



Síntese e estudo fotofísico de derivado de imidazol para aplicação como sensor para ácido

Vinícius Cardoso Ribeiro

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Josué Sebastian Bello Forero, D.Sc.

Prof. Rodrigo José Correa, D.Sc.

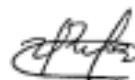
Fevereiro de 2020

Síntese e estudo fotofísico de derivado de imidazol para aplicação como sensor para ácido

Vinicius Cardoso Ribeiro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:



Yordanka Reyes Cruz, D. Sc



Tiago Lima da Silva, D. Sc

Orientado por:



Josué Sebastian Bello Forero, D.Sc



Rodrigo José Correa, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2020

Ficha Catalográfica

Ribeiro, Vinícius Cardoso.

Síntese e estudo fotofísico de derivado de imidazol para aplicação como sensor para ácido /
Vinícius Cardoso Ribeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xix, 100 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Josué Sebastian Bello Forero e Rodrigo José Correa.

1. Síntese Orgânica. 2. Fotoquímica. 3. Sensor. 4. Fluorescência. 5. Imidazol. 6. Monografia.
(Graduação – UFRJ/EQ). 7. Josué Sebastian Bello Forero e Rodrigo José Correa. I. Síntese e
estudo fotofísico de derivado de imidazol para aplicação como sensor para ácido.

Dedico este trabalho aos meus orientadores,
que me forneceram todo o suporte ao longo da
graduação, sempre com paciência e empenho.

*“Acredite, pense e faça,
use sua intuição,
transforme sonho em suor,
pensamento em ação.
Enfrente cada batalha
sabendo que a gente falha
e que isso é natural,
cair pra se levantar,
aprender para ensinar
que o bem é maior que o mal.”*

Bráulio Bessa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter guiado o meu caminho e ter me proporcionado força e sabedoria para cumprir mais esta etapa da minha vida.

À minha família, em especial meus pais Jorge Ricardo e Andréa, por sempre estarem ao meu lado, me apoiando, sendo meus exemplos de vida. Sem vocês provavelmente não estaria hoje aqui.

Aos meus orientadores Josué Sebastian e ao Rodrigo Correa por esses anos de ensinamentos, paciência, dedicação e amizade. Sou muito grato à ambos por todo o apoio. Possuo muito orgulho pela oportunidade de ser orientado por vocês, tenho os dois como referências para mim.

À minha namorada Carolina por me acompanhar em todos esses anos de graduação, com muita paciência, carinho e atenção.

Aos meus colegas do Laboratório de Fotoquímica, em especial à Bruna Martins, Rodolfo, Juliana Goulart e Priscila Nogueira que por várias vezes me ajudaram sanando dúvidas e Priscila Ribeiro que foi minha dupla-parceira desde que entramos no laboratório.

Aos Professores Nanci Garden, Yordanka Reyes, Erika Nunes e Armando da Cunha por toda a dedicação e atenção extra ambiente acadêmico.

Aos professores Tiago e Yordanka por terem aceitado o convite para participarem da banca examinadora e terem me acompanhado direta ou indiretamente através de disciplinas e outras bancas avaliadoras em jornadas de iniciação científica.

Ao Instituto de Química e a Escola de Química por terem fornecido a estrutura física e ministrado as disciplinas que me auxiliaram a concluir o presente documento.

Ao CNPq pela bolsa de financiamento concedida ao longo da Graduação, ao Núcleo de Microscopia da Coppe pelas análises de Microscopia realizadas e ao Professor Paulo Rangel pela análise de DLS no Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

À todos meus sinceros agradecimentos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

SÍNTESE E ESTUDO FOTOFÍSICO DE DERIVADO DE IMIDAZOL PARA APLICAÇÃO COMO SENSOR PARA ÁCIDO

Vinícius Cardoso Ribeiro

Fevereiro de 2020

Orientadores: Prof. Josué Sebastian Bello Forero, D. Sc.

Prof. Rodrigo José Correa, D. Sc.

Neste trabalho sintetizou-se um derivado de imidazol inédito, **1**, a partir da β -lapachona e o pirenocarboxaldeído na presença de acetato de amônia com bom rendimento (95%), rota simples e fácil purificação. A caracterização estrutural do imidazol foi realizada através das técnicas de análise IV, RMN (^1H e ^{13}C) e a caracterização fotofísica através da espectroscopia de absorção no UV-vis, emissão de fluorescência resolvida no tempo e no estado estacionário.

Diferentes fenômenos foram observados e estudados como supressão causada por agregação, solvatocromismo, o qual aplicou-se modelos teóricos para avaliar efeitos de solvatação e interações de hidrogênio, além do acidocromismo. Os rendimentos quânticos de fluorescência oscilaram entre 53% e 73%.

Testes para sensibilidade à ácidos foram executados com os ácidos trifluoracético (TFA), clorídrico, nítrico e sulfúrico tanto em solução como em estado sólido, onde o composto foi adsorvido em diferentes matrizes como placas de sílica, filmes de policarbonato e cabos de fibra óptica (constituídos basicamente de polimetilmetacrilato). Os resultados mostraram que, após protonação, o composto passa a emitir em maiores comprimentos de onda com uma diferença em torno de 35 nm e uma rápida resposta é obtida após adsorção da molécula em cabos fibra ótica.

Desta forma, o produto mostrou-se eficiente, estável e versátil comparado aos derivados de imidazol contendo β -lapachona existentes na literatura, sendo uma alternativa de aplicação para esses compostos. Além disso a presença da unidade pirenila na estrutura favoreceu o alto rendimento quântico da molécula, estando próximo à valores de padrões como a rodamina B (0,70 em etanol) e a fluoresceína (0,79 em etanol), aumentando a sensibilidade da molécula frente à outros derivados imidazólicos existentes na literatura.

Abstract of Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Industrial Chemical.

SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL STUDY OF IMIDAZOLE DERIVATIVE FOR APPLICATION AS AN ACID SENSOR

Author, Vinícius Cardoso Ribeiro

February, 2020

Supervisors: Prof. Josué Sebastian Bello Forero, D. Sc.

Prof. Rodrigo José Correa, D. Sc.

In this work, an unprecedented imidazole derivative (**1**) was synthesized from β -lapachone and pyrenocarboxaldehyde in the presence of ammonium acetate with good yield (95%), simple route and easy purification. The structural characterization of imidazole was performed using analysis techniques IV, NMR (^1H and ^{13}C) and the photophysical characterization through absorption spectroscopy in UV-Vis, time-resolved fluorescence emission and at steady state.

Different phenomena were observed and studied as aggregation caused quenching, solvatochromism, which applied theoretical models to evaluate solvation effects and hydrogen interactions, in addition to acidochromism. Quantum fluorescence yields ranged between 53% and 73%.

Tests for acid sensitivity were performed with trifluoroacetic (TFA), hydrochloric, nitric and sulfuric acids, both in solution and in a solid state, where the compound was adsorbed in different matrices such as silica plates, polycarbonate films and optical fiber cables (basically consisting of polymethylmethacrylate). The results showed that, after protonation, the compound starts to emit in longer wavelengths with a difference around 35 nm and a fast response is obtained after molecule absorption in fiber optic cables.

Thus, the product was shown to be efficient, stable and versatile compared to the imidazole derivatives containing β -lapachone in the literature, being an alternative application for these compounds. In addition the presence of the pyrenyl unit in the structure favored the high quantum yield of the molecule, being close to the values of standards such as rhodamine B (0.7 in ethanol) and fluorescein (0.79 in ethanol), increasing the sensitivity of the molecule to other imidazole derivatives in the literature.

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

4(5)AZ: 4(5)aminoimidazol

4(5)NZ: 4(5)-nitroimidazol

Abs.: Absorvncia

ACN: Acetonitrila

ACT: Acetona

AcOEt: Acetato de etila

ACQ: Supressão Causada por Agregaco (do inglês *Aggregation Caused Quenching*)

CHxOH: Ciclo-hexanol

CP: Carbonato de propileno

CR: Corante de Reichardt (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridinio)fenolato)

DCM: Diclorometano

DMSO: Dimetilsulfóxido

DMSO-d6: Dimetilsulfóxido deuterado

DMF: Dimetilformamida

ESI: *Electrospray ionization*

EtOH: Etanol

FO: Fibra ptica

Hex: Hexano

HFIP: Hexafluoroisopropanol

HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HRMS: *High Resolution Mass Spectrometry*

ICT: Transferência de carga intramolecular

IMZ: Imidazol

iPrOH: 2-propanol

IV: Infravermelho

LAP: β -lapachona

MeOH: Metanol

nm: Nanômetro

ns: Nanosegundo

PC: Policarbonato

PrOH: Propanol

PYC: 1-pirenocarboxaldeído

RMN: Ressonância magnética nuclear

s: Singleto

t.a.: Temperatura ambiente

TEA: Trietilamina

TFA: Ácido trifluoracético

THF: Tetra-hidrofurano

TOL: Tolueno

UV-vis: Ultravioleta visível

1: 6,6-dimethyl-2-(piren-1-il)-1,4,5,6 tetrahidrobenzo [7,8] cromeno [5,6-d] imidazol

LISTA DE SÍMBOLOS

δ : Deslocamento químico – RMN

ν : Estiramento

ϵ : Coeficiente de absorvidade molar

λ_{exc} : Comprimento de onda de excitação

λ_{em} : Comprimento de onda de emissão

Φ_f : Rendimento quântico de fluorescência

τ_s : Tempo de vida do estado excitado singleto

S_0 : Estado eletrônico fundamental

S_1 : Primeiro estado excitado singleto

T_1 : Primeiro estado excitado tripleto

χ^2 : Chi-square (qui-quadrado)

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Tautomerismo do 1H-imidazol -----	34
Esquema 2. Equilíbrio tautomérico de acordo com o substituinte -----	35
Esquema 3. Caráter anfótero do imidazol -----	35
Esquema 4. Rotas de síntese para a β -lapachona -----	37
Esquema 5. Rota de síntese de Radziszewski -----	37
Esquema 6. Etapas para elaboração do dispositivo detector de ácido -----	46
Esquema 7. Rota sintética da molécula 1 -----	47
Esquema 8. Teste de sensoriamento para ácido TFA dos filmes de policarbonato sem e com 1 sob luz visível -----	75
Esquema 9. Teste de sensoriamento para ácido TFA dos filmes de policarbonato sem e com 1 sob luz ultravioleta -----	75
Esquema 10. Desenvolvimento do dispositivo com fibra óptica para sensoriamento de vapor ácido (TFA) -----	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimentos de onda máximo de absorção para os solventes com diferentes polaridades -----	41
Tabela 2. Comprimentos de onda máximo de absorção para os solventes próticos -----	41
Tabela 3. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹ H de 1 -----	50
Tabela 4. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹³ C de 1 -----	51
Tabela 5. Epsilon de 1 em solventes com diferentes polaridades e seus respectivos comprimentos de onda de excitação -----	51
Tabela 6. Comprimentos de onda máximos de emissão de 1 em solventes com diferentes polaridades -----	53
Tabela 7. Parâmetros dos modelos de solvatação para solventes com diferentes polaridades --- -----	58
Tabela 8. Dados fotofísicos para solventes próticos (CERÓN-CARRASCO <i>et al.</i> , 2014) --	60
Tabela 9. Dados fotofísicos do rendimento quântico de fluorescência e do tempo de vida de fluorescência -----	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nuvem de palavras -----	23
Figura 2. Análise temporal das publicações -----	24
Figura 3. Distribuição geográfica das publicações -----	24
Figura 4. Universidades com o maior número de publicações -----	25
Figura 5. Parcerias existentes entre as Universidades -----	25
Figura 6. Principais cátions identificados pelos sensores imidazólicos -----	26
Figura 7. Principais ânions identificados pelos sensores imidazólicos -----	26
Figura 8. Número de publicações de imidazóis como sensores para ácido-base -----	26
Figura 9. Distribuição temporal das publicações sobre sensores imidazólicos para ácido-base - -----	27
Figura 10. (a) níveis de energia e (b) transições eletrônicas. (PAVIA <i>et al.</i> , 2010) -----	28
Figura 11. Representação do Diagrama do Jablonski (REZENDE, 2016) -----	28
Figura 12. Efeito do átomo pesado no rendimento quântico de fluorescência de derivados do naftaleno -----	29
Figura 13. Sistema “ <i>push-pull</i> ” -----	30
Figura 14. Principais fluoróforos utilizados na literatura -----	30
Figura 15. Influência de estímulos externos sobre a fluorescência de imidazóis. Imagens reproduzidas com autorização da Royal Society of Chemistry, American Chemical Society e Science Direct -----	31
Figura 16. Corante Betaína e seu efeito solvatocrômico -----	32
Figura 17. Estruturas do (a) pirrol, (b) imidazol, (c) pirazol e (d) triazol -----	34
Figura 18. Sistema imidazólico (CAMPOS, 2017) -----	36

Figura 19. Visão interna do espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com módulo para absorção e reflectância dos sólidos -----	40
Figura 20. Vista interna do espectrofluorímetro utilizado com módulo de ângulo reto -----	41
Figura 21. Porta-amostra para sólido -----	42
Figura 22. Espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments FLS980: visão externa e interna -	43
Figura 23. Cálculo do rendimento quântico de fluorescência (esquerda) e a esfera de integração (direita) -----	44
Figura 24. Esquematização do teste de 1 sólido (amorfo) sob exposição ao vapor de ácido -	45
Figura 25. Esquematização do teste dos filmes de policarbonato/placa de sílica sob exposição ao vapor de ácido -----	46
Figura 26. Espectro de Infravermelho de 1 -----	48
Figura 27. Espectro de Massas de 1 -----	48
Figura 28. Espectro de RMN ¹ H de 1 -----	49
Figura 29. Espectro de RMN ¹³ C de 1 -----	51
Figura 30. Espectro de absorção de LAP, PYC e 1 em DMSO -----	52
Figura 31. Espectro de absorção de 1 em solventes com diferentes polaridades -----	53
Figura 32. Espectro de absorção de 1 em solventes próticos com diferentes polaridades -----	54
Figura 33. Espectro de absorção do estado sólido -----	55
Figura 34. Espectro de emissão de fluorescência em solventes com diferentes polaridades --	56
Figura 35. Efeito solvatocrômico de 1 sob luz UV -----	56
Figura 36. Espectro de emissão de fluorescência em solventes próticos com diferentes polaridades -----	57
Figura 37. Modelo de Lippert Mataga – equação 1 -----	59
Figura 38. Modelo de Lippert Mataga – equação 2 -----	59
Figura 39. Modelo ET30 para solventes com diferentes polaridades -----	60

Figura 40. Modelo ET30 para os solventes próticos com diferentes polaridades -----	61
Figura 41. Correlação a partir do parâmetro α de Kamlet-Taft -----	61
Figura 42. Rendimento quântico de fluorescência de 1 em diferentes solventes com absorção $\sim 0,1$ -----	62
Figura 43. Efeito da concentração (mol/L) de 1 em tolueno -----	63
Figura 44. Tempo de vida de 1 em solventes com diferentes polaridades -----	64
Figura 45. Tempo de vida de 1 em tolueno – efeito da concentração -----	64
Figure 46. (a) Espectro da emissão de fluorescência – Efeito ACQ e (b) Máximos de emissão para cada proporção de H ₂ O -----	66
Figura 47. Fenômeno ACQ observado sob irradiação com lâmpada UV (365nm) -----	66
Figura 48. Distribuição do tamanho de partícula a partir da análise de DLS -----	67
Figura 49. Espectro de emissão de fluorescência do sólido amorfo ($\lambda_{exc} = 400nm$) -----	67
Figura 50. Espectro de absorção de 1 em TFA, HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄ -----	68
Figura 51. Espectro de emissão de fluorescência de 1 em TFA, HCl, HNO ₃ e H ₂ SO ₄ -----	69
Figura 52. Emissão de fluorescência após sucessivas adições de TFA -----	69
Figura 53. Correlação entre a emissão de fluorescência e a concentração de TFA -----	70
Figura 54. Imagem da emissão de fluorescência sob irradiação com luz UV com e sem ácido - -----	70
Figura 55. Espectro de absorção do sólido amorfo de 1 sob exposição ao vapor de TFA e a TEA -----	71
Figura 56. Espectro de emissão de fluorescência do sólido amorfo 1 sob exposição ao vapor de TFA e TEA -----	71
Figura 57. Espectro de absorção das placas de sílica adsorvidas com 1 sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA -----	72
Figura 58. Espectro de emissão de fluorescência das placas de sílica adsorvida com 1 sem a exposição ao TFA e após 15 min de exposição -----	73

Figura 59. Emissão de fluorescência das placas de sílica adsorvidas com 1 após diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min e (d) 15 min -----	73
Figura 60. Reversibilidade do teste de sensoriamento ácido-base -----	73
Figura 61. Espectros de emissão de fluorescência do filme de policarbonato sem e com a molécula 1 adsorvida, sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA -----	74
Figura 62. Sobreposição dos espectros de emissão de fluorescência do filme de policarbonato sem e com a molécula 1 adsorvida, sob 1h de exposição ao vapor de TFA -----	74
Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de (a) filme de PC, (b) filme de PC sob exposição ao vapor de TFA, (c) filme de PC adsorvido com 1 e (d) filme de PC adsorvido com 1 sob exposição ao vapor de TFA -----	76
Figura 64. Espectros de emissão de fluorescência das fibras ópticas sem (esquerda) com (direita) a molécula 1 adsorvida sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA -----	77
Figura 65. Sobreposição dos espectros de emissão de fluorescência das fibras ópticas sem e com a molécula 1 adsorvida, sob 1min de exposição ao vapor de TFA -----	78
Figura 66. Imagens de microscopia eletrônica de (a) fibra óptica, (b) fibra óptica sob exposição ao vapor de TFA, (c) fibra óptica adsorvida com 1 e (d) fibra óptica adsorvida com 1 sob exposição ao vapor de TFA -----	78

ÍNDICE

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	22
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 – Tendências das publicações	23
2.2 – Fotoluminescência – Fluorescência	27
2.2.1 – Fenômeno	27
2.2.2 – Aspectos estruturais e a emissão de fluorescência	29
2.2.3 – Sensores fluorescentes	30
2.2.3.1 – Pireno	31
2.2.4 – Influência de estímulos externos sobre a fluorescência	31
2.2.4.1 – Solvatocromismo	33
2.3 – Imidazóis	34
2.3.1 – Aspectos estruturais	34
2.3.1.1 – Tautomerismo	34
2.3.1.2 – Caráter anfótero	35
2.4 – Derivados imidazólicos a partir da β-lapachona	36
2.4.1 – β-lapachona	36
2.4.2 – Principais rotas de síntese	37
Capítulo 3 – OBJETIVOS	38
3.1 – Objetivos específicos	38
Capítulo 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
4.1 – Síntese do 6,6-dimethyl-2-(piren-1-il)-1,4,5,6 tetra-hidrobenzo [7,8] cromeno [5,6-d] imidazol	38

4.1.1 – Preparação das placas de sílica adsorvidas com o composto 1 -----	39
4.1.2 – Preparação dos filmes de policarbonato com o composto 1 -----	39
4.2 – Ponto de fusão -----	39
4.3 – Espectroscopia de Infravermelho -----	39
4.4 – Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS) -----	40
4.5 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) -----	40
4.6 – Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis -----	40
4.6.1 – Efeito do solvente na absorção -----	40
4.6.2 – Estudo da absorção e reflectância do estado sólido -----	40
4.7 – Espectroscopia de Emissão de Fluorescência no estado estacionário -----	41
4.7.1 – Efeito do solvente na emissão -----	41
4.7.2 – Efeito da agregação em solução na emissão -----	42
4.7.3 – Efeito da concentração na emissão -----	42
4.7.4 – Estudo da fluorescência no estado sólido -----	42
4.8 – Espectroscopia de Emissão de Fluorescência Resolvida no Tempo -----	42
4.9 – Rendimento Quântico de Fluorescência -----	43
4.10 – Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) -----	44
4.11 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) -----	44
4.12 – Testes de sensibilidade para ácido -----	44
4.12.1 – Em solução -----	44
4.12.2 – Em estado sólido -----	45
4.12.2.1 – Em estado amorfo -----	45
4.12.2.2 – Placas de sílica -----	45
4.12.2.3 – Filmes de policarbonato -----	45

4.12.2.4 – Fibras ópticas -----	46
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	46
5.1 – Caracterização da 6,6-dimetil-2-(piren-1-il)-1,4,5,6 tetrahidrobenzo [7,8] cromeno [5,6- <i>d</i>] imidazol -----	46
5.1.1 – Síntese -----	46
5.1.2 – Espectroscopia na região do Infravermelho -----	47
5.1.3 – Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS) -----	48
5.1.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) -----	49
5.1.4.1 – RMN ¹ H -----	49
5.1.4.2 – RMN ¹³ C -----	50
5.2 – Estudo fotofísico de 1 -----	52
5.2.1 – Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis -----	52
5.2.1.1 – Efeito do solvente na absorção da molécula -----	52
5.2.1.2 – Estudo da absorção do estado sólido -----	54
5.2.2 – Espectroscopia de Fluorescência no estado estacionário -----	55
5.2.2.1 – Efeito do solvente na emissão -----	55
5.2.2.2 – Rendimento Quântico de Fluorescência -----	61
5.2.2.3 – Efeito da concentração na emissão de Fluorescência -----	62
5.2.3 – Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo -----	63
5.2.4 – Efeito da agregação em solução na emissão -----	65
5.2.5 – Estudo da fluorescência do estado sólido -----	67
5.3 – Teste de sensoriamento para ácido -----	68
5.3.1 – Em solução -----	68
5.3.2 – Estado sólido amorfo -----	70

5.3.3 – Placas de sílica -----	72
5.3.4 – Filmes de policarbonato -----	74
5.4 – Elaboração, montagem e funcionamento do dispositivo -----	76
Capítulo 6 – CONCLUSÃO -----	80
Capítulo 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS -----	80
Capítulo 8 – BIBLIOGRAFIA -----	81
Capítulo 9 – ANEXOS -----	88
9.1 – Estratégia de busca -----	88
9.2 – Absortividade molar de 1 em diferentes solventes -----	88
9.3 – Cálculos do modelo de Lippert Mataga -----	91
9.4 – Tratamento dos decaimentos do tempo de vida -----	93
9.5 – Modelos solvatocrômicos -----	97
9.6 – Autorizações de imagem das figuras utilizadas no trabalho de conclusão de curso -----	97

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Ácidos e bases são amplamente utilizados na produção industrial e agrícola. No entanto, o desenvolvimento contínuo da indústria e da agricultura causa o aumento da emissão de vapores de ácido-base que são prejudiciais não apenas ao meio ambiente, mas também têm efeitos negativos à saúde dos seres humanos, causando irritação do trato respiratório, olhos e pele. A exposição a altas concentrações de vapores ácidos ou básicos pode causar queimaduras químicas graves e outras doenças (por exemplo, rinite crônica, bronquite, edema pulmonar) (LI *et. al.*, 2016).

As tecnologias de sensores químicos têm sido cada vez mais usadas para a detecção ou monitoramento desses vapores tóxicos. As aplicações incluem sensores ou dosímetros portáteis para monitorar a exposição individual de pessoas ou sensores de local fixo para monitorar as concentrações ambientais de espécies químicas. Os sensores em desenvolvimento incluem principalmente sensores ópticos e eletroquímicos, onde as técnicas ópticas têm a vantagem de serem potencialmente menos dispendiosas, possuem alta seletividade, sensibilidade, razão sinal/ruído e menos suscetíveis às interferências eletromagnéticas (BALLANTINE *et al.*, 1992).

Nas últimas décadas, derivados de imidazol têm sido empregados como materiais funcionais para a detecção óptica de ácidos, devido à presença na estrutura molecular de sítios básicos passíveis de sofrer protonação. A fim de melhorar as propriedades ópticas, diferentes fluoróforos tem sido ancorados à essas moléculas, como antraceno (SINGH *et al.*, 2019), pireno (SIM *et al.*, 2019) e BODIPY (WANG *et al.* 2016). Outros derivados desenvolvidos são imidazois contendo a β -lapachona (CURVELO *et al.*, 2014), porém a maioria das publicações relacionam-se às atividades biológicas dessas substâncias, senso uma oportunidade de nova aplicação dessas moléculas.

Portanto, este trabalho aborda a síntese de um derivado de imidazol inédito contendo pireno e o arcabouço da β -lapachona, aplicando-o como sensor fluorescente para detecção de ácidos. Um protótipo com esse sensor foi desenvolvido, e avaliado por diferentes técnicas de caracterização como Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia no UV-vis e Espectroscopia de Fluorescência, comprovando-se a sensibilidade à vapores como o ácido trifluoracético, ácido clorídrico e ácido nítrico.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

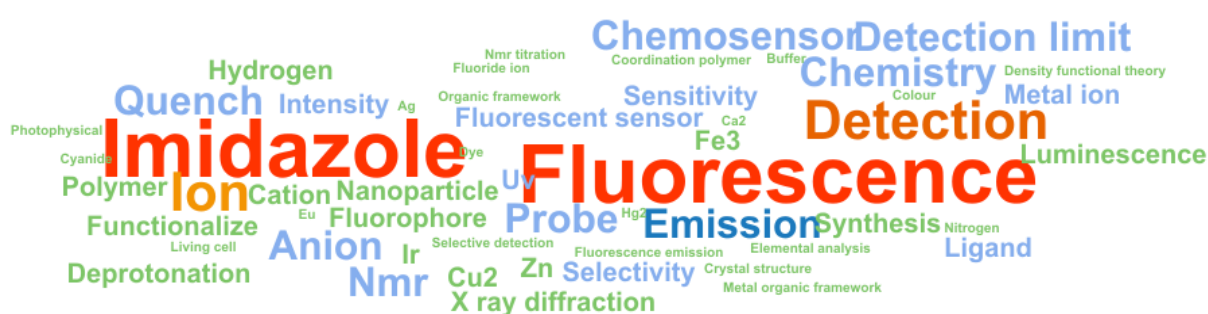
Inicialmente realizou-se uma busca sobre a aplicação de imidazóis como sensores fluorescentes utilizando-se a base de dados Scopus e posteriormente os dados foram tratados no Software Intellixir, obtendo-se um total de 240 documentos nos últimos 10 anos. A estratégia de busca pode ser visualizada no **Capítulo 9**.

2.1 Tendências das publicações

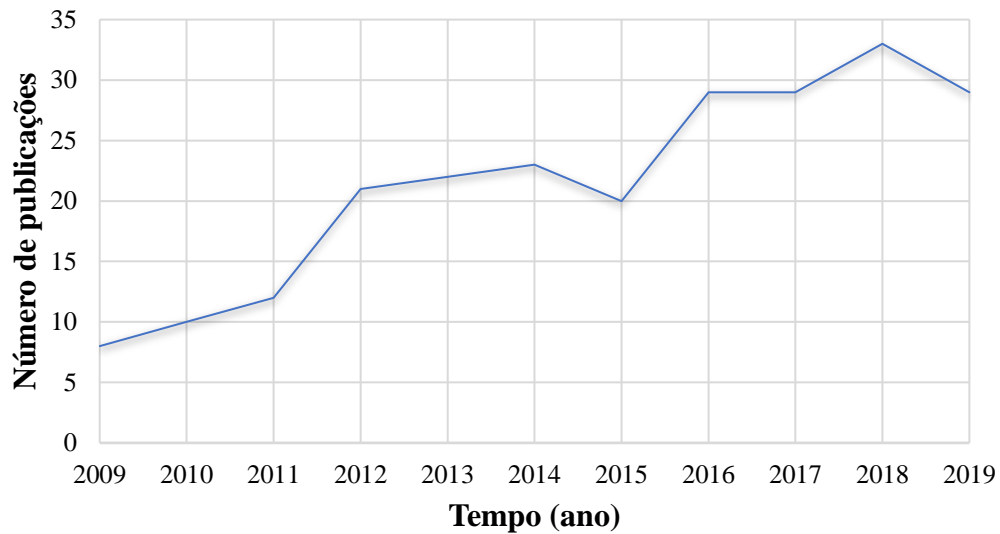
A nuvem de palavras é uma ferramenta de análise de dados baseada na representação visual das palavras com maior frequência nos documentos, diferenciando-se no tamanho e cor, podendo assumir formatos de acordo com o assunto retratado.

A **Figura 1** apresenta a nuvem de palavras obtida a partir dos artigos analisados na busca. Pode-se notar que as palavras com maior frequência foram “fluorescência”, “imidazol”, “detecção”, “ion” e “emissão”. Além disso alguns grupos de palavras podem ser destacados como os principais analitos detectados com as sondas fluorescentes, entre eles Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ e Fe^{3+} , e características da técnica como sensibilidade e seletividade.

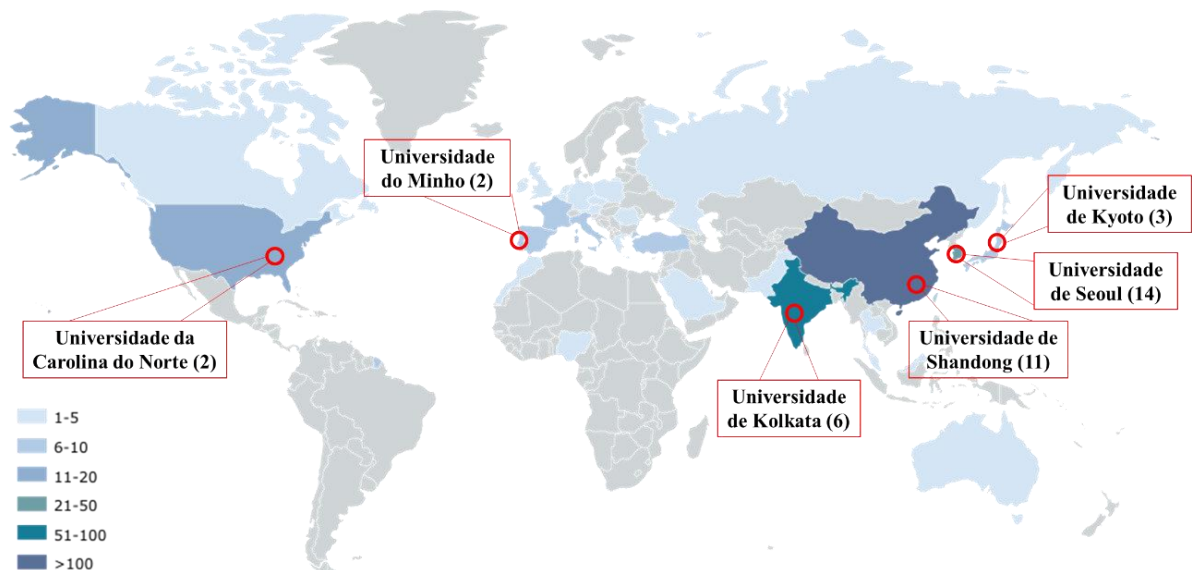
Figura 1. Nuvem de palavras



A análise do número de publicações ao longo dos últimos dez anos mostra um crescimento gradual até 2018 (**Figura 2**), indicando uma tendência de desenvolvimento tecnológico de novos sensores fluorescentes imidazólicos. O decréscimo no último ano (2019) deve-se ao fato de que na data de análise o ano não estava concluído.

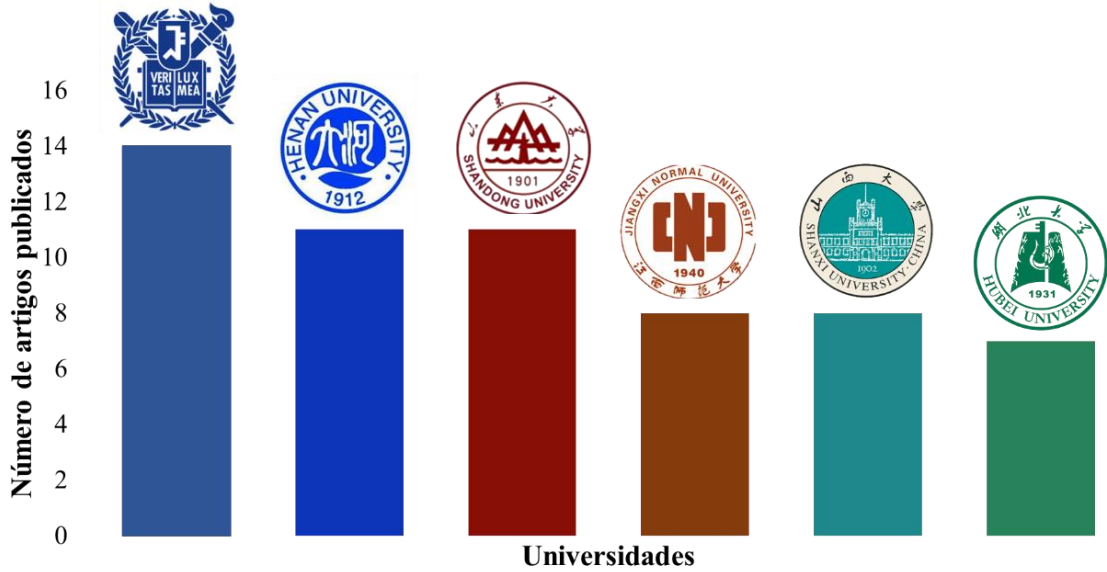
Figura 2. Análise temporal das publicações.

A distribuição geográfica das publicações (**Figura 3**) auxilia na identificação das principais regiões detentoras do desenvolvimento das tecnologias. Pode-se verificar quatro países de destaque: China, Índia e Estados Unidos e Coreia do Sul, sendo alguns dos maiores representantes a Universidade de Shandong (11 publicações), Universidade de Kolkata (6 publicações), Universidade da Carolina do Norte (2 publicações) e Universidade de Seoul (14 publicações), respectivamente.

Figura 3. Distribuição geográfica das publicações.

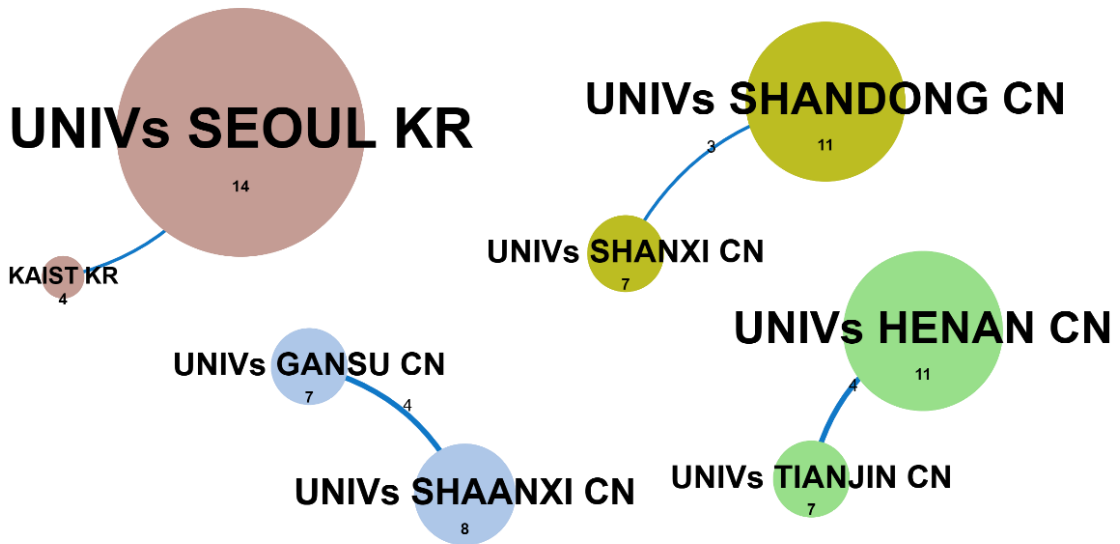
As Universidades com um maior número de artigos publicados foram a Universidade de Seoul (Coreia do Sul), Universidade de Henan (China), Universidade de Shandong (China) com 14, 11 e 11 artigos respectivamente (**Figura 4**).

Figura 4. Universidades com o maior número de publicações.

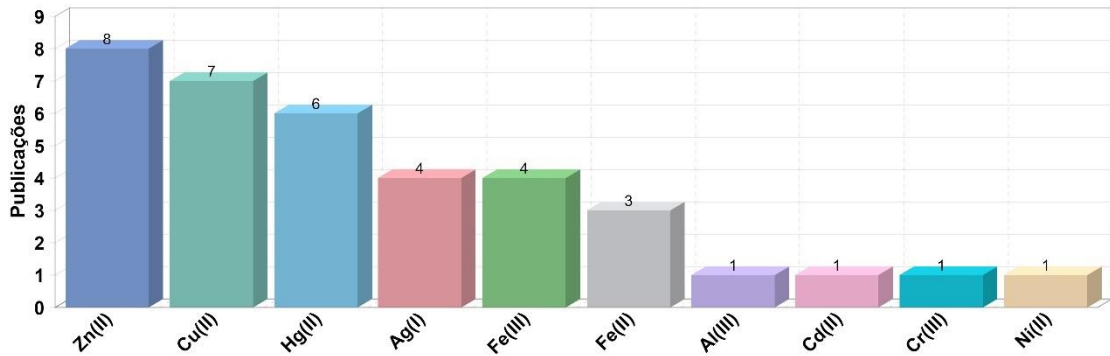


A fim de verificar a existência de parcerias e a atuação das Universidades nas publicações em conjunto, identificou-se 4 principais grupos (**Figura 5**), onde três deles foram entre chineses e um deles entre sul coreanos, não apresentando uma diversificação e disseminação entre grupos de pesquisas de diferentes países.

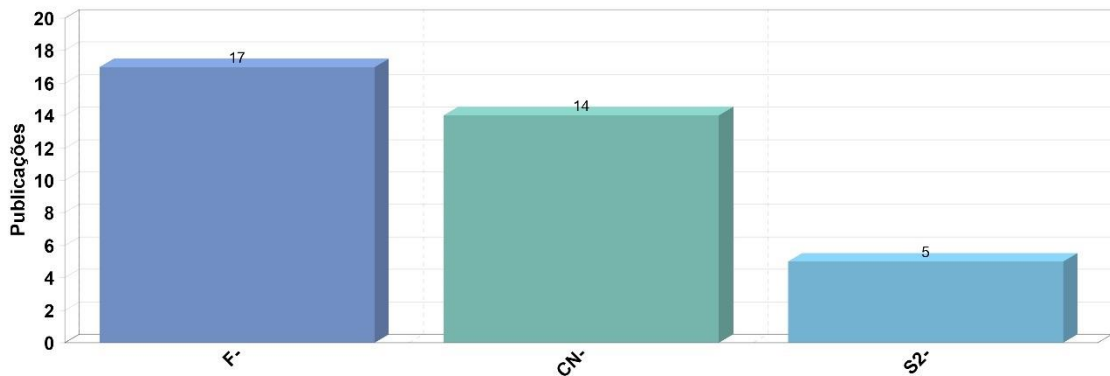
Figura 5. Parcerias existentes entre as Universidades.



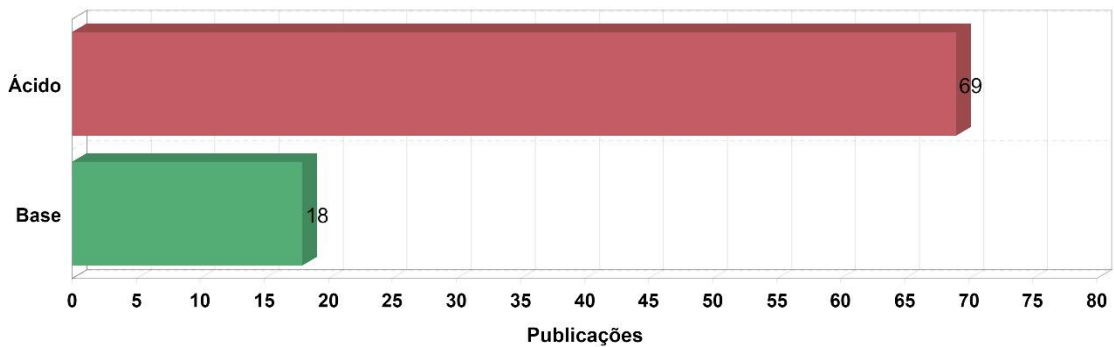
Alguns filtros foram criados a fim de identificar quais eram os principais analitos detectados pelos sensores fluorescentes imidazólicos. Verificou-se que o zinco (Zn^{2+}), cobre (Cu^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}) foram as três espécies catiônicas mais sensoriadas (**Figura 6**).

Figura 6. Principais cátions identificados pelos sensores imidazólicos.

Enquanto para as espécies aniônicas as três principais foram o fluoreto (F^-), cianeto (CN^-) e sulfeto (S^{2-}), respectivamente (**Figura 7**).

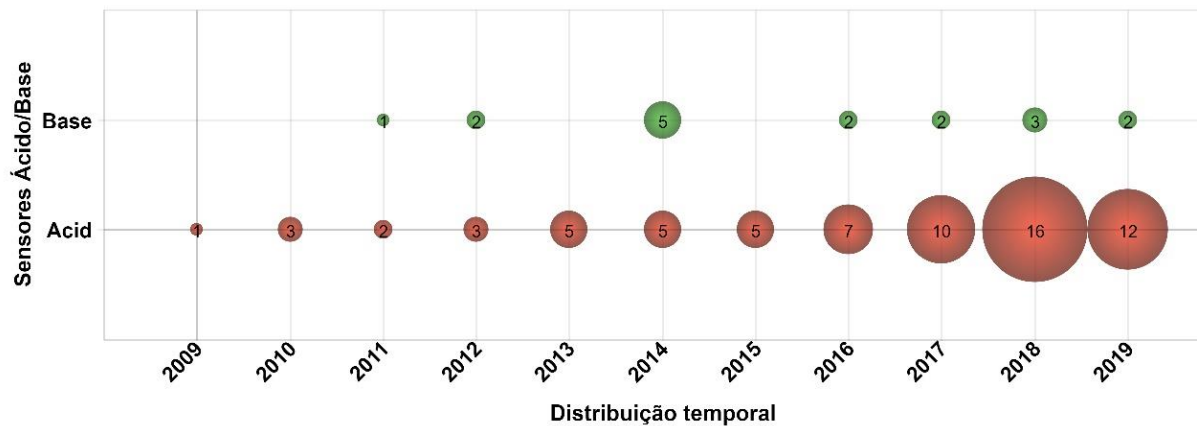
Figura 7. Principais ânions identificados pelos sensores imidazólicos.

Outra análise realizada foi a separação das publicações entre o sensoriamento para ácidos e bases (**Figura 8**), onde observou-se uma aplicação mais significativa para detecção de ácidos.

Figura 8. Número de publicações de imidazóis como sensores para ácido-base.

Com o objetivo de avaliar a contemporaneidade, realizou-se uma distribuição temporal dessas publicações relacionadas à ácido-base (**Figura 9**) e verificou-se um aumento significativo nos últimos três anos, demonstrando a relevância crescente da aplicação.

Figura 9. Distribuição temporal das publicações sobre sensores imidazólicos para ácido-base.



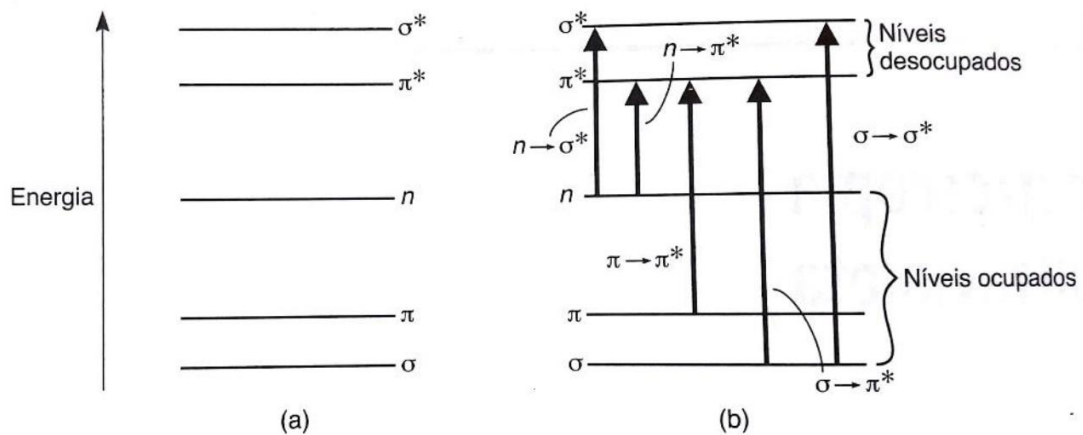
2.2 Fotoluminescência – Fluorescência

2.2.1 Fenômeno

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz a partir do estado eletronicamente excitado de uma substância, o qual pode ser alcançado por uma fonte de energia luminosa (fotoluminescência) ou através da energia fornecida por uma reação química (LAKOWICZ, 2006).

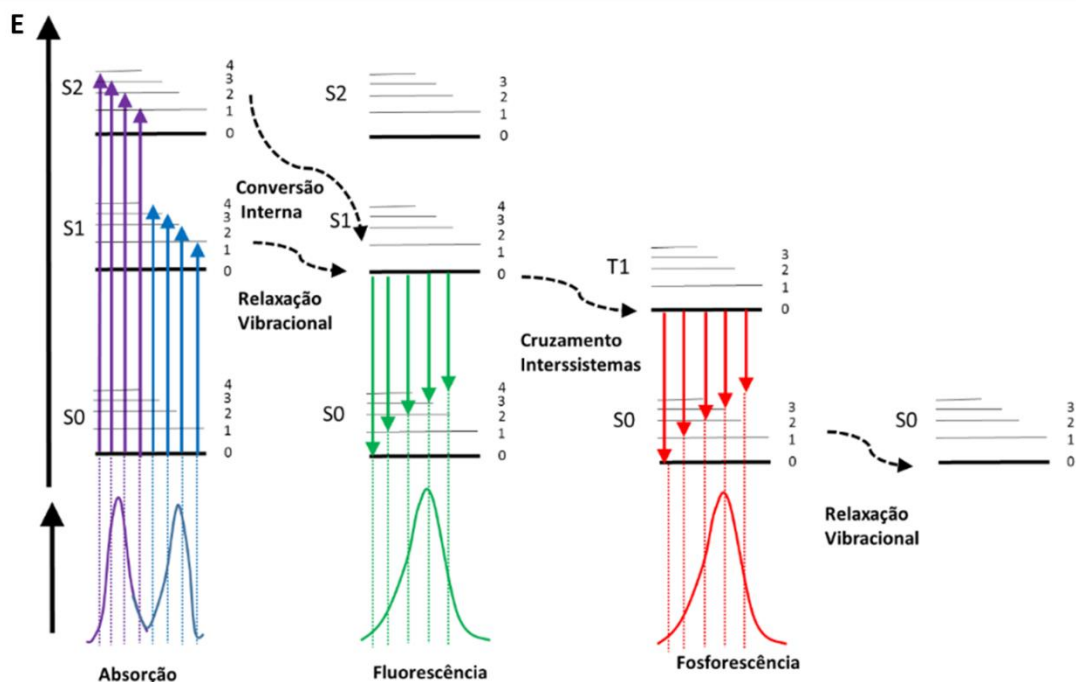
Esse fenômeno foi representado em forma de diagrama em 1933 por Jablonski (**Figura 11**) para explicar os processos físicos presentes. Segundo o modelo, com a absorção de um fóton a espécie fluorescente passa de um estado singleto não excitado (estado fundamental S_0) para um dos níveis vibracionais de um estado singleto excitado (níveis S_1 , S_2 e assim sucessivamente), num processo que ocorre na ordem de 10^{-15} s. Essas transições eletrônicas podem ser do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (**Figura 10**), onde as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são as mais energéticas, as $n \rightarrow \pi^*$ geralmente estão associadas à presença de compostos carbonílicos como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e tioésteres, enquanto as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são encontradas principalmente em compostos insaturados e anéis aromáticos (WIETHAUS, 2010).

Figura 10. (a) níveis de energia e (b) transições eletrônicas (PAVIA *et al.*, 2010).



A fluorescência resulta do retorno ao estado fundamental que ocorre na escala de tempo de 10^{-9} s. Enquanto na fosforescência, antes da transição radiativa, ocorre um cruzamento inter-sistemas (ISC) levando a espécie química a um estado tripleto, cuja transição radiativa ocorre na ordem de 10^{-3} s (REZENDE, 2016).

Figura 11. Representação do Diagrama do Jablonski (REZENDE, 2016).



A partir do diagrama de Jablonski é possível observar que a energia de absorção é maior que a energia de emissão devido às perdas de energia que se têm no estado excitado através da relaxação vibracional e da estabilização da molécula excitada pelas moléculas vizinhas de solvente. Esta diferença de energia define o deslocamento de Stokes, em que o comprimento de

onda do fóton emitido na fluorescência é maior do que o fóton da luz absorvida (**Equação 1**) (LAKOWICZ, 2006; NOGUEIRA, 2019).

$$\frac{hc}{\lambda_{abs}} > \frac{hc}{\lambda_{em}}$$

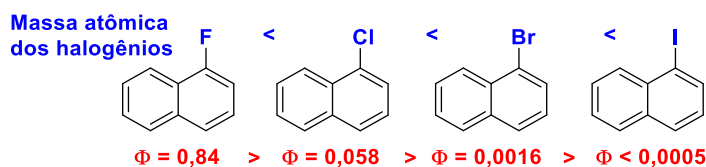
Equação 1. Relação entre as energias de absorção e emissão.

2.2.2 Aspectos estruturais e a emissão de Fluorescência

Dentre as espécies orgânicas capazes de absorver luz, apenas aquelas que se enquadram em determinados requisitos estruturais são capazes de dissipar a energia absorvida em forma de luz. Características como rigidez estrutural, planaridade, ligações π conjugadas, grupos aromáticos e anéis condensados, são responsáveis por diminuir a taxa de relaxação não-radiativa e, assim, favorecer a fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

De modo geral, para esses compostos, o aumento das conjugações aumenta o deslocamento de Stokes e o rendimento quântico de fluorescência (Φ)¹. Entretanto, quando heteroátomos estão presentes na estrutura, uma diminuição do Φ é observado em decorrência do surgimento de novas transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Quando o heteroátomo é um átomo pesado, os efeitos do acoplamento spin-órbita favorecem a ocorrência de processos de cruzamento intersistemas entre os estados excitados, podendo levar ao processo de decaimento por fosforescência, diminuindo a emissão de fluorescência. Este fato pode ser evidenciado através da comparação entre derivados de naftaleno contendo halogênios (**Figura 12**) (SOARES-PAULINO, 2018).

Figura 12. Efeito do átomo pesado no rendimento quântico de fluorescência de derivados do naftaleno.

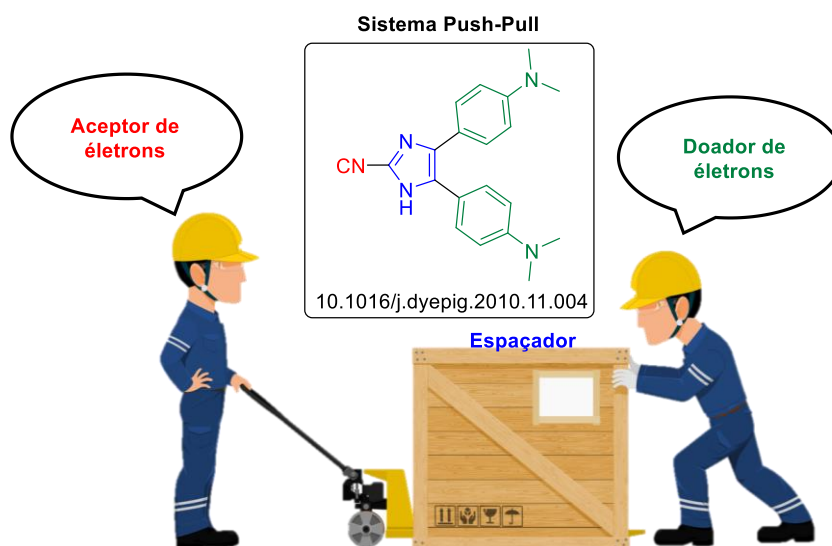


A presença de grupos doadores de elétrons como: metila, etila, isopropila, fenila, amino, entre outras ou grupos retiradores como o NO_2 , halogênios, $-\text{COH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CN}$, entre outros, também constituem possibilidades de alteração da emissão de fluorescência, exercendo importante papel na estratégia de síntese. Os sistemas contendo ambos os grupos são conhecidos na literatura como sistemas *push-pull* e são responsáveis pelos deslocamentos do

¹ É definido como a razão entre o número de fótons emitidos por fótons absorvidos (TURRO *et al.*, 2010).

comprimento de onda da emissão devido ao fenômeno chamado transferência de carga intramolecular (ICT). Na **Figura 13**, pode-se observar a esquematização do design das moléculas e um exemplo da literatura.

Figura 13. Sistema “push-pull”.

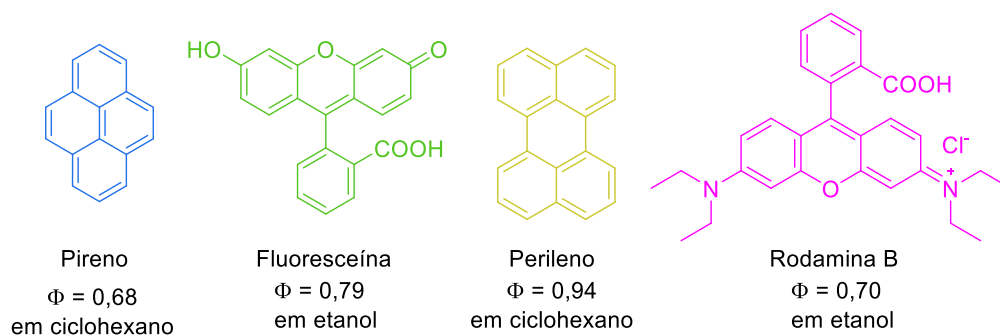


2.2.3 Sensores fluorescentes

Sensores moleculares fluorescentes, ou quimiossensores, são definidos por um sistema molecular cujas propriedades fotofísicas são modificadas a partir da interação com um analito, provocando uma resposta analítica detectável. Os principais tipos de respostas são baseados na variação da intensidade de fluorescência e no deslocamento do comprimento de onda de excitação e/ou emissão (VALEUR, 2001).

Os sensores fluorescentes são constituídos por duas unidades principais: uma responsável pela resposta óptica na presença de um analito (fluoróforo) e uma responsável pelo reconhecimento do analito.

Figura 14. Principais fluoróforos utilizados na literatura.



2.2.3.1 Pireno

O pireno é um membro da família de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e pode desempenhar a função de doar ou receber elétrons (FIGUEIRA-DUARTE; MULLEN, 2011). Ele exibe intensa fluorescência azul com bons rendimentos quânticos em solução (0,68 em ciclohexano), levando a excelentes propriedades ópticas. As propriedades fluorescentes do pireno e seus derivados têm sido empregados na detecção de íons e moléculas (LI *et al.*, 2011), como: Al^{3+} (LIANG, *et al.*, 2019), Zn^{2+} (YOON, *et al.*, 2018), polinucleotídeos (BAN, *et al.*, 2019), e sensor de pH (CHAO, *et al.*, 2018). Além disso, o pireno exibe potencial para aplicação em OLEDs devido às seguintes vantagens: 1) é processável em solução, 2) possui boa estabilidade térmica e 3) possui alta mobilidade de carga. Devido ao pireno possuir um grande sistema aromático conjugado planar, ele mostra alta tendência à formação de empilhamento e excímeros (FENG *et al.*, 2016).

Essa formação de excímero combinada com estados excitados de longa duração de 390 ns em solventes apolares (MAITY *et al.*, 2014), alto rendimento quântico de fluorescência, distinção excepcional das bandas de fluorescência para o monômero e o excímero, e a sensibilidade de seus espectros de excitação a mudanças microambientais levaram ao pireno o status de padrão-ouro como sonda molecular de microambientes, o que o torna um diferencial para aplicação (FIGUEIRA-DUARTE; MULLEN, 2011).

2.2.4 Influência de estímulos externos sobre a fluorescência

Além da possibilidade de modular a emissão de fluorescência através de modificações estruturais na molécula, alterações do meio como pH (acidocromismo, também chamado de halocromismo), temperatura (termocromismo), pressão (piezocromismo) ou esforços mecânicos (mecanocromismo), presença de vapores orgânicos ou humidade (vapocromismo), oxidação ou redução provocada por uma variação de corrente ou potencial (eletrocromismo) e polaridade (solvatocromismo) podem exercer estímulos externos à molécula, influenciando na variação da fluorescência (**Figura 15**).

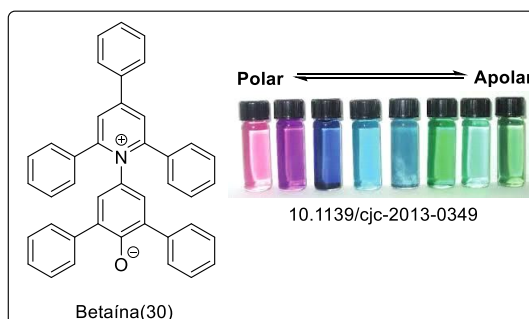
2.2.4.1 Solvatocromismo

O solvatocromismo é o fenômeno observado a partir do deslocamento do espectro de absorção e/ou emissão de acordo com a mudança de polaridade do solvente. No caso de as polaridades do estado fundamental e do estado excitado de um fluoróforo serem diferentes, uma mudança na polaridade do solvente conduzirá a estabilização diferenciada para ambos estados, logo, também uma mudança no gap de energia entre os níveis eletrônicos (REICHARDT REICHARDT, 1994; REICHARDT & WALTON, 2011).

O solvatocromismo pode ser dividido em dois principais tipos: o positivo, o qual ocorre quando há um deslocamento batocrômico (para maiores comprimentos de onda) com o aumento da polaridade do meio, sendo que a estabilização do estado excitado do soluto é maior que a estabilização do seu estado fundamental e o solvatocromismo negativo quando ocorre um deslocamento hipsocrômico (para menores comprimentos de onda) com o aumento da polaridade do meio, sendo a estabilização do estado fundamental do soluto superior à estabilização no estado excitado (MARCUS, 1998).

Compostos vem sendo estudados em função da dependência do solvente, conseqüentemente fazendo com que inúmeras escalas de polaridade de solvente fossem publicadas. Uma das primeiras e mais estudadas até os dias atuais é a escala elaborada por Christian Reichardt, baseada em uma sonda denominada 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridino), comumente conhecida como betaina 30 (**Figura 16**). A sonda empregada por Reichardt foi responsável pela elaboração de uma escala uniparamétrica, que recebeu o nome de ET(30) (SANTOS, 2018).

Figura 16. Corante Betaína e seu efeito solvatocrômico.



Uma outra abordagem é realizada através da equação de Lippert-Mataga, que considera que o mesmo estado excitado está envolvido na absorção e na emissão, e as diferenças nas energias do estado fundamental e do estado excitado são devidas apenas à polarizabilidade de

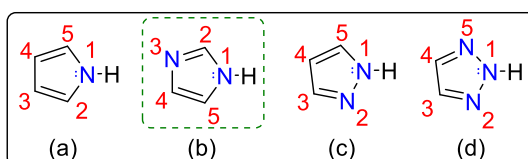
orientação do solvente. Logo, a partir de um gráfico de Lippert Mataga tem-se parte da compreensão de solvatocromismo em função da polarizabilidade do solvente. Existem diversas escalas de polaridade de solvente e equações paramétricas, cabe analisá-las em conjunto e não isoladamente (LAKOWICZ, 2006; REICHARDT & WALTON, 2011)

2.3 Imidazóis (IMZ)

2.3.1 Aspectos Estruturais

Pirrol, imidazol, pirazol e 1,2,3-triazol constituem uma série de azóis simples: compostos heterocíclicos de cinco membros, nos quais a estrutura do anel contém um ou mais átomos de nitrogênio. Estas são moléculas planares, possuindo um sistema de seis elétrons, no qual um átomo de nitrogênio doa dois elétrons ao anel aromático, contendo uma ligação N-H. No caso do imidazol, os nitrogênios estão situados nas posições 1 e 3, tendo ambos hibridização sp^2 (**Figura 17b**) (KING *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2017).

Figura 17. Estruturas do (a) pirrol, (b) imidazol, (c) pirazol e (d) triazol.

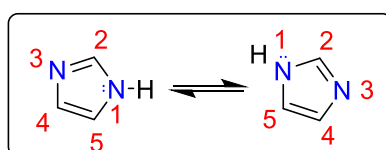


2.3.1.1 Tautomerismo

Uma importante consequência resultante da presença de nitrogênios com diferentes contribuições eletrônicas no imidazol é a ocorrência do equilíbrio tautomérico.

Esse equilíbrio é ocasionado pelo deslocamento do próton do nitrogênio e o deslocamento dos elétrons no sistema aromático (HERNÁNDEZ, 2015) (**Esquema 1**). Cabe mencionar que o par tautomérico do imidazol é formado por duas espécies idênticas, assim como no caso de seus derivados substituídos na posição C2, enquanto a inclusão de substituinte na posição N1 leva à perda do tautomerismo (CAMPOS, 2017).

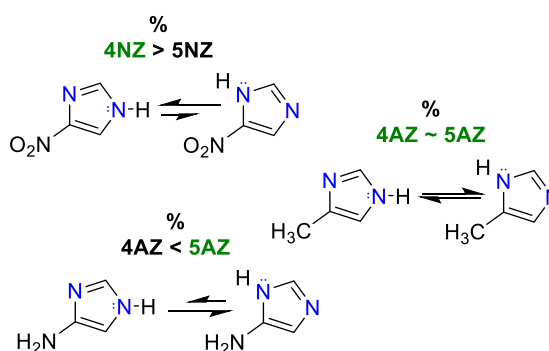
Esquema 1. Tautomerismo do 1H-imidazol.



Um caso especial é observado nos imidazóis não simétricos substituídos na posição C4, que coexistem em solução com as respectivas espécies substituídas em C5. Essas duas espécies diferentes formam um equilíbrio tautomérico resultante da alternância do próton entre os nitrogênios, sendo que a natureza do substituinte influencia diretamente na proporção de cada tautômero (CAMPOS, 2017).

Estudos tem mostrado que no equilíbrio tautomérico do 4(5)-nitroimidazol (4(5)NZ), o 4-nitroimidazol (4NZ) é predominante (**Esquema 2**), sendo a principal razão atribuída à maior capacidade de solvatação, resultante da maior polaridade em relação ao 5-nitroimidazol (5NZ). Em contrapartida, tem-se observado que grupos eletro doadores tendem a tornar o equilíbrio mais igualitário, como no caso do 4(5)metilimidazol (4(5)MEI) (WORTH, 1989) ou até mesmo mais favorável ao derivado substituído em C5, como no 4(5)aminoimidazol (4(5)AZ) (KHRISTICH, 1970; CAMPOS, 2017).

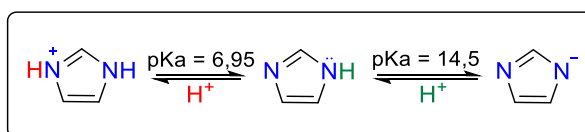
Esquema 2. Equilíbrio tautomérico de acordo com o substituinte.



2.3.1.2 Caráter anfótero

O imidazol quando protonado apresenta forma catiônica com pK_a 6,95, enquanto sua forma neutra possui pK_a 14,5, levando à formação de espécie desprotonada aniônica (**Esquema 3**), comportando-se, portanto, como ácido ou base de acordo com o pH do meio (caráter anfótero) (CAMPOS, 2017).

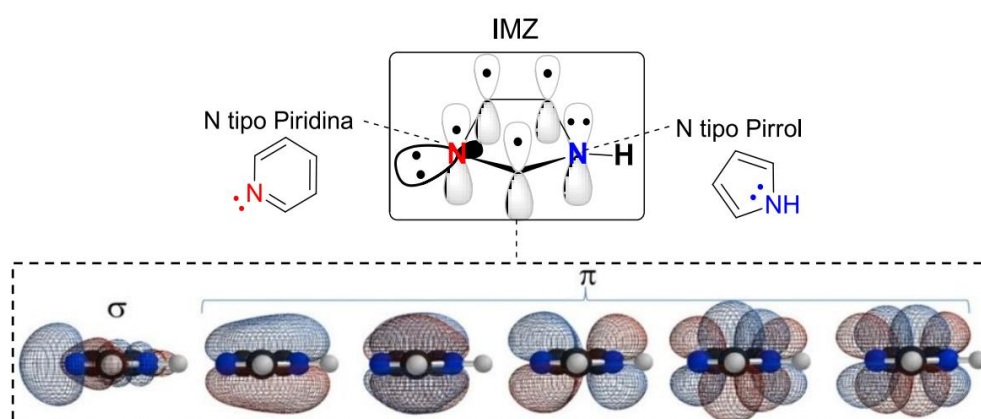
Esquema 3. Caráter anfótero do imidazol.



Esse fato ocorre devido ao sistema conjugado formado por seis elétrons, populando o orbital molecular resultante da combinação de cinco orbitais p, com nitrogênios atuando de

formas diferentes na organização eletrônica. Enquanto o nitrogênio ligado ao hidrogênio (posição 1) contribui formalmente com dois elétrons para a ressonância, o outro (posição 3) apresenta um par de elétrons não ligantes em orbital sigma perpendicular aos orbitais π . Portanto, no IMZ neutro o nitrogênio desprotonado (posição 3) é do tipo piridina (**Figura 18**), visto que pode atuar como base devido a disponibilidade do par eletrônico, enquanto o nitrogênio (posição 1) é do tipo pirrol, por se comportar como ácido fraco. Nesse sentido, considerando as espécies neutras, a ordem de basicidade observada para esses três heterociclos é IMZ>piridina>pirrol, uma vez que a protonação do pirrol envolve utilização dos elétrons envolvidos no sistema π , levando à perda da aromaticidade. A piridina, por sua vez, apresenta maior basicidade que o pirrol devido a presença do par de elétrons isolado, entretanto, por possuir apenas um nitrogênio para acomodar a carga positiva originada com a protonação, seu ácido conjugado tem menor estabilidade que a forma catiônica do IMZ (CAMPOS, 2017).

Figura 18. Sistema imidazólico (CAMPOS, 2017).



2.4 Derivados imidazólicos a partir da β -lapachona

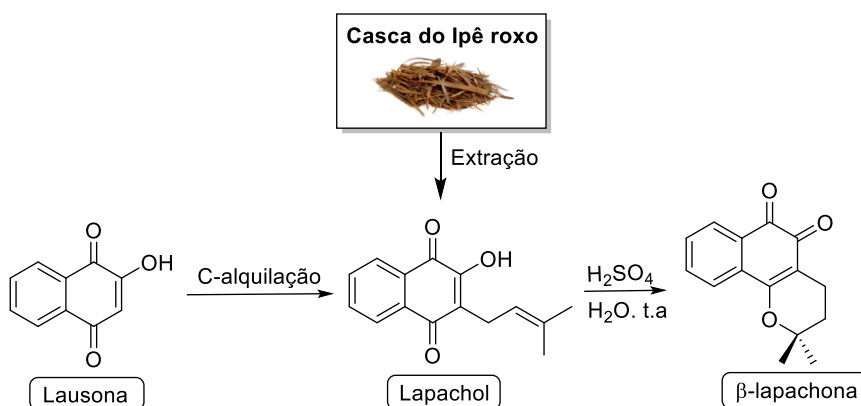
2.4.1 β -Lapachona

A β -lapachona é uma *orto*-naftoquinona natural encontrada como constituinte minoritário do cerne de árvores da família *Bignoniaceae*, conhecidas no Brasil como ipês. Esta molécula é conhecida desde 1858, e é facilmente extraída da serragem da madeira de espécies de ipês (FERREIRA *et al.*, 2010).

A β -lapachona foi preparada pela primeira vez, em 1892, a partir do lapachol por Hooker (HOOKER, 1892). Desde então os protocolos comumente utilizados para a síntese da β -

lapachona são baseados na ciclização intramolecular catalisada por ácido do lapachol, o qual é também obtido do cerne das árvores conhecidas como Lapacho (ipê roxo), ou sintetizado a partir da 2-hidroxi-1,4- naftoquinona (Lausona, **Esquema 4**) (HOOKER, 1936; FERREIRA *et al.*, 2010).

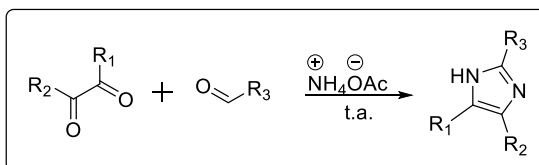
Esquema 4. Rotas de síntese para a β -lapachona.



2.4.2 Principais rotas de síntese

A síntese de imidazóis a partir de naftoquinonas ocorre através de uma reação de condensação entre a *o*-quinona, um aldeído e amônia, uma reação conhecida desde o século XIX para α -dicetonas (reação de Radziszewski) (**Esquema 5**). Quando o aldeído empregado é o formaldeído e a fonte de nitrogênio é a amônia, os imidazóis originados não apresentam grupos substituintes nas posições 1, 2 e 3.

Esquema 5. Rota de síntese de Radziszewski.



Esta característica faz com que esses imidazóis sirvam como base para a síntese de outros derivados, agindo, por exemplo, como nucleófilos em reações de substituição nucleofílica (S_N2) e como substratos em reações de substituição eletrofílica aromática (SEAr) (NATH & CHAUDHURI, 2008; CHHATTISE *et al.*, 2008; SILVA, 2016).

No entanto, a aplicação desses compostos ainda é consideravelmente pouco explorada como sensores fluorescentes, o que torna uma oportunidade de desenvolvimento, além das aplicações biológicas conhecidas na literatura.

A existência de apenas uma etapa na síntese (reação multicomponente), além de fatores como a utilização de etanol como solvente verde e obtenção de poucos resíduos (água e/ou ácido acético) ao final da síntese, facilitam a ampliação da escala de produção do corante sintetizado, tornando-se um diferencial de aplicação da rota sintética.

Capítulo 3 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar um derivado de imidazol fluorescente que possa atuar como sensor para ácido, sendo de rota sintética simples e de fácil purificação, além de estudar as propriedades fotofísicas do composto.

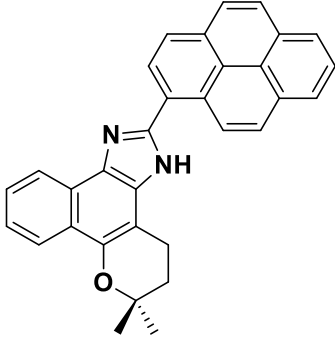
3.1 Objetivos específicos

- _ Sintetizar o corante e caracterizá-lo;
- _ Imobilizar o corante;
- _ Estudar espectroscopicamente o estado sólido e em solução;
- _ Avaliar a atividade sensorial do material.

Capítulo 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese do 6,6-dimetil-2-(piren-1-il)-1,4,5,6-tetra-hidrobenzo[7,8]-cromeno[5,6-*d*]imidazol

Em um balão de 50 ml foram adicionados 1 mmol de 1-pirenocarboxaldeído, 1 mmol de β -lapachona, 8 mmol de acetato de amônio e 20 ml de etanol anidro (HPLC). Após completa solubilização, colocou-se o sistema sob agitação magnética e refluxo durante 4 h. Concluindo-se o término da reação (conforme indicado por CCD), o excesso de solvente foi destilado, utilizando o rotoevaporador e em seguida filtrou-se o sólido amarelo obtido, lavando-se com etanol gelado. Por fim, o produto secou à temperatura ambiente.

	<p>6,6-dimetil-2-(piren-1-il)-1,4,5,6-tetrahidrobenzo[7,8]cromeno[5,6-d]imidazol.</p> <p>Rendimento: 95%, p.f.: 258-259.</p> <p>IV (KBr, $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$): 3423 (N-H_{Ar}), 2971 e 2848 (C_{sp3}-H), 1637 (C=C), 1577 (C=N), 1259 (C-N), 1157 e 1056 (C-O-C). HRMS: calculado para C₃₂H₂₄N₂O, m/z = 453,1961; encontrado m/z = 453,1987 [M+H]⁺.</p>
---	---

4.1.1 Preparação das placas de sílica adsorvidas com o derivado de imidazol

Primeiramente cortou-se discos (diâmetro de 2,0 cm) a partir das placas cromatográficas de sílica (sem indicador de fluorescência), estas foram compactadas e submergidas em solução do derivado de imidazol (concentração de $2,24 \times 10^{-4}$ mol/L em DCM) por 10 minutos, em seguida os discos foram removidos da solução e secos à temperatura ambiente.

4.1.2 Preparação dos filmes de policarbonato com o derivado 1

Inicialmente cortou-se quadrados de policarbonato com lados de 1,0 cm e espessura de 2 mm, solubilizou-o em 5 ml de DCM contendo 1 mg do composto **1**. Em seguida, 1 ml dessa solução foi gotejada em uma placa de vidro, formando-se uma película após secagem total à temperatura ambiente.

O mesmo procedimento foi repetido para as películas sem a presença do composto **1**.

4.2 Ponto de Fusão

O ponto de fusão foi determinado utilizando-se um equipamento de medição de ponto de fusão da Fisatom (modelo 431) e não foi corrigido.

4.3 Espectroscopia no Infravermelho

O equipamento utilizado foi um espectrômetro Shimadzu-IRAffinity. Para estas medidas utilizou-se pastilhas de KBr (concentração de 0,015% em massa) e a região analisada foi compreendida entre $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, aplicando-se 16 varreduras.

4.4 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS)

As análises de HRMS foram obtidas em um espectrômetro MS-Bruker Daltonics Micro TOF (analisada por tempo de voo) e fonte ESI (+).

4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C de **1** foram registrados no espectrômetro Bruker DPX-500 com frequências de 500 e 125 MHz, respectivamente à temperatura de 298 K. Pesou-se 10 mg da amostra e solubilizou-se em 0,6 ml de DMSO- d_6 para realização das análises.

4.6 Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis

Os espectros de absorção UV-vis foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, variando-se os comprimentos de onda de 250-600 nm. As amostras foram analisadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm e volume total de 3mL

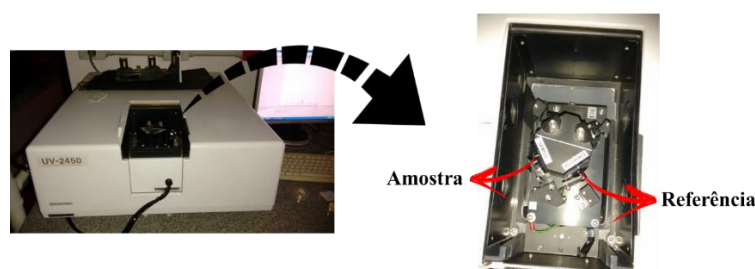
4.6.1 Efeito do solvente na absorção

As soluções foram preparadas em solventes com grau espectroscópicos HPLC da TEDIA: tolueno (TOL), tetra-hidrofurano (THF), diclorometano (DCM), acetona (ACT), metanol (MeOH), dimetilformamida (DMF), acetonitrila (ACN), dimetil sulfóxido (DMSO), carbonato de propileno (CP), etanol (EtOH), propanol (PrOH), isopropanol (iPrOH), *t*-butanol (tButOH), ciclo-hexanol (cHxOH) e hexafluoroisopropanol (HFIP), com concentração de $5,62 \times 10^{-6}$ mol/L

4.6.2 Estudo da absorção e reflectância do estado sólido

As análises de absorção e reflectância difusa do estado sólido foram obtidos utilizando-se o módulo de sólidos e padrão de sulfato de bário como referência. Adotou-se uma variação na escala de 350 à 800 nm.

Figura 19. Visão interna do espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 com módulo para absorção e reflectância dos sólidos.



4.7 Espectroscopia de Emissão de Fluorescência no estado estacionário

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando-se o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments, modelo F9000 e modelo FS5, com lâmpada de xenônio (Xe900, 450 W) e monocromador TMS300, acondicionando-se as soluções em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, excitando-as nos comprimentos de ondas máximos de absorção, indicados nas **Tabelas 1 e 2**.

4.7.1 Efeito do solvente na emissão

Inicialmente ajustou-se a concentração das soluções para absorvância 0,1 no comprimento de onda de absorção máxima em cada solvente (**Tabela 1**). Em seguida os espectros de emissão foram obtidos na região de ($\lambda_{exc} + 20$ nm) a 700 nm no modo de ângulo reto (**Figura 20**).

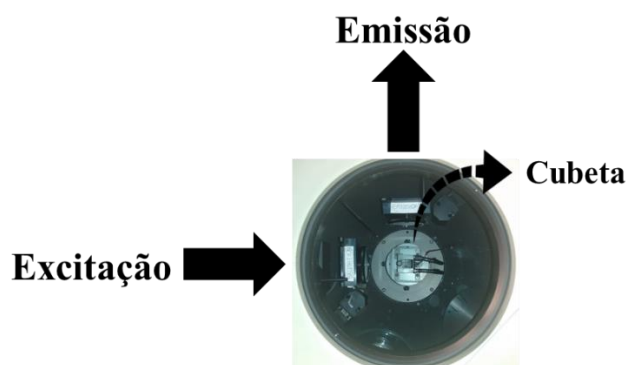
Tabela 1. Comprimentos de onda máximo de absorção para os solventes com diferentes polaridades.

1	Tolueno	THF	DCM	ACT	MeOH	DMF	ACN	DMSO	CP
λ_{exc} (nm)	410	407	394	375	393	407	390	408	404

Tabela 2. Comprimentos de onda máximo de absorção para os solventes próticos.

1	MeOH	EtOH	PrOH	iPrOH	tButOH	cHxOH	HFIP
λ_{exc} (nm)	393	385	385	385	385	385	372

Figura 20. Vista interna do espectrofluorímetro utilizado com módulo de ângulo reto.



4.7.2 Efeito da agregação em solução na emissão

Inicialmente, preparou-se soluções de 10%, 20%, 40%, 60%, 80%, 90% e 95% de água em THF, completando-se até 100% com THF seco em tubos de ensaio com rosca (10 ml). Em seguida, 40 μL da solução mãe de **1** em THF, com concentração de $2,21 \times 10^{-4}$ mol/L, foi adicionado à 2,0 ml da proporção de 10% H_2O / 90% THF, obtendo-se absorvância de aproximadamente 0,09 em 400 nm. O mesmo procedimento foi realizado para as demais proporções citadas anteriormente.

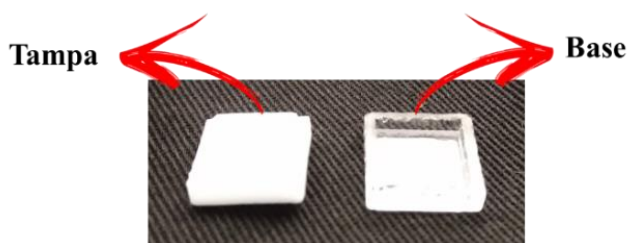
4.7.3 Efeito da concentração na emissão

Preparou-se soluções com concentrações de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} mol/L a partir de **1** em tolueno. Os espectros de emissão foram obtidos de acordo com os seguintes parâmetros: $\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm, fendas de emissão e excitação igual a 1,0 nm, 3 repetições (a fim de maximizar a razão sinal/ruído) e modo *front face* (ângulo de 45°) para as duas maiores concentrações (com objetivo de evitar o efeito filtro).

4.7.4 Estudo da fluorescência no estado sólido

Inicialmente preencheu-se a cubeta para sólido (**Figura 21**) até formar uma camada totalmente preenchida, em seguida, lacrou-a e realizou-se as análises com o suporte *front face*.

Figura 21. Porta-amostra para sólido.



4.8 Espectroscopia de Emissão de Fluorescência Resolvida no Tempo

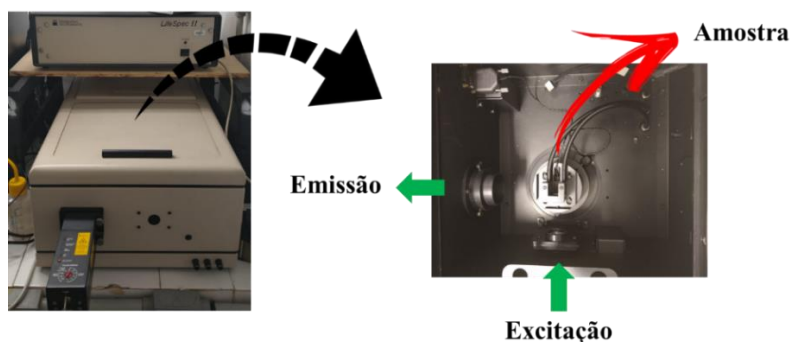
O tempo de vida de fluorescência (τ) descreve o tempo médio que um elétron no estado excitado permanece nesse mesmo estado antes de relaxar ao estado fundamental via emissão de fótons (BOREHAM *et al.*, 2016). O tempo de vida da fluorescência depende da taxa de emissão de fótons k_r e da taxa dos processos de decaimento não radiativo k_{nr} (**Equação 2**).

$$\tau = \frac{1}{kr + knr}$$

Equação 2. Tempo de vida de fluorescência.

A fim de estudar o τ em solventes com diferentes polaridades utilizou-se o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments FLS980 (**Figura 22**), com laser de 405 nm, escala de tempo 20,0 ns e 15.000 contagens em TOL, THF, DCM, ACT, MeOH, DMF, ACN, DMSO e CP, com as absorvâncias em torno de 0,1. Além disso, o espectro do branco da lâmpada foi realizado com uma solução padrão de sulfato de bário em água para que o tempo de vida da lâmpada fosse descontado (correção).

Figura 22. Espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments FLS980: visão externa e interna.



4.9 Rendimento Quântico de Fluorescência

O rendimento quântico da fluorescência é definido como a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas ou a proporção de fótons emitidos por fótons absorvidos (**Equação 3**) (TURRO *et al.*, 2010).

$$\Phi = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}}$$

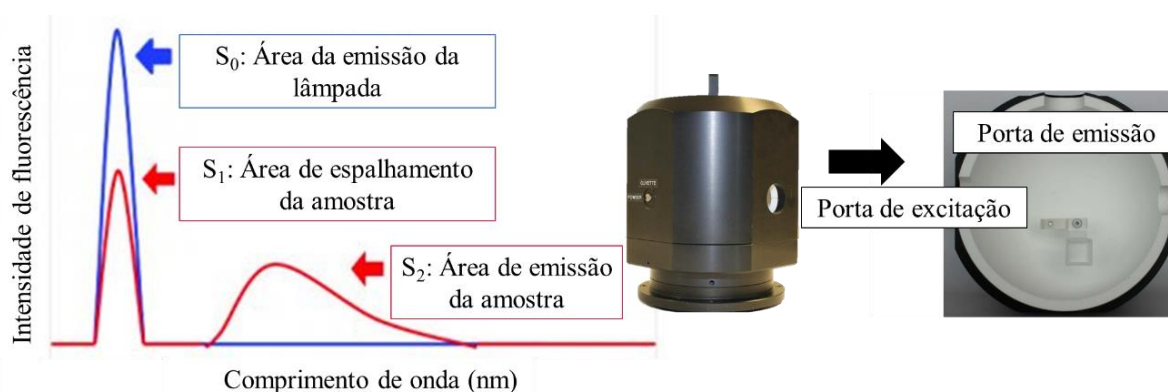
Equação 3. Rendimento quântico de fluorescência.

Obteve-se o valor de Φ_f utilizando-se a esfera de integração da Edinburgh Instruments com câmara de amostra FLS920 (**Figura 23**).

Para a execução do experimento, preparou-se soluções de **1** em TOL, THF, DCM, ACT, MeOH, DMF, ACN, DMSO e CP com absorvâncias de 0,1 no comprimento de onda de excitação. Inicialmente, realizou-se o espectro de emissão da lâmpada excitando nos respectivos comprimentos de onda de excitação (**Tabela 1**), com fendas de 1,0 nm e em cubetas

com caminho óptico de 1,0 cm. Logo depois, obteve-se o espectro de emissão das soluções com absorvâncias 0,1 de **1**, nos respectivos solventes, mantendo-se os parâmetros anteriores. Por fim, subtraiu-se o espectro da lâmpada do espectro da amostra (**Figura 23**).

Figura 23. Cálculo do rendimento quântico de fluorescência (esquerda) e a esfera de integração (direita).



4.10 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A partir da solução de H₂O:THF (95:5) verificou-se o tamanho das partículas formadas em solução, utilizando-se o PSS Nicomp NANO Z3000 com laser em 638,8 nm e faixa de detecção de 1 a 10.000 nm.

4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das placas de sílicas e filmes de policarbonato sem e com adsorção do composto sintetizado foi observada por MEV utilizando um Microscópio de Varredura FEI - Quanta 200 com lâmpada de filamento de tungstênio. Antes das análises, as amostras de placas de sílica e filmes de policarbonato foram revestidas com uma camada de ouro de 17,0 nm (processo de metalização).

As micrografias eletrônicas das amostras foram registradas com ampliações de 1000x, 5000x, 10000x e 15000x.

4.12 Teste de sensibilidade para ácidos

4.12.1 Em solução

Preparou-se quatro soluções de ácido trifluoracético (TFA), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) em tolueno com concentrações de 0,1 mol/L. Partindo-se dessas soluções adicionou-se alíquotas de uma solução concentrada ($2,21 \times 10^{-4}$ mol/L) de **1** em tolueno, obtendo-se uma concentração final de **1** igual a $5,3 \times 10^{-6}$ mol/L.

Medições de absorção e emissão de fluorescência foram realizadas a fim de se observar o comportamento com e sem os ácidos.

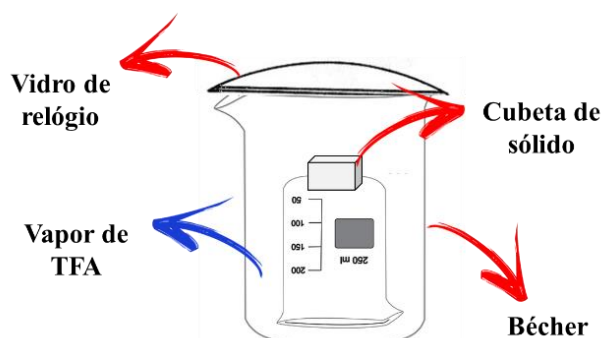
Em outro experimento variou-se a concentração de TFA em solução para verificar a sensibilidade na detecção para do ácido, executando-se as mesmas medições citadas anteriormente.

4.12.2 Em estado sólido

4.12.2.1 Em estado amorfo

Inicialmente preencheu-se a cubeta de sólido com pó do composto **1**, colocou-se a cubeta sobre um suporte dentro de um bécher e adicionou o ácido no bécher para que o sólido fosse exposto apenas ao vapor do ácido, o aparato montado para o experimento pode ser visualizado na **Figura 24**.

Figura 24. Esquemática do teste de **1** sólido (amorfo) sob exposição ao vapor de ácido.



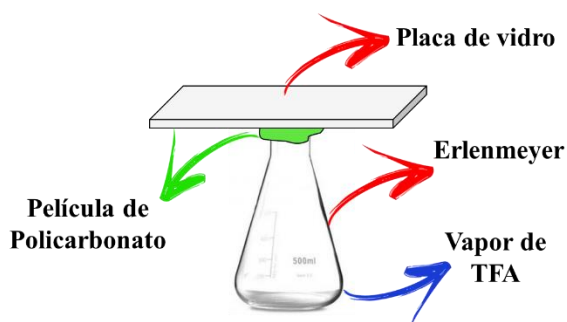
4.12.2.2 Placas de sílica

Após preparação das placas de sílica (**tópico 4.1.1**), estas foram fixadas em lâminas de vidro (com auxílio de fitas adesivas) e expostas ao vapor de ácido presente no interior de um erlenmeyer de 25 ml, sob diferentes tempos de exposição.

4.12.2.3 Filmes de policarbonato

Após preparação dos filmes de policarbonato (**tópico 4.1.2**), estes foram fixadas em lâminas de vidro (com auxílio de fitas adesivas) e expostas ao vapor de ácido presente no interior de um erlenmeyer de 25 ml, sob diferentes tempos de exposição. A **figura 25** representa o sistema utilizado para os testes com o vapor de ácido tanto para as placas de sílica como para os filmes de policarbonato.

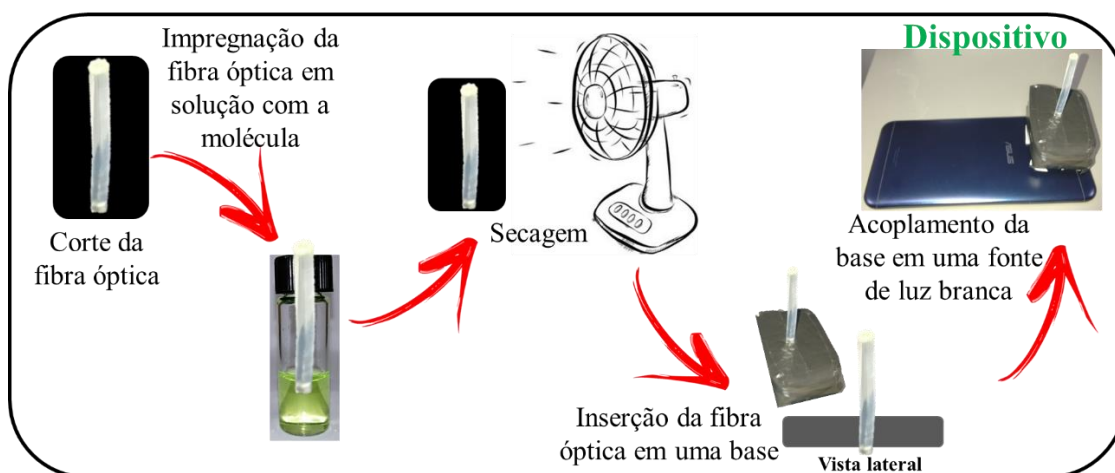
Figura 25. Esquematização do teste dos filmes de policarbonato/placa de sílica sob exposição ao vapor de ácido.



4.12.2.4 Fibras óticas

Em uma primeira etapa o cabo de fibra ótica foi cortado em segmentos de 5 cm e limpos com etanol. Em seguida inseriu-se a extremidade em uma solução $2,21 \times 10^{-4}$ mol/L de **1** em acetona por 10 min e realizou-se a secagem à temperatura ambiente. Após preparo, fixou-se o segmento uma base que posteriormente foi acoplado à uma fonte luminosa (**Esquema 6**).

Esquema 6. Etapas para elaboração do dispositivo detector de ácido.



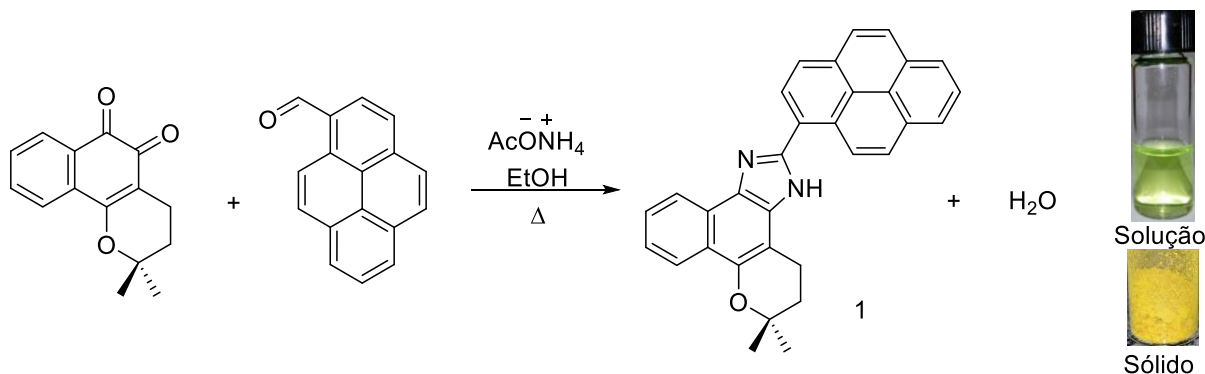
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da 6,6-dimetil-2-(piren-1-il)-1,4,5,6 tetra-hidrobenzo[7,8]cromeno [5,6-d]imidazol

5.1.1 Síntese

Realizou-se a síntese da molécula **1** utilizando-se a reação multicomponente de Radziszewski, a partir da condensação entre o 1-pirenocarboxaldeído, β -lapachona e acetato de amônio, em etanol sob refluxo (~ 85 °C) durante 4 horas (**Esquema 7**).

Esquema 7. Rota sintética da molécula 1.



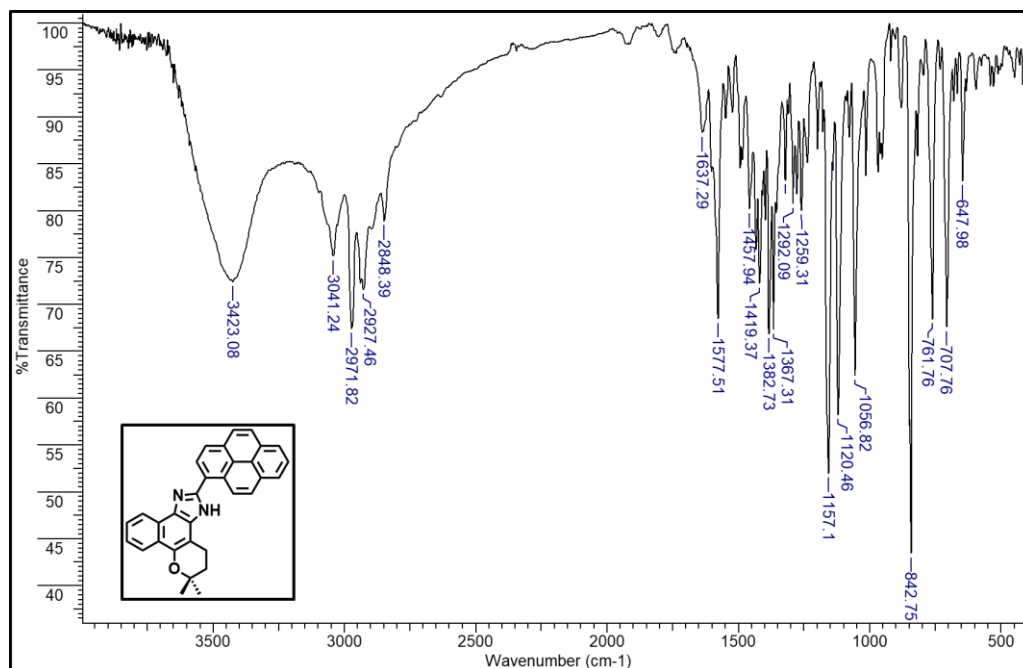
A reação foi monitorada por cromatografia em camada fina (CCF) com a mistura entre os eluentes hexano e acetato de etila na proporção de 5:1.

Após o término da reação, rota-evaporou-se a mistura para remoção do etanol, a fim de evitar que o mínimo de produto solubilizado fosse perdido durante a lavagem. Em seguida, lavou-se a mistura com etanol gelado com objetivo de retirar o ácido acético formado no meio reacional devido à interação do acetato de amônio com a água, obtendo-se um sólido de cor amarela com ponto de fusão na faixa de 258-259 °C e rendimento de 95%.

5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A **Figura 26** apresenta o espectro no infravermelho de **1**, onde a banda larga em 3423 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico do grupo NH aromático, seguido da banda de deformação axial do grupo do CH aromático (3041 cm^{-1}) e as deformações axiais assimétricas e simétricas características do grupamento metila (2971 e 2848 cm^{-1}) do anel cromeno provenientes da estrutura inicial da β -lapachona. Enquanto na região de baixa energia verificou-se bandas devido aos estiramentos ν C=C, ν C=N e ν C–N do anel aromático que representam respectivamente, absorções em 1637, 1577 e 1259 cm^{-1} , além de duas bandas em 1157 e 1056 cm^{-1} correspondendo respectivamente, à deformação axial assimétrica e simétrica do grupo C–O–C.

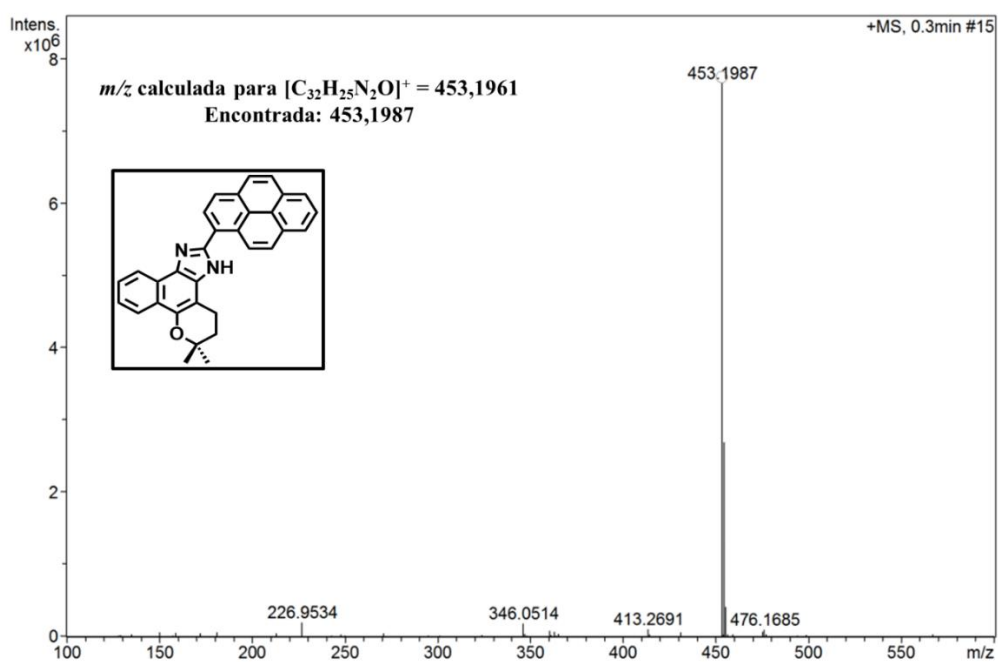
Figura 26. Espectro de Infravermelho de **1**.



5.1.2 Espectrometria de Massas de Alta Resolução (HRMS)

A análise por espectrometria de massas de alta resolução confirmou que o íon molecular (M^+) foi coerente com a fórmula molecular condensada do composto **1**, o que corrobora como resultado, a obtenção de um composto com alto grau de pureza. O espectro de massas obtido é mostrado na **Figura 27**.

Figura 27. Espectro de Massas de **1**.



5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Como esperado para a molécula **1** evidenciou-se nos espectros de RMN o equilíbrio tautomérico apresentado pelo núcleo de imidazol. A razão entre eles é de aproximadamente 2:1 em DMSO.

5.1.4.1 RMN ^1H

A **Figura 28** apresenta o espectro de RMN ^1H para **1** em DMSO- d_6 . Neste espectro a calibração foi feita com TMS e os sinais em 2,5 ppm e 3,3 ppm são referentes ao solvente (DMSO- d_6) e a água presente no mesmo, respectivamente. Neste espectro estão presentes 24 hidrogênios como o previsto conforme a fórmula molecular de **1** ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$).

Nos deslocamentos químicos de 13,08 e 13,54 ppm observou-se os sinais referentes ao hidrogênio N-H (sinais atribuídos aos tautômeros), por estarem mais desblindados, apresentam esse maior deslocamento químico, já na região de 8,62 ppm a 7,46 ppm podem ser observados os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos.

Figura 28. Espectro de RMN ^1H de **1**.

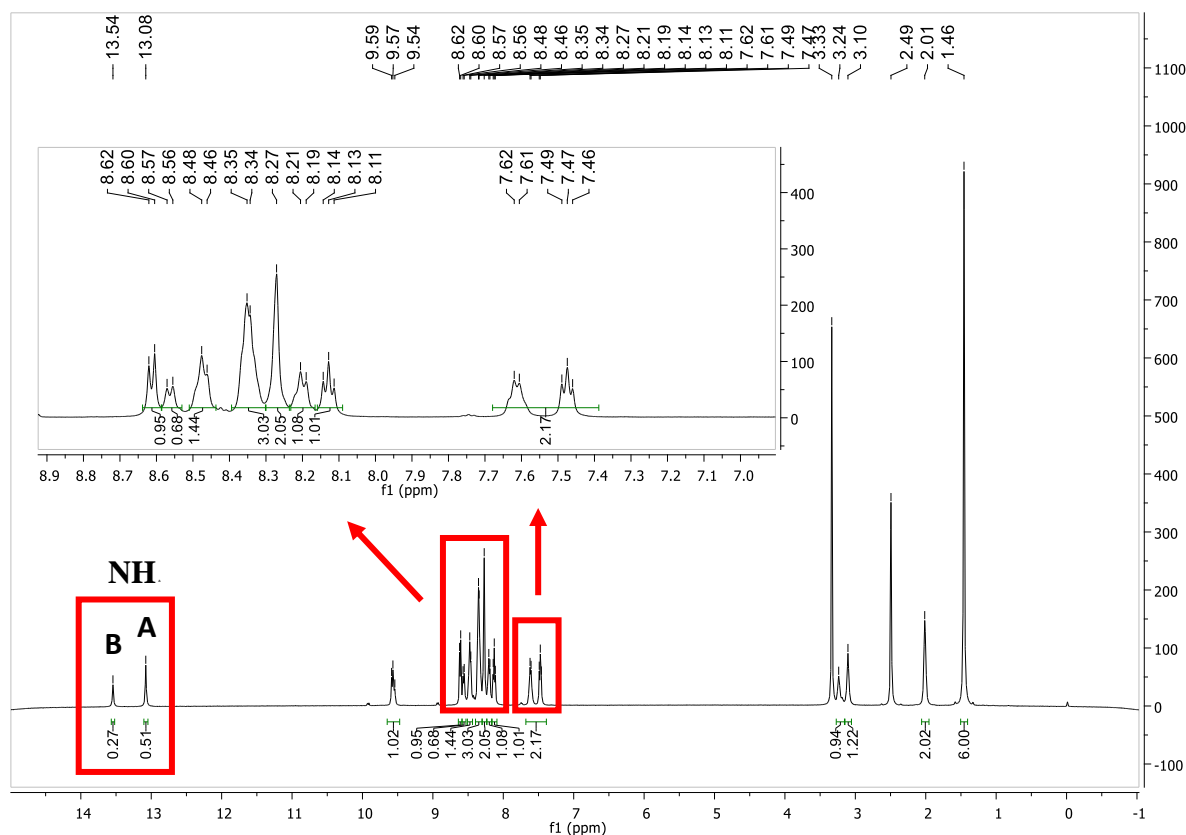
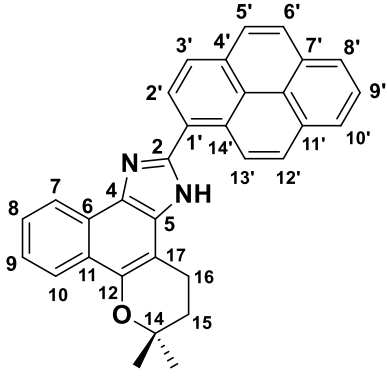


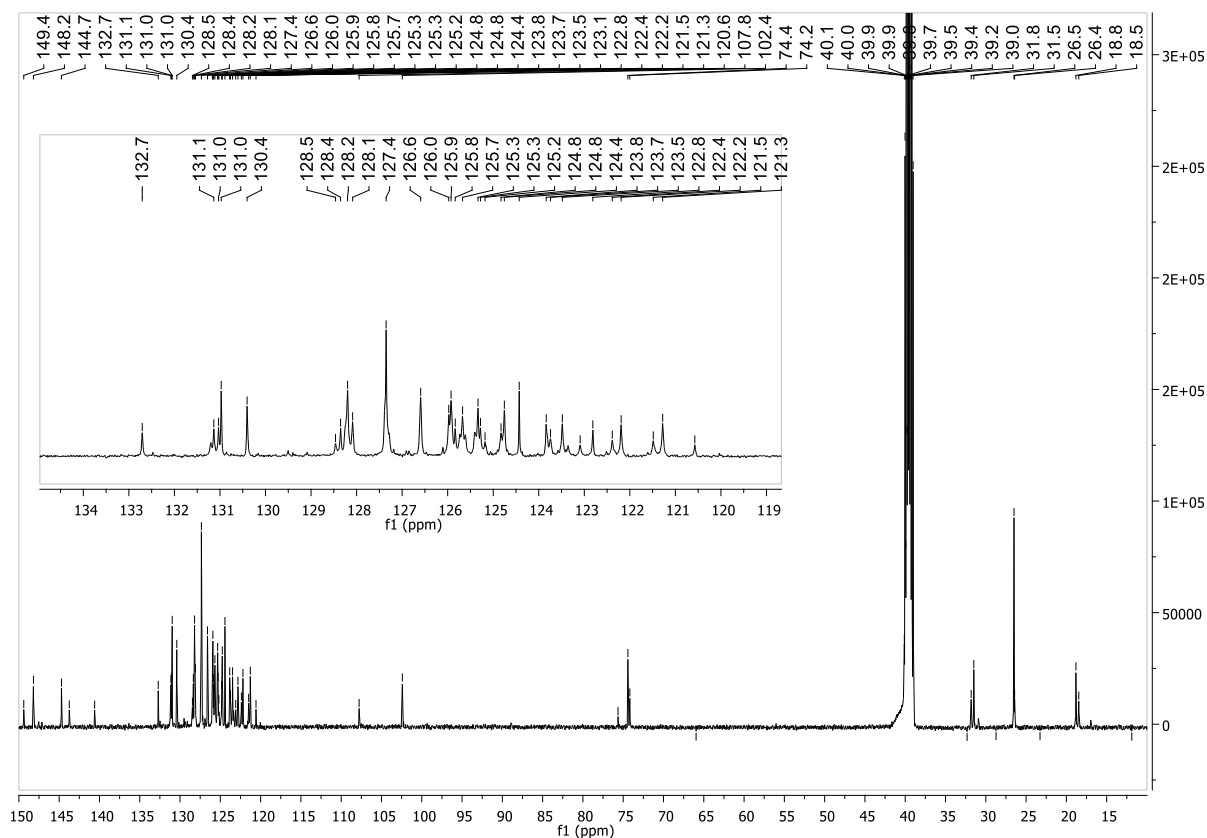
Tabela 3. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹H de **1**.

Átomo	δ (ppm)	Átomo	δ (ppm)	Estrutura
NH	A: 13,08 ; B: 13,54	H3'	8,27 – 9,59	
H7	A: 8,46 ; B: 4,48	H5'	8,27 – 9,59	
H8	7,46 – 7,49	H6'	8,27 – 9,59	
H9	7,61 – 7,62	H8'	8,27 – 9,59	
H10	8,14	H9'	8,27 – 9,59	
14-Me (2)	1,46	H10'	8,27 – 9,59	
H15	2,01	H12'	8,27 – 9,59	
H16	A: 3,10 ; B: 3,24	H13'	8,27 – 9,59	
H2'	8,19 ; 8,21	----	----	

A = tautômero majoritário e B = tautômero minoritário.

5.1.4.2 RMN ¹³C

O espectro de RMN de ¹³C do composto **1** em DMSO-*d*₆ (**Figura 29**), foi calibrado pelo próprio solvente DMSO-*d*₆. Pode-se destacar o sinal em 26,5 ppm referente ao carbono das metilas (CH₃) pertencentes ao anel cromeno oriundo da β-lapachona, os sinais mais deslocados no espectro relacionados aos carbonos vizinhos aos heteroátomos, e sinais na fase negativa do espectro DEPT-135 associados aos carbonos metilênicos (CH₂). Devido à existência de tautômeros, os sinais apareceram duplicados, o que tornou a identificação de cada deslocamento químico mais conturbado. Os sinais entre 120 e 133 ppm correspondem aos carbonos aromáticos, abrangendo provavelmente os carbonos C4', C7', C9' e C13', os quais não foram identificados devido ao problema exposto.

Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C de 1.Tabela 4. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ^{13}C de 1.

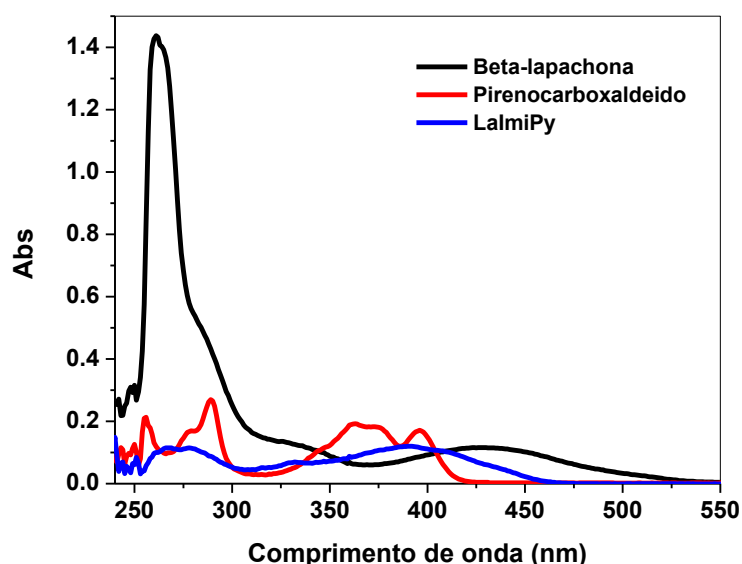
Átomo	ppm	Átomo	ppm	Estrutura
C2	149,4 / 148,2	C17	102,4 / 107,8	
C4	132,7 / 123,8	C2'	131,0	
C5	131,1 / 140,6	C3'	124,4	
C6	125,8 / 120,6	C4'	----	
C7	121,3 / 121,5	C5'	127,4	
C8	125,9 / 125,7	C6'	130,4	
C9	123,7 / 123,5	C7'	----	
C10	122,4 / 122,2	C8'	126,6	
C11	122,8 / 123,1	C9'	----	
C12	144,7 / 143,7	C10'	125,9	
C14	74,4 / 74,2	C11'	131,0	
14-Me	26,5	C12'	128,5	
C15	31,8 / 31,5	C13'	----	
C16	18,5 / 18,8	C14'	131,1	

5.2 Estudo fotofísico de **1**

5.2.1 Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis

Inicialmente registrou-se o espectro de absorção da molécula **1** e seus precursores (β -lapachona e 1-pirenocarboxaldeído) em DMSO a fim identificar alterações no perfil entre esses compostos e o produto. Pode-se verificar no espectro (**Figura 30**) um perfil de absorção diferente comparado aos precursores, destacando-se 3 principais bandas para cada composto: 361, 336 e 432 nm para LAP, 289, 366 e 396 nm para PYC e 277, 366 e 390 nm para o produto.

Figura 30. Espectro de absorção de LAP, PYC e **1** em DMSO.

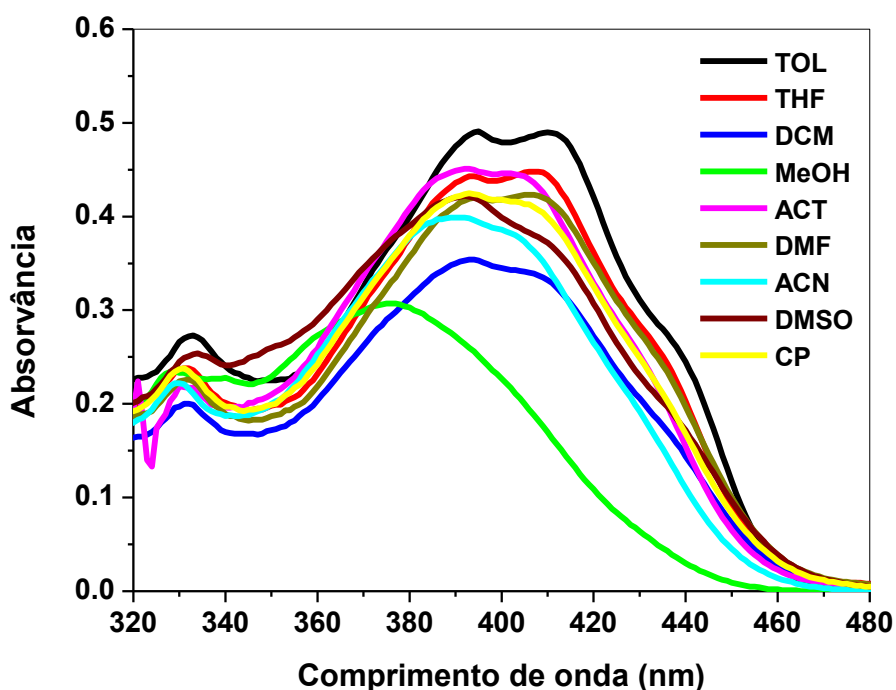


Em seguida solubilizou-se **1** em outros solventes a fim de avaliar o efeito da solvatação como pode ser visto no tópico **5.2.1.1**.

5.2.1.1 Efeito do solvente na absorção da molécula

Averiguou-se o comportamento da molécula **1** em solventes com diferentes polaridades (**Figura 31**) e observou-se um perfil semelhante para os solventes TOL, THF, DCM, ACT, DMF, ACN, DMSO e CP, enquanto em MeOH ocorre um deslocamento hipsocrômico de 25 nm em relação ao solventes anteriores, demonstrando uma melhor solvatação do nível S_0 (estado fundamental) da molécula em metanol. Esse fato deve-se provavelmente, às interações de hidrogênio entre os nitrogênios imidazólicos e as moléculas de metanol na esfera de solvatação, comportamento semelhante foi observado por Durairaj, A. *et al.* (2017) e Tabasi, Z. A. *et al.* (2018).

Figura 31. Espectro de absorção de **1** em solventes com diferentes polaridades.



A **Tabela 5** apresenta os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) da molécula **1** nos respectivos solventes citados na **Figura 31**, os gráficos referentes ao cálculo do ϵ encontram-se no **Capítulo 9 - Anexos**. Devido ao alto valor das constantes (ordem de grandeza: $\epsilon \sim 10^4$) na banda principal ($\lambda_{\text{máx}}$), indica que as transições eletrônicas referentes à essa banda são transições do tipo π - π^* (ZAYED *et al.*, 2018).

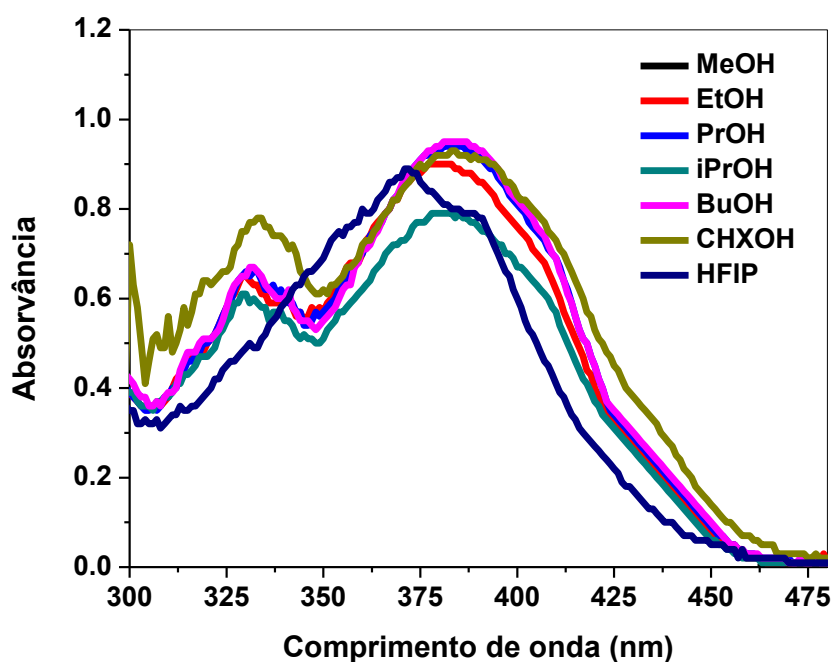
Tabela 5. Epsilon de **1** em solventes com diferentes polaridades e seus respectivos comprimentos de onda de excitação.

Solventes	TOL	THF	DCM	MeOH	ACT	DMF	ACN	DMSO	CP
$\lambda_{\text{abs máx}}$ (nm)	410	407	394	375	393	407	390	408	404
ϵ (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)	39171	34444	29299	16597	36576	21659	26398	27861	32070

Visto que o espectro de absorção em metanol deslocou-se hipsocromicamente, realizou-se a análise em diferentes solventes práticos (metanol, etanol, propanol, iso-propanol, *t*-butanol, ciclohexanol e hexafluoroisopropanol) (**Figura 32**) a fim de averiguar o comportamento da

molécula. Observou-se que em MeOH, EtOH, PrOH, iPrOH, tBuOH e CHXOH apresentava o mesmo perfil e em similares comprimentos de onda, sendo que para o HFIP ocorreu um deslocamento hipsocrômico relacionado aos demais solvente próticos, comportamento observado também por VAN HOUTEM *et al.* (2012) e NAGY *et al.* (2002), devido à forte interação de hidrogênio entre o solvente e a molécula **1**, ocorrendo uma estabilização do estado fundamental e consequente deslocamento para menores comprimentos de onda.

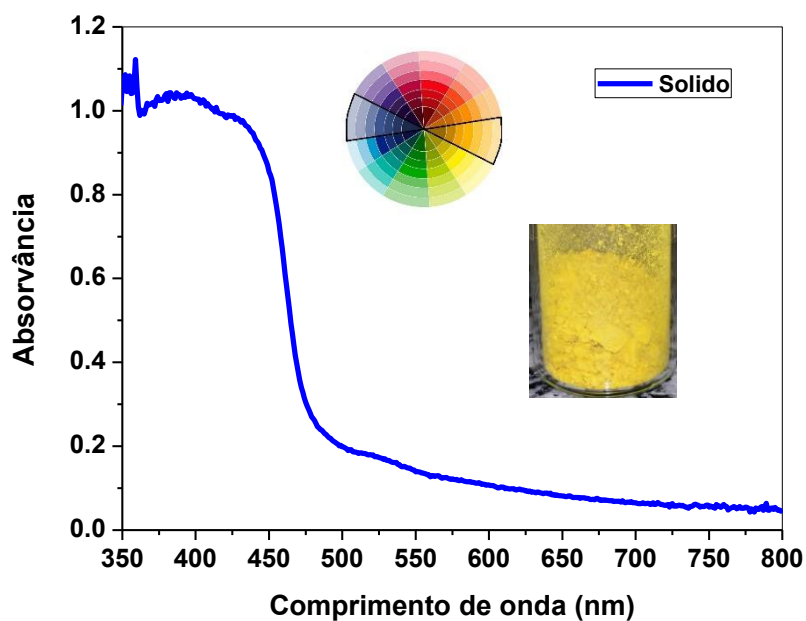
Figura 32. Espectro de absorção de **1** em solventes próticos com diferentes polaridades.



5.2.1.2 Estudo da absorção do estado sólido

No estado sólido observou-se um máximo de absorção em torno de 400 nm semelhante à absorção em solução (**Figura 33**).

Figura 33. Espectro de absorção do estado sólido.



5.2.2 Espectroscopia de Fluorescência no estado estacionário

5.2.2.1 Efeito do solvente na emissão

O espectro de emissão da molécula **1** (**Figura 34**) apresenta um deslocamento batocrômico de 42 nm entre o solvente menos polar (TOL) e o mais polar (CP), de acordo com o aumento da polaridade dos solventes (solvatocromismo positivo), indicando uma melhor solvatação do estado excitado (YADAV *et al.*, 2019), o que diminui o GAP de energia entre os estados fundamental e excitado, e conseqüentemente provoca um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Na **tabela 6**, pode-se verificar os comprimentos de onda referentes aos máximos de emissão de fluorescência em cada solvente estudado.

Figura 34. Espectro de emissão de fluorescência em solventes com diferentes polaridades.

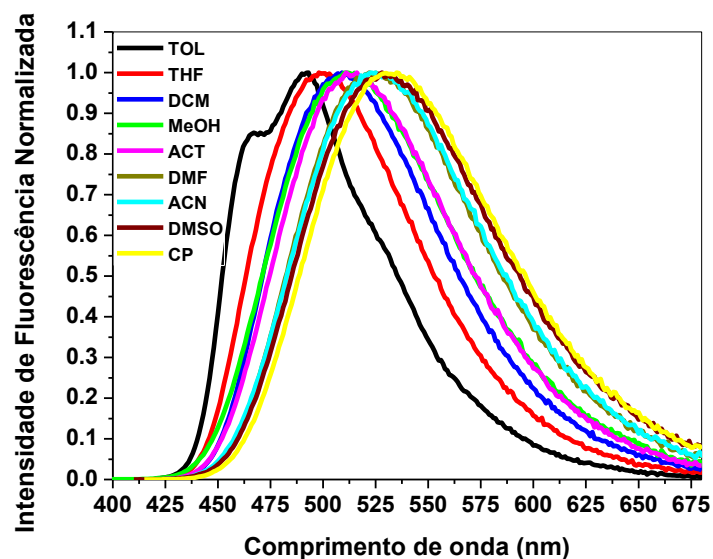
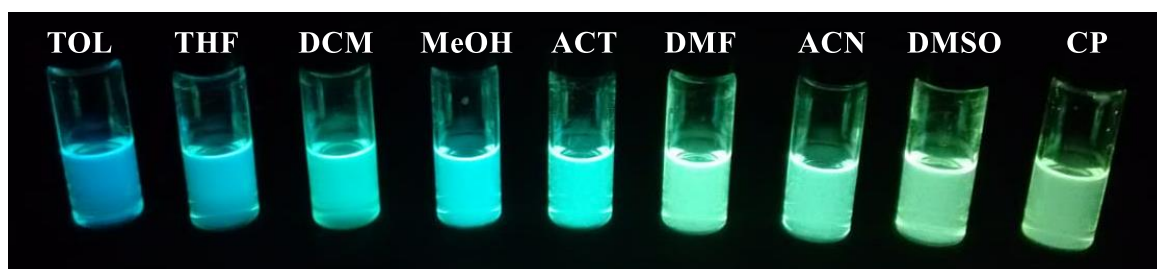


Tabela 6. Comprimentos de onda máximos de emissão de **1** em solventes com diferentes polaridades.

Solventes	TOL	THF	DCM	MeOH	ACT	DMF	ACN	DMSO	CP
$\lambda_{em_{m\acute{a}x}}$ (nm)	492	500	509	511	515	522	525	528	535

Pode-se verificar na **Figura 35** o fenômeno de solvatocromismo identificado nos espectros de emissão de fluorescência (**Figura 34**), onde em tolueno (apolar) a molécula **1** apresentou emissão azul e em carbonato de propileno (polar) apresentou emissão verde sob irradiação com luz UV (365 nm).

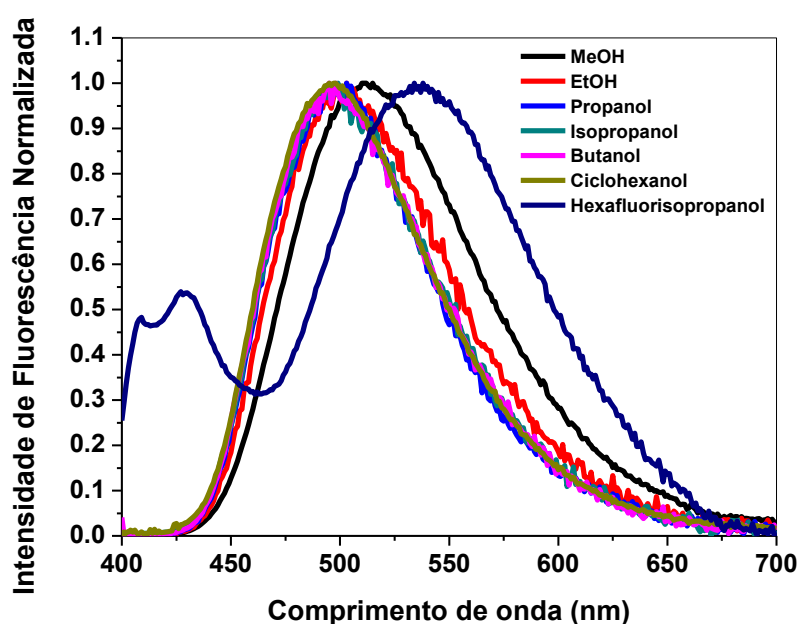
Figura 35. Efeito solvatocrômico de **1** sob luz UV.



Enquanto o espectro de emissão da molécula **1** (**Figura 36**) em solventes próticos com diferentes polaridades apresenta um deslocamento batocrômico de 41 nm, destacando-se o hexafluoroisopropanol com emissão na região do amarelo. Esse fato deve-se à maior interação de hidrogênio existente entre as moléculas de imidazol e do solvente hexafluoroisopropanol perante os demais solventes próticos (CERÓN-CARRASCO *et al.*, 2014). Destaca-se a emissão

dual observada em HFIP, onde a banda de emissão em menor comprimento de onda associa-se à emissão local (LE) do pireno, enquanto a banda mais intensa em 545 nm pode ser atribuída à emissão do estado Franck-Condon ICT.

Figura 36. Espectro de emissão de fluorescência em solventes próticos com diferentes polaridades.



Esse comportamento solvatocrômico positivo observado nos diferentes solventes utilizados, indica um maior momento dipolo no estado excitado que o estado fundamental ($\mu_e > \mu_f$) e, conseqüentemente, características de transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado da molécula (KHOPKAR *et al.*, 2018).

Com o objetivo de adquirir uma compreensão microscópica dos efeitos intermoleculares que governam as propriedades de absorção e fluorescência da sonda solvatada, como modificações estruturais induzidas por solvente, efeitos de polarização, interações de hidrogênio, efeitos de polarização e agregação de solutos (MARINI, *et al.*, 2010). As propriedades solvatocrômicas positivas da molécula foram avaliadas quantitativamente com o auxílio dos modelos de Lippert-Mataga, Mc-Rac, e parâmetro empírico de polaridade de solvente – ET(30) (**Figuras 37, 38 e 39**).

Com o objetivo de calcular as correlações de Lippert Mataga, alguns parâmetros são necessários como a polarizabilidade orientacional dos solventes (Δf e Δf^*). Duas equações podem ser utilizadas:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

$$\Delta f' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 4}$$

No **Capítulo 9** encontram-se os procedimentos de cálculo, onde a equação de $\Delta f'$ é mais indicada para quando há possibilidade de rotações moleculares (CAO *et al.*, 2014) que formam transferência de carga intramolecular rotacional (do inglês *twisted intramolecular charge transfer*), a qual resulta em um aumento do decaimento não-radiativo (HAIDEKKER & THEODORAKIS, 2007). A **tabela 7** apresenta os valores calculados para cada solvente.

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de solvatação para solventes com diferentes polaridades.

Solvente	Constante dielétrica (ε)	Índice de refração (n)	Δf	$\Delta f'$	ET (30)	δ Stokes (nm)	δ Stokes (cm^{-1})
Tolueno	2,38	1,4969	0,013235	0,23413	33,9	90	111111,1
THF	7,58	1,4072	0,209572	0,6786	37,4	98	102040,8
DCM	8,93	1,4241	0,217137	0,71924	41,1	111	90090,1
MeOH	32,7	1,3284	0,308587	0,91319	55,5	136	73529,4
Acetona	20,7	1,3587	0,284307	0,86686	42,2	117	85470,1
DMF	36,7	1,4305	0,27438	0,92209	43,8	120	83333,3
ACN	37,5	1,3441	0,305416	0,92376	46	131	76335,9
DMSO	46,7	1,4783	0,263401	0,93813	45	120	83333,3
CP	64	1,4189	0,286787	0,95442	46,6	137	72992,7

Após a plotagem das polarizabilidades (abscissa) e os deslocamentos de Stokes (ordenada), verificou-se que ambas as equações demonstram uma correlação linear com $R^2 = 0,8064$ (**Figura 37**) e $R^2 = 0,8288$ (**Figura 38**), respectivamente, sendo sutilmente melhor para a equação 2, ou seja, além de haver uma dependência dos deslocamentos de emissão atribuída principalmente às interações dipolo-dipolo entre as moléculas de imidazol e as moléculas dos solventes, há uma tendência de formar rotômeros (IMATO *et al.*, 2019).

Figura 37. Modelo de Lippert Mataga – equação 1.

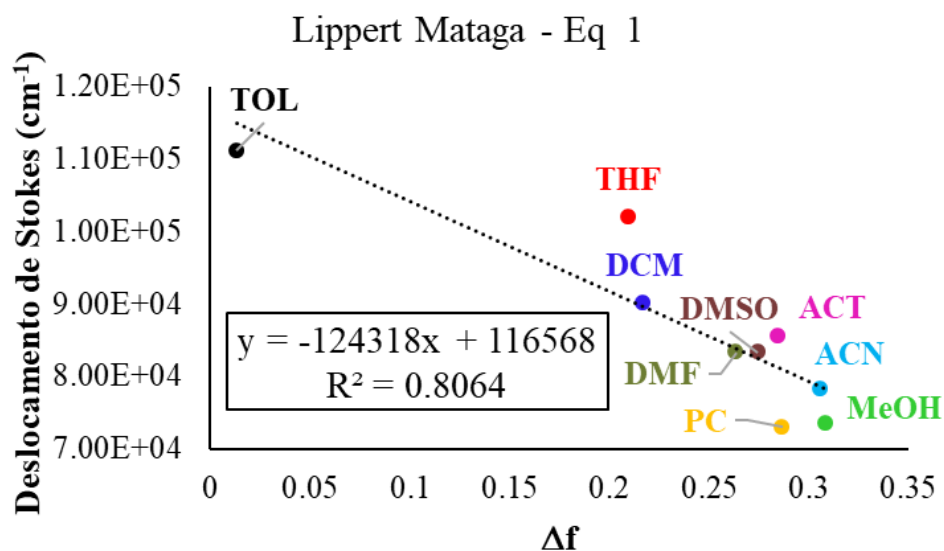
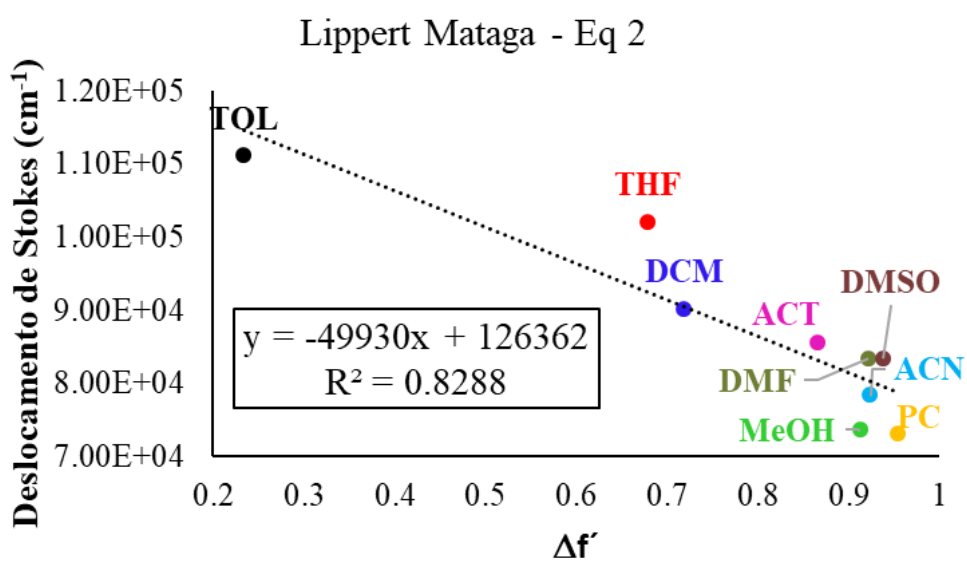
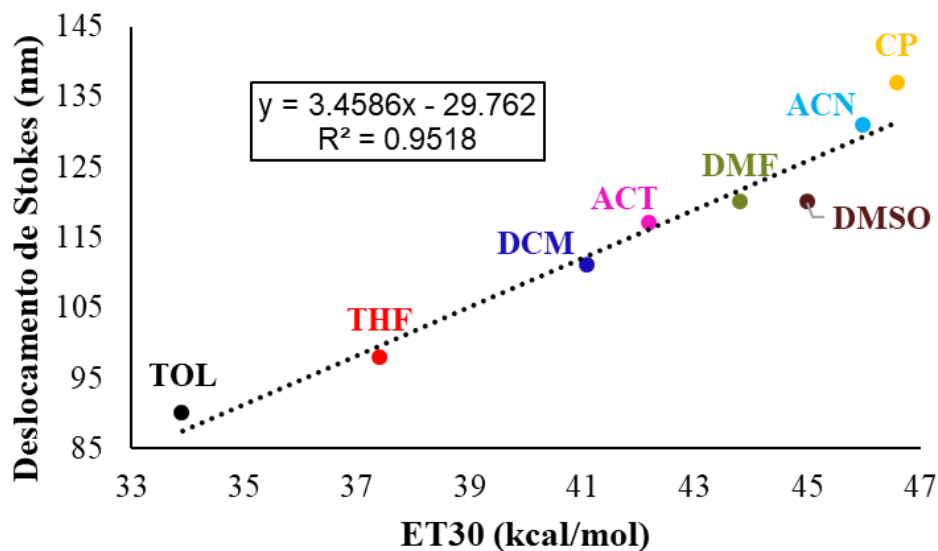


Figura 38. Modelo de Lippert Mataga – equação 2.



Um comportamento similar foi obtido pela escala de polaridade ET30 (Figura 39) com uma correlação linear superior ($R^2 = 0,9518$), reafirmando o fenômeno de solvatação à molécula citado anteriormente.

Figura 39. Modelo ET30 para solventes com diferentes polaridades.



Outro parâmetro analisado, além do ET(30), foi o parâmetro α de Kamlet-Taft realizado em solventes próticos, o qual avalia a acidez das interações de hidrogênio entre solvente e soluto. A **tabela 8** apresenta os dados utilizados para obtenção das correlações.

Tabela 8. Dados fotofísicos para solventes próticos (CERÓN-CARRASCO *et al.*, 2014).

Solventes	ET(30)	Parâmetro Kamlet-Taft (α)	δ Stokes (nm)	δ Stokes (cm^{-1})
Hexafluoroisopropanol	69,3	1,68	166	60241,0
Etanol	51,9	0,75	118	84745,8
2-propanol	48,6	0,53	114	87719,3
Metanol	55,5	1,00	136	73529,4
Propanol	50,7	0,68	118	84745,8
Terc-butanol	43,9	0,24	110	90909,1
Ciclohexanol	46,9	0,47	110	90909,1

As **Figura 40 e 41** apresentam as correlações obtidas para a molécula **1** em solventes próticos. Verificou-se uma correlação linear para o parâmetro de Kamlet-Taft ($R^2 = 0,9527$), portanto, pode-se inferir que há a presença de interações de hidrogênio entre **1** e os solventes.

Figura 40. Modelo ET30 para os solventes práticos com diferentes polaridades.

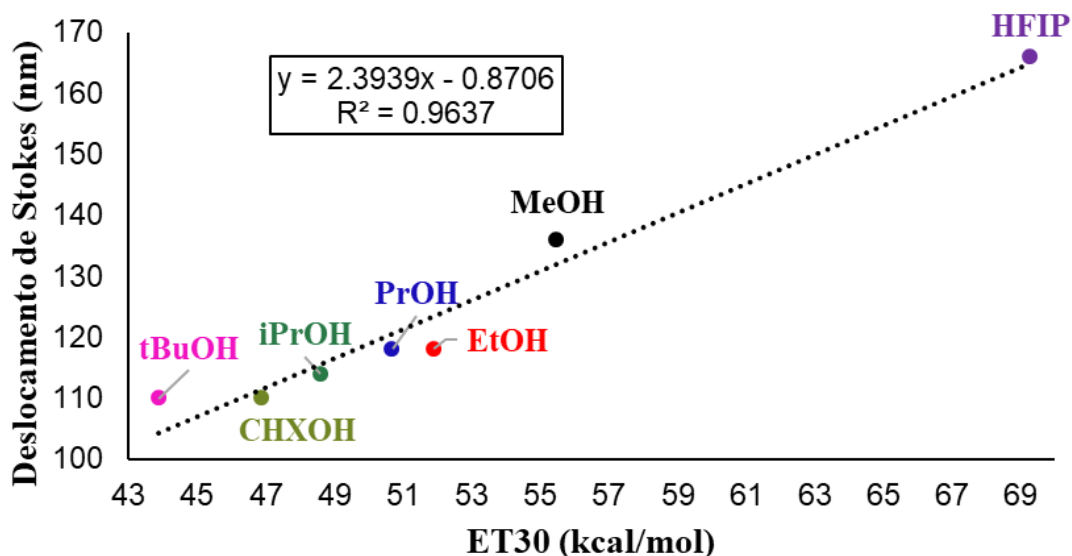
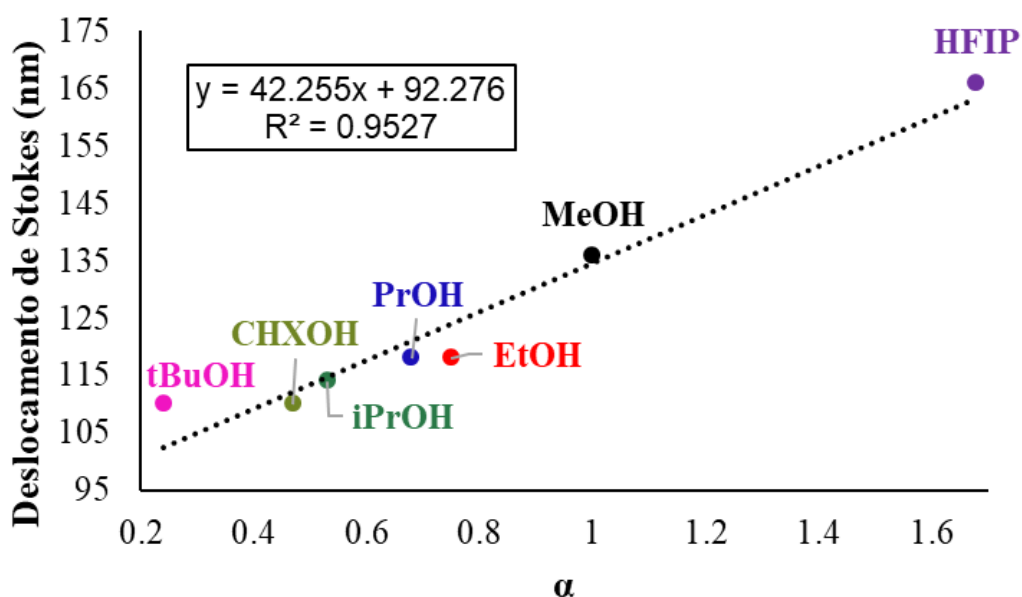


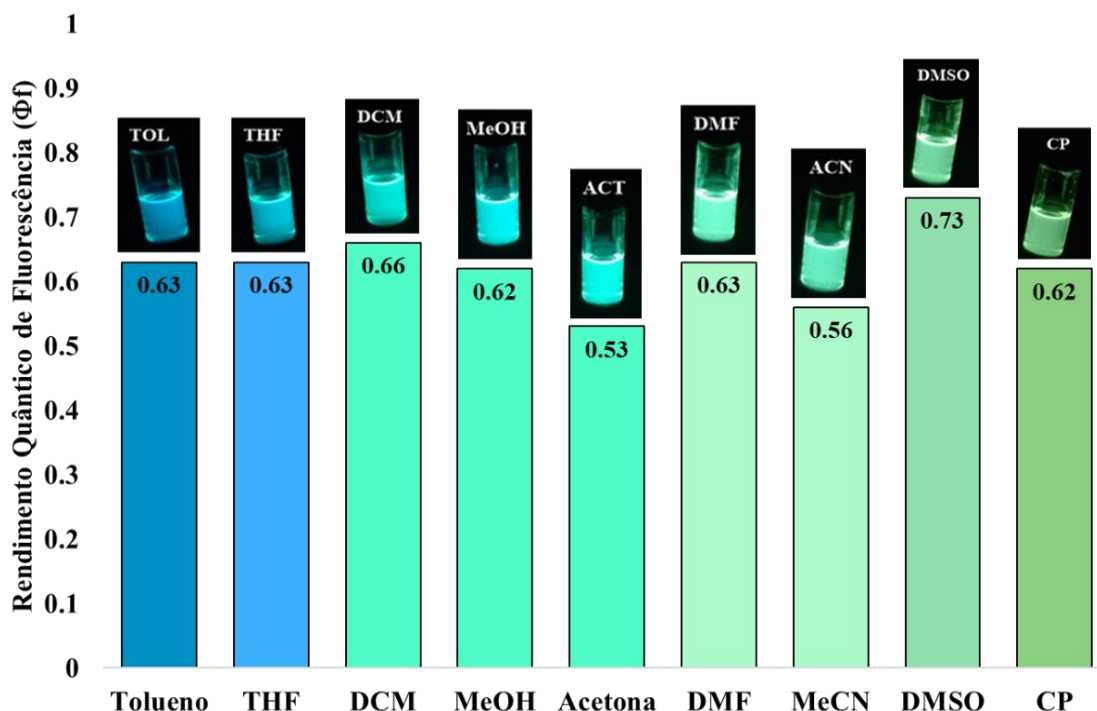
Figura 41. Correlação a partir do parâmetro α de Kamlet-Taft.



5.2.2.2 Rendimento Quântico de Fluorescência

Utilizando-se a esfera de integração, foram obtidos os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f) para **1** (solução com concentração de $5,3 \times 10^{-6}$ mol/L e absorção $\sim 0,1$ no λ_{exc}) para o TOL, THF, DCM, MeOH, ACT, DMF, ACN, DMSO e CP conforme pode ser visto na Figura 42. Pode-se destacar o DMSO como solvente em que a molécula **1** apresentou maior rendimento quântico, pois devido a maior viscosidade do dimetilsulfóxido, menor é a probabilidade de rotação, menor são os graus de liberdade e consequentemente maior é o Φ_f .

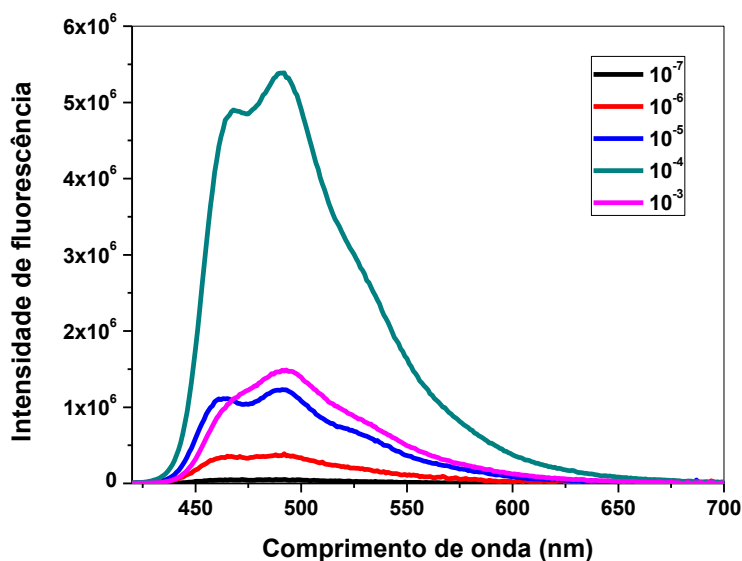
Figura 42. Rendimento quântico de fluorescência de **1** em diferentes solventes com absorção $\sim 0,1$.



5.2.2.3 Efeito da concentração na emissão de Fluorescência

A **Figura 43** mostra os espectros de emissão de fluorescência obtido utilizando-se concentrações na faixa de 10^{-7} a 10^{-3} mol/L para o corante em solução de tolueno com um comprimento de onda de excitação igual a 410 nm (**Tabela 3**). Como esperado, a intensidade de fluorescência aumentou de acordo com o aumento da concentração, à medida que mais moléculas absorviam luz. Neste experimento confirmou-se a ausência de excímeros em soluções concentradas, visto que o perfil de emissão é semelhante quando comparado em soluções diluídas. Conforme mencionado anteriormente, o processo ICT impede a formação dos dímeros.

Figura 43. Efeito da concentração (mol/L) de **1** em tolueno.



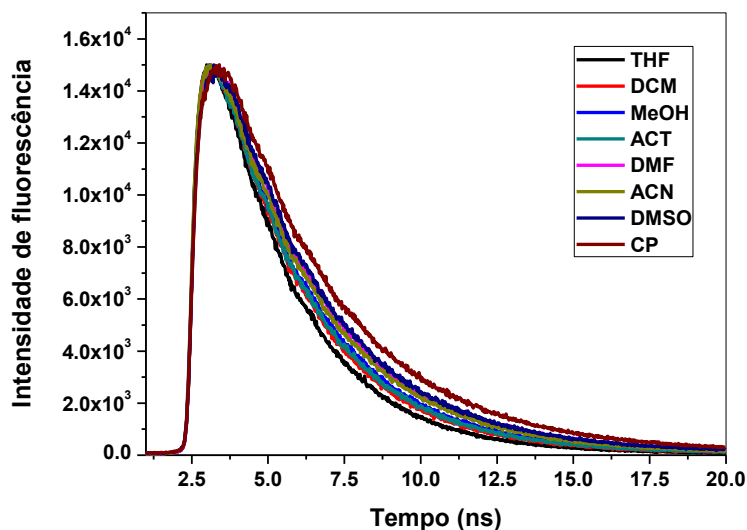
5.2.3 Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo

Os decaimentos do tempo de vida para a molécula **1** foram feitos nos máximos dos comprimentos de onda da emissão em cada solvente de acordo com a **tabela 4**. Observou-se apenas um tempo de vida (decaimento monoexponencial) (**Figura 44**) de **1** nos solventes testados.

Outra fato verificado foi o aumento do tempo de vida da emissão de fluorescência de acordo com o aumento da polaridade dos solventes (**Tabela 7**), o que corrobora com os resultados obtidos para a emissão de fluorescência (**Figura 34**), pois devido à maior estabilização do estado excitado, maior é o tempo para a molécula retornar ao estado fundamental, portanto, maior é o tempo de vida (ZHU *et al.*, 2016).

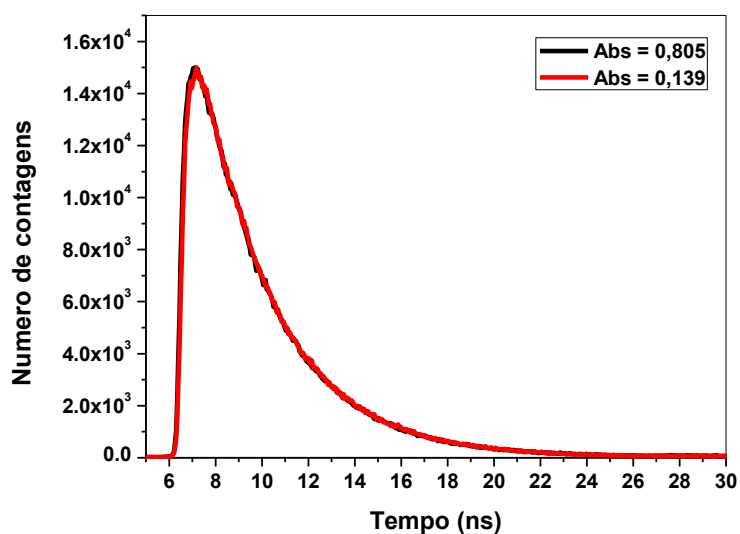
O tempo de vida do estado excitado relativamente curto (2,17 – 3,68 ns) de **1** em comparação ao pireno (390 ns em solventes não polares) deve-se à dois principais fatores: a presença de transferência de carga na estrutura (MAITY *et al.*, 2014) e devido à existência de transições S_0 - S_1 fortemente permitidas (SUBUDDHI *et al.*, 2006).

Figura 44. Tempo de vida de **1** em solventes com diferentes polaridades.



A fim de constatar a presença de um exciplexo devido à presença do pireno na estrutura do imidazol, realizou-se o tempo de vida de emissão de fluorescência em acetonitrila para uma solução diluída ($5,26 \times 10^{-6}$ mol/L) e outra concentrada ($3,05 \times 10^{-5}$ mol/L). Verificou-se o mesmo tempo de vida para as duas concentrações (**Figura 45**), este fato confirma a existência de apenas uma espécie em solução, excluindo a presença de dímeros e constatando os resultados obtidos anteriormente na emissão de fluorescência a partir da variação de concentração (**Figura 43**).

Figura 45. Tempo de vida de **1** em tolueno – efeito da concentração.



As constantes da taxa radiativa (K_r) e não-radiativa (K_{nr}) também foram calculadas a partir dos valores obtidos do tempo de vida de fluorescência e do rendimento quântico de fluorescência de acordo com a **Eq 1**. Os valores podem ser vistos na **tabela 9**. Em todos os casos, as constantes k_r mostraram ser superiores às constantes k_{nr} .

Tabela 9. Dados fotofísicos do rendimento quântico de fluorescência e do tempo de vida de fluorescência.

Solvente	Φ_f	τ (ns)	χ^2	k_r (10^9 s ⁻¹)	k_{nr} (10^9 s ⁻¹)
Tolueno	0,63	2,17	1,16	0,290323	0,170507
THF	0,63	2,66	1,05	0,236842	0,139098
DCM	0,66	2,88	1,03	0,229167	0,118056
MeOH	0,62	3,05	1,10	0,203279	0,12459
Acetona	0,53	2,95	1,06	0,179661	0,159322
DMF	0,63	3,33	0,99	0,189189	0,111111
ACN	0,56	3,26	1,04	0,171779	0,134969
DMSO	0,73	3,34	1,13	0,218563	0,080838
CP	0,62	3,68	1,09	0,168478	0,103261

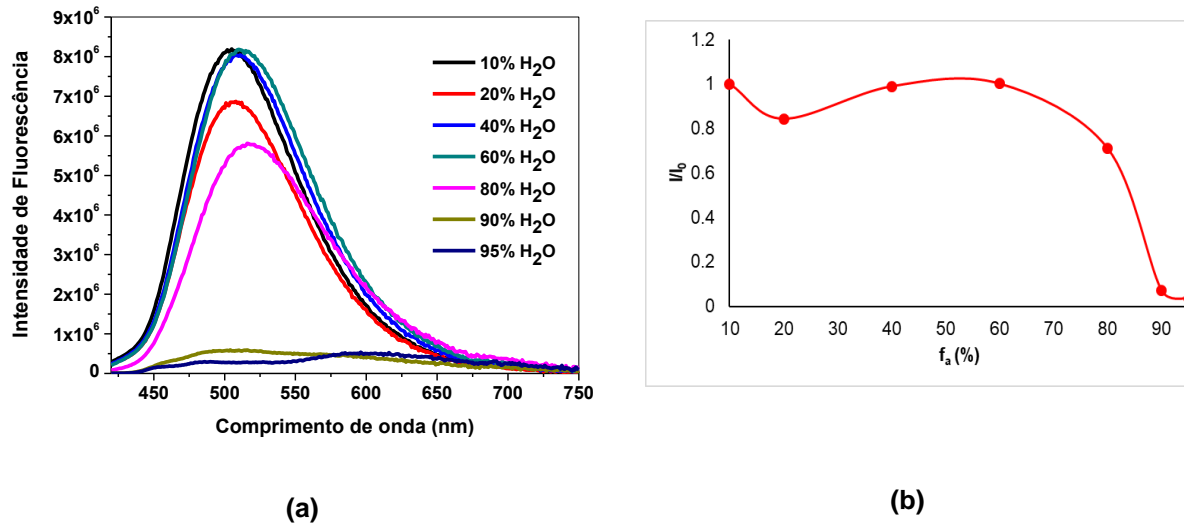
5.2.4 Efeito da agregação em solução na emissão

A agregação do cromóforo geralmente exerce dois efeitos nos processos de luminescência, a extinção da emissão de fluorescência causada pela agregação (ACQ) e a emissão induzida pela agregação (AIE). Esses dois efeitos são opostos e dependem da estrutura dos cromóforos e da interação de empacotamento (WANG *et al.*, 2015).

Devido ao caráter hidrofóbico de **1**, o aumento da porcentagem de água em solução THF/H₂O favoreceu a agregação entre as moléculas, ocorrendo o fenômeno ACQ com a supressão total da emissão de fluorescência após adição de 95% de água (**Figura 46-a**).

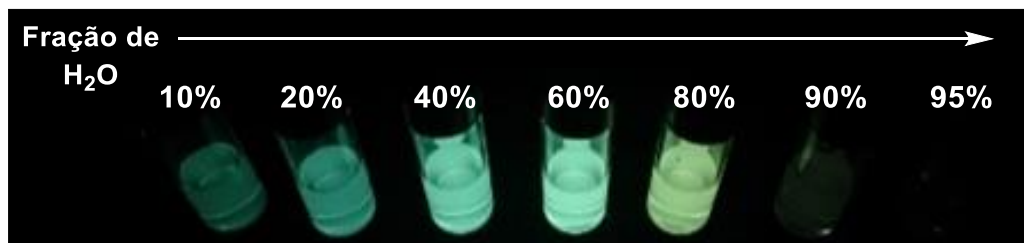
Observou-se que o decaimento da emissão de fluorescência não foi linear, tendo um máximo em torno da adição de 60% de água, provavelmente devido ao aumento da polaridade do solvente até o limite de solubilidade da molécula no meio (**Figura 46-b**) (BHATTACHARYYA *et al.*, 2019).

Figure 46. (a) Espectro da emissão de fluorescência – Efeito ACQ e (b) Máximos de emissão para cada proporção de H₂O.



A emissão de fluorescência em cada proporção de THF/H₂O realizada no experimento pode ser visualizada na **Figura 47**.

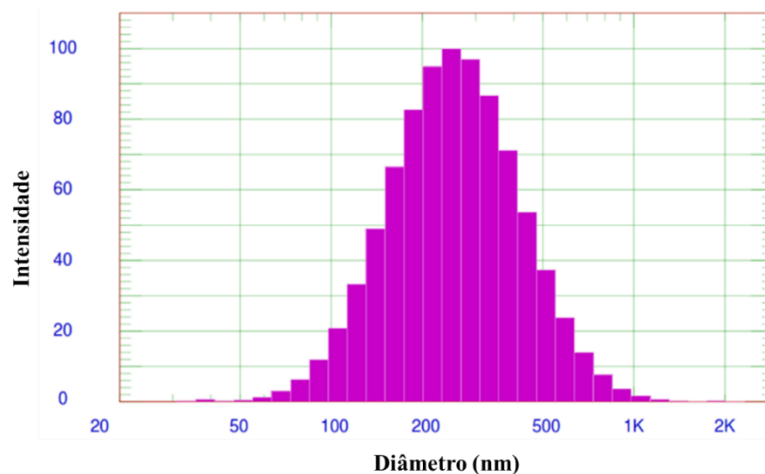
Figura 47 Fenômeno ACQ observado sob irradiação com lâmpada UV (365nm).



Verificou-se que o perfil de emissão de fluorescência da solução com 95% de água era semelhante ao perfil da emissão do sólido. Constatando-se a formação de agregados e suspeitando-se sobre a formação de nanopartículas.

Portanto, para comprovação, realizou-se o experimento de Espalhamento de Dinâmico de Luz para identificar o tamanho e possível formato dos agregados. Obteve-se um diâmetro médio de partícula de 288 nm com variância de 0,248 e formato esférico devido à distribuição encontrada (**Figura 48**).

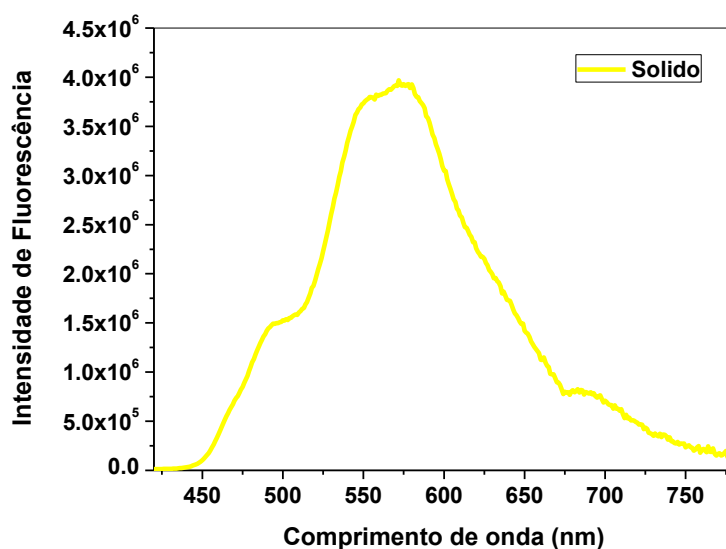
Figura 48. Distribuição do tamanho de partícula a partir da análise de DLS.



5.2.5 Estudo da fluorescência do estado sólido

O pireno possui um extenso sistema aromático, apresenta uma forte interação π -stacking e formação de excímero, causando a supressão da emissão de fluorescência com menor rendimento quântico de fluorescência no estado sólido (YANG *et al.*, 2020). De acordo com KATOH *et al.* (2009) o Φ_f do excímero pireno em solução é estimado ser 0,75 enquanto o Φ_f excímero dos cristais de pireno puros é em torno de 0,68. No entanto, mesmo tendo o fragmento pirênico na estrutura do composto **1**, o comportamento inverso foi observado para o estado sólido da molécula sintetizada, verificou-se um máximo de emissão de fluorescência no comprimento de onda igual a 575 nm (**Figura 49**) e um deslocamento batocrômico comparado à todos os solventes testados, devido à diferença de empacotamento no estado sólido.

Figura 49. Espectro de emissão de fluorescência do sólido amorfo ($\lambda_{exc} = 400\text{nm}$).



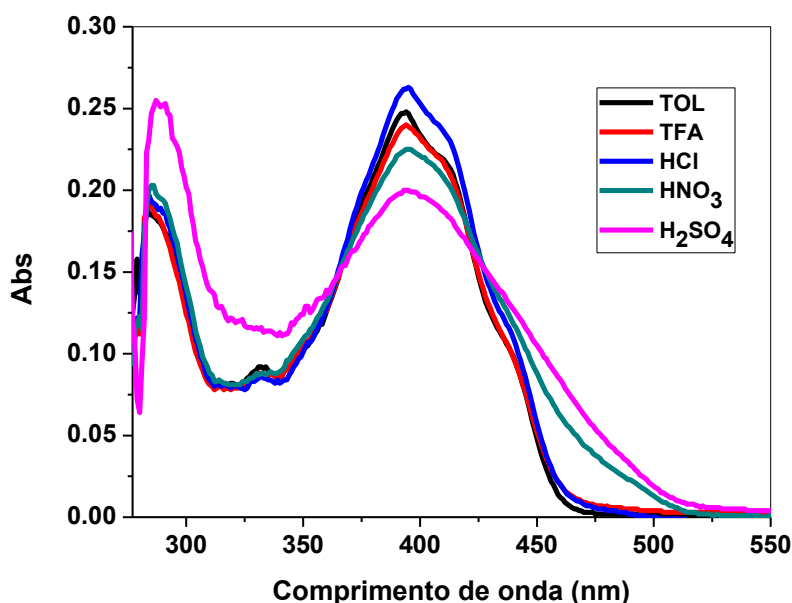
5.3 Teste de sensoriamento para ácido

O anel *aza*-heterocíclico é sensível ao meio ácido devido à protonação do átomo de nitrogênio (SINGH *et al.*, 2011). Portanto, devido à molécula sintetizada possuir essa característica estrutural, realizou-se testes tanto em solução como no estado sólido a fim de verificar a potencialidade de aplicação como sensor para ácidos.

5.3.1 Em solução

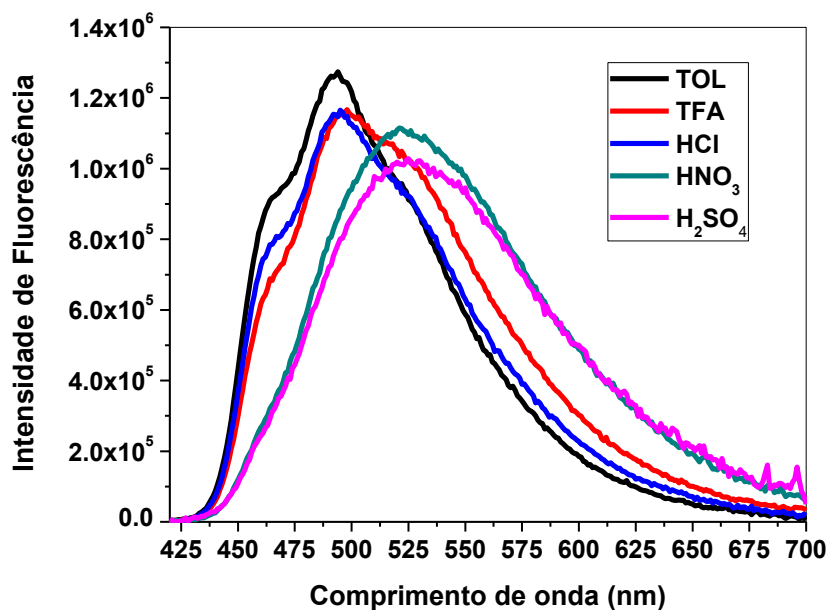
Inicialmente realizou-se os testes em solução para quatro diferentes ácidos (ácido trifluoroacético, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico) ambos na mesma concentração de 0,1 mol/L em tolueno. Observou-se um perfil semelhante para ambos os espectros de absorção, com uma banda mais intensa em 394 nm (**Figura 50**). Destaca-se os espectros do HNO₃ e H₂SO₄ pelo surgimento de uma banda de absorção em 470 nm, devido à formação do produto da protonação de **1**.

Figura 50. Espectro de absorção de **1** em TFA, HCl, HNO₃ e H₂SO₄.



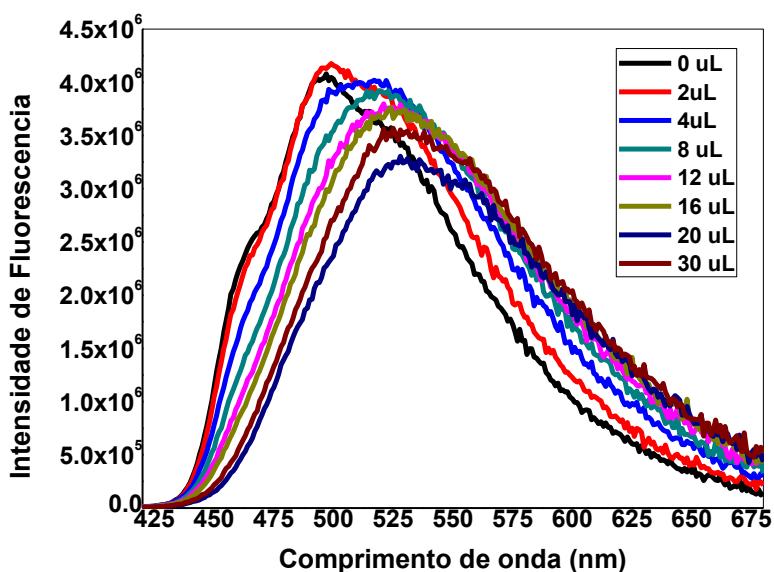
Obteve-se máximos de emissão em 496, 496, 523 e 526 nm, respectivamente. Observou-se um deslocamento batocrômico de 30 nm em HNO₃ e 36 nm em H₂SO₄ comparado aos demais ácidos, enquanto o comportamento em TFA foi similar ao HCl (**Figura 51**).

Figura 51. Espectro de emissão de fluorescência de **1** em TFA, HCl, HNO₃ e H₂SO₄.



Sabendo-se que o TFA é o ácido mais fraco entre os ácidos testados ($pK_a \sim 0,5$). Partiu-se do princípio de que se esse for forte o suficiente para protonar a molécula **1**, os outros ácidos também protonarão.

Figura 52. Emissão de fluorescência após sucessivas adições de TFA.



Observou-se que a partir das adições sucessivas de TFA, houve um deslocamento batocrômico e diminuição da intensidade de fluorescência da banda mais intensa, além da

supressão da banda em 465 nm existente em tolueno. Esse fato deve-se à protonação do nitrogênio piridínico do anel imidazólico, aumentando a capacidade de atrair elétrons, o que amplia a transferência de carga do grupo pirênico para o cátion azolium (FAYED & ALI, 2003).

Figura 53. Correlação entre a emissão de fluorescência e a concentração de TFA.

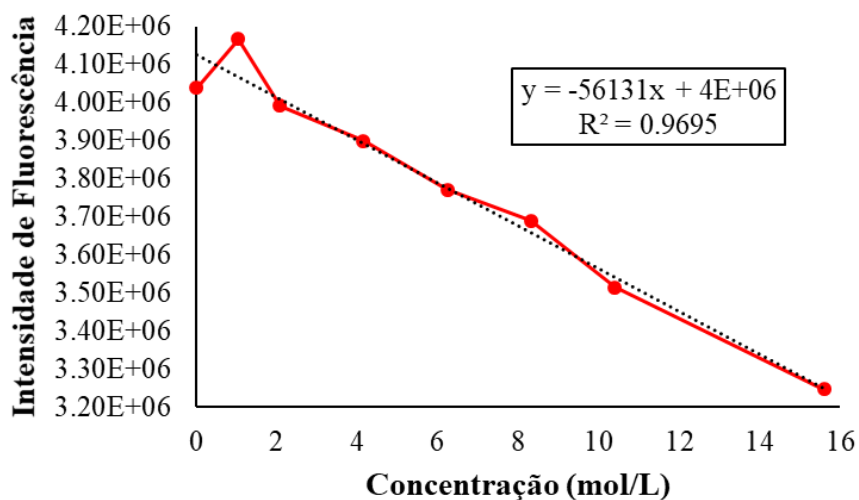
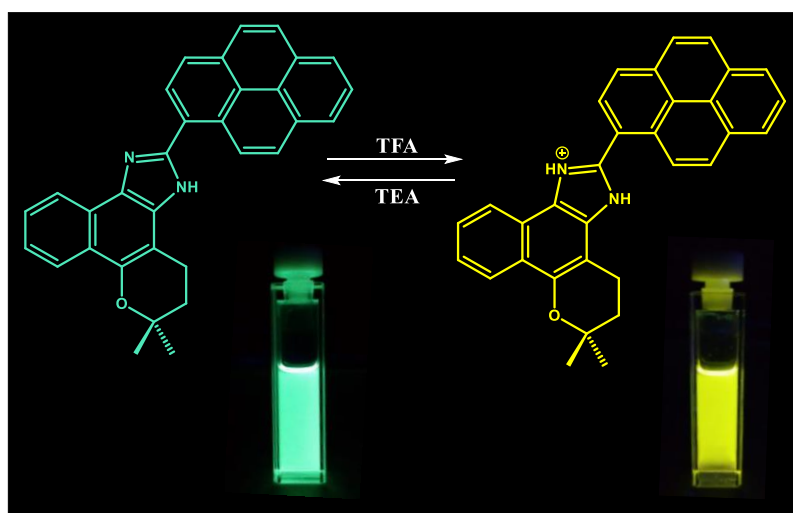


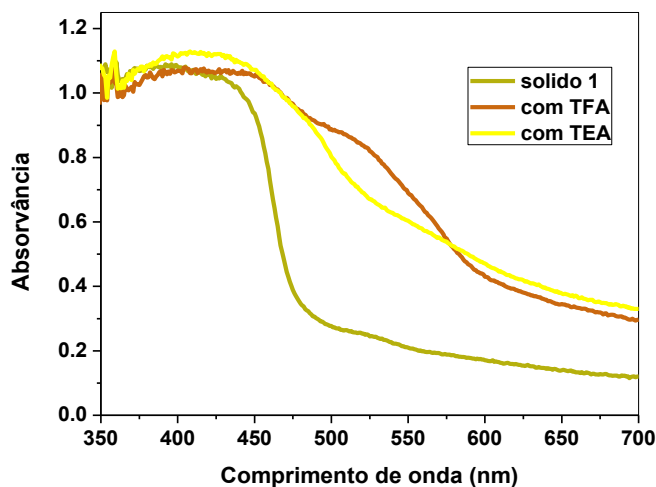
Figura 54. Imagem da emissão de fluorescência sob irradiação com luz UV com e sem ácido.



5.3.2 Estado sólido amorfo

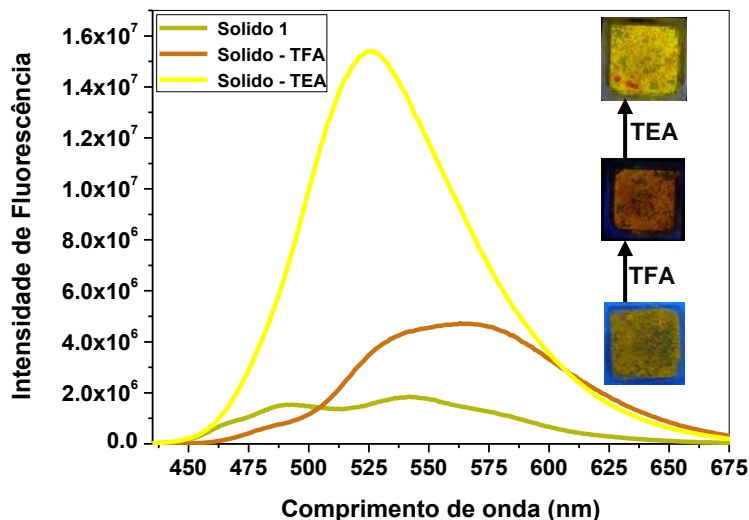
O espectro de absorção do estado sólido de **1** apresentou o crescimento de uma banda em 520 nm após exposição ao ácido trifluoracético por 15 minutos e uma diminuição dessa mesma banda após à exposição do sólido ao vapor de trietilamina (base) pelos mesmos 15 minutos. Esse comportamento deve-se ao equilíbrio ácido-base nos grupos imidazólicos da molécula. Porém como pode ser observado na **Figura 55**, não houve um retorno à estrutura inicial, possivelmente devido à espessura de sólido utilizada para obter o espectro.

Figura 55. Espectro de absorção do sólido amorfo de **1** sob exposição ao vapor de TFA e a TEA.



A partir dessas mesmas amostras analisadas na Espectroscopia de Absorção no UV-vis, realizou-se as análises de emissão de fluorescência, e de forma similar à absorção, ocorreu um deslocamento batocrômico do espectro sob exposição ao vapor de TFA e deslocamento hipsocrômico sob exposição ao vapor de TEA (**Figura 56**). Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda após a protonação deve-se ao aumento da transferência de carga intramolecular (KAMPARS *et al.* 2012) a partir do pireno para o anel imidazólico (KUSHWAHA, *et al.*, 2018). Além disso, pode-se destacar também o aumento da intensidade de emissão de fluorescência após atmosfera de TEA.

Figura 56. Espectro de emissão de fluorescência do sólido amorfo **1** sob exposição ao vapor de TFA e TEA.

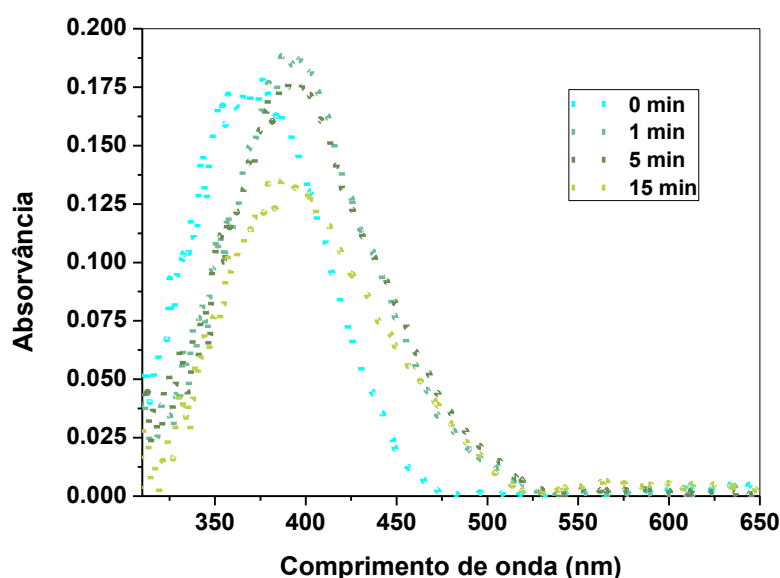


5.3.3 Placas de sílica

Ao verificar o comportamento da molécula no estado sólido, iniciou-se um estudo para avaliar o desempenho de **1** suportado em diferentes matrizes.

O primeiro suporte utilizado foram placas de sílica sem indicador de fluorescência. Observou-se que ao adsorver a molécula na sílica, esta apresentava emissão de fluorescência azul (tempo = 0 min). Na **Figura 57** pode-se visualizar o espectro de absorção para as placas de sílica adsorvidas, onde não ocorreu mudanças significativas no espectro após diferentes tempos de exposição ao vapor do ácido trifluoacético.

Figura 57. Espectro de absorção das placas de sílica adsorvidas com **1** sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA.



Porém ao realizar espectros de emissão de fluorescência para tempos de exposição ao vapor de TFA de 0 à 15 minutos, verificou-se um deslocamento batocrômico variando o comprimento de onda de 510 à 565 nanômetros (**Figura 58**). Esta variação da emissão (de azul para amarelo) pode ser visualizada na **figura 59** para os tempos de 1 min, 5 min e 15 min em contato com o vapor do ácido.

Figura 58. Espectro de emissão de fluorescência das placas de sílica adsorvida com **1** sem a exposição ao TFA e após 15 min de exposição.

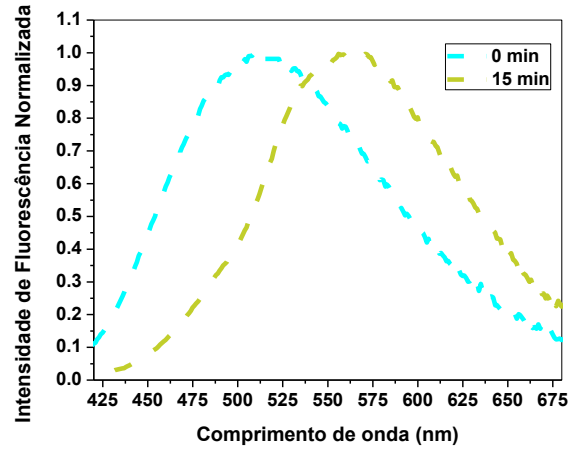
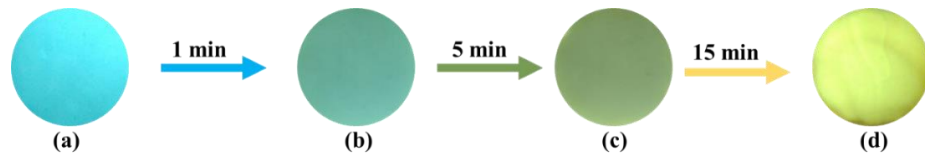
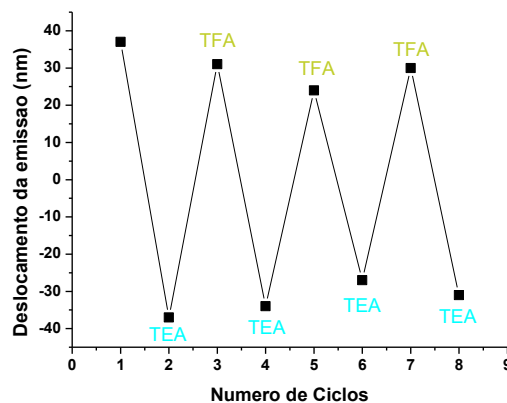


Figura 59. Emissão de fluorescência das placas de sílica adsorvidas com **1** após diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min e (d) 15 min.



A fim de avaliar a reversibilidade do equilíbrio ácido-base em função do deslocamento do comprimento de onda da emissão de fluorescência, analisou-se sucessivamente a placa de sílica adsorvida com a molécula **1** sob tempo de exposição ao ácido (TFA) e à base (TEA) durante ciclos de 30 minutos (**Figura 60**). Observou-se uma pequena variação ao longo dos ciclos, provavelmente devido às variações da concentração de ácido-base nos recipientes de teste.

Figura 60. Reversibilidade do teste de sensoriamento ácido-base.



5.3.4 Filmes de policarbonato

Outro material empregado como suporte foi o policarbonato. Após a preparação dos filmes, realizou-se a absorção, excitação e emissão de fluorescência para o tempo inicial (sem adição de ácido) tanto para o branco como o PC adsorvido com **1**, e subsequentes tempos de exposição ao vapor de ácido (1, 5, 15, 30, 45, e 60 minutos). Observou-se um deslocamento batocrômico de 37 nm no espectro de emissão de fluorescência tanto para o branco como o filme adsorvido (**Figura 61**), no entanto, ao sobrepor ambos os gráficos, visualiza-se que assim como o perfil das bandas, as intensidades de emissão são consideravelmente diferentes (**Figura 62**).

Figura 61. Espectros de emissão de fluorescência do filme de policarbonato sem e com a molécula **1** adsorvida, sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA.

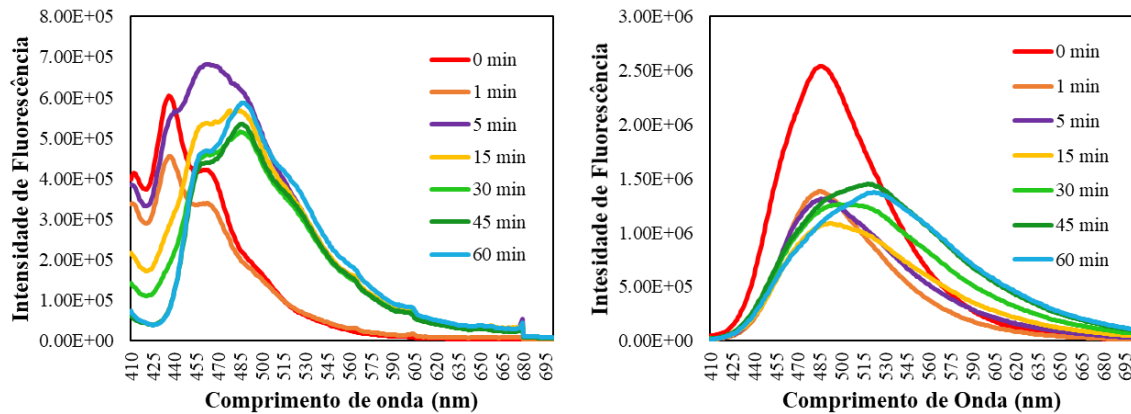
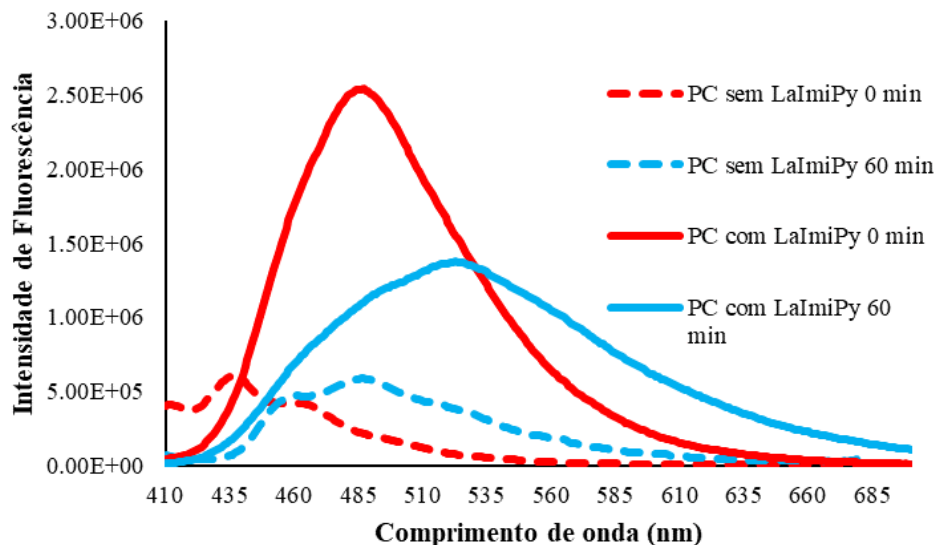
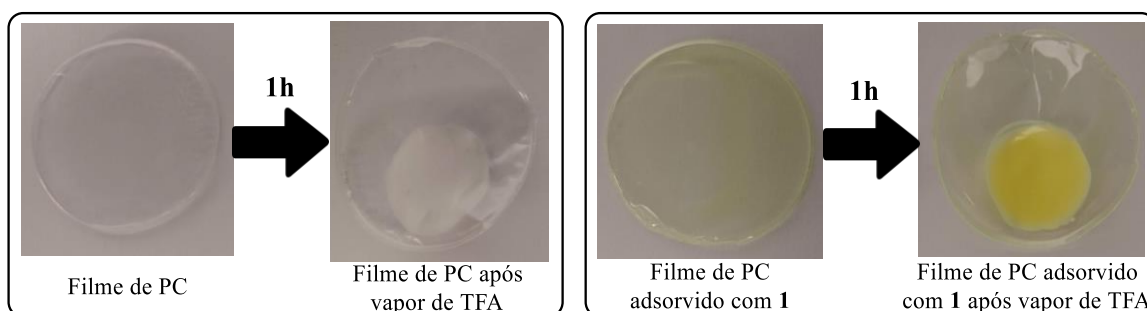


Figura 62. Sobreposição dos espectros de emissão de fluorescência do filme de policarbonato sem e com a molécula **1** adsorvida, sob 1h de exposição ao vapor de TFA.



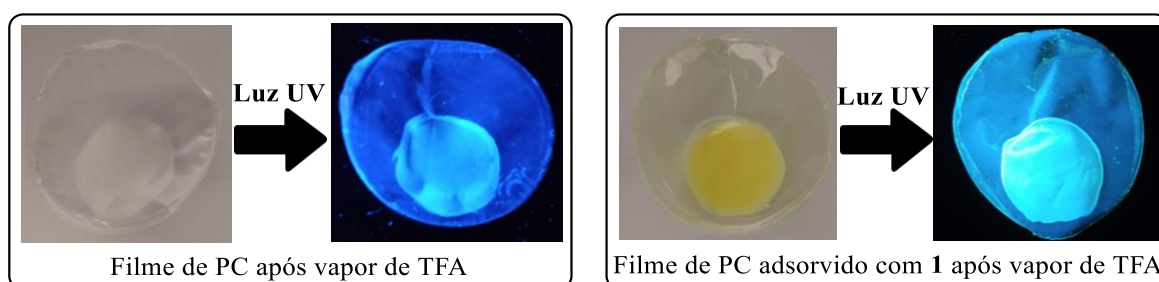
O **esquema 8** aborda as imagens à luz visível e à luz ultravioleta dos filmes antes e depois da adsorção, além de com e sem exposição de 60 min ao vapor do ácido trifluoroacético. Dois comportamentos sob irradiação da luz visível podem ser destacados: o surgimento de uma região branca e amarela nos filmes de PC e PC adsorvido com **1**, respectivamente, na área exposta ao vapor de ácido e a perda de maleabilidade da área exposta.

Esquema 8. Teste de sensoriamento para ácido TFA dos filmes de policarbonato sem e com **1** sob luz visível.



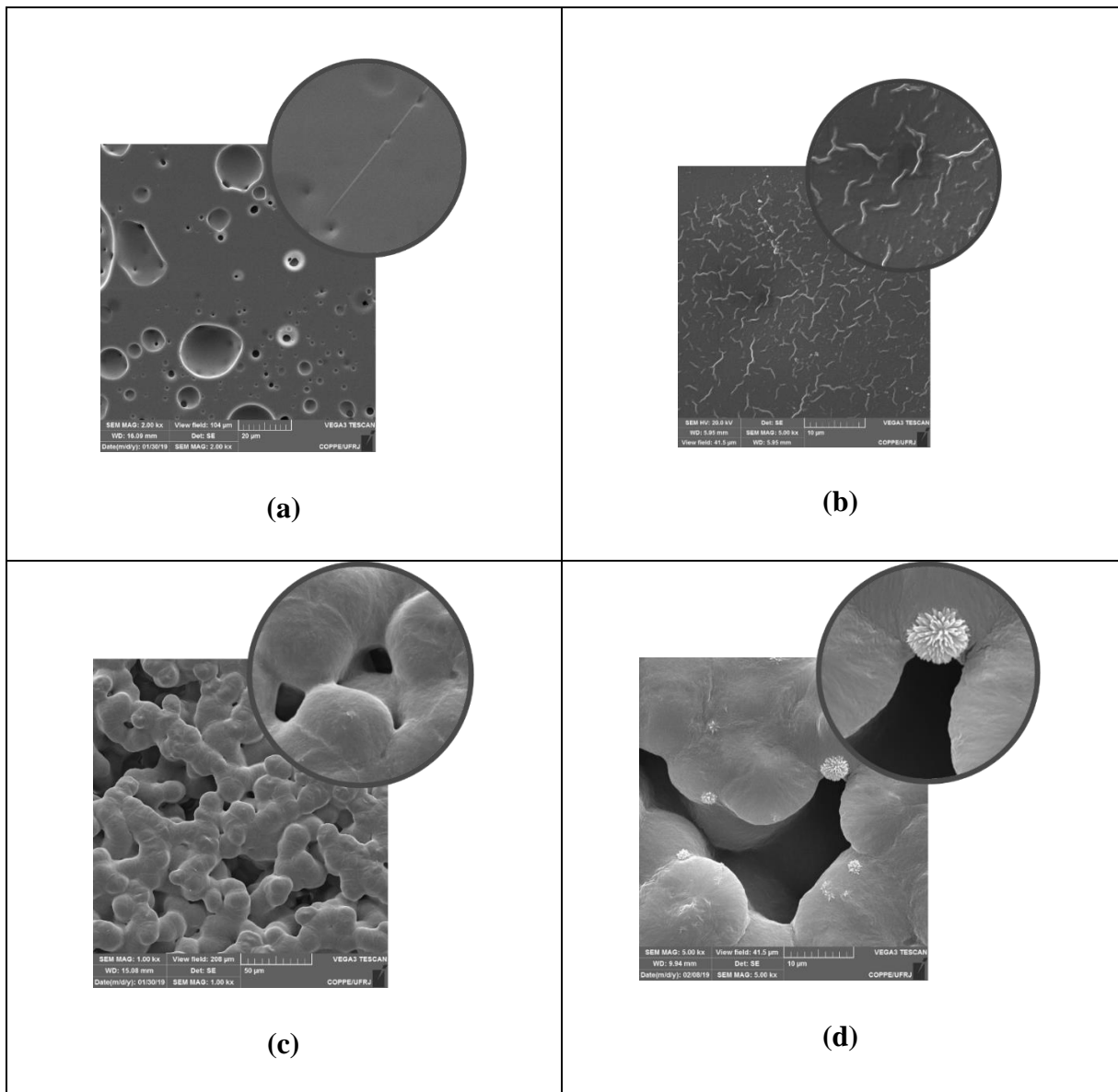
Já sob irradiação ultravioleta, observa-se uma alteração da emissão de verde para azul após a presença do TFA (**Esquema 9**).

Esquema 9. Teste de sensoriamento para ácido TFA dos filmes de policarbonato sem e com **1** sob luz ultravioleta.



Com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície dos filmes de policarbonato adsorvidos com **1** e o efeito antes e depois da exposição ao TFA, realizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura e observou-se a presença de cristais em formato esférico após adsorção e exposição ao TFA (**Figura 63d**) outra averiguação foi a mudança significativa da superfície após a adsorção da molécula **1** (**Figura 63c**).

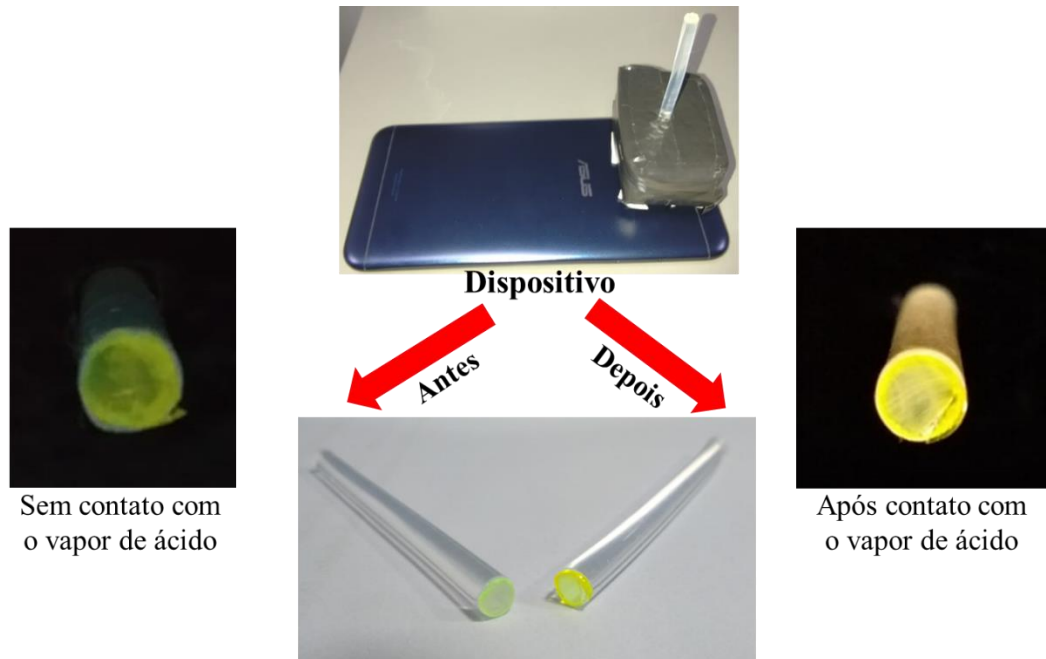
Figura 63. Imagens de microscopia eletrônica de (a) filme de PC, (b) filme de PC sob exposição ao vapor de TFA, (c) filme de PC adsorvido com **1** e (d) filme de PC adsorvido com **1** sob exposição ao vapor de TFA.



5.4 Elaboração, montagem e funcionamento do dispositivo

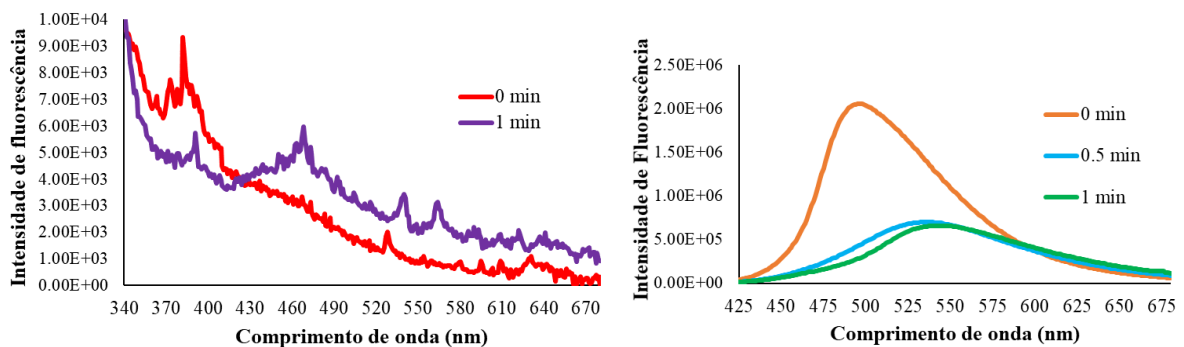
Após a constatação da atividade no estado sólido, adsorveu-se a molécula em um cabo de fibra ótica (FO), constituído basicamente de polimetilmetacrilato e polietileno, acoplado a uma fonte de luz branca. Testou-o sob exposição ao vapor do ácido TFA, observando-se a alteração da emissão de fluorescência de verde para amarelo, assim como a coloração (**Esquema 10**), confirmando a aplicabilidade do protótipo proposto.

Esquema 10. Desenvolvimento do dispositivo com fibra óptica para sensoriamento de vapor ácido (TFA).



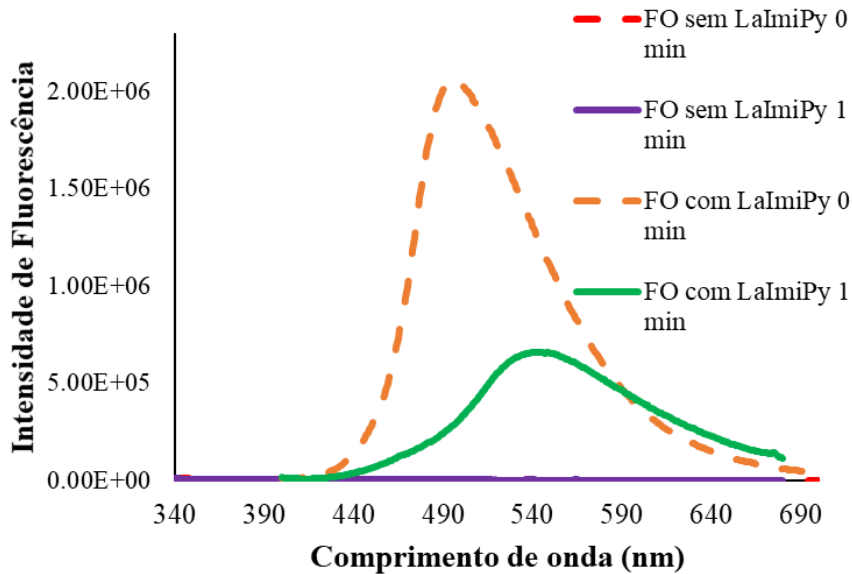
A fim de caracterizá-lo realizou-se a excitação e emissão de fluorescência para o tempo inicial (sem adição de ácido) tanto para o branco como a FO adsorvida com **1**, e no tempo de 1 minuto de exposição ao vapor de ácido. Observou-se um deslocamento batocrômico de 50 nm no espectro de emissão de fluorescência para a FO adsorvida (**Figura 64**), e, ao sobrepor ambos os gráficos, visualiza-se que assim como o perfil das bandas, as intensidades de emissão são diferentes (**Figura 65**).

Figura 64. Espectros de emissão de fluorescência das fibras ópticas sem (esquerda) com (direita) a molécula **1** adsorvida sob diferentes tempos de exposição ao vapor de TFA.



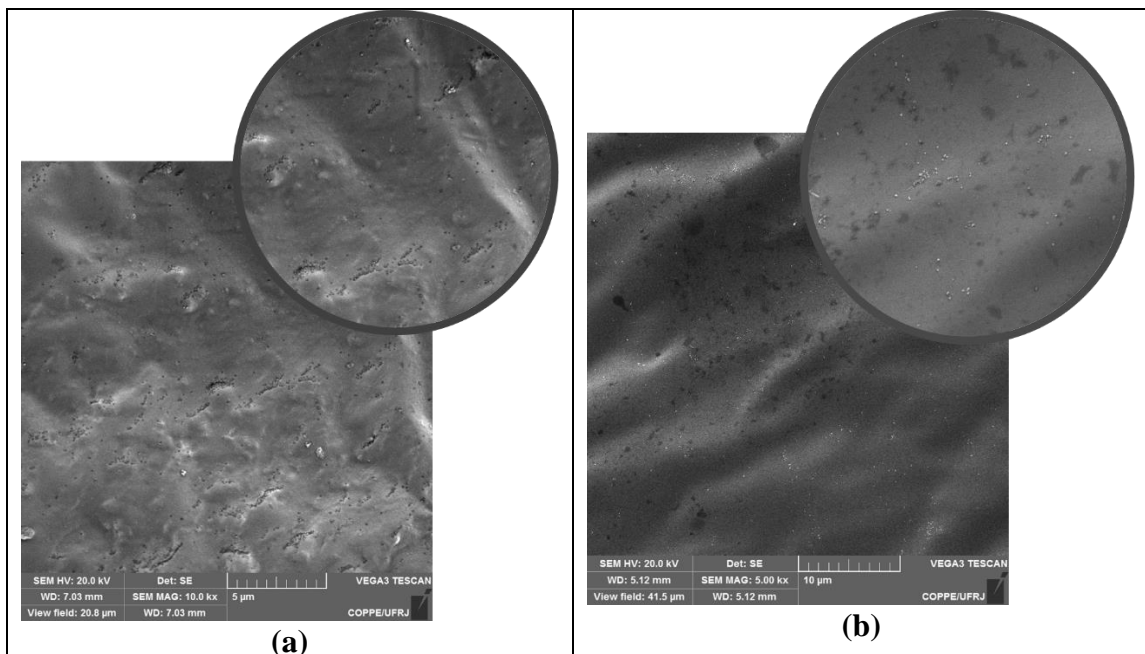
Verificou-se que uma diferença na intensidade de emissão de fluorescência 100 vezes maior comparando a fibra óptica adsorvida em relação à não adsorvida (**Figura 65**).

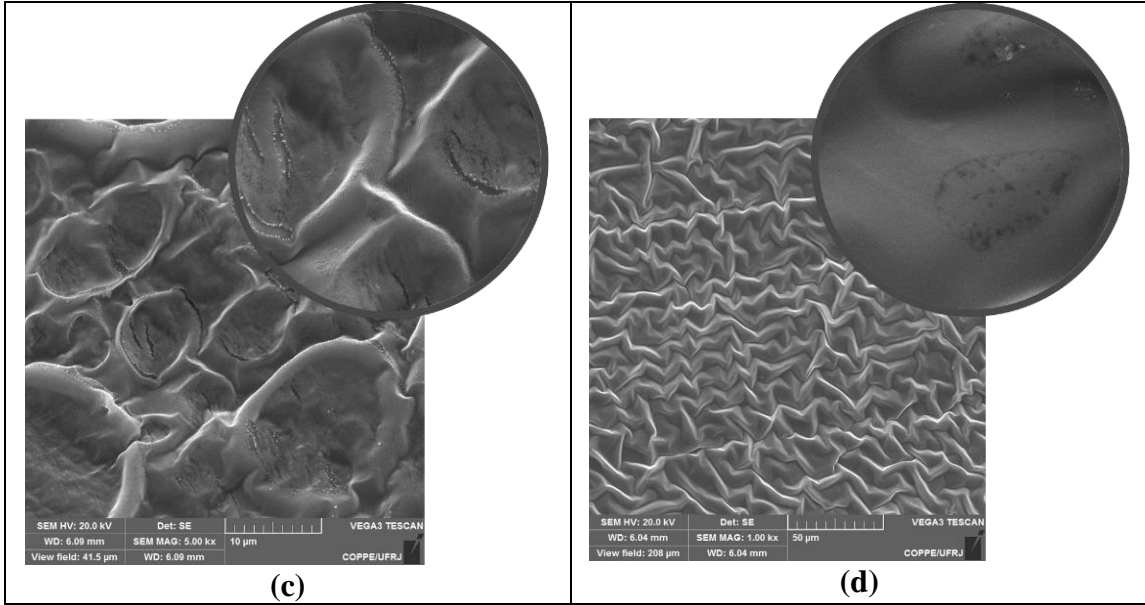
Figura 65. Sobreposição dos espectros de emissão de fluorescência das fibras ópticas sem e com a molécula **1** adsorvida, sob 1min de exposição ao vapor de TFA.



Com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície das fibras ópticas adsorvidas com a molécula **1** e o efeito antes e depois da exposição ao TFA, realizou-se a MEV observando-se assim como nos filmes de policarbonato, que há uma mudança significativa da superfície após a adsorção de **1** (**Figura 66c**). Outra constatação foi o aparecimento de aglomerados escuros todas as amostras que sofreram exposição ao TFA (**Figura 66b e Figura 66d**).

Figura 66. Imagens de microscopia eletrônica de (a) fibra óptica, (b) fibra óptica sob exposição ao vapor de TFA, (c) fibra óptica adsorvida com **1** e (d) fibra óptica adsorvida com **1** sob exposição ao vapor de TFA.





Capítulo 6 – CONCLUSÕES

A síntese do composto **1** resultou em um produto puro segundo o observado pelo espectro de HRMS e pelo ponto de fusão. A molécula também foi caracterizada pelo espectro de IV, que confirmou a presença dos grupos funcionais e pelos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , o qual comprovou os elementos estruturais de carbono e hidrogênio.

Estudos experimentais de emissão de fluorescência em solventes com diferentes polaridades associados à modelos de solvatação confirmou a influência dos solventes no solvatocromismo positivo observado na molécula.

Outro fenômeno observado foi a supressão da fluorescência causada pela agregação após adições de água em THF, obtendo-se nano-agregados com média de distribuição de tamanho igual a 288 nm.

Enquanto os testes de sensoriamento para ácido confirmaram a sensibilidade tanto em solução como em estado sólido, apresentando um maior deslocamento do espectro adsorvido em placas de sílica, porém uma resposta mais rápida adsorvida em cabos de fibra óptica, apresentando boa reversibilidade e estabilidade.

Portanto, neste presente trabalho enunciou-se um derivado de imidazol inédito com síntese simples, fácil purificação, bom rendimento com potencial aplicação para atuar como sensor para ácidos suportado em diferentes matrizes, além de outras aplicabilidades como sensor de polaridade.

Capítulo 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Avaliar o limite de detecção do sensor;
- ✓ Calcular o rendimento quântico de fluorescência para o sólido, além de antes e depois da exposição ao vapor de ácido/base;
- ✓ Realizar um estudo de caracterização do cristal a partir do derivado de imidazol;
- ✓ Aperfeiçoar o dispositivo;
- ✓ Aprimorar o sistema push-pull para uma melhor sensibilidade.

Capítulo 8 – REFERÊNCIAS

BALLANTINE Jr., D. S., CALLAHAN, D., MACLAY, G. J., & STETTER, J. R. An optical waveguide acid vapor sensor. *Talanta*, **1992**, v. 39, n. 12, p. 1657–1667. doi:10.1016/0039-9140(92)80200-w.

BAN, Z., ZINIC, B., MATKOVIC, M., TOMASIC PAIC, A., CRNOLATAC, I., & PIANTANIDA, I. Pyrrolocytosine-pyrene conjugates as fluorescent and CD probes for a fine sensing of ds- polynucleotide secondary structure and specific recognition of poly G. *New J. Chem.*, **2019**, v. 43, n. 21, p. 8204-8214. doi:10.1039/c8nj05286g

BHATTACHARYYA, A., MAKHAL, S. C., & GUCHHAIT, N. Simple Chloro Substituted HBT Derivative Portraying Coupling of AIE and ESIPT Phenomenon: Ratiometric Detection of S^{2-} and CN^- in 100% Aqueous Medium. *J. Photoch. Photobio. A*, **2019**, 112177. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.112177.

BOREHAM, A., BRODWOLF, R., WALKER K., HAAG R., ALEXIEV, U. Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy and Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy for Characterization of Dendritic Polymer Nanoparticles and Applications in Nanomedicine. *Molecules*. **2016**, v. 22, n. 1 p. 17.

CAO, C., LIU, X., QIAO, Q., ZHAO, M., YIN, W., MAO, D., ZHANG H. & XU, Z. A twisted-intramolecular-charge-transfer (TICT) based ratiometric fluorescent thermometer with a mega-Stokes shift and a positive temperature coefficient. *Chem. Commun.*, **2014**, v. 50, n. 99, p. 15811–15814. doi:10.1039/c4cc08010f

CAMPOS, R. B. **A reatividade de derivados de imidazol na transferência do grupo fosforila**. 2017. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2017**.

CERÓN-CARRASCO, J. P., JACQUEMIN, D., LAURENCE, C., PLANCHAT, A., REICHARDT, C., & SRAÏDI, K. Determination of a Solvent Hydrogen-Bond Acidity Scale by Means of the Solvatochromism of Pyridinium-N-phenolate Betaine Dye 30 and PCM-TD-DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B*, **2014**, v. 118, n. 17, p. 4605–4614. doi:10.1021/jp501534n

CHAO, J., WANG, H., ZHANG, Y., YIN, C., HUO, F., SUN, J., & ZHAO, M. A novel pyrene-based dual multifunctional fluorescent probe for differential sensing of pH and HSO_3^- and their

bioimaging in live cells. *New J. Chem.*, **2018**, v. 42, n. 5, p. 3322–3333. doi:10.1039/c7nj03903d

CHHATTISE, P.K.; RAMASWAMY, A. V.; WAGHMODE, S. B.. Regioselective, photochemical bromination of aromatic compounds using N-bromosuccinimide. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, v. 49, p. 189–194.

CURVELO, J. A. da R., BARRETO, A. L. S., DOS ANJOS, C. A., SANTANA, R. S., ALONSO, A. N., ROMANOS, M. T. V., MOURA, K. C. G., CARNEIRO, P.F., PORTELA, M.B., PINTO, M. C. F. R., & SOARES, R. M. de A. 3-Indol carboxaldehyde, an imidazole synthesized from naphthoquinone β -lapachone downregulates *Candida albicans* biofilm. *Med. Chem. Res.*, **2014**, v. 24, n.3, p. 1155–1161. doi:10.1007/s00044-014-1202-y

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA – Universidade de Massachussets. Tabela de pKa. Disponível em: <<https://owl.oit.umass.edu/departments/OrganicChemistry/appendix/pKaTable.html>>. Acesso em: 28 de dez. de 2019.

DURAIRAJ, A., OBADIAH, A., RAMANATHAN, S., JOHNSON, P. M., BELLA, A. P., & VASANTHKUMAR, S. Synthesis, Characterization and Solvatochromic Studies Using the Solvent Polarity Parameter, ENT on 2-Chloro-3-Ethylamino-1,4-Naphthoquinone. *J. Fluoresc.*, **2017**, v. 27, n. 4, p. 1505–1512. doi:10.1007/s10895-017-2090-6

FAYED, T. A., & ALI, S. S. Protonation Dependent Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in 2-(p-Dimethylaminostyryl)Benzazoles. *Spectrosc. Lett.*, **2003**, v. 36, n. 4, p. 375–386. doi:10.1081/sl-120024585

FENG, X., HU, J.-Y., REDSHAW, C., & YAMATO, T. Functionalization of Pyrene To Prepare Luminescent Materials-Typical Examples of Synthetic Methodology. *Chem. Eur. J.*, **2016**, v. 22, n. 34, p. 11898–11916. doi:10.1002/chem.201600465.

FERREIRA, S. B., GONZAGA, D. T. G., SANTOS, W. C., ARAÚJO, K. G. L., FERREIRA, V. F. Beta-lapachona: Sua Importância em Química Medicinal e Modificações Estruturais. *Rev. Virtual Quim.*, **2010**, v. 2, n. 2, p. 140-160. doi: 10.5935/1984-6835.20100013.

FIGUEIRA-DUARTE, T. M., & MULLEN, K. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chem. Rev.*, **2011**, v. 111, n. 11, p. 7260–7314. doi:10.1021/cr100428a.

HAIDEKKER, M. A., & THEODARAKIS, E. A. Molecular rotors—fluorescent biosensors for viscosity and flow. *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, v. 5, n. 11, p. 1669–1678. doi:10.1039/b618415d

HERNÁNDEZ, J. A. M. **Carbonato de Propileno como solvente verde na síntese de Imidazóis trissubstituídos via reação de Radziszewski**. 2015. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2015**.

HOOKER, S. C. The constitution of “lapachic acid”(lapachol) and its derivatives. *J. Chem. Soc., Trans.*, **1892**, v. 61, n. 0, p. 611–650. doi:10.1039/ct8926100611.

HOOKER, S. C. LOMATIOL. Part II. Its Occurrence, Constitution, Relation to and Conversion into Lapachol. Also a Synthesis of Lapachol.1,2. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, v. 58, n. 7, p. 1181–1190. doi:10.1021/ja01298a032.

IMATO, K.; ENOKI, T.; UENAKA, K.; OYAMA, Y. Synthesis and Photophysical and Electrochemical Properties of Pyridine-, Pyrazine- and Triazine-based (D- π -)₂A Fluorescent Dyes. *Beilstein Arch.* **2019**, 201922. doi:10.3762/bxiv.2019.22.v1.

KAMPARS, V., PASTORS, P., & ORNICANE, G. Influence of specific and non-specific solvent effects on frontal MO of DMABI system. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **2012**, v. 38, 012013. doi:10.1088/1757-899x/38/1/012013

KATOH, R., SUZUKI, K., FURUBE, A., KOTANI, M., & TOKUMARU, K. Fluorescence Quantum Yield of Aromatic Hydrocarbon Crystals. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, v. 113, n. 7, p. 2961–2965. doi:10.1021/jp807684m

KHOPKAR, S., JACHAK, M., & SHANKARLING, G. Novel semisquaraines based on 2, 3, 3, 8-tetramethyl-3H-pyrrolo [2, 3- f] quinoline: Synthesis, photophysical properties, AIE, viscosity sensitivity and DFT study. *Dyes Pigm.*, **2018**, v. 161, p. 1-15. doi:10.1016/j.dyepig.2018.09.026

KHRISTICH, B. I. Tautomerism in a number of asymmetrical imidazole systems. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1970**, v. 6, n. 12, p. 1572–1575. doi:10.1007/bf00522585.

KING, G. A., OLIVER, T. A. A., NIX, M. G. D., & ASHFOLD, M. N. R. Exploring the mechanisms of H atom loss in simple azoles: Ultraviolet photolysis of pyrazole and triazole. *J. Chem. Phys.*, **2010**, v. 132, n. 6, 064305. doi:10.1063/1.3292644.

KUMAR, M., KUMAR, D., RAJ, V. Studies on Imidazole and its Derivatives with Particular Emphasis on Their Chemical/biological Applications as Bioactive Molecules/Intermediated to Bioactive Molecule. *Synth. Syst. Biol.* **2017**, v. 5, n. 1.

KUSHWAHA, A., PATIL, S. K., & DAS, D. A pyrene-benzimidazole composed effective fluoride sensor: potential mimicking of a Boolean logic gate. *New J. Chem.*, **2018**, v. 42, n. 11, p. 9200–9208. doi:10.1039/c8nj01011k

LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed., Baltimore. Springer. **2006**. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.

LI, D., SONG, J., YIN, P., SIMOTWO, S., BASSLER, A. J., AUNG, Y., ROBERTS, J. E., HARDCASTLE, K. I., HILL, C. L. & Liu, T. Inorganic–Organic Hybrid Vesicles with Counterion- and pH-Controlled Fluorescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, v. 133, n. 35, p. 14010–14016. doi:10.1021/ja204034g.

LI, X., CHEN, H., KIRILLOV, A. M., XIE, Y., SHAN, C., WANG, B., SHI, C. & TANG, Y. A paper-based lanthanide smart device for acid–base vapour detection, anti-counterfeiting and logic operations. *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, v. 3, n. 8, p. 1014–1020. doi:10.1039/c6qi00164e.

LIANG, J., LIU, H.-B., & WANG, J. Pyrene-based ratiometric and fluorescent sensor for selective Al³⁺ detection. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, v. 489, p. 61–66. doi:10.1016/j.ica.2019.02.009

MAITY, B., CHATTERJEE, A., & SETH, D. Photophysics of a Coumarin in Different Solvents: Use of Different Solvatochromic Models. *Photochem. Photobiol.*, **2014**, v. 90, n. 4, p. 734–746. doi:10.1111/php.12258

MARCUS, Y. The Properties of Solvents. Wiley; Israel: The Hebrew University of Jerusalem, v. 4, **1998**.

MARINI, A., MUÑOZ-LOSA, A., BIANCARDI, A., & MENNUCCI, B. What is Solvatochromism? *J. Phys. Chem. B*, **2010**, v. 114, n. 51, p. 17128–17135. doi:10.1021/jp1097487

NAGY, K., BICZÓK, L., DEMETER, A., KÖVÉR, P., & RIEDL, Z. Photophysical properties of novel [1,2,3]triazolo[4,5-d] pyridazine derivatives. *J. Photoch. Photobio. A*, **2002**, v. 153, n. 1-3, p. 83–88. doi:10.1016/s1010-6030(02)00301-5

NATH, J.; CHAUDHURI, M. K. Boric acid catalyzed bromination of a variety of organic substrates: an ecofriendly and practical protocol. *Green Chem. Lett. and Rev.* **2008**, v. 1, p. 223-230.

NOGUEIRA, F. M. **Síntese, caracterização e estudo fotofísico de potenciais sensores fluorescentes derivados de cumarina**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, **2019**.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à Espectroscopia. 4. ed. Washington: Cengage Learning, **2010**.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, **1994**, [s. l.], v. 94, n. 8, p. 2319–2358. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00032a005>> .

REICHARDT, C & WALTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, **2011**. Disponível em: http://books.google.co.in/books?id=6MzGgfWZAIMC%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=6MzGgfWZAIMC&oi=fnd&pg=PP18&dq=Solvents+and+solvent+effects+in+organic+chemistry&ots=0eT8j5wtpI&sig=UqYyDBpE_DkuyaXPLKVHv1dkeY

REZENDE, L. C. D. de. **Síntese, caracterização e aplicações de fluoróforos derivados do BODIPY**. 2016. Tese (Doutorado em Produtos Naturais e Sintéticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2016**. doi:10.11606/T.60.2016.tde-23052016-103608.

SANTOS, T. D'A. **Estudo da aplicação de derivados oxazolônicos como sondas fluorescentes e solvatocrômicas na investigação de solventes puros**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, **2018**.

SILVA, L. A. **Síntese de naftoimidazóis derivados de β -lapachona com potenciais atividades biológicas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, **2016**.

SIM, Y.-H., KANG, S.-W., SHIN, D.-H., PARK, M.-Y., KAY, K.-Y., & PARK, J.-W. New Pyrene Derivatives Having Rigid Imidazole Moiety for Blue Emitters. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2019**, v. 19, n.10, 6206–6211. doi:10.1166/jnn.2019.17019.

SINGH, P., BAHETI, A., & THOMAS, K. R. J. Synthesis and Optical Properties of Acidochromic Amine-Substituted Benzo[a]phenazines. *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, v. 76, n. 15, p. 6134–6145. doi:10.1021/jo200857p.

SINGH, M. P., TARAI, A., & BARUAH, J. B. Photo-physical properties of salts of a di-topic imidazole-tethered anthracene derivative in solid and solution. *Cryst. Eng. Comm.* **2019**, v. 33, n. 21, p. 4898-4909. doi:10.1039/c9ce00791a.

SOARES-PAULINO, A. A. **Selênio e Telúrio: Aplicação no Desenvolvimento de Novos Sensores Moleculares Fluorescentes para Detecção de Cátions Metálicos em Meio Aquoso.** 2018. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2018**.

SUBUDDHI, U., HALDAR, S., SANKARARAMAN, S., & MISHRA, A. K. Photophysical behaviour of 1-(4-N,N-dimethylaminophenylethynyl)pyrene (DMAPEPy) in homogeneous media. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, v. 5, n. 5, p. 459. doi:10.1039/b600009f

TABASI, Z. A., YOUNES, E. A., WALSH, J. C., THOMPSON, D. W., BODWELL, G. J., & ZHAO, Y. Pyrenoimidazolyl-Benzaldehyde Fluorophores: Synthesis, Properties, and Sensing Function for Fluoride Anions. *ACS Omega*. **2018**, v. 3, n. 11, p. 16387–16397. doi:10.1021/acsomega.8b02482

TURRO, N.J., RAMAMURTHY, V., SCAIANO, J.C. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Tenth Edition. University Science Books 2010.

VALEUR, B. Fluorescent molecular sensor of ions and molecules. In: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2001, 273).

VAN HOUTEM, M. H. C. J., BENASKAR, F., FITIÉ, C. F. C., MARTÍN-RAPÚN, R., VEKEMANS, J. A. J. M., & MEIJER, E. W. Helical self-assembly and co-assembly of fluorinated, preorganized discotics. *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, v. 10, n. 30, p. 5898. doi:10.1039/c2ob25385b

WANG, H., ZHAO, E., LAM, J. W. Y., & TANG, B. Z. AIE luminogens: emission brightened by aggregation. *Mater. Today*, **2015**, v. 18, n. 7, p. 365–377.

WANG, S., TAN, R., LI, Y., LI, Q., & XIAO, S. Solid state emission and mechanochromic luminescence of boron 2-(2'-pyridyl)imidazole complexes. *Dyes Pigm.*, **2016**, v. 132, p. 342–346. doi:10.1016/j.dyepig.2016.05.019).

WIETHAUS, G. **Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2010**.

WORTH, G. A.; KING, P. M.; RICHARDS, W. G. Theoretical calculation of tautomer equilibria in solution: 4-(5-)methylimidazole. *Biochim. Biophys. Acta*, **1989**, v.993, n.1, p.134.

YADAV, S. B., KOTHA VALE, S., & SEKAR, N. Triphenylamine and N-phenyl carbazole-based coumarin derivatives: Synthesis, solvatochromism, acidochromism, linear and nonlinear optical properties. *J. Photoch. Photobio. A*, **2019**, v. 382, 111937. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111937)

YANG, X., ZHAO, Z., RAN, H., ZHANG, J., CHEN, L., HAN, R., DUAN, X., SUN, H., HU, J.Y. New pyrene-based butterfly-shaped blue AIEgens: Synthesis, structure, aggregation-induced emission and their nondoped blue OLEDs, *Dyes Pigm.*, **2020**, v. 173. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107881>.

YOON, S. A., LEE, J., & LEE, M. H. A ratiometric fluorescent probe for Zn²⁺ based on pyrene-appended naphthalimide-dipicolylamine. *Sens. Actuat. B. Chem.*, **2018**, v. 258, p. 50–55. doi:10.1016/j.snb.2017.11.126

ZAYED, M. E. M., EL-SHISHTAWY, R. M., ELROBY, S. A., AL-FOOTY, K. O., & AL-AMSHANY, Z. M. Experimental and theoretical study of donor- π -acceptor compounds based on malononitrile. *Chem. Cent. J.*, **2018**, v. 12, n. 1. doi:10.1186/s13065-018-0394-5

ZHU, H., LI, M., HU, J., WANG, X., JIE, J., GUO, Q., CHEN, C., & XIA, A. Ultrafast Investigation of Intramolecular Charge Transfer and Solvation Dynamics of Tetrahydro[5]-helicene-Based Imide Derivatives. *Sci. Rep.*, **2016**, v. 6, n. 1. doi:10.1038/srep24313.

Capítulo 9 – ANEXO

9.1 Estratégia de busca

Inicialmente a busca foi direcionada a partir do título, resumo e palavras-chave. Utilizou-se as palavras-chaves “imidazole”, “sensor*” e “fluoresce*”, obtendo-se 271 documentos:

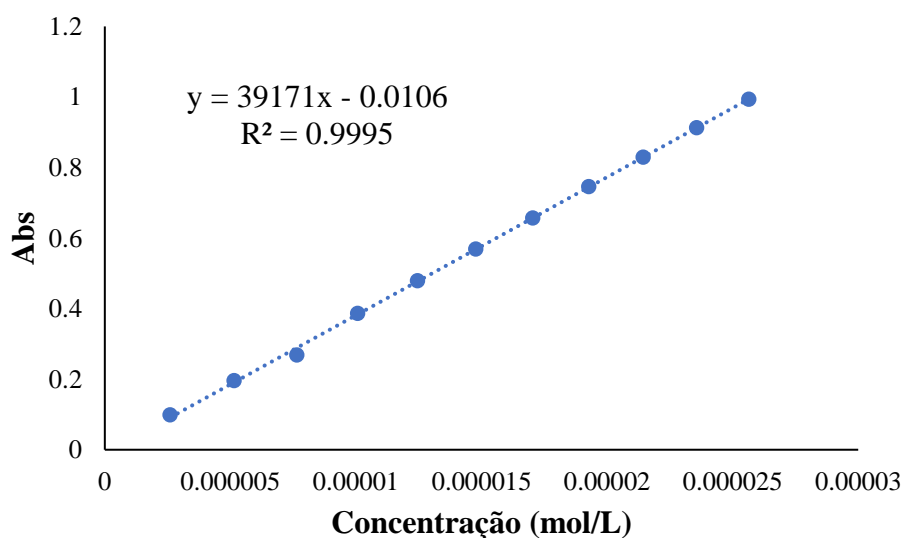
TITLE-ABS-KEY (imidazole AND sensor* AND fluoresce*).

Em seguida filtrou-se os documentos mais recentes a partir de 2009, obtendo-se 240 documentos:

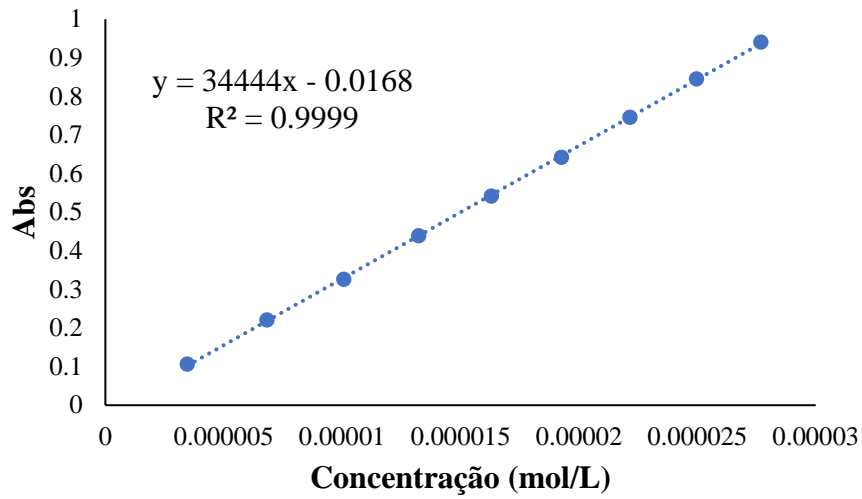
TITLE-ABS-KEY (imidazole AND sensor* AND fluoresce*) AND (LIMIT-TO (PUBYEAR , 2020) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2019) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2018) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2017) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2016) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2015) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2014) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2013) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2012) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2011) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2010) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2009))

Após classificação os resultados foram exportados para o Excel e importados no software Intellixir para tratamento e melhor análise dos documentos.

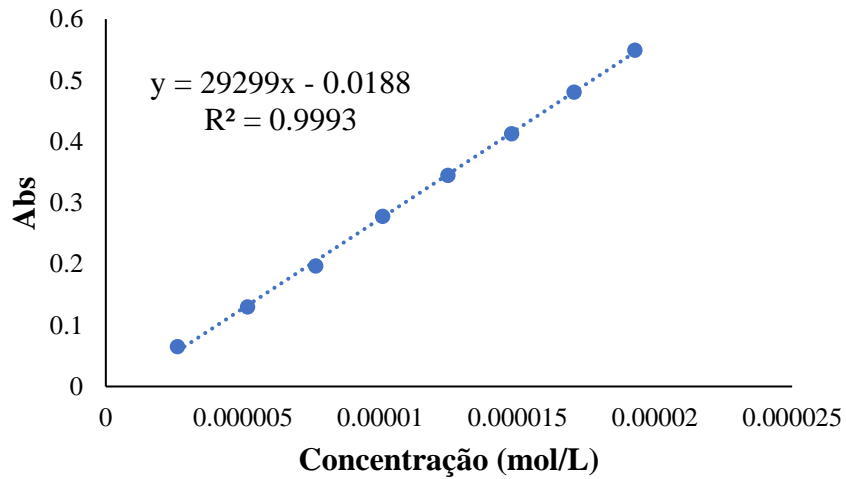
9.2 Absortividade molar de 1 em diferentes solventes



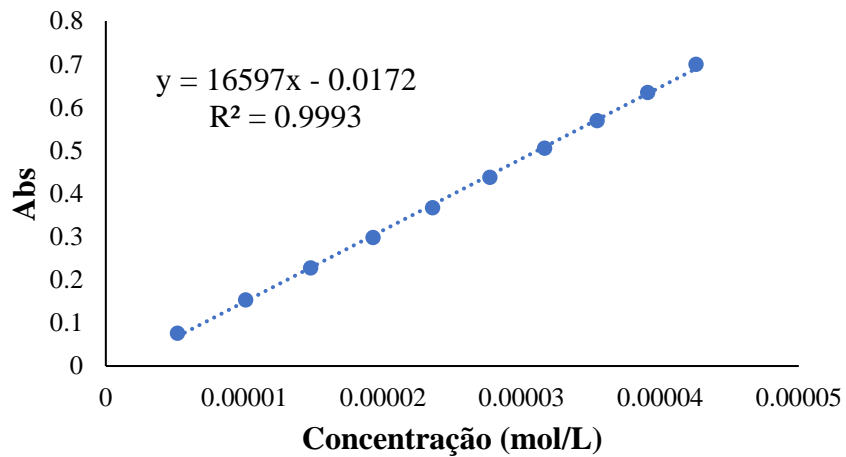
Anexo 1. Absortividade molar de 1 em TOL.



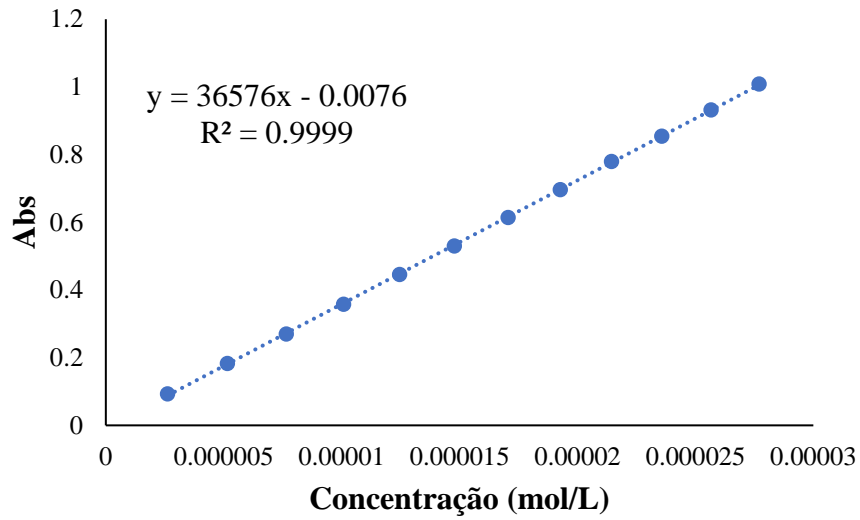
Anexo 2. Absortividade molar de **1** em THF.



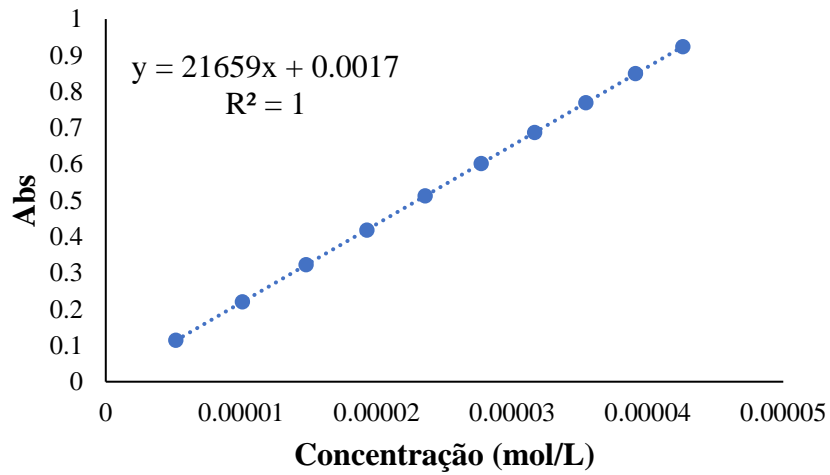
Anexo 3. Absortividade molar de **1** em DCM.



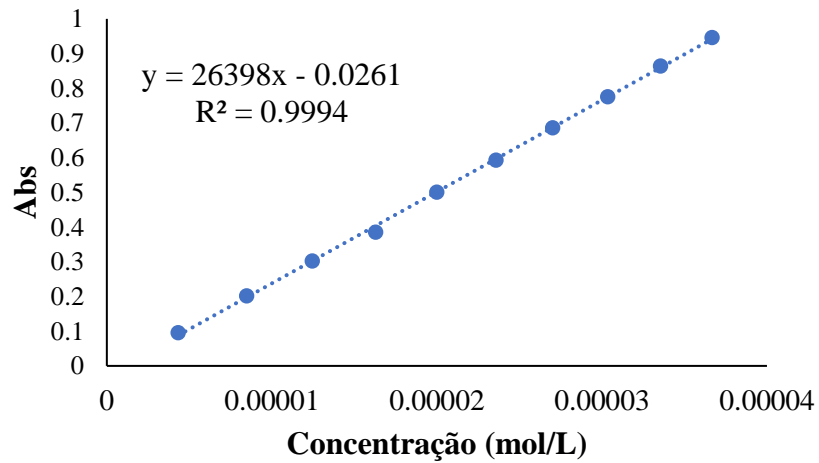
Anexo 4. Absortividade molar de **1** em MeOH.

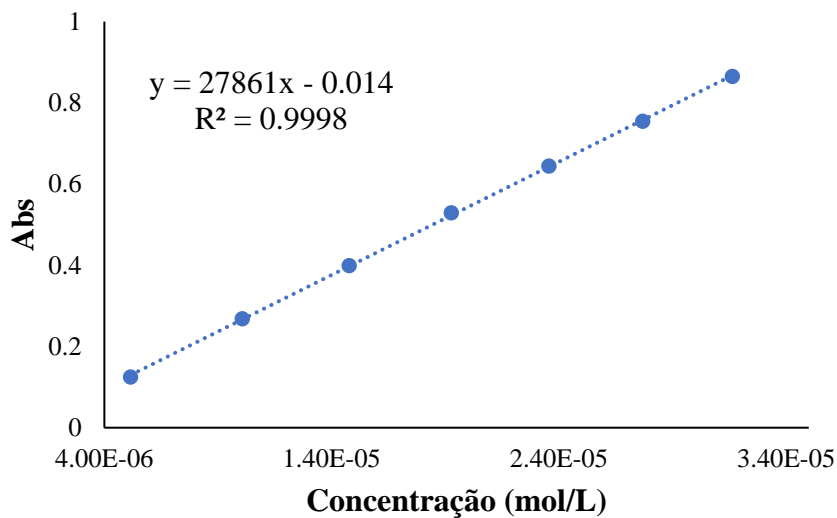
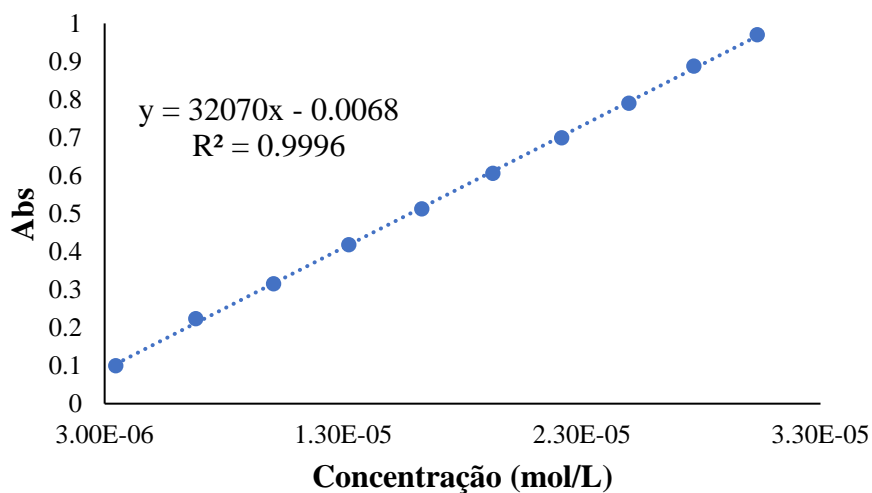


Anexo 5. Absortividade molar de 1 em ACT.



Anexo 6. Absortividade molar de 1 em DMF.



Anexo 7. Absortividade molar de **1** em ACN.**Anexo 8.** Absortividade molar de **1** em DMSO.**Anexo 9.** Absortividade molar de **1** em CP.

9.3 Cálculos do modelo de Lippert Mataga

1° Passo) A partir dos valores tabelados das constantes dielétricas e dos índices de refração deve-se calcular os valores de Δf e $\Delta f'$ para cada solvente, de acordo com as equações a seguir:

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

$$\Delta f' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 4}$$

onde Δf e $\Delta f'$ = polarizabilidade, ϵ = constante dielétrica relativa, n = índice de refração do solvente. O primeiro termo $\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ ou $\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+2}\right)$ é responsável pelas mudanças espectrais devido à redistribuição dos elétrons nas moléculas do solvente, quanto o segundo termo é responsável apenas pela redistribuição de elétrons. A diferença desses dois termos explica as mudanças espectrais devido à reorientação das moléculas de solvente (LAKOWICZ, 2006).

2° Passo) Calcular os deslocamentos de Stokes para cada solvente e converter de nanômetros para cm^{-1} .

3° Passo) Plotar os gráficos com os valores das polarizabilidades no eixo da abscissa e os valores do deslocamento de Stokes no eixo da ordenada.

4° Passo) Realizar uma regressão linear para cada gráfico e verificar qual entre o Δf e $\Delta f'$ apresenta melhor correlação linear (R^2).

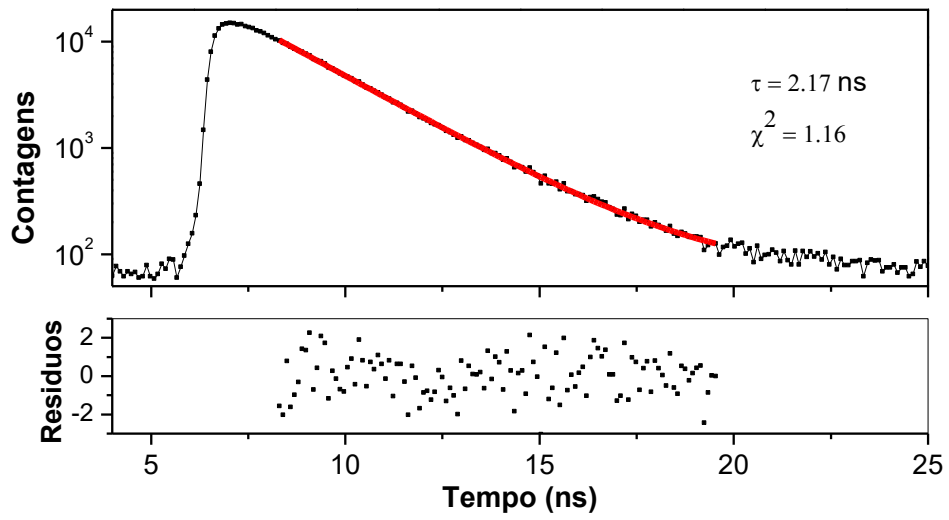
5° Passo) Por fim, para calcular o valor da diferença do momento dipolo entre o estado fundamental e o estado excitado, deve-se substituir o coeficiente angular da melhor correlação e as constantes definidas pela equação a seguir:

$$\text{Coeficiente Angular} = \frac{2(\Delta\mu_{eg})^2}{hca^3}$$

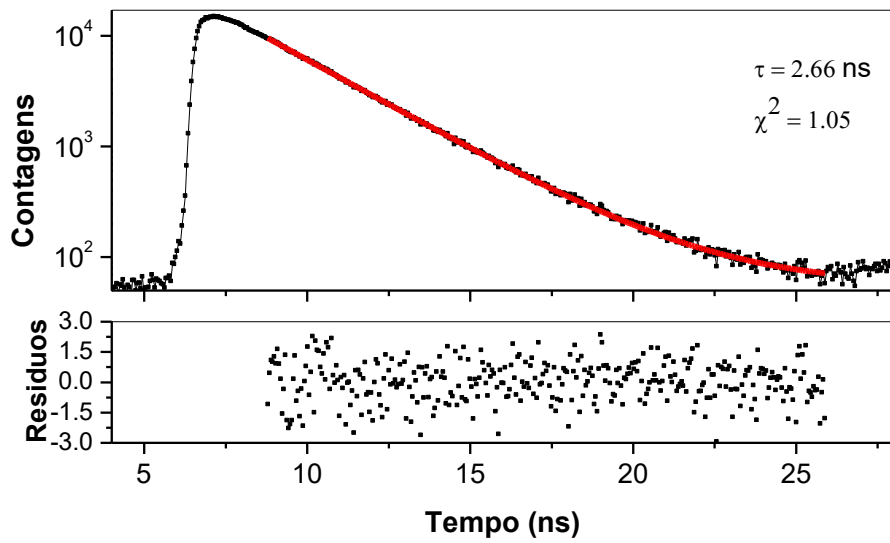
onde $\Delta\mu_{eg}$ = , h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-27}$ erg), c = velocidade da luz (8×10^{10} cm/s) e a = raio de Onsager (valor em cm – Computacional)

6° Passo) O valor encontrado será em $\text{statC} \cdot \text{cm}$, logo, para trabalhar em unidades mais usuais deve-se converter para “debye”.

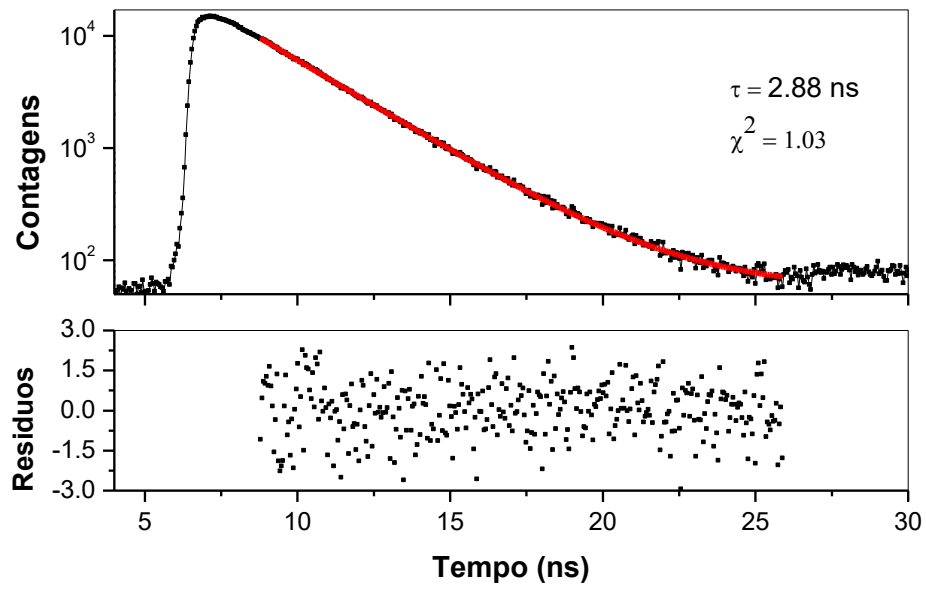
9.4 Tratamento dos decaimentos do tempo de vida



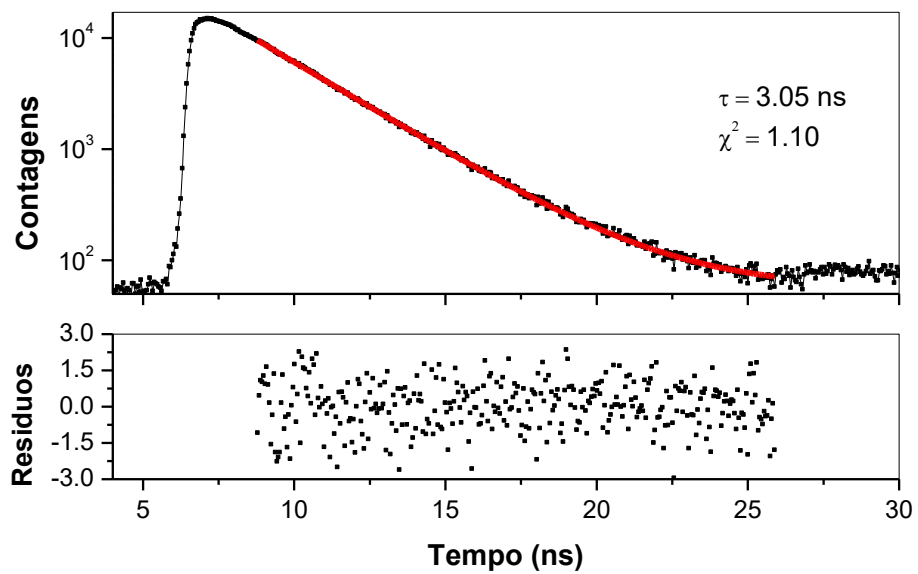
Anexo 10. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em TOL.



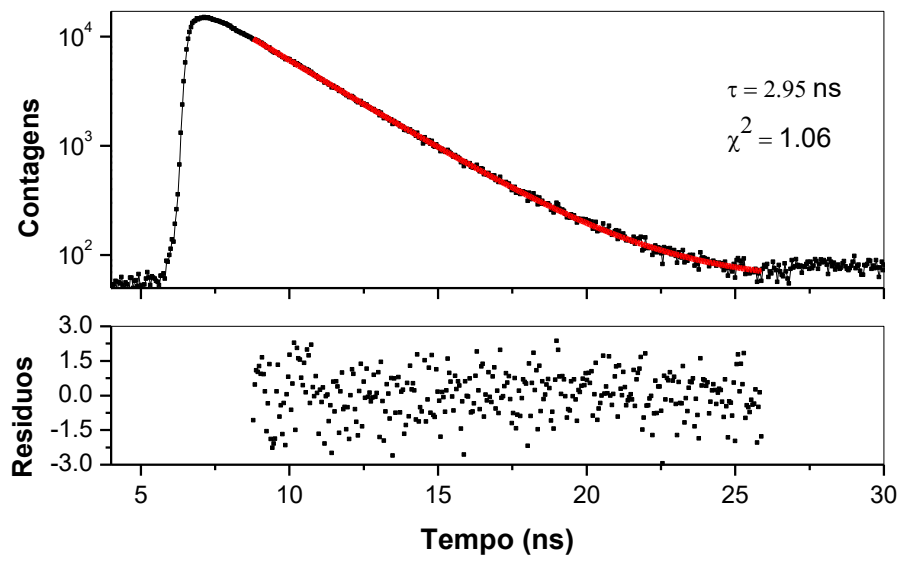
Anexo 11. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em THF.



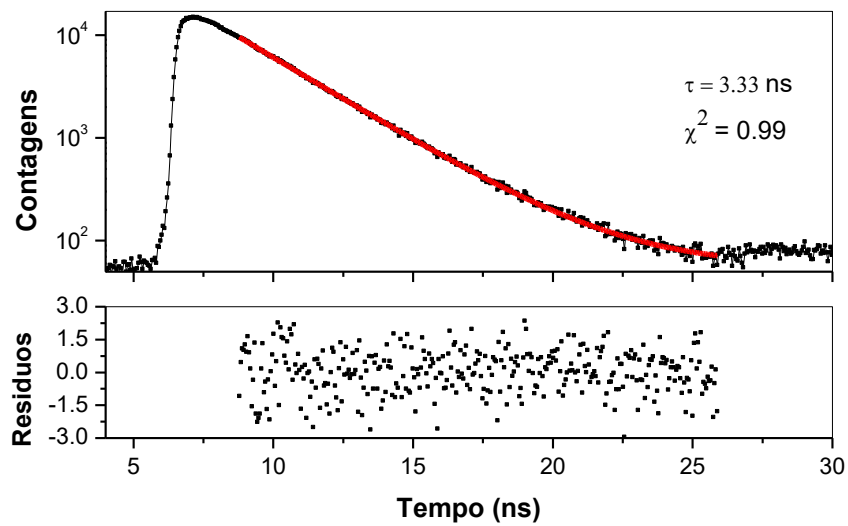
Anexo 12. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em DCM.



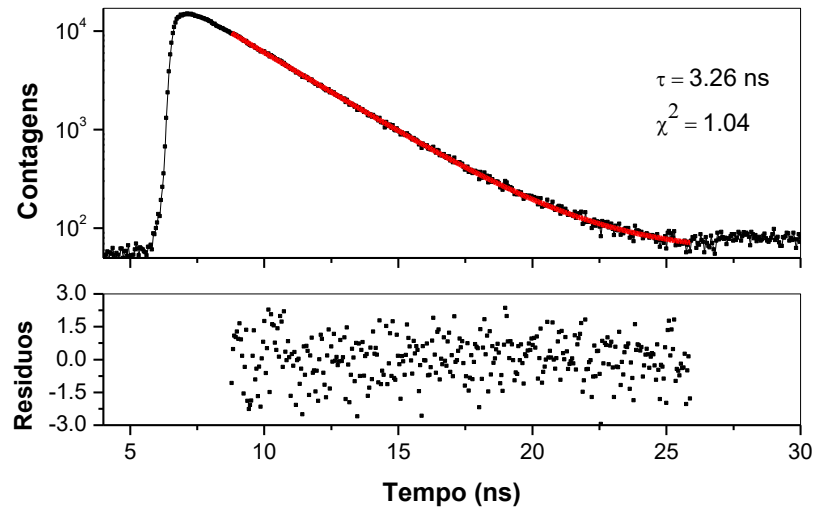
Anexo 13. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em MeOH.



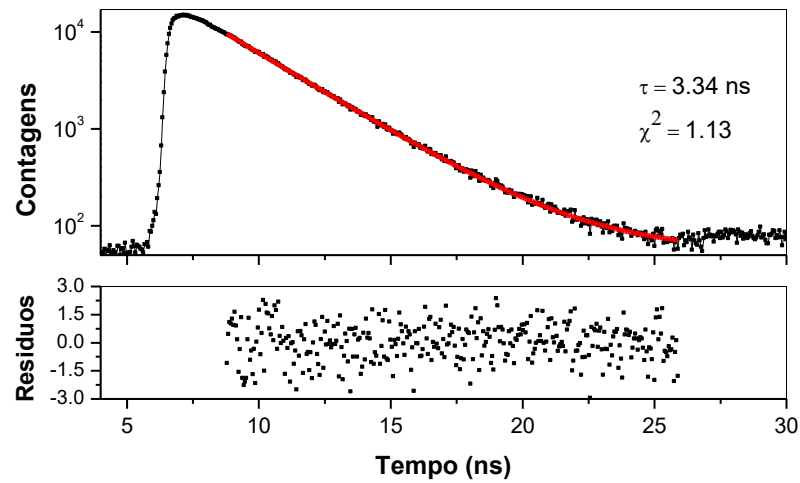
Anexo 14. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em ACT.



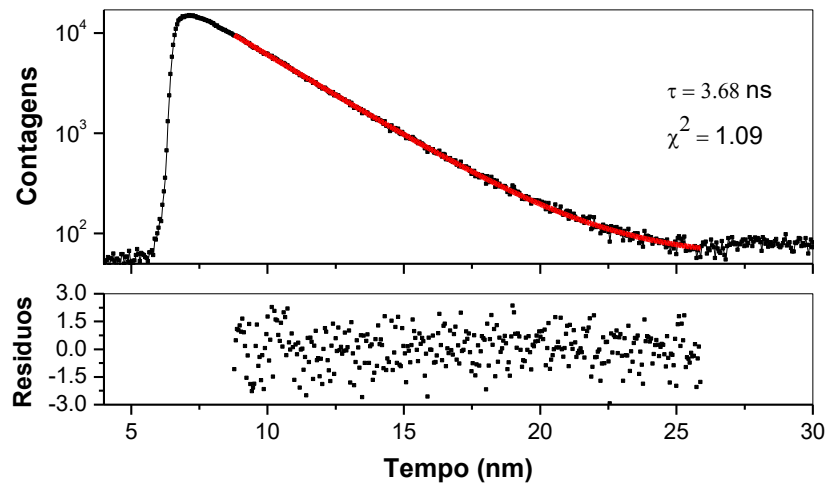
Anexo 15. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em DMF.



Anexo 16. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em ACN.

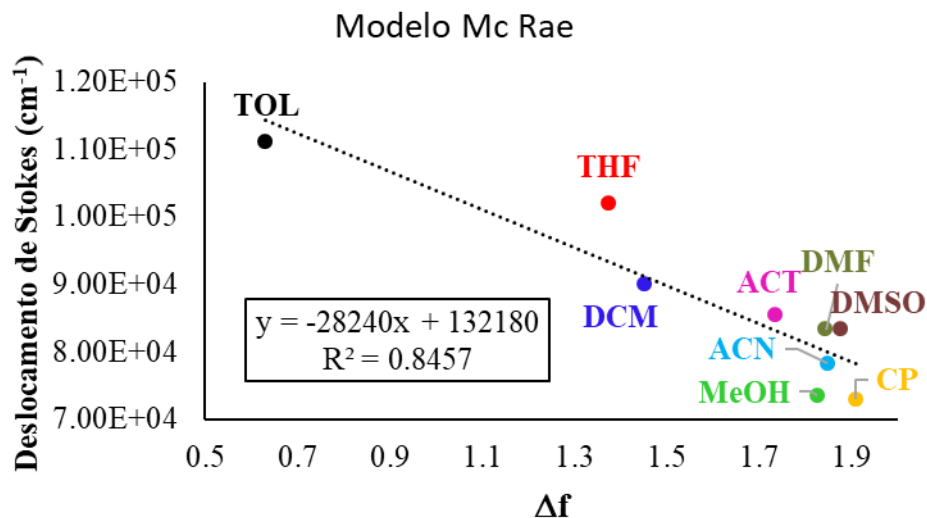


Anexo 16. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em DMSO.



Anexo 17. Tratamento do decaimento do tempo de vida de **1** em CP,.

9.5 Modelos solvatocrômicos



Anexo 18. Correlação pelo Modelo teórico de Mc Rae.

9.6 Autorizações de imagem das figuras utilizadas no trabalho de conclusão de curso

10/01/2020

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink®



Home



Help



Live Chat



Vinicius Ribeiro

A New Class of Platinum(II) Vapochromic Salts

Author: Levi J. Grove, Jeffrey M. Rennekamp, Hershel Jude, et al

Publication: Journal of the American Chemical Society

Publisher: American Chemical Society

Date: Feb 1, 2004

Copyright © 2004, American Chemical Society



Most Trusted. Most Cited. Most Read.

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.
- If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

10/01/2020

Rightslink® by Copyright Clearance Center



RightsLink®



Home



Help



Live Chat



Vinicius Ribeiro ▾

Cuprous Iodide Pseudopolymorphs Based on Imidazole Ligand and Their Luminescence Thermochromism



Author: Zhixing Fu, Jian Lin, Le Wang, et al

Publication: Crystal Growth and Design

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
 - If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
 - Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
 - Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
 - One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.
- If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.



Vinicius Cardoso Ribeiro <viniciuscr@eq.ufrj.br>

Permission Request Form: Vinicius Cardoso Ribeiro

1 mensagem

noreply@rsc.org <noreply@rsc.org>

10 de janeiro de 2020 16:30

Para: contracts-copyright@rsc.org

Cc: viniciuscr@eq.ufrj.br

Name : Vinicius Cardoso Ribeiro

Address :

473 Roberto Silveira Avenue, Niteroi, RJ, Brazil

Tel : +55 21 975991246

Fax :

Email : viniciuscr@eq.ufrj.br

I am preparing the following work for publication:

Article/Chapter Title : Synthesis and photophysical study of imidazole derivative for application as an acid sensor

Journal/Book Title : Thesis/dissertation

Editor/Author(s) : Vinicius Cardoso Ribeiro, Josué Sebastian Bello Forero and Rodrigo José Correa

Publisher :

I would very much appreciate your permission to use the following material:

Journal/Book Title : RSC Advances

Editor/Author(s) : Kamambaram Anandhan, Margarita Cerón, Venkatesan Perumal, Paulina Ceballos, Paola

Gordillo-Guerra, Enrique Pérez-Gutiérrez, Armando E. Castillo, Subbiah Thamocharanb and M. Judith Percino

Volume Number : 9

Year of Publication : 2019

Description of Material : The image of solvatochromic effect

Page(s) : 12089

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jan 10, 2020

This Agreement between Vinicius Ribeiro ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4745460343975
License date	Jan 10, 2020
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Materials Letters
Licensed Content Title	High-contrast reversible mechanochromic luminescence of a conjugated anthracene-based molecule
Licensed Content Author	Quan Dai, Jingyu Zhang, Ronghua Tan, Sa Wang, Yaqian Li, Qian Li, Shuzhang Xiao
Licensed Content Date	Feb 1, 2016
Licensed Content Volume	164
Licensed Content Issue	n/a