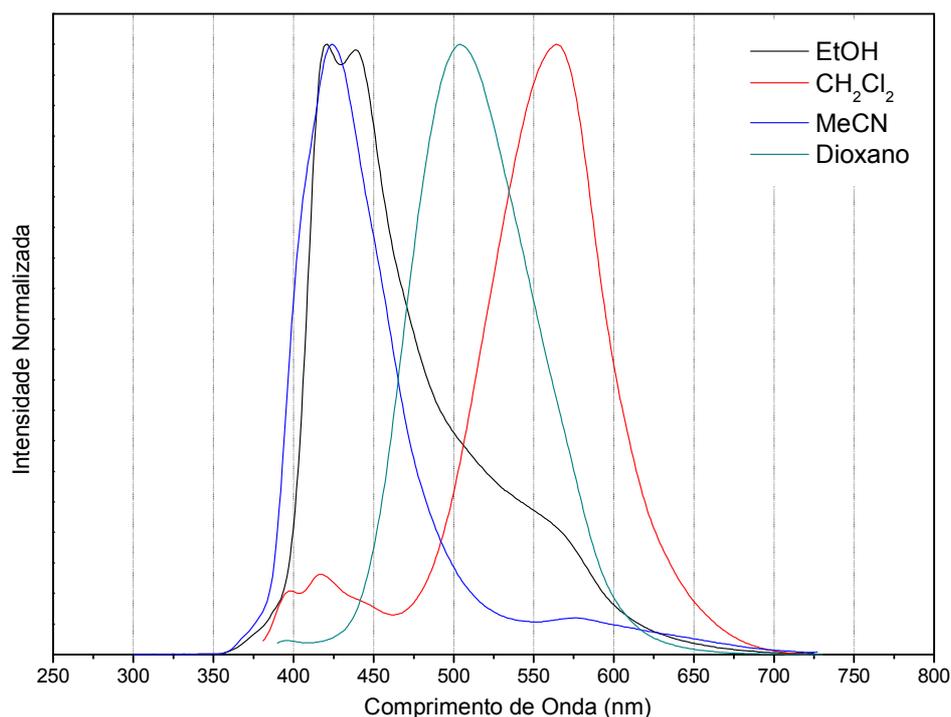


Figura 73. Espectros de emissão de fluorescência do corante 3c.

Os resultados indicam que não existe uma tendência de deslocamento com a variação da constante dielétrica do solvente provavelmente devido à existência de diversos processos fotoquímicos ocorrendo no estado excitado, envolvendo principalmente processos de transferência de carga. O mesmo pode ser observado a partir dos resultados das curvas de excitação (Figura 74) onde independe do λ_{ex} usado. Observa-se a mesma curva de excitação, indicando que as diferentes espécies que produzem as curvas de emissão são geradas no estado excitado. Além disso, pode-se verificar que os solventes de maior constante dielétrica apresentaram curvas deslocadas para o azul, indicando que o estado excitado é o menos polar que o estado fundamental.

Além disso, percebe-se um sinal na forma de um ombro de baixa intensidade relativa aproximada de emissão de fluorescência a qual pode ser verificado no composto **3c** em solvente etanol (548 nm), diclorometano (417 nm) e acetonitrila (576 nm) e para o composto **3d** em solvente etanol (415 nm) e acetonitrila (562 nm).

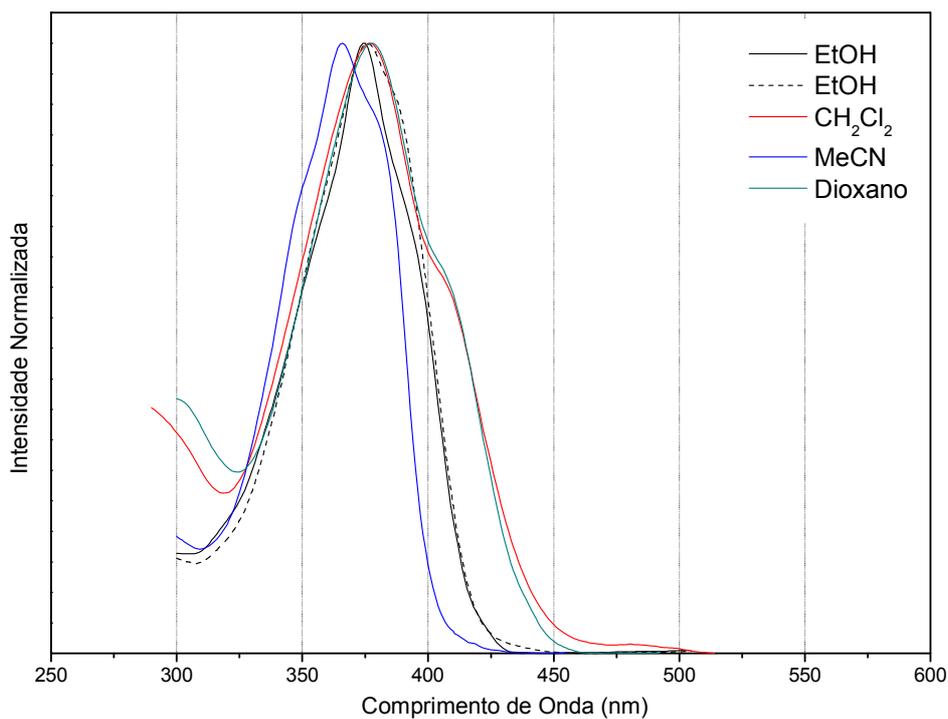


Figura 74. Espectros de excitação do corante **3c**.

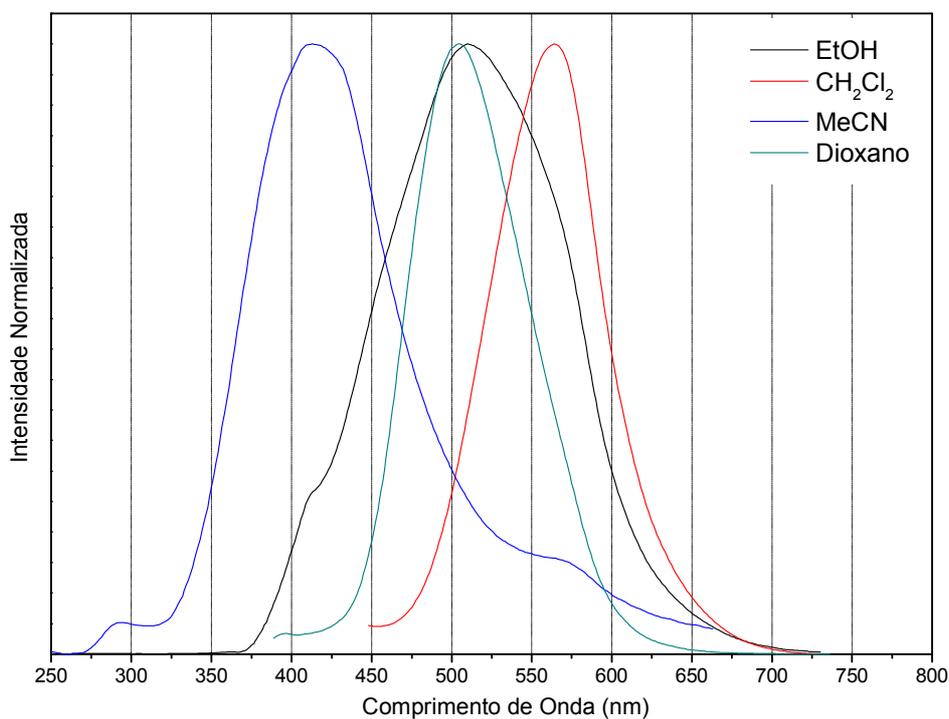


Figura 75. Espectros de emissão de fluorescência do corante **3d**.

O mesmo comportamento observado pelo corante **3c** pode ser visto para o seu análogo oxigenado **3d**, entretanto, uma significativa mudança pode ser

observada no solvente polar prótico etanol, indicando uma melhor solvatação (deslocamento batocrômico) provavelmente devido a uma melhor interação do solvente com o heteroátomo.

Semelhantemente ao composto **3c**, o composto **3d** apresenta em etanol uma pequena banda 418 nm indicando uma LE e uma banda majoritária principal a 510 nm indicando uma ICT. O inverso ocorre para o mesmo solvente no composto **3c** onde a banda majoritária é de menor comprimento de onda. Em acetonitrila temos uma banda majoritária a 413 nm de estado LE e uma minoritária de ICT a 565 nm. Os espectros de excitação, ao contrário do observado para o composto **3c**, indicam diferentes espécies estabilizadas no estado fundamental.

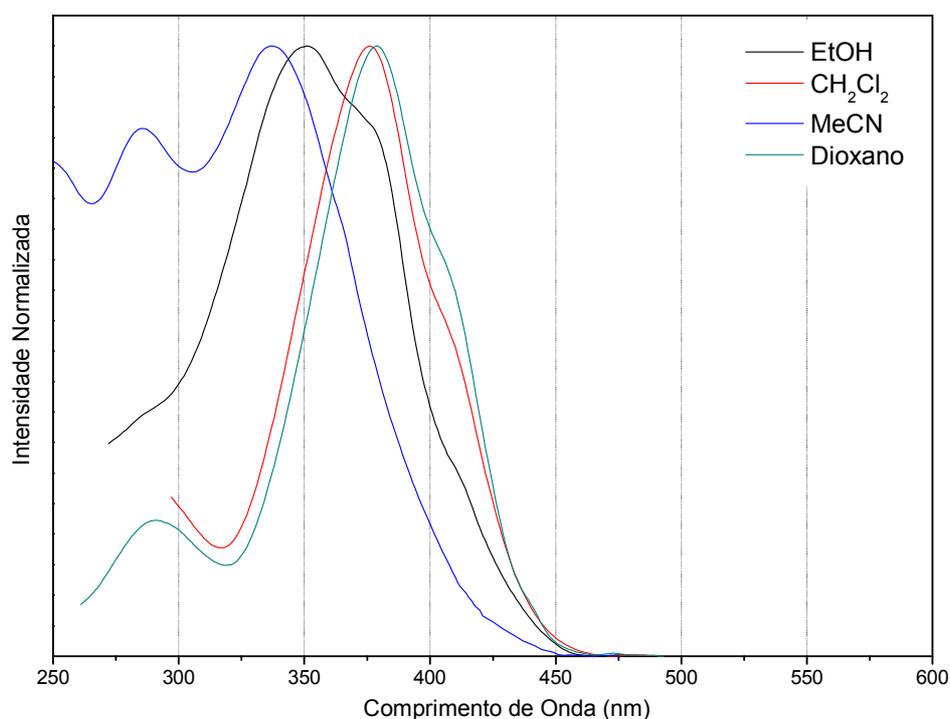


Figura 76. Espectros de excitação do corante **3d**.

Tabela 15. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência dos precursores **3c** e **3d**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{LE}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ICT}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	Φ
3c	Dioxano	370	504	-	134	0,2758
	CH ₂ Cl ₂	365	564	-	199	0,0182
	MeCN	370	424	-	54	0,0103
	Etanol	368	421	438	53/70	0,0230
3d	Dioxano	374	504	-	130	0,5934
	CH ₂ Cl ₂	372	564	-	192	0,3717
	MeCN	376	413	-	37	0,0135
	Etanol	385	510	-	125	0,0350

É apresentado na Figura 78 uma composição em etanol dos resultados de emissão de fluorescência do composto **3c** (espectro de emissão da Figura 73) e **3d** (espectro de emissão da Figura 75). Observa-se que a molécula **3c** possui um estado LE (421 ou 439 nm) como emissão majoritária e a molécula **3d** apresentando ICT (510 nm) como emissão majoritária. Pela similaridade das estruturas, verifica-se que o heteroátomo tem uma importância significativa neste comportamento fotofísico, impedindo ou dificultando de alguma forma o ICT na molécula **3c**. Na molécula **3c** está ocorrendo o fenômeno de prototropismo (Figura 77) na estrutura do anel azólico (dois caminhos diferentes de conjugação) a qual se acredita estar dificultando a separação de cargas.

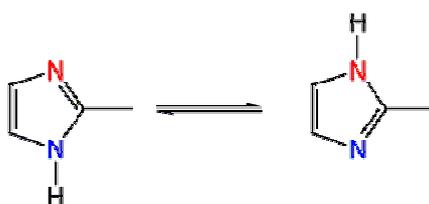


Figura 77. Fenômeno de prototropismo em molécula benzimidazólica **3c**.

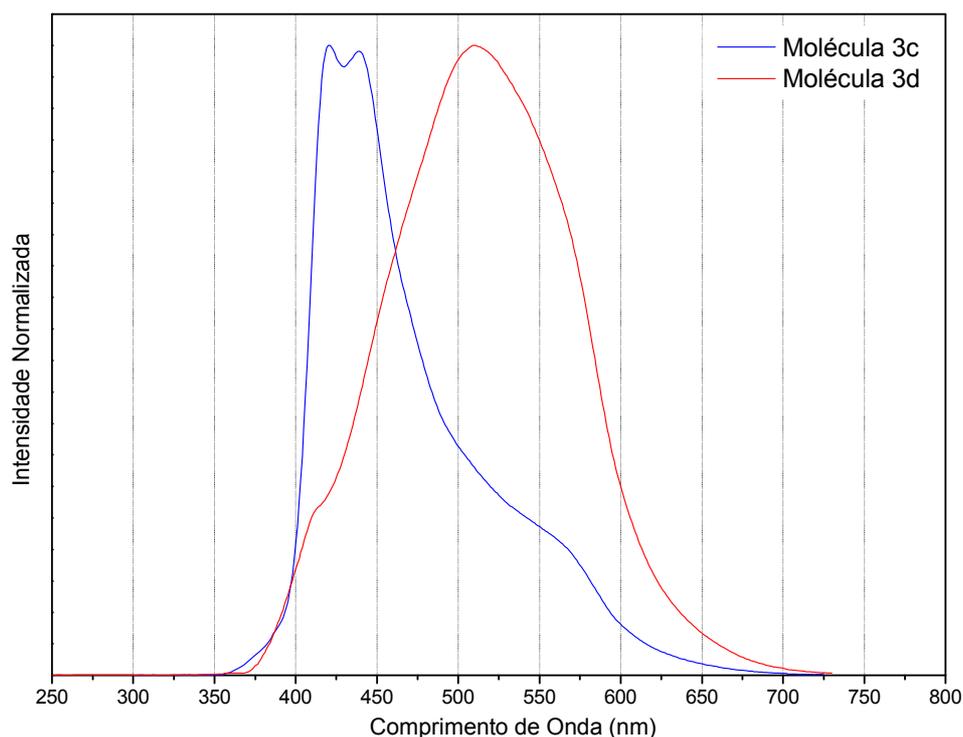


Figura 78. Espectro de emissão de fluorescência comparativo dos compostos **3c** (azul) e **3d** (vermelho) em etanol.

Nas figuras a seguir, são representados os espectros dos derivados imínicos. Observa-se na Figura 79 que uma banda principal de emissão de fluorescência do corante **5a**, uma banda principal pode ser observada, localizada entre 436 e 488 nm. Valores para o deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 65 a 114 nm. Observa-se também um deslocamento para o vermelho em 1,4-dioxano, provavelmente, indicando que neste solvente ocorre uma melhor solvatação da espécie enol I, responsável pelo fototautomerismo. Além disso, as curvas de excitação indicam que em 1,4-dioxano não existem diferentes espécies presentes no estado fundamental, mas que estes são geradas no estado excitado, provavelmente menos polar que o estado fundamental.

Observa-se ainda no composto **5a** a mesma forma de localização das bandas de emissão de fluorescência vista no composto **3a** apresentados em todos os solventes, exceto em 1,4-dioxano (excitado em 374 nm), a banda de emissão se encontram anterior a banda de emissão do 1,4-dioxano, Seria esperado que houvesse uma banda de emissão no solvente menos polar acima do comprimento de onda de emissão do solvente 1,4-dioxano o que não é constatado.

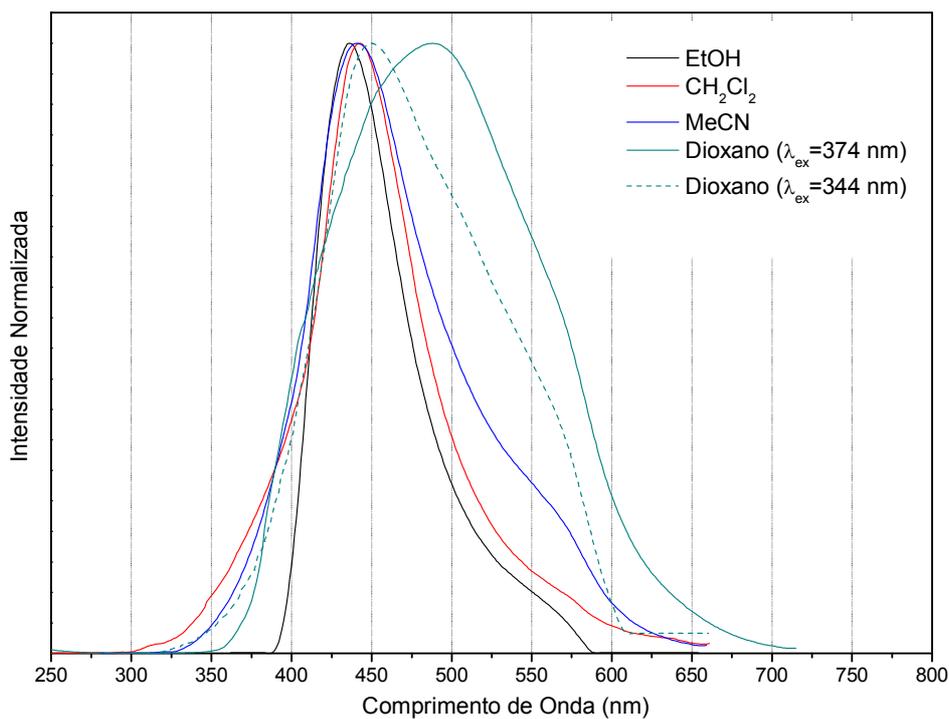


Figura 79. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5a**.

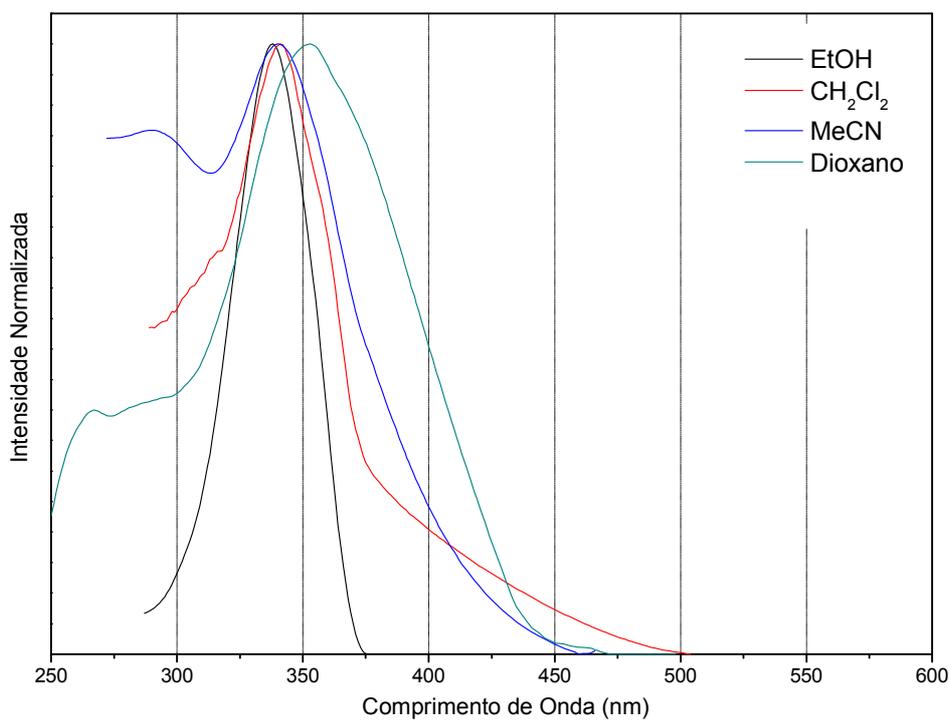


Figura 80. Espectros de excitação do corante **5a**.

Tabela 16. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5a**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
5a	Dioxano	374	-	488 ¹	114
	Dioxano	374	450 ²	-	76
	CH ₂ Cl ₂	372	443	-	71
	MeCN	370	441	-	71
	Etanol	371	436	-	65

¹ λ_{ex} =374 nm, ² λ_{ex} =344 nm

O mesmo comportamento observado para o composto **5a** foi encontrado no derivado **5b**. Nos espectros de emissão de fluorescência do corante **5b** (Figura 81), uma banda principal pode ser observada, localizada entre 446 e 566 nm. Valores para o deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 75 a 191 nm.

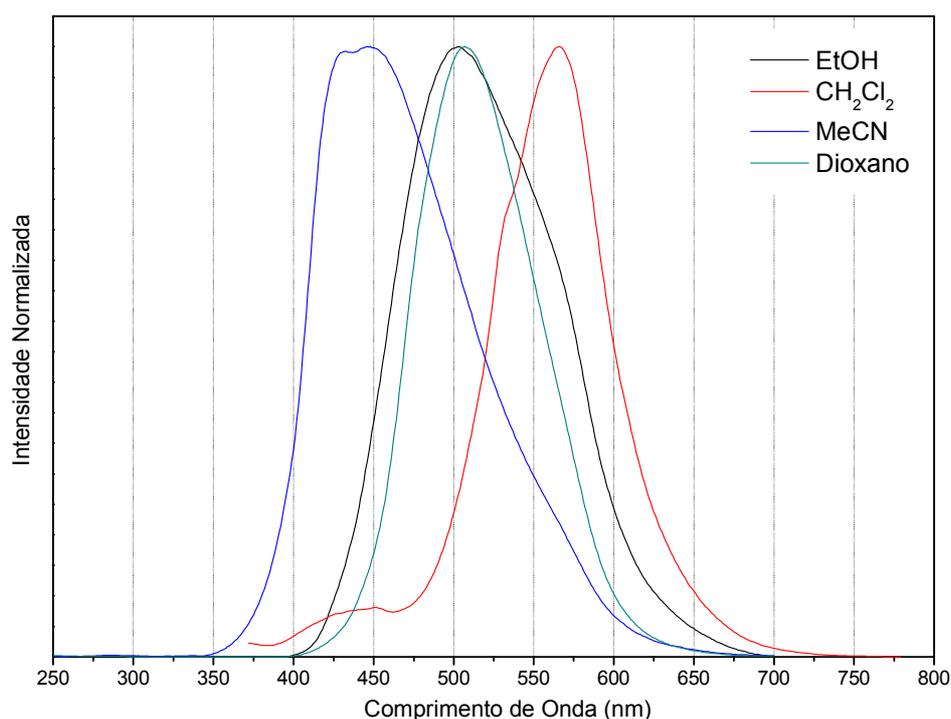


Figura 81. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5b**.

No composto **5b** encontra uma banda em menor comprimento de onda no solvente acetonitrila devido a forma tautomérica Enol e em solvente de polaridade intermediária encontramos uma banda majoritária da forma Ceto. Podemos encontrar ainda em solvente 1,4-dioxano e etanol uma banda intermediária. A banda

intermediária em etanol pode ser devido a forma Enol mais estabilizada e a banda em 1,4-dioxano da forma Ceto mais energética. Existe também a possibilidade da ocorrência de ICT no estado excitado, já que os valores de deslocamento de Stokes estão dando indicações pela faixa de 90-120 nm.

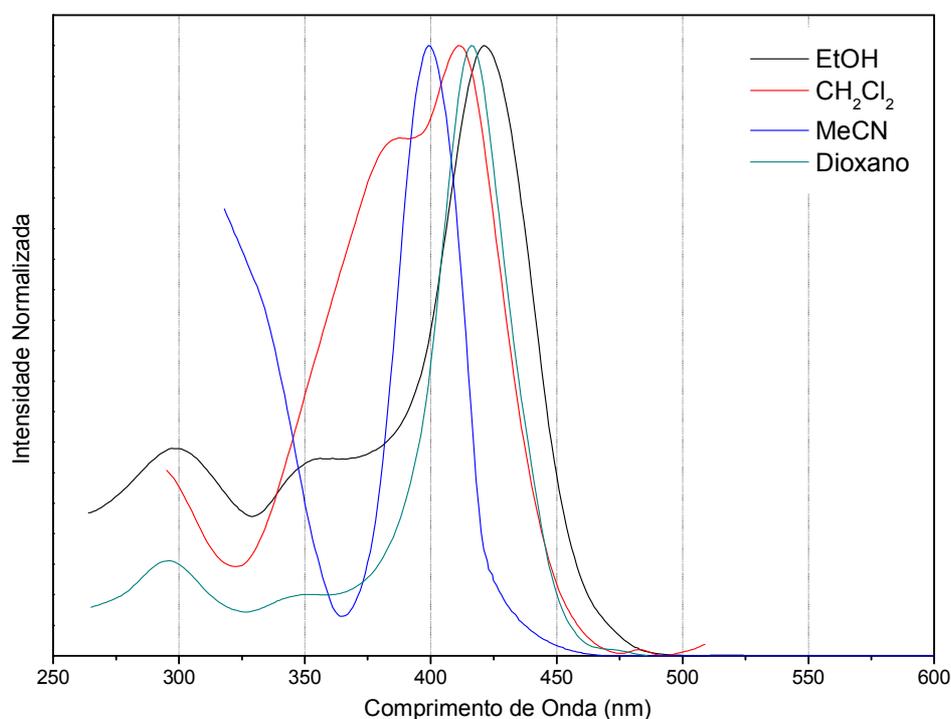


Figura 82. Espectros de excitação do corante **5b**.

Tabela 17. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5b**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
5b	Dioxano	374	-	507	133
	CH ₂ Cl ₂	375	-	566	191
	MeCN	371	446	-	75
	Etanol	378	-	503	125

No espectro de emissão de fluorescência do corante **5c** (Figura 83), para todos os solventes, aparecem duas bandas sendo que a principal pode ser observada, localizada entre 493 e 545 nm. Valores para o deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 111 a 168 nm. Em solvente 1,4-dioxano percebe-se um ombro a 443 nm sendo relativo a dupla fluorescência da forma tautomérica enol a qual a banda correspondente da sua forma ceto a 493 nm, mais alargada quase a encobre.

A forma enol a 443 nm em 1,4-dioxano coincide similarmente com a forma enol a mesmo comprimento de onda em acetonitrila.

Pode-se observar na Figura 83 que solventes polares ou polares próticos estabilizam diferentes espécies em solução no estado fundamental. As curvas de emissão de fluorescência indicam que emissões, uma deslocada para maiores comprimentos de ondas, atribuída a forma ceto, gerada no estado excitado a partir da forma enol I e outra, deslocada para o azul, referente as formas enol que não fazem ESIPT, apresentando desta forma uma emissão normal.

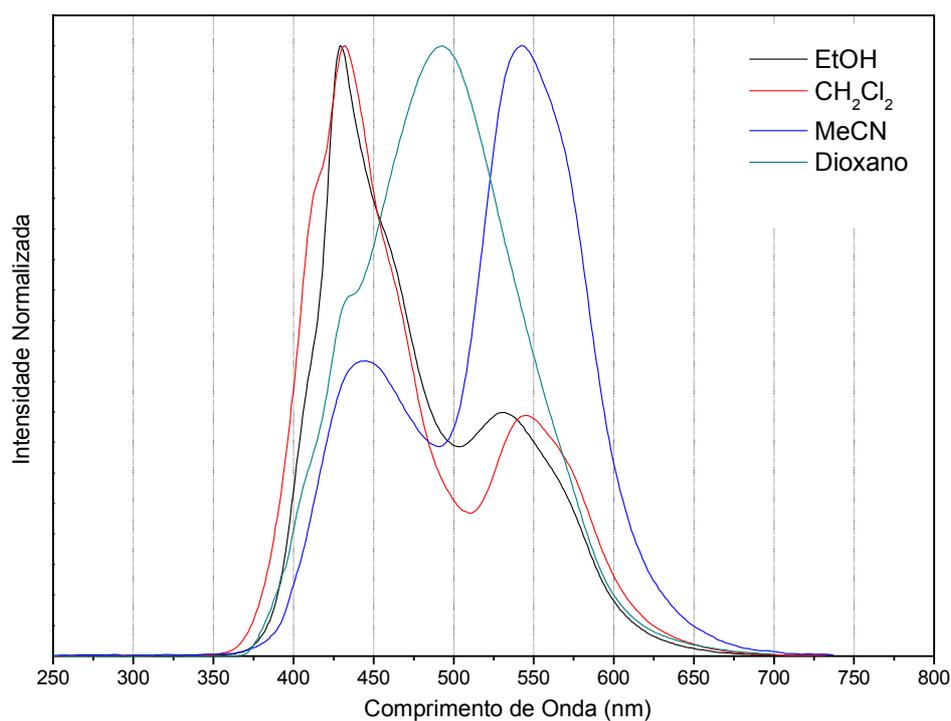


Figura 83. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5c**.

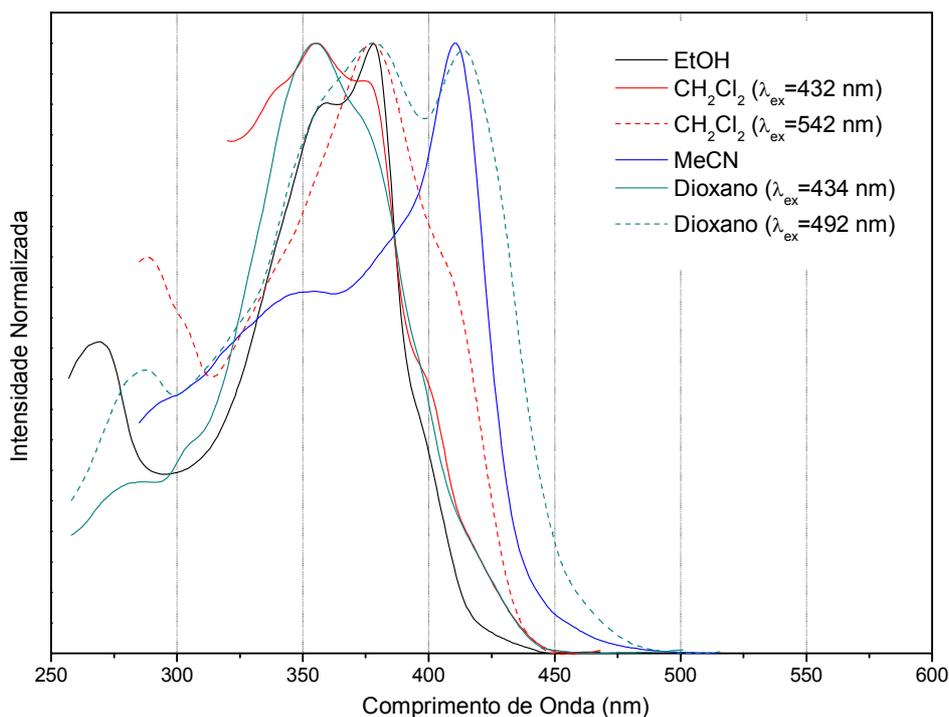


Figura 84. Espectros de excitação do corante **5c**.

Tabela 18. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5c**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
5c	Dioxano	380	442	493	62/113
	CH ₂ Cl ₂	377	432	545	55/168
	MeCN	376	445	543	69/167
	Etanol	377	429	531	52/154

No espectro de emissão de fluorescência do corante **5d** (Figura 85), para os solventes diclorometano, acetonitrila e 1,4-dioxano aparecem duas bandas, sendo que a banda principal pode ser observada, localizada entre 505 e 553 nm. Em solvente etanol não ocorre dupla emissão, aparecendo apenas uma banda a 430 nm. Valores para o deslocamentos de Stokes foram obtidos entre 50 a 172 nm. Em solvente 1,4-dioxano quanto maior o comprimento de onda de excitação ocorre o aumento da banda de emissão da forma enol e diminuí a banda de emissão da forma ceto.

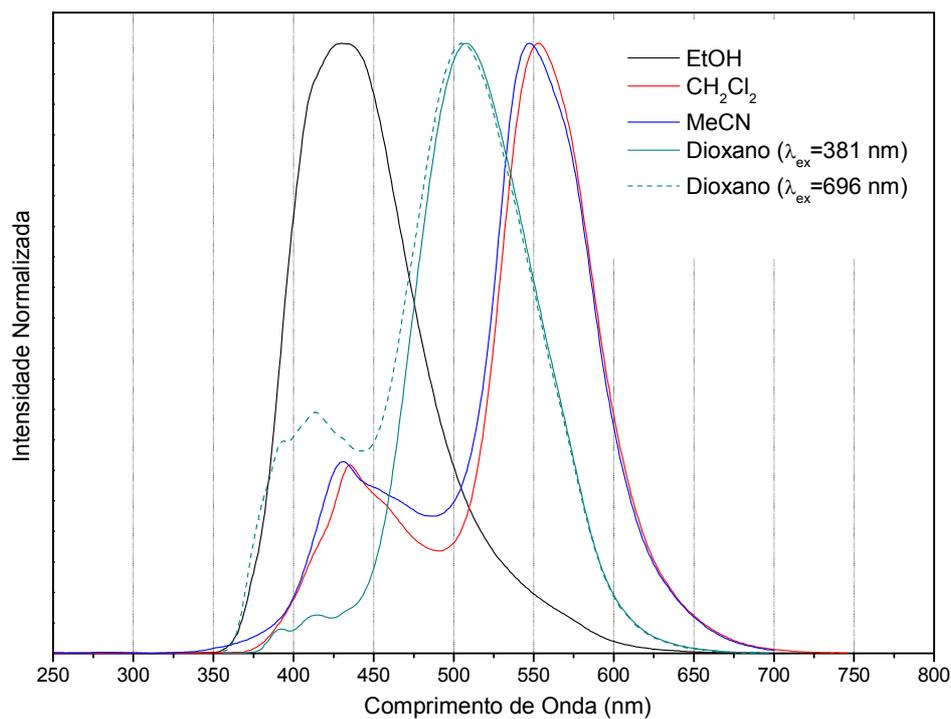


Figura 85. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5d**.

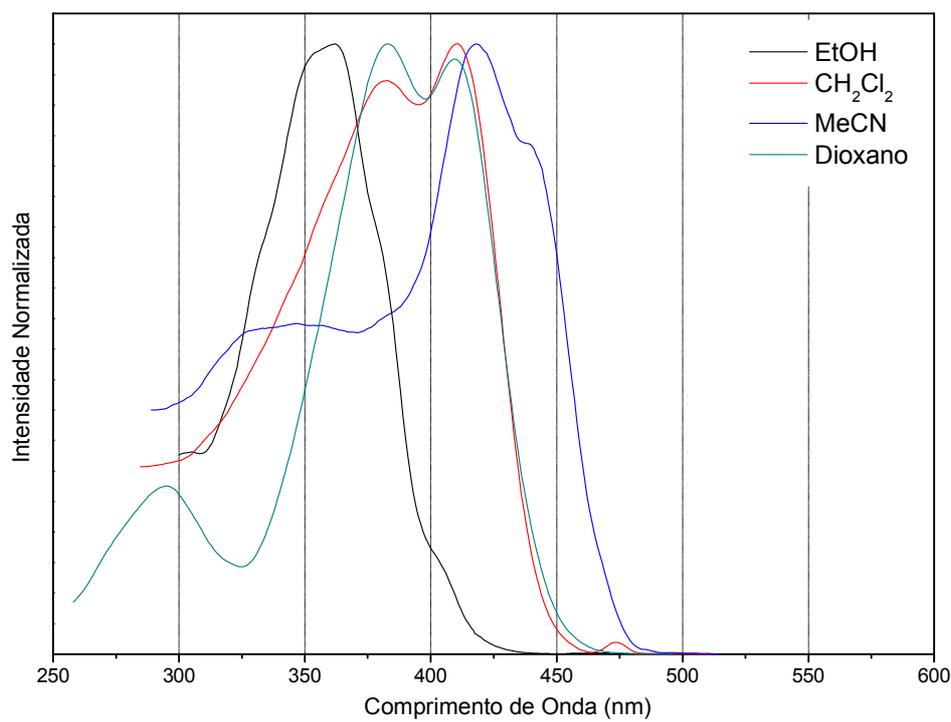


Figura 86. Espectros de excitação do corante **5d**.

Tabela 19. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5d**.

Corante	Solvente	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$(\lambda_{\max}^{\text{em}})_{\text{enol}}$	$(\lambda_{\max}^{\text{em}})_{\text{ceto}}$	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm)
5d	Dioxano	381	415 ¹	508	34/127
	Dioxano	381	413 ²	505	32/124
	CH ₂ Cl ₂	381	436	553	55/172
	MeCN	377	431	547	54/170
	Etanol	380	430	-	50

¹ λ_{ex} = 381 nm, ² λ_{ex} = 696 nm.

No espectro de emissão de fluorescência do corante **5e** (Figura 87), uma banda pode ser observada, localizada entre 494 e 509 nm. Valores para o deslocamentos de Stokes foram próximos a 108 ± 11 nm.

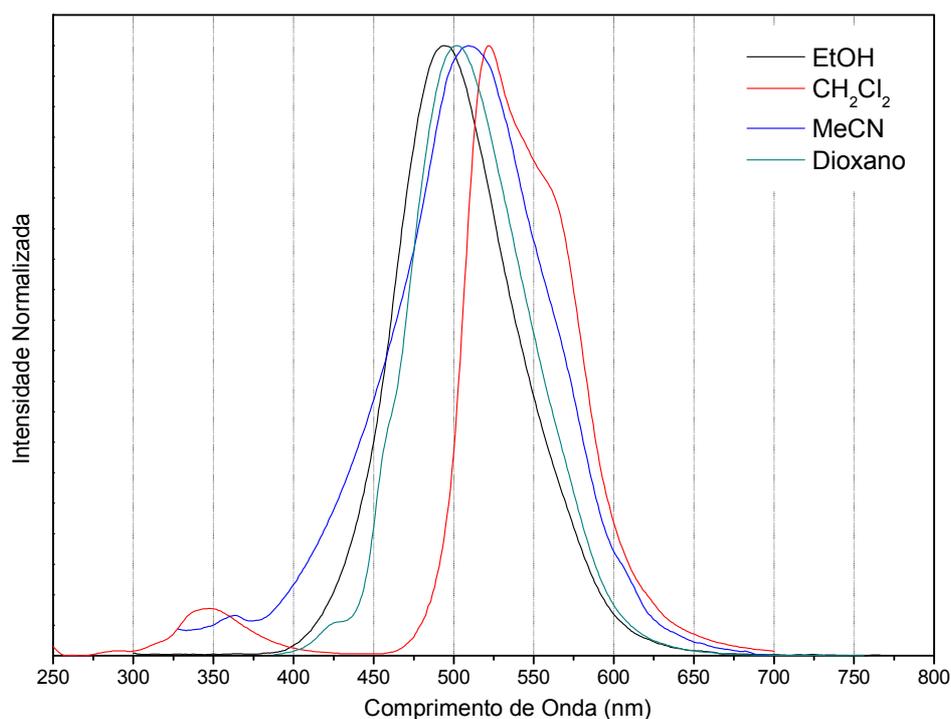


Figura 87. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5e**.

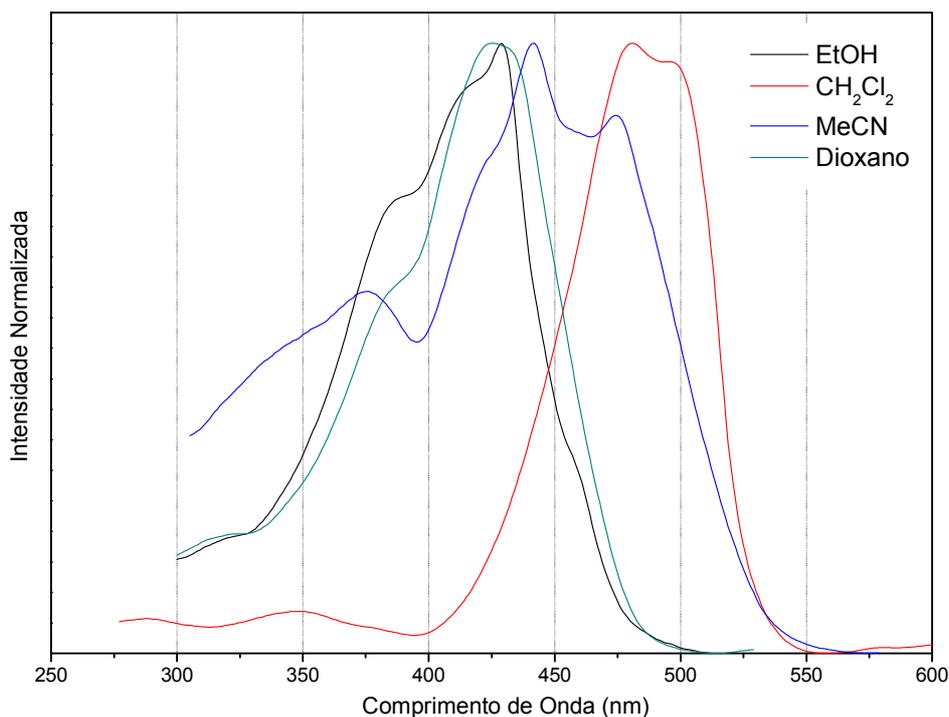


Figura 88. Espectros de excitação do corante **5e**.

Tabela 20. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5e**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
5e	Dioxano	400	502	-	102
	CH ₂ Cl ₂	403	522	-	119
	MeCN	401	509	-	108
	Etanol	397	494	-	97

No espectro de emissão de fluorescência do corante **5f** (Figura 89), uma banda similar pode ser observada em todos os solventes localizada em 514 nm, sendo que a banda mais deslocada a menor comprimento de onda é em 1,4-dioxano. Valores para os deslocamentos de Stokes similares em 104 ± 6 nm.

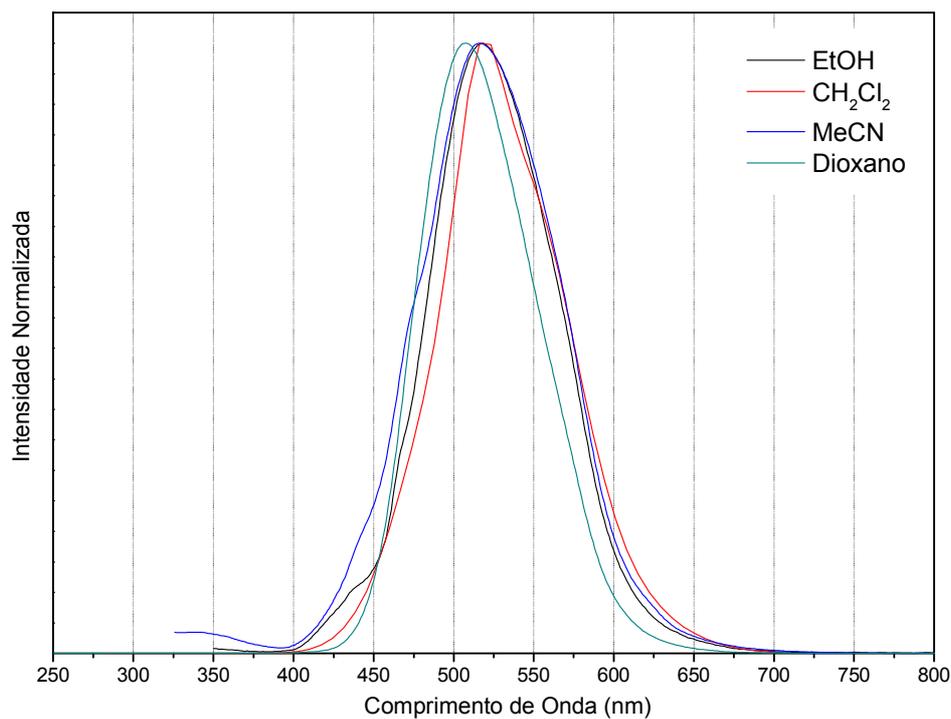


Figura 89. Espectros de emissão de fluorescência do corante **5f**.

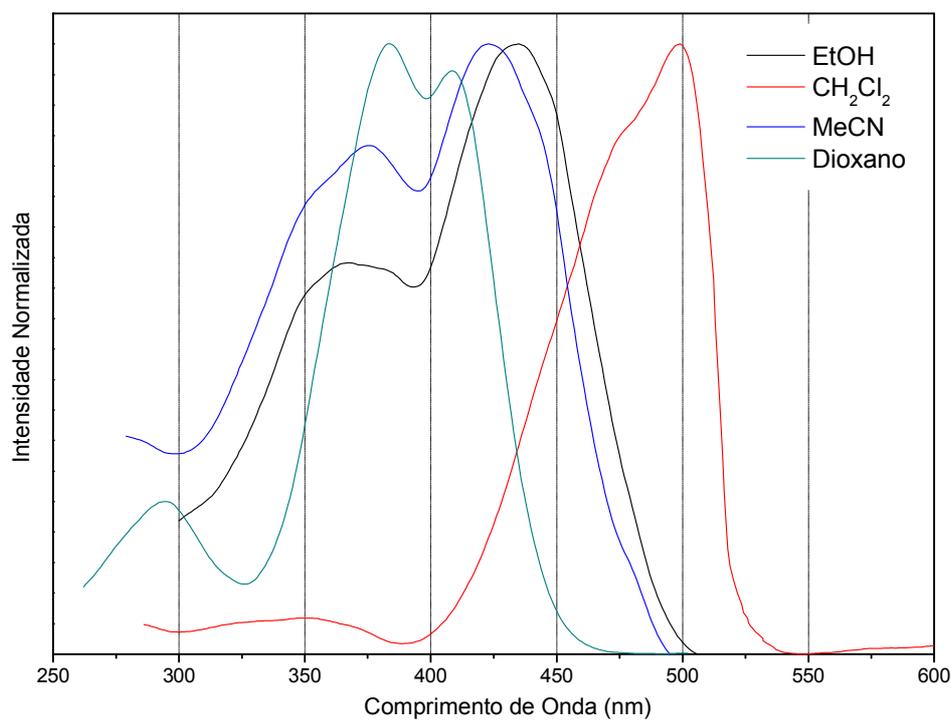


Figura 90. Espectros de excitação do corante **5f**.

Tabela 21. Dados fotofísicos obtidos a partir de espectroscopia de emissão de fluorescência do corante **5f**.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$(\lambda_{\max}^{em})_{enol}$	$(\lambda_{\max}^{em})_{ceto}$	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
5f	Dioxano	411	508	-	97
	CH ₂ Cl ₂	417	517	-	100
	MeCN	411	519	-	108
	Etanol	408	518	-	110

Para todos os derivados imínicos e precursores benzazólicos, dependendo da polaridade do solvente, observa-se uma dupla emissão de fluorescência, também relacionado a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental.¹⁹

Os compostos imínicos, derivados dos precursores **3a-b**, não se percebeu em alguns deles a transição ESIPT, verificados através da dupla emissão de fluorescência. O derivado imínico **5c**, apresenta dupla emissão devido a existência do grupo 2-OH no anel aromático C, pois o seu precursor correspondente **3a** não apresenta dupla emissão observável em nenhum dos solventes utilizados indicando assim, a possibilidade que a dupla emissão venha do grupo 2-OH do anel C aromático realizando ESIPT com a ligação de imina. Além de que o máximo de emissão da forma ceto do composto **5c** apresenta um deslocamento batocrômico maior em relação ao precursor **3a**. O mesmo deslocamento não ocorre em solvente 1,4-dioxano, apresentando apenas um pequeno deslocamento hipsocrômico de 4 nm. No composto **5d** onde se verifica a transição ESIPT nos solventes 1,4-dioxano, acetonitrila e diclorometano se verifica em seu precursor **3b** apenas em solvente acetonitrila.

Para os compostos **5b-d**, aparece sempre a banda intermediária em 1,4-dioxano entre as outras duas bandas de maior e menor emissão de fluorescência. Enquanto que nos compostos **3b** e **5b** a banda em etanol esta na mesma região da banda de emissão em 1,4-dioxano. Diferentemente se percebe para o composto **3d** embora a banda em etanol aparece sobre a região de emissão do 1,4-dioxano ela representa uma banda ICT em 510 nm menos deslocada para o vermelho (relação ao solvente diclorometano) possuindo também uma pequena banda LE em 418 nm.

Os valores intermediários obtidos em etanol e 1,4-dioxano (**3b**, **3c**, **3d**, **5b**) não são conclusivos para afirmar com certeza que as bandas são provenientes de uma estrutura enol mais estabilizada resultado da emissão normal ou da forma ceto mais energética resultado da emissão ESIPT.

Nos compostos imínicos **5e-f**, contendo os grupo 4-*N,N*-dietilamino, ocorre um deslocamento da localização dos máximos das bandas de emissão, para a mesma região intermediária como apresentado no 1,4-dioxano visto nos compostos anteriores e verificados pelo deslocamento de Stokes que fica na faixa de 90-120 nm. Pela magnitude do valor do deslocamento de Stokes observado, não pode-se atribuir a estas bandas uma emissão normal a partir de uma forma enol. Entretanto, a presença de uma forma ceto mais estabilizada ou até mesmo uma transferência de carga não estão descartadas.

3.5. Perspectivas

Correlacionar os valores de coeficiente de extinção molar com os valores de primeira hiperpolarizabilidade a serem obtidos pela técnica HRS, com a concentração e comprimento de onda, comparando a mesma molécula em vários solventes e confrontando moléculas diferentes e mesmos solventes.

Determinar a cinética de reação das bases de Schiff de hidrolise em diversos solventes na presença de ácido ou água pela técnica usando UV/Vis em equipamento de fluxo interrompido (Stop-Flow).

Sínteses dos compostos benzazólicos (3a-d), na tentativa de melhorar ainda mais o rendimento e pureza, através de reações utilizando diclorobenzeno para a formação de iminas numa primeira etapa seguido então de reação radicalar utilizando-se acetato de chumbo IV para promover a formação do anel azólico.

Estudo de novas sínteses dos novos benzazóis obtidos e os já existentes publicados pela literatura através de reações de adição nucleofílica em líquidos iônicos, realizando um comparativo entre eles de rendimento e pureza.

Investigação e síntese de iminas usando benzazol, piperidina e um aldeído aromático. O produto resultante foi detectado, na separação cromatográfica de camada delgada, alta intensidade de fluorescência de cor verde ao ser excitado por luz UV.

Estudo mais detalhado utilizando técnica de emissão de fluorescência temporal para melhor determinar os prováveis fenômenos que podem estar em concorrência entre ICT e/ou ESIPT utilizando solventes polares e apolares no estudo das bases de Schiff e os precursores benzazólicos. Acredita-se que não ocorra ICT depois de ESIPT pelo tempo que estes processos ocorrem e por dados em literatura. Um exemplo desta idéia a ser comprovada é mostrado na Figura 91.

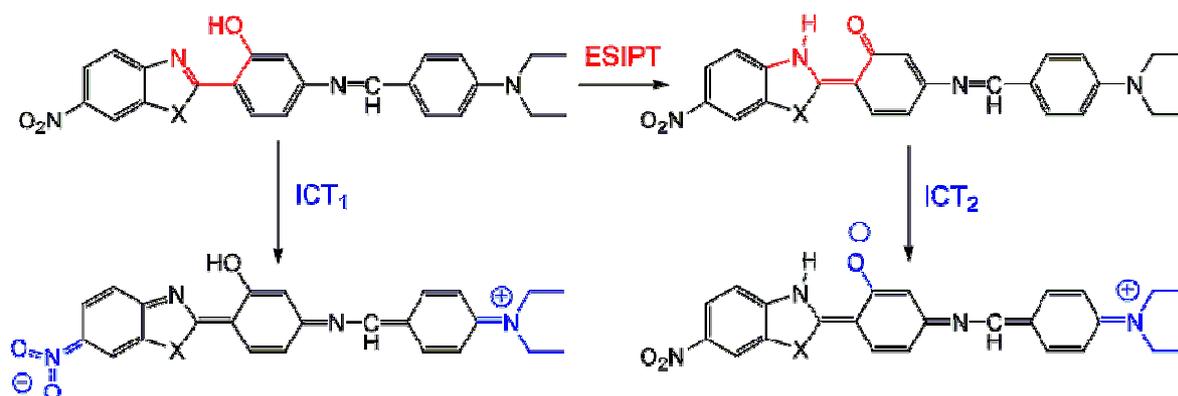


Figura 91. Esquema de processos concorrentes de ICT e ESIPT.

3.6. Conclusão

Foram sintetizados os precursores benzazólicos para a síntese de bases de Schiff de acordo com a literatura descrita, e, aprimorados os processos de reação e purificação que assim obtiveram-se sensível aumento no rendimento através de ajuste de rampa de aquecimento e tempo de reação, bem como a proporção de solventes utilizados na purificação por cromatografia em coluna. Também foram sintetizados novos compostos benzazólicos **3c** e **3d** a qual não se conseguiu aumentar seu rendimento e ficando assim mais baixo que os seus correspondentes com o grupo OH na posição 2' do anel aromático.

Todos os heterocíclicos benzazólicos foram caracterizados por espectroscopia de RMN, embora apresentando dificuldades na solubilização nos solventes disponíveis DMSO e CDCl_3 , foram possíveis de serem realizados. Juntamente com as análises de espectroscopia de infravermelho e análise elementar CHN, foram comprovados as estruturas das moléculas sem necessidade de recorrer as análises mais complexas e estão assim, de acordo com o esperado.

A estabilidade química e física das bases de Schiff, observados durante os trabalhos de síntese e purificação, apresentam boa estabilidade na presença de ar, térmica sob aquecimento de aproximadamente 100°C , presença de água em pH neutro sem sofrer hidrólise. A presença de água em pH ácido ou básico ocorre facilmente a hidrólise revertendo-se assim ao produtos de partida tal como descrito em literatura sobre compostos imínicos aromáticos.

A velocidade relativa de reação de formação dos compostos imínicos estão relacionados com a facilidade de remoção de água, temperatura adequada, quantidade de solvente e apropriado pH para promover a catálise ácida. Embora não tenha sido medido as velocidades de reação, se percebeu empiricamente que a ordem de tempo de formação das bases de Schiff frente ao tipo de aldeído aromático empregado foi do 4-(*N,N*-dietilamino)benzaldeído, seguido pelo benzaldeído e por fim o salicilaldeído.

As propriedades fotofísicas dos precursores e derivados em função do solvente foram avaliadas. Por isso, foram utilizados solventes de diferentes polaridades e a habilidade de formar ligação de hidrogênio intramolecular tais como etanol, diclorometano, 1,4-dioxano e acetonitrila. Parte dos compostos obtidos **3a-b** se mostraram pouco fluorescentes em relação aos compostos **3c-d**. De maneira geral, dos compostos **3a-d**, os compostos oxazólicos apresentaram em solvente 1,4-dioxano mais fluorescentes em relação aos compostos imidazólicos apresentando deslocamento de Stokes maior em **3b** e **3c**.

Os valores de coeficientes de absorvidade molar estão de acordo com as transições $\pi-\pi^*$ para os compostos **3a-d** apresentando um moderado solvatocromismo de 7-11 nm. Comparando com o mesmo heteroátomo do anel azólico, a presença de um grupo auxocromo OH desloca o máximo de absorção para o vermelho. Os compostos imínicos correspondentes apresentam em relação ao precursor menor deslocamento solvatocrômico.

A presença do grupo 4-N(C₂H₅)₂, no anel derivado do aldeído (anel aromático C), apresenta um deslocamento solvatocrômico maior de 13-34 nm estando assim envolvido na estabilidade molecular maior. Para grupos que retiram elétrons do anel ou colocam em posição orto ao grupo imínico, ocorre deslocamento hipsocrômico em relação correspondente precursor. A comparação de que a transição eletrônica $\pi-\pi^*$ mais elevado nos compostos imidazólicos em relação aos precursores favorece transições mais possíveis de ocorrer devido à maior planaridade da estrutura o que constatamos principalmente nos compostos imidazólicos com o grupo 4-N(C₂H₅)₂ do anel derivado do aldeído (anel aromático C). A presença de grupo ligado ao anel aromático C, comparando-se com o mesmo heteroátomo do anel azólico, existe um solvatocromismo que coincide com a ordem de menor para o maior doador de elétrons ao anel aromático C.

A maioria dos derivados mostrou-se pouco fluorescentes na região do visível, embora o deslocamento de Stokes variando de 50 a 191 nm. O comportamento fotofísico é dependente da polaridade do solvente em todos os corantes estudados, apresentando algumas extensões, na variação do máximo de absorção e dupla emissão de fluorescência com a polaridade do solvente. Na dupla emissão, a banda

localizada a maiores comprimentos de onda é atribuída à forma ceto (IV) e a banda de menor comprimento de onda referem-se a diferentes confôrmeros (I-III) estabilizados pelo solvente e que relaxam competindo com o mecanismo ESIPT conforme mostrado na Figura 37. Por analogia, verificou-se que os derivados imínicos **5c-d** apresentam, em algum solvente, a dupla emissão de fluorescência devido a existência do grupo 2-OH do anel derivado do aldeído (anel aromático C), pois o precursor correspondente não apresenta dupla emissão observável em nenhum solvente utilizado. Isto indica a possibilidade que a dupla emissão venha do grupo 2-OH do anel aromático C realizando a ESIPT com a ligação de imina e não do grupo 2-OH do anel fenílico da benzazol (anel aromático B).

As emissões de fluorescência de alguns corantes para determinados solventes não são conclusivos para afirmar se as bandas são provenientes de uma estrutura enol de emissão normal ou da forma ceto de emissão ESIPT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Zyss, *J. Mol. Electron.*, **1985**, 1, 25.
2. D. Ulrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 160, 1.
3. G. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1989**, 6, 685.
4. W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Adv. Mater.*, **1989**, 11, 366.
5. D. Ulrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 189, 3.
6. G. Mohlmann, *Synthetic Met.*, **1990**, 37, 207.
7. R. Centore, S. Concilio et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1999**, 37, 603.
8. T. Kimura, M. Kato, X. -M. Duan et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 178.
9. A. Painelli, F. Terenziani, *Synthetic Met.*, **2001**, 116, 135.
10. K. Konig, A. Gohlert, T. Liehr et al., *Single Molec.*, **2000**, 1, 41.
11. J. B. Shear, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 598.
12. J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1817.
13. J. D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Prasad, *Rep. Prog. Phys.*, **1996**, 59, 1041.
14. (a) K. H. Park, J. T. Lim et al., *React. Funct. Polym.*, **1999**, 40, 177. (b) J. Hwang, H. Moon et al., *Polymer*, **2001**, 42, 3023. (c) T. Beltrani, M. Bosch, R. Centore et al., *Polymer*, **2001**, 42, 4025. (d) K. H. Park, J. T. Lim et al., *Reac. Func. Polym.*, **1999**, 40, 169.
15. F. S. Rodembusch, T. Buckup, M. Segala, L. Tavares, R. R. B. Correia, V. Stefani, *Chem. Phys.*, **2004**, 305, 115-121.
16. S. Hillebrand, M. Segala, T. Buckup, R. R. B. Correia, F. Horowitz, V. Stefani, *Chem. Phys.*, **2001**, 273, 1-10.
17. (a) D. Xiao, G. Zhang, H. Wang et al., *J. Non-linear Opt. Phys. Mat.*, **2000**, 9, 309. (b) A. Castaldo, R. Centore et al., *Struct. Chem.*, **2002**, 13, 27.
18. A. U. Acuña, A. Costela, J. M. Muños, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2807.
19. A. U. Acuña, F. Amat, J. Catalán, A. Costela, J. M. Muños, *Optic. Commun.*, **1987**, 64, 457.
20. A. U. Acuña, F. Amat, J. Catalán, A. Costela, J. M. Muños, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 132, 567.

-
21. (a) L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, 75, 1. (b) S. J. Formosinho, L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, 75, 21.
22. (a) A. O. Doroshenko, E. A. Posokhov, et al., *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, 13, 253. (b) J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heteroc. Chem.*, **2000**, 76, 1.
23. (a) F. S. Rodembusch, L. F. Campo, F. P. Leusin, V. Stefani, *J. Lumin.*, **2007**, 126, 728. (b) L. F. Campo, F. S. Rodembusch, V. Stefani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 99(5), 2109. (c) F. S. Rodembusch, F. P. Leusin, L. B. Bordignon et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2005**, 173(1), 81.
24. (a) V. Stefani, A. A. Souto, *Dyes Pigments*, **1992**, 20, 97. (b) C. A. M. Abella, F. S. Rodembusch, V. Stefani, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 5601.
25. (a) G. Zhang, F. Xiong, B. Zhang et al., *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **2003**, 12, 385. (b) G. Zhang, H. Wang, Y. Yu et al., *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **2003**, 76, 677. (c) A. S. Klymchenko, A. P. Demchenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12372. (d) F. Liang, L. Wang, D. Ma et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 4.
26. (a) B. M. Uzhinov, S. I. Druzhinin, *Russ. Chem. Rev.*, **1998**, 67, 123. (b) A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, A. Costela et al., *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 187, 98.
27. (a) F. S. Rodembusch, F. P. Leusin et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 254. (b) M. G. Holler, L. F. Campo et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2002**, 149, 217.
28. T. Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota et al. *J., Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5730.
29. (a) T. P. Smith, K. A. Zaklika et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1992**, 65, 165. (b) D. Kuila, G. Kwakovszky et al., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 109.
30. A. U. Acuña, A. Costela, J. M. Muños, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2807.
31. L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, 75, 1-20.
32. L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **1993**, 75, 21-48.
33. T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, "The Chemistry of Heterocycles - Structure, Reactions, Syntheses and Applications", 2nd ed, Wiley-VCH GmbH, **2003**.
34. R. V. S. D. Vaidya, B. V. S. Kumar, U. N. Bhise, S. B. Bhirud, U. C. Mashelkar, *Arkivoc*, **2008**, xiv, 37-49.
35. Y.-H. So, J. P. Heeschen, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3552-3561.

-
36. J. McMurry, "Organic Chemistry", 7th Ed., Thompson, **2008**.
37. (a) F. Freeman, D. K. Lin, G. R. Moore, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 56. (b) A. L. Jain, K. K. Banerji, *J. Chem. Res. (S)*, **1983**, 60.
38. C. N. Raut, R. B. Mane, S. M. Bagul, R. A. Janrao, P. P. Mahulikar, *Arkivoc*, **2009**, xi, 105-114.
39. J. Hwang, H. Moon, J. Seo, S. Y. Park, T. Aoyama, T. Wada, H. Sasabe, *Polymer*, **2001**, 42, 3023-3031.
40. R. Centore, B. Panunzi, A. Roviello, A. Sirigu, P. Villano, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 3203-3211.
41. F. F. Stephens, J. D. Bower, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1722-1726.
42. F. F. Stephens, J. D. Bower, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2971-2972.
43. V. K. Ol'khovik, Yu. V. Matveenکو, G. V. Kalechits, A. A. Pap, A. A. Zenyuk, *Russ. J. Org. Chem.*, **2006**, 42 (8), 1164-1168.
44. V. K. Ol'khovik, Yu. V. Matveenکو, G. V. Kalechits, A. A. Pap, A. A. Zenyuk, E. D. Skakovskii, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2003**, 76 (11), 1792-1794.
45. S. H. Hausner, D. Alagille, A. O. Koren, L. Amici, J. K. Staley, K. P. Cosgrove, R. M. Baldwin, G. D. Tamagnan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, 19, 543-545.
46. J. N. Rosa, C. A. M. Afonso, A. G. Santos, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4189-4193
47. S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 4657-4659.
48. N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1015-1060.
49. M. B. Maradolla, S. K. Allam, A. Mandha, G. V. P. Chandromouli, *Arkivoc*, **2008**, XV, 42-46.
50. R. N. Nadaf, S. A. Siddiqui, T. Daniel, R. J. Lahoti, K. V. Srinivasan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 155-160.
51. D. W. Hein, R. J. Alheim, J. J. Leavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79 (2), 427-429.
52. J. Imai, I. Taoka, K. Uno, J. Iwakura, *Mackomol. Chem.*, **1965**, 83, 167-178.
53. L. C. Raiford, J. R. Couture, *J. Am. Chem. Soc.*, **1924**, 46, 2305-2318.
54. (a) K. A. Hodd, *Thermal Analysis*, ICTA: Budapest, **1974**, Vol. 2, p91-103. (b) F. Gaffari, K. A. Hodd, *Thermochim. Acta*, **1980**, 41, 213-224.
55. Y. H. So, J. P. Heeschen, C. L. Murlick, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7289-7290.
56. K. Bhat, K. J. Chang, M. D. Aggarwal, W. S. Wng, B. G. Penn, D. O. Frazier, *Mater. Chem. Phys.*, **1996**, 44, 261-266.

-
57. E. N. Prabhakaran, B. M. Nugent, A. L. Williams, K. E. Nailor, J. Johnston, *Org. Lett.*, **2002**, 4 (24), 4197-4200.
58. S. Hammerum, T. I. Solling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6002.
59. J. J. Li, C. Limberakis, D. A. Pflum, "Modern Organic Synthesis in the Laboratory. A Collection of Standard Experimental Procedures", Oxford University, **2007**.
60. F. A. Carey, "Organic Chemistry", 5th ed., McGraw-Hill, **2004**.
61. J. March, M. B. Smith, "March's Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structures", 6th ed., **2007**.
62. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, "Organic Chemistry", Oxford University Press, **2001**.
63. F. A. Carey, R. J. Sundberg, "Advanced Organic chemistry, Part A: Structure and Mechanisms", 5th. Ed., Springer Science, **2007**.
64. A. P. Phillips, J. G. Murphy, *J. Org. Chem.*, **1951**, 16 (6), 954-962.
65. B. Mehta, M. Mehta, Organic Chemistry, ed. PHI, **2005**.
66. C. Maliverney, M. Mulhauser, R.-P. Recherches, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons.
67. G. E. Dunn, T. L. Penner, *Can. J. Chem.*, **1967**, 45, 1699-1706.
68. H. Diebler, F. Secco, M. Venturini, *J. Phys. Chem*, **1984**, 88, 4229-4232.
69. F. T. T. Huque, J. A. Platts, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 1419-1424.
70. R. Morrison, R. Boyd, Química Orgânica, 13a. Ed, Fundação Calouste Gulberkian, **1996**.
71. F. J. Holler, D. A. Skoog, S. R. Crouch, "Princípios de Análise Instrumental", 6^a. Ed, Bookman, **2009**.
72. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1265.
73. F. Rouessac, A. Rouessac, "Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques", John Wiley & Sons, 2nd ed., **2007**.
74. R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica: átomos moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, 2^a. Edição, Rio de Janeiro, RJ, Editora Campus, **1983**.
75. W. Adam, G. Cilento, *Chemical and biological generation of excited states*, New York, Academic Press, **1982**.
76. E. R. Simas, "Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de um Copolímero Derivado de Quinolina", Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, **2005**.

-
77. B. Wardle, "Principles and Applications of Photochemistry", Wiley, **2009**.
78. M. Pope, C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2nd ed., Oxford Science Publications, Oxford University Press, New York, **1999**.
79. D. O. Cowan, R. L. Drisko, Elements of Organic Photochemistry, Plenum Press, NY and London, **1976**.
80. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", 3rd Ed., Thompson, **2001**.
81. M. Kasha, "Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules", Discussions of the Faraday Society, **1950**, 9, 14-19.
82. G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 2100-2116.
83. J. W. Hilpern, L. J. Stief, G. Porter, *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **1964**, 277 (1370), 437.
84. M. Klessinger, J. Michl, Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, VCH Publishers, **1995**.
85. H. H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley, NY, London, **1962**.
86. M. Karelson, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (25), 9405-9406.
87. Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Qualitativa, 4^a. Edição, Editora Fundação Calouste Gulberkian, Lisboa, Maria de Lurdes Sadler Simões Gonçalves, **2001**.
88. C. Martelli, T. D. Z. Atvars, "Espectroscopia Eletrônica de Emissão", *Chemkeys - Liberdade para Aprender*, Creative Commons (BY-NC-AS).
89. A. Jablonski, *Nature*, **1933**, 131, 839-840.
90. (a) H. Kautsky, A. Hirsch, *Ber.*, **1931**, 64, 2677; (b) H. Kautsky, A. Hirsch, *Ber.*, **1932**, 65, 401; (c) H. Kautsky, A. Hirsch, F. Davidshofer, *Ber.*, **1932**, 65, 1762; (d) H. Kautsky, H. deBruijn, R. Neuwirth, W. Baumeister, *Ber.*, **1933**, 66, 1588.
91. G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 994.
92. A. Terenin, *Acta Physicochim. URSS*, **1943**, 18, 210.
93. A. Terenin, *Zh. Fiz. Khim.*, **1944**, 18, 1.
94. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3005.
95. G. N. Lewis, M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1945**, 67 (7), 1232-1233.
96. D. F. Evans, *Nature*, **1955**, 176, 777.

-
97. A. Jablonski, *Z. Phys.*, **1935**, 94, 38-46.
98. H. Jacobs, et. al., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 27, 6045-6052.
99. G. G. Stokes, *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, **1852**, 142, 463-562.
100. J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nd edition, Kluwer Academic, New York, **1999**.
101. M. R. Pinto, Y. Takahata, T. D. Z. Atvars, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **2001**, 143, 119-127.
102. J. R. Rabeck, "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", John Wiley & Sons, Chichester, **1982**.
103. A. T. R. Williams, S. S. Winfeld, J. N. Miller, *Analyst*, **1983**, 108, 1067.
104. S. Dhimi, A. J. Mello, G. Rumbles, S. M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, *Photochem. Photobiol.*, **1985**, 61, 341.
105. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", editor. David R. Lide, 89th ed., 2009.
106. P-T. Chou, M. L. Martinez, J. H. Clements, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204 (5-6), 395-399.
107. S. P. Pappas, F. H. Winslow, "Photodegradation and Photostabilization of Coatings", ACS Symposium Series, **1981**, 151, 1-6.
108. D. B. O'Connor, G. W. Scott, D. R. Coulter, A. Yavrouian, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95 (25), 10252-10261.
109. E. L. Roberts, J. Dey, I. M. Warner, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 5296-5301.
110. V. Guallar, M. Moreno, J. M. Lluch, F. Amat-Guerri, A. Douhal, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19789.
111. B. J. Schwatz, L. A. Peteanu, C. B. Harris, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 93, 3591.
112. (a) N. P. Ernsting, Th. Arthen-Engeland, M. A. Rodriguez, W. Thiel, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 97, 3914. (b) Th. Arthen-Engeland, T. Bultmann, N. P. Ernsting, M. A. Rodriguez, W. Thiel, *Chem. Phys.*, **1992**, 163, 43.
113. (a) W. Frey, T. Elsasser, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 189, 565. (b) W. Frey, F. Larmer, T. Elsasser, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10391.
114. M. Wiechmann, H. Port, W. Frey, F. Larmer, T. Elsasser, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 165, 28.
115. S. R. Flom, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4489.
116. D. Borgis, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 3619.

-
117. K. Das, N. Sarkar, D. Majumdar, K. Bhattacharyys, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, 443.
118. K. Das, N. Sarkar, D. Majumdar, K. Bhattacharyys, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 393.
119. G. J. Woolfe, M. Melzig, S. Schneider, F. Dorr, *Chem. Phys.*, **1983**, 77, 213.
120. T. C. Swinney, D. F. Kelly, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 211.
121. (a) P. T. Chou, M. L. Martinez, W. C. Cooper, D. McMorro, S. T. Collins, M. Kaaha, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5203. (b) Y. Chen, R. L. Rich, F. Gai, J. W. Petrich, *Ibid.*, **1993**, 97, 1770. (c) F. Gai, R. L. Rich, J. W. Petrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 735.
122. K. Das, N. Sarkar, A. K. Ghosh, D. Majumdar, D. N. Nath, K. Bhattacharyys, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 9126-9132.
123. T. Yoshihara, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8535-8539.
124. W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 25 (11), 971-988.
125. A. Demeter, S. Druzhinin, M. George, E. Haselbach, J.-L. Roulin, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 323 (3-4), 351-360.
126. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.*, **2003**, 103 (10), 3899-4031.
127. W. Rettig, F. Marschner, *New J. Chem.*, **1990**, 14 (11), 819-824.
128. C. Cornelissen-Gude, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102 (40), 7754-7760.
129. T. Yoshihara, V. A. Galievsky, S. I. Druzhinin, S. Saha, K. A. Zachariasse, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2 (3), 342-353.
130. E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seinbold-Blankenstein, *Angew. Chem.*, **1961**, 73 (21), 695.
131. E. Lippert, W. Retting, V. Bonacis-Koutecky, F. Heisel, J. A. Mieke, *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, 68, 1-173.
132. W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96 (26), 10809-10819.
133. W. Baumann, H. Bischof, J.-C. Fröhling, C. Brittinger, W. Rettig, K. Rotkiewicz, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1992**, 64 (1), 49-72.
134. S. I. Druzhinin, A. Demeter, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 347 (4-6), 421-428.

-
135. R. Daum, S. Druzhinin, D. Ernst, L. Rupp, J. Schroeder, K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 341 (3-4), 272-278.
136. W. Rettig, B. Bliss, K. Dirnberger, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 305 (1-2), 8-14.
137. K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 320 (1-2), 8-13.
138. K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, 19, 315; **1973**, 21, 212 (erratum).
139. K. A. Zachariasse, Th. Vonder Haar, U. Leinhos, W. Kuhnle, *J. Inf. Rec. Mat.*, **1994**, 21, 501.
140. A. Gorse, M. Pesquer, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 4039.
141. A. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 259, 119.
142. A. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 250, 428.
143. E. Lippert, W. Lüder, H. Boos, "Advances in Molecular Spectroscopy"; Editor A. Mangini, Pergamon Press: Oxford, **1962**, p443. Os valores solvatocrômicos μ^* são sempre sobreestimados e o erro limite é devido a escolha quase que sempre arbitrário do raio de Onsager a_0 .
144. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17 (5), 484-495.
145. E. Gebremedhn, "Computation and Experimental Study on the Dual Fluorescence Phenomenon of 4-(NN-dimethylamino)-benzonitrile and Related Compounds", Graduate Project, Chem. 774, Addis Ababa University, **July 2006**.
146. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rubaszewska, E. Kirkor-Kaminska, *Acta Phys. Polon.*, **1978**, 54A, 767.
147. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, 443.
148. A. Siemiarczuk, Z. R. Grabowski, A. Krowczynski, M. Asher, M. Ottolenghi, *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, 51 (2), 315-320.
149. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, *J. Lumin.*, **1979**, 18/19, 420.
150. C. J. Jodicke, H. P. Luthi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (1), 252-264.
151. P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Modern Phys.*, **1963**, 35 (1), 23-39.
152. P. Franken, A. Hills, C. Peters, G. Weirich, *Phys Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118-119.
153. N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (Benjamin, New York, **1965**).
154. S. Basu, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, 23, 183-186.

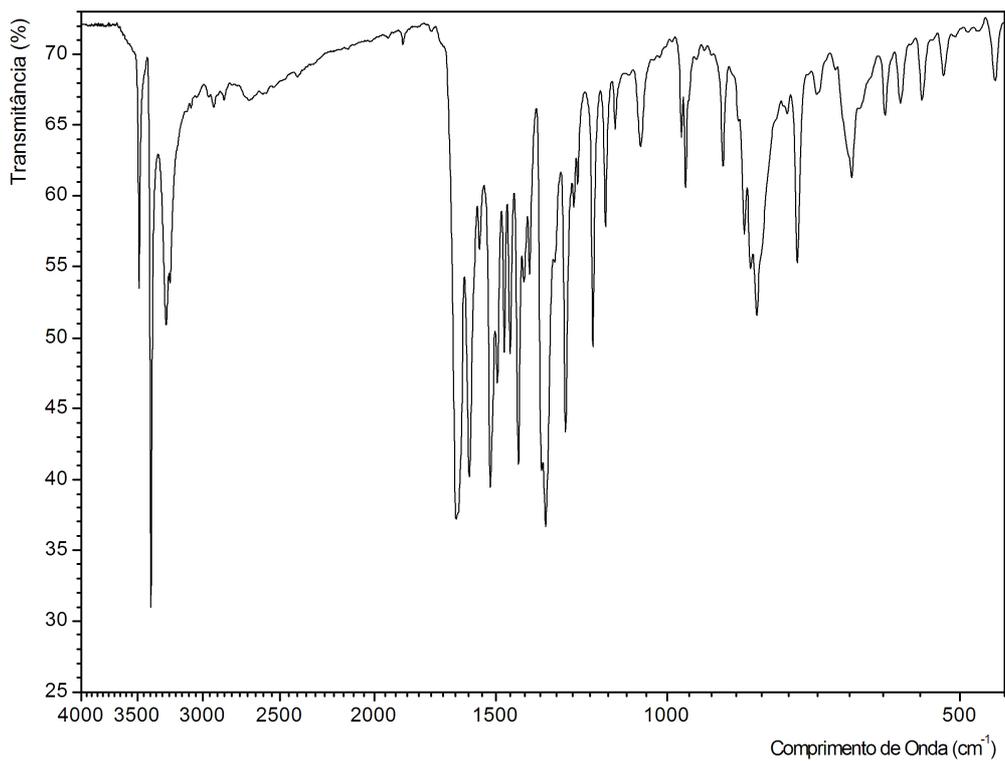
-
155. A. J. Bezerra Jr., “*Propriedades Ópticas Não-Lineares de Materiais Orgânicos de Retinal e Compostos Meso-iônicos*”, Tese de doutorado apresentada ao Dep. de Física da Universidade Federal de Pernambuco, **1998**.
156. L. De Boni, “*Não Linearidade Óptica em Azocompostos*”, Tese de mestrado apresentada ao Inst. de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, **2004**.
157. J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.*, **1994**, 94 (1), 243-278.
158. D. M. Burland, “Optical Nonlinearities in Chemistry: Introduction”, *Chem. Rev.*, **1994**, 94 (1), 1-2.
159. P. K. Shashi, A. T. Yeates, *Chem. Rev.*, Chapter 1, Nonlinear Optical Materials: Theory and Modeling, **1996**.
160. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **1994**, 94 (1), 195-242.
161. J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, “Fundamentos da Teoria Eletromagnética”, Campus, **1992**.
162. L. DeQuan, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96 (1), 4325-4336.
163. H. S. Nalwa, S. Miyata, “*Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*”, CRC Press, **1997**.
164. L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça, S. C. Zilio, Anais da Comissão Brasileira de Óptica, 2004
165. D. M. Burland, *Chem. Rev.*, **1994**, 94 (1), 1-2.
166. P. N. Prasad and D. J. Williams, Introduction to Linear Optical Effects in Molecules and Polymers, Wiley Interscience, New York, **1991**.
167. G. A. Lindsay and K. D. Singer, Eds., Polymers for Second-Order Nonlinear Optics, ACS Symp Ser. 601, Washington, DC, **1995**.
168. K. D. Singer and J. H. Andrews, in Quadratic Nonlinear Optics in Poled Polymer Film: From Physics to Device, J. Zyss, Ed. Academic Press, San Diego, CA, **1994**.
169. D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 31.
170. O. Ahumada, C. Weder, P. Neuenschwander, U. W. Suter, *Macromolecules*, **1997**, 30, 3256-3261.
171. M. Ferreira, W. Caetano, R. Itri, M. Tabak, O. N. Oliveira Jr., *Quimica Nova*, **2005**, 28 (3), 502-510.
172. L. S. Miller, D. J. Walton, P. J. W. Stone, A. M. McRoberts, R. S. Sethi, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 5, 75-82.

-
173. Y. Wang, C. Wang, X. Wang, Y. Guo, B. Xie, Z. Cui, L. Liu, L. Xu, D. Zhang, B. Yang, *Chem. Mater.*, **2005**, 17 (6), 1265-1268.
174. T. Pradeep, *Resonance*, **1999**, 4 (1), 53-62.
175. A. Ulman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96 (4), 1533-1554.
176. Jonathan W. Steel, Jerry L. Atwood, "Supramolecular Chemistry", **2005**, Wiley & Sons Ltd.
177. B. F. Levine, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63 (1), 115.
178. B. F. Levine et al, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68 (11), 5042.
179. J. Ducuing, "Spectroscopia Non Lineare", Ed. N. Bioembergen, **1977**, 276.
180. G. P. Agarwal, C. Cojan, C. Flytzanis, *Phys. Rev. B*, **1978**, 17 (2), 776.
181. A. Dulic, C. Flytzanis, *Opt Commun.*, **1978**, 25 (3), 402-406.
182. D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B*, **1975**, 12 (10), 4534-4546.
183. Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, ed. D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, New York, **1987**.
184. Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors, ed. K. Kobayashi, Springer-Verlag, Tokyo, **1989**.
185. J. O. Morley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1995**, 731-734.
186. J.-L. Oudar, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 446.
187. V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **2000**, 353-354.
188. J-F. Masson, *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 2637-2640.
189. F. D. Popp, W. E. McEwen, *Chem. Rev.*, **1958**, 58 (2), 321-401.
190. E. Barni, P. Savarino, M. Marzona, M. Piva, *J. Heteroc. Chem.*, **1983**, 20 (6), 1517-1521.
191. B. Schrader, "Infrared and Raman Spectroscopy: methods and applications", Weinheim: VCH, **1995**.
192. D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", **1992**, 4th ed., New York, Saunders College Publishing.
193. F. S. Rodembusch, F. R. Brand, D. S. Corrêa, J. C. Pocos, M. Martinelli, V. Stefani, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 92, 389-393.
194. S. Fery-Forgues, D. J. Lavabre, *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 1260.
195. W. H. Melhuish, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 64 (6), 762-764.

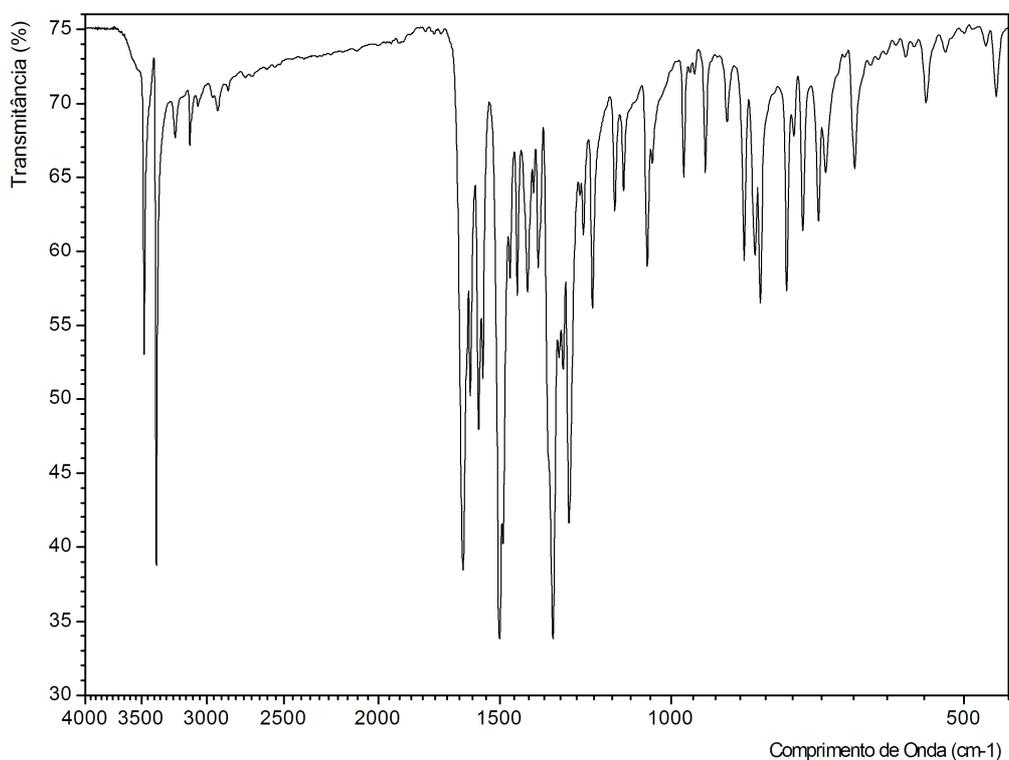
196. J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **1971**, 75 (8), 991-1024.

ANEXOS

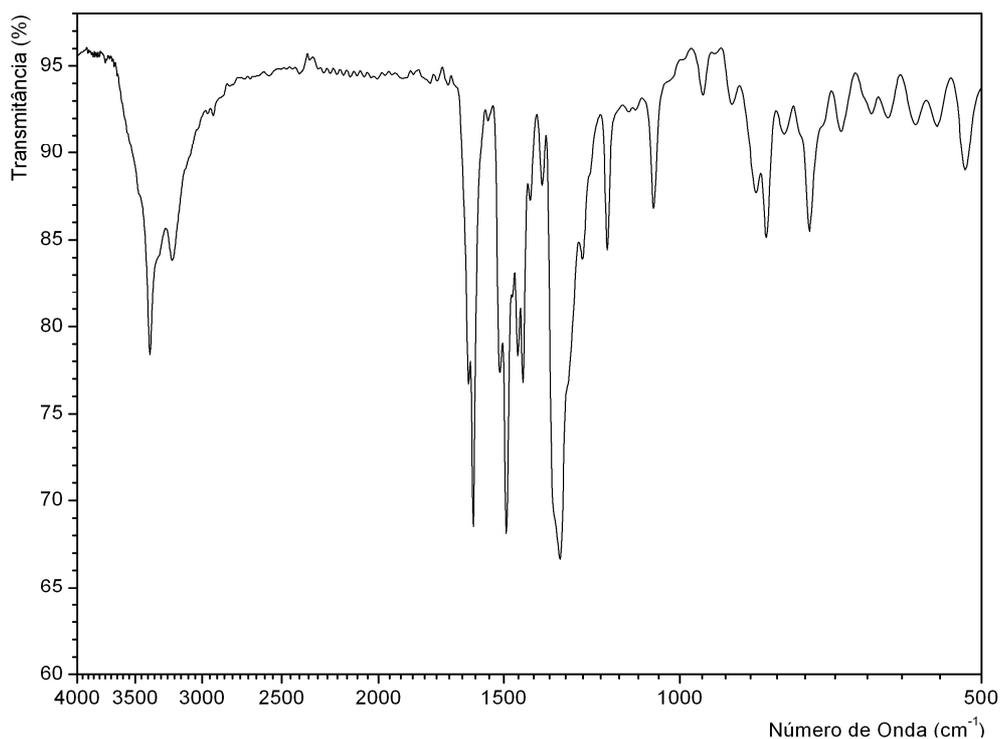
Espectros de Infravermelho



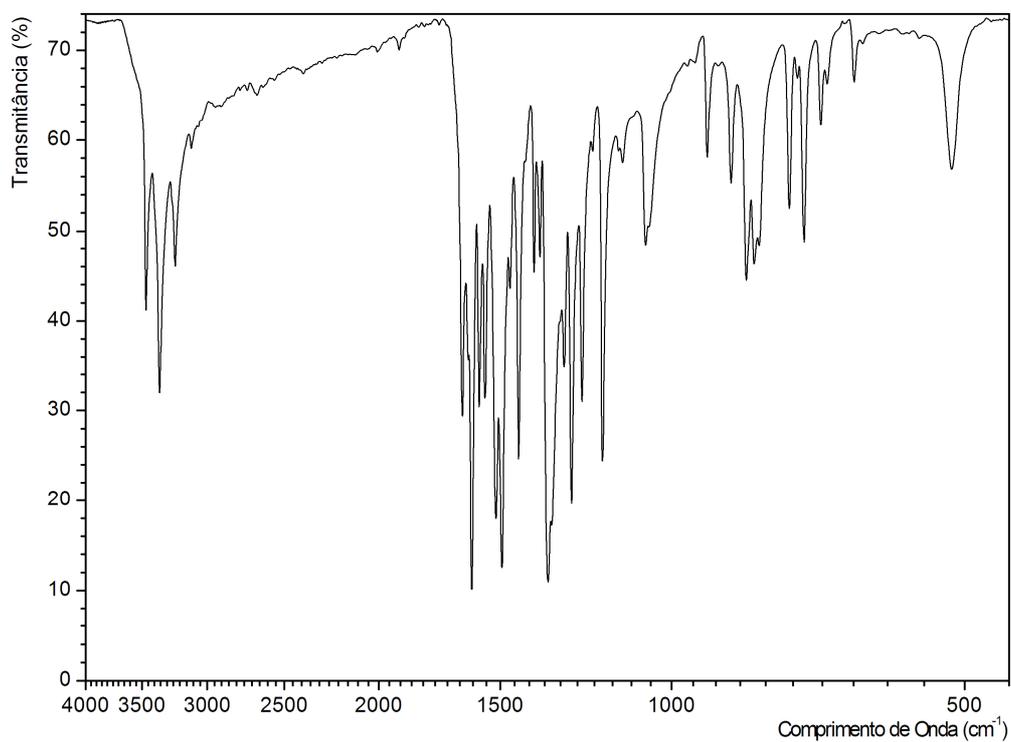
Espectro de absorção de infravermelho da benzimidazol (**3a**) em KBr



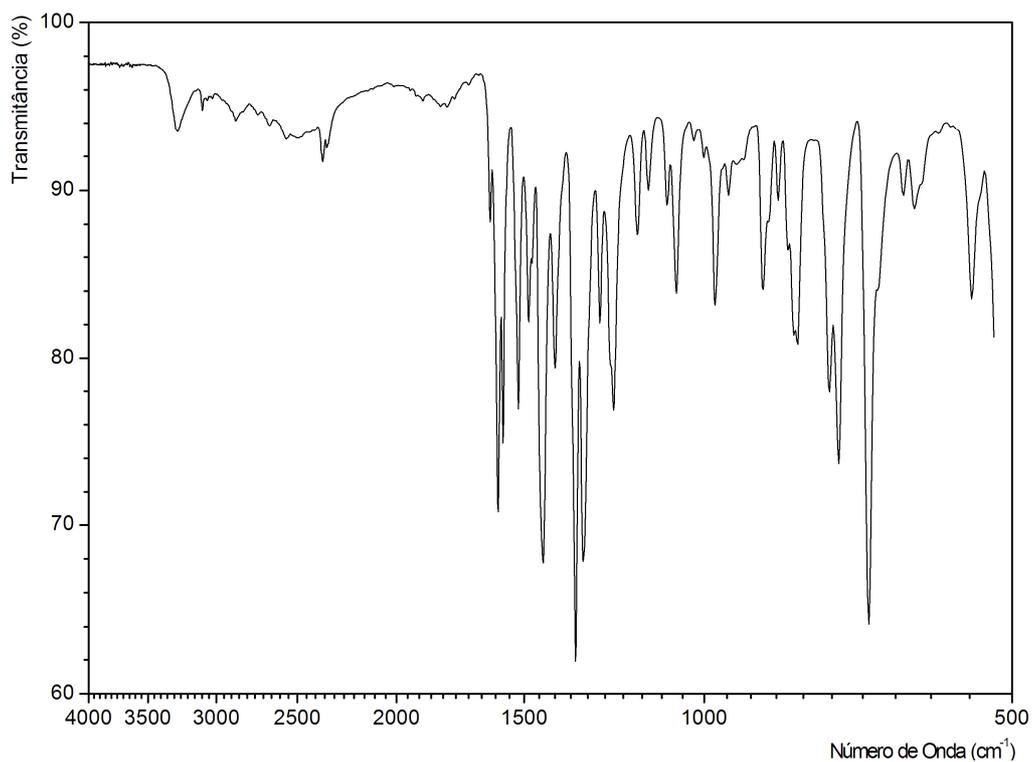
Espectro de absorção de infravermelho da benzoxazol (**3b**) em KBr



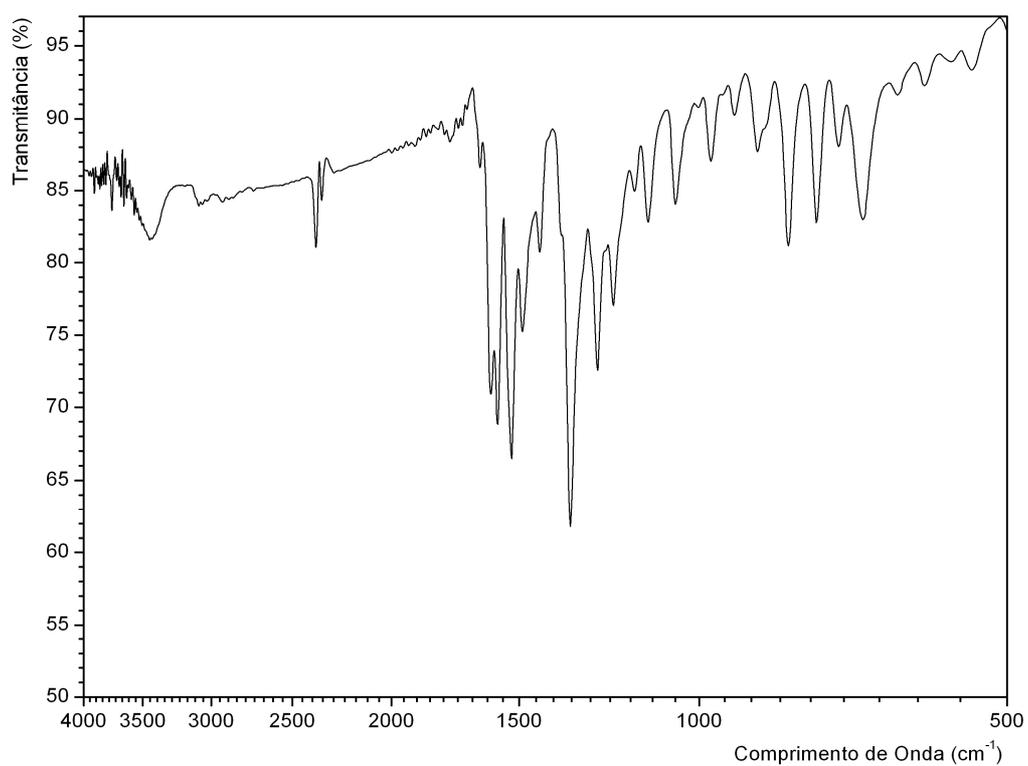
Espectro de absorção de infravermelho da benzimidazol (**3c**) pela técnica ATR



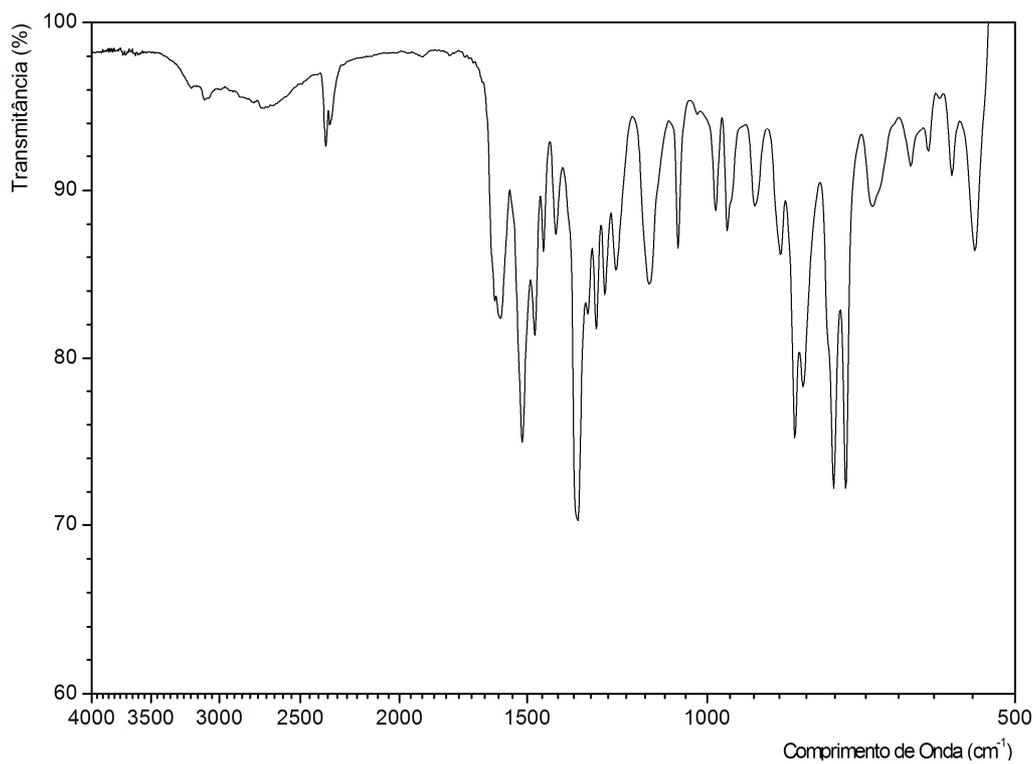
Espectro de absorção de infravermelho da benzoxazol (**3d**) pela técnica ATR



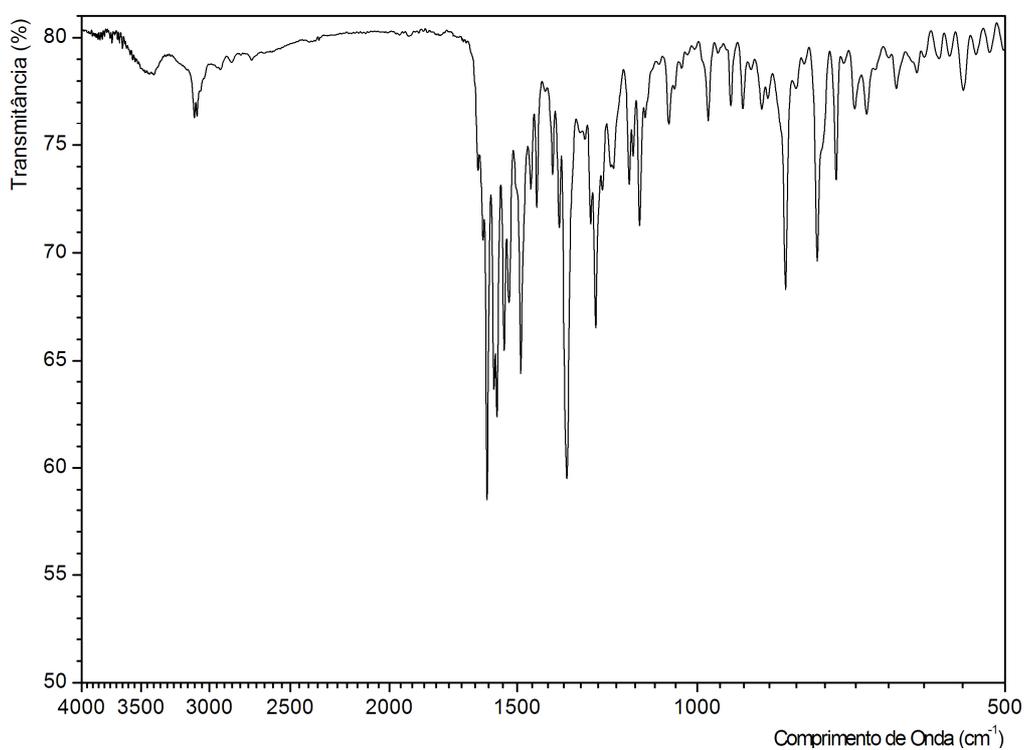
Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5a**) pela técnica ATR



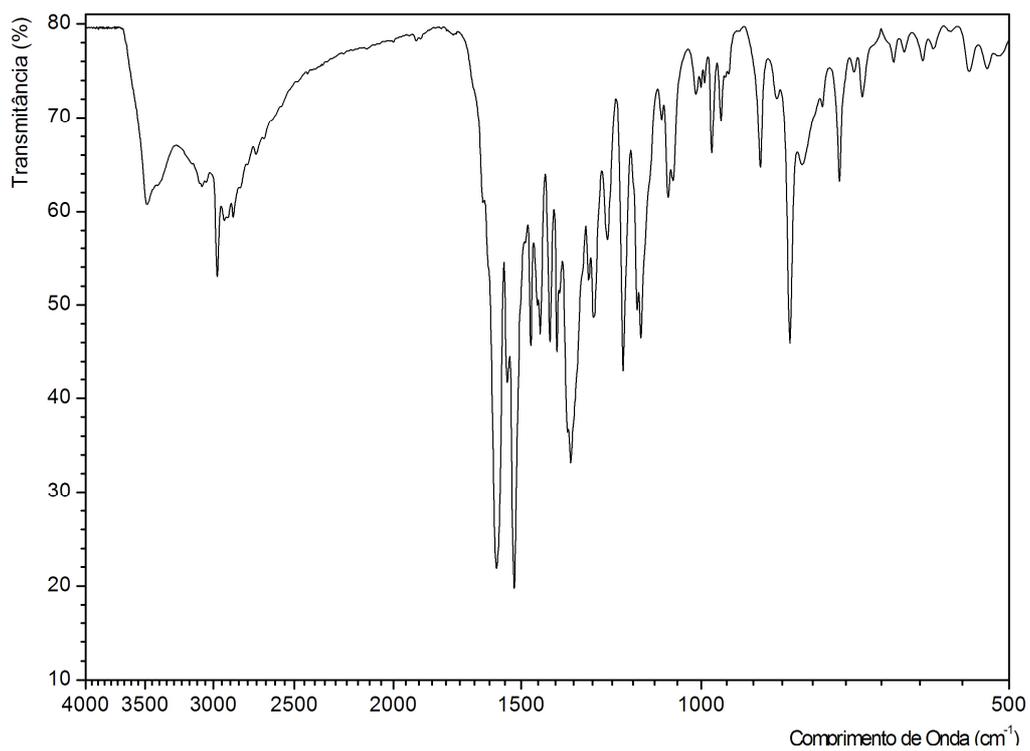
Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5b**) em KBr



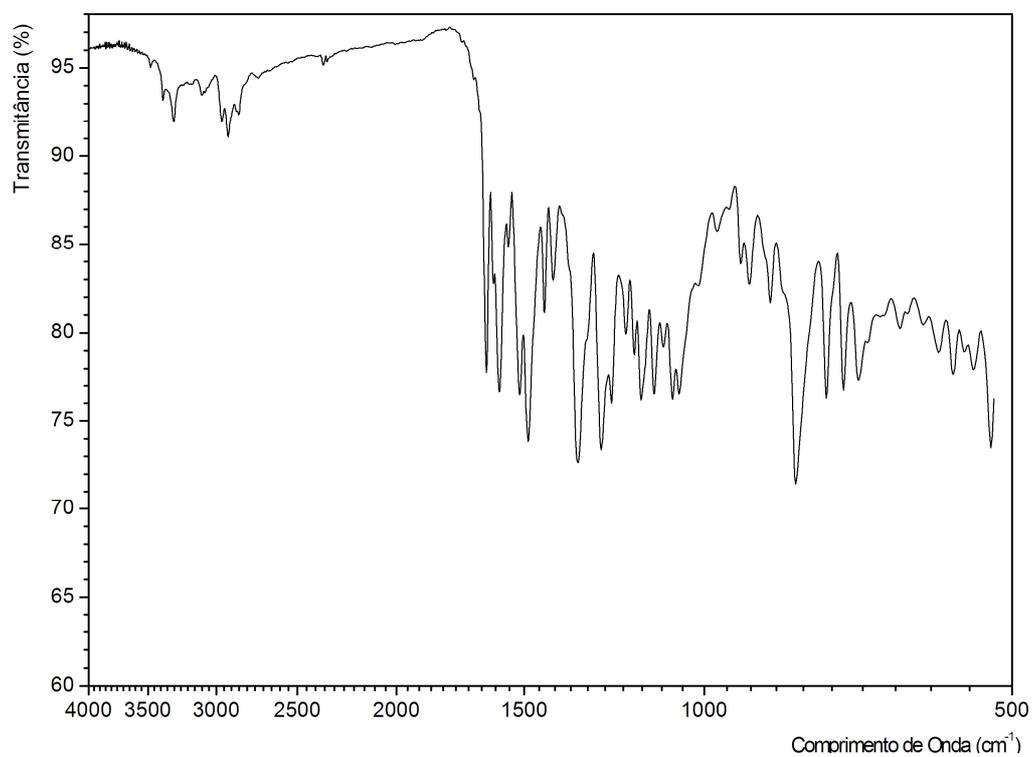
Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5c**) em KBr



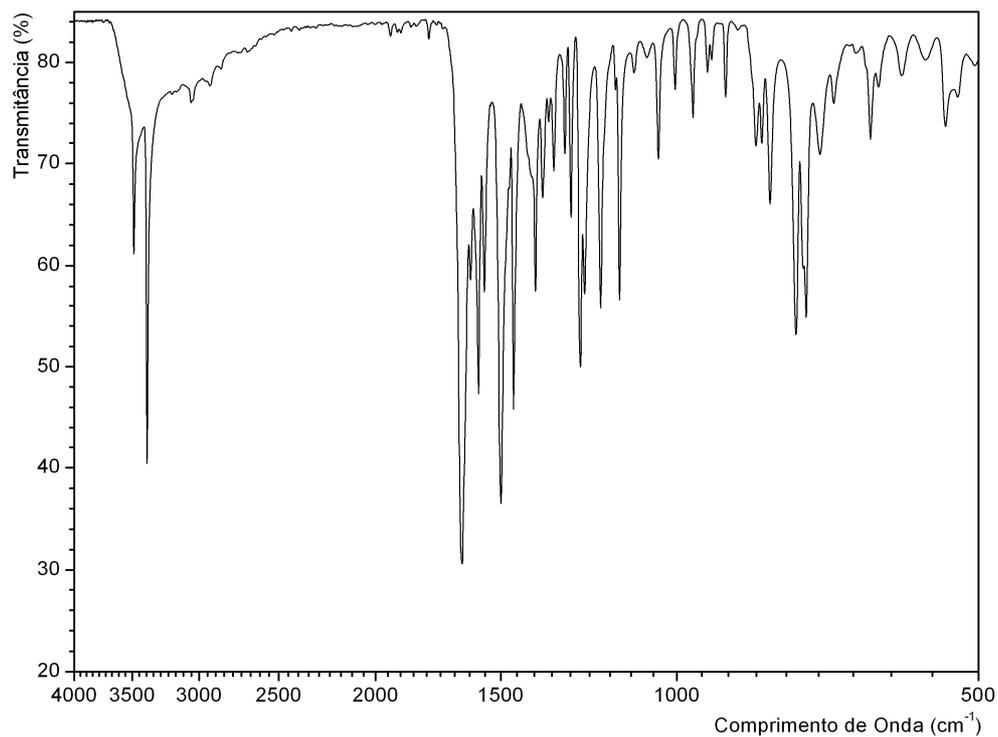
Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5d**) em KBr



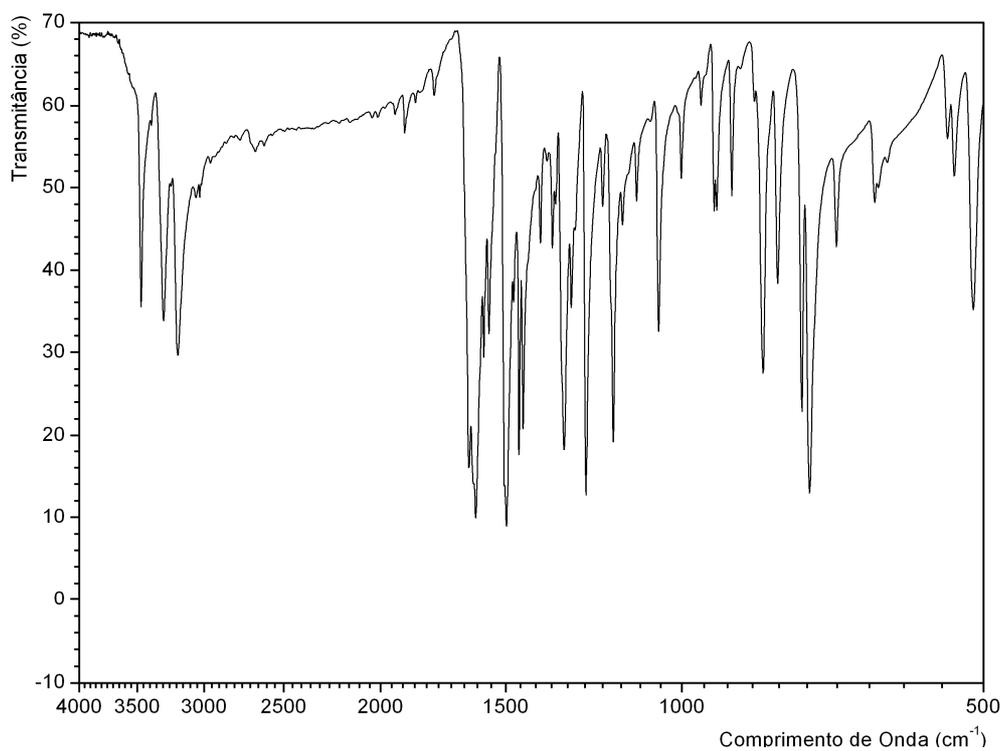
Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5e**) em KBr



Espectro de absorção de infravermelho da Imina (**5f**) em KBr

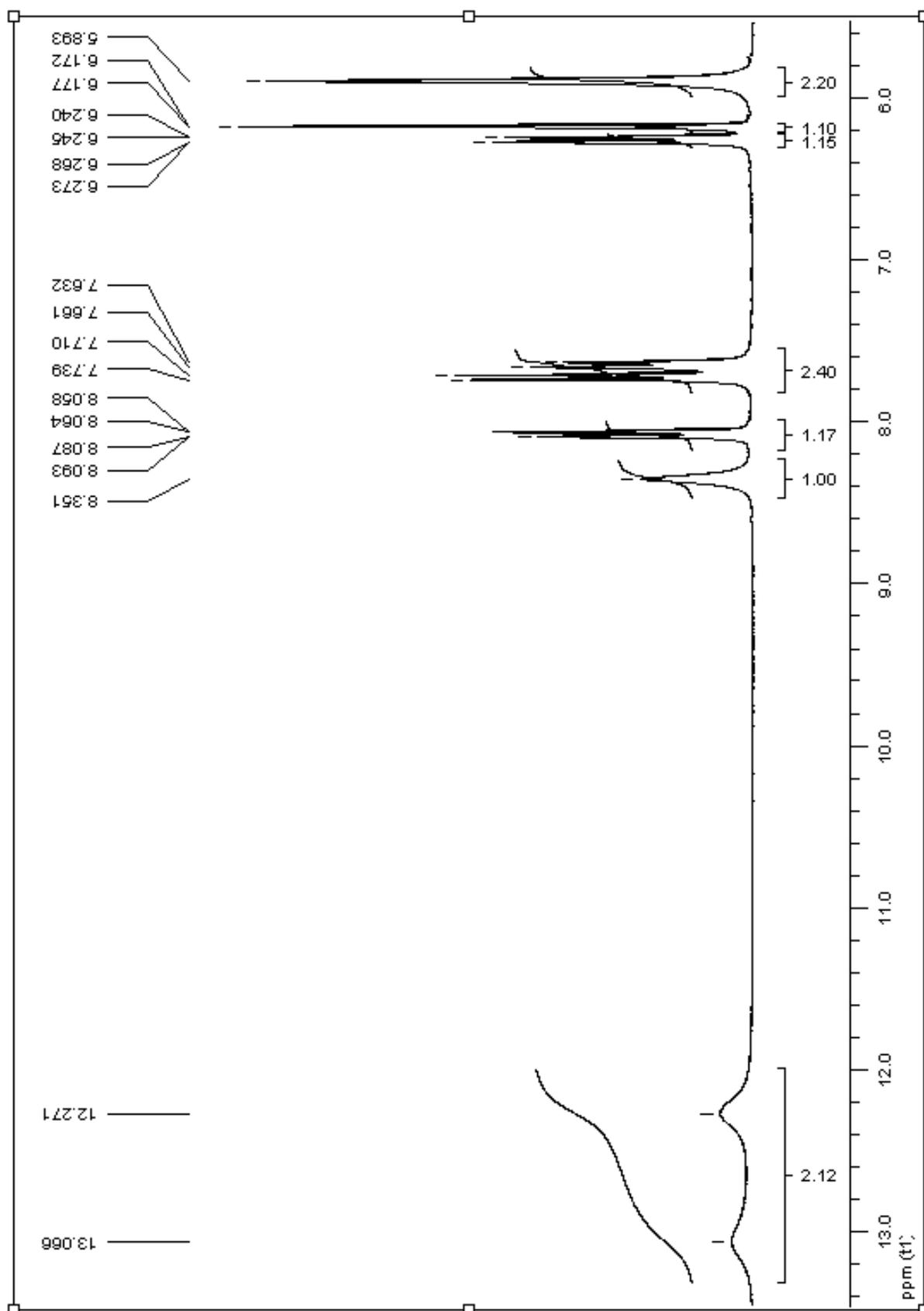


Espectro de absorção de infravermelho da Benzoxazol (AHPBO) pela técnica ATR

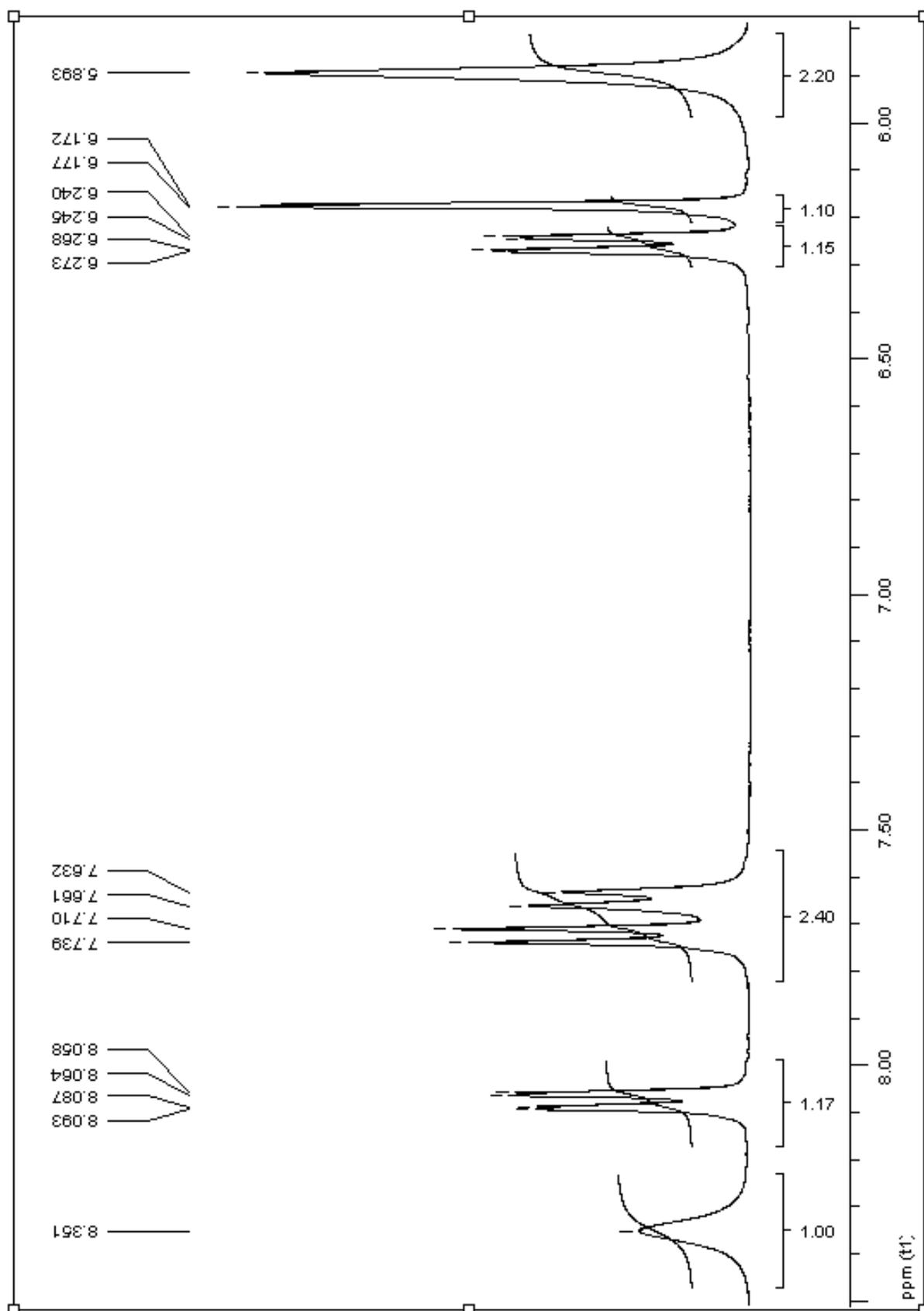


Espectro de absorção de infravermelho da Benzoxazol (APBO) pela técnica ATR

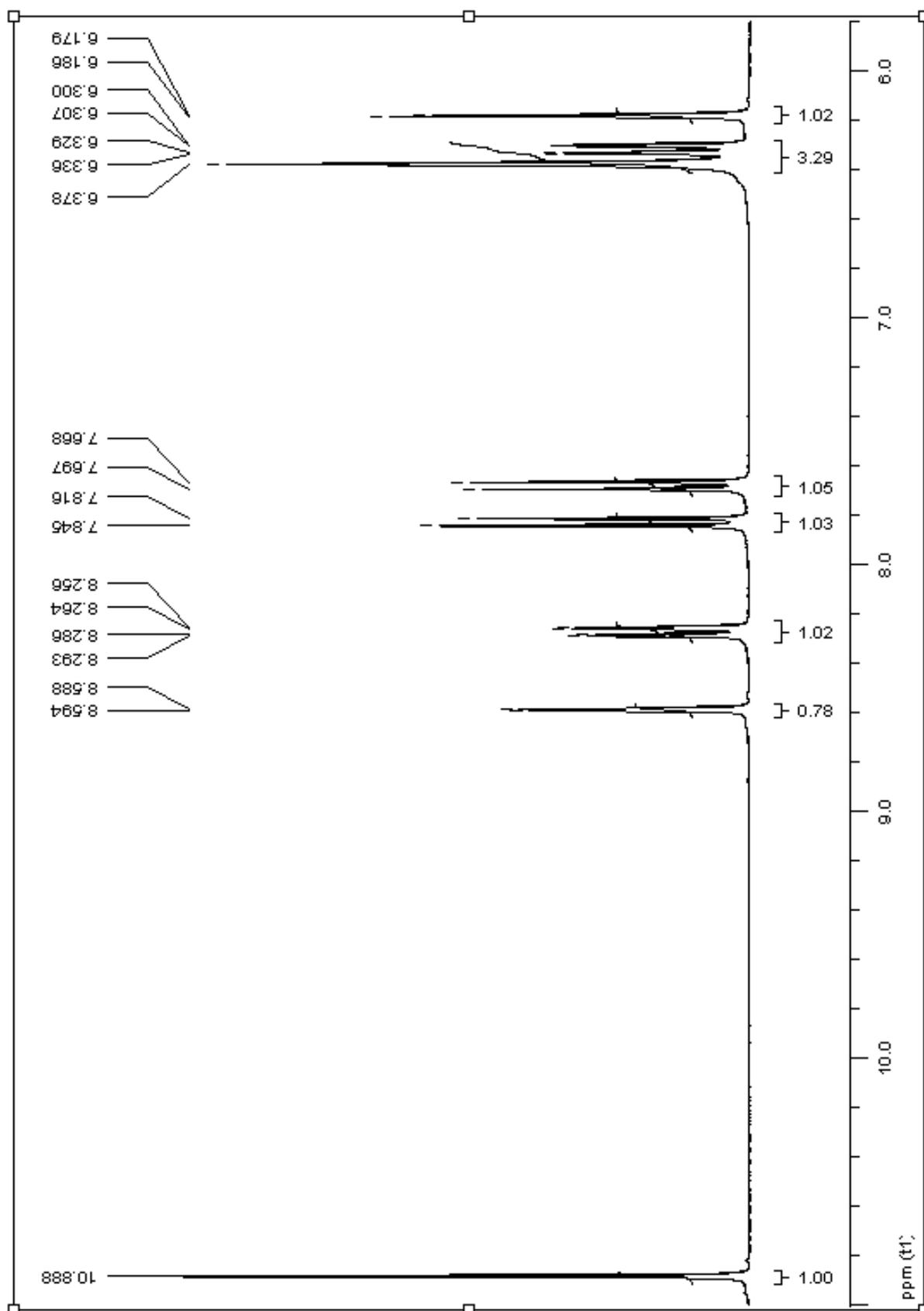
Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H



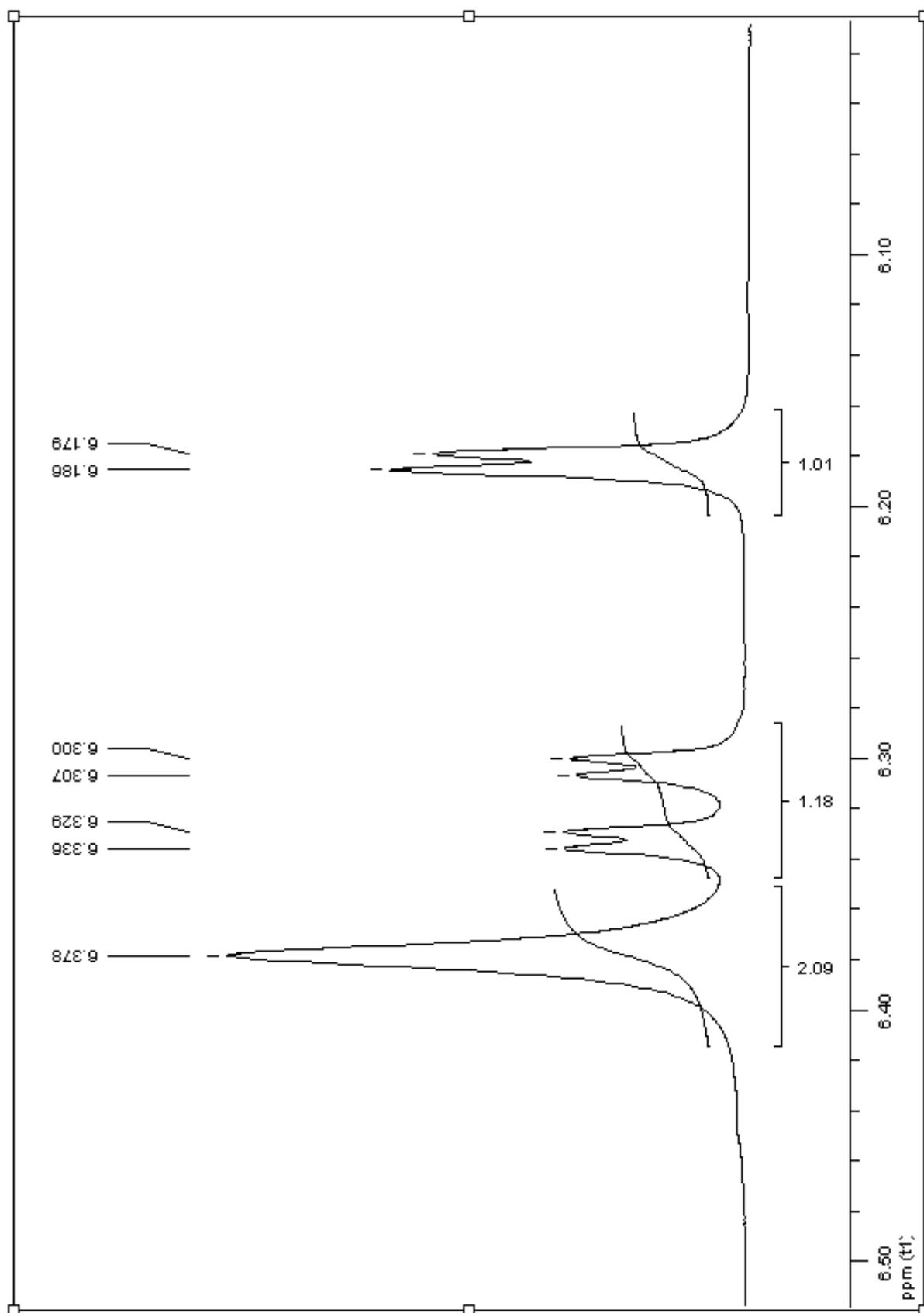
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzimidazol (**3a**) em DMSO-d^6



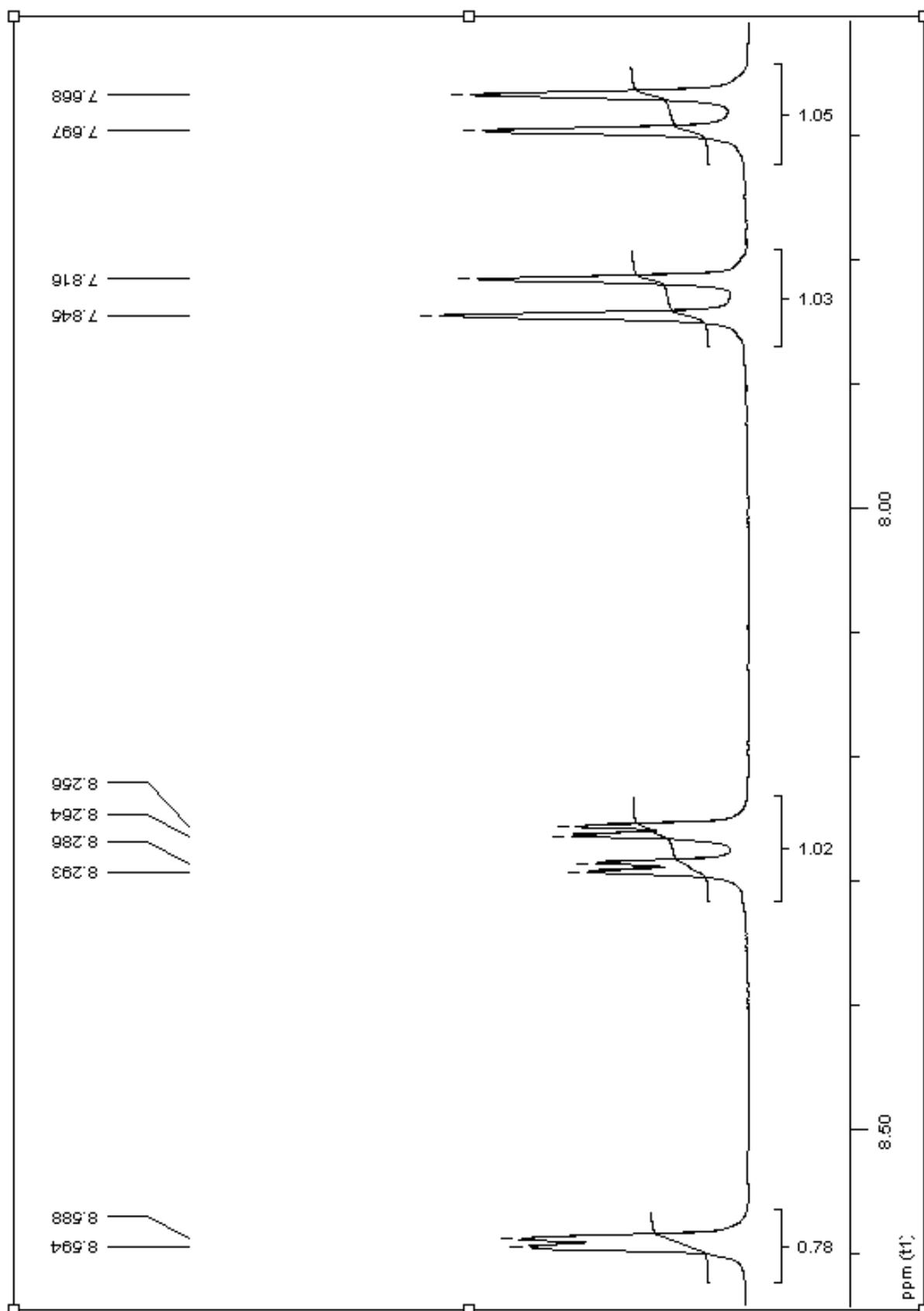
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzimidazol (**3a**) em DMSO-d_6



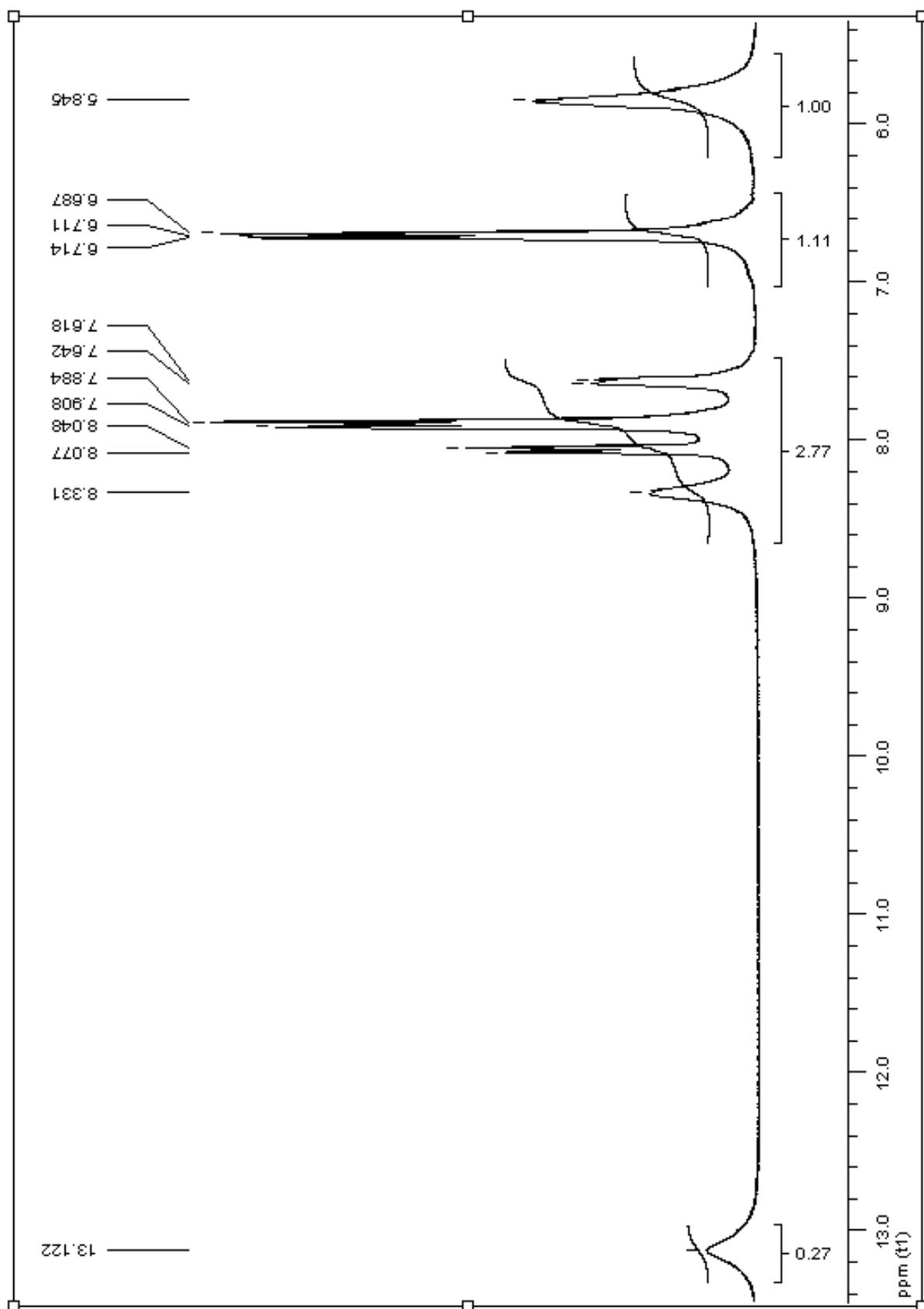
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzoxazol (**3b**) em DMSO-d^6



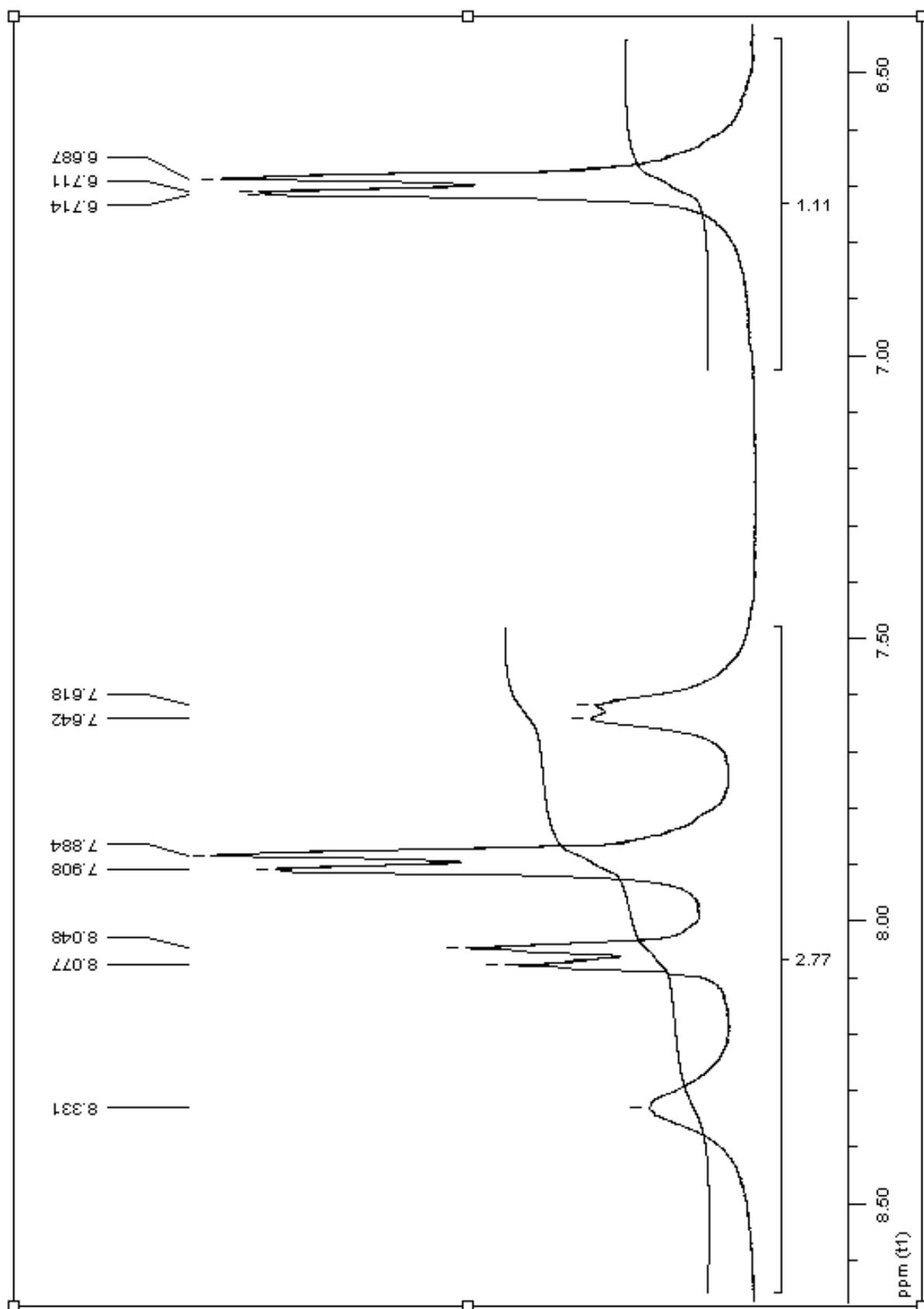
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzoxazol (**3b**) em DMSO-d_6



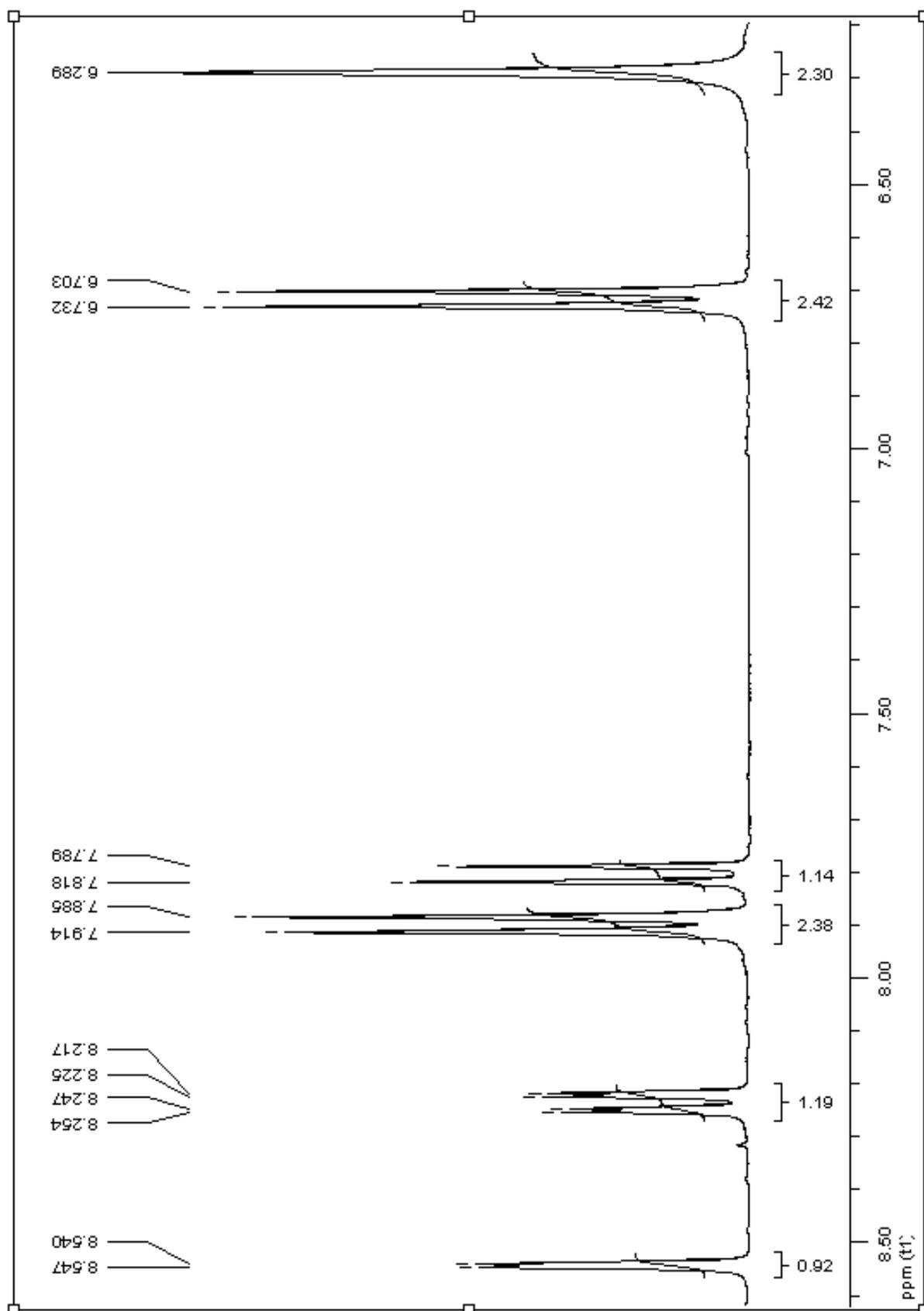
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzoxazol (**3b**) em DMSO-d_6



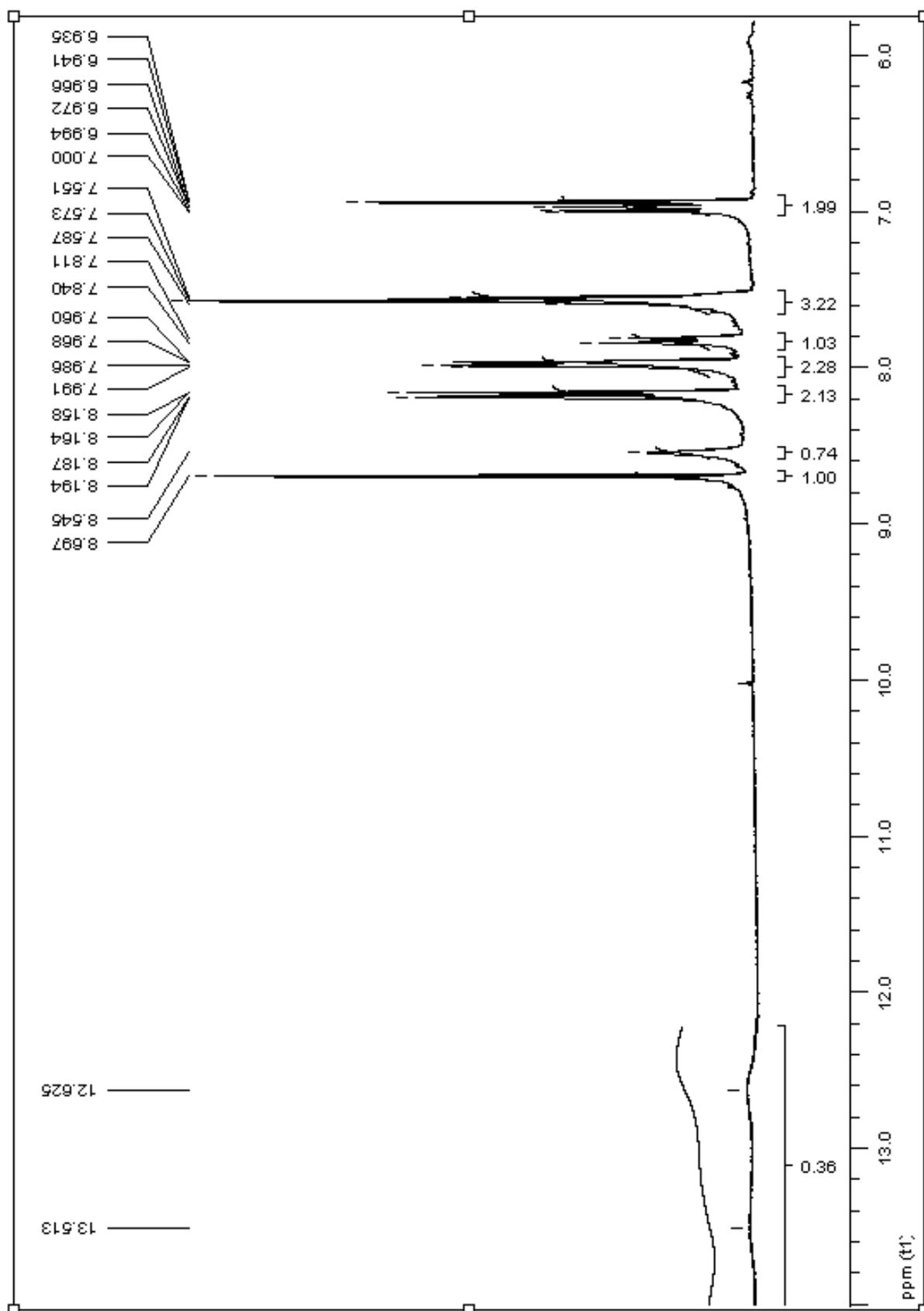
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzimidazol (**3c**) em DMSO- d_6



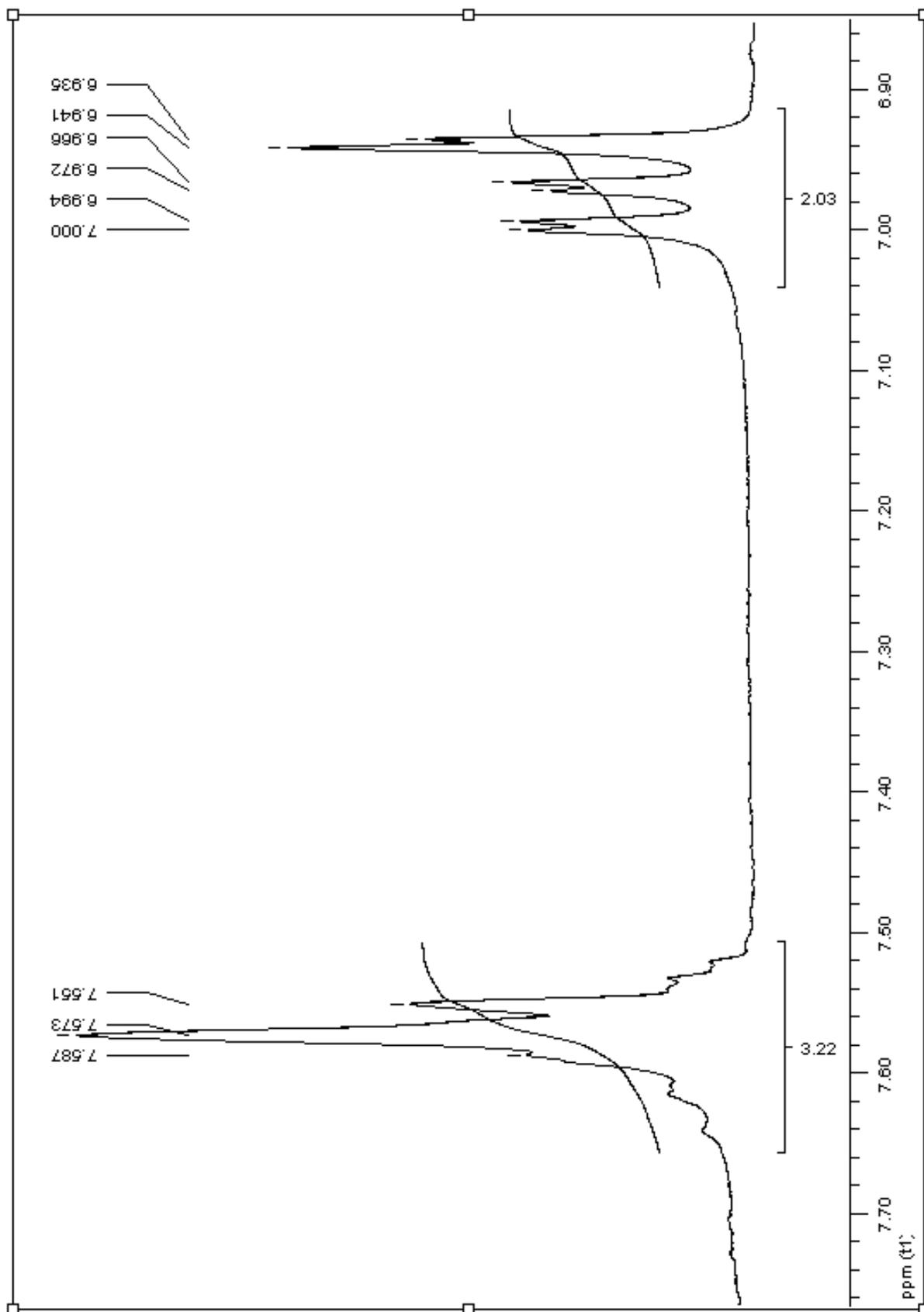
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzimidazol (**3c**) em DMSO-d 6



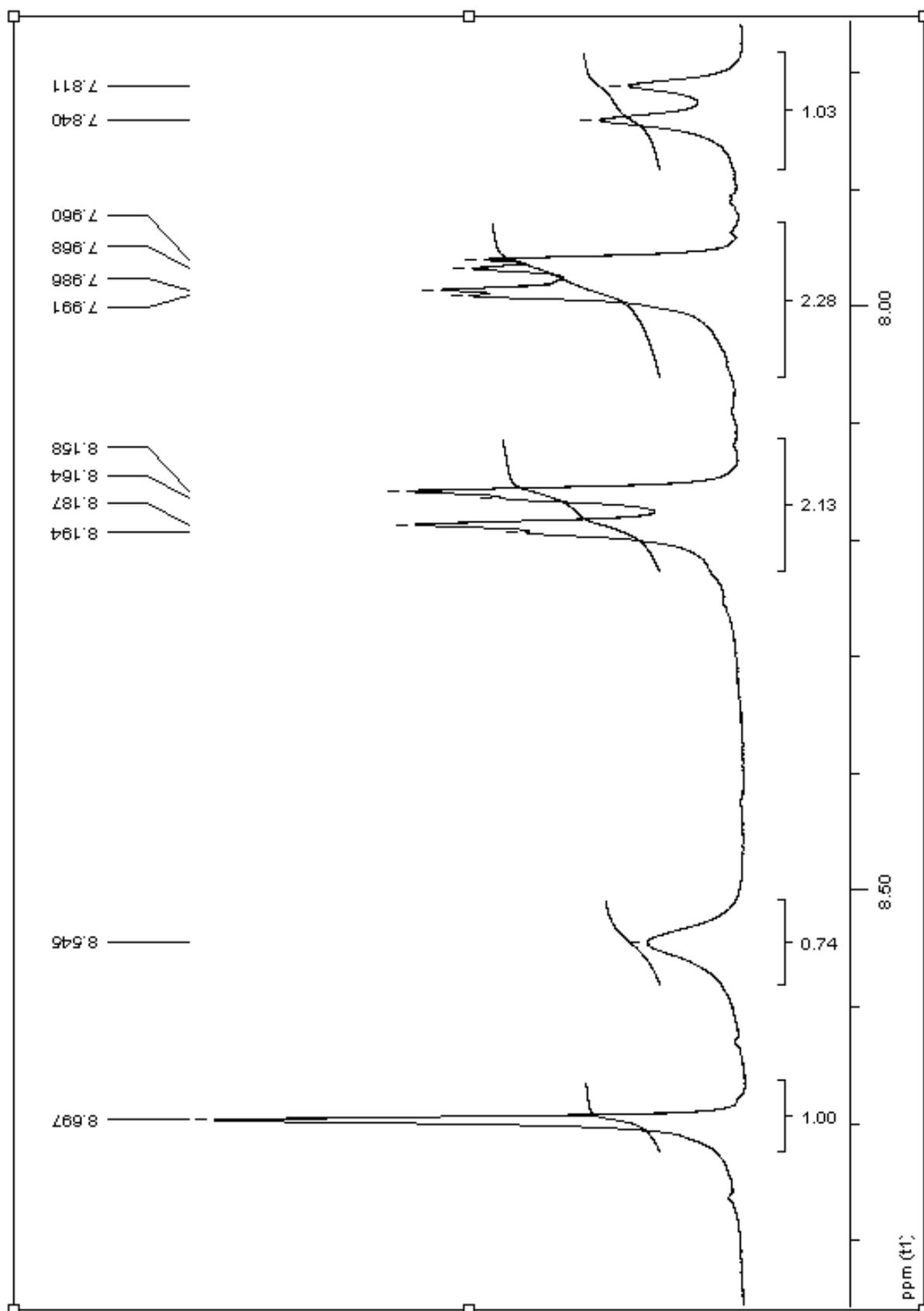
Espectro de RMN ^1H 300MHz da Benzoxazol (**3d**) em DMSO-d_6



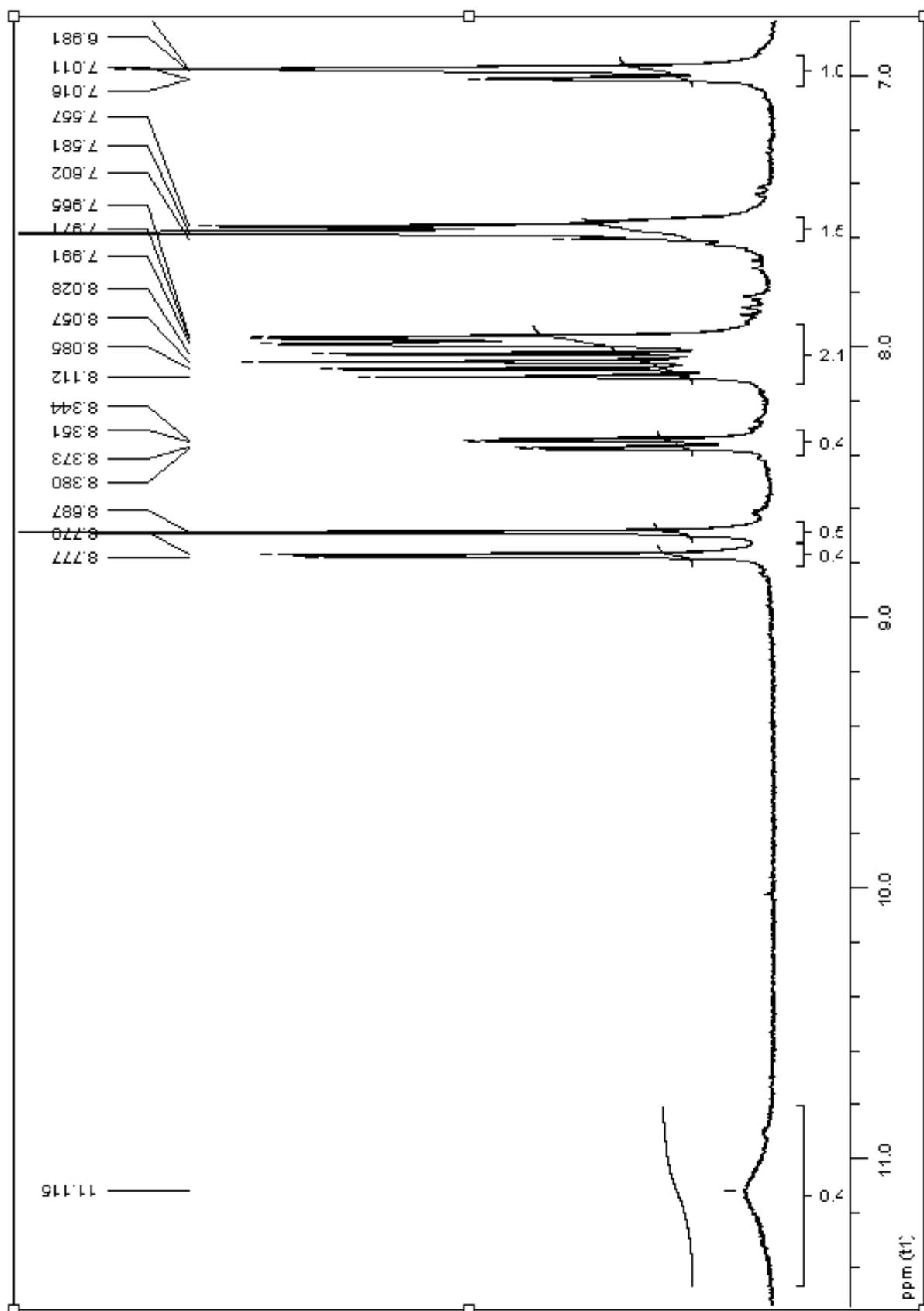
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5a**) em DMSO- d^6



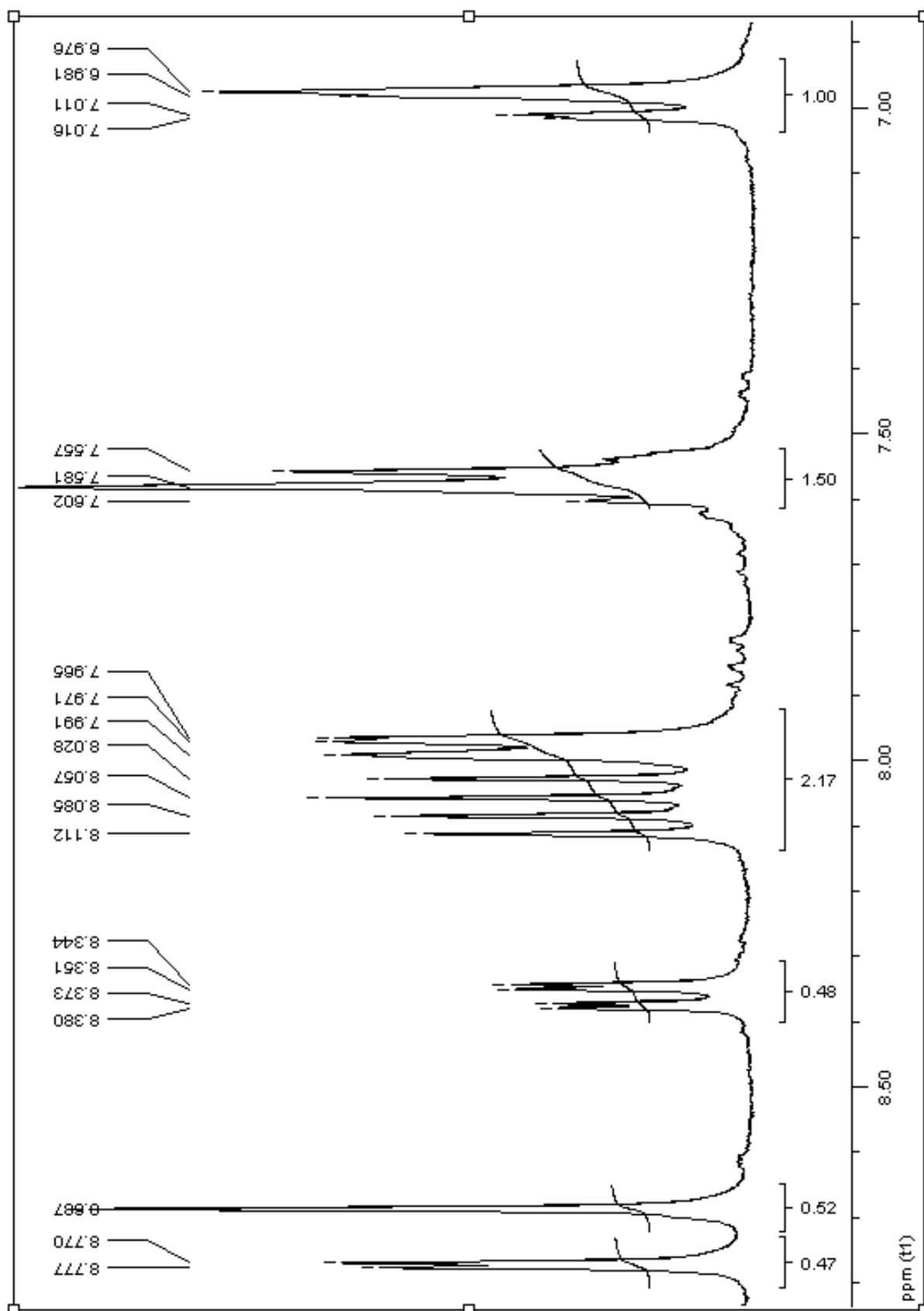
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5a**) em DMSO-d^6



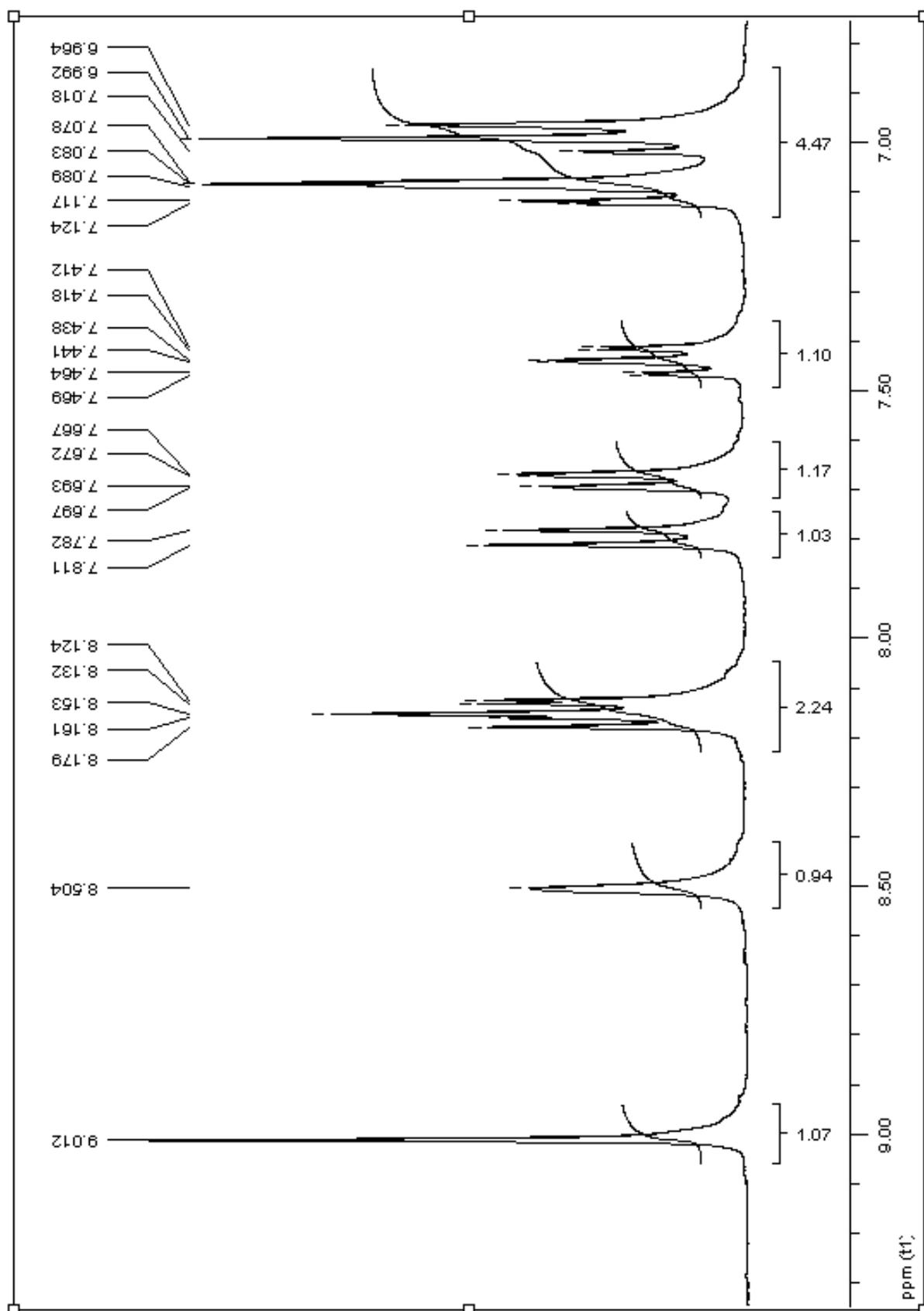
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5a**) em DMSO-d_6



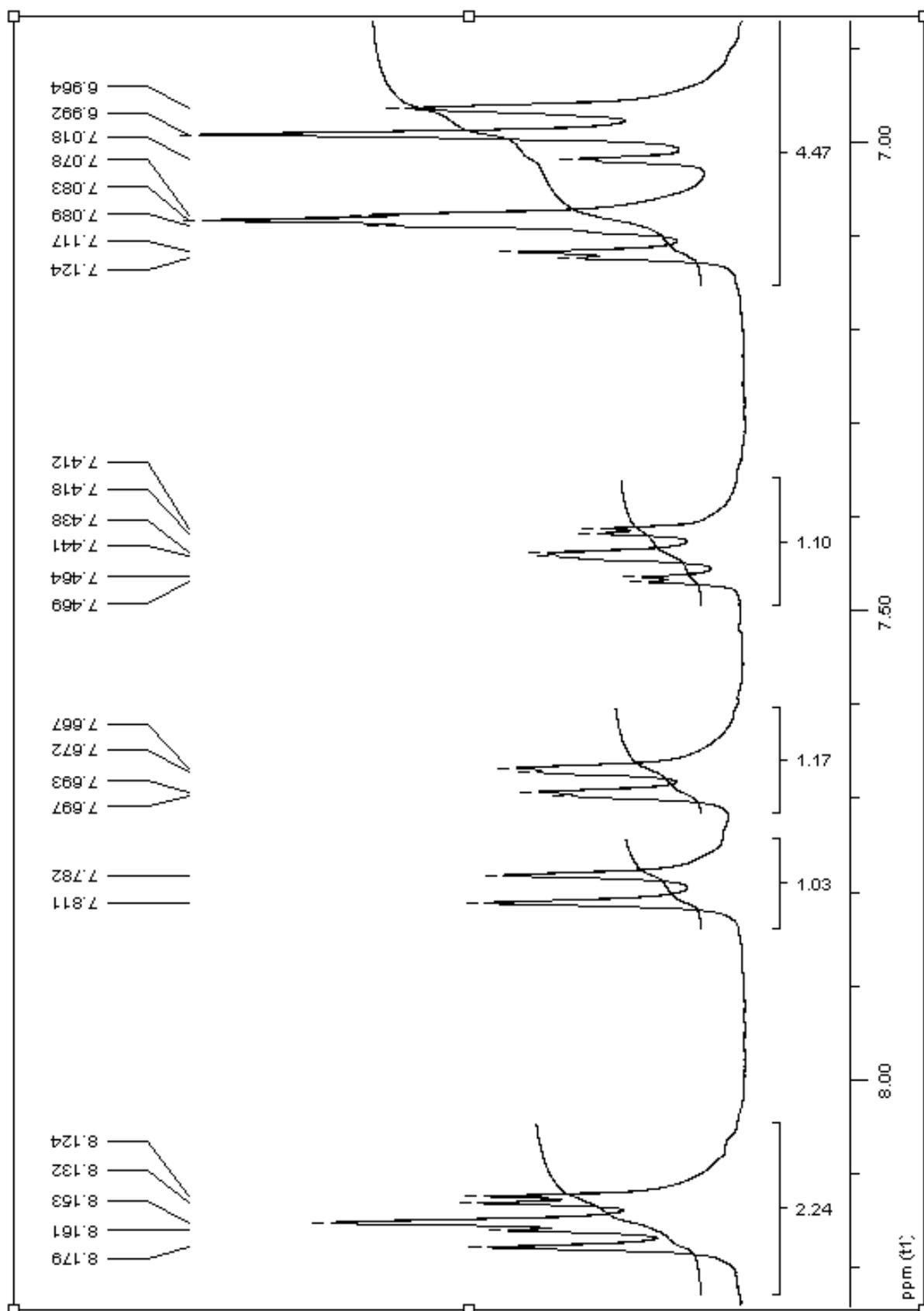
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5b**) em DMSO-d^6



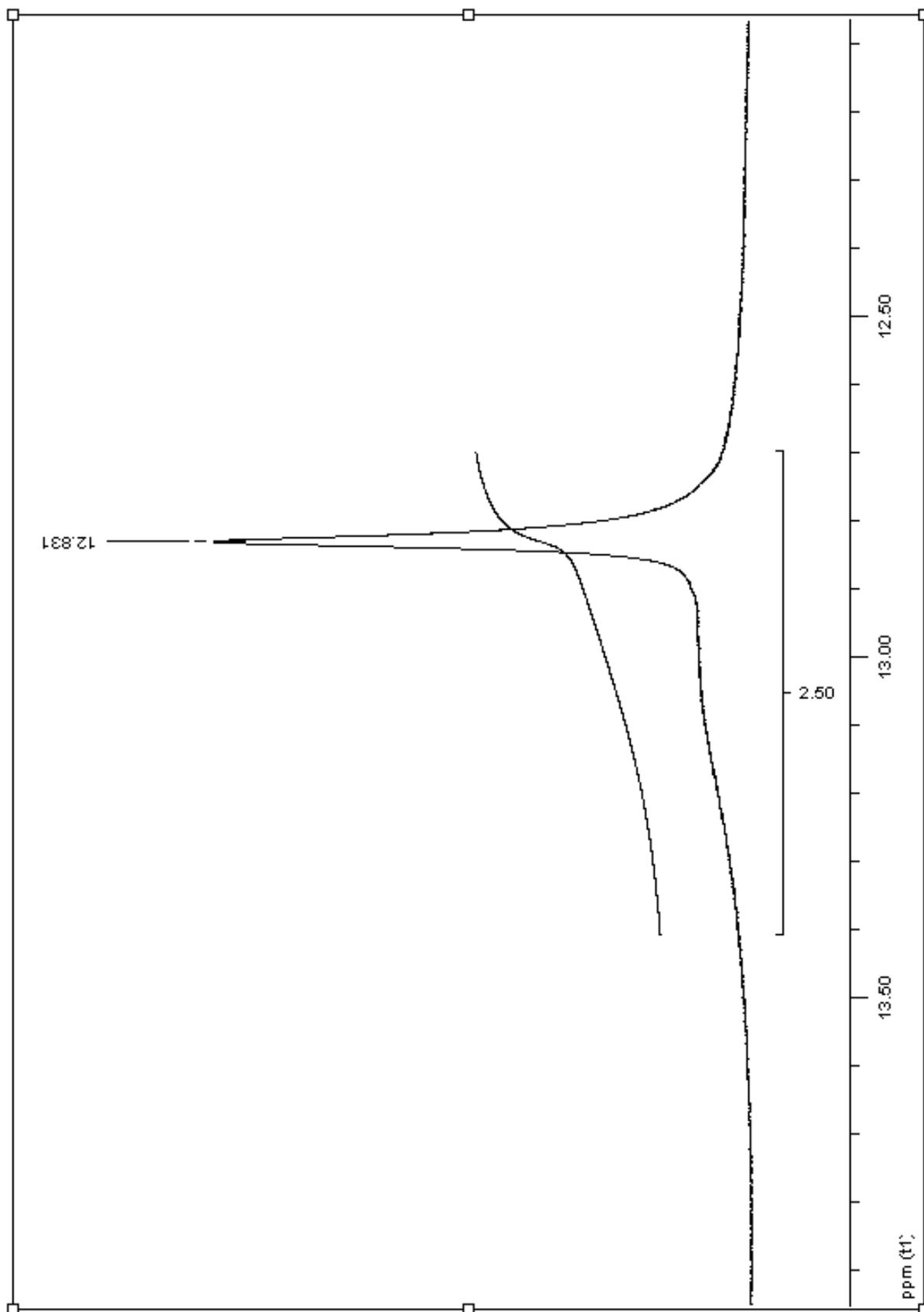
Espectro de RMN ¹H 300MHz da imina (**5b**) em DMSO-d⁶



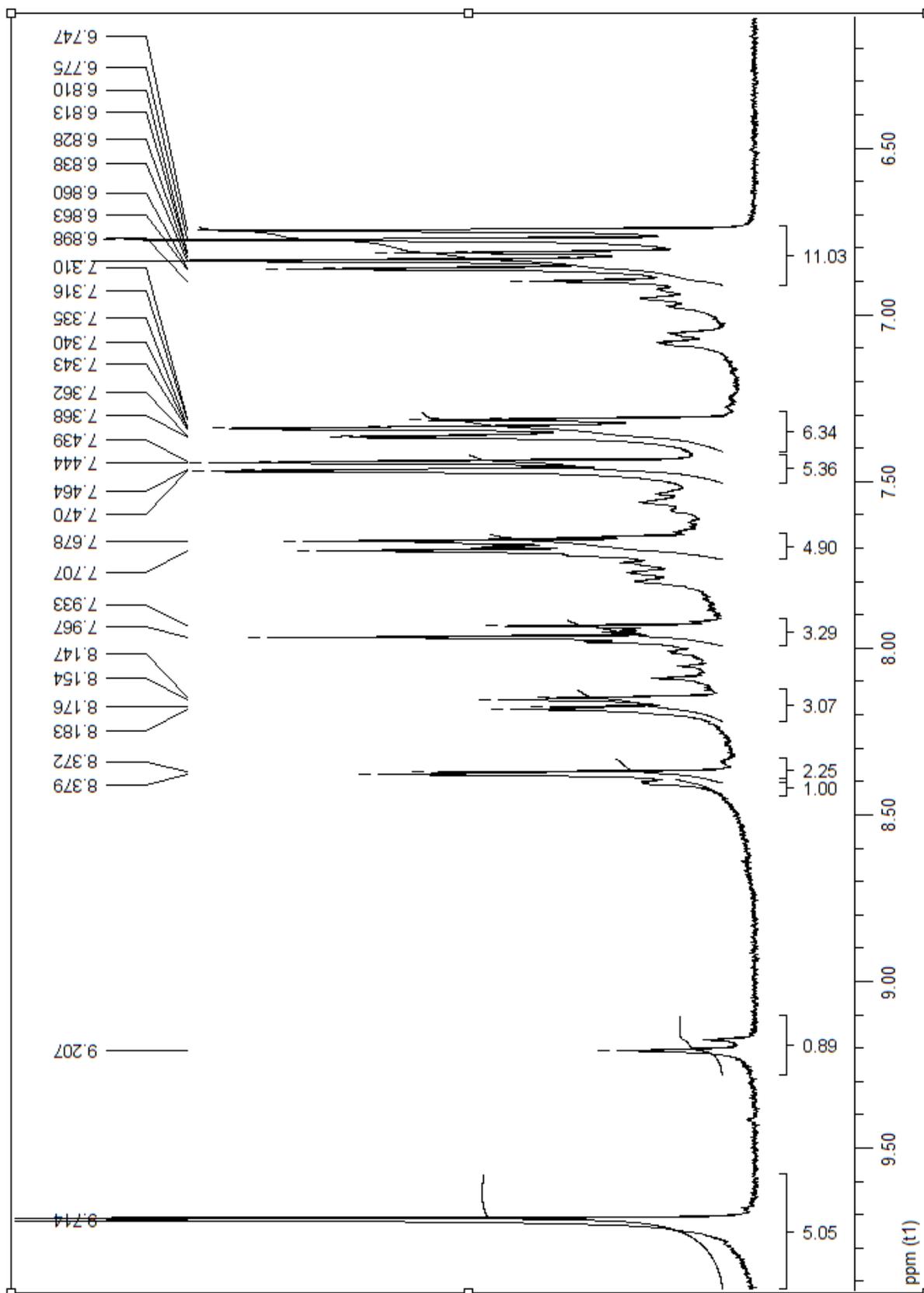
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (5c) em DMSO-d_6



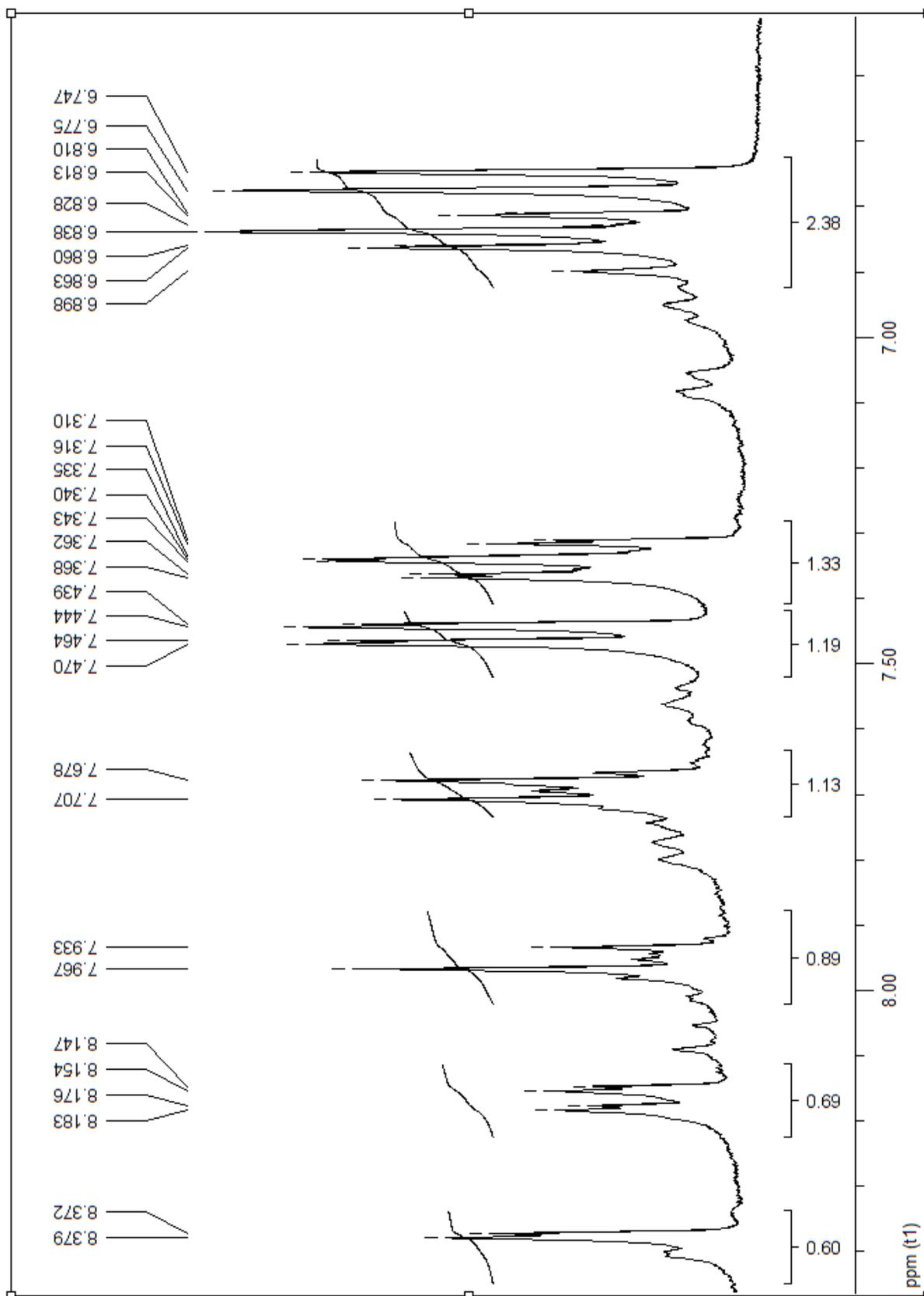
Espectro de RMN ¹H 300MHz da imina (5c) em DMSO-d⁶



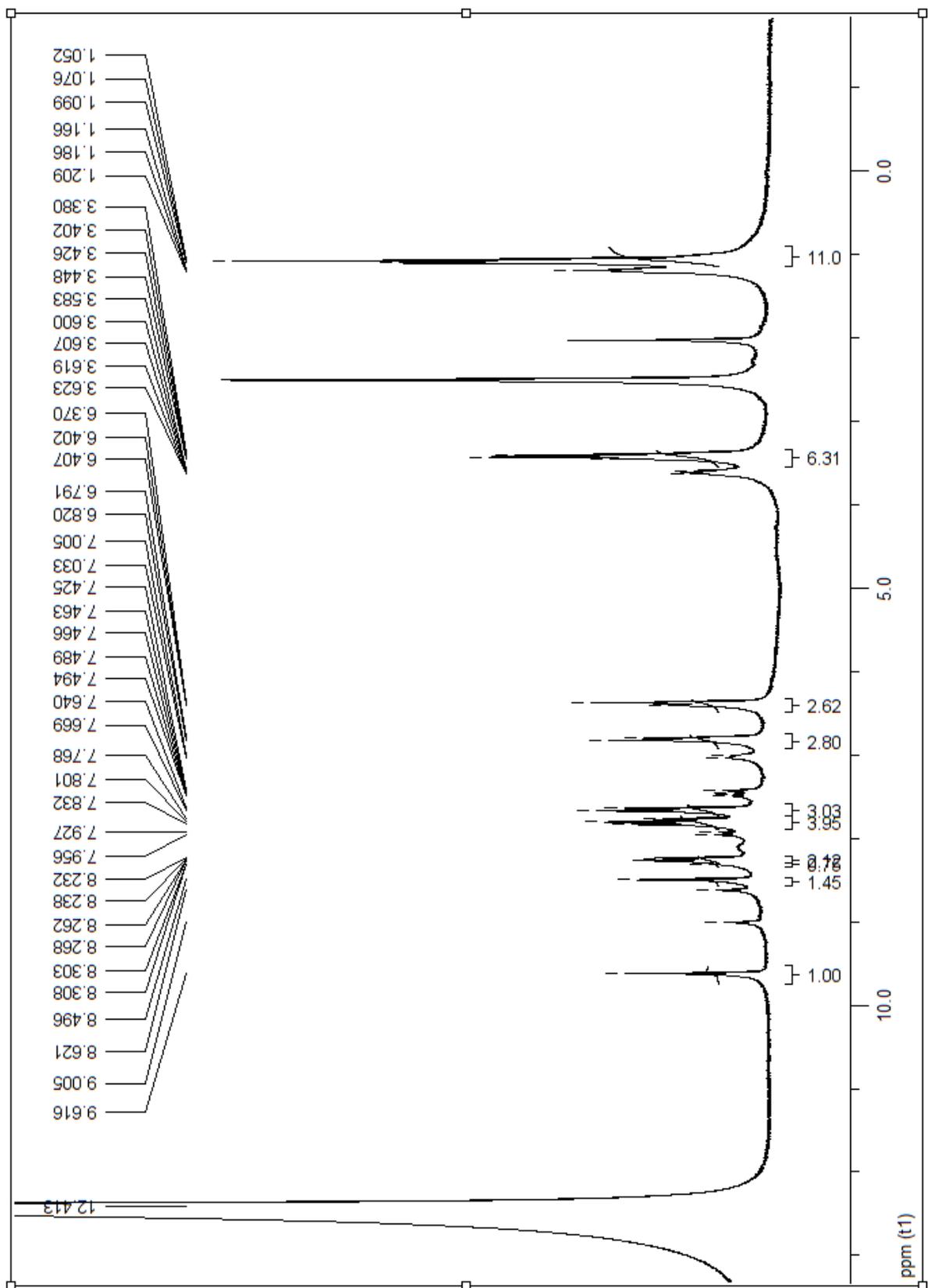
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5c**) em DMSO- d^6



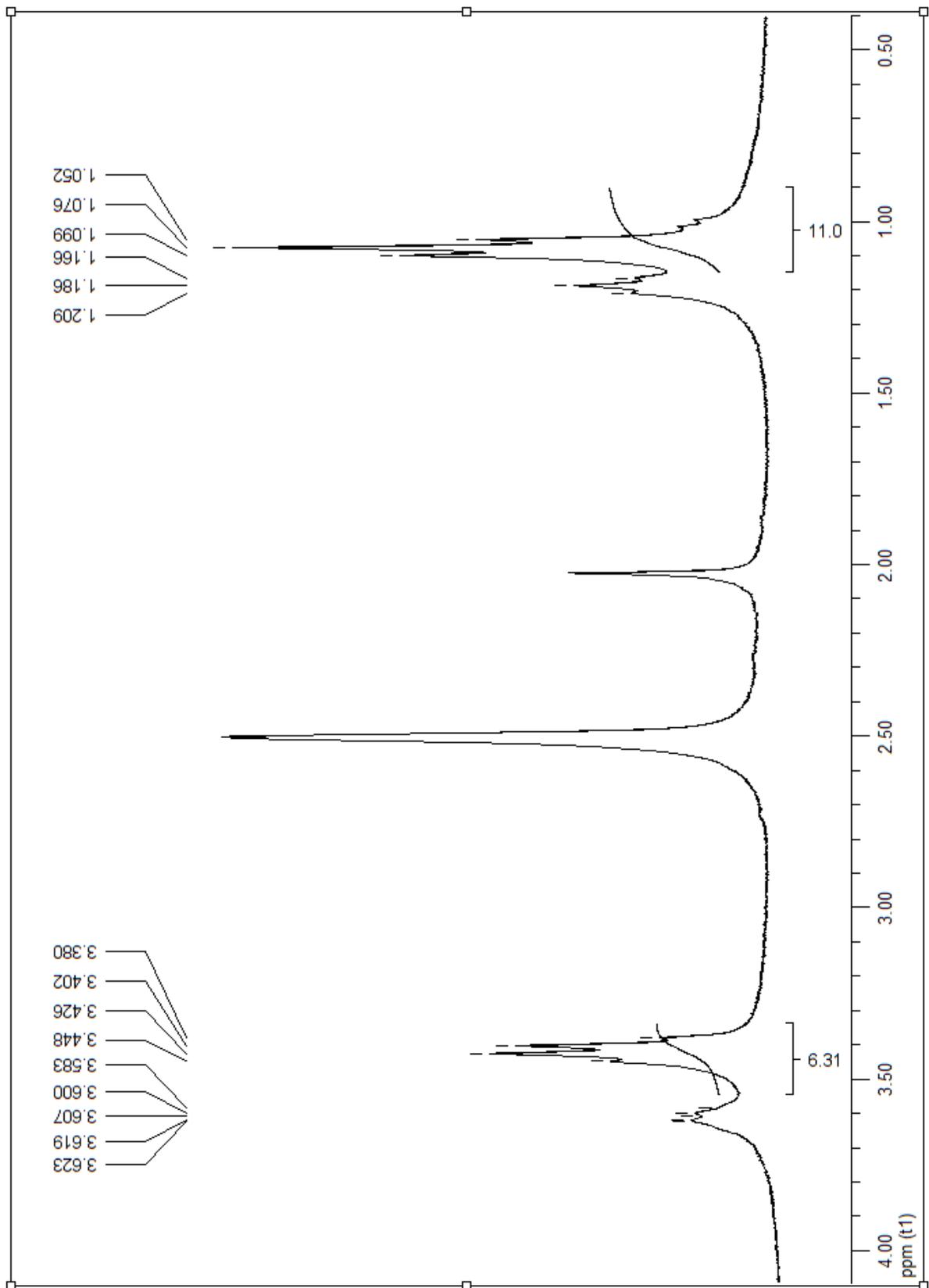
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5d**) em $\text{DMSO-d}_6 / \text{F}_3\text{CCOOD}$



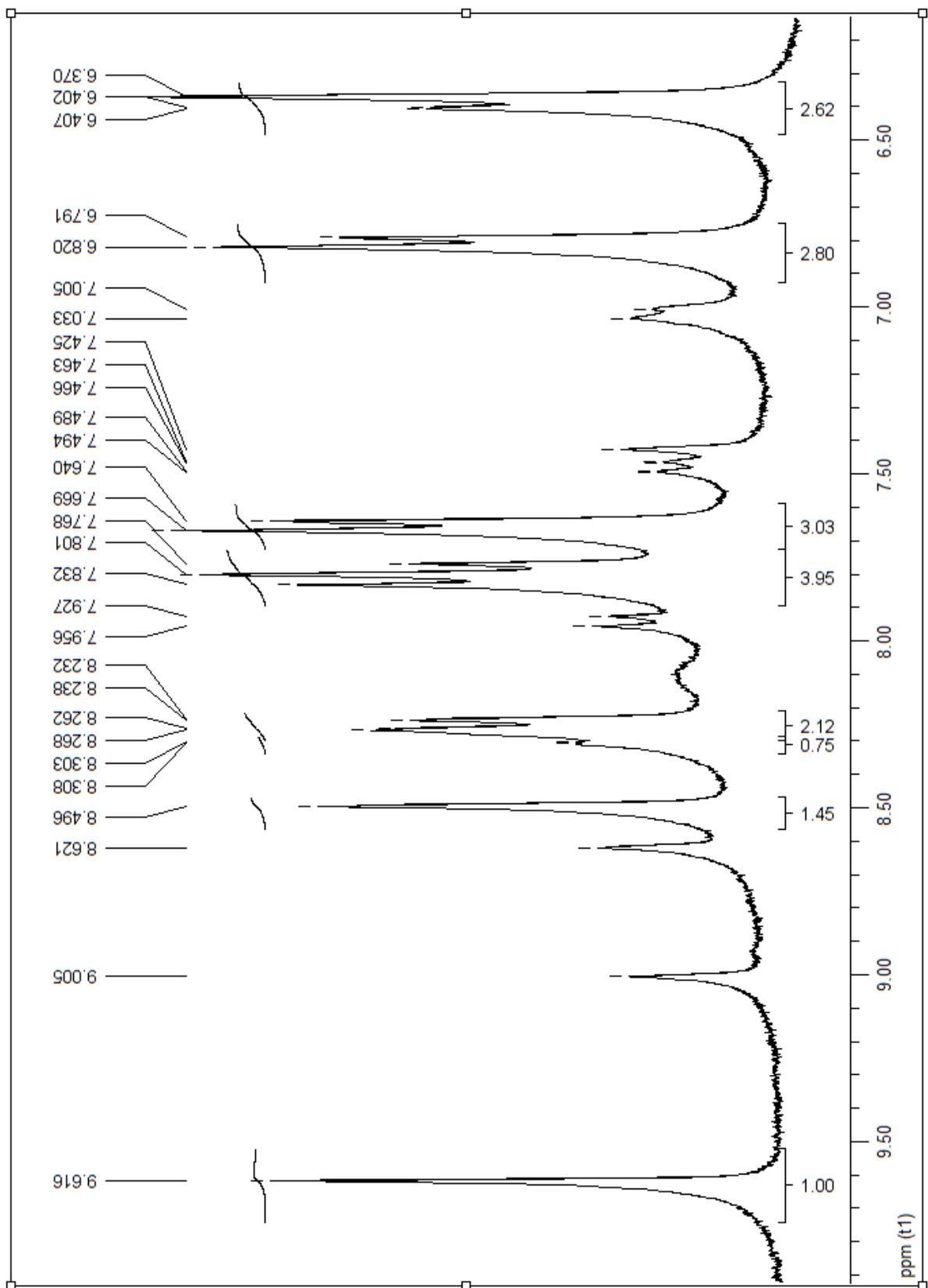
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (5d) em DMSO- d_6 / F_3CCOOD



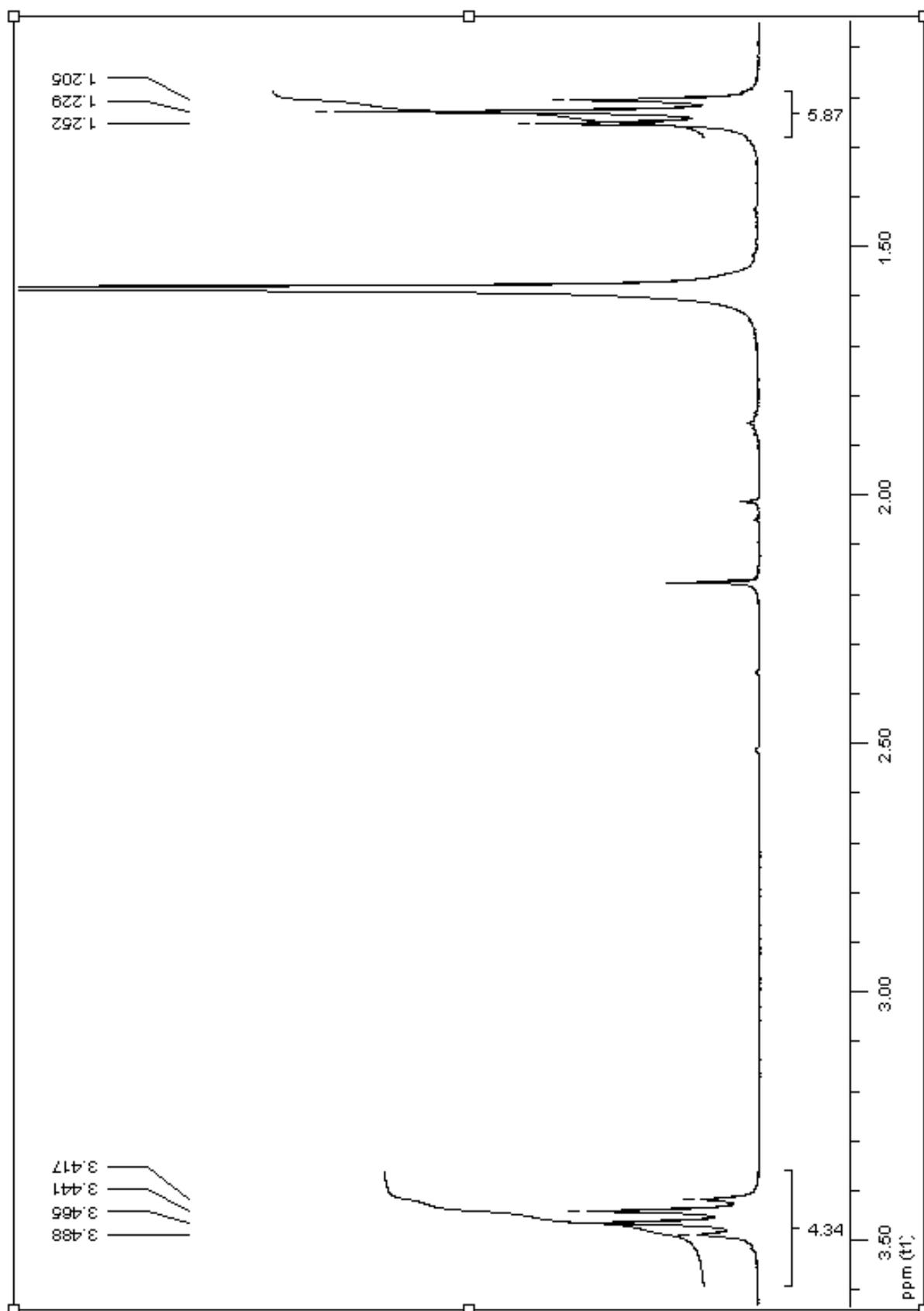
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5e**) em $\text{DMSO-d}_6 / \text{F}_3\text{CCOOD}$



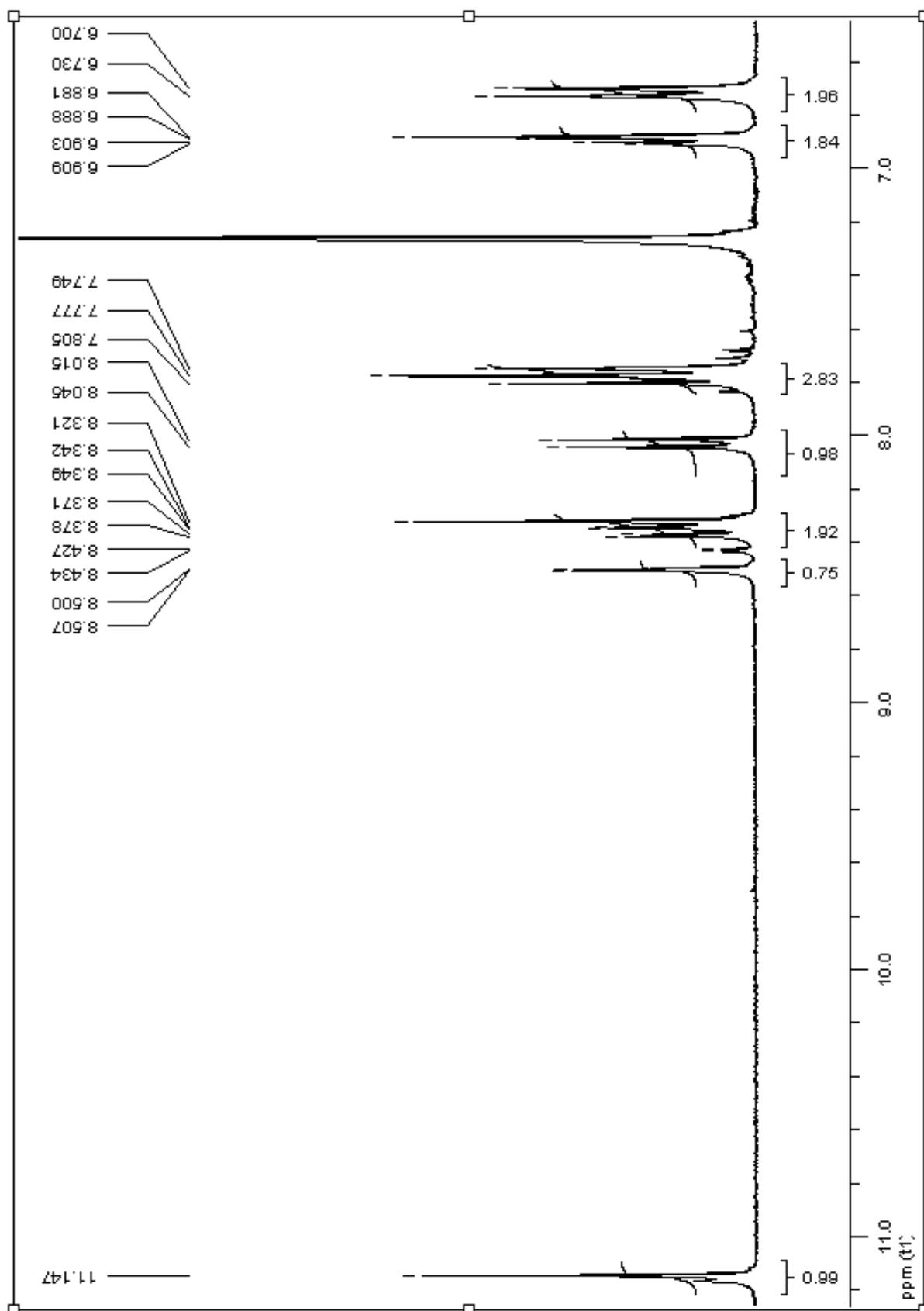
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5e**) em $\text{DMSO-d}_6 / \text{F}_3\text{CCOOD}$



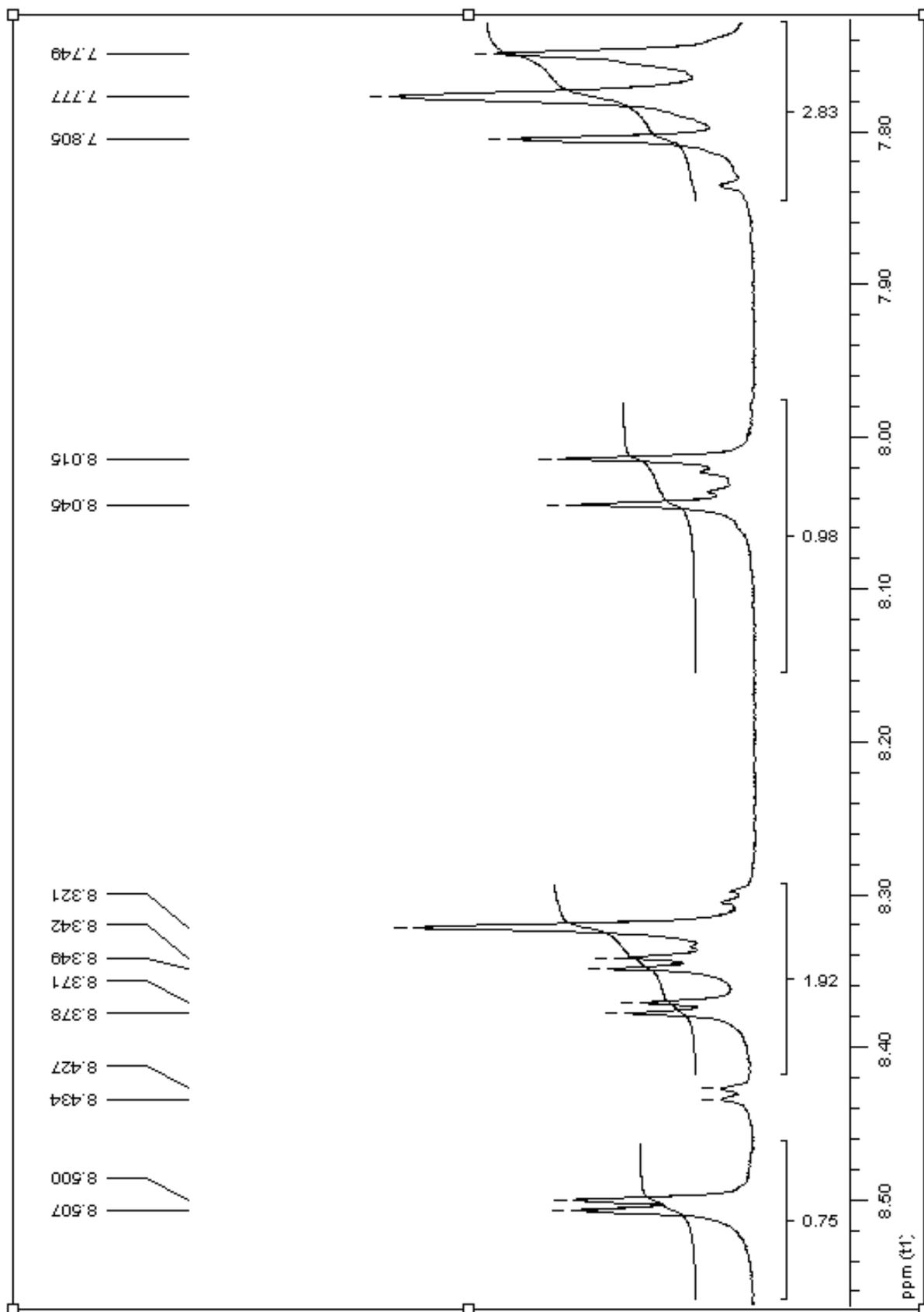
Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (5e) em DMSO- d_6 / F_3CCOOD



Espectro de RMN ¹H 300MHz da imina (**5f**) em CDCl₃



Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5f**) em CDCl_3



Espectro de RMN ^1H 300MHz da imina (**5f**) em CDCl_3