

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA FACHINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS ESTRUTURAS FOTOATIVAS  
BASEADAS NO METILENO DIFENILDIISSOCIANATO (MDI) COMO  
POTENCIAIS SENSORES ÓPTICOS DE ÍONS**

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA FACHINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS ESTRUTURAS FOTOATIVAS  
BASEADAS NO METILENO DIFENILDIISSOCIANATO (MDI) COMO  
POTENCIAIS SENSORES ÓPTICOS DE ÍONS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

Orientador

Porto Alegre, 2011

Este trabalho foi desenvolvido entre Janeiro de 2011 e Junho de 2011 no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, LNMO, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. O presente trabalho foi realizado inteiramente pela autora sob orientação do Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai, minha mãe, minha irmã e todos meus familiares pelo apoio incentivo durante toda a graduação.

Ao professor Fabiano Severo Rodembusch pela a orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LNMO por toda ajuda e apoio.

Aos colegas da Souza Cruz pelo incentivo, companheirismo e amizade.

Aos professores Annelise Engel Gerbase e Marco Ferrão pelos ensinamentos durante a iniciação científica realizada, onde dei os primeiros passos na pesquisa.

A todos meus amigos que sempre me incentivaram durante toda a graduação.

E a todos que de alguma forma contribuíram e me apoiaram durante todo o curso.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	3
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	5
<b>ABREVIATURAS</b> .....	6
<b>1 RESUMO</b> .....	8
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	9
2.1 Objetivo Geral .....	9
2.2 Objetivos específicos .....	9
<b>3 INTRODUÇÃO</b> .....	10
3.1 Heterociclos benzazólicos .....	10
3.1.1 Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) .....	10
3.2 Processos Fotofísicos .....	11
3.2.1 Absorção na região do UV-Visível .....	11
3.2.2 Emissão de Fluorescência .....	12
3.3 Sensores de íons .....	13
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	15
4.1 Materiais e Métodos .....	15
4.2 Síntese dos precursores fotoativos .....	15
4.2.1 Síntese do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol <b>(4)</b> .....	16
4.2.2 Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol <b>(5)</b> .....	16
4.3 Síntese dos derivados do metileno difenildiisocianato .....	17
4.3.1 Síntese do 1-(4-(4-isocianatobenzil)fenil)-3-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)uréia <b>(7)</b> .....	17
4.3.2 Síntese do 1-(4-(4-isocianatobenzil)fenil)-3-(3-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-hidroxifenil)uréia <b>(8)</b> .....	17
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	18
5.1 Síntese dos derivados fotoativos .....	18

5.2	Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho	19
5.3	Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	22
5.4	Estudo Fotofísico.....	22
5.5	Estudos de complexação com íons em solução.....	26
5.5.1	Teste com adição de NaOH.....	36
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** Derivados do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazólicos, onde X=O, S ou NH.

**Figura 2:** Mecanismo de ESIPT.

**Figura 3.** Relação de deslocamento do máximo e variação da intensidade.

**Figura 4:** Diagrama de Jablonski.

**Figura 5:** Esquema de síntese dos precursores benzotiazólicos (4-5).

**Figura 6:** Esquema geral de obtenção de produtos mono e dissustituídos.

**Figura 7:** Esquema de síntese dos derivados monossustituídos.

**Figura 8:** Espectro de absorção na região do IV do precursor 4.

**Figura 9:** Espectro de absorção na região do IV do precursor 5.

**Figura 10:** Espectro de absorção na região do IV do produto 7.

**Figura 11:** Espectro de absorção na região do IV do produto 8.

**Figura 12.** Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para os precursores 4-5.

**Figura 13.** Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para os produtos 7-8.

**Figura 14.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência para os precursores 4-5.

**Figura 15.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência para os produtos 7-8.

**Figura 16.** Espécies envolvidas no processo de absorção e emissão de fluorescência.

**Figura 17.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto 7 em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 18.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto 7 em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 19.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto 8 em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 20.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto 8 em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 21.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto 7 em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 22.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 23.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 24.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 25.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 26.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 27.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 28.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 29.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 30.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 31.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 32.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 33.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença NaCl e NaOH.

**Figura 34.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaCl e NaOH.

**Figura 35.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

**Figura 36.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .



## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência.

## ABREVIATURAS

A	absorbância
APF	ácido polifosfórico
<i>b</i>	caminho ótico
<i>c</i>	concentração molar do soluto
$\epsilon$	coeficiente de absorvidade molar
$E_I$	confômero enol- <i>cis</i>
$E_I^*$	confômero enol- <i>cis</i> no estado excitado
$J_m$	constante de acoplamento em posição meta.
$J_o$	constante de acoplamento em posição orto.
$\lambda_{abs}$	comprimento de onda máximo de absorção
$\lambda_{em}$	comprimento de onda máximo de emissão
d	deutério ou dublete
$\delta$	deslocamento químico
$\Delta\lambda_{ST}$	deslocamento de Stokes
$S_0$	estado eletrônico singlete no estado fundamental
$T_1$	estado eletrônico triplete
$\nu_{as}$	estiramento assimétrico
$\nu_s$	estiramento simétrico
°C	grau Celsius
IV	infravermelho
FTIR	infravermelho por transformada de Fourier
MHz	mega hertz ( $10^6$ Hz)
MDI	metileno difenildiisocianato
mm	milímetro ( $10^{-3}$ m)
mL	mililitro ( $10^{-3}$ L)
M	molar
m	multiplete
nm	nanômetro ( $10^{-9}$ m)
$\pi^*$	orbital molecular pi anti-ligante
$\pi$	orbital molecular pi ligante
n	orbital não ligante

ppm	parte por milhão
S <sub>1</sub>	primeiro estado eletrônico singlete excitado
<sup>1</sup> H-RMN	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	singlete
C <sup>*</sup>	tautômero ceto no estado excitado
ESIPT	transferência protônica intramolecular no estado excitado
UV-Vis	ultravioleta-visível

## 1 RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese de novas estruturas fotoativas através da reação do metileno difenildiisocianato com os precursores fotoluminescentes da família dos benzotiazóis. Os compostos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de IV e  $^1\text{H}$ -RMN, onde foi confirmada a obtenção de produtos monossustituídos. Os compostos obtidos apresentam absorção na região do ultravioleta com valores para os coeficientes de extinção molar de acordo com transições do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$ . Observa-se uma única banda de emissão de fluorescência na região do azul proveniente de relaxação normal. Com a finalidade de testar as novas estruturas obtidas como sensores ópticos de íons foram realizados estudos fotofísicos em presença de soluções de diversos cátions metálicos. Não foi observado nenhum deslocamento do máximo de emissão ou da intensidade de fluorescência, indicando provavelmente que não ocorreu a complexação dos íons. Utilizando o sal das estruturas fotoativas, em meio básico, uma dupla emissão de fluorescência foi observada e, com a adição de íons metálicos, ocorrem deslocamentos dos máximos de emissão de fluorescência.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar e caracterizar novas estruturas fotoativas baseadas em derivados do metileno difenildiisocianato e testá-los como sensores ópticos de íons em solução.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Síntese dos precursores fotoluminescentes da família dos benzazóis, a partir de metodologias presentes na literatura e sua caracterização espectroscópica;

- Síntese das novas estruturas fotoativas através de reação do metileno difenildiisocianato com os precursores fotoluminescentes preparados no item anterior e sua caracterização espectroscópica;

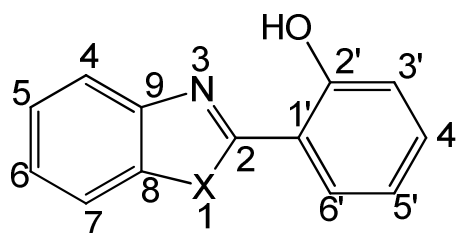
- Estudo fotofísico dos novos compostos obtidos através de medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em solução de solventes orgânicos;

- Teste dos compostos obtidos como sensores de íons a partir do deslocamento do máximo de emissão ou aumento/diminuição da intensidade de fluorescência.

### 3 INTRODUÇÃO

#### 3.1 Heterociclos benzazólicos

Um anel azólico é caracterizado por ser um anel de cinco membros com heteroátomos nas posições 1 e 3, sendo o da posição 3 sempre um nitrogênio. Quando condensado com um anel benzênico formam os compostos da classe dos heterociclos benzazólicos. Diferentes heteroátomos na posição 1 produzem os derivados: benzotiazol ( $X=S$ ), benzoxazol ( $X=O$ ) e benzimidazol ( $X=NH$ ). A introdução de um grupamento fenila na posição 2, com a hidroxila em posição orto, leva a formação dos heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazolicos, como pode ser visto na **Figura 1**.



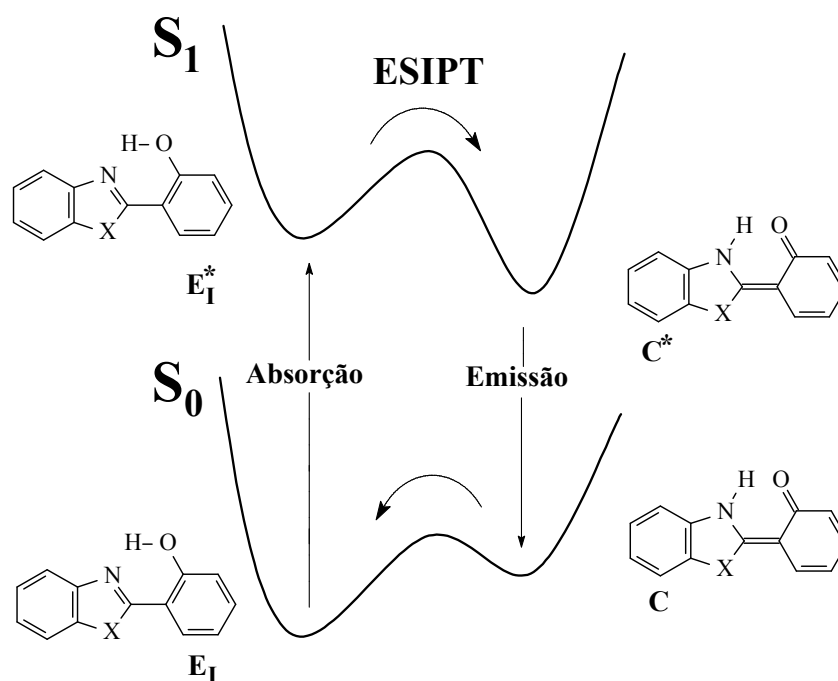
**Figura 1.** Derivados do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazolicos, onde  $X=O$ , S ou NH.

Os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis destacam-se pelas suas características fotofísicas, como intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes, devido ao mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT).<sup>1</sup>

##### 3.1.1 Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT)

No mecanismo ESIPT, conforme apresentado na **Figura 2**, para os compostos benzazólicos, a forma predominante no estado fundamental é o conformero enol-*cis* ( $E_I$ ), em solventes apolares apróticos.<sup>2</sup> Este conformero apresenta forte ligação hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo fenol e o nitrogênio do grupo imina. No estado excitado, o enol-*cis* ( $E_I^*$ ) é convertido no tautômero ceto ( $C^*$ ) através da transferência intramolecular do

hidrogênio para o nitrogênio. Esta conversão ocorre porque no estado excitado o grupo doador se torna mais ácido e o grupo aceptor mais básico, sendo assim a forma ceto mais estável. A forma ceto excitada relaxa ao estado fundamental C, com emissão de fluorescência, e a forma enol é regenerada, sem mudanças fotoquímicas.



**Figura 2.** Mecanismo de ESIPT.

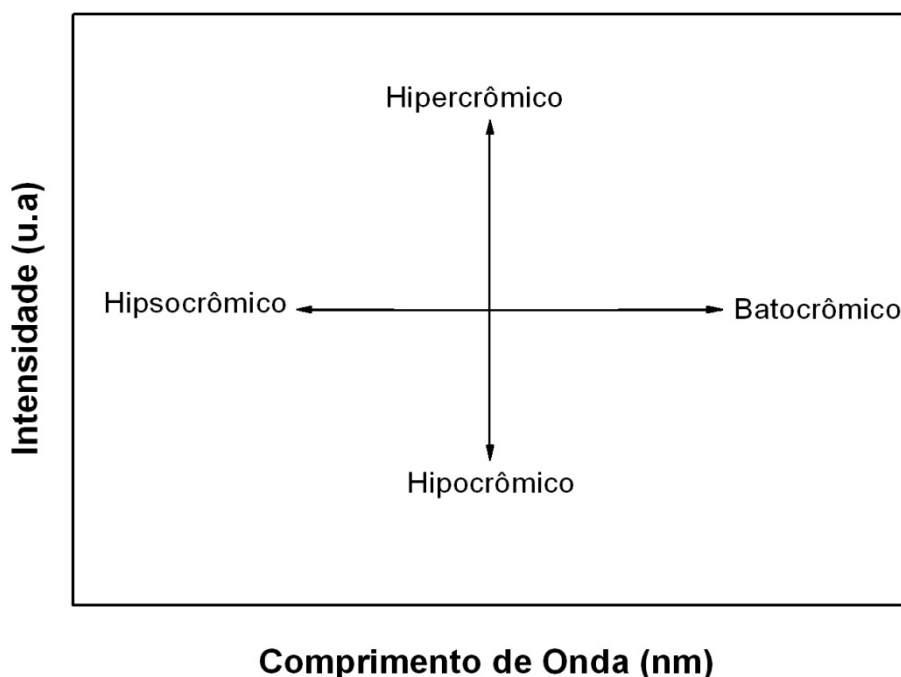
## 3.2 Processos Fotofísicos

### 3.2.1 Absorção na região do UV-Visível

A energia potencial total de uma molécula é a soma das energias rotacional, vibracional e eletrônica. Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível ocorrem transições entre níveis de energia eletrônicos. Com isso, os átomos ou moléculas passam de um estado de energia fundamental para um estado excitado. Este processo de excitação é quantizado, sendo a radiação eletromagnética absorvida igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental.<sup>3</sup>

A probabilidade de uma transição ocorrer é dada pela absorvidade molar ( $\epsilon$ ), que pode ser calculada pela lei de Lambert-Beer ( $A=\epsilon bc$ ),<sup>3</sup> onde A é a

absorbância,  $c$  é a concentração molar do soluto e  $b$  é o caminho ótico. Valores para o  $\epsilon$  acima de  $10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  estão relacionados com altas intensidades de absorção e associados com transições permitidas do tipo  $\pi-\pi^*$ . Por outro lado, valores abaixo de  $10^2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  são de baixa intensidade e associados a transições proibidas, tais como  $n-\pi^*$ .<sup>4</sup> Em uma molécula, a porção responsável pela absorção eletrônica é chamada de cromóforo. Um substituinte que modifica a intensidade e a posição da banda de absorção de um cromóforo é chamado de auxocromo. O aumento da intensidade é chamado efeito hiperacrômico e a diminuição da intensidade é chamada efeito hipocrômico. Já o deslocamento para comprimento de ondas menores é chamado de deslocamento hipsocrômico e para comprimentos de ondas maiores é chamado de deslocamento batocrômico (**Figura 3**), fatores que estão relacionados com o favorecimento de transições verticais e com a variação da conjugação da estrutura, respectivamente.



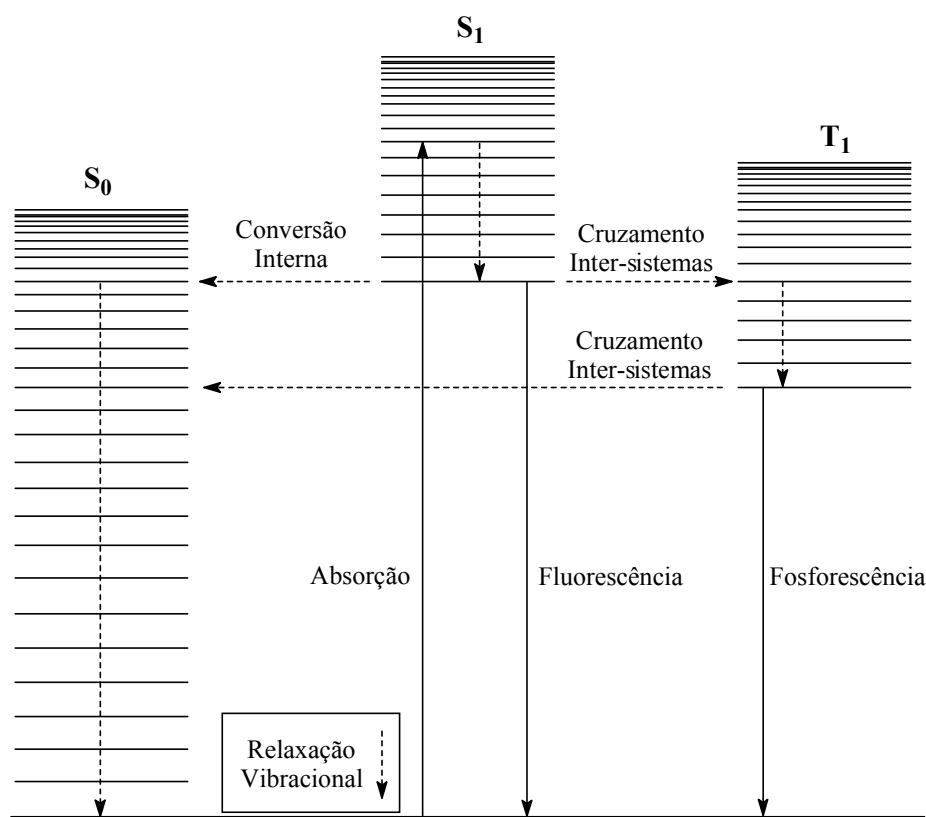
**Figura 3.** Relação de deslocamento do máximo e variação da intensidade.

### 3.2.2 Emissão de Fluorescência

A emissão de luz por uma substância é denominada luminescência e, dependendo da natureza do estado eletrônico excitado, é denominada de fluorescência ou fosforescência. Na fluorescência ocorrem transições entre



estados de mesma multiplicidade (singlete), enquanto na fosforescência ocorrem transições do estado singlete para triplete. Com a absorção da luz, diversos processos radiativos e não-radiativos podem ocorrer, como ilustrado na **Figura 4**.



**Figura 4.** Diagrama de Jablonski.

A energia de emissão de fluorescência é tipicamente menor que a energia de absorção e é o princípio fundamental da Lei de Stokes. A partir desta evidência, que o comprimento do máximo de emissão deve ser menor em energia que o de absorção, pode-se calcular o deslocamento de Stokes de um composto fotoativo.<sup>5</sup> A fluorescência é observada em poucos compostos, pois ela ocorre preferencialmente em moléculas rígidas, que permitem menor perda por processos não-radiativos, ao contrário da absorção que ocorre em qualquer molécula que apresente elétrons em orbitais de valência que possam ser excitados a orbitais de maiores energias vazios.<sup>6</sup>

### 3.3 Sensores de íons

Diversas técnicas analíticas baseadas em parâmetros espectrocópicos ou ópticos podem ser utilizadas em sensores ópticos químicos. Dentre as mais

empregadas estão a absorção e a luminescência, sendo esta última uma técnica mais sensível.<sup>7</sup>

Sensores para detecção de íons metálicos despertam grande interesse em diversas áreas, tais como química ambiental e bioquímica.<sup>8</sup> Moléculas orgânicas fluorescentes têm sido sintetizadas como sensores de íons metálicos. As detecções desses metais podem ser baseadas no aumento,<sup>9-11</sup> na diminuição<sup>12-16</sup> da intensidade de fluorescência ou no deslocamento do comprimento de onda.<sup>17</sup> A detecção pelo deslocamento do comprimento de onda muitas vezes está relacionado com fenômenos no estado excitado, como a transferência de carga<sup>18</sup> e transferência de próton,<sup>9</sup> pois a coordenação de centros metálicos pode influenciar estes processos. Outro modo de detecção é o chamado “turn-on”, onde uma molécula coordenada a um metal não apresenta emissão, mas quando ocorre a troca por outro determinado metal causa um aumento da fluorescência.<sup>19</sup>

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: ácido polifosfórico, *o*-aminotiofenol, ácido 5-aminosalicílico, ácido 4-aminosalicílico, metileno difenildiisocianato (Sigma-Aldrich). Os solventes utilizados foram diclorometano, clorofórmio, dimetilsulfóxido e dimetilformamida e água deionizada. Silicagel 60 (Merck) foi utilizada como fase estacionária para cromatografia em coluna. Os reagentes LiCl (Aldrich),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec),  $\text{ZnCl}_2$  (Ecibra),  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck) e  $\text{HgCl}_2$  (Merck) foram utilizados nos testes dos sensores de íons.

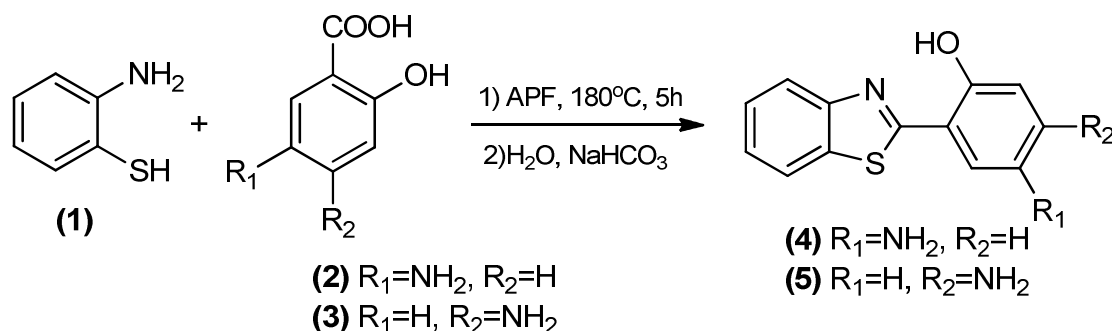
As análises realizadas neste trabalho foram feitas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os equipamentos utilizados foram:

- a)  $^1\text{H}$ -RMN: As análises de RMN foram realizadas no espectrômetro Varian Inova de 300 MHz. Os espectros foram obtidos em tubos de 5 mm de diâmetro interno, utilizando-se  $\text{DMSO}-d_6$  como solvente;
- b) IV: As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige-21 em pastilhas de KBr;
- c) Ponto de fusão: Mettler PF62. Os valores não estão corrigidos;
- d) Análise Elementar: Perkin Elmer 2400;
- e) UV-Vis: Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450;
- f) Fluorescência: Espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC.

### 4.2 Síntese dos precursores fotoativos

Em uma metodologia geral (**Figura 5**) foram utilizadas quantidades equimolares do *o*-aminotiofenol (**1**) (1,5 mL; 13,21 mmol) e do ácido aminosalicílico (**2-3**) (2,0 g) em ácido polifosfórico (30 mL). Esta mistura foi aquecida sob agitação à temperatura de 180°C por 5 horas. Depois de resfriada, a mistura foi vertida em gelo picado (400 g) e deixada decantar. O sobrenadante foi removido e ao precipitado obtido foi adicionada solução de  $\text{NaHCO}_3$  10% até

atingir pH 3. O precipitado foi filtrado, neutralizado com NaHCO<sub>3</sub> 10%, lavado com água e seco em estufa a 60°C. Os produtos obtidos **(4-5)** foram purificados em cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente.



**Figura 5.** Esquema de síntese dos precursores benzotiazólicos **(4-5)**.

#### 4.2.1 Síntese do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(4)**

Rendimento: 58 %. Ponto de fusão: 190 °C. Análise elementar calculada para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (242,29 g·mol<sup>-1</sup>): C 64,44; H 4,16; N 11,56 (%). Encontrado: C 64,51%, H 4,10%, N 11,46 (%). IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3406 (ν<sub>as</sub> NH<sub>2</sub>), 3320 (ν<sub>s</sub> NH<sub>2</sub>), 3048 (ν<sub>arom</sub> C-H), 1593 e 1493 (ν<sub>arom</sub> C=C). <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)= 11,96 (s, 1 H, OH); 8,70-7,40 (m, 4H, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>); 7,05-7,03 (d, 1 H, H<sub>6'</sub>, J<sub>m</sub>=2,69 Hz); 7,00-6,95 (d, 1 H, H<sub>3'</sub>, J<sub>o</sub>=8,77 Hz); 6,85-6,83 e 6,81-6,79 (2d, 1 H, H<sub>4'</sub>, J<sub>m</sub>=2,68 Hz e J<sub>o</sub>=8,76 Hz); 3,53 (s largo, 2 H, NH<sub>2</sub>)

#### 4.2.2 Síntese do 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol **(5)**

Rendimento: 49 %. Ponto de fusão: 210 °C. Análise elementar calculada para C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (242,29 g·mol<sup>-1</sup>): C 64,44; H 4,16; N 11,56 (%). Encontrado: C 64,51; H 4,10; N 11,46 (%). IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3472 (ν<sub>as</sub> NH<sub>2</sub>), 3376 (ν<sub>s</sub> NH<sub>2</sub>), 3041 (ν<sub>arom</sub> C-H), 1629 e 1475 (ν<sub>arom</sub> C=C). <sup>1</sup>H-RMN (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11,80 (alargado s, 1 H, OH); 8,04 (dd, 1 H, H<sub>4</sub> ou H<sub>7</sub>, J<sub>m</sub> = 1,0 Hz e J<sub>o</sub> = 7,6 Hz); 7,90 (dd, 1 H, H<sub>7</sub> ou H<sub>4</sub>, J<sub>m</sub> = 1,0 Hz e J<sub>o</sub> = 7,6 Hz); 7,64 (d, 1 H, H<sub>6'</sub>, J<sub>o</sub> = 8,4 Hz); 7,48 (t, 1 H, H<sub>5</sub> ou H<sub>6</sub>, J<sub>m</sub> = 1,0 Hz e J<sub>o</sub> = 7,6 Hz); 7,34 (t, 1 H, H<sub>5</sub> ou H<sub>6</sub>, J<sub>m</sub> = 1,0 Hz e J<sub>o</sub> = 7,6 Hz); 6,28 (dd, 1 H, H<sub>5'</sub>, J<sub>m</sub> = 2,2 Hz e J<sub>o</sub> = 8,4 Hz); 6,18 (d, 1 H, H<sub>3'</sub>, J<sub>m</sub> = 2,2 Hz); 5,96 (alargado s, 2 H, NH<sub>2</sub>).

### 4.3 Síntese dos derivados do metileno difenildiisocianato

Quantidades molares 2:1 dos precursores **(4-5)** (300 mg; 1,24 mmol) e metileno difenildiisocianato **(6)** (155 mg; 0,62 mmol) foram misturadas em clorofórmio (30 mL) e aquecida sob agitação e refluxo à temperatura de 70°C por 4 horas. O produto final que precipita na solução foi filtrado, lavado com clorofórmio e seco em estufa a 60°C para fornecer os produtos **(7-8)**.

#### 4.3.1 Síntese do 1-(4-(4-isocianatobenzil)fenil)-3-(4-(benzo[d]tiazol-2-il)-3-hidroxifenil)uréia **(7)**

Rendimento: 62 %. Ponto de fusão: > 300 °C. Análise elementar calculada para C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (492,13 g·mol<sup>-1</sup>): C 68,28; H 4,09; N 11,37 (%). Encontrado: C 67,59; H 3,91; N 11,41 (%). IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3275 (ν NH), 2264 (ν N=C=O), 1625 (ν C=O), 1542 e 1493 (ν<sub>arom</sub> C=C). <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11,27 (s, 1H, OH); 8,67 (s, 1H, benzazol-NH-CO-); 8,56 (s, 1H, MDI-NH-CO-); 7,00-8,40 (m, 15H, aromáticos); 3,82 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

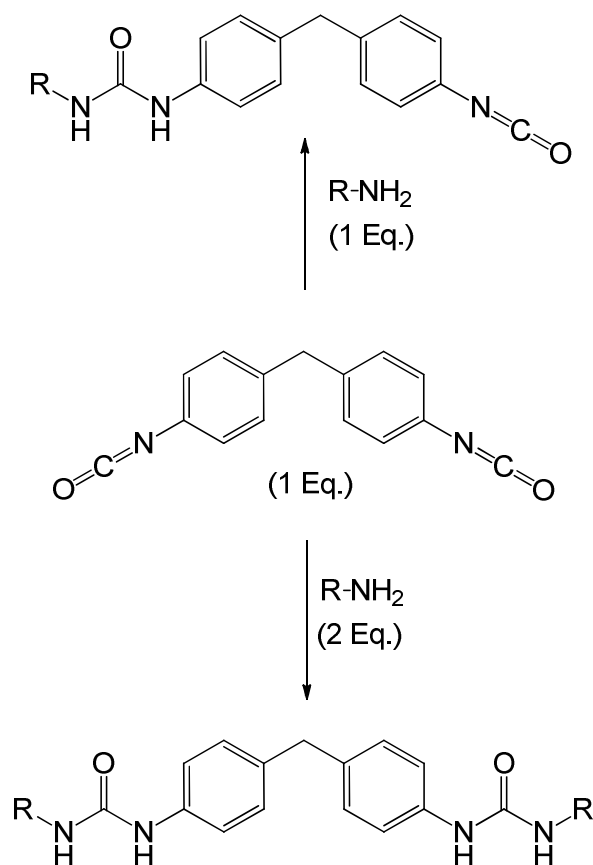
#### 4.3.2 Síntese do 1-(4-(4-isocianatobenzil)fenil)-3-(3-(benzo[d]tiazol-2-il)-4-hidróxifenil)uréia **(8)**

Rendimento: 53 %. Ponto de fusão: > 300 °C. Análise elementar calculada para C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (492,13 g·mol<sup>-1</sup>): C 68,28; H 4,09; N 11,37 (%). Encontrado: C 66,69; H 3,97; N 11,30 (%). IV (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3291 (ν NH), 2267 (ν N=C=O), 1641 (ν C=O), 1542 e 1478 (ν<sub>arom</sub> C=C). <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11,67 (s, 1H, OH); 9,00 (s, 1H, benzazol-NH-CO-); 8,72 (s, 1H, MDI-NH-CO-); 6,90-8,20 (m, 15H, aromáticos); 3,84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese dos derivados fotoativos

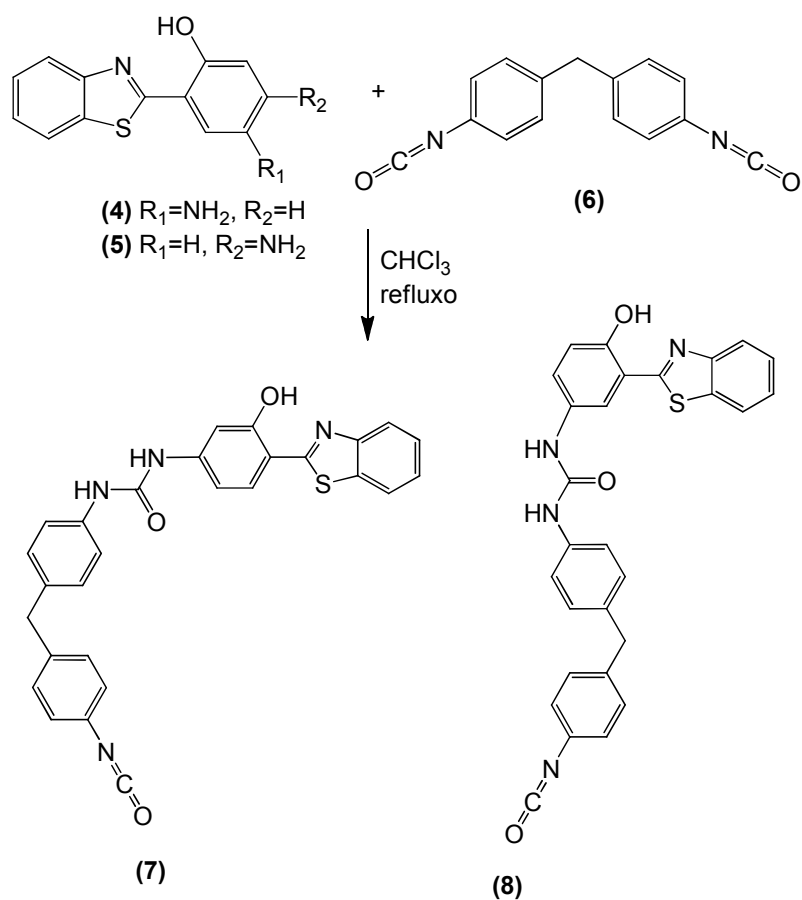
O metileno difenildiisocianato (MDI) possui dois grupamentos isocianato que podem reagir com grupo amino para a produção de derivados mono ou dissustituídos (**Figura 6**).



**Figura 6.** Esquema geral de obtenção de produtos mono e dissustituídos.

A partir dos resultados espectroscópicos pode-se confirmar a presença dos produtos monossustituídos em detrimento dos dissustituídos, embora nas condições reacionais tenham sido utilizados dois equivalentes do precursor benzazólico em relação ao isocianato. Acredita-se que o comportamento observado tenha relação com o impedimento estérico do produto monossustituído, pois o produto final não deveria apresentar uma diferenciação eletrônica na reatividade dos grupos isocianato, embora estudos adicionais sejam

necessários para esclarecer este comportamento. Na **Figura 7** são apresentados os esquemas sintéticos de obtenção dos derivados monossubstituídos.

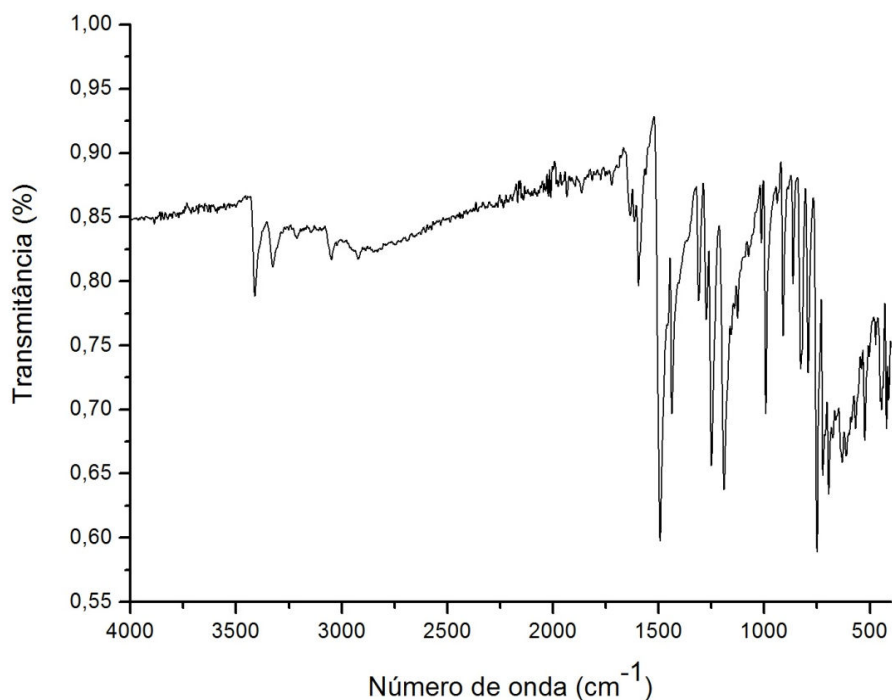


**Figura 7.** Esquema de síntese dos derivados monossubstituídos.

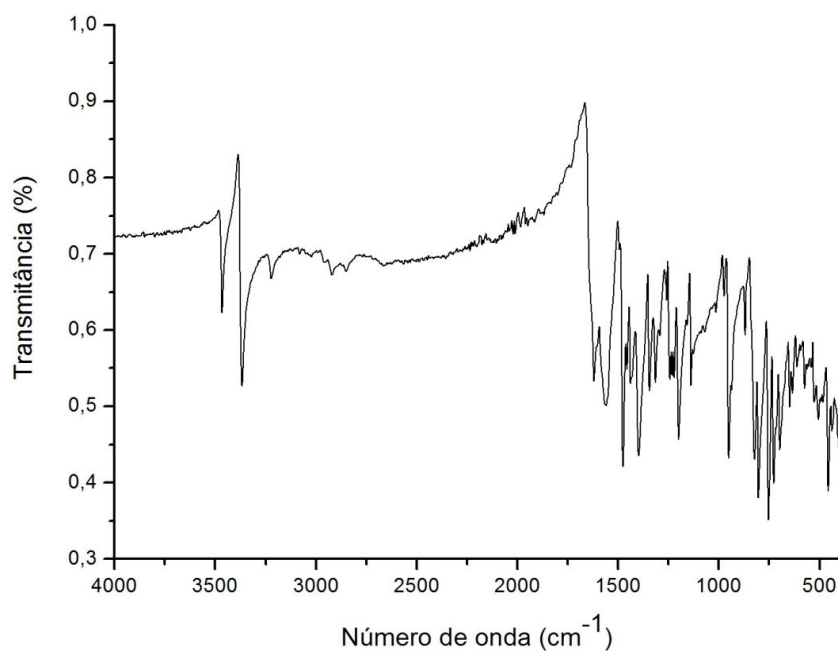
## 5.2 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Nas **Figuras 8** e **9** são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores **4** e **5**, respectivamente, onde eram esperados os estiramentos das hidroxilas fenólicas na região entre  $3700$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Pelo fato destas moléculas apresentarem ligações de hidrogênio intramolecular, estes estiramentos (O-H) não são observados, conforme apresentado na literatura.<sup>20</sup> São observados os estiramentos assimétricos e simétricos em  $3400$  e  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, referentes à ligação N-H do grupo amino. Cabe ressaltar que para a reação química de derivatização dos compostos benzazólicos, a técnica de

absorção de IV foi fundamental para a elucidação dos produtos obtidos, pois ocorreram modificações significativas nas estruturas moleculares.



**Figura 8.** Espectro de absorção na região do IV do precursor **4**.

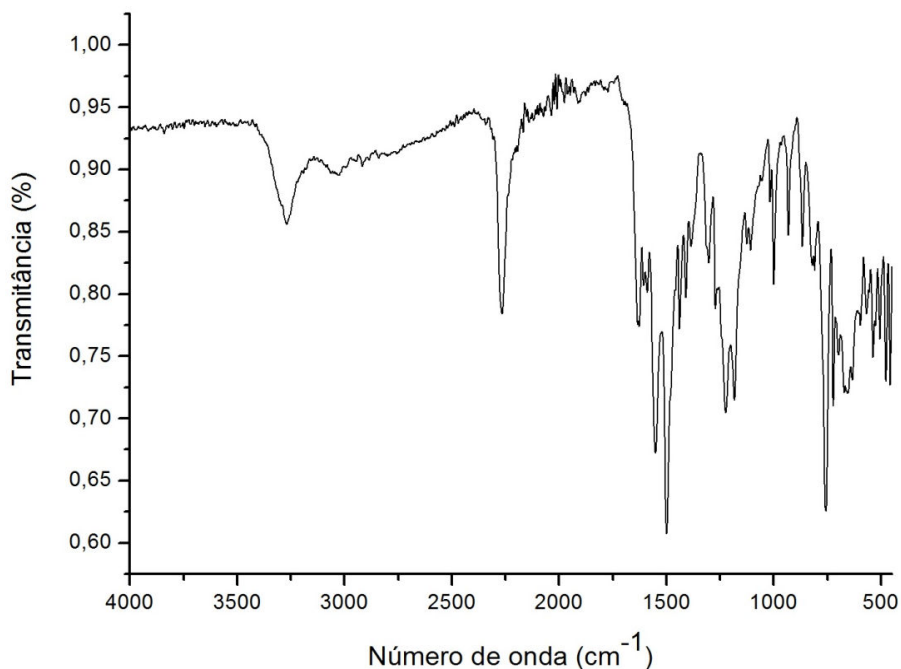


**Figura 9.** Espectro de absorção na região do IV do precursor **5**.

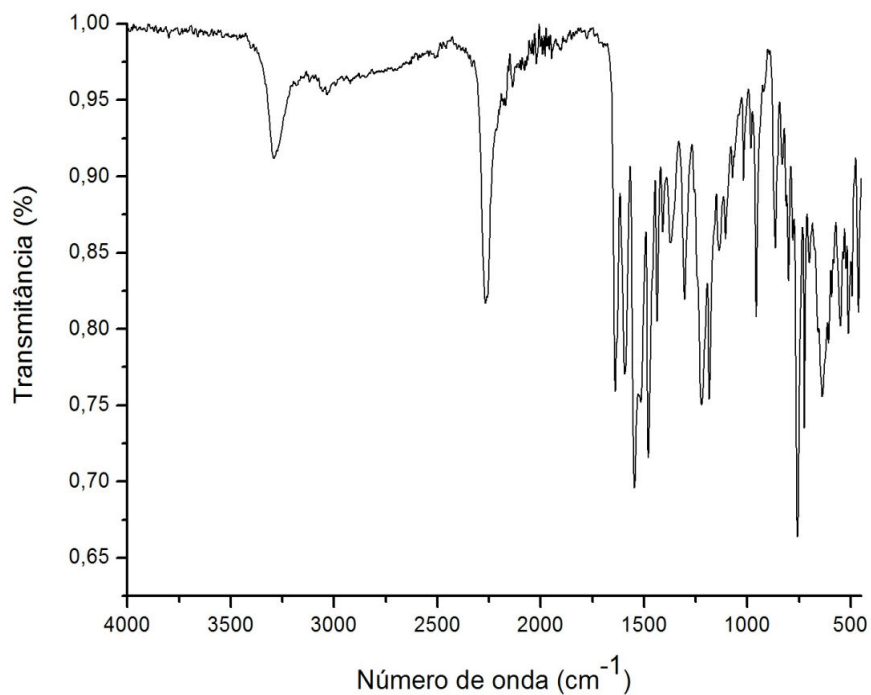
Para as moléculas **7** e **8** (**Figuras 10** e **11**, respectivamente) são observados os estiramento do referentes a ligação NH na região entre 3475 a 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Em todas as moléculas podem ser observados os estiramentos CH de aromáticos na região de 3200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e os estiramentos C=C dos anéis



aromáticos em 1630 a 1430  $\text{cm}^{-1}$  e estiramentos da carbonila em 1643-1639  $\text{cm}^{-1}$ . Para estas moléculas também pode ser observada uma banda intensa na região de 2272 a 2266  $\text{cm}^{-1}$ , característica do grupo isocianato proveniente do grupo MDI indicando a obtenção do produto monossustituído.



**Figura 10.** Espectro de absorção na região do IV do produto 7.



**Figura 11.** Espectro de absorção na região do IV do produto 8.

### 5.3 Caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Tendo em vista que existia a possibilidade da obtenção de dois produtos, mono e dissustituídos, a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio permitiu não somente visualizar a derivatização ocorrida (amino para uréia), como pela relação de intensidades de hidrogênios alifáticos/aromáticos evidenciou-se a obtenção de produtos monossustituídos.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, todas as moléculas apresentaram um sinal na região acima de 11 ppm, referente ao hidrogênio da hidroxila fenólica. Geralmente este sinal aparece na região entre 7,5 a 4,0 ppm,<sup>4</sup> mas quando ocorre ligação de hidrogênio intramolecular é observado o deslocamento da frequência para região de 12,0 a 10,0 ppm. Para os precursores **4** e **5** observou-se o sinal do hidrogênio da hidroxila em 11,96 e 11,80 ppm, respectivamente. A modificação do grupo amino influencia o deslocamento químico destes hidrogênios que agora aparecem em 11,27 e 11,67 ppm respectivamente.

Outra característica importante é a ausência dos sinais dos hidrogênios do grupo amino dos precursores (sinal alargado em 3,53 e 5,96 ppm) e o aparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo uréia, entre 8,50-9,00 ppm. Além disso, entre 3,82-3,84 ppm é observado o sinal referente aos hidrogênios metilênicos dos produtos. Os hidrogênios aromáticos aparecem na região de 6,90-8,40 ppm. Devido à existência de muitos hidrogênios aromáticos, não foi possível o cálculo das constantes de acoplamento.

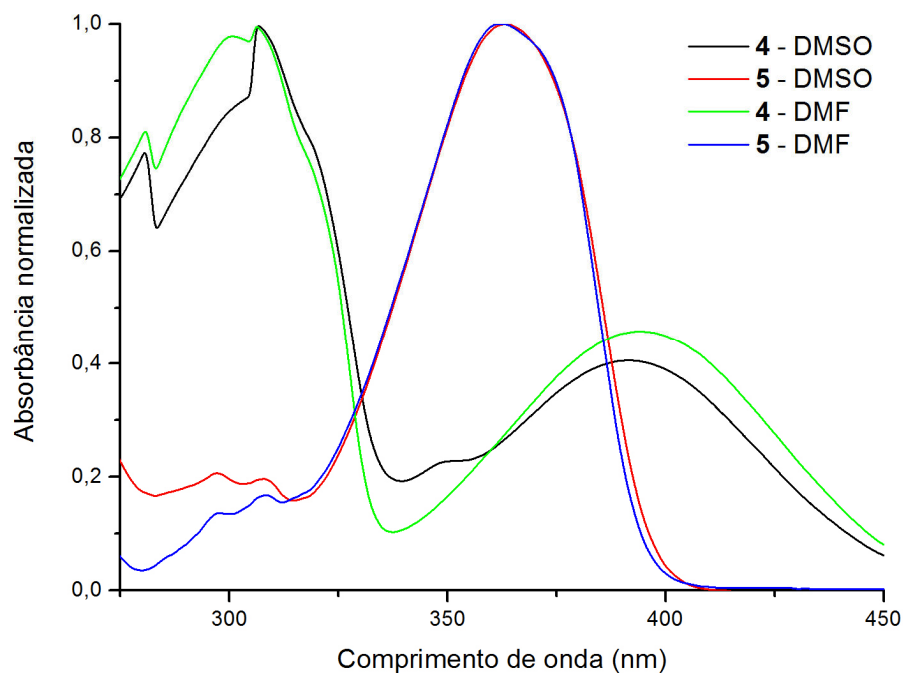
### 5.4 Estudo fotofísico

Para as medidas de absorção e emissão dos compostos sintetizados neste trabalho foram preparadas soluções, em diferentes solventes, com concentrações de  $8 \times 10^{-6}$  mol/L. O comprimento de onda do máximo de absorção de UV-Vis foi utilizado como comprimento de onda de excitação para medidas de emissão de fluorescência. Os dados obtidos são apresentados na **Tabela 1**.

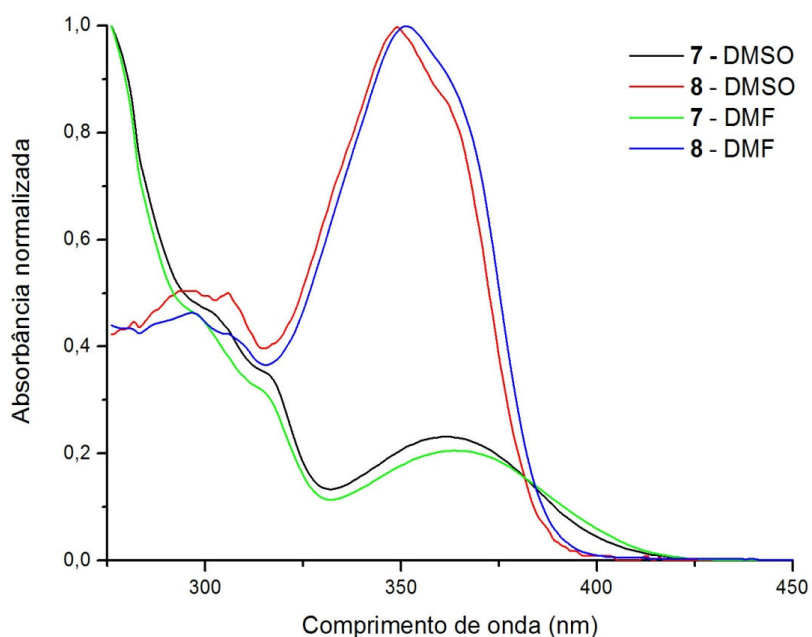
**Tabela 1:** Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência.

Molécula	Solvente	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$ (nm)
<b>4</b>	DMSO	391	-	508	117
	DMF	394	-	498	104
<b>5</b>	DMSO	363	-	415	51
	DMF	364	-	411	49
<b>7</b>	DMSO	363	$1,6 \times 10^4$	440	77
	DMF	364	$1,9 \times 10^4$	435	71
<b>8</b>	DMSO	348	$2,8 \times 10^4$	383	35
	DMF	352	$6,6 \times 10^4$	397	45

Os espectros normalizados de absorção em diferentes solventes estão apresentados nas **Figuras 12-13**. Para os precursores **4** e **5** podem ser observados máximos de absorção aproximadamente em 390 e 360 nm, respectivamente (**Figura 12**) e para as moléculas **7** e **8** em aproximadamente 360 e 350 nm (**Figura 13**). As modificações realizadas nos precursores **4** e **5** para a obtenção das moléculas **7** e **8** causaram um deslocamento hipsocrômico no espectro de absorção, conforme o esperado. Os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ) estão de acordo com transições do tipo  $\pi-\pi^*$ . Embora os valores para o coeficiente de extinção molar dos precursores não tenham sido calculados, estes estão também de acordo com transições do tipo  $\pi-\pi^*$  em outros solventes orgânicos.<sup>21</sup> O precursor **5** apresentou menor  $\epsilon$  que o **4** devido as suas diferenças de planaridade. A estrutura menos planar geralmente apresenta menor probabilidade para a transição do tipo  $\pi-\pi^*$ , como é observado no derivado 5'-amino.<sup>21</sup>



**Figura 12.** Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para os precursores 4-5.

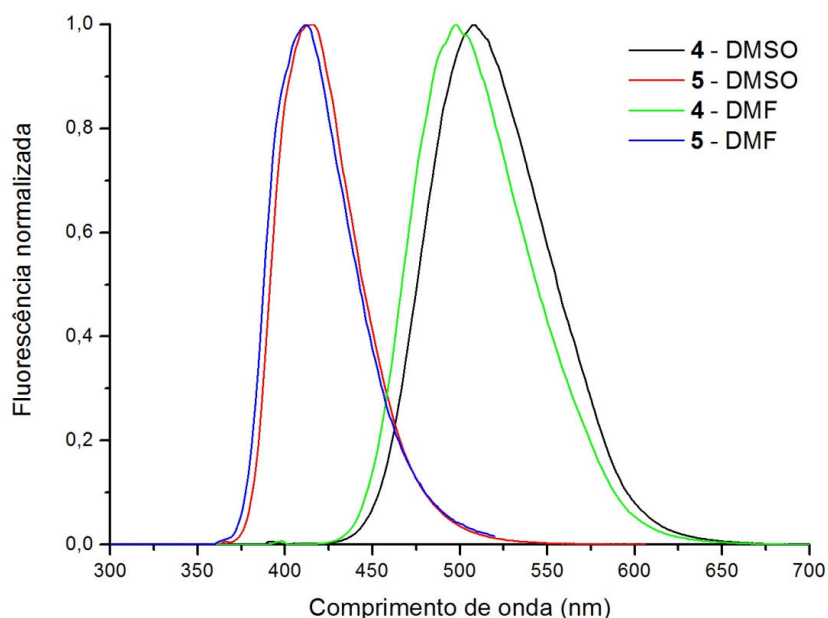


**Figura 13.** Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis para os produtos 7-8.

Para uma melhor compreensão do comportamento fotofísico dos derivados obtidos neste trabalho, foram realizados estudos em DMSO e DMF dos precursores (**Figura 14**). Os dados relevantes deste estudo encontram-se na

**Tabela 1.** Pode-se observar que em ambos solventes estudados, somente o precursor apresenta um deslocamento maior que 100 nm, indicando uma emissão de fluorescência proveniente de um mecanismo de ESIPT. Os demais compostos, apresentam deslocamentos de Stokes relacionados a emissões normais, isto é, confôrmeros em solução que no estado excitado não apresentam o mecanismo de ESIPT. Desta forma, observa-se para os precursores, que a posição do grupo amino é fundamental na modulação do mecanismo de emissão de fluorescência, quando comparado com o solvente.<sup>21</sup>

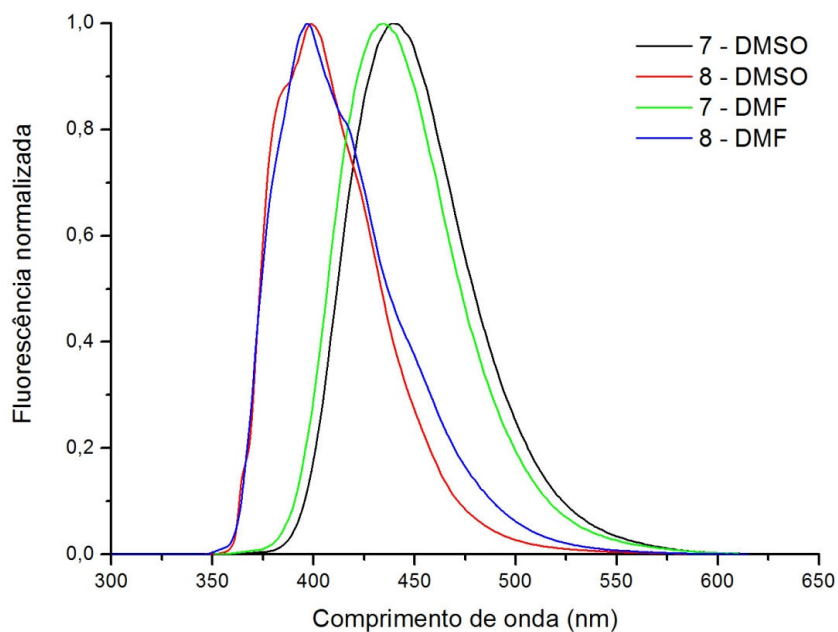
Por outro lado, quando o grupo amino é derivatizado, não observam-se mais emissões do tipo ESIPT, indicando que o grupo MDI enfraquece a ligação de hidrogênio intramolecular nestes compostos.



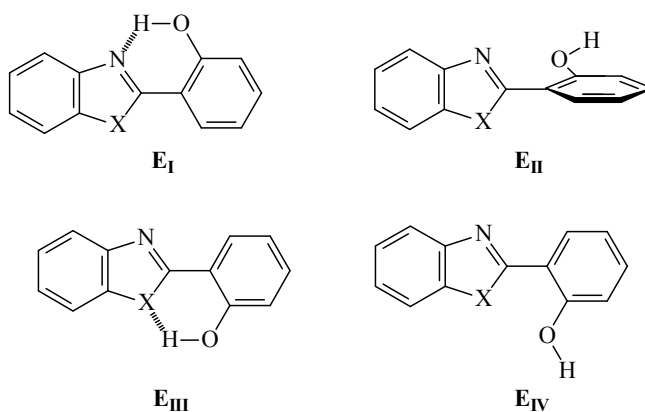
**Figura 14.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência para os precursores 4-5.

Na Figura 15 são apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos precursores 7-8. Para os dois solventes testados, somente uma emissão de fluorescência é observada. Essa emissão localizada na região do azul (~400 nm) é referente ao confôrmero que não relaxa via ESIPT. Em solventes polares e/ou próticos isso ocorre por causa da competição entre a transferência do próton intramolecular e a intermolecular com o solvente, enfraquecendo a ligação

intramolecular e possibilitando a estabilização do conformero enol-cis aberto (Figura 16).



**Figura 15.** Espectros normalizados de emissão de fluorescência para os produtos 7-8.



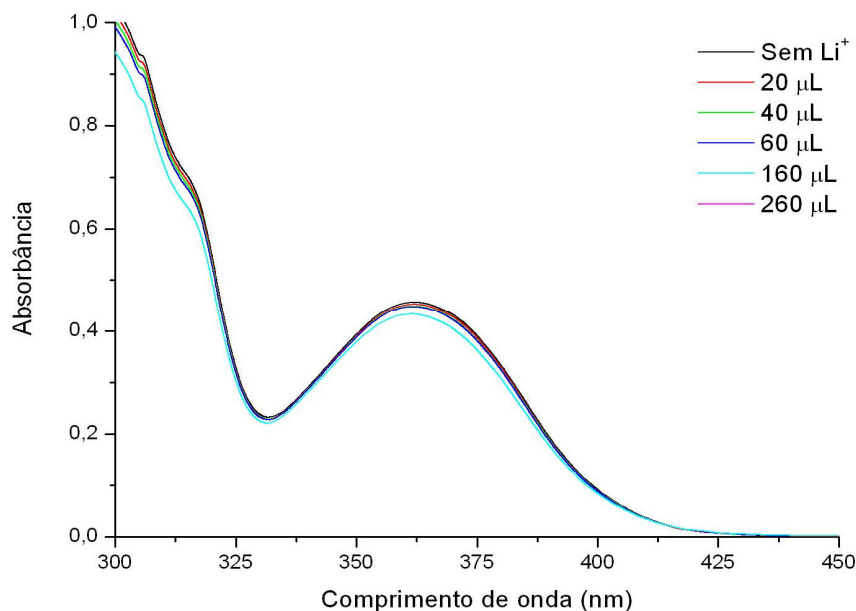
**Figura 16.** Espécies envolvidas no processo de absorção e emissão de fluorescência.

### 5.5 Estudos de complexação com íons em solução

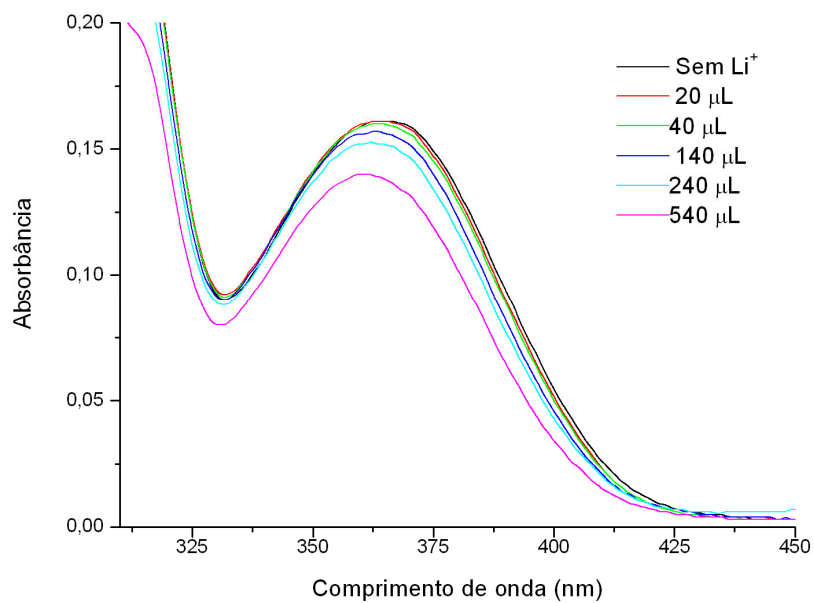
O estudo fotofísico mostrou que somente o precursor **4** apresentava emissão via ESIPT e que após a derivatização do grupo amino, não se observaram mais emissões do tipo ESIPT, indicando que o grupo MDI enfraquece

a ligação de hidrogênio intramolecular nestes compostos. Por esse fato, a detecção dos metais não será possível baseada em deslocamentos do comprimento de onda causado por ESIPT. Como vários métodos de detecção de íons são baseados em mudanças da intensidade de emissão de fluorescência, deu-se continuidade a este trabalho com o objetivo de estudar outros fenômenos, como o hipercrômico/hipocrômico com a complexação de íons. Para estudar o comportamento fotofísico das moléculas **7** e **8** na presença de cátions metálicos foram preparadas soluções aquosas dos sais LiCl, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O e HgCl<sub>2</sub> com concentrações da ordem de 10<sup>-6</sup> mol/L. Estas foram adicionadas às soluções dos produtos em diversas alíquotas.

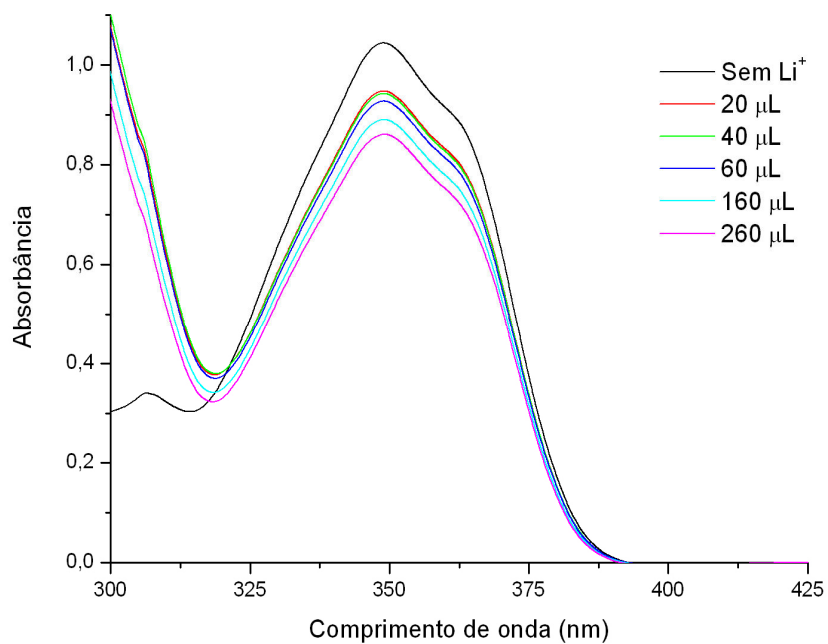
Nas **Figuras 17-24** estão apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das moléculas **7** e **8** em DMSO e DMF com a adição de diferentes quantidades de cátions. Para comparação são apresentados os estudos fotofísicos utilizando um metal monovalente (Li<sup>+</sup>) e outro divalente (Cd<sup>+2</sup>). Os demais espectros de absorção obtidos utilizando Co<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> e Zn<sup>+2</sup> apresentaram o mesmo comportamento e encontram-se em anexo (**Figuras A1-A8**).



**Figura 17.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Li<sup>+</sup>.

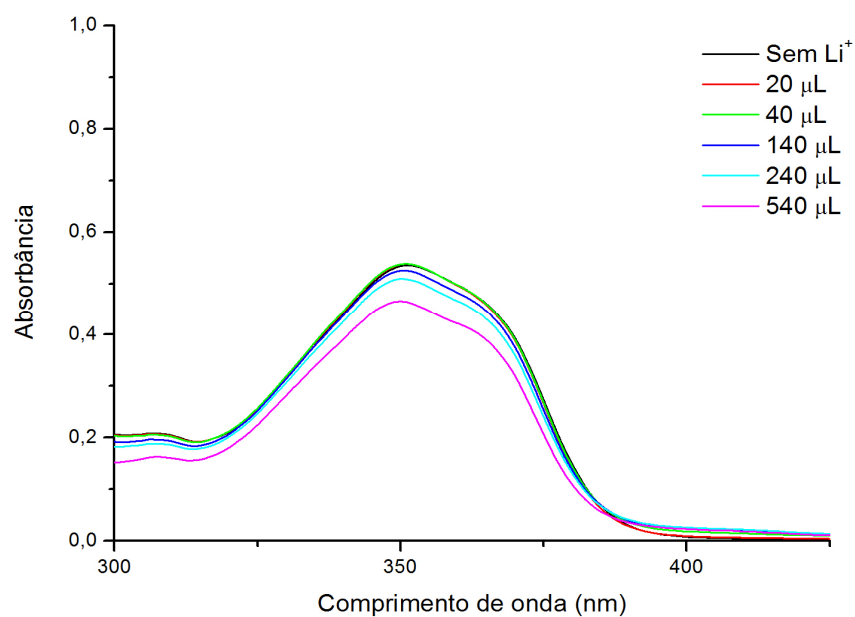


**Figura 18.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

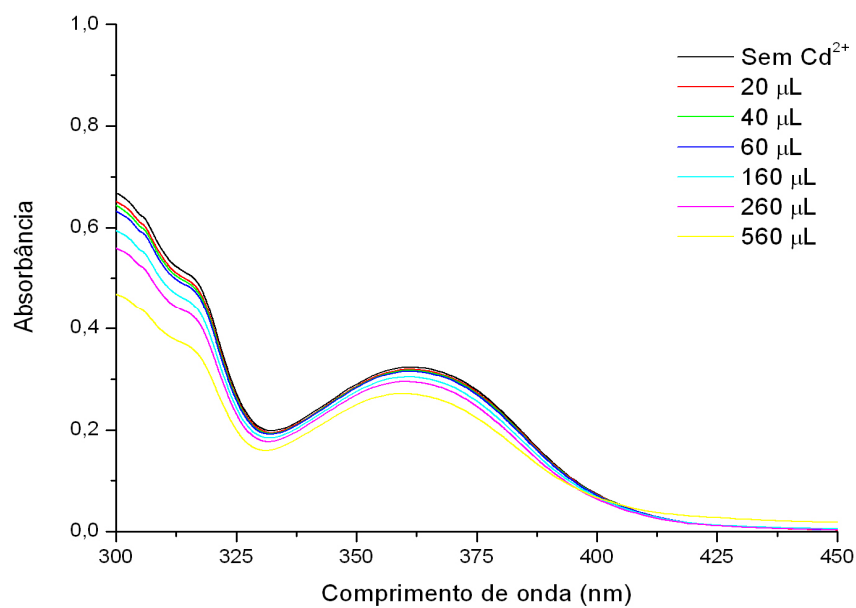


**Figura 19.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .

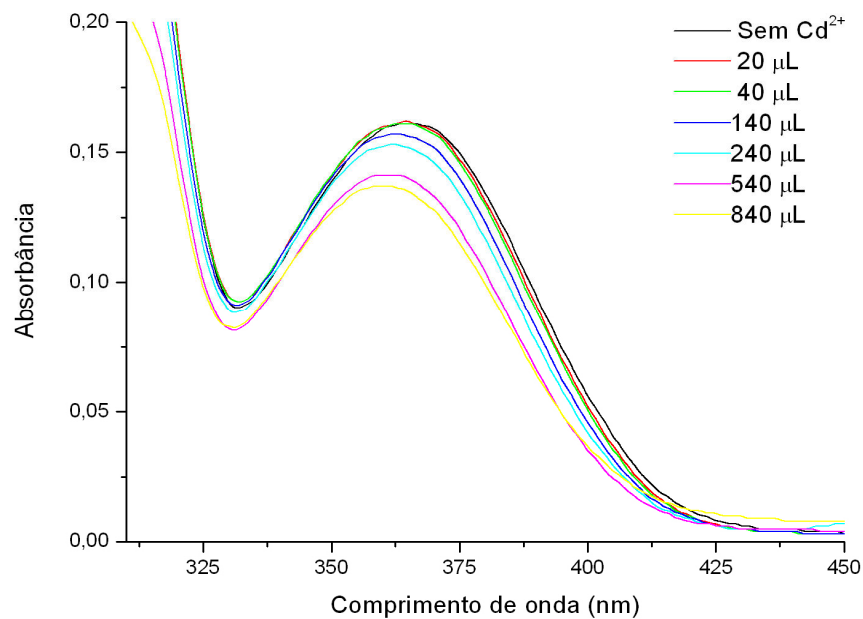




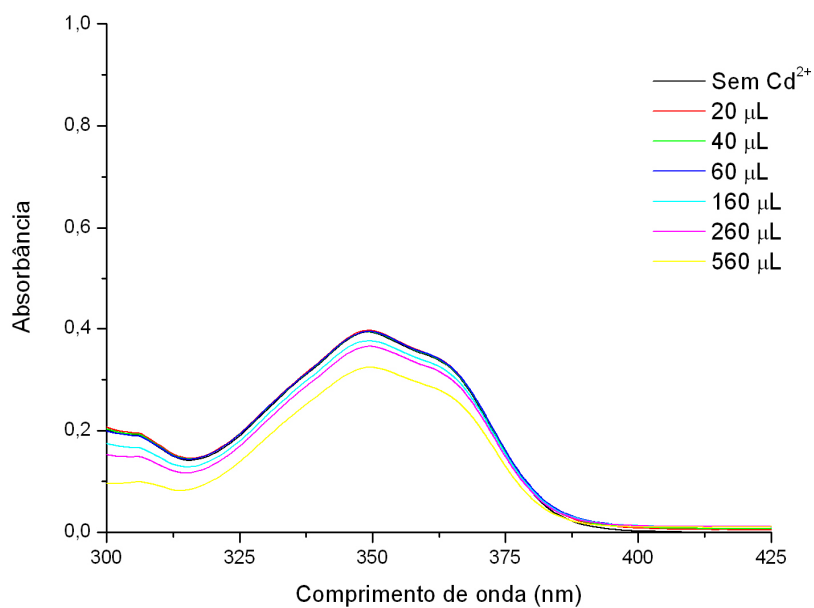
**Figura 20.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Li<sup>+</sup>.



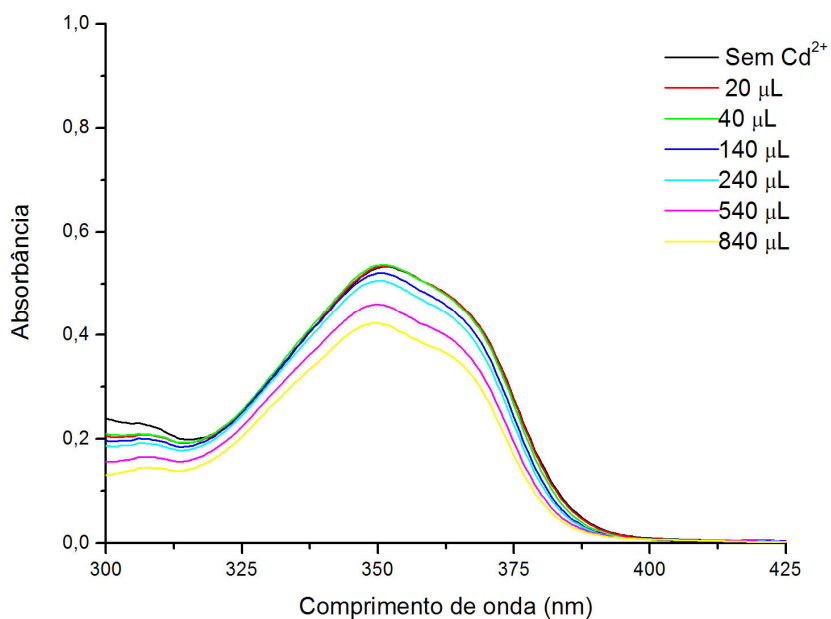
**Figura 21.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.



**Figura 22.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.

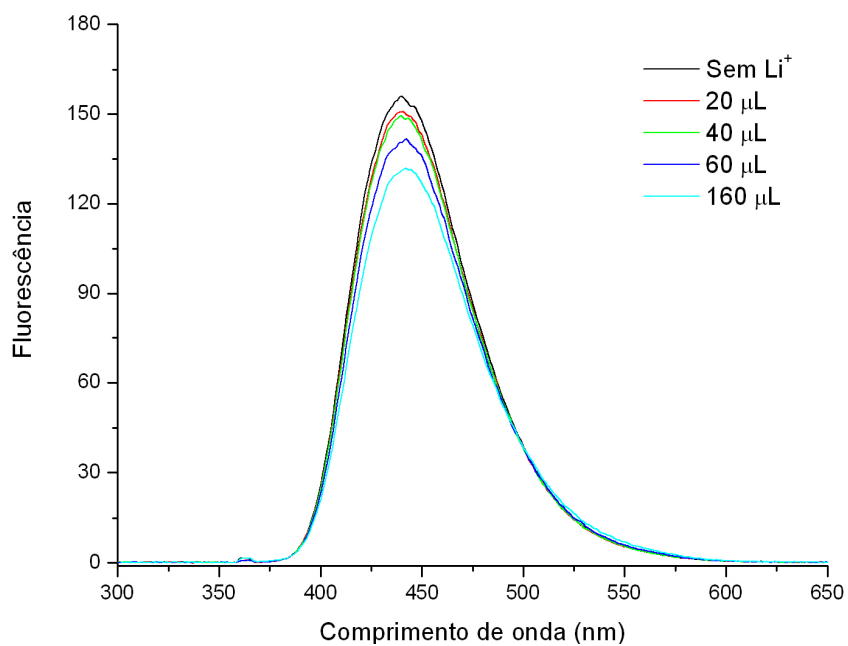


**Figura 23.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.

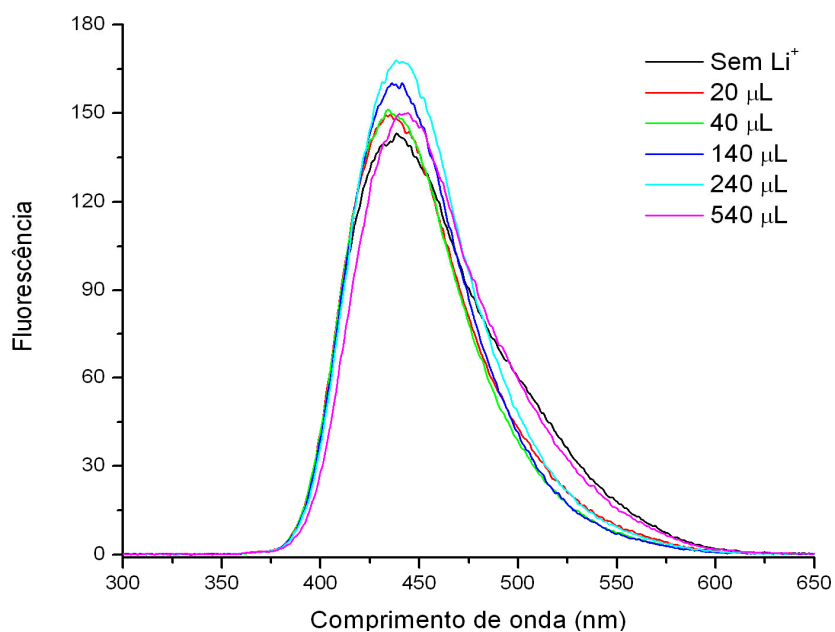


**Figura 24.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

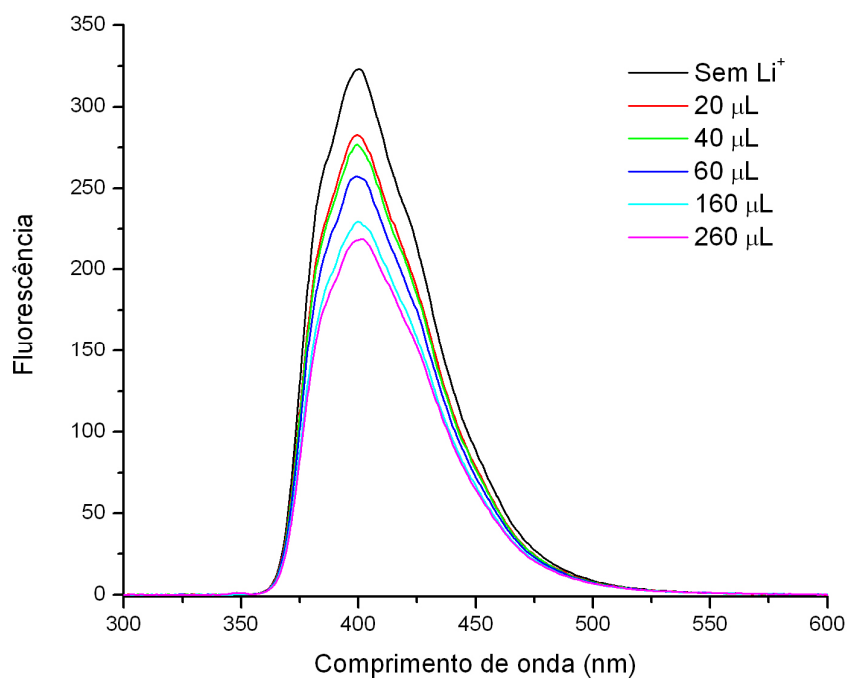
Conforme são adicionadas as soluções dos cátions, são observados pequenos deslocamentos hipsocrômicos e também diminuição da intensidade de absorção. Foi realizado um teste de adição de água sem a presença dos metais e foi constatado que a diminuição da intensidade de absorbância é devido a um efeito de diluição. Desta forma, para este tipo de experimento, os compostos estudados não apresentaram potencial aplicação como sensores ópticos. Para dar continuidade nos estudos fotofísicos, foram realizados os espectros de emissão de fluorescência das soluções discutidas anteriormente (**Figuras 25-32**). Os demais espectros de emissão obtidos utilizando  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  apresentaram o mesmo comportamento e encontram-se em anexo (**Figuras A9-A16**).



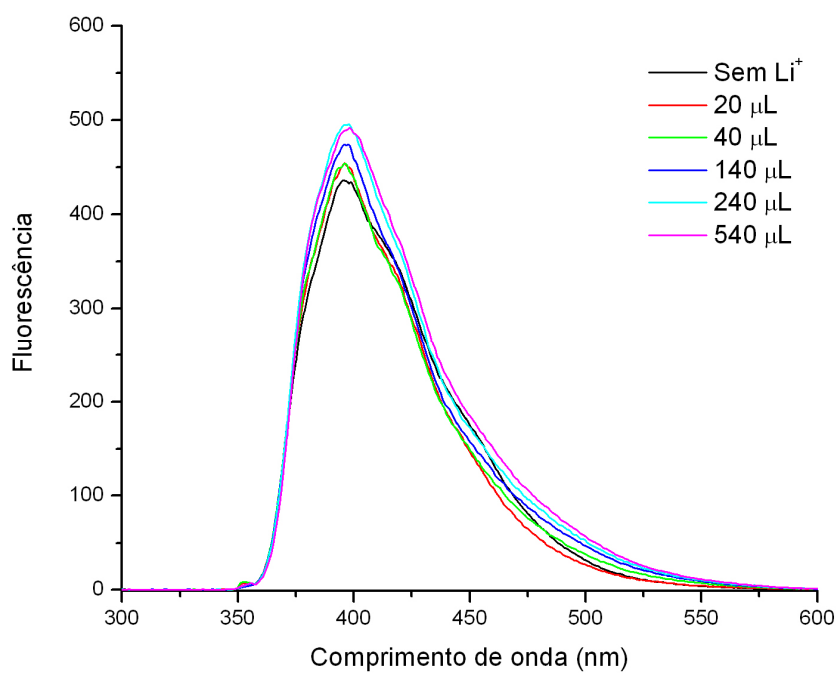
**Figura 25.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .



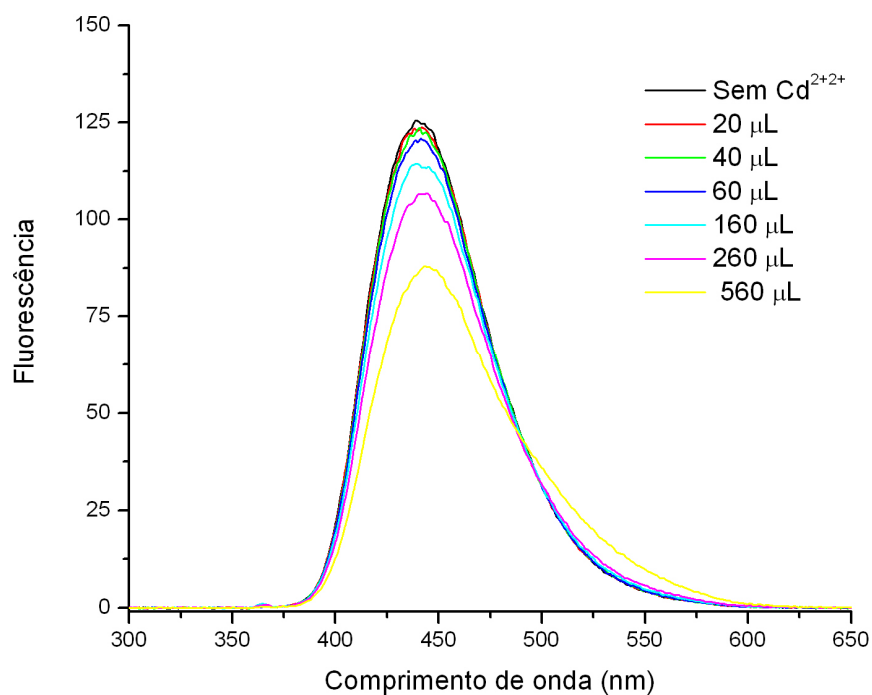
**Figura 26.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .



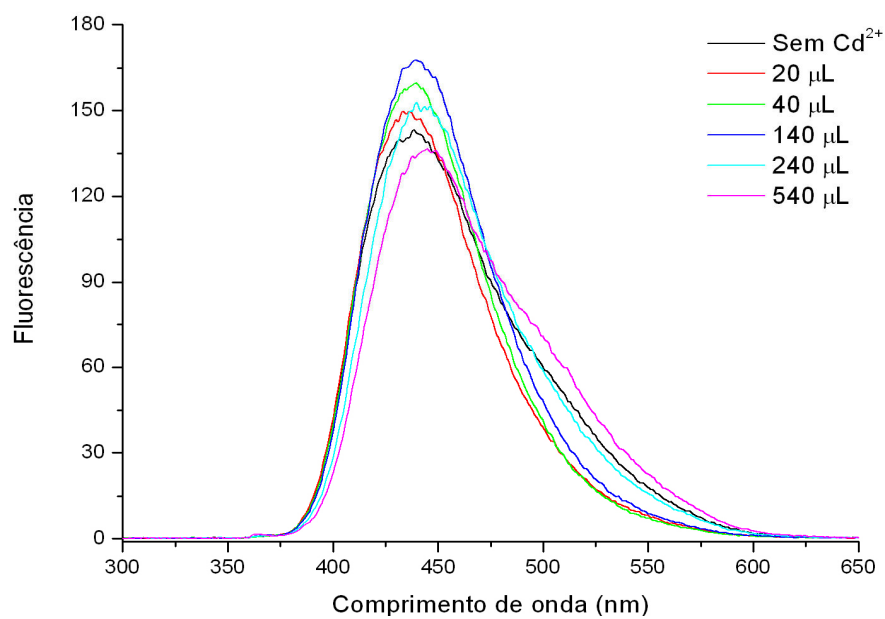
**Figura 27.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .



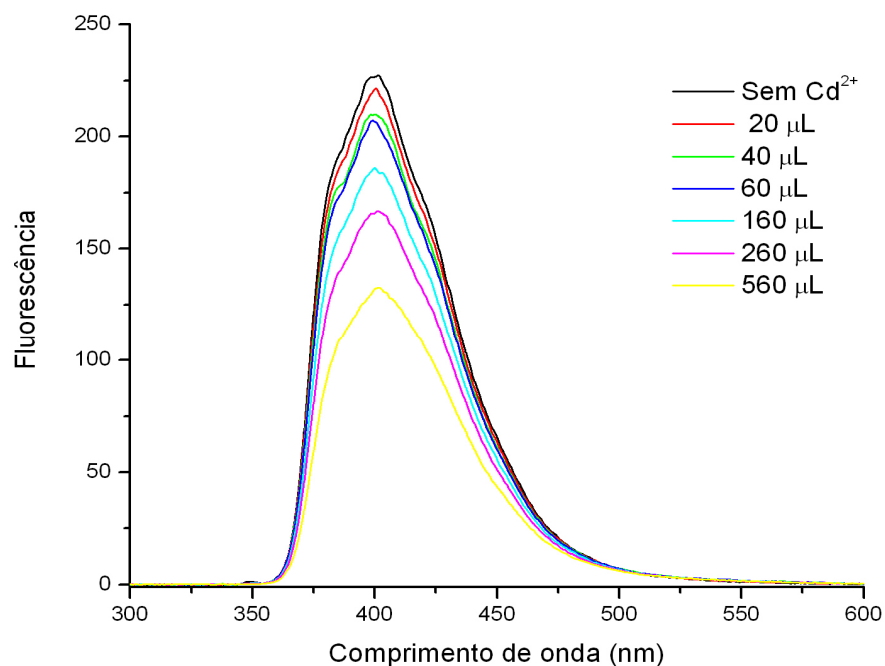
**Figura 28.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .



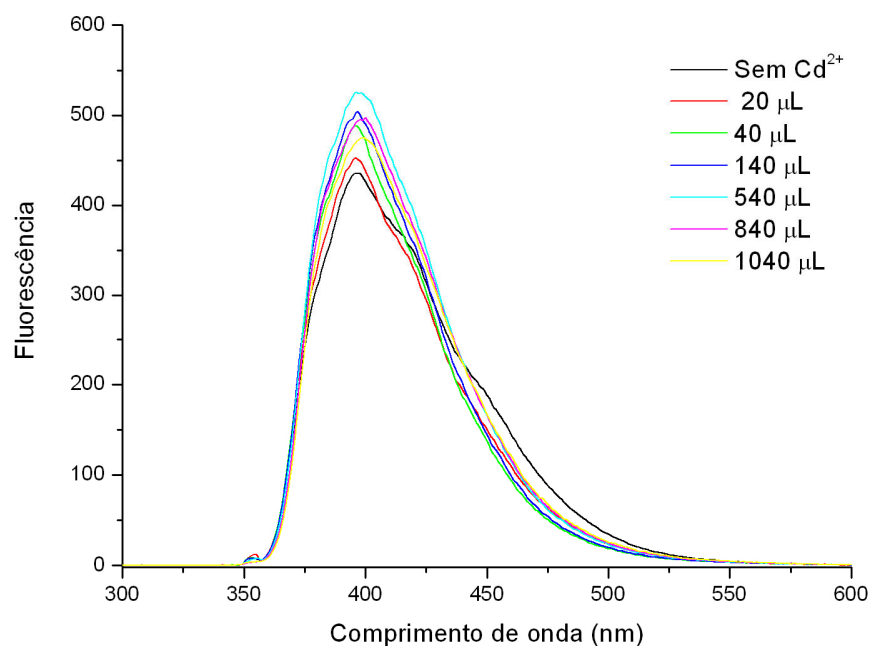
**Figura 29.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.



**Figura 30.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.



**Figura 31.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.



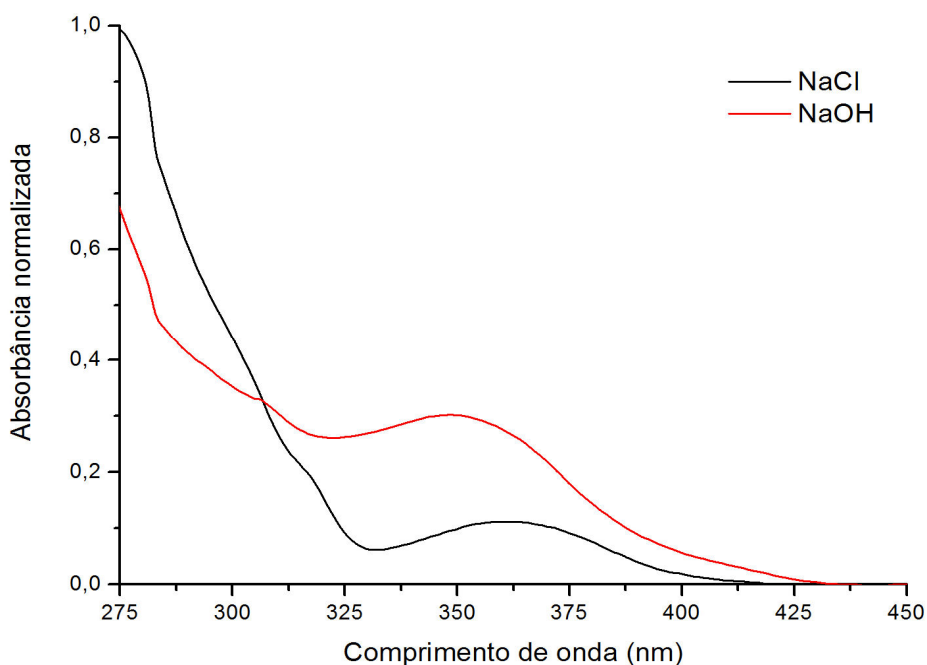
**Figura 32.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.

Conforme a adição das soluções dos metais ocorre uma diminuição da intensidade de emissão de fluorescência, fenômeno já observado nos espectros de absorção de UV-Vis, devido ao efeito de diluição. Em DMF, conforme a adição

das soluções de cátions a emissão de fluorescência vai aumentando até que ocorre a supressão da fluorescência e começa a ser observado somente o efeito de diluição. Além disso, em alguns casos observam-se ombros deslocados para maiores comprimentos de onda, provavelmente associados com fenômenos de transferência de carga, associados a uma coordenação do composto fluorescente com os metais, embora não muito pronunciado.

### 5.5.1 Teste com adição de NaOH

Um estudo fotofísico adicional foi realizado em DMSO a partir do sal de sódio dos compostos benzazólicos para observar efeitos hiper ou hipocrômicos e/ou hipsocrômico/batocrômico, a partir da troca do sódio por outros íons metálicos. Com o objetivo de avaliar o efeito do pH na fotofísica dos produtos luminescentes, os sais de sódio foram preparados utilizando-se uma solução de NaOH ou NaCl. Observou-se um comportamento diferenciado nos espectros de absorção de UV-Vis (**Figura 33**) e emissão de fluorescência (**Figura 34**).

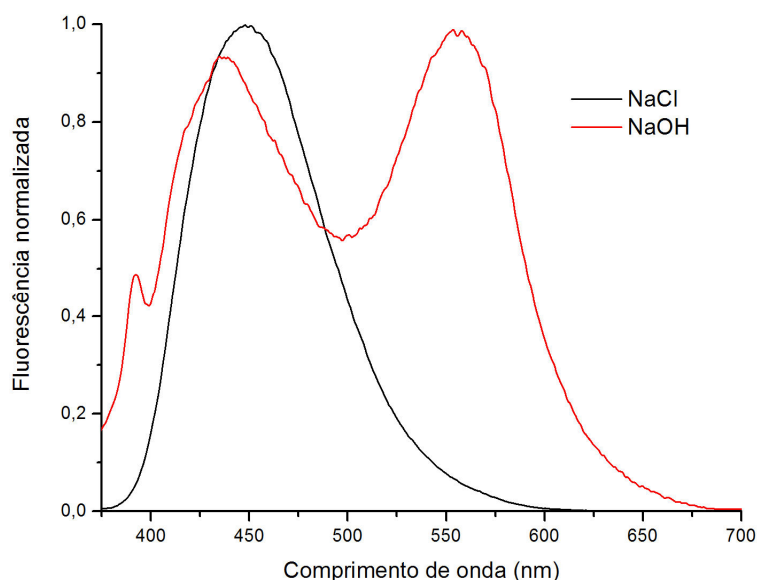


**Figura 33.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto 7 em presença NaCl e NaOH.



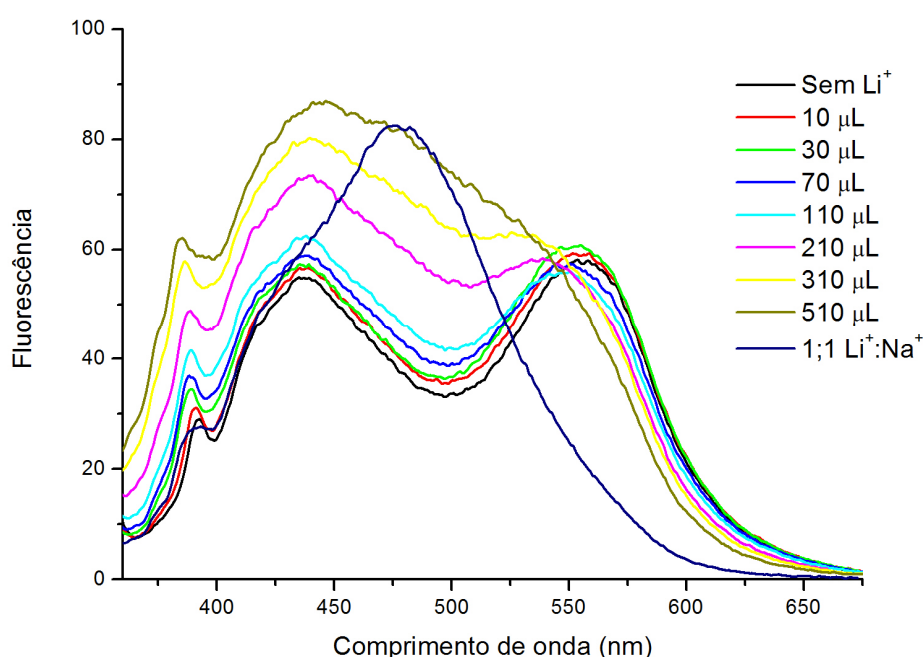
O espectro de absorção no UV-Vis do composto **7** em DMSO na presença de NaCl apresenta o máximo de absorção em 361 nm, similar ao comportamento, já discutido, na presença dos outros íons metálicos. Na presença de NaOH ocorre um deslocamento para o azul e o máximo de absorção se encontra em 348 nm, indicando que existe uma modificação significativa entre os sais formados utilizando os dois reagentes NaCl e NaOH, onde para o produto final com NaCl observa-se um deslocamento para o vermelho, provavelmente indicando que o composto ainda apresenta o grupo auxocromo OH em detrimento do produto com NaOH que encontra-se provavelmente na forma salina.

O espectro de emissão de fluorescência do composto na presença de NaCl apresenta uma emissão com máximo em 448 nm, comportamento semelhante ao observado para os outros cátions. Na presença de NaOH ocorreu um comportamento bastante diferenciado. Pode-se observar uma dupla emissão de fluorescência com máximos em 436 e 556 nm, sendo a primeira em comprimento de onda semelhante aos dos espectros do mesmo composto na presença dos íons estudados. A banda adicional deslocada para o vermelho provavelmente ocorre devido à forma salina do precursor luminescente, que foi obtido somente em pH básico. Essa estrutura apresenta uma transferência de carga intramolecular que corrobora com a emissão deslocada para maiores comprimentos de onda.

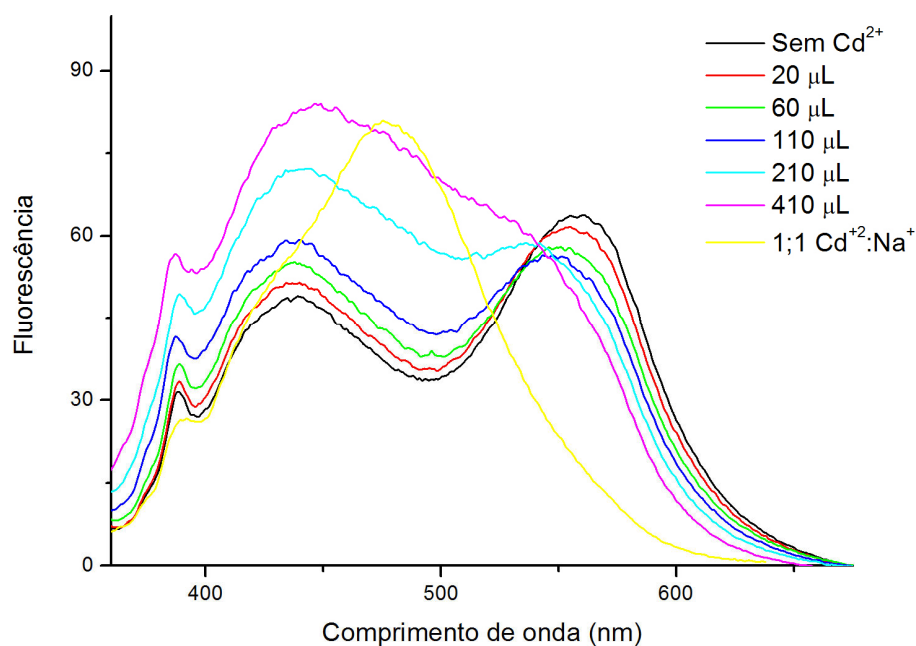


**Figura 34.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaCl e NaOH.

Com os resultados obtidos na etapa anterior, utilizou-se o sal de sódio preparado com NaOH do produto **7** em DMSO e para esta solução foram estudados os efeitos fotofísicos da troca do íon metálico utilizando  $\text{Li}^+$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Como os espectros de emissão foram mais representativos na modificação do perfil fotofísico do composto **7**, estes são apresentados nas **Figuras 35 e 36**. Os espectros de absorção na região do UV-Vis deste estudo encontram-se em anexo (**Figura A17-A18**).



**Figura 35.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de  $\text{Li}^+$ .



**Figura 36.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de  $\text{Cd}^{2+}$ .

Observa-se que, conforme as alíquotas das soluções de íons metálicos são adicionadas, a intensidade da emissão de fluorescência aumenta e a banda localizada no vermelho sofre deslocamento hipsocrômico. Quando a proporção entre o íon metálico e o sal do produto **7** é equimolar, somente uma banda é observada, com máximo de emissão de fluorescência em 479 nm, deslocada para o vermelho em relação à primeira banda de emissão. Portanto, a adição alíquotas de íons metálicos ao composto **7** em DMSO em presença de NaOH apresenta comportamento diferente em relação à adição dos íons ao mesmo composto sem a presença da base. Também se pode notar que para o  $\text{Li}^+$  e para o  $\text{Cd}^{+2}$  o comportamento é o mesmo. Portanto, embora tenha sido observado um fenômeno de deslocamento do máximo, este não é seletivo para os cátions testados.

## 6 CONCLUSÕES

Os precursores fotoluminescentes da família dos benzazóis e as novas estruturas fotoativas baseadas no metileno difenildiisocianato foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de IV e  $^1\text{H}$  RMN, além de análise elementar. Na síntese das novas estruturas, foram obtidos somente produtos monossustituídos, provavelmente por razões de impedimento estérico.

Foi realizado o estudo fotofísico dos precursores e dos novos compostos obtidos através de medidas de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em solução de DMSO e DMF. A derivatização dos precursores causou um deslocamento hipsocrômico no espectro de absorção. Os coeficientes de extinção molar de todos os compostos estão de acordo com transições do tipo  $\pi-\pi^*$ . O espectro de emissão de fluorescência apresentou uma única banda na região do azul. O deslocamento de Stokes dos produtos está relacionado a emissões normais, portanto no excitado não apresenta o mecanismo de ES IPT.

O estudo fotofísico dos produtos obtidos em presença de íons metálicos foi realizado. Nenhum deslocamento do máximo de emissão ou da intensidade de fluorescência foi observado, indicando que não ocorreu a complexação dos íons. Na presença de NaOH, o produto **7** em DMSO apresentou dupla emissão de fluorescência. A banda adicional observada ocorre provavelmente devido à forma salina do precursor luminescente, que provavelmente apresenta uma transferência de carga intramolecular. Esta estrutura salina foi obtida somente em pH básico, visto que em testes com adição de NaCl somente uma banda de emissão de fluorescência na região do azul é observada. Em testes da estrutura salina na presença dos íons metálicos ocorrem deslocamentos dos dois máximos de emissão de fluorescência. Portanto somente foram observadas mudanças fotoquímicas quando ocorre a troca do sódio por outros íons metálicos.

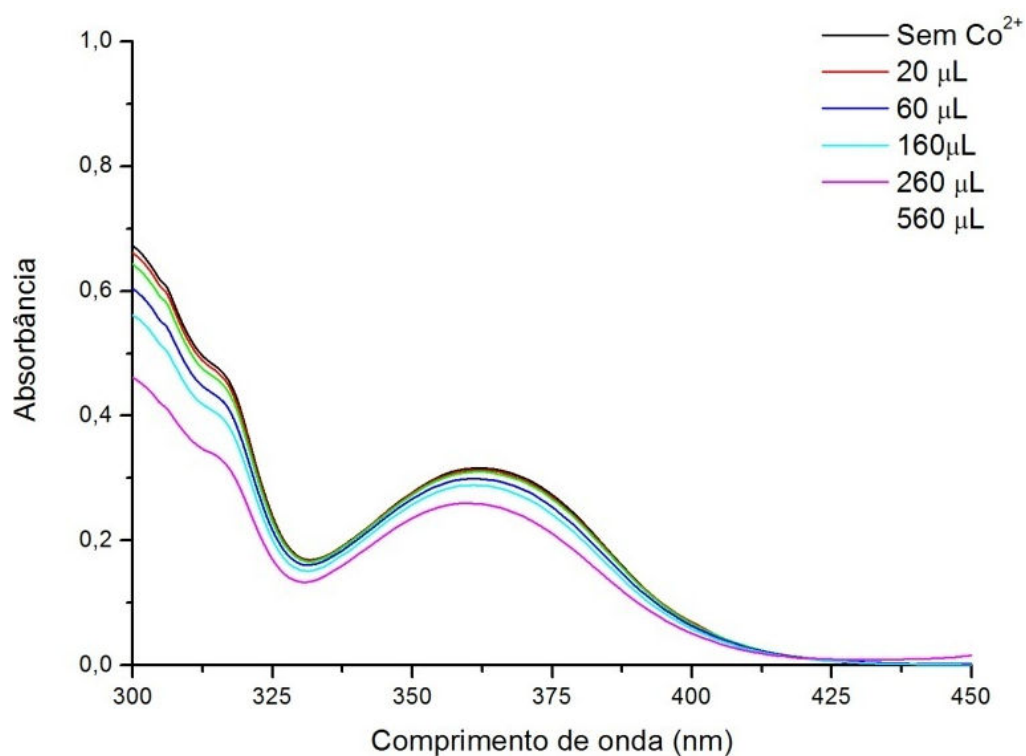
## 7 REFERÊNCIAS

---

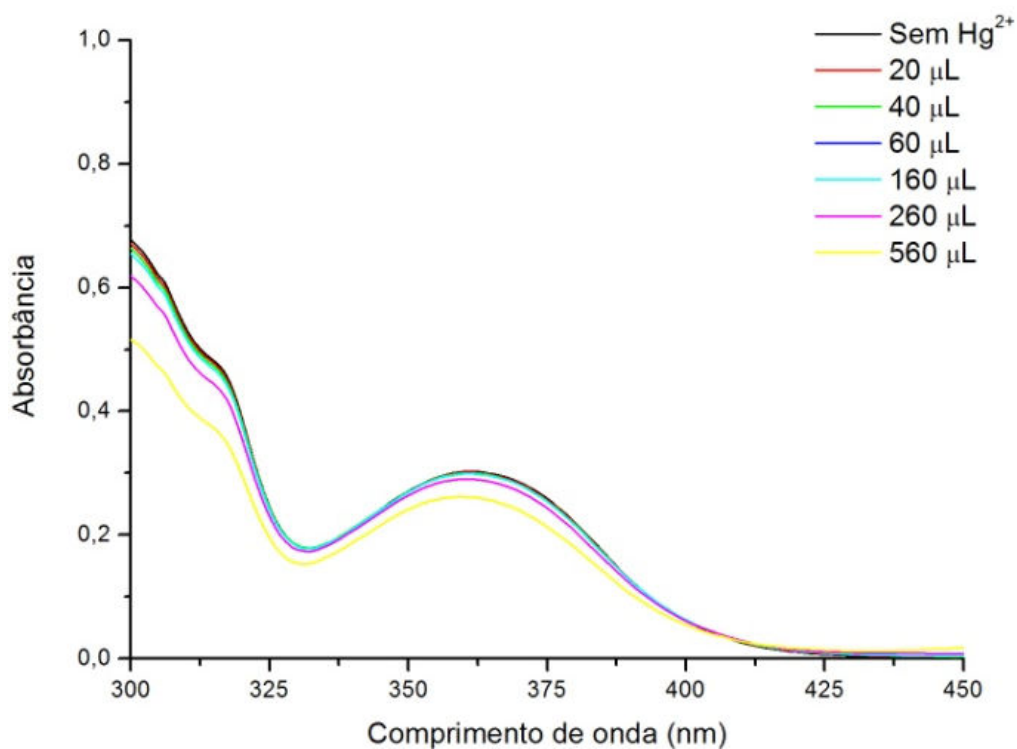
1. ACUÑA, A. U., COSTELA, A., MUÑOZ, J. M. **J. Phys. Chem.**, n. 90, p. 2807-2808, 1986.
2. FREY, W., LAERMER, F., ELSAESSER, T. **J. Phys. Chem.**, n. 95, p. 10391-10395, 1991.
3. SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5a Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
4. PAVIA, D. L. **Introdução à Espectroscopia**. 4a Ed. São Paulo: Cengage Learnig, 2010.
5. LAKOWICZ, J. R. (Editor) **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3a Ed. Baltimore, Maryland, USA: Springer, 2006.
6. MUKHERJEE, K. K. R. **Fundamentals of Photochemistry**. Calcutta, Wiley; 1a Ed., 1978.
7. MCDONAGH, C., BURKE, C. S., MACRAITH, B. D. **Chem. Rev.**, n. 108, p. 400-422, 2008.
8. HENARY, M. M., FAHRNI, C. J. **J. Phys. Chem. A**, n. 106, p. 5210-5220, 2002.
9. SAHA, U. C., CHATTOPADHYAY, B., DHARA, K., MANDAL, S. K., SARKAR, S., KHUDA-BUKHSH, A. R., MUKHERJEE, M., HELLIWELL, M., CHATTOPADHYAY, P. **Inorg. Chem.**, n. 50, p. 1213-1219, 2011.
10. DUMAINE-BOUAZIZ, M., CORDIER, D., COULET, P. R. **Talanta**, n. 44, p. 1671-1682, 1997.
11. OTER, O., ERTEKIN, K., KIRILMIS, C., KOCA, M., AHMEDZADE, M., **Sens. Actuator B-Chem.**, n. 122, p. 450-456, 2007.
12. KIM, K., CHOI, S. H., JEON, J., LEE, H., HUH, J. O., YOO, J., KIM, J. T., LEE, C. H., LEE, Y. S., CHURCHILL, D. G., **Inorg. Chem.**, n. 50, p. 5351-5360, 2011.
13. YANG, R., LI, K., WANG, K., LIU, F., LI, N., ZHAO, F. **Anal. Chim. Acta**, n. 469, p. 285-293, 2002.
14. KONG, D. -M., MA, Y. -E., GUO, J. -H., YANG, W., SHEN, H. -X. **Anal. Chem.**, n. 81, p. 2678-2684, 2009.
15. HUANG, C., FAN, J., PENG, X., LIN, Z., GUO, B., REN, A., CUI, J., SUN, S. J. **Photochem. Photobiol. A Chem.**, n. 199, p. 144-149, 2008.
16. CIESIENSKI, K. L., HYMAN, L. M., DERISAVIFARD, S., FRANZ, K. J., **Inorg. Chem.**, n. 49, p. 6808-6810, 2010.

- 
17. GUNNLAUGSSON, T., LEE, T. C., PARKESH, R. **Tetrahedron**, n. 60, p. 11239-11249, 2004.
18. D'ALEO, A., CECCHETTO, E., DE COLA, L., WILLIAMS, R. M., **Sensors**, n. 9, p. 3604-3626, 2009.
19. HE, G., ZHAO, Y., HE, C., LIU Y., DUAN, C. **Inorg. Chem.**, n. 47, p. 5169-5176, 2008.
20. RODEMBUSCH, F. S., **Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Heterociclos Fluorescentes por ESIPT e suas Aplicações na Preparação de Novos Materiais**. Tese, Porto Alegre: UFRGS, 2005.
21. RODEMBUSCH, F. S., LEUSIN, F. P., CAMPO, L. F., STEFANI, V. **J. Lumin.**, n. 126, p. 728-734, 2007.

**ANEXO**

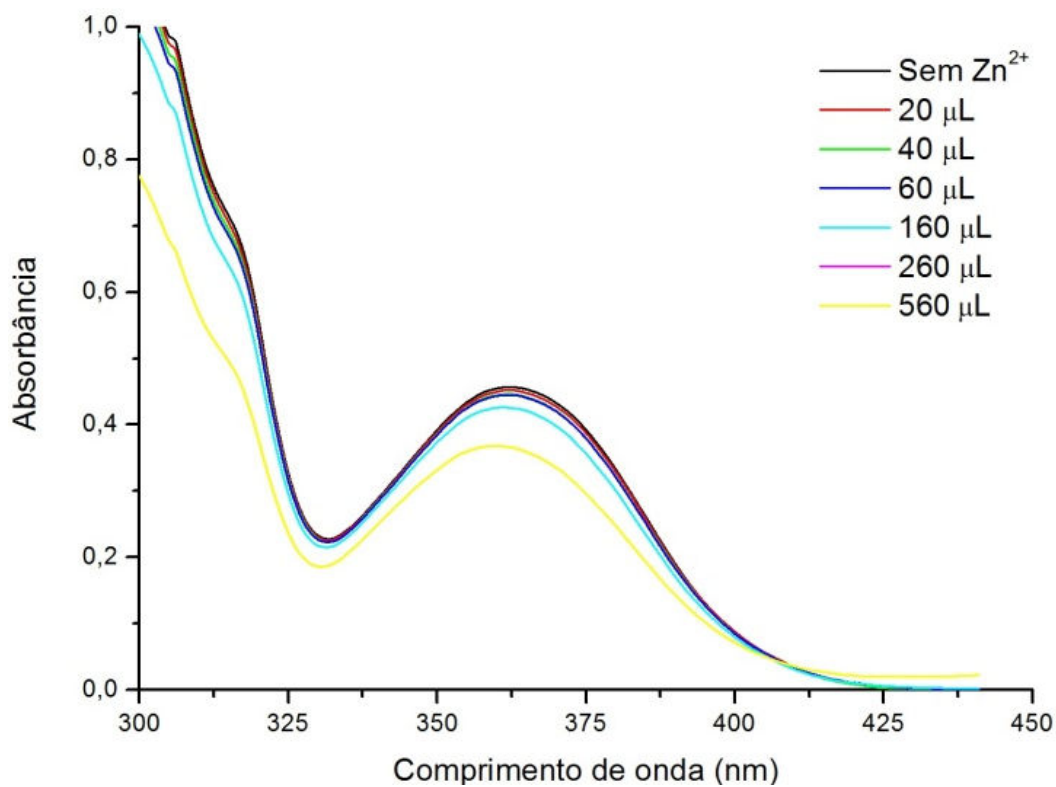


**Figura A1.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Co<sup>2+</sup>.

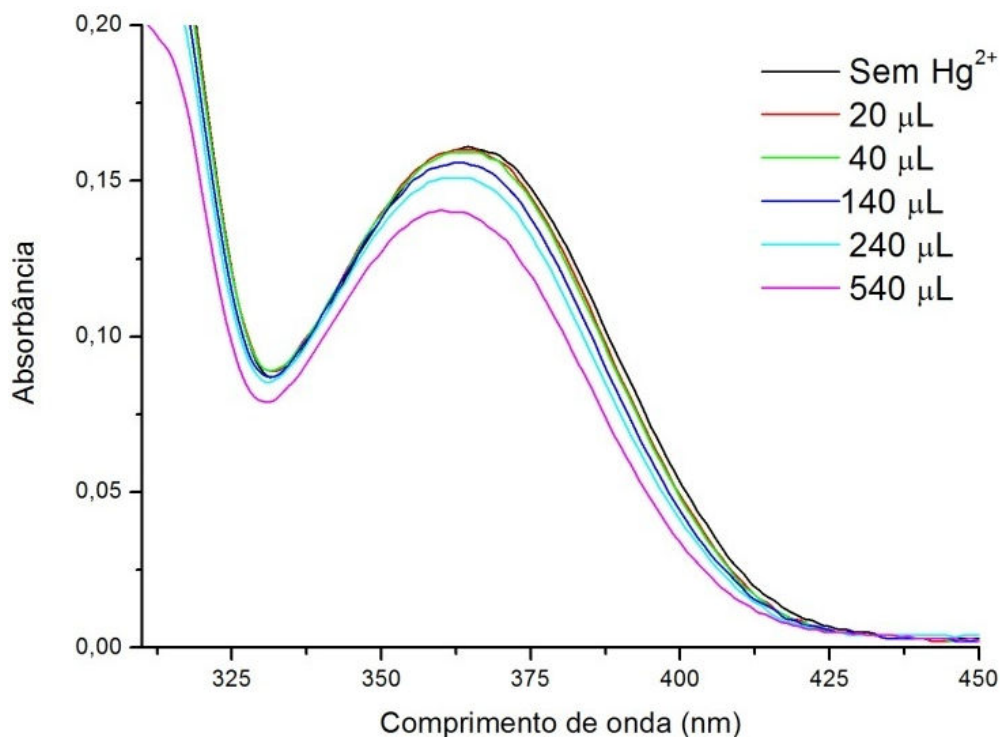


**Figura A2.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Hg<sup>2+</sup>.

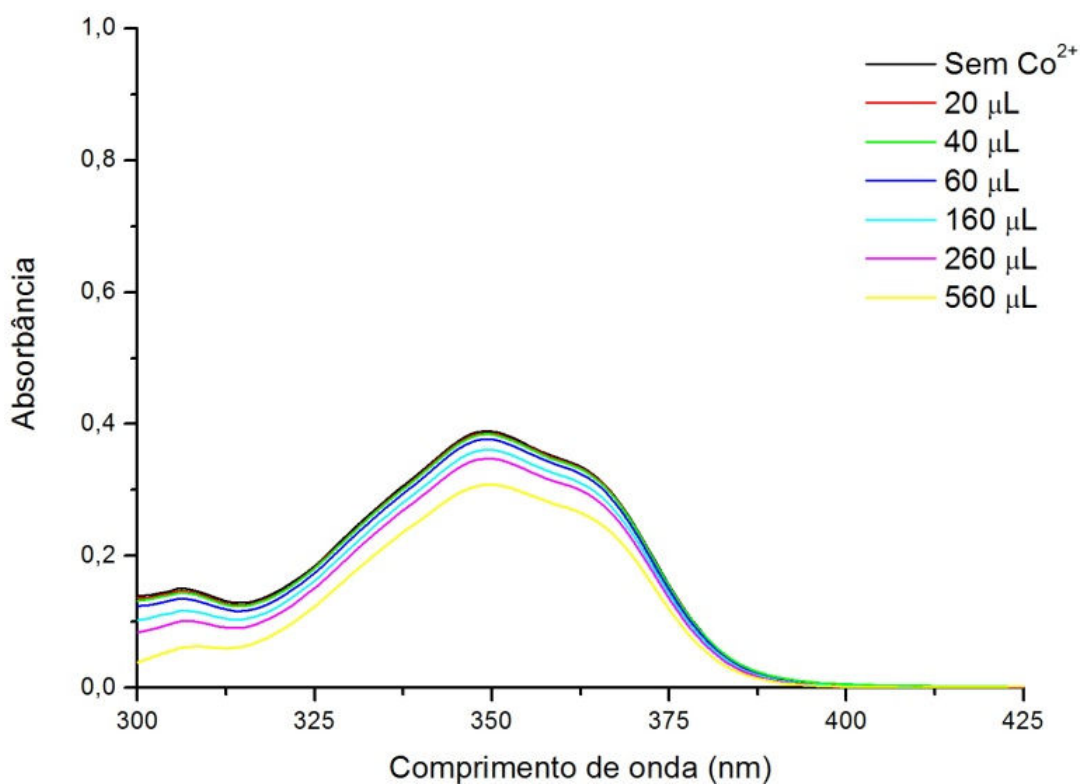




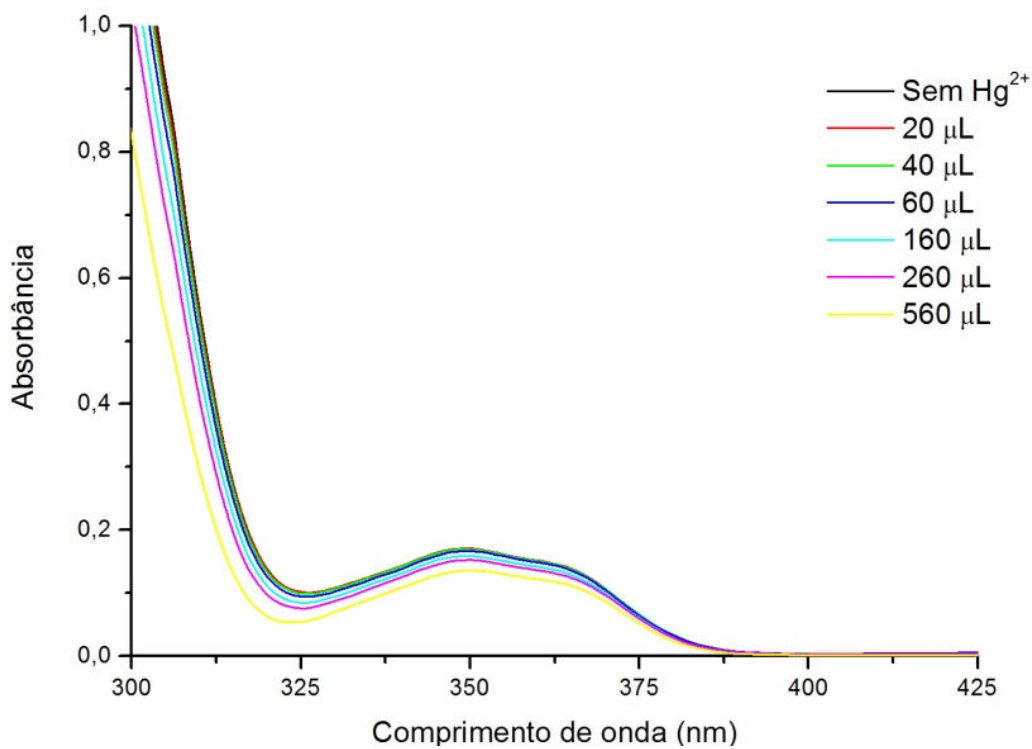
**Figura A3.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Zn<sup>+2</sup>.



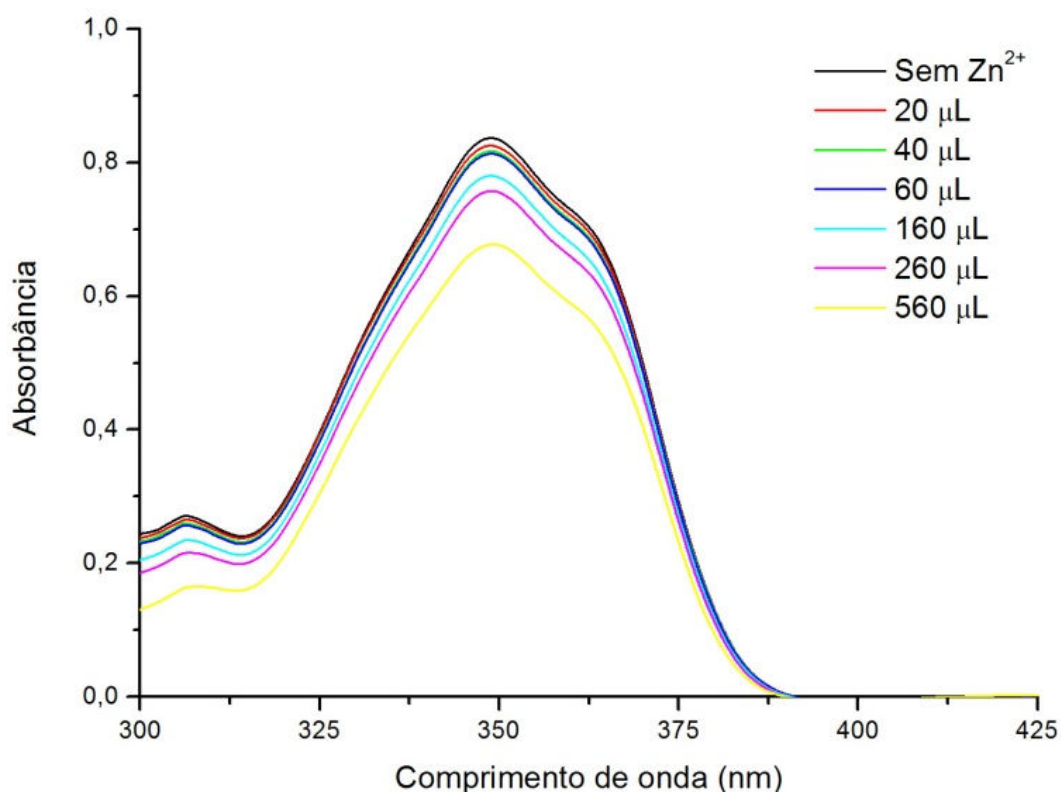
**Figura A4.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Hg<sup>+2</sup>.



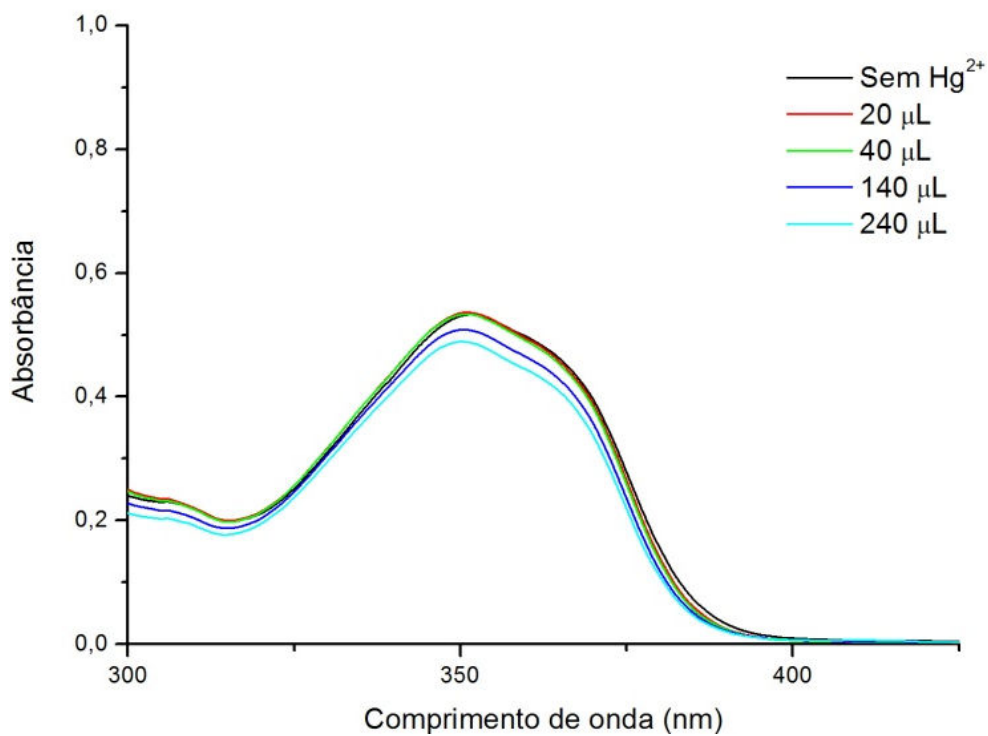
**Figura A5.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Co}^{2+}$ .



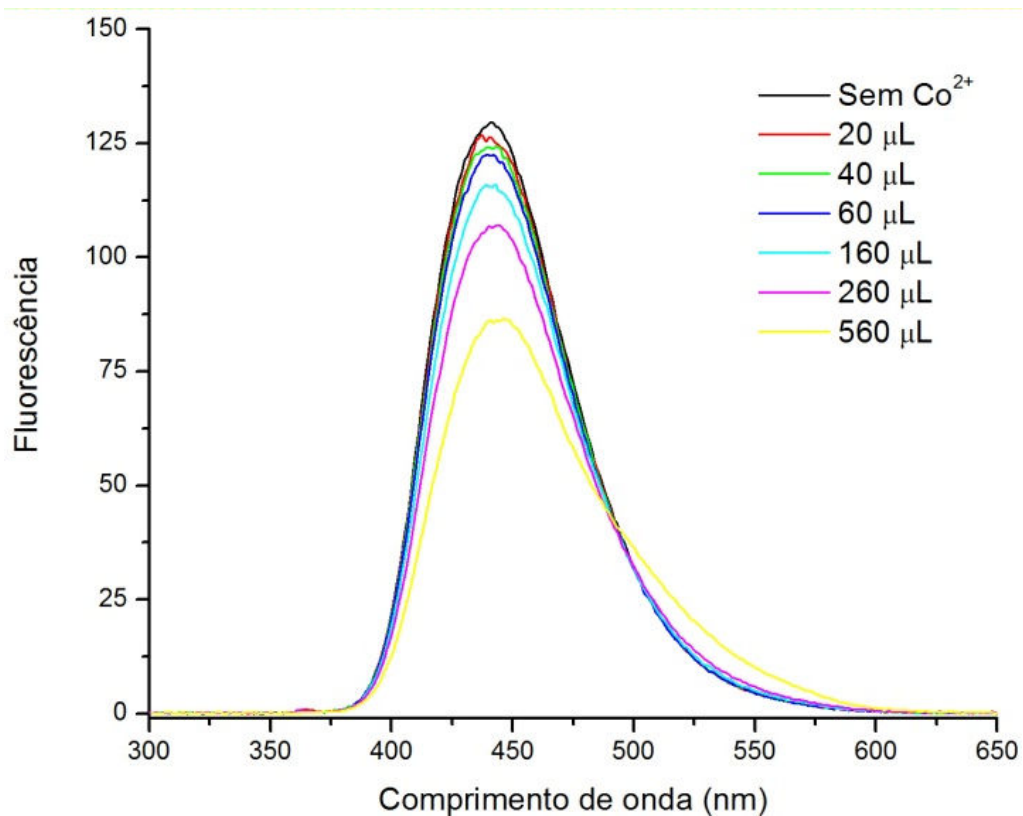
**Figura A6.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Hg}^{2+}$ .



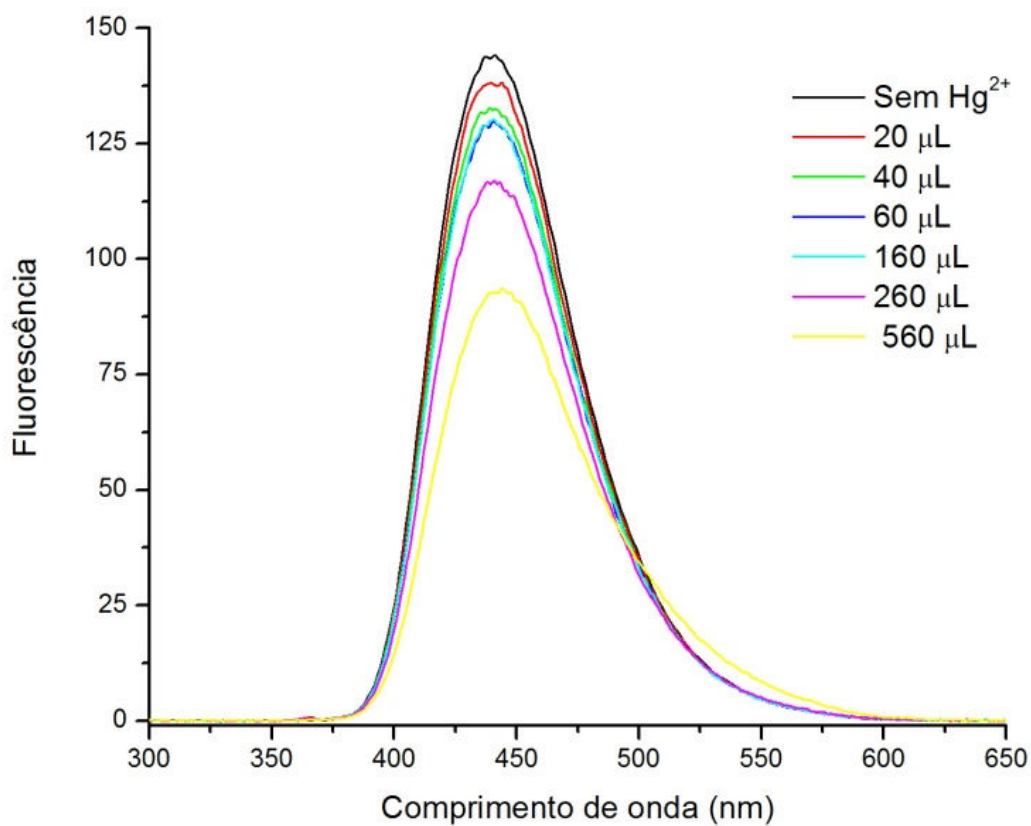
**Figura A7.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Zn<sup>+2</sup>.



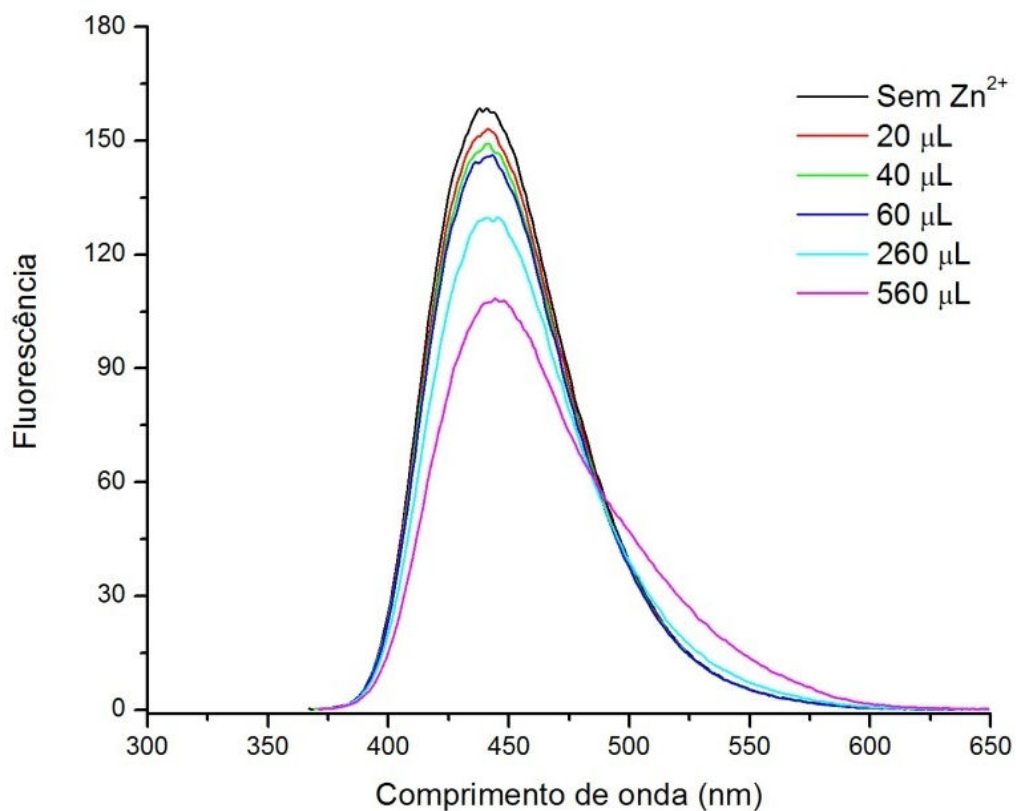
**Figura A8.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Hg<sup>+2</sup>.



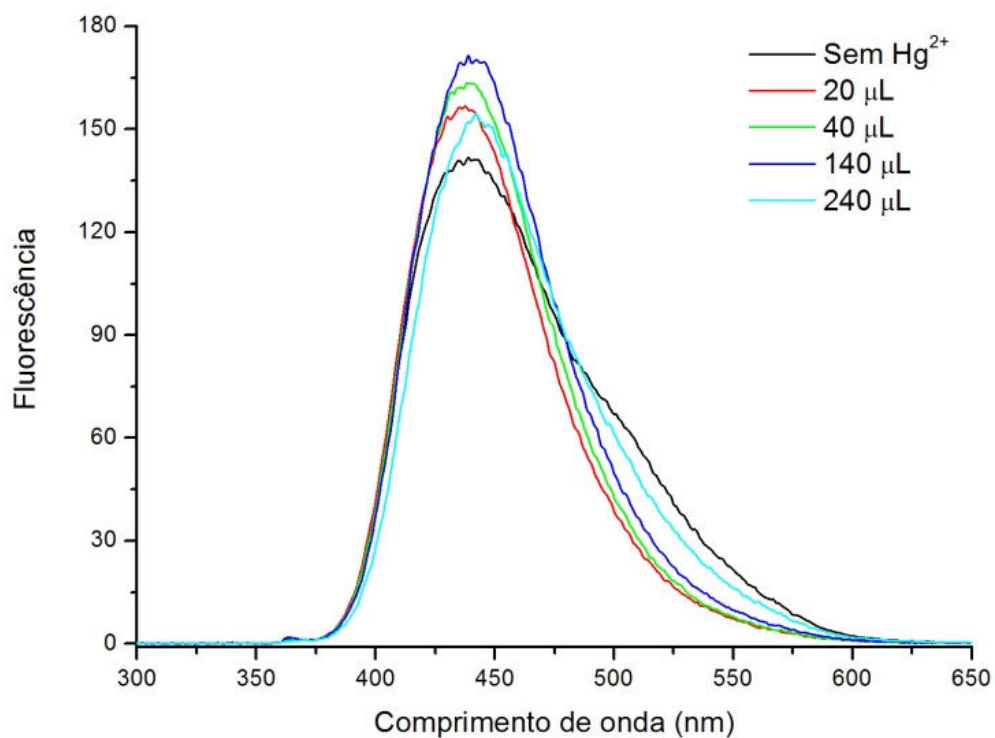
**Figura A9.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Co}^{2+}$ .



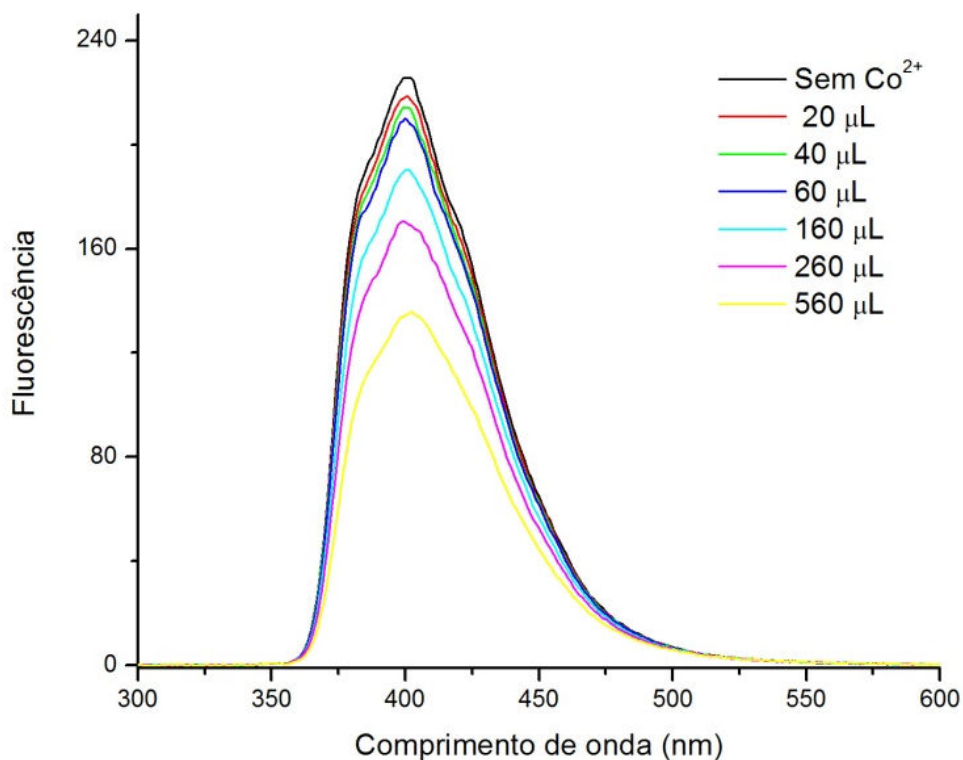
**Figura A10.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Hg}^{2+}$ .



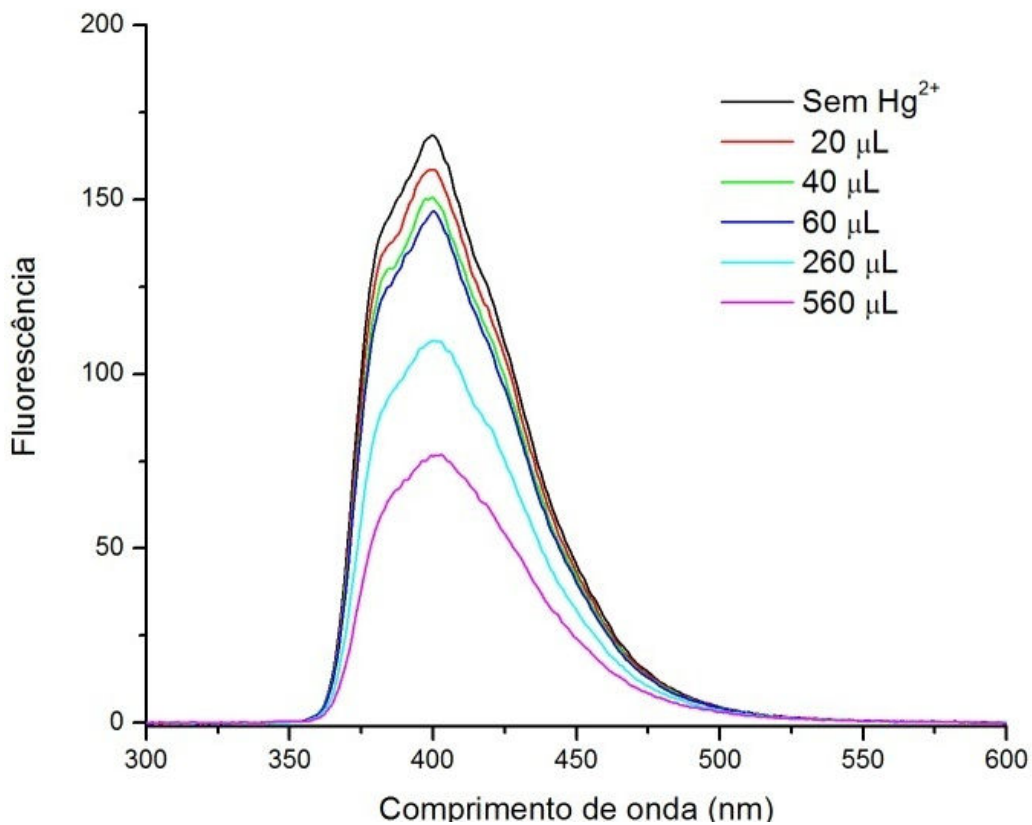
**Figura A11.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Zn<sup>+2</sup>.



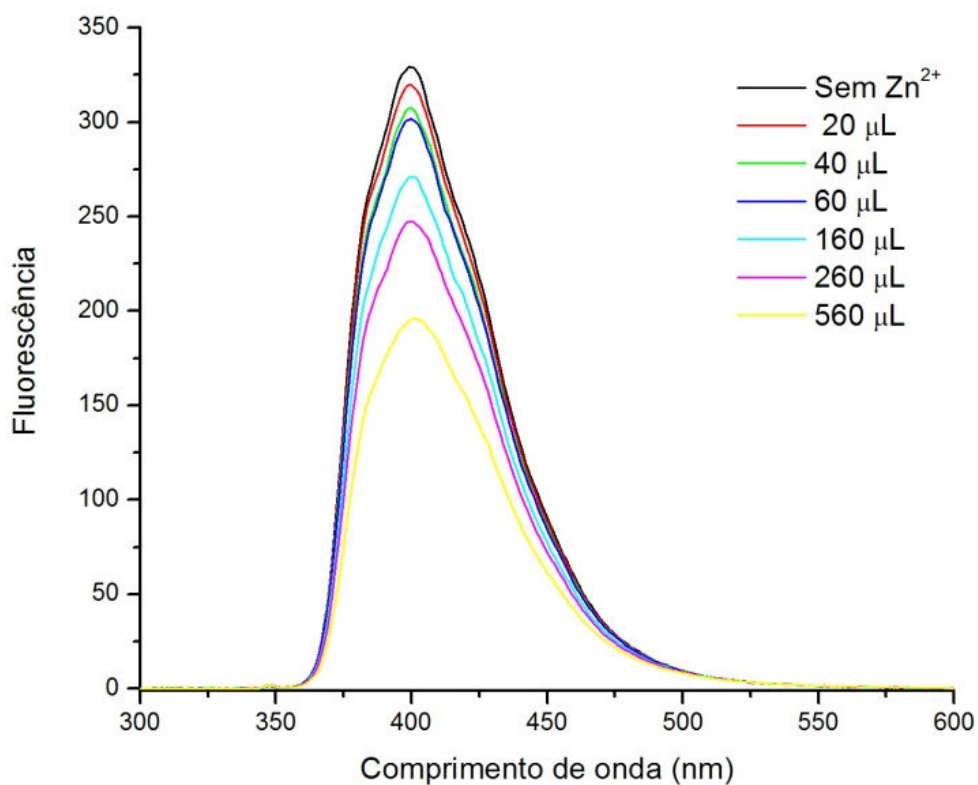
**Figura A12.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **7** em presença de diferentes alíquotas de Hg<sup>+2</sup>.



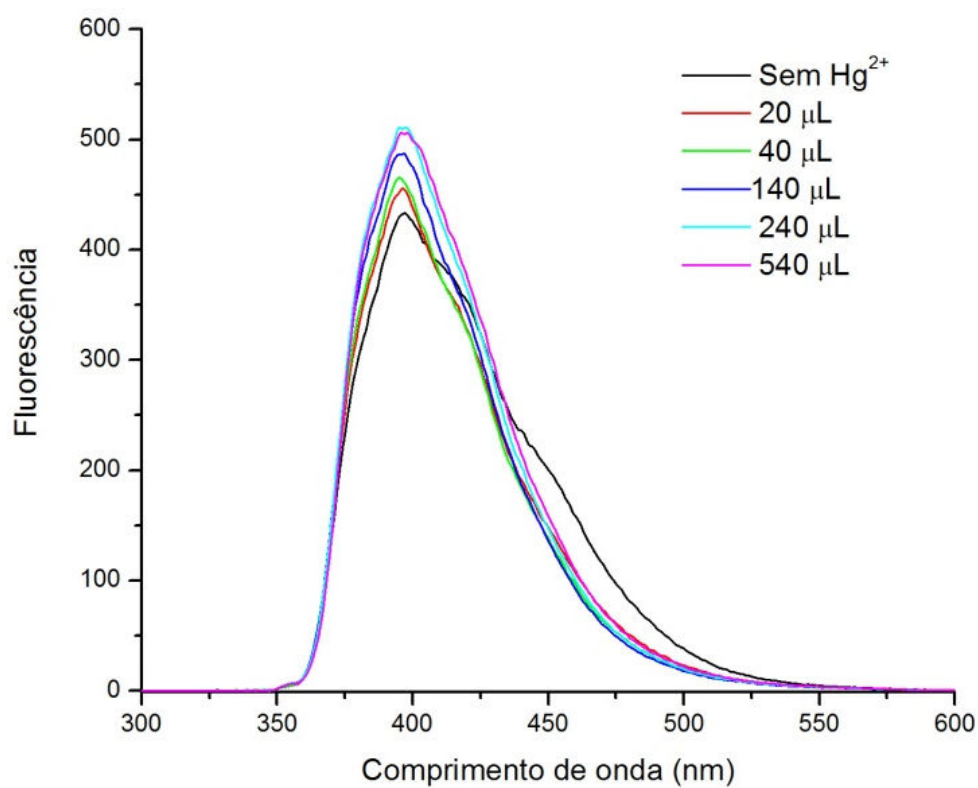
**Figura A13.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figura A14.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de  $\text{Hg}^{2+}$ .

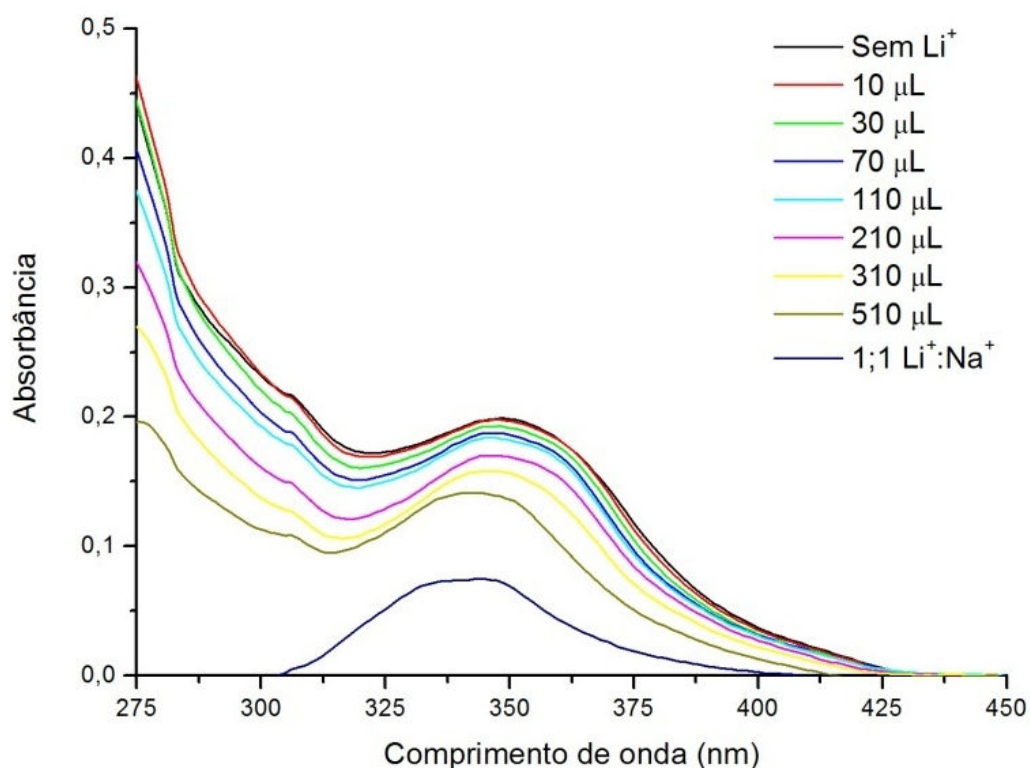


**Figura A15.** Espectros de emissão de fluorescência em DMSO para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Zn<sup>2+</sup>.

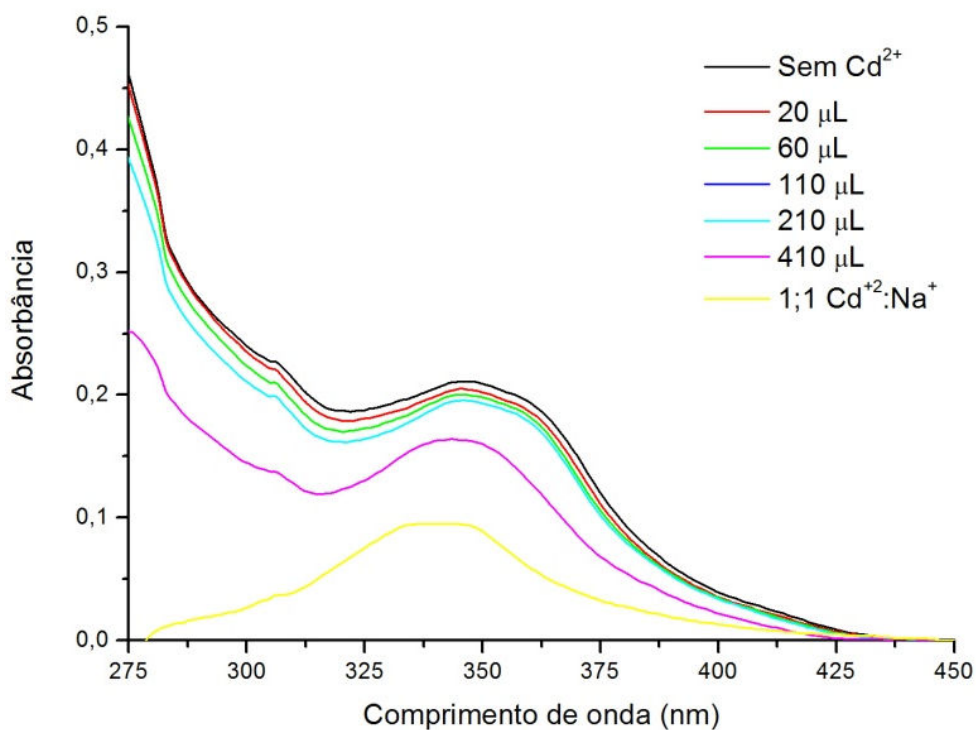


**Figura A16.** Espectros de emissão de fluorescência em DMF para o composto **8** em presença de diferentes alíquotas de Hg<sup>2+</sup>.





**Figura A17.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de Li<sup>+</sup>.



**Figura A18.** Espectros de absorção no UV-Vis em DMSO para o composto **7** em presença NaOH e diferentes alíquotas de Cd<sup>2+</sup>.