

Introdução

Os azocompostos são uma classe de compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupo azo (-N=N-) conjugado, na maioria dos casos com dois anéis aromáticos, iguais, ou distintos, Figura 1. Devido à conjugação e a movimentação eletrônica via ressonância, possuem coloração característica que aliada a fácil forma de obtenção sintética, os torna uma das mais importantes classes de corantes, existindo mais de 10 milhões de compostos sintetizados ¹.

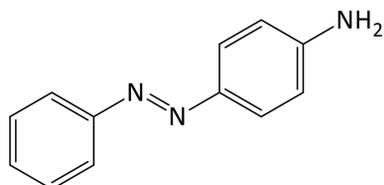


Figura 1. Estrutura do primeiro azocomposto sintetizado por Griess, denominado *Aniline Yellow*.

Entretanto, é explorando as características fotofísicas dos azocompostos que surgem as aplicações mais tecnológicas, visto a ampla utilização como corantes. Como a coloração dos azocompostos está relacionada com a conjugação eletrônica e com o grupo -N=N-, uma vez que se interrompa essa conjugação haverá mudanças colorimétricas ao composto. Tendo em vista que tal conjugação pode ser afetada variando o pH, o presente trabalho visa a aplicação de azocompostos como sensores de pH.

Procedimento experimental

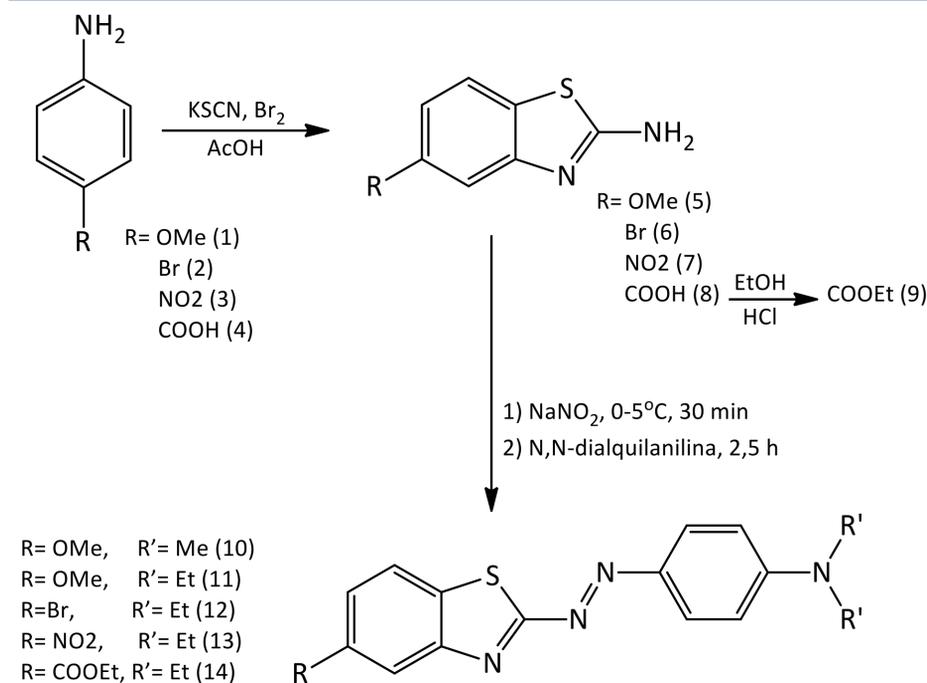


Figura 2. Esquema geral de síntese dos azocompostos benzotiazólicos sintetizados.

A síntese dos azocompostos benzotiazólicos iniciou-se a partir de precursores 2-aminobenzotiazóis substituídos na posição 6. Tais precursores (**5-8**) foram obtidos a partir de métodos reportados na literatura em que anilinas *p*-substituídas reagem com bromo (Br₂) e tiocianato de potássio em ácido acético a baixas temperaturas ². Apesar do emprego de anilinas substituídas com grupos que possuem diferentes características eletrônicas, os rendimentos não tiveram grande variação permanecendo em torno de 85%. Os azocompostos (**10-14**) foram sintetizados a partir dos compostos (**5-9**). Após completa dissolução dos precursores (**5-9**) em H₂SO₄/AcOH/H₂O, adicionou-se, a essa mistura, uma solução aquosa de nitrito de sódio, visando a formação do sal de diazônio correspondente. Posteriormente, a N,N-dialquilanilina é adicionada para a formação do produto desejado, via reação de substituição eletrofílica aromática. Rendimentos em torno de 40 %.

Resultados

A caracterização dos compostos (**10-14**) foi realizada através de RMN de ¹H e RMN de ¹³C. Na Figura 3, apresenta-se o espectro de RMN de ¹H do composto **11**. Em frequências baixas, observa-se o singlete referente a metila do grupo metóxi ligado ao benzotiazol, e o triplete e quadruplete referentes a etila ligada ao nitrogênio da anilina.

Na região de altas frequências, apresentam-se os sete hidrogênios ligados aos anéis aromáticos do composto. Esses apresentam-se na forma de um duplo-dublete e dois dubletes referentes ao benzotiazol, e dois dubletes referentes a anilina adicionada.

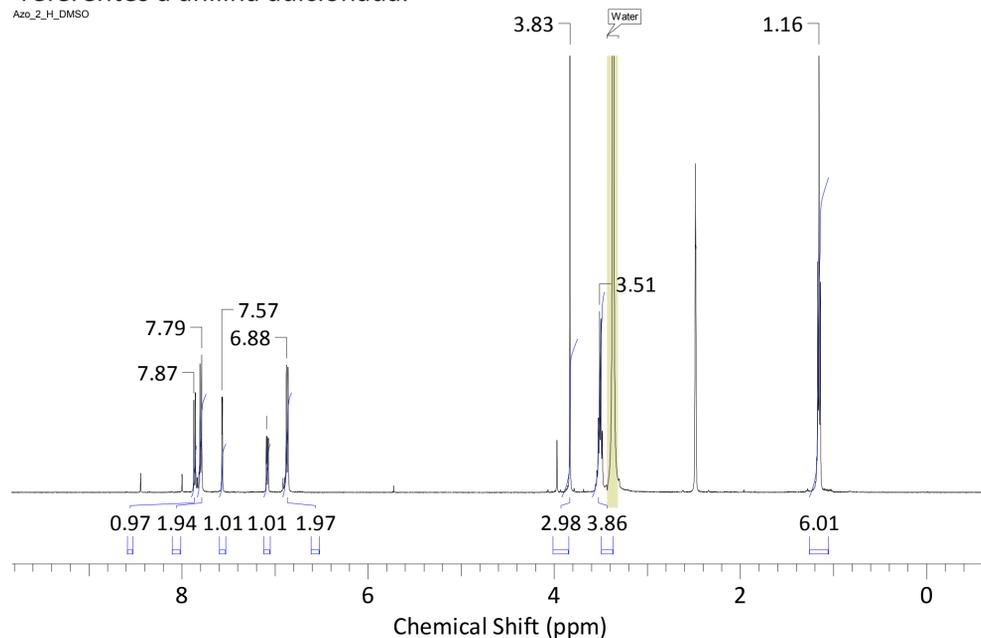


Figura 3. Espectro de RMN de ¹H do composto **11**.

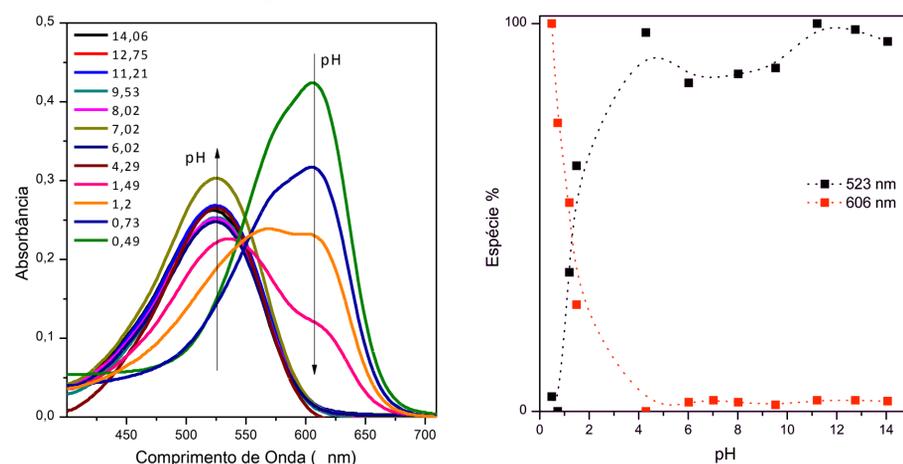


Figura 4. (A) Espectro de absorção na região do UV-Vis do composto **11** em solução etanol-água (1:1 v/v) em diferentes pH's e (B) quantidade relativa das espécies em solução.

Conforme apresentado na Figura 4A, com o aumento de pH, observa-se a redução da absorbância em 606 nm, ao passo que o comportamento contrario é observado em 523 nm. Esse fato ocorre devido à alteração das concentrações entre a espécie protonada e a neutra, em solução. É visto também, a formação do ponto de inflexão que ocorre em 550nm. Na figura 4B apresentam-se as contribuições das espécies em solução em relação ao pH, sendo a intersecção referente ao valor de pK_{AH}.

Os demais compostos sintetizados nesse trabalho apresentam características espectroscópicas e fotofísicas semelhantes às apresentadas para o composto **11**.

Conclusões

Os azocompostos foram obtidos com rendimentos compatíveis aos da literatura. No estudo fotofísico das moléculas (**10-14**) foi possível observar notável variação das bandas de absorção de acordo com a variação de pH. Essas variações ocorreram em pH's próximos de 1.5, possibilitando a aplicação dos mesmos como sensores de pH ácido.

Referências

- (1) Dinçalp H.; Toker F.; Durucasu I.; Avciyas N.; Icli S.; *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, 11-24.
- (2) Patel, R. V.; Patel, P. K.; Kumari, P.; Rajani, D. P.; Chikhaliya, K. H., *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 53, 41-51.