

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

JULIO CÉSAR VALDIVIA MARTÍNEZ

**SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS
CONJUGADAS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Professor Dr.
Alexandre G. Dal-Bó

Coorientador: Professor Dr.
Tiago E. A. Frizon

Área de concentração: Tecnologia
de Materiais

**CRICIÚMA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

M385s Martínez, Julio César Valdivia.

Sínteses e caracterização de moléculas conjugadas para aplicação em sensores ópticos / Julio César Valdivia

Martínez; orientador: Alexandre G. Dal-Bó, coorientador:

Tiago E. A. Frizon. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015.

107 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2015.

1. Detectores ópticos. 2. Fotoluminescência. 3. Fluorescência. 4. Benzotiadiazol. I. Título.

CDD. 22ª ed. 620.11295

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

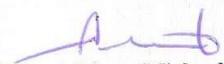
Julio César Valdivia Martínez

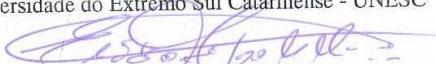
Síntese e caracterização de moléculas conjugadas para aplicação em sensores ópticos.

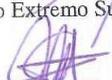
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 11 de junho de 2015.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Elidio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC


Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Dedico está dissertação aos meus pais e irmãos por todo o apoio que deram de tão longe todo este tempo. Minha Tia Lucero (mãe) por todo seu apoio. Toda minha família. A família Canarin Madeira (Beto, Raquel, Tati, Xandi) por todo seu carinho, compreensão e ajuda.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó pela amizade, ajuda e conhecimento transmitido em tudo que foi preciso na realização deste trabalho.

Ao meu coorientador Professor Tiago Elias Allievi Frizon pela amizade, ajuda e conhecimento transmitido em tudo que foi preciso na realização deste trabalho.

Aos professores Marcos Marques e Luciano da Silva pelo apoio e por haver feito este intercâmbio e parceria com o CIQA.

Todos os professores do PPGCEM.

O Leo que foi a pessoa que conversei com Marcos e Luciano sendo o intermediário para poder vir aqui e todo seu apoio quando cheguei no Brasil.

O Professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch, miembro do grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada.

Aos colegas do Lab pela amizade e contribuição deste projeto Zé, Renato, Gina, Luana, Priscila, Francieli, Luize, Andrieli, Leticia, Andressa, Flávia, Mariani, Elton, Jamile, Freddy, Rose, Gaby, Marcelo, Jackson

Todos meus amigos da toca do carvoeiro.

Também, a todos os membros da equipe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento (DVEE) da CELESC Distribuição S.A ao suporte financeiro do projeto P&D código anel: 5697-8712/2012 e nas pessoas da Sra. Maria de Lourdes Machado Viccari, Rafael Lemos e Luiz Afonso Pereira Athayde Filho, pelo acompanhamento de execução administrativa e financeira do projeto, e ao Eng. Roberto Kinceler pela revisão prévia do artigo Citenel. Em especial, agradecemos também ao Eng. Marco Aurélio Giancesini, Chefe da Divisão de Pesquisa, Desenvolvimento e Eficiência Energética do Programa de P&D e EE da CELESC, pela atenção e presteza, que tornaram possível a realização deste projeto.

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de três compostos fotoluminescentes com conjugações π -estendidas com potencial aplicação em sensores ópticos entre outros dispositivos opto-eletrônicos. Estes compostos são constituídos da unidade 2,1,3-benzotiadiazol com extensão da conjugação π nas posições 4 e 7 e constituem um sistema (D- π -A- π -D). Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C , Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Massas. A rota sintética planejada apresentou bons rendimentos para todos os compostos intermediários e finais. As propriedades térmicas foram analisadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e as ópticas por espectroscopia de emissão de Fluorescência e absorção de UV-vis. Em solução estes compostos absorvem na região do violeta-azul (~ 440 nm) com absorvidade molar ($\epsilon = 5,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) referente a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Os compostos apresentam fluorescência ($\lambda_{em}^{max} \sim 560$ nm) e deslocamento de Stokes em torno de 90 nm com rendimentos quânticos de $\Phi_F = 0,14$ e o “band gap” óptico de 2,6 eV.

Palavras-chave: Derivados 2,1,3-benzotiadiazol, band gap, sensores ópticos.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of three photoluminescent compounds with π -extended conjugation with potential application in optical sensors and other opto-electronic devices. These compounds are comprised of 2,1,3-benzothiadiazole unit with extension of π conjugation in positions 4 and 7 constitute a system (D- π -A- π -D). All synthesized compounds were characterized by spectroscopic techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^1H and ^{13}C , infrared (IR) and Mass Spectroscopy. The planned synthetic route showed good yields for all intermediates and final. Thermal properties were analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and optical emission spectroscopy Fluorescence and UV-vis absorption. In solution these compounds absorb in the blue-violet ($\sim 440\text{ nm}$) region with molar absorptivity ($\epsilon = 5,5 \times 10^4\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) for the transitions of the type $\pi \rightarrow \pi^*$. The compounds fluoresce ($\lambda_{em}^{max} \sim 560\text{ nm}$) Stokes shift of about 90 nm, quantum yield $\Phi_F = 0,14$ and an the optical band gap of 2.6 eV.

Keywords: Derivatives 2,1,3-benzothiadiazole, band gap, optical sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Copolímeros luminescentes derivados do 1,10-fenantrolina.	36
Figura 2 – Ilustra um termômetro fluorescente sintetizado por Shiraishi e colaboradores.	37
Figura 3 – Transição de fase reversível corda-globulo.	37
Figura 4 – Foto reação dos ditieniletanos.	38
Figura 5 – Novos compostos fluorescentes para aplicação em interruptores.	39
Figura 6 – Representação dos estados singleto/triplete.	41
Figura 7 – Estruturas de substancias fluorescentes comuns.	41
Figura 8 – Uma forma de representar o diagrama de Jablonski.	42
Figura 9 – Níveis de energia eletrônicos dos orbitais moleculares.	44
Figura 10 – Estruturas químicas de vários polímeros conjugados mais utilizados.	46
Figura 11 – Ilustra um desenho de mecanismos de excitação eletrônica, transporte de éxciton ao longo de uma cadeia de um polímero conjugado, emissão de fluorescência e extinção por recombinação elétron-buraco.	47
Figura 12 – Influência da conformação de um polímero conjugado em sua fluorescência. a) conformação planar, b) conformação não planar.	48
Figura 13 – Espectro da RMN.	50
Figura 14 – Estruturas químicas representando os sinais na RMN.	51
Figura 15 – Deslocamentos químicos para RMN de ^1H	52
Figura 16 – Deslocamentos químicos para RMN de ^{13}C	53
Figura 17 – Ilustra o fluxo de eventos propostos para a formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.	69
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H do 2,1,3-benzotiadiazol.	70
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C do 2,1,3-benzotiadiazol.	70
Figura 20 – Mecanismo de formação do 4,7-dibromo-2,1,3- benzotiadiazol.	71
Figura 21 – Espectro de RMN ^1H do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.	72
Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.	72
Figura 23 – Rota sintética para obtenção dos alcinos derivados 73	73
Figura 24 – Mecanismo proposto para obtenção do 1,2-bis(dodeciloxi)- 5-etinilbenzeno.	74
Figura 25 – Espectro de infravermelho do composto (8a).	75

Figura 26 – Espectro de RMN ¹ H do 1,2-bis(dodeciloxi)-5 etinilbenzeno (8a).....	76
Figura 27 – Espectro de RMN ¹³ C do 1,2-bis(dodeciloxi)-5 etinilbenzeno (8a).	76
Figura 28 – Espectro de infravermelho do composto (10).	77
Figura 29 – Espectro de RMN ¹ H do composto (10).	78
Figura 30 – Espectro de RMN ¹³ C do composto (10).	79
Figura 31 – Espectro de massas composto (10)	80
Figura 32 – Espectro de UV-vis dos compostos finais dissolvidos em diclorometano.	81
Figura 33 – Espectro de emissão do composto (10) obtido em solução de diclorometano e concentração 2,5x10 ⁻⁴ M.....	82
Figura 34 – Derivada de ordem 1 do espectro de UV-vis do composto (10)	83
Figura 35 – Voltamograma do composto (10).	85
Figura 36 – Termograma de DSC obtido para o composto (10), 10 °C/min, 2 ciclos.....	87
Figura 37 – Espectro de RMN ¹ H do 1,2-bis(deciloxi)-5 etinilbenzeno (8b).	98
Figura 38 – Espectro de RMN ¹³ C do 1,2-bis(deciloxi)-5 etinilbenzeno (8b).	98
Figura 39 – Espectro de RMN ¹ H do 1,2-bis(octaciloxi)-5 etinilbenzeno (8c).....	99
Figura 40 – Espectro de RMN ¹³ C do 1,2-bis(octaciloxi)-5 etinilbenzeno (8c).....	99
Figura 41 – Espectro de RMN ¹ H do composto (9).	100
Figura 42– Espectro de RMN ¹³ C do composto (9).	101
Figura 43 – Espectro de RMN ¹ H do composto (11).	102
Figura 44 – Espectro de RMN ¹³ C do composto (11).	103
Figura 45 – Espectro de emissão do composto (9).....	104
Figura 46 – Espectro de emissão do composto (11).....	104
Figura 47 – Voltamograma do composto (9).	105
Figura 48 – Voltamograma do composto (11).	105
Figura 49 – Termograma do composto (9).....	106
Figura 50 – Termograma do composto (11).....	106

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1– Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto (3); **a**) SOCl_2 , Et_3N , CH_2Cl_2 , **b**) Br_2 , HBr 67
- Esquema 2– Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos derivados (**8a-c**): **a**) DMF , K_2CO_3 , RBr ($\text{R}=\text{C}_n\text{H}_{2n}$); **b**) Ácido Acético, H_2O , H_2SO_4 , I_2 , HIO_3 ; **c**) Et_3N , CuI , PPh_3 , 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$; **d**) NaOH , Tolueno. 68
- Esquema 3 – Ilustra o acoplamento entre os derivados (8a-c) e composto (3): **a**) Et_3N , CuI , PPh_3 , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 68

LISTA DE TABELAS

Tabela – 1 Dados espectroscópicos dos compostos finais.	84
Tabela – 2 Dados eletroquímicos para os compostos finais.	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Aceptor de elétrons
A	Coefficiente de absorção
c	Velocidade da Luz
CCD	Cromatografia em camada delgada
CV	Voltametria cíclica
DAD	Doador–Aceptor–Doador
DMF	Dimetilformamida
D	Doador de elétrons
d	Dubleto
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E _g	Band gap
E _g ^{opt}	Band gap óptico
eV	Elétron-Volt
FONs	Nanopartículas orgânicas fluorescentes
h	Constante de Planck
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
HTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio
ITO	Óxido de índio e estanho
IV	Infravermelho
J	Deslocamento Químico
LUMO	Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
m	Multiplete
NIPAM	N-isopropilacrilamida
ns	Nanosegundos
OLEDs	Diodos Orgânicos Emissores de luz
OPVs	Dispositivos orgânicos fotovoltaicos
poliNIPAM	poliN-isopropilacrilamida
P _{ox}	Potencial de Oxidação
P _{red}	Potencial de Redução
RD	Rodamina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Singlete
S ₀	Estado singlete do nível fundamental
S ₁	Primeiro estado excitado singlete
S ₂	Segundo estado excitado singlete
T ₁	Estado excitado tripleto
TCSM	Temperatura crítica da solução mínima
UV	Ultravioleta

ε	Absortividade molar
λ	Comprimento de Onda
λ_{Eg}	Comprimento de onda do Band Gap
π	Ligação Pi Ligante
π^*	Ligação Pi Antiligante
σ	Ligação Sigma Ligante
σ^*	Ligação Sigma Antiligante

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
3.1 ESTADOS EXCITADOS EM COMPOSTOS ORGÂNICOS	40
3.1.1 Estados excitados singlete/triplete	40
3.1.2 Fluorescência	41
3.1.3 Diagrama de Jablonski	42
3.1.4 Tipos de Transições eletrônicas	44
3.1.5 Eficácia quântica e tipo de transição	45
3.1.6 Rendimento quântico	45
3.2 POLÍMEROS CONJUGADOS.....	46
3.3 ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA	49
3.3.1 O espectro da ressonância magnética nuclear (RMN)	49
3.3.2 Número de sinais, prótons equivalentes e não equivalentes	51
3.3.3 Posições dos sinais, deslocamento químico	51
3.3.4 Espectroscopia da RMN de ¹³C	53
4 MATERIAS E MÉTODOS	55
4.1 INSTRUMENTOS	55
4.2 REAGENTES E VIDRARIAS	56
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.3.1 Síntese do composto 2,1,3 benzotiadiazol (2)	57
4.3.2 Síntese do composto 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiadiazol (3)	57
4.3.3 Síntese do composto 1,2-bis (dodeciloxi)-benzeno (5a)	58
4.3.4 Síntese do composto 1,2-bis (deciloxi)-benzeno (5b)	58
4.3.5 Síntese do composto 1,2-bis (octaciloxi)-benzeno (5c)	59
4.3.6 Síntese do composto 1,2-bis (dodeciloxi)-4-iodo-benzeno (6a)	59
4.3.7 Síntese do composto 1,2-bis (deciloxi)-4-iodo-benzeno (6b)	60
4.3.8 Síntese do composto 1,2-bis (octaciloxi)-4-iodo-benzeno (6c) .	60
4.3.9 Síntese do composto 4-(3,4-bis(dodeciloxilifenil))-2-metil-3 -butin-2-ol (7a)	61
4.3.10 Síntese do composto 4-(3,4-bis(deciloxifenil))-2-metil-3-butin-2-ol (7b)	61
4.3.11 Síntese do composto 4-(3,4-bis(octaciloxifenil))-2-metil-3-butin-2-ol (7c)	62
4.3.12 Síntese do composto 1,2-bis(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (8a)	62

4.3.13 Síntese do composto 1,2-bis(deciloxi)-5-etinilbenzeno (8b)...	63
4.3.14 Síntese do composto 1,2-bis(octaciloxi)-5-etinilbenzeno (8c)	63
4.3.15 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(dodeciloxi)feniletinil) ..	64
benzo[c][1,2,5]tiadiazol (9)	64
4.3.16 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(deciloxi)feniletinil)benzo	
.....	64
[c][1,2,5]tiadiazol (10)	64
4.3.17 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(octaciloxi)feniletinil)...	65
benzo[c][1,2,5]tiadiazol (11)	65
5 RESULTADOS E DISSCUSÃO	67
5.1 SÍNTESE DO COMPOSTO 2,1,3 BENZOTIADIAZOL (2)	69
5.2 PREPARAÇÃO DO COMPOSTO 4,7-DIBROMO 2,1,3	
BENZOTIADIAZOL (3)	71
5.3 PREPARAÇÃO DOS ALCINOS DERIVADOS DO 1,2-	
DIHIDROXIBENZENO COMPOSTOS 8A-8C.....	73
5.4 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS 9, 10 E 11.	77
5.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	81
5.6 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	85
5.7 ANÁLISE TÉRMICA.....	87
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
7 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	93
ANEXO(S)	97
ANEXO A – Espectros de RMN ¹ H e ¹³ C do composto 8b.	98
ANEXO B – Espectros de RMN ¹ H e ¹³ C do composto 8c.....	99
ANEXO C – Espectros de RMN ¹ H e ¹³ C do composto 9.	100
ANEXO D – Espectros de RMN ¹ H e ¹³ C do composto 11.	102
ANEXO E – Espectros de emissão dos compostos 9 e 10.....	104
ANEXO F – Voltamogramas dos compostos 9 e 11.....	105
ANEXO G – Termogramas dos compostos 9 e 11.....	106

INTRODUÇÃO

Moléculas orgânicas π -conjugadas e polímeros são amplamente pesquisados para diversas aplicações, como sensores e dispositivos opto-eletrônicos. Estas moléculas π -conjugadas com grupos doadores (D) e grupos aceptores (A) de elétrons são chamadas moléculas quadrupolares (D- π -A- π -D) (HAHN, KIM ET AL. 1999; D'AVINO, TEREZIANI ET AL. 2006) oferecem uma propriedade interessante para amplificar respostas para aplicação de sensores, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (LI, LI ET AL. 2009), nanopartículas orgânicas fluorescentes (FONs) (SU, LIN ET AL. 2010), e dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPVs) (TAN, DENG ET AL. 2013). O transporte de elétrons destas moléculas depende de seu (Orbital molecular ocupado de mais alta energia) HOMO e LUMO (Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia) e “band gap”, que estão associadas às interações intermoleculares (forças de atração ou de repulsão que atuam entre partículas vizinhas, átomos moléculas ou íons) do sistema doador–aceptor–doador de elétrons. A força das interações é determinada pelos grupos doador,ceptor e as ligações π .

Grupos doadores de elétrons fortes com grupos aceptores e ligações π pequenas muitas vezes melhoram as interações, enquanto grupos doadores de elétrons fracos com grupos aceptores e ligações π longas diminuem as interações (MICHINOBU, OKOSHI ET AL. 2008).

Neste trabalho reporta-se a preparação e caracterização de uma classe de compostos orgânicos fluorescentes, contendo como unidade central o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol, um excelente acceptor de elétrons, facilitando a transferência de cargas intermolecular e reduzindo e ajustando o “band gap” de moléculas através de um deslocamento para a região do visível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar de moléculas π -conjugadas contendo como unidade central o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol para atuarem em sensores ópticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os compostos sintetizados quanto à estrutura química, pureza e composição pelas técnicas de determinação de ponto de fusão, análises espectroscópicas de absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de Massas e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono.
- Avaliar e estudar as propriedades eletrônicas dos compostos por espectroscopia de absorção no UV-Vis, Emissão de Fluorescência
- e propriedades elétricas por voltametria cíclica (CV).
- Estudar o comportamento térmico dos compostos finais por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um sensor é um dispositivo que interage com a matéria ou energia, produzindo um sinal mensurável convertido em uma resposta. Muitos cientistas consideram os sensores como dispositivos macroscópicos, tais como os eletrodos de pH (sensor de íons H^+), ou os termômetros (sensores de temperatura). Entretanto, com o crescente avanço da nanotecnologia ainda há pouca razão para não visualizar moléculas ou átomos individuais adequadamente projetados para atuarem como dispositivos capazes de realizar um trabalho útil em outras moléculas. (DEMCHENKO 2008)

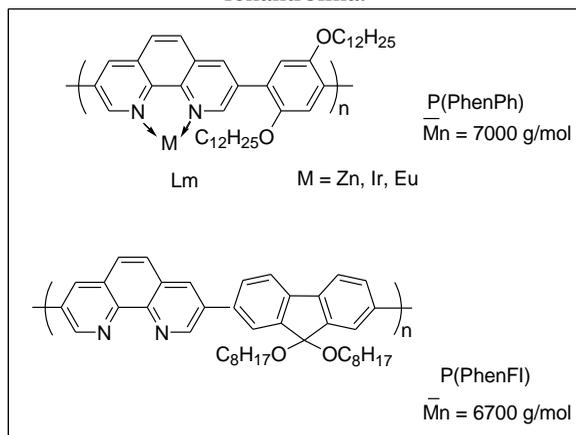
A fenolftaleína, por exemplo, é um indicador de pH capaz de sinalizar a concentração de íons de hidrogênio, mantendo-se incolor em concentrações ácidas, porém torna-se cor de rosa em soluções básicas, considerado assim como sensor químico fluorescente. Na presença de uma concentração suficiente de íons OH^- , a fenolftaleína é desprotonada com sinalização de luz visível em 552 nm. A transdução de sinal é o mecanismo pelo qual a interação do dispositivo com o sensor proporciona uma forma mensurável de energia, a qual pode residir em comprimentos de onda, caracterizados por várias espectroscopias (por exemplo, UV, visível) ou pode produzir respostas eletroquímicas. (GUILBAULT 1990)

A primeira observação registrada das características de um material fluorescente foi em 1565 pelo botânico espanhol Nicolas Monardes, quando observou um brilho azul estranho da água contida em um copo feito de uma madeira específica (LIGIRIUM NEPHITICIEM). (CZARNIK ANTHONY 1993) No século XVII este fenômeno foi mais extensivamente descrito por Robert Boyle e Isaac Newton. Porém somente em 1845 o primeiro espectro de emissão de fluorescência bruto foi obtido da molécula de quinina por John Herschel. Grandes avanços foram feitos em direção à compreensão da fluorescência no final do século XIX por George Stokes. (CZARNIK ANTHONY 1993)

Vários estudos têm sido realizados para obter compostos π -conjugados como os copolímeros luminescentes reportados por (YASUDA AND YAMAMOTO 2003) 1,10-fenantrolina contendo conjugações- π e complexos metálicos de Zn (II), Ir (II) e Eu (II), Figura 1. Esses copolímeros luminescentes atraem o interesse da comunidade científica, não só porque têm a capacidade de aceitar elétrons, mas

também pelas reações de formação de complexos metálicos ou como sensores de pH, que pode modificar suas propriedades ópticas e elétricas. A cor da luz emitida a partir do complexo de copolímero pode ser ajustada de azul para vermelho, ocorrendo um deslocamento batocrômico pela espécie de íon metálico coordenado com o copolímero. Assim, são candidatos promissores para aplicações em diversos sensores químicos.

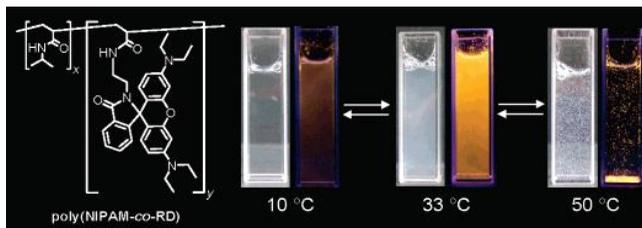
Figura 1 – Copolímeros luminescentes derivados do 1,10-fenantrolina.



Fonte: Yasuda and Yamamoto, 2003

Shiraishi e seus colaboradores (SHIRAISHI, MIYAMOTO ET AL. 2007) publicaram a síntese de um copolímero simples, que consiste em unidades de N-isopropilacrilamida (NIPAM) e rodamina (RD) que atuam como um termômetro fluorescente exibindo aumento de emissão seletivo, a uma taxa de temperatura específica em água, Figura 2.

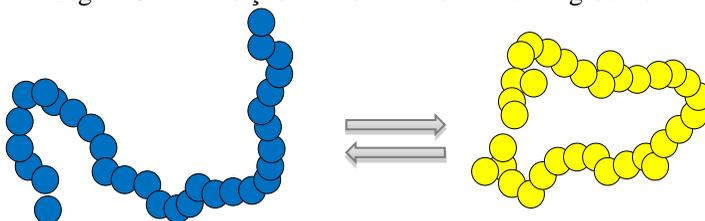
Figura 2 – Ilustra um termômetro fluorescente sintetizado por Shiraishi e colaboradores.



Fonte: Shiraishi, Miyamoto et al, 2007

O polímero poliN-isopropilacrilamida (poliNIPAM) é bem conhecido e estudado por diversos pesquisadores devido seu comportamento em solução. Sabe-se que em água ocorre uma transição de fase reversível corda-a-glóbulo, conforme ilustra a Figura 3, para polímero acima de sua *temperatura crítica da solução mínima* (TCSM), ocorrendo um mudança de uma forma de corda à forma de glóbulo.

Figura 3 – Transição de fase reversível corda-glóbulo.



Fonte: Adaptado de Shiraishi, Miyamoto et al, 2007.

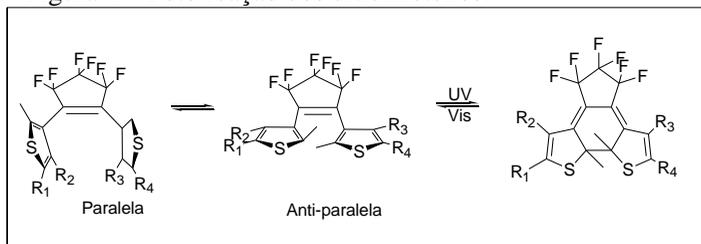
A mudança da conformação do polímero está associada à hidratação-desidratação da cadeia polimérica pela temperatura. O poli NIPAM em baixa temperatura tem características hidrofílicas (corda), porém como aumento da temperatura conduz a uma formação de domínios hidrofóbicos com um aumento no tamanho das partículas do polímero (glóbulos). A rodamina (RD) é uma molécula extensivamente

utilizada como um reagente de marcação fluorescente e uma fonte de corantes laser como meio amplificador, devido às suas excelentes propriedades, tais como a absorção de comprimento de onda de emissão e, elevado rendimento quântico de fluorescência.

O rendimento quântico de fluorescência da rodamina aumenta com o incremento da hidrofobicidade da solução. O termômetro proposto por Shiraishi e colaboradores foi baseado em processo de automontagem induzida pelo calor fornecido ao polímero. Ao ser fornecido calor de forma controlada e inteligente ocorre uma supressão da emissão da rodamina por aumento na hidrofobicidade e tamanho das partículas do polímero induzido por calor. (SHIRAIISHI, MIYAMOTO ET AL. 2007).

Golovkova e seus colaboradores realizaram um estudo em que determinados derivados do ditienileteno são promissores candidatos para reações de fotoisomerização altamente eficiente, para estabilidade térmica, e excelente resistência à fadiga. O octafluorociclopentano em particular, pode ser reciclado milhares de vezes sem qualquer alteração ou decomposição química. Nas reações fotossensíveis, um hexatrieno de anel aberto é convertido de forma reversível a um anel fechado do ciclohexadieno com interação da luz ultravioleta. Isto altera o espectro de absorção, bem como a estrutura geométrica e eletrônica do produto. Embora o isômero de anel aberto possa existir em duas conformações, antiparalelas e paralelas, a fotociclização procede apenas para o isômero antiparalelo. O isômero de anel fechado é convertido de volta para o isômero de anel aberto a seguir à irradiação com uma luz visível (Figura 4). (GOLOVKOVA, KOZLOV ET AL. 2005)

Figura 4 – Foto reação dos ditieniletenos.

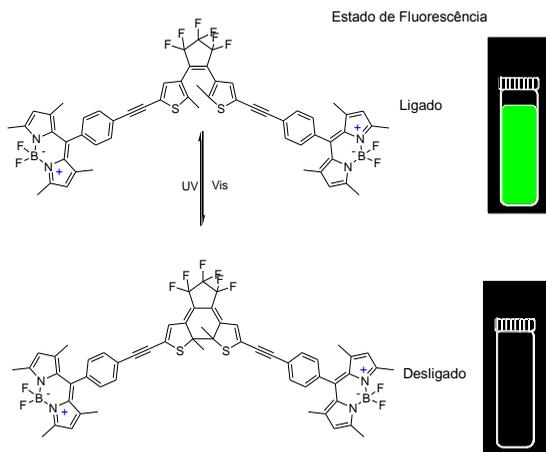


Fonte: Golovkova, Kozlov et al, 2005

A propriedade eletromagnética de emissão de fluorescência é considerada uma das mais atraentes devido à sua facilidade de detecção e à fabricação a um preço mais acessível de dispositivos nos quais esta propriedade de detecção é explorada. Embora uma grande família de derivados dos ditieniletenos apresente boa reversibilidade na intensidade de fluorescência, a maioria dos exemplos reportados tem relativamente pequenos rendimentos quânticos de fluorescência.

No entanto, um elevado rendimento quântico de fluorescência do isômero de anel aberto é conseguido num sistema contendo duas unidades ditienileno ligadas por 9,10-bis-(2-feniletinil) antraceno, Figura 5. Os rendimentos quânticos de fluorescência para os isômeros de anéis abertos e fechados são menos de 0,83 e 0,001, respectivamente. Mesmo que a fluorescência possa ser ligada de forma eficaz a este composto, a reação de isomerização prossegue com baixo rendimento, e o foto produto precisa ser isolado. Um excelente resultado foi obtido por ligação a ditienileno-bis-(feniletinil)-antraceno. (GOLOVKOVA, KOZLOV ET AL. 2005)

Figura 5 – Novos compostos fluorescentes para aplicação em interruptores.



Fonte: Golovkova, Kozlov et al. 2005

3.1 ESTADOS EXCITADOS EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

A luminescência é a emissão da luz de qualquer substância, e ocorre a partir de estados excitados eletronicamente. (SKOOG, HOLLER ET AL. 2001), existem vários fenômenos de luminescência dependendo da fonte de excitação. Para compostos orgânicos, está normalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência. Em estados singletos excitados, o elétron no orbital excitado está emparelhado (por spin oposto) para o segundo elétron em o orbital do estado fundamental.

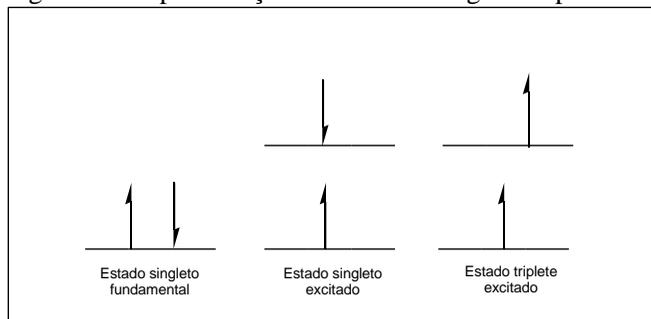
Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido pelo spin e ocorre rapidamente por emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente na ordem de nanossegundos (1×10^{-9} s). A fosforescência é a emissão da luz do estado tripleto excitado, em qual o elétron do orbital excitado tem a mesma orientação do spin como o elétron do estado fundamental. As transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas só que o tempo de vida da fosforescência é tipicamente de milissegundos a segundos. (LAKOWICZ 2007)

3.1.1 Estados excitados singleto/triplete

Um estado eletrônico molecular no qual todos os spins dos elétrons estão emparelhados é chamado estado singleto e quando a molécula é exposta a um campo magnético não se produz um desdobramento dos níveis de energia. Por sua vez, para o estado fundamental de um radical livre considera-se um estado dubleto, porque o elétron ímpar pode tomar duas orientações em um campo magnético, o que resulta em uma leve diferença de energia no sistema. Quando um dos elétrons de uma molécula é excitado a um nível de energia superior, se forma um estado singleto ou tripleto.

No estado singleto excitado, o spin do elétron promovido continua emparelhado com o elétron do estado fundamental; porém, no estado tripleto os spins dos dois elétrons estão paralelos. Estes estados podem ser representados como se observa na Figura 6. O estado tripleto excitado é menos energético que o singleto excitado. (HOLLER, SKOOG ET AL. 2009)

Figura 6 – Representação dos estados singlete/triplete.

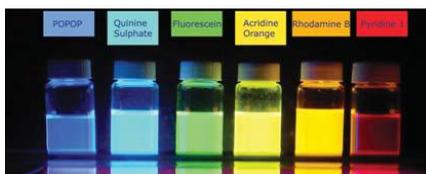
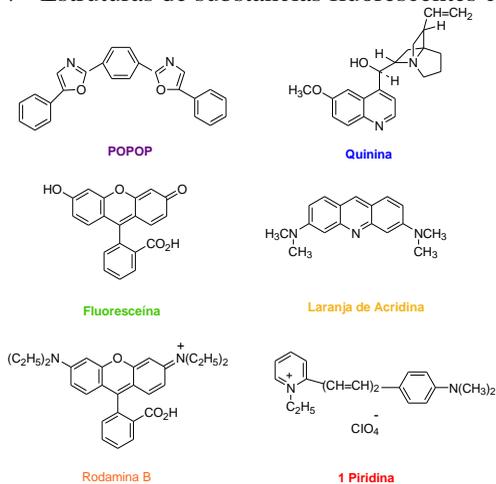


Fonte: Holler, Skoog et al, 2009

3.1.2 Fluorescência

A fluorescência ocorre normalmente em moléculas aromáticas. Algumas substâncias fluorescentes típicas podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7– Estruturas de substancias fluorescentes comuns.



Fonte: Lakowicz 2007

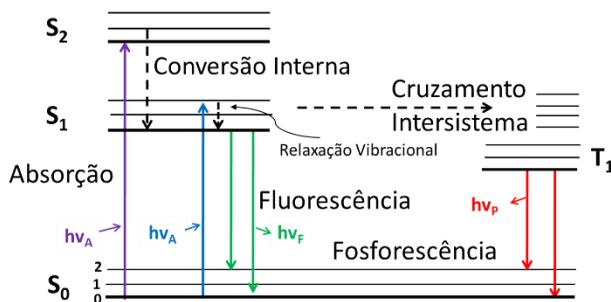
Estas moléculas são conhecidas como fluoróforo. Um fluoróforo amplamente encontrado e estudado é a molécula de quinina, a qual é um componente ativo encontrado na água tônica. Se um copo de água tônica é exposto à luz do sol, um tênue brilho azul é frequentemente visível na superfície. A quinina na água tônica é excitada pela luz UV do sol. Ao retornar no estado fundamental a quinina emite luz azul com um comprimento de onda perto de 450 nm. A primeira observação de fluorescência da quinina sobre a luz do sol foi relatada por John Frederick. (HERSCHEL 1845).

3.1.3 Diagrama de Jablonski

Os processos associados entre a absorção e a emissão de luz estão ilustrados pelo diagrama de Jablonski. Este diagrama é muitas vezes utilizado como ponto de partida para a discussão de absorção e emissão de luz. Usados em uma variedade de formas, para ilustrar vários processos moleculares que podem ocorrer a partir da formação de estados excitados. (NECKERS, VON BÜNAU ET AL. 2009)

O diagrama de Jablonski é mostrado na Figura 8. O estado singleto fundamental e respectivos estados excitados estão sendo representados por S_0 , S_1 , S_2 respectivamente. Em cada um destes níveis de energia eletrônicos os fluoróforos podem existir numa série de níveis de energia vibracional, sendo representados por 0, 1, 2, etc. As transições entre estados estão sendo representadas como linhas na vertical, para ilustrar a natureza instantânea de absorção da luz.

Figura 8 – Uma forma de representar o diagrama de Jablonski.



Fonte: Adaptado Lakowicz, 2007

As transições ocorrem em torno de 10^{-18} s, um tempo muito curto para o deslocamento significativo de núcleos. Absorção e emissão de moléculas ocorrem principalmente com a menor energia vibracional. A maior diferença de energia entre os estados excitados S_0 e S_1 é demasiado grande para a energia térmica de S_1 . Por este motivo é utilizada luz e não calor para induzir fluorescência. (BERLMAN 1971)

Após a absorção de luz, vários processos podem ocorrer. Um fluoróforo é usualmente excitado para um nível eletrônico mais elevado S_1 ou S_2 . Com raras exceções, as moléculas em fases condensadas rapidamente relaxam para o menor nível de vibração de S_1 . Este processo é chamado de conversão interna e geralmente ocorre entre 10^{-12} s ou menos. Os tempos de vida de fluorescência são normalmente próximos a 10^{-9} s e, de um modo geral, a conversão interna é concluída antes da emissão de um modo geral. Por isso, a emissão de fluorescência geralmente resulta em um estado equilibrado termicamente excitado, ou seja, o menor estado vibracional energia de S_1 .

Retornando ao estado fundamental típico ocorre para um nível superior excitado do estado fundamental vibracional que, em seguida, rapidamente (10^{-12} s) atinge o equilíbrio térmico (Figura 8). Uma consequência interessante da emissão para maiores estados fundamentais vibracionais é que para a emissão, normalmente, o espectro de emissão é uma imagem em espelho do espectro de absorção da transição $S_0 \rightarrow S_1$. Esta similaridade ocorre porque a excitação eletrônica não altera muito a geometria nuclear. Por isso, o espaçamento dos níveis de energia vibracional de estados excitados é semelhante à do estado fundamental. Como resultado, as estruturas de vibração vistas na absorção e os espectros de emissão são similares.

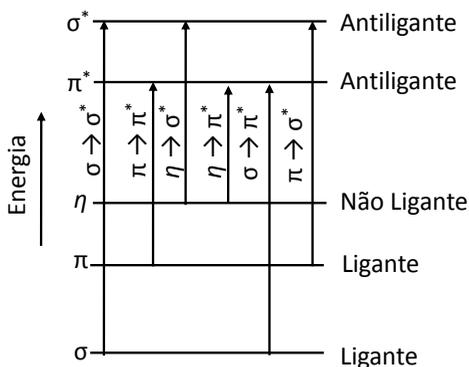
Moléculas no estado S_1 podem também sofrer um giro de conversão para o primeiro estado tripleto T_1 . A emissão a partir T_1 é denominada fosforescência, e geralmente é deslocada para comprimentos de onda maiores (energias menores) relativamente à fluorescência. A conversão de S_1 para T_1 é chamada cruzamento intersistema. A transição do T_1 ao estado fundamental singlete é proibida, e, como resultado, as constantes de velocidade para emissão do tripleto são várias ordens de magnitude menores do que as de fluorescência. Moléculas contendo átomos pesados como o bromo e iodo são frequentemente fosforescentes. Os átomos pesados facilitam

acoplamento spin-orbita, aumentando os rendimentos quânticos da fosforescência. (LAKOWICZ 2007)

3.1.4 Tipos de Transições eletrônicas.

A fluorescência raramente é consequência da absorção de radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 250 nm. Essa radiação é suficientemente energética para produzir a desativação dos estados excitados por pré-dissociação ou dissociação. Por exemplo, uma radiação de 200 nm corresponde aproximadamente a 140 kcal/mol; a maioria das moléculas tem pelo menos alguma ligação que pode se romper com energias desta magnitude. Poucas vezes se observa fluorescência devido a transições $\sigma^* \rightarrow \sigma$, porém estes tipos de emissões estão associados aos processos menos energéticos $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow \eta$ como se apresenta na Figura 9. Uma molécula em seu estado eletrônico excitado normalmente passa a seu estado excitado mais baixo mediante uma serie de relaxações vibracionais rápidas e conversões internas que não produzem emissão de radiação. A fluorescência surge, geralmente, de uma transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado a um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Assim, a maioria dos compostos fluorescentes, a radiação se produz por uma transição $\eta \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 9 – Níveis de energia eletrônicos dos orbitais moleculares.



Fonte: Skoog, 2002

3.1.5 Eficácia quântica e tipo de transição

A fluorescência é encontrada com mais frequência em compostos com transições de energia mais baixas de energia do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que naqueles compostos nos quais a transição de energia é do tipo $\eta \rightarrow \pi^*$; ou seja, a eficácia quântica é maior para transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A maior eficácia quântica associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ pode ser explicada de duas maneiras. Primeiro, a absorvidade molar de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é normalmente de 100 a 1000 vezes superior que a de um processo $\eta \rightarrow \pi^*$ e este valor representa uma medida da probabilidade da transição em ambas as direções. Assim, o tempo de vida inerente associado com uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é mais curto (10^{-9} a 10^{-7} s comparando com 10^{-7} a 10^{-5} s para uma transição $\eta \rightarrow \pi^*$). Considerações termodinâmicas sugerem que a constante de velocidade do cruzamento entre sistemas é menor para estados excitados $\pi \rightarrow \pi^*$, pois a diferença entre os estados excitados singleto/triplete é maior. Porém, é necessária mais energia para desemparelhar os elétrons do estado excitado π^* .

3.1.6 Rendimento quântico

O rendimento quântico da fluorescência é a relação entre o número de moléculas que emitem luminescência em relação ao número total de moléculas excitadas. Para moléculas fluorescentes a eficácia quântica, se aproxima à unidade. As espécies químicas que não apresentam uma fluorescência apreciável têm eficácias que se aproximam a zero.

$$\phi_{F amostra} = \frac{\text{Área}_{amostra}}{\text{Área}_{padrão}} \cdot \frac{\text{Abs}_{padrão}}{\text{Abs}_{amostra}} \cdot \left(\frac{n_{padrão}}{n_{amostra}} \right)^2 \cdot \phi_{p padrão} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

$\phi_{F amostra}$ = rendimento quântico da amostra

A = é a área sob a curva de emissão corrigida (expresso em número de fótons).

Abs = é a absorbância no comprimento de onda de excitação.

n = é o índice de refração dos solventes utilizados.

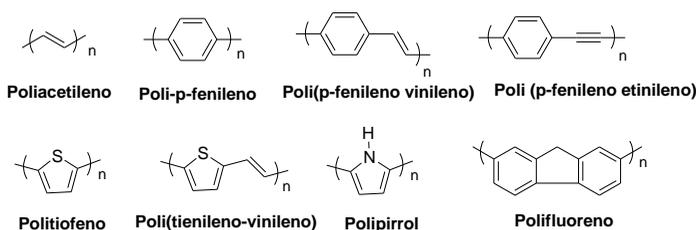
$\phi_{p padrão}$ = rendimento quântico do padrão

3.2 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros conjugados são macromoléculas orgânicas sintéticas que possuem efeitos coletivos de excitação e de emissão eletrônica (MCQUADE, PULLEN ET AL. 2000). Essas macromoléculas orgânicas conjugadas são estruturas constituídas de saturações com a alternância de ligações simples e duplas (ou unidades de aromáticos) ao longo da cadeia polimérica (HOEBEN, JONKHEIJM ET AL. 2005), Figura 10. O parâmetro chave que determina as propriedades ópticas dos polímeros conjugados é o seu sistema π -eletrônico polarizável estendido ao longo da cadeia principal conjugada. Sendo rica em elétrons, e com um elevado nível de conjugação π -eletrônica entre cada unidade de repetição, uma cadeia polimérica é capaz de absorver e emitir luz visível.

A interação entre orbitais eletrônicos é responsável pelas propriedades semicondutoras do polímero, resultando na formação de uma banda de valência e uma banda de condução. No estado fundamental, a banda de valência é preenchida com elétrons. A banda de condução é desprovida de elétrons e torna se fortemente no estado excitado. É importante que essas propriedades sejam coletivas, o que resulta em óptica coletiva e efeitos de condução. Devido à sua elevada absorvidade molar ($\epsilon \sim 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) destes polímeros são muito bons emissores de fluorescência (ACHYUTHAN, BERGSTEDT ET AL. 2005).

Figura 10 – Estruturas químicas de vários polímeros conjugados mais utilizados

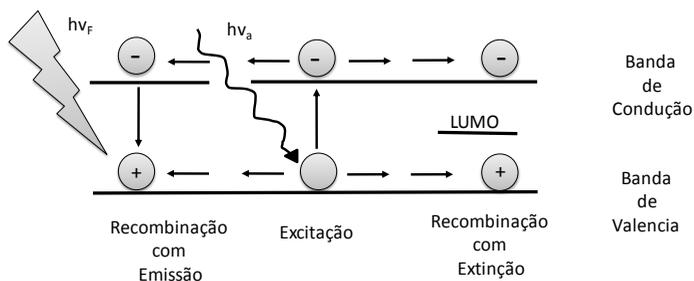


Fonte: Adaptada de Hoeben, Jonkheijm et al. 2005

Muitos polímeros conjugados apresentam características fluorescentes, e a sua eficiência de fluorescência depende basicamente da deslocalização e polarização da estrutura eletrônica. Os elétrons de cada monômero interatuam fortemente com os elétrons de monômeros vizinhos, até ocorrer uma deslocalização significativa sobre a cadeia do polímero. Isso dá para estes polímeros a propriedade de condutância eletrônica, sendo assim considerados como “fios moleculares”. Após a excitação, surgem elétrons na banda de condução que formam, em conjunto com os sítios nucleares de carga positiva, as excitações coletivas chamadas éxcitons. Os éxcitons podem migrar ao longo da cadeia de polímero e, em agregados densamente empacotados, entre as cadeias. O mecanismo desta migração envolve tanto o espaço através do acoplamento dipolar e a forte mistura dos estados eletrônicos.

A extinção ou supressão total da fluorescência é essencialmente o término desta migração (Figura 11). Isto produz um efeito coletivo envolvendo não só o sítio da localização extinta, mas todo o polímero ou ao menos uma parte significativa. Quando um grande número de unidades monoméricas de outra forma fluorescente é simultaneamente extintas por uma molécula de inibidor é frequentemente referida como "super extinção" ou supressão. (THOMAS, JOLY ET AL. 2007)

Figura 11 – Ilustra um desenho de mecanismos de excitação eletrônica, transporte de éxciton ao longo de uma cadeia de um polímero conjugado, emissão de fluorescência e extinção por recombinação elétron-buraco.

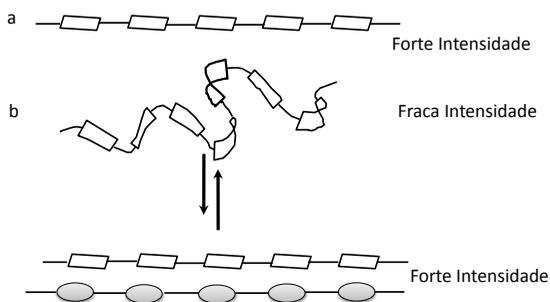


Fonte: Adaptada Thomas, Joly et al, 2007

Este efeito é interessante. Com o aumento do comprimento da cadeia, a intensidade de fluorescência torna-se mais elevada e, por conseguinte, o efeito inibidor de qualquer externo mais forte até certo limite, quando é alcançada a denominada mobilidade éxciton e, assim, sua vida útil. Com um aumento adicional do comprimento da cadeia, a intensidade não cresce e o efeito de extinção, se existir, diminui. Isto significa que o efeito de "super extinção" para em algum tamanho de partícula da cadeia de polímero. Receptores de elétrons são geralmente muito fortes extintores de fluorescência nestes sistemas. Portanto se apenas, a presença de tal grupo interagir com um elemento da cadeia de polímero pode ocorrer extinção da fluorescência de toda a cadeia (ou da sua parte significativa, se for muito longa).

A emissão de polímeros conjugados depende da conformação da cadeia, o que os torna muito diferentes das outras nanoestruturas luminescentes. As mudanças na conformação de cadeia estendidas dobradas ou inclinadas pode alterar tanto a absorção como os espectros de fluorescência. A conformação planar estende a conjugação da cadeia e favorece a elevada fluorescência e rendimento quântico, Figura 12.

Figura 12 – Influência da conformação de um polímero conjugado em sua fluorescência. **a)** conformação planar, **b)** conformação não planar.



Fonte: Adaptada Wosnick, 2005

A alteração na conformação da cadeia pode também produzir os desvios no comprimento de onda de emissão. Isto porque a conformação planar favorece a conjugação prolongada no comprimento e permite alcançar o mais significativo desvio de Stokes. Os monômeros desta conformação são receptores de energia de excitação mais eficientes do

que os outros e, portanto, são os melhores emissores. Assim, quando a energia é transferida para estes sítios, há alteração do espectro para comprimentos de onda maiores. Quando a planaridade é destruída como resultado da mudança de conformação, há alteração do espectro para comprimentos de onda menores. (WOSNICK, LIAO ET AL. 2005)

3.3 ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA

3.3.1 O espectro da ressonância magnética nuclear (RMN)

Os núcleos de certos átomos consideram-se, como os electrões, animados de spine. A rotação destas partículas carregadas – a rotação de carga – gera um momento magnético orientado segundo o eixo de spine, o que significa que estes núcleos funcionam como minúsculas barras magnéticas. Um desses núcleos, precisamente aquele em que estaremos mais interessados, é o do átomo do hidrogênio ordinário, ^1H , ou seja, o protão.

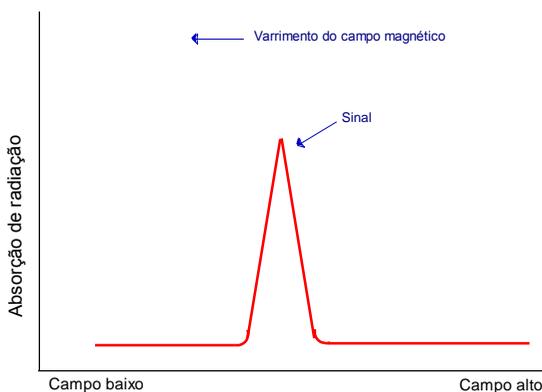
Segundo a mecânica quântica, se se colocar um protão num campo magnético externo, o respectivo momento magnético pode orientar-se de uma das duas maneiras seguintes: com ou contra o campo externo. O alinhamento segundo o sentido do campo é o mais estável e terá de haver absorção de energia para fazer saltar o minúsculo magnete protónico para o alinhamento menos estável, contra o campo.

A energia mínima necessária para operar esta inversão do protão depende, como se poderia esperar, da intensidade do campo externo: quanto mais forte for o campo, tanto maior será a tendência para se manter o alinhamento, e mais alta será a frequência da radiação necessária para efectuar a inversão. (MORRISON AND BOYD 1998)

Numa indução magnética de 1,4 T (tesla), por exemplo, a energia necessária corresponde a radiação eletromagnética com frequência de 60 MHz, ou seja, radiação de regia de frequência das ondas de rádio, com uma energia muito menor do que mesmo a radiação infravermelha. Em princípio, poderíamos colocar uma substância num campo magnético de intensidade constante e obter seguidamente um espectro de maneira análoga à que se utiliza para o espectro do ultravioleta ou do infravermelho, passando através da substância radiação cuja frequência se faz variar progressivamente e notando o valor da frequência a que se produz a absorção de radiação. Na prática,

todavia, verificou-se ser mais cómodo conservar a frequência da radiação constante e variar a intensidade do campo magnético; quando se atinge certo valor desta grandeza, a energia necessária para inverter o alinhamento do momento magnético do próton contrabalança a energia da radiação, produz-se absorção e observa-se um sinal. Dá-se ao espectro assim obtido o nome de espectro da ressonância magnética nuclear (RMN), Figura 13.

Figura 13 – Espectro da RMN.



Fonte: Morrison, 1998.

Se, na realidade, a situação fosse tão simples como se acaba de descrever, todos os prótons na molécula dum composto orgânico absorveriam exatamente no mesmo valor da indução magnética e o espectro consistiria num único sinal que pouco nos diria sobre a estrutura da molécula. No entanto, a frequência a que o próton absorve depende da indução magnética que o próton sente, quer dizer, a indução efetiva do campo não é exatamente a mesma que a indução correspondente ao campo aplicado.

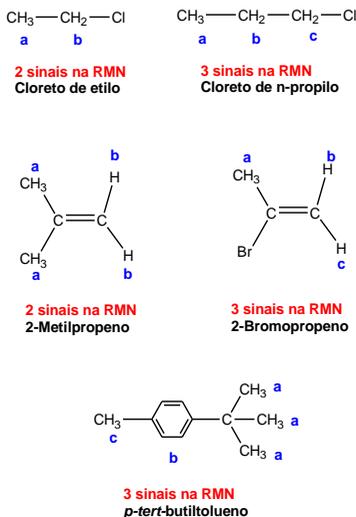
A indução efetiva experimentada por cada próton depende daquilo que rodeia esse próton entre outras coisas, a densidade eletrônica à volta do próton e a presença de outros prótons na vizinhança. Cada próton ou, mais precisamente, cada conjunto de prótons equivalentes terá ambiente ligeiramente diferente do de outros conjuntos de prótons e por isso necessitará de intensidade de campo aplicada ligeiramente diferente para que se produza a mesma indução

efetiva: aquele preciso valor da indução magnética em que se produz a absorção. (MORRISON AND BOYD 1998)

3.3.2 Número de sinais, prótons equivalentes e não equivalentes

Numa dada molécula, prótons com o mesmo ambiente absorvem à mesma indução magnética aplicada; prótons com ambientes diferentes absorvem a diferentes induções magnéticas aplicadas. Os prótons dum conjunto com o mesmo ambiente dizem-se equivalentes; o número de sinais no espectro da RMN diz-nos, portanto, quantos conjuntos de prótons equivalentes, quantas espécies de prótons, existem na molécula. Examinando cada uma das seguintes fórmulas de estrutura, por exemplo facilmente estabelecemos a equivalência dos prótons designados com a mesma letra, Figura 14.

Figura 14 – Estruturas químicas representando os sinais na RMN.



Fonte: O autor, 2015

3.3.3 Posições dos sinais, deslocamento químico.

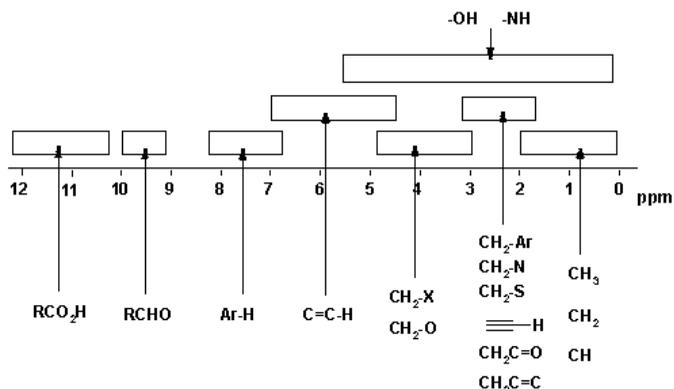
Assim como o número de sinais num espectro da RMN nos diz quantas espécies de prótons existem numa molécula, assim a posição dos sinais nos ajuda a determinar de que espécie de prótons se trata:

aromáticos ou alifáticos; primários, secundários, ou terciários; benzílicos, vinílicos ou acetilénicos; adjacentes a átomos de halogénio ou a outros átomos ou grupos de átomos. Estas diferentes espécies de prótons têm diferentes ambientes eletrônicos; é precisamente o ambiente eletrônico que determina o local exato do espectro em que um próton absorve.

O ponto de referência a partir do qual se medem os deslocamentos químicos não é, por questões de ordem prática, mas o sinal de um certo composto, em regra, o tetrametilsilano (CH_3)₄Si. Devido à baixa eletronegatividade do silício, a escudagem dos prótons no silano é maior do que na maior parte das moléculas orgânicas; consequentemente a maioria dos sinais da RMN aparecem do mesmo lado do sinal do tetrametilsilano: para campos mais baixos.

A escala mais frequentemente utilizada é a escala δ (delta). A posição do sinal do trimetilsilano faz-se a 0,0 ppm. A maioria dos deslocamentos químicos tem valores entre 0 e 10. Um pequeno valor de δ representa um pequeno deslocamento para campos baixos, e um grande valor de δ , um grande deslocamento para campos baixos. (MORRISON AND BOYD 1998)

Figura 15 – Deslocamentos químicos para RMN de ^1H .

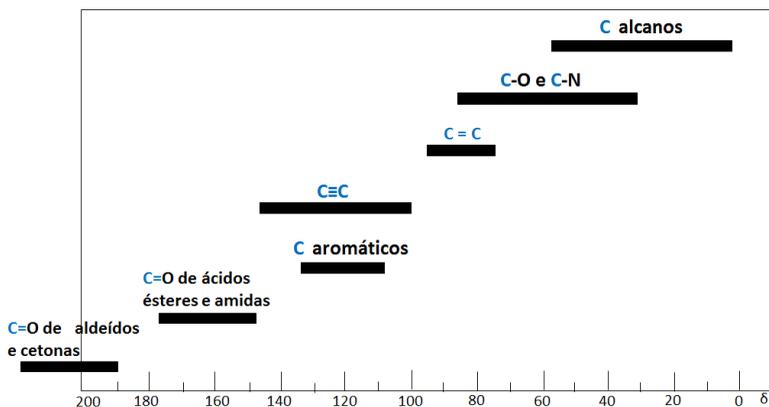


Fonte: Carey, 2000

3.3.4 Espectroscopia da RMN de ^{13}C .

Entre os átomos que, como o próton, dão origem a espectros da RMN está um dos isótopos do carbono, o ^{13}C . O espectro da RMN de ^{13}C é produzido, fundamentalmente, do mesmo modo que o espectro de próton e aplicam-se-lhe também os mesmos princípios básicos. O isótopo ^{13}C constitui somente 1,1% do carbono de ocorrência natural, mas a sensibilidade dos espectrômetros modernos é suficientemente elevada para tornar este nível adequado para a utilização dos espectros RMN de ^{13}C . Estes espectros dão aproximadamente a mesma espécie de informação que a RMN de ^1H mas a informação está relacionada diretamente com o esqueleto carbonado, o número de sinais indica-nos quantos carbonos diferentes ou quantos conjuntos equivalentes existem na molécula e o deslocamento químico informa-nos sobre o ambiente eletrônico de cada carbono relativamente a outros carbonos ou grupos característicos adjacentes como apresenta a Figura 16. (MORRISON AND BOYD 1998)

Figura 16 – Deslocamentos químicos para RMN de ^{13}C .



Fonte: Morrison, 1998.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTOS

A pureza dos compostos sintetizados foi caracterizada por espectroscopia de absorção de Infravermelho. Para os compostos sólidos foram obtidos em pastilha de KBr e para os compostos líquidos em filme, em um espectrofotômetro Prestige 21, marca Shimadzu com sistema de registro computadorizado, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C foram obtidos em equipamento de RMN modelo Bruker AC 300 operando a 300 e 75 MHz, e um espectrômetro Bruker DRX400 operando em 400 e 100 MHz, respectivamente, usando TMS como padrão interno. Os deslocamentos químicos são expressos em parte por milhão (δ) em relação ao TMS, sendo as constantes de acoplamento (J) apresentadas em Hertz (Hz). Foram utilizados os seguintes solventes dimetilsulfóxido $\text{DMSO-}d_6$, MEOD e clorofórmio deuterado (CDCl_3) (SDS, Vitry, França).

A determinação da massa molar foi realizada por espectrometria de massa (MALDI-TOF MS e ESI-MS) obtida em equipamentos MALDI-TOF (AutoFlex I Bruker) e CL-ESI/ApCI-ITD (Agilent 1100 e Esquire 3000+ Bruker Daltonics).

As propriedades eletrônicas dos compostos foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da Shimadzu modelo UV-1800 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e solventes com grau espectroscópico (Sigma-Aldrich).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato da Biologic – modelo SP-200. Foram utilizadas soluções de 0,1 M de tetra-*n*-butil amônio hexafluorofosfato (TBAPF_6) em CH_2Cl_2 tendo como eletrólito de suporte o par redox ferroceno/ferricenium (Fc/Fc^+) como uma referência interna. Uma célula de três electrodos foi utilizada, compreendida de um electrodo de carbono vítreo como o electrodo de trabalho, um fio de platina como contra electrodo e um electrodo Ag^+/AgCl como referência.

A determinação do ponto de fusão das substâncias sólidas foi realizada em um microscópio marca Zeiss modelo Axio Scope A1 em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento DSC-50, da Shimadzu, sob atmosfera inerte (N₂, fluxo de 50 cm³ min⁻¹). Cerca de 7-10 mg dos compostos analisados foram colocados em recipiente adequado de alumínio e aquecidos a 20 °C min⁻¹ até 200 °C, permanecendo 5 min nesta temperatura. Em seguida as amostras foram submetidas a um choque térmico (com N₂ líquido) e a dois aquecimentos realizados na faixa de 0 – 160 °C a 10 °C min⁻¹. O resfriamento da amostra entre estas varreduras foi realizado à temperatura ambiente.

4.2 REAGENTES E VIDRARIAS

As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CDD), utilizando sílica gel F254 Merck como adsorvente e para a purificação dos compostos através de cromatografia em coluna, utilizou-se sílica gel com tamanho de poro de 60 Å, 70 - 230 mesh, 63-200 µm da Aldrich e a detecção foi conseguida por exposição a vapores de iodo ou pela carbonização com solução de ácido sulfúrico 5mL:45mL:50mL, H₂SO₄:MeOH:H₂O.

Todos os solventes e reagentes empregados nas sínteses, caracterizações e purificações foram adquiridos de fontes comerciais (Aldrich, Merck, Fluka) e utilizados sem prévia purificação, exceto para reações que necessitaram de solventes secos. Et₃N foi seco por destilação na presença de hidróxido de potássio KOH.

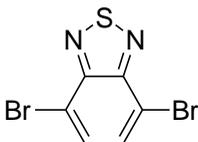
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Síntese do composto 2,1,3 benzotiadiazol (2)



Em um balão de 500 mL de duas bocas foram colocados 10,0 g (92,59 mmol) de *o*-fenilenodiamina (**1**), 300 mL de diclorometano e 50 mL (359,0 mmols) de trietilamina (Et_3N). A mistura foi agitada até completa dissolução da diamina e 13,5 mL (186,0 mmol) de cloreto de tionila foram adicionados gota a gota por um período de 2 h. Após completa adição, a mistura foi mantida sob-refluxo e acompanhada por CCD usando uma mistura de acetato de etila e tolueno (5:1 v/v) como eluente. Após o refluxo a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e concentrada em rota vapor. Ao sólido resultante foram adicionados 350 mL de água e HCl concentrado até atingir o pH 2. O composto foi purificado através de destilação por arraste a vapor. O destilado foi extraído com clorofórmio (4 x 50 mL), seco com sulfato de sódio anidro e filtrado em papel filtro. O solvente removido à pressão reduzida em um rotaevaporador, fornecendo 10,9 g do composto puro em forma de óleo que lentamente solidificou. (Rendimento: 87%). Ponto de Fusão: 43,2 – 44,1 °C, (Lit.: 43,6 – 44,4 °C) (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005). IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 1519, 1471, 1131, 911, 845, 809, 743. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7,97 (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 6,64 Hz); 7,55 (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 7,03 Hz). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 154,7; 129,2; 121,5.

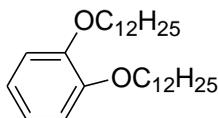
4.3.2 Síntese do composto 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiadiazol (3)



Em um balão de 500 mL de duas bocas foram transferidos 8,487 g (62,32 mmols) de 2,1,3 – benzotiadiazol (**2**) e 150 mL de HBr (47 – 48%). Foi acoplado um condensador de refluxo em uma entrada e, na outra, um funil de adição com equalizador, o qual continha uma solução de 35,21 g (220,32 mmols) de Br_2 em 100 mL de HBr (47 – 48%). A temperatura da mistura foi elevada ao refluxo mantendo o funil de adição de compensação fechado. Ao atingir o refluxo, o funil foi aberto e adicionado à solução de Br_2/HBr gota a gota num intervalo de 3 horas (reação exotérmica). Foram adicionados outros 100 mL de HBr (47-48%) e mantido sob-refluxo por um período de 6 horas, após esse período o aquecimento foi desligado. Foi observada a deposição de um sólido nas paredes do balão

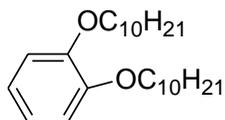
quando ocorreu o resfriamento da solução em seguida; foi adicionada uma solução saturada de (NaHSO₃) e agitado em temperatura ambiente até o consumo total do excesso de Br₂. A mistura foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com uma mistura de acetona e éter etílico. Depois o sólido foi seco no vácuo por cerca de 24 horas. (Rendimento: 85 %). Ponto de Fusão: 187,5 – 188,5 °C, (Lit.: 187 – 188 °C) (NETO, LAPIS ET AL. 2013). IV (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 1468, 1304, 1174, 928, 870, 832. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7,71 (s, 2H). RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ : 152,9; 132,3; 113,8.

4.3.3 Síntese do composto 1,2-bis (dodeciloxi)-benzeno (5a)



Em um balão de 250 mL de duas bocas foram transferidos 5 g (45,45 mmol) de 1,2-dihidroxibenzeno (4) em 100 mL de dimetilformamida (DMF) a mistura foi agitada até completa dissolução do 1,2-dihidroxibenzeno. Após a completa solubilização do composto (4) foram adicionados na sequência 25 g (181,8 mmol) de carbonato de potássio (K₂CO₃) e 0,4 g (2,26 mmol) de iodeto de potássio (KI) até serem dissolvidos por último 25 mL de 1-bromododecano (BrC₁₂H₂₅) (104,12 mmol). A suspensão foi aquecida aproximadamente 90 °C e mantida sob agitação por 24 h. após a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada, vertida em água e extraída com diclorometano (CH₂Cl₂), evaporando sob pressão reduzida em um rotaevaporador e recristalizada em etanol quente. (Rendimento: 87%). Ponto de Fusão: 46 – 48 °C, (Lit.: 47 – 49 °C) (YELAMAGGAD, ACHALKUMAR ET AL. 2007). IV (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 2920, 2846, 1593, 1508, 1465, 1257, 1222,1122, 732. RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ : 6,89 (s, 4H); 4,01 – 3,97 (t, 4H); 1,86 – 1,77 (m, 4H); 1,49 – 1,28 (m, 36H); 0,91 – 0,86 (m, 6H). ¹³C RMN (CDCl₃, 75,43 MHz) δ : 149,80; 121,54; 114,64; 69,45; 32,07; 29,52; 29,52; 26,10; 22,86; 14,31.

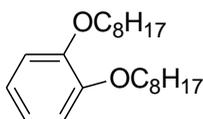
4.3.4 Síntese do composto 1,2-bis (deciloxi)-benzeno (5b)



Em um balão de 250 mL de duas bocas foram transferidos 4,5 g (40,87 mmol) de 1,2-dihidroxibenzeno (4) em 100 ml de dimetilformamida (DMF). A mistura foi agitada até completa dissolução do 1,2-dihidroxibenzeno. Após a completa solubilização do composto (4) foram adicionados na sequência 21,3 g (154,12 mmol) de carbonato de potássio (K₂CO₃) e 0,3 g (1,80 mmol)

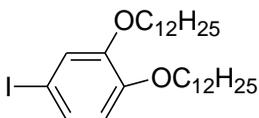
de iodeto de potássio (KI) até serem dissolvidos por último 18,6 mL de 1-bromodecano ($\text{BrC}_{10}\text{H}_{21}$) (89,91 mmol). A suspensão foi aquecida aproximadamente a 90 °C e mantida sob agitação por 24 h. Em seguida a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada, vertida em água e extraída com diclorometano (CH_2Cl_2) e evaporada sob pressão reduzida em um rotaevaporador e recristalizada em etanol quente. (Rendimento: 85%). Ponto de Fusão: 40 – 42 °C (Lit.: 41 – 43 °C) (SONG, PARK ET AL. 2010). IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 2918, 2843, 1590, 1510, 1463, 1255, 1225, 1120, 736. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6,89 (s, 4H); 4,01 – 3,97 (t, 4H); 1,86 – 1,77 (m, 4H); 1,49 – 1,28 (m, 28H); 0,91 – 0,86 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 149,2; 120,9; 114,0; 77,4; 76,5; 69,2; 31,9; 29,5; 29,3; 26,0; 22,7; 14,1.

4.3.5 Síntese do composto 1,2-bis (octiloxi)-benzeno (5c)



Em um balão de 250 mL de duas bocas foram transferidos 5 g (45,45 mmol) de 1,2-dihidroxibenzeno (**4**) em 100 mL de dimetilformamida. A mistura foi agitada até completa dissolução do 1,2-dihidroxibenzeno, após a completa solubilização do composto (**4**) foram adicionados na sequência 25 g (181,8 mmol) de carbonato de potássio (K_2CO_3) e 0,37 g (2,31 mmol) de iodeto de potássio (KI) até serem dissolvidos por último 15,49 mL de 1-bromooctano ($\text{BrC}_8\text{H}_{17}$) (89,67 mmol). A suspensão foi aquecida aproximadamente a 90 °C e mantida sob agitação por 24 h. Em seguida a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada, vertida em água e extraída com diclorometano (CH_2Cl_2) e evaporando sob pressão reduzida em um rotaevaporador e recristalizada em etanol quente. (Rendimento: 80%). Ponto de Fusão: A temperatura ambiente já se encontra na forma líquida. IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 2916, 2845, 1592, 1512, 1465, 1255, 1226, 1121, 738. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6,93 (s, 4H); 4,06 – 4,02 (t, 4H); 1,92 – 1,82 (m, 4H); 1,55 – 1,35 (m, 20H); 0,97 – 0,92 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 149,3; 121,0; 114,0; 77,1; 69,2; 31,9; 29,5; 29,4; 26,1; 22,7; 14,1.

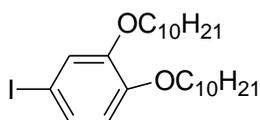
4.3.6 Síntese do composto 1,2-bis (dodeciloxi)-4-iodo-benzeno (6a)



Em um balão de 500 mL foram colocados 1,2-bis (dodeciloxi) benzeno (**5a**) 10 g (26 mmol) numa mistura de 300 mL ácido acético e 100 mL de água a 40 °C. O ácido sulfúrico 8 mL e

iodo 3,384 g (13,33 mmol) foram adicionados na mistura resultante Agitou-se a 44 ° C. Ácido iódico (HIO₃) 1,3 g (7,39 mmol) foi adicionado três vezes durante um período de 40 min. Após esfriamento, a mistura foi extraída com éter etílico, lavou-se com uma solução saturada de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e uma solução salina saturada, secou-se sobre sulfato de magnésio anidro (MgSO₄). O solvente foi removido em um rotaevaporador fornecendo um a resíduo cristalino. Foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

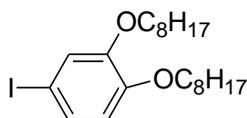
4.3.7 Síntese do composto 1,2-bis (deciloxi)-4-iodo-benzeno (6b)



Em um balão de 500 mL foram colocados 1,2-bis (deciloxi) benzeno (**5b**) 10 g (25,64 mmol) em ácido acético 300 mL foi adicionada água 100 mL a 40 °C. O ácido sulfúrico 8 mL e iodo

3,28 g (12,96 mmol) foram adicionados e a mistura resultante Agitou-se a 44 ° C. Ácido iódico (HIO₃) 1,35 g (7,69 mmol) foi adicionado três vezes durante um período de 40 min. Após esfriamento, a mistura foi extraída com éter etílico, lavou-se com uma solução saturada de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e uma solução salina saturada, secou-se sobre sulfato de magnésio anidro (MgSO₄). O solvente foi removido em um rotaevaporador fornecendo um a resíduo cristalino. Foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

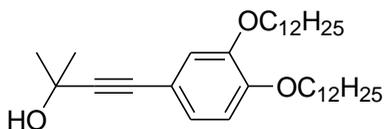
4.3.8 Síntese do composto 1,2-bis (octaciloxi)-4-iodo-benzeno (6c)



Em um balão de 500 mL foram colocados 1,2-bis (octaciloxi) benzeno (**5c**) 10 g (29,94 mmol) numa mistura de 300 mL de ácido acético e 100 mL de e água a 40 ° C. O ácido sulfúrico 8 mL e

iodo 3,78 g (14,94 mmol) foram adicionados e a mistura resultante agitou-se a 44 °C. Ácido iódico (HIO₃) 1,57 g (8,92 mmol) foi adicionado três vezes durante um período de 40 min. Após esfriamento, a mistura foi extraída com éter etílico, lavou-se com uma solução saturada de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e uma solução salina saturada, secou-se sobre sulfato de magnésio anidro (MgSO₄). O solvente foi removido em um rotaevaporador fornecendo um resíduo cristalino. Foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

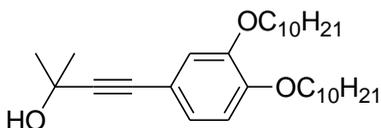
4.3.9 Síntese do composto 4-(3,4-bis(dodeciloxifenil))-2-metil-3-butin-2-ol (7a)



Em um balão de 100 mL de três bocas sob fluxo de argônio foram colocados

4-Iodo-1,2-bis-dodeciloxibenzeno (**6a**) 3,0g (5,23 mmol), Et₃N 50 mL, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,18 g (0,261 mmol) e trifetilfosfina 0,06 g (0,229 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,09 g (0,47 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol 0,52 g, (6,41 mmol) dissolvido em Et₃N 5 mL foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 6 horas, filtrada em Celite® e concentrada em um rotaevaporador à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/Acetato de etila 9:1. (Rendimento: 78%). Ponto de Fusão: 65 – 67 °C, (Lit.: 62,1 – 64,5 °C) (TUZIMOTO 2010). IV (KBr) (ν_{max}/cm⁻¹) 3275, 2920, 2850, 1597, 1515, 1468, 1415, 1246, 1213, 1132, 854, 815, 721. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ: 6,98 (dd, 1H, J = 1,76 Hz e 8,31 Hz); 6,94 (d, 1H, J = 1,76 Hz); 6,78 (d, 1H, J = 8,31 Hz); 4,01–3,97 (m, 4H); 1,86 – 1,79 (m, 4H); 1,63 (s, 6H); 1,49 – 1,29 (m, 36H); 0,92 – 0,89 (m, 6H). RMN de ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ: 149,5; 148,6; 124,9; 116,7; 114,7; 113,1; 92,0; 82,3; 77,0; 69,1; 31,9; 31,6; 29,7; 29,4; 29,2; 26,0; 22,7; 14,1.

4.3.10 Síntese do composto 4-(3,4-bis(deciloxifenil))-2-metil-3-butin-2-ol (7b)

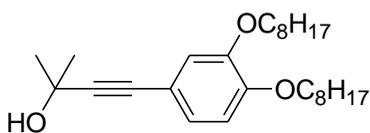


Em um balão de 100 mL de três bocas sob fluxo de argônio foram colocados

4-Iodo-1,2-bis-deciloxibenzeno (**6b**) 3 g (5,80 mmol), Et₃N 50 mL, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,20 g (0,29 mmol) e trifetilfosfina 0,07 g (0,26 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,11 g (0,57 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol 0,58 g (6,96 mmol) dissolvido em Et₃N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 6 horas, filtrada em Celite® e concentrada em um rotaevaporador à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/Acetato de etila 9:1. (Rendimento: 75%). Ponto de Fusão: 59 –

61°C. IV (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 3272, 2922, 2853, 1595, 1513, 1465, 1413, 1245, 1215, 1135, 855, 818, 725. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6,98 (dd, 1H, $J = 2,05$ Hz e 8,20 Hz); 6,95 (d, 1H, $J = 1,76$ Hz); 6,81 (d, 1H, $J = 8,20$ Hz); 4,02-3,97 (m, 4H); 1,85 – 1,80 (m, 4H); 1,63 (s, 6H); 1,50 – 1,30 (m, 28H); 0,93 – 0,88 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 149,5; 148,6; 124,8; 116,7; 114,7; 113,1; 92,0; 82,3; 77,0; 69,11; 31,9; 29,3; 29,1; 25,9; 22,6; 14,1.

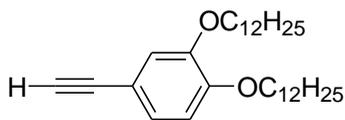
4.3.11 Síntese do composto 4-(3,4-bis(octaciloxifenil))-2-metil-3-butin-2-ol (7c)



Em um balão de 100 mL de três bocas sob fluxo de argônio foram colocados

4-Iodo-1,2-bis-octaciloxibenzeno (**6c**) 3 g (6,51 mmol), Et_3N 50 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,22 g (0,31 mmol) e trifenilfosfina 0,08 g (0,30 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,12 g (0,63 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, 2-metil-3-butin-2-ol 0,65 g (7,72 mmol) dissolvido em Et_3N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 6 horas, filtrada em Celite® e concentrada em um rotaevaporador à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/Acetato de etila 9:1. (Rendimento: 77%). Ponto de Fusão: 49 – 51°C. IV (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) 3270, 2926, 2845, 1598, 1510, 1460, 1415, 1230, 1215, 1135, 855, 818, 725. ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 6,94 (dd, 1H, $J = 1,76$ Hz e 8,22 Hz); 6,92 (d, 1H, $J = 1,76$ Hz); 6,77 (d, 1H, $J = 8,22$ Hz); 3,99 – 3,93 (m, 4H); 1,82 – 1,77 (m, 4H); 1,60 (s, 6H); 1,47 – 1,28 (m, 20H); 0,90 – 0,86 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 149,58; 148,65; 124,91; 116,80; 114,82; 113,21; 92,11; 82,27; 77,47; 69,12; 65,58; 31,80; 31,52; 29,35; 29,26; 25,99; 22,65; 14,07.

4.3.12 Síntese do composto 1,2-bis(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno (8a)

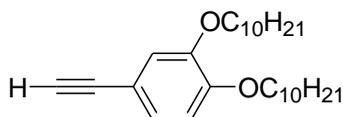


Em um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(3,4-bis(dodeciloxifenil))-2-metil-3-butin-2ol (**7a**) 2,0 g (3,78 mmol), tolueno

(30 mL) e NaOH 0,302 g (7,56 mmol). Um aparelho de microdestilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida durante 4h. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em Celite® e concentrada

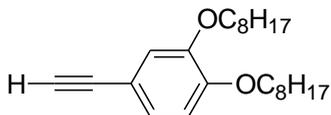
em rotaevaporador a pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano puro. (Rendimento: 70%). Ponto de Fusão: 41 – 43 °C, (Lit.: 40,2 – 41,7 °C). IV (KBr) (v_{\max}/cm^{-1}) 3298, 2920, 2850, 2102, 1597, 1512, 1465, 1413, 1236, 1213, 1132, 846, 806, 721. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,07 (dd, 1H, $J = 2,05$ Hz e 8,20 Hz); 7,02 (d, 1H, $J = 2,05$ Hz); 6,83 (d, 1H, $J = 8,20$ Hz); 4,04 – 3,98 (m, 4H); 3,01 (s, 1H); 1,89 – 1,79 (m, 4H); 1,51 – 1,30 (m, 36H); 0,94 – 0,89 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 150,0; 148,6; 125,5; 117,3; 114,1; 113,6; 84,8; 77,7; 69,2; 31,9; 29,6; 29,4; 26,6; 22,7; 14,1.

4.3.13 Síntese do composto 1,2-bis(deciloxi)-5-etinilbenzeno (8b)



Em um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(3,4-bis(deciloxifenil))-2-metil-3-butin-2ol (**7b**) 2,0 g (4,23 mmol), tolueno 30 mL e NaOH 0,33 g (7,56 mmol). Um aparelho de microdestilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida durante 4h. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em Celite[®] e concentrada em rotaevaporador à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano puro. (Rendimento: 68%). Ponto de Fusão: 34 – 36 °C. IV (KBr) (v_{\max}/cm^{-1}) 3296, 2931, 2852, 2109, 1590, 1510, 1455, 1418, 1239, 1215 1140, 849, 810, 715. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,07 (dd, 1H, $J = 1,76$ Hz e 8,50 Hz); 7,02 (d, 1H, $J = 1,76$ Hz); 6,83 (d, 1H, $J = 8,20$ Hz); 4,04 – 3,98 (m, 4H); 3,01 (s, 1H); 1,88 – 1,79 (m, 4H); 1,50 – 1,31 (m, 28H); 0,93 – 0,89 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 150,6; 148,6; 125,9; 120,9; 117,1; 114,4; 113,9; 83,6; 77,1; 69,3; 31,1; 29,4; 29,1; 26,5; 22,9; 22,6; 14,1.

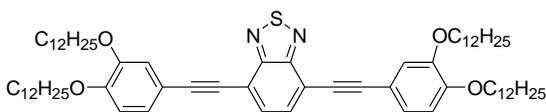
4.3.14 Síntese do composto 1,2-bis(octaciloxi)-5-etinilbenzeno (8c)



Em um balão de 100 mL foram transferidos o 4-(3,4-bis(octaciloxifenil))-2-metil-3-butin-2ol 2,0 (**7c**) g (4,8 mmol), tolueno 30 mL e NaOH 0,384 g (7,56 mmol). Um aparelho de microdestilação foi adaptado e a mistura foi lentamente aquecida durante 4h. A solução foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em Celite[®] e concentrada em rotaevaporador à pressão reduzida. O sólido resultante foi purificado

através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano puro. (Rendimento: 72%). RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,07 (dd, 1H, $J = 1,76$ Hz e 8,50 Hz); 7,00 (d, 1H, $J = 1,76$ Hz); 6,80 (d, 1H, $J = 8,20$ Hz); 4,01 – 3,95 (m, 4H); 2,98 (s, 1H); 1,86 – 1,77 (m, 4H); 1,49 – 1,29 (m, 20H); 0,92 – 0,87 (m, 6H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75,43 MHz) δ : 150,7; 148,6; 125,9; 120,9; 117,1; 114,1; 113,1; 83,9; 75,4; 69,2; 31,8; 29,3; 29,1; 26,1; 22,7; 14,8.

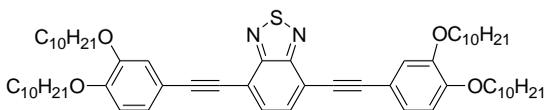
4.3.15 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(dodeciloxi)feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (9)



Em um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados 4,7-

dibromo-2,1,3-benzotriazol 0,085 g (0,289 mmol), Et_3N 50 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,010 g (0,014 mmol) e trifenilfosfina 0,0037 g (0,014 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,0055 g (0,028 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o composto (8a) 0,31 g (0,664 mmol) dissolvido em Et_3N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 18 horas, filtrada em Celite[®] e concentrada em um rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/ CH_2Cl_2 7:3 (Rendimento: 70%). Ponto de Fusão: 133 – 135 °C. IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 2922, 2850, 2200, 1597, 1514, 1465, 1419, 1230, 1215 1132, 848, 813, 721. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,78 (s, 2H); 7,29 (d, 2H, $J = 2,05$ Hz); 7,19 (d, 2H, $J = 2,05$ Hz); 6,90 (d, 2H, $J = 8,50$ Hz); 4,08 – 4,04 (m, 8H); 1,89 – 1,84 (m, 8H); 1,51 – 1,29 (m, 72H), 0,93 – 0,88 (m, 12H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 154,4; 150,3; 148,7; 132,1; 125,6; 117,1; 116,8; 114,5; 113,1; 98,9; 84,6; 77,7; 69,6; 69,5; 31,6; 29,7; 29,40; 26,4; 22,3; 14,5.

4.3.16 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(deciloxi)feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (10)

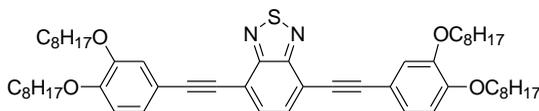


Em um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados 4,7-

dibromo-2,1,3-benzotriazol 0,085 g (0,289 mmol), Et_3N 50 mL,

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,010 g (0,014 mmol) e trifenilfosfina 0,0037 g (0,014 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,0055 g (0,028 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o composto (**8b**) 0,275 g (0,664 mmol) dissolvido em Et_3N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 18 horas, filtrada em Celite® e concentrada em rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/ CH_2Cl_2 7:3 (Rendimento: 70%). Ponto de Fusão: 136 – 138 °C. IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 2928, 2855, 2195, 1593, 1518, 1466, 1417, 1232, 1217 1135, 845, 815, 723. RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7,76 (s, 2H); 7,27 (d, 2H, $J = 1,76$ Hz); 7,18 (d, 2H, $J = 1,76$ Hz); 6,89 (d, 2H, $J = 8,56$ Hz); 4,07 – 4,03 (m, 8H); 1,88 – 1,85 (m, 8H); 1,52 – 1,30 (m, 56H); 0,92 – 0,89 (m, 12H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 154,42; 150,41; 148,76; 132,18; 125,68; 117,11; 116,77; 114,50; 113,06; 98,09; 84,08; 77,07; 69,33; 69,12; 31,97; 29,69; 29,40; 26,05; 22,74; 14,17.

4.3.17 Síntese do composto 4,7-bis((3,4 bis(octaciloxi)feniletinil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol (**11**)



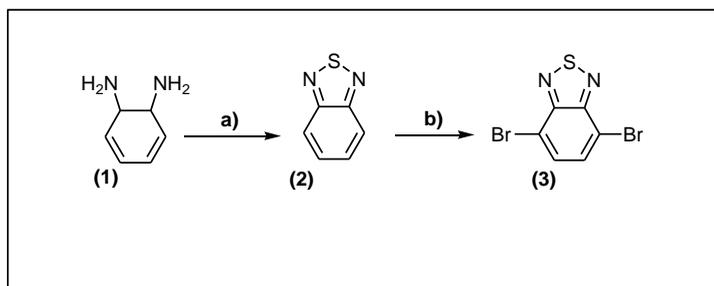
Em um balão de três bocas, sob fluxo de gás inerte, foram adicionados 4,7-

dibromo-2,1,3-benzotiadiazol 0,085 g (0,289 mmol), Et_3N 50 mL, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,010 g (0,014 mmol) e trifenilfosfina 0,0037 g (0,014 mmol). A mistura foi aquecida até 55 °C, temperatura na qual o CuI 0,0055 g (0,028 mmol) foi adicionado. Então, com o auxílio de um funil de adição, o composto (**8c**) 0,238 g (0,664 mmol) dissolvido em Et_3N (5 mL) foi adicionado gota-a-gota à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 18 horas, filtrada em Celite® e concentrada em um rotaevaporador. O sólido resultante foi purificado através de cromatografia em coluna com sílica-gel eluindo-se com Hexano/ CH_2Cl_2 7:3 (Rendimento: 70%). Ponto de Fusão: 140 – 142 °C. IV (KBr) ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 2925, 2859, 2191, 1597, 1514, 1469, 1413, 1232, 1211 1138, 846, 813, 728. RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7,78 (s, 2H); 7,29 (d, 2H, $J = 3,22$ Hz); 7,19 (d, 2H, $J = 2,05$ Hz); 6,90 (d, 2H, $J = 8,50$ Hz); 4,08 – 4,04 (m, 8H); 1,91 – 1,82 (m, 8H); 1,60 – 1,32 (m, 40H); 0,94 – 0,89 (m, 12H). RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 154,4; 150,4; 148,7; 132,1; 125,6; 117,9; 116,5; 114,2; 113,4; 98,7; 84,6; 77,04; 69,3; 69,1; 31,9; 29,6; 29,1; 26,6; 22,7; 14,1.

5 RESULTADOS E DISSCUSÃO

O esquema 1 apresenta o esquema sintético para obtenção do heterociclo 4,7-dibromo- 2,1,3-benzotiadiazol. Partindo do reagente orto-fenilenodiamina, que foi reagido com cloreto de tionila (SOCl_2) em presença de uma base (trietilamina; Et_3N) utilizando o diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente, resultando no composto **(3)**.

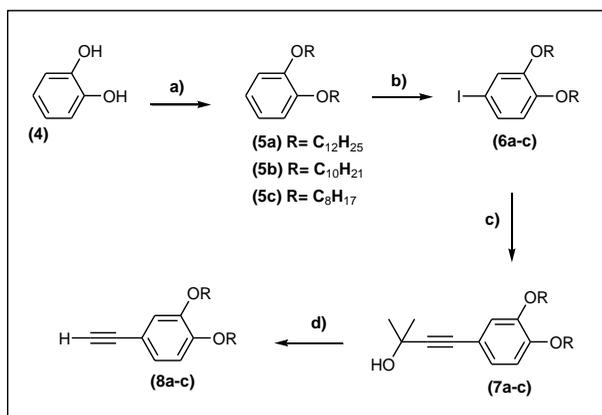
Esquema 1– Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação do composto **(3)**; **a)** SOCl_2 , Et_3N , CH_2Cl_2 , **b)** Br_2 , HBr .



Fonte: O autor, 2015

O esquema 2 ilustra o esquema sintético de obtenção dos alcinos intermediários (**8a -c**), a) começando com a alquilação do composto 1,2-dihidroxibenzeno (**4**), b) continuando na sequência com uma halogenação. Após a reação de halogenação foi realizado c) um acoplamento de sonogashira com o álcool 2-metil-3-butin-2-ol, d) e por último uma desproteção com NaOH obtendo os intermediários finais.

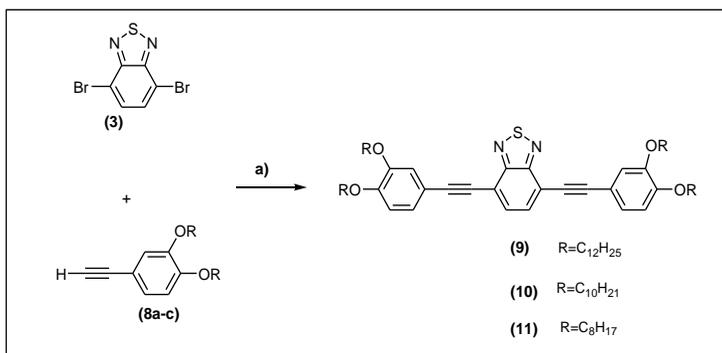
Esquema 2– Ilustra a estratégia sintética utilizada na preparação dos derivados (**8a-c**): **a**) DMF, K_2CO_3 , RBr ($R=C_nH_{2n}$); **b**) Ácido Acético, H_2O , H_2SO_4 , I_2 , HIO_3 ; **c**) Et_3N , CuI , PPh_3 , 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$; **d**) $NaOH$, Tolueno.



Fonte: O autor, 2015

O esquema 3 apresenta a obtenção dos compostos **9,10** e **11** através de reações de acoplamento entre composto (**3**) e os intermediários (**8 a-c**).

Esquema 3 – Ilustra o acoplamento entre os derivados (8a-c) e composto (3): **a**) Et_3N , CuI , PPh_3 , $PdCl_2(PPh_3)_2$.

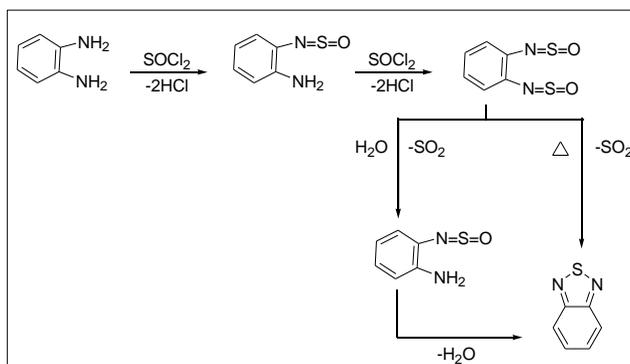


Fonte: O autor, 2015

5.1 SÍNTESE DO COMPOSTO 2,1,3 BENZOTIADIAZOL (2)

O mecanismo para a reação de formação do heterocíclico 2,1,3-benzotiadiazol não é totalmente elucidado, porém a Figura 17 representa uma sequência de etapas possíveis que podem levar à formação do 2,1,3-benzotiadiazol. Porém, sabe-se que no processo o SOCl_2 é o responsável pela formação do heterocíclico (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005; TUZIMOTO 2010; NETO, LAPIS ET AL. 2013), assim como uma base, trietilamina ou piridina, é o agente acceptor de HCl, formado durante a reação.

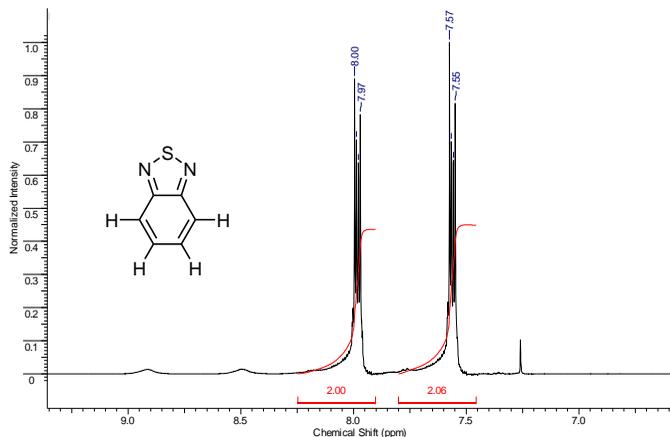
Figura 17 – Ilustra o fluxo de eventos propostos para a formação do heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: DaSilveira Neto, Lopes et al. 2005

O composto (**2**) foi caracterizado por análises de infravermelho, RMN de ^1H , de ^{13}C e ponto de fusão. A Figura 18 apresenta o espectro de RMN de ^1H deste composto no qual se podem observar os sinais dos quatro hidrogênios em 7,97 (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 6,64 Hz) e 7,55 ppm (dd, 2H, $J = 3,13$ Hz e 7,03 Hz). Estes deslocamentos estão de acordo com o já relatado na literatura. (VIEIRA, CRISTIANO ET AL. 2008; LIU, LAI ET AL. 2010; COLELLA, MELCARNE ET AL. 2011)

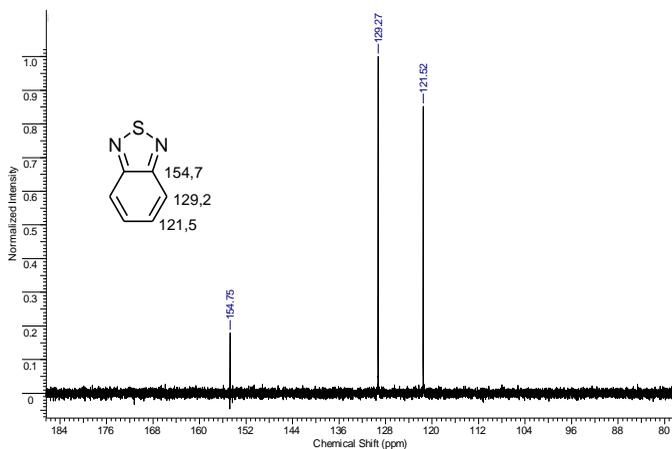
Figura 18 – Espectro de RMN ^1H do 2,1,3-benzotiadiazol.



Fonte: O autor, 2015

No espectro de RMN de ^{13}C , Figura 19, observamos três sinais de deslocamentos químicos referentes aos três tipos de carbonos presentes na molécula, em 154,7; 129,2 e 121,5 ppm, todos carbonos de sistema aromático. (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005; VIEIRA, CRISTIANO ET AL. 2008)

Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C do 2,1,3-benzotiadiazol.

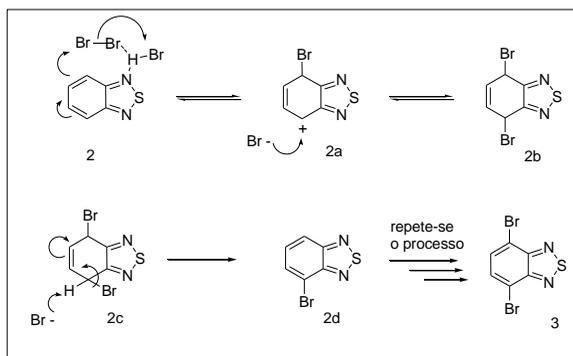


Fonte: O autor, 2015

5.2 PREPARAÇÃO DO COMPOSTO 4,7-DIBROMO 2,1,3 BENZOTIADIAZOL (3)

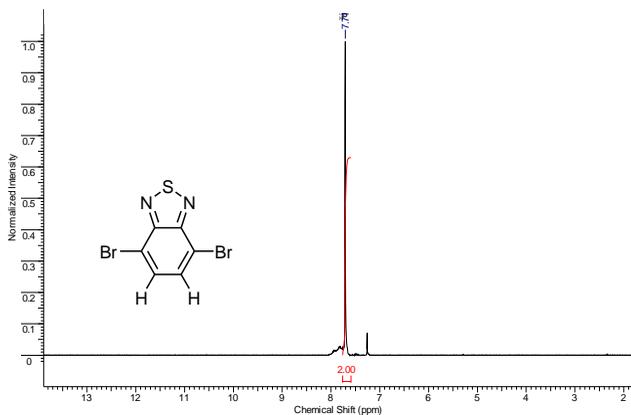
O composto (2) foi tratado com bromo molecular (Br_2) em presença de ácido bromídrico (HBr) concentrado. O Br_2 foi adicionado gota a gota por um período de três horas sob-refluxo com a intenção da formação exclusiva de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. O processo de adição lentamente do Br_2 gota a gota é para intensificar a formação do produto dibromado, pois a adição rápida pode levar à formação do produto tetrabromado. A Figura 20 ilustra o possível mecanismo de formação do produto 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol. (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005; ANANT, MANGOLD ET AL. 2011; NETO, LAPIS ET AL. 2013)

Figura 20 – Mecanismo de formação do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.



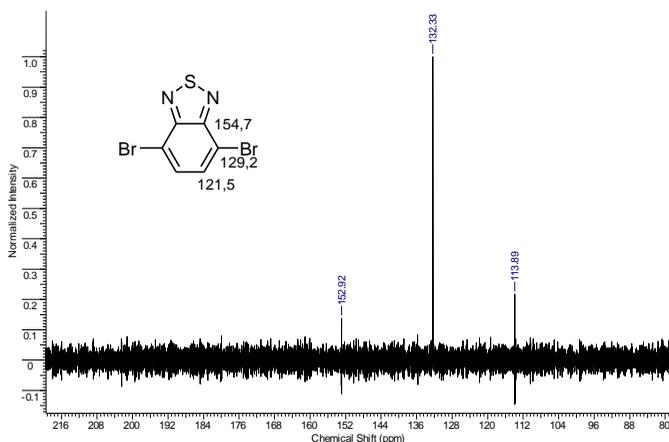
Fonte: DaSilveira Neto, Lopes et al, 2005; Neto, Lapis et al, 2013

O composto (3) foi caracterizado pelas análises de infravermelho, RMN de ^1H , de ^{13}C e ponto de fusão. A Figura 21 apresenta o espectro de RMN de ^1H deste composto no qual se pode observar um sinal característico dos dois hidrogênios em 7,71 ppm (s, 2H). Esses valores evidenciam a formação exclusiva do produto cinético o dibromado e excluem o produto termodinâmico estando de acordo com o que é relatado na literatura. (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005; VIEIRA, CRISTIANO ET AL. 2008; NETO, LAPIS ET AL. 2013)

Figura 21 – Espectro de RMN ^1H do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

Fonte: O autor, 2015.

No espectro de RMN de ^{13}C , Figura 22, do composto (3), observamos três sinais referentes aos três tipos de carbonos presentes na molécula, em 152,9; 132,3 e 113,8 ppm, evidenciando o sucesso na obtenção do produto desejado.

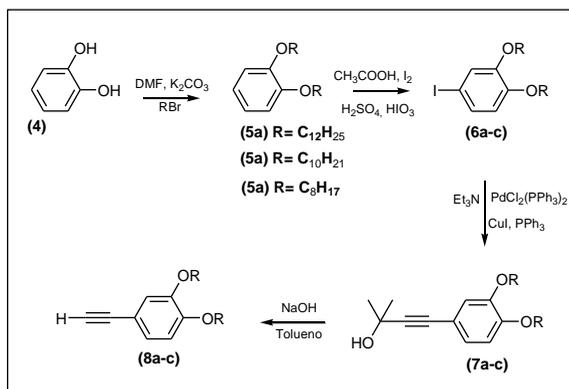
Figura 22 – Espectro de RMN ^{13}C do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.

Fonte: O autor, 2015

5.3 PREPARAÇÃO DOS ALCINOS DERIVADOS DO 1,2-DIHIIDROXIBENZENO COMPOSTOS 8A–8C.

Os alcinos derivados do 1,2-dihidroxibenzeno foram sintetizados conforme se apresenta na Figura 19. A obtenção de estes compostos inicia-se como a alquilação do 1,2-dihidroxibenzeno composto (**4**) com seu respectivo haleto de alquila (RX), carbonato de potássio (K₂CO₃) como basedissolvidos no solvente orgânico aprótico dimetilformamida (DMF) e iodeto de potássio (KI) como catalisador. Os compostos alquilados foram obtidos com 90% de rendimento. Dando continuidade foram dissolvidos em ácido acético (CH₃COOH), água (H₂O) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), reagindo com iodo (I₂) e ácido iódico (HIO₃) para assim gerar os intermediários (**6a–6c**). Na sequência foi feito um acoplamento do tipo Sonogashira (conforme na Figura 23) com o álcool 2-metil-3-butin-2-ol. Os intermediários (**7a–7b**) foram desprotegidos em meio básico com hidróxido de sódio (NaOH) em presença do solvente orgânico tolueno levando assim a formação dos alcinos (**8a–8b**) desejados com rendimento de 75%. (NOVÁK, NEMES ET AL. 2004; CHINCHILLA AND NÁJERA 2007; SONG, PARK ET AL. 2010; BEHRAMAND, MOLIN ET AL. 2012)

Figura 23 – Rota sintética para obtenção dos alcinos derivados do 1,2-dihidroxibenzeno.

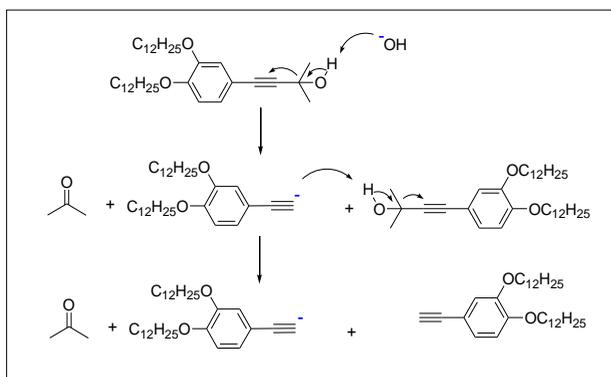


Fonte: O autor, 2015

O mecanismo proposto para essa reação inicia-se pela desprotonação da hidroxila do álcool terciário seguido de eliminação da acetona e formação do intermediário carbânion. Após a formação do

primeiro intermediário carbânion, este atua na reação como base para a desprotonação de outras moléculas do intermediário (**8**) como representado na Figura 24. (WESTRUP 2014)

Figura 24 – Mecanismo proposto para obtenção do 1,2-bis(dodeciloxi)-5-etinilbenzeno.

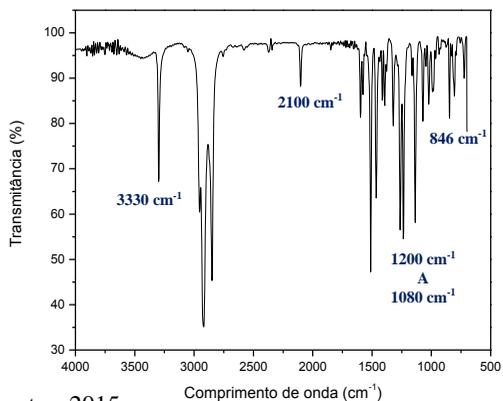


Fonte: Tuzimoto, 2010

Os alcinos (**8a–8c**) foram caracterizados por técnicas de Infravermelho e RMN de ^1H , de ^{13}C . A Figura 25 apresenta o espectro de infravermelho do intermediário (**8a**).

A confirmação da estrutura proposta pode ser obtida pelas bandas características de deformação axial da ligação $\equiv\text{C-H}$ em 3330 cm^{-1} e, pelas bandas características 2920 e 2850 cm^{-1} , referente à deformação axial de C-H do alifático referente às duas cadeias alifáticas ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}$) em 2100 cm^{-1} deformação axial $\text{C}\equiv\text{C}$, entre 1200 a 1080 cm^{-1} o deslocamento típico de éteres e por último em 846 cm^{-1} o deslocamento típico de anéis orto substituídos.

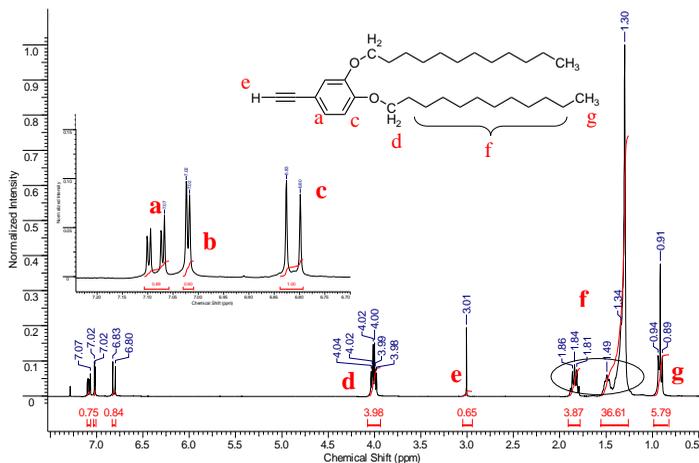
Figura 25 – Espectro de infravermelho do composto (8a).



Fonte: O autor, 2015

No espectro de RMN de ^1H (Figura 26) em CDCl_3 , observamos sete sinais, sendo três conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a**, **b** e **c**) em 7,07 (dd, 1H, $J = 2,05$ Hz e 8,20 Hz); 7,02 (d, 1H, $J = 2,05$ Hz) e 6,83 (d, 1H, $J = 8,20$ Hz) ppm. Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos em 4,04 – 3,98 ppm (**d**) (m, 4H); em 3,01 ppm (**e**) (s, 1H); entre 1,86 – 1,30 ppm (**f**) (m, 40H) e 0,94 – 0,89 ppm (**g**) (m, 6H).

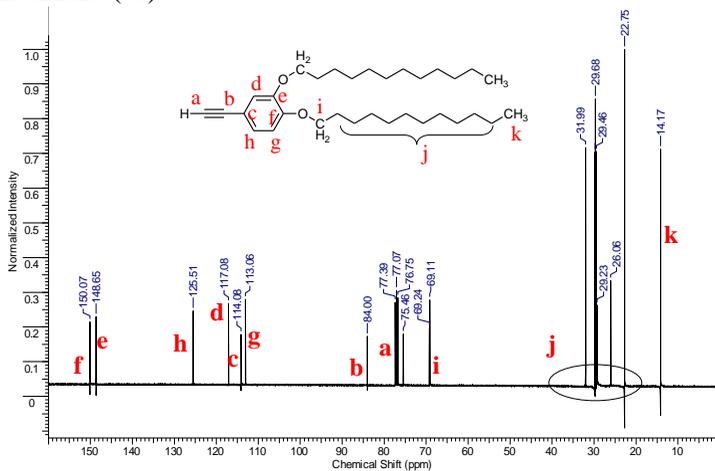
Figura 26 – Espectro de RMN ^1H do 1,2-bis(dodeciloxi)-5 etinilbenzeno (**8a**).



Fonte: O autor, 2015

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 27) do intermediário (**8a**), observamos os sinais de deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula.

Figura 27 – Espectro de RMN ^{13}C do 1,2-bis(dodeciloxi)-5 etinilbenzeno (**8a**).



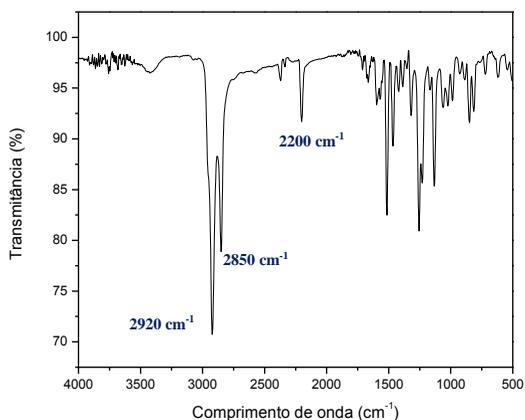
Fonte: O autor, 2015

5.4 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS 9, 10 E 11.

Os compostos finais foram obtidos entre o acoplamento do composto (**2**) e os intermediários (**8a–8c**) através da reação de Sonogashira, cujo mecanismo o já foi descrito anteriormente. Os compostos (**9–11**) foram caracterizados por técnicas de Infravermelho e RMN de ^1H , RMN de ^{13}C .

A Figura 28 apresenta o espectro de infravermelho do composto (**10**). O mesmo apresenta o desaparecimento da banda característica de deformação axial da ligação ($\equiv\text{C-H}$) em 3330 cm^{-1} . Observamos as bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} referente à deformação axial das ligações (C-H) das duas cadeias alifáticas ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$); e em 2200 cm^{-1} deformação axial ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Figura 28 – Espectro de infravermelho do composto (**10**).

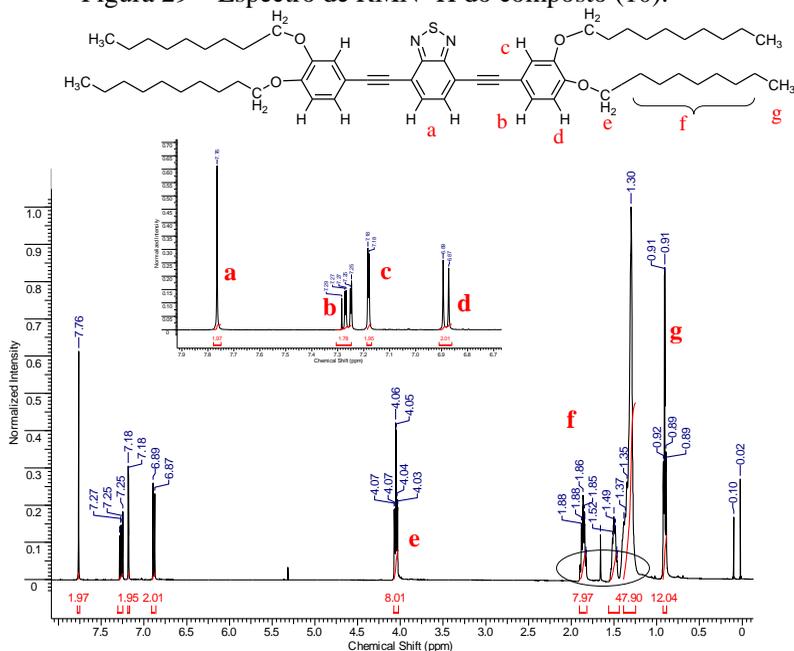


Fonte: O autor, 2015

Os sinais característicos estão ilustrados nos espectros de RMN de ^{13}C , evidenciando o sucesso da reação de acoplamento. No espectro de RMN de ^1H (Figura 29) em CDCl_3 , observamos sete sinais, sendo quatro conjuntos de hidrogênios equivalentes do sistema aromático (hidrogênios **a**, **b**, **c** e **d**) em 7,76 (s, 2H); 7,27 (d, 2H, $J = 1,76\text{ Hz}$); 7,18 (d, 2H, $J = 1,76\text{ Hz}$) e 6,89 (d, 2H, $J = 8,56\text{ Hz}$) ppm.

Na região dos hidrogênios alifáticos, observamos em 4,07 – 4,03 ppm (**e**) (m, 8H); entre 1,88–1,30 ppm (**f**) (m, 64H) e 0,94 – 0,89 ppm (**g**) (m, 12H).

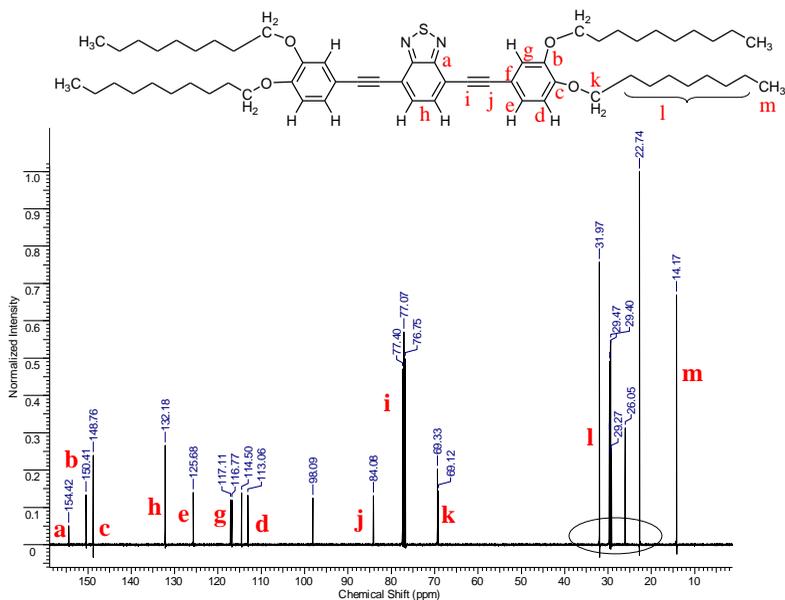
Figura 29 – Espectro de RMN ^1H do composto (10).



Fonte: O autor, 2015

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 30) do composto (10), observamos os sinais característicos dos deslocamentos químicos referentes aos tipos de carbonos presentes na molécula. Baseado nos espectros de RMN pode-se observar que o acoplamento teve êxito dando a formação deste composto.

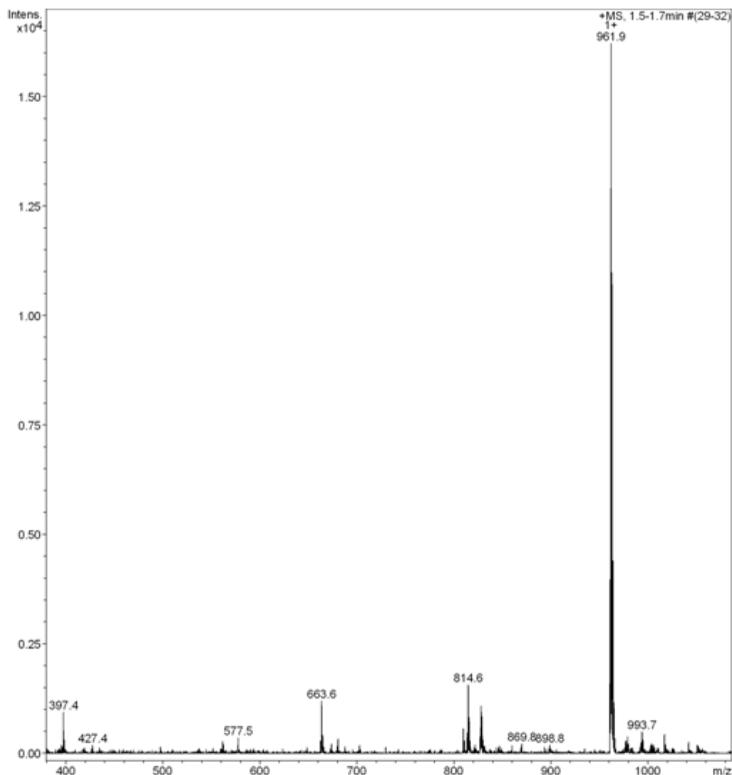
Figura 30 – Espectro de RMN ^{13}C do composto (10).



Fonte: O autor, 2015

A Figura 31 apresenta o espectro de massas do composto (10). O mesmo apresentou os seguintes resultados: ESI Anal. Calcd. para $\text{C}_{62}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: m/z 960,68; encontrado: 961,9 $[\text{M}+\text{H}]^+$, confirmando a caracterização química do produto de acoplamento, a ausência dos produtos de partida (3) e (8c) e a formação de subprodutos, demonstrando o sucesso da reação de acoplamento do composto.

Figura 31 – Espectro de massas composto (10)



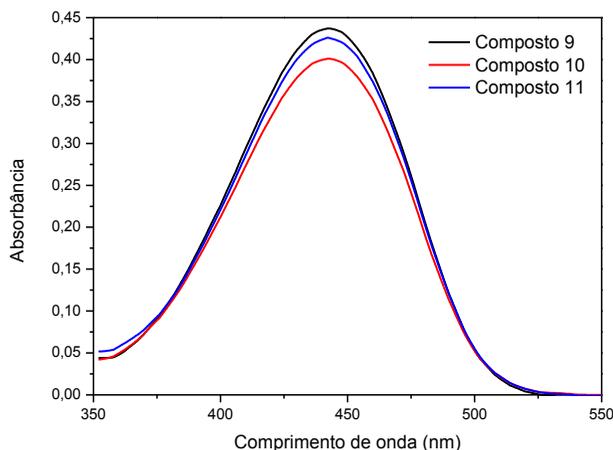
Fonte: O autor, 2015

Nesta primeira parte do trabalho, descrevemos a estratégia sintética e as metodologias empregadas conseguindo demonstrar o sucesso da obtenção e caracterização das moléculas conjugadas contendo o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol para aplicação em sensores ópticos. Com as devidas purificações e caracterizações, foi possível obter moléculas com uma pureza > 95% (sem traços observados por RMN). Quando as análises de RMN e espectrometria de massa não apresentaram vestígio de subprodutos à pureza das estruturas obtidas foi superior a 99%.

5.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Para os compostos finais foram realizados estudos de espectroscopia de absorção de UV-vis e Emissão de fluorescência. No espectro de UV-vis da Figura 32 observamos um máximo de absorção em 442 nm que está de acordo com as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e um elevado valor do coeficiente de absortividade molar (ϵ) devido à alta conjugação das moléculas. Este valor era esperado já que nas estruturas das moléculas estão constituídas por duplas ligações dos anéis benzênicos e triplas ligações do intermediário 8b.

Figura 32 – Espectro de UV-vis dos compostos finais dissolvidos em diclorometano.



Fonte: O autor, 2015

O espectro de fotoluminescência do composto (**10**) na Figura 33 apresenta uma banda de emissão localizada em 557 nm, com um deslocamento de Stokes de 88 nm. O rendimento quântico de fluorescência foi obtido pela equação 1 (SILVA, WAGNER ET AL. 2002)

$$\phi_F \text{ amostra} = \frac{\text{Área}_{\text{amostra}}}{\text{Área}_{\text{padrão}}} \cdot \frac{\text{Abs}_{\text{padrão}}}{\text{Abs}_{\text{amostra}}} \cdot \left(\frac{n_{\text{padrão}}}{n_{\text{amostra}}} \right)^2 \cdot \phi_p \text{ padrão} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$\phi_{F amostra}$ = rendimento quântico da amostra

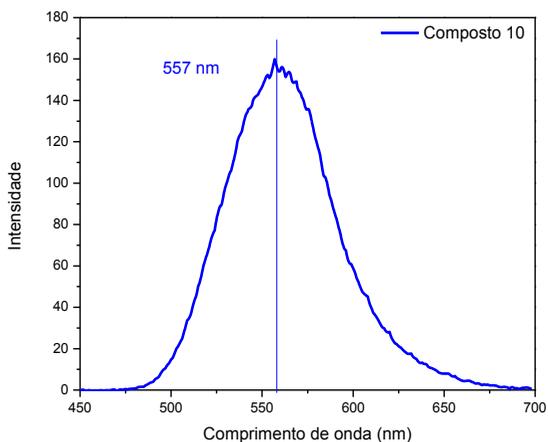
A = é a área sob a curva de emissão corrigida (expresso em número de fótons).

Abs = é a absorbância máxima no comprimento de onda de excitação.

n = é o índice de refração do solvente utilizado.

$\phi_{p padrão}$ = rendimento quântico do padrão

Figura 33 – Espectro de emissão do composto (10) obtido em solução de diclorometano e concentração $2,5 \times 10^{-4}$ M.



Fonte: O autor, 2015

O comprimento de onda do band gap foi determinado através da primeira derivada do espectro de UV do composto (10) (Figura 34). (WESTRUP 2014)

$$E_{gap,op} = \frac{c \cdot \hbar}{\lambda_{Eg}} \quad (Eq. 2)$$

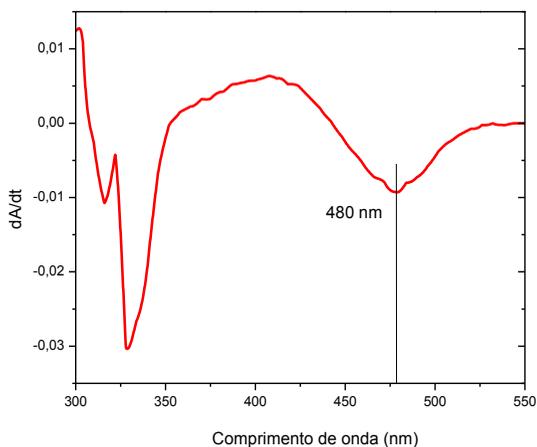
Onde:

$h = \text{constante de Plank } 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

$C = \text{velocidade da luz no vácuo } 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$\lambda_{Eg} = \text{comprimento de onda (nm) do band gap}$

Figura 34 – Derivada de ordem 1 do espectro de UV-vis do composto (10)



Fonte: O autor, 2015

Com todos os dados obtidos pelas análises foi possível construir a Tabela 1, com os respectivos dados espectroscópicos dos três compostos finais.

Tabela – 1 Dados espectroscópicos dos compostos finais.

Composto	λ_{max}^a (nm)	$\lambda_{ex}^{max^a}$ (nm)	$\lambda_{em}^{max^a}$ (nm)	Stokes Shift ^h (nm)	ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	E _{gap,op} (eV)	Φ_F^c
9	442	469	560	91	53469	2,5951	0,146
10	442	469	557	88	55289	2,5843	0,147
11	442	468	557	89	56453	2,6006	0,148

Fonte: O autor, 2015

^a Solução Diclorometano

Composto 9 = 2,50x10⁻⁴ mol/L

Composto 10 = 3,06x10⁻⁴ mol/L

Composto 11 = 2,80x10⁻⁴ mol/L

^b ϵ = Absortividade Molar realizada por varias concentrações

^c Determinado usando Coumarina 153 $\Phi_p = 0,63$

No espectro de UV-vis, foi observado um padrão similar para os três compostos com máximos de comprimentos de onda ($\lambda_{abs. max}$) 442 nm com elevada absorvidade molar ($\epsilon > 50000$ Lmol⁻¹cm⁻¹) referente à excitação π - π^* , também exibiram uma banda de fluorescência em solução diluída de diclorometano com comprimentos de onda de máxima emissão λ_{em}^{max} na região de 560-557 nm. Os deslocamentos de Stokes foram obtidos a partir da diferença dos comprimentos de onda máximos de emissão e absorção nos espectros, e ficaram em torno de 90 nm.

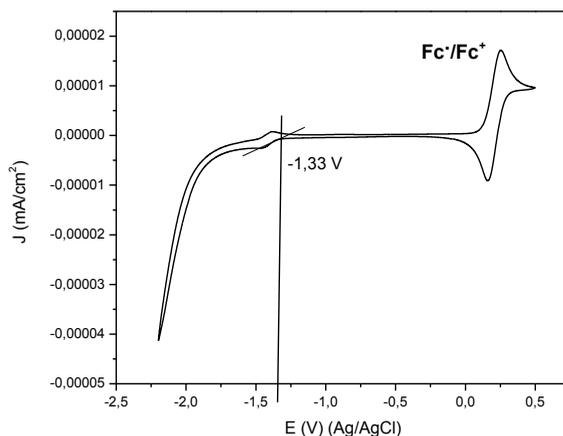
Os três compostos obterem o valor do band gap óptico parecido, este valor é interessante, por exemplo, para aplicação na fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Um band gap de 1,1 eV é capaz de absorver 77% da radiação solar, polímeros semicondutores têm band gaps mais elevadas do que 2 eV (620 nm) que foram os valores obtidos nestes compostos. Uma desvantagem para valores acima de 2 eV é que só pode colher cerca de 30% dos fótons solares. (XU AND YU 2014)

Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_F) foram obtidos pela equação 1 sendo assim muito similares ao igual que todos os dados isto é atribuído a semelhança das moléculas.

5.6 PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

As propriedades redox dos compostos (9-11) foram obtidas por voltametria cíclica (CV) em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Um eletrodo de disco de platina com área de $0,02 \text{ cm}^2$ foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo, e Ag/AgCl como eletrodo de referência para meio orgânico. A solução eletrolítica é composta por diclorometano mais hexafluorofosfato de tetrabutyl amônio (HTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste meio eletrolítico foi dissolvido o composto (10) na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. ferroceno foi utilizado como referência interna. A Figura 35 mostra o voltamograma obtido para o composto (10). No voltograma ilustrado na Figura 35 observa-se a formação das ondas do par redox $\text{Fc}^{\bullet}/\text{Fc}^+$ (Ferroceno \rightarrow Ferrocino) entre aproximadamente 0,25 e 0,02 V vs E_{ref} . Sendo os valores de $E_{\text{pc}} = 0,1596 \text{ V}$; $E_{\text{pa}} = 0,2066 \text{ V}$; $E^{1/2} = 0,1831 \text{ V}$ e $\Delta E_{\text{p}} = 0,0470 \text{ V}$. O potencial de início do processo de redução ($E_{\text{red,onset}}$) do composto (10) foi determinado em $-1,33 \text{ V}$ versus Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Voltamograma do composto (10).



Fonte: O autor, 2015

Estes valores aplicados na Equação 3 permitem encontrar o valor do nível de energia dos orbitais moleculares LUMO.

$$E_{LUMO} = -\left(4,8 - E^{\frac{1}{2}} \frac{Fc}{Fc^+} + E_{red}\right) = -(4,8 - 0,1831 - 1,33) =$$

$$-3,2869 \text{ eV} \quad (\text{Eq. 3})$$

Não foi possível determinar o potencial de oxidação eletroquímico do composto (**10**), já que na faixa de potencial analisado o mesmo não apresentou atividade de oxidação. Para estimar a energia dos orbitais HOMO foi aplicado o valor da energia de LUMO estimado eletroquimicamente e do band gap óptico por espectroscopia de absorção UV-Vís conforme apresentado na Equação 2.

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{gap,opt} \quad \text{Eq. 4}$$

$$E_{HOMO} = -3,2869 - 2,5847 = -5,8716 \text{ eV}$$

O mesmo procedimento foi feito para os demais compostos resumindo na Tabela 2.

Tabela – 2 Dados eletroquímicos para os compostos finais.

Composto	E_{red} (vs.Ag/AgCl) (V)	$E^{1/2} Fc/Fc^+$ (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)
9	-1,36	0,2589	-3,1811	-5,7658
10	-1,33	0,1831	-3,2869	-5,8716
11	-1,38	0,2059	-3,2141	-5,7988

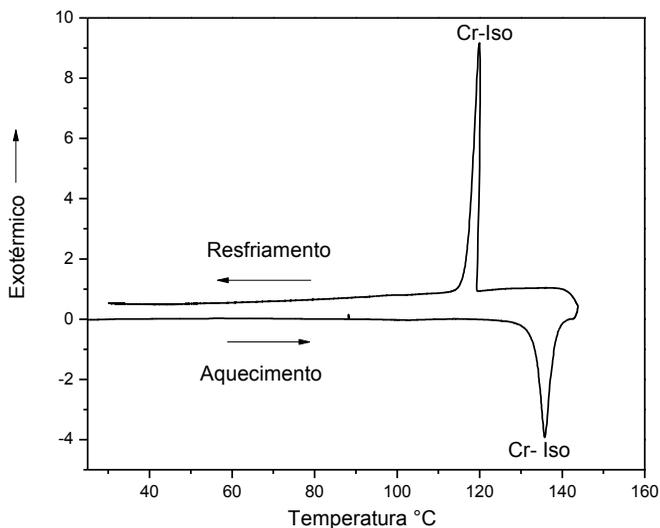
Fonte: O autor, 2015

Por meio dos estudos eletroquímicos foram obtidos os valores de HOMO e LUMO que estão de acordo com compostos similares encontrados na literatura, dando evidencia que estas moléculas apresentam boas propriedades de transporte de elétrons. (DASILVEIRA NETO, LOPES ET AL. 2005; BEHRAMAND, MOLIN ET AL. 2012)

5.7 ANÁLISE TÉRMICA

As propriedades térmicas dos compostos finais foram obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termograma baseada na variação da capacidade calorífica à pressão constante obtido do composto (10) é apresentado na Figura 36 com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no termograma são observadas duas transições de fase. A primeira é no aquecimento tem início em 130 °C com término em 139 °C que indica a transição do sólido cristalino a líquido isotrópico. A segunda no resfriamento e inicia em 119 °C com término em 113 °C que indica a transição do líquido isotrópico a sólido cristalino. Os três compostos deram termogramas muito similares, com picos bem definidos para as transições de fase.

Figura 36 – Termograma de DSC obtido para o composto (10), 10 °C/min, 2 ciclos.



Fonte: O autor, 2015

Outro parâmetro relevante foi que o composto com menor cadeia alquílica apresento uma maior estabilidade térmica de dois graus de diferença comparando com o composto de cadeia alquílica de

dez carbonos e quatro grãos com o composto de cadeia alquílica de doze carbonos. Além disso podemos observar que a emissão de fluorescência para estes três compostos não é perturbada pelo comprimento da cadeia alquílica e que com o diminuição da cadeia aumenta sua estabilidade térmica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes variando solventes com os compostos e analisar as mudanças na absorção e emissão.

Determinar a estabilidade térmica dos compostos finais e todos os intermediários por TGA análise termogravimétrica

Desenvolvimento do sensor óptico que é um dos propósitos deste projeto, outras aplicações que poderiam ser feitas um dispositivo fotovoltaico e até diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs).

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho nos permite concluir que:

O sucesso na síntese e caracterização de três novas moléculas π -conjugadas contendo o como unidade aceptora o heterociclo 2,1,3-benzotiadiazol para a aplicação em sensores ópticos e fotovoltaicos. Com as devidas purificações e caracterizações, foi possível obter os compostos finais e os intermediários com uma pureza > 95% (sem traços observados pelas técnicas espectroscópicas, RMN ^1H e ^{13}C , infravermelho e massas).

As propriedades ópticas destes compostos foram analisadas através de espectroscopia de absorção UV-vis todos os compostos sintetizados apresentaram absorção em 442 nm com altos coeficientes de absorvidade molar característico de transições $\pi \rightarrow \pi^*$, observndo-se emissão máxima na região do visível em 560 nm e rendimento quântico variando de 0,146 a 0,148 que o que faz estes compostos possíveis candidatos a aplicações optoeletrônicas.

Os estudos eletroquímicos (voltametria cíclica) mostraram valores dos níveis de energia dos orbitais moleculares de HOMO e LUMO de acordo com compostos similares encontrados na literatura, estas moléculas apresentam boas propriedades de transporte de elétrons.

As análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura DSC demonstraram as transições de fase destes compostos.

REFERÊNCIAS

- Achyuthan, K. E., T. S. Bergstedt, et al. (2005). "Fluorescence superquenching of conjugated polyelectrolytes: applications for biosensing and drug discovery." *Journal of Materials Chemistry* 15(27-28): 2648-2656.
- Anant, P., H. Mangold, et al. (2011). "Synthesis and characterization of donor-acceptor type 4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole)-based copolymers." *Polymer* 52(20): 4442-4450.
- Behramand, B., F. Molin, et al. (2012). "2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties." *Dyes and Pigments* 95(3): 600-605.
- Berlman, I. B. (1971). 5 - SOME USES OF FLUORESCENCE COMPOUNDS. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules (Second Edition)*. I. B. Berlman, Academic Press: 96-106.
- Chinchilla, R. and C. Nájera (2007). "The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry†." *Chemical Reviews* 107(3): 874-922.
- Colella, S., G. Melcarne, et al. (2011). "Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene)s containing benzothiadiazole." *Polymer* 52(13): 2740-2746.
- Czarnik Anthony, W. (1993). *Supramolecular Chemistry, Fluorescence, and Sensing. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, American Chemical Society. 538: 1-9.
- D'Avino, G., F. Terenziani, et al. (2006). "Aggregates of Quadrupolar Dyes: Giant Two-Photon Absorption from Biexciton States." *The Journal of Physical Chemistry B* 110(51): 25590-25592.
- DaSilveira Neto, B. A., A. S. A. Lopes, et al. (2005). "Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles." *Tetrahedron* 61(46): 10975-10982.

Demchenko, A. P. (2008). *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer Netherlands.

Golovkova, T. A., D. V. Kozlov, et al. (2005). "Synthesis and Properties of Novel Fluorescent Switches†." *The Journal of Organic Chemistry* 70(14): 5545-5549.

Guilbault, G. G. (1990). *Practical Fluorescence*, Second Edition, Taylor & Francis.

Hahn, S., D. Kim, et al. (1999). "Nonlinear Optical Properties of the Linear Quadrupolar Molecule: Structure–Function Relationship Based on a Three-State Model." *The Journal of Physical Chemistry B* 103(39): 8221-8229.

Herschel, S. J. (1845). "On a Case of Superficial Colour Presented by a Homogeneous Liquid Internally Colourless." *Phil Trans R Soc* 135: 143-145.

Hoeben, F. J. M., P. Jonkheijm, et al. (2005). "About Supramolecular Assemblies of π -Conjugated Systems." *Chemical Reviews* 105(4): 1491-1546.

Holler, F. J., D. A. Skoog, et al. (2009). *Princípios de análise instrumental*, Bookman.

Lakowicz, J. R. (2007). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer.

Li, Y., A.-Y. Li, et al. (2009). "Asymmetrically 4,7-Disubstituted Benzothiadiazoles as Efficient Non-doped Solution-Processable Green Fluorescent Emitters." *Organic Letters* 11(22): 5318-5321.

Liu, Y., H. Lai, et al. (2010). "New low bandgap molecules based on ethylene-separated benzothiadiazoles: synthesis and bandgap comparison." *Tetrahedron Letters* 51(33): 4462-4465.

McQuade, D. T., A. E. Pullen, et al. (2000). "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors." *Chemical Reviews* 100(7): 2537-2574.

Michinobu, T., K. Okoshi, et al. (2008). "Band-gap tuning of carbazole-containing donor-acceptor type conjugated polymers by acceptor moieties and π -spacer groups." *Polymer* 49(1): 192-199.

Morrison, R. T. and R. N. Boyd (1998). *Química orgánica*, Pearson Educación.

Neckers, D. C., G. von Büнау, et al. (2009). *Advances in Photochemistry*, Wiley.

Neto, B. A. D., A. A. M. Lapis, et al. (2013). "2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules." *European Journal of Organic Chemistry* 2013(2): 228-255.

Novák, Z., P. Nemes, et al. (2004). "Tandem Sonogashira Coupling: An Efficient Tool for the Synthesis of Diarylalkynes." *Organic Letters* 6(26): 4917-4920.

Shiraishi, Y., R. Miyamoto, et al. (2007). "Rhodamine-Based Fluorescent Thermometer Exhibiting Selective Emission Enhancement at a Specific Temperature Range." *Organic Letters* 9(20): 3921-3924.

Silva, S. M., K. Wagner, et al. (2002). "Studies on the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence using steroid-substituted activators." *Luminescence* 17(6): 362-369.

Skoog, D. A., F. J. Holler, et al. (2001). *Principios de análisis instrumental*, McGraw-Hill.

Song, M., J. Park, et al. (2010). "Synthesis and characterization of poly(carbazolyl-2,7-vinylene) derivatives for organic light-emitting diode applications." *Macromolecular Research* 18(11): 1088-1095.

Su, S.-Y., H.-H. Lin, et al. (2010). "Dual optical responses of phenothiazine derivatives: near-IR chromophore and water-soluble fluorescent organic nanoparticles." *Journal of Materials Chemistry* 20(39): 8653-8658.

Tan, H., X. Deng, et al. (2013). "Synthesis and photovoltaic performances of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-2,3-

diphenylquinoxaline copolymers pending functional groups in phenyl rings." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51(5): 1051-1057.

Thomas, S. W., G. D. Joly, et al. (2007). "Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers." *Chemical Reviews* 107(4): 1339-1386.

Tuzimoto, P. A. (2010). *Síntese de Materiais Funcionais Contendo o Heterociclo 2,1,3-Benzotiadiazol*, UFSC.

Vieira, A. A., R. Cristiano, et al. (2008). "Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds." *Journal of Molecular Structure* 875(1-3): 364-371.

Westrup, J. L. (2014). " Síntese e Caracterização de Composto Fotoluminescente Derivado do Benzotiadiazol ".

Wosnick, J. H., J. H. Liao, et al. (2005). "Layer-by-Layer Poly(phenylene ethynylene) Films on Silica Microspheres for Enhanced Sensory Amplification." *Macromolecules* 38(22): 9287-9290.

Xu, T. and L. Yu (2014). "How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells." *Materials Today* 17(1): 11-15.

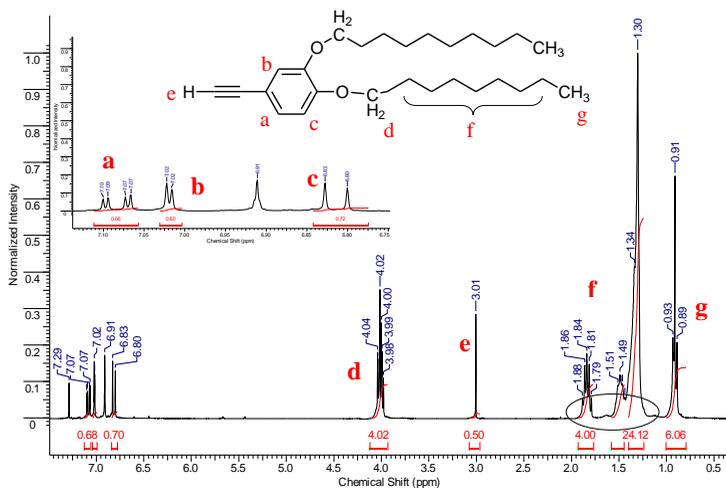
Yasuda, T. and T. Yamamoto (2003). "Synthesis and Characterization of New Luminescent 1,10-Phenanthroline- and Pyridine-Containing π -Conjugated Polymers. Their Optical Response to Protic Acid, Mn⁺, and Solvents." *Macromolecules* 36(20): 7513-7519.

Yelamaggad, C. V., A. S. Achalkumar, et al. (2007). "A New Class of Discotic Mesogens Derived from Tris(N-salicylideneaniline)s Existing in C_{3h} and C_s Keto-Enamine Forms." *The Journal of Organic Chemistry* 72(22): 8308-8318.

ANEXO(S)

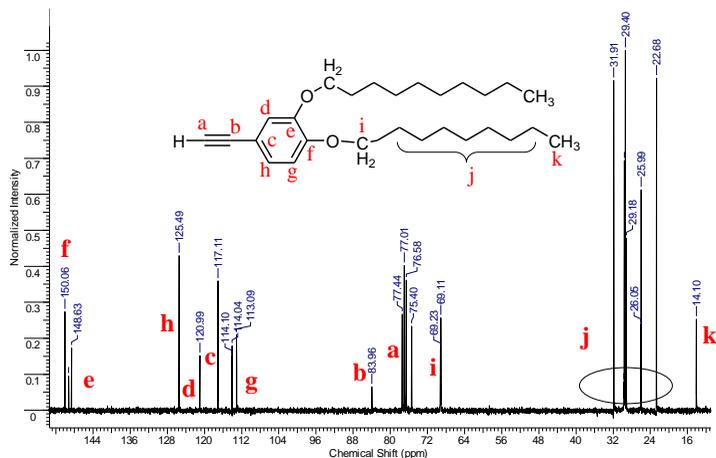
ANEXO A – Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do composto 8b.

Figura 37 – Espectro de RMN ^1H do 1,2-bis(deciloxi)-5 etinilbenzeno (8b).



Fonte: O autor, 2015

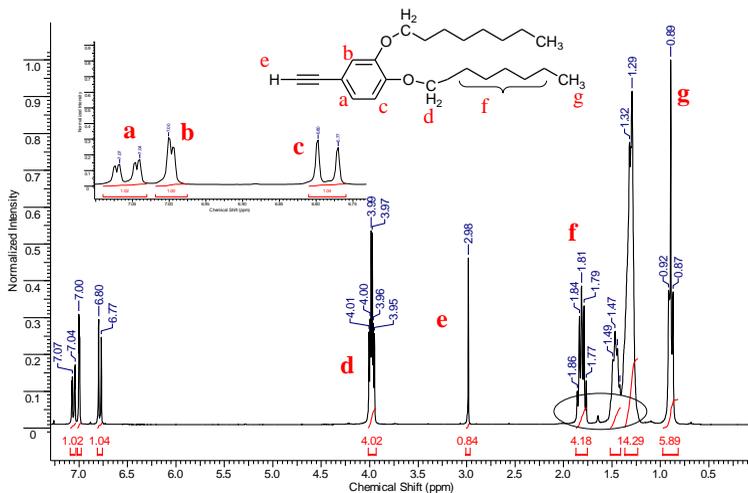
Figura 38 – Espectro de RMN ^{13}C do 1,2-bis(deciloxi)-5 etinilbenzeno (8b).



Fonte: O autor, 2015

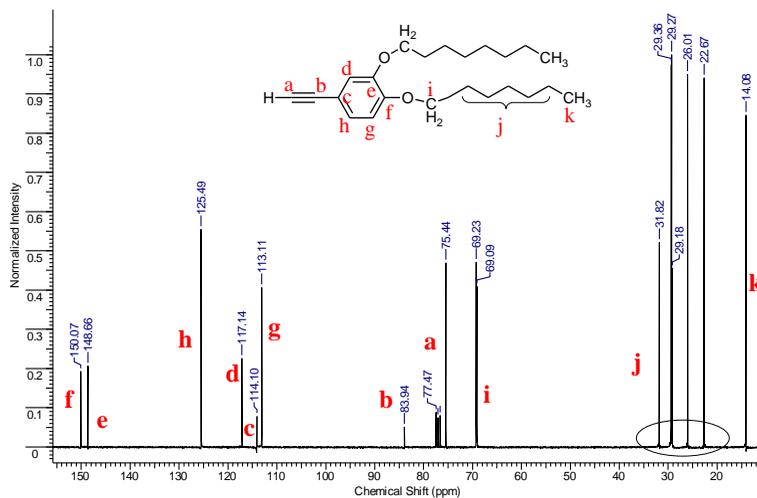
ANEXO B – Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do composto 8c.

Figura 39 – Espectro de RMN ^1H do 1,2-bis(octaciloxi)-5 etinilbenzeno (8c).



Fonte: O autor, 2015

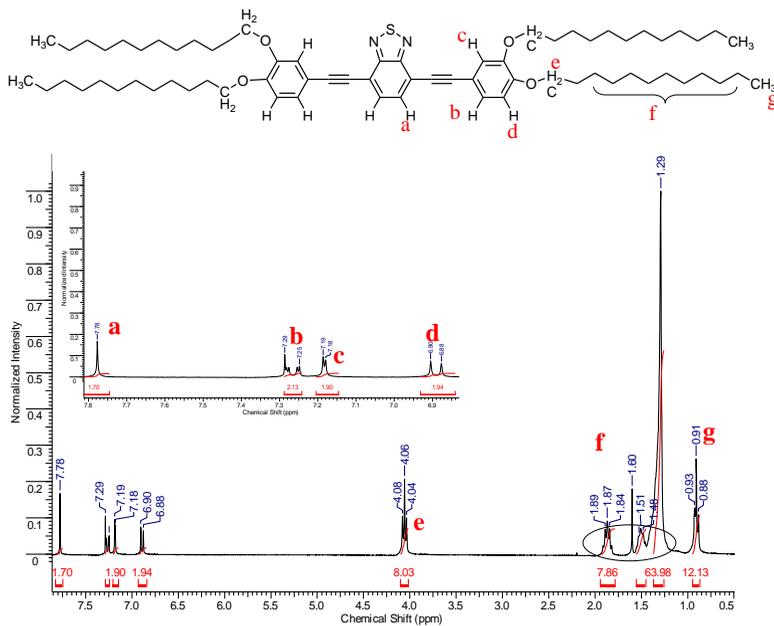
Figura 40 – Espectro de RMN ^{13}C do 1,2-bis(octaciloxi)-5 etinilbenzeno (8c).



Fonte: O autor, 2015

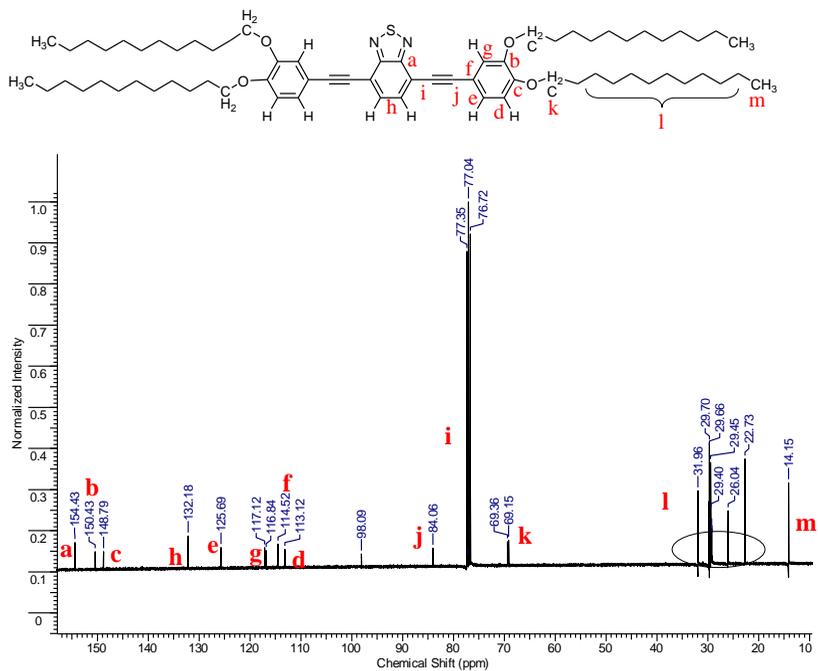
ANEXO C – Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do composto 9.

Figura 41 – Espectro de RMN ^1H do composto (9).



Fonte: O autor, 2015

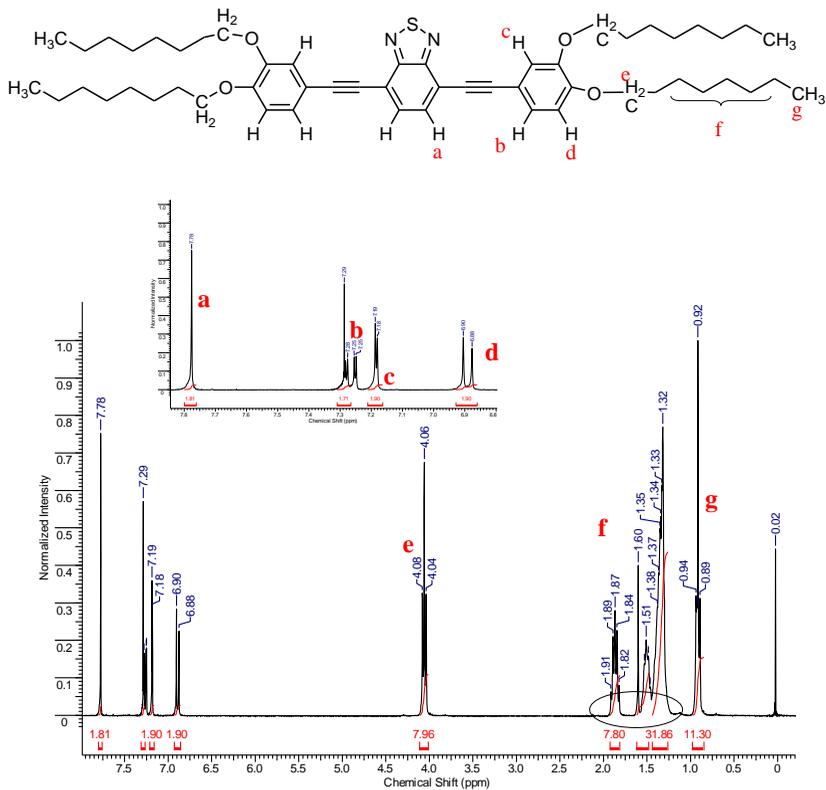
Figura 42– Espectro de RMN ^{13}C do composto (9).



Fonte: O autor, 2015

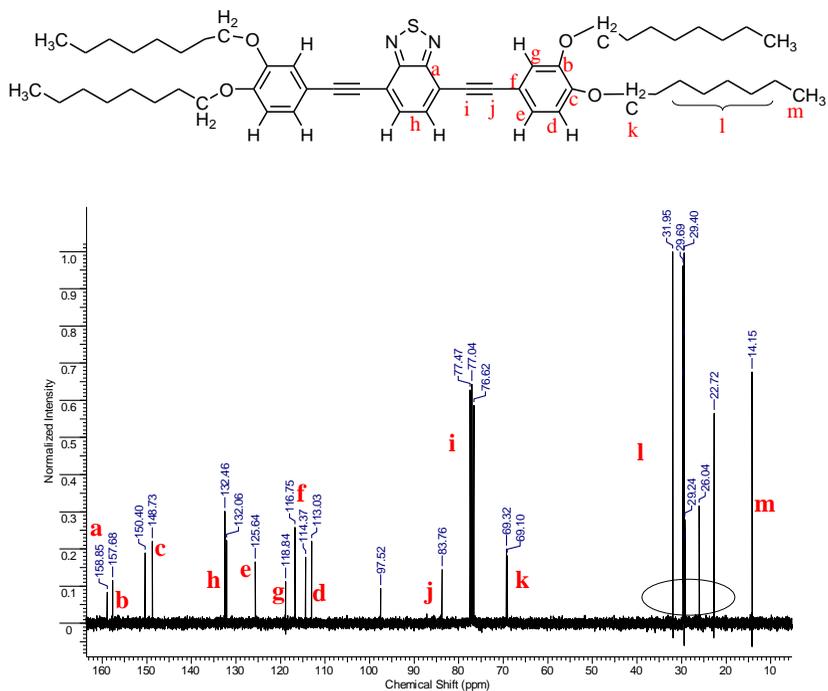
ANEXO D – Espectros de RMN ^1H e ^{13}C do composto 11.

Figura 43 – Espectro de RMN ^1H do composto (11).



Fonte: O autor, 2015

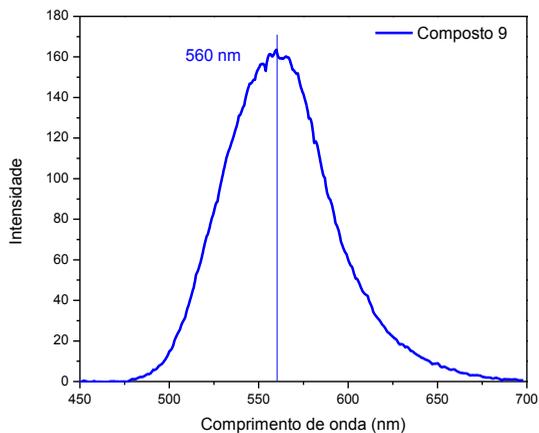
Figura 44 – Espectro de RMN ^{13}C do composto (11).



Fonte: O autor, 2015

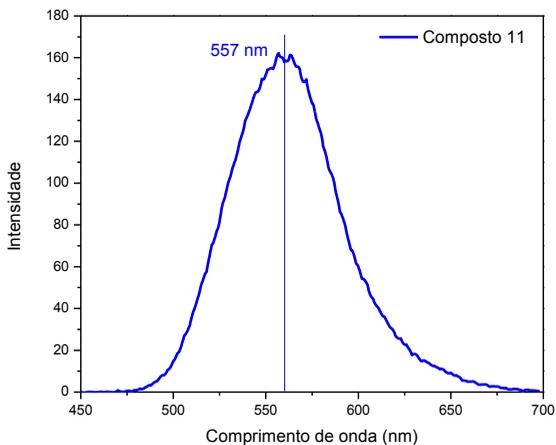
ANEXO E – Espectros de emissão dos compostos 9 e 10.

Figura 45 – Espectro de emissão do composto (9).



Fonte: O autor, 2015

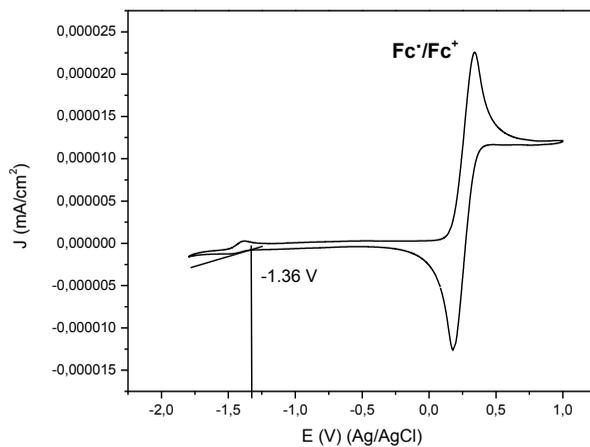
Figura 46 – Espectro de emissão do composto (11).



Fonte: O autor, 2015

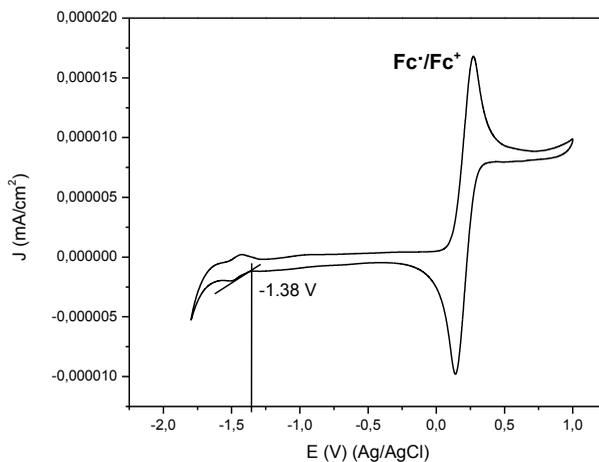
ANEXO F – Voltamogramas dos compostos 9 e 11.

Figura 47 – Voltamograma do composto (9).



Fonte: O autor, 2015

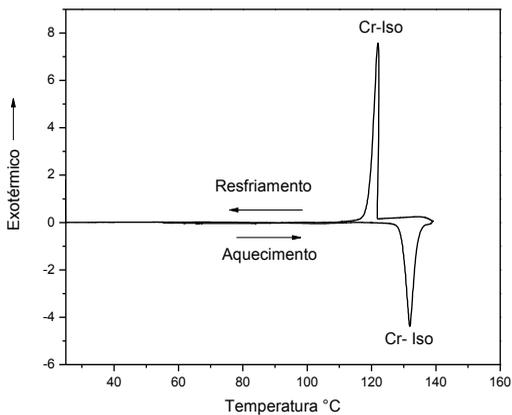
Figura 48 – Voltamograma do composto (11).



Fonte: O autor, 2015

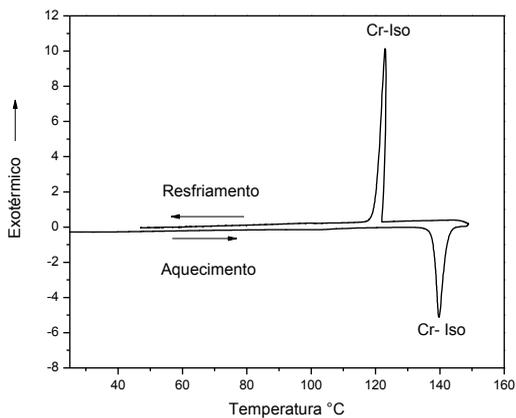
ANEXO G – Termogramas dos compostos 9 e 11.

Figura 49 – Termograma do composto (9).



Fonte: O autor, 2015

Figura 50 – Termograma do composto (11).



Fonte: O autor, 2015