

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA
LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA DAVID ERNEST NICODEM

PRISCILA RIBEIRO GUIMARÃES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE DERIVADOS DE
BENZIMIDAZOL

Rio de Janeiro

2018

PRISCILA RIBEIRO GUIMARÃES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE DERIVADOS DE
BENZIMIDAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

Orientadores: Prof. Josué Sebastián Bello Forero

Coorientador: Prof. Rodrigo José Corrêa

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

G963s Guimaraes, Priscila Ribeiro
Síntese, caracterização e estudo fotofísico de
derivados de benzimidazol. / Priscila Ribeiro
Guimaraes. -- Rio de Janeiro, 2018.
68 f.

Orientador: Josué Sebastián Bello Forero.
Coorientador: Rodrigo José Corrêa.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
de Química, Bacharel em Química, 2018.

1. Síntese. 2. Caracterização fotofísica. 3.
Derivados de benzimidazol. 4. Solvatocromismo. 5.
Estrutura molecular. I. Forero, Josué Sebastián
Bello , orient. II. José Corrêa, Rodrigo ,
coorient. III. Título.

PRISCILA RIBEIRO GUIMARÃES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE DERIVADOS DE
BENZIMIDAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico.

Rio de Janeiro, 04 de maio de 2018.

Prof. Josué Sebastián Bello Forero, IQ-DQO/UFRJ
Orientador

Prof. Rodrigo José Corrêa, IQ-DQO/UFRJ
Coorientador

Profa. Nanci Câmara de Lucas Garden, IQ-DQO/UFRJ
Membro interno

Prof. Simon John Garden, IQ-DQO/UFRJ
Membro interno

Dedico este trabalho ao meu orientador Josué Sebastián, por me orientar com tamanha dedicação incansavelmente de modo excelente e com carinho do início ao fim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, pois Ele que abriu as portas para que eu entrasse para a universidade dos meus sonhos, a UFRJ. Além disso, Ele sempre esteve presente, me ajudou, me animou, me protegeu, me consolou e me presenteou com grandes amizades durante toda a graduação. A Ele seja dada toda honra e toda glória para sempre! Sem Ele eu não teria chegado até aqui. Tudo o que tenho, tudo o que sou e vier a ser vem Dele.

Agradeço de forma especial aos meus pais Hudson e Mirian, que me encorajaram durante todas as etapas deste trabalho e que foram compreensíveis com minhas ausências em algumas atividades devido aos estudos. Eles não mediram esforços para me proporcionar o melhor e tanto souberam rir quanto chorar comigo em cada circunstância vivida. Eu os amo muito.

Ao meu irmão Daniel que me descontraíu em momentos de tensão e muitas vezes emprestou seu computador para que eu pudesse escrever meu trabalho.

Aos meus orientadores Josué Sebastián e Rodrigo Corrêa por cada ensinamento e por terem sido pacientes comigo. Eles me ajudaram a crescer e a pensar como química. Foi um grande privilégio ser orientada por estes professores. Me inspiram a ser uma química cada vez melhor.

Aos professores Nanci Garden e Simon Garden, que aceitaram participar da banca avaliadora deste trabalho mesmo diante de tantos contratemplos. Sou uma grande admiradora deste casal pela competência que ambos apresentam profissionalmente e pelos ensinamentos que me proporcionaram ao longo da graduação. Tenho um carinho especial por eles.

Ao professor Joel pelas conversas pós-aulas de orgânica 1 e 2, que me ajudaram a continuar quando eu realmente pensava em desistir.

Aos meus colegas do laboratório de fotoquímica David Ernest Nicodem, em especial ao Rodolfo e à Bruna, que por diversas vezes sanaram minhas dúvidas tanto dentro quanto fora do laboratório. Me sinto acolhida quando estou lá no laboratório com cada um. Com eles me encantei pela fotoquímica e passei a pensar em como usá-la em resposta às necessidades da sociedade atual.

Aos meus colegas do Instituto de Química, pois eu não teria chegado a lugar nenhum sem a ajuda deles. Gostaria de destacar duas amigas que mais que amigas, foram verdadeiras irmãs ao longo da graduação e fundamentais para a conclusão deste trabalho: Gabriela e Nayara.

Aos meus amigos da Cru Campus, que me encorajaram, me ensinaram a amar mais e me mostraram que a universidade era muito mais do que eu podia imaginar. Com eles me senti

motivada a ser uma excelente profissional e a aprimorar cada vez mais meu relacionamento com Deus.

Aos meus amigos espalhados pelo mundo, que me apoiaram por mensagens e oraram por mim mesmo estando tão distantes, principalmente a Yule.

A todos aqueles que direta e indiretamente me encorajaram para que eu chegasse ao fim deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

*“Um pouco de ciência nos afasta de Deus.
Muito, nos aproxima!” (LOUIS PASTEUR)*

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE DERIVADOS DE BENZIMIDAZOL

ALUNA: Priscila Ribeiro Guimarães

ORIENTADOR: Josué Sebastián Bello Forero (DQO-UFRJ)

COORIENTADOR: Rodrigo José Corrêa (DQO-UFRJ)

Neste presente trabalho foram sintetizados dois derivados de benzimidazol: *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-imina (**1**) e *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-1-(piren-1-il)-metanimina (**2**), por meio de uma reação de condensação de 2-(2-aminofenil)-1*H*-benzimidazol com o cinamaldeído (para **1**) /pirenocarboxaldeído (para **2**). A confirmação da estrutura das moléculas sintetizadas foi possível por meio das técnicas: HRMS, FTIR e RMN (¹H, ¹³C, HSQC 2D e DEPT-135) e espectroscopia de absorção no UV-vis e de emissão de fluorescência no estado estacionário e resolvido no tempo. Um comportamento diferenciado de **1** em DMSO tanto sob luz branca quanto sob luz UV-vis, em comparação a outros 9 solventes de diferentes polaridades, levou a um estudo investigativo quanto a estrutura desta molécula neste solvente para uma futura aplicação desta como um sensor para DMSO. Para uma análise mais aprofundada quanto a estrutura, foi obtido o TRES da molécula **1** em solução de DMSO com variação de temperatura de 25°C a 105°C. Já a molécula **2** apresentou alto solvatocromismo em 10 solventes diferentes, formando um exciplexo em DMSO. O solvatocromismo apresentado por **2** não foi só por causa do efeito do solvente, mas sim devido transferência de carga. Ao final foi constatado que as duas moléculas se apresentavam na forma fechada em solução de DMSO.

Palavras-chave: síntese, caracterização, solvatocromismo, estrutura.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN: Acetonitrila

Acetona-*d*6: acetona deuterada

AcOEt: Acetato de etila

abs: Absorvância

CP: Carbonato de propileno

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

DCM: Diclorometano

DMSO: Dimetilsulfóxido

DMSO-*d*6: Dimetilsulfóxido deuterado

DMF: Dimetilformamida

DEPT: *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*

***d*:** Dubleto

***dd*:** Duplo dubleto

ESI: *Electrospray ionization*

HRMS: *High Resolution Mass Spectrometry*

HSQC: *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*

MeOH: Metanol

***m*:** Multiplete

nm: Nanômetro

ns: Nanosegundo

RMN: Ressonância magnética nuclear

***s*:** Singleto

***td*:** Triplo dubleto

THF: tetra-hidrofurano

TRES: Espectro de emissão resolvido no tempo

UV-vis: Ultravioleta visível

1: *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-imina

2: *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-1-(piren-1-il)-metanimina

LISTA DE SÍMBOLOS

- Φ_f** : Rendimento quântico de fluorescência
- ϵ** : Coeficiente de absorvidade molar
- $E_T(30)$** : (Dimroth–Reichardt) polarity index
- τ_s** : Tempo de vida do estado excitado singleto.
- λ_{exc}** : Comprimento de onda de excitação
- λ_{em}** : Comprimento de onda de emissão
- J** : Constante de acoplamento
- S_0** : estado eletrônico fundamental
- S_1** : Primeiro estado excitado singleto
- S_2** : Segundo estado excitado singleto
- T_1** : Primeiro estado excitado tripleto
- δ** : Deformação angular (ou deslocamento químico em RMN)
- ν** : Estiramento
- ΔH** : Variação de entalpia
- χ^2** : Chi-square

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do benzimidazol.....	19
Figura 2: Estrutura do N-ribosil-dimetilbenzimidazol (a) e do tiabendazol (b).....	19
Figura 3: Efeito hipsocrômico (a) e efeito batocrômico (b) observado no espectro de absorção da benzofenona em cicloexano e etanol (WIETHAUS, 2010).....	22
Figura 4: Estrutura do corante de Reichardt (CR).....	23
Figura 5: Níveis de energia (a) e transições eletrônicas (b) (PAVIA et al., 2012).	24
Figura 6: Diagrama de Jablonski (SOTOMAYOR et al., 2008).....	25
Figura 7: Estrutura dos compostos 1 e 2	26
Figura 8: Esfera de integração fechada (esquerda) e aberta com cubeta (direita).....	32
Figura 9: Sólidos dos compostos 1 e 2 (da esquerda para direita) sob luz branca (a) e sob luz no UV (b).....	33
Figura 10: Espectro do composto 1 na região de infravermelho.....	35
Figura 11: Espectro do composto 2 na região de infravermelho.....	35
Figura 12: Espectro de massas do composto 1	36
Figura 13: Espectro de massas do composto 2	37
Figura 14: Espectro de RMN ^1H do composto 1 em DMSO- d_6	38
Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C do composto 1 em DMSO- d_6	39
Figura 16: Espectro de RMN de ^{13}C (vermelho) do composto 2 com espectro de DEPT-135 sobreposto em verde.	40
Figura 17: Espectro de RMN HSQC do composto 2 em DMSO- d_6	41
Figura 18: Espectro de absorção de 1 e 2 em DMSO ($3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente).....	42
Figura 19: Espectro de absorção de 1 e dos seus precursores em DMSO.	43
Figura 20: Espectro de absorção de 2 e dos seus precursores em DMSO.	43
Figura 21: Espectro de absorção de 1 em solventes de polaridade diferentes.	44
Figura 22: Espectro de absorção de 2 em solventes de polaridade diferentes.	45
Figura 23: Solução $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de 1 em tolueno, DCM, MeOH, THF, AcOEt, Acetona, ACN, CP, DMF, DMSO, respectivamente da esquerda para a direita.....	45
Figura 24: Solução $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de 2 em tolueno, DCM, MeOH, THF, AcOEt, Acetona, ACN, CP, DMF, DMSO, respectivamente da esquerda para a direita.....	46
Figura 25: Espectro de emissão de 1 em diferentes solventes.	47
Figura 26: Espectro de emissão de 2 em diferentes solventes.....	47

Figura 27: Diagrama de Lippert-Mataga para o composto 2 em diferentes solventes.....	48
Figura 28: Diagrama de $E_T(30)$ para a molécula 2	49
Figura 29: Espectro de emissão de 1 em soluções 10^{-2} mol.L ⁻¹ , 10^{-3} mol.L ⁻¹ , 10^{-5} mol.L ⁻¹ em DMSO (3 repetições, $\lambda_{exc}=370$ nm).....	50
Figura 30: Espectro de emissão das soluções 10^{-7} mol.L ⁻¹ e 10^{-9} mol.L ⁻¹ de 1 em DMSO ($\lambda_{exc} = 370$ nm).	51
Figura 31: Efeito da concentração na emissão de 2 em DMSO ($\lambda_{exc}= 350$ nm).	51
Figura 32: Decaimento da emissão de 2 em DMSO, sendo monitorado a 495 nm com laser de 405 nm.	53
Figura 33: Espectros de emissão de fluorescência de 1 em DMSO obtidos após 15,984 ns (azul claro) e 52,948 ns (preto) depois do pulso do laser, a 25°C.	54
Figura 34: TRES normalizado da solução 3×10^{-4} mol.L ⁻¹ de 1 em DMSO a 105 °C.	54
Figura 35: Diagrama de Van't Hoff para o cálculo da entalpia de isomerização de 1 em DMSO.	56
Figura 36: Composto 1 metilado.	57

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Tautomerismo do benzimidazol.	19
Esquema 2: Rota sintética dos compostos 1 e 2	26
Esquema 3: Espécies possíveis devido ao tautomerismo do benzimidazol.	34
Esquema 4: Estruturas possíveis para o composto 1 em solução com DMSO.	55

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de van't Hoff.....	30
Equação 2: Energia Livre de Gibbs no equilíbrio.....	30
Equação 3: Energia Livre de Gibbs.	30
Equação 4: Fórmula para cálculo do rendimento quântico de fluorescência.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimentos de onda de excitação utilizados para excitação de 1 nos solventes escolhidos.	29
Tabela 2. Comprimentos de onda de excitação utilizados para excitação de 2 nos solventes escolhidos.	29
Tabela 3. Ponto de fusão dos compostos 1 e 2	32
Tabela 4. Bandas de absorção no infravermelho de 1 e 2	33
Tabela 5. Coeficientes de absorvidade molar do composto 1 em DMSO, nos máximos de absorção (292 nm, 305 nm, 355 nm).	42
Tabela 6. Coeficientes de absorvidade molar do composto 2 em DMSO, nos máximos de absorção (269 nm, 279 nm, 305 nm, 332 nm e 346 nm).	42
Tabela 7. Dados para o gráfico de Lippert-Mataga.	48
Tabela 8. Dados para o diagrama de $E_T(30)$ da molécula 2	49
Tabela 9. Rendimento quântico de fluorescência para os compostos 1 e 2 em DMSO.	52
Tabela 10. Tempos de vida obtidos para 1 em solução $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO.	52
Tabela 11. Tempos de vida obtidos para 2 em solução $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO.	53
Tabela 12. Dados do TRES para solução $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ do composto 1 em 545 nm (fatiamento do espectro de emissão para o FIT= 20 nm).	55

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	A química do benzimidazol	19
1.2	As iminas	20
1.3	Solvatocromismo	21
1.4	Transições eletrônicas e Diagrama de Jablonski	23
1.5	Peculiaridade e importância do solvente DMSO	25
2	OBJETIVOS	26
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1	Síntese dos compostos 1 e 2	26
3.2	Espectroscopia na região do infravermelho	27
3.3	Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)	27
3.4	Espectroscopia de RMN	28
3.5	Ponto de fusão.....	28
3.6	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	28
3.6.1	Efeito do Solvente na absorção	28
3.6.2	Coeficiente de absortividade molar (ϵ).....	28
3.7	Espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário.....	28
3.7.1	Efeito do solvente na emissão	29
3.7.2	Efeito da concentração na emissão	29
3.8	Espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo.....	29
3.8.1	Análise do tempo de vida de fluorescência	29
3.8.2	Cálculo da entalpia com dados do TRES	30
3.9	Rendimento quântico de fluorescência	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Caracterização dos compostos 1 e 2	32
4.1.1	Ponto de fusão e cor dos sólidos.....	32
4.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	33
4.1.3	Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS).....	36
4.1.4	Espectroscopia de RMN	37
4.2	Estudo fotofísico das moléculas sintetizadas	41

4.2.1	Espectroscopia na região do UV-Vis	41
4.2.2	Espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário.....	46
4.2.3	Rendimento quântico de fluorescência.....	52
4.2.4	Espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo.....	52
4.2.5	TRES e cálculo da entalpia de isomerização experimental.....	53
5	CONCLUSÃO.....	56
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	57
	REFERÊNCIAS	58
	ANEXOS.....	62

Anexo 1:	Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 292 nm (DMSO).....	62
Anexo 2:	Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 302 nm (DMSO).....	62
Anexo 3:	Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 355 nm (DMSO).....	63
Anexo 4:	Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 370 nm (DMSO).....	63
Anexo 5:	Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 269 nm (DMSO).....	64
Anexo 6:	Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 279 nm (DMSO).....	64
Anexo 7:	Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 332 nm (DMSO).....	65
Anexo 8:	Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 346 nm (DMSO).....	65
Anexo 9:	Espectro de RMN de ¹ H do composto 2 em acetona-d ₆	66
Anexo 10:	Espectro de HSQC (ampliado) para 2 , apresentando dois acoplamentos para o carbono em 125,2 ppm.....	66
Anexo 11:	Decaimento da emissão de 1 em DMSO, com monitoramento em 410 nm.....	67
Anexo 12:	Decaimento da emissão de 1 em DMSO, com monitoramento em 440 nm.....	67
Anexo 13:	Decaimento da emissão de 1 em DMSO, com monitoramento em 480 nm.....	68
Anexo 14:	Decaimento da emissão de 2 em DMSO, com monitoramento em 620 nm.....	68

1 INTRODUÇÃO

1.1 A química do benzimidazol

Os benzimidazóis são compostos orgânicos aromáticos heterocíclicos, resultantes da fusão de um anel benzeno com um imidazol, como o observado na estrutura abaixo (WRIGHT, 1951):

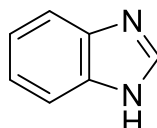


Figura 1: Estrutura do benzimidazol.

O interesse por essa classe de compostos começou em 1950, quando foi descoberto o *N*-ribosil-dimetilbenzimidazol (Figura 2 (a)), que se complexa ao cobalto da vitamina B12. Isso levou a descoberta do tiabendazol, em 1961, que foi o primeiro benzimidazol comercializado e é amplamente utilizado como anti-helmíntico e antifúngico (Figura 2(b))(SANTOSH; PANDEYA; PATHAK, 2011).

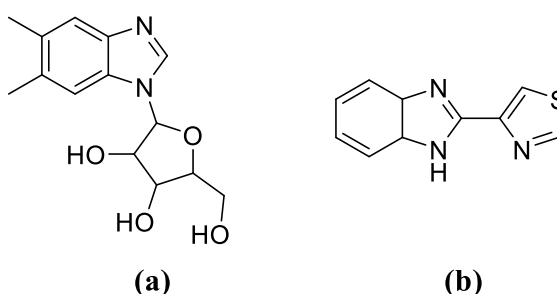
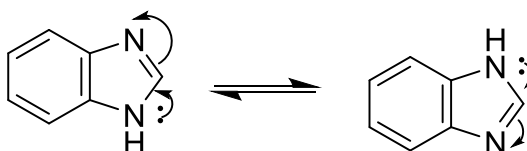


Figura 2: Estrutura do *N*-ribosil-dimetilbenzimidazol (a) e do tiabendazol (b).

Quanto a estrutura dos benzimidazóis, é comum a ocorrência do tautomerismo no núcleo imidazólico quando não ocorre ligação de hidrogênio que impeça o movimento do próton (Esquema 1)(HORIUCHI *et al.*, 2012). Em condições apropriadas, o núcleo benzimidazólico é extremamente reativo frente a eletrófilos (SILVA, 2014).



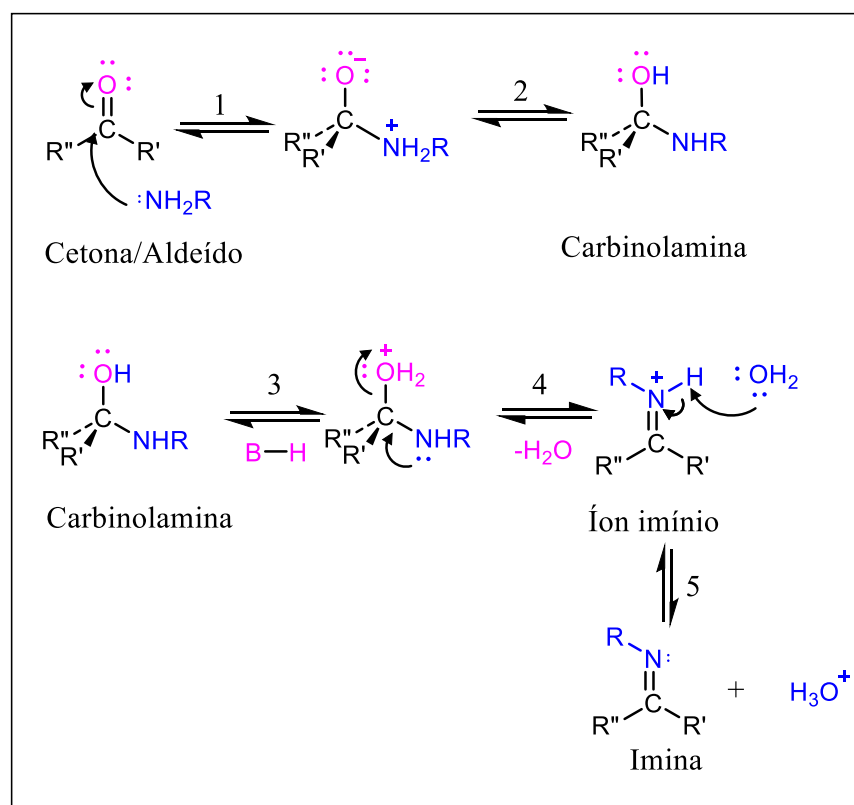
Esquema 1: Tautomerismo do benzimidazol.

Derivados de benzoimidazóis consistem em um grupo importante de substâncias com aplicabilidade em diversas áreas. Neste trabalho é utilizado o 2-(2-aminofenil)-1*H*-benzimidazol como precursor de duas moléculas com alta capacidade solvatocrômica.

1.2 As iminas

Como no presente trabalho é proposta a síntese de compostos derivados de benzimidazol com a presença de ligação C=N de imina em sua estrutura, cabe revisar o conceito do que são iminas e sua forma de obtenção.

As iminas são compostos orgânicos de estrutura geral $R^3R^2C=NR^1$, onde R^3 , R^2 R^1 podem ser grupos alquila, arila, heteroarila e hidrogênio, ou ainda alguns metais como Si, Al, B e Sn (QIN *et al.*, 2013). Elas são formadas na maior parte dos casos por condensação de aldeídos ou cetonas com aminas primárias. Trata-se de um processo reversível que começa com a adição nucleofílica de uma amina primária (RNH_2) ao grupo carbonila (aldeído ou cetona), levando à formação de um intermediário tetraédrico dipolar. Em seguida, um próton é transferido a partir do nitrogênio ao oxigênio, gerando a carbinolamina neutra. Esta uma vez protonada em seu oxigênio, elimina água produzindo o íon imínio. Por fim, a perda de um próton do nitrogênio gera uma imina neutra, conforme mostrado no Esquema 2 (MCMURRY, 2012).



Esquema 2: Formação de imina pela reação de um aldeído ou de uma cetona com uma amina primária.

As iminas também são conhecidas como bases de Schiff, nome atribuído por terem sido sintetizadas pela primeira vez pelo químico alemão Hugo Schiff em 1864.

As bases de Schiff, em geral, têm sido extremamente exploradas atualmente, sendo utilizadas como pigmentos e corantes, catalisadores, intermediários em síntese orgânica, estabilizadores de polímeros, formam complexos estáveis com vários metais de transição e apresentam muitas atividades biológicas, incluindo propriedades antifúngica, bactericida, antimalárica, antiproliferativa, anti-inflamatória, antiviral e antipirética (DA SILVA *et al.*, 2011; HUSSAIN *et al.*, 2014).

Além dessas aplicações já descritas, muitas iminas vêm sendo utilizadas nos últimos anos como sensores químicos, dentre os quais podemos destacar sensores solvatocrômicos seletivos para cátions, ânions e espécies neutras (DALAPATI; JANA; GUCHHAIT, 2014; NANDI *et al.*, 2012; UDHAYAKUMARI *et al.*, 2011), como também sensores de pH (JIMÉNEZ-SÁNCHEZ; FARFÁN; SANTILLAN, 2015).

Portanto, este trabalho irá focar no estudo fotofísico de **1** e **2** como possíveis sensores solvatocrômicos.

1.3 Solvatocromismo

Diversos fenômenos físico-químicos, como dados espectroscópicos de compostos e a taxa de reação destes em um meio, são influenciados pelas interações soluto-solvente. Estes efeitos do solvente são comumente interpretados como decorrência da mudança na polaridade, que está associada à capacidade geral de solvatação do meio (HARIFI-MOOD; RAHMATI; GHOLAMI, 2011; NANDI *et al.*, 2012).

Segundo Reichardt, o termo solvatocromismo foi introduzido por Arthur Rudolf Hantzsch em 1922. Hantzsch designou que todo processo que envolvesse alterações de cor sem haver quebra e formação de ligações, nem a adição de sais, deveria ser chamado de solvatocromismo. Este termo é usado atualmente para descrever a alteração na posição (e as vezes na intensidade e na forma) de uma banda de absorção na região do UV-Vis de um composto em função da polaridade do solvente. No caso de as polaridades do estado fundamental e do estado excitado de um cromóforo serem diferentes, uma mudança na polaridade do solvente conduzirá a estabilização diferenciada para ambos estados, e então, para a mudança no gap de energia entre seus níveis eletrônicos (REICHARDT, 1994, 2003)

Um deslocamento hipsocrômico (para o azul) com o aumento da polaridade do solvente é chamado de solvatocromismo negativo. Este comportamento é resultado da maior

estabilização do estado fundamental em relação ao estado excitado com o aumento da polaridade do ambiente, ou seja, quando a molécula apresenta o estado fundamental mais polar.

Já o deslocamento batocrômico (para o vermelho) é chamado de solvatocromismo positivo. Isso ocorre quando o estado excitado é mais polar do que o estado fundamental (Figura 3)(DE MELO, 2016). O sinal de solvatocromismo depende da diferença de momento dipolo entre o estado fundamental e os estado excitado de um cromóforo (KÖNIG, 2013)

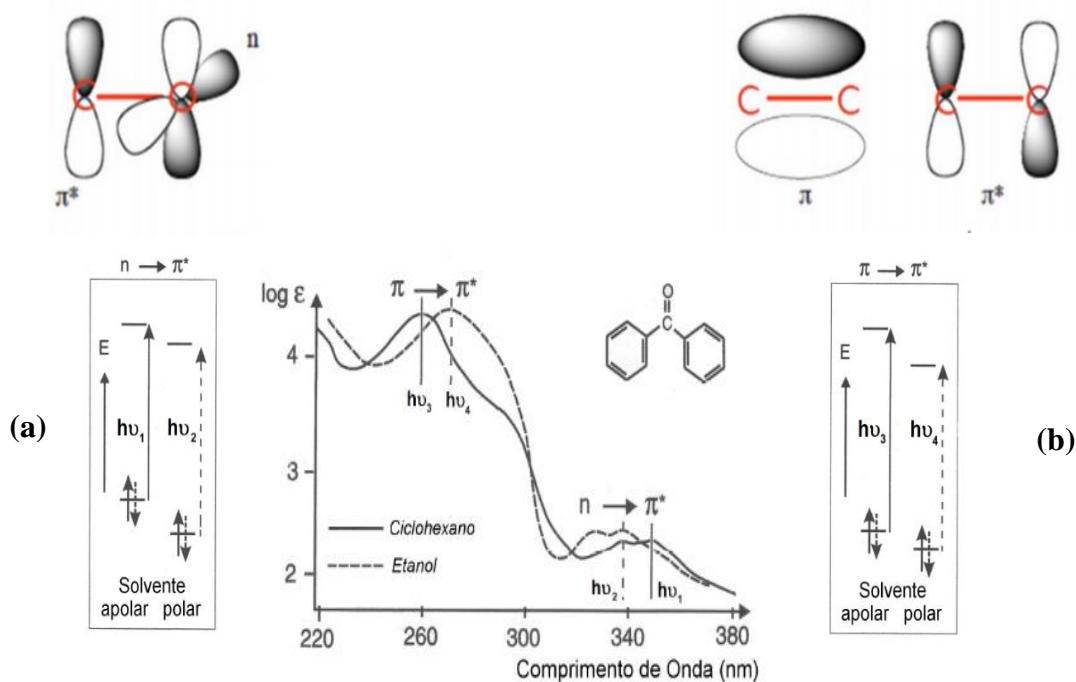


Figura 3: Efeito hipsocrômico (a) e efeito batocrômico (b) observado no espectro de absorção da benzofenona em ciclohexano e etanol (WIETHAUS, 2010).

Em alguns compostos é observada a mudança do solvatocromismo conforme a polaridade do meio em que se encontram: observa-se o solvatocromismo positivo, seguido do solvatocromismo negativo com o aumento da polaridade do solvente. Este caso é conhecido como solvatocromismo reverso (REICHARDT, 1994)

Para que um composto orgânico consiga absorver luz UV-vis, ele necessita apresentar grupos cromóforos com elétrons π . Os compostos solvatocrômicos apresentam um grupo doador de elétrons e um aceitador de elétrons ligados por um sistema conjugado. O efeito solvente observado nas bandas de absorção, resultado de transições eletrônicas, depende principalmente dos grupos cromóforos e da natureza da transição (NICOLINI, 2007; REICHARDT, 2003). Na verdade, ocorre a interação destes com o microambiente da solução via interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, transferência de carga e reorientação dos momentos de dipolo dos solventes devido à excitação dos fluoróforos. Cabe ressaltar que, além

dos efeitos de solvente, a origem intrínseca do deslocamento de Stokes é a relaxação estrutural do esqueleto molecular no estado excitado.

A análise mais simples para efeitos gerais de solvente 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 para isso também, cabe analisá-las em conjunto e não isoladamente (LAKOWICZ, 2006; REICHARDT, 2003).

Dentre os corantes solvatocrômicos existentes, o corante de Reichardt (Figura 4) é o mais conhecido por apresentar alto solvatocromismo negativo. A partir do CR, originou-se uma escala de polaridade muito utilizada chamada de escala de Reichardt ou $E_T(30)$. O parâmetro $E_T(30)$ é definido como energia de transição molar para o corante CR, em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta escala avalia o solvatocromismo de compostos por transferência de carga e não só como um efeito de solvatação. (CARDOZO, 2016; DE MELO, 2016).

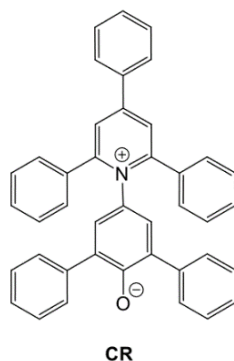


Figura 4: Estrutura do corante de Reichardt (CR).

1.4 Transições eletrônicas e Diagrama de Jablonski

As transições eletrônicas nos orbitais moleculares podem ser de 4 tipos: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 5). Como os elétrons do orbital ligante sigma (σ) são mais fortemente atraídos, eles precisam de maior energia para serem excitados. Portanto, esta energia corresponde a uma faixa do UV distante e extremo a qual está fora da faixa dos espectrofotômetros convencionais (entre 185 e 900 nm). Então, principalmente os elétrons n (orbital não-ligante) e π (orbital ligante) do estado fundamental (estado de menor energia), que aparecem no espectro do UV próximo. Os elétrons σ estão abaixo do nível de energia dos

elétrons n e π e os elétrons σ^* estão acima do nível dos elétrons n e π^* . Assim as transições eletrônicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$ são maiores em energia que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (VALEUR, 2001)

A transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ em que os elétrons de um par não-ligante recebem energia quantizada para ir a um estado de maior energia π antiligante, são de maior interesse na química orgânica. Alguns exemplos clássicos de ocorrência dessa transição são em compostos carbonílicos como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e tioésteres. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem também nos compostos (tio)carbonílicos já que existem elétrons π do oxigênio ou do enxofre ligados ao carbono. Estas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ se verificam principalmente em compostos insaturados e anéis aromáticos. Quando há um número suficiente de insaturações conjugadas, a absorção desloca-se para região do espectro do visível e o composto apresenta cor (WIETHAUS, 2010).

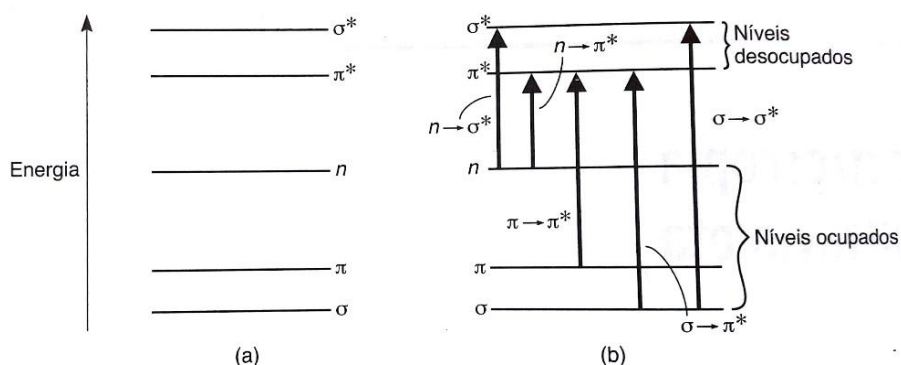


Figura 5: Níveis de energia (a) e transições eletrônicas (b) (PAVIA et al., 2012).

Uma vez que a molécula é excitada, ela tende a relaxar-se para o nível vibracional fundamental através da conversão interna (fenômeno não radiativo) e, em seguida, retorna para o estado eletrônico fundamental com emissão de luz, tal fenômeno é chamado de fluorescência. Além da emissão de luz por fluorescência vários outros processos competem para a perda de energia do estado excitado e cada um deles apresentam uma constante de velocidade diferente. O Diagrama de Jablonski mostra de uma forma geral como as transições ocorrem nos diferentes processos (Figura 6).

Boa parte das caracterizações relatadas neste trabalho se baseiam nestes fenômenos fotofísicos das estruturas dos compostos **1** e **2** e análise do comportamento solvatocrômico.

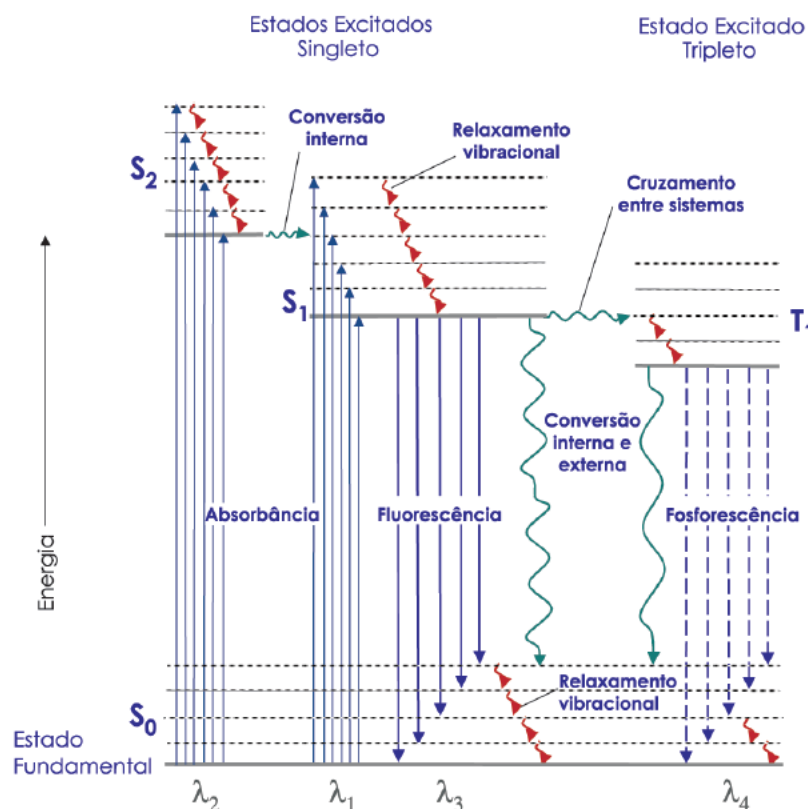


Figura 6: Diagrama de Jablonski (SOTOMAYOR et al., 2008).

1.5 Peculiaridade e importância do solvente DMSO

A análise do solvatocromismo envolve um estudo feito em solventes de diferentes polaridades. Apesar de experimentos aqui serem tratados em 10 solventes, a maioria dos estudos fotofísicos citados se apresentam em DMSO.

O DMSO é muito conhecido como um solvente orgânico, mas também é um produto natural. Recentemente, o DMSO tem sido usado como um solvente de lavagem na indústria de semicondutores, e às vezes é encontrado em águas residuais a nível milimolar. O DMSO também é encontrado em alimentos e bebidas, como vinho, café e chá, a nível micromolar. Métodos analíticos simples para amostras aquosas de DMSO em várias faixas de concentração são desejáveis para o controle de qualidade de alimentos ou bebidas e monitoramento ambiental. Contudo, tais métodos são limitados porque o DMSO é altamente higroscópico, e sua extração da água é difícil (YONEHARA *et al.*, 2007).

Por sua diversidade de aplicações e baixa toxicidade (STURION *et al.*, 1999), os compostos foram principalmente analisados neste solvente para averiguar se seriam sensores solvatocrômicos para este solvente.

2 OBJETIVOS

Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades fotofísicas dos compostos *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-imina (**1**) e *N*-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-1-(piren-1-il)-metanimina (**2**) (Figura 7).

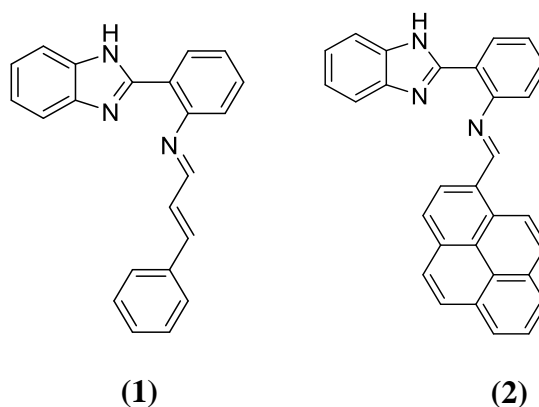
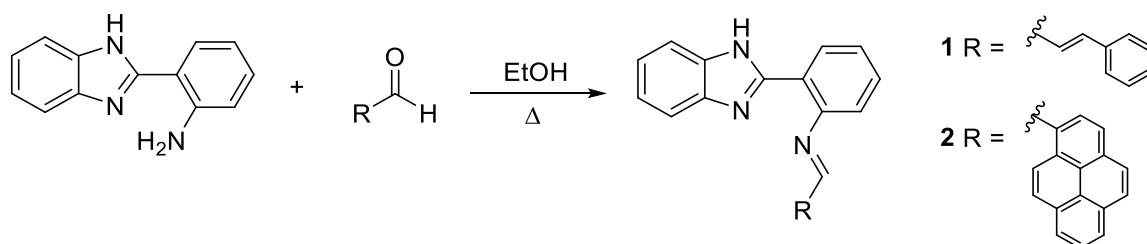


Figura 7: Estrutura dos compostos **1** e **2**.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

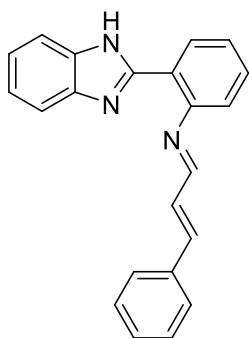
3.1 Síntese dos compostos **1** e **2**

Os reagentes utilizados foram da marca Aldrich.



Esquema 2: Rota sintética dos compostos **1** e **2**.

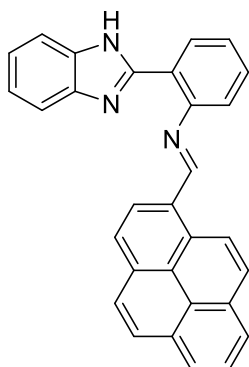
Em um balão de 25 mL (14/20), foram adicionados 2-(2-aminofenil)-1*H*-benzimidazol (3 mmol), aldeído (3-fenil-2-propenal (**para síntese de 1**), 1-pirenocarbaldeído (**para a síntese de 2**)) (3 mmol) e etanol (10 mL). A mistura foi mantida sob agitação magnética à temperatura de refluxo durante 4 horas. Após ter deixado a mistura esfriando, o precipitado foi filtrado, lavado com etanol gelado e seco à temperatura ambiente.



N-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-3-fenilprop-2-en-1-imina **1**
Sólido branco (0,84 g, 87% rendimento). **p.f.:** 264-266°C.

IV (KBr, $\bar{\nu}$ máx/cm⁻¹): 3250 e 3197 (N-H), 3057 (C_{sp2}-H), 1616 (C=N), 1510 e 1475 (C=C_{Ar}), 1105 (C-N). **RMN de ¹H** (500MHz, DMSO-*d*6) δ /ppm: 6,45 (1H, *dd*, *J* = 7,43 e 7,52), 6,64 (1H, *d*, *J* = 7,58), 6,89-6,76 (2H, *m*), 6,91 (1H, *d*, *J* = 7,82 Hz), 7,33-7,11 (6H, *m*), 7,48-7,35 (3H, *m*), 7,59 (1H, *sl*), 7,64 (1H, *sl*), 7,93 (1H, *d*, *J* = 7,56 Hz). **RMN de ¹³C** (125

MHz, DMSO-*d*6) δ /ppm: 146,3; 143,0; 135,1; 132,0; 131,8; 129,1; 128,8; 128,7; 128,5; 126,9; 126,1; 124,7; 122,3; 122,2; 118,5; 118,2; 115,1; 111,5; 110,6; 67,4. **HRMS:** calculado para C₂₂H₁₈N₃, *m/z* = 324,1501; encontrado *m/z* = 324,1499 [M+H]⁺.



N-(2-(1H-benzo[*d*]imidazol-2-il)fenil)-1-(piren-1-il)-metanimina **2**
Sólido amarelo (1,01g, 80% rendimento). **p.f.:** 279-281°C.

IV (KBr, $\bar{\nu}$ máx/cm⁻¹): 3226 e 3299 (N-H), 3030 (C_{sp2}-H), 1618 (C=N), 1520 e 1481 (C=C_{Ar}). **RMN de ¹H** (500MHz, DMSO-*d*6) δ /ppm: 6,25 (1H, *d*, *J* = 8,05), 6,73 (1H, *dd*, *J* = 7,7 e 7,5 Hz), 6,86 (1H, *d*, *J* = 8,1 Hz), 6,89 (1H, *td*, *J* = 7,7, 7,5 e 0,8 Hz), 7,05 (1H, *td*, *J* = 7,7, 7,7 e 0,8

Hz), 7,27 (1H, *td*, *J* = 7,7, 7,7 e 1,34 Hz), 7,66 (1H, *d*, *J* = 8,04 Hz), 7,71 (1H, *s*), 7,85 (1H, *d*, *J* = 7,7), 8,01- 8,11 (2H, *m*), 8,14 (1H, *d*, *J* = 7,7 Hz), 8,18 (1H, *d*, *J* = 9,0 Hz), 8,26 (2H, *d*, *J* = 8,7 Hz), 8,31 (1H, *d*, *J* = 9,3 Hz), 8,36 (1H, *d*, *J* = 7,5 Hz), 8,37 (1H, *d*, *J* = 7,7 Hz), 8,87 (1H, *d*, *J* = 9,3 Hz). **RMN de ¹³C** (125 MHz, DMSO-*d*6) δ /ppm: 147,8; 144,1; 143,6; 143,6; 133,0; 132,0; 131,7; 131,5; 130,8; 130,1; 128,3; 128,2; 128,1; 127,3; 126,6; 125,9; 125,6; 125,2; 124,8; 124,2; 123,8; 122,8; 122,0; 121,9; 118,7; 118,2; 114,8; 111,6; 110,4; 67,0. **HRMS:** calculado para C₃₀H₂₀N₃, *m/z* = 422,1656; encontrado *m/z* = 422,1648 [M+H]⁺.

3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O equipamento utilizado foi um espectrômetro NICOLET 6700 MAGNA. Para estas medidas utilizou-se pastilha de KBr e a região analisada foi compreendida entre 4000-400cm⁻¹.

3.3 Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)

Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro micro-TOF da Bruker utilizando ionização por ESI (+).

3.4 Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN ^{13}C e de RMN ^1H de **2** em DMSO-*d*₆ (Cambridge Isotope) e de RMN ^1H de **1** em DMSO-*d*₆ foram registrados em um aparelho Bruker BioSpin GmbH com frequência 500 MHz para hidrogênio e 125 MHz para carbono à temperatura de 298K. Cerca de 20 mg de cada amostra foi pesada e solubilizada em 0,6 mL de DMSO-*d*₆. O espectro de RMN ^1H de **2** em acetona-*d*₆ (Cambridge Isotope) foi registrado em um aparelho Varian com frequência 400 MHz à temperatura de 25°C. Cerca de 1,2 mg de amostra foi pesada e solubilizada em 0,3 mL de acetona-*d*₆.

3.5 Ponto de fusão

Os pontos de fusão foram determinados utilizando um aparelho de ponto de fusão da Fisatom (modelo 431).

3.6 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção UV-vis foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, variando-se os comprimentos de onda de 200- 600 nm. As amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.6.1 Efeito do Solvente na absorção

Os solventes utilizados de grau espectroscópico HPLC da TEDIA foram: tolueno, AcOEt, THF, DCM, acetona, MeOH, DMF, ACN, DMSO e CP.

3.6.2 Coeficiente de absorvidade molar (ϵ)

Em DMSO foram preparadas soluções de **1** em concentrações de 10^{-6} a 10^{-5} mol.L⁻¹ a fim de calcular o ϵ das bandas mais intensas de **1** (355, 302 e 292 nm) e **2** (346, 332, 305, 279 e 269 nm).

3.7 Espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments, modelo F900, com lâmpada de Xe (Xe900, 450W) e monocromador TMS300, e acondicionando as soluções em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.7.1 Efeito do solvente na emissão

As concentrações das soluções utilizadas foram ajustadas para 0.1 de absorvância no comprimento de onda de absorção máxima em cada solvente. Os espectros de emissão foram obtidos na região de ($\lambda_{exc} + 20$ nm) a 650 nm no modo de ângulo reto.

Tabela 1. Comprimentos de onda de excitação utilizados para excitação de **1** nos solventes escolhidos.

1	Tolueno	AcOEt	THF	DCM	Acetona	MeOH	DMF	ACN	DMSO	CP
λ_{exc} (nm)	345	350	355	350	350	355	360	350	370	350

Tabela 2. Comprimentos de onda de excitação utilizados para excitação de **2** nos solventes escolhidos.

2	Tolueno	AcOEt	THF	DCM	Acetona	MeOH	DMF	ACN	DMSO	CP
λ_{exc} (nm)	345	343	343	343	343	340	345	343	350	346

3.7.2 Efeito da concentração na emissão

Foram preparadas soluções 10^{-2} mol.L⁻¹, 10^{-3} mol.L⁻¹ e 10^{-5} mol.L⁻¹ de **1** em DMSO e obtidos os espectros de emissão excitando em $\lambda_{exc}=370$ nm no modo *front-face*, com fenda de emissão e excitação igual a 1,0 nm e 3 repetições para minimizar ruídos.

Foram preparadas soluções 3×10^{-5} mol.L⁻¹, 1×10^{-5} mol.L⁻¹, 8×10^{-6} mol.L⁻¹, 3×10^{-6} mol.L⁻¹, 1×10^{-6} mol.L⁻¹ de **2** em DMSO e obtidos os espectros de emissão excitando em $\lambda_{exc}=350$ nm no modo *front-face*, 10 repetições e fenda de emissão igual a 1,0 nm e de excitação 5,0 nm, para um estudo de possível dimerização.

3.8 Espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo

3.8.1 Análise do tempo de vida de fluorescência

Utilizando o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments FLS980, com laser de 405 nm, escala de tempo 100 ns e 30.000 contagens, foram obtidos os tempos de vida para a molécula **1** em DMSO. A solução utilizada na análise foi de 3×10^{-4} mol.L⁻¹, acondicionada em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Foram feitos os monitoramentos em 410 nm (fenda de 5 nm), 440 nm (fenda de 5 nm), 480 nm (fenda de 1 nm) e 620 nm (fenda de 5 nm).

Para a análise do tempo de vida da molécula **2** em DMSO, foi utilizada uma solução de $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Utilizou-se fenda de 1 nm, 5000 contagens e foi feita emissão em 495 nm.

Além disso, foi feito um branco da lâmpada com água e sulfato de bário para que o tempo de vida da lâmpada fosse descontado.

3.8.2 Cálculo da entalpia com dados do TRES

Para obter mais informações sobre o comportamento do composto **1**, foi preparada uma solução $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de **1** em DMSO e avaliou-se o espectro de emissão da molécula em diferentes temperaturas (25°C, 45°C, 65°C, 85°C e 105°C) e em diferentes tempos após o pulso do laser (405 nm). Para isso foi utilizado o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments F900 com o controlador de temperatura TC 125 TEMPERATURE CONTROL da QUANTUM NORTHWES. Neste experimento a solução foi condicionada em cubeta de quartzo triangular com tampa.

Sabendo que a equação de Van't Hoff relaciona a variação da temperatura e a variação da constante de equilíbrio com a variação da entalpia, é válido descrever esta equação levando em consideração as reações entre energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio conforme pode ser visto abaixo (ATKINS; PAULA, 2006).

$$\frac{d\ln Keq}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Equação 1: Equação de van't Hoff.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Keq$$

Equação 2: Energia Livre de Gibbs no equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Equação 3: Energia Livre de Gibbs.

Sendo assim:

$$-RT \ln Keq = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Dividindo tudo por RT:

$$-\ln Keq = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Por fim, multiplicando tudo por -1:

$$\ln Keq = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Com esta igualdade final pode ser traçado um gráfico $\ln Keq$ versus $1/T$, obtendo assim o $\Delta H^\circ/R$ (coeficiente angular) e o $\Delta S^\circ/R$ (coeficiente linear). Sabendo que R é a constante universal dos gases perfeitos ($1,987 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e que Keq é proporcional a concentração e, portanto, proporcional a intensidade máxima de fluorescência, foi possível o cálculo da variação de entalpia de isomerização do composto **1**. A intensidade máxima para cada temperatura foi registrada em 545 nm.

3.9 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) é a probabilidade de uma amostra emitir um fóton através da fluorescência quando ela é excitada por um único fóton. É, portanto, como a porcentagem de fótons emitidos por uma massa de amostra quando um dado número de fótons é absorvido por ela, ou seja, o número de fótons emitidos dividido pelo número de fótons absorvidos pela amostra. O número de fótons absorvidos por uma massa de amostra é igual ao número de fótons incidentes nela menos os fótons que passam por ela, mas que não são absorvidos (DE MELLO; WITTMANN; FRIEND, 1997).

Para se obter o valor do Φ_f , foi utilizada a esfera de integração da Endiburg Instruments com câmara de amostra FLS920 (Figura 8). Primeiro foi obtido o espectro de emissão da lâmpada excitando apenas o solvente DMSO em 370 nm (fixando fendas 2 nm), acondicionado em cubeta de 1 cm de caminho óptico dentro da esfera. Depois obteve-se o espectro de emissão da solução $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ de **1** em DMSO nas mesmas condições de antes. Subtraiu-se, em seguida, o espectro da lâmpada do espectro da amostra. Para o composto **2** seguiu-se o mesmo procedimento, mas foi usada uma solução $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ e excitação em 346 nm. A Equação 4 abaixo mostra o cálculo do Φ_f . Esta equação leva em consideração o número de fótons incidentes no volume de amostra, o número de fótons não absorvidos pela amostra e número de fótons emitidos pela amostra.

$$\Phi_f = \frac{\int L_{emissão}}{\int E_{solvente} - \int E_{amostra}}$$

Equação 4: Fórmula para cálculo do rendimento quântico de fluorescência.

Na Equação 4, Φ_f é o rendimento quântico de fluorescência, $L_{\text{emissão}}$ é o espectro de emissão de luminescência da amostra (obtido usando a esfera), E_{amostra} é o espectro da lâmpada usada para excitar a amostra (obtido usando a esfera) e E_{solvente} é o espectro da lâmpada usada para excitação com apenas o solvente na esfera (DE MELLO; WITTMANN; FRIEND, 1997).

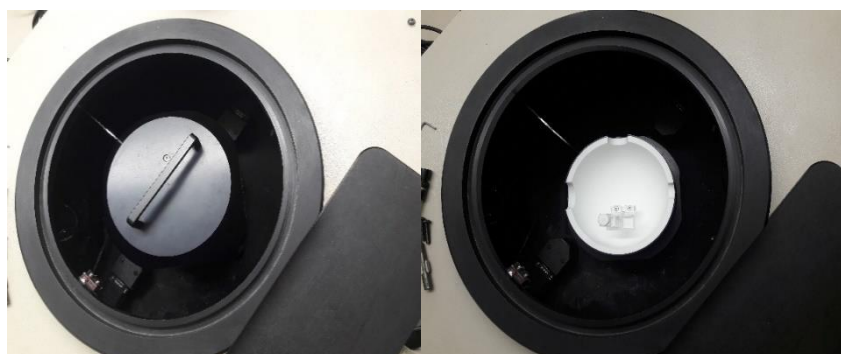


Figura 8: Esfera de integração fechada (esquerda) e aberta com cubeta (direita).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos compostos 1 e 2

4.1.1 Ponto de fusão e cor dos sólidos

A primeira caracterização realizada para os compostos **1** e **2** foi a medida do ponto de fusão, cujos valores encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Ponto de fusão dos compostos **1** e **2**.

Compostos	Ponto de Fusão (°C)
1	264-266
2	279-281

Por se tratar de moléculas inéditas não se pode fazer uma comparação com valores da literatura, porém como o valor da temperatura de fusão apresentado por ambos se encontrou numa faixa de variação pequena, tem-se o indício que essas moléculas possuem um alto grau de pureza. Nota-se também que com o aumento da massa molar (323 g/mol e 421g/mol, respectivamente) há também o aumento da temperatura de fusão, como era de se esperar. No caso do composto **2**, a presença do grupo pireno pode favorecer a formação de agregados no estado sólido, levando a maior número de interações intermoleculares.

O sólido do composto **1** apresenta cor branca enquanto o **2** apresenta cor amarela. Ao serem irradiados com luz na região do UV (365nm), o composto **1** apresenta cor violeta e a **2** não emite, conforme pode ser observado na Figura 9.

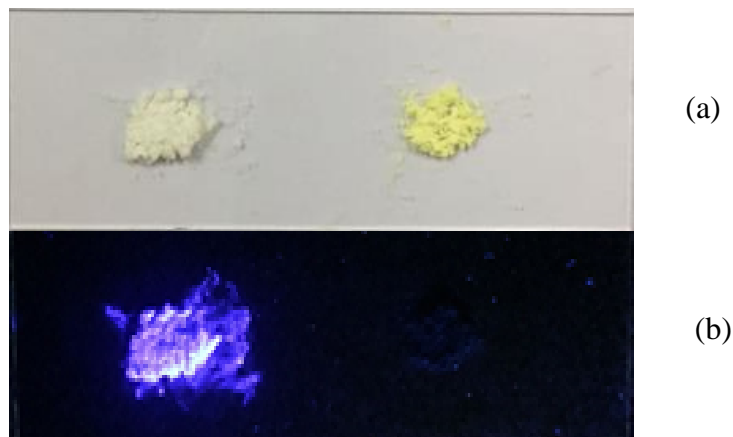


Figura 9: Sólidos dos compostos **1** e **2** (da esquerda para direita) sob luz branca (a) e sob luz no UV (b).

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

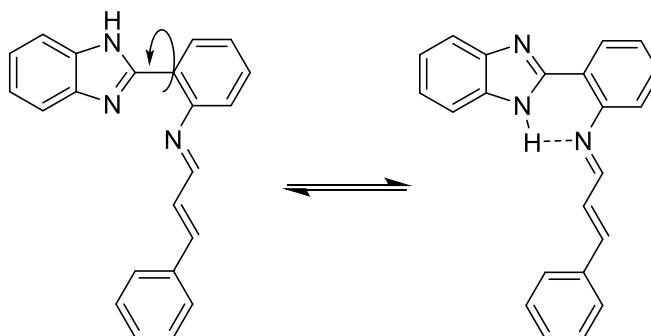
As duas iminas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia na região do IV. A Tabela 4 apresenta as principais bandas de absorção na região do IV referentes aos diferentes tipos de vibração dos grupos funcionais existentes nas estruturas dos compostos **1** e **2**.

Tabela 4. Bandas de absorção no infravermelho de **1** e **2**.

Tipo de Vibração	Composto 1	Composto 2
ν N-H _{Ar}	3250 e 3197 cm ⁻¹	3226 e 3199 cm ⁻¹
ν C-N	1105 cm ⁻¹	-
ν C=N	1616 cm ⁻¹	1618 cm ⁻¹
ν C _{sp2} -H _{Ar}	3057cm ⁻¹	3030 cm ⁻¹
ν C=C	1510, 1475 cm ⁻¹	1510,1475 cm ⁻¹
δ C-C fora do plano (dis.1,2)	752cm ⁻¹	739cm ⁻¹
δ C-C fora do plano (monos.)	737 e 692 cm ⁻¹	-
Harmônicas ou freq. de combinação	1944, 1917, 1878 cm ⁻¹	1907,1870,1778 cm ⁻¹

(LOPES; FASCIO, 2004; PAVIA *et al.*, 2012)

Na Figura 10 consta o espectro de IV do composto **1**, onde foram observadas as bandas em 3250 cm^{-1} e 3197 cm^{-1} referentes ao estiramento N-H. A existência de duas bandas para este estiramento provavelmente se refere às duas espécies possíveis devido ao tautomerismo do benzimidazol, conforme mostrado no Esquema 3.



Esquema 3: Espécies possíveis devido ao tautomerismo do benzimidazol.

Além disso, foi observada a banda de estiramento C-N em 1105 cm^{-1} .

A presença dos anéis aromáticos foi confirmada pelas seguintes bandas: estiramento $C_{sp^2}\text{-H}$ na região de 3100 a 3000 cm^{-1} (nm), deformação C-H fora do plano em 752 cm^{-1} (anel dissustituído na posição *orto*) e em 737 cm^{-1} e 692 cm^{-1} (anel monossustituído), estiramento C=C de anel apareceram aos pares em 1510 cm^{-1} e 1475 cm^{-1} . Além dessas, as bandas de 1944 cm^{-1} , 1917 cm^{-1} e 1878 cm^{-1} se referem às harmônicas ou frequências de combinação, o que na verdade é mais um indicativo de substituições dos anéis.

A banda referente ao estiramento C=N de imina foi observada como uma banda forte e estreita em 1616 cm^{-1} .

Cabe ressaltar que na região de 3100 a 3000 cm^{-1} temos a presença não só das bandas referentes ao anel, mas também referente ao estiramento $C_{sp^2}\text{-H}$ de alceno presente na estrutura da molécula.

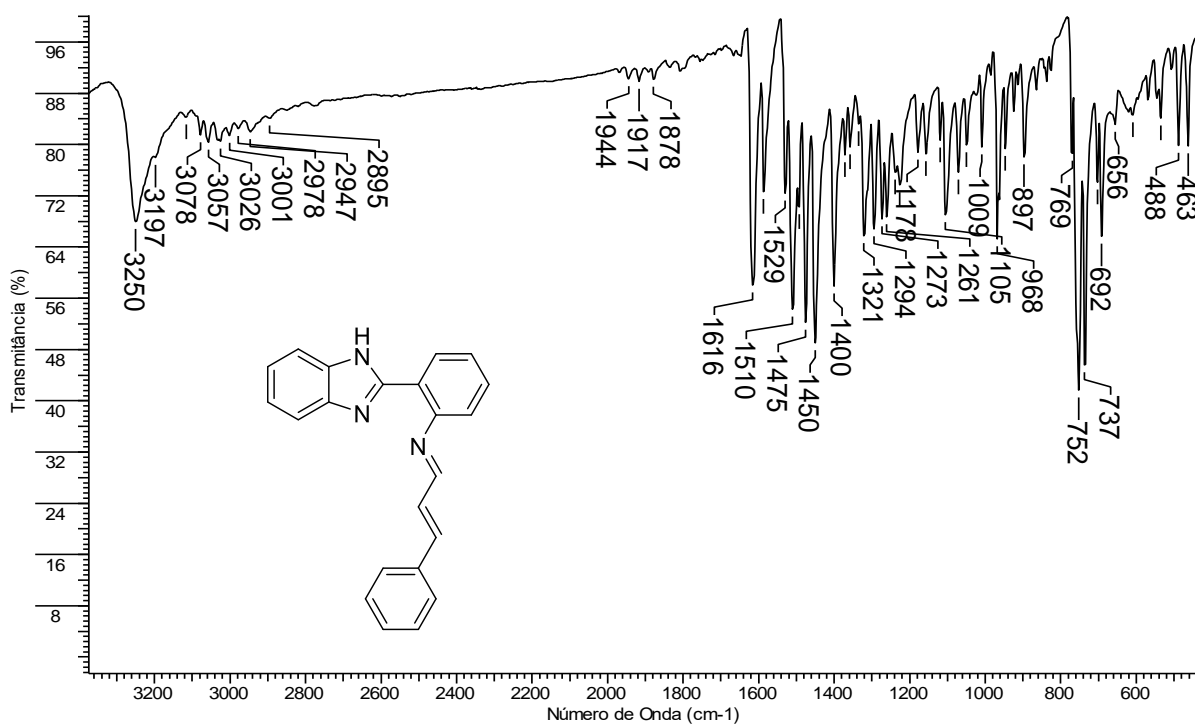


Figura 10: Espectro do composto **1** na região de infravermelho.

Na Figura 11 consta o espectro do composto **2**, onde são observadas muitas semelhanças quanto as bandas apresentadas no espectro de **1**. A banda referente ao estiramento C=N de imina foi observada como uma banda forte em 1618 cm^{-1} , mais expressiva do que no espectro de **1**.

Na região de $3100\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ foi observada a banda em 3030 cm^{-1} característica de $\text{Csp}^2\text{-H}$ de anel aromático.

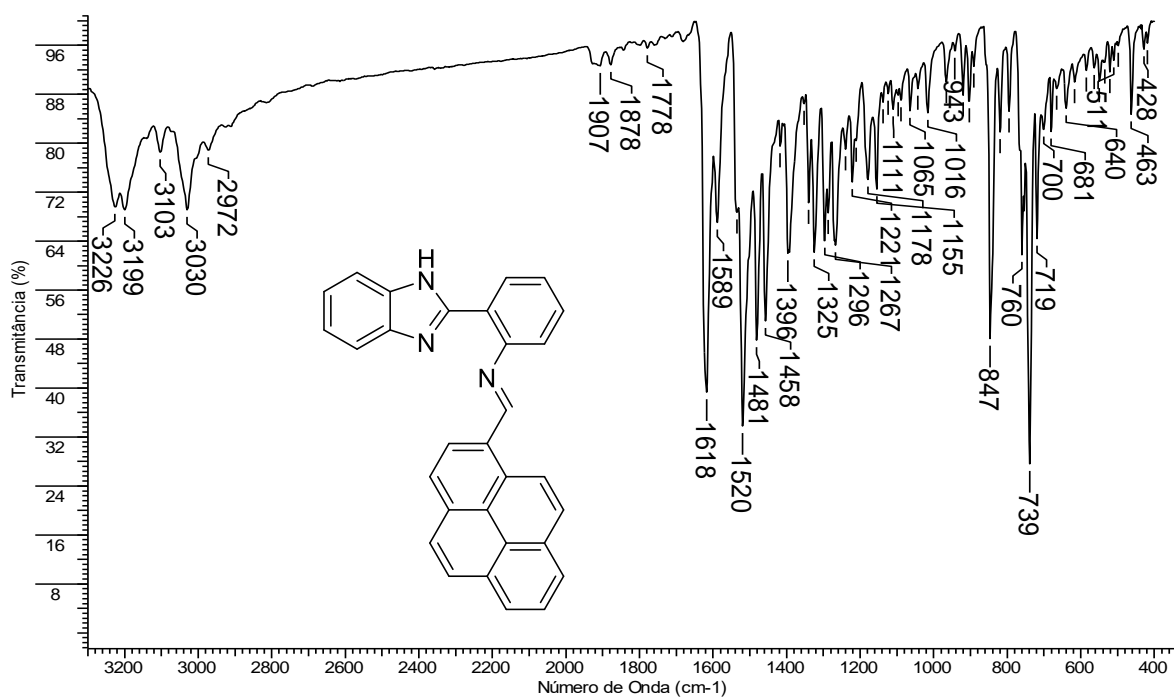


Figura 11: Espectro do composto **2** na região de infravermelho.

4.1.3 Espectrometria de massas de alta resolução (HRMS)

A Figura 12 mostra o espectro de massas de alta resolução do composto **1**, onde foi observado a presença do pico do íon molecular com o ganho de um próton $[M+H]^+$ $m/z = 324,1499$ (modo positivo), valor muito próximo ao do calculado $[M+H]^+$ $m/z = 324,1501$. Tal fato indica o alto grau de pureza da amostra.

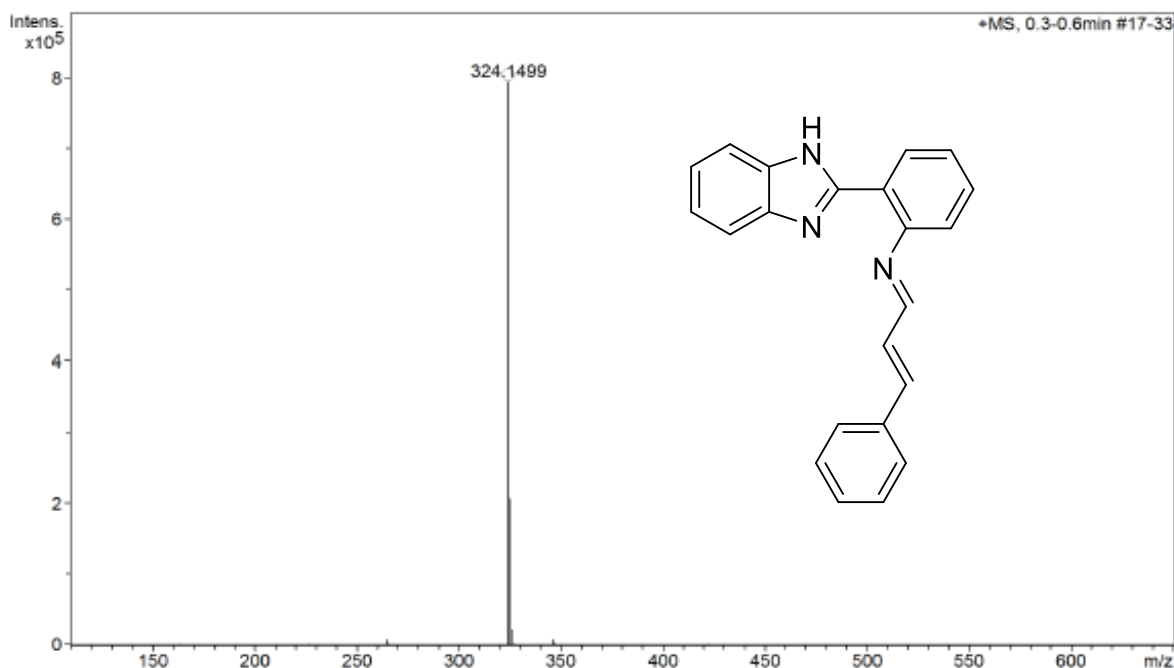


Figura 12: Espectro de massas do composto **1**.

A Figura 13 mostra o espectro de massas de alta resolução do composto **2** que também foi realizado utilizando fonte ESI (+). Observou-se a presença do pico do íon molecular com o ganho de um próton $[M+H]^+$ $m/z = 422,1648$, valor muito próximo ao calculado $[M+H]^+$ $m/z = 422,1657$.

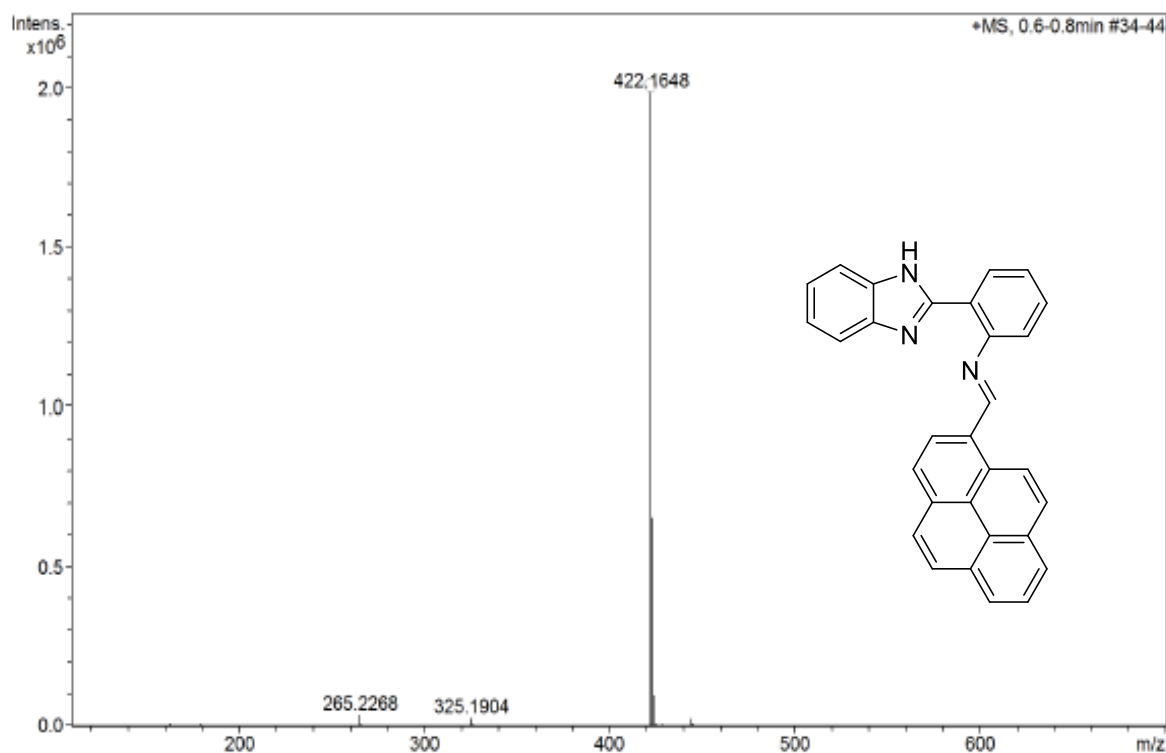


Figura 13: Espectro de massas do composto **2**.

4.1.4 Espectroscopia de RMN

As técnicas de RMN utilizadas neste trabalho foram cruciais para a confirmação da estrutura das moléculas **1** e **2**.

4.1.4.1 RMN ¹H

A Figura 14 apresenta o espectro de RMN ¹H para o composto **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, respectivamente. Neste espectro estão presentes 17 Hs como o previsto conforme a fórmula molecular de **1** (C₂₂H₁₇N₃). Na região de 7,93 ppm a 6,91 ppm podem ser observados os sinais referentes aos Hs dos aromáticos. O duplo dubleto (*J* = 16,0 e 2,1 Hz) observado em 6,45 ppm se refere ao H vinila (sinalizado na Figura 14).

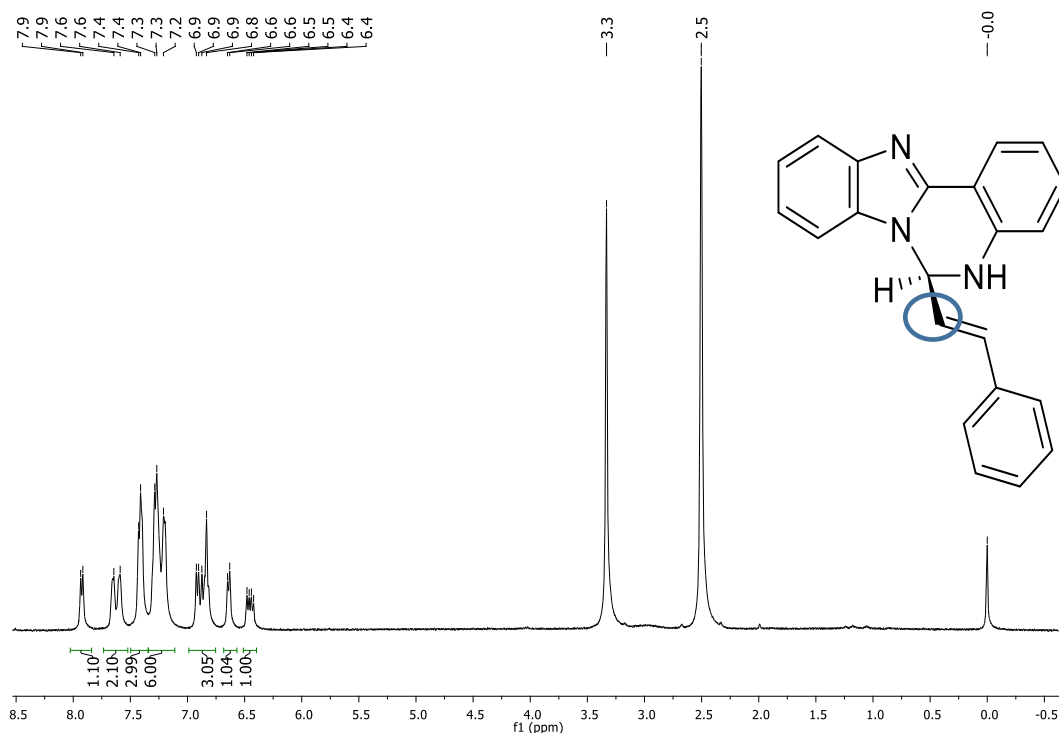


Figura 14: Espectro de RMN ^1H do composto **1** em $\text{DMSO-}d_6$.

No espectro de RMN ^1H da molécula **2** em $\text{DMSO-}d_6$ (Figura 15) foi possível identificar os sinais de H do anel pirênico na região de 8,87 ppm a 8,11 ppm. Foram contabilizados 19 H no total conforme a fórmula estrutural $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3$. Também foi obtido o espectro de RMN ^1H de **2** em acetona- d_6 , que pode ser observado em ANEXOS.

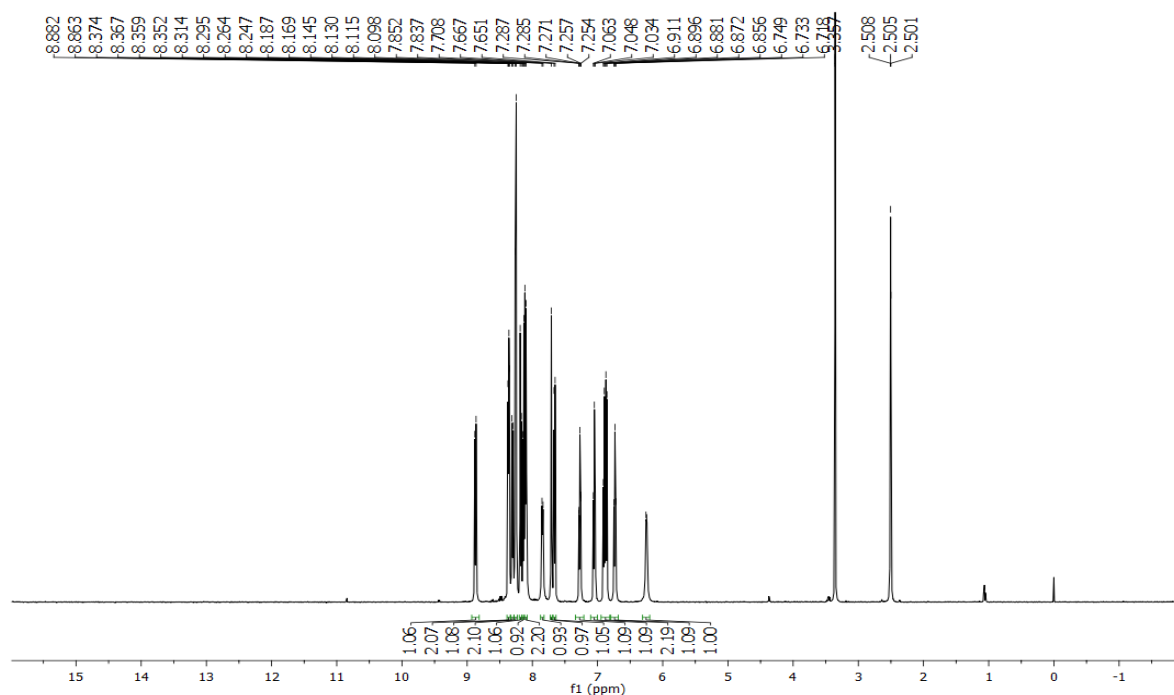


Figura 15: Espectro de RMN de ^1H do composto **2** em $\text{DMSO-}d_6$.

4.1.4.2 RMN ^{13}C e DEPT-135

O espectro de RMN de ^{13}C do composto **1** em DMSO-*d*₆ (Figura 16), foi calibrado pelo próprio solvente DMSO-*d*₆. Nele foi observado o deslocamento químico de C_{sp}³-H em 67,4 ppm, logo supõe-se que a molécula estaria fechada em solução. Este comportamento já foi observado em sistemas semelhantes (MUKHERJEE *et al.*, 2014). O grupo NH do benzimidazol, atua como nucleófilo e ataca o carbono imínico, levando à formação do sistema cíclico tendo um carbono sp³. Os sinais referentes à fenila e dos dois outros anéis aromáticos são observados na região de 114,8 ppm a 147,8 ppm. É importante frisar que a molécula **1** se mostrou bastante insolúvel nos solventes deuterados comuns, o que dificultou, principalmente, a aquisição de espectros de ^{13}C .

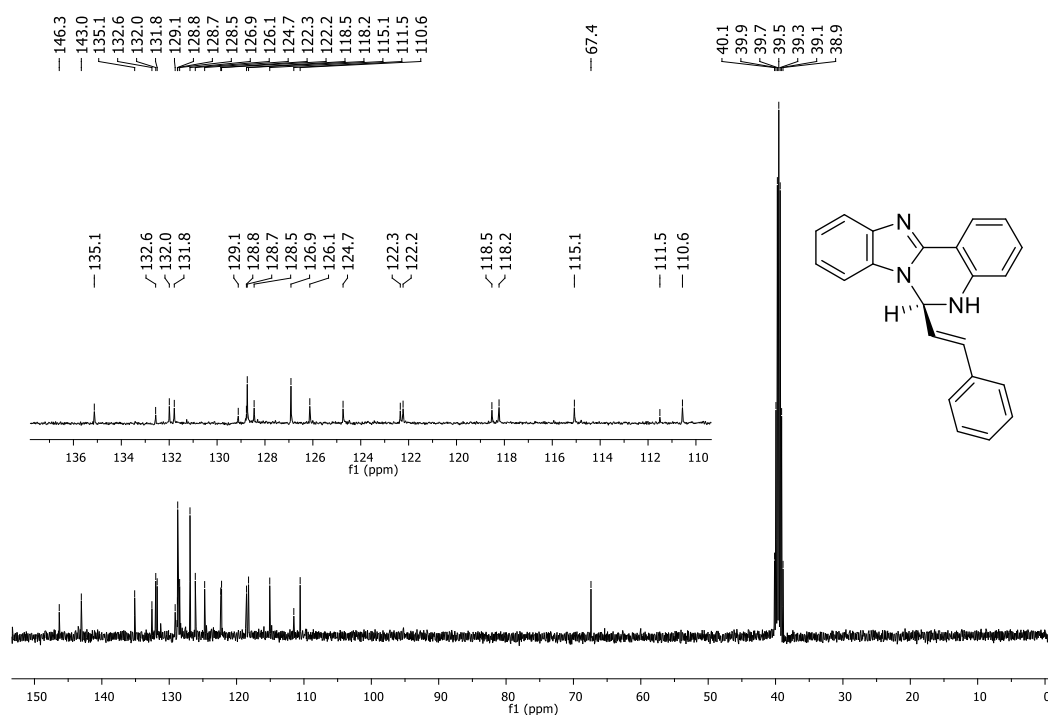


Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C do composto **1** em DMSO-*d*₆.

Alguns aspectos importantes podem ser observados nos espectros de RMN ^{13}C e DEPT-135 (Figura 17) da molécula **2**, que contribuiram para a elucidação estrutural. Os deslocamentos químicos dos carbonos em 111,6; 123,8; 124,2; 128,1; 130,1; 130,8; 131,5; 132,0; 133,0; 143,6; 144,1 e 147,8 ppm no espectro de ^{13}C e que no espectro DEPT-135 (em que só aparecem sinais de carbonos hidrogenados) não aparecem, confirmando que estes carbonos são quaternários. Foram encontrados 12 carbonos quaternários conforme o esperado para o composto **2**. Não foi observado nenhum sinal na fase negativa, visto que o composto **2** não apresenta carbonos

metilênicos (CH_2). Como a molécula não possui metilas (CH_3), os sinais que se apresentam em fase positiva no espectro do DEPT-135 podem ser atribuídos aos sinais relacionados aos carbonos metínicos (CH) em 67,0; 110,4; 114,8; 118,2; 118,7; 121,9; 122,0; 122,8; 124,8; 125,2; 125,6; 125,9; 126,6; 127,3; 128,2; 128,3 e 131,7 ppm. No total foram sinalizados 29 carbonos no espectro de ^{13}C , quando na verdade se esperava 30.

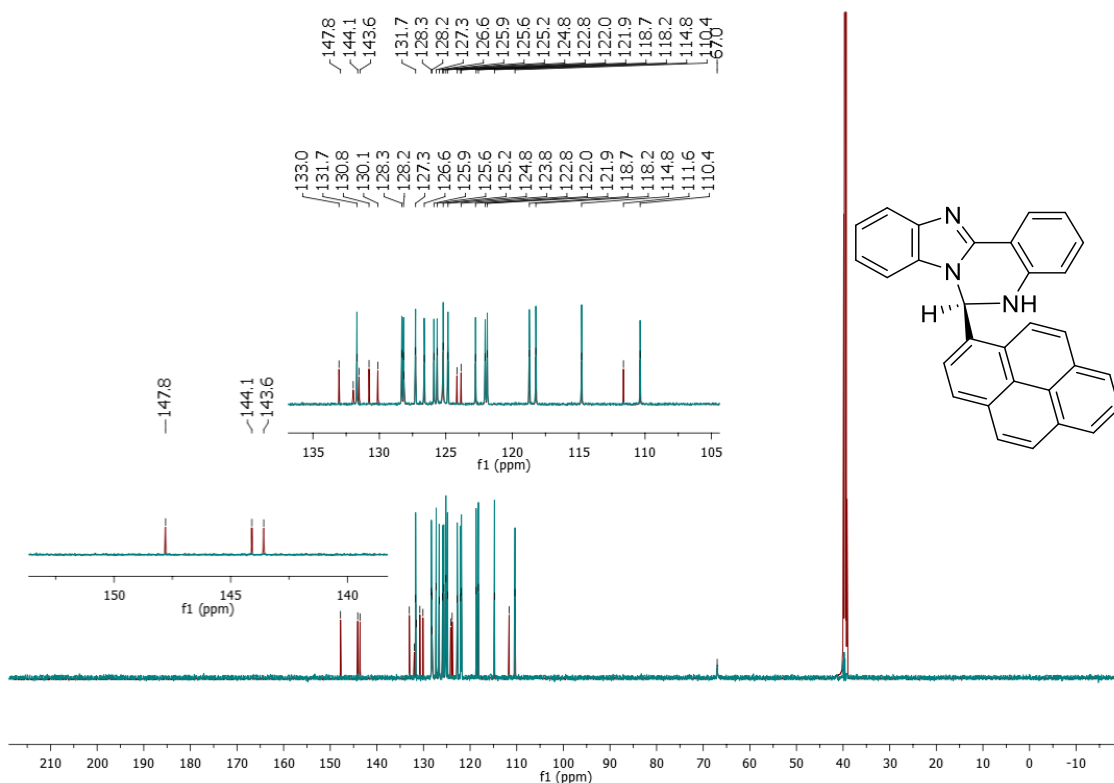


Figura 16: Espectro de RMN de ^{13}C (vermelho) do composto **2** com espectro de DEPT-135 sobreposto em verde.

4.1.4.3 RMN 2D HSQC

Com o RMN 2D HSQC foi possível confirmar os acoplamentos C/H (J^I) presentes em **2**. Conforme esperado, os sinais referentes aos carbonos quaternários e o relacionado ao H ligado a N não apresentaram acoplamento neste espectro. Portanto, o H que se apresentou como singleto em 7,71 ppm sem um ^{13}C correspondente, se refere ao hidrogênio do grupo N-H presente em **2**. O sinal de carbono em 67,4 ppm, referente ao carbono sp^3 , mostrou acoplamento com o H em 8,11 ppm (Figura 18). Outro ponto a ser destacado é o sinal de ^{13}C que aparece em 125,2 ppm (em ANEXO). O espectro de HSQC mostra para este sinal dois acoplamentos, logo há dois carbonos e não só um. Desta forma, são justificados os 30 carbonos presentes na estrutura de **2**. Antes sem esse experimento só haviam sido vistos 29 sinais de ^{13}C .

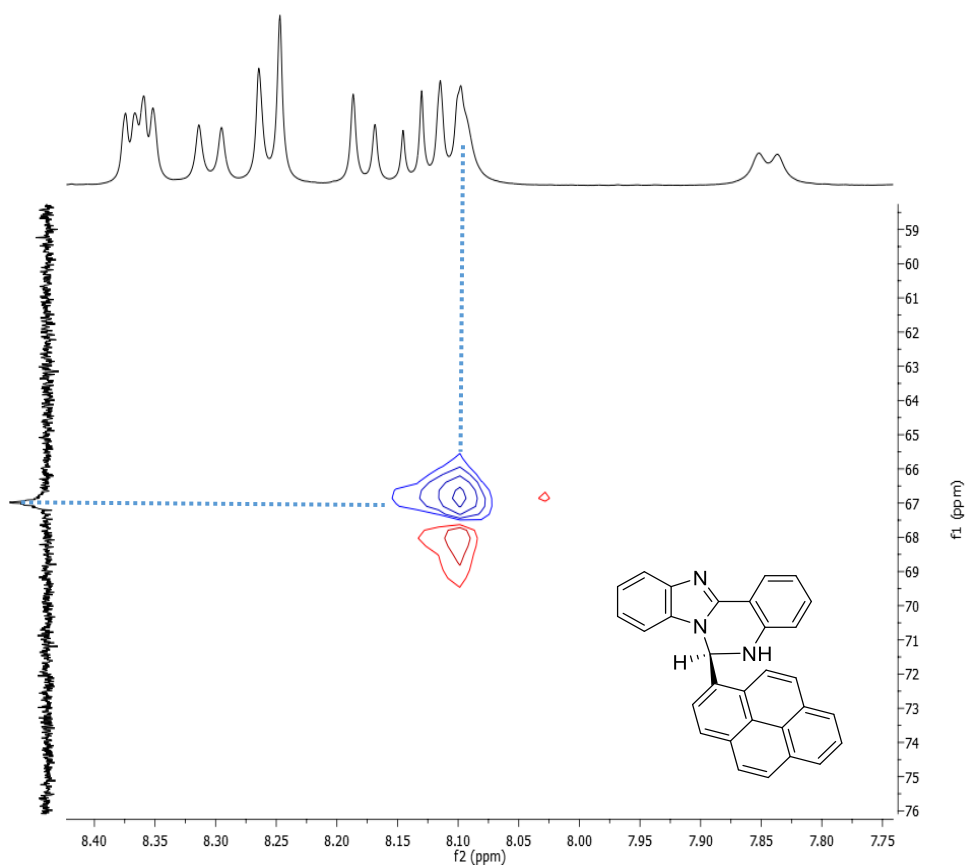


Figura 17: Espectro de RMN HSQC do composto **2** em DMSO-*d*₆.

4.2 Estudo fotofísico das moléculas sintetizadas

4.2.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de absorção de **1** e **2** em DMSO são apresentados na Figura 19. Para a molécula **1** foram observadas bandas de intensa absorção em 292 nm, 305 nm e 355 nm. Já para **2** foram observados máximos de absorção em 269 nm, 279 nm, 305 nm, 332 nm e 346 nm. Os valores de ϵ para cada comprimento de onda de absorção máxima estão registrados nas Tabelas 5 e 6 e os gráficos correspondentes encontram-se em ANEXOS. Os altos valores de ϵ ($\sim 10^3$ L/cm.mol) para estas bandas de absorção, podem indicar que estas correspondem a transições do tipo π - π^* .

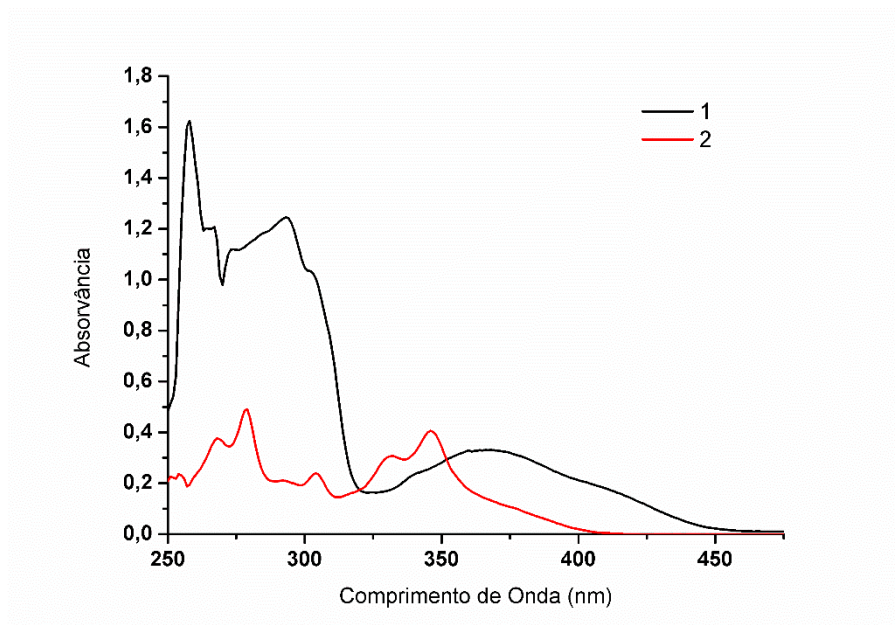


Figura 18: Espectro de absorção de **1** e **2** em DMSO ($3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente).

Tabela 5. Coeficientes de absorvidade molar do composto **1** em DMSO, nos máximos de absorção (292 nm, 305 nm, 355 nm).

Comprimento de Onda (nm)	Coefficiente de absorvidade molar (L/cm.mol)
292	35024,3
305	32709,3
355	12766,7

Tabela 6. Coeficientes de absorvidade molar do composto **2** em DMSO, nos máximos de absorção (269 nm, 279 nm, 305 nm, 332 nm e 346 nm).

Comprimento de onda (nm)	Coefficiente de absorvidade molar (L/cm.mol)
269	36752,1
279	47771,7
305	22410,4
332	29941,7
346	39674,6

4.2.1.1 Espectros de absorção dos precursores e compostos sintetizados

As iminas são muito instáveis em contato com umidade, pois a água desloca o equilíbrio em direção aos reagentes. Portanto, foi feita a análise da absorção dos compostos **1** e **2** em DMSO assim como de seus respectivos precursores. Afinal **1** e **2** poderiam estar hidrolisando, retornando assim para a amina precursora, considerando a alta higroscopicidade do DMSO.

Nas Figura 20 e 21, encontram-se os espectros de absorção de **1** e **2** em DMSO, respectivamente, assim como de seus precursores, mostrando diferentes absorções para as três moléculas em cada espectro. Logo, de fato eram espécies diferentes e não estava havendo interconversão por hidrólise.

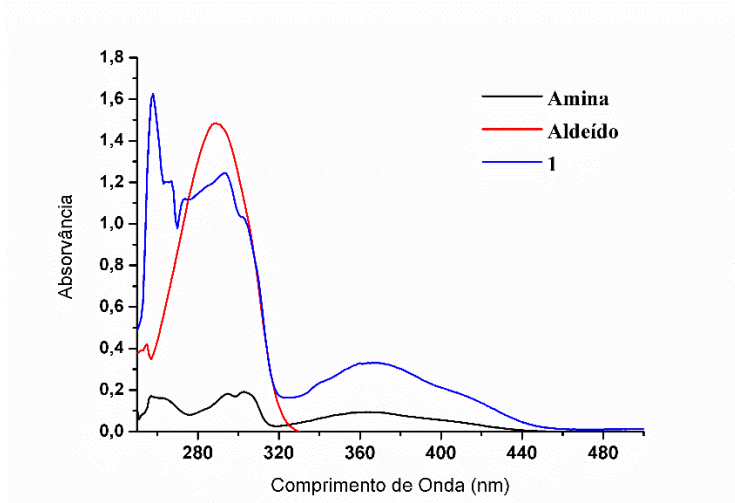


Figura 19: Espectro de absorção de **1** e dos seus precursores em DMSO.

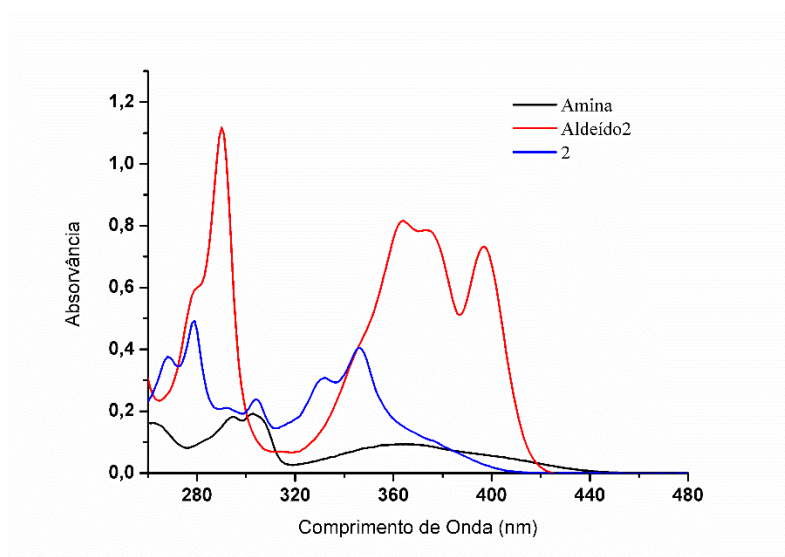


Figura 20: Espectro de absorção de **2** e dos seus precursores em DMSO.

4.2.1.2 Efeito do solvente na absorção das moléculas

Foi analisada a absorção de **1** em solventes de diferentes polaridades (Figura 21) e constatou-se que ao aumentar a polaridade do solvente houve um deslocamento batocrômico da banda de absorção, que pode ser um indício de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ou de variação de geometria entre o estado fundamental e o estado excitado. Para a confirmação disso, seria necessário um estudo mais aprofundado. A polaridade dos solventes neste trabalho está levando em consideração a constante dielétrica de cada um, quanto maior a constante dielétrica mais deslocado para o vermelho está o espectro. Destaca-se o espectro de absorção em DMSO, onde apresentou-se uma banda de absorção na região visível. Tal comportamento será discutido mais adiante.

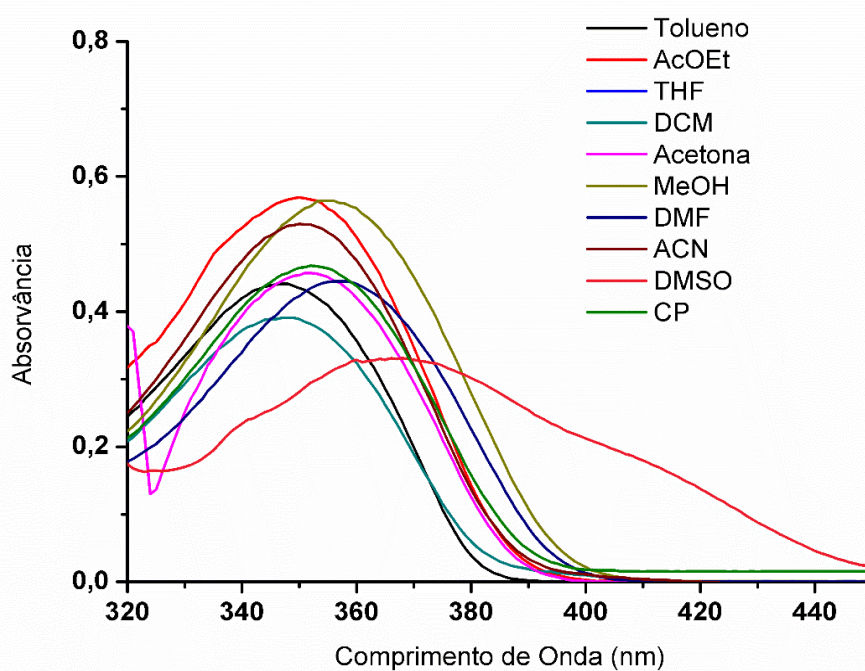


Figura 21: Espectro de absorção de **1** em solventes de polaridade diferentes.

Na Figura 22 observa-se o espectro de absorção da molécula **2** nos mesmos solventes da anterior, mas este apresenta um comportamento diferente. Quando aumento a polaridade do solvente, é observado um deslocamento hipsocrômico da banda de maior energia.

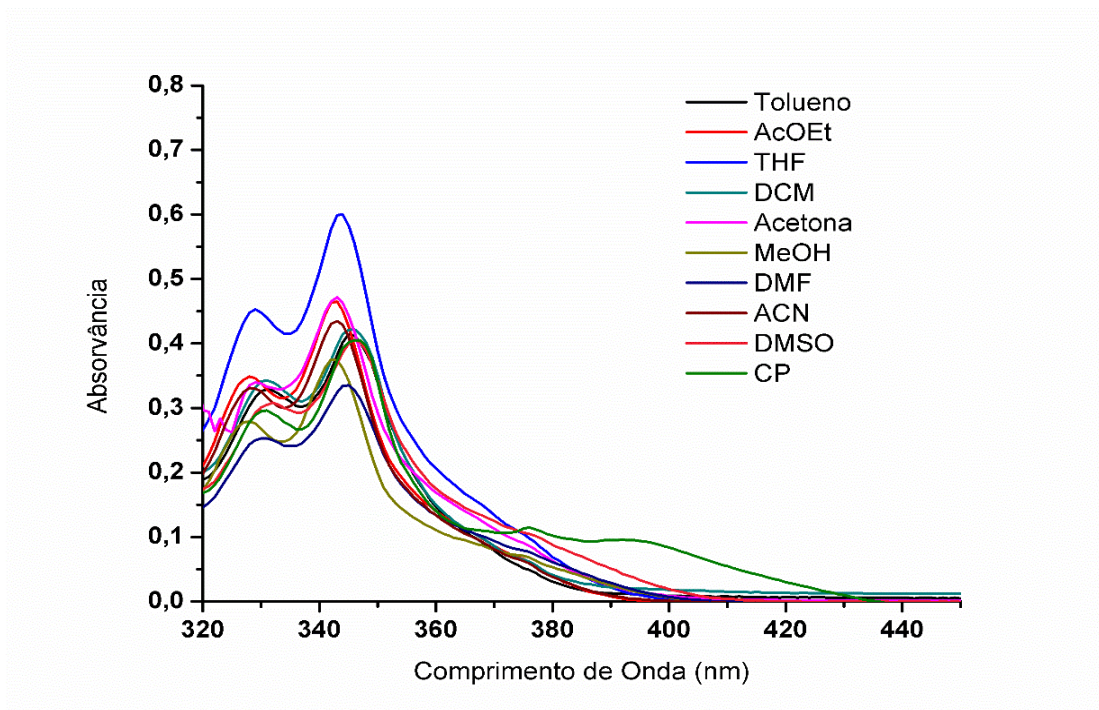


Figura 22: Espectro de absorção de **2** em solventes de polaridade diferentes.

A cor apresentada por **1** em solução sob luz branca e sob luz UV pode ser observada na Figura 23, onde foram utilizados os mesmos solventes usados na obtenção do espectro de absorção.

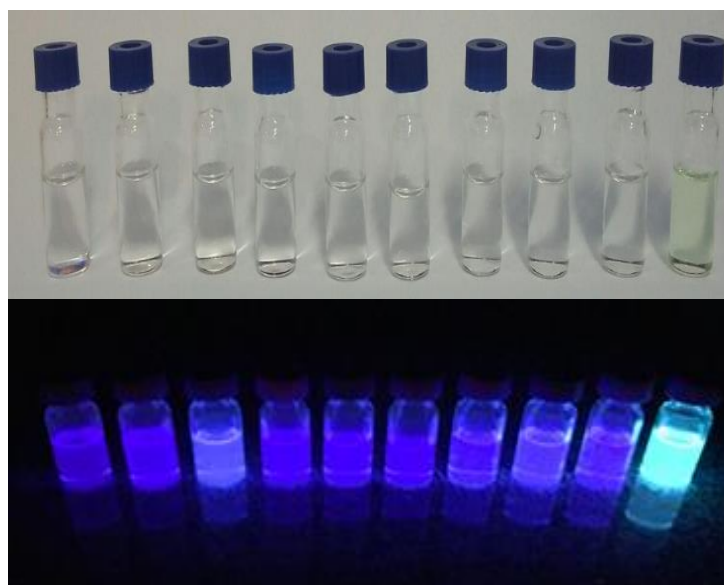


Figura 23: Solução $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de **1** em tolueno, DCM, MeOH, THF, AcOEt, Acetona, ACN, CP, DMF, DMSO, respectivamente da esquerda para a direita.

Na Figura 23 é nítida a mudança de cor em DMSO em comparação aos demais solventes, por isso poderia ser analisado o uso de **1** como um sensor para DMSO sendo necessário mais estudos conclusivos. Já o composto **2** apresentou um comportamento bem diferente nestes mesmos solventes, conforme pode ser visto na Figura 24, onde a cor de fluorescência variou do azul ao amarelo.

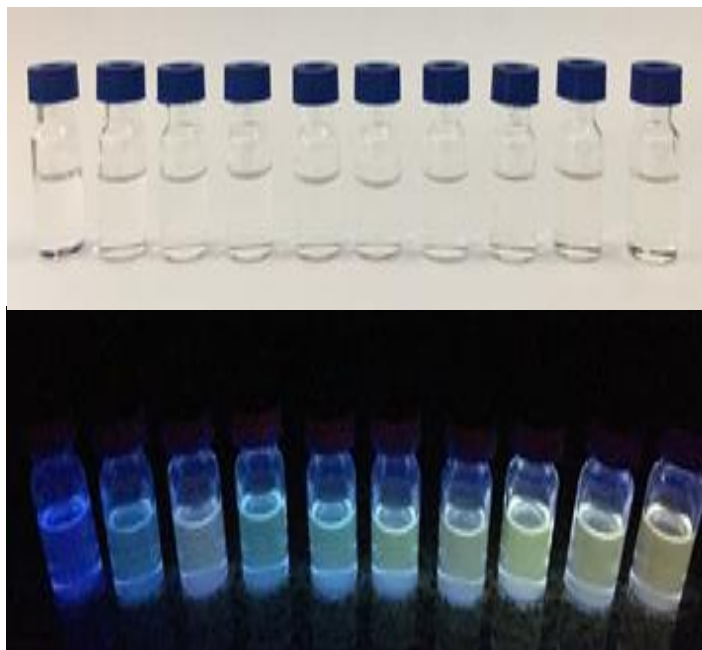


Figura 24: Solução 2×10^{-4} mol.L⁻¹ de **2** em tolueno, DCM, MeOH, THF, AcOEt, Acetona, ACN, CP, DMF, DMSO, respectivamente da esquerda para a direita.

4.2.2 Espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário

4.2.2.1 Efeito do solvente na emissão

Na Figura 25, o espectro de emissão da molécula **1** apresenta um deslocamento batocrômico das bandas a medida que se aumenta a polaridade dos solventes. Em DMSO foram observadas 2 bandas de emissão em 440 nm e 480 nm, o pode ser um indício de duas estruturas presentes em equilíbrio neste solvente, enquanto nos demais apresentaria uma única estrutura. Para a confirmação desta possível ocorrência, foi feito um espectro de emissão resolvido no tempo com variação de temperatura, que será discutido adiante.

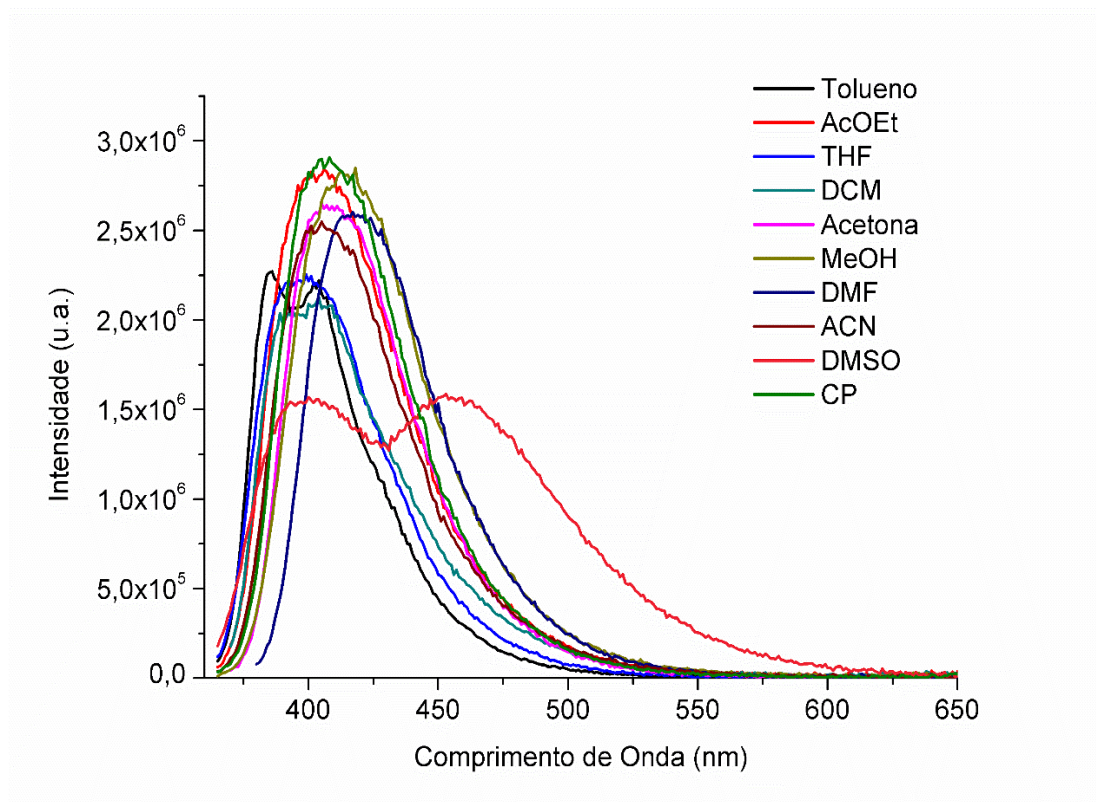


Figura 25: Espectro de emissão de **1** em diferentes solventes.

Já para a molécula **2**, observa-se não só um deslocamento batocrômico das bandas com o aumento da polaridade do solvente, mas também o aumento da intensidade de emissão em tolueno e diclorometano.

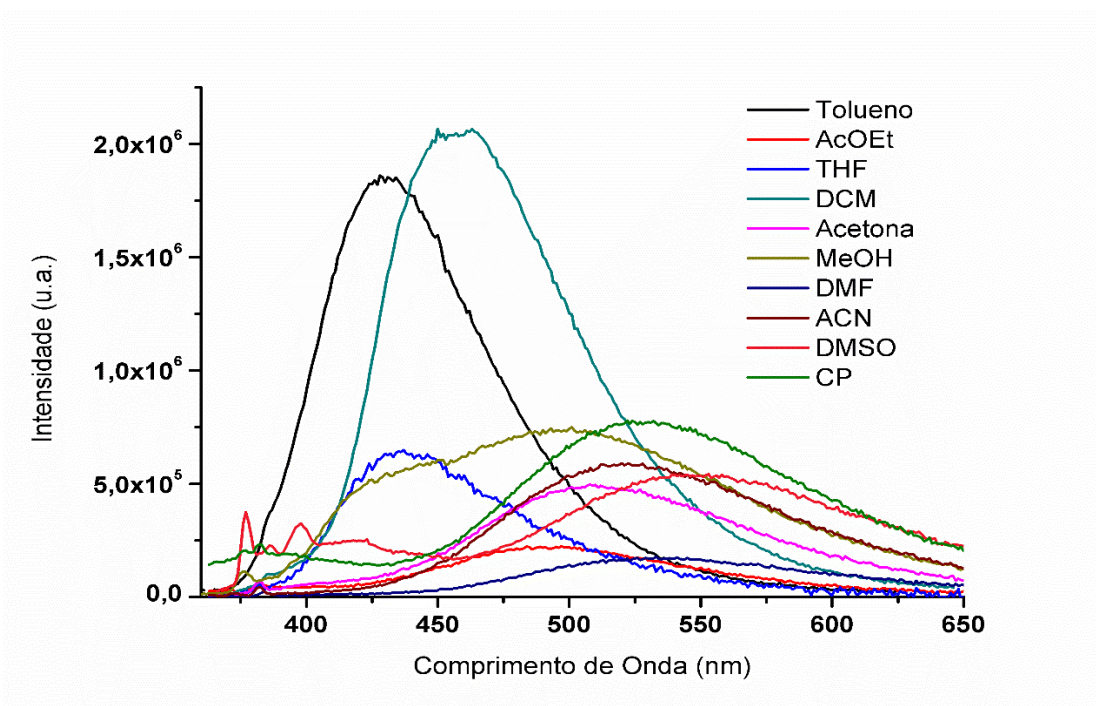


Figura 26: Espectro de emissão de **2** em diferentes solventes.

Comparando os dois espectros de emissão (Figura 25 e 26), observa-se que há um maior deslocamento das bandas de **2** nos diferentes solventes do que no espectro de **1**. O que de fato era esperado visto que **2** apresenta diferentes cores na emissão nos diferentes solventes (Figura 24), enquanto a **1** apresenta cor violeta na maioria dos solventes e azul-esverdeado apenas em DMSO.

Os deslocamentos de Stokes (em cm^{-1}) das bandas de **2** foram analisados em função da polarizabilidade de cada solvente empregado, segundo o Diagrama de Lippert-Mataga (Figura 27). Neste diagrama não foi observada uma tendência linear dos pontos, o que significa que o deslocamento das bandas da molécula **2** não está restrito apenas ao efeito do solvente.

Tabela 7. Dados para o gráfico de Lippert-Mataga.

Solventes	Deslocamento de Stokes (cm^{-1})	Polarizabilidade
Tolueno	5783,6	0,013
AcOEt	8870,5	0,201
THF	6271,2	0,210
DCM	7293,5	0,217
Acetona	9546,6	0,284
MeOH	9239,0	0,308
DMF	10223,7	0,274
ACN	10034,0	0,305
DMSO	10770,5	0,263
CP	10117,5	0,287

(PEREIRA et al., 2006)

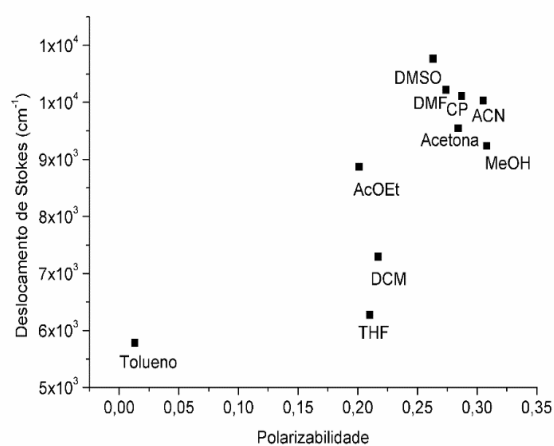


Figura 27: Diagrama de Lippert-Mataga para o composto **2** em diferentes solventes.

Utilizando o λ_{em} máximo (em nm) de **2** nos diferentes solventes e a energia de transição molar para o corante CR tabelado (em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), foi possível plotar um gráfico para observar o comportamento solvatocrômico da molécula (Figura 28). No gráfico de $E_T(30)$ é possível verificar uma tendência linear mostrando a correlação entre o aumento da polaridade e o aumento do momento dipolo do estado excitado. Segundo a Tabela 8, podemos notar que os solventes polares estabilizam o estado excitado, pois deslocam o comprimento de onda de emissão para o vermelho, o que sugere que o estado excitado apresenta caráter polar.

Tabela 8. Dados para o diagrama de $E_T(30)$ da molécula **2**.

Solventes	λ_{em} (nm)	$E_T(30)$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Tolueno	431	33,9
AcOEt	493	38,1
THF	437	37,4
DCM	461	39,4
Acetona	510	42,2
MeOH	500	55,4
DMF	533	43,2
ACN	523	45,6
DMSO	549	45,1

(MARCUS, 1999)

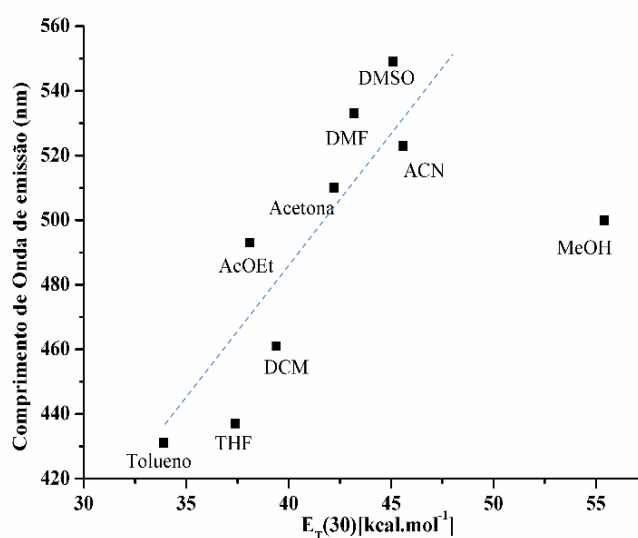


Figura 28: Diagrama de $E_T(30)$ para a molécula **2**.

4.2.2.2 Efeito da concentração na emissão

Foram preparadas soluções $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{abs}= 3.692$, $\lambda_{\text{exc}}= 370 \text{ nm}$), $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{abs}= 3.485$, $\lambda_{\text{exc}}= 370 \text{ nm}$) e $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{abs}=0.122$, $\lambda_{\text{exc}}=370 \text{ nm}$) da molécula **1** em DMSO, a fim de verificar o comportamento da banda de emissão em DMSO. Inicialmente, supôs-se haver a formação de dímero da molécula **1** em DMSO e não nos demais solventes (uma banda representando o monômero e a outra, o dímero).

Conforme pode ser visto na Figura 29, foi observado em solução diluída de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ uma proporção de intensidade 1:1 das duas bandas, mas à medida que a concentração foi aumentada, a banda de emissão de maior comprimento de onda se sobressaiu em intensidade se relacionada à outra de menor comprimento de onda.

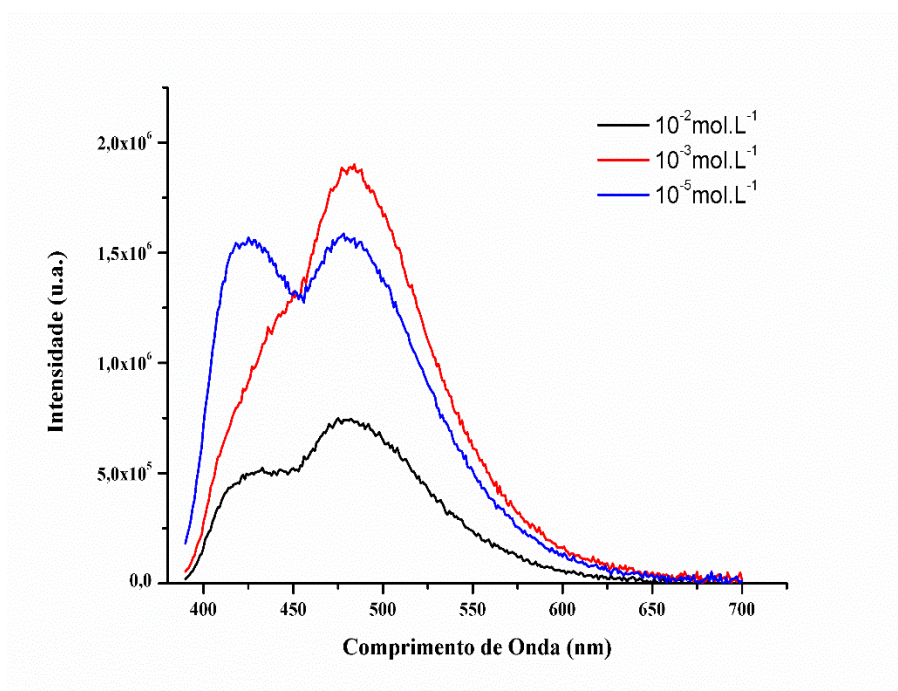


Figura 29: Espectro de emissão de **1** em soluções $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO (3 repetições, $\lambda_{\text{exc}}=370 \text{ nm}$).

Cabe ressaltar que também foram preparadas as soluções $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO, mas em $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ a molécula não apresentou fluorescência observável e em $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ observou-se baixa fluorescência, sendo necessário acumular 5 vezes mais se comparado as mais concentradas para se observar a banda de fluorescência. Em $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ o espectro de emissão de **1** continuou apresentando 2 bandas, mas com um pequeno ombro na banda de maior comprimento de onda, o que pode ser visto na Figura 30.

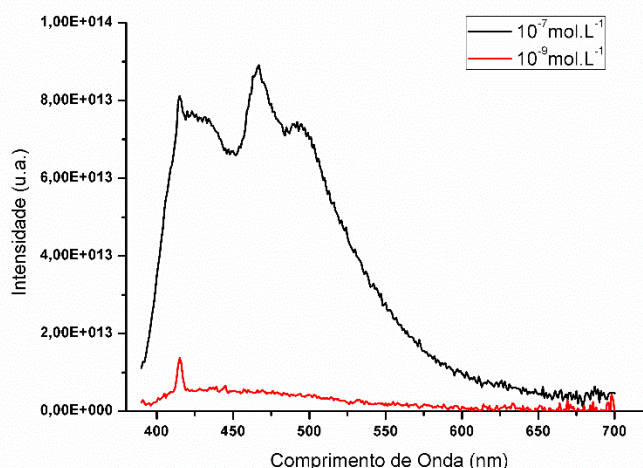


Figura 30: Espectro de emissão das soluções $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ de **1** em DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$).

Já o composto **2** em DMSO, em diferentes concentrações, apresentou uma banda de emissão menos intensa em 417 nm e uma segunda banda mais intensa em 545 nm (Figura 31). Como foi observada a segunda banda mesmo na solução mais diluída, em $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, supõe-se que pode ter ocorrido a formação de um excíplexo interno em DMSO. Tal indício seria confirmado pelo tempo de vida da molécula.

Excíplexos são complexos no estado excitado. Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada com uma molécula não excitada (elétron doadora ou receptora) (VALEUR, 2001). Este fenômeno fotofísico quando molecular é detectado em altas concentrações de espécies colidindo durante o tempo de vida do estado excitado. Todavia a molécula **2** seria excíplexo interno onde parte da molécula estaria excitada encontrando outra parte da mesma molécula, mas que estivesse no estado fundamental. Isso tudo em um espaço e tempo muito curto.

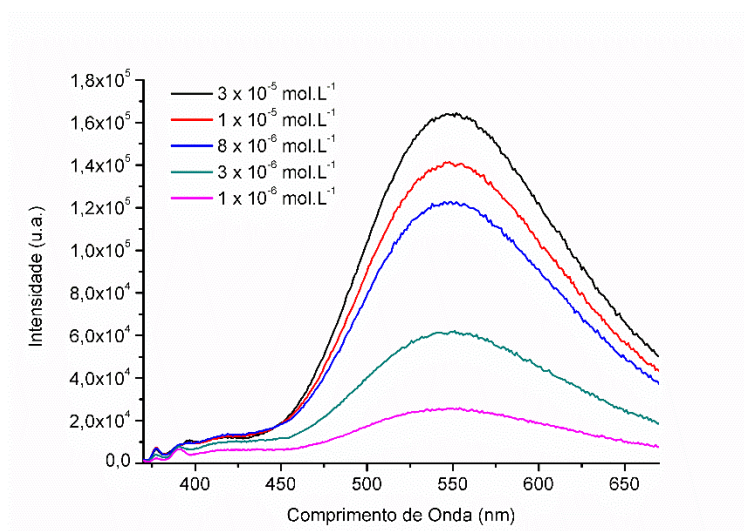


Figura 31: Efeito da concentração na emissão de **2** em DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$).

4.2.3 Rendimento quântico de fluorescência

Utilizando a esfera de integração, foram obtidos os rendimentos quânticos de fluorescência para **1** (solução $1,37 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e **2** (solução $4,56 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMSO, conforme pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9. Rendimento quântico de fluorescência para os compostos **1** e **2** em DMSO.

Compostos	λ_{em}	Absorvância	Φ_f
1	370 nm	0.145	0,35
2	346 nm	0.181	0,13

4.2.4 Espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo

Os decaimentos do tempo de vida para a solução de **1** em DMSO foram feitos em 4 comprimentos de onda de emissão (410 nm, 440 nm, 480 nm e 620 nm), dentre eles os 2 pontos máximos de emissão das 2 bandas de **1** em DMSO (440 nm e 480 nm) e tanto 1 ponto de início da banda de menor comprimento de onda (410 nm) quanto 1 ponto de final da banda de maior comprimento de onda (620 nm).

Foram observados 2 tempos de vida nos 4 comprimentos de onda, mas há um aumento da porcentagem do tempo de vida mais longo com o aumento do comprimento de onda de emissão. O fato de ter dois tempos de vida, mostra a existência de duas espécies em solução, mas uma tem tempo de vida curto (aproximadamente 3 ns) e uma tem tempo de vida mais longo (aproximadamente 10 ns), conforme pode ser visto na Tabela 10. Os decaimentos referentes a Tabela 10 encontram-se em ANEXOS.

Tabela 10. Tempos de vida obtidos para **1** em solução $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO.

λ_{em}	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	χ^2
410 nm	3,1269 (80,81%)	7,0534 (19,19%)	1,223
440 nm	3,1947 (45,86%)	9,7663 (54,14%)	1,280
480 nm	3,7464 (13,47%)	10,2495 (86,53%)	1,819
620 nm	5,7413 (36,66%)	11,1569 (63,34%)	1,119

Para o composto **2** em DMSO foi observado um tempo de vida só em 495 nm (comprimento de onda de máxima emissão), conforme pode ser visto na Figura 32 e Tabela 11.

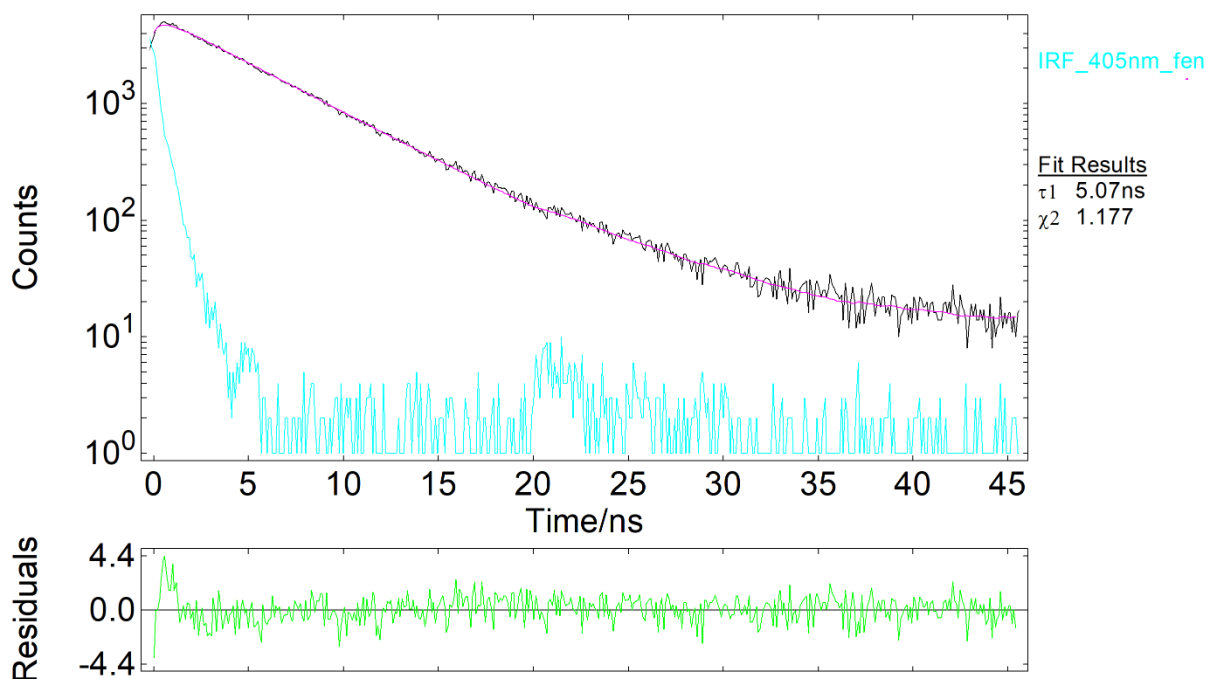


Figura 32: Decaimento da emissão de **2** em DMSO, sendo monitorado a 495 nm com laser de 405 nm.

Tabela 11. Tempos de vida obtidos para **2** em solução $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em DMSO.

λ_{em}	τ_1 (ns)	χ^2
495 nm	5,0661 (100%)	1,177

4.2.5 TRES e cálculo da entalpia de isomerização experimental

Para avaliar a existência de duas estruturas e possível explicação de quais seriam as estruturas presentes na solução de **1** em DMSO, foi obtido o TRES variando a temperatura de 25°C a 105°C (de 20 em 20 °C).

Foram observadas 2 espécies, a 25°C, nos tempos 15,9 ns e 52,9 ns após o pulso do laser, com predomínio da segunda banda em 540 nm em detrimento da primeira (Figura 33). Portanto, em temperatura ambiente tem-se duas espécies em solução, mas uma das espécies é a principal.

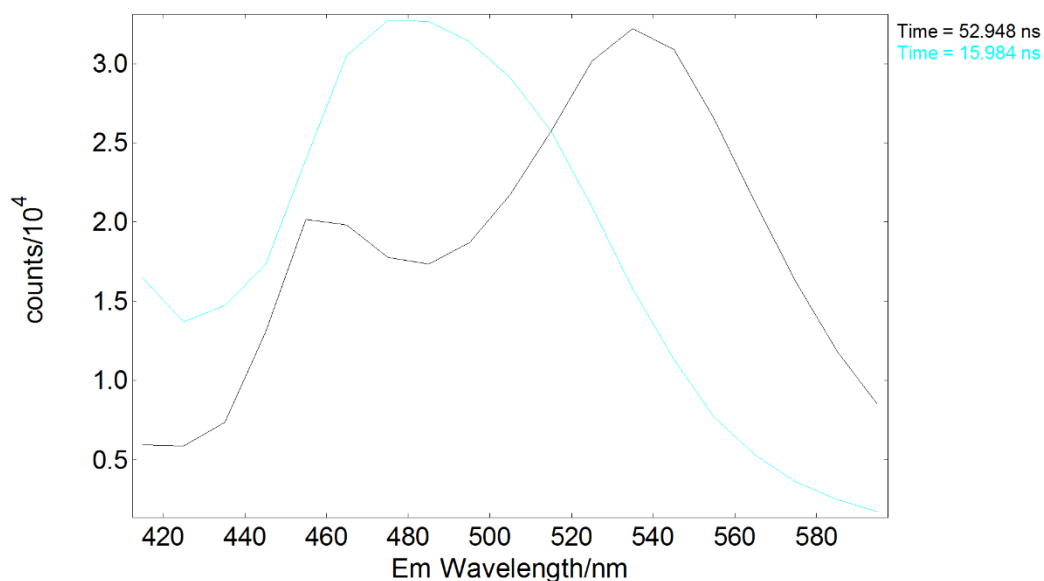


Figura 33: Espectros de emissão de fluorescência de **1** em DMSO obtidos após 15,984 ns (azul claro) e 52,948 ns (preto) depois do pulso do laser, a 25°C.

Já na Figura 34 observa-se a segunda banda sendo transformada na primeira em função da temperatura (105°C). Esse é um sinal de que pode estar ocorrendo a isomerização do composto **1** em DMSO com o calor.

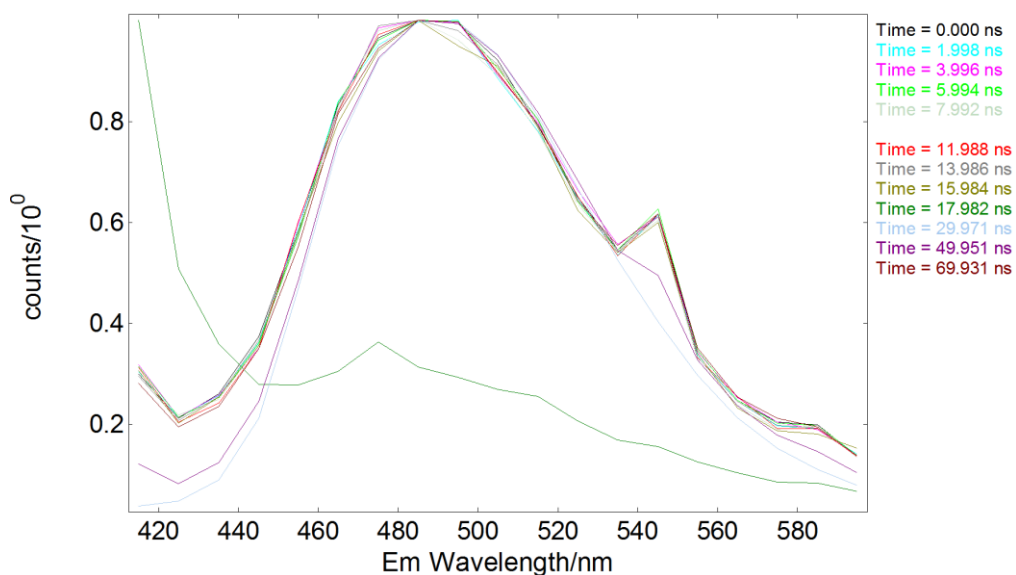
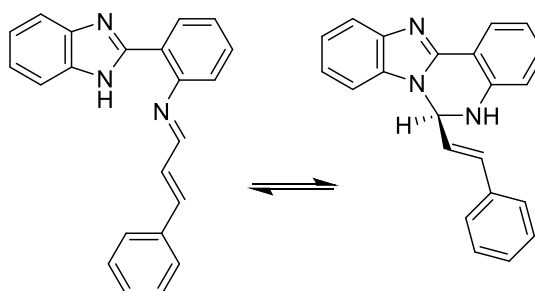


Figura 34: TRES normalizado da solução $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de **1** em DMSO a 105 °C.

Deste modo teríamos duas estruturas possíveis para **1** presentes em solução de DMSO: uma aberta e outra fechada, conforme pode ser visto no Esquema 4. Assim a estrutura proposta por RMN está coerente com a estrutura fechada de **1** em solução; por outro lado, a existência das duas bandas na emissão está justificada pela presença das duas estruturas. Este

comportamento não é o mesmo que no estado sólido, uma vez que a estrutura estaria principalmente na forma aberta (devido as bandas de estiramento N=C de imina).



Esquema 4: Estruturas possíveis para o composto **1** em solução com DMSO.

Com os dados obtidos do TRES (Tabela 12) foi possível plotar o diagrama de Van't Hoff e assim calcular a variação entalpia de isomerização.

Tabela 12. Dados do TRES para solução 10^{-2}mol.L^{-1} do composto **1** em 545 nm (fatiamento do espectro de emissão para o FIT= 20 nm).

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	I _{máx} (u.a.)	LnI _{máx}
25	298,15	$3,35 \times 10^{-3}$	$3,472 \times 10^{-1}$	-1,0578
45	318,15	$3,14 \times 10^{-3}$	$4,102 \times 10^{-1}$	-0,8911
65	338,15	$2,96 \times 10^{-3}$	$4,254 \times 10^{-1}$	-0,8547
85	358,15	$2,79 \times 10^{-3}$	$4,637 \times 10^{-1}$	-0,7685
105	378,15	$2,64 \times 10^{-3}$	$6,194 \times 10^{-1}$	-0,479

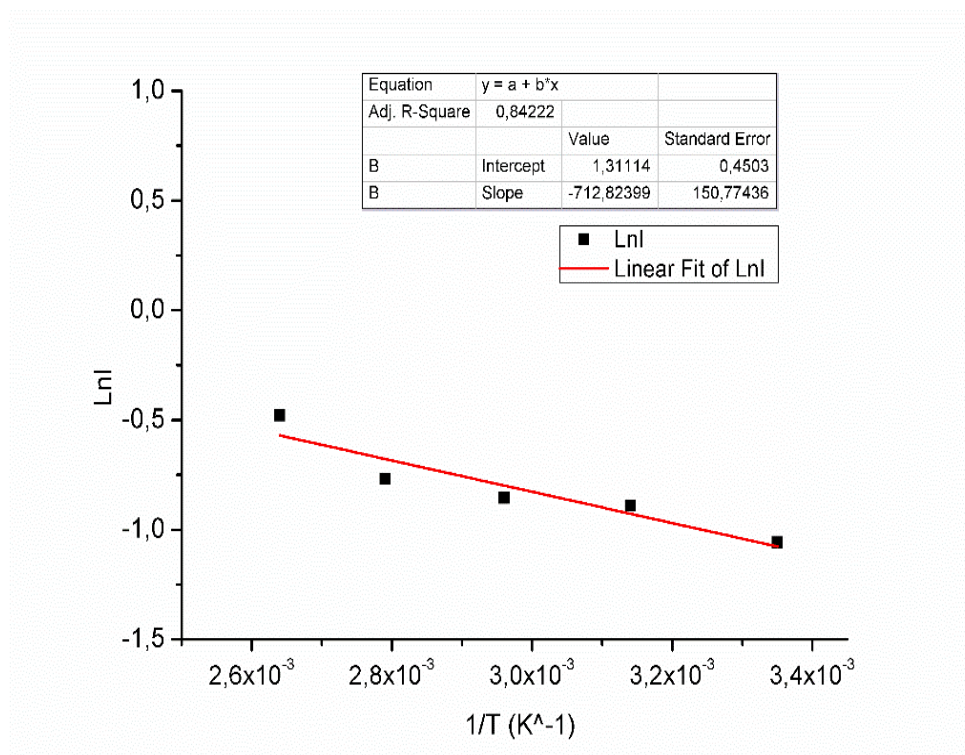


Figura 35: Diagrama de Van't Hoff para o cálculo da entalpia de isomerização de **1** em DMSO.

A partir do coeficiente angular da reta ($-\frac{\Delta H}{R}$) da Figura 35, foi obtida a variação de entalpia de isomerização em 1,42 kcal/mol. Este cálculo de entalpia também foi feito em paralelo pelo professor Rodrigo Corrêa no programa Gaussian 09 B3lyp/6-311++G**, mas considerando a molécula **1** no vácuo. Através do programa foi obtida $\Delta H = 1,2$ kcal/mol, valor próximo do encontrado experimentalmente.

Portanto, os valores encontrados para ΔH (experimental e calculado) foram bem próximos e verificou-se que a estrutura mais estável é a da molécula **1** fechada.

Na Figura 33, é previsto que a banda em 540 nm seja referente a estrutura fechada, pois nessa conformação a nuvem π aumenta e tendo aumento de conjugação há deslocamento para o vermelho. Já a banda em 480 nm pode ser atribuída a estrutura aberta, que com uma nuvem π menor apresenta deslocamento hipsocrômico.

5 CONCLUSÃO

A síntese dos compostos **1** e **2** resultou em produtos puros segundo o observado pelo espectro de HRMS e pelo ponto de fusão. As duas moléculas também foram caracterizadas pelo espectro de IV, que confirmou a presença dos grupos funcionais e pelos espectros de RMN de

^1H e ^{13}C em $\text{DMSO-}d_6$, somados às análises de DEPT-135 e HSQC. Segundo os espectros de RMN as duas moléculas se encontram com suas estruturas fechadas em solução de DMSO.

Em seguida, as moléculas foram caracterizadas segundo a absorção na região do UV-vis em solventes de polaridades diferentes e quanto a emissão de fluorescência apresentada neles. Foi observado um alto solvatocromismo de **2** e formação de excíplexo.

Por fim, foram feitas a determinação do tempo de vida das duas moléculas em DMSO e a análise do TRES de **1** também em DMSO (de 20°C a 105°). Quanto a análise de FRT, **1** apresentou 2 tempos de vida (3 e 10 ns) e **2** apresentou um só (5 ns). O TRES mostrou que a estrutura estável de **1** em DMSO é a forma fechada, confirmando assim o que havia sido analisado no RMN e nas demais caracterizações fotofísicas.

O comportamento diferenciado de **1** em DMSO pode ter como justificativa a estrutura fechada enquanto nos demais solventes talvez apresente estrutura aberta. A seletividade da molécula **1** é bem evidente quanto a DMSO, o que desperta bastante interesse quanto ao seu uso como um sensor para DMSO.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Síntese do composto **1** metilado (Figura 36), pois assim o hidrogênio seria impedido pelo grupamento metila evitando a ciclização da molécula em DMSO.

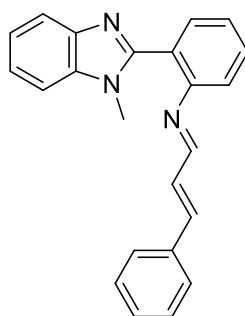


Figura 36: Composto **1** metilado.

- Difração por raio-X dos cristais já obtidos de **1** e **2**.
- TRES do composto **1** em solução 10^{-4} mol.L $^{-1}$ em DMSO.
- Análise da absorção e emissão do composto **1** em tolueno com adição quantitativa de DMSO, para avaliação de **1** como sensor para DMSO.
- RMN de ^{13}C dos compostos **1** e **2** em outros solventes.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Atkins' Physical Chemistry**. 8. ed. New York: Great Britain by Oxford University Press, 2006.

CARDOZO, Amanda Paula. **Síntese e avaliação do solvatocromismo de dois piridínio- N - fenolatos em solventes puros**. 2016. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2016.

DA SILVA, Cleiton M. et al. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1–8, 2011.

DALAPATI, Sasanka; JANA, Sankar; GUCHHAIT, Nikhil. Anion recognition by simple chromogenic and chromo-fluorogenic salicylidene Schiff base or reduced-Schiff base receptors. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 129, p. 499–508, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.090>>

DE MELLO, John C.; WITTMANN, H. Feli.; FRIEND, Richard H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 230–232, 1997.

DE MELO, Carlos Eduardo Albino. **Síntese e avaliação do solvatocromismo de iminas contendo um grupo fenolato elétron-doador e grupos 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores**. 2016. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2016.

HARIFI-MOOD, Ali Reza; RAHMATI, Masoud; GHOLAMI, Mohammad Reza. Solvent Polarity and Hydrogen Bond Effects on Nucleophilic Substitution Reaction of 2-Bromo-5-nitrothiophene with Piperidine. **International Journal of Chemical Kinetics**, [s. l.], v. 43, p. 185–190, 2011.

HORIUCHI, Sachio et al. Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles. **Nature Communications**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 1308, 2012. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/ncomms2322>>

HUSSAIN, Zainab et al. Synthesis and characterization of Schiff's bases of sulfamethoxazole. **Organic and Medicinal Chemistry Letters**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1–4, 2014. Disponível em: <<http://orgmedchemlett.springeropen.com/articles/10.1186/2191-2858-4-1>>

JIMÉNEZ-SÁNCHEZ, Arturo; FARFÁN, Norberto; SANTILLAN, Rosa. Multiresponsive

photo-, solvato-, acido-, and ionochromic Schiff base probe. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 119, n. 24, p. 13814–13826, 2015.

KÖNIG, Burkhard. **Chemical photocatalysis**. Burkhard K ed. Regensburg: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2013.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l.: s.n.].

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000400025&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>

MARCUS, Yizhak. **The Properties of Solvents**. John Wiley ed. Jerusalem: Wiley, 1999. v. 53

MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 8. ed. México: Cengage Learning, 2012.

MUKHERJEE, Manjira et al. A quinazoline derivative as quick-response red-shifted reporter for nanomolar Al³⁺ ions applicable to living cell staining. **The Royal Society of Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 109, p. 64014–64020, 2014.

NANDI, Leandro G. et al. Nitro-substituted 4-[(phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and their use as solvatochromic switches and as probes for the investigation of preferential solvation in solvent mixtures. **Journal of Organic Chemistry**, [s. l.], v. 77, n. 23, p. 10668–10679, 2012.

NICOLINI, Jaqueline. **Deteção de analitos neutros e aniônicos através do uso de sensores cromogênicos baseados na competição de uma merocianina solvatocrômica e do substrato por uma unidade receptora**. 2007. Universidade Regional de Blumenau, [s. l.], 2007.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. [s.l.] : Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, R. V et al. Solvent effect on the photophysical properties of. **Photochemistry and Photobiology**, [s. l.], n. Scheme 1, p. 11446–11454, 2006.

QIN, Wenling et al. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. **Molecules**, [s. l.], v. 18, n. 10, p. 12264–12289, 2013.

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

REICHARDT, Christian. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Updated an ed. Marburg: WILEY-VCH, 2003. 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+i+n+organic+chemistry&ots=0eT8j5wtpI&sig=UqYyDB-pE_DkuyaXPLKVHv1dkeY>

SANTOSH, P. C.; PANDEYA, S. N.; PATHAK, Ashish K. Benzimidazole: a Versatile Chemical Entity. **International Journal of Research in Ayurveda & Pharmacy**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 1726–1737, 2011.

SILVA, Rodrigo Borges Da. **Síntese de novos benzimidazóis e aziridinas contendo calcogênios**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

SOTOMAYOR, Maria D. P. T. et al. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 1755–1774, 2008.

STURION, Domingos José et al. Efeitos hepatotóxicos e nefrotóxicos do dimetil sulfóxido em aplicações tópicas em cães. **UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 41–47, 1999.

UDHAYAKUMARI, D. et al. Simple imine linked colorimetric and fluorescent receptor for sensing Zn²⁺ ions in aqueous medium based on inhibition of ESIPT mechanism. **Tetrahedron Letters**, [s. l.], v. 52, n. 36, p. 4631–4635, 2011. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.06.097>>

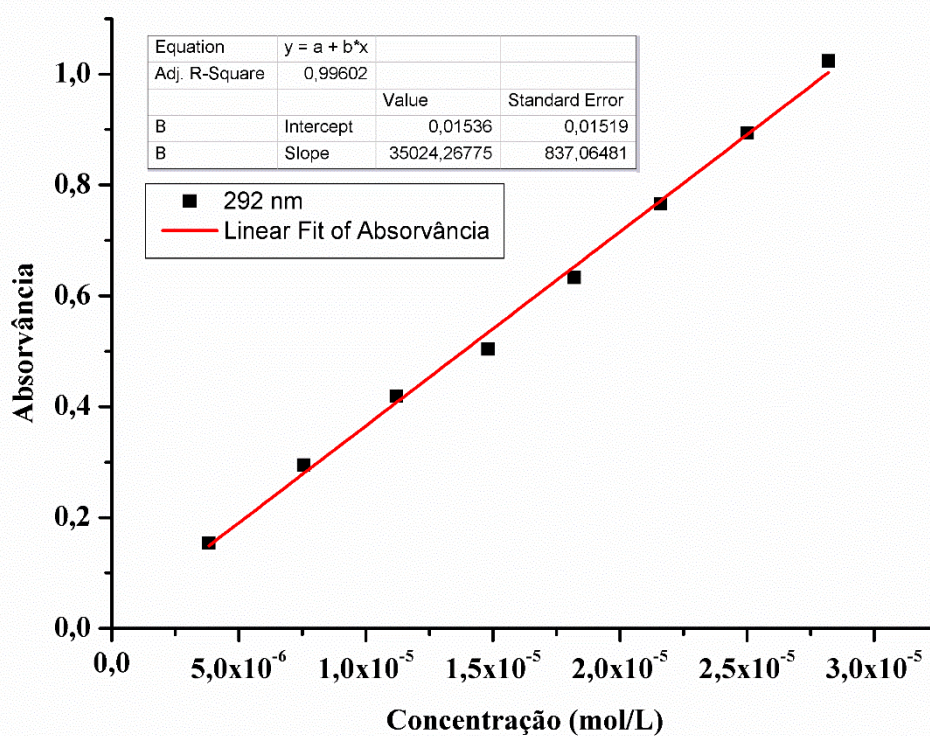
VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. [s.l.] : Wiley-VCH, 2001. v. 8 Disponível em: <<http://www.citeulike.org/group/2000/article/2395562>>

WIETHAUS, Guilherme. **Síntese e caracterização de novas iminas com aplicação em óptica não-linear**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2010.

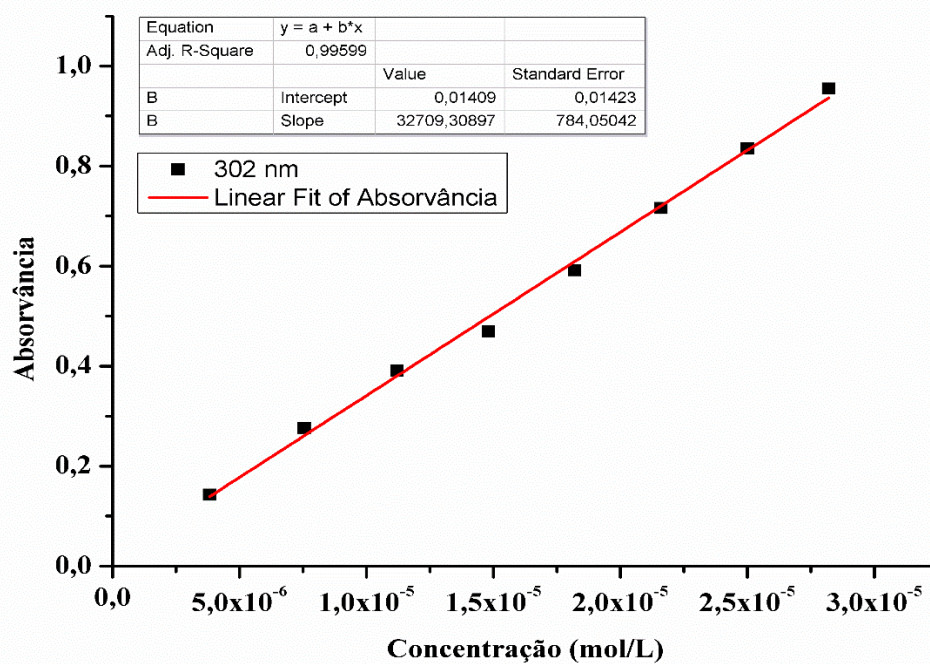
WRIGHT, John B. BENZIMIDAZOLE: A VERSATILE CHEMICAL ENTITY. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 3, p. 397–541, 1951.

YONEHARA, H. et al. Construction of a dimethyl sulfoxide sensor based on dimethyl sulfoxide reductase immobilized on a au film electrode. **Anal Sci**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 55–58, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17213624>>

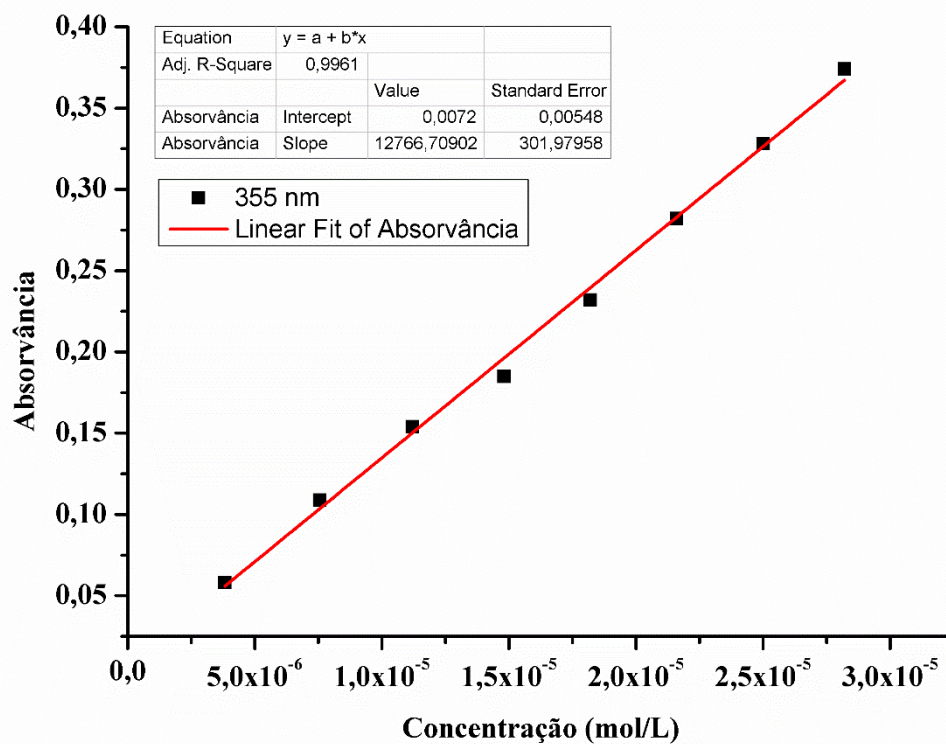
ANEXOS



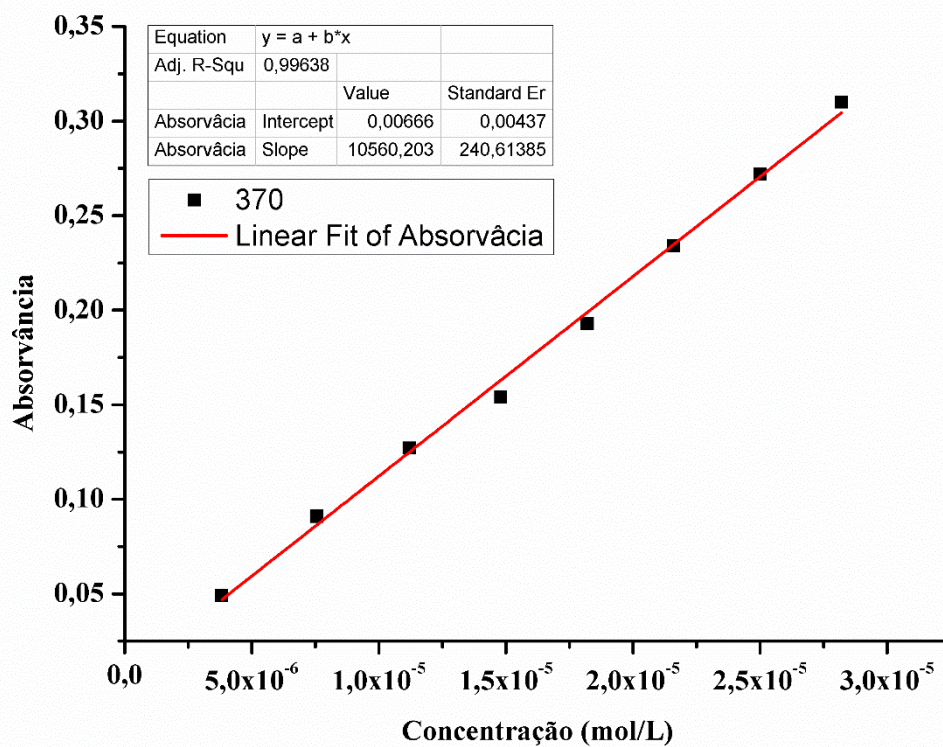
Anexo 1: Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 292 nm (DMSO).



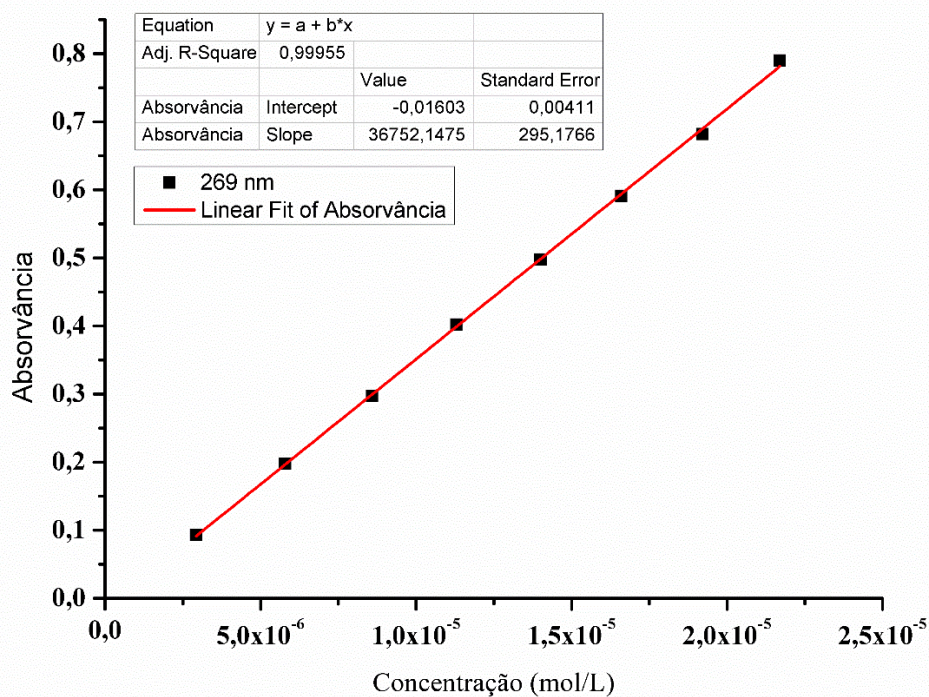
Anexo 2: Coeficiente de absorvidade molar de 1 em 302 nm (DMSO).



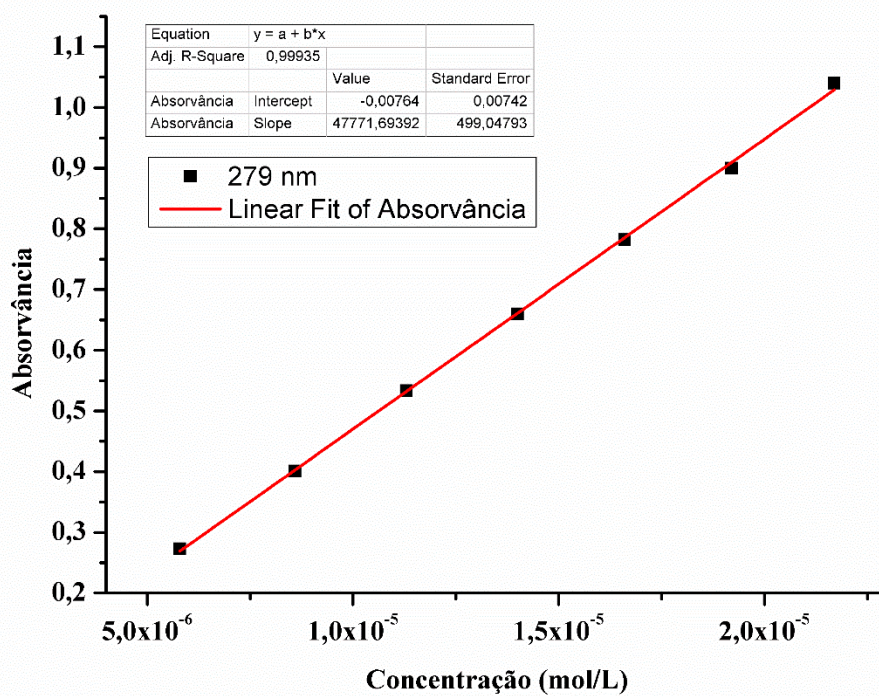
Anexo 3: Coeficiente de absorvidade molar de **1** em 355 nm (DMSO).



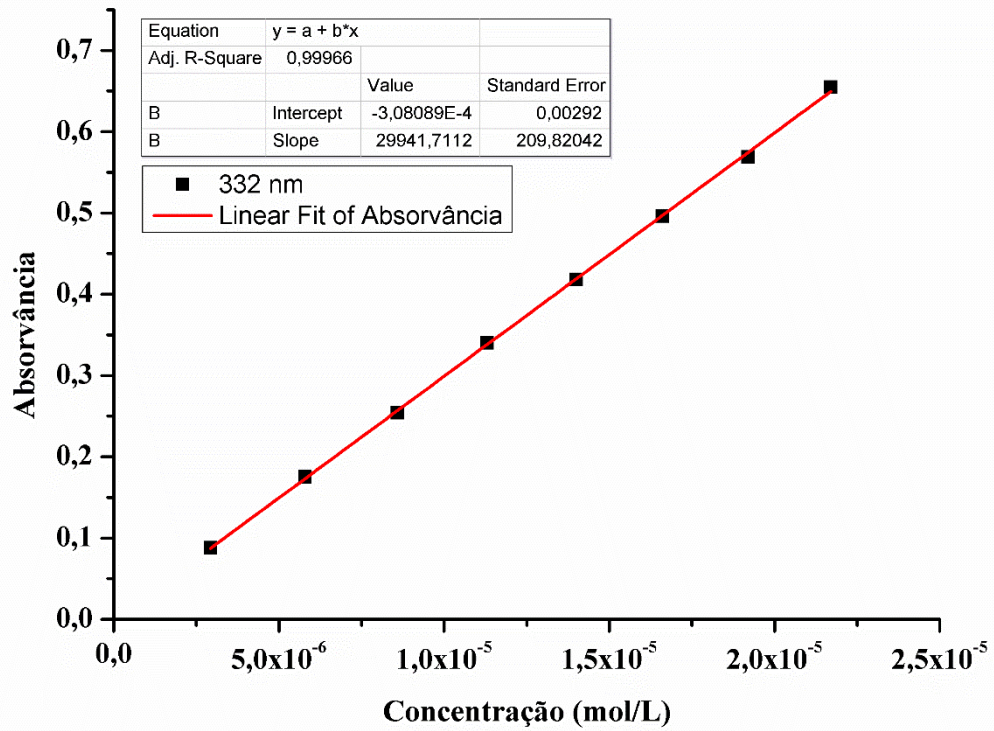
Anexo 4: Coeficiente de absorvidade molar de **1** em 370 nm (DMSO).



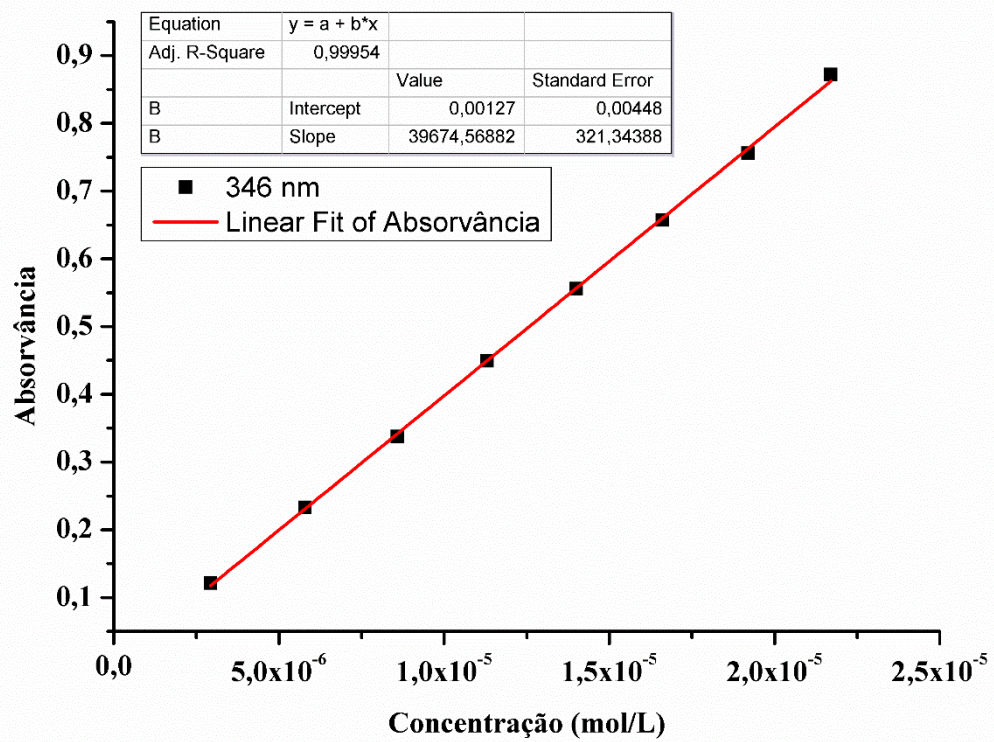
Anexo 5: Coeficiente de absorvidade molar de **2** em 269 nm (DMSO).



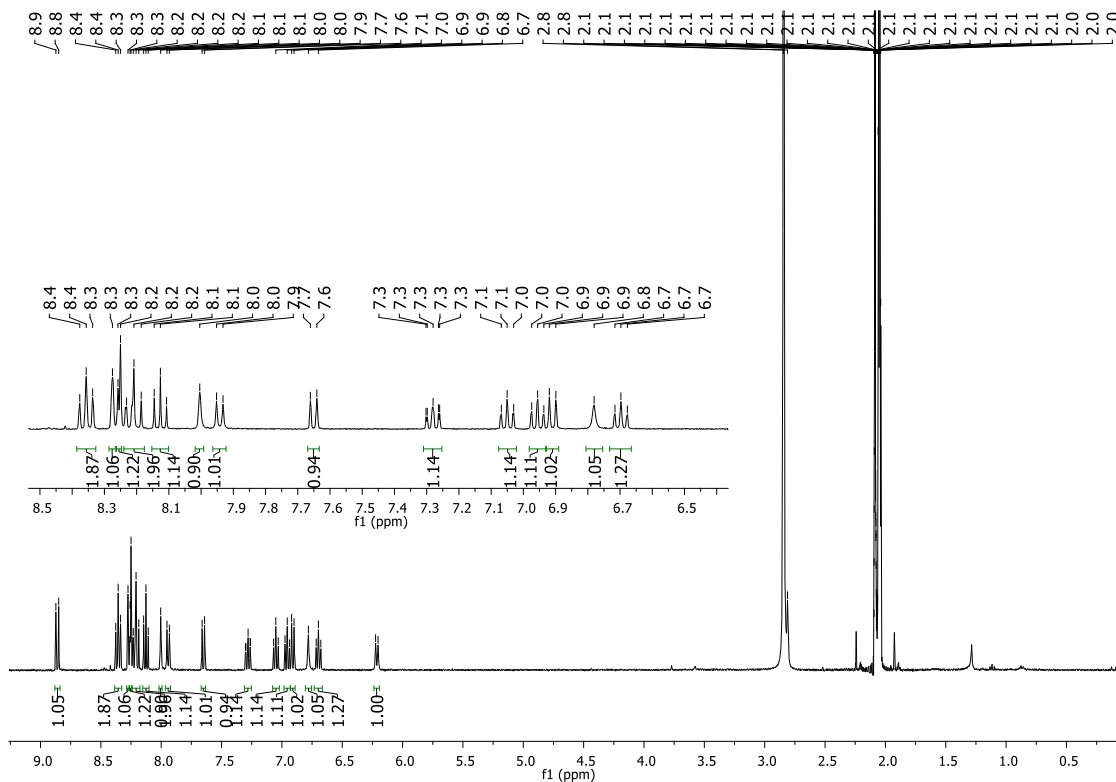
Anexo 6: Coeficiente de absorvidade molar de **2** em 279 nm (DMSO).



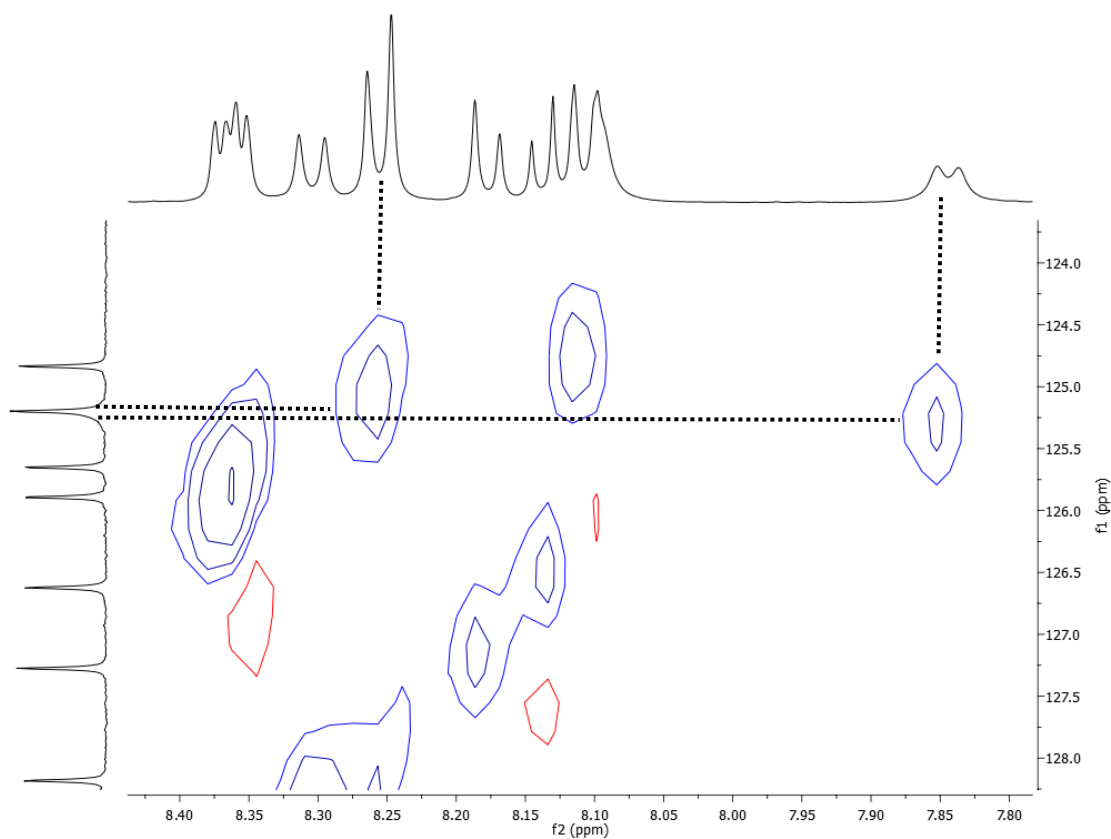
Anexo 7: Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 332 nm (DMSO).



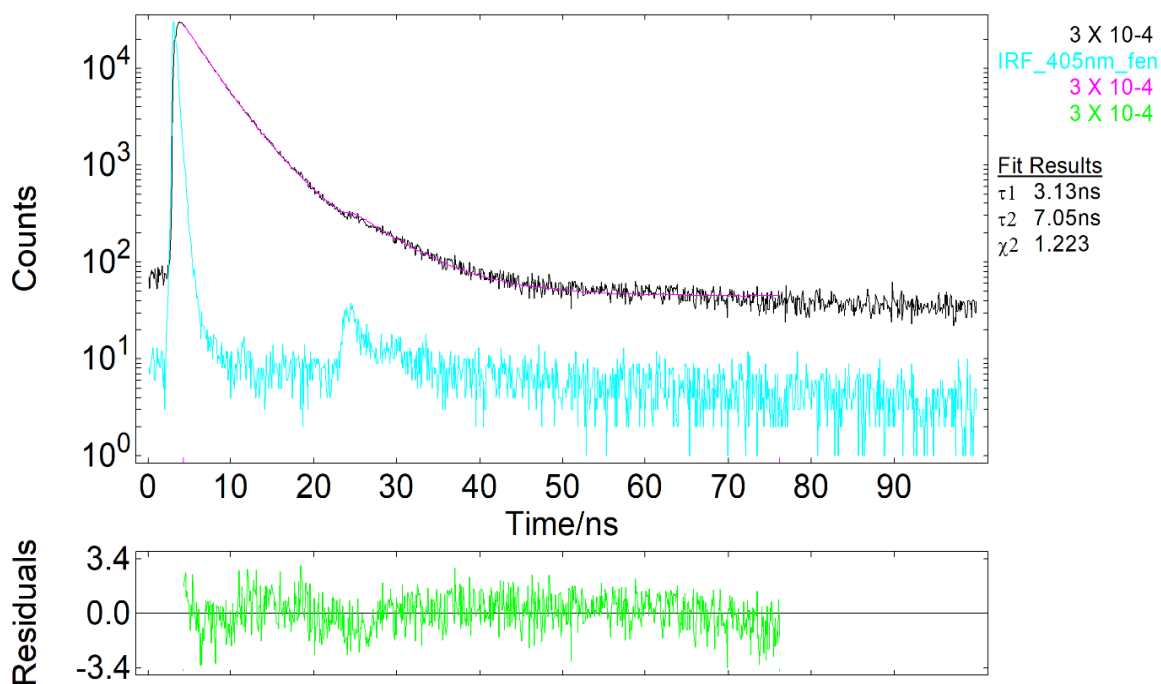
Anexo 8: Coeficiente de absorvidade molar de 2 em 346 nm (DMSO).



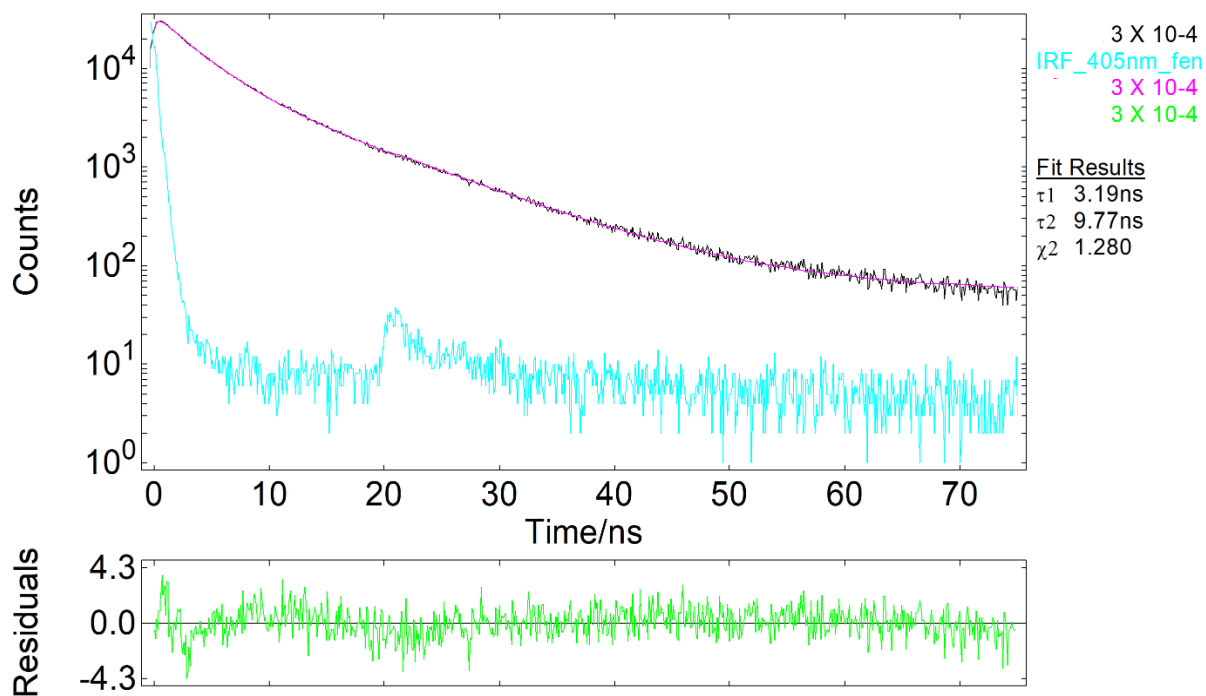
Anexo 9: Espectro de RMN de ¹H do composto 2 em acetona-d₆.



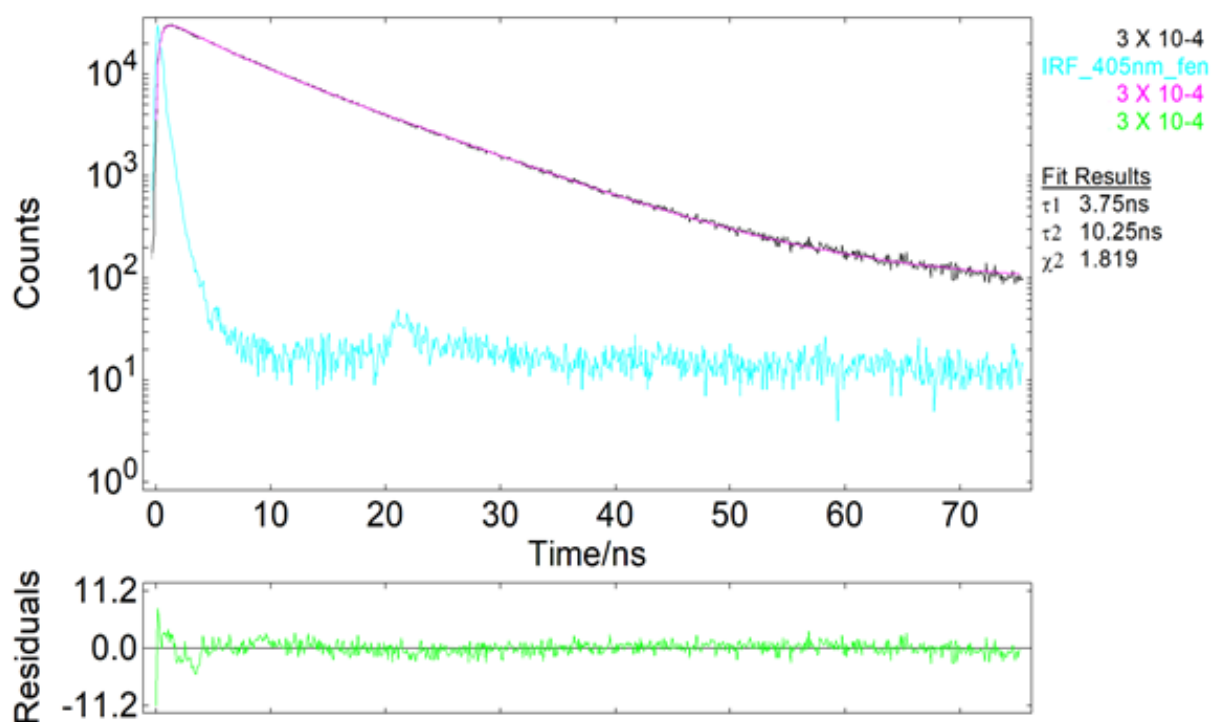
Anexo 10: Espectro de HSQC (ampliado) para 2, apresentando dois acoplamentos para o carbono em 125,2 ppm.



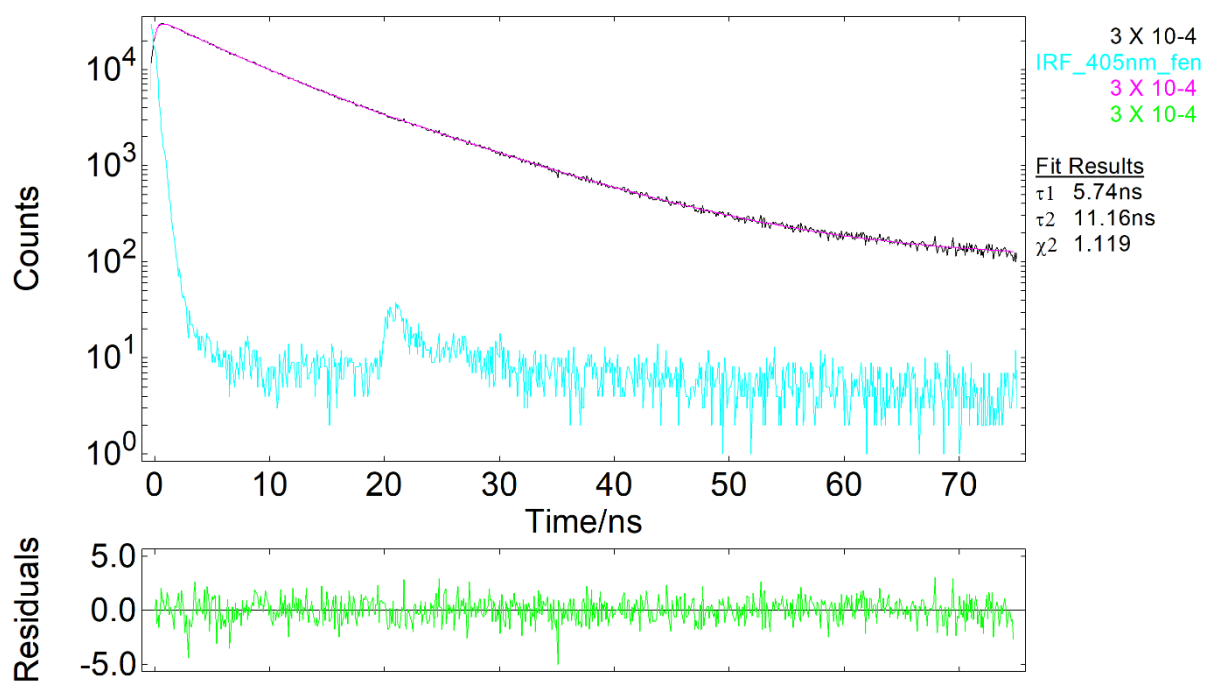
Anexo 11: Decaimento da emissão de **1** em DMSO, com monitoramento em 410 nm.



Anexo 12: Decaimento da emissão de **1** em DMSO, com monitoramento em 440 nm.



Anexo 13: Decaimento da emissão de 1 em DMSO, com monitoramento em 480 nm.



Anexo 14: Decaimento da emissão de 2 em DMSO, com monitoramento em 620 nm.