

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

M.Sc. Fabiano da Silveira Santos

**Heterociclos fotoativos por transferência protônica intramolecular
no estado excitado: estudo fotofísico em solução, em matrizes
híbridas e em sistemas confinados do tipo *guest-host***

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

M.Sc. Fabiano da Silveira Santos

**Heterociclos fotoativos por transferência protônica intramolecular
no estado excitado: estudo fotofísico em solução, em matrizes
híbridas e em sistemas confinados do tipo *guest-host***

Tese apresentada como requisito parcial para
a obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2015.

CIP - Catalogação na Publicação

da Silveira Santos , Fabiano
Heterociclos fotoativos por transferência
protônica intramolecular no estado excitado: estudo
fotofísico em solução, em matrizes híbridas e em
sistemas confinados do tipo guest-host / Fabiano da
Silveira Santos . -- 2015.
297 f.

Orientador: Fabiano Severo Rodembusch.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-
Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. ESIPT. 2. Fotofísica. 3. Supramolecular. 4.
Material híbrido. 5. Síntese Orgânica. I. Severo
Rodembusch, Fabiano, orient. II. Título.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, salvo as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos ou ao longo do texto, no período entre Junho de 2011 e Dezembro de 2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Fabiano Severo Rodembusch. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora

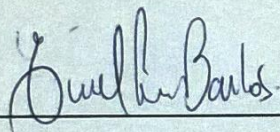


Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch

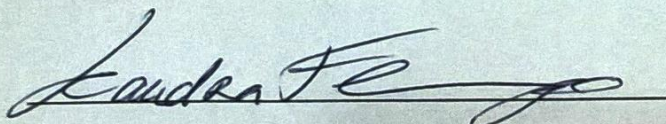
Orientador



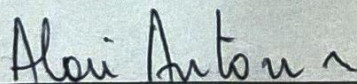
Prof. Dr. Bernardo de Souza



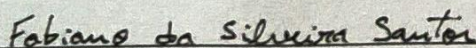
Prof. Dr. Erick Leite Bastos



Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo



Prof. Dr. Aloir Antonio Merlo



M.Sc. Fabiano da Silveira Santos

Discente

Tomara

*Que a tristeza te convença
Que a saudade não compensa
E que a ausência não dá paz
E o verdadeiro amor de quem se ama
Tece a mesma antiga trama
Que não se desfaz*

*E a coisa mais divina
Que há no mundo
É viver cada segundo
Como nunca mais...*

Vinicius de Moraes

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus; ao meu pai e a minha mãe pelo apoio incondicional; aos meus irmãos, sobrinhos, afiliados, familiares e amigos de todas as horas e momentos de vida pelo apoio e incentivo; Gisele muito obrigado pela paciência; aos colegas do Laboratório de Fotoquímica Orgânica Aplicada; ao Prof. Dr. Fabiano Rodembusch pelos numerosos ensinamentos, pela paciência e amizade; ao Prof. Dr. Ramamurthy pela possibilidade de realização de parte do doutorado na Universidade de Miami (2013-2014); aos professores que participaram da banca; ao Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao CNPq/CAPES pelo apoio financeiro.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DO DOUTORADO

RELACIONADO COM A TESE

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INDEXADOS

1. **Santos, F.S.**, Ramasamy, E., Ramamurthy, V., Rodembusch, F.S. Confinement effect on the photophysics of ESIPT fluorophores. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. No prelo.
2. **Santos, F.S.**, Ramasamy, E., Ramamurthy, V., Rodembusch, F.S. Excited state behaviour of benzoxazole derivatives in a confined environment afforded by a water soluble octaacid capsule. *Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry*, 317, 2016, 175-185.
3. **Santos, F.S.**, Ramasamy, E., Ramamurthy, V., Rodembusch, F.S. Excited state chemistry of flavone derivatives in a confined medium: ESIPT emission in aqueous media. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2014, 13, 992-996.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

1. **Santos, F.S.**, Ramasamy, E., Ramamurthy, V., Rodembusch, F. S. Excited state behavior of benzoxazole derivatives in a confined medium. In: 24th Inter-American Photochemical Society Meeting, Sarasota. Book of Abstracts, 2015.
2. **Santos, F.S.**, Ramasamy, E., Rodembusch, F. S., Ramamurthy, V. Excited State Chemistry of Flavone Derivatives in a Confined Medium. In: Meeting of the Inter-American Photochemical Society, Sarasota. Book of Abstracts, 2014.
3. **Santos, F.S.**, Santos, L.S., Rodembusch, F.S. 3-Hidroxiflavona como agente fotoativo em matrizes híbridas de sílica. In: I Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais, Porto Alegre. 2013.
4. Santos, L.S., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S. Síntese, caracterização e estudo fotofísico de derivados de 3-hidroxiflavonas. In: XXIV Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre. Livro de Resumos, 2012.
5. Medeiros, N.G., Affeldt, R.F., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S. Estudo Fotofísico de Derivados Benzazólicos Fotoativos Formilados. In: X X Encontro de Química da Região Sul, Lajeado. Livro de Resumos, 2013.
6. Affeldt, R.F., **Santos, F.S.**, Medeiros, N.G., Rodembusch, F.S. New ESIPT fluorescent aldehydes as building blocks for organic photoactive compounds. In: 15th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, Campos do Jordão. Book of Abstracts, 2013.
7. **Santos, F.S.**, Affeldt, R.F., Rodembusch, F.S. Photophysical investigation of 2-(2'-hidroxy-3'-methylphenyl)benzazoles, fluorescent by excited state intramolecular proton

transfer mechanism. 12a Conferência Latino-Americana de Físico-Química Orgânica, Foz de Iguaçu, 2013.

8. **Santos, F.S.**, Santos, L.S., Rodembusch, F.S. Estudo fotofísico de matrizes híbridas de sílica contendo derivados de 3-hidroxi-flavonas. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão. XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012.

9. Santos, L.S., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S. Matrizes de sílica fotoativas dopadas com 3-hidroxi-flavonas. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão. XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA EM COLABORAÇÃO

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INDEXADOS

1. Rampon, D.S., **Santos, F.S.**, Descalzo, R.R., Toldo, J.M., Gonçalves, P.F.B., Schneider, P.H., Rodembusch, F.S. Ground and excited state properties of chalcogenol esters: a combined theoretical and experimental study. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2014, 27, 336-343.

2. Pletsch, D., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S., Stefani, V., Campo, L.F. Bis-silylated terephthalate as a building block precursor for highly fluorescent organic-inorganic hybrid materials. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36, 2506-2513.

3. **Santos, F.S.**, Gonçalves, P.F.B., Descalzo, R.R., Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Evidence for excited state intramolecular charge transfer in benzazole-based pseudo-stilbenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14, 10994-11001.

4. Grando, S. R., **Santos, F.S.**, Gallas, M.R., Costa, T.M.H., Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Photophysics of aminobenzazole dyes in silica-based hybrid materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63, 235-241.

5. **Santos, F.S.**, Costa, T.M.H., Stefani, V., Gonçalves, P.F.B., Descalzo, R.R., Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Synthesis, Characterization and Spectroscopic Investigation of Benzoxazole Conjugated Schiff Bases. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115, 13390-13398.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

1. Abreu, M.P., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S., Campo, L.F. Influência da matriz nas propriedades fotofísicas de materiais híbridos a base de sílica dopados com corantes do tipo esquirina. I Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais, Porto Alegre, 2013.

2. **Santos, F.S.**, Morais, A.M., Pletsch, D., Rodembusch, F.S., Stefani, V., Campo, L.F. Silsesquioxano derivado do ácido tereftálico como precursor na obtenção de materiais híbridos fotoativos. In: I Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais, Porto Alegre. 2013.

3. **Santos, F.S.**, Rampon, D.S., Descalzo, R.R., Toldo, J.M., Gonçalves, P.F.B., Schneider, P.H., Rodembusch, F.S. Ground and excited state properties of chalcogeno esters: a combined theoretical and experimental study. In: 12 Conferência Latino-Americana de Físico-Química Orgânica, Foz de Iguaçu, 2013.

4. Toldo, J. M., Descalzo, R.R., Gonçalves, P.F.B., Rampon, D.S., **Santos, F.S.**, Schneider, P.H., Rodembusch, F.S. Ground and excited state theoretical study of chalcogenol esters. In: XII Encontro da SBPMat, Campos do Jordão. Book of Abstracts, 2013.

5. **Santos, F.S.**, Radatz, C.S., Alves, D., Schneider, P.H., Rodembusch, F.S. Evidência de fototautomerismo no estado excitado em 2-(2'-hidroxifenil)benzosselenol. In: IV Encontro Sobre Selênio e Telúrio Brasil, Torres. Livro de Resumos, 2012.

6. Pimentel, D.M., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S. Preparação de matrizes híbridas do Tipo I via sol-gel hidrolítico contendo compostos quirais. In: XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão. XIX Encontro de Química da Região Sul, 2012.

7. **Santos, F.S.**, Rampon, D.S., Descalzo, R.R., Toldo, J.M., Gonçalves, P.F.B., Schneider, P.H., Rodembusch, F.S. Uma visão experimental e teórica na fotofísica de calcogenoésteres. In: IV Encontro Sobre Selênio e Telúrio Brasil, Torres. Livro de Resumos, 2012.

8. **Santos, F.S.**, Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Evidência do estado de transferência intramolecular de carga torcido (TICT) em base de Schiff com conjugação eletrônica estendida. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

9. Descalzo, R.R., Gonçalves, P.F.B., **Santos, F.S.**, Rodembusch, F.S., Wiethaus, G. Excited electronic state study of some novel fluorescent Schiff bases. In: XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Ouro Preto. Livro de Resumos - XVI SBQT, 2011.

10. **Santos, F.S.**, Costa, T.M.H., Rodembusch, F.S., Benvenuti, E.V. Influência de matrizes híbridas de sílica no comportamento fotofísico de azo compostos derivados de benzazóis. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 2011.

11. Grandó, S.R., **Santos, F.S.**, Gallas, M.R., Costa, T.M.H., Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Photophysics of aminobenzazole dyes in silica-based hybrid materials. In: X Brazilian MRS Meeting, Gramado. Book of Abstracts, 2011.

12. **Santos, F.S.**, Stefani, V., Benvenuti, E.V., Rodembusch, F.S. Transferência prótonica intramolecular no estado excitado (ESIPT) em Imina derivada do benzoxazol. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis. 2011.

RESUMO

Compostos que apresentam estabilidade fotoquímica e emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, atribuída à estrutura tautomérica resultante da transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) podem apresentar dupla emissão de fluorescência fortemente dependente do meio o qual estão inseridos. Assim, a fotofísica de derivados do tipo flavonol e benzazol, que apresentam o processo ESIPT, foi investigada em solução, em meio confinado (cápsula octa ácido - OA) e em matriz inorgânica híbrida de sílica. Em solução, tanto os flavonóis como os benzazóis apresentaram o máximo de absorção na região do ultravioleta e a banda de emissão de fluorescência referente ao processo ESIPT na região do visível. Foi possível observar também ionização da estrutura química em função do pH do meio, alterando igualmente os processos de absorção e de emissão de fluorescência em comparação com as formas neutras. Tanto os flavonóis quanto os benzazóis formaram complexos de inclusão com o OA do tipo *guest-host* (razão 1:2) em meio aquoso com comportamento fotofísico similar ao observado em solvente orgânico pouco polar, apresentando supressão de fluorescência em presença dos cátions aceptores de elétrons metilviologênio e metilpiridínio, indicando transferência eletrônica através da parede molecular do octa ácido. Os materiais híbridos de sílica dopados com flavonol apresentaram absorção na região do UV e dupla emissão de fluorescência. As diferentes hidrofobicidades dos materiais híbridos influenciaram a localização do máximo da banda de emissão ESIPT, tornando esses materiais potenciais sensores colorimétricos para determinação de pH e sensor fluorimétrico do tipo *on/off*. Pode-se evidenciar no desenvolvimento dessa Tese que o campo de estudo do processo ESIPT no contexto da química orgânica, físico-química orgânica e de materiais permanece um vasto tópico a ser explorado e entendido, tendo em vista que heterociclos do tipo ESIPT apresentam propriedades fotofísicas moduladas conforme o meio onde estão inseridos.

ABSTRACT

Compounds presenting photochemical stability as well as fluorescence emission with a large Stokes' shift, ascribed to an intramolecular proton transfer process in the excited state (ESIPT) show dual fluorescence emission dependent on the media. Thus, the photophysics of flavonol and benzazole derivatives that exhibit the ESIPT process was investigated in solution, confined media afforded by the octa acid capsule (OA) and hybrid matrix based on silica. In solution, the flavonol and benzazole derivatives present absorption maxima in the UV region and fluorescence emission related to ESIPT process in the visible region. These compounds also presented ionization of the chemical structure dependent on the pH, changing the absorption and fluorescence emission in despite of the neutral forms. In presence of the octa acid, the flavonols and benzazoles formed, in aqueous medium, guest-host inclusion complexes (1:2) with photophysical behavior similar to that observed in low polar organic solvent. Fluorescence quenching was observed in presence of the electron acceptors cations methyl viologen and methyl piridinium, indicating electron transfer through the octa acid molecular wall. Flavonol doped hybrid materials presented absorption located in the UV region and dual fluorescence emission in the visible region. The fluorescence emission showed to be dependent on the hybrid material hydrophobicity. The photophysical characterization indicate a potential application of these materials as colorimetric and fluorometric sensors. The study of the ESIPT process remains a broad topic to be explored and understood in the context of organic chemistry, physical chemistry and organic materials since the ESIPT compounds have particular photophysical properties which can be modulated according to the environment in which they are inserted.

SUMÁRIO

Índice de Esquemas.....	xiii
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tabelas.....	xx
Lista de Abreviaturas.....	xxiv
1. Introdução.....	1
2. Objetivo.....	2
2.1. Geral.....	2
2.2. Específico.....	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1. Transições verticais em compostos orgânicos.....	3
3.2. Absorção na região do Ultravioleta-visível.....	3
3.3. Relações de Strickler-Berg.....	4
3.4. Transições radiativas e não-radiativas entre estados eletrônicos.....	4
3.5. Supressão de fluorescência.....	8
3.6. Transferência protônica intramolecular no estado excitado.....	9
3.7. Compostos que apresentam processo de ESIPT.....	12
3.8. Efeito do solvente no processo ESIPT.....	14
3.9. Mecanismo de transferência de carga intramolecular.....	16
3.10. Efeito do solvente no mecanismo ICT.....	16
3.11. Processos fotofísicos em ambientes Confinados.....	18
3.12. Material híbrido.....	20
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1. Síntese e caracterização.....	24
4.1.1. Obtenção dos complexos de inclusão.....	25
4.1.2. Materiais híbridos.....	29
4.2. Estudo fotofísico em solução.....	33
4.2.1. Flavonóis.....	33
4.2.2. Benzazóis.....	37

4.2.3. Efeito da polaridade do solvente.....	45
4.2.4. Derivados formilados no estado sólido	48
4.2.5. Efeito da concentração de ácido/base	49
4.3. Estudo fotofísico em Complexo confinado octa ácido	54
4.3.1. Transferência de elétron.....	69
4.3.2. Transferência de energia ressonante de Förster	78
4.4. Estudo fotofísico em Materiais híbridos.....	88
4.5. Materiais híbridos como sensor de vapor.....	92
5. Conclusões	96
6. Experimental	99
6.1. Materiais e Métodos.....	99
6.1.1 Materiais.....	99
6.1.2. Caracterização espectroscópica e de massas de alta resolução	99
6.1.3. Síntese	100
6.1.3. Estudo fotofísico	106
6.1.3.1. Rendimento quântico de fluorescência	106
6.1.3.2. Efeito da polaridade do solvente	106
6.1.3.3. Efeito da concentração de ácido/base	107
6.1.4. Fotofísica em complexos em octa ácido	108
6.1.5.1. Experimentos de transferência de elétron em complexos em octa ácido	109
6.1.5.2. Experimentos de transferência de energia ressonante de Förster em complexos em octa ácido	110
6.1.6. Experimentos como sensor de vapor.....	111
7. Referências	112
8. Anexos.....	125

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Metodologia sintética para obtenção dos flavonóis 59-62	24
Esquema 2. Metodologia sintética para obtenção dos benzazóis 65-74	24
Esquema 3. Metodologia sintética para obtenção dos benzazóis formilados 75-77	24

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e possíveis transições eletrônicas. ¹	3
Figura 2. Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski (A), posições relativas no espectro de absorção e fluorescência (B) e tempos característicos dos processos envolvidos, em segundos (C). ⁹	5
Figura 3. Constantes envolvidas nos diferentes processos de decaimento.....	6
Figura 4. Processos fotofísicos de uma molécula genérica M, onde Q é o supressor e o asterisco indica o estado excitado.	8
Figura 5. Modelo de quatro níveis para o processo ESIPT e respectiva representação do deslocamento de Stokes (esquerda) e estruturas genéricas para 2-(2'-hidroxifenil)benzazol e flavonol/cromona, onde o asterisco indica o estado excitado. Após a desativação do estado excitado por emissão de fluorescência esses compostos apresentam transferência protônica reversa no estado fundamental (GSRPT) (direita).	10
Figura 6. Modelo de quatro níveis para a emissão o estado excitado para os compostos 3-hidroxiflavona (a), 4'-dietilamino-3-hidroxiflavona (b) e 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (c). N e T são as emissões de fluorescência das espécies normal (N) e tautomérica (T). O asterisco indica o estado excitado. A emissão da espécie com transferência de carga também apresenta $(N^*)S_1 \rightarrow (N)S_0$	11
Figura 7. Exemplos de estruturas de compostos ESIPT. A IHB está apresentada em pontilhado vermelho.	12
Figura 8. Exemplos de estruturas de compostos ESIPT.	13
Figura 9. Aldeídos fluorescentes (46-56) com grande deslocamento de Stokes.	14
Figura 10. Formas enol (I-IV) do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, onde X=O, N ou NH. A interação com o solvente é representada pela elipse verde.	15
Figura 11. Bandas de emissão do DBABN em hexano e THF (A), energia do estado excitado (LE) (B) e transferência de carga (TICT) e formas mesoméricas do DMABN (C). ⁹	16
Figura 12. (A) Espectro de emissão de fluorescência do DMABP em mistura de benzeno-acetonitrila com volume de acetonitrila (%): a. 0, b. 10, c. 20, d. 40, e. 50, f. 70, g. 80, h. 90, i. 100. (B) Máximo de fluorescência (FL) vs função de polaridade do	

solvente Lippert-Mataga para a mistura benzeno-acetonitrila (Δf). (C) Estrutura do DMABP. ⁹	18
Figura 13. Estruturas genéricas de micela, dendrímero, cucurbituril, calixareno e ciclodextrina.....	19
Figura 14. Estrutura química da cápsula octa ácido.	19
Figura 15. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos..	21
Figura 16. Classes I e II de materiais híbridos à base de sílica. Parte escura e R especificam o componente orgânico.	22
Figura 17. Etapas de hidrólise, condensação e gelificação do processo sol-gel	22
Figura 18. 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol sob radiação UV que emite na região do azul quando em matriz polar (ortosilicato de tetraetila) e na região do verde quando em matriz menos polar (ortosilicato de tetraetila 1:1 dimetildimetoxisilano). ¹⁷⁵	23
Figura 19. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados em complexos de inclusão em OA.	25
Figura 20. Estrutura química e representação dos hidrogênios A-J do OA usados para determinação da formação dos complexos de inclusão via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio apresentados neste trabalho.....	25
Figura 21. Espectro de RMN de ¹ H do HBO em CDCl ₃ (i); (ii-iv) HBO (60 mM em CDCl ₃) na presença de OA em diferentes proporções molares (HBO:OA). (ii) (1:1) [10,0 μL], (iii) (1:2) [5,0 μL], (iv) (1:4) [2,5 μL] e (v) 0,6 mL de 1 mM OA em solução de 10 mM de Na ₂ B ₄ O ₇ em D ₂ O. A-J representam os sinais de H do OA não complexados; a'-j' representam os sinais de H do OA complexados, e * representam os sinais de H do HBT.....	27
Figura 22. Representação da estequiometria dos complexos de inclusão em octa ácido (OA).....	28
Figura 23. Representação da vista lateral e superior dos complexos de inclusão para os derivados benzotiazólicos.....	28
Figura 24. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados nos materiais híbridos.	29
Figura 25. Representação do material híbrido fotoativo obtido pelo método. HMA representa o material 100% TEOS e HMB os diferentes materiais obtidos com	

85, 70 e 55 %TEOS em DDMS. No detalhe a estrutura do TEOS e do DDMS, e exemplificação das etapas do processo de obtenção dos materiais.	29
Figura 26. Ampliações dos espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) das matrizes híbridas 100-B, 85-B, 70-B e 55-B. Sendo 2800-4000 cm^{-1} (a) e 700-1450 cm^{-1} (b).	32
Figura 27. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados no estudo fotofísico em solução.	33
Figura 28. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos flavonóis em solução.	34
Figura 29. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos flavonóis em solução.	36
Figura 30. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBO, MEHBO, MEHBOCHO, 4AHBO e 5AHBO em solução.	38
Figura 31. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBT, MEHBT, MEHBTCHO, 4AHBT e 5AHBT em solução.	38
Figura 32. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBI, MEHBI e MEHBICHO em solução.	39
Figura 33. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos benzazóis HBO, MEHBO, MEHBOCHO, 4AHBO e 5AHBO em solução.	40
Figura 34. Espectros normalizados de emissão de fluorescência normalizados dos benzazóis HBI, MEHBI e MEHBICHO em solução.	40
Figura 35. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos benzazóis HBT, MEHBT, MEHBTCHO, 4AHBT e 5AHBT em solução.	41
Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência resolvida no tempo em diclorometano e acetonitrila os benzazóis HBO, MEHBO e MEHBOCHO.	44
Figura 37. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do HBO em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de emissão: declive e linearidade são características da transferência intramolecular de carga.	46
Figura 38. Proposta de estrutura responsável pelo ICT.	46
Figura 39. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e emissão de fluorescência normalizada no estado sólido dos derivados MEHBOCHO, MEHBTCHO e MEHBICHO.	48

Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes pH do 3HF, OH3HF, DEA3HF e F3HF em etanol-água 50% vol. (A) espectros em meio ácido e básico e (B) absorbância em relação ao pH nos comprimentos de onda indicados.	50
Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes valores de pH para os benzazóis MEHBOCHO, MEHBTCHO e MEHBICHO em solução etanol-água 50% vol., onde (A) espectros em meio ácido e básico e (B) relação da variação da absorbância em relação ao pH.	51
Figura 42. Equilíbrio químico entre as diferentes espécies de flavonóis e benzazóis formilados. Os valores do pK_a do equilíbrio e o comprimento de onda de absorção das respectivas espécies também estão indicados.	52
Figura 43. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados em complexos de inclusão em OA.	54
Figura 44. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis do (OA) octa ácido, 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.....	55
Figura 45. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do (OA) octa ácido, 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.....	60
Figura 46. Decaimento de fluorescência do 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.....	64
Figura 47. Estrutura dos aceptores de elétrons metil-viologênio (MV^{+2}) e metil-piridínio (MP^+).....	69
Figura 48. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão dos aceptores de elétrons MV^{+2} [$2,62 \times 10^{-4}$ M] e MP^+ [$6,29 \times 10^{-4}$ M].....	69
Figura 49. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão dos complexos de inclusão preparados com os compostos HBO e 3HF em diferentes razões molares dos aceptores de elétrons MV^{+2} e MP^+ . Concentrações ($\sim 10^{-5}$ M) do sistema HBO: HBO@(OA) ₂ : 15.6, MV^{+2} : 0 a 30.9, MP^+ : 0 a 30.9; e do sistema 3HF: 3HF@(OA) ₂ : 29.4, MV^{+2} : 0 a 62.5 e MP^+ : 0 a 93.1.....	70
Figura 50. Espectro de emissão de fluorescência em solução tampão dos aceptores de elétrons MV^{+2} [$2,62 \times 10^{-4}$ M] e MP^+ [$6,29 \times 10^{-4}$ M] nos diferentes	

comprimentos de onda de excitação indicados. O asterisco indica o espalhamento do comprimento de onda de excitação. 71

Figura 51. Espectro de emissão de fluorescência em solução tampão dos complexos de inclusão HBO@(OA)₂ e 3HF@(OA)₂ em diferentes razões molares de MV⁺² e MP⁺. Concentrações (~10⁻⁵ M) do sistema HBO: HBO@(OA)₂: 15.6, MV⁺²: 0 a 30.9, MP⁺: 0 a 30.9; e do sistema 3HF: 3HF@(OA)₂: 29.4, MV⁺²: 0 a 62.5 e MP⁺: 0 a 93.1. 71

Figura 52. Espectro de emissão de fluorescência resolvidos no tempo dos complexos de inclusão HBO@(OA)₂ e 3HF@(OA)₂ em diferentes razões molares de MV⁺² e MP⁺. Concentrações (~10⁻⁵ M) do sistema HBO: HBO@(OA)₂: 15.6, MV⁺²: 0 a 30.9, MP⁺: 0 a 30.9; e do sistema 3HF: 3HF@(OA)₂: 29.4, MV⁺²: 0 a 62.5 e MP⁺: 0 a 93.1. 72

Figura 53. Gráfico de Stern-Volmer indicando a relação entre intensidade de fluorescência (I_0/I) ou tempo de decaimento (τ_0/τ) dos complexos de inclusão HBO@(OA)₂ ou 3HF@(OA)₂ versus concentração dos aceptores de elétrons MV⁺² e MP⁺. 74

Figura 54. Espectro de emissão de fluorescência dos complexos de inclusão livres: [HBO@(OA)₂] e [3HF@(OA)₂], em presença do acceptor de elétrons: [MV⁺²:HBO@(OA)₂] e [MV⁺²:3HF@(OA)₂], e em presença do acceptor de elétrons e do cucurbituril: [MV⁺²@CB7:HBO@(OA)₂] e [MV⁺²@CB7:3HF@(OA)₂]. Concentrações (~10⁻⁵ mol/L) do sistema HBO:HBO@(OA)₂: 3,13, MV⁺²: 29,4, CB7: 35,6; Razão molar: 1:10:12; e do sistema 3HF: 3HF@(OA)₂: 3,13, MV⁺²: 29,4, CB7: 23,2; Razão molar: 1:10:8. 76

Figura 55. Mecanismo de transferência de elétron para o MV⁺². 77

Figura 56. Estrutura da Rodamina 6G. 78

Figura 57. Espectro de absorção na região do UV-Vis da Rodamina 6G em etanol, tampão e tampão contendo OA (esquerda). Espectros de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência e de excitação da R6G em água (direita). 78

Figura 58. Espectro normalizados de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em solução tampão do (A) complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, do DEA3HF em etanol, da Rodamina 6G em presença de OA e da Rodamina 6G em etanol. 79

Figura 59. Sobreposição dos espectros normalizados de emissão do DEA3HF e absorção da R6G em octa ácido e etanol. 80

Figura 60. Espectro de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em tampão do complexo de inclusão DEA3HF@(OA) ₂ , R6G e DEA3HF@(OA) ₂ +R6G. As setas indicam redução e incremento de intensidades em relação à soma das emissões individuais.....	80
Figura 61. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão do complexo de inclusão DEA3HF@(OA) ₂ , do composto DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G e dos brancos das medidas (sem DEA3HF).	82
Figura 62. Espectros de emissão de fluorescência em solução tampão do complexo de inclusão DEA3HF@(OA) ₂ , do DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G, do Branco da medida (sem DEA3HF) e a emissão com o branco subtraído. O efeito das sucessivas adições da Rodamina 6G está indicada pelas setas nas regiões 1, 2 e 3 (R1, R2 e R3).....	83
Figura 63. Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo das Regiões 1,2 e 3 de emissão de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA) ₂ em solução tampão e do DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G.....	84
Figura 64. Gráfico de Stern-Volmer da razão da intensidade de fluorescência e tempo de decaimento do complexo de inclusão DEA3HF@(OA) ₂ e DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G versus a concentração de Rodamina 6G para a região de emissão 2.	86
Figura 65. Espectros de reflectância difusa (DRUV) do 3HF em diferentes matrizes de sílica. As matrizes não dopadas são apresentadas para comparação. 88	88
Figura 66. Espectros de excitação dos materiais híbridos dopados com o 3HF em diferentes matrizes de sílica.	89
Figura 67. Espectros de emissão de fluorescência dos materiais híbridos dopados com o 3HF em diferentes matrizes de sílica. As matrizes não dopadas são apresentadas para comparação (Branco).	90
Figura 68. Câmara de vapor utilizada para os estudos dos materiais híbridos como sensores de vapor.	92
Figura 69. Espectros de reflectância difusa (DRUV) do material híbrido dopado com DEA3HF e testado frente aos vapores de HCl, NH ₄ OH e AcOH.	94
Figura 70. Espectros de emissão de fluorescência do material híbrido dopado com 3HF e testado frente aos vapores de HCl, NH ₄ OH e AcOH.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade dos constituintes para formação do material híbrido fotoativo.....	30
Tabela 2. Análise elementar das matrizes híbridas de referência (Branco) e dopada (3HF).	32
Tabela 3. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência dos flavonóis, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão, respectivamente, ε é o coeficiente de absorção molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes. A concentração (Conc.) das soluções é dada em $\times 10^{-5} \text{ M}$	35
Tabela 4. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência para os benzazóis, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão (nm), respectivamente, ε é o coeficiente de absorção molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), Φ_{F} é o rendimento quântico de fluorescência e Conc. é a concentração das soluções (10^{-5} M).	42
Tabela 5. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo, onde B é o fator pré-exponencial, τ o tempo de decaimento de fluorescência (ns) e <i>Rel.</i> a contribuição do respectivo τ no decaimento.....	43
Tabela 6. Determinação da função de polaridade do solvente Δf para diferentes misturas de Acetonitrila/1,4-Dioxano, onde Acetonitrila (Solv. 1) e 1,4-Dioxano (Solv. 2)	45
Tabela 7. Dados relevantes da análise Lippert-Mataga. Efeito da polaridade do solvente na posição das bandas de absorção (ABS) e emissão (EM).	47
Tabela 8. Dados relevantes das análises de reflectância difusa (DRUV) e emissão de fluorescência, onde λ_{DRUV} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão no estado sólido (nm), respectivamente, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}) e Φ_{F} é o rendimento quântico.....	48
Tabela 9. Dados referentes ao estudo da variação do pH, onde λ_{abs} (nm) é o comprimento de onda de absorção para as espécies neutra, catiônica e aniônica. .	53

Tabela 10. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados flavonóis em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ε é o coeficiente de absorção molar (10^4 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, $ke0$ é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s $^{-1}$). 56

Tabela 11. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados benzoxazólicos em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ε é o coeficiente de absorção molar (10^4 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, $ke0$ é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s $^{-1}$) e τ^0 é o tempo de emissão de fluorescência inerente (ns). 57

Tabela 12. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados benzotiazólicos em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ε é o coeficiente de absorção molar (10^4 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, $ke0$ é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s $^{-1}$) e τ^0 é o tempo de emissão de fluorescência inerente (ns). 57

Tabela 13. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos flavonóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm $^{-1}$), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%). 61

Tabela 14. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos benzoxazóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde DCM=Diclorometano, MeCN=Acetonitrila, λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm $^{-1}$), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%), k_r é a constante de decaimento radiativo (10^6 s $^{-1}$), k_{nr} é a constante de decaimento não-radiativo (10^8 s $^{-1}$). 62

Tabela 15. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos benzotiazóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde DCM=Diclorometano, MeCN=Acetonitrila, λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm $^{-1}$), Φ_F é o rendimento quântico de

fluorescência (%), k_r é a constante de decaimento radiativo (10^6 s^{-1}), k_{nr} é a constante de decaimento não-radiativo (10^8 s^{-1})..... 63

Tabela 16. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos flavonóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm..... 66

Tabela 17. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos benzoxazóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm..... 67

Tabela 18. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos benzotiazóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm..... 68

Tabela 19. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo dos complexos de inclusão 3HF@(OA)₂ e HBO@(OA)₂, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento..... 73

Tabela 20. Concentração das espécies (10^{-6} mol/L), razões das intensidades de fluorescência (I_0/I) e tempos de decaimento de fluorescência (τ_0/τ) para o gráfico de Stern-Volmer. Os valores das razões de supressão bimolecular ($K_q = 10^4 \text{ M}^{-1}$) foram obtidos a partir da análise de Stern-Volmer para cada concentração de supressor..... 75

Tabela 21. Constante de Stern–Volmer média (10^4 M^{-1}) calculadas a partir das razões I_0/I e τ_0/τ 76

Tabela 22. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, Rodamina 6G e

DEA3HF@(OA)₂ em presença de R6G, onde λ_{em} é o comprimento de onda de emissão, B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), $\langle\tau\rangle$ é o tempo de decaimento médio (ns), *Rel.* é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento. 81

Tabela 23. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G; Rodamina 6G em etanol, tampão e tampão com OA, onde λ_{em} é o comprimento de onda de emissão, B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), *Rel.* é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento. 85

Tabela 24. Dados obtidos a partir dos experimentos de transferência de energia, onde I_0/I é a razão das intensidades de fluorescência, τ_0/τ é a razão dos tempos de decaimento de fluorescência, $\langle\tau\rangle$ é o tempo de decaimento médio (ns), K_{SV} é a constante de Stern-Volmer ($10^5 M^{-1}$) e $\langle K_{SV}\rangle$ é a constante de Stern-Volmer média ($10^5 M^{-1}$). 87

Tabela 25. Dados relevantes do estudo fotofísico dos materiais híbridos à base de sílica dopados com flavonóis, onde λ_{abs} , λ_{em} e λ_{ex} são os comprimentos de onda dos máximos de absorção, emissão de fluorescência e de excitação (nm). 91

Tabela 26. Efeito dos vapores nos materiais híbridos dopados com DEA3HF sob luz branca e radiação UV de 365 nm. 93

Tabela 27. Dados de concentrações das soluções estoque e medida em diferentes valores de pH. Alíquota da solução estoque adicionada em 2 mL da solução de determinado pH. 107

Tabela 28. Concentrações das soluções de tetraborato de sódio (tampão), 3HF@(OA)₂, HBO@(OA)₂, MV⁺² e MP⁺; e volume das alíquotas de MV⁺² e MP⁺ adicionadas nas soluções dos complexos. 109

Tabela 29. Medidas de compatibilidade e Transferência Ressonante de Förster. Concentrações das soluções de tetraborato de sódio (Tampão), DEA3HF, octa ácido (OA), Rodamina 6G (R6G) e volume das alíquotas de Rodamina 6G. 110

LISTA DE ABREVEATURAS

A	absorbância na presença de AH e A ⁻ em solução tampão
Å	Angstrom
A _a	absorbância da forma ácida
A _b	absorbância da forma conjugada
AFO	reação de Algar, Flynn e Oyamada
APF	ácido polifosfórico
ATR	reflectância total atenuada
B	fator pré-exponencial
c	concentração
d	dublete
DCM	diclorometano
DDMS	dimetildimetoxisilano
DMF	dimetilformamida
DRUV	espectroscopia de reflectância difusa
E	forma enol
ESIPT	transferência protônica no estado excitado
f _A	fração volumétrica do solvente A
f _B	fração volumétrica do solvente B
f _e	força do oscilador
FRET	transferência de energia ressonante de Förster
FTIR	espectroscopia de absorção na região do infravermelho
g	grama
GSRPT	transferência protônica reversa no estado fundamental
HMTA	hexametenotetraamina
HRMS	Espectrometria de massas de alta resolução
i	caminho óptico
I	intensidades de fluorescência com supressor
I ₀	intensidades de fluorescência sem supressor
ICT	transferência de carga intramolecular
IHB	ligação de hidrogênio intramolecular
J	constante de acoplamento
K	constante de Stern-Volmer
k _{NR}	constante de decaimento não-radioativo
k _r	constante de decaimento radioativo
k _{nr}	constante de Stern-Volmer.

L	litro
LE	estado localmente excitado
m	multiplete
MHz	10^6 Hertz
n	quantidade de matéria em mol
N*	espécie localmente excitada
nm	10^{-9} metro
n_{mix}	índice de refração
ns	10^{-9} segundo
OA	octa ácido
Rel.	é a contribuição relativa
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	singlete
T	tautômero
t	triplete
TEOS	tetraetilortossilicato
TFA	ácido trifluoracético
THF	tetrahidrofurano
TICT	transferência de carga intramolecular torcida
TLC	cromatografia em camada delgada
TMS	tetrametilsilano
UV-Vis	ultravioleta-visível
k_e^0	constante de emissão radiativa
${}^s_w pK_a$	constante de acidez na mistura etanol-água
${}^s_w pH$	pH na mistura etanol-água
[Q]	concentração do supressor
Δf	função de polaridade solvente
$\Delta\lambda_{ST}$	deslocamento de Stokes
Φ_F	rendimento quântico de fluorescência
α	média de polarizabilidade do soluto
α	raio da cavidade
χ^2	chi quadrado
δ	deslocamento químico
ϵ	coeficiente de absortividade molar
ϵ_{mix}	constante dielétrica da mistura de solventes
λ_{abs}	comprimento de onda do máximo de absorção

λ_{em}	comprimento de onda do máximo de emissão
μ_g	momento de dipolo no estado fundamental
ν_{max}	número de onda do máximo de fluorescência
$\nu_{max}(0)$	número de onda do máximo de fluorescência extrapolado à fase gasosa
$\bar{\nu}_{max}$	número de onda do máximo de absorção
τ	tempo de decaimento de fluorescência
τ_F	tempo de decaimento de fluorescência experimental
τ^0	tempo de decaimento de fluorescência calculado
$^{\circ}C$	grau Celsius
*	indica o estado eletronicamente excitado

1. INTRODUÇÃO

Compostos que apresentam estabilidade fotoquímica e fotofísica, tanto quanto emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes, atribuída à estrutura tautomérica resultante da transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) podem apresentar emissão de fluorescência fortemente dependente do solvente e/ou pH.

Entretanto, suas aplicações estão limitadas para solventes orgânicos, pois o meio aquoso favorece a agregação desses compostos, permitindo interações indesejáveis que podem alterar as características fotofísicas desses compostos ou até mesmo suprimir a luminescência. Assim, acredita-se que esses fatores podem ser superados através da abordagem supramolecular ou dopando matrizes híbridas à base de sílica.

Considerando a abordagem supramolecular, que pode envolver confinamento dos compostos em uma cápsula com interior hidrofóbico solúvel em água, cabe ressaltar que até o presente momento apenas ciclodextrinas que formam complexos em cápsulas de extremidades abertas (superior e inferior) foram exploradas neste contexto. Uma cápsula recentemente reportada tem sido demonstrada com capacidade para complexar um variado número de moléculas e de modificar suas propriedades fotoquímica e fotofísica pela formação de cápsulas fechadas. O estado excitado de compostos orgânicos em ambiente confinado indica que o efeito supramolecular pode alterar a natureza da emissão de fluorescência, com emissão diferente daquela originada em ambiente aquoso.

Já nas matrizes híbridas à base de sílica a hidrofobicidade da matriz pode ser controlada no processo de síntese, em temperatura ambiente com as espécies orgânicas facilmente inseridas ao sistema em qualquer etapa do processo sol-gel. A dispersão molecular característica de soluções líquidas é mantida no produto sólido, sendo possível obter um sólido com vários componentes dispersos no nível molecular com propriedades distintas das suas formas puras. Foi observado que a fotofísica de corantes fluorescentes dispersos em matrizes sólidas foi alterada, quando comparada em solução. A hidrofobicidade da superfície da matriz pode ser controlada a partir do uso de precursores orgânico e inorgânico na síntese, alterando sensivelmente as propriedades fotofísicas de corantes orgânicos fluorescentes.

Assim, um estudo fotofísico em diferentes meios de compostos que apresentam o processo ESIPT auxilia no entendimento dos destinos fotofísicos que ocorrem no estado excitado destes compostos, ampliando de forma significativa as potenciais aplicações de fluoróforos que apresentem este processo, que é o objeto de estudo desta Tese.

2. OBJETIVO

2.1. GERAL

Síntese de heterociclos que apresentam fototautomerismo no estado excitado (ESIPT) e investigação do comportamento fotofísico no estado fundamental e excitado em solução, no estado sólido, em complexos de inclusão do tipo *guest-host* e em materiais híbridos à base de sílica.

2.2. ESPECÍFICO

- Síntese e caracterização espectroscópica de derivados do tipo flavonol e benzazol que apresentam o processo de ESIPT;

- Caracterização fotofísica em solução de derivados do tipo flavonol e benzazol por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência estacionária e resolvida no tempo.

- Caracterização fotofísica no estado sólido de derivados do tipo benzazol por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e emissão de fluorescência estacionária.

- Obtenção de complexos de inclusão do tipo *guest-host* em meio aquoso utilizando derivados do tipo flavonol e benzazol como *guest* e octa ácido como *host*.

- Caracterização dos complexos de inclusão formados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência estacionária e resolvida no tempo.

- Investigação da transferência de elétron e de energia em complexos de inclusão do tipo *guest-host*.

- Preparação de matrizes híbridas fotoativas à base de sílica com diferentes hidrofobicidades a partir de metodologia sol-gel;

- Caracterização textural e fotofísica das matrizes híbridas fotoativas à base de sílica.

- Teste dos materiais híbridos fotoativos como sensor de vapor ácido/básico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRANSIÇÕES VERTICAIS EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Uma transição eletrônica consiste na promoção, pela absorção de um fóton, de um elétron em um orbital ligante no estado fundamental para um orbital vazio antiligante, assumindo assim, a molécula em questão, uma condição de estado excitado.¹ Por exemplo, a absorção de um fóton com energia apropriada pode promover um elétron do orbital π para um orbital antiligante π^* , sendo essa transição denominada $\pi \rightarrow \pi^*$. A promoção de um elétron σ requer mais energia (absorção no ultravioleta distante) e não será considerada aqui. A molécula também pode apresentar transições eletrônicas envolvendo elétrons não-ligantes, localizados em heteroátomos, como oxigênio e nitrogênio. Os orbitais moleculares correspondentes são denominados orbitais n . A promoção de um elétron não ligante para um orbital antiligante é possível e está associado às transições denominadas $n \rightarrow \pi^*$. As energias relativas dessas transições eletrônicas seguem geralmente a ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$.¹ Para ilustrar esses níveis de energia a Figura 1 apresenta as possíveis transições para o formaldeído.

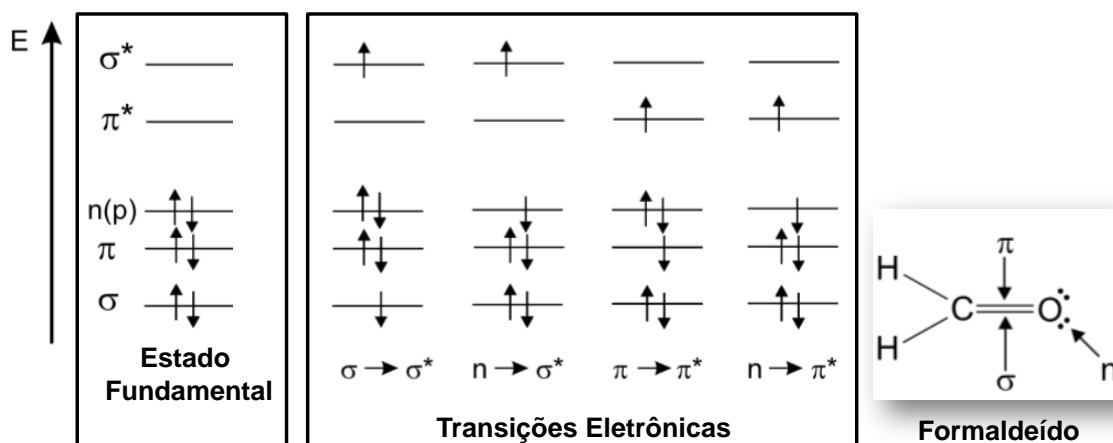


Figura 1. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído e possíveis transições eletrônicas.¹

3.2. ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Em muitos casos a absorvância de uma amostra segue a Lei de Lambert-Beer (Equação 1):²

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda)lc, \quad (1)$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração das espécies absorventes e l é o caminho óptico. O coeficiente molar de absorção, $\varepsilon(\lambda)$, expressa a habilidade da

molécula em absorver luz em um dado solvente. Na teoria clássica, absorção molecular da luz pode ser descrita por considerar a molécula como um dipolo oscilante, o que permite introduzir a quantidade denominada força do oscilador, o que está diretamente relacionada com a integral da banda de absorção, conforme as relações de Strickler-Berg.³ Essa força é uma quantidade adimensional e seu valor é normalizado com máximo unitário.

3.3. RELAÇÕES DE STRICKLER-BERG

As relações de Strickler-Berg podem ser aplicadas para compreender melhor as características fotofísicas dos compostos em solução, tendo em vista que permite estabelecer uma relação entre a intensidade de absorção e o tempo de vida teórico de um fluoróforo. A partir dos espectros de absorção, os valores de ε e k_e^0 podem ser obtidos e relacionados com a força do oscilador responsável pela transição eletrônica f_e , entendido como um oscilador harmônico monodimensional, que é um dipolo oscilante.³ Para este caso simples, a quantidade teórica da força do oscilador f_e na teoria clássica da absorção de luz é relacionada qualitativamente com a quantidade experimental do coeficiente de extinção ε , dado na Equação (9). A constante de emissão radiativa (k_e^0) é dada pela Equação (10). O tempo de decaimento de fluorescência puro, τ^0 , pode ser determinado a partir do espectro de absorção, conforme a Equação (12).³⁻⁷

$$f_e \approx 4.3 \times 10^{-9} \int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2)$$

$$k_e^0 \approx 2.88 \times 10^{-9} (\bar{\nu}_{max})^2 \int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = (\bar{\nu}_{max})^2 \cdot f_e \quad (3)$$

$$k_e^0 (\equiv 1/\tau^0) \approx (\bar{\nu}_{max})^2 \cdot f_e \quad (4)$$

$$\tau^0 = 1/k_e^0 \quad (5)$$

$$1/\tau^0 \approx 2.88 \times 10^{-9} \left(\frac{(\bar{\nu}_{max})^2 n^2}{c \cdot i} \right) \int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (6)$$

onde $\int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ é a área do máximo de absorção da curva ε ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) vs. $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), $\bar{\nu}_{max}$ é o número de onda do máximo de absorção, c é a concentração da amostra, i é o caminho óptico, n é a quantidade de matéria (mol) e τ^0 é o tempo de decaimento de fluorescência calculado.

3.4. TRANSIÇÕES RADIATIVAS E NÃO-RADIATIVAS ENTRE ESTADOS ELETRÔNICOS

O diagrama de Perrin-Jablonski é conveniente para uma visualização simplificada dos processos possíveis: absorção de fóton, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistemas, fosforescência, fluorescência tardia e transições do tipo triplete-triplete. Os

estados eletrônicos singlete são denominados S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1 , etc. e os estados triplete, T_1 , T_2 , etc. níveis vibracionais estão associados com cada estado eletrônico. É importante perceber que a absorção é um processo rápido (ca. 10^{-15} s) em relação aos demais processos. As setas verticais indicam a absorção inicial a partir do estado de energia vibracional 0 (o menor) do S_0 porque a maioria das moléculas estão nesse nível em temperatura ambiente. Absorção de fóton leva a molécula para um dos níveis vibracionais dos estados S_1 , S_2 , etc.⁸

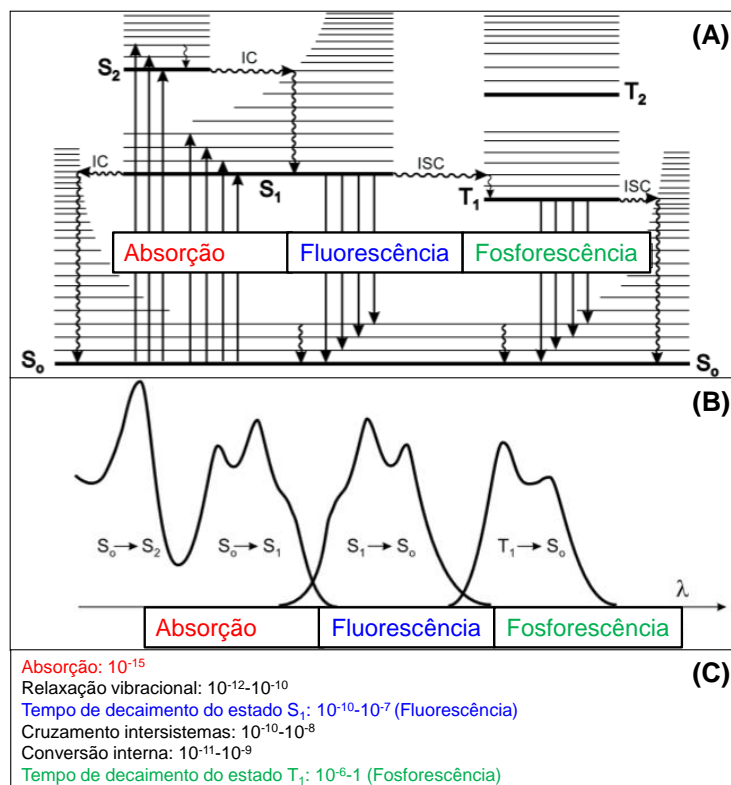


Figura 2. Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski (A), posições relativas no espectro de absorção e fluorescência (B) e tempos característicos dos processos envolvidos, em segundos (C).⁹

Dos diferentes processos possíveis, chamo a atenção para a conversão interna (IC), emissão de fluorescência e o tempo de decaimento do estado excitado S_1 (fluorescência). A **conversão interna** (IC) é uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos com spin de mesma multiplicidade. Em solução, esse processo é seguido pela relaxação vibracional até o nível vibracional de menor energia do estado eletrônico final. O excesso de energia vibracional pode ser transferida para o solvente por colisões das moléculas excitadas para as moléculas do solvente próximas. Quando a molécula é excitada para um nível de energia maior que o menor nível vibracional do primeiro estado eletrônico excitado, uma relaxação vibracional (e conversão interna se o estado excitado singlete é maior que S_1) leva a molécula excitada para o nível vibracional 0 do estado singlete S_1 com escala de tempo de 10^{-13} - 10^{-11} s. A partir de S_1 , a conversão interna para S_0 é possível, mas é menos

eficiente que a conversão de S_2 para S_1 , devido à diferença de energia ser maior entre S_1 e S_0 . Portanto, a conversão interna do S_1 para S_0 pode competir com emissão de fótons (fluorescência) e cruzamento intersistemas para o estado tripleto com emissão de fótons (fosforescência) pode possivelmente ser observado.

A **emissão por fluorescência** relaciona-se geralmente com a relaxação $S_1 \rightarrow S_0$. Deve ser enfatizado que, além de poucas exceções, emissão de fluorescência ocorre do S_1 e, portanto, suas características não dependem do comprimento de onda de excitação. A transição 0-0 é usualmente a mesma para absorção e fluorescência. Entretanto o espectro de fluorescência está localizado em maiores comprimentos de onda (menor energia) que o espectro de absorção devido à perda de energia no estado excitado por relaxação vibracional (Lei de Stokes). A emissão de fóton é um processo tão rápido quanto a absorção ($\sim 10^{-18}$ s). Entretanto, moléculas excitadas permanecem no estado excitado S_1 por determinado tempo ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-7} s) antes de emitir um fóton ou até que outro processo de desativação ocorra (conversão interna, cruzamento intersistemas, etc.). Logo, após excitação de uma população de moléculas por um pulso de luz de tempo curto, a intensidade de fluorescência decresce exponencialmente com um tempo característico, refletindo o tempo médio das moléculas no estado excitado S_1 . A intensidade desse decaimento é comparada com o decaimento de radioelementos, que também é exponencial, refletindo o tempo médio do radioelemento antes da desintegração. As constantes envolvidas nos diferentes processos podem ser denominadas como:⁹

k_r^S : constante de desativação radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fluorescência;

k_{ic}^S : constante de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$

k_{isc} : constante de cruzamento intersistemas $S_n \rightarrow T_n$

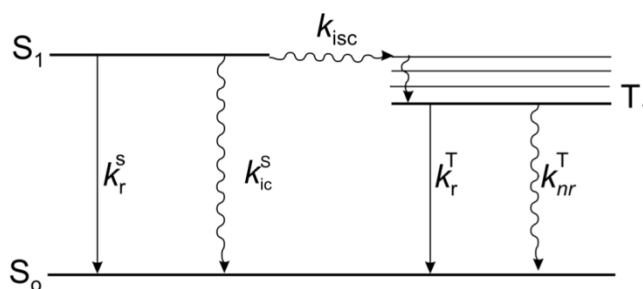


Figura 3. Constantes envolvidas nos diferentes processos de decaimento.

Considerando os dois processos de desativação não radiativos a partir do S_1 , é conveniente introduzir uma constante geral de decaimento não radiativo, k_{nr}^S , como:

$$k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc} \quad (7)$$

O tempo de decaimento do estado excitado S_1 (fluorescência), τ_S , é dado pela Equação (3):¹⁰

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (7)$$

A intensidade de fluorescência, I_F , no tempo t após a excitação por um pulso de luz curto no tempo 0 é proporcional, em qualquer tempo, à concentração instantânea das moléculas que continuam no estado excitado; o fator de proporcionalidade é a constante de desativação radiativa k_r^S , conforme a Equação (4):

$$I_F(t) = k_r^S [^1A^*] = k_r^S [^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (9)$$

É importante salientar que em qualquer prática para medida da intensidade de fluorescência, a quantidade medida é proporcional ao I_F , e o fator de proporcionalidade é dependente das condições instrumentais. A intensidade de fluorescência medida é obtida em uma escala arbitrária, dependente das condições experimentais. Se o único caminho para decaimento do S_1 para S_0 for emissão de fluorescência, o tempo de decaimento será dado pela Equação (5):

$$\tau^0 = \frac{1}{K_r^S}, \quad (10)$$

onde τ^0 é denominado tempo de decaimento radiativo e pode ser calculado a partir dos espectros de absorção e emissão de fluorescência utilizando as relações de Strickler-Berg.³ O tempo de decaimento de uma população de fluoróforos é geralmente independente do comprimento de onda de excitação, assim como o espectro de emissão. Para moléculas orgânicas o tempo de decaimento do estado singlete está na faixa de 10^{-12} - 10^{-7} s, enquanto o tempo para o decaimento de estado triplete é muito maior, na faixa de microssegundos a segundos. Entretanto essa diferença não pode ser utilizada para diferenciar fluorescência de fosforescência, pois alguns compostos inorgânicos ou organometálicos podem ter tempo de decaimento longo, mesmo decaindo do singlete.⁸

O rendimento quântico de fluorescência é a fração das moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental S_0 com emissão de fluorescência de fótons, conforme a Equação (6):

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \cdot \tau_S \quad (11)$$

Em outras palavras, o rendimento quântico de fluorescência é a razão do número de fótons emitidos (considerando o tempo para decaimento completo) pelo número de fótons absorvidos. Para melhor compreender as dinâmicas de desativação, as constantes de decaimento radiativo, k_r , e não-radiativo, k_{nr} , podem ser estimadas através das Equações (7) e (8):³⁻⁷

$$k_r = \Phi_F / \tau_F \quad (12)$$

$$k_{nr} = (1/\tau_F) - (\Phi_F / \tau_F), \quad (13)$$

onde τ_F é o tempo de decaimento de fluorescência experimental e Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência.

3.5. SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA

É conhecido que a adição de algumas substâncias estranhas à solução pode reduzir a emissão de fluorescência e esse efeito é chamado de supressão. A Figura 4 apresenta os principais processos fotofísicos responsáveis pela supressão de fluorescência. Podemos citar como exemplos: colisão com átomos pesados ou espécies paramagnéticas, transferência de elétron, próton ou energia e formação de excímero ou excíplex.

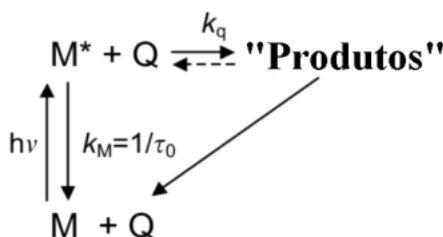


Figura 4. Processos fotofísicos de uma molécula genérica M, onde Q é o supressor e o asterisco indica o estado excitado.

A supressão ocorre devido à interações intermoleculares e pode ser de dois tipos conforme apresentado na Figura 4.¹¹ A primeira, denominada de supressão estática é um processo relacionado com as interações que uma molécula apresenta com o supressor no estado fundamental. Neste caso existe a complexação envolvendo o estado fundamental do fluoróforo.⁴ No segundo caso de supressão, denominada de supressão dinâmica, as espécies supressoras à solução interagem com o estado excitado do fluoróforo. Nesse caso, o rendimento quântico de fluorescência diminui devido à desativação não radiativa do estado excitado das moléculas, o que pode acontecer por diferentes vias, sendo por transferência de energia das moléculas dos fluoróforos excitados para moléculas não excitadas ou íons supressores, onde a energia é convertida em energia térmica das

vibrações no estado excitado.⁴ No caso da supressão dinâmica, que é um processo puramente físico, os espectros de absorção e de emissão não se alteram, enquanto o rendimento quântico de fluorescência diminui em paralelo com a redução do tempo de decaimento da fluorescência. Considerando o mecanismo de difusão, tem-se as relações de Stern-Volmer nas Equações (14) e (15):

$$I_0/I = 1 + K \cdot [Q] \quad (14)$$

$$I_0/I = \tau_0/\tau, \quad (15)$$

onde I e I₀ são as intensidades de fluorescência com e sem o supressor, K é a constante de Stern-Volmer e [Q] é a concentração do supressor.

3.6. TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO

Transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) é um processo fotoquímico¹² que produz um tautômero com estrutura eletrônica diferente do confômero inicialmente no estado fundamental¹³ e tem sido muito investigado nas últimas décadas devido à sua importância em química, biologia e bioquímica.¹⁴⁻²⁴ Como a emissão ESIPT é muito sensível às propriedades dielétricas do ambiente e considerando suas propriedades fotofísicas, o processo ESIPT confere aos compostos propriedades físicas e químicas que também os tornam altamente atrativos dos pontos de vista sintético^{25, 26} e tecnológico.²⁷⁻³⁰ Isto faz com que estas moléculas apresentem diversas aplicações,^{14, 15, 31, 32} marcadores de proteínas,³³ na armazenagem de informações,³⁴ como estabilizadores de radiação ultravioleta,^{35, 36} sensível ao pH,^{14, 32} potencial aplicação em dispositivos ópticos,³⁷⁻³⁹ sensor óptico,^{40, 41} dispositivos emissores de luz,⁴² materiais luminescentes,⁴³ fotoestabilizador,^{44, 45} materiais fotoativos⁴⁶ materiais emissores de luz branca,⁴³ *polymorph-dependent light-emitting materials*,⁴⁷ como sondas fluorescentes⁴⁸ nas regiões do visível e infravermelho próximo.^{49,50}

A força direcionadora do ESIPT é a redistribuição da densidade eletrônica no estado excitado, onde o grupo doador (fenol ou anilina) é significativamente mais ácido e o grupo aceptor (imino/azonitrogênio- ou carbonila-oxigênio)¹³ mais básico, desse modo a transferência protônica é mais favorecida que no estado fundamental.^{51, 52} O processo ESIPT pode geralmente ser encontrado em estruturas do tipo flavonol, cromona e benzazol e seu tautomerismo pode ser entendido baseado em um modelo de quatro níveis (Figura 5).

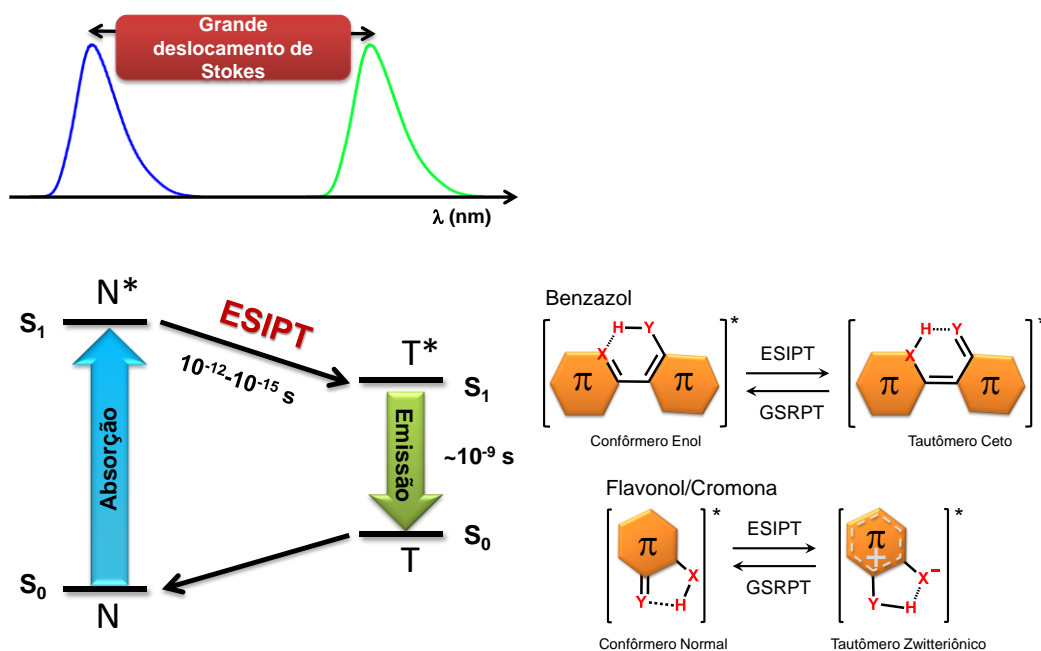


Figura 5. Modelo de quatro níveis para o processo ES IPT e respectiva representação do deslocamento de Stokes (esquerda) e estruturas genéricas para 2-(2'-hidroxifenil)benzazol e flavonol/cromona, onde o asterisco indica o estado excitado. Após a desativação do estado excitado por emissão de fluorescência esses compostos apresentam transferência protônica reversa no estado fundamental (GSRPT) (direita).

Apesar do diagrama de quatro níveis poder ser aplicado para esses compostos, existem significantes diferenças relacionadas para as espécies envolvidas neste ciclo fotofísico, também conhecido como ciclo de Förster. Após a excitação eles geram novos tautômeros excitados por uma rápida transferência de próton intramolecular.^{27, 53-56} O tautômero excitado é mais estável que o confôrmero original no estado excitado.⁵⁷⁻⁵⁹ Para derivados de benzazol, em ambiente apolar ou aprótico um confôrmero enol-cis é mais estável no estado fundamental com forte IHB entre o hidrogênio fenol ou anilínico e o nitrogênio azólico. No tautômero ceto no estado excitado, o nitrogênio e o grupo carbonila também estão ligados por IHB.⁴⁶ O tautômero decai, emitindo fluorescência, para tautômero ceto (T) e a forma inicial enol (N) é regenerada por retro transferência de próton no estado fundamental (GSRPT), sem qualquer mudança fotoquímica. Apesar de propostas envolvendo espécies zwitteriônicas ou intermediários no processo ES IPT para derivados do benzazol, atualmente, acredita-se que espécies neutras ocupem o estado excitado.⁶⁰⁻⁶⁴

Por outro lado, derivados de flavonol e cromona diferem do benzazol, pois a espécie do estado excitado apresenta um caráter de transferência de carga intramolecular (ICT).⁶⁵⁻⁶⁸ Além disso, certos derivados de flavonol contendo grupos como dialquilamino, sugerem um processo de transferência de carga intramolecular torcido (TICT) no estado excitado^{53, 69} permitindo uma perda de energia muito significativa no estado excitado, levando a uma emissão deslocada para maiores comprimentos de onda que o esperado na ausência

desses grupos. O diagrama de quatro níveis para a 3-hidroxi-flavona e o 4'-dietilamino-3-hidroxi-flavona está representado na Figura 6.⁶⁹

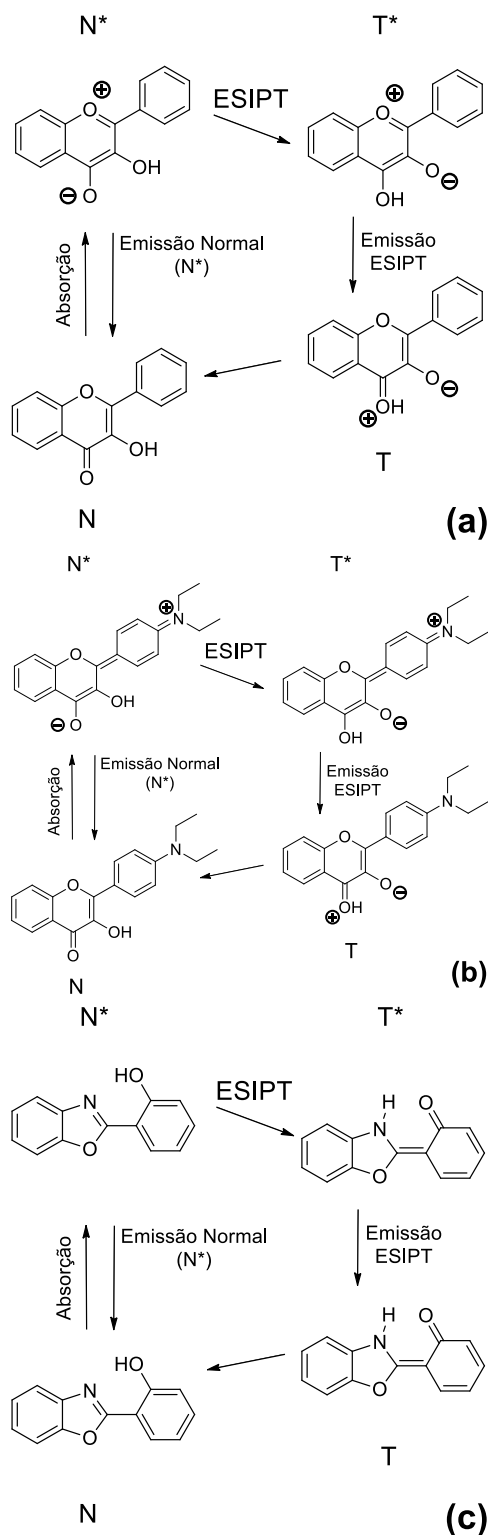


Figura 6. Modelo de quatro níveis para a emissão o estado excitado para os compostos 3-hidroxi-flavona (a), 4'-dietilamino-3-hidroxi-flavona (b) e 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (c). N e T são as emissões de fluorescência das espécies normal (N) e tautomérica (T). O asterisco indica o estado excitado. A emissão da espécie com transferência de carga também apresenta $(N^*)S_1 \rightarrow (N)S_0$.

A primeira propriedade notável de fluoróforos ESIPT é o grande deslocamento de Stokes (Figura 5), comparado com fluoróforos que não apresentam essa característica.¹⁵ O tautômero excitado produzido a partir do conformero enol-cis excitado em derivados de benzazol ou a partir da espécie normal excitada em derivados de flavonol/cromona apresentam uma estrutura eletrônica totalmente diferente da forma excitada inicial, que dá origem à uma fluorescência anômala, com um grande deslocamento de Stokes.¹³ A emissão no estado excitado do tautômero T* geralmente ocorre com um deslocamento de Stokes de 8000-10000 cm⁻¹.⁸ Conforme discutido por Zhao *et al.*¹⁵ um grande deslocamento de Stokes pode ser uma ferramenta muito útil no campo dos sensores ópticos, por reduzir drasticamente o efeito do filtro interno, melhorando a análise por fluorescência. Além disso, é de alta dificuldade incrementar o deslocamento de Stokes de fluoróforos clássicos através de modificação química simples.

3.7. COMPOSTOS QUE APRESENTAM PROCESSO DE ESIPT

De acordo com Kasha existem alguns requisitos para se observar transferência intramolecular em fluoróforos ESIPT.¹⁸ A principal é a existência de IHB entre o H do grupo doador e o acceptor com uma distância menor do que 2Å.⁷⁰ Além disso, esses compostos devem possuir característica tanto de fotoácido como de fotobase, onde ambas as partes ácido e base da mesma molécula se tornam mais fortes, respectivamente, no estado excitado. De acordo com a literatura, o processo ESIPT pode ocorrer na maior parte dos tipos de IHB (Figura 8),⁶⁷ apesar de que alguns casos são conhecidos onde o nitrogênio pode agir como doador e o carbono como acceptor.⁷¹⁻⁷³ Nesse sentido, muitas estruturas orgânicas tem sido propostas, incluindo uma ampla classe de heterociclos. As estruturas mais comuns e simples, incluindo até dois anéis aromáticos fundidos, são compostas por hidroxipiridinas (**1-6**), compostos hidroxí-aromáticos (**7-13**) e derivados naftol (**14-19**) (Figura 8).

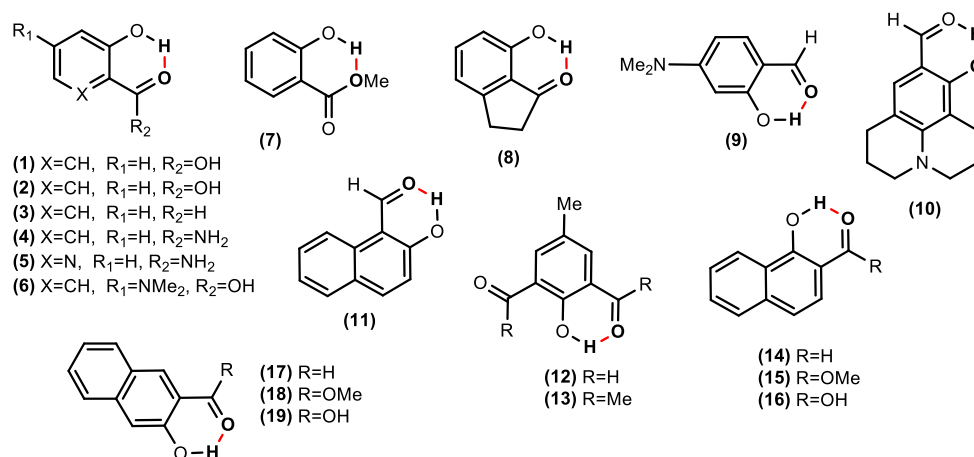


Figura 7. Exemplos de estruturas de compostos ESIPT. A IHB está apresentada em pontilhado vermelho.

Por outro lado, estruturas mais conjugadas, como antraquinonas (**20-23**), bases de Schiff (**24-25**), amino ou hidroxi(benz)azóis (**26-31** e **42-45**), hidroquinolinas (**32-36**, **39** e **40**), hidroxiflavonas (**37**) e hidroxicromonas (**38**) são conhecidas por exibirem ESIPT, conforme indicado na Figura 9.^{13, 62, 67}

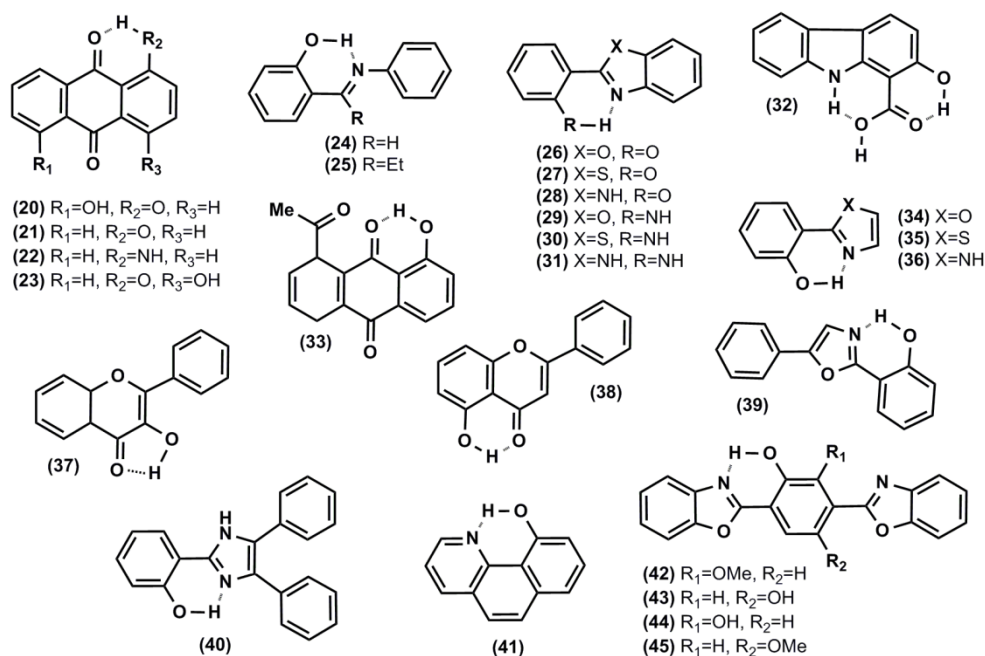


Figura 8. Exemplos de estruturas de compostos ESIPT.

Aldeídos aromáticos são compostos versáteis que podem ser encontrados em um amplo número de metodologias de síntese, permitindo que essas moléculas possam ser consideradas como importantes blocos de síntese na síntese orgânica clássica⁷⁴⁻⁸¹ e em reações multicomponente.⁸²⁻⁹⁰ Apesar dessa versatilidade, poucos exemplos podem ser encontrados na literatura sobre benzazóis formilados (Figura 10),⁹¹⁻⁹⁶ sendo que alguns podem apresentar emissão de fluorescência com grande deslocamento de Stokes.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Nesses compostos, com emissão ESIPT,^{14, 15} as aplicações são melhoradas devido à sua alta fotoestabilidade e redução da autoabsorção, indicada por sua distinta absorção e emissão de fluorescência até mesmo em altas concentrações,^{101, 102} e os derivados da hidroxiflavona^{27, 103-105} e 2-(2'-hidroxifenil)benzazol^{106, 107} têm sido amplamente investigados em solução e no estado sólido, o que permite, conforme já discutido, especular muitas aplicações para esses compostos.^{32, 108-113}

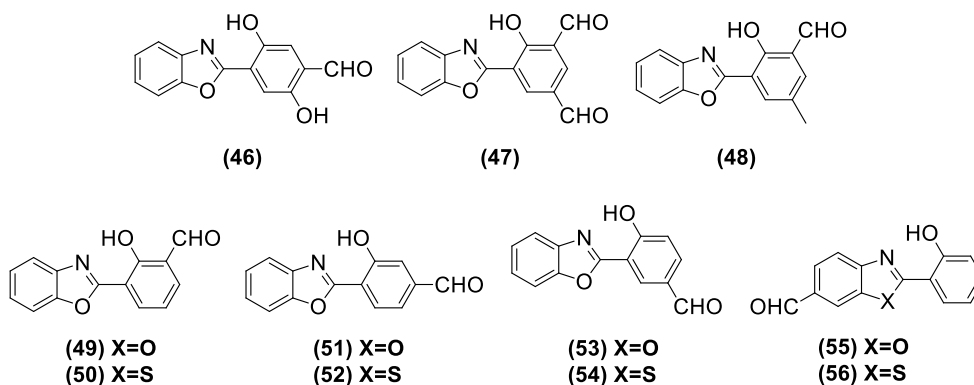


Figura 9. Aldeídos fluorescentes (46-56) com grande deslocamento de Stokes.

3.8. EFEITO DO SOLVENTE NO PROCESSO ESIPT

A transferência de próton no estado excitado causa grandes modificações eletrônicas e estruturais no fluoróforo original, conforme reportado por Arnaut *et al.*,¹⁸ que por sua vez estão associados com significantes modificações no momento de dipolo e na geometria molecular. Nesse sentido, o processo ESIPT, assim como a estabilização dos diferentes confôrmeros em solução no estado fundamental, podem depender fortemente da natureza do solvente, pH, ligação de hidrogênio e também pela estrutura da molécula nos estados fundamental e excitado.¹¹⁴

Geralmente a dupla emissão de fluorescência pode ser observada em solução em função do solvente. Esse comportamento fotofísico é devido ao equilíbrio conformacional, onde diferentes confôrmeros (I-IV) são descritos estarem presentes em solução no estado fundamental (Figura 7).^{70, 115-117} Uma emissão em menor comprimento de onda, originada da espécie localmente excitada (N^*), e outra em maior comprimento de onda, originada do tautômero, denominada emissão ESIPT ou emissão tautomérica. É bem conhecido que em solventes apróticos ou apolares a Forma I na Figura 7 é o confôrmero mais estável no estado fundamental e apresenta ESIPT para formar o tautômero ceto no estado excitado, dando origem à emissão com grande deslocamento de Stokes.¹¹⁸

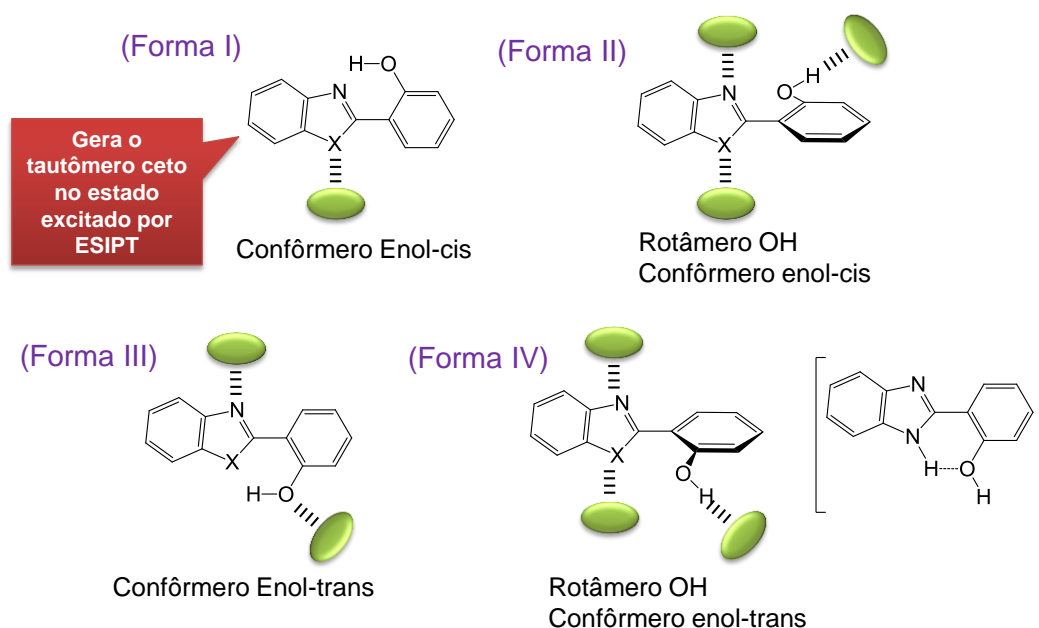


Figura 10. Formas enol (I-IV) do 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, onde X=O, N ou NH. A interação com o solvente é representada pela elipse verde.

Nesse sentido, apesar da Forma I, outros confômeros (Formas II-IV na Figura 7) podem ser estabilizados em solvente polar ou prótico no estado fundamental e não apresentam processo ESIPT e são responsáveis pela emissão de fluorescência em menor comprimento de onda, denominada emissão normal. É importante mencionar que o heteroátomo também possui um papel fundamental na emissão de fluorescência em benzazóis ESIPT. Em relação ao esqueleto benzazol, se observa que quando X é mais eletronegativo, como no caso do 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HBO), o confômero enol-trans (Forma III) pode ser melhor estabilizado em solução quando comparado aos análogos benzotiazol (HBT) e benzimidazol (HBI). Além disso, quando X=NH, o OH do rotâmero do confômero enol-trans (Forma IV) pode ser melhor estabilizado em solução (estrutura entre colchetes na Figura 7). Ambos não favorecem o IHB para ESIPT e reduzem a intensidade da banda de emissão ESIPT. Conforme anteriormente descrito, a fotofísica desses compostos pode ser influenciada pela natureza do solvente ou a polaridade do meio, resultando em duas bandas de emissão, originada do estado excitado normal (N^*) e do fototautômero (T^*).¹¹⁹ As duas possíveis formas de emissão apresentam deslocamento de Stokes muito diferentes e podem ser observadas como duas bandas resolvidas e separadas no espectro de emissão. Conforme discutido por Demchenko *et al.*¹²⁰ as razões de suas intensidades (N^* e T^*) são muito sensíveis às diferentes perturbações, e as mudanças espectrais estão conectadas diretamente com as variações das energias de interação. Esse comportamento fotofísico é muito útil para estudar compostos ESIPT como único emissor em sondas ratiométricas. Estas sondas utilizam a razão da intensidade das bandas de emissão de fluorescência (N^* e T^*) como um parâmetro para definir ou caracterizar

variações de polaridade do meio ao qual estão inseridas. Neste caso, mudança na intensidade da emissão normal não é somente devida à mudança na polaridade do solvente e sim preferencialmente ao efeito da ligação de hidrogênio solvente-composto ESIPT. Sobre as formas apresentadas na Figura 7, com solventes que promovem uma forte IHB com o composto ESIPT, como água, álcool ou qualquer outro solvente polar, como acetonitrila ou dimetilsulfóxido, mudanças na intensidade das bandas de emissão (N^* e T^*) podem acontecer. Essas interações envolvem a quebra do IHB na Forma I. Logo, o incremento no rendimento quântico de fluorescência da emissão normal com a adição desses tipos de solventes podem ser atribuídos à inibição do processo ESIPT por ligação de hidrogênio intermolecular e a um correspondente decréscimo no rendimento quântico de fluorescência da emissão do tautômero excitado (T^*).^{70, 120}

3.9. MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

O 4-(dimetilamino)benzonitrila (DMABN) foi o primeiro relato de composto como um sistema envolvendo transferência de carga intramolecular (ICT), processo que ocorre do grupo amino $-N(CH_3)_2$ (doador) para o grupo ciano $-CN$ (retirador).¹²¹ Compostos que possuem grupos doador e acceptor em sua estrutura podem apresentar ICT.¹²¹⁻¹²⁸ O DMABN apresenta dupla emissão de fluorescência, dos tipos normal e ICT, quando em THF. Porém apenas uma emissão, do tipo normal, em hexano. Um caso particular de ICT pode ser o TICT (transferência intramolecular de carga torcida), quando estiver relacionado com uma torção na estrutura, neste caso o grupo dimetilamino (Figura 11).⁹

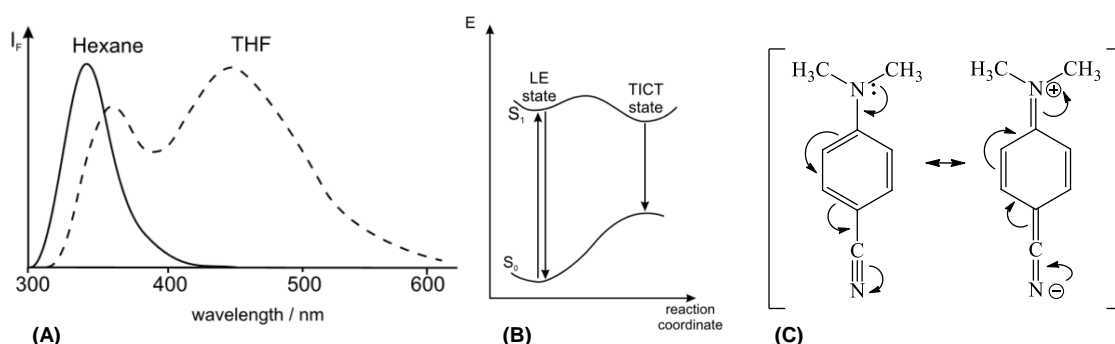


Figura 11. Bandas de emissão do DBABN em hexano e THF (A), energia do estado excitado (LE) (B) e transferência de carga (TICT) e formas mesoméricas do DMABN (C).⁹

3.10. EFEITO DO SOLVENTE NO MECANISMO ICT

O estado ICT pode ser evidenciado a partir do estudo fotofísico em solução, onde se observa uma dependência das bandas de absorção e emissão com ICT em relação à variação da polaridade do meio, obtido através de medidas em diferentes solventes ou misturas binárias. Para mistura de solventes é necessário determinar a constante dielétrica

(ϵ_{mix}) e o índice de refração (n_{mix}) da mistura, conforme as Equações (16) e (17).¹²⁹ Supondo que um ponto de dipolo está situado no centro da cavidade esférica e negligenciando a média de polarizabilidade do soluto (α) nos estados envolvidos nas transições ($\alpha = \alpha_\epsilon = \alpha_\gamma = 0$, onde “ ϵ ” e “ γ ” são os estados excitado e fundamental, respectivamente) obtêm-se a Equação (18). A função de polaridade do solvente Lippert-Mataga é dada pela Equação (21):¹³⁰

$$\epsilon_{mix} = f_A \epsilon_A + f_B \epsilon_B \quad (16)$$

$$n_{mix}^2 = f_A n_A^2 + f_B n_B^2 \quad (17)$$

$$hc\nu_{max} = hc\nu_{max}(0) - [2\mu_e(\mu_e - \mu_g)/\alpha^3]\Delta f \quad (18)$$

$$f(\epsilon) = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) \quad (19)$$

$$f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1) \quad (20)$$

$$\Delta f = f(\epsilon) - f(n), \quad (21)$$

onde f_A e f_B são as frações volumétricas dos dois solventes; μ_g é o momento de dipolo do soluto no estado fundamental, ν_{max} é o máximo de fluorescência, $\nu_{max}(0)$ é o valor do máximo de fluorescência extrapolado à fase gasosa e α é o raio da cavidade na qual o corante se encontra. Para evitar interação específica soluto-solvente, álcool é excluído dessas correlações. O ICT pode ser estabilizado (redução de energia- ν_{max}) aumentando a polaridade do solvente, logo, a relação linear da posição da banda de absorção ou emissão (ν_{max}) *versus* função de polaridade solvente (Δf) indica a ocorrência do estado de transferência intramolecular de carga.^{121, 126, 129, 131} Observa-se, por exemplo, que a banda de emissão de fluorescência do dimetilaminobenzofenona (DMABP) sofre influência do solvente, pois o aumento da polaridade do solvente estabiliza o estado excitado ICT. A Figura 12 apresenta o espectro de emissão de fluorescência em diferentes misturas de benzeno-acetonitrila e a posição da banda *versus* função de polaridade do solvente Lippert-Mataga.^{121, 132}

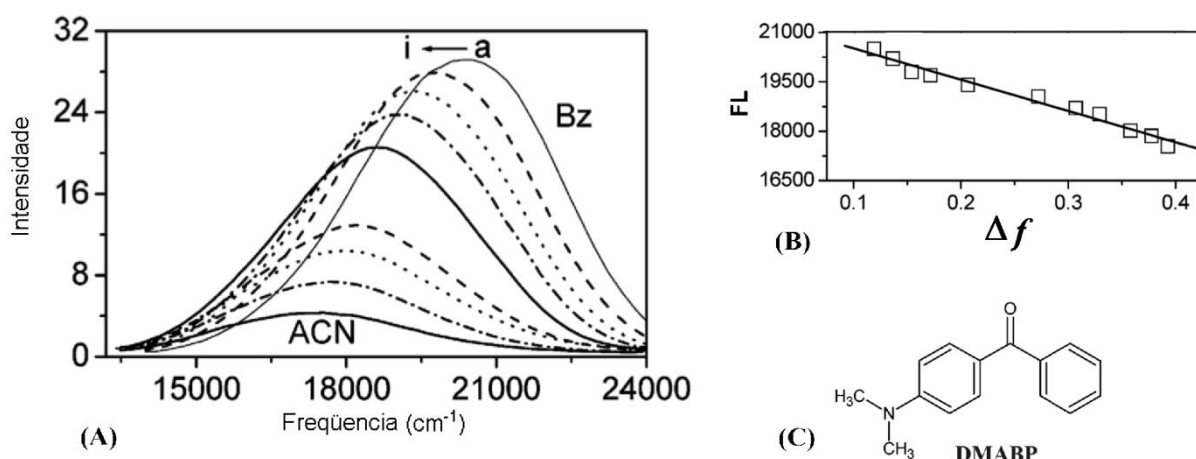


Figura 12. (A) Espectro de emissão de fluorescência do DMABP em mistura de benzeno-acetonitrila com volume de acetonitrila (%): a. 0, b. 10, c. 20, d. 40, e. 50, f. 70, g. 80, h. 90, i. 100. (B) Máximo de fluorescência (FL) vs função de polaridade do solvente Lippert-Mataga para a mistura benzeno-acetonitrila (Δf). (C) Estrutura do DMABP. ⁹

3.11. PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM AMBIENTES CONFINADOS

A influência do ambiente confinado em compostos ESIPT é objeto de pesquisas recentes.¹³³⁻¹³⁶ Geralmente o ambiente confinado ocasiona seletividade em reações químicas^{133, 137} ou fotoquímicas pelo incremento das constantes, ou também pela supressão de caminhos favorecidos em solução^{138, 139} Conforme já mencionado, geralmente a fotoquímica de compostos ESIPT é investigada em solventes orgânicos, pois o meio aquoso favorece a agregação desses compostos, produzindo interações indesejáveis que podem alterar suas características fotofísicas ou até mesmo suprimir a luminescência.^{140, 141}

O estudo de complexos de inclusão supramolecular pode trazer recursos para informações em transferência protônica,^{139, 142} transferência de energia^{143, 144} ou também sobre rotação de ligações.¹⁴⁵⁻¹⁴⁸ das moléculas incluídas que podem levar à novas propriedades fotoquímicas quando confinado do que livre em solução.^{60, 148} Muitos compostos orgânicos para inclusão (ou hospedeiros) de moléculas têm sido apresentados na literatura, incluindo micelas, dendrímeros, cucurbituril, calixarenos e ciclodextrinas (Figura 13).¹⁴⁹⁻¹⁵³ Cabe ressaltar que até o presente momento apenas as ciclodextrinas, que formam complexos em cápsulas de extremidades abertas (superior e inferior), foram exploradas como hospedeiro para compostos ESIPT.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

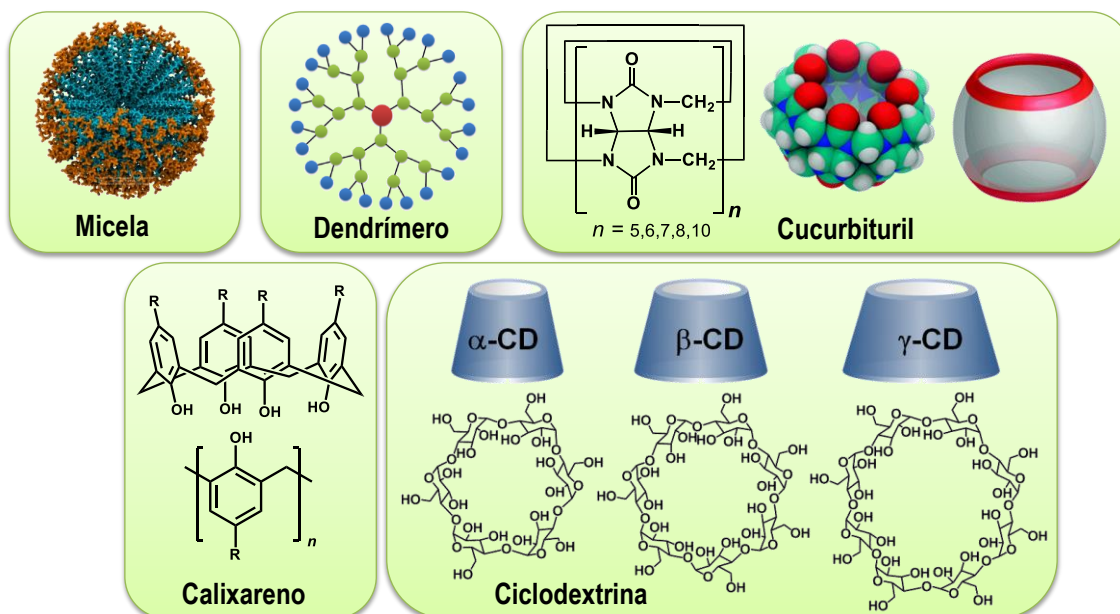


Figura 13. Estruturas genéricas de micela, dendrímtero, cucurbituril, calixareno e ciclodextrina.

Uma cápsula recentemente reportada, denominada de octa ácido (OA) é um cavitante solúvel em água que possui duas aberturas, uma no topo e outra na base, cada uma contendo quatro grupos carboxílicos (Figura 14).¹⁵⁷ O OA apresenta pontes de fenilmetilendioxio substituídas e unidades de ácido benzoico e possui a característica de absorver abaixo de 300 nm e emitir fraca fluorescência (310-420 nm).¹⁵⁷ O OA tem se apresentado com capacidade para complexar um variado número de moléculas e de modificar suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas pela formação de complexos de inclusão (cápsulas fechadas),¹⁵⁸⁻¹⁶⁴ onde a mobilidade das moléculas inclusas têm se mostrado restrita tanto no estado fundamental quanto no excitado.^{162, 164}

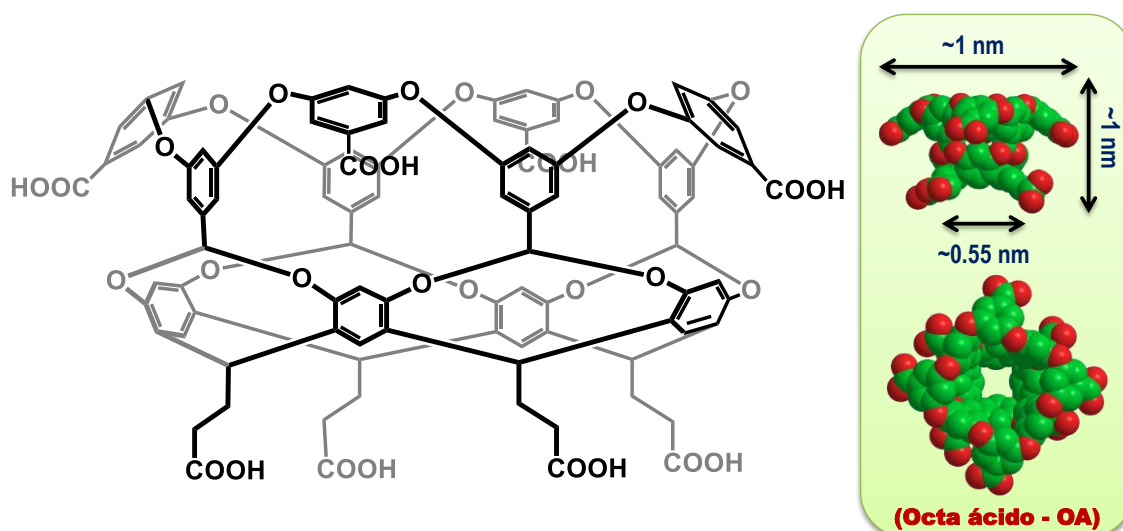


Figura 14. Estrutura química da cápsula octa ácido.

Como comparação, embora as dimensões da parte superior e inferior da ciclodextrina, calixarenos e cucurbituril sejam muito similares, as do OA são diferentes, pois a base é estreita (diâmetro interno de 4.2 Å) e o topo é mais largo (diâmetro interno 11.7 Å). Como resultado, o OA apresenta apenas uma entrada (topo mais amplo) para moléculas hóspedes (*guests*). Evidências experimentais indicam que neste complexo de inclusão até mesmo o oxigênio não pode entrar pela abertura da base.¹⁶⁵ Embora o OA não seja solúvel em água quando neutro, ele pode se tornar solúvel em condição ligeiramente alcalina (solução tampão de borato, pH 9). Em solução aquosa, a agregação das moléculas do OA normalmente ocorre em concentrações acima de 2 mM. Salienta-se que o mesmo não ocorre até 5 mM quando na presença das moléculas hóspedes, tais como a 4,4'-dimetilbenzofenona. Diferenças são claramente perceptíveis entre os agregados de OA e OA livre em espectro de RMN de ¹H (sinais largos vs. estreitos).¹⁶⁵

Os estados energéticos S₁ e T₁ do OA foram estimados em ca. 95 e 70 Kcal/mol. Para a supressão de fluorescência de uma série de aceptores de elétrons, o OA foi um bom doador eletrônico com potencial de oxidação de ca. 1,5 eV. Os diversos hidrogênios benzílicos contidos no interior da cápsula do OA podem ser abstraídos por espécies ativas geradas após excitação das moléculas hóspedes.¹⁵⁷

Contrariamente ao observado em micelas e cavitantes abertos, a molécula inteiramente alojada dentro da cápsula OA encontra-se fechada em um contêiner de caráter hidrofóbico. Este comportamento indica que somente a cápsula influencia as propriedades das moléculas hóspedes, estando estas livres da influência do meio externo. O efeito hidrofóbico do OA facilita a formação de um forte complexo de inclusão *guest-host* não permitindo uma pré-organização das moléculas hóspedes precedendo a formação do complexo. Assim, tem-se diferentes exemplos dos aspectos da fotoquímica supramolecular facilitada pela cápsula OA, a saber: efeito de localização, efeito de compartimentalização, efeito pré-orientacional, efeito conformacional, efeito gaiola e efeito estérico supramolecular.¹⁵¹ Assim, a utilização da abordagem supramolecular, que envolve o confinamento dos compostos ES IPT em uma cápsula com interior hidrofóbico e solúvel em água,¹⁶⁶ utilizando a cápsula OA como meio para tal^{140, 166-169} amplia de forma significativa o estudo e aplicações dos compostos ES IPT.

3.12. MATERIAL HÍBRIDO

A obtenção de materiais híbridos pode ser feita à temperatura ambiente e as espécies orgânicas podem ser facilmente inseridas ao sistema em qualquer etapa do processo sol-gel,¹⁷⁰⁻¹⁷² que envolve a transição de um líquido para um sólido por reações de hidrólise e policondensação. Nessa transição, também chamada de gelificação, a dispersão molecular característica de soluções líquidas é mantida no produto sólido, sendo possível obter um

sólido com vários componentes dispersos no nível molecular com propriedades distintas das suas formas puras.^{173, 174} Com a gelificação simultânea dos precursores moleculares são obtidas matrizes híbridas homogêneas,¹⁷⁵ com variadas morfologias, composições e hidrofobicidades, onde podem existir diferentes interações entre as porções orgânica-inorgânica, tais como covalente, iônica, ligação de hidrogênio, van der Waals (Figura 15).¹⁷²

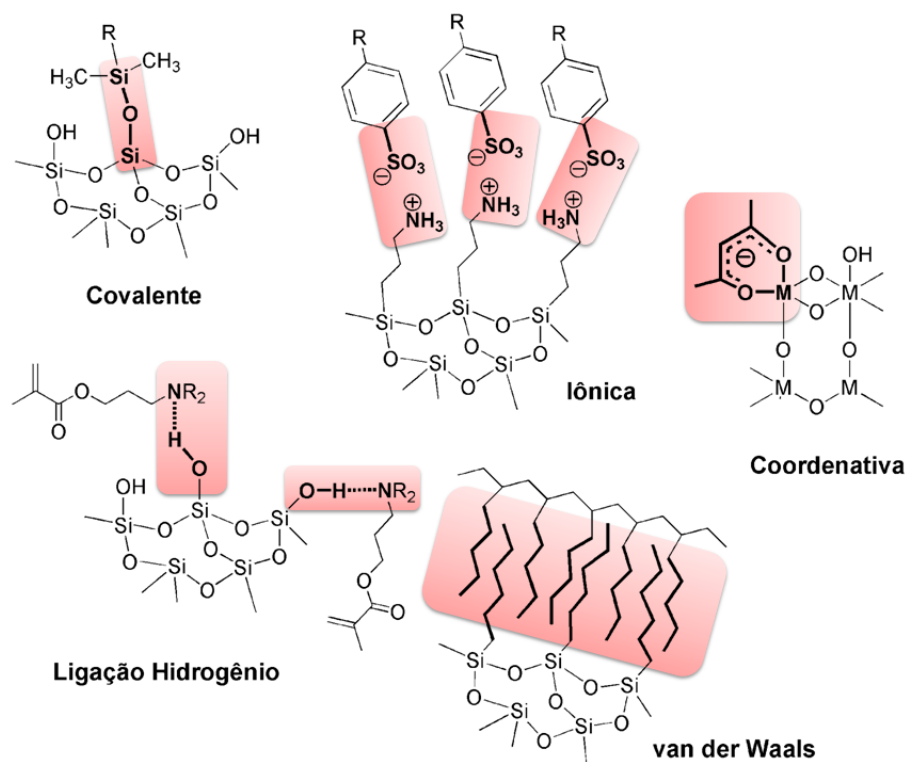


Figura 15. Tipos de interações existentes em híbridos orgânico-inorgânicos.

Os materiais híbridos apresentam propriedades decorrentes do componente inorgânico (rigidez estrutural, resistência mecânica) e orgânico, as quais podem ser alteradas de acordo com precursores.¹⁷⁰ A viabilidade de obtenção desses materiais está relacionada à versatilidade do método sol-gel. Para os materiais a base de sílica as reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de silício são relativamente mais lentas que para os alcóxidos de metais,¹⁷⁶ permitindo a interferência no sistema de várias formas, de modo a se arquitetar as características finais dos materiais, como características variadas e propriedades específicas, permitindo sua aplicação como dispositivos ópticos e eletroquímicos.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ Os materiais híbridos podem ser divididos em duas classes, dependendo do precursor orgânico (Figura 16):

Classe I: precursor não polimerizável, apresentando o componente orgânico adsorvido à rede inorgânica.¹⁸⁰

Classe II: precursor polimerizável, apresentando o grupo orgânico ligado diretamente ao átomo de silício.¹⁸¹

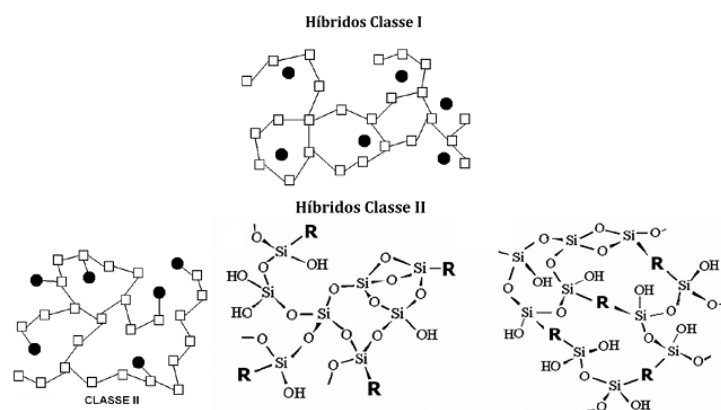
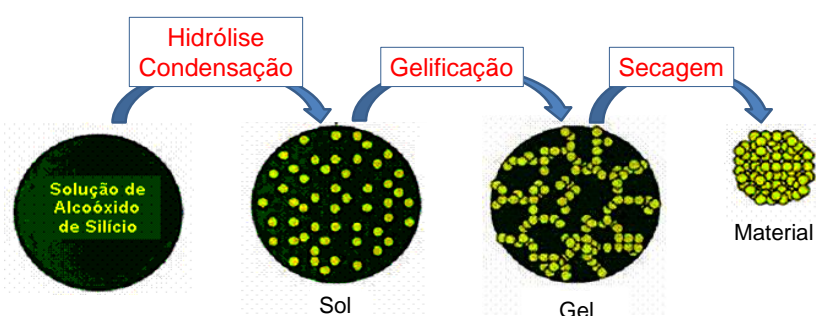
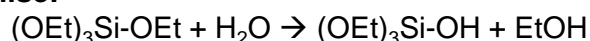


Figura 16. Classes I e II de materiais híbridos à base de sílica. Parte escura e **R** especificam o componente orgânico.

Esses híbridos apresentam maior estabilidade térmica quando comparados aos híbridos de classe I.¹⁸²⁻¹⁸⁴ Pode-se subdividir esses híbridos a partir do tipo de precursor do componente orgânico que apresenta: (i) apenas um ponto de polimerização; (ii) dois ou mais pontos de polimerização. Isso resultará em um híbrido com o componente orgânico ligado covalentemente à matriz inorgânica na forma pendente (i) ou ponte (ii).¹⁷⁰ As reações de hidrólise, condensação e gelificação estão representadas na Figura 17.



Hidrólise:



Condensação:

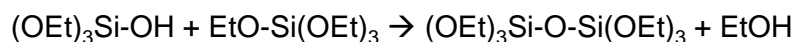
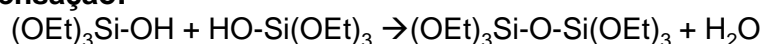


Figura 17. Etapas de hidrólise, condensação e gelificação do processo sol-gel

Foi observado que a fotofísica de corantes fluorescentes dispersos em matrizes sólidas foi alterada quando comparada em solução.¹⁸⁵⁻¹⁸⁸ A hidrofobicidade da superfície da matriz pode ser controlada a partir do uso de precursores orgânico e inorgânico na síntese.¹⁷⁵ Isso pode alterar sensivelmente as propriedades fotofísicas de corantes orgânicos fluorescentes, como observado na emissão de fluorescência do 2-(4'-amino-2'-

hidroxifenil)benzotiazol sob radiação UV (Figura 18). Neste material o mesmo composto apresenta emissão de fluorescência em duas regiões do visível. Na região do azul, observa-se a emissão normal do composto, favorecida em matriz mais polar, preparada utilizando um precursor do tipo ortosilicato de tetraetila. Neste caso, o aumento da polaridade favorece a ligação intermolecular de hidrogênio, reduzindo a possibilidade de ESIPT.¹⁷⁵ Por outro lado, quando em matriz menos polar, preparada a partir de uma mistura de precursores do tipo ortosilicato de tetraetila e dimetildimetoxisilano (componente menos polar), a estabilização do tautômero é favorecida e uma emissão na região do verde pode ser observada.

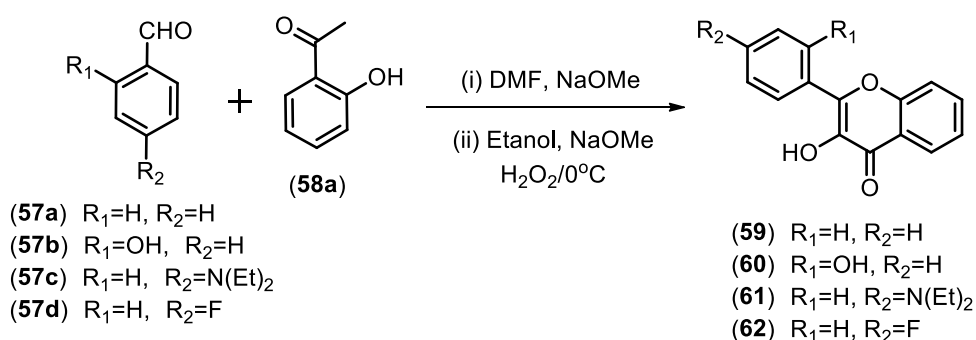


Figura 18. 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol sob radiação UV que emite na região do azul quando em matriz polar (ortosilicato de tetraetila) e na região do verde quando em matriz menos polar (ortosilicato de tetraetila 1:1 dimetildimetoxisilano).¹⁷⁵

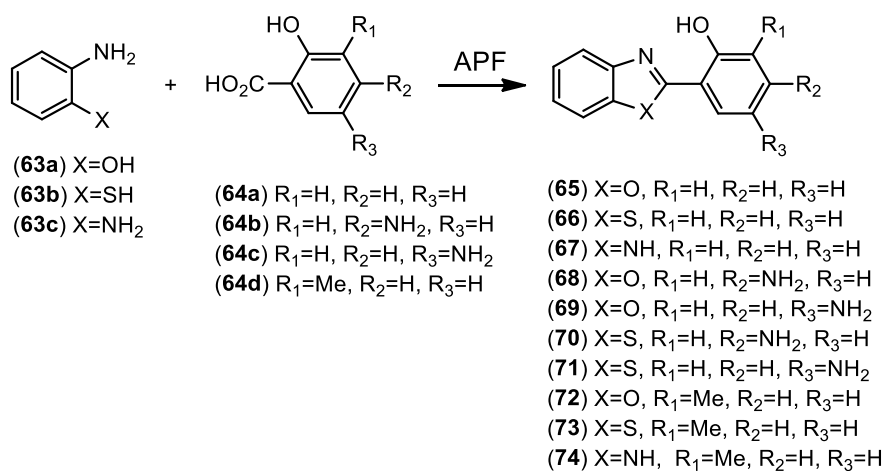
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

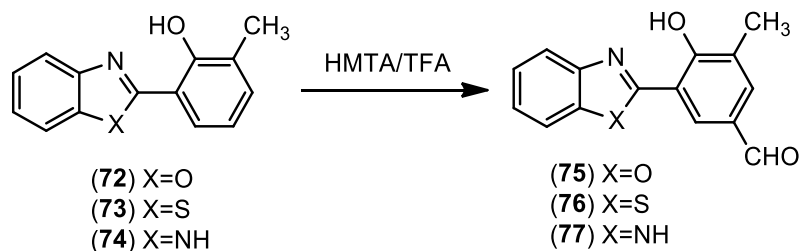
Detalhes referentes a discussão das metodologias sintéticas utilizadas, bem como os dados referentes a caracterização espectroscópica dos compostos fotoativos obtidos nesta tese encontram-se em anexo. A fim de apresentar as estruturas químicas estudadas com suas respectivas numerações, a metodologia sintética de obtenção dos flavonóis e benzazóis encontra-se nos Esquemas 1-3:



Esquema 1. Metodologia sintética para obtenção dos flavonóis **59-62**.



Esquema 2. Metodologia sintética para obtenção dos benzazóis **65-74**.



Esquema 3. Metodologia sintética para obtenção dos benzazóis formilados **75-77**.

4.1.1. Obtenção dos complexos de inclusão

Os compostos estudados nesse tópico estão representados na Figura 19.

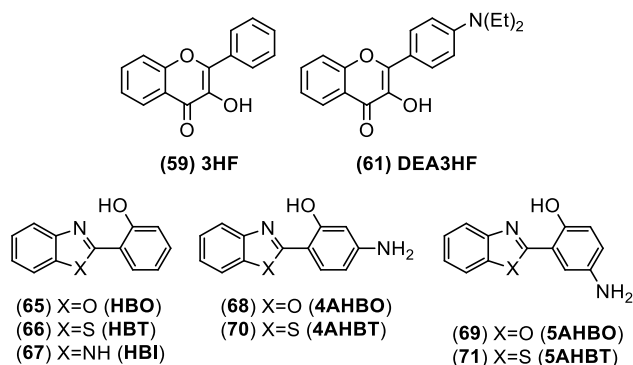


Figura 19. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados em complexos de inclusão em OA.

Nesta parte do trabalho, se estudou a formação de complexos de inclusão utilizando os compostos sintetizados até então, para atuarem como moléculas do tipo *guest* e uma estrutura supramolecular, chamada de octa ácido, para servir como *host*. A complexação entre os compostos orgânicos e a cápsula octa ácido foi verificada através do monitoramento da variação dos sinais de RMN de ^1H do octa ácido livre e na presença dos compostos, bem como dos respectivos sinais dos compostos.^{189, 190} As figuras dos espectros de RMN de ^1H estão em anexo. Para exemplificar este estudo, na Figura 21 ilustra-se um exemplo característico desse procedimento, onde primeiramente deve-se considerar os sinais do octa ácido, a partir de assinalamentos descritos na literatura e apresentados na Figura 19.

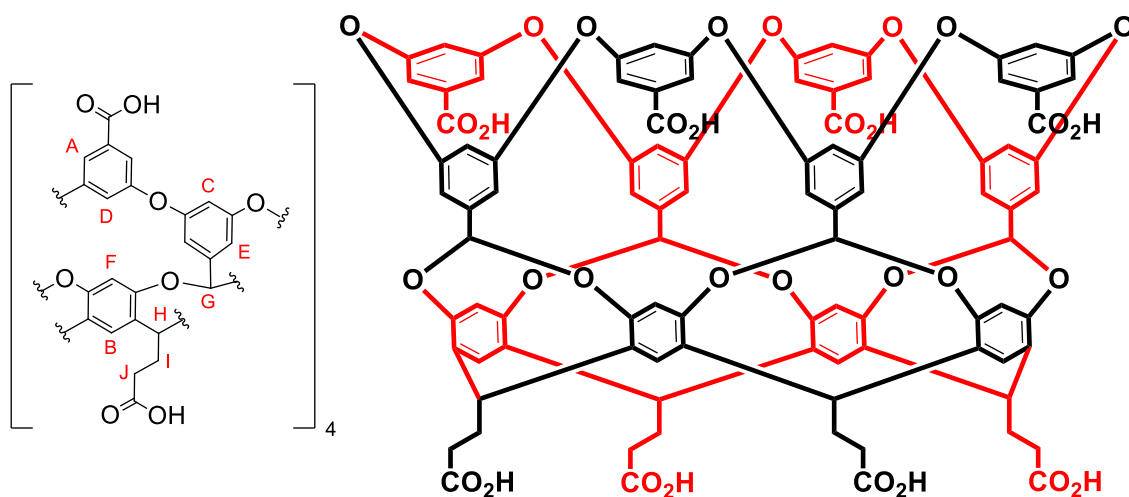


Figura 20. Estrutura química e representação dos hidrogênios A-J do OA usados para determinação da formação dos complexos de inclusão via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio apresentados neste trabalho.

Os sinais da cápsula OA estão apresentados na Figura 21. Observa-se que após a adição do composto orgânico fotoativo, ocorre a perturbação dos hidrogênios aromáticos do

octa ácido, evidenciada pela duplicação dos sinais da região aromática (ii-iv). Esses sinais costumam aparecer duplicados devido à interação com o composto fotoativo com o topo e a base do OA. Os compostos fotoativos não são simétricos, logo os hidrogênios do topo e da base do OA estão com ambientes químicos diferentes.¹⁹¹ Essa perturbação está relacionada com a interação entre composto fotoativo-cápsula OA. Outros sinais estão identificados com asterisco nos espectros e conforme literatura, podem estar relacionados aos sinais das moléculas *guest*. Tais sinais surgem após a adição do composto fotoativo e não são atribuídos à duplicação dos sinais do OA.^{164, 189, 192}

Este deslocamento dos sinais para campo alto é descrito na literatura e, na cápsula OA pode ser de aproximadamente 3 ppm.^{193, 194} Logo, esses sinais são relacionados com a região aromática dos compostos fotoativos. A observação do deslocamento dos sinais de RMN de ¹H para campo alto é devido à blindagem magnética promovida pelas paredes aromáticas da cápsula OA. Assim, esta evidência experimental pode ser relacionada à blindagem magnética indica a inclusão do composto fotoativo na cápsula OA.¹⁹⁵⁻¹⁹⁸ Cabe ressaltar que com relação à região alifática presente no composto DEA3HF, a formação do complexo de inclusão com este composto deslocou os sinais dos hidrogênios metílicos e metilênicos para -2,0 e 1,1 ppm, valores menores pelo menos 2 ppm quando comparado em solvente orgânico, conforme figura apresentada em anexo.

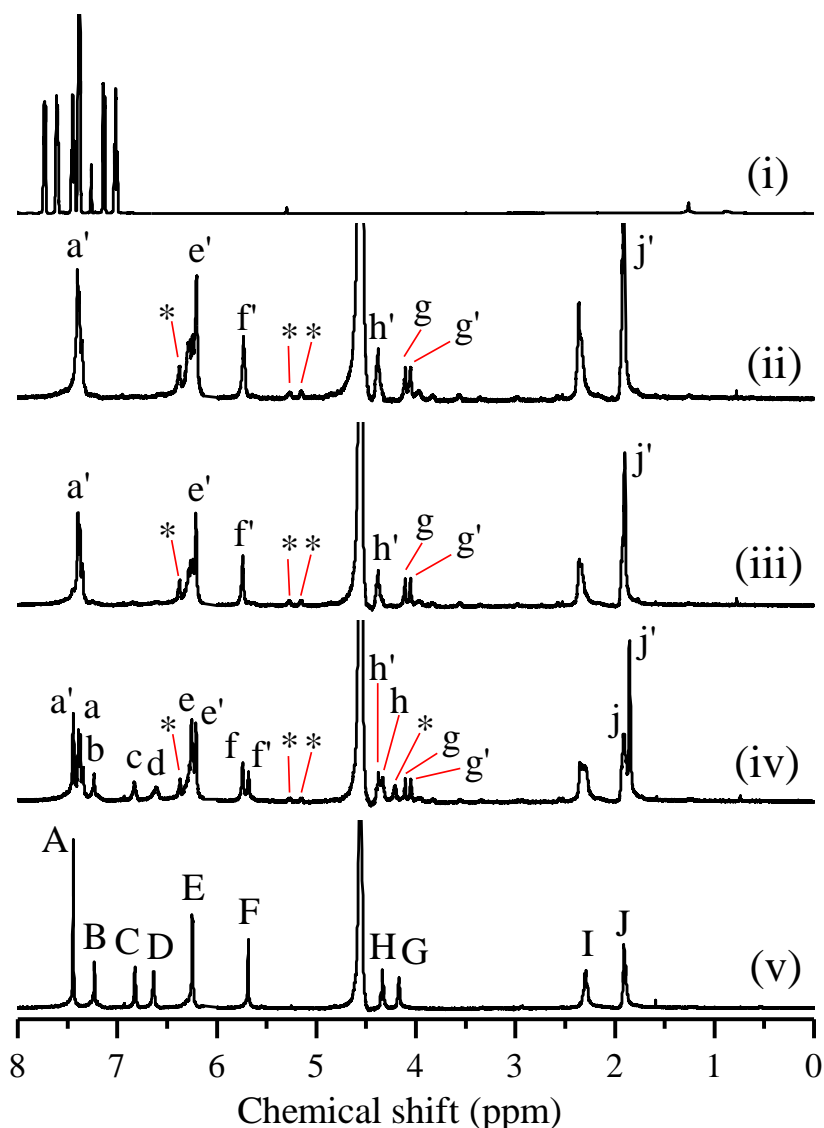


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H do HBO em CDCl_3 (i); (ii-iv) **HBO** (60 mM em CDCl_3) na presença de OA em diferentes proporções molares (**HBO:OA**). (ii) (1:1) [10,0 μL], (iii) (1:2) [5,0 μL], (iv) (1:4) [2,5 μL] e (v) 0,6 mL de 1 mM OA em solução de 10 mM de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ em D_2O . A-J representam os sinais de H do OA não complexados; a'-j' representam os sinais de H do OA complexados, e * representam os sinais de H do HBT.

Dependendo da forma, tamanho e polaridade do composto incluso na cápsula OA é possível formar complexos de composições 1:1, 2:1, e 2:2 em água (Figura 22).¹⁹⁹ Informações a partir de espectroscopia de RMN, como espectroscopia em uma ou duas dimensões de RMN de ^1H , espectroscopia de Correlação (COSY), espectroscopia de Efeito Overhauser Nuclear (NOESY),²⁰⁰ *rotating-frame Overhauser effect spectroscopy* (ROESY), *pulsed-field-gradient spin echo* (PGSE) bem como técnicas de *diffusion ordered spectroscopy* (DOSY)²⁰¹ são descritas na literatura para elucidar a correta estequiometria em complexos OA.^{189, 195, 202} Embora esta abordagem experimental não tenha sido realizada neste trabalho, a ausência de hidrogênios não complexados do OA no espectro de RMN de ^1H após a adição de 0,5 equivalentes ou mais do composto fotoativo na solução de OA

permite sugerir que a composição dos complexos estudados são 2:1 (razão OA:Composto fotoativo). Resultados similares podem ser encontrados para estruturas similares incluídas em OA.^{102, 192-194, 200} Os resultados fotofísicos que serão apresentados corroboram com essa proposta da estequiometria do complexo.

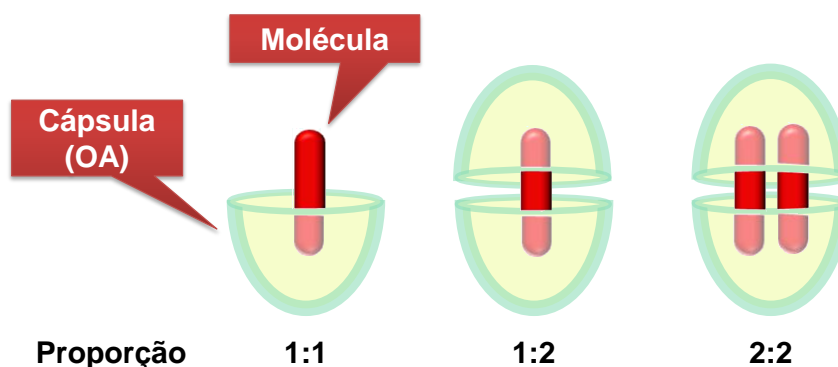


Figura 22. Representação da estequiometria dos complexos de inclusão em octa ácido (OA).

A partir da análise dos resultados do RMN de ^1H pode-se observar uma razão do complexo composto fotoativo:cápsula de 1:2, conforme representado na Figura 23. Embora na Figura 23 estejam representados os complexos de inclusão do tipo composto@ $(\text{OA})_2$, para os derivados benzotiazólicos **87**, **91** e **92**, esta Tese permitiu a obtenção de outros complexos de inclusão, a partir dos compostos **59**, **61**, **86**, **89** e **90**.

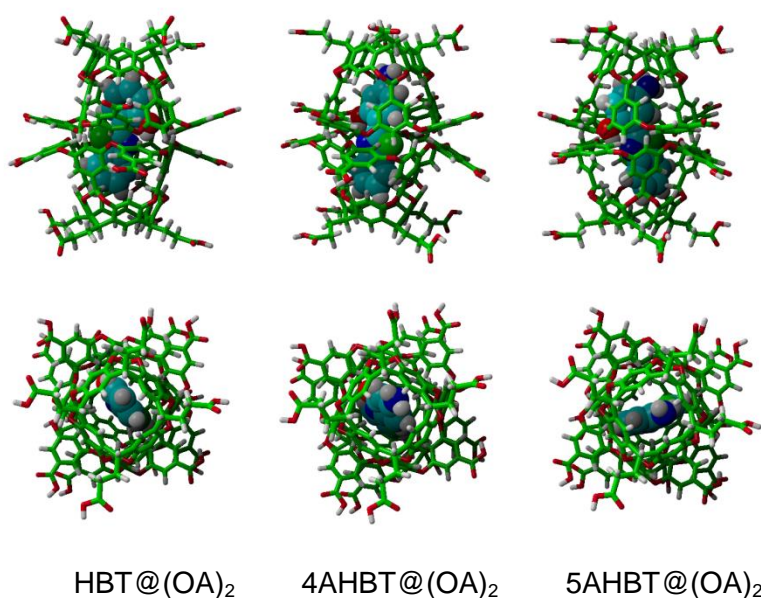


Figura 23. Representação da vista lateral e superior dos complexos de inclusão para os derivados benzotiazólicos.

4.1.2. Materiais híbridos

Os compostos estudados nesse tópico estão representados na Figura 24.

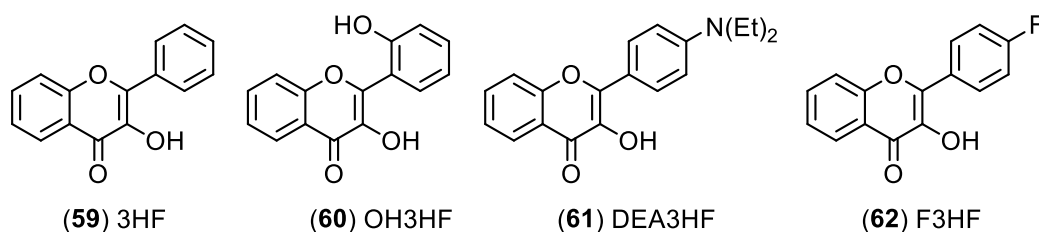


Figura 24. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados nos materiais híbridos.

A obtenção dos materiais híbridos se fez a partir de dois métodos baseando-se primeiramente na metodologia sol-gel de síntese, partindo-se dos precursores moleculares tetraetilortosilicato (TEOS) e dimetildimetoxisilano (DDMS). Os flavonóis dissolvidos em etanol foram inseridos às matrizes no início do processo de gelificação, na presença de água e ácido clorídrico (Figura 25).

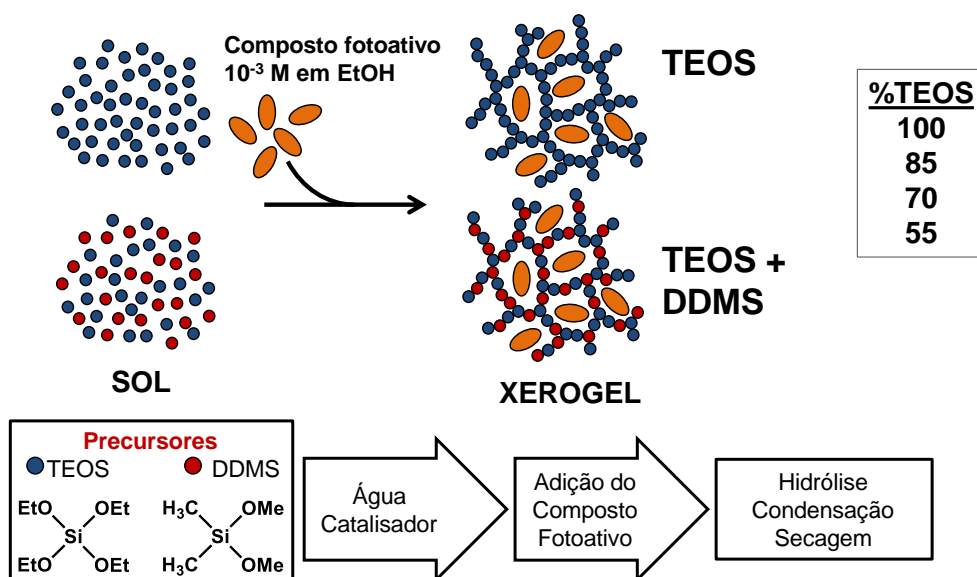


Figura 25. Representação do material híbrido fotoativo obtido pelo método. HMA representa o material 100% TEOS e HMB os diferentes materiais obtidos com 85, 70 e 55 %TEOS em DDMS. No detalhe a estrutura do TEOS e do DDMS, e exemplificação das etapas do processo de obtenção dos materiais.

Para a obtenção dos materiais híbridos foram fixadas as seguintes variáveis: (i) matrizes com diferentes proporções de TEOS e DDMS e mesma quantidade dos demais constituintes, (ii) tempo de gelificação entre 2 e 7 dias, (iii) tempo de envelhecimento do material de 14 dias, (iv) envelhecimento em estufa a 40 °C, (v) etanol como solvente e (vi) ácido clorídrico como catalisador. No processo de otimização da metodologia sol-gel, a variação das quantidades de etanol e HCl afetaram diretamente o tempo de gelificação do

material produzido. Com 3 mL e 12% o tempo de gelificação ficou entre 2 e 7 dias. Utilizando a quantidade de TEOS abaixo de 55%, a mistura com DDMS ficou bifásica, isto e ocorreu a separação indesejada de fases, pois para obter uma dispersão homogênea de todos os componentes, bem como dos corantes fotoativos, deve-se evitar a separação das fases durante o processo sol-gel.

Em uma terceira tentativa de otimização, as matrizes dopadas com 11 e 1.1 μmol de 3HF apresentaram o corante fotoativo precipitado em seu meio. Com a adição de 0,11 μmol de 3HF o sistema ficou homogêneo. Porém aumentando a quantidade de etanol o sistema ficou homogêneo com 11 μmol de 3HF.

Assim, utilizando as condições otimizadas, foram obtidos os materiais híbridos fotoativos para o estudo fotofísico dentro dos parâmetros desejados. Foram obtidos quatro materiais híbridos com 100, 85, 70 e 55 % TEOS em relação ao DDMS, dopados com 3HF e DEA3HF, conforme indicado na Tabela 1. A variação TEOS/DDMS permitiu diferentes ambientes para os corantes estudados, pois a variação da hidrofobicidade/polaridade do meio permitiu alterar o tipo de interação com o corante.

Tabela 1. Quantidade dos constituintes para formação do material híbrido fotoativo.

Código	Flavonol		TEOS		DDMS	HCl
	10^{-6} mol		%	mmol	mmol	%
100-B	-	Branco (Sem Flavonol)	100	11	-	12
85-B			85	9,35	1,65	
70-B			70	7,7	3,3	
55-B			55	6,05	4,95	
100-3HF	11,6	3HF	100	11	-	12
85-3HF			85	9,35	1,65	
70-3HF			70	7,7	3,3	
55-3HF			55	6,05	4,95	
100-OH3HF	10,7	OH3HF	100	11	-	12
85-OH3HF			85	9,35	1,65	
70-OH3HF			70	7,7	3,3	
55-OH3HF			55	6,05	4,95	
100-DEA3HF	9,87	DEA3HF	100	11	-	12
85-DEA3HF			85	9,35	1,65	
70-DEA3HF			70	7,7	3,3	
55-DEA3HF			55	6,05	4,95	
100-F3HF	15,3	F3HF	100	11	-	12
85-F3HF			85	9,35	1,65	
70-F3HF			70	7,7	3,3	
55-F3HF			55	6,05	4,95	

Os grupos orgânicos estão distribuídos homogeneamente por toda a extensão das matrizes híbridas, logo, incrementar os precursores com conteúdo orgânico produzirá um aumento na cobertura orgânica em sua superfície. Utilizou-se dimetildimetoxisilano (DDMS) como precursor orgânico da matriz, pois a ligação Si-C não é hidrolisável e possui banda

característica e bem definida na região do infravermelho, que pode auxiliar na caracterização do material formado. O material híbrido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (ATR) (Figura 26) e análise elementar (Tabela 2). Considerando a proporção de Flavonol de cerca de 1:1000 Si (mol), a contribuição dos compostos fotoativos na composição orgânica da matriz pode ser considerada é desprezível. Um espectro de FTIR de sílica preparada a partir de 100% TEOS, mostra uma banda com máximo localizado em 1051 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação Si-O, além de uma banda com máximo localizado em 800 cm^{-1} devido à deformação angular das ligações Si-O-Si.²⁰³⁻²⁰⁵ Para os materiais que contém DDMS, outras bandas vibracionais surgem, caracterizando a formação de material híbrido. A banda de estiramento da ligação C-H dos grupos metila aparece com máximo localizado em 2964 cm^{-1} ,²⁰⁶ a qual aumenta sua intensidade com o aumento do conteúdo orgânico na matriz. Nas mesmas amostras a banda em $\sim 1263\text{ cm}^{-1}$ é um critério muito importante para caracterizar o grupo Si-CH₃. Conforme a literatura, essa banda é característica de dois grupos metila ligado ao silício sendo designado como deformação metila.^{203, 207, 208} As bandas localizadas em 846 e 800 cm^{-1} são bandas de combinação do grupo metila do Si(CH₃)₂ e estiramento Si-C, respectivamente.²⁰³⁻²⁰⁵ A presença destas duas bandas está relacionada a existência de dois grupos metila ligadas ao mesmo silício, proveniente do precursor de DDMS adicionado na síntese. A intensidade de todas as bandas relacionadas aos grupos metila ligados ao silício aumenta com o incremento na quantidade de DDMS na matriz. A banda em 941 cm^{-1} é de estiramento Si-O dos grupos silanol. Sua intensidade diminui com o aumento do conteúdo orgânico.

De acordo com a análise elementar (Tabela 2) é possível associar o incremento de DDMS com o aumento da quantidade de carbono na matriz de sílica. A variação de 100 para 55% de TEOS representa uma variação de 0,86 para 14% de componente orgânico na matriz. Os resultados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise elementar se mostraram coerentes, conforme discutido.

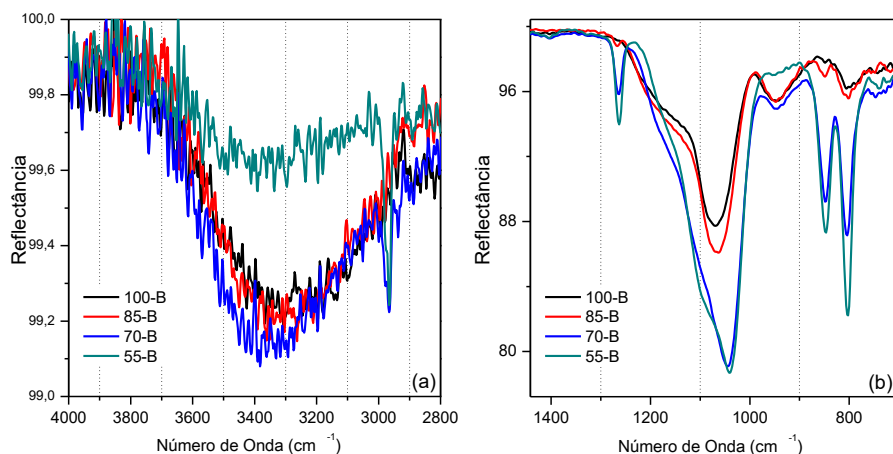


Figura 26. Ampliações dos espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) das matrizes híbridas 100-B, 85-B, 70-B e 55-B. Sendo 2800-4000 cm^{-1} (a) e 700-1450 cm^{-1} (b).

Tabela 2. Análise elementar das matrizes híbridas de referência (Branco) e dopada (3HF).

Material	C (%)	H (%)	N (%)
100-B	0,86	3,00	0,08
85-B	4,46	3,46	0,14
70-B	7,10	3,40	0,11
55-B	14,02	4,26	0,13
100-3HF	0,58	2,95	0,13
85-3HF	5,18	2,84	0,13
70-3HF	8,03	3,31	0,14
55-3HF	11,99	3,96	0,11

4.2. ESTUDO FOTOFÍSICO EM SOLUÇÃO

Os compostos estudados neste tópico estão representados na Figura 27.

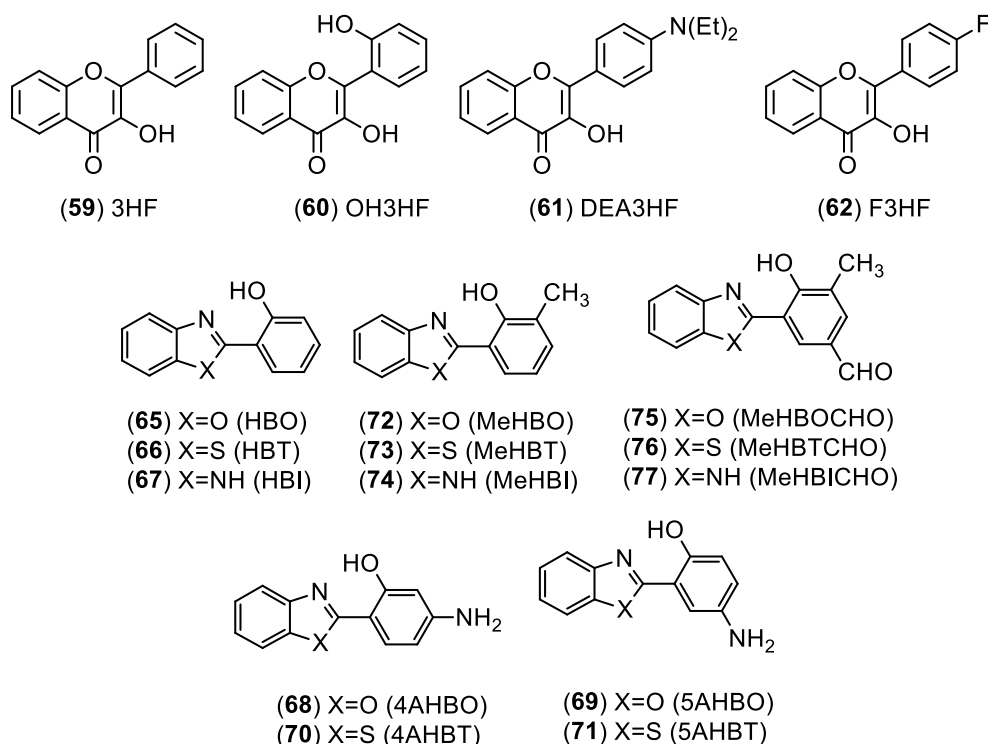


Figura 27. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados no estudo fotofísico em solução.

4.2.1. Flavonóis

Os dados relevantes da análise de absorção na região do UV-Vis dos derivados de flavonol estão sumarizados na Tabela 3 e os respectivos espectros na Figura 28. Estes possuem máximo de absorção na região do ultravioleta (335-400 nm) com coeficiente de absorvidade molar (ϵ) indicando absorção permitida por spin e simetria para uma transição do tipo $^1\pi-\pi^*$. Não foi observado solvatochromismo significativo no estado fundamental.

Dos compostos estudados, o derivado DEA3HF apresentou o máximo de absorção mais deslocado para o vermelho quando comparado aos demais. Isto se deve à presença do grupo auxocromo doador eletrônico dietilamino, que desloca o máximo de absorção para região de maiores comprimentos de onda, conforme o esperado. Já o composto OH3HF possui um máximo de absorção localizado em 330 nm referente à espécie neutra. Porém em etanol e acetonitrila uma nova banda localizada em 400 nm se faz presente, relacionada a ionização no anel fenólico presente nesta estrutura, conforme será devidamente discutido na seção de variação de pH.²⁰⁹

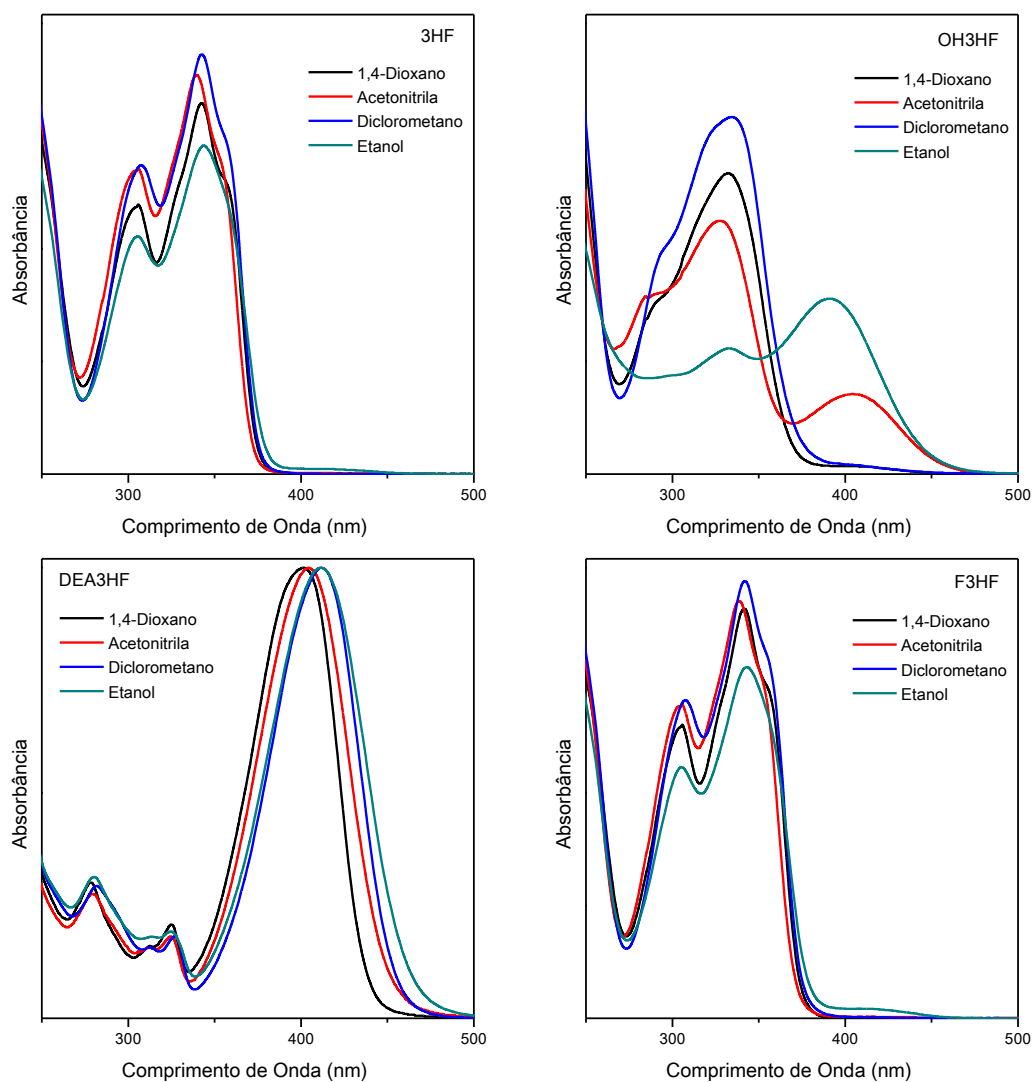


Figura 28. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos flavonóis em solução.

Para verificar a influência do solvente nas propriedades do estado excitado dos compostos, utilizou-se a espectroscopia de emissão de fluorescência estacionária. Os espectros de emissão foram realizados utilizando como comprimento de onda de excitação o respectivo máximo de absorção de cada composto. Os dados obtidos a partir deste estudo estão apresentados na Tabela 3 e os respectivos espectros na Figura 29.

Tabela 3. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência dos flavonóis, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão, respectivamente, ϵ é o coeficiente de absorção molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes. A concentração (Conc.) das soluções é dada em $\times 10^5 \text{ M}$.

Solvente	Conc.	ϵ	λ_{abs}	Emissão N*		Emissão T*	
				λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$	λ_{em}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$
3HF							
1,4-Dioxano	4.3	1.39	355	396	41/2916	531	176/9337
Acetonitrila	5.4	1.40	352	395	43/3093	525	173/9361
Etanol	5.6	1.22	344	402	58/4194	533	189/10308
Diclorometano	7.7	1.14	343	-	-	520	177/9924
OH3HF							
1,4-Dioxano	5,0	1.27	332	411	79/5790	538	206/11533
Acetonitrila	4.3	0.33	404	518	114/5447	-	-
Etanol	4.0	1.19	391	-	-	542	151/7125
Diclorometano	5.3	1.36	335	396	61/4598	532	197/11054
DEA3HF							
1,4-Dioxano	1.6	3.28	401	463	62/3339	569	168/7363
Acetonitrila	1.3	3.24	404	507	103/5029	567	163/7116
Etanol	3.0	2.96	412	520	108/5041	-	-
Diclorometano	3.5	2.76	412	489	77/3822	568	156/6666
F3HF							
1,4-Dioxano	4.6	1.10	353	392	39/2818	530	177/9461
Acetonitrila	4.6	1.49	338	388	50/3813	523	185/10465
Etanol	4,0	2.23	343	413	70/4941	530	187/10287
Diclorometano	14,0	0.59	352	-	-	519	167/9141

A banda em menor comprimento de onda é originada da espécie N* e em maior comprimento de onda originada da espécie T* (Figura 6). Para os compostos 3HF, OH3HF e F3HF, a banda N* é referente a emissão normal e a banda T*, relacionada com o processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). Note que para o DEA3HF a banda N* está relacionada ao mecanismo ICT e a banda T* ao processo ESIPT, visto que este possui propriedades fotofísicas diferentes dos demais compostos devido ao forte caráter de transferência de carga intramolecular (ICT),²¹⁰⁻²¹² originado pelo grupo dietilamino.

Os compostos apresentam emissão de fluorescência localizado na região do amarelo-laranja, sendo que os compostos 3HF e F3HF possuem emissão correspondente à espécie tautomérica T*. Em etanol absoluto a emissão correspondente a forma N* é mais intensa que nos demais solventes, conforme o esperado.^{213, 214} O composto OH3HF possui características similares ao 3HF, porém a banda N* é mais intensa em 1,4-dioxano e diclorometano e a banda T* apresenta-se mais alargada. Além disso, o derivado DEA3HF também apresenta dupla emissão de fluorescência em solventes polares apróticos, da forma normal (N*) com caráter ICT e da forma tautomérica (T*). Em etanol, a ligação hidrogênio intramolecular pré-existente é substituída por uma ligação hidrogênio intermolecular com o solvente e isso leva a única emissão da espécie normal (N*), com maior intensidade.⁶⁹

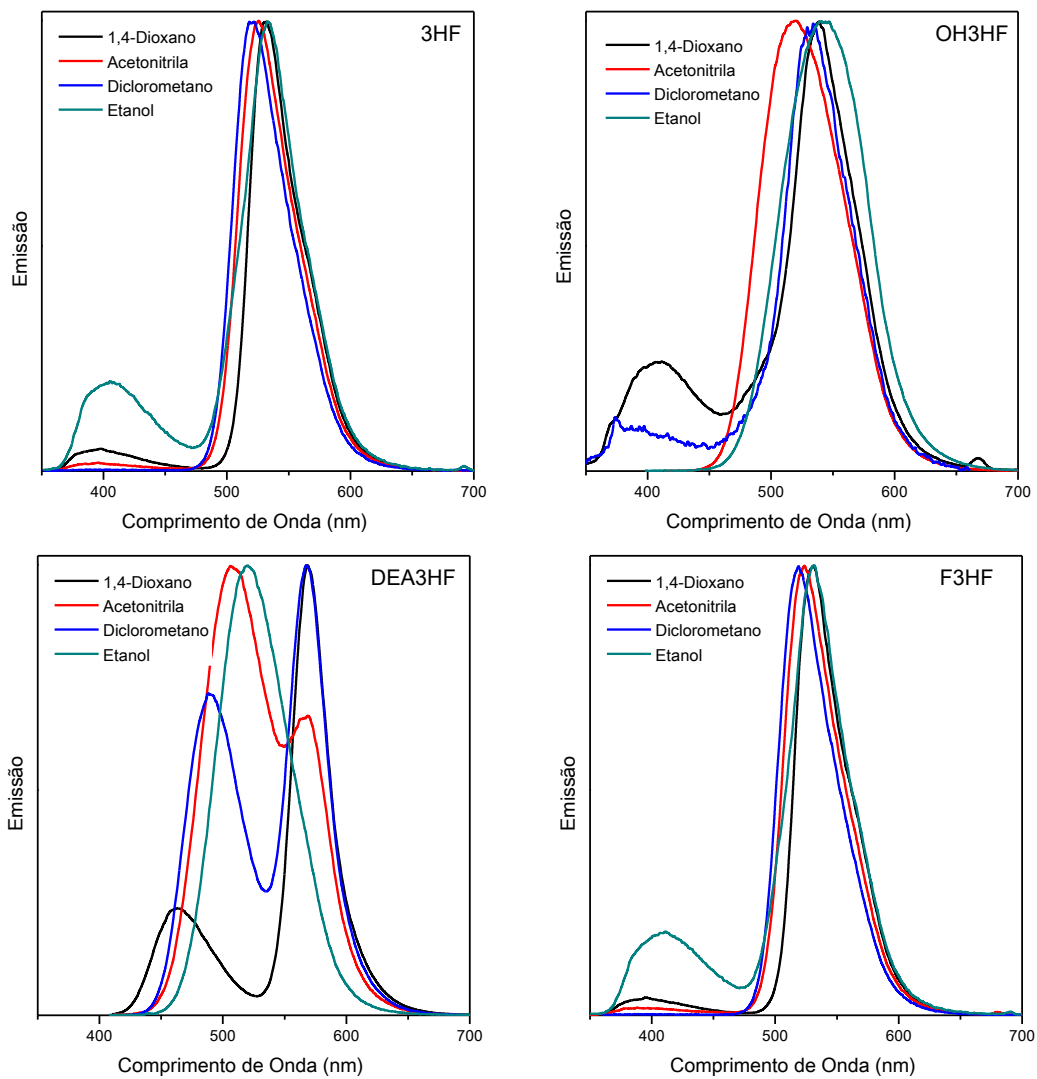


Figura 29. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos flavonóis em solução.

4.2.2. Benzazóis

O estudo fotofísico dos derivados benzazólicos foram realizados em diferentes solventes orgânicos (10^{-5} M). A investigação do estado fundamental foi realizada por análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis, focando na influência que o cromóforo HBO sofre a partir de modificações estruturais e no que isso influencia na posição do máximo de absorção. Além disso, o efeito solvatocrômico e a influência do heteroátomo também foram discutidos. Os dados relevantes da análise de absorção na região do UV-Vis destes compostos estão nas Figuras 30-32 e na Tabela 4.

De uma forma geral, os compostos benzazólicos apresentam um máximo de absorção localizado na região do ultravioleta (330-370 nm), com coeficiente de absorvidade molar (ϵ) indicando absorção permitida por spin e simetria para uma transição do tipo $^1\pi-\pi^*$. Da mesma forma observada para os flavonóis, as benzazolas não apresentam solvatocromismo significativo no estado fundamental. Pode-se observar que as modificações na estrutura química das benzazolas (hidrogênio \rightarrow metil \rightarrow formil) não afetaram significativamente o comportamento fotofísico no estado fundamental desses compostos. Com exceção da relação entre as intensidades dos máximos de absorção com as bandas de absorção localizadas abaixo de 300 nm, relacionadas ao cromóforo oxazólico.^{147, 215} A diferença da intensidade das bandas abaixo de 300 nm e acima de 330 nm pode estar associada com a diferença na planaridade desses compostos,²¹⁶ onde os formilados aparentam estar menos planares que os metilados ou o próprio benzazol. Conforme observado em compostos similares, uma estrutura menos planar não permite uma maior deslocalização eletrônica entre dois sistemas π presentes na estrutura do benzazol.¹¹⁸ A diferença da planaridade molecular desses compostos pode ser confirmada pelos valores do coeficiente de extinção molar de ambas as bandas, onde a estrutura menos planar apresentará menor probabilidade para transição $^1\pi\pi^*$. Pode também ser observado que os compostos formilados apresentam em acetonitrila e etanol uma banda/ombro deslocada para maiores comprimentos de onda, referentes a espécies ionizadas presentes em solução, conforme será discutido no tópico de soluções em diferentes pHs.

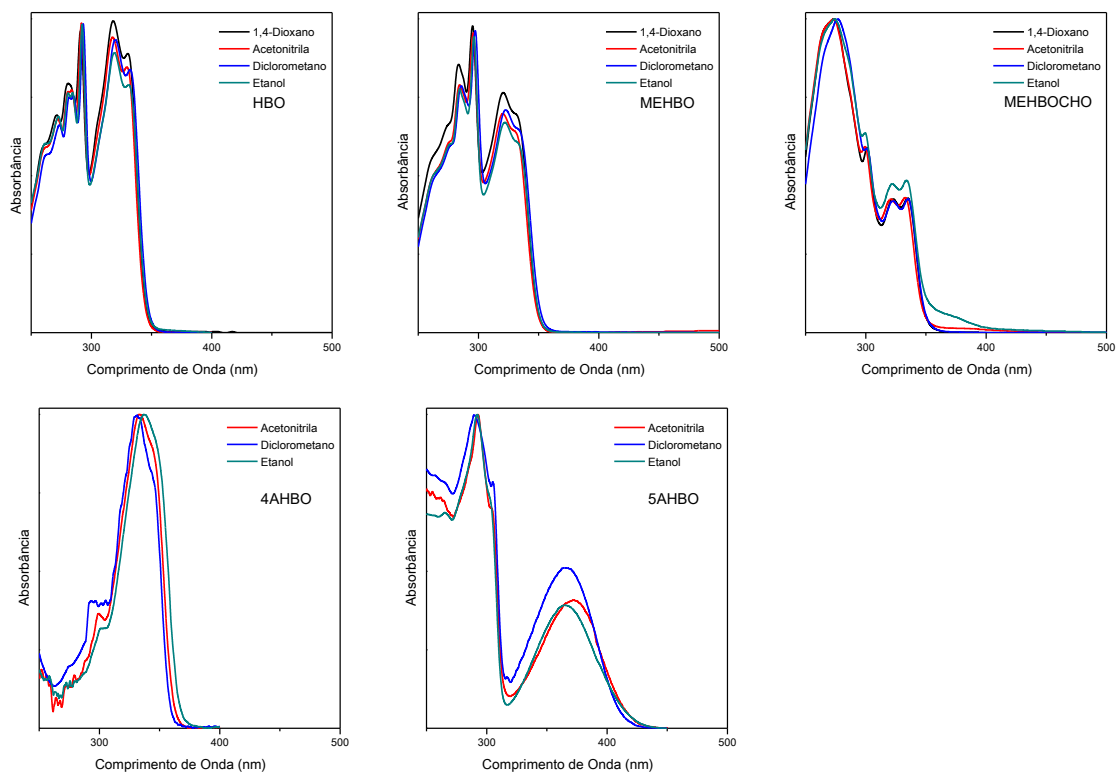


Figura 30. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBO, MEHBO, MEHBOCHO, 4AHBO e 5AHBO em solução.

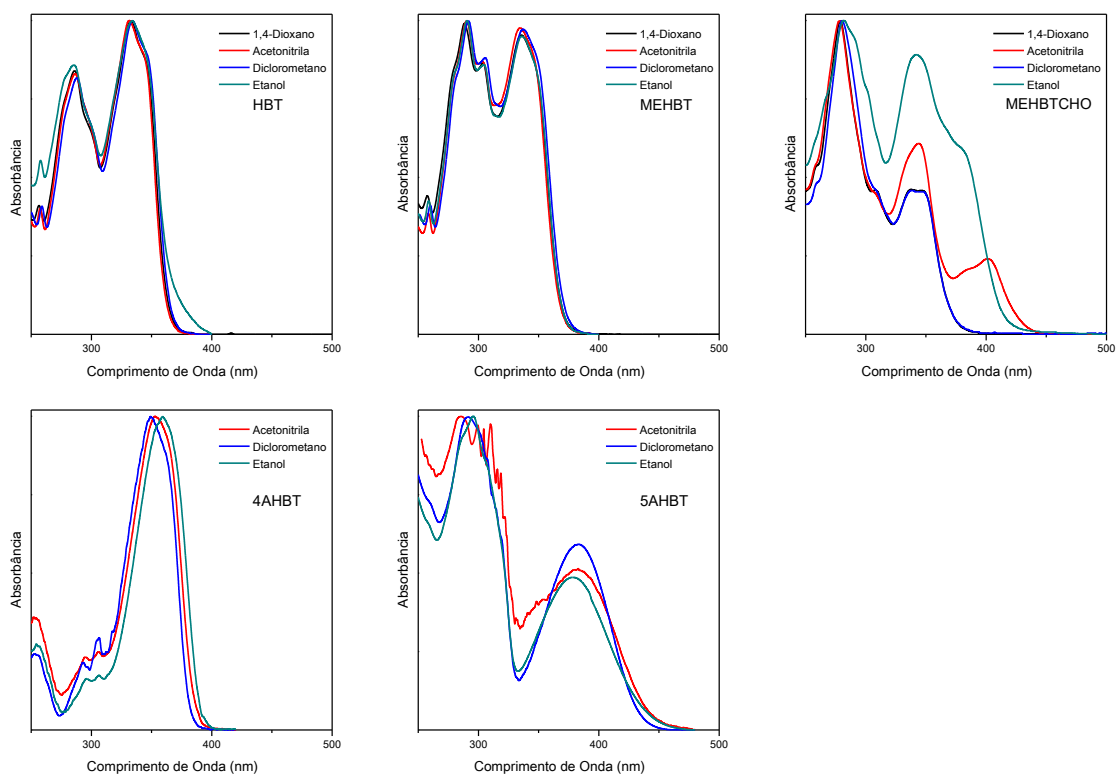


Figura 31. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBT, MEHBT, MEHBTCHO, 4AHBT e 5AHBT em solução.

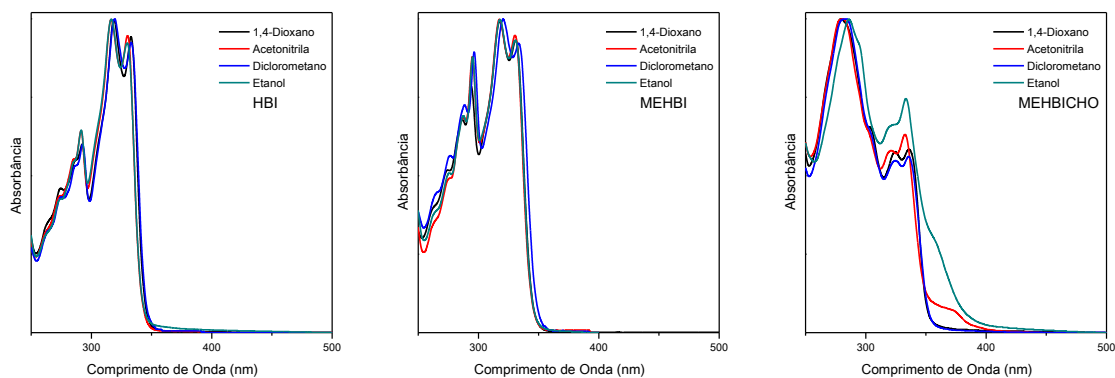


Figura 32. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis dos benzazóis HBI, MEHBI e MEHBICHO em solução.

Os derivados do benzotiazol apresentam um deslocamento para maiores comprimentos de onda em relação aos análogos benzoxazol e benzimidazol. Isso está relacionado pela melhor deslocalização eletrônica permitida pelo enxofre, quando comparado com o oxigênio e nitrogênio. Conforme reportado, a presença do grupo amino gera uma alteração no máximo de absorção,¹¹⁸ por exemplo, a absorção do derivado 5'-amino é deslocada para maiores comprimentos de onda em relação ao derivado 4'-amino, devido á melhor deslocalização eletrônica.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando os máximos de absorção como comprimento de onda de excitação (Figuras 33-35). Os dados relevantes deste estudo estão sumarizados na Tabela 4. Pode-se observar de uma maneira geral que os compostos apresentam duas emissões de fluorescência, dependendo do solvente. Como observado no estado fundamental, os espectros de emissão de fluorescência indicam que a presença do grupo metil ou formil não desloca a localização do máximo de emissão em relação ao precursor benzazólico. Ainda, os derivados benzotiazólicos apresentaram emissão deslocada para maiores comprimentos de onda em relação aos análogos oxigenados e nitrogenados. Com relação ao efeito do solvente, a polaridade não influencia na posição das bandas e a banda localizada em maiores comprimentos de onda pode ser atribuída ao processo ESIPT, com deslocamento de Stokes de ca. 9400 cm^{-1} .^{14, 15} A presença da emissão T*, bem como a ausência da emissão N* foi observada nos derivados formilados, comportamento diferente dos benzazóis e derivados metilados.^{68,217} Esse comportamento indica que o grupo formil favorece a emissão T*, apesar do equilíbrio conformacional observado no estado fundamental, que é responsável pela dupla emissão, como observado para os derivados contendo grupamento amino na mesma posição.¹¹⁸ Os derivados formilados do HBO e HBI apresentam comportamento fotofísico similar. Entretanto o derivado benzotiazólico apresenta emissão modulada pela polaridade do solvente, localizada em 440 (N*) e 525 nm (T*). Esses resultados são interessantes,

indicando que para estruturas mais complexas, derivadas no grupo formil, a emissão pode ser modulada, permitindo sua potencial aplicação como sensor óptico para polaridade.

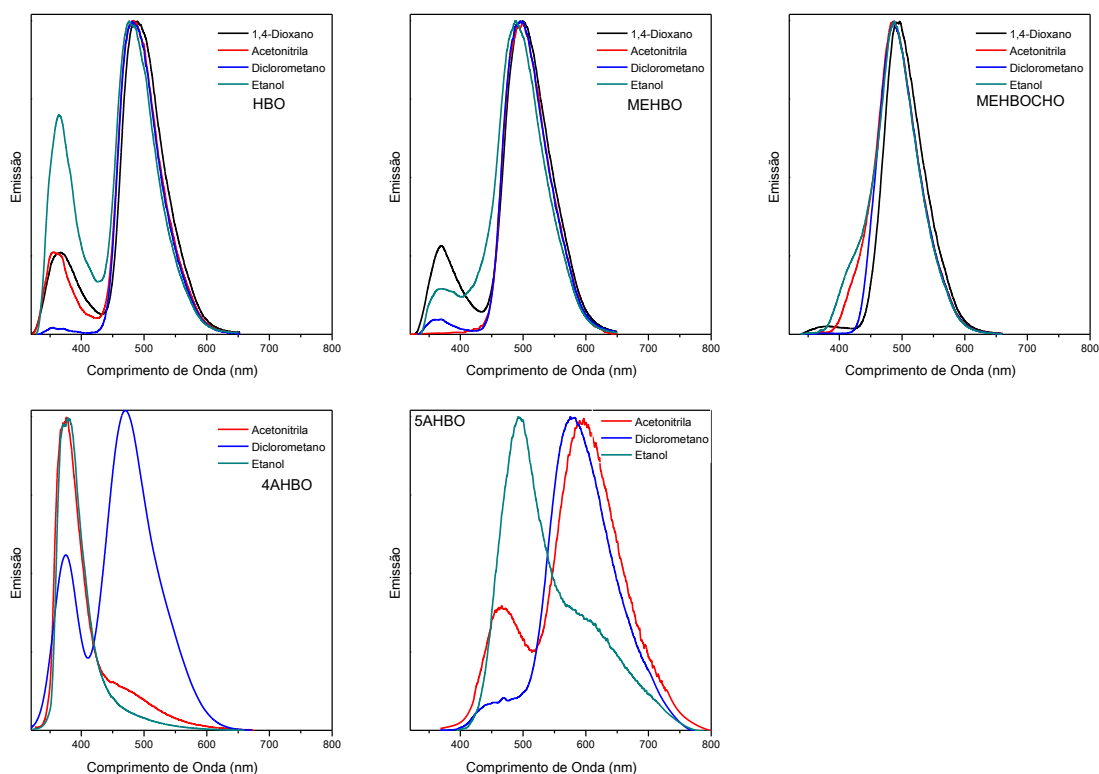


Figura 33. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos benzazóis HBO, MEHBO, MEHBOCHO, 4AHBO e 5AHBO em solução.

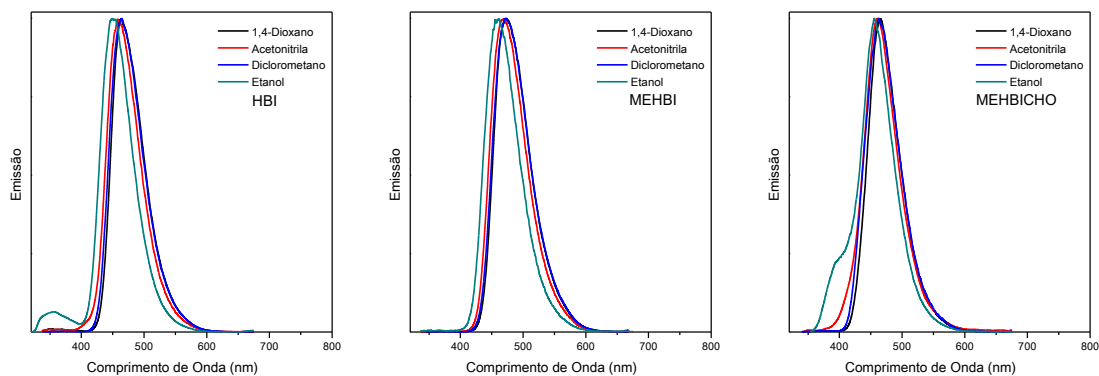


Figura 34. Espectros normalizados de emissão de fluorescência normalizados dos benzazóis HBI, MEHBI e MEHBICHO em solução.

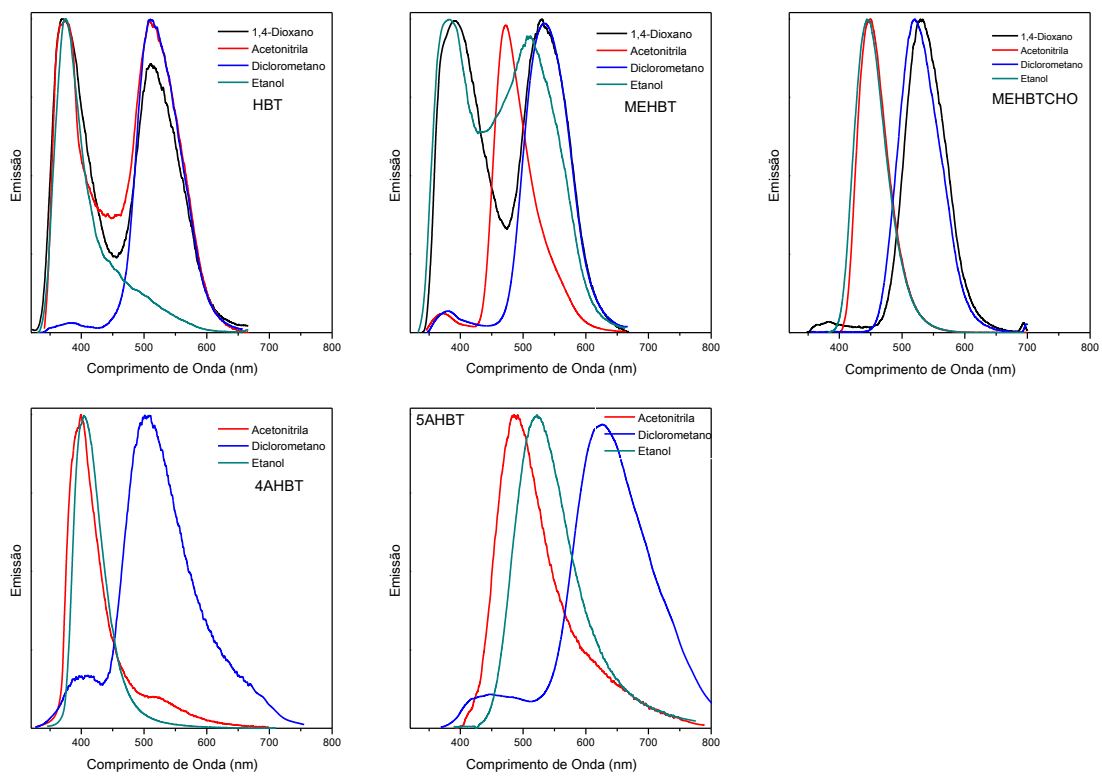


Figura 35. Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos benzazóis HBT, MEHBT, MEHBTCHO, 4AHBT e 5AHBT em solução.

Tabela 4. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e de emissão de fluorescência para os benzazóis, onde λ_{abs} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão (nm), respectivamente, ϵ é o coeficiente de absorção molar ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência e Conc. é a concentração das soluções (10^{-5} M).

Composto	Solvente	Conc.	λ_{abs}	ϵ	Emissão N*		Emissão T*		Φ_F
					λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	
HBO	1,4-Dioxano	2,33	330	1,03	367	3055	490	9895	-
	Diclorometano	6,36	332	1,34	360	2343	482	9374	-
	Etanol	4,32	331	1,55	364	2739	479	9335	-
	Acetonitrila	4,73	330	1,12	359	2448	482	9556	-
MEHBO	1,4-Dioxano	5,11	331	1,15	368	3038	498	10131	0,008
	Diclorometano	7,26	335	1,10	382	3673	493	9567	0,057
	Etanol	2,93	333	1,33	372	3148	490	9622	0,001
	Acetonitrila	3,44	331	1,19	-	-	497	10091	0,006
MEHBOCHO	1,4-Dioxano	2,19	335	1,10	382	3673	493	9567	0,057
	Diclorometano	2,47	335	1,58	-	-	486	9275	0,097
	Etanol	2,19	334	1,37	422	6243	487	9406	0,076
	Acetonitrila	2,95	333	1,15	-	-	486	9454	0,152
4AHBO	Diclorometano	8,00	341	3,75	372	2444	467	7912	-
	Etanol	8,00	337	5,02	376	3078	-	-	-
	Acetonitrila	8,00	342	5,27	374	2502	454	7213	-
5AHBO	Diclorometano	48,00	358	0,83	456	6003	578	10632	-
	Etanol	32,00	365	0,90	488	6905	595	10591	-
	Acetonitrila	8,00	372	1,14	464	5330	594	10047	-
HBT	1,4-Dioxano	1,58	342	0,95	369	2139	511	9670	-
	Diclorometano	11,8	344	0,42	381	2823	511	9500	-
	Etanol	2,59	335	1,20	375	3184	-	-	-
	Acetonitrila	2,03	342	1,58	372	2358	512	9709	-
MEHBT	1,4-Dioxano	1,87	341	2,73	390	3684	529	10422	0,014
	Diclorometano	4,79	346	1,21	384	2860	530	10034	0,024
	Etanol	4,78	338	0,52	382	3408	510	9978	0,010
	Acetonitrila	3,28	342	1,19	369	2139	470	7963	0,006
MEHBTCHO	1,4-Dioxano	2,06	346	1,21	384	2860	530	10034	0,024
	Diclorometano	2,87	347	0,91	-	-	520	9588	0,051
	Etanol	2,50	343	1,52	445	6683	-	-	0,173
	Acetonitrila	4,01	345	1,35	448	6664	-	-	0,260
4AHBT	Diclorometano	8,00	350	4,86	398	3446	503	7520	-
	Etanol	8,00	360	3,54	404	3025	-	-	-
	Acetonitrila	8,00	354	4,90	395	2932	513	8755	-
5AHBT	Diclorometano	32,00	383	1,13	470	4833	624	10084	-
	Etanol	40,00	379	0,86	-	-	521	7191	-
	Acetonitrila	8,00	382	0,83	-	-	488	5686	-
HBI	1,4-Dioxano	3,40	330	2,15	-	-	464	8751	-
	Diclorometano	3,00	333	1,67	-	-	463	8432	-
	Etanol	3,96	330	2,10	355	2134	451	8130	-
	Acetonitrila	3,40	330	2,00	-	-	460	8564	-
MEHBI	1,4-Dioxano	1,46	331	4,59	-	-	473	9070	0,368
	Diclorometano	1,32	336	1,21	-	-	466	8303	0,490
	Etanol	1,68	331	2,56	-	-	460	8472	0,469
	Acetonitrila	2,86	330	0,73	-	-	469	8981	0,313
MEHBICHO	1,4-Dioxano	2,82	336	1,21	-	-	466	8303	0,490
	Diclorometano	5,78	336	1,04	-	-	463	8164	0,535
	Etanol	2,64	333	1,59	397	4841	457	8148	0,241
	Acetonitrila	2,64	332	2,05	-	-	461	8429	0,062

A emissão de fluorescência resolvida no tempo foi realizada para melhor entendimento da fotofísica destes compostos no estado excitado. As curvas de decaimento dos derivados do HBO estão em apresentadas na Figura 36 e os dados estão sumarizados na Tabela 5. Os espectros dos demais compostos estão apresentados em anexo. Os gráficos completos de emissão encontram-se em anexo. Os compostos apresentaram decaimento mono-exponencial e a presença do grupo metil não alterou de maneira significativa o tempo de decaimento dos derivados. Já os derivados formilados apresentaram maior tempo de decaimento, em relação ao HBO e o HBT. Em acetonitrila o tempo de decaimento foi ligeiramente menor que em diclorometano. Os derivados do HBI apresentaram tempo de decaimento maior que os derivados do HBO e HBT. Conforme indicado na tabela aparentemente apenas a componente T* foi mensurada, devido à faixa de emissão medida (30-750 nm).

Tabela 5. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo, onde B é o fator pré-exponencial, τ o tempo de decaimento de fluorescência (ns) e $Rel.$ a contribuição do respectivo τ no decaimento.

Solvente	Emissão N*		Emissão T*		χ^2
	B_1	τ_1 (Rel %)	B_2	τ_2 (Rel. %)	
HBO					
Diclorometano	-	-	4,469	0,332 (100)	1,137
Acetonitrila	-	-	4,423	0,209 (100)	1,099
MEHBO					
Diclorometano	-	-	6,976	0,164 (100)	1,148
Acetonitrila	-	-	5,531	0,098 (100)	1,176
MEHBOCHO					
Diclorometano	-	-	1,882	1,450 (100)	1,147
Acetonitrila	-	-	1,758	1,384 (100)	1,171
HBT					
Diclorometano	-	-	3,496	0,225 (100)	1,192
Acetonitrila	-	-	1,080	0,214 (100)	1,181
MEHBT					
Diclorometano	-	-	1,945	0,240 (100)	1,054
Acetonitrila	0,315	1,688 (26,02)	0,896	0,256 (73,98)	1,049
MEHBTCHO					
Diclorometano	-	-	1,446	0,956	1,13
Acetonitrila	1,681	1,493 (100)	-	-	1,114
HBI					
Diclorometano	-	-	0,839	3,626 (100)	1,161
Acetonitrila	-	-	0,610	3,482 (100)	1,176
MEHBI					
Diclorometano	-	-	0,892	2,307 (100)	1,145
Acetonitrila	-	-	0,430	2,573 (100)	1,195
MEHBICHO					
Diclorometano	-	-	1,117	3,456 (100)	1,039
Acetonitrila	-	-	1,758	1,384 (100)	1,171

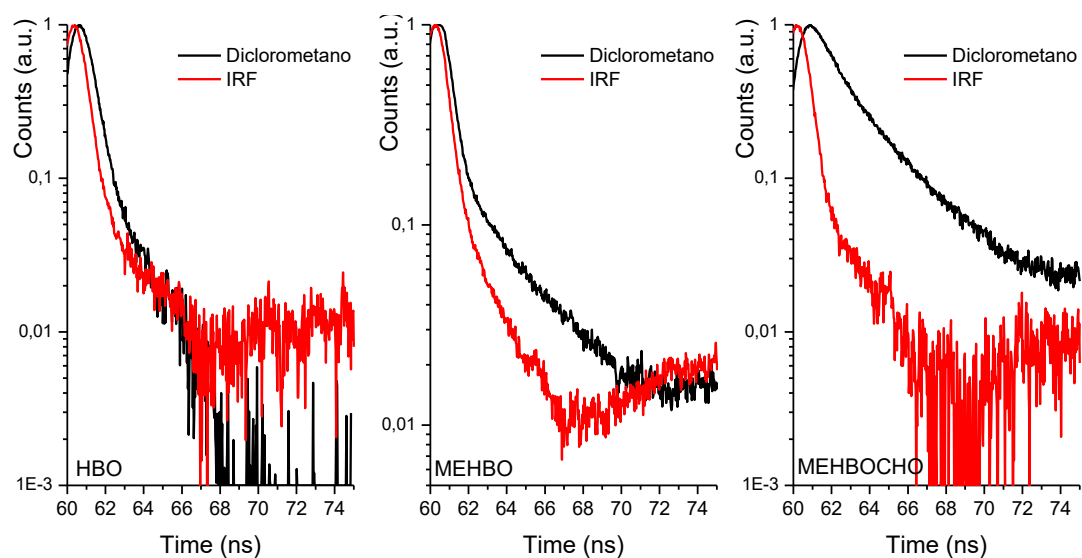


Figura 36. Espectros de emissão de fluorescência resolvida no tempo em diclorometano e acetonitrila os benzazóis HBO, MEHBO e MEHBOCHO.

4.2.3. Efeito da polaridade do solvente

Com o intuito de investigar a possibilidade de transferência de carga intramolecular nos compostos que apresentam ESIPT, o efeito da polaridade do solvente na posição das bandas de absorção e emissão foi investigado utilizando as relações de Lippert-Mataga em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano, conforme indicado na Tabela 6. A partir desta relação é possível obter os valores da função de polaridade do solvente Δf .

Tabela 6. Determinação da função de polaridade do solvente Δf para diferentes misturas de Acetonitrila/1,4-Dioxano, onde Acetonitrila (Solv. 1) e 1,4-Dioxano (Solv. 2)

Solvente	Volume Solvente (mL)		Fração Solvente (% vol)		ϵ	$f(\epsilon)$	n	$f(n)$	Δf
	1	2	1	2					
	1	2,0	-	100					
1:2	1,0	0,5	66	34	25,74	0,471	1,370	0,184	0,287
	1,0	1,0	50	50	19,86	0,463	1,383	0,189	0,274
	1,0	1,5	40	60	16,33	0,455	1,391	0,192	0,263
	1,0	2,0	33	67	13,97	0,448	1,396	0,193	0,254
	1,0	2,5	28	72	12,29	0,441	1,400	0,195	0,246
2	-	2,0	-	100	2,21	0,223	1,422	0,202	0,021

A partir dos resultados obtidos deste estudo, pode-se evidenciar transferência de carga intramolecular somente para o composto HBO no estado excitado, onde é observada uma relação linear do máximo de emissão proveniente da espécie T* com a função de polaridade do solvente Δf (Figura 37). O mesmo comportamento não foi observado para este composto no estado fundamental. A partir deste resultado pode-se propor uma espécie zwitteriônica presente no estado excitado (Figura 38). Este estudo foi realizado para os demais compostos e encontram-se em anexo, onde não houve evidência de transferência de carga intramolecular no estado fundamental ou excitado. Os dados relevantes desta análise encontram-se sumarizados na Tabela 7.

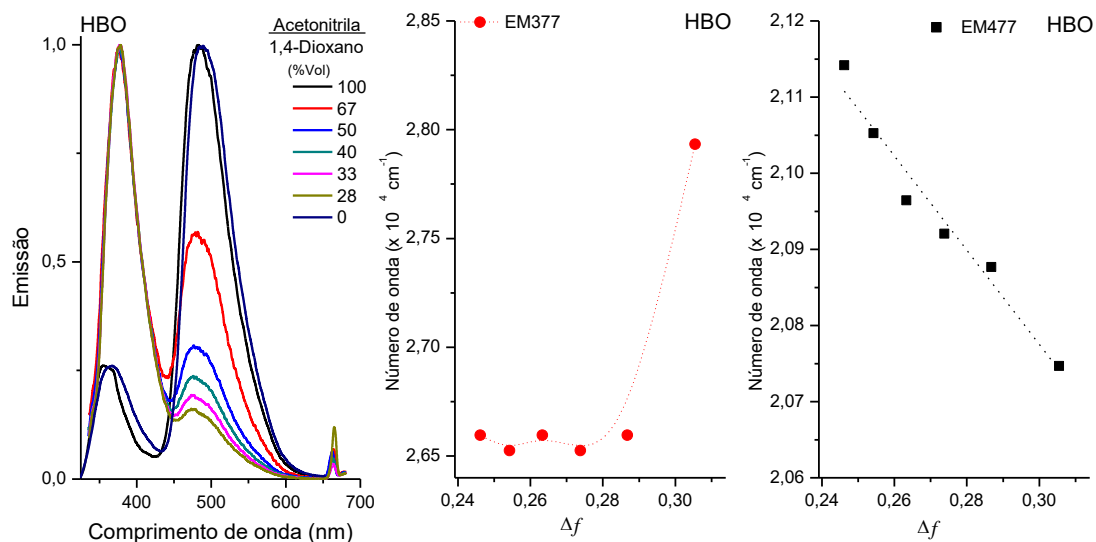


Figura 37. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do HBO em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de emissão: declive e linearidade são características da transferência intramolecular de carga.

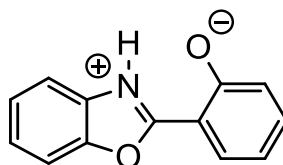


Figura 38. Proposta de estrutura responsável pelo ICT.

Além disso, observou-se para os derivados formilados o aumento da banda referente à espécie iônica com o aumento da polaridade do solvente. Com exceção dos derivados MEHBOCHO, MEHBICHO e HBI, a emissão foi modulada pela polaridade do meio, favorecendo a emissão T^* com o aumento da polaridade (ver anexo).

Tabela 7. Dados relevantes da análise Lippert-Mataga. Efeito da polaridade do solvente na posição das bandas de absorção (ABS) e emissão (EM).

Composto	Banda	Δf						R ² (Linear)
		0,246	0,254	0,263	0,274	0,287	0,305	
MEHBO	ABS	332	332	332	332	332	331	-
	EM	377	376	376	375	375	358	-
MEHBT	ABS	483	482	483	485	487	483	0,99
	EM	335	336	335	336	334	334	-
MEHBI	ABS	376	376	376	377	377	371	-
	EM	-	-	-	-	523	472	-
MEHBOCHO	ABS	332	332	332	332	331	331	-
	EM	376	376	377	376	376	-	-
MEHBTCHO	ABS	470	471	470	472	469	469	-
	EM	333	333	333	333	333	333	-
MEHBICHO	ABS	490	491	490	490	489	487	-
	EM	345	346	345	344	343	345	-
HBO	ABS	404	406	405	402	399	-	-
	EM	-	-	428	438	441	447	-
HBI	ABS	523	520	525	-	-	-	-
	EM	334	334	334	333	332	333	-
HBT	ABS	461	460	460	459	458	457	-
	EM	331	331	331	330	331	330	-
HBT	ABS	376	377	376	377	376	358	-
	EM	473	475	477	478	479	482	-
HBT	ABS	332	332	332	331	331	330	-
	EM	462	462	462	462	461	460	-
HBT	ABS	332	332	332	332	332	331	-
	EM	377	377	376	376	377	376	-

4.2.4. Derivados formilados no estado sólido

O comportamento fotofísico dos derivados formilados foi também estudado no estado sólido por espectroscopia de reflectância difusa e de emissão de fluorescência, conforme apresentado na Figura 39 e Tabela 8. Observa-se um máximo de emissão localizado em 510 nm, com rendimento quântico de fluorescência significativamente elevado, em relação ao observado para compostos ES IPT,²¹⁸ com valores de 0,48 para o derivado MEHBOCHO e 0,35 e 0,04 para os derivados MEHBTCHO e MEHBICHO, respectivamente.

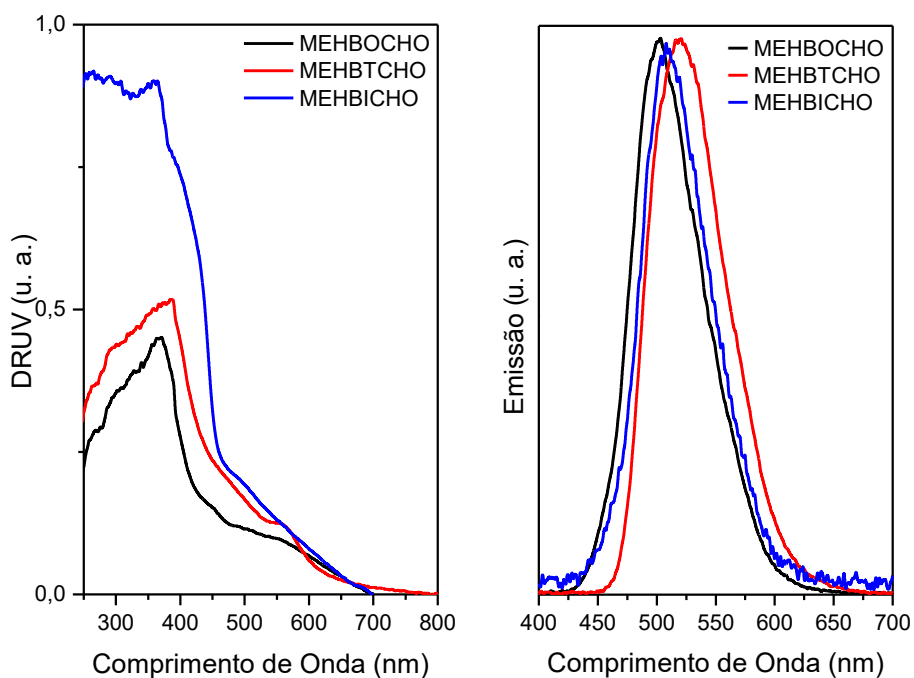


Figura 39. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e emissão de fluorescência normalizada no estado sólido dos derivados MEHBOCHO, MEHBTCHO e MEHBICHO.

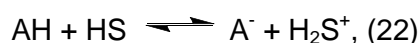
Tabela 8. Dados relevantes das análises de reflectância difusa (DRUV) e emissão de fluorescência, onde λ_{DRUV} e λ_{em} são os máximos de absorção e de emissão no estado sólido (nm), respectivamente, $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}) e Φ_{F} é o rendimento quântico.

Composto	λ_{DRUV}	λ_{EM}	$\Delta\lambda_{\text{ST}}$	Φ_{F}
MEHBOCHO	369	502	133	0,475
MEHBTCHO	386	519	133	0,340
MEHBICHO	364	509	145	0,035

4.2.5. Efeito da concentração de ácido/base

Com o intuito de investigar a possibilidade de formação de espécies iônicas em solução nos compostos que apresentam ESIPT, o efeito do pH do meio na posição e intensidade das bandas de absorção foi investigado por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para os flavonóis e benzazóis formilados. As curvas de absorção em diferentes valores de pH estão apresentados nas Figuras 40 e 41 e os dados relevantes estão sumarizados na Tabela 9.

Experimentos de variação de pH de espécies orgânicas pouco solúveis em água pode ser realizada em mistura de solvente orgânico miscível em água.^{219,220} Considerando a mistura etanol-água 50% vol., os flavonóis apresentaram duas regiões de absorção bem distintas e os formilados somente uma região. O equilíbrio ácido-base para estes compostos pode ser representado simplificadaamente por:



Onde, para este estudo, a espécie AH é referente aos compostos 3HF, OH3HF, DEA3HF, F3HF, MeHBOCHO, MeHBTCHO ou MeHBICHO, A⁻ o ânion correspondente, HS o solvente, H₂S⁺ o solvente protonado. Considerando o solvente empregado e a grande habilidade de solvatação dos íons pela água, uma simplificação trocando HS e H₂S⁺ por H₂O e H₃O⁺, respectivamente, pode ser feita na equação. Assim, a partir da constante de equilíbrio dessa reação, a equação de Henderson-Hasselbach pode ser aplicada, tendo sido muito utilizada para a determinação dos valores de pK_a.^{219, 221-225}

$${}^s_pH = {}^s_pK_a + \log \frac{(A - A_a)}{(A_b - A)}, (23)$$

onde, s_pH é o pH aparente na mistura etanol-água; s_pK_a é a constante de acidez aparente na mistura etanol-água; A é a absorbância na presença de AH e A⁻ em solução tampão; A_a é a absorbância da forma ácida (AH), medida em HCl; A_b é a absorbância da forma conjugada (A⁻), medida em KOH. para este estudo foi escolhido o comprimento de onda de absorção que teve a maior variação da absorbância para determinação do pK_a, utilizando a relação da intensidade de absorção *versus* pH. Em alguns casos se utilizou mais de um comprimento de onda. Para espécies em equilíbrio, conforme Figura 40, no equilíbrio, o pH é equivalente ao pK_a.²²¹

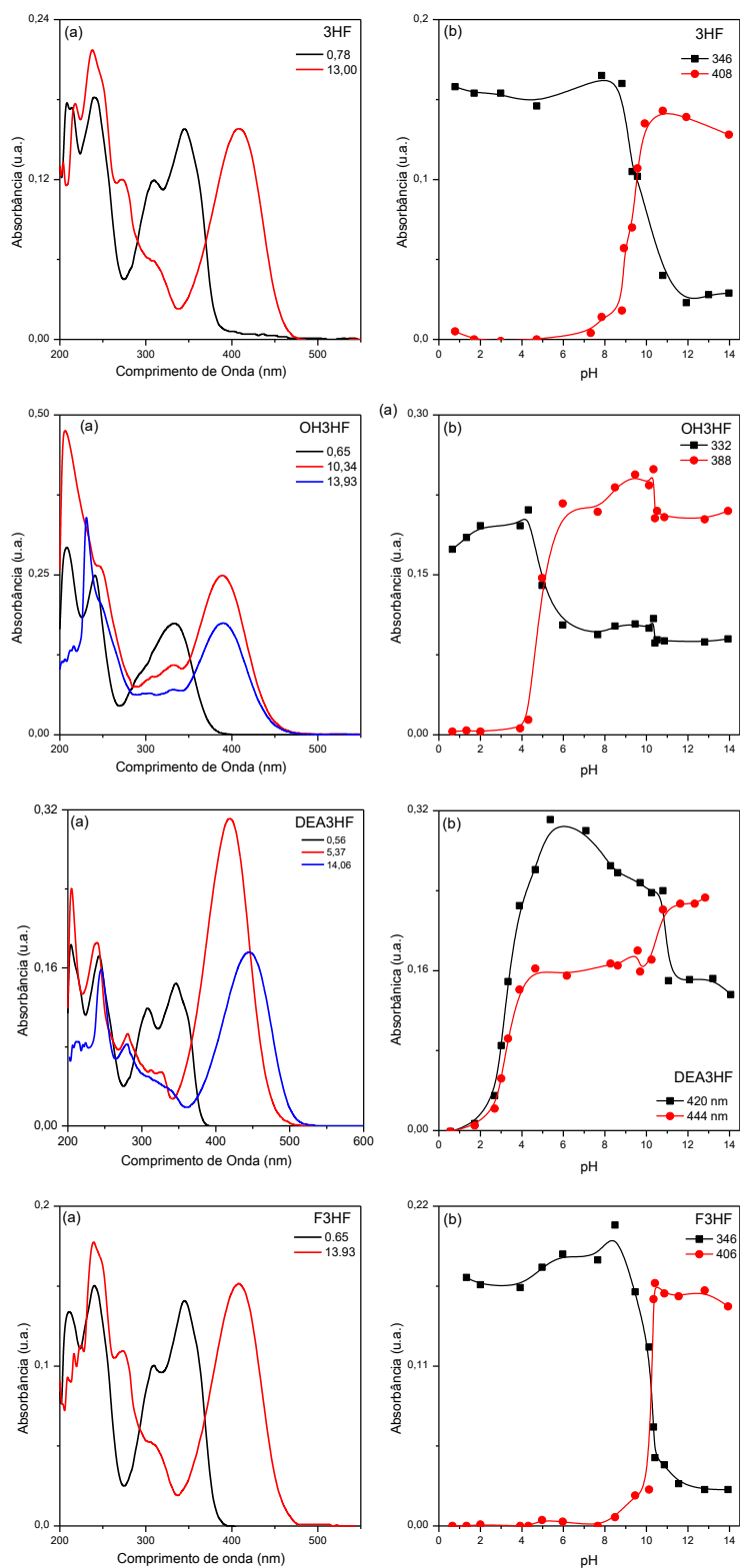


Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes pH do 3HF, OH3HF, DEA3HF e F3HF em etanol-água 50% vol. (A) espectros em meio ácido e básico e (B) absorbância em relação ao pH nos comprimentos de onda indicados.

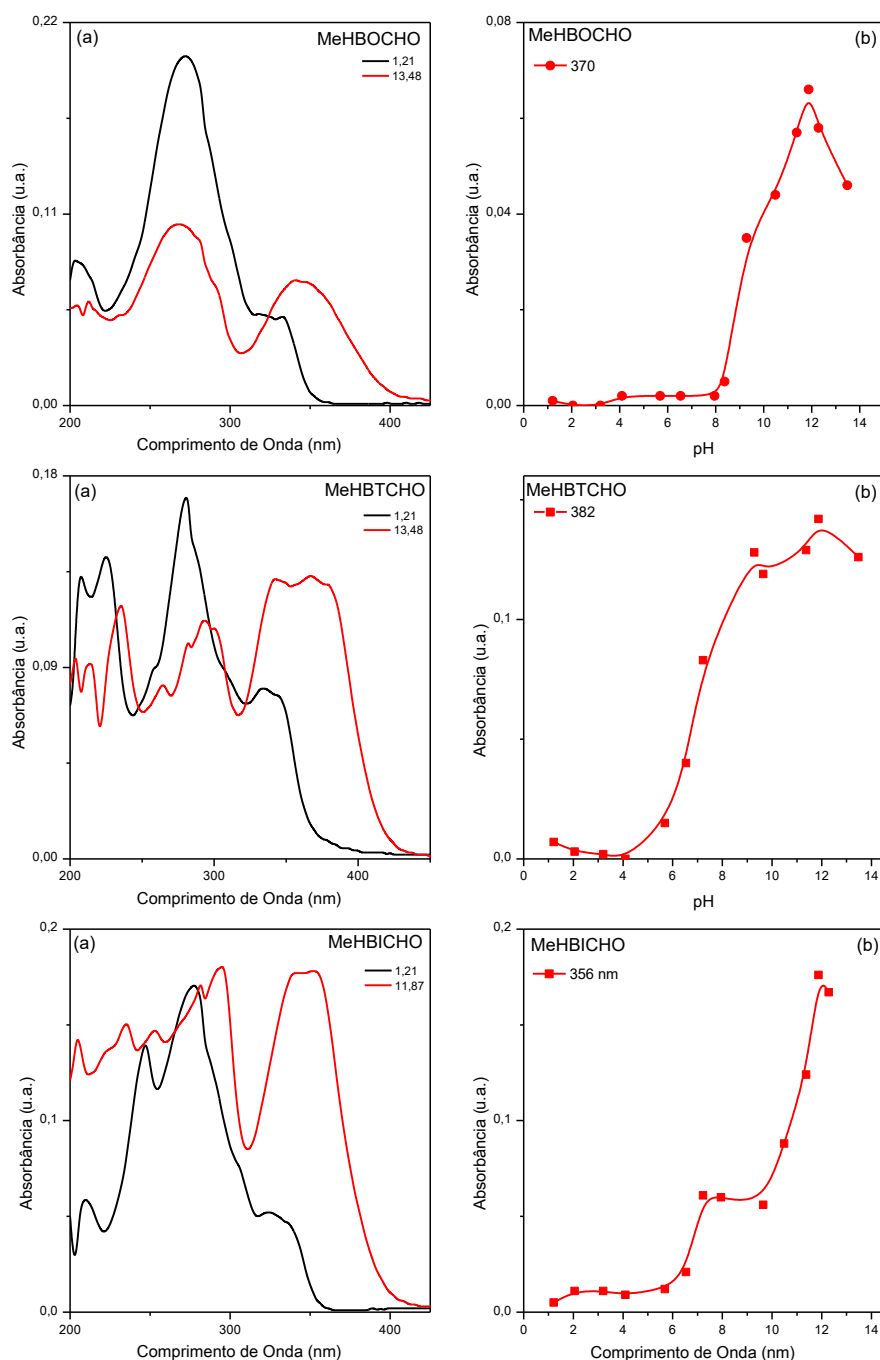


Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes valores de pH para os benzazóis MEHBOCHO, MEHBTCHO e MeHBICHO em solução etanol-água 50% vol., onde (A) espectros em meio ácido e básico e (B) relação da variação da absorbância em relação ao pH.

A partir deste estudo, pode-se obter para os flavonóis o valor para o pK_a de ca. 10 referente a espécie enol e entre 3 e 6 referente ao amônio/fenol, conforme Tabela 9. O composto OH3HF apresentou as bandas das espécies ionizadas na mesma posição. Dentre os compostos estudados, os derivados 3HF e DEA3HF estão descritos na literatura, nas mesmas condições, com valores de pK_a similares (9,6 para o 3HF).²²⁰ Para os derivados formilados, conforme observado nos espectros de absorção em solução de etanol e acetonitrila, a banda deslocada para o vermelho, referente ao ânion, é mais proeminente no

derivado MeHBTCHO, por ser mais ácido, que no MeHBOCHO/MeHBICHO. O derivado nitrogenado apresenta duas ionizações, uma referente ao fenol e outra ao grupamento amino do anel azólico protonado. As equações de equilíbrio químico dos compostos estão representadas na Figura 42. O deslocamento da absorção para o vermelho com o aumento do pH é consequência do efeito do grupo auxocromo (amino, OH do enol, OH do fenol). Este efeito foi mais pronunciado nos flavonóis que nos benzazóis. Pode-se observar também que o H do fenol é mais ácido que o H do enol.

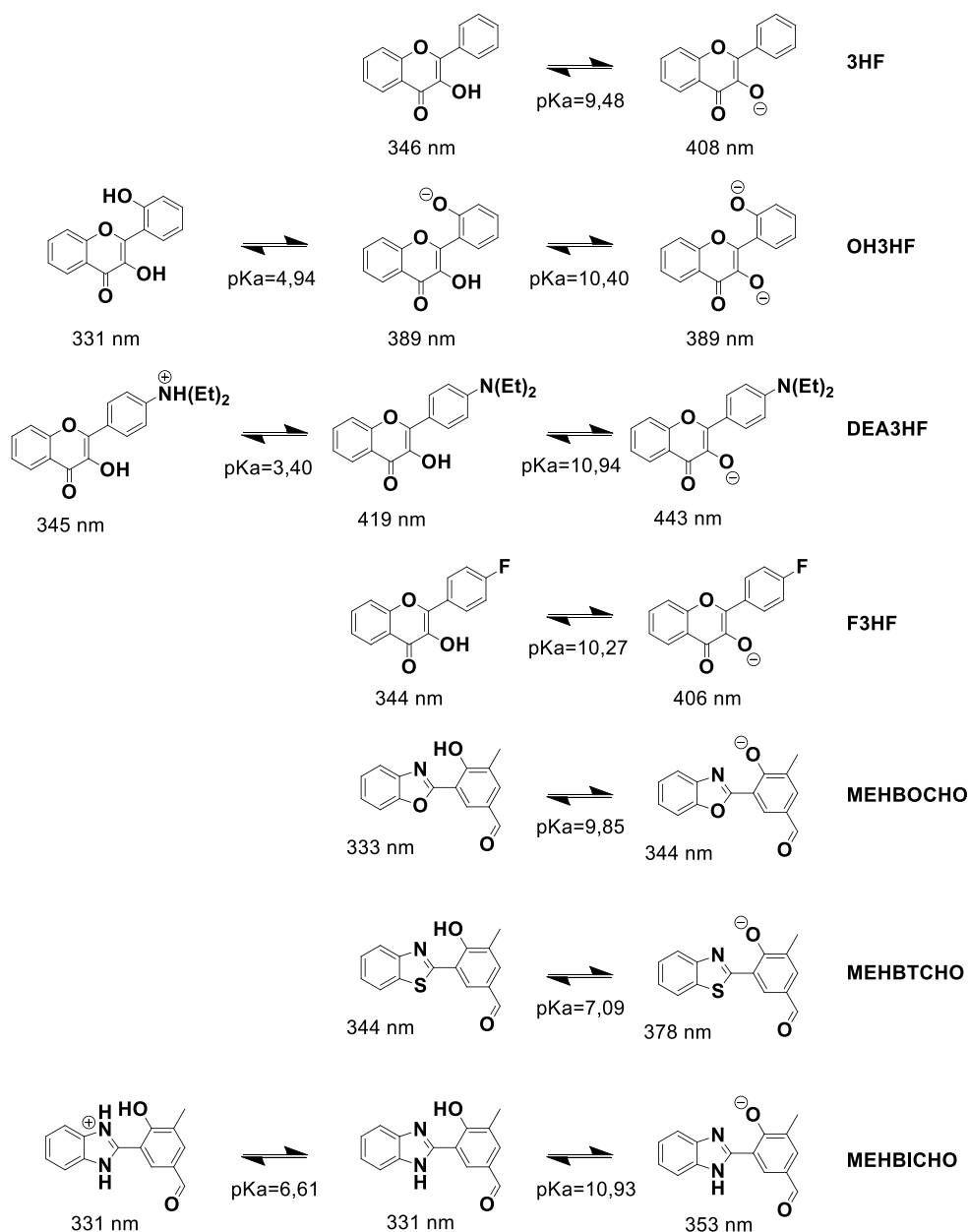


Figura 42. Equilíbrio químico entre as diferentes espécies de flavonóis e benzazóis formilados. Os valores do pK_a do equilíbrio e o comprimento de onda de absorção das respectivas espécies também estão indicados.

Tabela 9. Dados referentes ao estudo da variação do pH, onde λ_{abs} (nm) é o comprimento de onda de absorção para as espécies neutra, catiônica e aniônica.

Composto	λ_{abs}			Ponto isobéptico	pK _a
	Catiônica	Neutra	Aniônica		
3HF	-	346	408	370	9,48
OH3HF	-	331	389	-	4,94/10,40
DEA3HF	345	419	443	-	3,40/10,94
F3HF	-	344	406	367	10,27
MeHBOCHO	-	333	344	-	9,85
MeHBTCHO	-	344	378	-	7,09
MeHBICHO	331	331	353	-	6,61/10,93

Baseando-se nos espectros de absorção em diferentes pHs, a cor complementar dos formilados em meio ácido/básico não teve alteração significativa. Já para os flavonóis mudou de branco em meio ácido para amarelo/amarelo-laranja em meio ácido, sendo interessante estudar seu comportamento como sensor ácido/base.

4.3. ESTUDO FOTOFÍSICO EM COMPLEXO CONFINADO OCTA ÁCIDO

Os compostos estudados nesse tópico estão representados na Figura 43.

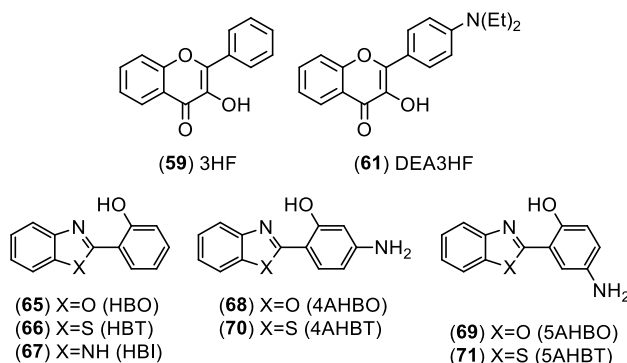


Figura 43. Relação entre estruturas, numeração da síntese e código dos compostos investigados em complexos de inclusão em OA.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos em solução e dos complexos em OA estão representados na Figura 44. Os dados relevantes estão nas Tabelas 10-12. Para compreender as características dos compostos em diferentes ambientes foram calculadas, utilizando as relações de Strickler-Berg, a força do oscilador (f_e), a constante de decaimento radiativo (k_e^0) e o tempo de emissão de fluorescência calculado (τ^0).³ Os espectros de absorção no UV-Vis para os complexos de inclusão consistem em duas bandas distintas: 280 nm correspondente ao máximo de absorção do OA; 330-400 nm correspondente ao máximo de absorção do composto encapsulado.

Para algum dos compostos estudados, os espectros de absorção de UV-Vis em água e em solução tampão apresentam uma banda adicional deslocada para maior comprimento de onda que pode ser atribuída à forma aniônica no estado fundamental após a dissociação do grupo hidroxila. Tal banda se faz presente para os derivados de 3HF em água e em solução tampão^{209, 219, 226} e para o HBO somente em solução tampão.^{167, 168} Conforme dado de literatura, o valor de pKa para essa dissociação é de 8,5 para o 3HF²¹⁹ e 10,4 para o HBO em água.¹⁴⁸

A presença do grupo amino presente nos derivados 4AHBO e 5AHBO aumenta o valor do pKa destes compostos. Assim, o derivado 4AHBO apresentou somente bandas mais alargadas nestes solventes em detrimento de uma banda deslocado para o vermelho conforme observado para os flavonóis, indicando ionização menor que o HBO. O composto 5AHBO não apresentou claramente a presença de espécies ionizadas, tal fato pode estar relacionado à menor acidez que o grupo amino promove em conjunto com o aumento da ligação intramolecular fenol-benzoxazol.¹¹⁸

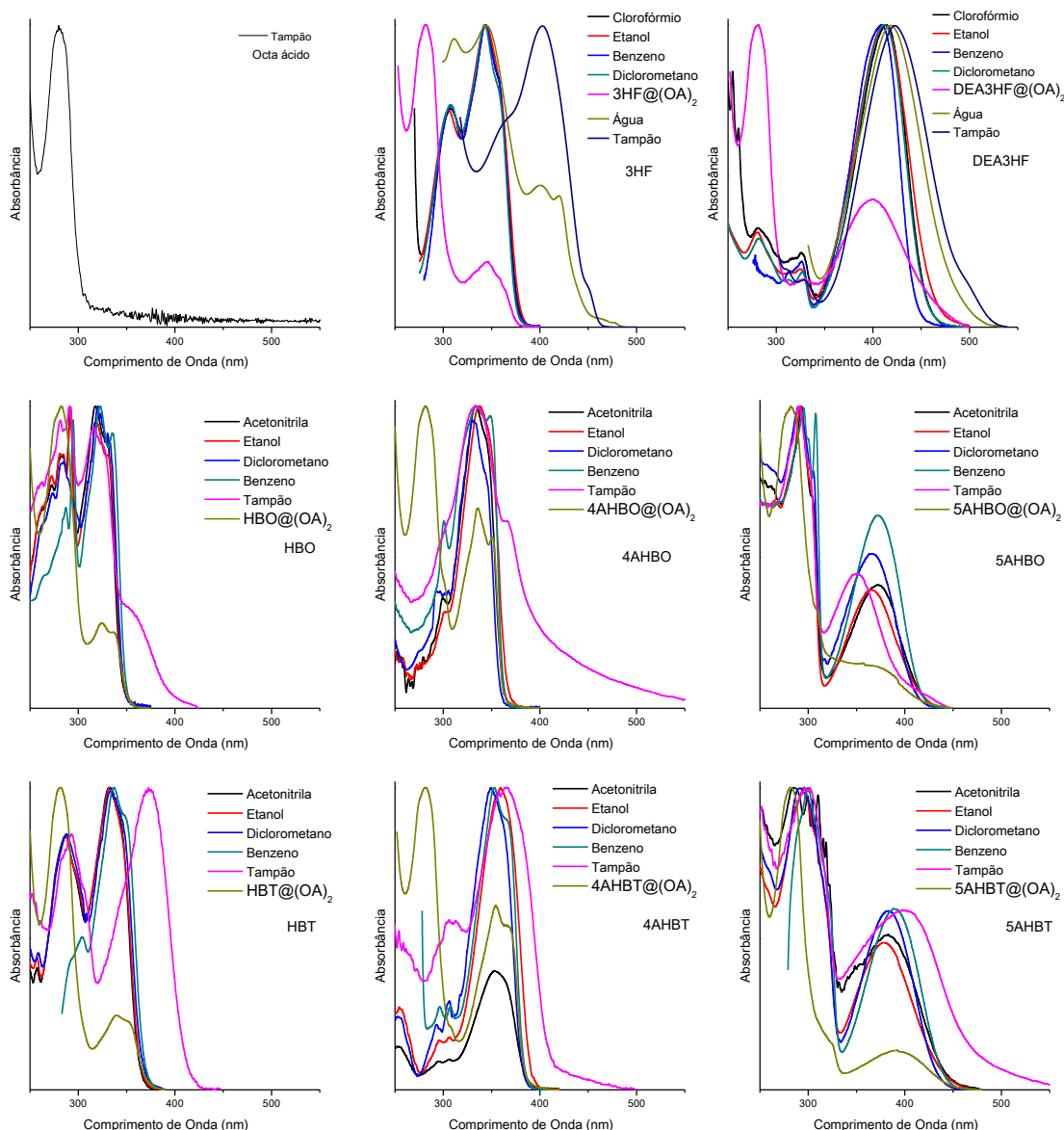


Figura 44. Espectros normalizados de absorção na região do UV-Vis do (OA) octa ácido, 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.

A localização dos máximos de absorção dos compostos estudados quando inclusos no octa ácido (OA) é similar ao observado nos solventes orgânicos estudados, sugerindo que no ambiente do OA esses compostos se mantêm na forma neutra e a cápsula está isenta de água no seu interior.^{219, 226} Os valores do coeficiente de absorvidade molar e da constante de decaimento radiativo dos compostos em solvente orgânico e no complexo OA sugerem que a banda do máximo de absorção é uma transição eletrônica permitida por spin do tipo $1\pi\pi^*$. A força do oscilador calculada apresenta valores similares entre os compostos em solvente orgânico em os respectivos complexos OA. Esses resultados indicam que a cápsula OA não afeta significativamente o momento de dipolo de transição do composto incluso. Além disso, o tempo de emissão de fluorescência inerente dos compostos é quase

constante, indicando que estes estão povoando o mesmo estado excitado após a absorção da radiação. Também se pode observar que em meio aquoso, os valores do tempo de emissão de fluorescência inerente são maiores que em solvente orgânico, o que pode estar relacionado com a presença de espécies ionizadas em solução. Os valores do tempo de emissão de fluorescência inerente do 5AHBO em meio aquoso é similar com os solventes orgânicos. A partir dos espectros de absorção e na discussão sobre pKa pode-se concluir que o confinamento por inclusão na cápsula OA está promovendo um ambiente interno hidrofóbico, os compostos estão dentro da cápsula e não se encontram ionizados, mesmo o OA estando em um meio aquoso.

Tabela 10. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados flavonóis em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é o coeficiente de absorção molar (10^4 M⁻¹·cm⁻¹), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s⁻¹).

Sistema	Solvente	Conc.	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0
Octa ácido	Tampão	12,3	281	1,93	0,36	4,5
3HF	Tampão	0,03	401	109	-	-
	Água	0,03	421	65,7	-	-
	Acetonitrila	54,1	352	1,30	0,44	3,6
	Etanol	51,5	344	1,22	0,04	0,4
	1,4-Dioxano	43,2	355	1,39	0,45	3,6
	Clorofórmio	24,7	344	1,47	0,38	3,2
	Diclorometano	78,6	343	1,14	0,30	2,5
	Benzeno	18,5	344	1,36	0,33	2,8
3HF@(OA)₂	Tampão	18,5	345	0,98	0,20	1,7
DEAF3HF	Tampão	0,01	424	244	-	-
	Água	0,01	420	329	-	-
	Acetonitrila	12,7	404	3,24	0,56	3,4
	Etanol	30,2	412	2,96	0,53	3,1
	1,4-Dioxano	15,7	401	3,28	0,54	3,4
	Clorofórmio	6,17	414	3,25	0,53	3,1
	Diclorometano	35,1	412	2,76	0,45	2,7
	Benzeno	6,17	408	3,77	0,59	3,6
DEA3HF@(OA)₂	Tampão	6,17	400	1,75	0,38	2,4

Tabela 11. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados benzoxazólicos em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é o coeficiente de absorção molar (10^4 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s $^{-1}$) e τ^0 é o tempo de emissão de fluorescência inerente (ns).

Sistema	Solvente	Conc.	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
HBO	Tampão	16,0	350	0,41	0,133	1,08	9,24
	Acetonitrila	8,0	329	2,33	0,455	4,20	2,38
	Etanol	8,0	329	1,73	0,312	2,88	3,47
	Diclorometano	8,0	330	2,89	0,507	4,65	2,15
	Benzeno	8,0	335	2,08	0,361	3,22	3,11
HBO@(OA)₂	Tampão	0,13	336	1,25	0,232	2,05	4,87
4AHBO	Tampão	24,0	333	0,07	0,299	2,70	3,71
	Acetonitrila	8,0	342	5,27	0,942	8,05	1,24
	Etanol	8,0	337	5,02	0,922	8,12	1,23
	Diclorometano	8,0	341	3,75	0,732	6,30	1,59
	Benzeno	40,0	349	1,72	0,414	3,40	2,94
4AHBO@(OA)₂	Tampão	18,5	350	2,63	0,512	4,18	2,39
5AHBO	Tampão	16,0	350	0,67	0,202	1,65	6,06
	Acetonitrila	8,0	372	1,14	0,239	1,73	5,78
	Etanol	32,0	365	0,90	0,180	1,35	7,41
	Diclorometano	48,0	358	0,83	0,182	1,42	7,06
	Benzeno	8,0	372	1,04	0,184	1,33	7,54
5AHBO@(OA)₂	Tampão	9,7	370	0,55	0,118	0,86	11,60

Tabela 12. Dados relevantes da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis dos derivados benzotiazólicos em solventes e seus respectivos complexos com a cápsula OA, onde *Conc.* é a concentração do composto fotoativo (10^{-6} mol/L), λ_{abs} é o máximo de absorção (nm), ϵ é o coeficiente de absorção molar (10^4 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$), f_e é a força do oscilador calculada, k_e^0 é a constante de decaimento radiativo calculada (10^8 s $^{-1}$) e τ^0 é o tempo de emissão de fluorescência inerente (ns).

Sistema	Solvente	Conc.	λ_{abs}	ϵ	f_e	k_e^0	τ^0
HBT	Tampão	8,00	373	1,46	0,37	3,39	2,95
	Acetonitrila	8,00	331	2,09	0,31	2,76	3,63
	Etanol	40,0	333	1,85	0,34	3,06	3,27
	Diclorometano	16,0	333	2,00	0,28	2,36	4,24
	Benzeno	8,00	347	1,56	0,29	2,37	4,49
HBT@(OA)₂	Tampão	12,9	347	1,18	0,24	2,01	4,98
4AHBT	Tampão	6,00	365	1,50	0,37	2,76	3,62
	Acetonitrila	8,00	354	4,90	0,82	6,54	1,53
	Etanol	8,00	360	3,54	0,55	4,25	2,35
	Diclorometano	8,00	350	4,86	0,83	6,75	1,48
	Benzeno	30,0	364	3,31	0,57	4,32	2,32
4AHBT@(OA)₂	Tampão	22,5	366	1,99	0,36	2,67	3,74
5AHBT	Tampão	40,0	400	0,35	0,14	0,88	11,33
	Acetonitrila	8,00	382	0,83	0,21	1,45	6,89
	Etanol	40,0	379	0,86	0,19	1,36	7,37
	Diclorometano	32,0	383	1,13	0,22	1,49	6,69
	Benzeno	8,00	389	1,11	0,21	1,40	7,17
5AHBT@(OA)₂	Tampão	16,0	394	0,63	0,16	1,03	9,72

Para verificar a influência da cápsula OA nas propriedades dos compostos fotoativos no estado excitado, espectroscopia de emissão de fluorescência estacionária e dinâmica

foram realizadas. Os espectros de emissão de fluorescência dos compostos em solução e de seus complexos em OA estão apresentados na Figura 45. Os dados relevantes obtidos a partir dos espectros de emissão de fluorescência estão nas Tabelas 13-15. Os primeiros resultados a serem discutidos dizem respeito ao OA livre e os flavonóides estudados.

O complexo de inclusão 3HF@(OA)₂, apesar de estar em meio aquoso, mostra uma única emissão de fluorescência na mesma região observada para benzeno e clorofórmio. Esse resultado sugere que na cavidade da cápsula OA, o composto 3HF permanece na sua forma neutra e protegida da água. Este comportamento está consistente com os resultados preliminares observados a partir da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, que indicam que a cápsula OA está livre de água em seu interior.¹⁹² Dados da literatura relatam que a emissão do 3HF quando encapsulado em ciclodextrinas indicam a presença da emissão da forma normal (N*) e tautomérica (T*),²²⁷⁻²²⁹ isto é, que não são diferentes daquelas observadas quando estes compostos estão em solução. Assim, os resultados apresentados neste trabalho a partir do encapsulamento do 3HF com OA são relevantes tendo em vista que somente a emissão de fluorescência da espécie neutra do 3HF originada unicamente da forma T* foi observada; a emissão normal (N*) está ausente. Também é importante notar que o rendimento quântico de fluorescência da emissão T* com OA aumentou ~50 e ~1,4 vezes quando comparado com os dados em água e benzeno, respectivamente.

O forte caráter de transferência de carga intramolecular (ICT) observado para o composto DEA3HF faz com que suas propriedades fotofísicas sejam diferenciadas das observadas para o derivado 3HF em OA.^{211, 212, 230} Em relação aos respectivos complexos de inclusão, o DEA3HF@(OA)₂ apresenta dupla emissão de fluorescência, uma originada da forma N* e outra da forma T*. Em relação ao efeito solvatocrômico, a banda N* apresenta máximos localizados entre 453-503 nm quando comparada ao benzeno. Esta tendência pode ser atribuída ao maior momento de dipolo da forma N* em comparação ao estado N e também de sua maior polarizabilidade no interior da cavidade. Conforme foi observado no caso do 3HF, o rendimento quântico de fluorescência do DEA3HF em OA aumenta ~78 vezes quando comparado com o valor em meio aquoso e é muito similar com o calculado em benzeno. Cabe salientar que em ausência da cápsula, em meio aquoso, com ou sem solução tampão, após excitação em 402 nm, o composto 3HF apresenta uma única banda de emissão localizada em ~506 nm. Essa emissão pode ser atribuída à sua espécie aniônica.²³¹ Em condições similares, o mesmo perfil de emissão foi observado para o composto DEA3HF, onde o máximo de emissão localizado em 555 nm pode também ser atribuído à espécie aniônica.¹⁵⁵ Entretanto tais emissões não foram observadas nos respectivos complexos de inclusão contendo 3HF e DEA3HF em seu interior, sugerindo que dentro do OA os dois compostos permanecem na sua forma não ionizada.

Os complexos de inclusão formados com os compostos HBO e 4AHBO em OA apresentam uma emissão de fluorescência majoritária, com deslocamento de Stokes de ca. 9700 cm^{-1} . Embora o 5AHBO também apresente esse comportamento fotofísico, uma banda em menor comprimento de onda pode se observada com deslocamento de Stokes de ca. 4600 cm^{-1} . É importante mencionar que os resultados para o HBO em meio confinado são diferentes do comportamento em ciclodextrina (CD). Onde em OA, a contribuição das emissões N^* e T^* podem ser claramente observadas, apresentando bandas com larguras e máximos diferentes da forma iônica do HBO. Entretanto, conforme apresentado na literatura,²³² em CD (α -CD, β -CD e γ -CD), a largura das curvas de emissão de fluorescência aumenta em comparação com a solução aquosa, sugerindo a existência de múltiplas espécies fluorescentes. Além disso, a contribuição da espécie neutra e do respectivo íon fenolato não pode ser claramente observada.²³² De uma forma geral, o rendimento quântico total (emissão normal+emissão tautomérica) de fluorescência das espécies não iônicas desses compostos são maiores dentro da cápsula OA do que em solução. Este resultado pode não estar relacionado com efeitos de confinamento provenientes da cápsula octa ácido, tendo em vista que experimentos de fluorescência resolvidos no tempo obtidos neste trabalho, indicam valores similares para as constantes de desativação não-radiativos se comparados os resultados em solução e em meio confinado. Assim, este aumento de rendimento quântico pode estar relacionado com algum efeito, ainda desconhecido e que requer maior entendimento, do confinamento na taxa de cruzamento intersistemas destes compostos, diminuindo a população destes compostos no estado T_1 .

A partir do valor para o deslocamento de Stokes, pode se concluir que a única emissão do HBO é originada do processo de ESIPT. Isso se deve ao fato que dentro da cápsula OA o ambiente é apolar, favorecendo a conformação em que o hidrogênio do grupo fenol fica ligado intramolecularmente com o nitrogênio azólico, favorecendo assim o processo de ESIPT.⁷⁰

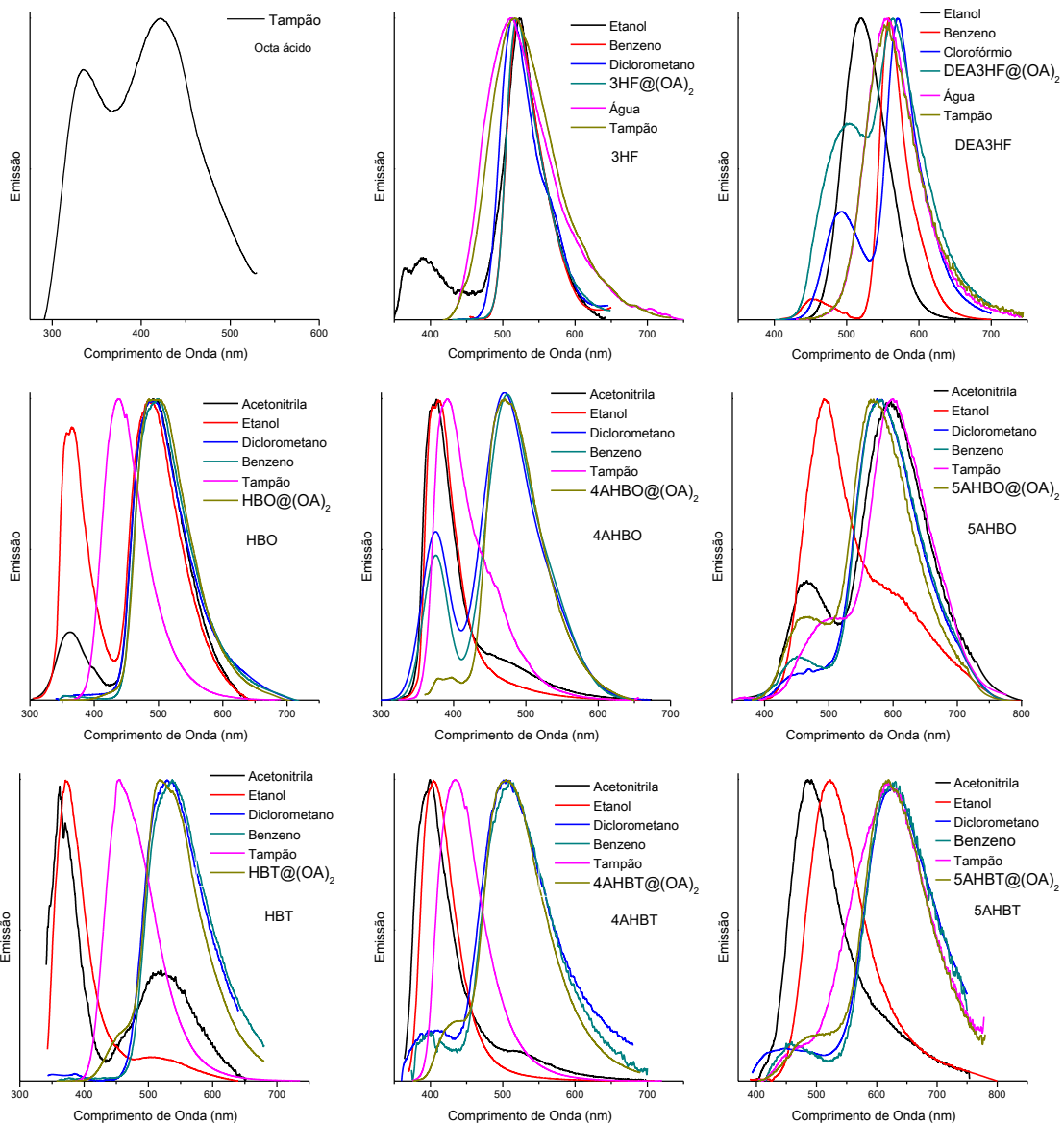


Figura 45. Espectros normalizados de emissão de fluorescência do (OA) octa ácido, 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.

Tabela 13. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos flavonóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%).

Meio	Emissão N*		Emissão T*		Φ_F
	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Total
OA					
Tampão	344	-	418	-	-
3HF					
Tampão	510	5330	-	-	0,1
Água	513	4260	-	-	0,8
Acetonitrila	395	3093	525	9361	-
Etanol	402	4194	533	10308	-
Clorofórmio	-	-	513	9577	-
Diclorometano	-	-	520	9924	-
Benzeno	-	-	520	9839	31,2
OA	-	-	520	9755	42,6
DEA3HF					
Tampão	-	-	555	5567	1,1
Água	-	-	555	5792	0,1
Acetonitrila	507	5029	567	7116	-
Etanol	520	5041	-	-	-
Clorofórmio	479	3278	552	6039	-
Diclorometano	489	3822	568	6666	-
Benzeno	453	2435	559	6621	13,5
OA	502	5080	564	7270	7,8

Tabela 14. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos benzoxazóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde DCM=Diclorometano, MeCN=Acetonitrila, λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%), k_r é a constante de decaimento radiativo (10^6 s^{-1}), k_{nr} é a constante de decaimento não-radiativo (10^6 s^{-1}).

Ambiente	Emissão N*					Emissão T*					Φ_F Total
	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	K_r	k_{nr}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	K_r	k_{nr}	
HBO											
Tampão	438	5740	20,9	-	-	-	-	-	-	-	20,9
MeCN	364	2923	0,14	-	-	491	10029	0,91	-	-	3,1
Ethanol	362	2771	0,54	2,98	5,50	486	9819	1,14	3,77	3,36	1,7
DCM	-	-	-	-	-	489	9853	3,10	13,6	4,31	3,1
Benzeno	-	-	-	-	-	495	9649	3,65	16,3	4,31	3,6
OA	-	-	-	-	-	495	9560	18,42	47,4	2,11	18,4
4AHBO											
Tampão	391	4455	9,40	-	-	-	-	-	-	-	9,4
MeCN	374	2502	0,76	-	-	454	7213	0,37	-	-	1,1
Etanol	376	3078	2,20	13,4	5,97	-	-	-	-	-	2,2
DCM	372	2444	0,25	1,53	6,19	467	7912	1,16	4,59	3,90	2,2
Benzeno	376	2058	0,22	1,23	5,58	472	7467	0,99	3,11	3,12	1,2
OA	388	2798	0,63	-	-	471	7340	10,73	53,1	4,42	11,3
5AHBO											
Tampão	501	8611	0,13	-	-	598	11849	0,91	-	-	1,0
MeCN	464	5330	0,07	-	-	594	10047	0,29	-	-	0,4
Etanol	488	6905	0,25	0,35	1,4	595	10591	0,35	0,51	1,44	0,6
DCM	456	6003	0,09	-	-	578	10632	0,81	3,19	3,92	0,9
Benzeno	451	4709	0,07	0,087	1,32	577	9551	0,83	3,10	3,69	0,9
OA	468	4709	0,14	0,44	3,11	577	9551	0,79	2,88	3,62	0,9

Tabela 15. Dados relevantes da emissão de fluorescência dos benzotiazóis em diferentes solventes e seus respectivos complexos de inclusão, onde DCM=Diclorometano, MeCN=Acetonitrila, λ_{em} é o máximo de emissão da banda (nm), $\Delta\lambda_{ST}$ é o deslocamento de Stokes (cm^{-1}), Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência (%), k_r é a constante de decaimento radiativo ($10^6 s^{-1}$), k_{nr} é a constante de decaimento não-radiativo ($10^6 s^{-1}$).

Ambiente	Emissão N*					Emissão T*					Φ_F
	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	k_r	k_{nr}	λ_{em}	$\Delta\lambda_{ST}$	Φ_F	k_r	k_{nr}	Total
HBT											
Tampão	460	5071	17,5	-	-	-	-	-	-	-	17,5
MeCN	364	2739	0,15	-	-	520	10981	0,12	-	-	0,3
Etanol	374	3292	1,5	5,60	3,62	507	10306	0,5	1,64	3,10	2,0
DCM	-	-	-	-	-	530	11162	0,6	2,15	3,86	0,6
Benzeno	-	-	-	-	-	536	10162	0,9	3,24	3,64	0,9
OA	451	6645	0,11	0,32	2,81	529	9915	6,8	22,0	3,00	6,9
4AHBT											
Tampão	435	4409	9,5	-	-	-	-	-	-	-	9,5
MeCN	395	2932	0,87	-	-	513	8755	0,1	-	-	1,0
Etanol	404	3025	2,2	12,3	5,53	-	-	-	-	-	2,2
DCM	398	3446	0,02	0,13	6,58	503	7520	0,23	1,04	4,44	0,3
Benzeno	395	2156	0,01	0,068	6,77	509	7826	0,2	0,86	4,48	0,2
OA	432	4174	0,44	1,90	4,25	505	7520	4,5	20,9	4,41	5,0
5AHBT											
Tampão	-	-	-	-	-	629	9102	0,54	-	-	0,55
MeCN	-	-	-	-	-	488	5686	0,59	-	-	0,59
Etanol	-	-	-	-	-	521	7191	1,1	-	-	1,05
DCM	470	4833	0,0002	0,032	1,41	624	10084	0,09	0,29	3,39	0,11
Benzeno	467	4294	0,0003	0,056	1,56	624	9226	0,12	0,28	2,38	0,15
OA	498	5300	0,0011	0,39	3,43	619	9226	0,68	2,45	3,57	0,80

Os espectros de emissão de fluorescência resolvida no tempo dos compostos em solução e de seus complexos em OA estão apresentados na Figura 48. Os dados relevantes obtidos a partir dos espectros de emissão de fluorescência estão elencados nas Tabelas 16-18. Para os derivados HBO e HBT, a constante de decaimento radiativo (k_r) e a constante de decaimento não-radiativo (k_{nr}) foram estimados em diferentes solventes.

O perfil do decaimento de fluorescência par composto 3HF em solvente orgânico aprótico é do tipo mono-exponencial na faixa de 1,75-3,01 ns. Estes resultados estão na mesma ordem de magnitude de dados previamente reportados na literatura.^{104, 141, 233-235} Em etanol, para obter os valores do tempo de vida de emissão a dupla emissão de fluorescência observada foi monitorada em diferentes comprimentos de onda, a saber: 402nm e 532 nm, referentes aos máximo de emissão das bandas N* e T*, respectivamente. O tempo de vida para estas emissões foi de 3,53 ns (N*) e de 2,56 ns (T*). Após a inclusão na cápsula OA, o tempo de decaimento de 3HF foi significativamente maior, 8.30 ns em 520 nm, do que os observados livre em solução.^{213, 214, 236} Essa dinâmica pode estar associada com a inibição de processos não radiativos em meio confinado, o que aumenta o tempo de vida de fluorescência. Os perfis de decaimento de fluorescência do derivado DEA3HF foram monitorados em ambas as bandas de emissão de fluorescência. Em solvente aprótico pode-

se observar tempo de decaimento mono-exponencial em cada banda de emissão. Em etanol, as espécies com ligação hidrogênio apresentam um tempo de decaimento conforme esperado, de 2.03 ns em 520 nm. Por outro lado, seu complexo de inclusão apresenta em cada comprimento de onda observado, 502 nm e 564 nm, um decaimento bi-exponencial, provavelmente devido a larga banda de emissão observada nesse ambiente confinado, de 1,92 e 3,77 ns em 502 nm; 1,45 e 3,69 ns em 564 nm. O tempo de decaimento de emissão curto foi relacionado ao estado de transferência de carga, banda deslocada para o azul, e o longo tempo ao mecanismo de ESIPT, banda deslocada para o vermelho.

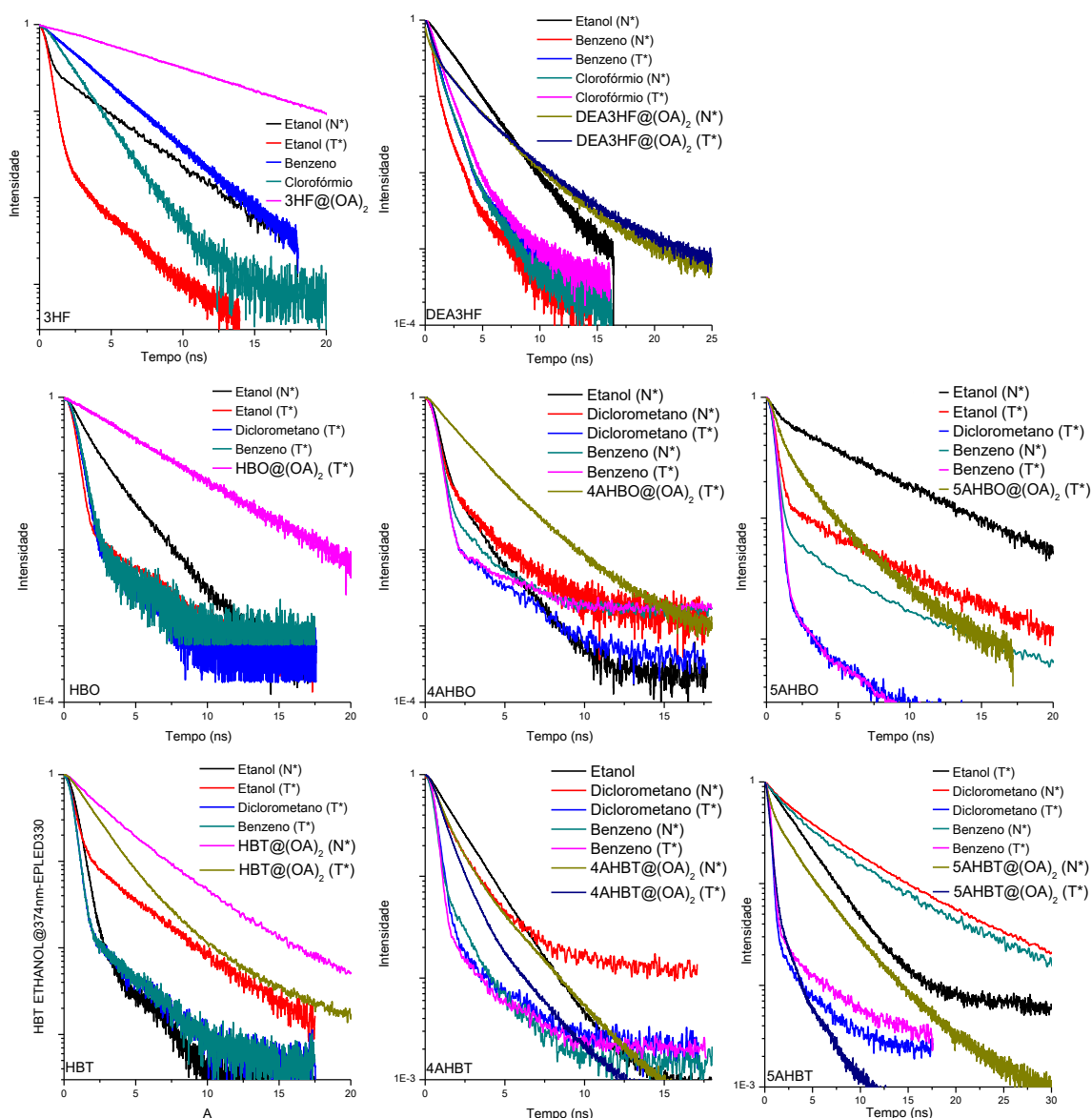


Figura 46. Decaimento de fluorescência do 3HF, DEA3HF, HBO, HBT, 4AHBO, 5AHBO, 4AHBT e 5AHBT em solventes e de seus respectivos complexos com a cápsula OA.

Com relação aos benzazóis, o perfil do decaimento de fluorescência dos derivados HBO e HBT livres em solução e no complexo de inclusão foi monitorado nas respectivas

bandas de emissão N^* e T^* , sendo do tipo mono-exponencial com decaimento na faixa de 1,6-7,1 ns para cada banda. Por outro lado, o perfil de decaimento do derivado 5AHBO em benzeno foi do tipo bi-exponencial, com tempos de vida de emissão de fluorescência de 2,5 ns e 8,9 ns. Seu complexo de inclusão teve a dinâmica no estado excitado alterada, com decaimentos na ordem de 2,7 ns e 3,2 ns, incremento na constante de decaimento radiativo (k_r) devido ao ambiente dentro da cápsula, como já observado para análogos com ES IPT.¹⁶⁷

Tabela 16. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos flavonóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm.

Meio	Exc.	Em.	A	B ₁	τ_1	Rel.	B ₂	τ_2	Rel.	χ^2
OA										
Tampão	280	344	24,12	99,23	2,80	100	-	-	-	1,10
		418	12,04	121,62	4,07	100	-	-	-	1,09
3HF										
Etanol	360	402	8,75	2018,50	3,52	100	-	-	-	1,07
		532	7,89	354,84	2,56	100	-	-	-	1,08
Clorofórmio	360	513	2,56	2344,34	1,75	100	-	-	-	1,03
Benzeno	360	522	2,80	4381,89	3,01	100	-	-	-	1,08
OA	360	520	26,37	16038,44	8,30	100	-	-	-	1,05
DEAF3HF										
Etanol	405	520	10,61	3601,18	2,03	100	-	-	-	1,10
Clorofórmio	405	479	11,16	324,33	1,43	100	-	-	-	1,14
		553	63,33	1433,04	0,94	100	-	-	-	1,10
Benzeno	405	453	7,39	235,09	1,85	100	-	-	-	1,11
		559	11,05	158,98	1,97	100	-	-	-	1,06
OA	405	502	11,69	5149,59	1,92	48	2795,54	3,772	52	1,06
		435	25,22	1870,02	2,85	100	-	-	-	1,09
		564	22,06	2504,33	1,44	22	3459,73	3,687	78	1,10
		700	38,16	-	-	-	1405,84	3,187	100	1,08

Tabela 17. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos benzoxazóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm.

Meio	Exc.	Em.	A	B_1	τ_1	Rel.	B_2	τ_2	Rel.	χ^2
HBO										
Etanol	330	362	2,95	955,26	1,80	100	-	-	-	1,10
		486	3,93	201,58	2,94	100	-	-	-	1,09
Diclorometano	330	489	0,79	50,79	2,24	100	-	-	-	1,10
Benzeno	330	495	0,48	15,28	2,13	100	-	-	-	1,08
OA	330	495	1,33	1804,07	3,87	100	-	-	-	1,07
4HBO										
Etanol	330	376	6,24	196,24	1,63	100	-	-	-	1,10
		372	13,30	253,65	1,61	100	-	-	-	1,10
Diclorometano	330	467	8,65	215,18	2,53	100	-	-	-	1,28
		360	376	62,18	600,95	1,78	100	-	-	-
Benzeno	330	472	45,41	267,01	3,17	100	-	-	-	1,11
		360	471	9,68	11721,43	1,66	76	2019,47	3,12	24
5AHBO										
Etanol	330	488	13,29	1012,47	7,149	100	-	-	-	1,02
		595	8,87	314,33	6,937	100	-	-	-	1,09
Diclorometano	360	578	31,91	211,87	2,529	100	-	-	-	1,06
Benzeno	360	451	63,33	1328,66	2,522	21	1432,42	8,89	79	1,08
		577	141,34	327,23	2,684	100	-	-	-	1,13
OA	360	468	22,27	578,54	3,212	100	-	-	-	1,14
		573	1,54	769,41	2,743	100	-	-	-	1,11

Tabela 18. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência dinâmica dos benzotiazóis e seus respectivos complexos de inclusão, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de emissão de fluorescência (ns), $Rel.$ é a contribuição relativa (%), χ^2 é o ajuste da aproximação matemática da curva de decaimento. os comprimentos de onda de excitação (Exc.) e de emissão (Em.) estão apresentados em nm.

Meio	Exc.	Em.	A	B_1	τ_1	Rel.	B_2	τ_2	Rel.	χ^2
HBT										
Etanol	330	507	6,88	678,97	3,204	100	-	-	-	1,10
	330	374	-1,23	66,58	2,717	100	-	-	-	1,10
Diclorometano	330	530	3,08	88,53	2,579	100	-	-	-	1,09
Benzeno	330	536	1,92	116,14	2,724	100	-	-	-	1,09
OA	330	451	37,06	2446,01	3,558	100	-	-	-	1,10
	330	529	34,02	4245,10	1,794	59	1086,12	4,88	41	1,11
4HBT										
Etanol	330	404	48,12	20819,85	1,76	100	-	-	-	1,12
Diclorometano	330	398	57,15	1067,65	1,51	100	-	-	-	1,11
	330	503	11,44	116,66	2,24	100	-	-	-	1,06
Benzeno	360	395	13,95	525,47	1,47	100	-	-	-	1,14
	360	509	44,90	247,55	2,23	100	-	-	-	1,19
OA	360	505	37,48	1954,27	2,16	100	-	-	-	1,14
	360	432	33,66	5516,39	2,34	100	-	-	-	1,11
5AHBT										
Etanol	360	521	66,77	10530,25	3,13	100	-	-	-	1,11
Diclorometano	360	470	197,38	7023,73	2,58	13	15077,89	7,80	87	1,03
	360	624	43,43	274,44	2,95	100	-	-	-	1,11
Benzeno	360	467	32,62	2352,71	2,49	24	2463,69	7,65	76	1,10
	360	624	46,73	293,62	4,19	100	-	-	-	1,21
OA	405	619	17,11	410,52	2,78	100	-	-	-	1,11
	405	498	8,76	4391,83	2,91	70	862,57	6,35	30	1,10

4.3.1. Transferência de elétron

Nesta etapa do trabalho, foi feito um estudo para avaliar a transferência de elétrons dos compostos que apresentam o processo de ESIPT quando inclusos no octa ácido, atuando como doadores de elétrons para os cátions orgânicos metil-viologênio (MV^{+2}) e metil-piridínio (MP^+) (Figura 47), atuando como aceptores de elétrons. Neste estudo foram realizados espectros de absorção na região do UV-Vis do MV^{+2} , MP^+ e dos complexos de inclusão em OA com diferentes concentrações dos aceptores de elétrons.

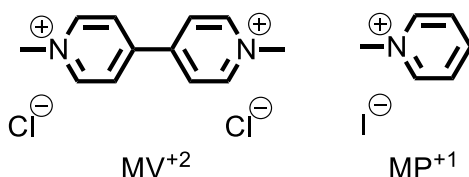


Figura 47. Estrutura dos aceptores de elétrons metil-viologênio (MV^{+2}) e metil-piridínio (MP^+)

Os compostos MV^{+2} e MP^+ apresentam máximo de absorção localizada abaixo de 300 nm (Figura 48) e os complexos de inclusão preparados com os derivados 3HF e HBO possuem máximo de absorção acima de 330 nm. O incremento na concentração dos aceptores de elétrons acarreta em um aumento na absorbância abaixo de 300 nm, mas a região acima de 330 nm permanece com absorbância constante, indicando que as concentrações dos complexos de inclusão permanecem constantes ao longo de todo o do experimento (Figura 49).

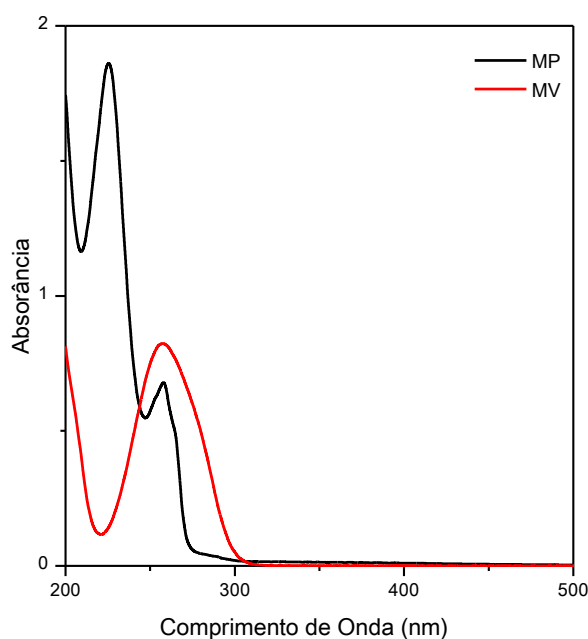


Figura 48. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão dos aceptores de elétrons MV^{+2} [$2,62 \times 10^{-4}$ M] e MP^+ [$6,29 \times 10^{-4}$ M].

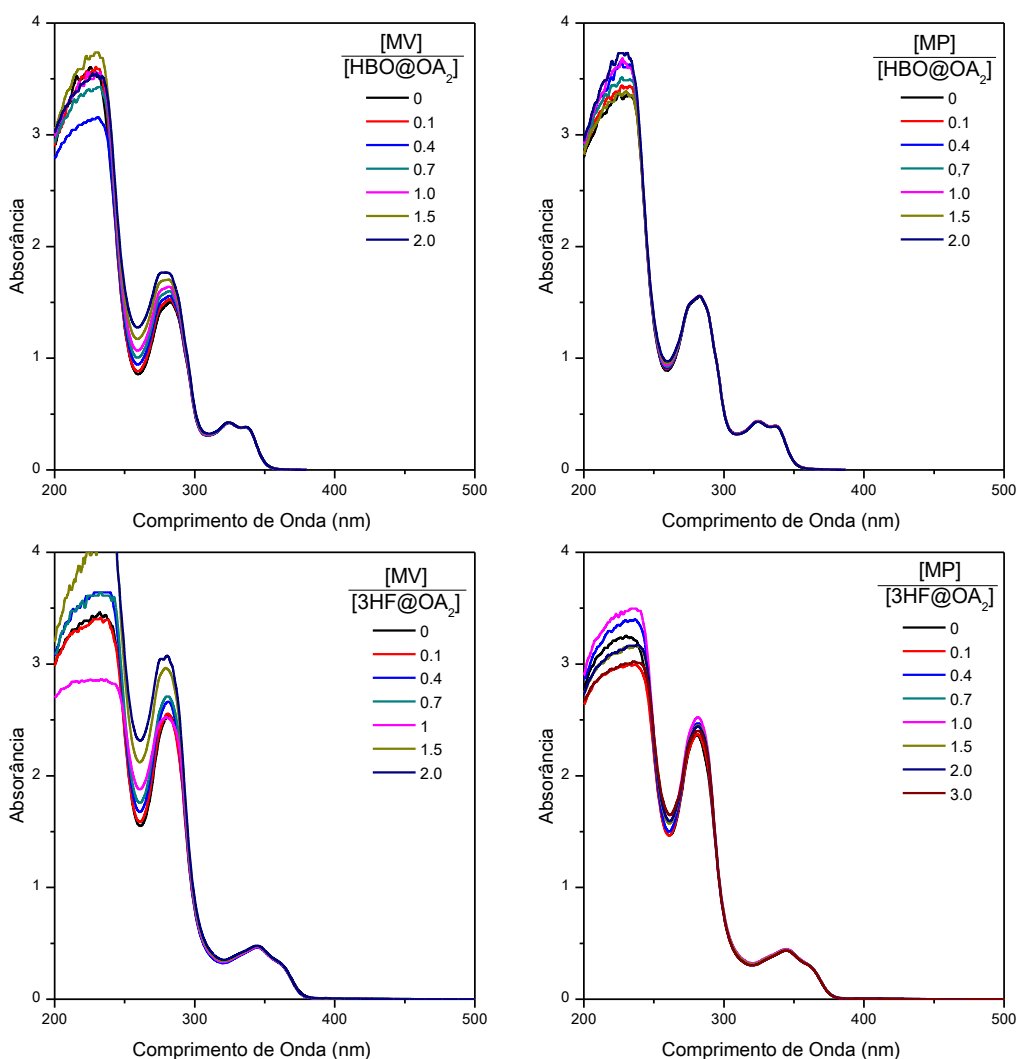


Figura 49. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão dos complexos de inclusão preparados com os compostos HBO e 3HF em diferentes razões molares dos aceptores de elétrons MV^{+2} e MP^+ . Concentrações ($\sim 10^{-5}$ M) do sistema HBO: HBO@ $(OA)_2$: 15.6, MV^{+2} : 0 a 30.9, MP^+ : 0 a 30.9; e do sistema 3HF: 3HF@ $(OA)_2$: 29.4, MV^{+2} : 0 a 62.5 e MP^+ : 0 a 93.1

Os espectros de emissão de fluorescência estacionária dos aceptores de elétrons e dos complexos de inclusão com diferentes concentrações estão apresentadas nas Figuras 50 e 51. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos a partir de excitação utilizando os respectivos comprimentos de onda dos máximos de absorção. Salientamos que a emissão dos aceptores de elétrons MV^{+2} e MP^+ nas mesmas condições experimentais utilizadas na análise dos complexos de inclusão, pode ser desprezada (Figura 50). A razão das intensidades das bandas N^*/T^* não mudou com a concentração dos aceptores, tendo sido observada apenas a banda T^* . A intensidade de fluorescência desta, por sua vez, diminui com o aumento da concentração do aceptor, mas seu perfil não foi alterado. Além disso, a diminuição da intensidade foi mais pronunciada com o MV^{+2} . Essas observações são as primeiras evidências de transferência eletrônica em solução entre os compostos 3HF ou HBO complexados em OA com os aceptores MV^{+2} e MP^+ . A adição dos aceptores

na solução dos complexos de inclusão resulta na supressão da fluorescência dos compostos 3HF e HBO, mesmo estes estando em ambiente confinado.

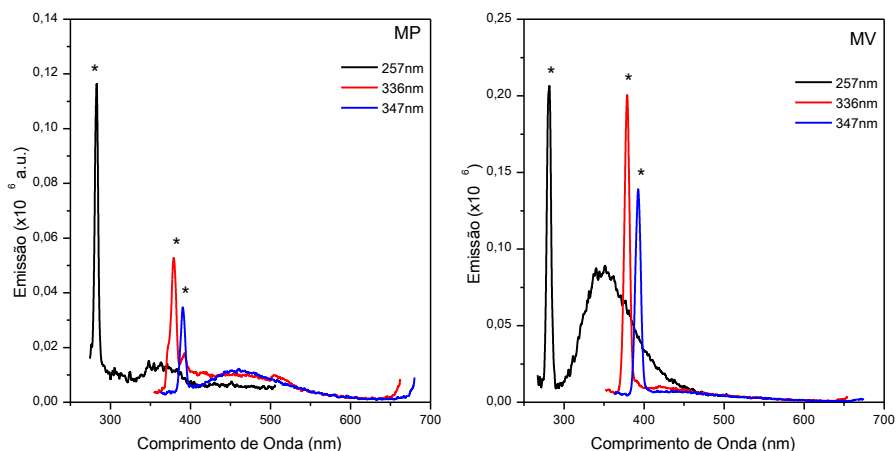


Figura 50. Espectro de emissão de fluorescência em solução tampão dos aceptores de elétrons MV^{+2} [$2,62 \times 10^{-4}$ M] e MP^+ [$6,29 \times 10^{-4}$ M] nos diferentes comprimentos de onda de excitação indicados. O asterisco indica o espalhamento do comprimento de onda de excitação.

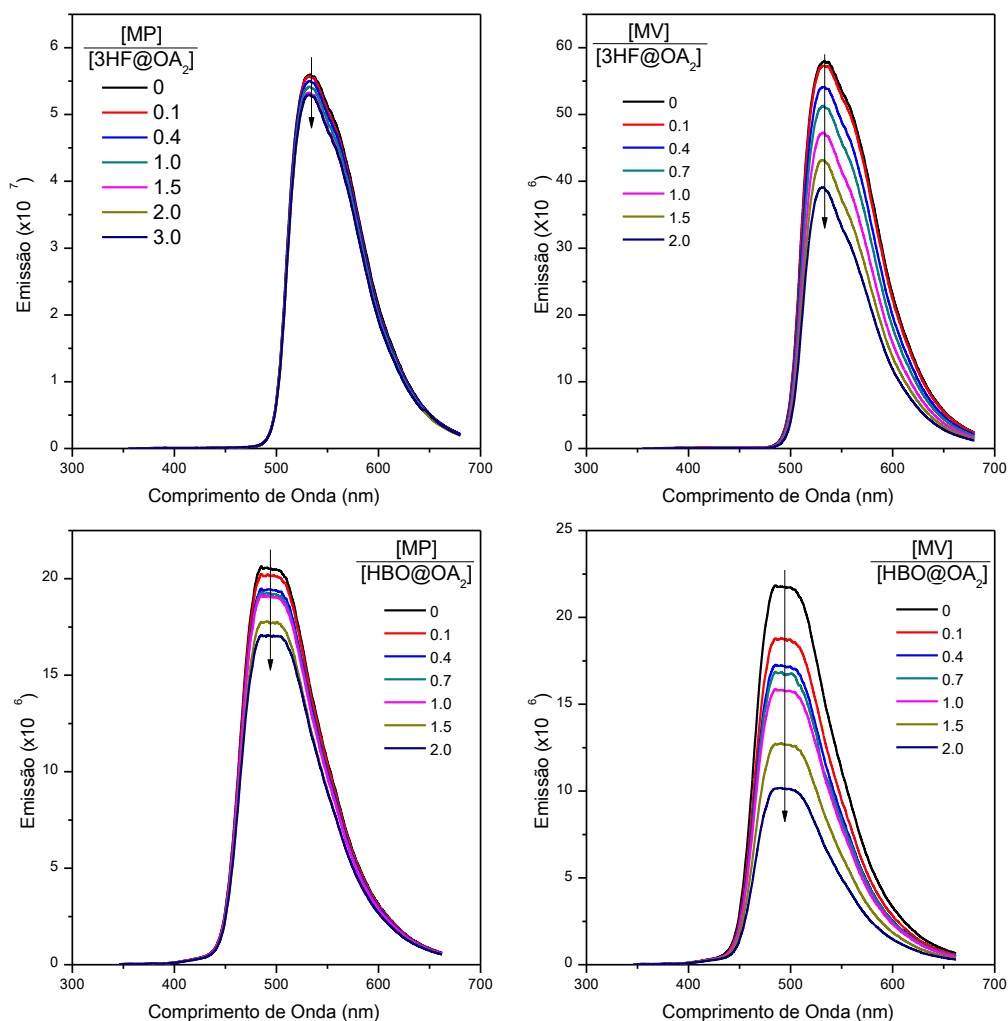


Figura 51. Espectro de emissão de fluorescência em solução tampão dos complexos de inclusão $HBO@OA_2$ e $3HF@OA_2$ em diferentes razões molares de MV^{+2} e MP^+ . Concentrações ($\sim 10^{-5}$ M) do sistema HBO: $HBO@OA_2$: 15.6, MV^{+2} : 0 a 30.9, MP^+ : 0 a 30.9; e do sistema 3HF: $3HF@OA_2$: 29.4, MV^{+2} : 0 a 62.5 e MP^+ : 0 a 93.1.

Os espectros de emissão de fluorescência dinâmica ou resolvida no tempo, dos complexos de inclusão com diferentes concentrações dos aceptores de elétrons estão dispostas na Figura 52. Para este experimento utilizou-se comprimento de onda de excitação próximo do máximo de absorção dos complexos de inclusão. Os dados resultantes dessa análise estão dispostos na Tabela 19.

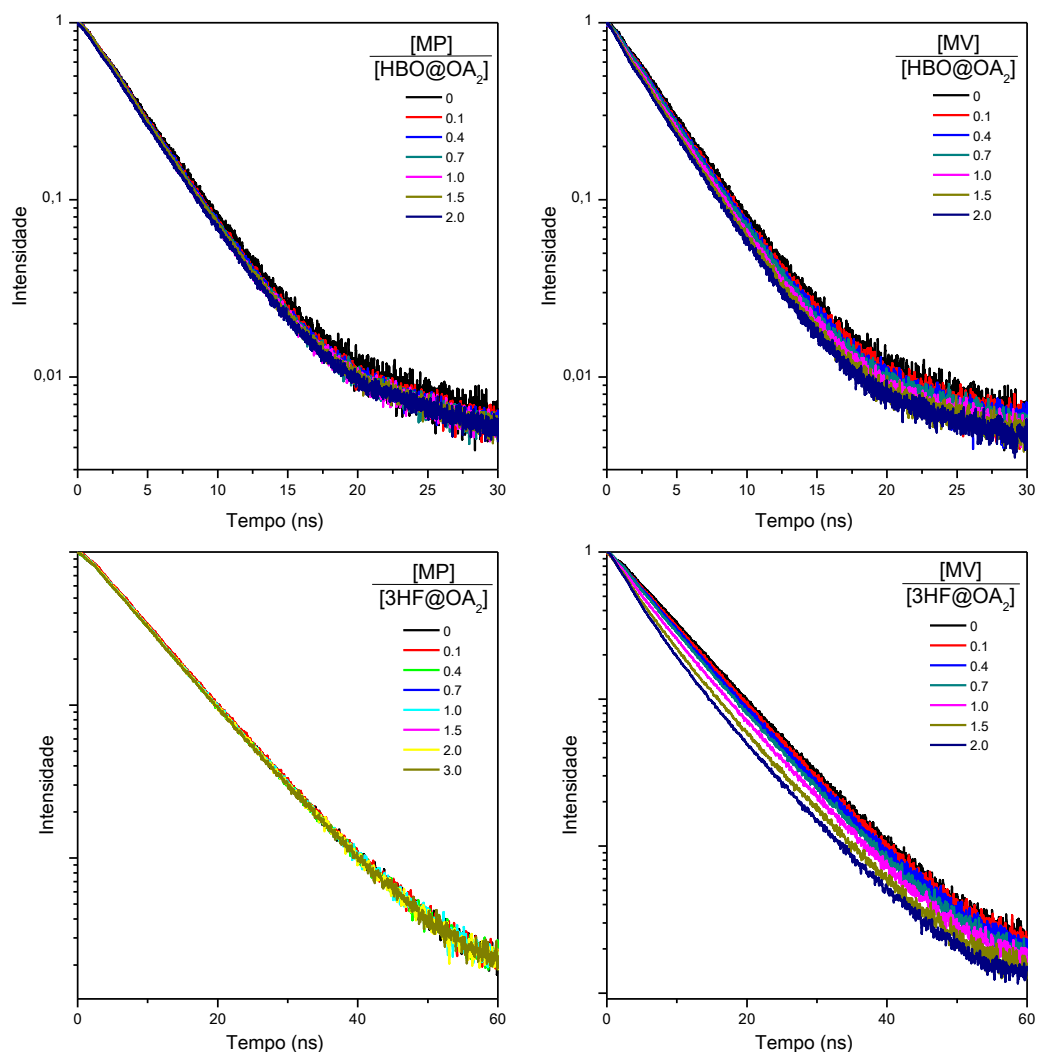


Figura 52. Espectro de emissão de fluorescência resolvidos no tempo dos complexos de inclusão HBO@ $(\text{OA})_2$ e 3HF@ $(\text{OA})_2$ em diferentes razões molares de MV^{+2} e MP^+ . Concentrações ($\sim 10^{-5}$ M) do sistema HBO: HBO@ $(\text{OA})_2$: 15.6, MV^{+2} : 0 a 30.9, MP^+ : 0 a 30.9; e do sistema 3HF: 3HF@ $(\text{OA})_2$: 29.4, MV^{+2} : 0 a 62.5 e MP^+ : 0 a 93.1.

A banda T^* apresentou decaimento de fluorescência monoexponencial para os sistemas investigados e o tempo de decaimento com o acréscimo do aceptor de elétrons diminui, com exceção do sistema [MP]:[3HF@ $(\text{OA})_2$] que permaneceu constante. O sistema [MV]:[3HF@ $(\text{OA})_2$] apresentou decaimento bi-exponencial após as primeiras adições de MV^{+2} . Tal fato pode estar associado com a presença de dois tipos de espécies emissivas, uma fortemente associada ao MV^{+2} e outra não associada. O tempo de emissão de

fluorescência é um decaimento radiativo, ou seja, apresenta tanto espécies que emitem rapidamente a energia recebida quanto espécies que permanecem mais tempo no estado excitado. A redução no tempo de emissão está relacionada ao fato que as espécies que permanecem mais tempo no estado excitado têm maior probabilidade de transferirem elétron para o aceptor.

Tabela 19. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo dos complexos de inclusão 3HF@(OA)₂ e HBO@(OA)₂, onde B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), *Rel.* é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento.

Sistema	Razão molar	A	B ₁	τ_1	Rel.	B ₂	τ_2	Rel.	χ^2
[MV ⁺²]:[HBO@(OA) ₂]	0	26,93	4236,23	3,74	100	-	-	-	1,09
	0,1	37,78	6186,17	3,67	100	-	-	-	1,06
	0,4	44,66	7474,92	3,62	100	-	-	-	1,09
	0,7	64,66	10682,67	3,58	100	-	-	-	1,06
	1,0	72,01	12087,28	3,53	100	-	-	-	1,02
	1,5	65,12	10856,45	3,46	100	-	-	-	1,00
	2,0	70,48	10372,51	3,42	100	-	-	-	1,05
[MP ⁺]:[HBO@(OA) ₂]	0	26,93	4236,23	3,74	100	-	-	-	1,09
	0,1	64,59	8714,65	3,61	100	-	-	-	1,10
	0,4	105,94	14388,76	3,60	100	-	-	-	1,08
	0,7	90,39	12278,78	3,58	100	-	-	-	1,10
	1,0	97,35	11146,60	3,55	100	-	-	-	1,10
	1,5	127,94	16549,12	3,55	100	-	-	-	1,10
	2,0	116,00	15357,48	3,54	100	-	-	-	1,10
[MV ⁺²]:[3HF@(OA) ₂]	0	22,79	-	-	-	13560,42	8,28	100	1,09
	0,1	22,82	-	-	-	12662,84	8,18	100	1,09
	0,4	28,96	-	-	-	7937,06	8,08	100	1,13
	0,7	37,47	4748,05	5,24	17	14519,70	8,58	83	1,11
	1,0	30,86	9007,74	4,67	22	17897,31	8,50	78	1,07
	1,5	27,28	11613,52	4,13	26	16216,21	8,42	74	1,10
	2,0	43,50	20653,71	3,70	29	22647,09	8,29	71	1,09
[MP ⁺]:[3HF@(OA) ₂]	0	39,76	-	-	-	21626,88	8,27	100	1,10
	0,1	37,90	-	-	-	19132,42	8,27	100	1,11
	0,4	38,00	-	-	-	19655,05	8,25	100	1,10
	1,0	38,37	-	-	-	21481,47	8,23	100	1,15
	2,0	36,86	-	-	-	19052,78	8,23	100	1,18
	3,0	39,76	-	-	-	19075,41	8,22	100	1,17

Observação: 3HF@(OA)₂: λ_{ex} 360 nm, λ_{em} 533 nm; HBO@(OA)₂: λ_{ex} 330 nm, λ_{em} 495 nm; onde: λ_{ex} é a fonte de excitação e λ_{em} é o comprimento de onda analisado. Concentrações (10⁻⁵ mol/L) do sistema HBO: HBO@(OA)₂: 15,6, MV⁺²: 0 a 30,9, MP⁺: 0-30,9; e do sistema 3HF: 3HF@(OA)₂: 29,4, MV⁺²: 0 a 62,5, MP⁺: 93,1

Considerando os espectros de emissão de fluorescência dos complexos de inclusão 3HF@(OA)₂ e HBO@(OA)₂ com os supressores MV⁺² e MP⁺ podemos observar que: (i) não ocorre alteração na localização do máximo de absorção; (ii) o rendimento quântico de fluorescência em todas as concentrações dos supressores é menor que os complexos de inclusão em solução sem a presença dos aceptores de elétrons; (iii) o tempo de decaimento de fluorescência diminui com a presença dos aceptores de elétrons. Para o sistema

[MP⁺]:[3HF@(OA)₂] a pouca alteração nos espectros de emissão de fluorescência estático e resolvido no tempo pode estar relacionada com a fraca a interação fluoróforo-supressor em relação ao acceptor MV⁺².

Analisando os gráficos de I_0/I e τ_0/τ versus concentração do supressor, apresentados na Figura 53, para toda a faixa de concentração do supressor a redução da intensidade de fluorescência e a constante de Stern-Volmer na ordem de 10^4 M⁻¹ (Tabela 20 e 21) está de acordo com os valores típicos assumindo o mecanismo de difusão de supressão do estado excitado.^{8, 237-239} Na Tabela 20 apresenta-se o valor da constante para as diferentes concentrações do supressor e na Tabela 21 a média dessa constante, considerando a média ponderada do tempo de emissão do sistema [MV⁺²]:[3HF@(OA)₂].

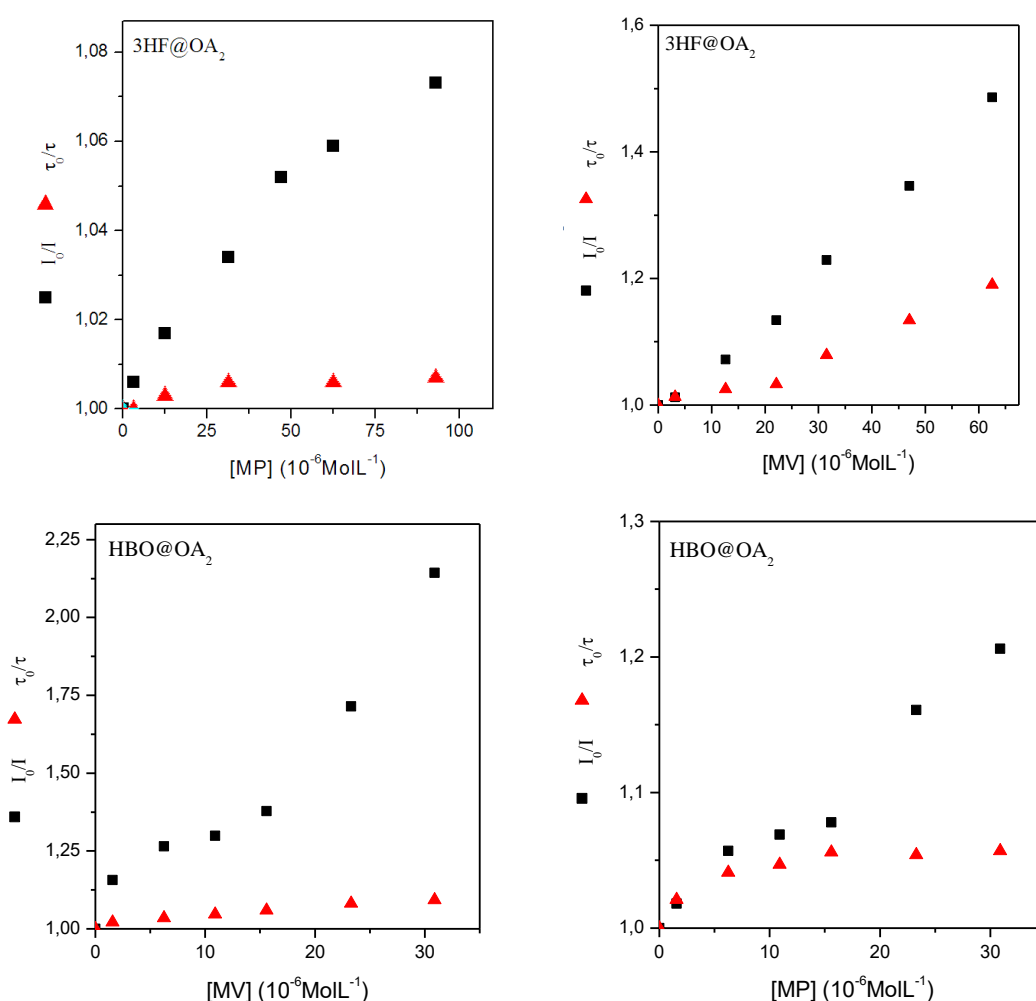


Figura 53. Gráfico de Stern-Volmer indicando a relação entre intensidade de fluorescência (I_0/I) ou tempo de decaimento (τ_0/τ) dos complexos de inclusão HBO@(OA)₂ ou 3HF@(OA)₂ versus concentração dos aceptores de elétrons MV⁺² e MP⁺.

A partir dos resultados observados no gráfico de Stern-Volmer, pode-se afirmar que o mecanismo de supressão de fluorescência é estático, tendo em vista que os resultados levando em consideração I_0/I e τ_0/τ versus concentração do supressor (Figura 53) não

apresentam sobreposição ao longo da variação concentração dos aceptores de elétrons, requisito necessário para caracterizar uma supressão do tipo dinâmica.⁴ Nesse sentido, o gráfico de Stern-Volmer sugere que a transferência de elétrons é do tipo estática e mais efetiva no caso do acceptor MV^{+2} quando comparado com o MP^+ , devido a interação do MV^{+2} com as cargas negativas no exterior das paredes da cápsula fechada $(OA)_2$ ser mais eficaz do que o MV^{+1} .²⁴⁰⁻²⁴²

Tabela 20. Concentração das espécies (10^{-6} mol/L), razões das intensidades de fluorescência (I_0/I) e tempos de decaimento de fluorescência (τ_0/τ) para o gráfico de Stern-Volmer. Os valores das razões de supressão bimolecular ($K_q = 10^4 M^{-1}$) foram obtidos a partir da análise de Stern-Volmer para cada concentração de supressor..

Sistema	Razão Molar	Concentração		I_0/I	τ_0/τ	K_q
		Elétron Doador	Elétron Aceptor			
		[HBO@(OA) ₂]	[MV ⁺²]			
[MV ⁺²]:[HBO@(OA) ₂]	0		0	1,00	1,00	-
	0,1		1,57	1,15	1,02	10,76
	0,4		6,25	1,26	1,03	4,53
	0,7		10,9	1,29	1,04	2,97
	1,0		15,6	1,37	1,06	2,51
	1,5		23,3	1,71	1,08	3,17
	2,0		30,9	2,14	1,09	3,83
		15,6	[MP ⁺]			
[MP ⁺]:[HBO@(OA) ₂]	0		0	1,00	1,00	-
	0,1		1,57	1,01	1,03	11,33
	0,4		6,25	1,05	1,04	9,11
	0,7		10,9	1,06	1,04	0,64
	1,0		15,6	1,07	1,05	0,52
	1,5		23,3	1,16	1,05	0,70
	2,0		30,9	1,20	1,05	0,62
		29,4	[MP ⁺²]			
[MV ⁺²]:[3HF@(OA) ₂]	0		0	1,00	1,00	-
	0,1		3,16	1,01	1,01	0,67
	0,4		12,6	1,07	1,02	0,88
	0,7		22,1	1,13	1,03	0,88
	1,0		31,5	1,22	1,07	1,06
	1,5		47,0	1,34	1,13	1,06
	2,0		62,5	1,48	1,19	1,11
		29,4	[MP ⁺²]			
[MP ⁺]:[3HF@(OA) ₂]	0		0	1,00	1,00	-
	0,1		3,16	1,00	1,00	0,53
	0,4		12,6	1,01	1,00	0,22
	1,0		31,5	1,03	1,00	0,23
	1,5		47,0	1,05	-	0,24
	2,0		62,5	1,05	1,00	0,17
	3,0		93,1	1,05	1,00	0,12

Tabela 21. Constante de Stern–Volmer média (10^4 M^{-1}) calculadas a partir das razões I_0/I e τ_0/τ .

Aceptor de elétrons	HBO@(OA) ₂	3HF@(OA) ₂
MV ⁺²	4,63	0,94
MP ⁺	0,75	0,25

Baseado nos resultados apresentados até o presente momento foi possível concluir que existiu transferência de elétron nos experimentos realizados. Para corroborar com a interação proposta entre doadores e aceptores através da capsula OA e que essa supressão é um processo estático, foi realizado um segundo experimento. Neste, foi estudado somente o aceptor MV⁺², por ter apresentado os melhores resultados de supressão. Assim foi monitorada a emissão de fluorescência dos sistemas [MV⁺²]:[3HF@(OA)₂] e [MV⁺²]:[HBO@(OA)₂] foi realizada na presença do cavitante cucurbituril (CB7) (Figura 69) como segundo agente complexante. O CB7 é conhecido como forte ligante para o MV⁺² formando o complexo estável MV⁺²@CB7.¹⁶²

Na Figura 54 observa-se a quase que total recuperação da fluorescência dos complexos 3HF-HBO@(OA)₂ suprimidos pelo MV após a adição do CB7. Isso está relacionado com a inabilidade do complexo MV@CB7 de interagir com o estado excitado dos fluoróforos complexados em OA, sugerindo que apenas MV livre em solução localizado no exterior da cápsula OA pode suprimir a emissão dos fluoróforos.¹⁶¹

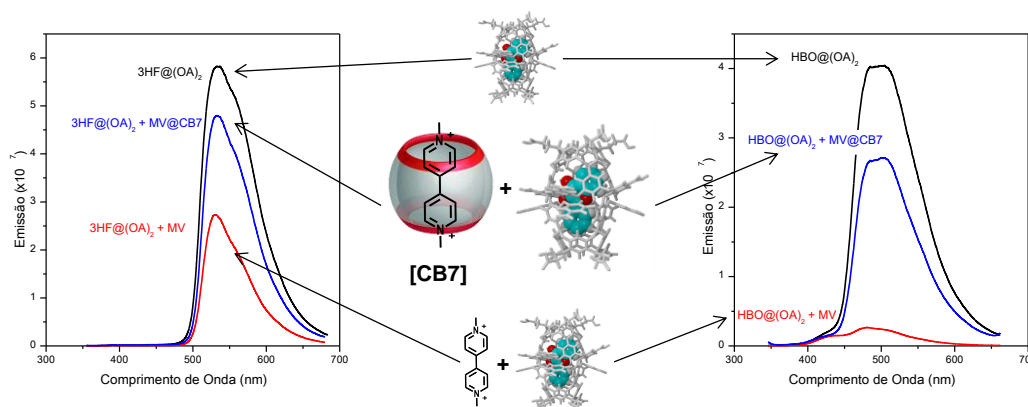


Figura 54. Espectro de emissão de fluorescência dos complexos de inclusão livres: [HBO@(OA)₂] e [3HF@(OA)₂], em presença do aceptor de elétrons: [MV⁺²:HBO@(OA)₂] e [MV⁺²:3HF@(OA)₂], e em presença do aceptor de elétrons e do cucurbituril: [MV⁺²@CB7:HBO@(OA)₂] e [MV⁺²@CB7:3HF@(OA)₂]. Concentrações ($\sim 10^{-5} \text{ mol/L}$) do sistema HBO:HBO@(OA)₂: 3,13, MV⁺²: 29,4, CB7: 35,6; Razão molar: 1:10:12; e do sistema 3HF: 3HF@(OA)₂: 3,13, MV⁺²: 29,4, CB7: 23,2; Razão molar: 1:10:8.

A partir de estudos apresentados na literatura estudando complexos de inclusão entre este aceptor de elétrons e cucurbiturilas, além da elevada constante de ligação entre MV⁺² e CB7 em sistemas similares nas mesmas condições,^{161, 243} pode-se inferir que após a adição do cucurbituril na solução em estudo, o MV⁺² está complexado pelo CB7. Assim, a supressão de fluorescência acarretada pelos aceptores MV⁺² e MP⁺ e a recuperação da

intensidade de fluorescência pela adição do CB7, sugere que a remoção do MV^{+2} ligado eletrostaticamente às paredes da cápsula OA inibe a transferência de elétron. A partir dessas observações pode-se concluir que a geração da espécie catiônica radicalar dos fluoróforos ($3HF^+$ e HBO^+) ocorre pela transferência de elétron do fluoróforo neutro dentro da cápsula OA para o acceptor de elétrons, que está associado às paredes externas da cápsula OA.¹⁶² A observação mais importante está relacionada ao processo de retrotransferência para regenerar os estados fundamentais dos fluoróforos, do MV^{+2} e do MP^+ . Assim, esses resultados experimentais mostraram que a emissão ESIPT de 3HF e HBO, complexados em OA, com adições de supressores iônicos MV^{+2} e do MP^+ correspondem ao modelo de supressão estática.

Experimentos para elucidar o mecanismo de transferência de elétron de estruturas similares em complexos de OA com os mesmos supressores, utilizando as técnicas de RMN de 1H e DOSY, concluíram que o MV^{+2} e o MP^+ : (i) não formam complexos de inclusão com OA, permanecendo em solução; (ii) são associados ao exterior da cápsula OA; (iii) por serem catiônicos, possuem interação eletrostática com os ânions carboxilato do OA; (iv) MV^{+2} está mais fortemente associado à cápsula OA que o MP^+ ; (v) se movem juntos em solução com o complexo de OA; (vi) correspondem ao modelo de supressão estática.¹⁶²

O mecanismo de transferência de elétron para o MV^{+2} está exemplificado na Figura 55, independente do doador de elétrons.

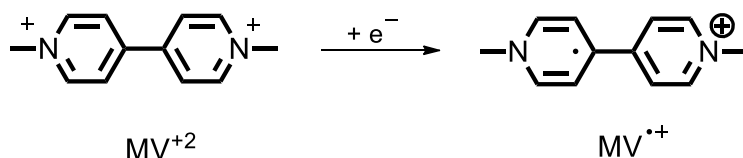


Figura 55. Mecanismo de transferência de elétron para o MV^{+2} .

4.3.2. Transferência de energia ressonante de Förster

Tendo em vista os resultados obtidos nesta tese envolvendo transferência eletrônica entre os complexos de inclusão propostos com diferentes aceptores de elétrons, estudos exploratórios para verificar a compatibilidade dos mesmos complexos de inclusão objetivando estudar a transferência de energia ressonante de Förster (FRET) foram realizados. Para este estudo foram utilizados os compostos DEA3HF (complexado em OA ou em solução) como doador e Rodamina 6G (R6G) (Figura 56) como aceptor.

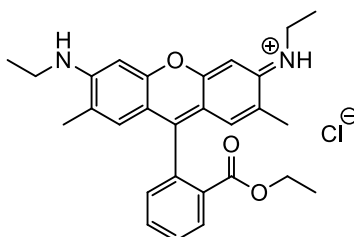


Figura 56. Estrutura da Rodamina 6G.

Os espectros de emissão de fluorescência com diferentes comprimentos de onda de excitação, bem como os espectros de excitação e de emissão da R6G estão representados na Figura 57. Com base nos perfis de emissão da R6G, os estudos de emissão de fluorescência foram realizados com excitação em 405 nm, menor intensidade de emissão da R6G e comprimento de onda de excitação da fonte do aparelho de fluorescência resolvida no tempo.

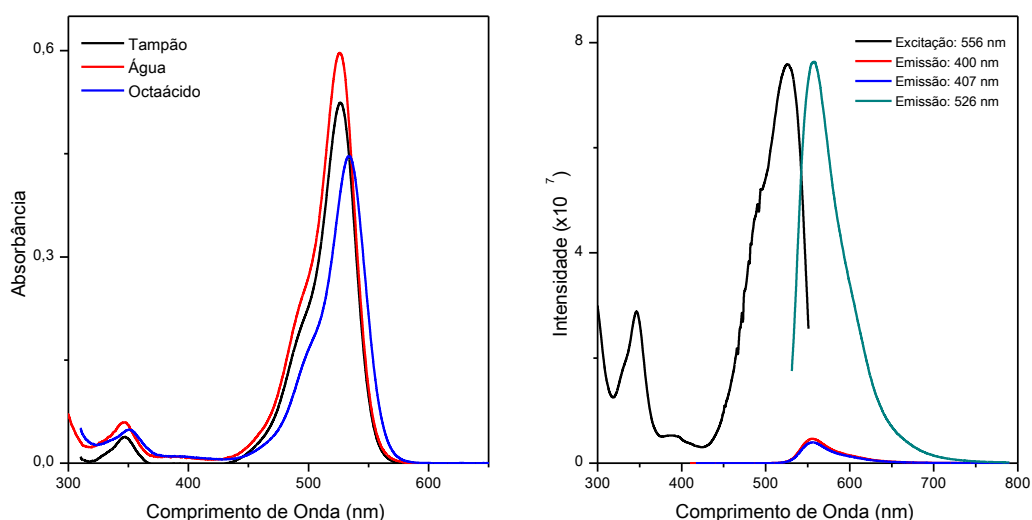


Figura 57. Espectro de absorção na região do UV-Vis da Rodamina 6G em etanol, tampão e tampão contendo OA (esquerda). Espectros de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência e de excitação da R6G em água (direita).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis da Rodamina 6G, do flavonol DEA3HF em complexo de inclusão e em etanol estão dispostas na Figura 58. Pode-se observar que

existe sobreposição da banda de emissão de fluorescência do doador (DEA3HF) com a banda de absorção do aceptor (Rodamina 6G), primeiro critério a ser obedecido para o estudo de transferência de energia ressonante de Förster (FRET).¹⁹⁴ Dos complexos de inclusão estudados anteriormente, com exceção do DEA3HF, os demais possuem máximo de absorção entre 330-380 nm, região em que a Rodamina 6G também absorve. Desta forma, tais complexos não foram estudados para transferência de energia. Outros critérios para escolha do DEA3HF foram o seu maior rendimento quântico de fluorescência, sobreposição das bandas de emissão-absorção (DEA3HF:Rodamina 6G) e emissão de fluorescência quando excitado em 405 nm, comprimento de onda de excitação da fonte do aparelho de fluorescência resolvida no tempo. Para comparar o comportamento do sistema confinado e em solução, verificou-se que dos solventes em que o DEA3HF foi estudado, em etanol o máximo de absorção localizava-se na região de 405 nm e com boa sobreposição das bandas de emissão-absorção (DEA3HF:R6G) (Figura 58).

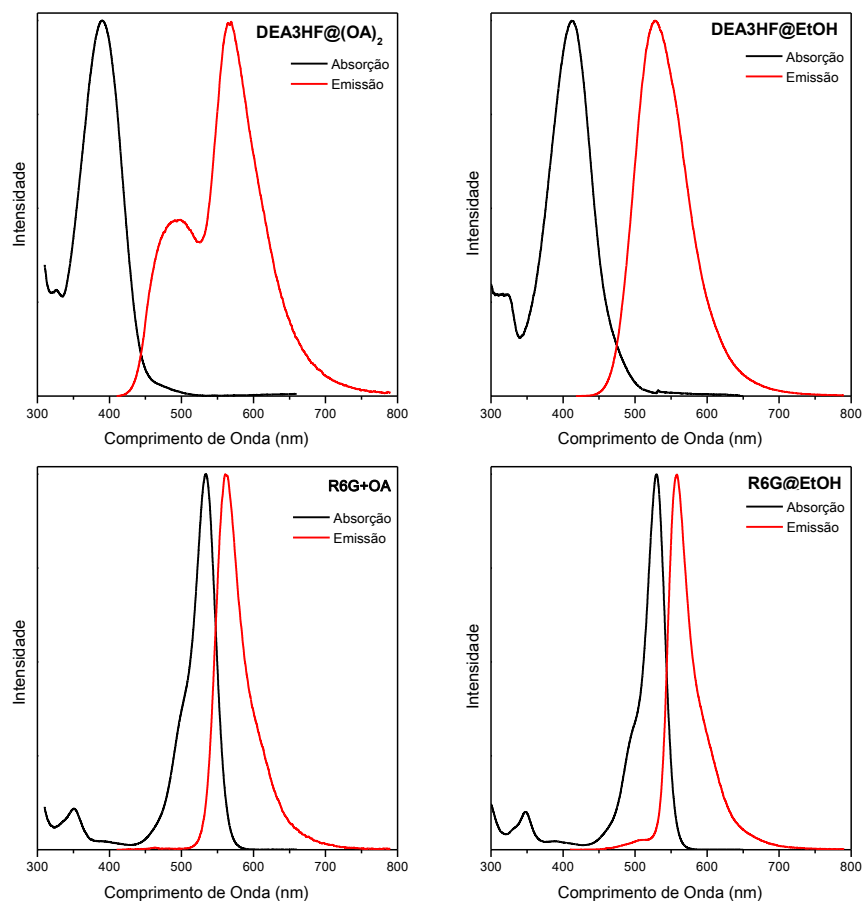


Figura 58. Espectro normalizados de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em solução tampão do (A) complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, do DEA3HF em etanol, da Rodamina 6G em presença de OA e da Rodamina 6G em etanol.

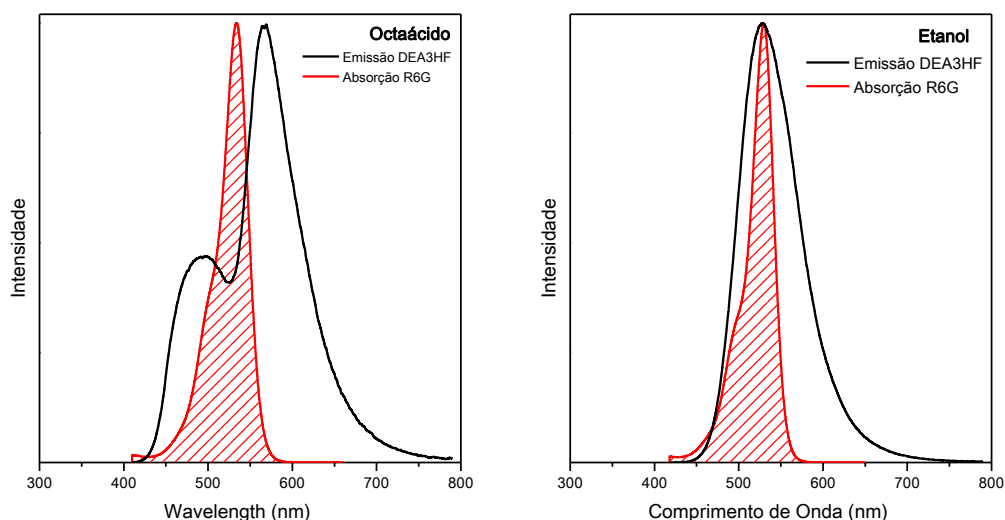


Figura 59. Sobreposição dos espectros normalizados de emissão do DEA3HF e absorção da R6G em octa ácido e etanol.

Tendo em vista da sobreposição entre os espectros de emissão de fluorescência do doador e de absorção na região do UV-Vis do aceptor, conforme já mencionado, cabe agora o estudo fotofísico do composto DEA3HF em presença de R6G. A Figura 60 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis das soluções do complexo de inclusão DEA3HF@ $(OA)_2$, R6G em tampão e DEA3HF@ $(OA)_2$ em presença de R6G.

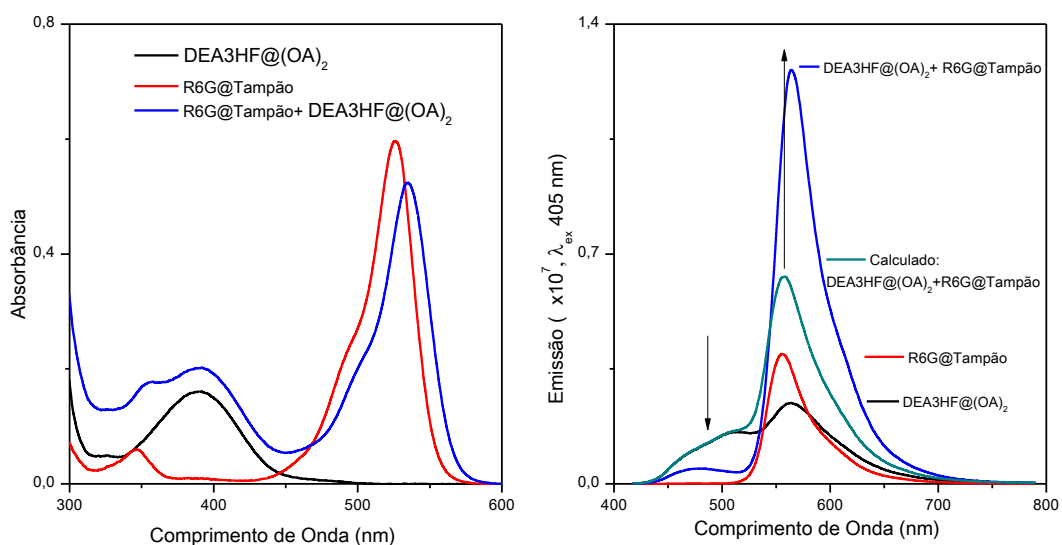


Figura 60. Espectro de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em tampão do complexo de inclusão DEA3HF@ $(OA)_2$, R6G e DEA3HF@ $(OA)_2$ +R6G. As setas indicam redução e incremento de intensidades em relação à soma das emissões individuais.

A partir da análise dos espectros apresentados, pode-se observar que a banda de absorção em 390 nm do complexo de inclusão na presença de R6G é mais intensa devido à soma das absorções do flavonol DEA3FH com a R6G. Além disso, a banda localizada em 530 nm desloca para o vermelho, provavelmente devido à interação da R6G com o OA.

Experimentos de RMN de ^1H e DOSY sugerem que a Rodamina 6G, de carga +1, está associada de forma eletrostática ao octa ácido, descartando assim a possibilidade de formação de complexo de inclusão.^{194,244, 245} Experimentos para elucidar o mecanismo de FRET de estruturas similares em complexos de OA com a Rodamina 6G, utilizando as técnicas de RMN de ^1H e DOSY, concluíram que a R6G: (i) não forma complexo de inclusão com OA, permanecendo em solução; (ii) está associada ao exterior da cápsula do OA; (iii) por ser catiônica, possui interação eletrostática com os ânions carboxilato do OA; (iv) se move junto em solução com o complexo de OA, correspondendo ao modelo de supressão estática.¹⁹⁴

Para evitar esse efeito de deslocamento durante o experimento e alteração na concentração do composto DEA3HF, a solução estoque da R6G utilizada foi previamente diluída na solução de DEA3HF@(OA)₂. Assim, percebe-se prontamente já no espectro de emissão de fluorescência, que a emissão da mistura é diferente da emissão soma das emissões individuais. A região em torno de 490 nm tem a intensidade reduzida e a região em 570 nm tem a intensidade aumenta, sugerindo a existência de alguma interação entre o doador DEA3HF e o acceptor R6G. Os dados da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo indicam que o tempo de decaimento do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em presença de R6G: (i) @476 nm se mantém similar ao DEA3HF@(OA)₂; (ii) @508 nm, região de absorção da R6G, o tempo de decaimento reduz e (iii) @564 nm o tempo de decaimento é similar ao decaimento da R6G, conforme indicado na Tabela 22.

Tabela 22. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, Rodamina 6G e DEA3HF@(OA)₂ em presença de R6G, onde λ_{em} é o comprimento de onda de emissão, B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), $\langle\tau\rangle$ é o tempo de decaimento médio (ns), *Rel.* é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento.

λ_{em}	A	B ₁	τ_1	Rel.	B ₂	τ_2	Rel.	χ^2	$\langle\tau\rangle$
R6G									
556	43,46	-	-	-	3563,17	4,26	100	1,10	4,26
DEAF@(OA)₂									
476	42,04	875,58	2,65	100	-	-	-	1,10	2,65
508	39,97	1074,20	1,84	22	1628,50	4,26	78	1,00	3,31
564	43,03	910,13	1,25	17	1422,97	3,94	83	1,02	3,28
DEAF@(OA)₂ em presença de R6G									
476	30,20	543,85	1,43	28	639,41	3,19	72	1,08	2,31
508	26,20	946,56	1,73	39	721,12	3,56	61	1,08	2,18
564	44,69	-	-	-	1836,35	4,62	100	1,06	4,62

Com base nesses resultados, o estudo de FRET das soluções de DEA3HF na presença de diferentes quantidades de R6G foi realizado. Assim, os espectros de absorção na região do UV-Vis do composto DEA3HF em complexo de inclusão e em etanol com diferentes concentrações da Rodamina 6G foi realizado (Figura 61). Pode-se observar que o incremento na concentração da Rodamina 6G causa aumento da intensidade da banda localizada em 530 nm. A banda de absorção localizada em 400 nm apresenta um leve incremento devido a sobreposição do máximo de absorção do flavonol DEA3HF com a absorção da Rodamina 6G. Porém a concentração do DEA3HF complexado ou em etanol permanece constante ao longo do experimento.

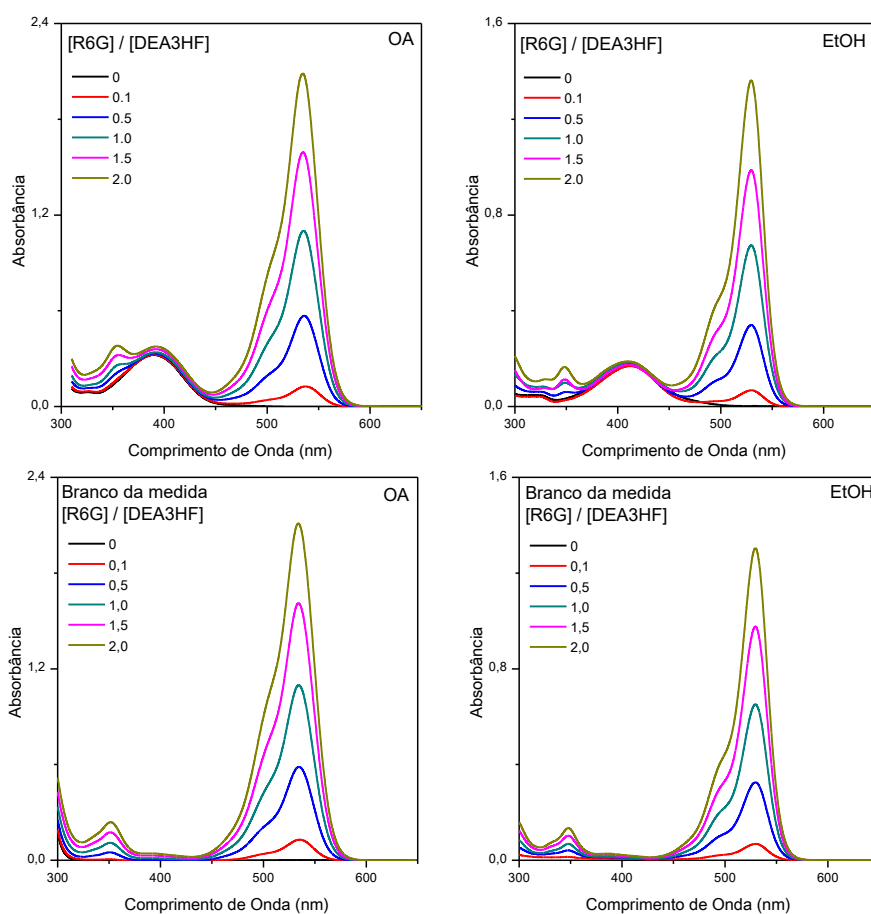


Figura 61. Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução tampão do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, do composto DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G e dos brancos das medidas (sem DEA3HF).

Os espectros de emissão de fluorescência estacionária do DEA3HF em complexo de inclusão e em etanol com diferentes concentrações da Rodamina 6G está apresentado na Figura 62. Observa-se que o perfil de emissão foi alterado, onde o incremento na concentração da Rodamina 6G causa redução na intensidade de emissão até 490 nm (DEA3HF@OA) e 529 nm (DEA3HF@Etanol), denominada região 1 e 2 (R1 e R2 na Figura 62) e seu aumento a partir de 560 nm, Região 3, (R3 na Figura 62). Essas observações

foram os primeiros indicativos da interação do DEA3HF, tanto complexado em OA como em etanol, com a Rodamina 6G. A emissão da R6G nas mesmas condições do experimento pode ser desprezada (Figura 62).

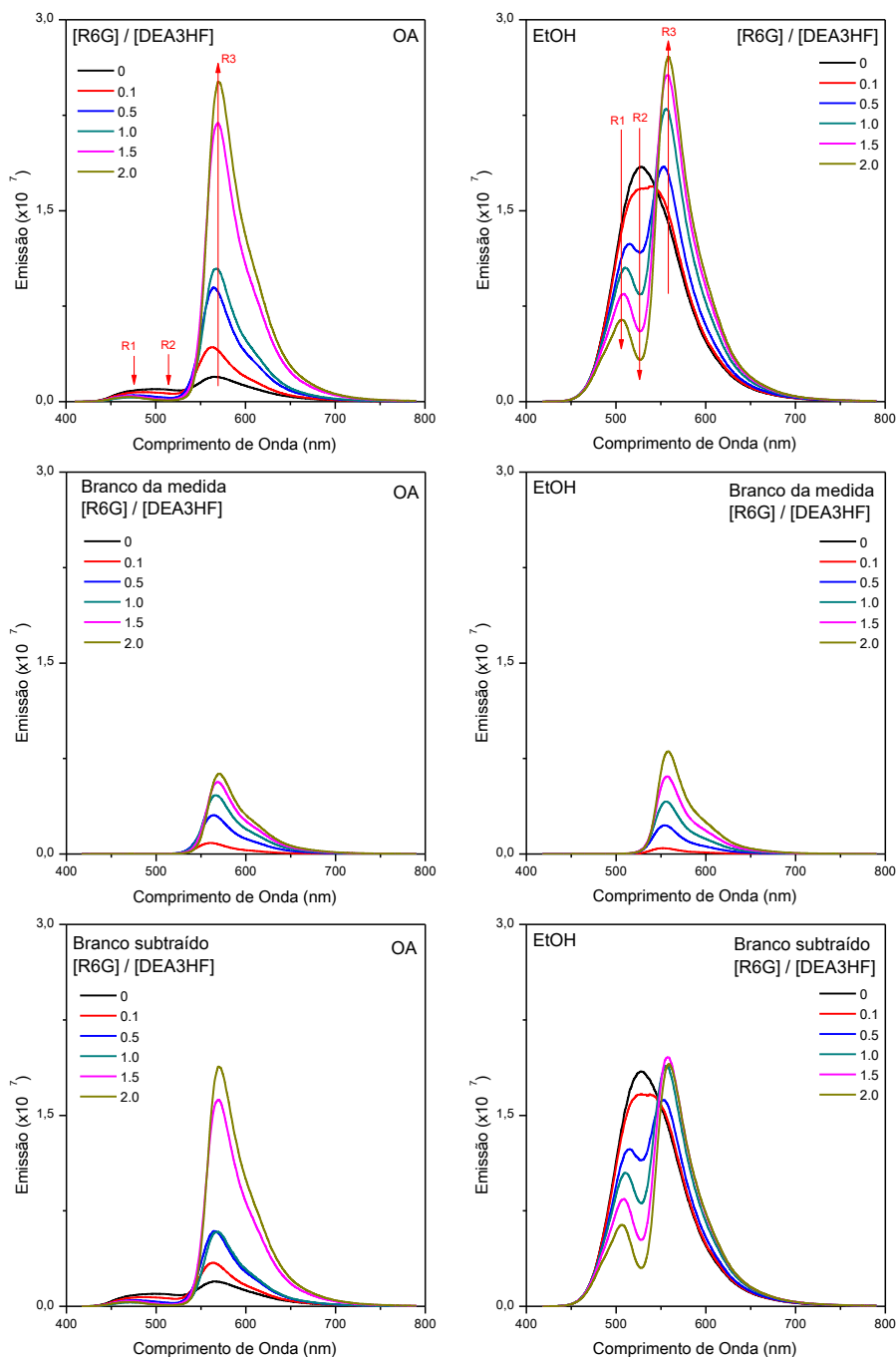


Figura 62. Espectros de emissão de fluorescência em solução tampão do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, do DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G, do Branco da medida (sem DEA3HF) e a emissão com o branco subtraído. O efeito das sucessivas adições da Rodamina 6G está indicada pelas setas nas regiões 1, 2 e 3 (R1, R2 e R3).

Os espectros de emissão de fluorescência resolvida no tempo das regiões de emissão R1 a R3 do DEA3HF em complexo de inclusão e em etanol com diferentes concentrações

da Rodamina 6G estão dispostos na Figura 63 e os dados na Tabela 23. Observa-se que o sistema em octa ácido apresentou decaimento bi-exponencial nas 3 regiões analisadas. O sistema em etanol apresentou decaimento bi-exponencial na região 2 após a adição da R6G e na região 3. Em ambos os casos o tempo de decaimento aumentou com o acréscimo de R6G. Tal fato pode estar associado com a presença de dois tipos de espécies emissivas, o DEA3HF e a R6G, sendo que a R6G possui, quando isolada, maior tempo de decaimento.

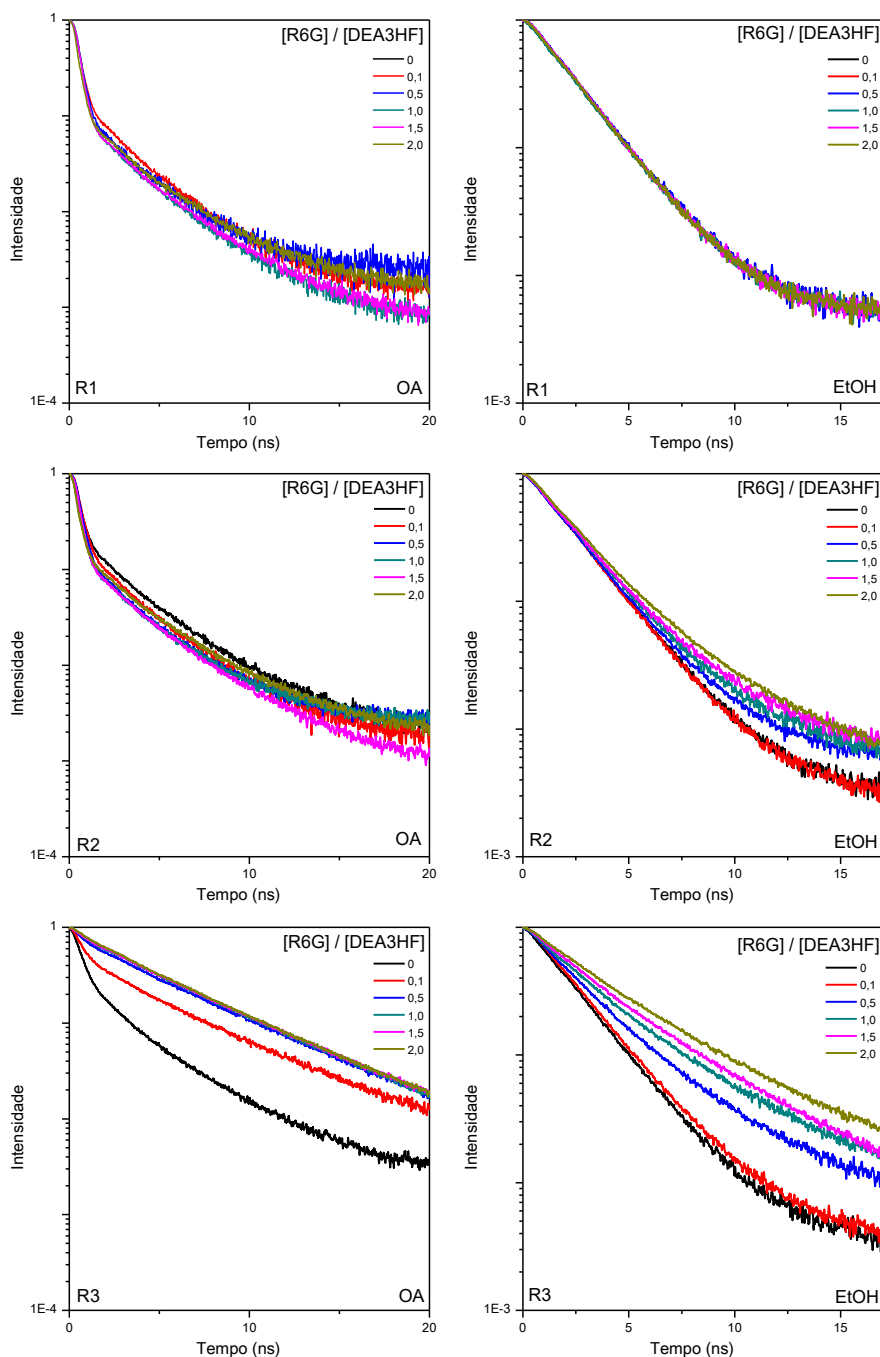


Figura 63. Espectro de emissão de fluorescência resolvida no tempo das Regiões 1,2 e 3 de emissão de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em solução tampão e do DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G.

Tabela 23. Dados relevantes da espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂, DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G; Rodamina 6G em etanol, tampão e tampão com OA, onde λ_{em} é o comprimento de onda de emissão, B é o fator pré-exponencial, τ é o tempo de decaimento (ns), Rel. é a contribuição relativa (%) e χ^2 é o chi quadrado da aproximação exponencial do decaimento.

Razão Molar	λ_{em}	A	B ₁	τ_1	Rel.	B ₂	τ_2	Rel.	χ^2
[R6G]:[DEAF@(OA)₂]									
Região 1									
0.1	482	36,05	1015,13	1,21	19	16,89	3,03	81	1,05
0.5	476	27,10	230,73	0,95	11	633,38	2,82	89	1,05
1.0	471	35,54	1181,86	1,13	16	2281,38	3,06	84	1,01
1.5	469	57,55	1456,10	1,28	17	2713,84	3,33	83	1,15
2.0	468	50,98	1223,49	1,53	27	1410,79	3,65	73	1,04
Região 2									
0	492	30,44	958,43	1,17	17	1669,09	3,32	83	1,07
0.1	492	19,11	510,16	1,32	19	875,27	3,25	81	1,08
0.5	492	58,20	784,47	1,29	19	1378,17	3,12	81	1,02
1.0	492	52,13	689,50	1,44	23	1000,82	3,36	77	1,03
1.5	492	37,27	1608,64	1,72	30	1723,86	3,80	70	1,01
2.0	492	68,66	1837,30	1,57	24	2376,60	3,76	76	1,05
Região 3									
0	566	45,85	1980,91	1,21	21	2444,35	3,69	79	1,03
0.1	562	30,13	893,03	1,76	11	2551,97	5,15	89	1,07
0.5	564	34,64	1058,11	2,27	6	6859,45	5,18	94	1,07
1.0	567	25,06	5227,72	3,31	24	9950,59	5,54	76	1,09
1.5	569	56,20	3734,45	3,19	17	10648,18	5,37	83	1,04
2.0	571	77,21	5253,29	2,98	16	15957,70	5,32	84	1,05
[R6G]:[DEAF@EtOH]									
Região 1									
0	529	44,59	11341,94	2,08	100	-	-	-	1,10
0.1	526	65,29	7651,19	2,03	100	-	-	-	1,10
0.5	514	37,58	6240,14	2,03	100	-	-	-	1,05
1.0	511	66,70	11044,08	2,02	100	-	-	-	1,09
1.5	508	59,07	5186,22	1,98	100	-	-	-	1,10
2.0	506	54,82	10179,25	2,03	100	-	-	-	1,09
Região 2									
0.5	529	183,41	9235,78	2,07	100	-	-	-	1,10
1.0	529	58,32	5526,17	2,19	100	-	-	-	1,11
1.5	529	43,17	7080,53	2,09	85	458,95	5,64	15	1,03
2.0	529	62,32	18793,58	2,13	77	2072,22	5,78	23	1,08
Região 3									
0	557	48,72	7469,79	2,07	100	-	-	-	1,08
0.1	541	71,17	14030,72	2,14	100	-	-	-	1,09
0.5	553	56,90	7371,43	2,19	67	1798,74	4,52	33	0,96
1.0	556	60,72	4607,63	2,23	44	3079,30	4,39	56	1,08
1.5	557	58,64	6537,20	2,34	35	6206,55	4,54	65	1,07
2.0	559	83,49	4871,56	2,57	32	5442,68	4,98	68	1,03
[R6G]									
R6G@OA 1:1	562	75,04	-	-	-	9117,02	4,74	100	1,10
	564	38,14	-	-	-	2136,74	4,73	100	1,08
R6G@EtOH	557	52,68	-	-	-	5998,32	4,38	100	1,07
R6G@Tampão	556	43,46	-	-	-	3563,17	4,25	100	1,10

Considerando os espectros de emissão na presença de R6G podemos observar que: (i) a absorção sofre alteração na região do máximo de absorção do DEA3HF devido à sobreposição com a absorção da R6G; (ii) a absorção na região do máximo de absorção da R6G aumenta com o incremento de R6G na solução; (iii) o rendimento quântico de fluorescência em todas as concentrações de R6G é menor em OA e maior em solução de etanol que das soluções de DEA3HF puras; (iv) o tempo de decaimento de fluorescência aumenta, com exceção da Região 1 em ambos sistemas.

Considerando o comprimento de onda de emissão do DEA3HF e de absorção da Rodamina 6G, denominada Região 2, e analisando os respectivos gráficos de I_0/I e τ_0/τ versus concentração da R6G para toda a faixa de concentração da R6G a redução da intensidade de fluorescência na Região 2 não é linear e as curvas I_0/I e τ_0/τ não estão sobrepostas (Figura 64). A constante de Stern-Volmer calculada nesse comprimento de onda (Tabela 24) está de acordo com os valores típicos (ca. 10^5 M^{-1}), assumindo o mecanismo de difusão de supressão do estado excitado.^{8, 11} Isso sugere que a supressão do tipo estática para os sistemas estudados. Nesse sentido, o gráfico de Stern-Volmer sugere que a transferência de energia é mais efetiva no caso do DEA3HF em etanol. Baseado nos resultados obtidos é possível concluir que ocorreu transferência de energia entre os sistemas estudados, indicando que o confinamento destes compostos não afeta a processos desta natureza.

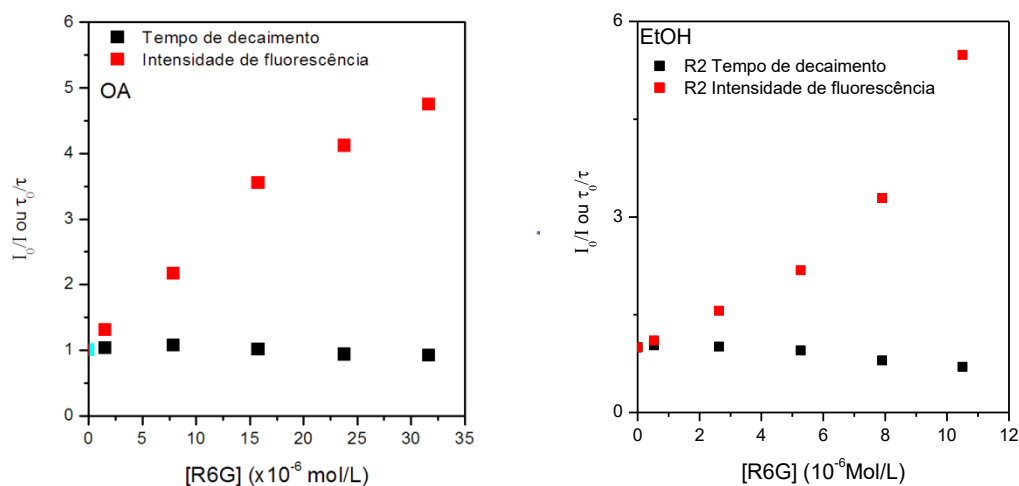


Figura 64. Gráfico de Stern-Volmer da razão da intensidade de fluorescência e tempo de decaimento do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ e DEA3HF em etanol com diferentes razões molares de Rodamina 6G versus a concentração de Rodamina 6G para a região de emissão 2.

Tabela 24. Dados obtidos a partir dos experimentos de transferência de energia, onde I_0/I é a razão das intensidades de fluorescência, τ_0/τ é a razão dos tempos de decaimento de fluorescência, $\langle\tau\rangle$ é o tempo de decaimento médio (ns), K_{SV} é a constante de Stern-Volmer ($10^5 M^{-1}$) e $\langle K_{SV}\rangle$ é a constante de Stern-Volmer média ($10^5 M^{-1}$).

Razão Molar	λ_{em}	Concentração (10^{-6} mol/L)		I_0/I	$\langle\tau\rangle$	τ_0/τ	K_{SV}	$\langle K_{SV}\rangle$
		DEA3HF	R6G					
[R6G]:[DEAF@(OA)₂]								
0	492	15,6	0	1,00	2,96	1,00	-	1,48
0,1			1,58	1,30	2,88	1,03	1,92	
0,5			7,92	2,17	2,77	1,07	1,47	
1,0			15,8	3,96	2,93	1,01	1,87	
1,5			23,8	3,28	3,19	0,93	0,96	
2,0			31,7	4,75	3,23	0,92	1,18	
[R6G]:[DEAF@EtOH]								
0	529	5,20	0	1,00	2,09	1,00	-	2,70
0,1			0,53	1,10	2,03	1,03	1,97	
0,5			2,63	1,56	2,07	1,01	2,13	
1,0			5,27	2,18	2,20	0,95	2,24	
1,5			7,90	3,29	2,62	0,80	2,89	
2,0			10,5	5,49	2,98	0,70	4,27	

4.4. ESTUDO FOTOFÍSICO EM MATERIAIS HÍBRIDOS

Para verificar a influência da polaridade da superfície da matriz nas propriedades fotofísicas do Flavonol, os materiais híbridos obtidos pelo Experimento 15 foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa (DRUV) e emissão de fluorescência estacionária, conforme apresentado na Tabela 25. Os espectros das matrizes dopadas com 3HF serão apresentados como exemplo. Os resultados dos demais materiais híbridos são semelhantes e encontram-se em anexo.

Os Espectros de reflectância difusa (DRUV) das matrizes dopadas com Flavonol, Figura 65 e Tabela 25, apresentaram máximos de absorção localizados em ca. 340 nm muito semelhantes ao branco (matrizes não dopadas), não sendo possível distinguir a banda de absorção do Flavonol com a banda da sílica. Cabe ressaltar que os compostos em solução apresentam um máximo de absorção em ca. 340 nm (3HF, OH3HF e F3HF) e 410 (DEA3HF). As diferentes matrizes de sílica não afetaram significativamente a posição das bandas de absorção. O maior efeito identificado foi em relação aos materiais dopados com DEA3HF, que apresentou bandas similares aos demais flavonóis. Tal fato foi também observado no estudo de pH desse composto em que apresentou o mesmo comportamento quando em pH ácido. Possivelmente o DEA3HF está na forma protonada na matrizes de sílica.

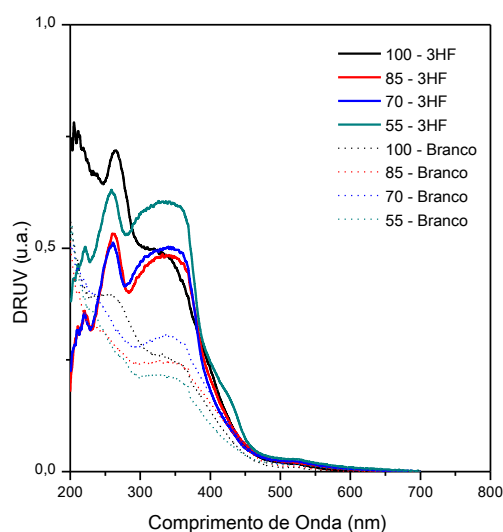


Figura 65. Espectros de reflectância difusa (DRUV) do 3HF em diferentes matrizes de sílica. As matrizes não dopadas são apresentadas para comparação.

Tendo em vista que os espectros de absorção na região do UV-Vis do flavonol apresentaram máximos na mesma região da sílica, optou-se por fazer uma varredura com incremento de 5 nm utilizando diferentes comprimentos de onda de emissão, de 320 até 450 nm para se obter os espectros de excitação (Figura 66), e de excitação, de 370 até 600 nm para se obter os espectros de emissão (Figura 67). Os comprimentos de onda de excitação e de emissão foram confrontados com as respectivas bandas de emissão e excitação.

Os Espectros excitação das matrizes dopadas com Flavonol, Figura 66 e Tabela 25, apresentaram duas curvas de excitação referente às duas bandas de emissão distintas (ca. de 410 e 530 nm). Os máximos de excitação estão em ca. de 365 nm e acima de 390 nm, valores diferentes dos máximos de absorção (ca. 340 nm). A redução da quantidade do precursor TEOS, ou o aumento do precursor DDMS na matriz, deslocou para maiores comprimentos de onda ou fez surgir uma nova banda de excitação.

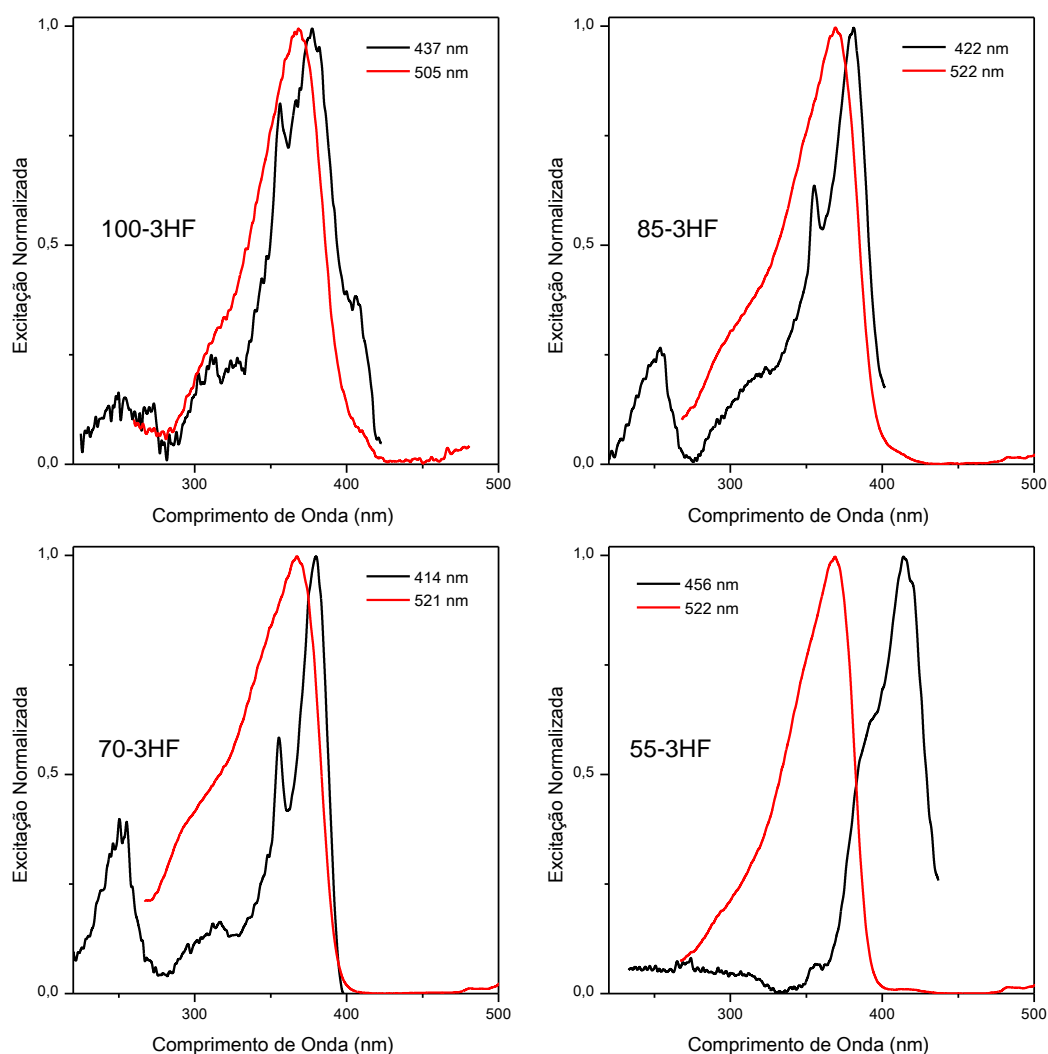


Figura 66. Espectros de excitação dos materiais híbridos dopados com o 3HF em diferentes matrizes de sílica.

Os Espectros de emissão de fluorescência das matrizes dopadas com Flavonol, Figura 67 e Tabela 25, foram obtidos a partir dos máximos de excitação, apresentando duas bandas em ca. de 410 e 530 nm, com emissão diferente do Branco. As matrizes dopadas apresentam emissão de fluorescência referente ao Flavonol com a banda em ca. de 520 nm com elevado deslocamento de Stokes, fato associado ao processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). Cabe ressaltar que os compostos em solução apresentam bandas de emissão similares, em ca. 400 nm para a banda N* e ca.

530 nm para a banda T*. A redução da quantidade do precursor TEOS, ou o aumento do precursor DDMS na matriz, deslocou para menores comprimentos de onda a banda de emissão N*, ao passo que sua intensidade relativa reduziu. Já a banda de emissão T*, foi deslocada para maiores comprimentos de onda e sua intensidade relativa aumentou. A variação dessas intensidades estão relacionadas à capacidade/possibilidade da realização de ligações de hidrogênio intermolecular, conforme já discutido.

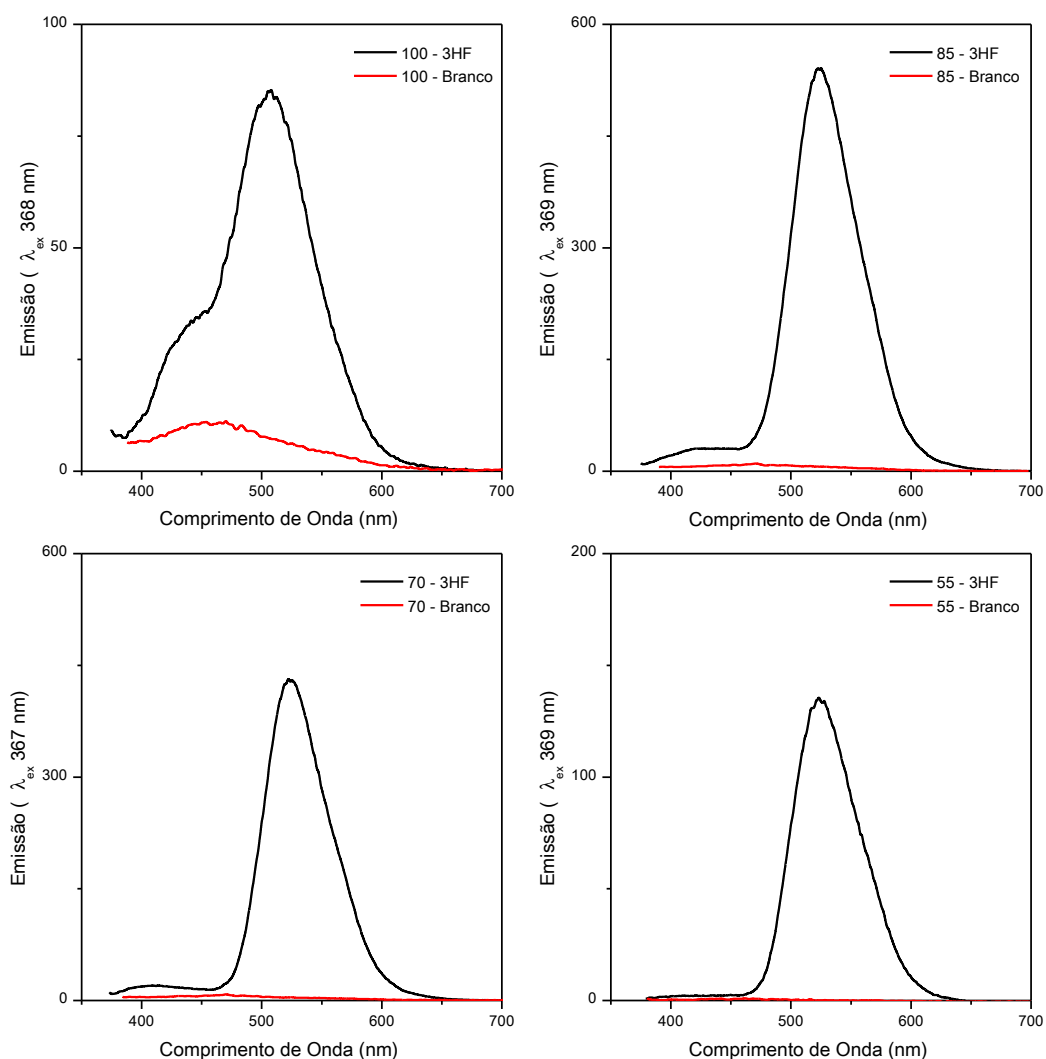


Figura 67. Espectros de emissão de fluorescência dos materiais híbridos dopados com o 3HF em diferentes matrizes de sílica. As matrizes não dopadas são apresentadas para comparação (Branco).

Tabela 25. Dados relevantes do estudo fotofísico dos materiais híbridos à base de sílica dopados com flavonóis, onde λ_{abs} , λ_{em} e λ_{ex} são os comprimentos de onda dos máximos de absorção, emissão de fluorescência e de excitação (nm).

Material	λ_{abs}	λ_{ex}	λ_{em}		λ_{ex}	λ_{em}	
100-3HF	326	368	437	505	378	437	505
85-3HF	340	369	422	522	382	422	522
70-3HF	342	367	414	521	379	414	521
55-3HF	337	369	-	522	419	456	-
100-OH3HF	360	369	453	-	-	-	-
85-OH3HF	326	355	454	514	-	-	-
70-OH3HF	324	353	441	519	-	-	-
55-OH3HF	334	351	445	518	414	445	494
100-DEA3HF	322	344	478	-	-	-	-
85-DEA3HF	317	343	479	-	-	-	-
70-DEA3HF	318	-	-	-	413	457	-
55-DEA3HF	314	347	461	515	433	-	515
100-F3HF	321	365	440	502	406	451	-
85-F3HF	339	364	420	521	379	420	521
70-F3HF	346	345	417	521	367	417	521
55-F3HF	347	361	448	518	412	455	-

Os resultados preliminares na preparação dos materiais híbridos dopados apresentaram uma boa dispersão dos compostos na matriz inorgânica, indicando a compatibilidade dos precursores silicatos utilizados com os flavonóis através do método sol-gel. Com relação ao estudo fotofísico, através da espectroscopia de absorção na região do UV-Vis no estado sólido não foi possível diferenciar indistintamente a banda de absorção do flavonol em comparação com a matriz inorgânica. Porém, no estado excitado, a emissão de fluorescência do flavonol é mais proeminente que o branco da medida, conforme o esperado.

4.5. MATERIAIS HÍBRIDOS COMO SENSOR DE VAPOR

Foi realizado um estudo exploratório sobre a utilização dos materiais híbridos dopados com 100, 85, 70 e 55 %TEOS como sensor de vapor, utilizando vapor ácido e básico. Foi verificado a possível modulação da sensibilidade de acordo com a proporção de TEOS. Para este estudo foi construído um sistema (Figura 68) contendo um porta amostras onde se inseriu o material híbrido e uma câmara de vapor que permitia a saturação com diferentes vapores pelo fluxo de nitrogênio. Para este estudo foram testados os vapores de NH_4OH , AcOH e HCl nos materiais híbridos.

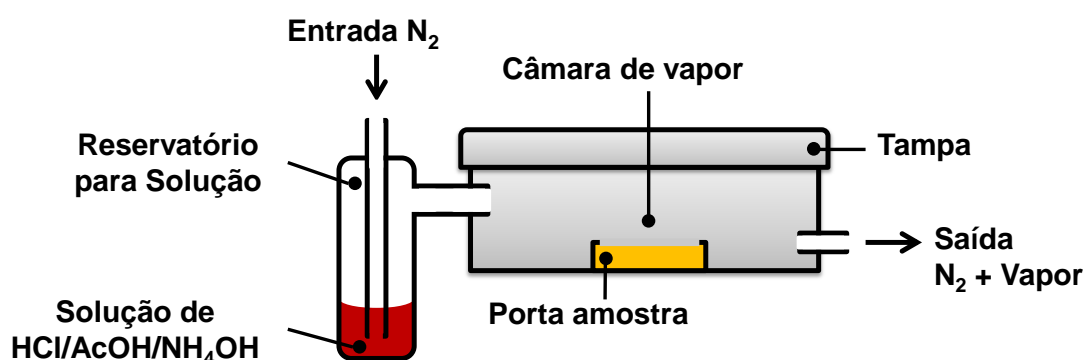


Figura 68. Câmara de vapor utilizada para os estudos dos materiais híbridos como sensores de vapor.

Das matrizes estudadas, as dopadas com DEA3HF tiveram maior sensibilidade aos vapores quando iluminadas com luz branca ou UV 360 nm e serão discutidas aqui. Os resultados dos demais materiais estão em anexo. Os materiais híbridos foram expostos à luz branca e UV 360 nm, conforme indicado na Tabela 30, onde se observa as modificações colorimétricas sofridas pelos materiais híbridos estudados na presença dos diferentes vapores. Quando os materiais foram expostos à luz branca é possível verificar a diferença de cor gerada pelo vapor básico, de branco para amarelo. Os vapores ácidos não alteraram a cor dos materiais. A utilização da luz UV 360 nm não indicou alteração na cor dos materiais.

O estudo fotofísico realizado está apresentado nas Figuras 69 e 70. Assim como discutido no tópico de fotofísica dos materiais híbridos, foi realizada nova varredura para obter os espectros de emissão e excitação. As pequenas diferenças entre os espectros apresentados no tópico anterior e aqui se deve ao tempo de envelhecimento do material, tendo em vista que este ensaio como sensor de vapor foi realizado dois anos após a obtenção e análise dos materiais híbridos.

Tabela 26. Efeito dos vapores nos materiais híbridos dopados com DEA3HF sob luz branca e radiação UV de 365 nm.

Luz branca				
Material Híbrido	Inicial	HCl	NH₄OH	AcOH
100-DEA3HF				
85-DEA3HF				
70-DEA3HF				
55-DEA3HF				
Luz UV 360 nm				
100-DEA3HF				
85-DEA3HF				
70-DEA3HF				
55-DEA3HF				

As matrizes dopadas com DEA3HF tiveram maior sensibilidade aos vapores no estado fundamental e serão discutidas aqui. Os resultados das demais matrizes estão em anexo. As matrizes de sílica apresentaram máximo de absorção em ca. 330 nm antes da exposição ao vapor (valor Inicial). Após a exposição, o vapor básico (NH₄OH) fez surgir uma nova banda acima de 430 nm, com intensidade similar à banda inicial. Os vapores ácidos (HCl e AcOH) não modificaram significativamente o estado fundamental dos flavonóis, conforme indicado na Figura 69. Conforme discutido no tópico sobre materiais híbridos, possivelmente o DEA3HF encontra-se com o grupo dietilamino protonado, logo a exposição ao vapor

básico recupera a influência desse auxocromo na conjugação eletrônica do estado fundamental, deslocando a absorção para maiores comprimentos de onda. A composição da matriz não demonstrou afetar significativamente a posição ou intensidade das bandas após a exposição aos vapores.

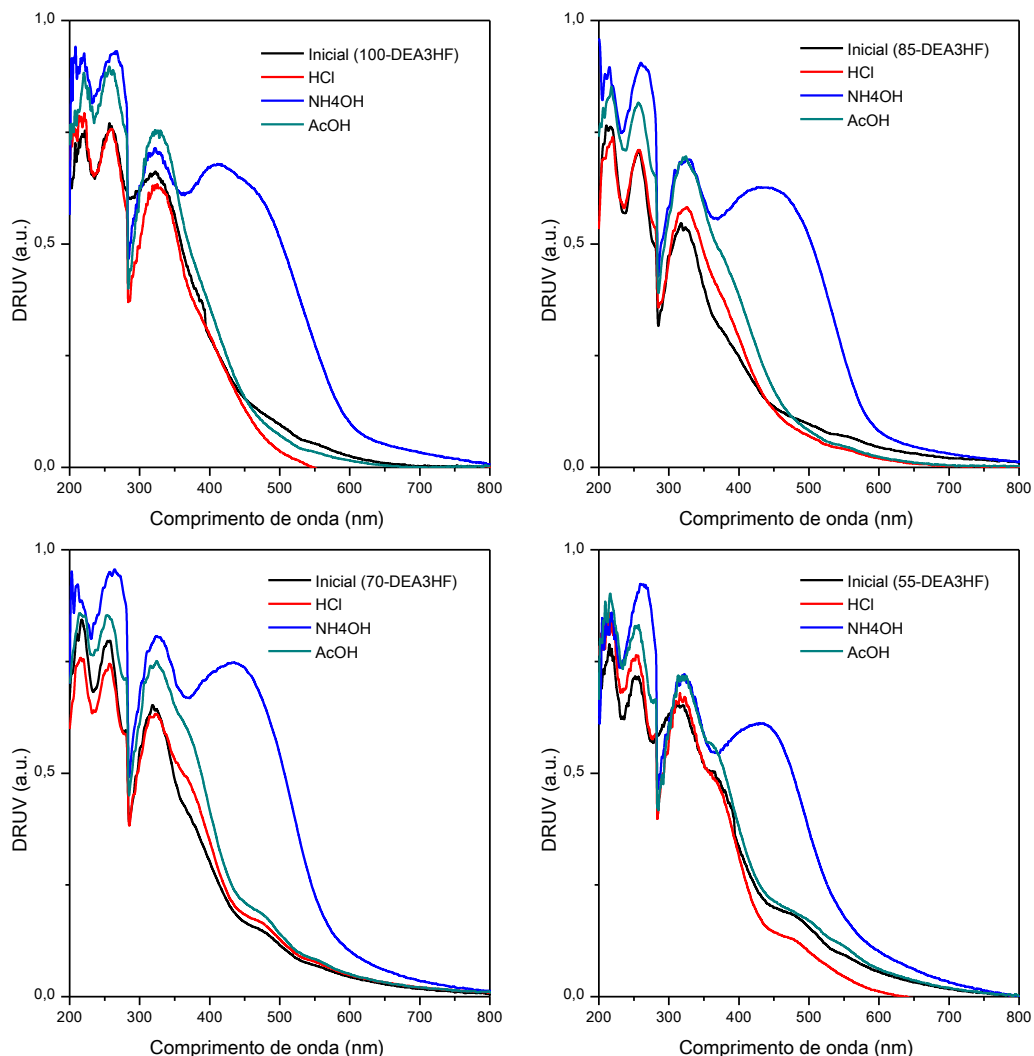


Figura 69. Espectros de reflectância difusa (DRUV) do material híbrido dopado com DEA3HF e testado frente aos vapores de HCl, NH₄OH e AcOH.

As matrizes dopadas com 3HF tiveram maior sensibilidade aos vapores no estado excitado e serão discutidas aqui. Os resultados das demais matrizes estão em anexo. As matrizes de sílica apresentaram uma banda de emissão fluorescência em ca. de 450 nm antes da exposição ao vapor (valor Inicial). Após a exposição, o vapor básico (NH₄OH) reduziu a intensidade da emissão até quase total supressão. Os vapores ácidos (HCl e AcOH) não tiveram comportamento similar. O HCl favoreceu a emissão N*, aumentando sua intensidade relativa nas matrizes 100 e 85-3HF. Já na matriz 70-3HF quase suprimiu a fluorescência por total, porém não afetou a matriz com maior componente orgânico, 55-3HF. O ácido acético não afetou a fotofísica na matriz 100-3HF, porém nas demais reduziu a intensidade da emissão até quase total supressão, conforme indicado na Figura 84. A

composição da matriz demonstrou afetar significativamente a posição ou intensidade das bandas após a exposição aos vapores.

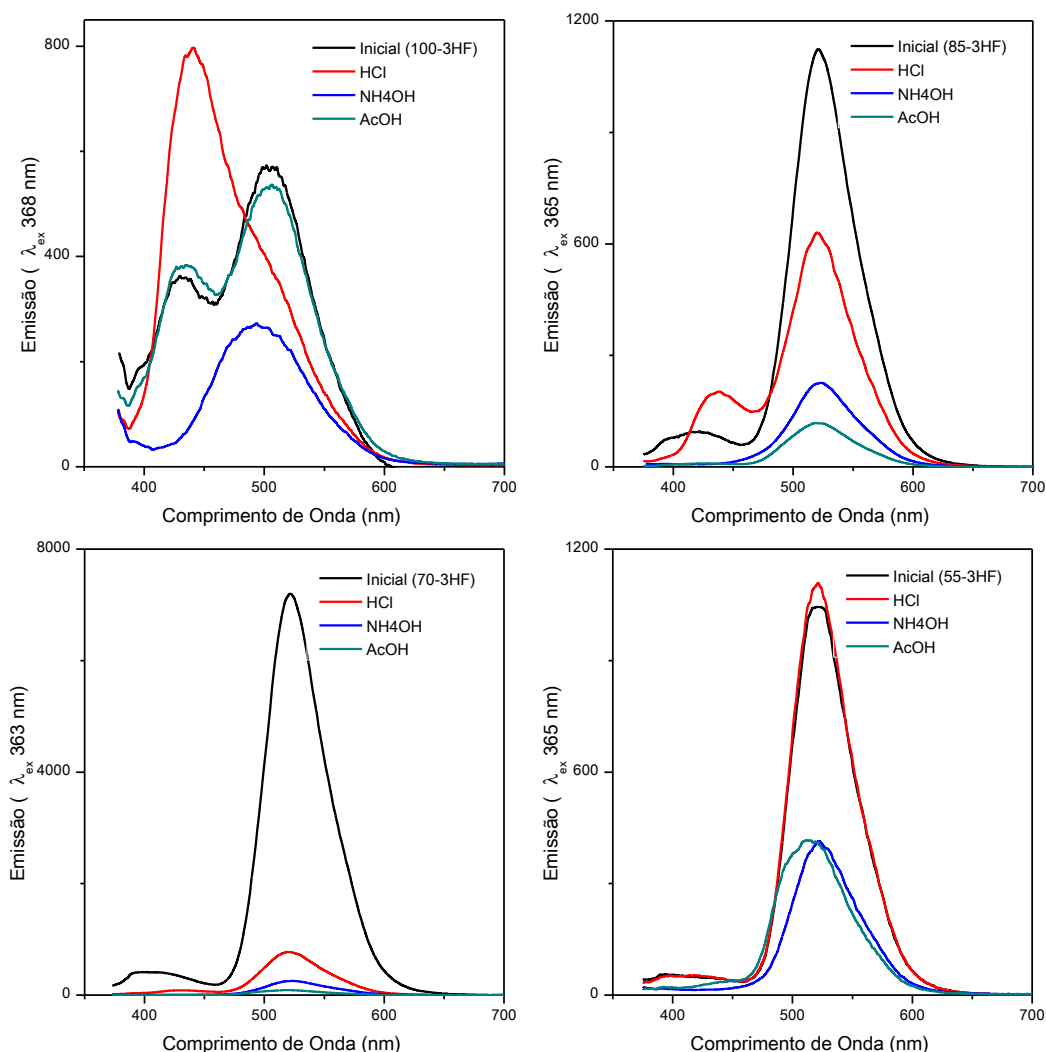


Figura 70. Espectros de emissão de fluorescência do material híbrido dopado com 3HF e testado frente aos vapores de HCl, NH₄OH e AcOH.

Os resultados indicaram que os materiais híbridos são potenciais sensores colorimétricos para determinação de pH. Por outro lado em vapor ácido ou básico a emissão de fluorescência é suprimida, indicando a potencial aplicação como sensor fluorimétrico do tipo *on/off*. A utilização de diferentes matrizes possibilitou a diferenciar as respostas dos diferentes vapores.

5. CONCLUSÕES

Os flavonóis foram obtidos com rendimentos em torno de 20%, conforme esperado e relatado na literatura. Embora a metodologia sintética utilizada envolva procedimentos relativamente simples, a purificação mostrou-se complexa devido a formação de inúmeros subprodutos. Tendo em vista que a presente tese objetivava o estudo destes compostos em diferentes meios, não se otimizou esta metodologia sintética.

Os benzazóis foram obtidos com rendimentos em torno de 60%, também de acordo com o reportado na literatura. Destacando-se os benzazóis formilados, que foram obtidos por metodologia simples, de fácil purificação e com rendimentos acima de 85%.

A caracterização fotofísica mostrou que tanto os flavonóis como os benzazóis apresentaram: (i) máximos de absorção na região do ultravioleta-visível em solventes orgânicos, (ii) valores para o coeficiente de absorvidade molar referentes a transições eletrônicas do tipo π - π^* permitidas tanto por spin como por simetria de orbitais, (iii) posições dos máximos de absorção com pouca dependência da polaridade do meio, (iv) dupla emissão de fluorescência relativa às formas N^* e T^* e (v) bandas de emissão de fluorescência deslocadas para o vermelho, com elevado deslocamento de Stokes ($\sim 10000\text{ cm}^{-1}$), referentes ao processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT).

Com exceção do composto HBO no estado excitado, não foi possível evidenciar processo de transferência de carga intramolecular para os compostos benzazólicos estudados.

A partir das análises realizadas em soluções de diferentes concentrações de ácido/base, foi possível observar a variação de concentração das espécies neutra e iônica dos compostos estudados e determinar o respectivo valor da constante de acidez. Os valores calculados estão de acordo com reportados na literatura para estruturas similares. O estudo de variação do pH permitiu um melhor conhecimento das espécies presentes em função do valor do pH do meio.

Com relação ao estudo dos complexos de inclusão: (i) obteve-se complexos de inclusão do tipo *guest-host* em meio aquoso utilizando derivados do tipo flavonol e benzazol como *guest* e octa ácido como *host*, (ii) determinou-se a relação 2:1 (*host:guest*) para os complexos de inclusão estudados, a partir de medidas de RMN de ^1H por titulação com diferentes proporções dos constituintes, (iii) observou-se para os complexos de inclusão absorções localizadas na região do ultravioleta-visível com bandas características do octa ácido bem como dos respectivos fluoróforos, corroborando na identificação da formação dos complexos de inclusão, (iv) foi possível observar uma única emissão de fluorescência referente ao tautômero T^* para os complexos de inclusão $3\text{HF}@\text{(OA)}_2$, $\text{HBO}@\text{(OA)}_2$ e

HBT@(OA)₂, (v) calculou-se o rendimento quântico de fluorescência, que aumentou com relação ao meio aquoso, solução tampão e solvente benzeno, provavelmente devido a fenômenos do tipo cruzamento inter-sistemas, tendo em vista que o efeito de confinamento foi descartado devido aos compostos em estudo apresentarem tanto dentro do octa ácido como em solução, valores muito similares para a constante de desativação não-radiativa, (vi) observou-se que o tempo de vida de fluorescência foi aumentado; (vii) observou-se que o ambiente interno da cápsula octa ácido mimetizou o meio orgânico, tal qual benzeno e diclorometano, mostrando que apesar dos compostos estarem em solução aquosa, seu comportamento foi similar ao observado em solvente orgânico de baixa polaridade. Assim, dentro da cápsula, os compostos estão protegidos do meio aquoso.

Com relação aos estudos de transferência eletrônica: (i) os complexos de inclusão HBO@(OA)₂ e 3HF@(OA)₂ apresentaram supressão estática da fluorescência quando em presença dos aceptores de elétrons metil-viologênio e metil-piridínio, (ii) ocorreu a redução da intensidade de emissão de fluorescência com o aumento da concentração do supressor, indicando transferência eletrônica dos compostos orgânicos HBO e HF para os aceptores através da parede molecular da cápsula supramolecular.

Com relação aos estudos de transferência de energia, tanto o complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ como o composto DEA3HF em etanol apresentou diminuição da intensidade de emissão de fluorescência na presença de rodamina 6G.

Foi possível obter materiais híbridos à base de sílica com diferentes hidrofobicidades, dopados com compostos ESIPT. Os materiais híbridos obtidos apresentaram os corantes homogeneamente dispersos na matriz inorgânica de sílica. Os materiais apresentaram absorção localizada na região do UV e emissão de fluorescência na região do amarelo-laranja, conforme análise de reflectância difusa e emissão de fluorescência no estado sólido. As diferentes hidrofobicidades dos materiais híbridos influenciaram a localização da banda de emissão de fluorescência atribuída ao processo ESIPT para o composto 3HF. No material híbrido de maior hidrofobicidade (100% TEOS), esta banda de emissão localizou-se em 503 nm. O incremento da hidrofobicidade da matriz, proporcional à presença de grupos metila oriundos do DDMS, deslocou a banda de emissão de fluorescência para maiores comprimentos de onda (~522 nm), além de aumentar a sua intensidade. Tais fatos estão relacionados com a competição de ligação hidrogênio intramolecular e intermolecular 3HF-Matriz. A presença de grupos metila na superfície favorece a ligação intramolecular necessária para o processo ESIPT.

Nos experimentos realizados com os materiais híbridos dopados com flavonóis como sensores de vapor ácido/básico, os resultados indicaram que estes materiais híbridos são potenciais sensores colorimétricos para determinação de pH. Por outro lado em vapor ácido ou básico a emissão de fluorescência é suprimida, indicando a potencial aplicação como

sensor fluorimétrico do tipo *on/off*. A utilização de diferentes matrizes possibilitou a diferenciar as respostas dos diferentes vapores.

De uma forma geral, o desenvolvimento desta tese permitiu observar que o campo de estudo do processo ESIPT no contexto da química orgânica, físico-química orgânica e de materiais permanece um vasto tópico a ser explorado e entendido, tendo em vista que o objeto de estudo investigado nesta tese mostrou que heterociclos do tipo ESIPT apresentam suas propriedades fotofísicas moduladas conforme o meio onde estes compostos estão inseridos, onde um mesmo composto pode apresentar diferentes emissões quando em solução de diferentes solventes, confinado em estruturas supramoleculares ou dopado em materiais híbridos.

Como perspectivas a partir desta Tese, visualiza-se a possibilidade de seguir investigando a fotofísica de materiais híbridos a base de sílica dopados com chalconas, precursores dos flavonóis; estudar os materiais de sílica dopados com as chalconas como sensores de vapor ácido/básico ou de meio oxidante; estudar a fotofísica de materiais híbridos a base de sílica dopados com complexos de inclusão em OA e investigar em solução o efeito do pH no estado excitado dos compostos que apresentam o processo de ESIPT.

6. EXPERIMENTAL

6.1. MATERIAIS E MÉTODOS

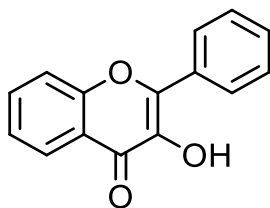
6.1.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes (Merck e/ou Aldrich) sem purificação: derivados do benzaldeído (**57a-f**), 2'-hidroxiacetofenona (**58a-e**), derivados do o-aminotiofenol (**63a-c**), derivados do ácido salicílico (**64a-d**), ácido polifosfórico, metóxido de sódio, hexametilenotetramina. Todos os solventes (ácido trifluoroacético, dimetildimetoxisilano, diclorometano, etanol, acetona, clorofórmio, 1,4-dioxano, heptano e hexano) foram utilizados como recebidos ou purificados conforme procedimentos padrão. Silicagel 60 (Merck) foi utilizada para coluna cromatográfica.

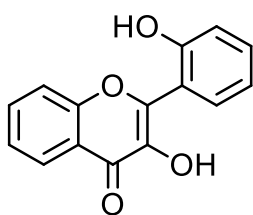
6.1.2. Caracterização espectroscópica e de massas de alta resolução

As análises de RMN de ^1H e de ^{13}C foram realizadas a 25°C no equipamento Varian Inova 300 MHz spectrometer ou Varian VNMRs 300 MHz spectrometer. Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 300 MHz e os de carbono a 75,4 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro. O deslocamento químico está expresso como δ (ppm) relativo ao tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e usando como solvente DMSO- d_6 ou CDCl_3 , Conforme indicado nos respectivos espectros. Os dados de RMN de ^1H estão indicados como: multiplicidade (s = singlete, d = dublete, t = triplete, m = multiplete), integração, constante de acoplamento (Hz). A análise por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada a 25°C em equipamento Shimadzu Prestige 21 em modo ATR. Para as análises de Espectrometria de massas de alta resolução Os compostos foram dissolvidos em solução 50% (v) acetonitrila/água com 0,1% de ácido fórmico. As soluções foram injetadas individualmente de forma direta na fonte ESI por seringa com fluxo de $150\ \mu\text{L}/\text{min}$. ESI(+)-MS e ESI(+)-MS/MS onde adquiridos utilizando híbrido de alta resolução e precisão ($5\ \mu\text{L}/\text{L}$) microTOF (Q-TOF) espectrômetro de massas (Bruker® Scientific) nas seguintes condições: voltagem em 3500 V com temperatura de dessolvatação de 100°C . Para ESI(+)-MS/MS, a energia de dissociação induzida por colisão (CID) foi otimizada para cada componente. Para a aquisição de dados e processamento em QTOF-control data analysis software (Bruker® Scientific) foi utilizado. Os dados foram coletados na faixa de m/z 70-800 com velocidade de duas varreduras por segundo, gerando a resolução de 50,000 (FWHM) at m/z 200. Análise realizada em colaboração com o Prof. Dr. Sidnei Moura, Instituto de Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil.

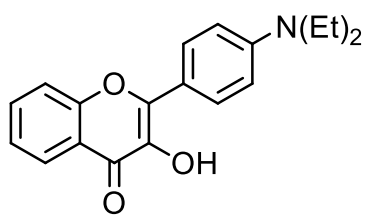
6.1.3. Síntese



3HF. Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol do composto (**57a**) e 4,20 mmol do composto (**58a**). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco. Rendimento: 28%. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): 8,07 (*dd*, 8,22, 1,76, 1H), 7,67-7,79 (*m*, 2H), 8,16 (*dd*, 8,22, 1,76, 2H), 7,37-7,56 (*m*, 4H), 9,55 (*largo s*, 1H, OH). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, DMSO- d_6): 145,6, 139,5, 173,4, 125,2, 124,9, 134,1, 118,8, 155,0, 121,7, 131,7, 128,1, 128,9, 130,3. Ponto de fusão (°C): 164-167, [170]²⁴⁶ e [170-171].²⁴⁷ FTIR: 3212 (νOH), 1610 (νCO), 1560 ($\nu\text{C}=\text{C}$); [3383 (νOH), 1659 (νCO), 1607,1576, 1551 ($\nu\text{C}=\text{C}$)].²⁴⁶

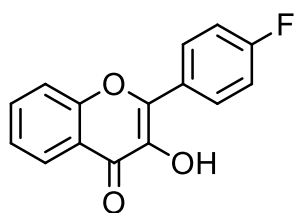


OH3HF. Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol do composto (**57b**) e 4,20 mmol do composto (**58a**). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco. Rendimento: 19%. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): 8,13 (*dd*, 8,22, 1,17, 1H), 7,33 (*dt*, $J=7.78$, 1,47 Hz, 1 H), 7,75 (*dt*, $J=7.10$, 1,90 Hz, 1 H), 7,60 (*d*, $J=8.22$ Hz, 1 H), 6,97 (*d*, $J=8.22$ Hz, 1 H), 6,91 (*t*, $J=7.63$ Hz, 1 H), 7,40-7,50 (*m*, 2 H), 9,37 (*largo s*, 2H, OH). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, DMSO- d_6): 147,5, 138,9, 172,7, 124,8, 124,3, 133,3, 118,4, 155,0, 122,0, 118,3, 155,4, 116,4, 131,4, 118,7, 130,9. Ponto de fusão (°C): 204-206. FTIR: 3167 (νOH), 1606 (νCO), 1563 ($\nu\text{C}=\text{C}$).



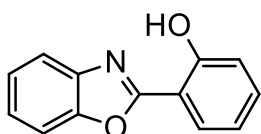
DEA3HF. Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol do composto (**57c**) e 4,20 mmol do composto (**58a**). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A

temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco. Rendimento: 47%. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6): 1,12 (*t*, 6H, CH₃), 3,41 (*q*, 4H, CH₂), 6,79 (*d*, 2H, 9,39), 7,43 (*dt*, 1H, 7,34, 1,17), 7,66-7,79 (*m*, 2H), 8,04-8,15 (*m*, 3H), 9,10 (largo *s*, 1H, OH). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, DMSO- d_6): 12,4, 43,7, 110,7, 116,9, 118,1, 121,5, 124,2, 124,6, 129,3, 132,9, 137,1, 147,0, 148,4, 154,2, 171,8. Ponto de fusão (°C): 150-151, [151-152]²⁴⁸. FTIR: 3443 (νOH), 2969 e 2928 (νCH), 1598 (νCO), 1553 ($\nu\text{C}=\text{C}$).

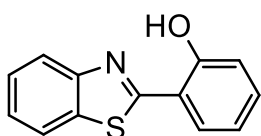


F3HF. Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol do composto (**57d**) e 4,20 mmol do composto (**58a**). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0

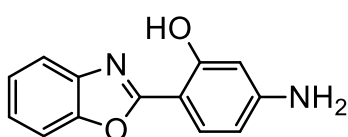
°C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado e seco. Purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: 28%. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl₃): 8.25 - 8.37 (*m*, 3 H), 7.76 (*t*, *J*=8.70 Hz, 1 H), 7.47 (*t*, *J*=7.30 Hz, 1 H), 7.29 (*d*, *J*=9.20 Hz, 2 H), 7.63 (*d*, *J*=11.60 Hz, 1 H). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, CDCl₃): 155.4, 161.9, 165.3, 173.4115.7, 116.0, 118.3, 120.6, 124.7, 125.2, 129.9, 130.1, 133.8, 138.1. Ponto de fusão (°C): 147-150, [148-150]²⁴⁹. FTIR: 3299 (νOH), 1639 (νCO), 1618, 1571 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1509; [3275, 1645, 1597, 1131]²⁴⁹.



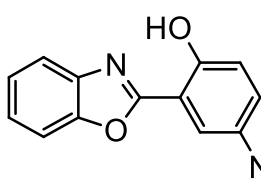
HBO. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto **(63a)** e 22 mmol do **(64a)**, seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 43%.RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): 7.02 (t, J=7.1 Hz, 1 H), 7.13 (d, J=7.6 Hz, 1 H), 7.33 - 7.41 (m, 2 H), 7.45 (t, J=7.7 Hz, 1 H), 7.60 (m, 1 H), 7.73 (m, 1 H), 8.03 (d, J=7.8 Hz, 1 H), 11.41 (br. s, 1 H).



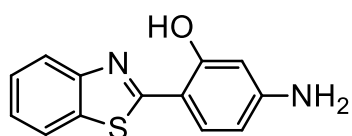
HBT. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto **(63b)** e 22 mmol do **(64a)**, seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 35%. RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): 6.95 (t, J=7.09 Hz, 1 H), 7.12 (dd, J=8.20, 0.95 Hz, 1 H), 7.36 - 7.43 (m, 2 H), 7.50 (td, J=7.72, 1.26 Hz, 1 H), 7.69 (dd, J=7.72, 1.73 Hz, 1 H), 7.89 (d, J=8.20 Hz, 1 H), 7.99 (d, J=7.88 Hz, 1 H), 12.57 (br. s, 1 H, OH).



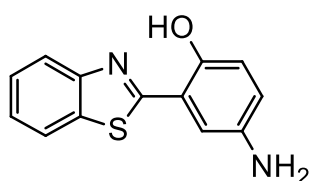
4AHBO. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto **(63c)** e 22 mmol do **(64b)**, seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 60%.RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆): 6.12 (s, 2 H, NH₂), 6.22 (t, J=2.35 Hz, 1 H), 6.31 (dt, J=8.51, 2.35 Hz, 1 H), 7.31 - 7.37 (m, 2 H), 7.63 - 7.72 (m, 3 H), 11.20 (s, 1 H, OH).



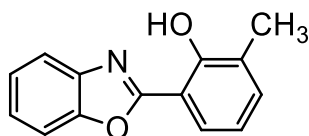
5AHBO. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto **(63a)** e 22 mmol do **(64c)**, seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 62%.RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆): 4.96 (br. s., 2 H, NH₂), 6.81 - 6.90 (m, 2 H), 7.28 (d, J=2.64 Hz, 1 H), 7.40 - 7.49 (m, 2 H), 7.79 - 7.86 (m, 2 H), 10.43 (s, 1 H, OH).



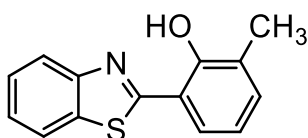
4AHBT. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto (**63b**) e 22 mmol do (**64b**), seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 58%. RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): 6.02 (br. s., 2 H, NH₂), 6.18 (s, 1 H), 6.27 (dd, J=8.31, 1.96 Hz, 1 H), 7.29 - 7.40 (m, 2 H), 7.62 - 7.74 (m, 3 H), 11.12 (s, 1 H. OH).



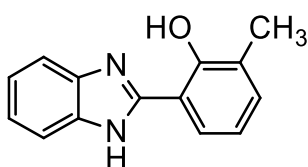
5AHBT. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto (**63b**) e 22 mmol do (**64c**), seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 65%. RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆): 4.87 (br. s., 2 H, NH₂), 6.66 - 6.92 (m, 2 H), 7.32 - 7.60 (m, 3 H), 7.98 - 8.16 (m, 2 H), 10.76 (br. s., 1 H, OH).



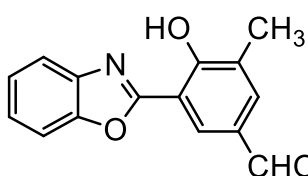
MEHBO. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto (**63a**) e 22 mmol do (**64d**), seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 58%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 11.65 (s, 1H), 7.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.72-7.66 (m, 1H), 7.58-7.54 (m, 1H), 7.37-7.31 (m, 2H), 7.27 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 6.88 (t, J = 7.63, 1H), 2.34 (s, 3H). RMN de ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃): 163.3, 157.1, 149.2, 140.1, 134.5, 126.5, 125.2, 124.9, 124.7, 119.2, 119.0, 110.6, 109.8, 16.0. Ponto de fusão (°C): 123-125. FTIR: 3060 (νC-H aromático), 2920 (νC-H alifático), 1628 (νC=N), 1245 (νC-O). HRMS: Calculado ([M+H]⁺): 225.0790 (C₁₄H₁₁NO₂), Experimental: 225,0863.



MEHBT. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto (**63b**) e 22 mmol do (**64d**), seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 62%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 12.77 (s, 1H), 7.95 (d, J = 8.05 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 7.97 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 7.88 Hz, 1H), 7.48 (dt, J = 1.2, J = 7.2 Hz, 1H), 7.38 (dt, J = 1.1 J = 7.2 Hz, 1H), 7.26-7.22 (m, 1H), 6.85 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.35 (s, 3H). RMN de ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃): 169.8, 156.3, 151.8, 133.7, 132.7, 126.9, 126.6, 125.4, 122.0, 121.5, 119.0, 116.0, 16.0. Ponto de fusão (°C): 134-136. FTIR: 3055 (νC-H aromático), 2916 (νC-H alifático), 1618 (νC=N), 1260 (νC-O). HRMS: Calculado ([M+H]⁺): 241.0561 (C₁₄H₁₁NOS), Experimental: 241,0635.

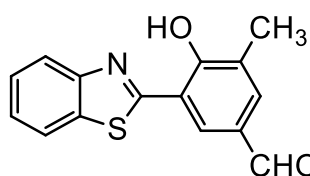


MEHBI. Em um balão foi adicionado 20 mmol do composto (**63c**) e 22 mmol do (**64d**), seguido de 15 mL de ácido polifosfórico. A mistura foi agitada à 120 °C por 2 h e depois à 170°C por 3h. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Rendimento: 41%. RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆): 13.51 (s, 1H, OH), 13.22 (s, 1H, NH), 7.88 (d, J = 7.99 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 7.50 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 7.18 Hz, 1H), 7.33-7.25 (m, 3H), 6.91 (t, J = 7.62, 1H), 3.36 (s, 3H, CH₃). RMN de ¹³C (75,4 MHz, DMSO-*d*₆): 156.4, 152.0, 140.6 133.0, 132.5, 125.6, 123.5, 123.2, 122.3, 118.4, 117.7, 111.5, 111.3, 15.7. Ponto de fusão (°C): 280^(dec.). FTIR: 3340 ((νN-H), 3057 (νC-H aromático), 2946 (νC-H alifático), 1631 (νC=N), 1257 (νC-O). HRMS: Calculado ([M+H]⁺): 224.0950 (C₁₄H₁₂N₂O), Experimental: 224,1029.

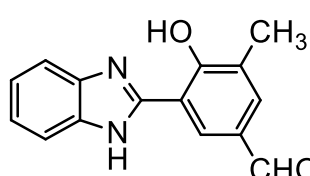


MEHBOCHO. Em um Schlenk adicionou-se 0,17 mmol do composto (**72**) e 1,8 mmol de hexametenotetramina, sendo dissolvido em 2,5 mL de ácido trifluoracético. A mistura foi refluxada por 5h. Após foi adicionado 2,5 mL de água e refluxou-se por 1 h. A mistura foi deixada em repouso por 24 h. O sólido formado foi filtrado em pequena camada de sílica, lavado com água, extraído da sílica com acetato de etila e seco. Rendimento: 91%. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): 2.38 (s, 3 H, CH₃), 7.36 - 7.42 (m, 2 H), 7.58 - 7.63 (m, 1 H), 7.70 - 7.73 (m, 1 H), 7.80 (s, 1 H), 8.37 (sd, J=2.35 Hz, 1 H), 9.89 (s, 1 H, CHO). RMN de ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃): 190.0, 164.9, 161.8, 148.9, 139.3, 135.1, 133.9, 128.2, 127.7, 125.8, 125.2, 119.2, 110.7, 109.9, 15.8. Ponto de fusão (°C): 162-166. FTIR:

3060 (ν C-H aromático), 2930 (ν C-H alifático), 2815 e 2715 (ν C-H aldeído), 1694 (ν C=O), 1628 (ν C=N), 1245 (ν C-O). HRMS: Calculado ($[M+H]^+$): 253.0739 ($C_{15}H_{11}NO_3$), Experimental: 253,0806.



MEHBTCHO. Em um Schlenk adicionou-se 0,17 mmol do composto (**73**) e 1,8 mmol de hexametilenotetramina, sendo dissolvido em 2,5 mL de ácido trifluoracético. A mistura foi refluxada por 5h. Após foi adicionado 2,5 mL de água e refluxou-se por 1 h. A mistura foi deixada em repouso por 24 h. O sólido formado foi filtrado em pequena camada de sílica, lavado com água, extraído da sílica com acetato de etila e seco. Rendimento: 84%. RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 2.39 (s, 3 H, CH_3), 7.43 (t, 1 H), 7.52 (t, $J=7.63$ Hz, 1 H), 7.73 - 7.77 (m, 1 H), 7.92 (d, $J=8.22$ Hz, 1 H), 7.97 (d, $J=7.83$ Hz, 1 H), 8.06 (s, 1 H), 9.87 (s, 1 H, CHO). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, $CDCl_3$): 189.9, 168.4, 161.3, 151.0, 133.7, 132.4, 128.6, 128.0, 127.9, 126.7, 125.8, 122.0, 121.4, 115.9, 15.9. Ponto de fusão ($^{\circ}C$): 180-186. FTIR: 3060 (ν C-H aromático), 2918 (ν C-H alifático), 2811 e 2715 (ν C-H aldeído), 1687 (ν C=O), 1610 (ν C=N), 1273 (ν C-O). HRMS: Calculado ($[M+H]^+$): 269.0510 ($C_{15}H_{11}NO_2S$), Experimental: 269,0587.



MeHBICHO. Em um Schlenk adicionou-se 0,17 mmol do composto (**74**) e 1,8 mmol de hexametilenotetramina, sendo dissolvido em 2,5 mL de ácido trifluoracético. A mistura foi refluxada por 5h. Após foi adicionado 2,5 mL de água e refluxou-se por 1 h. A mistura foi deixada em repouso por 24 h. O sólido formado foi filtrado em pequena camada de sílica, lavado com água, extraído da sílica com acetato de etila e seco. Rendimento: 93%. RMN de 1H (400 MHz, $DMSO-d_6$): 2.29 (s, 3 H, CH_3), 7.25 - 7.36 (m, 2 H), 7.61 - 7.72 (m, 2 H), 7.79 (s, 1 H), 8.48 (s, 1 H), 9.85 (s, 1 H, CHO). RMN de ^{13}C (75,4 MHz, $DMSO-d_6$): 190.6, 164.4, 161.7, 150.9, 133.3, 127.5, 126.7, 125.9, 123.1, 114.6, 111.8, 15.6. Ponto de fusão ($^{\circ}C$): 278^(dec.). FTIR: 3223 (ν N-H), 3053 (ν C-H aromático), 2916 (ν C-H alifático), 2822 e 2730 (ν C-H aldeído), 3210 (ν N-H), 1673 (ν C=O), 1624 (ν C=N), 1273 (ν C-O). HRMS: Calculado ($[M+H]^+$): 252.0899 ($C_{15}H_{12}N_2O_2$), Experimental: 252,0967.

6.1.3. Estudo fotofísico

Os solventes e reagentes foram usados como recebidos ou purificados utilizando procedimentos reconhecidos. Solventes de grau espectroscópico (Aldrich) foram utilizados para as medidas de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C utilizando soluções com concentrações de 10^{-5} M ou amostras trituradas. As medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu UV2450. Para medidas em estado sólido foi acoplada a esfera de integração ISR-2200. As medidas de Espectroscopia de Emissão de Fluorescência em solução e no estado sólido foram realizadas em espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. As análises de emissão de fluorescência resolvida no tempo foram realizadas por múltipla contagem de fótons relacionada com o tempo em equipamento Easy live. O método dos mínimos quadrados não-linear foi utilizado para ajustar o decaimento para uma soma de exponenciais. O valor de χ^2 e uma inspeção visual dos resíduos e a função de autocorrelação foram usadas para determinar a qualidade do ajuste. Aproximação para decaimento Mono-exponencial $\text{Fit}=A+B_1\exp(-t/\tau_1)$ e Bi-exponencial $\text{Fit}=A+B_1\exp(-t/\tau_1) + B_2\exp(-t/\tau_2)$ foi utilizada.

6.1.3.1. Rendimento quântico de fluorescência

Em solução o rendimento quântico de fluorescência foi medido a 25 °C utilizando solventes de grau espectroscópico com solução dos compostos de absorbância menor que 0,1 (solução opticamente diluída).²⁵⁰ O comprimento de onda de excitação utilizado foi igual ou menor que o máximo de absorção e de mesmo valor para o composto analisado e o padrão de fluorescência, sendo estes podendo estar em solventes diferentes.²⁵¹ O rendimento quântico das diferentes bandas de emissão foi obtido por deconvolução espectral das curvas de emissão de fluorescência. Sulfato de quinina (Riedel) em H_2SO_4 0,5 M ou Cumarina 153 (Aldrich) em etanol foram utilizados como padrões para as medidas de rendimento de fluorescência.^{252, 253}

No estado sólido o salicilato de sódio foi utilizado como padrão para as medidas de rendimento de fluorescência.²⁵⁴

6.1.3.2. Efeito da polaridade do solvente

Os espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência dos compostos foram medidos em mistura de acetonitrila/1,4-dioxano, com volume de acetonitrila (%): 100, 66, 50, 40, 33, 28 e zero. Foi utilizado sistema diluído (absorbância ca. 0,2) e os espectros foram normalizados. O comprimento de onda do máximo de absorção foi utilizado como excitação para os espectros de emissão de fluorescência.¹²¹

6.1.3.3. Efeito da concentração de ácido/base

Soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio 1 mol/L foram preparadas em cloreto de potássio 0,15 mol/L em etanol:água (1:1 vol.). As soluções de diferentes pHs foram feitas a partir da adição da solução básica na solução ácida até o pH desejado, indicado em um pHmetro, sob agitação. Para as medidas de absorção na região do UV-Vis foi adicionada em 2 mL da solução de pH ajustado uma alíquota da solução estoque do respectivo composto. As medidas de emissão de fluorescência foram realizadas utilizando como comprimento de onda de excitação os diferentes máximos das bandas de absorção em pH ácido e básico; ponto isobéstico. Os volumes das alíquotas e as concentrações das soluções estoque e medida em diferentes pHs dos compostos 3HF, OH3HF, DEA3HF, F3HF, MeHBOCHO, MeHBTCHO e MeHBICHO está indicado na Tabela 27.

Tabela 27. Dados de concentrações das soluções estoque e medida em diferentes valores de pH. Alíquota da solução estoque adicionada em 2 mL da solução de determinado pH.

Composto	Solução Estoque		Solução Medida	
	Conc. 10 ⁻³ mol/L	Alíquota µL	Conc. 10 ⁻⁶ mol/L	pH
3HF	1,5	10	7,5	13,98; 0,78; 1,70; 2,98; 4,72; 7,32; 8,82; 9,92; 13,00; 11,92; 10,79; 7,84; 9,57; 8,92; 9,31; 9,31
DEA3HF	1,3	10	6,7	11,06; 2,69; 13,20; 12,08; 9,58; 8,62; 8,27; 12,83; 11,63; 10,80; 10,25; 9,70; 4,65; 3,01; 3,88; 7,09; 6,17; 5,37; 1,73; 14,06; 0,56
OH3HF	1,4	10	6,4	13,93; 0,65; 1,33; 2,00; 3,92; 4,97; 7,65; 11,55; 10,41; 12,81; 9,46; 5,97; 8,49; 10,13; 4,31; 10,87; 10,51; 10,34
F3HF	1,3	15	10,5	14,56; 1,21; 2,05; 3,20; 7,22; 10,49; 13,48; 12,28; 11,37; 9,29; 5,69; 6,54; 4,10; 8,37; 9,65; 7,95; 11,87
MEHBOCHO	1,07	10	5,36	
MEHBTCHO	1,32	5	3,31	
MEHBICHO	1,19	10	5,94	

6.1.4. Fotofísica em complexos em octa ácido

Solução tampão: 10 mM Na₂B₄O₇ em água.

Solução de OA: 1 mM da cápsula Octa ácido em solução tampão.

Solução estoque dos compostos fotoativos: 60 mM em DMSO-*d*₆.

Investigação da formação do complexo: Em 0,6 mL de uma solução 1 mM da cápsula octa ácido em D₂O (solução tampão 10 mM Na₂B₄O₇) foi colocada em um tubo de RMN. Mediu-se o RMN de ¹H. Após se adicionou uma alíquota de 2,5 µL do composto para complexar (60 mM em DMSO-*d*₆) para cada nova medida de RMN de ¹H. Cada alíquota representa uma razão molar de 1:4 (composto:OA). As medidas foram realizadas após vigorosa agitação do tubo de RMN por 2 minutos em equipamento Bruker 500 MHz NMR spectrometer a 25 °C.

Obtenção dos complexos de OA fotoativos: Os complexos foram obtidos pela adição de 5 µL da solução estoque do composto fotoativo (60 mM em DMSO-*d*₆) em 0,6 mL da solução de octa ácido (1 mM tamponada com tetraborato de sódio 10 mM em água). Quando necessário os complexos foram diluídos com solução tampão.

Estudo fotofísico: Espectro de absorção UV-Vis foi realizado em equipamento Shimadzu UV-2101PC spectrophotometer. Espectro de emissão de fluorescência foi realizado em equipamento Edinburgh Analytical Instruments FS920CDT fluorometer. Os espectros de emissão foram feitos utilizando como comprimento de onda de excitação o máximo de absorção do composto. As análises de emissão de fluorescência resolvida no tempo foram realizadas por contagem única de fótons relacionada com o tempo em equipamento Edinburgh Analytical Instruments nF920 fluorometer a 25 °C. Como fonte de excitação acoplada utilizada: EPLED 280 (280 nm), EPLED 360 (360 nm) ou EPL 405 (405 nm). As curvas de decaimento de fluorescência foram analisadas utilizando o programa F900 (Analysis of Lifetime Data). O método dos mínimos quadrados não-linear foi utilizado para ajustar o decaimento para uma soma de exponenciais. O valor de χ^2 e uma inspeção visual dos resíduos e a função de autocorrelação foram usadas para determinar a qualidade do ajuste. Aproximação para decaimento Mono-exponencial $\text{Fit} = A + B_1 \exp(-t/\tau_1)$ e Bi-exponencial $\text{Fit} = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$ foi utilizada.

Rendimento quântico de fluorescência: os sistemas investigados seguiram o método descrito anteriormente.

6.1.5.1. Experimentos de transferência de elétron em complexos em octa ácido

Os complexos de inclusão em OA dos compostos 3HF e HBO foram utilizados como elétron doador. MV e MP foram utilizados como elétron acceptor. As soluções foram diluídas em solução tampão de tetraborato de sódio em água. Excesso de OA foi utilizado na proporção molar de 3HF-HBO 1:4 OA. Para as medidas de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência estacionária e dinâmica, 1,5 mL da solução contendo o elétron doador foi adicionada em uma cubeta e alíquotas da solução contendo o elétron acceptor foram adicionadas. Para cada alíquota do elétron acceptor adicionada as referidas medidas foram realizadas até não se observar alteração no espectro de emissão de fluorescência. O Cucurbituril foi adiciona à solução final como agente complexante do elétron acceptor.

Tabela 28. Concentrações das soluções de tetraborato de sódio (tampão), 3HF@(OA)₂, HBO@(OA)₂, MV⁺² e MP⁺; e volume das alíquotas de MV⁺² e MP⁺ adicionadas nas soluções dos complexos.

Espécie	Ambiente	Conc. (mol/L)	Alíquota (μL)
Tetraborato de sódio	água	10 mM	-
3HF@(OA)₂	tampão	2,94x10 ⁻⁴	-
MV⁺²	Solução de	4,75x10 ⁻³	1,0, 4,0, 7,0, 10,0, 15,0
MP⁺	3HF@(OA) ₂	4,75x10 ⁻³	e 20,0
HBO@(OA)₂	tampão	1,56x10 ⁻⁵	-
MV⁺²	Solução de	2,35x10 ⁻³	1,0, 4,0, 7,0, 10,0, 15,0
MP⁺	HBO@(OA) ₂	2,35x10 ⁻³	e 20,0
Cucurbituril para 3HF	Tampão	2,32.10 ⁻⁴	20,0
Cucurbituril para HBO	Tampão	3,56.10 ⁻⁴	20,0

6.1.5.2. Experimentos de transferência de energia ressonante de Förster em complexos em octa ácido

As medidas de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência foram realizadas nas mesmas condições/configurações do aparelho, sendo possível, assim, a comparação entre as intensidades dos espectros. Para as medidas de emissão de fluorescência estacionária e dinâmica, salvo quando indicado, 405 nm foi comprimento de onda de excitação.

Experimentos de compatibilidade do sistema: Para as medidas de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência estacionária e dinâmica, 2 mL da Solução Medida 1,2 ou 3 foram adicionadas em uma cubeta. As concentrações estão indicadas na Tabela 29. Excesso de OA foi utilizado na proporção molar de DEA3HF 1:4 OA.

Experimentos de Transferência de Energia Ressonante de Förster: Para as medidas de absorção na região do UV-Vis, emissão de fluorescência estacionária e dinâmica, 1,5 mL da solução contendo o DEA3HF (Solução Medida 4 ou 5) foi adicionada em uma cubeta e alíquotas da solução contendo a Rodamina 6G (Solução Estoque 3 ou 4) foram adicionadas. As concentrações estão indicadas na Tabela 29. Para cada alíquota da Rodamina 6G adicionada as referidas medidas foram realizadas até não se observar alteração no espectro de emissão de fluorescência. Excesso de OA foi utilizado na proporção molar de DEA3HF 1:4 OA.

Tabela 29. Medidas de compatibilidade e Transferência Ressonante de Förster. Concentrações das soluções de tetraborato de sódio (Tampão), DEA3HF, octa ácido (OA), Rodamina 6G (R6G) e volume das alíquotas de Rodamina 6G.

Solução	Ambiente	Espécie (Concentração em mol/L)				Alíquota (x10 ⁻⁶ L)
		DEAF (x10 ⁻⁵)	OA (x10 ⁻⁵)	Tampão (x10 ⁻³)	R6G (x10 ⁻⁵)	
Medidas de Compatibilidade						
Tampão	Água	-	-	10	-	-
Estoque 1	Água	1,56	6,24	10	-	-
Estoque 2	Água	-	-	10	1,56	-
Medida 1	Água	0,78	3,12	10	-	-
Medida 2	Água	-	-	10	0,78	-
Medida 3	Água	0,78	3,12	10	0,78	-
Medidas de FRET						
Medida 4	Água	1,56	6,24	10	-	-
Estoque 3	Água	1,56	6,24	10	4,75	0,5, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0
Medida 5	Etanol	0,52	-	-	-	-
Estoque 4	Etanol	0,52	-	-	1,58	0,5, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0

6.1.6. Experimentos como sensor de vapor

Uma câmara saturada do vapor de ácido e básico foi utilizada para este estudo nos materiais híbridos. A câmara foi purgada por 15 min com N₂ borbulhando as soluções de hidróxido de amônio, ácido acético e ácido clorídrico concentradas para vaporizar. 100mg de material fotoativo em um porta amostra foi disposto na câmara com N₂ borbulhando a solução para vaporizar por 30 min. Mediu-se, nas mesmas condições/configurações dos aparelhos, a DRUV, a Emissão de fluorescência e a Excitação do material fotoativo antes (Inicial) e depois de exposto ao respectivo vapor.

7. REFERÊNCIAS

1. B. Valeur, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 20-33.
2. D. L. K. Pavia, George. S.; Lampman, Gary. M.; James R. V. , 2010.
3. S. J. Strickler and R. A. Berg, *Journal of Chemical Physics*, 1962, **37**, 814-822.
4. B. Valeur, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 72-124.
5. A. K. Satpati, M. Kumbhakar, D. K. Maity and H. Pal, *Chemical Physics Letters*, 2005, **407**, 114-118.
6. M. Susana Diaz, M. Liliana Freile and M. Isela Gutierrez, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009, **8**, 970-974.
7. W. R. Ware and B. A. Baldwin, *Journal of Chemical Physics*, 1964, **40**, 1703-1704.
8. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, 2013.
9. B. Valeur, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 34-71.
10. B. Valeur, in *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 155-199.
11. V. I. Tomin and G. Smolarczyk, *Optics and Spectroscopy*, 2008, **104**, 832-837.
12. A. J. C. Varandas and S. J. Formosinho, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1986, 163-165.
13. N. Suzuki, A. Fukazawa, K. Nagura, S. Saito, H. Kitoh-Nishioka, D. Yokogawa, S. Irle and S. Yamaguchi, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**, 8231-8235.
14. J. E. Kwon and S. Y. Park, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 3615-3642.
15. J. Z. Zhao, S. M. Ji, Y. H. Chen, H. M. Guo and P. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 8803-8817.
16. S. Lochbrunner, A. J. Wurzer and E. Riedle, *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **107**, 10580-10590.
17. O. K. Abou-Zied, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2012, **14**, 2832-2839.
18. S. J. Formosinho and L. G. Arnaut, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1993, **75**, 21-48.
19. B. K. Paul and N. Guchhait, *Journal of Luminescence*, 2014, **153**, 430-438.
20. R. Simkovitch, S. Shomer, R. Gepshtein, D. Shabat and D. Huppert, *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **118**, 1832-1840.
21. S. K. Pal and A. H. Zewail, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 2099-2123.
22. A. Douhal, S. K. Kim and A. H. Zewail, *Nature*, 1995, **378**, 260-263.
23. L. G. Arnaut and S. J. Formosinho, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1993, **75**, 1-20.
24. A. L. Sobolewski and W. G. Domcke, *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **111**, 11725-11735.

25. V. Stefani, A. A. Souto, A. U. Acuna and F. Amatguerri, *Dyes and Pigments*, 1992, **20**, 97-107.
26. C. A. M. Abella, F. S. Rodembusch and V. Stefani, *Tetrahedron Letters*, 2004, **45**, 5601-5604.
27. A. S. Klymchenko and A. P. Demchenko, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 12372-12379.
28. G. L. Zhang, F. B. Xiong, B. Zhang, G. Q. Tang, W. J. Chen, L. Y. Wang and Y. B. Bai, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 2003, **12**, 385-391.
29. G. Zhang, H. Wang, Y. Yu, F. Xiong, G. Tang and W. Chen, *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2003, **76**, 677-681.
30. F. S. Liang, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing and F. S. Wang, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 4-6.
31. J. S. Wu, W. M. Liu, J. C. Ge, H. Y. Zhang and P. F. Wang, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3483-3495.
32. Y.-P. Chan, L. Fan, Q. You, W.-H. Chan, A. W. M. Lee and S. Shuang, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5874-5879.
33. F. S. Rodembusch, F. P. Leusin, L. F. da Costa Medina, A. Brandelli and V. Stefani, *Photochem Photobiol Sci*, 2005, **4**, 254-259.
34. T. Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba and I. Hanazaki, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**, 5730-5735.
35. T. P. Smith, K. A. Zaklika, K. Thakur, G. C. Walker, K. Tominaga and P. F. Barbara, *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, 1992, **65**, 165-175.
36. D. Kuila, G. Kvakovszky, M. A. Murphy, R. Vicari, M. H. Rood, K. A. Fritch, J. R. Fritch, S. T. Wellinghoff and S. F. Timmons, *Chemistry of Materials*, 1999, **11**, 109-116.
37. S. Kim, J. Seo, H. K. Jung, J. J. Kim and S. Y. Park, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 2077-+.
38. S. J. Lim, J. Seo and S. Y. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 14542-14547.
39. A. S. Klymchenko and A. P. Demchenko, *Langmuir*, 2002, **18**, 5637-5639.
40. L. Wang, L. L. Yang and D. R. Cao, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014, **202**, 949-958.
41. J. Sun, T. Yu, H. Yu, M. T. Sun, H. H. Li, Z. P. Zhang, H. Jiang and S. H. Wang, *Analytical Methods*, 2014, **6**, 6768-6773.
42. S. M. Chang, Y. J. Tzeng, S. Y. Wu, K. Y. Li and K. L. Hsueh, *Thin Solid Films*, 2005, **477**, 38-41.

43. K. C. Tang, M. J. Chang, T. Y. Lin, H. A. Pan, T. C. Fang, K. Y. Chen, W. Y. Hung, Y. H. Hsu and P. T. Chou, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 17738-17745.
44. P. T. Chou, S. L. Studer and M. L. Martinez, *Applied Spectroscopy*, 1991, **45**, 513-515.
45. L. Kaczmarek, P. Borowicz and A. Grabowska, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2001, **138**, 159-166.
46. W. Frey, F. Laermer and T. Elsaesser, *Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**, 10391-10395.
47. T. Mutai, H. Tomoda, T. Ohkawa, Y. Yabe and K. Araki, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, **47**, 9522-9524.
48. A. R. Morales, K. J. Schafer-Hales, C. O. Yanez, M. V. Bondar, O. V. Przhonska, A. I. Marcus and K. D. Belfield, *Chemphyschem*, 2009, **10**, 2073-2081.
49. Y. Xu, Q. Liu, B. Dou, B. Wright, J. Wang and Y. Pang, *Advanced Healthcare Materials*, 2012, **1**, 485-492.
50. L. Xiao, J. Tu, S. Sun, Z. Pei, Y. Pei, Y. Pang and Y. Xu, *Rsc Advances*, 2014, **4**, 41807-41811.
51. R. Daengngern and N. Kungwan, *Chemical Physics Letters*, 2014, **609**, 147-154.
52. V. S. Padalkar, P. Ramasami and N. Sekar, *Journal of Luminescence*, 2014, **146**, 527-538.
53. A. Das and S. Ghosh, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**, 2038-2054.
54. Y. Kubo, S. Maeda, S. Tokita and M. Kubo, *Nature*, 1996, **382**, 522-524.
55. R. N. Dsouza, U. Pischel and W. M. Nau, *Chemical Reviews*, 2011, **111**, 7941-7980.
56. L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez and J. M. Lehn, *Angewandte Chemie-International Edition*, 1994, **33**, 2438-2439.
57. T. Arthenengeland, T. Bultmann, N. P. Ernsting, M. A. Rodriguez and W. Thiel, *Chemical Physics*, 1992, **163**, 43-53.
58. Y. Syetov, *Journal of Fluorescence*, 2013, **23**, 689-696.
59. H. Roohi, N. Mohtamedifar and F. Hejazi, *Chemical Physics*, 2014, **444**, 66-76.
60. M. Itoh and Y. Fujiwara, *Journal of the American Chemical Society*, 1985, **107**, 1561-1565.
61. K. P. Ghiggino, A. D. Scully and I. H. Leaver, *Journal of Physical Chemistry*, 1986, **90**, 5089-5093.
62. W. E. Brewer, M. L. Martinez and P. T. Chou, *Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**, 1915-1918.
63. C. A. S. Potter and R. G. Brown, *Chemical Physics Letters*, 1988, **153**, 7-12.
64. A. Pladalmu, *Journal of Organic Chemistry*, 1995, **60**, 5468-5473.

65. D. McMorrow and M. Kasha, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences*, 1984, **81**, 3375-3378.
66. D. McMorrow and M. Kasha, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 5133-5134.
67. B. M. Uzhinov and M. N. Khimich, *Russian Chemical Reviews*, 2011, **80**, 553-577.
68. A. P. Demchenko, A. S. Klymchenko, V. G. Pivovarenko and S. Ercelen, in *Fluorescence Spectroscopy, Imaging and Probes: New Tools in Chemical, Physical and Life Sciences*, eds. R. Kraayenhof, A. J. W. Visser and H. C. Gerritsen, 2002, vol. 2, pp. 101-110.
69. W. H. Liu, Y. Wang, W. J. Jin, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Analytica Chimica Acta*, 1999, **383**, 299-307.
70. K. Das, N. Sarkar, A. K. Ghosh, D. Majumdar, D. N. Nath and K. Bhattacharyya, *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 9126-9132.
71. M. Isaks, K. Yates and P. Kalanderopoulos, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 2728-2730.
72. P. Kalanderopoulos and K. Yates, *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**, 6290-6295.
73. S. H. Xia, B. B. Xie, Q. Fang, G. L. Cui and W. Thiel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 9687-9697.
74. S. Bhagat and A. K. Chakraborti, *Journal of Organic Chemistry*, 2007, **72**, 1263-1270.
75. L. W. Xu, C. G. Xia and L. Li, *Journal of Organic Chemistry*, 2004, **69**, 8482-8484.
76. J. T. Hutt and Z. D. Aron, *Organic Letters*, 2011, **13**, 5256-5259.
77. S. Fioravanti, L. Pellacani, P. A. Tardella and M. C. Vergari, *Organic Letters*, 2008, **10**, 1449-1451.
78. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, B. Visali, A. V. Narsaiah and K. Nagaiah, *European Journal of Organic Chemistry*, 2004, 546-551.
79. J. K. Augustine, Y. A. Naik, A. B. Mandal, N. Chowdappa and V. B. Praveen, *Journal of Organic Chemistry*, 2007, **72**, 9854-9856.
80. Q. S. Guo and J. C. G. Zhao, *Organic Letters*, 2013, **15**, 508-511.
81. S. Kumar and M. Ravikanth, *Rsc Advances*, 2014, **4**, 64204-64213.
82. G. Revelant, S. Dunand, S. Hesse and G. Kirsch, *Synthesis-Stuttgart*, 2011, 2935-2940.
83. C. K. Z. Andrade, S. C. S. Takada, P. A. Z. Suarez and M. B. Alves, *Synlett*, 2006, 1539-1542.
84. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, B. Eeshwaraiah and A. Srinivas, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 1767-1771.
85. A. Domling and I. Ugi, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2000, **39**, 3168-3210.

86. A. Jacobi von Wangelin, H. Neumann, D. Gordes, S. Klaus, D. Strubing and M. Beller, *Chemistry-a European Journal*, 2003, **9**, 4286-4294.
87. A. Kumar and R. A. Maurya, *Synlett*, 2008, 883-885.
88. L. El Kaim, L. Grimaud and J. Oble, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, **44**, 7961-7964.
89. S. V. Ryabukhin, A. S. Plaskon, E. N. Ostapchuk, D. M. Volochnyuk and A. A. Tolmachev, *Synthesis-Stuttgart*, 2007, 417-427.
90. J. Schneider, E. S. Sales, P. R. Livotto, P. H. Schneider and A. A. Merlo, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, **25**, 1493-1503.
91. Y. Bathini, K. E. Rao, R. G. Shea and J. W. Lown, *Chemical Research in Toxicology*, 1990, **3**, 268-280.
92. J. J. Dong, J. Roger, C. Verrier, T. Martin, R. Le Goff, C. Hoarau and H. Doucet, *Green Chemistry*, 2010, **12**, 2053-2063.
93. A. Burger and S. N. Sawhney, *Journal of Medicinal Chemistry*, 1968, **11**, 270-273.
94. M. Tanada, S. Tsujita and S. Sasaki, *Journal of Organic Chemistry*, 2006, **71**, 125-134.
95. H. Nimesh, S. Sur, D. Sinha, P. Yadav, P. Anand, P. Bajaj, J. S. Viridi and V. Tandon, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, **57**, 5238-5257.
96. J. S. Kim, B. Gatto, C. Yu, A. Liu, L. F. Liu and E. J. LaVoie, *Journal of Medicinal Chemistry*, 1996, **39**, 992-998.
97. R. F. Affeldt, A. C. D. Borges, D. Russowsky and F. S. Rodembusch, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 4607-4614.
98. J. F. Wang, Y. B. Li, N. G. Patel, G. Zhang, D. M. Zhou and Y. Pang, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 12258-12261.
99. W. H. Chen, Y. Xing and Y. Pang, *Org Lett*, 2011, **13**, 1362-1365.
100. P. F. Xu, T. Gao, M. H. Liu, H. L. Zhang and W. B. Zeng, *Analyst*, 2015, **140**, 1814-1816.
101. E. J. Dale, N. A. Vermeulen, A. A. Thomas, J. C. Barnes, M. Juricek, A. K. Blackburn, N. L. Strutt, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, S. E. Denmark and J. F. Stoddart, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 10669-10682.
102. C. L. D. Gibb and B. C. Gibb, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2014, **28**, 319-325.
103. D. McMorro and M. Kasha, *Journal of Physical Chemistry*, 1984, **88**, 2235-2243.
104. G. J. Woolfe and P. J. Thistlethwaite, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, **103**, 6916-6923.
105. K. Ding, S. J. Courtney, A. J. Strandjord, S. Flom, D. Friedrich and P. F. Barbara, *Journal of Physical Chemistry*, 1983, **87**, 1184-1188.
106. G. S. Cox and N. J. Turro, *Photochemistry and Photobiology*, 1984, **40**, 185-188.

107. F. A. S. Chipem, S. K. Behera and G. Krishnamoorthy, *Journal of Physical Chemistry A*, 2013, **117**, 4084-4095.
108. K. Liu, X. J. Zhao, Q. X. Liu, J. Z. Huo, H. F. Fu and Y. Wang, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 2014, **138**, 75-79.
109. P. F. Dick, F. L. Coelho, F. S. Rodembusch and L. F. Campo, *Tetrahedron Letters*, 2014, **55**, 3024-3029.
110. T.-I. Kim, H. J. Kang, G. Han, S. J. Chung and Y. Kim, *Chemical Communications*, 2009, 5895-5897.
111. S. Mukherjee and P. Thilagar, *Dyes and Pigments*, 2014, **110**, 2-27.
112. Z. Z. Tu, M. Liu, Y. Qian, G. Q. Yang, M. M. Cai, L. H. Wang and W. Huang, *Rsc Advances*, 2015, **5**, 7789-7793.
113. D. P. Murale, H. Kim, W. S. Choi and D. G. Churchill, *Organic Letters*, 2013, **15**, 3946-3949.
114. E. L. Roberts, J. Dey and I. M. Warner, *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, **101**, 5296-5301.
115. F. Rodriguez-Prieto, J. C. Penedo and M. Mosquera, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1998, **94**, 2775-2782.
116. M. M. Balamurali and S. K. Dogra, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2002, **154**, 81-92.
117. S. Nagaoka, A. Itoh, K. Mukai and U. Nagashima, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 11385-11392.
118. F. S. Rodembusch, F. P. Leusin, L. F. Campo and V. Stefani, *Journal of Luminescence*, 2007, **126**, 728-734.
119. A. S. Klymchenko, G. Duportail, T. Ozturk, V. G. Pivovarenko, Y. Mely and A. P. Demchenko, *Chemistry & Biology*, 2002, **9**, 1199-1208.
120. A. P. Demchenko, *Journal of Fluorescence*, 2010, **20**, 1099-1128.
121. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz and W. Rettig, *Chemical Reviews*, 2003, **103**, 3899-4031.
122. T. A. Fayed and S. S. Ali, *Spectroscopy Letters*, 2003, **36**, 375-386.
123. T. A. Fayed, S. Etaiw and H. M. Khatab, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2005, **170**, 97-103.
124. S. E. D. Etaiw, T. A. Fayed and N. Z. Saleh, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2006, **177**, 238-247.
125. L. Serranoandres, M. Merchan, B. O. Roos and R. Lindh, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 3189-3204.
126. W. Lueder, F. Moll, H. Prigge, H. Boos, W. Luder, W. Nagele and I. Seiboldblankenstein, *Angewandte Chemie-International Edition*, 1961, **73**, 695-706.

127. T. Yoshihara, S. I. Druzhinin and K. A. Zachariasse, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 8535-8539.
128. W. Rettig, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1986, **25**, 971-988.
129. M. K. Singh, H. Pal, A. C. Bhasikuttan and A. V. Sapre, *Photochemistry and Photobiology*, 1998, **68**, 32-38.
130. A. C. Bhasikuttan, D. K. Palit, A. V. Sapre and J. P. Mittal, *Chemical Physics Letters*, 2000, **316**, 67-74.
131. N. M. Kronenberg, M. Deppisch, F. Wurthner, H. W. A. Lademann, K. Deing and K. Meerholz, *Chemical Communications*, 2008, 6489-6491.
132. A. K. Singh, G. Ramakrishna, H. N. Ghosh and D. K. Palit, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 2583-2597.
133. A. Douhal, F. AmatGuerra and A. U. Acuna, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1997, **36**, 1514-1516.
134. N. Alarcos, B. Cohen and A. Douhal, *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 19431-19443.
135. S. R. Samanta, A. Parthasarathy and V. Ramamurthy, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, **11**, 1652-1660.
136. Y. H. Kim, D. W. Cho, M. Yoon and D. Kim, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 15670-15676.
137. E. Hadjoudis, K. Yannakopoulou, S. D. Chatziefthimiou, A. Paulidou and I. M. Mavridis, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2011, **217**, 293-298.
138. P. F. Barbara, P. M. Rentzepis and L. E. Brus, *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**, 2786-2791.
139. S. Nagaoka, H. Uno and D. Huppert, *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**, 4347-4353.
140. E. Arunkumar, C. C. Forbes and B. D. Smith, *European Journal of Organic Chemistry*, 2005, 4051-4059.
141. B. Pahari, S. Chakraborty and P. K. Sengupta, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **1006**, 483-488.
142. J. Ryu, H. W. Kim, M. S. Kim and T. Joo, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, **34**, 465-469.
143. T. Iijima, A. Momotake, Y. Shinohara, T. Sato, Y. Nishimura and T. Arai, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**, 1603-1609.
144. A. Douhal, F. Lahmani and A. H. Zewail, *Chemical Physics*, 1996, **207**, 477-498.
145. X. Q. Wang, H. T. Liu, J. C. Cui, Y. P. Wu, H. Lu, J. Lu, Z. P. Liu and W. J. He, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 1277-1283.

146. A. Mishra, S. Chaterjee and G. Krishnamoorthy, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2013, **260**, 50-58.
147. V. Guallar, M. Moreno, J. M. Lluch, F. AmatGuerrri and A. Douhal, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 19789-19794.
148. M. Krishnamurthy and S. K. Dogra, *Journal of Photochemistry*, 1986, **32**, 235-242.
149. V. Ramamurthy and D. F. Eaton, *Accounts of Chemical Research*, 1988, **21**, 300-306.
150. M. Sowinska and Z. Urbanczyk-Lipkowska, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 2168-2203.
151. V. Ramamurthy and S. Gupta, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 119-135.
152. L. Xu, L. J. Chen and H. B. Yang, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 5156-5170.
153. K. I. Assaf and W. M. Nau, *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**, 394-418.
154. R. Das, G. Duportail, A. Ghose, L. Richert, A. Klymchenko, S. Chakraborty, S. Yesylevskyy and Y. Mely, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 776-784.
155. J. A. Organero, L. Tormo, M. Sanz, A. Roshal and A. Douhal, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2007, **188**, 74-82.
156. M. Sanz, J. A. Organero and A. Douhal, *Chemical Physics*, 2007, **338**, 135-142.
157. V. Ramamurthy, *Accounts of Chemical Research*, 2015, **48**, 2904-2917.
158. N. Jayaraj, S. Jockusch, L. S. Kaanumalle, N. J. Turro and V. Ramamurthy, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 2011, **89**, 203-213.
159. A. Baldrige, S. R. Samanta, N. Jayaraj, V. Ramamurthy and L. M. Tolbert, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1498-+.
160. A. Baldrige, S. R. Samanta, N. Jayaraj, V. Ramamurthy and L. M. Tolbert, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 712-715.
161. M. Porel, S. Jockusch, M. F. Ottaviani, N. J. Turro and V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2011, **27**, 10548-10555.
162. M. Porel, S. Jockusch, A. Parthasarathy, V. J. Rao, N. J. Turro and V. Ramamurthy, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 2710-2712.
163. L. S. Kaanumalle, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb and V. Ramamurthy, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 3674-3675.
164. C. L. D. Gibb and B. C. Gibb, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 11408-11409.
165. V. Ramamurthy, S. Jockusch and M. Pore, *Langmuir*, 2015, **31**, 5554-5570.
166. G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt and W. Verboom, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, **46**, 2366-2393.
167. F. S. Santos, E. Ramasamy, V. Ramamurthy and F. S. Rodembusch, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2014, **13**, 992-996.
168. O. K. Abou-Zied, *Chemical Physics*, 2007, **337**, 1-10.

169. B. Pahari, S. Chakraborty and P. K. Sengupta, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **1006**, 483-488.
170. E. V. Benvenutti, C. C. Moro, T. M. H. Costa and M. R. Gallas, *Quimica Nova*, 2009, **32**, 1926-1933.
171. K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill and T. Mori, *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, **251**, 2562-2591.
172. C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes and C. Sassoie, *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 221-238.
173. U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, *Chemistry of Materials*, 1995, **7**, 2010-2027.
174. L. T. Arenas, T. A. S. Aguirre, A. Langaro, Y. Gushikem, E. V. Benvenutti and T. M. H. Costa, *Polymer*, 2003, **44**, 5521-5525.
175. S. R. Grando, C. M. Pessoa, M. R. Gallas, T. M. Costa, F. S. Rodembusch and E. V. Benvenutti, *Langmuir*, 2009, **25**, 13219-13223.
176. C. J. S. Brinker, G.W., *Sol-Gel Science*, 1990.
177. T. M. H. Costa, H. S. Hoffmann, E. V. Benvenutti, V. Stefani and M. R. Gallas, *Optical Materials*, 2005, **27**, 1819-1824.
178. D. Levy and L. Esquivias, *Advanced Materials*, 1995, **7**, 120-129.
179. O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich and S. Sampath, *Chemistry of Materials*, 1997, **9**, 2354-2375.
180. N. M. Jose and L. Prado, *Quimica Nova*, 2005, **28**, 281-288.
181. C. Airoidi and R. F. de Farias, *Quimica Nova*, 2004, **27**, 84-88.
182. F. A. Pavan, S. A. Gobbi, T. M. H. Costa and E. V. Benvenutti, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, **68**, 199-206.
183. E. J. Nassar, L. R. Avila, P. F. S. Pereira and E. C. O. Nassor, *Quimica Nova*, 2007, **30**, 1567-1572.
184. L. Franken, L. S. dos Santos, E. B. Caramao and T. Benvenutti, *Quimica Nova*, 2002, **25**, 563-566.
185. T. Keeling-Tucker and J. D. Brennan, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 3331-3350.
186. G. A. Baker, S. Pandey, E. P. Maziarz and F. V. Bright, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, **15**, 37-48.
187. C. Rottman, G. S. Grader, Y. DeHazan and D. Avnir, *Langmuir*, 1996, **12**, 5505-5508.
188. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput and J. P. Boilot, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 1969-1994.
189. R. Kulasekharan, N. Jayaraj, M. Porel, R. Choudhury, A. K. Sundaresan, A. Parthasarathy, M. F. Ottaviani, S. Jockusch, N. J. Turro and V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2010, **26**, 6943-6953.

190. R. Kulasekharan, R. Choudhury, R. Prabhakar and V. Ramamurthy, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 2841-2843.
191. A. K. Sundaresan, L. S. Kaanumalle, C. L. D. Gibb, B. C. Gibbb and V. Ramamurthy, *Dalton Transactions*, 2009, 4003-4011.
192. M. Porel, N. Jayaraj, L. S. Kaanumalle, M. Maddipatla, A. Parthasarathy and V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2009, **25**, 3473-3481.
193. H. Y. Gan and B. C. Gibb, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 1395-1397.
194. S. Gupta, A. Adhikari, A. K. Mandal, K. Bhattacharyya and V. Ramamurthy, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 9593-9600.
195. R. Choudhury, A. Barman, R. Prabhakar and V. Ramamurthy, *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**, 398-407.
196. A. K. Sundaresan and V. Ramamurthy, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2008, **7**, 1555-1564.
197. A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, S. Jockusch, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, N. J. Turro and V. Ramamurthy, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 4132-4133.
198. A. K. Sundaresan and V. Ramamurthy, *Organic Letters*, 2007, **9**, 3575-3578.
199. N. Jayaraj, Y. P. Zhao, A. Parthasarathy, M. Porel, R. S. H. Liu and V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2009, **25**, 10575-10586.
200. S. Liu and B. C. Gibb, *Chemical Communications*, 2008, 3709-3716.
201. Y. Cohen, L. Avram, T. Evan-Salem, S. Slovak, N. Shemesh and L. Frish, in *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 197-285.
202. S. M. Liu and B. C. Gibb, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 3574-3576.
203. T. M. H. Costa, M. R. Gallas, E. V. Benvenuti and J. A. H. da Jornada, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, **220**, 195-201.
204. R. M. Almeida and C. G. Pantano, *Journal of Applied Physics*, 1990, **68**, 4225.
205. D. L. Wood and E. M. Rabinovich, *Applied Spectroscopy*, 1989, **43**, 263-267.
206. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 1975.
207. N. Wright and M. J. Hunter, *Journal of the American Chemical Society*, 1947, **69**, 803-809.
208. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 1975.
209. V. V. Moroz, A. G. Chalyi and A. D. Roshal, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **82**, 1464-1469.
210. P. Wang and S. Wu, *Journal of Luminescence*, 1994, **62**, 33 - 39.
211. A. S. Klymchenko and A. P. Demchenko, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, **5**, 461-468.

212. O. A. Kucherak, L. Richert, Y. Mely and A. S. Klymchenko, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 2292-2300.
213. A. S. Klymchenko, V. G. Pivovarenko, T. Ozturk and A. P. Demchenko, *New Journal of Chemistry*, 2003, **27**, 1336-1343.
214. P. T. Chou, M. L. Martinez and J. H. Clements, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 2618-2622.
215. S. Nagaoka, J. Kusunoki, T. Fujibuchi, S. Hatakenaka, K. Mukai and U. Nagashima, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1999, **122**, 151-159.
216. A. Douhal, F. Amatguerri, M. P. Lillo and A. U. Acuna, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1994, **78**, 127-138.
217. F. S. Rodembusch, F. R. Brand, D. S. Correa, J. C. Pocos, M. Martinelli and V. Stefani, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **92**, 389-393.
218. S. M. Ramasamy, V. P. Senthilnathan and R. J. Hurtubise, *Analytical Chemistry*, 1986, **58**, 612-616.
219. Y. A. Dávila, M. I. Sancho, M. C. Almandoz and S. E. Blanco, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, **58**, 1706-1716.
220. N. A. Tyukavkina and N. N. Pogodaeva, *Chemistry of Natural Compounds*, 1971, **7**, 8-11.
221. G. T. Castro, O. S. Giordano and S. E. Blanco, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2003, **626**, 167-178.
222. S. Tiwari, K. K. Ghosh, J. Marek and K. Kuca, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, **55**, 1153-1157.
223. F. Islamoglu, B. Kahveci, M. Ozil and E. Akyuz, *Asian Journal of Chemistry*, 2008, **20**, 3569-3578.
224. F. Islamoglu, B. Kahveci, M. Ozil, E. Akyuz, E. Mentesh and A. P. Ekinci, *Asian Journal of Chemistry*, 2009, **21**, 1453-1459.
225. Q. Ferreira, P. J. Gomes, P. A. Ribeiro, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, O. N. Oliveira, Jr. and M. Raposo, *Langmuir*, 2013, **29**, 448-455.
226. S. Protti, A. Mezzetti, J. P. Cornard, C. Lapouge and M. Fagnoni, *Chemical Physics Letters*, 2008, **467**, 88-93.
227. A. Banerjee and P. K. Sengupta, *Chemical Physics Letters*, 2006, **424**, 379-386.
228. L. Tormo and A. Douhal, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2005, **173**, 358-364.
229. C. Martin, M. Gil, B. Cohen and A. Douhal, *Langmuir*, 2012, **28**, 6746-6759.
230. P. F. Wang and S. K. Wu, *Journal of Luminescence*, 1994, **62**, 33-39.
231. A. S. Klymchenko and A. P. Demchenko, *New Journal of Chemistry*, 2004, **28**, 687-692.

232. E. L. Roberts, J. Dey and I. M. Warner, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**, 19681-19686.
233. S. M. Ormson, R. G. Brown, F. Vollmer and W. Rettig, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 1994, **81**, 65-72.
234. J. R. Dharia, K. F. Johnson and J. B. Schlenoff, *Macromolecules*, 1994, **27**, 5167-5172.
235. A. D. Roshal, J. A. Organero and A. Douhal, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**, 53-59.
236. H. Tang, C. S. de Oliveira, G. Sonntag, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb and C. Bohne, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 5544-5547.
237. V. I. Tomin, *Optics and Spectroscopy*, 2008, **104**, 838-845.
238. A. N. Terenin, *Photonics of Dye Molecules and Related Organic Compounds*, 1967.
239. Dmitriev.Od, D. A. Savelev and A. N. Terenin, *Optics and Spectroscopy-Ussr*, 1965, **18**, 193-195.
240. M. Porel, S. Jockusch, A. Parthasarathy, V. Rao, N. Turro and V. Ramamurthy, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 2710-2712.
241. J. G. Gaudiello, D. Larkin, J. D. Rawn, J. J. Sosnowski, E. E. Bancroft and H. N. Blount, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1982, **131**, 203-214.
242. B. S. Green, M. Rejto, D. E. Johnson, C. E. Hoyle, J. T. Simpson, P. E. Correa, T. I. Ho, F. McCoy and F. D. Lewis, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**, 3325-3331.
243. G. J. Hoytink, *Accounts of Chemical Research*, 1969, **2**, 114-120.
244. J. C. Micheau, G. V. Zakharova and A. K. Chibisov, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 2420.
245. F. Köhn, J. Hofkens and F. C. De Schryver, *Chemical Physics Letters*, 2000, **321**, 372-378.
246. M. Babu, K. Pitchumani and P. Ramesh, *Helvetica Chimica Acta*, 2013, **96**, 1269-1272.
247. A. Fougerousse, E. Gonzalez and R. Brouillard, *The Journal of Organic Chemistry*, 2000, **65**, 583-586.
248. V. G. Pivovarenko, L. Jozwiak and J. Blazejowski, *European Journal of Organic Chemistry*, 2002, 3979-3985.
249. A. Hasan, L. Rasheed and A. Malik, *Asian Journal of Chemistry*, 2007, **19**, 937-948.
250. C. Wurth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles and U. Resch-Genger, *Nature Protocols*, 2013, **8**, 1535-1550.
251. A. Chekalyuk, V. Fadeev, G. Georgiev, T. Kalkanjiev and Z. Nickolov, *Spectroscopy Letters*, 1982, **15**, 355-365.
252. J. N. Demas and G. A. Crosby, *Journal of Physical Chemistry*, 1971, **75**, 991-1024.
253. S. Fery-Forgues and D. Lavabre, *Journal of Chemical Education*, 1999, **76**, 1260-1264.

254. M. S. Wrighton, D. S. Ginley and D. L. Morse, *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, **78**, 2229-2233.

8. ANEXO

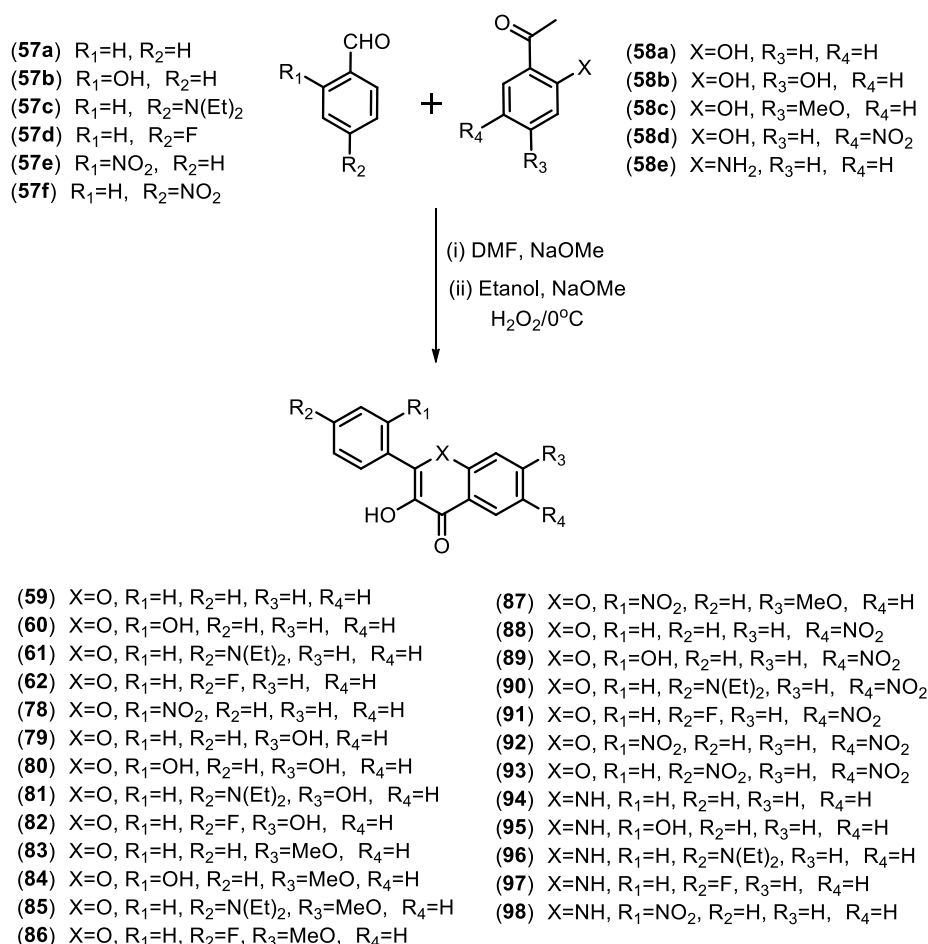
8.1. Discussão da síntese.....	127
8.1.1. Flavonóis	127
8.1.2. Benzazóis.....	133
8.1.3. Chalconas	138
8.2. Dados das sínteses	140
8.2.1. Flavonóis	140
8.2.2. Benzazóis.....	142
8.2.3. Benzaóis Formilados	143
8.2.4. Materiais híbridos	146
8.2.5. Chalconas	148
8.2.6. Demais compostos fotoativos sintetizados	149
8.3. Espectros de reflectância na região do IV.....	152
8.4. Espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C	155
8.5. Efeito da polaridade do solvente.....	181
8.6. Efeito da variação de pH.....	185
8.7. Estudo fotofísico de materiais híbridos fotoativos	187
8.7. Materiais híbridos como sensor de vapor.....	192
8.8. Espectroscopia de emissão de fluorescência resolvida no tempo.....	202
8.8.1. Benzazol em solução.....	202
8.8.2. Complexos em octa ácido	205
8.8.2.1. Octa ácido.....	205
8.8.2.2. Derivados do Flavonol	206
8.8.2.3. Derivados do HBO	213
8.8.2.4. Derivados do HBT.....	223
8.8.3. Transferência de elétron em complexo em Octa ácido	233
8.8.3.1. Solução [Metilviologênio]:[HBO@(OA) ₂].....	233
8.8.3.2. Solução [Metilpiridínio]:[HBO@(OA) ₂]	237

8.8.3.3. Solução [Metilviologênio]:[3HF@(OA) ₂]	241
8.8.3.4. Solução [Metilpiridínio]:[3HF@(OA) ₂]	245
8.8.4. FRET em complexo em octa ácido	248
8.8.4.1. Estudo preliminar	248
8.8.4.2. Solução [DEAF@(OA) ₂]:[R6G] em ~475nm	252
8.8.4.3. Solução [DEAF@(OA) ₂]:[R6G] em 492nm	255
8.8.4.4. Solução [DEAF@(OA) ₂]:[R6G] em ~565nm	258
8.8.4.5. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em ~515nm	261
8.8.4.6. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em 529nm	264
8.8.4.7. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em ~550nm	266
8.8.4.8. Solução de Rodamina 6G	269

8.1. DISCUSSÃO DA SÍNTESE

8.1.1. Flavonóis

Esquema sintético para obtenção dos flavonóis (**59-62** e **78-98**) a partir de derivados da 2'-hidroxiacetofenona (**57a-f**) e do benzaldeído (**58a-e**) foi realizado a partir de metodologias estabelecidas na literatura e está apresentado abaixo (Esquema A1).^{1,2} Salienta-se que neste esquema estão também apresentados compostos que não foram possíveis de se obter na sua forma pura, sendo assim não utilizados nos estudos apresentados na tese.



Esquema A1. Obtenção dos flavonóis **59-62** e **78-98**.

A obtenção do flavonol a partir da reação de epoxidação da chalcona com peróxido de hidrogênio em meio alcalino é conhecida como reação de Algar, Flynn e Oyamada (AFO).³ Nesse caso o epóxido é um intermediário de reação, seguido pela abertura do anel oxirano

1. T. Ozturk, A. S. Klymchenko, A. Capan, S. Oncul, S. Cikrikci, S. Taskiran, B. Tasan, F. B. Kaynak, S. Ozbey and A. P. Demchenko, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 10290-10299.
2. S. M. Ormson, R. G. Brown, F. Vollmer and W. Rettig, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1994, **81**, 65-72.
3. M. A. Smith, R. M. Neumann and R. A. Webb, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, **5**, 425-426.

provocado pelo ataque do fenóxido e consequente reação de oxidação.⁴ O mecanismo de reação de síntese de Flavonol pode ser descrito genericamente pelas seguintes etapas (Esquema A2):⁵

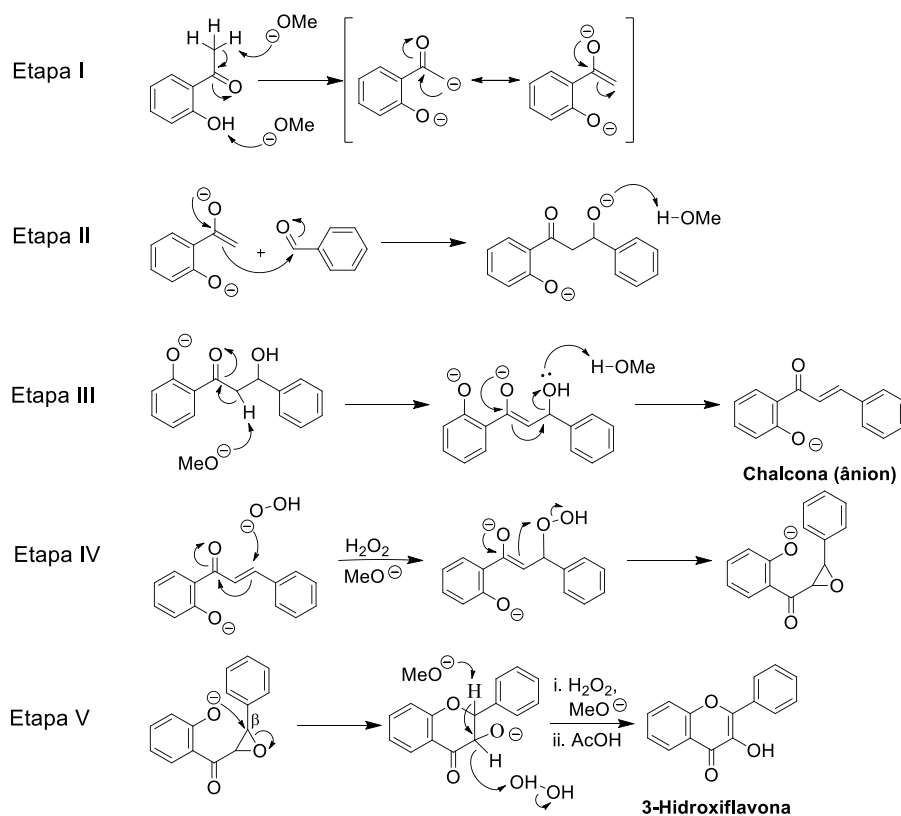
(Etapa I) Formação do íon enolato, que ocorre pela reação do hidrogênio de caráter ácido da metila com a base metóxido. O carbânion é estabilizado pela ressonância com a carbonila;

(Etapa II) Formação do aldol a partir do ataque nucleofílico ao carbono do aldeído;

(Etapa III) Formação da ligação dupla alfa-beta carbonila pela eliminação do hidrogênio alfa e do grupo OH em posição beta. Esse intermediário é conhecido como chalcona;

(Etapa IV) Epoxidação da ligação dupla;

(Etapa V) Ataque do fenóxido ao carbono beta à carbonila. Fechamento do anel heterocíclico de seis membros e abertura do anel oxirano. Eliminação de hidrogênio e formação do Flavonol.



Esquema A2. Proposta de mecanismo para a reação do tipo AFO.

4. M. Bennett, A. J. Burke and W. Ivo O'Sullivan, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 7163-7178.

5. (a) F. Gao, K. F. Johnson and J. B. Schlenoff, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, 269-273. (b) T. A. Geissman and D. K. Fukushima, *Journal of the American Chemical Society*, 1948, **70**, 1686-1689. (c) F. M. Dean and V. Podimuang, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1965, 3978. (d) I. E. Serdiuk, A. D. Roshal and J. Błażejowski, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2014, **50**, 396-403.

Com o objetivo da obtenção de diferentes derivados do flavonol, três metodologias foram utilizadas nesta Tese, denominadas para melhor discussão, de Experimentos 1-3 (Tabelas A1 e A2), visando a otimização das diferentes etapas do procedimento de síntese tanto quanto as quantidades de reagentes e solventes e sua ordem de adição. A partir das três metodologias empregadas, ao final do procedimento de síntese, após a neutralização, houve a formação de precipitado. Este, por sua vez, foi filtrado do bruto de reação ou extraído com solvente. O procedimento de purificação também foi otimizado de acordo com as características do produto formado, sendo empregadas as técnicas de cromatografia em coluna, lavagem com solvente ou recristalização. Detalhes de cada procedimento podem ser encontrados no procedimento experimental.

Assim os compostos **59-62** foram obtidos com rendimentos entre 12 e 47%, sendo o Experimento 1 a melhor opção, com exceção do composto **62** em que o Experimento 2 foi mais eficaz. Já os compostos **83, 87 e 96** foram obtidos com rendimentos inferiores a 5%.

O procedimento otimizado dos Experimentos 1 e 2 quando aplicado para a obtenção dos demais derivados de flavonol resultou em uma mistura complexa de produtos, observados por cromatografia em camada delgada a partir da análise do bruto de reação. Assim, a terceira metodologia empregada (Experimento 3) visou diferentes rotas de purificação, porém sem sucesso de obtenção do composto puro para todos os casos. Na Tabela A2 estão indicadas as técnicas empregadas nas tentativas de purificação. Aqui cabe ressaltar que as metodologias empregadas para a purificação dos compostos ocorreu de forma independente e não de forma consecutiva, isto é, para o composto **59** tentou-se lavagem com diferentes solventes e temperaturas, cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente e recristalização utilizando metanol, sem que isso fosse realizado em sequência.

Para os compostos **79-82** observou-se que o meio reacional ficou escuro, indicando oxidação da acetofenona, sem a formação do precipitado característico nos demais procedimentos. Segundo a literatura, tal fato está relacionado ao grupo OH (R_3 do precursor **58b**), que deve estar protegido nesse tipo de reação.⁶ Por esse fato, optou-se por utilizar um precursor com o grupo metóxi (precursor **58c**) para dar continuidade à síntese.

6. B. K. Sarojini, B. Narayana, B. V. Ashalatha, J. Indira and K. G. Lobo, *Journal of Crystal Growth*, 2006, **295**, 54-59.

Tabela A1. Solventes ou mistura de solventes utilizados em diferentes tentativas de purificação dos brutos reacionais obtidos via Experimento 3.

Tentativa de purificação: Lavagem							
Produto	Solvente						
	iPrOH	MeOH	H ₂ O	Heptano	AcOEt	EtOH	
59	X	X					
61			X	X			
78	X						
83			X				
84	X		X	X	X		
85	X		X		X		X
86			X				
87	X						
94							X
95, 97 e 98	X		X				

Tentativa de purificação: Extração sólido-líquido					
Produto	Solvente				
	iPrOH	Acetona	CH ₂ Cl ₂	AcOEt	EtOH
78	X	X			
84		X	X	X	
88-93			X		
94	X	X	X		X
95 e 98				X	

Tentativa de purificação: Cromatografia em coluna				
Produto	Solvente/Mistura de Solventes			
	CH ₂ Cl ₂	Hexano/AcOEt (1:1)	Hexano/AcOEt/MeOH (10:5:1)	AcOEt/EtOH (1:1)
59, 85, 87 e 94	X			
60		X		
61	X	X		
78 e 83		X		
84			X	
86		X		
88-93		X		

Tentativa de purificação: Recristalização							
Produto	Solvente						
	iPrOH	MeOH	Hexano	Heptano	Octano	EtOH	DMF
59		X					
60			X	X	X		
61			X		X		
87 e 78	X						
94		X		X		X	X
84 e 95-98	X			X			

Os compostos **84-86** não foram obtidos puros e **83** e **87** foram obtidos com baixo rendimento. Segundo a literatura,⁴ a presença do grupo metóxi na estrutura química desse precursor, por essa rota sintética, favorece a formação da aurona (Figura A1), pelo ataque ao carbono alfa, descrito na etapa 5 no mecanismo proposto (Esquema A2). Dos compostos **94-98** desejados, apenas o **96** foi obtido e com rendimento baixo. Segundo relatos, os derivados do precursor **58e** podem ser obtidos por outra rota sintética com melhores

rendimentos.⁷ Devido a dificuldade em obtenção dos compostos também se estudou a formação de derivados de chalcona, com o objetivo de otimizar sua obtenção. Cabe ressaltar que as chalconas são interessantes por permitirem a obtenção de diversas estruturas (Figura A1). Não se optou por isolar e oxidar a chalcona, tendo em vista a formação de diversos intermediários reportados na literatura.⁴

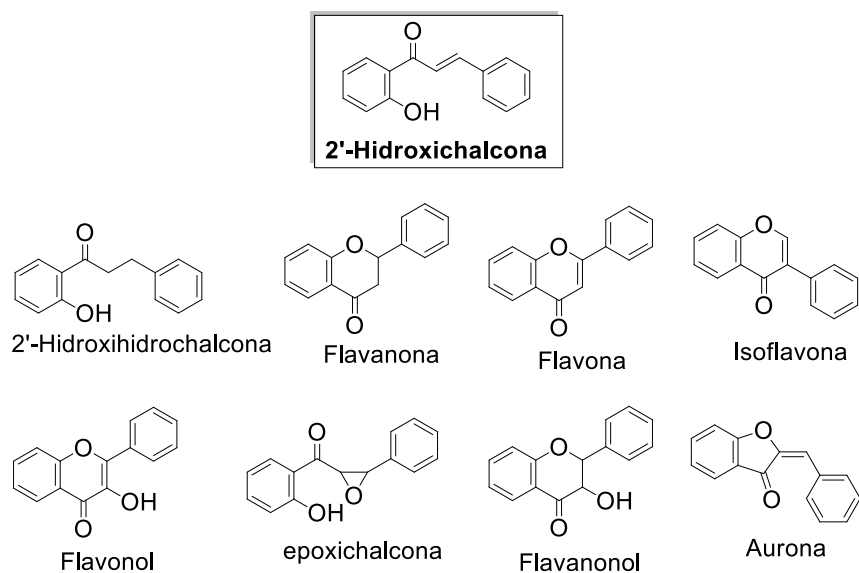


Figura A1. Possibilidades de formação de compostos a partir da chalcona.

A partir da obtenção dos produtos desejados, fez-se necessário a sua caracterização física e espectroscópica. Os compostos **59-62** são sólidos em temperatura ambiente e apresentam ponto de fusão de acordo com a literatura, conforme apresentado na seção experimental desta Tese. A caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) não apresentou os sinais característicos dos precursores, tais como estiramento CH alifático (2900 cm^{-1}) da acetofenona e estiramento CH do aldeído (2720 e 2820 cm^{-1}). Nos espectros de FTIR dos compostos **59-62** se observa que a intensidade relativa do estiramento OH (ca. 3100 cm^{-1}) é maior no composto **60** devido à presença do grupo fenol. O composto **61** apresenta uma banda de absorção em ca. 2900 cm^{-1} relativo ao estiramento CH alifático do grupamento dietilamino. Os compostos **59-62** apresentam bandas localizadas em torno de 1600 cm^{-1} referentes ao estiramento C=O e em 1560 cm^{-1} referentes ao estiramento C=C.

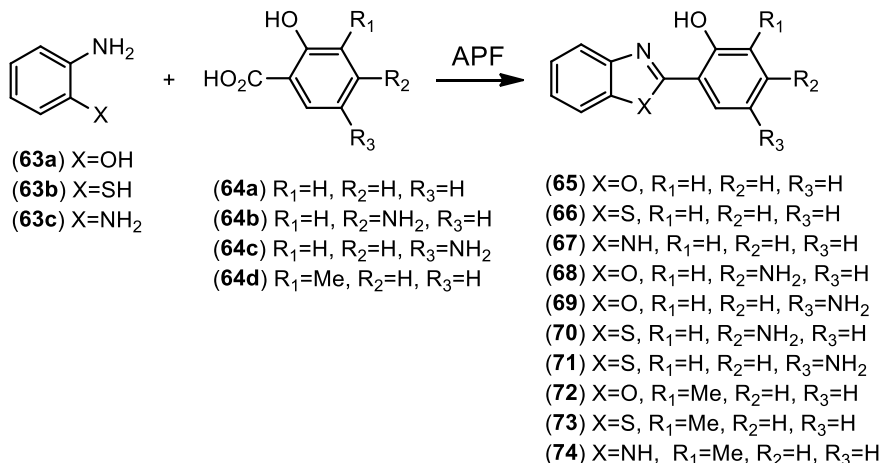
Na análise de RMN de ^1H do **59** foi possível verificar a presença de 5 sinais entre 7 e 8 ppm referente aos 9 hidrogênios aromáticos e um sinal alargado em 9,55 referente ao OH. A resolução do equipamento não permitiu identificar claramente os sistemas de acoplamento

7. (a) M. D. Bilokin, V. V. Shvadchak, D. A. Yushchenko, A. S. Klymchenko, G. Duportail, Y. Mely and V. G. Pivovarenko, *Tetrahedron Letters*, 2009, **50**, 4714-4719. (b) D. A. Yushchenko, M. D. Bilokin, O. V. Pyvovarenko, G. Duportail, Y. Mely and V. G. Pivovarenko, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 905-908.

entre os hidrogênios. Na análise de RMN de ^{13}C foi observado o sinal correspondente ao carbono carbonílico em 173 ppm e os outros 14 sinais dos carbonos aromáticos entre 118 e 145 ppm.

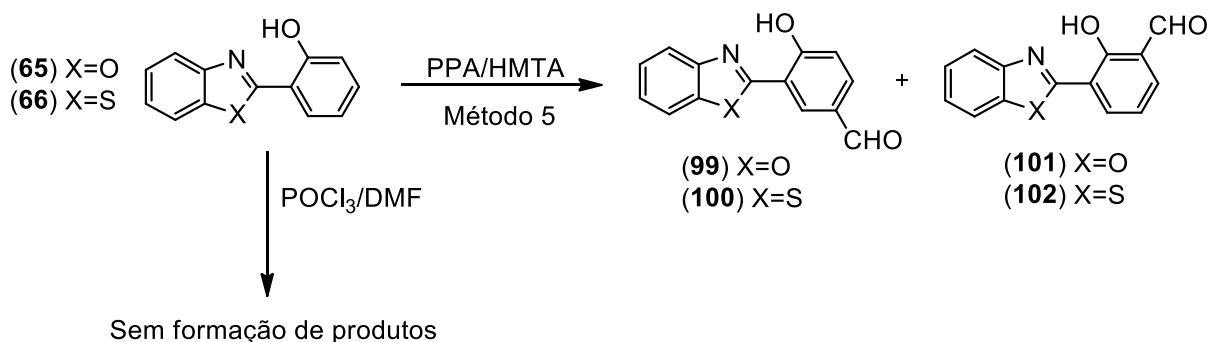
8.1.2. Benzazóis

Os benzazóis (**65-74**) foram obtidos pela reação de condensação dos respectivos derivados de aminofenol (**63a-c**) e ácido benzoico (**64a-d**) em ácido polifosfórico (APF), conforme representado no Esquema A3.⁸



Esquema A3. Esquema sintético de obtenção dos benzazóis **65-74**.

Os compostos **99** e **100** foram obtidos por reação de formilação do respectivo benzazol, conforme representado no Esquema A4. Esta metodologia sintética via reação de Duff levou a formação de dois regioisômeros, devido à competição de formilação nas posições 3' e 5'.⁹ A purificação por cromatografia em coluna, utilizando tanto sílica como alumina básica como fases estacionárias e utilizando diferentes composições de eluente foi ineficaz. Salienta-se ainda que a mesma derivatização foi tentada sem sucesso via reação de Vilsmeier-Haack.



Esquema A4. Metodologias sintéticas de formilação dos benzazóis **65-66**.

Na Figura A2 estão apresentados os espectros de RMN de ¹H dos produtos obtidos pela formilação dos precursores **65** e **66**. É possível observar para os produtos **99** e **100**, sinais relativos aos hidrogênios aromáticos entre 6,5 e 8,5 ppm, ao hidrogênio do grupo formil nas

8. E. Barni, P. Savarino, M. Marzona and M. Piva, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1983, **20**, 1517-1521.

9. R. F. Affeldt, A. C. D. Borges, D. Russowsky and F. S. Rodembusch, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 4607-4614.

posições 3' (ca. 10,5 ppm) e 5' (ca. 10 ppm), ao hidrogênio do grupo fenol em 12,3 ppm e 12,1 ppm, dependendo da substituição do grupo formil no anel aromático. Para os compostos **100** e **102**, o hidrogênio do grupo fenol localiza-se em torno de 13 ppm. Como os valores obtidos pela integração dos sinais referentes ao hidrogênio do grupo formil não indicam uma razão 1:1 e não se fez presente dois sinais de singlete acima de 8,5 ppm, característico de dupla formilação em 3' e 5', acredita-se que existe uma mistura dos compostos **99** com **101** e **100** com **102**, ou seja, derivados monoformilados nas posições 3' ou 5'.

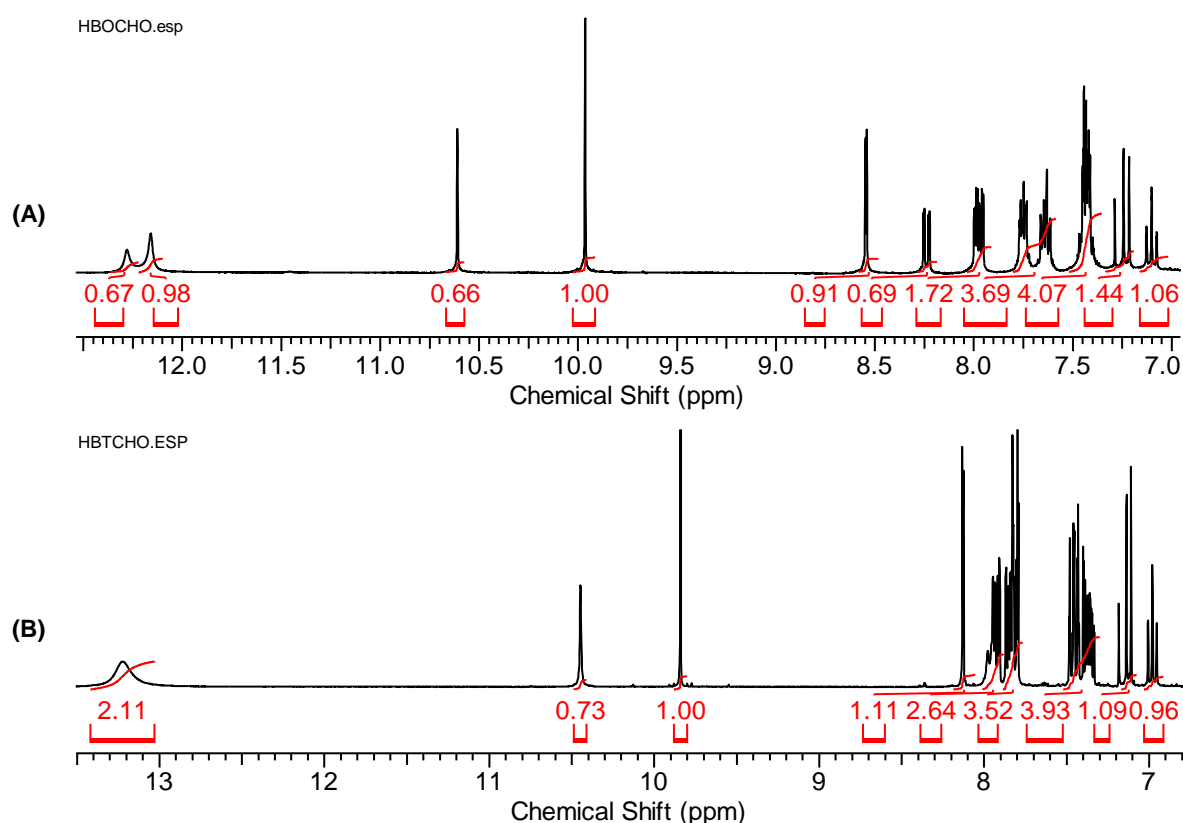
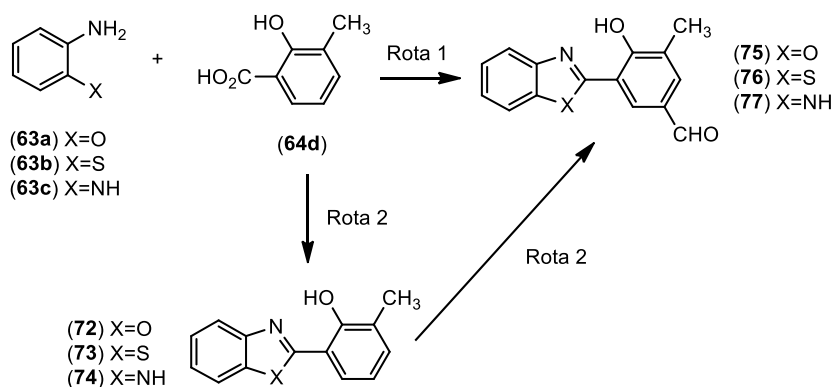


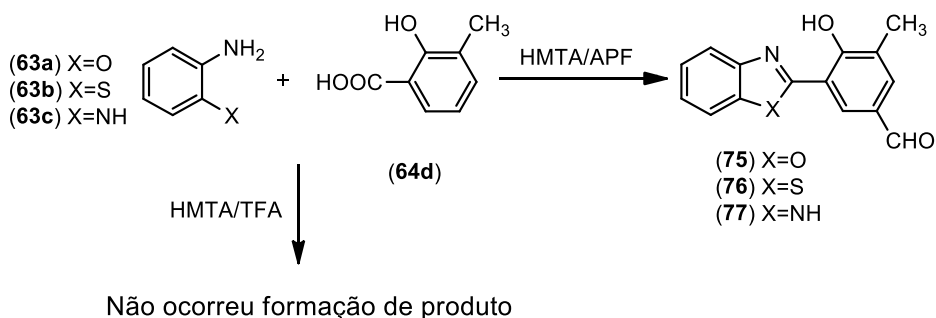
Figura A2. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) da mistura de (A) **99** com **101** e (B) **100** com **102**.

Como houve a formação do derivado formilado, mesmo que em mistura de isômeros (**99-102**), se optou pela utilização de um precursor que tenha substituinte na posição 3'. Assim, utilizou-se o ácido 3-metilsalicílico (**64d**). A partir deste precursor, estudou-se a obtenção de uma série de novos derivados monoformilados ($\text{X}=\text{O}$, S e NH) através de duas rotas distintas, apresentadas no Esquema A5.



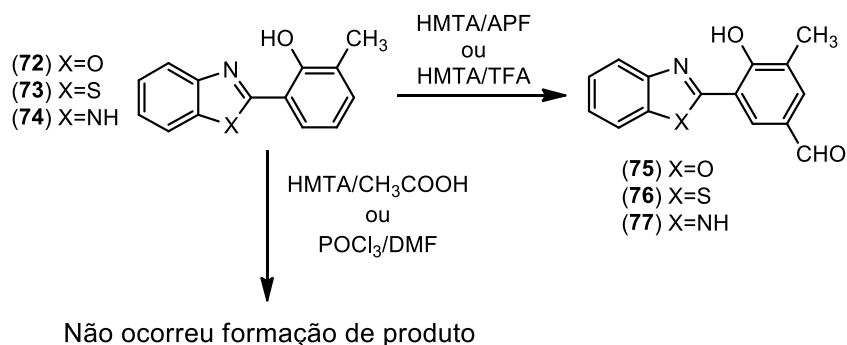
Esquema A5. Diferentes rotas sintéticas utilizadas para obtenção dos derivados de benzazol formilados **75-77**.

A rota sintética 1, apresentada no Esquema A6 foi realizada adicionando o agente formilante hexametilenotetramina (HMTA) no mesmo frasco de reação para obtenção do benzazol. Nesta metodologia foram testados o ácido polifosfórico (APF) e o ácido trifluoroacético (TFA). A utilização de APF gerou diversos subprodutos e precursor não formilado durante o processo de purificação. Além disso, com a utilização de TFA não foi observado a formação do precursor benzazólico ou de seu derivado formilado.



Esquema A6. Rota sintética 1 proposta para obtenção dos derivados formilados **75-77**.

Por outro lado, a rota sintética 2 apresentada no Esquema A7 foi realizada a partir da utilização do precursor benzazólico purificado. Nesta segunda metodologia diversos agentes formilantes foram testados. Na reação de Duff se utilizou HMTA como agente formilante e na reação de Vilsmeier-Haack o agente formilante foi gerado *in situ* via formação do reagente de Vilsmeier, obtido pela adição de POCl_3 em DMF.



Esquema A7. Rota sintética 2 proposta para obtenção dos derivados formilados **75-77** utilizando diferentes agentes formilantes.

A utilização de APF como solvente e HMTA como agente formilante apresentou rendimento semelhante ao obtido na reação *one-pot* previamente descrita, não demonstrando assim vantagem a etapa de purificação do derivado benzazólico **72-74**. Utilizando ácido acético como solvente, não houve consumo de reagente ou formação de produto. Por outro lado, a utilização de ácido trifluoracético como solvente, demonstrou ser muito vantajosa devido aos elevados rendimentos com utilização de temperatura branda, em relação ao APF. Porém nessa etapa a reação de hidrólise foi realizada à quente, formando cristais brancos que foram filtrados em pequena camada de sílica e lavados com água para obtenção do respectivo produto puro. Considerando a reação de Vilsmeier-Haack utilizando POCl₃ em DMF, não houve consumo de reagente ou formação de produto mesmo após diversos dias de reação.

Neste momento é importante salientar que as metodologias presentes na literatura são geralmente relatadas para a síntese de apenas um derivado de benzazol formilado.¹⁰⁻¹⁷ A abordagem sintética utilizando APF e HMTA envolve reagentes estáveis, de baixo custo e menos tóxico^{11,12,15,17} com rendimentos similares ou maiores⁹⁻¹¹ utilizando duas etapas de síntese comparada às 3-4 etapas geralmente aplicadas na obtenção dessa classe de compostos.^{9-12,16} Além disso, esta metodologia permitiu simplificar o processo de purificação em relação aos relatados na literatura.

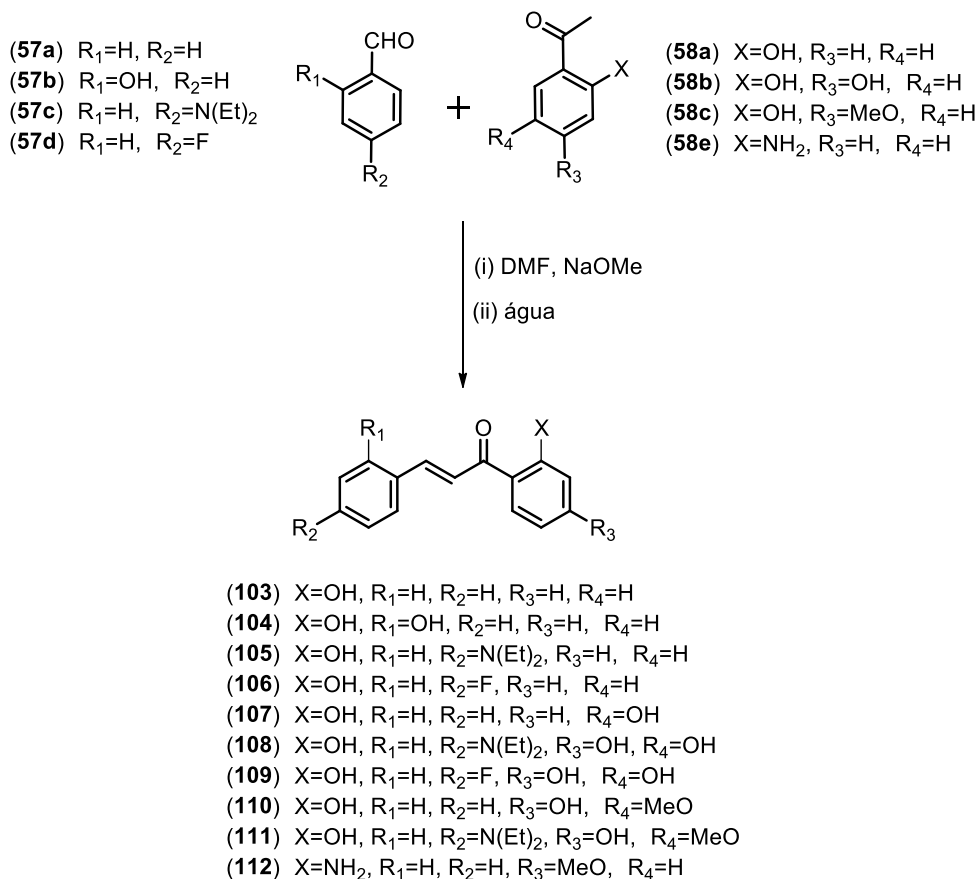
10. J. Seo, S. Kim, S. Park and S. Y. Park, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2005, **26**, 1706-1710.
11. J. Seo, S. Kim and S. Y. Park, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 11154-11155.
12. G. Q. Yang, K. Zhang, F. B. Gong, M. Liu, Z. P. Yang, J. S. Ma and S. Y. Li, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, **155**, 848-853.
13. J. F. Wang, Y. B. Li, N. G. Patel, G. Zhang, D. M. Zhou and Y. Pang, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 12258-12261.
14. W. H. Chen, Y. Xing and Y. Pang, *Org Lett*, 2011, **13**, 1362-1365.
15. J. F. Wang, Y. B. Li, E. Duah, S. Paruchuri, D. M. Zhou and Y. Pang, *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, **2**, 2008-2012.
16. C. C. Hsieh, Y. M. Cheng, C. J. Hsu, K. Y. Chen and P. T. Chou, *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**, 8323-8332.
17. P. F. Xu, T. Gao, M. H. Liu, H. L. Zhang and W. B. Zeng, *Analyst*, 2015, **140**, 1814-1816.

No que tange à caracterização espectroscópica dos derivados formilados, os compostos **65-71**, já relatados na literatura, foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e os novos compostos **72-74** e **75-77** foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C , além de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) com resultados apresentados em anexo. A partir da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR), os compostos **72-74** e **75-77** apresentaram sinais referentes aos estiramentos do grupo C=N (ca. 1620 cm^{-1}), característico do núcleo azólico, e da ligação C-O (ca. 1250 cm^{-1}). Os derivados imidazólicos **72** e **77** apresentaram sinal de estiramento N-H em ca. 3300 cm^{-1} . Os derivados **75-77** apresentaram os sinais de estiramento simétrico e assimétrico de CH de aldeído (2815 e 2715 cm^{-1}) e estiramento C=O (ca. 1690 cm^{-1}).

Para exemplificar, os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do composto **76** será discutido aqui. Na análise de RMN de ^1H foi possível verificar a presença de um singlete localizado em 2,4 ppm referente ao hidrogênio do grupamento CH_3 , e um singlete em 9,9 ppm referente ao hidrogênio de aldeído e 6 sinais entre 7 e 9 ppm referente aos 6 hidrogênios aromáticos, a saber: tripletes em 7,4 ppm referente ao hidrogênio da posição 6, e em 7,5 ppm, referente ao hidrogênio da posição 5; dubletes em 7,92 e 7,98 ppm, referentes aos hidrogênios das posições 4 e 3, respectivamente e singletes em 8,0 e 7,8 ppm, referentes aos hidrogênios das posições 1 e 2, respectivamente. Já no espectro de RMN de ^{13}C pode ser observado os sinais correspondentes ao carbono carbonílico localizado em 190 ppm, do anel tiazólico em 168 ppm, dos carbonos aromáticos entre 116 e 145 ppm (12 sinais) e do carbono metílico localizado em 16 ppm.

8.1.3. Chalconas

Esquema sintético para obtenção das chalconas (**103-112**) a partir de derivados da 2'-hidroxiacetofenona (**58a-e**) e do benzaldeído (**57a-d**) (Esquema A8).¹²³



Esquema A8. Obtenção das chalconas **103-112**.

Com o objetivo de otimizar a primeira etapa de síntese dos flavonóis, a obtenção de diferentes derivados da chalcona foi realizada. Os Experimentos 16-19 visaram a otimização das quantidades de reagentes e solventes, sua ordem de adição e a temperatura do sistema. Ao final do procedimento de síntese, após a neutralização, houve a formação de precipitado. Este foi filtrado do bruto de reação ou extraído com solvente. O procedimento de purificação também foi otimizado de acordo com as peculiaridades do composto desejado, sendo empregadas as técnicas de cromatografia em coluna, lavagem com solvente e recristalização.

O Experimento 16 não foi eficaz, pois não houve consumo de reagente e formação de produto. No Experimento 17 foi otimizada (i) a ordem de adição: DMF, MeONa, acetofenona, aldeído; (ii) tempo e quantidade de solvente. Pode-se verificar que os compostos **106-109** (derivados do precursor **58b**) não foram formados. Observou-se que o meio reacional ficou escuro sem a formação do precipitado característico nos demais procedimentos. Segundo a

literatura, tal fato está relacionado ao grupo OH (R3 do precursor **58e**), que deve estar protegido nesse tipo de reação.⁶ Por esse fato, optou-se por utilizar um precursor com o grupo metóxi (precursor **58c**) para dar continuidade à síntese.

Os compostos foram obtidos pelo Experimento 18 por purificação por lavagem do sólido com etanol gelado em poucas quantidades. Etanol em temperatura ambiente ou em grandes quantidades solubiliza totalmente o sólido. Os rendimentos não foram determinados. Considerando a obtenção do flavonol, a chalcona deve ser dissolvida em álcool, conforme será discutido, e testes de solubilização indicaram o etanol melhor solvente que o metanol.

No Experimento 19 foi incrementado o volume de solvente e a temperatura do meio reacional. A purificação se fez por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente.

8.2. DADOS DAS SÍNTESES

8.2.1. Flavonóis

8.2.1.1. Experimento 1.

Os dados para cada procedimento estão listados na Tabela A2. Em um balão foi adicionado DMF seco e o metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de 2-hidroxiacetofenona e 4,20 mmol de benzaldeído. Agitado em temperatura de 25 °C durante o tempo indicado na Tabela A2. O precipitado formado foi dissolvido em etanol e adicionou-se metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se água e neutralizou-se com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água gelada e seco.

Tabela A2. Dados do procedimento de síntese dos flavonóis Experimento 1.

Composto	DMF	NaOMe	Agitação	Etanol	NaOMe	Água	Rendimento
	ml	mmol	h	ml	mmol	ml	%(g)
59	3	13,02	1,5	5	4,32	7	28 (0,275)
60	1,5	21,85	0,5	7	4,94	25	-
	2	23,83	1,5	6	4,44	10	19 (0,196)
61	3	12,90	2	5	7,15	5	47 (0,610)
62	3	13,85	1	5	4,53	7	14 (0,145)

8.2.1.2. Experimento 2.

Os dados para cada procedimento estão listados na Tabela A3. Em um balão foi adicionado o DMF seco e o metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de 2-hidroxiacetofenona e 4,20 mmol de benzaldeído. Agitado conforme tempo e temperatura indicados na Tabela A3. O precipitado formado foi dissolvido em etanol e adicionou-se metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até a temperatura de refluxo pelo tempo indicado na tabela. Após a mistura foi resfriada, adicionou-se de água e neutralizou-se. O método de purificação está indicado para cada composto na Tabela A4.

Tabela A3. Dados do procedimento de síntese dos flavonóis Experimento 2.

Produto	DMF	NaOMe	Agitação	Temperatura	EtOH	NaOMe	H ₂ O ₂	Refluxo	Água	Neutralização
	ml	mmol	h	°C	ml	mmol	mmol	min	ml	
59	2	12,80	18	25	6	4,50	5,88	60	60	AcOH
62	4	12,60	16	25	6	4,44	8,40	10	25	AcOH
83	2	12,80	1	40	5	4,26	12,6	15	10	AcOH
	3	12,60	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
87	6	12,60	2	40	5	4,20	12,6	15	5	HCl
96	3	16,80	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH

Tabela A4. Formas de purificação utilizada no Experimento 2.

Produto	Formas de purificação	Rendimento % (g)
59	Cromatografia em coluna. Diclorometano como eluente.	12 (0,110)
62	Cromatografia em coluna. Diclorometano como eluente.	28 (0,300)
83	Lavagem do precipitado com isopropanol.	Menor que 5%
	Lavagem do precipitado com água.	
87	Adicionou-se isopropanol ao bruto. Filtrou-se o precipitado	
96	Lavagem do precipitado com água.	

8.2.1.3. Experimento 3.

Mesmo procedimento que o Experimento 2, porém as diferentes formas de purificação não levaram ao produto puro. Dados indicados na Tabela A5.

Tabela A5. Dados do procedimento de síntese dos flavonóis pelo Experimento 3.

Produto	DMF	NaOMe	Agitação	Temperatura	Etanol	NaOMe	H ₂ O ₂	Refluxo	Água	Neutralização
	ml	mmol	h	°C	ml	mmol	mmol	min	ml	
59	4	12,60	17	25	6	5,02	8,40	10	60	AcOH
60	4	12,60	17	25	6	4,59	8,40	10	25	AcOH
61	4	12,80	17	25	6	4,27	8,40	10	25	AcOH
78	3	12,60	2	40	5	4,20	12,6	15	5	HCl
79	4	12,80	16	25	6	4,34	8,40	10	25	AcOH
	2	17,09	1	25	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
80	4	12,90	16	25	6	4,22	8,40	10	25	AcOH
84	3	16,87	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
	3	12,67	1,5	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
	2,5	16,80	2,5	40	5	4,20	15,8	40	2	HCl
85	3	12,74	2	40	5	4,16	12,6	15	5	AcOH
86	3	12,67	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
87	3	12,60	3	40	5	-	15,8	45	-	HCl
88	3	6,30	4	40	3	2,10	7,9	180	5	HCl
89	3	6,30	4	40	2	2,10	7,9	180	5	HCl
90	4	6,30	5	40	2 + 2 MeOH	2,10	7,9	120	5	HCl
91	3	6,30	4	40	3	2,10	7,9	180	5	HCl
92	4,5	6,30	4	40	6 + 6 MeOH	2,10	7,9	120	5	HCl
93	4,5	6,30	3	40	3 + 6 MeOH	2,10	7,9	120	5	HCl
94	2	16,96	0,5	40	10	4,52	12,6	15	5	AcOH
	4	16,80	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
	5	33,60	2	40	3	-	78,5	-	-	HCl
	4	17,41	1	40	3,5	-	58,9	-	-	HCl
	5	16,80	2	40	5	-	34,4	-	-	HCl
95	3	21,00	2	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
	2,5	21,00	2	40	5	4,20	15,8	45	2	HCl
97	3	16,80	4	40	5	4,20	12,6	15	5	AcOH
98	3	16,80	3	40	5	4,20	15,8	35	-	HCl

8.2.2. Benzazóis

8.2.2.1. Experimento 4

Em um balão foi adicionado os derivados do ácido salicílico e do aminofenol, seguido de ácido polifosfórico, nas quantidades indicadas na Tabela A6. A mistura foi agitada à 120 °C e depois à 170°C pelo tempo indicado na Tabela A6. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando o eluente indicado na Tabela A6.

Tabela A6. Dados do procedimento de síntese dos benzazóis pelo Experimento 4.

Produto	Ác. Salicílico		Amino		APF ml	120 °C	170 °C	Eluente	Rendimento
	mmol	g	mmol	g		Tempo (h)	Tempo (h)		% (g)
65	13	1,79	13	1,42	10	2	2	Diclorometano	43 (2,96)
	20	2,76	20	2,18	10	-	4		-
68	20	3,06	22	2,39	15	-	5	Diclorometano	60
69	20	3,06	22	2,39	15	-	5	Diclorometano	62
72	22,03	3,3526	20,05	2,1886	10	-	5	AcOEt/Hexano 5%	22 (0,1282)
	67,2	10,22	66,5	7,2592	42	2	3		58 (8,74)
	10,99	1,672	14,1	1,544	25	2	2		-
	22,02	3,3506	20,01	3,083	10	-	5		-
66	40	5	44	6,1	25	2	3	Diclorometano	35 (3,21)
70	20	3,06	22	3,05	15	-	5	Diclorometano	58
71	20	3,06	22	3,05	15	-	5	Diclorometano	65
73	22,04	3,3535	20,00	2,77	10	-	5	AcOEt/Hexano 5%	62 (0,3640)
	69,6	10,59	59,4	8,23	42	2	3		-
67	40	4,33	44	6,1	25	-	5	Diclorometano	30
74	43,97	6,69	40,04	4,33	25	-	5	Diclorometano	41 (0,2531)
	43,97	6,69	40,04	4,33	25	-	5		49
	67	10,25	48	7,3085	42	2	3		25 (3,75)
	40	4,33	44	6,69	25	-	5		-

8.2.3. Benzaóis Formilados

8.2.3.1. Experimento 5: Formilação do HBO/HBT (APF)

Em um balão foi adicionado os derivados do Benzazol **65** e **66** e hexametilenotetramina (HMTA), seguido de ácido polifosfórico, nas quantidades indicadas na Tabela A7. A mistura foi agitada na temperatura e tempo indicados na Tabela A7. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Não foi obtido produto puro.

Tabela A7. Quantidades, condições de reação para obtenção dos benzaóis **99-100**. Experimento 5.

Produto	APF	BENZAZOL		HMTA		Temperatura	Tempo
	ml	mmol	g	mmol	g	°C	h
99	6,5	2,5	0,525	2,66	0,374	100	4
	10	4,7	0,99	5	0,70	110	3
	2	0,437	0,100	0,946	0,133	100	1
	1	0,437	0,100	0,378	0,053	100	1
	1	0,437	0,100	0,946	0,133	145	1
	1	0,437	0,100	0,946	0,133	100	3
100	10	4,7	1,068	5	0,70	110	3

8.2.3.2. Experimento 6. Formilação do HBO (POCl₃)

Em um balão em banho de gelo foi adicionado POCl₃ ao DMF e em seguida o benzazol **65**. A mistura foi mantida à 0 °C por tempo indicado na Tabela A8. Após se aumentou para a temperatura e agitou-se pelo tempo indicados na Tabela A8. Em seguida a mistura foi vertida em água, extraída com diclorometano. Reação acompanhada por TLC. Não houve consumo de reagente ou formação de produto.

Tabela A8. Quantidades, condições de reação para obtenção do benzazol **99**. Experimento 6.

POCl ₃		DMF		Benzazol		Tempo (0 °C)	Temperatura/Tempo
mmol	mL	mmol	mL	mmol	g	min	°C/h
1,32	0,120	4,8	0,636	1,2	0,253	10	40/1 e 90/1
1,32	0,120	4,8	0,636	1,2	0,253 (em atmosfera de argônio)	10	50/2 e 70/4
1,32	0,120	4,8	0,636	1,2	0,253 (dissolvido em diclorometano)	5	45/3 e 95/4
1,32	0,120	4,8	0,636	1,2	0,253	10	40/5

8.2.3.3. Experimento 7: Formilação de derivados do MEHBO (*One-Pot* em APF)

Em um balão foi adicionado os derivados do ácido salicílico e do aminofenol, seguido de ácido polifosfórico, nas quantidades indicadas na Tabela A9. A mistura foi agitada por 2 h à 120 °C e depois mais 2 h à 170°C. Após se adicionou hexametilenotetramina e se manteve a mistura na temperatura e tempo indicados. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando o eluente indicado na Tabela A9.

Tabela A9. Quantidades, condições de reação para obtenção dos benzazóis **75-77**. Mistura de acetato de etila/hexano utilizada como eluente para cromatografia em coluna e rendimento da reação. Experimento 7.

Produto	APF	Ác. Salicílico		Amino		HMTA		Tempo/Temperatura	Eluente	Rendimento
	ml	mmol	g	mmol	g	mmol	g	h/°C	%	% (g)
75	14	5,56	0,8457	5,04	0,5503	10,19	1,4284	3,5/120	10	15 (0,1702)
76	17	5,50	0,8368	5	0,535ml	10,21	1,4316	3,5/120	10	12 (0,1448)
77	17	5,51	0,8387	5,01	0,5414	10,02	1,4046	1/140 e 2/160	30	-
	17	5,51	0,8380	5,01	0,5414	10,02	1,4046	4/140	30	2

8.2.3.4. Experimento 8: Formilação de derivados do MEHBO (APF)

Em um balão foram adicionados, nas quantidades indicadas na Tabela A10, o respectivo derivado do benzazol **72-74** e a hexametenotetramina seguido do ácido polifosfórico, sendo mantido à 130 °C pelo tempo indicado na Tabela A10. Após a mistura foi vertida em gelo, neutralizada com NaHCO₃, filtrada e o sólido seco. Purificou-se por cromatografia em coluna utilizando o eluente indicado na Tabela A10.

Tabela A10. Quantidades, condições de reação para obtenção dos benzazóis **75-77**. Mistura de acetato de etila/hexano utilizada como eluente para cromatografia em coluna e rendimento da reação. Experimento 8.

Produto	APF	BENZAZOL		HMTA		Tempo	Massa Puro	Eluente	Rendimento
	ml	mmol	g	mmol	g	h	g	%	%
75	2	0,31	0,0699	0,59	0,0836	3	0,0207	10	26
	35	18,19	4,10	36,06	5,06	4	1,3095g		29
	3,75	0,669	0,1501	1,39	0,1950	4	-		-
	3,83	0,6823	0,1530	1,39	0,1960	4	-		-
76	2,5	0,35	0,0856	0,70	0,0991	3	0,0220	10	23
	35	17,27	4,17	36,06	5,06	4	0,9943g		22
77	2,5	0,46	0,1028	0,90	0,1308	3	0,0063	30	6
	35	15,60	3,50	41,81	5,86	4	0,2100g		5
	3,80	0,6773	0,1519	1,42	0,1984	4,5	-		-

8.2.3.5. Experimento 9: Formilação do MEHBO (ácido acético)

Em um Schlenk o benzazol **72** (0,178 mmol, 0,0400g) foi dissolvido em tolueno (3 mL) e adicionou-se ácido acético (3 mL) seguido de hexametenotetramina em excesso (0,427 mmol, 0,0600g). A mistura foi refluxada por 2,5 dias. Em seguida a mistura foi vertida em água, extraída com diclorometano. Reação acompanhada por TLC. Não houve consumo de reagente **72** ou formação de produto **75**.

8.2.3.6. Experimento 10: Formilação de derivados MEHBO (TFA)

Em um Schlenk o benzazol **72-74** foi dissolvido em ácido trifluoracético (2,5 mL) e adicionou-se hexametenotetramina em excesso. A mistura foi refluxada pelo tempo indicado na Tabela A11. Reação acompanhada por TLC até o desaparecimento do R_f 0,9, fluorescente azul referente ao precursor. Após foi adicionado água (2,5 mL) e refluxou-se pelo tempo indicado na Tabela A11. A mistura foi deixada em repouso pelo tempo indicado

na Tabela A11. O sólido formado foi filtrado em pequena camada de sílica, lavado com água, extraído da sílica com acetato de etila e seco. Reação acompanhada por TLC até o desaparecimento do R_f 0,1, de coloração laranja.

Tabela A11. Quantidades, condições de reação para obtenção dos benzazóis **75-77**. Mistura de acetato de etila/hexano utilizada como eluente para cromatografia em coluna e rendimento da reação. Experimento 10.

Produto	BENZAZOL		HMTA		Tempo refluxo	Tempo refluxo	Repouso / Temperatura	Eluente	Rendimento
	g	mmol	g	mmol	h	min		%	% (g)
75	0.0490	0,218	0.2600	1.85	3h	10	2,5 dias/20	10	91 (0.0504)
76	0.0400	0,166	0.2560	1.83	4h	20	18h/20		84 (0.0374)
77	0.0390	0,174	0.2650	1.89	5h	60	20h/-10	30	93 (0.0408)

8.2.3.7. Experimento 11: Formilação do MEHBO (POCl_3)

Em um balão em banho de gelo foi adicionado POCl_3 ao DMF e agitou-se pelo tempo e temperatura indicados na Tabela A12. Após se adicionou o benzazol **72** e agitou-se pelo tempo e temperatura indicados na Tabela A12. Em seguida a mistura foi vertida em água, extraída com diclorometano. Reação acompanhada por TLC. Não houve consumo de reagente ou formação de produto.

Tabela A12. Quantidades, condições de reação para obtenção do benzazol **75**. Experimento 11.

POCl_3		DMF		Tempo/Temperatura	Benzazol		Tempo/Temperatura
mmol	mL	mmol	mL	h/°C	mmol	g	h/°C
1,257	0,120	8,266	0,636	0,5/5	1,132	0,2550	1,5/50 e 4/70
1,320	0,120	4,48	0,636	10/0	1,200	0,2530	4/90
1,110	0,106	9,293	0,715	1/100	0,222	0,0500	48/130

8.2.3.8. Experimento 12: Formilação do MEHBO (One Pot em TFA)

Em um Schlenk foi adicionado o derivado do ácido salicílico (0,22 mmol) e o aminofenol (0,20 mmol), seguido de ácido trifluoroacético, nas quantidades indicadas na Tabela A13. A mistura foi agitada em refluxo por 3 dias, acompanhada por TLC. Se adicionou hexametilenotetramina e se manteve em refluxo por 4 horas, adicionando água (2,5 mL) e refluxando novamente por 1 hora. Não ocorreu a formação do intermediário **72**, R_f 0,9 fluorescente azul, e do produto **75**.

Tabela A13. Quantidades, condições de reação para obtenção do benzazol **75**. Mistura de acetato de etila/hexano utilizada como eluente para cromatografia em coluna e rendimento da reação. Experimento 12.

TFA	Ác. Salicílico		Amino		HMTA		Eluente
ml	mmol	g	mmol	g	mmol	g	%
2,5	0,22	0,034	0,20	0,022	1,9	0,260	10

8.2.4. Materiais híbridos

8.2.4.1. Experimento 13: Variação da quantidade dos constituintes

Os precursores moleculares TEOS e DDMS foram dissolvidos em etanol (Fração I). Após se adicionou a segunda fração de etanol, seguido de água contendo HCl. O frasco foi mantido fechado em temperatura controlada de 40 °C. O tempo de gelificação e as quantidades dos componentes estão indicados na Tabela A14. O envelhecimento foi de 13 dias a contar do ponto de gelificação e o material foi seco a pressão reduzida (6 h - 60 °C).

Tabela A14. Quantidade dos constituintes para formação do material híbrido. Experimento 13.

Entrada	TEOS		DDMS	EtOH Fração I	EtOH Fração II	Água	HCl		Gelificação
	%	mmol	mmol	mL	mL	mmol	%	mmol	dias
1	100	11	-	0,5	2	44,0	8,02	0,882	4,5
2	85	9,35	1,65	0,5	2	40,7	8,02	0,882	3
3	70	7,7	3,3	0,5	2	37,4	8,02	0,882	2
4	55	6,05	4,95	0,5	2	34,1	8,02	0,882	1,5
5	40	4,4	6,6	-	3,0	31,0	12,08	1,329	bifásico
6	25	2,75	8,25	-	3,0	27,5	12,08	1,329	bifásico
7	10	1,1	9,9	-	3,0	24,2	12,08	1,329	bifásico
8	0	0	11	-	3,0	22	12,08	1,329	bifásico
9	100	11	-	0,5	2	44,0	4,02	0,442	7
10	55	6,05	4,95	0,5	2	34,1	4,02	0,442	4,5
11	100	11	-	0,5	0,5	44	8,02	0,882	2
12	100	11	-	0,5	1	44	8,02	0,882	3,5
13	100	11	-	0,5	2	44	12,08	1,329	3,5
14	55	6,05	4,95	0,5	0,5	34,1	8,02	0,882	1
15	55	6,05	4,95	0,5	1	34,1	8,02	0,882	1
16	55	6,05	4,95	0,5	2	34,1	12,08	1,329	1
17	100	11	-	-	3,0	44	7,69	0,846	8,5
18	100	11	-	-	3,0	44	12,08	1,329	6
19	85	9,35	1,65	-	3,0	40,7	7,69	0,846	6,5
20	85	9,35	1,65	-	3,0	41	12,08	1,329	5
21	70	7,7	3,3	-	3,0	37,4	7,69	0,846	5,5
22	70	7,7	3,3	-	3,0	37	12,08	1,329	3
23	55	6,05	4,95	-	3,0	34,1	7,69	0,846	4,5
24	55	6,05	4,95	-	3,0	36	12,08	1,329	2

8.2.4.3. Experimento 14: Variação da quantidade de flavonol

Os precursores moleculares TEOS e DDMS foram dissolvidos em etanol. Após se adicionou a solução de flavonol em etanol, seguido de água contendo HCl. O frasco foi mantido fechado em temperatura controlada de 40 °C. O tempo de gelificação e as quantidades dos componentes estão indicados na Tabela A15. O envelhecimento foi de 13 dias a contar do ponto de gelificação e o material foi seco a pressão reduzida (6 h - 60 °C).

Tabela A15. Quantidade dos constituintes para formação do material híbrido fotoativo. Experimento 14.

Entrada	TEOS		DDMS	EtOH	3HF			água	HCl
	%	mmol	mmol	mL	Concentração	Volume	Quantidade		
					mmol/L	mL	10 ⁻⁶ mol	mmol	%
1	100	11	-	0,5	5,5	2	11	44	8,02
2	100	11	-	0,5	0,55	2	1,1	44	8,02
3	100	11	-	0,5	0,055	2	0,11	44	8,02
4	100	11	-	-	3,86	3	11,6	44	12,08
5	55	6,05	4,95	0,5	5,5	2	11	34,1	8,02
6	55	6,05	4,95	0,5	0,55	2	1,1	34,1	8,02
7	55	6,05	4,95	0,5	0,055	2	0,11	34,1	8,02
8	55	6,05	4,95	-	3,86	3	11,6	34,1	12,08

8.2.4.4. Experimento 15: Material híbrido fotoativo.

Os precursores moleculares TEOS e DDMS foram dissolvidos em solução de flavonol em etanol. Após se adicionou água contendo HCl. O frasco foi mantido fechado em temperatura controlada de 40 °C. O tempo de gelificação e as quantidades dos componentes estão indicados na Tabela A16. O envelhecimento foi de 13 dias a contar do ponto de gelificação e o material foi seco a pressão reduzida (6 h - 60 °C).

Tabela A16. Quantidade dos constituintes para formação do material híbrido fotoativo. Experimento 15.

Código	TEOS		DDMS	Flavonol			Água	HCl	Gelificação
	%	mmol	mmol	Volume	Conc.	Quantidade			
				mL	mmol/L	10 ⁻⁶ mol	mmol	%	Dias
Branco – Ausência de Flavonol									
100-B	100	11	-	-	-	-	44	12	6
85-B	85	9,35	1,65				41		5
70-B	70	7,7	3,3				37		3
55-B	55	6,05	4,95				36		2
3HF									
100-3HF	100	11	-	3	3,86	11,6	44	12	6
85-3HF	85	9,35	1,65				41		5
70-3HF	70	7,7	3,3				37		3
55-3HF	55	6,05	4,95				36		2
OH3HF									
100-OH3HF	100	11	-	3	3,7	10,7	44	12	6
85-OH3HF	85	9,35	1,65				41		5
70-OH3HF	70	7,7	3,3				37		3
55-OH3HF	55	6,05	4,95				36		2
DEA3HF									
100-DEA3HF	100	11	-	3	3,29	9,87	44	12	6
85-DEA3HF	85	9,35	1,65				41		5
70-DEA3HF	70	7,7	3,3				37		3
55-DEA3HF	55	6,05	4,95				36		2
F3HF									
100-F3HF	100	11	-	3	5,10	15,3	44	12	6
85-F3HF	85	9,35	1,65				41		5
70-F3HF	70	7,7	3,3				37		3
55-F3HF	55	6,05	4,95				36		2

8.2.5. Chalconas

8.2.5.1. Experimento 16.

Obtenção do composto **103**. Em um balão se adicionou 20 mL de etanol e 12,60 mmol de hidróxido de potássio. Após foi adicionado 4,20 mmol de 2-hidroxiacetofenona e 4,20 mmol de benzaldeído. Agitação à 50 °C por 4 dias. Neutralizou-se com HCl 1M, extraído com acetato de etila. Reação acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando diclorometano como eluente.

8.2.5.2. Experimento 17.

Em um balão foi adicionado o DMF seco e o metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de 2-hidroxiacetofenona e 4,20 mmol de benzaldeído. Agitado por 3 horas a 25 °C. Em seguida a mistura foi neutralizada com ácido acético. O precipitado formado foi filtrado e seco, conforme indicado na Tabela A17.

Tabela A17. Dados do procedimento de síntese das chalconas Experimento 2.

Produto	DMF	NaOMe	Tempo
	ml	mmol	h
104	4	21,46	1
105	2	12,90	3
106	2	12,63	3
107	3	16,80	0,5
	2	16,80	1
108	4	16,80	0,5
109	4	16,80	0,5

8.2.5.3. Experimento 18.

Mesmo procedimento que o Experimento 17, porém o volume de DMF foi fixado em 3 mL e a mistura foi neutralizada com HCl 1M. O precipitado formado foi filtrado e seco, conforme indicado na Tabela A 18.

Tabela A18. Dados do procedimento de síntese das chalconas Experimento 3.

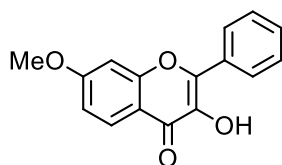
Produto	NaOMe	Tempo
	mmol	h
103	12,60	1
104	16,80	3
105	12,60	3
111	12,60	2

8.2.5.4. Experimento 19.

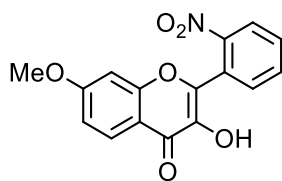
Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e metóxido de sódio (12,60 mmol para CHA e 16,8 mmol para CHAMEO e CHANH₂). Após foi adicionado 4,20 mmol de 2-hidroxiacetofenona e 4,20 mmol de benzaldeído. Agitado à 50 °C por 3 horas. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e extraída com acetato de etila. O sólido

seco foi purificado por cromatografia em coluna cromatográfica com diclorometano como eluente.

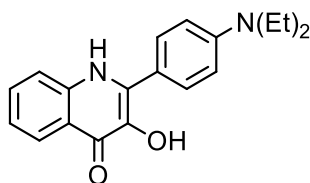
8.2.6. Demais compostos fotoativos sintetizados



Composto (83). Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57a) e 4,20 mmol de (58d). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: menor que 5%. RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 3.92 (t, 3H, CH_3), 7.04 (dd, $J=9,0, 2.4$ Hz, 1 H), 7.28 (s, $J=2.4$ Hz, 1 H), 7.45 - 7.62 (m, 3 H), 8.00 (d, $J=9.0$ Hz, 1 H), 8.22 (d, $J=9.20$ Hz, 2 H).

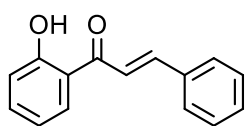


Composto (87). Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57e) e 4,20 mmol de (58d). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido acético. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: menor que 5%. RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): 3.77 (t, 3 H, CH_3), 6.52 (ddd, $J=8,0, 7,0, 1.2$ Hz, 1 H), 6.63 (s, 1 H), 6.76 (dd, $J=8.5, 0.7$ Hz, 1 H), 7.09 (s, 1 H), 7.23 (ddd, $J=8.5, 7,0, 1.6$ Hz, 1 H), 7.68 (dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, 1 H), 10.08 (s, 1 H).

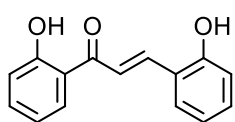


Composto (96). Em um balão foi adicionado 3 mL DMF seco e 23 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57c) e 4,20 mmol de (58e). Agitado à 25 °C durante 2h. O precipitado formado foi dissolvido em 5 mL de etanol e adicionou-se 7 mmol de metóxido de sódio. A temperatura foi reduzida para 0 °C. Se adicionou 12,6 mmol de peróxido de hidrogênio 30% lentamente e elevou-se até temperatura de refluxo. Após 15 min. a mistura foi resfriada, adicionou-se 5 mL de água e neutralizou-se com ácido

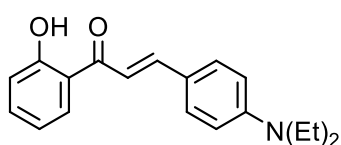
acético. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: menor que 5%. RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 1.14 (t, 4 H, CH_2), 3.42 (q, 6 H, CH_3), 6.81 (d, $J=9.1$ Hz, 2 H), 7.66 - 7.80 (m, $J=9.1$ Hz, 3 H), 7.24 (t, $J=6.9$ Hz, 1 H), 7.55 (t, $J=6.9$ Hz, 1 H), 8.12 (dd, $J=7.0, 1.76$ Hz, 1 H), 8.54 (s, 1 H, NH).



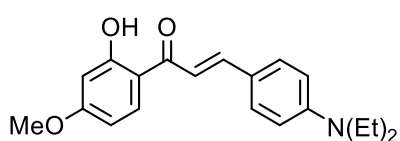
Composto (103). Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 17 mmol de metóxido de sódio. Após foi adicionado 4,20 mmol de (57a) e 4,20 mmol (58a). Agitado à 50 °C por 3 horas. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e extraída com acetato de etila. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: 70%. RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6): 12,92 (s, 1H, OH), 8,30 (dd, $J=8.50, 1.46$ Hz, 1 H), 8,08 (d, 1H, $J=15,23$ Hz), 7,97 (d, 1H, $J=15,82$ Hz), 7,91 (m, 2H), 7,59 (ddd, $J=8.35, 7.18, 1.76$ Hz, 1 H), 7,50 (m, 3H), 7,03 (m, 2H).



Composto (104). Em um balão foi adicionado 4 mL de DMF seco e o 21 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57b) e 4,20 mmol de (58a). Agitado por 3 horas a 25 °C. Em seguida a mistura foi neutralizada com ácido clorídrico. O precipitado formado foi filtrado e seco. Rendimento: não determinado. RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6): 6.40 - 6.51 (m, 1 H), 6.93 (d, $J=7.90$ Hz, 1 H), 6.93 (m, 2 H), 7.01 - 7.16 (m, 1 H), 7.47 (m, 2 H), 8.15 (d, $J=7.90$ Hz, 1 H), 8.31 (d, $J=14.90$ Hz, 1 H), 8.39 (d, $J=15.20$ Hz, 1 H).

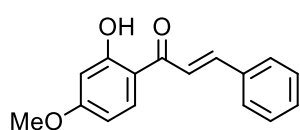


Composto (105). Em um balão foi adicionado 4 mL de DMF seco e o 21 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57c) e 4,20 mmol de (58a). Agitado por 3 horas a 25 °C. Em seguida a mistura foi neutralizada com ácido clorídrico. O precipitado formado foi filtrado e seco. Rendimento: não determinado. RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6): 1.20 (t, 6 H, CH_3), 3.50 (q, 4 H, CH_2), 6.78 (d, $J=9.08$ Hz, 2 H), 6.90 - 7.01 (m, 2 H), 7.47 - 7.56 (m, 1 H), 7.67 - 7.78 (m, 3 H), 7.91 (d, $J=15.20$ Hz, 1 H), 8.21 (dd, $J=8.50, 1.76$ Hz, 1 H), 13.38 (s, 1 H, OH).

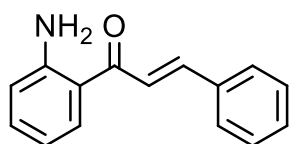


Composto (111). Em um balão foi adicionado 4 mL de DMF seco e o 21 mmol de metóxido de sódio. Após se adicionou 4,20 mmol de (57c) e 4,20 mmol de (58c). Agitado por 3 horas a 25 °C. Em seguida a mistura foi neutralizada com ácido clorídrico. O precipitado formado foi filtrado e seco. Rendimento: não determinado. RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6): 1.19 (t, 6 H, CH_3), 3.49 (q, 4 H, CH_2), 3.87 (s, 3 H, CH_3), 6.44 (d, $J=2.34$ Hz, 1 H), 6.49

(dd, $J=9.08, 2.64$ Hz, 1 H), 6.76 (d, $J=8.79$ Hz, 2 H), 7.64 - 7.69 (m, $J=14.90, 8.79$ Hz, 3 H), 7.84 (d, $J=14.90$ Hz, 1 H), 8.12 (d, $J=8.79$ Hz, 1 H).



Composto (110). Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 17 mmol de metóxido de sódio. Após foi adicionado 4,20 mmol de **(57a)** e 4,20 mmol de **(58c)**. Agitado à 50 °C por 3 horas. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e extraída com acetato de etila. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: 76%. RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6): 3.90 (s, 3 H, CH_3), 6.49 (d, $J=2.52$ Hz, 1 H), 6.55 (dd, $J=9.06, 2.52$ Hz, 1 H), 6.55 - 6.55 (m, 1 H), 7.45 - 7.51 (m, 3 H), 7.83 - 7.88 (m, 2 H), 7.92 (d, 1H, $J=15,61$ Hz), 8.20 (d, $J=9.06$ Hz, 1 H), 13.55 (s, 1 H, OH).



Composto (112). Em um balão de 50 mL foram adicionados 10 mL de DMF seco e 17 mmol de metóxido de sódio. Após foi adicionado 4,20 mmol de **(57a)** e 4,20 mmol de **(58e)**. Agitado à 50 °C por 3 horas. Em seguida a mistura foi neutralizada com HCl 1M e extraída com acetato de etila. O sólido seco foi purificado por cromatografia em coluna com diclorometano como eluente. Rendimento: 25%. RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6): 6.66 (td, $J=8.80, 6.80$ Hz, 1 H), 6.87 (d, $J=7.00$ Hz, 1 H), 7.13 (s largo, 2 H, NH_2), 7.30 (td, $J=8.50, 6.90$ Hz, 1 H), 7.40 - 7.50 (m, 3 H), 7.75 (d, $J=15.40$ Hz, 1 H), 7.79 - 7.83 (m, 2 H), 7.94 (d, $J=15.40$ Hz, 1 H), 8.08 (d, $J=8.10$ Hz, 1 H).

8.3. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO IV

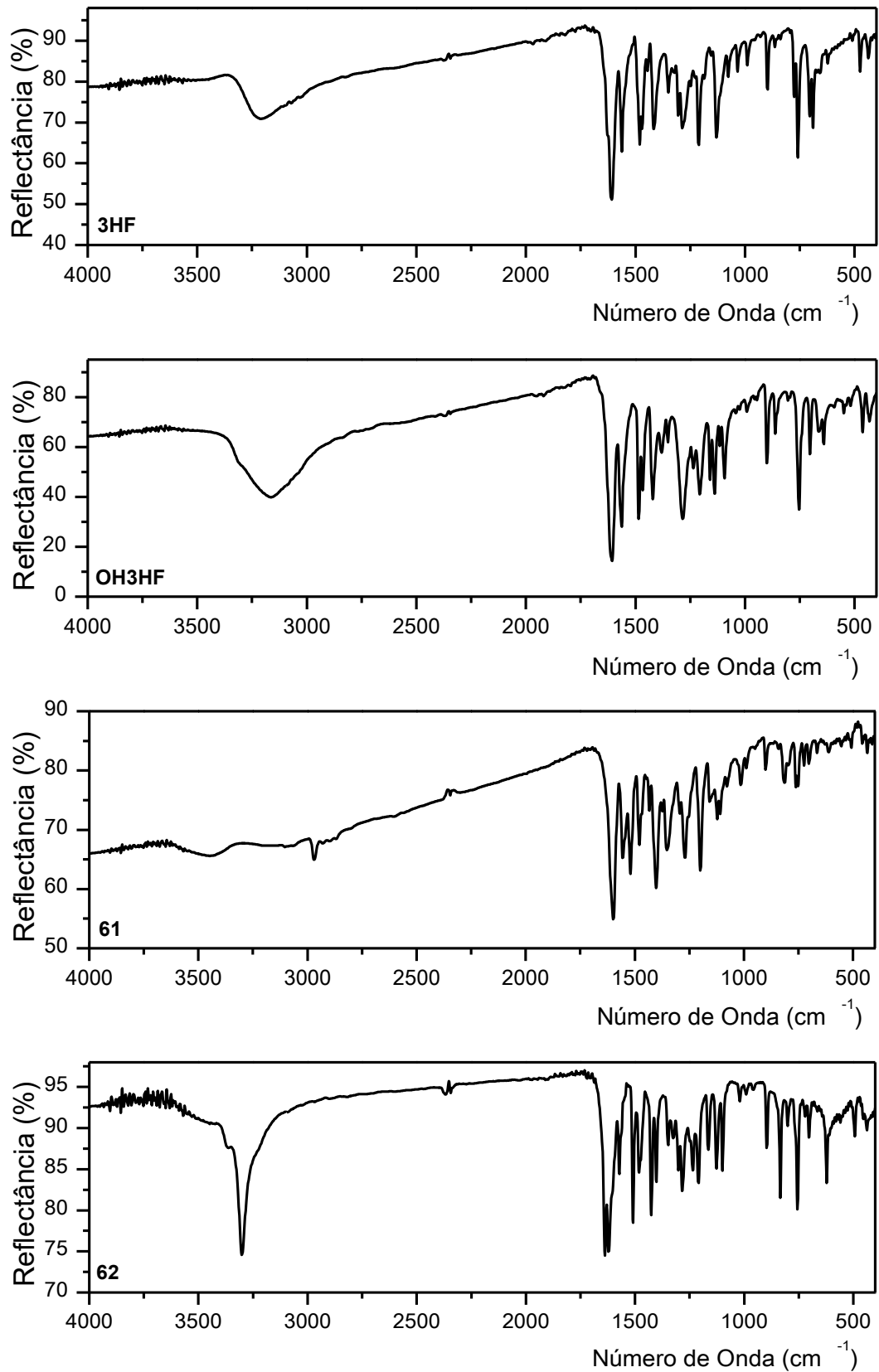


Figura A3. Espectros de FTIR-ATR dos compostos 3HF, OH3HF, DEA3H e F3HF.

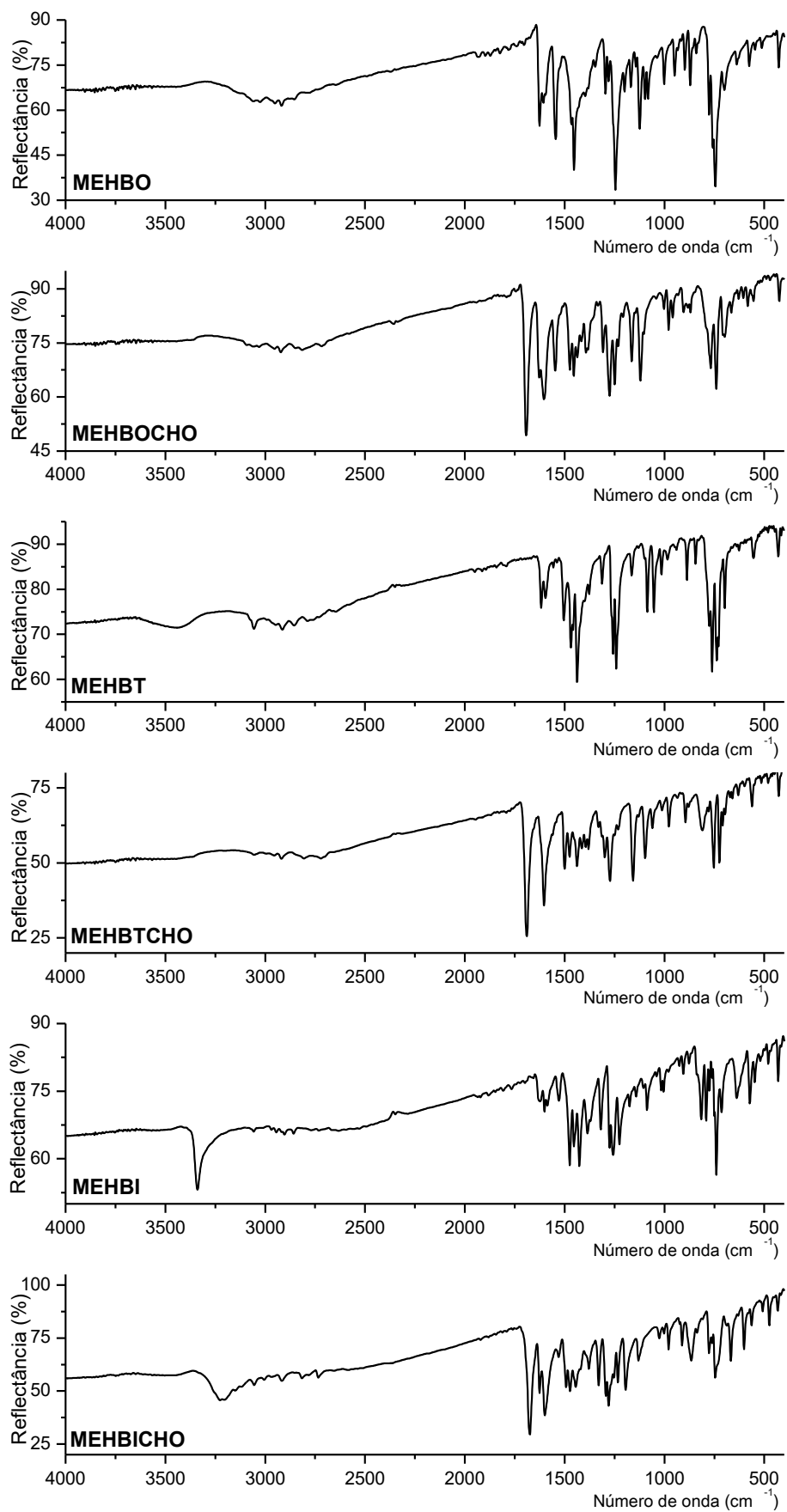


Figura A4. Espectros de FTIR-ATR dos compostos MEHBO, MEHBT, MEHBI, MEHBOCHO, MEHBTCHO e MEHBICHO.

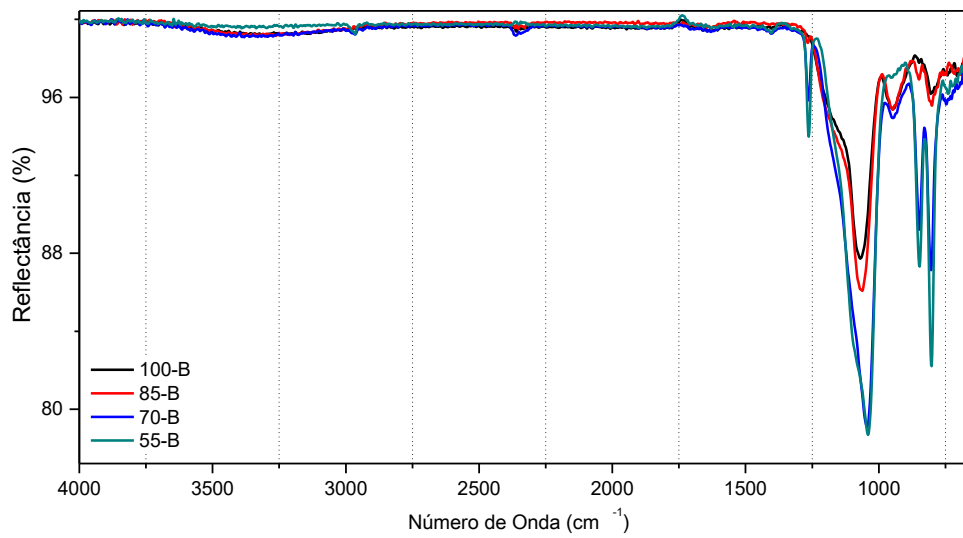
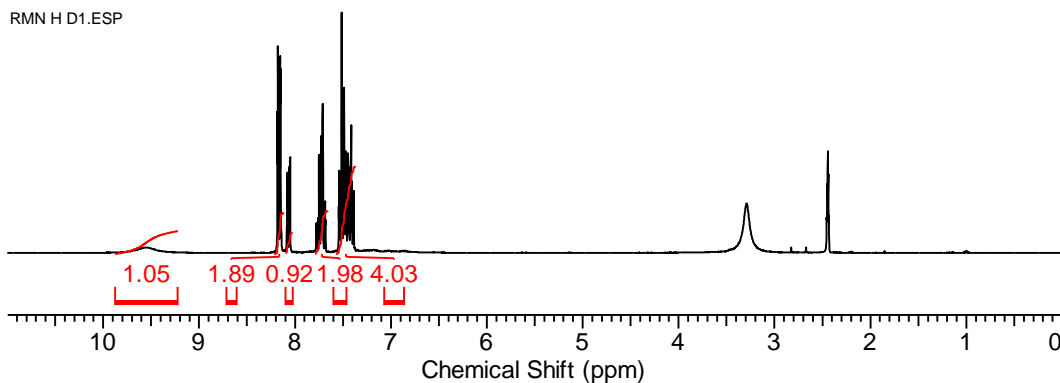


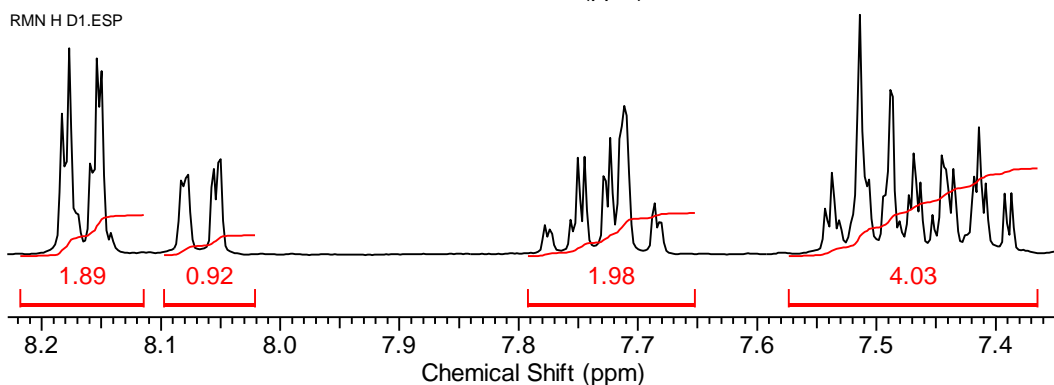
Figura A5. Espectros de FTIR-ATR das matrizes híbridas 100-B, 85-B, 70-B e 55-B.

8.4. ESPECTROS DE RMN DE ^1H E DE ^{13}C

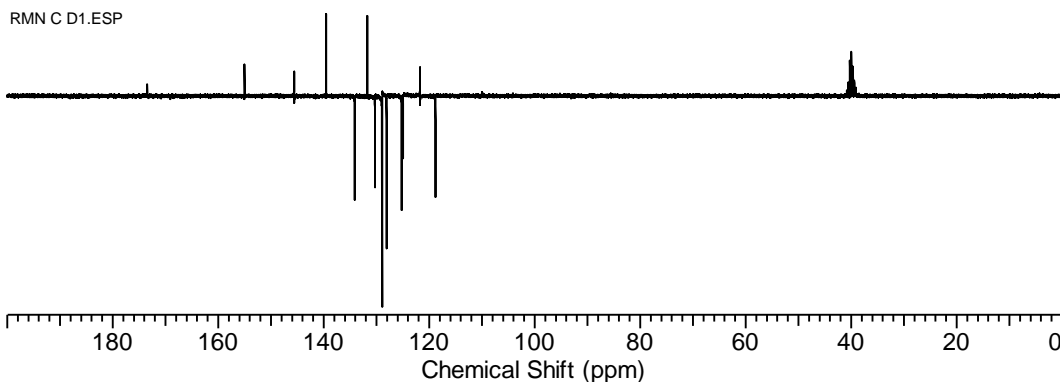
RMN H D1.ESP



RMN H D1.ESP



RMN C D1.ESP



RMN C D1.ESP

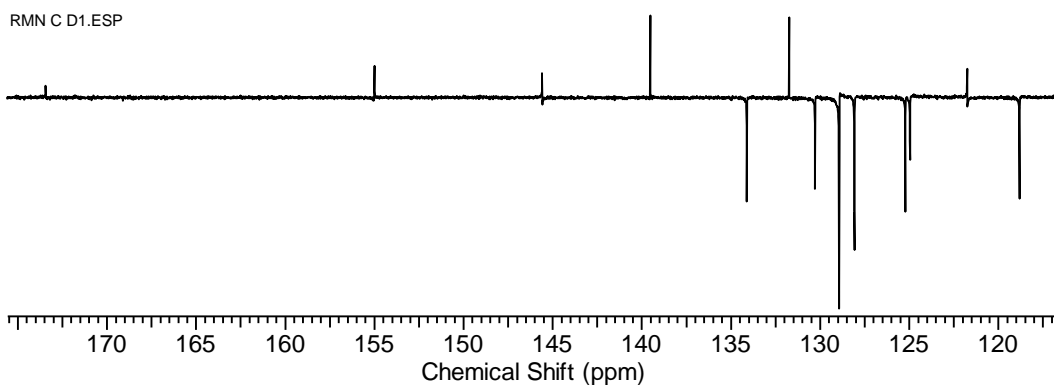


Figura A6. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75,4 MHz) em DMSO-d_6 do **59**.

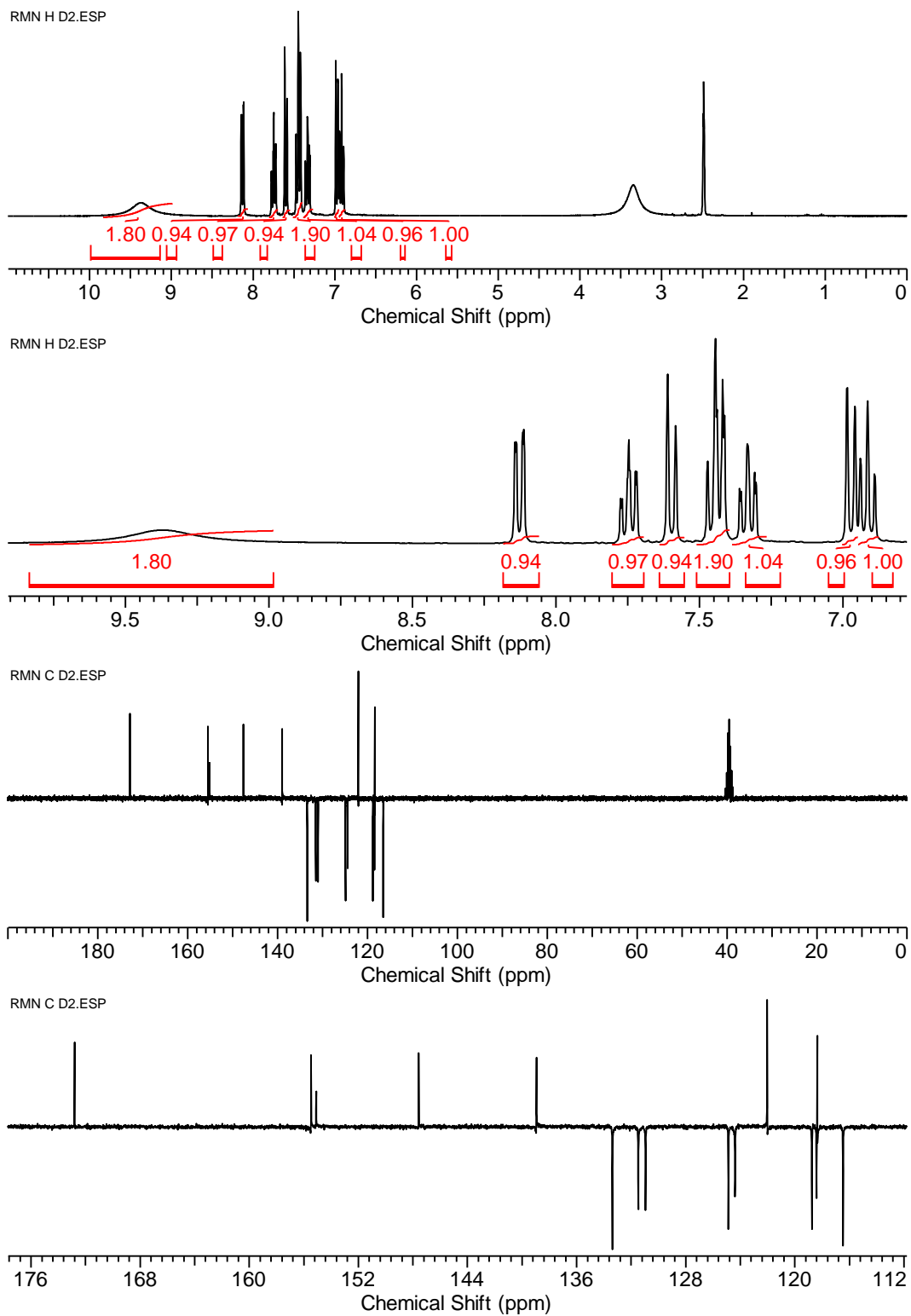


Figura A7. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz) e de ¹³C (75,4 MHz) em DMSO-*d*₆ do **60**.

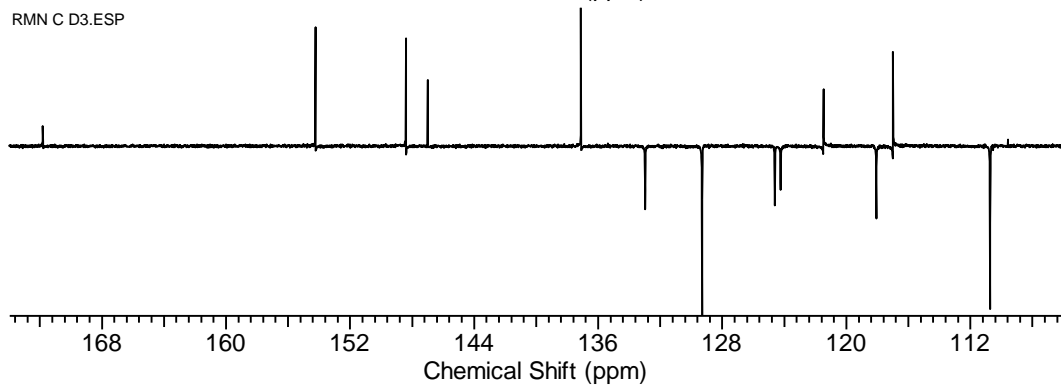
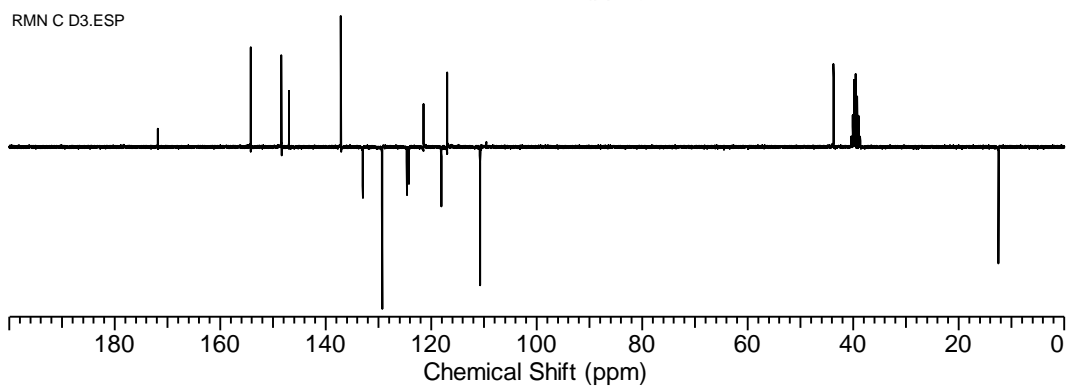
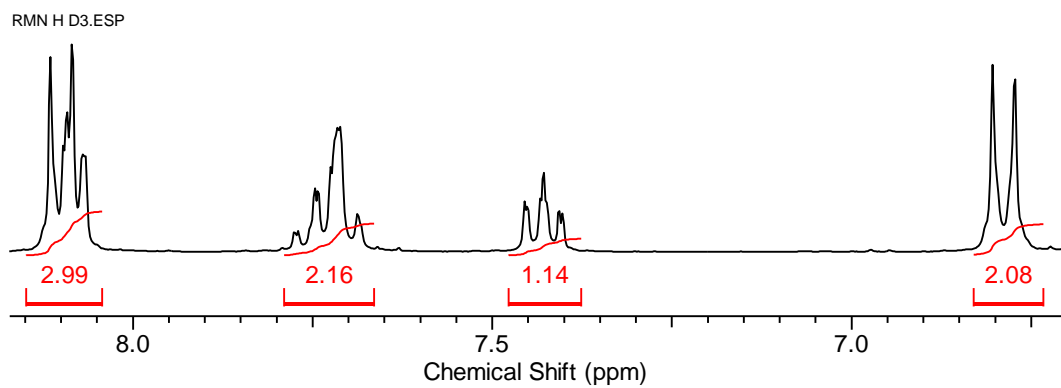
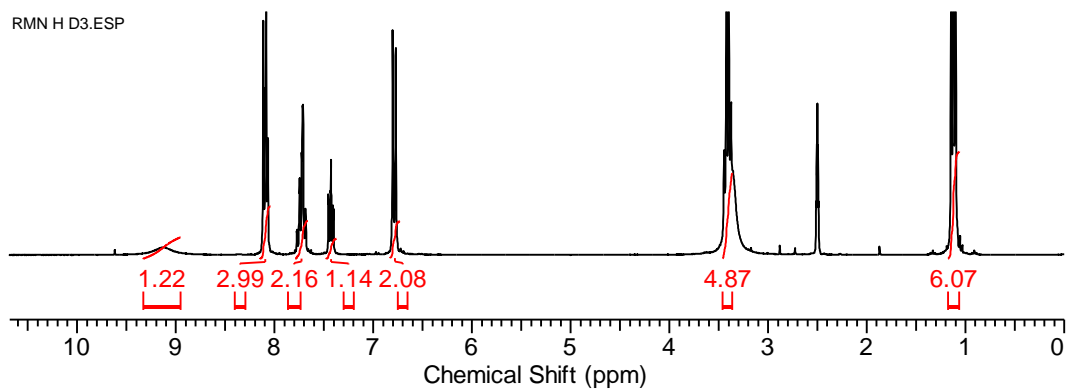


Figura A8. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75,4 MHz) em $\text{DMSO}-d_6$ do **61**.

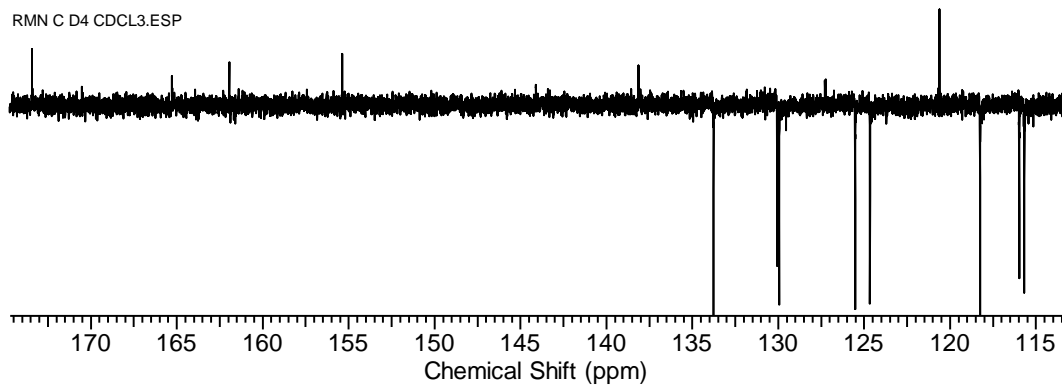
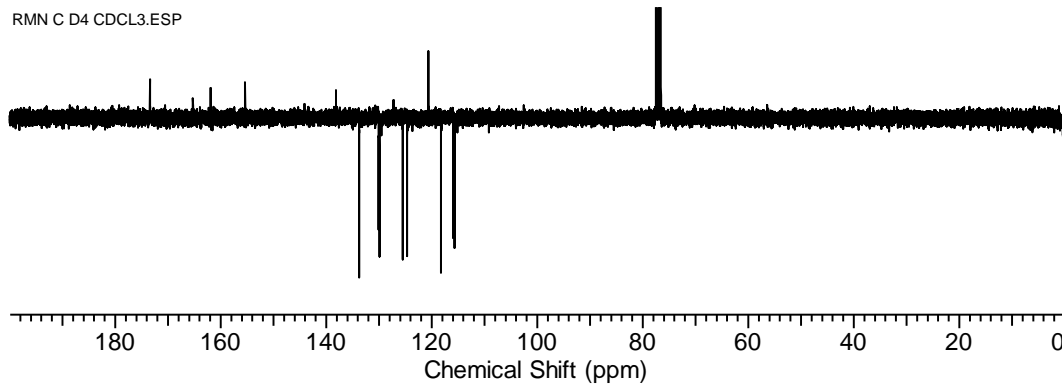
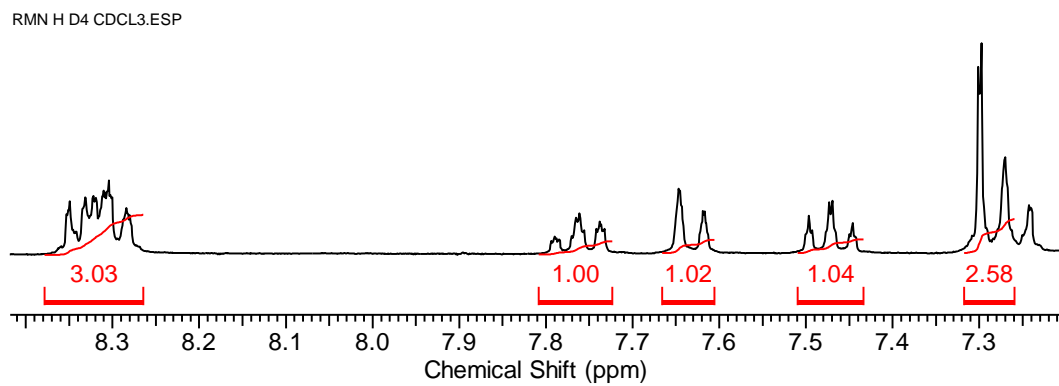
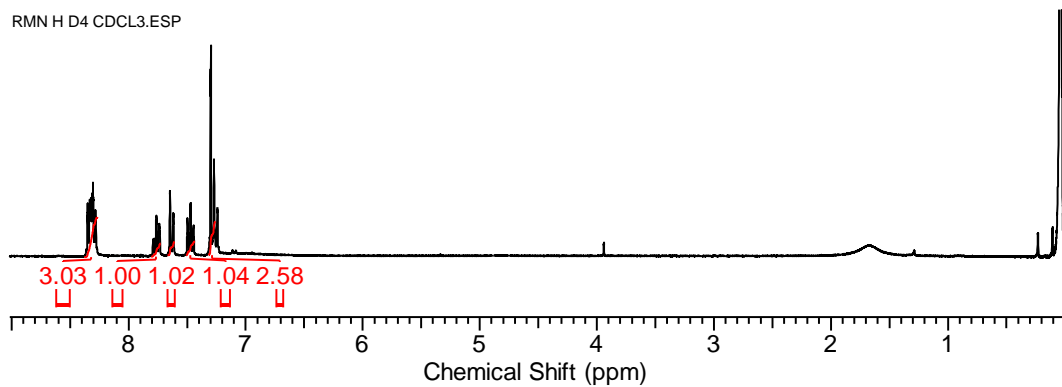


Figura A9. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) e de ^{13}C (75,4 MHz) em CDCl_3 do **62**.

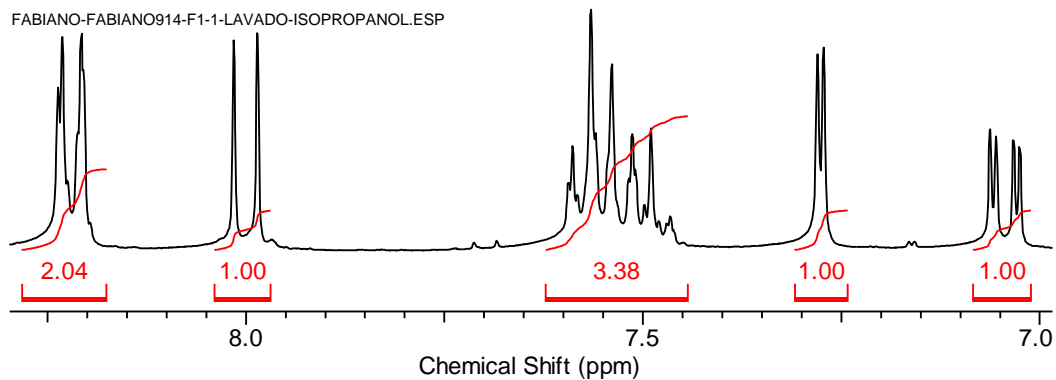
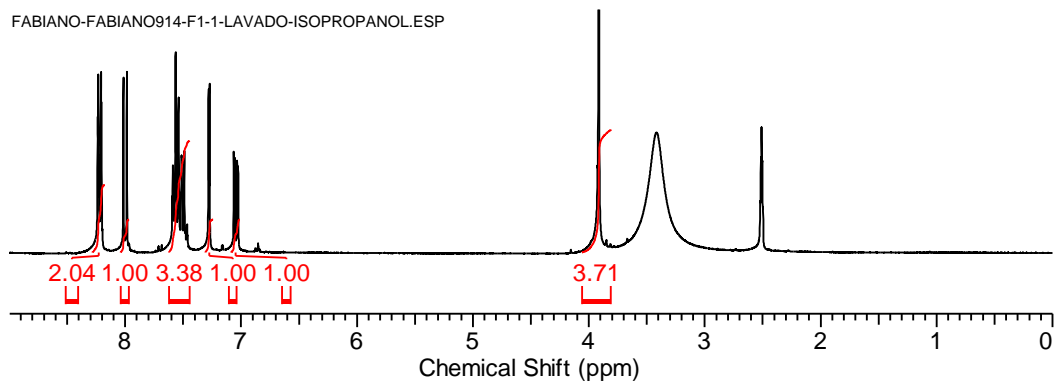


Figura A10. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) em $\text{DMSO-}d_6$ do **83**.

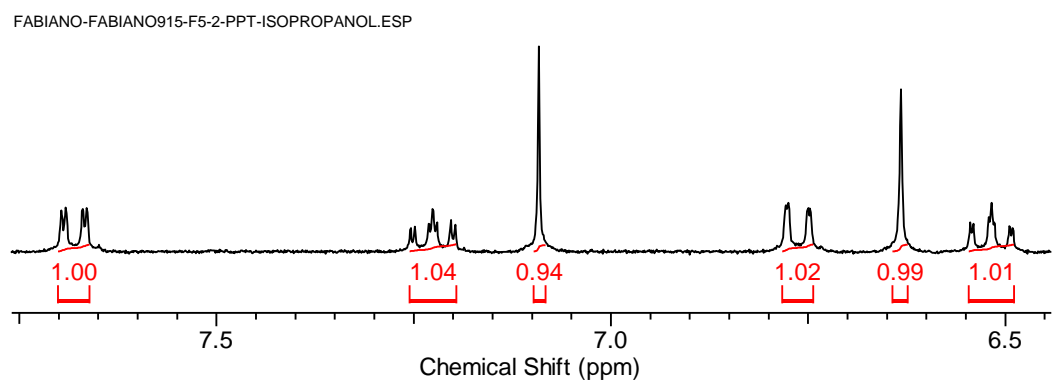
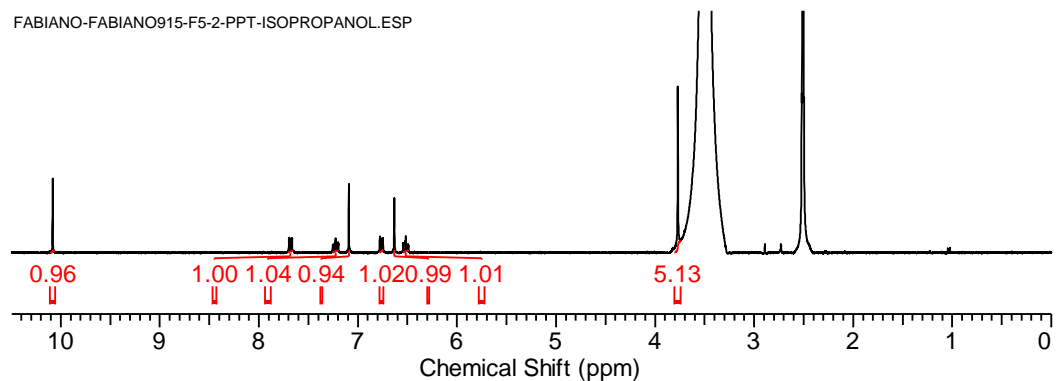
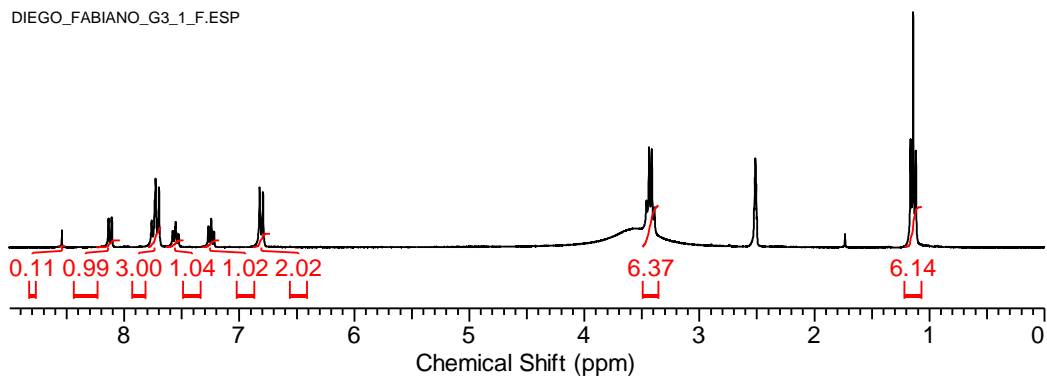


Figura A11. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) em $\text{DMSO-}d_6$ do **87**.

DIEGO_FABIANO_G3_1_F.ESP



DIEGO_FABIANO_G3_1_F.ESP

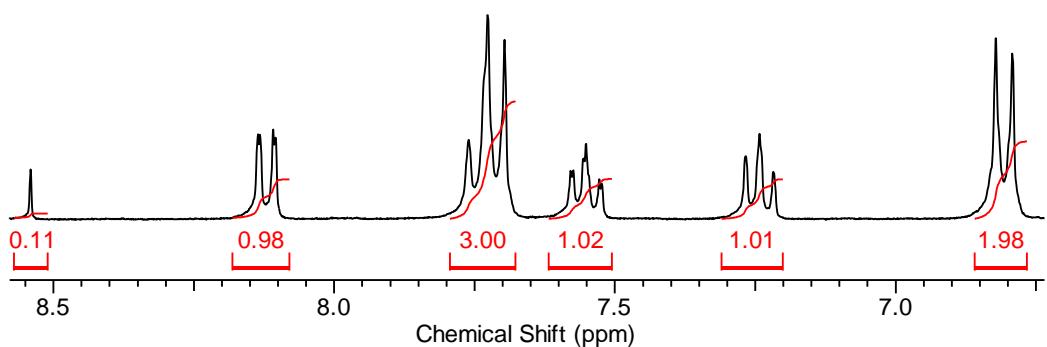
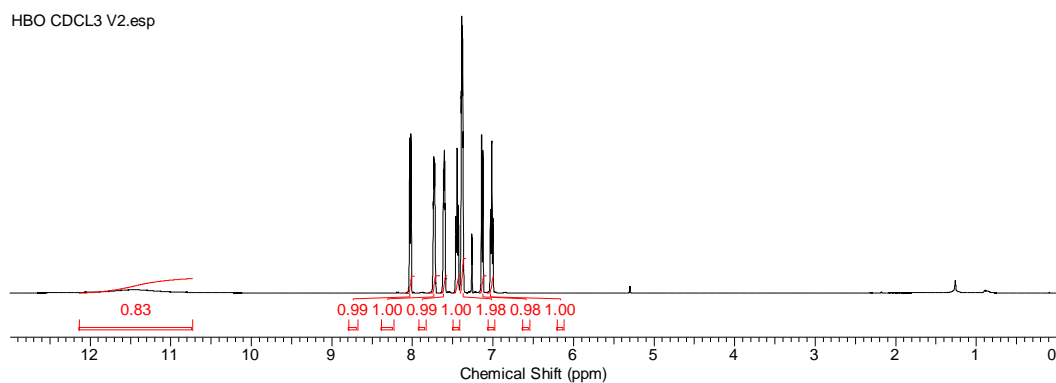


Figura A12. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) em $\text{DMSO-}d_6$ do **96**.

HBO CDCL3 V2.esp



HBO CDCL3 V2.esp

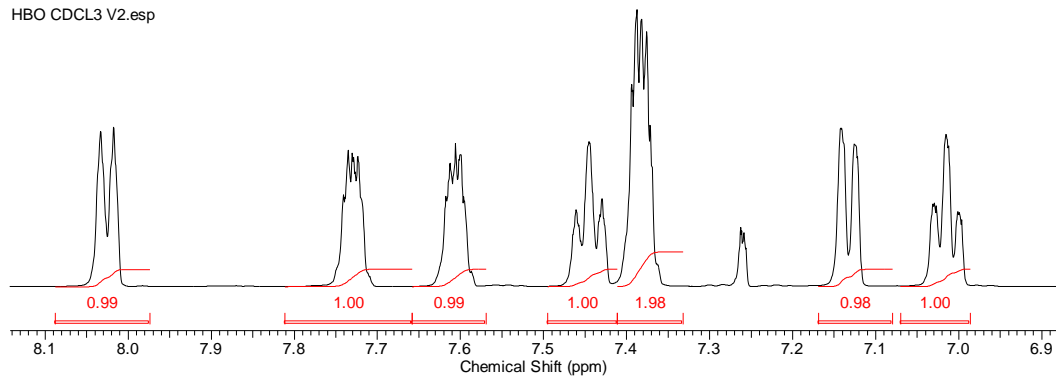


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) do **65**.

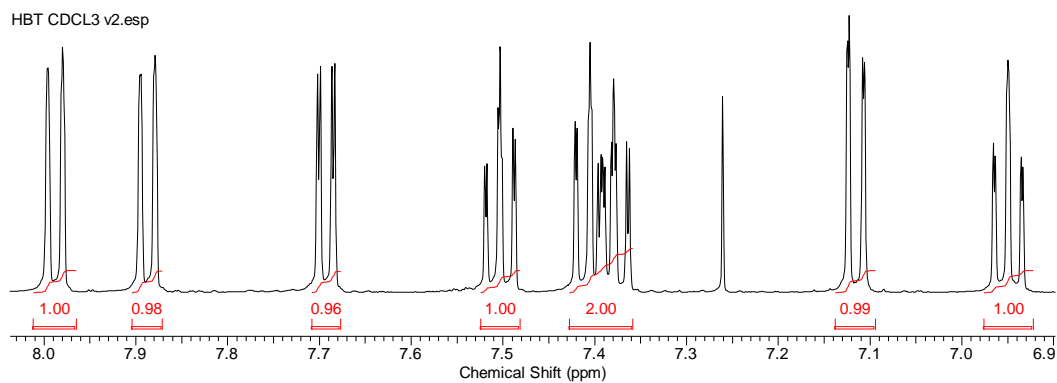
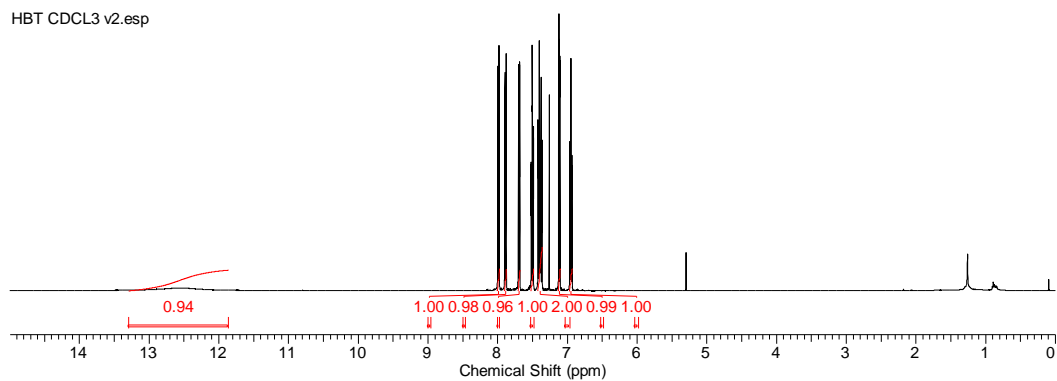


Figura A14. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) do **66**.

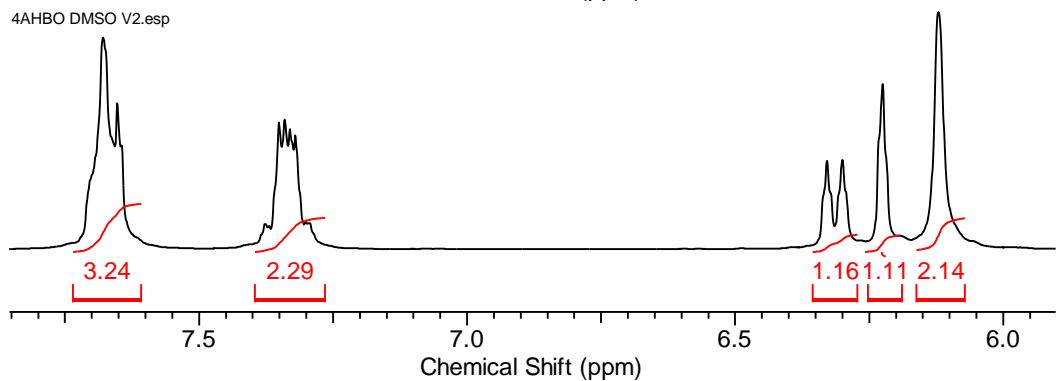
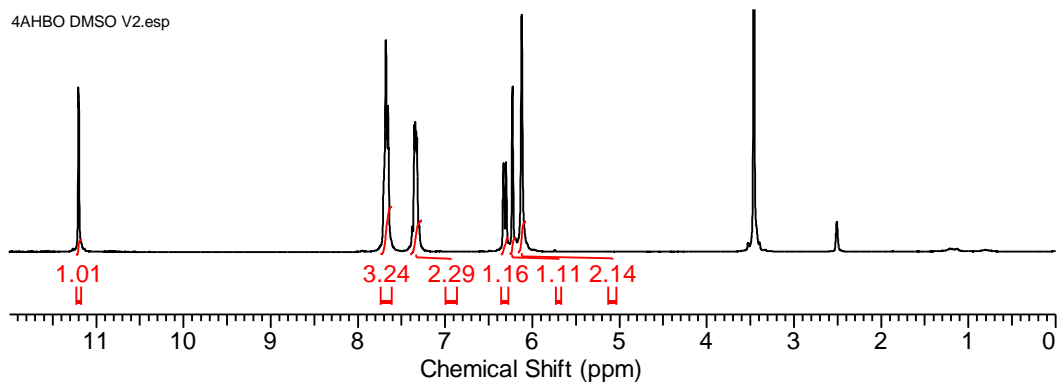


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do **68**.

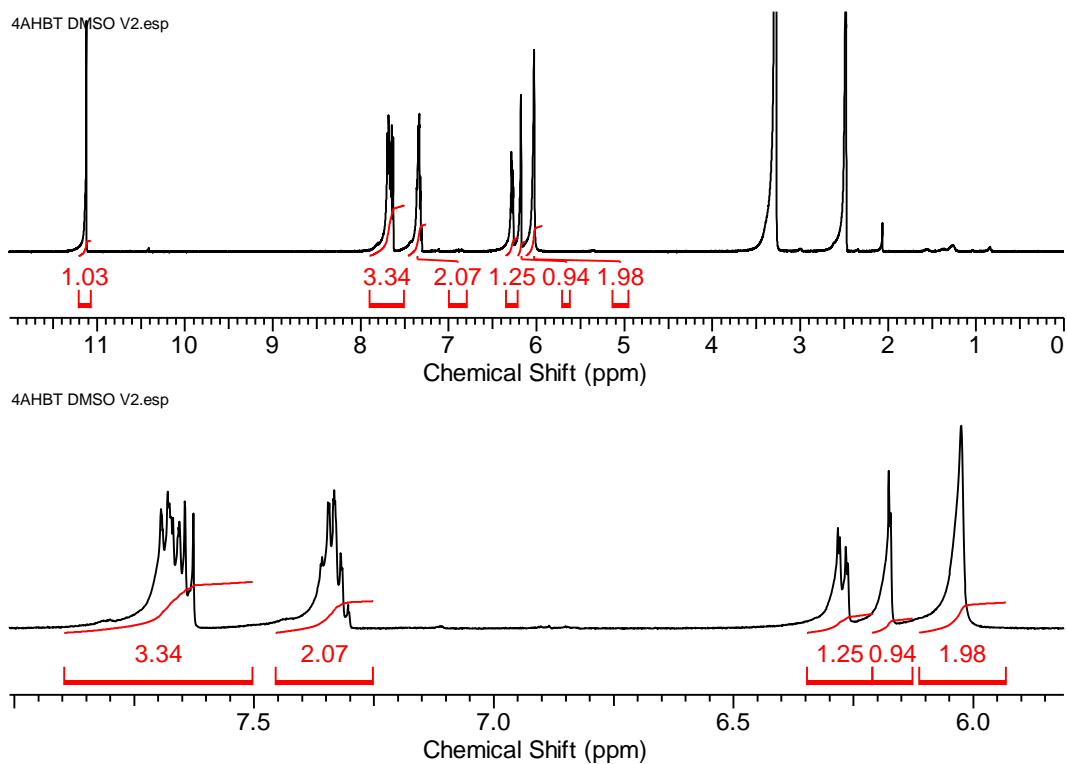


Figura A16. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do **70**.

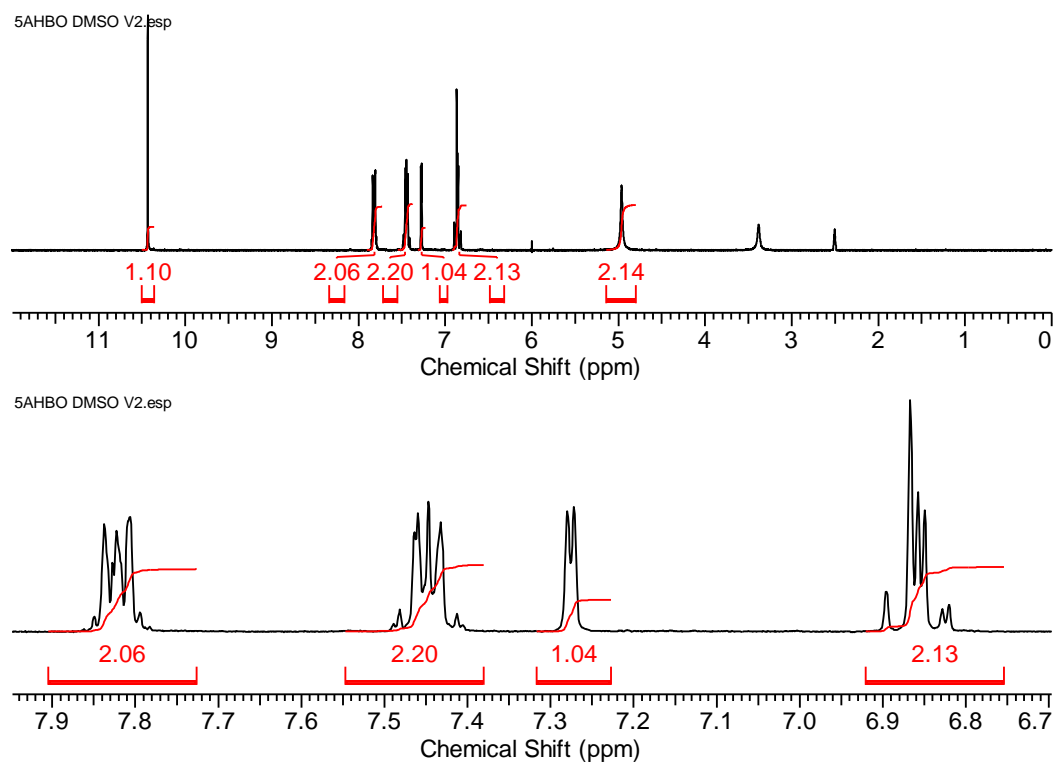


Figura A17. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do **69**.

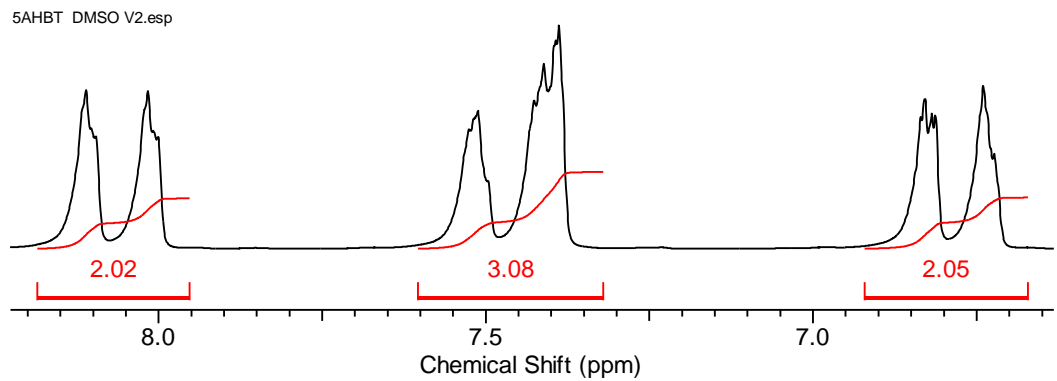
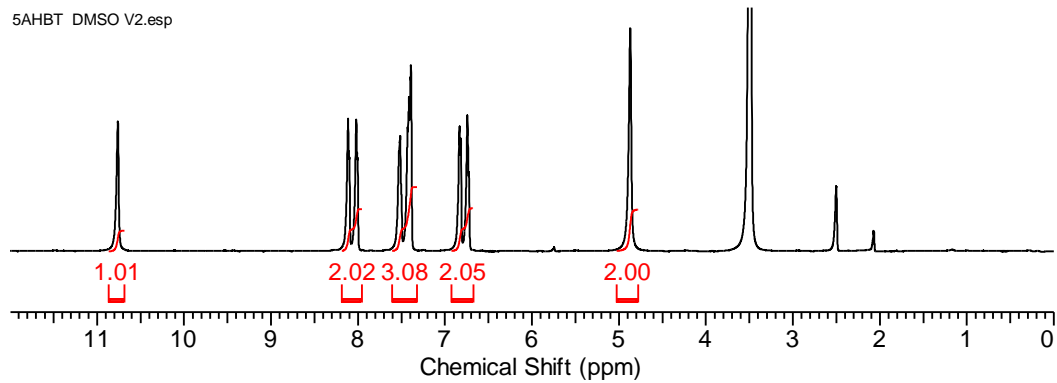


Figura A18. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do **71**.

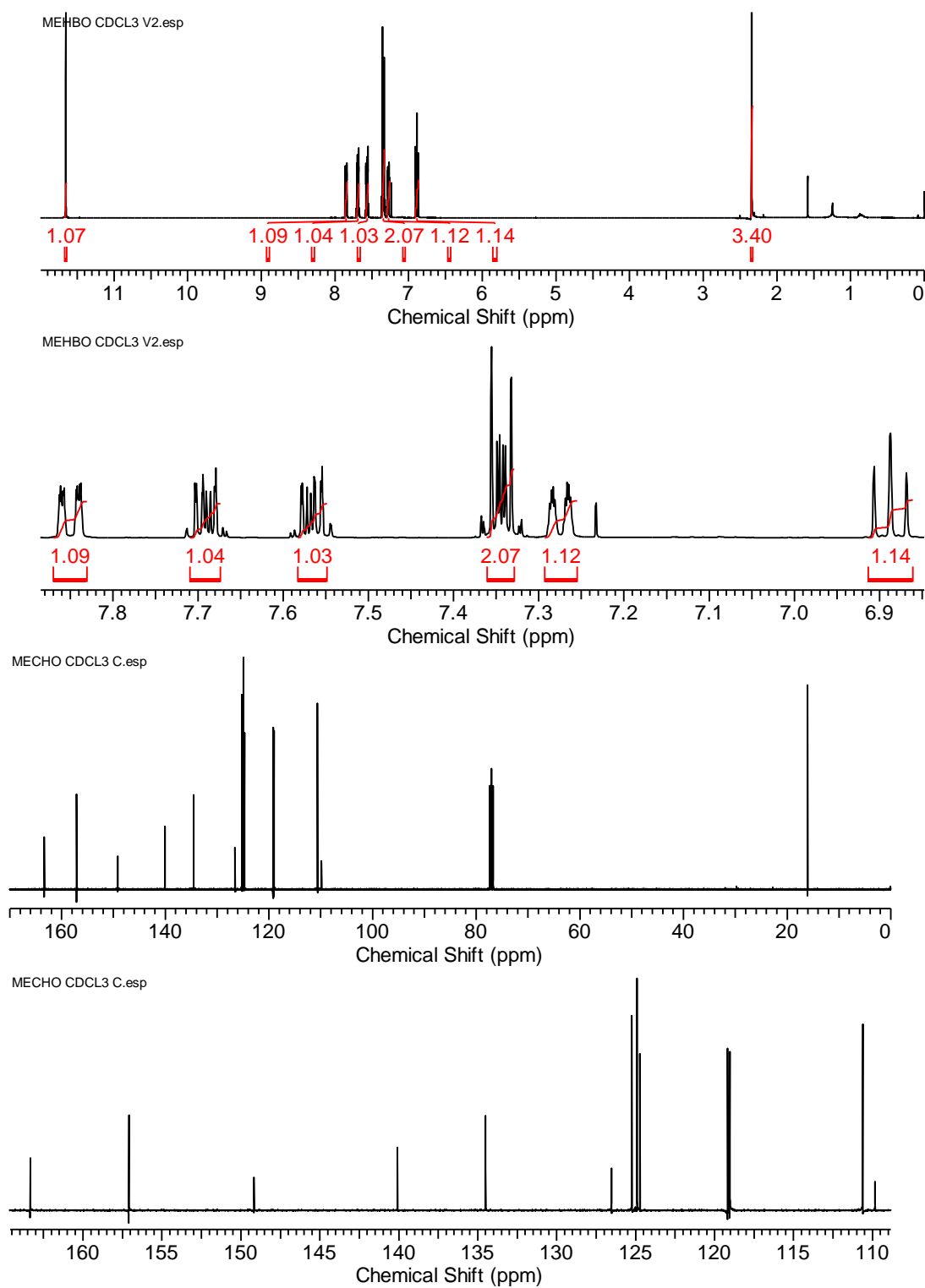


Figura A19. Espectro de RMN de ^1H de ^1H (400 MHz, CDCl_3) e de ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3) do **72**.

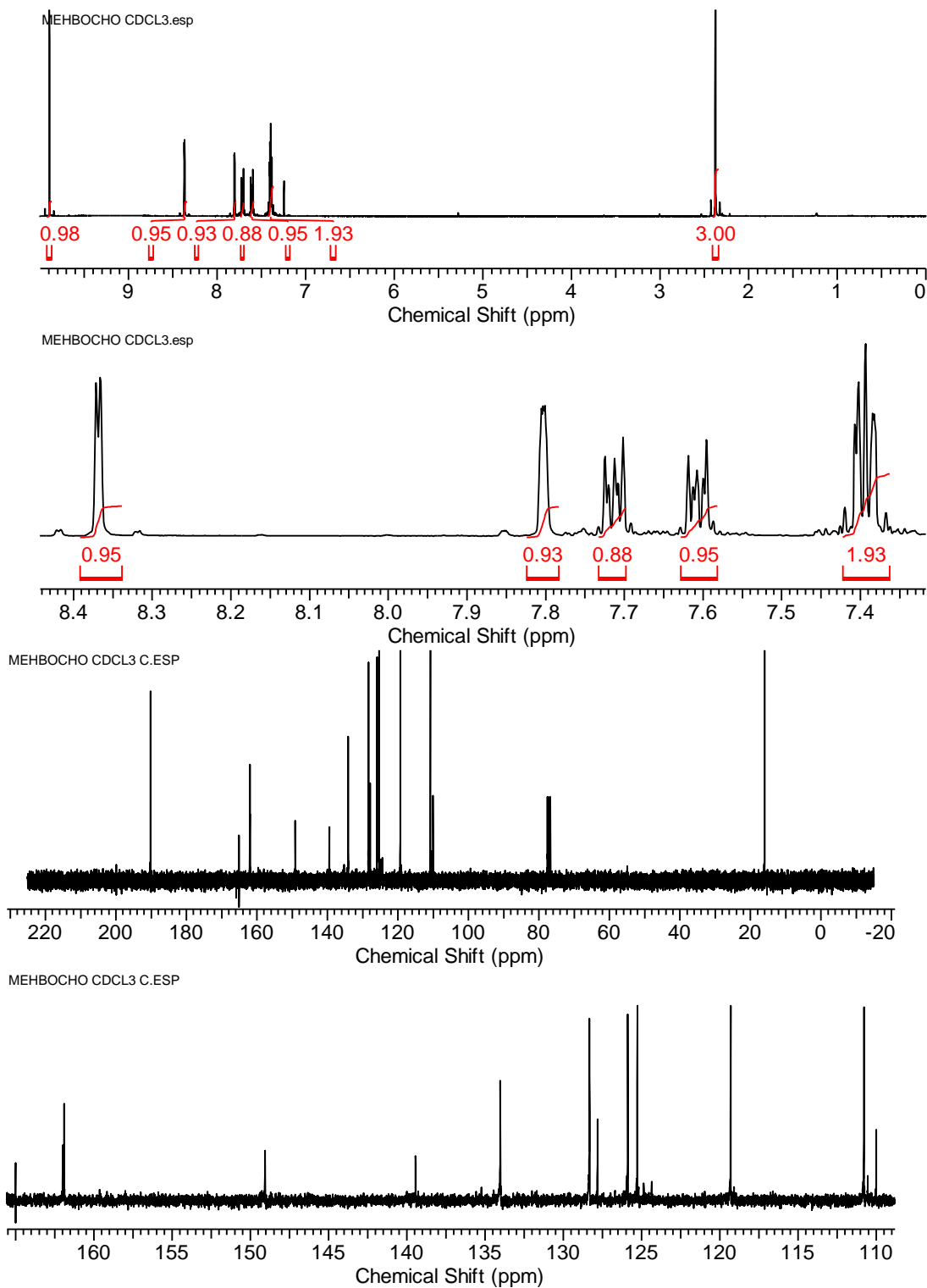


Figura A20. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) e de ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃) do **75**.

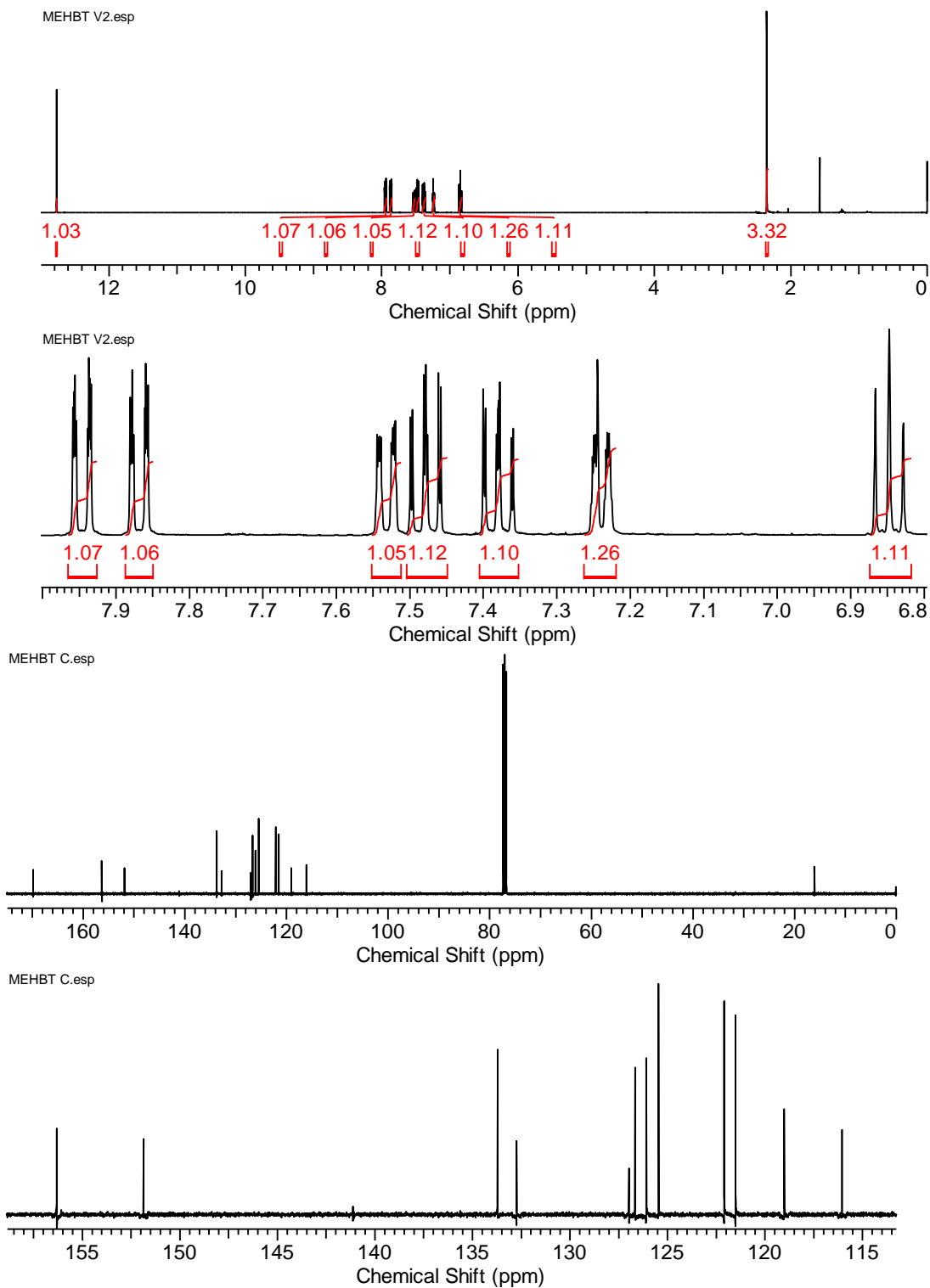


Figura A21. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) e de ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3) do **73**.

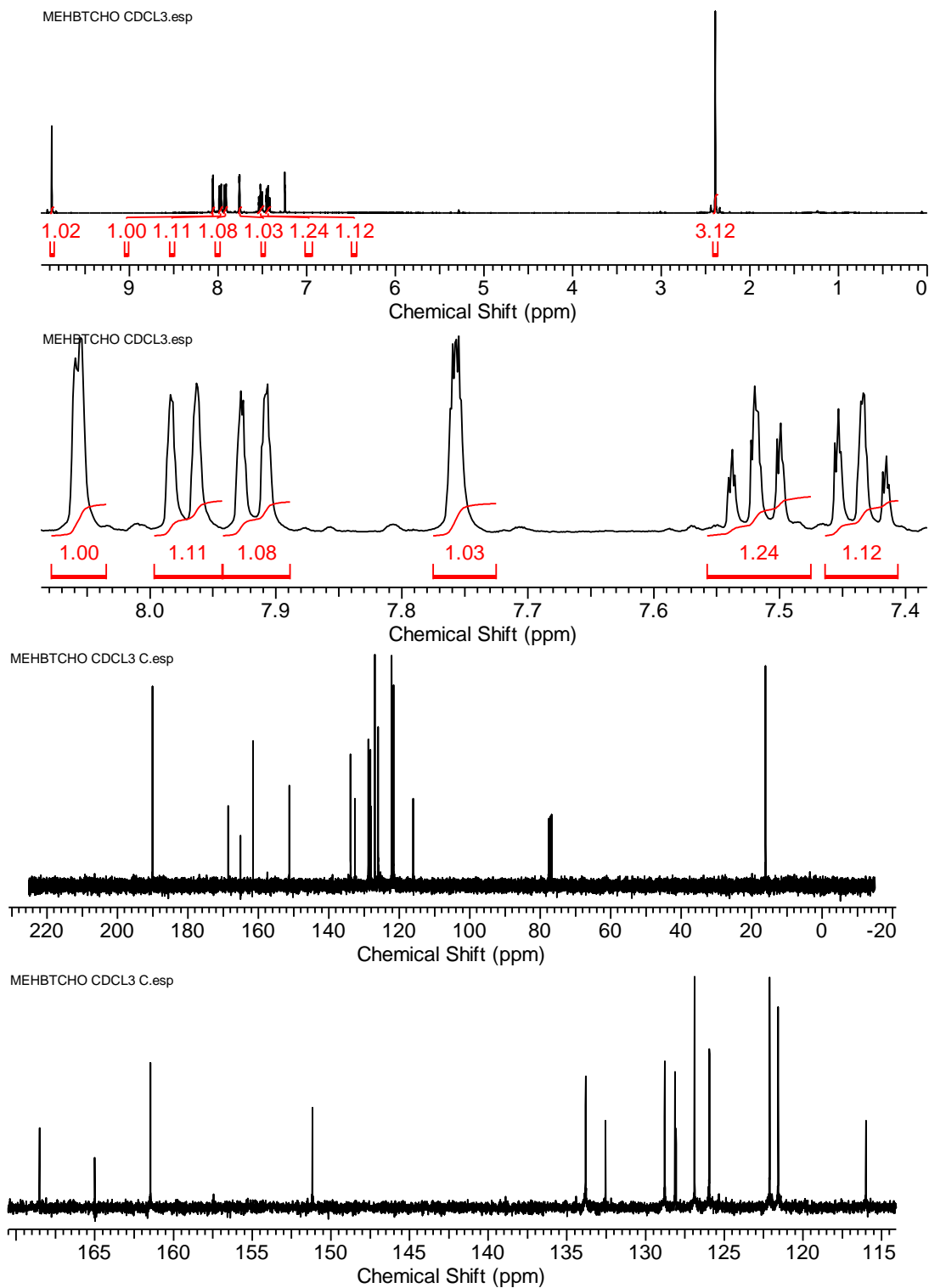


Figura A22. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) e de ¹³C (75,4 MHz, CDCl₃) do **76**.

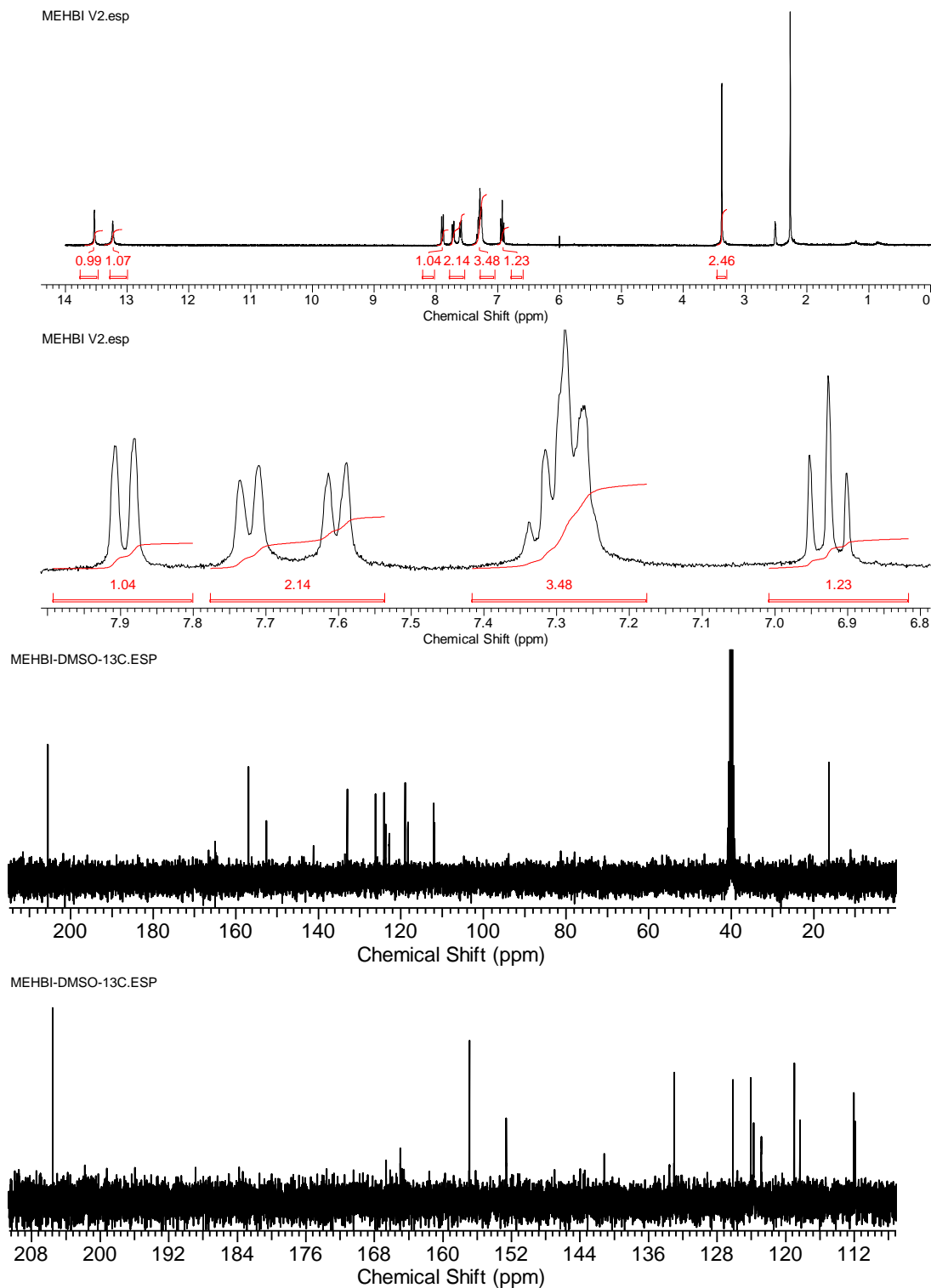


Figura A23. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) e de ^{13}C (75,4 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do **74**.

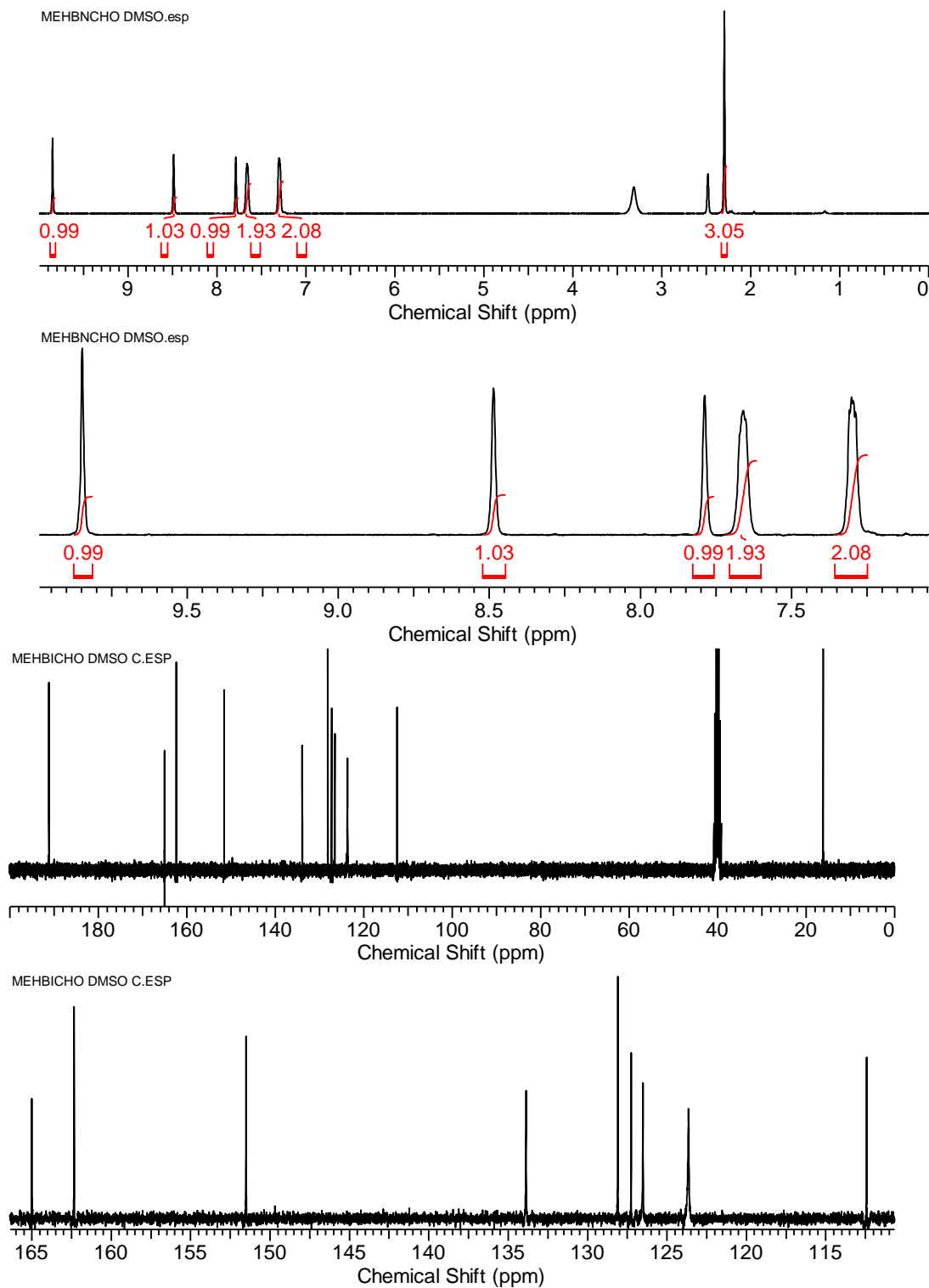


Figura A24. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) e de ^{13}C (75,4 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do **77**.

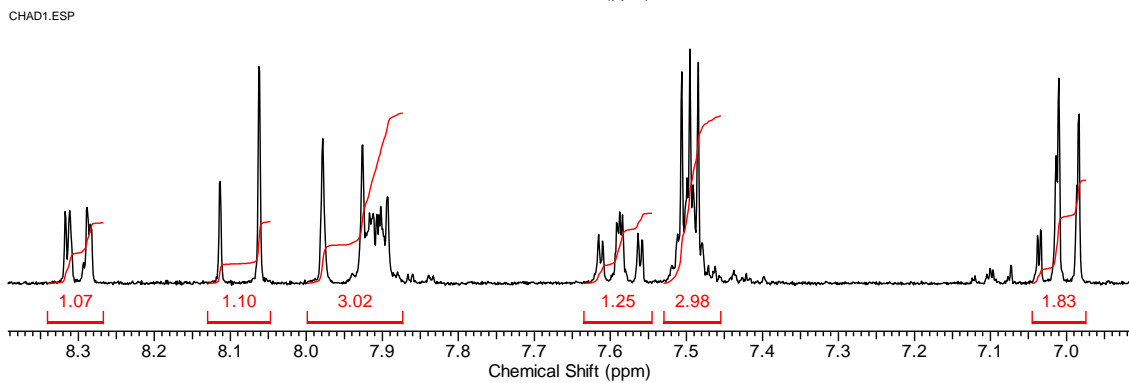
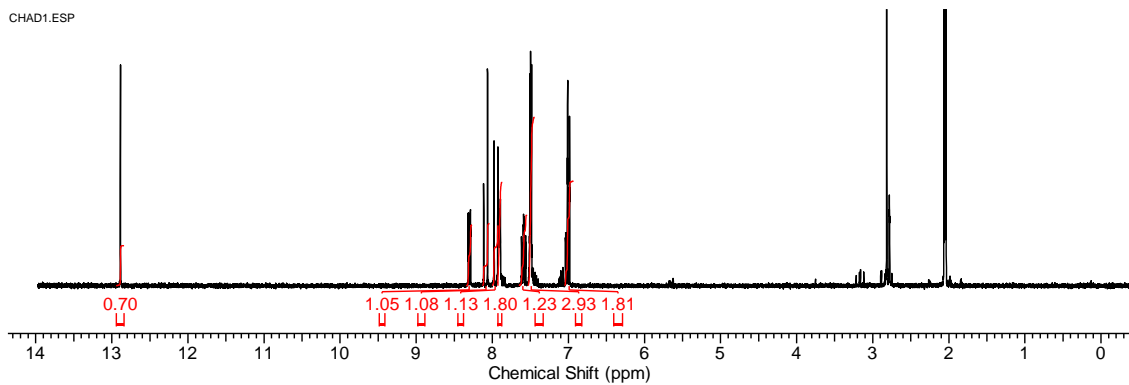


Figura A25. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **103**.

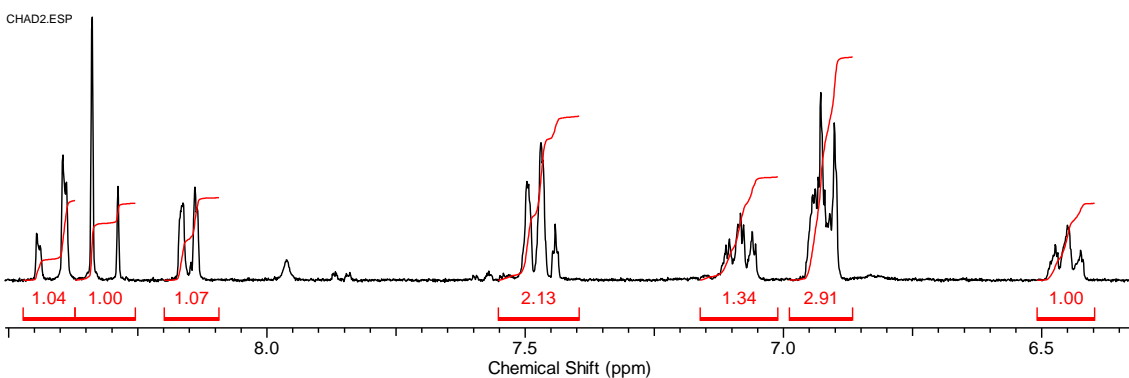
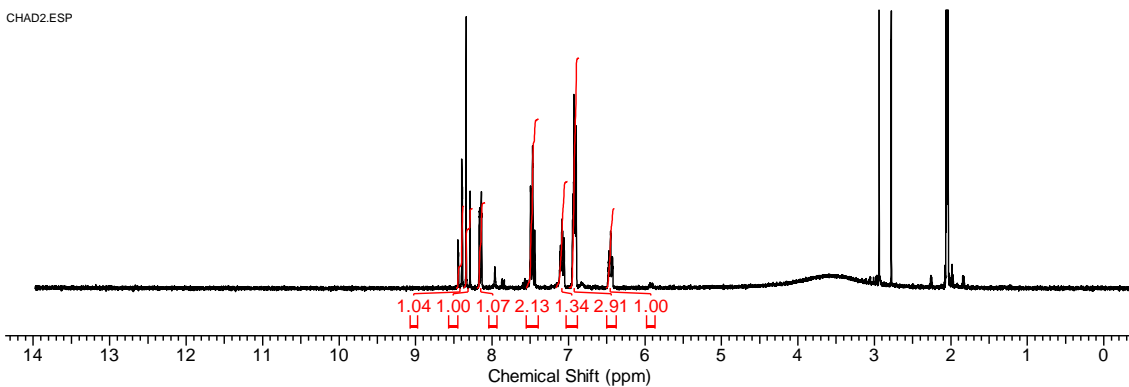


Figura A26. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **104**.

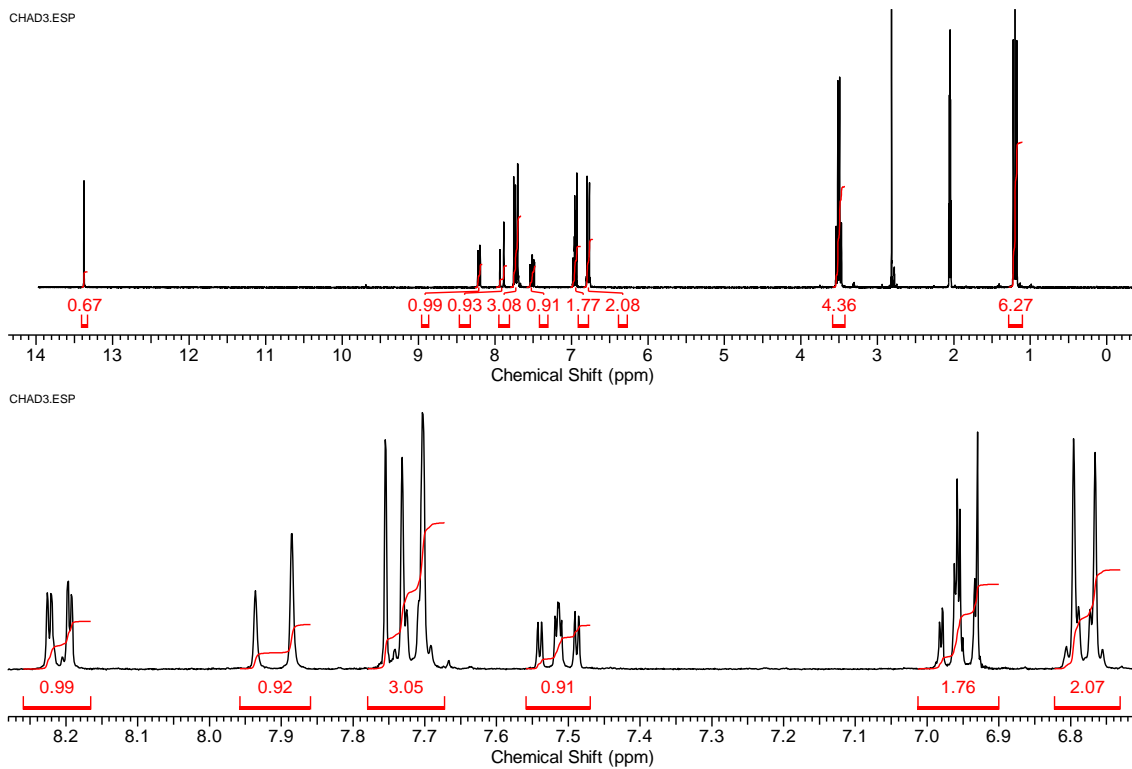


Figura A27. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **105**.

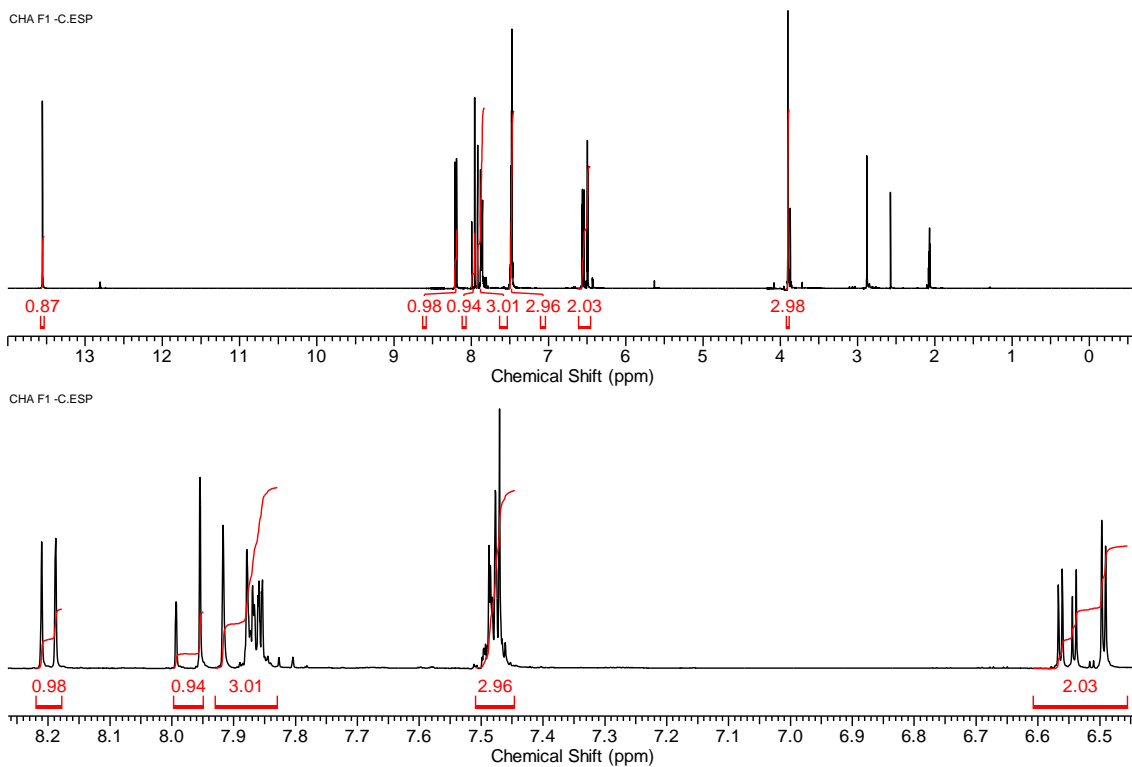


Figura A28. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **110**.

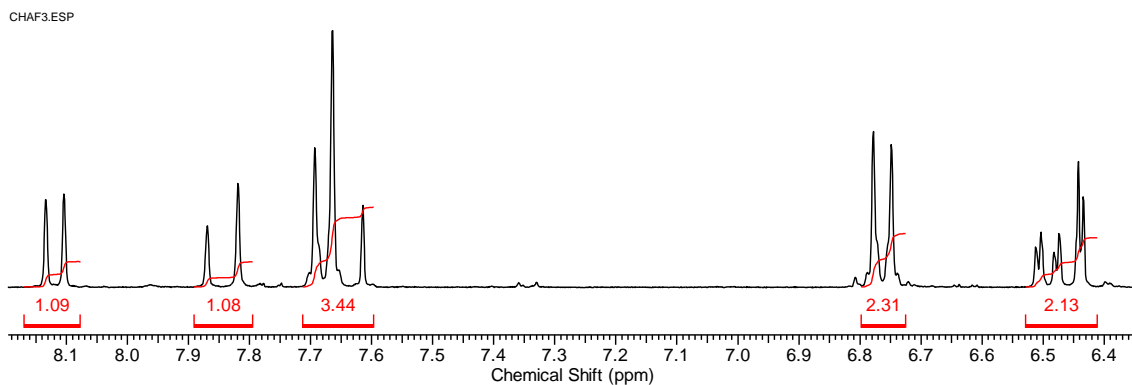
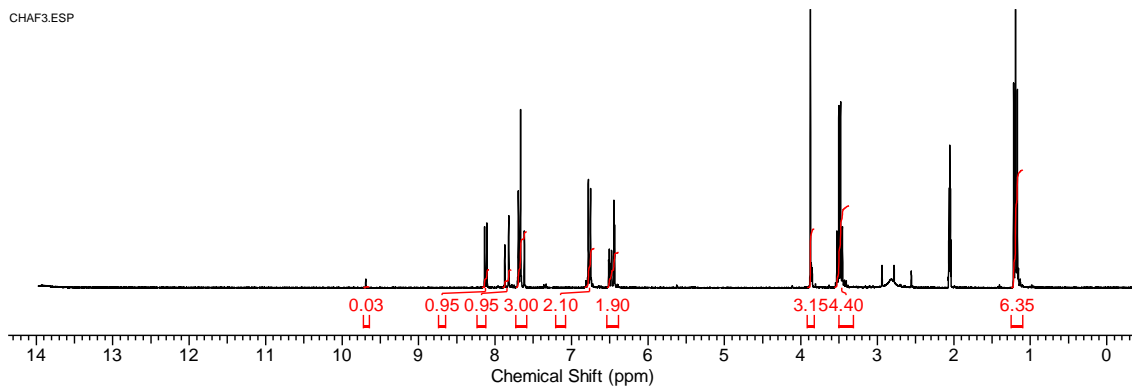


Figura A29. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **111**.

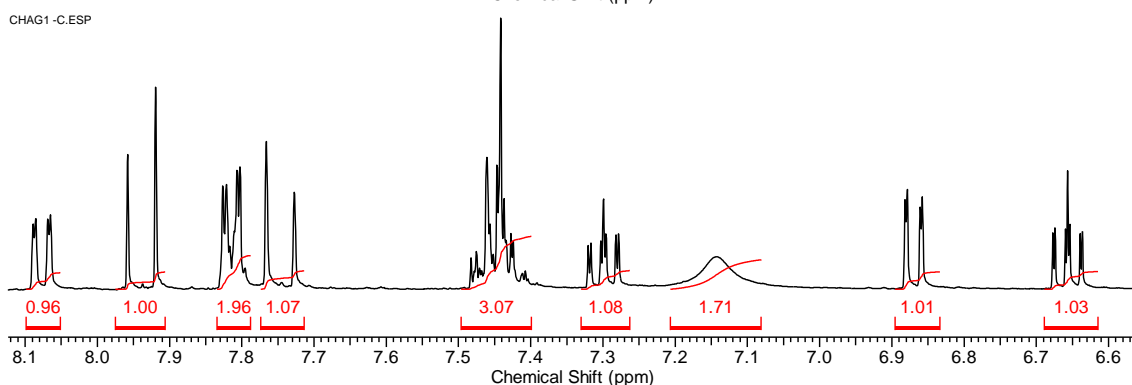
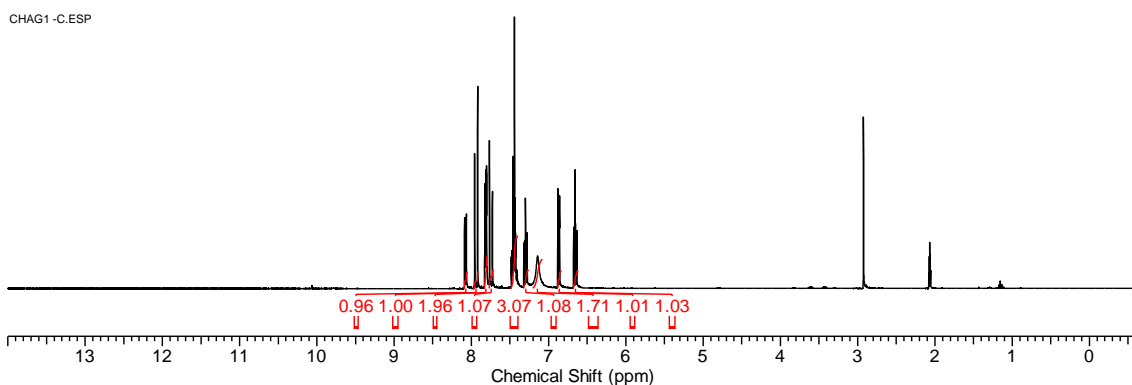


Figura A30. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6) do **112**.

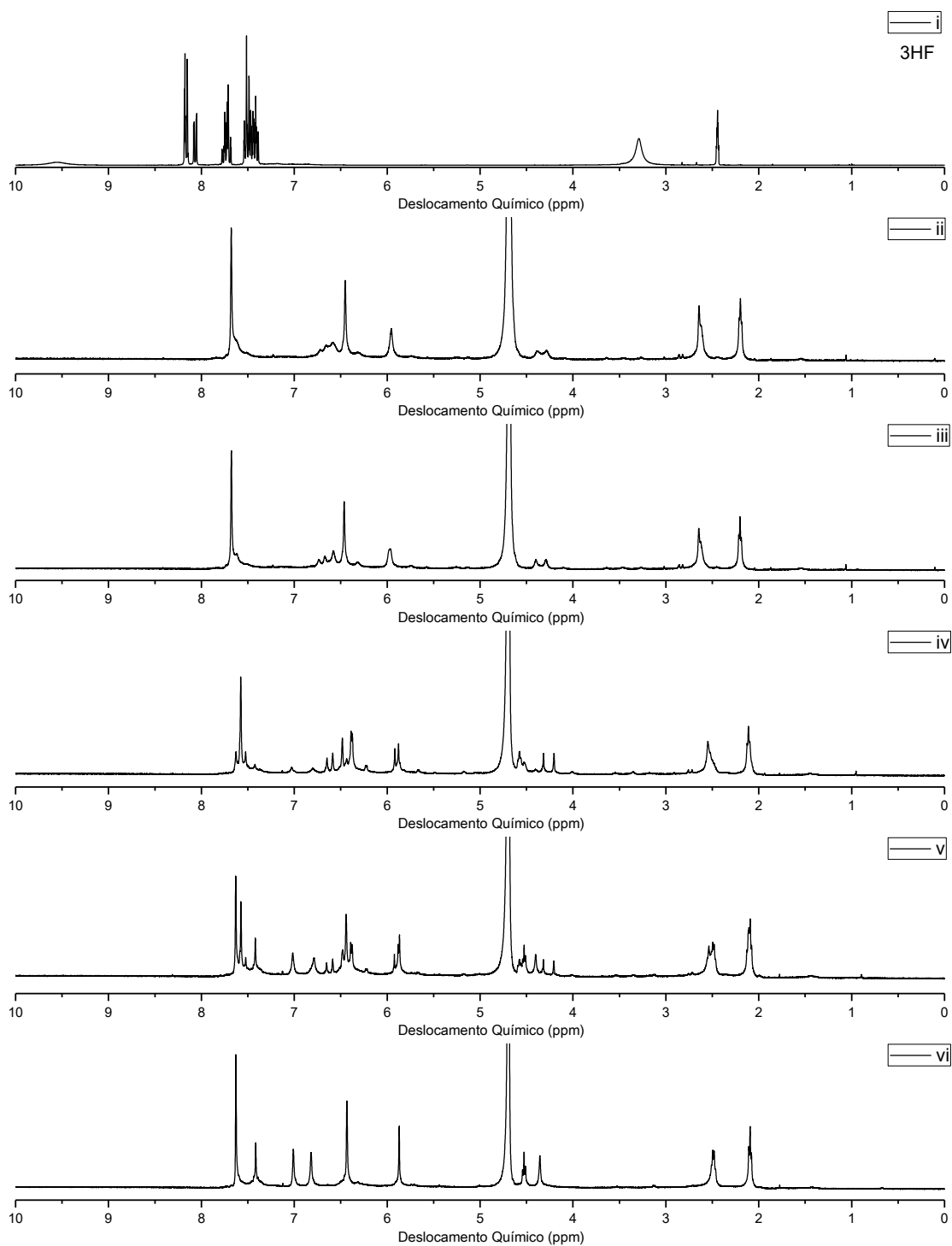


Figura A31. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) 3HF em $\text{DMSO-}d_6$, (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de 3HF:OA, (ii) 2:2, (iii) 1,5:2, (iv) 1:2, (v) 0,5:2 e (vi) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

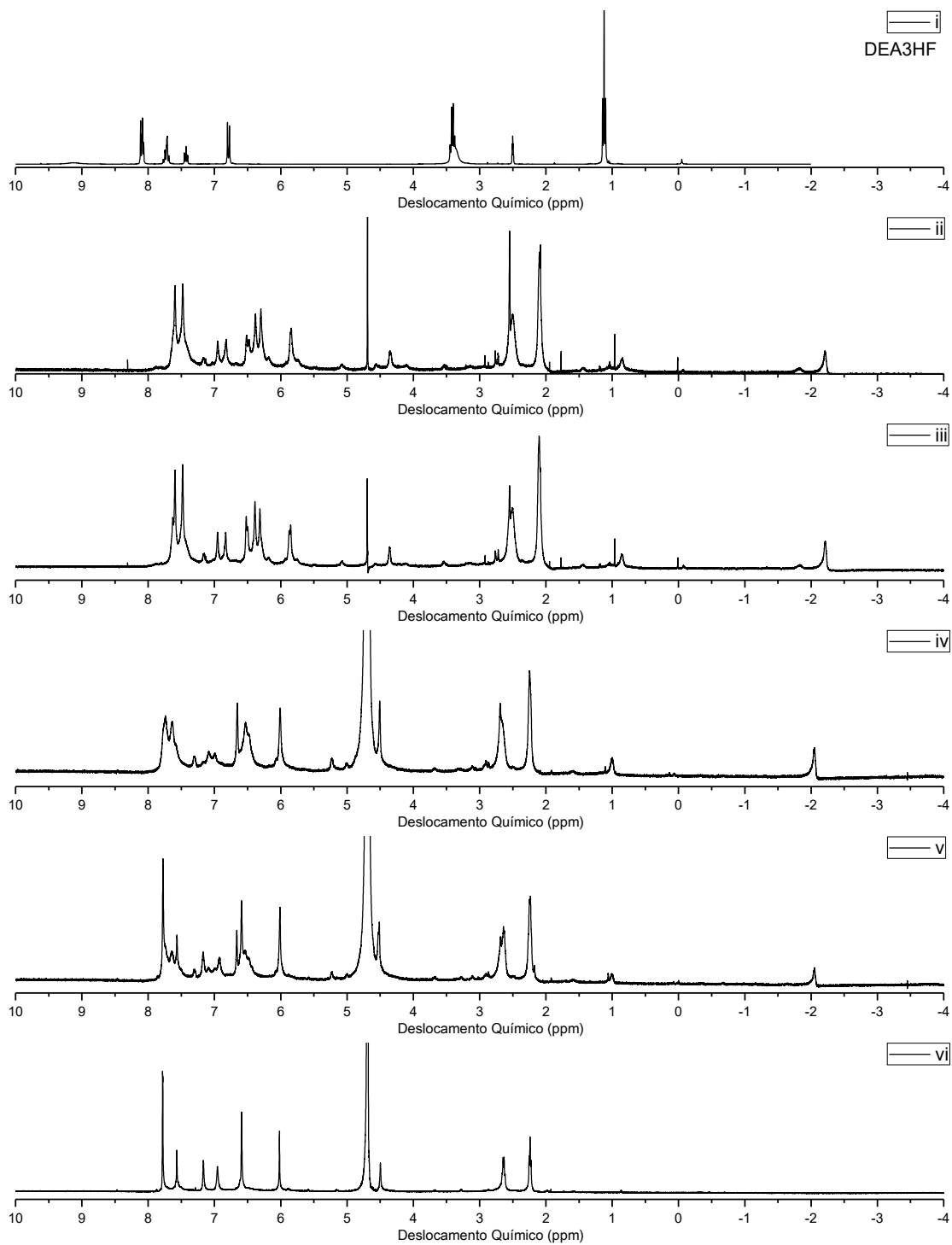


Figura A32. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) DEA3HF em $\text{DMSO}-d_6$, (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de DEA3HF, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

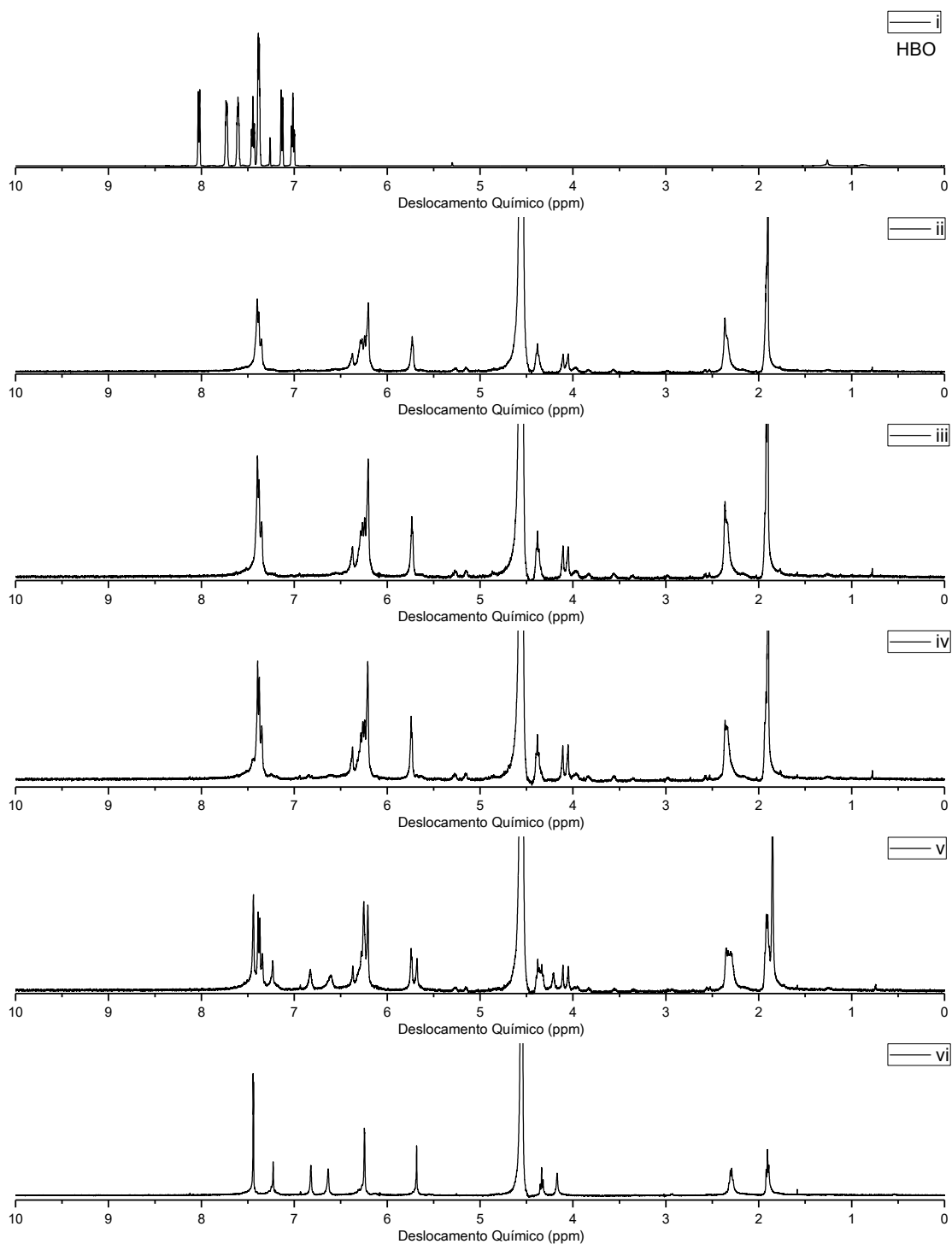


Figura A33. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) HBO em CDCl_3 , (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de HBO, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

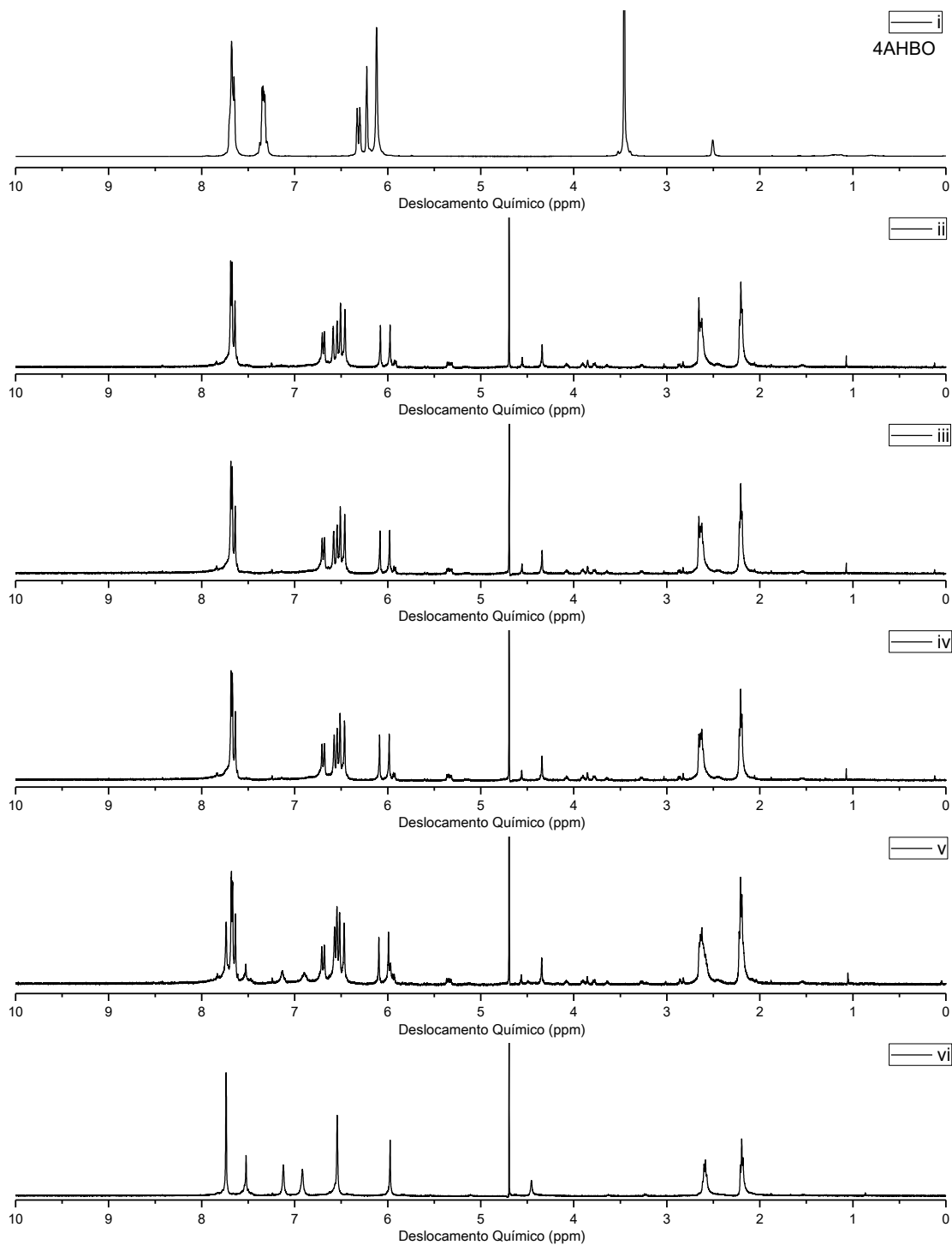


Figura A34. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) 4AHBO em $\text{DMSO}-d_6$, (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de 4AHBO, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

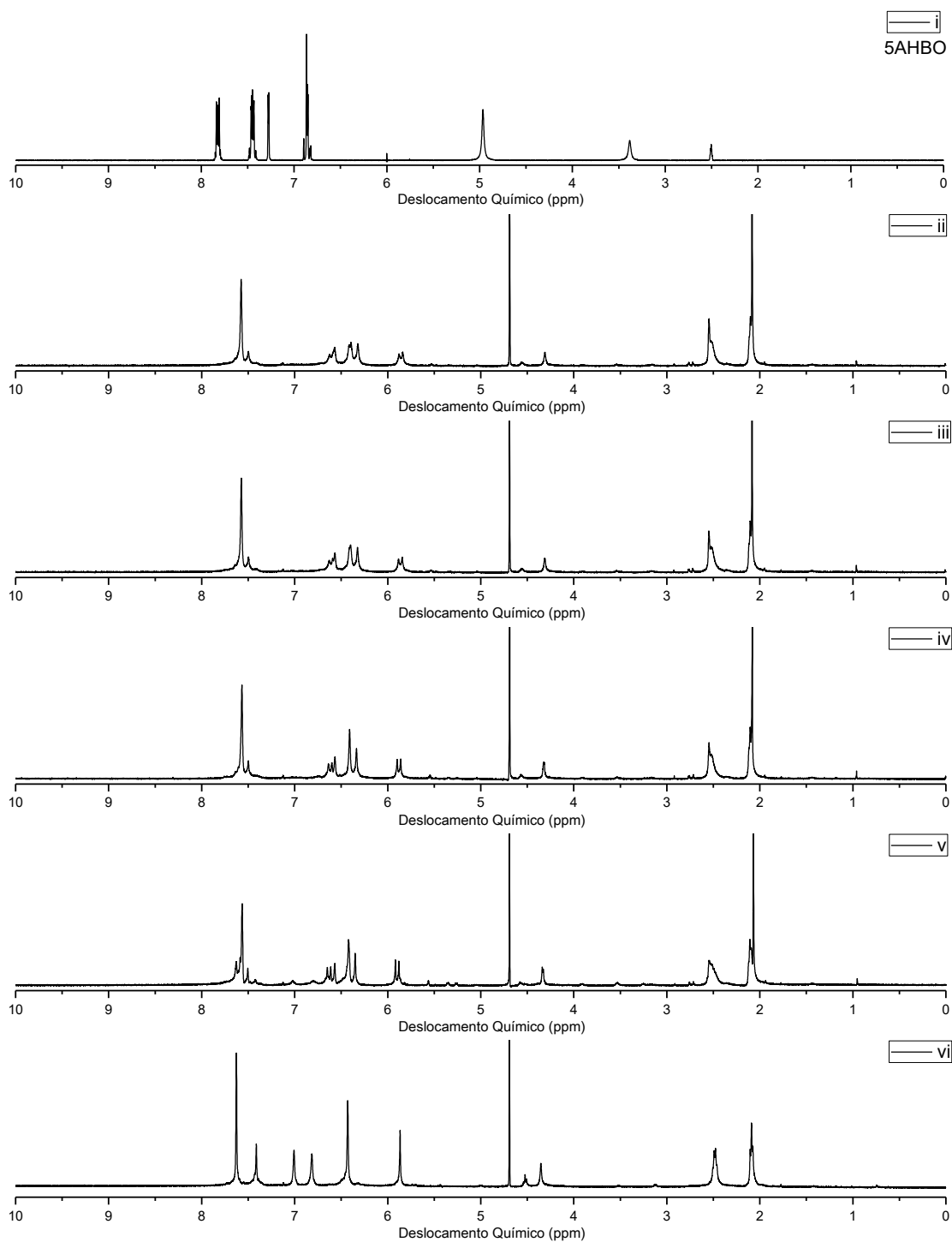


Figura A35. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) em D₂O, sendo (i) 5AHBO em DMSO-*d*₆, (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de 5AHBO, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

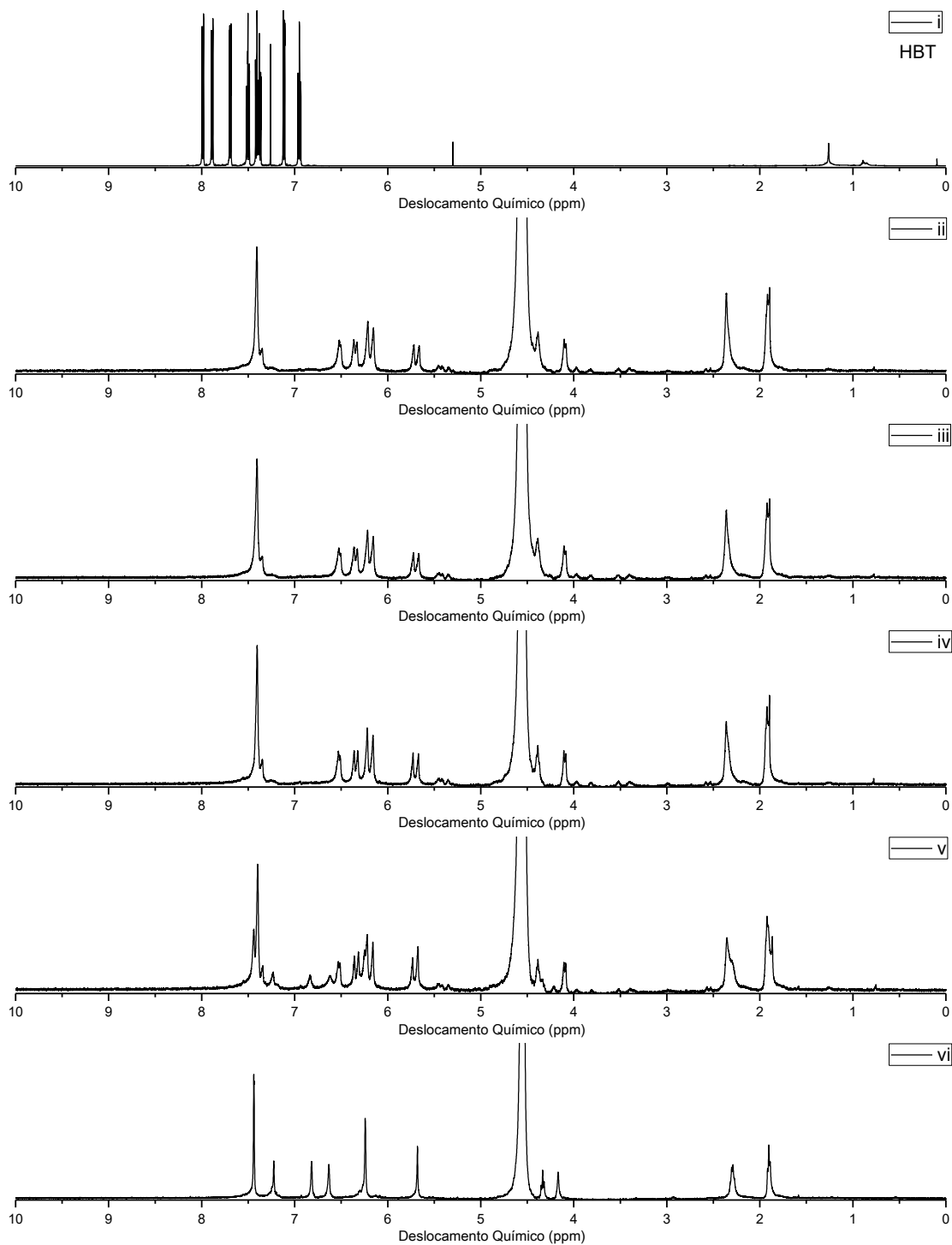


Figura A36. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) HBT em CDCl_3 , (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de HBT, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

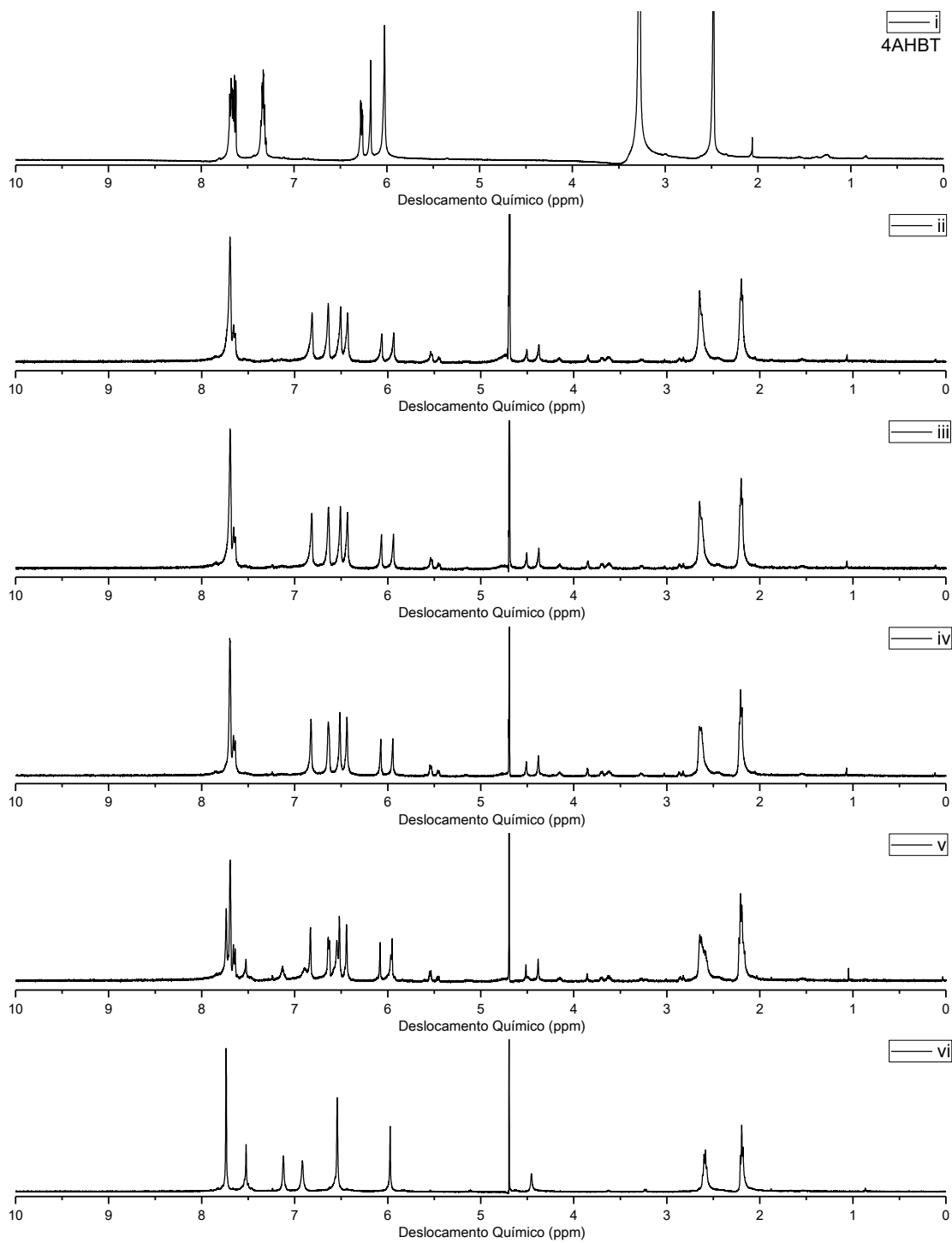


Figura A37. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) em D₂O, sendo (i) 4AHBT em DMSO-*d*₆, (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de 4AHBT, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

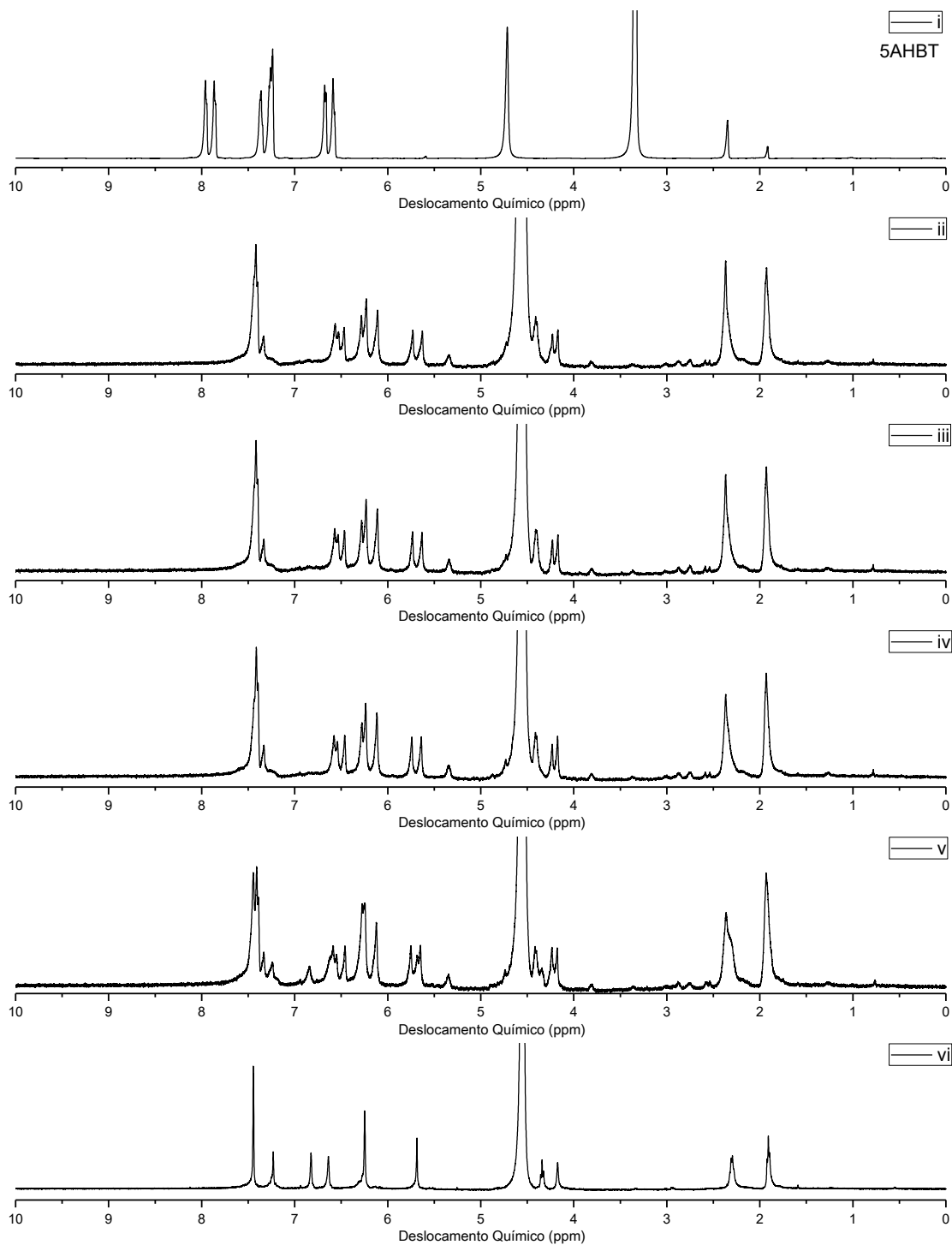


Figura A38. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz) em D_2O , sendo (i) 5AHBT em CDCl_3 , (ii-iv) 0,6 mL de OA 1 mM em solução tampão com diferentes razões molares de 5AHBT, (ii) 1:1, (iii) 1:2 e (iv) 1:4. (v) 0.6 mL de OA 1 mM em solução tampão. A-J representam os sinais dos hidrogênios do OA não complexados; a'-j' representam os sinais dos hidrogênios do OA complexados. * representam os sinais dos compostos fotoativos.

8.5. EFEITO DA POLARIDADE DO SOLVENTE

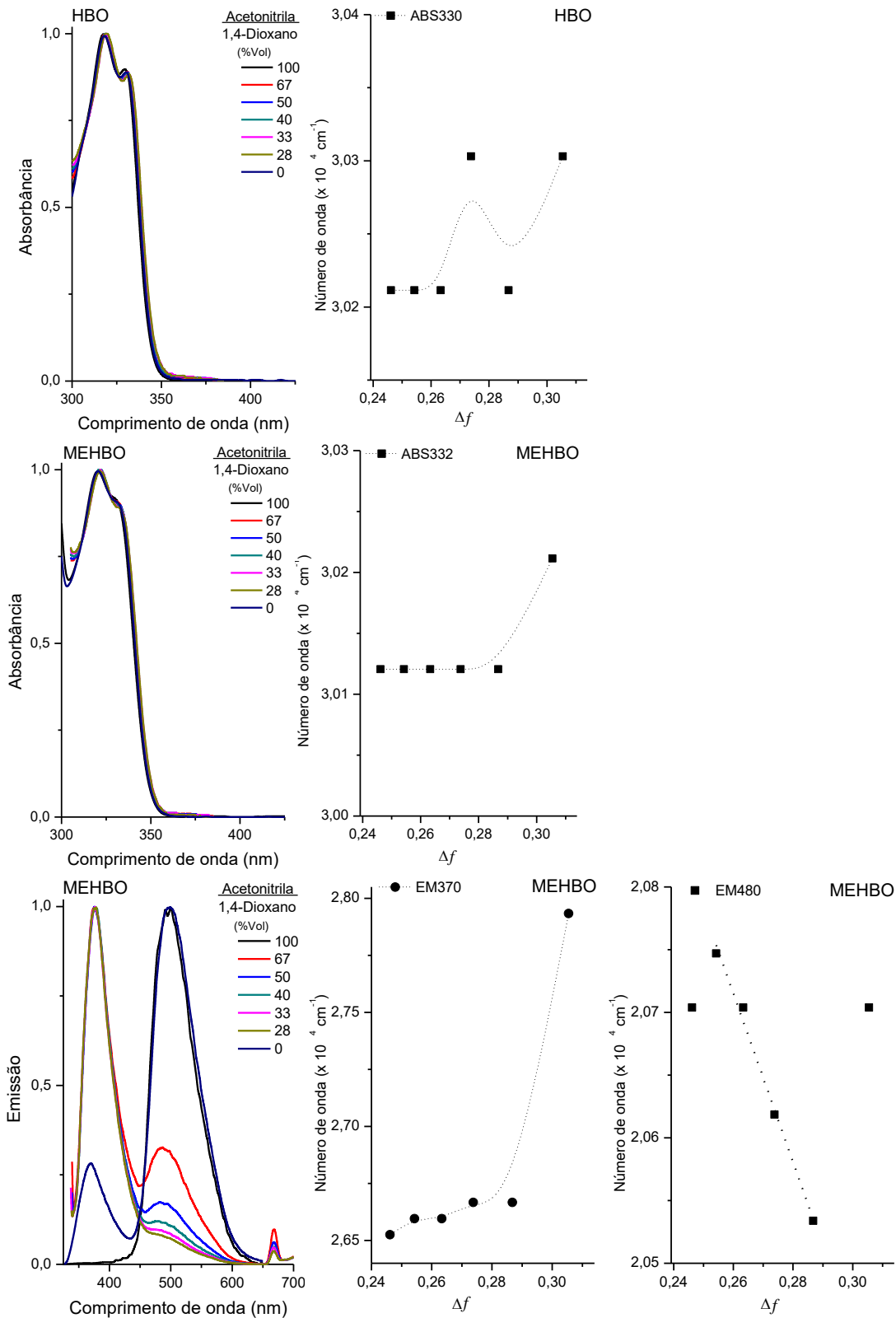


Figura A39. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de absorção e emissão.

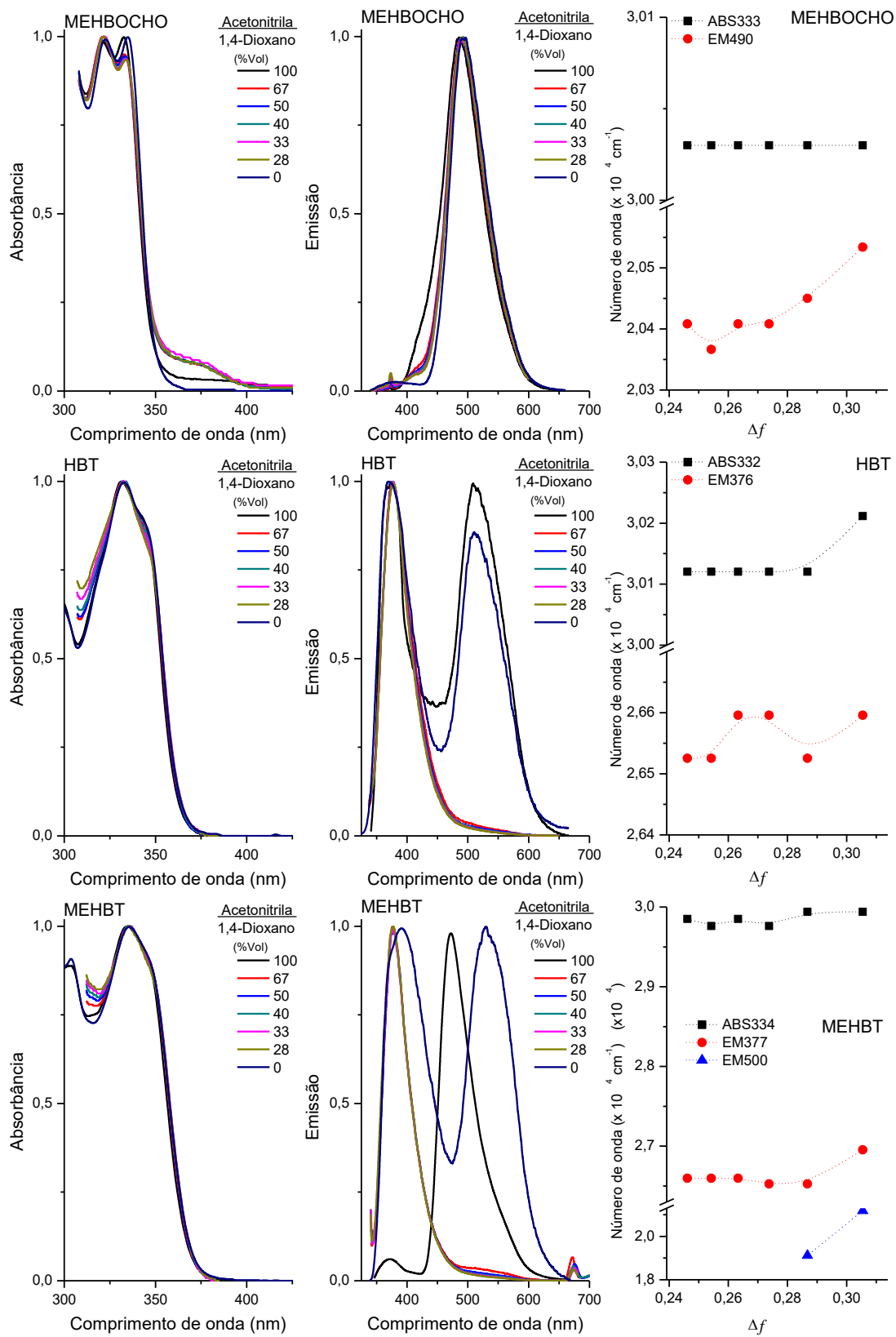


Figura A40. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de absorção e emissão.

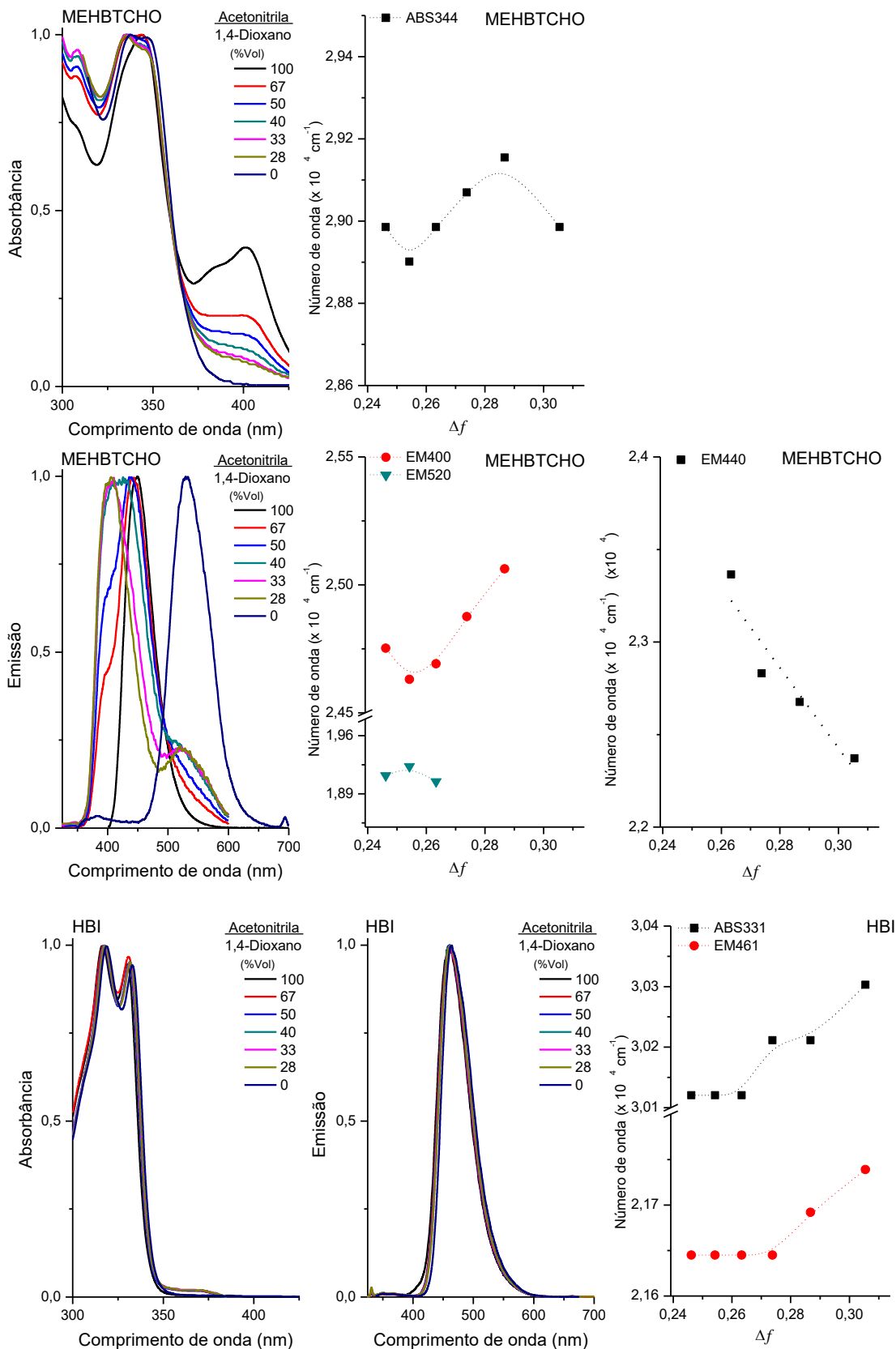


Figura A41. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de absorção e emissão.

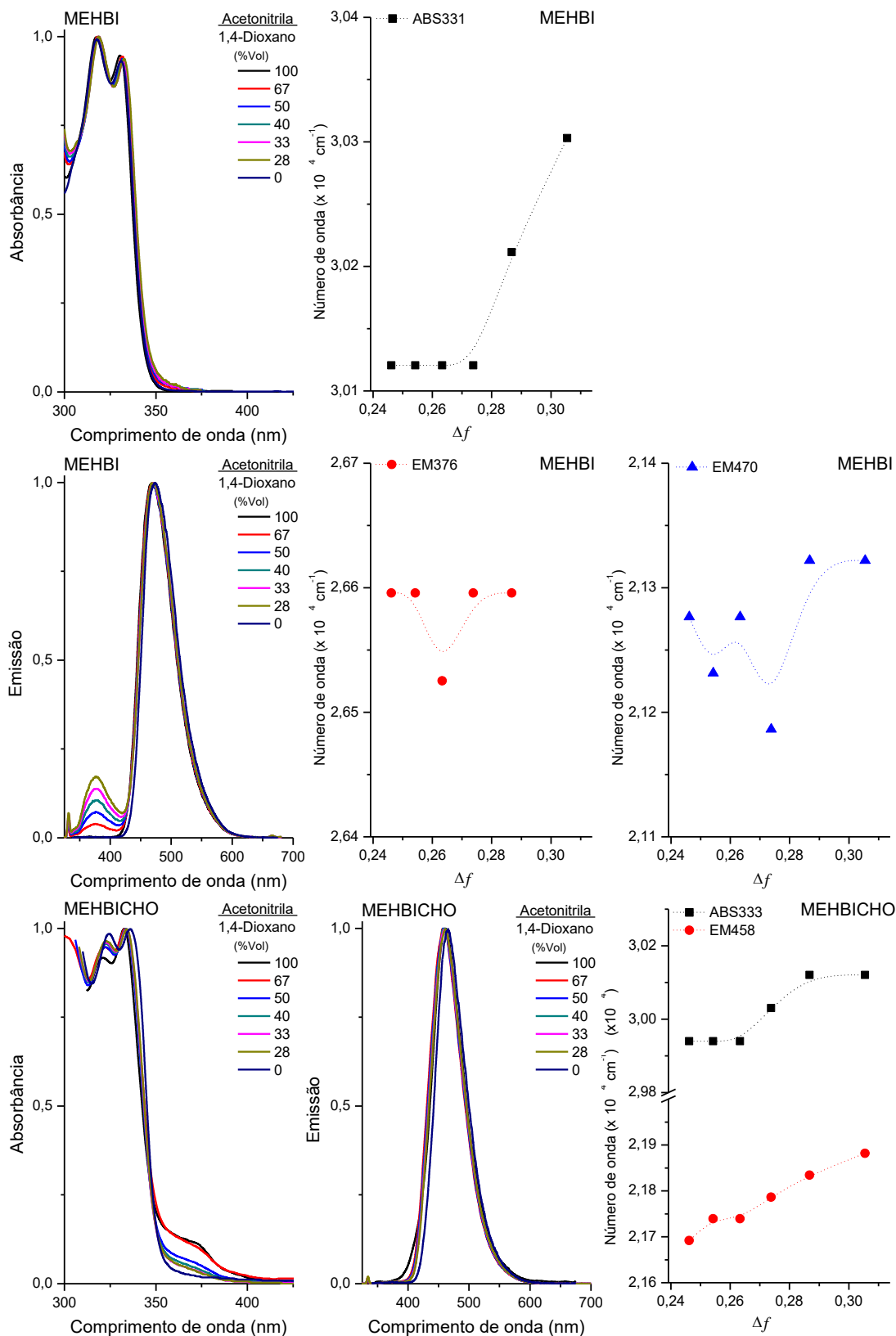


Figura A42. Espectros de absorção na região do UV-Vis e emissão de fluorescência em diferentes misturas de acetonitrila/1,4-dioxano. Função da polaridade do solvente Δf versus posição das bandas de absorção e emissão.

8.6. EFEITO DA VARIAÇÃO DE PH

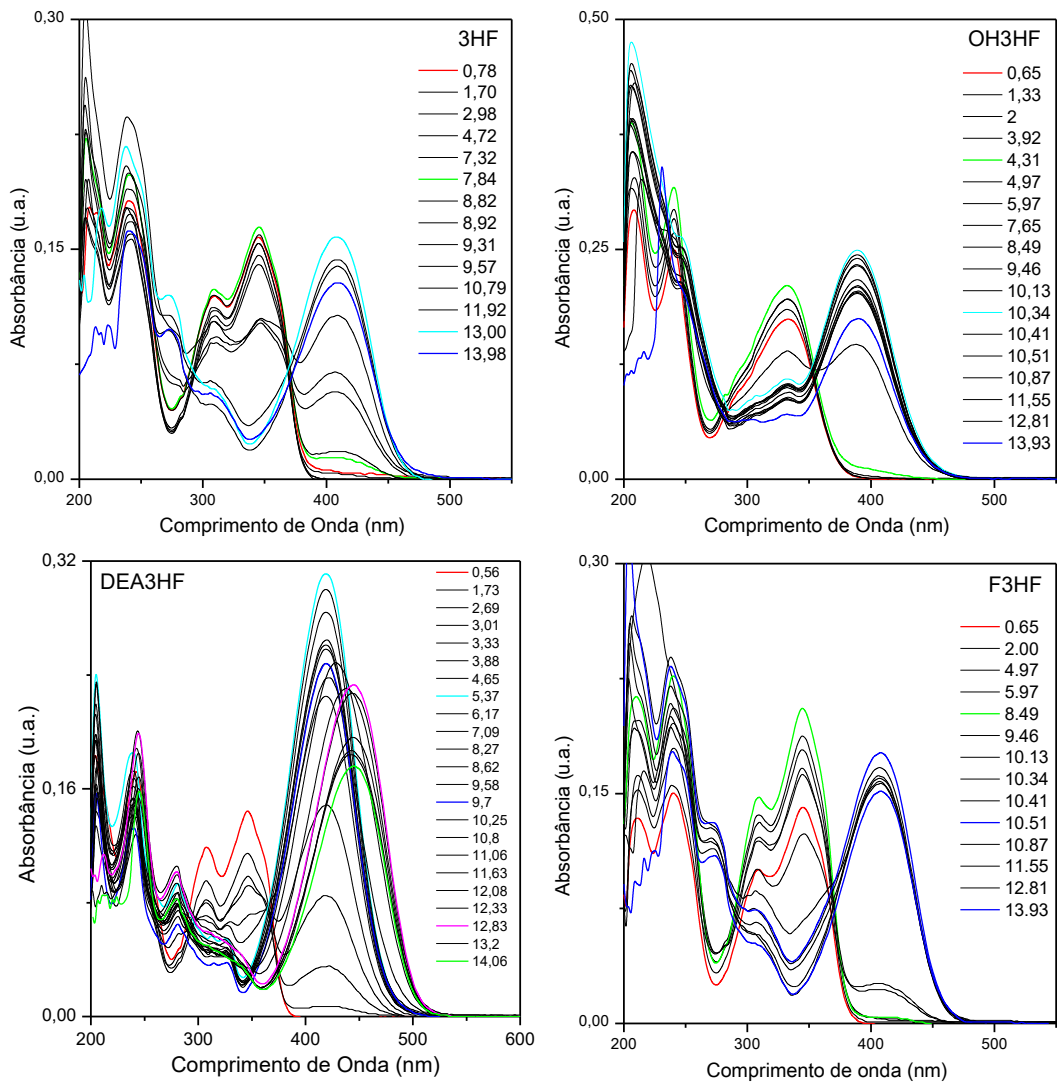


Figura A43. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes pH do 3HF, OH3HF, DEA3HF e F3HF em etanol-água 50% vol.

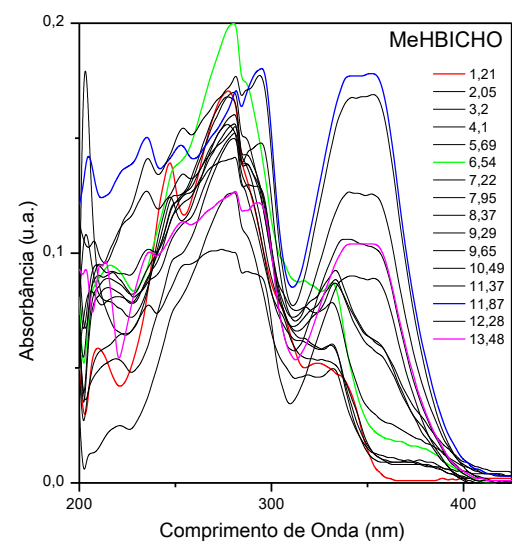
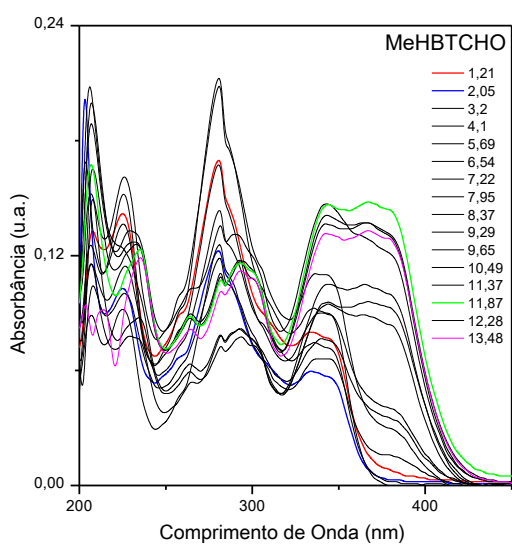
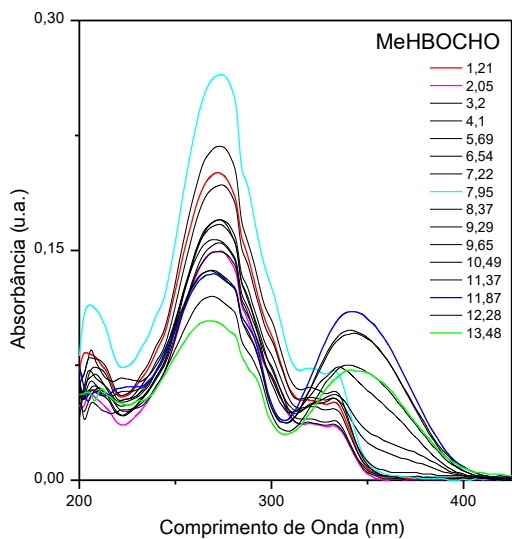


Figura A44. Espectros de absorção na região do UV-Vis em diferentes valores de pH para os benzazóis MEHBOCHO, MEHBTCHO e MEHBICHO em solução etanol-água 50% vol.

8.7. ESTUDO FOTOFÍSICO DE MATERIAIS HÍBRIDOS FOTOATIVOS

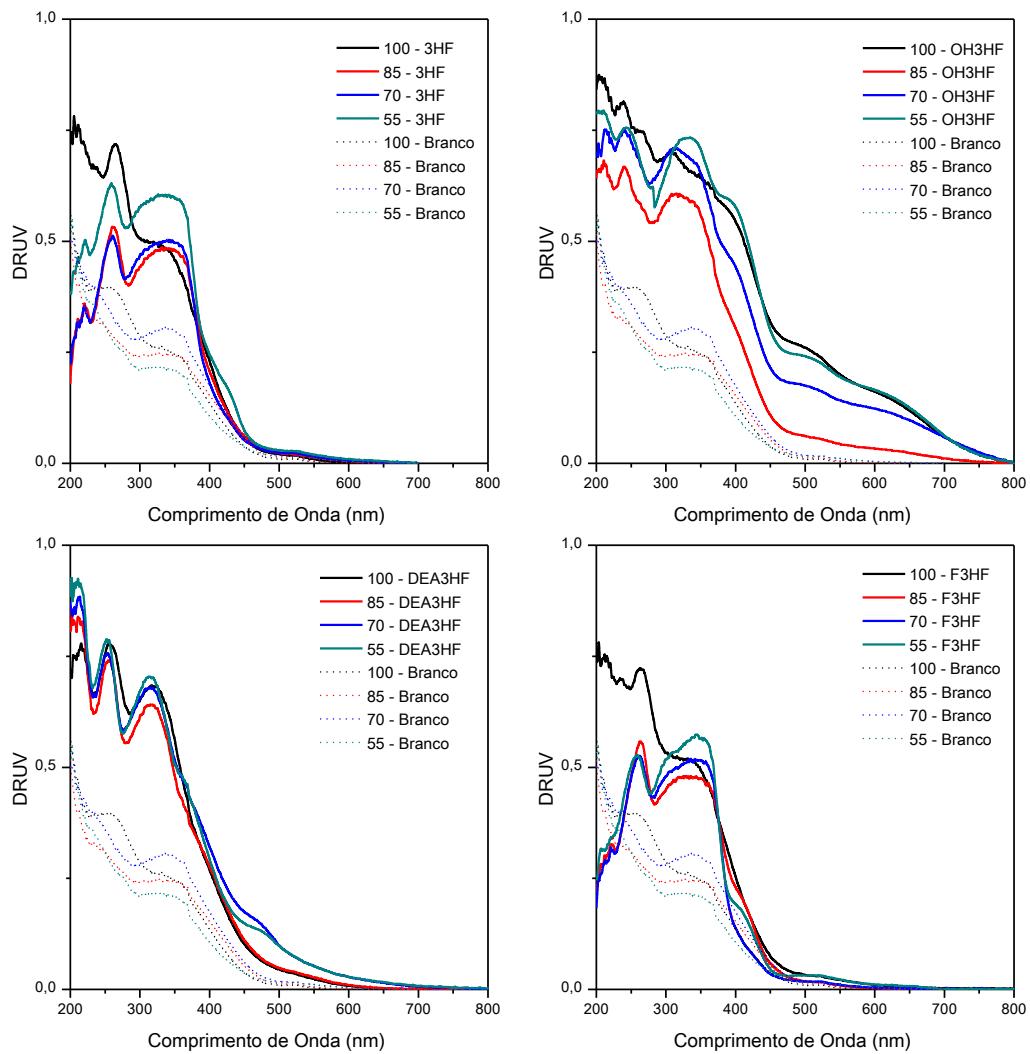


Figura A45. Espectros de reflectância difusa (DRUV) do 3HF, OH3HF, DEA3HF e F3HF em diferentes matrizes de sílica – Efeito da matriz na absorção da flavona e comparação com o branco.

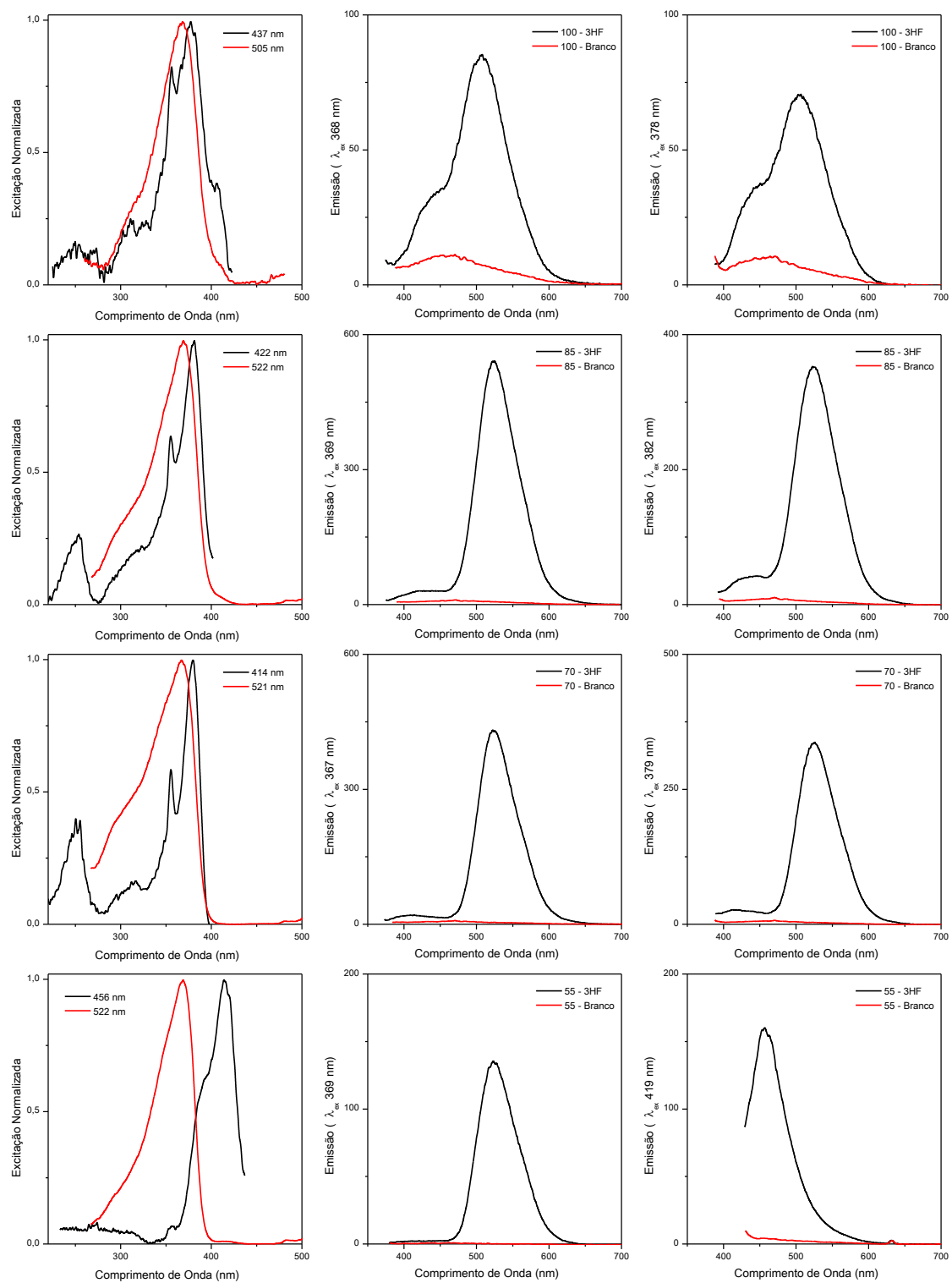


Figura A46. Espectros de excitação e emissão de fluorescência do 3HF em diferentes matrizes de sílica. Efeito da matriz na excitação e emissão em comparação com o branco.

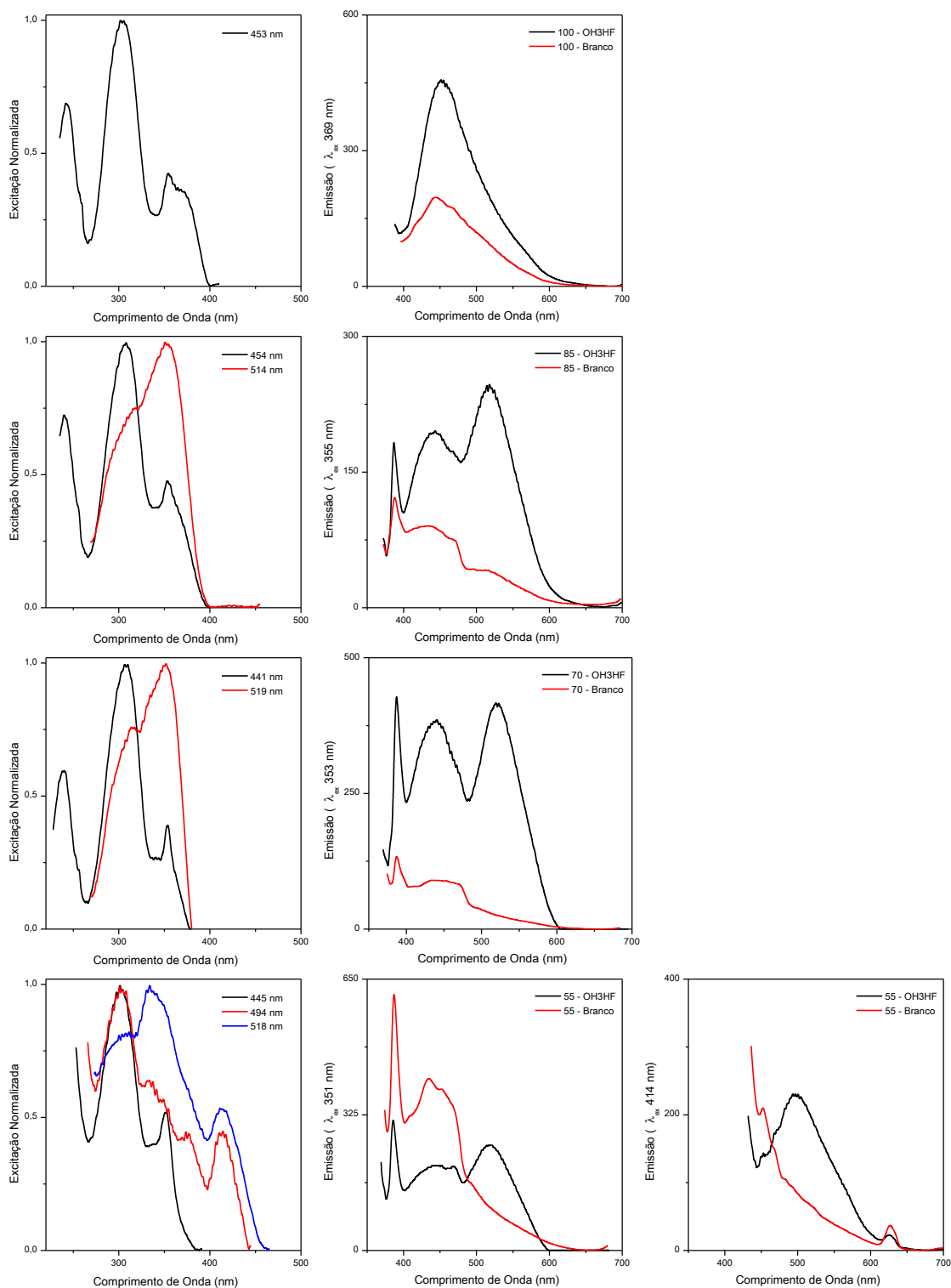


Figura A47. Espectros de excitação e emissão de fluorescência do OH3HF em diferentes matrizes de sílica. Efeito da matriz na excitação e emissão em comparação com o branco.

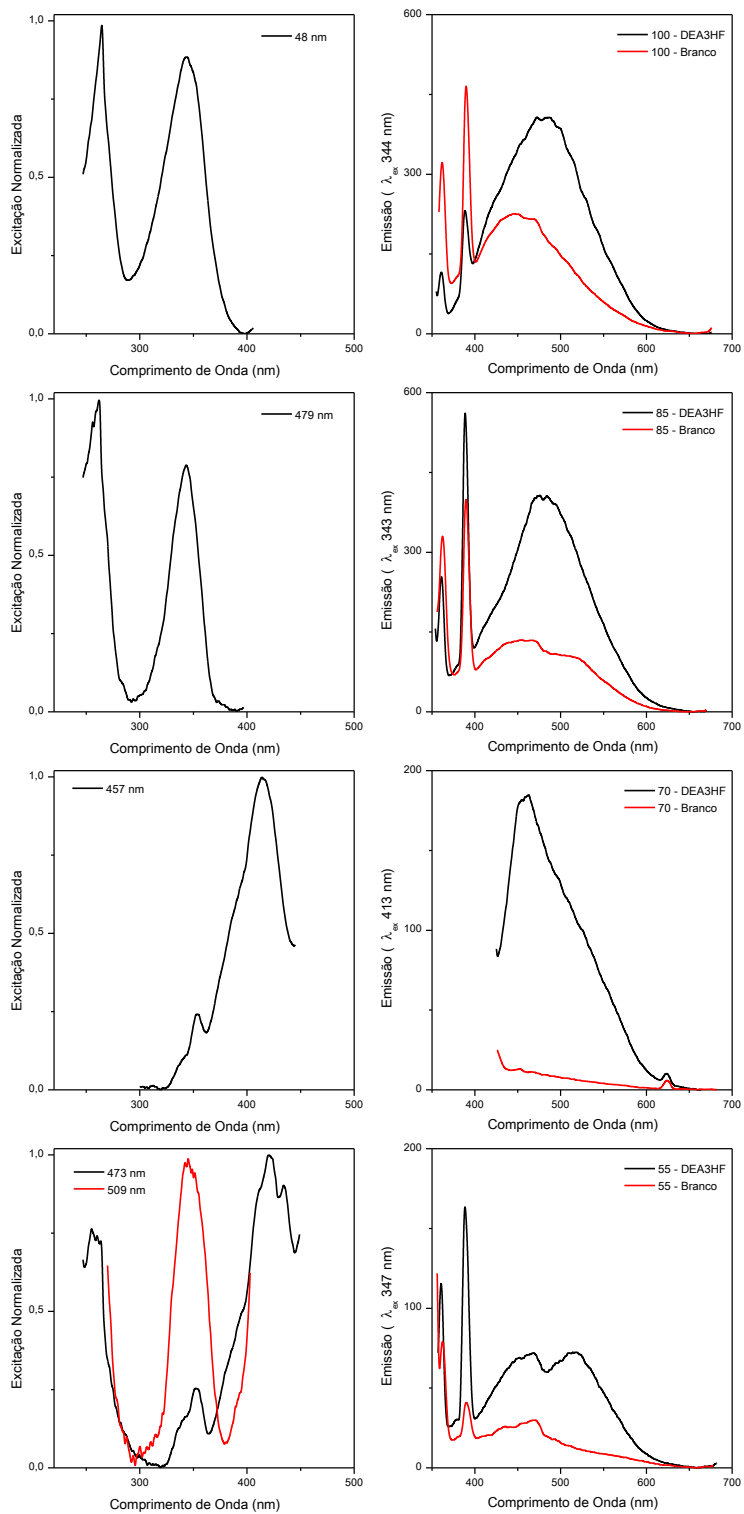


Figura A48. Espectros de excitação e emissão de fluorescência do DEA3HF em diferentes matrizes de sílica. Efeito da matriz na excitação e emissão em comparação com o branco.

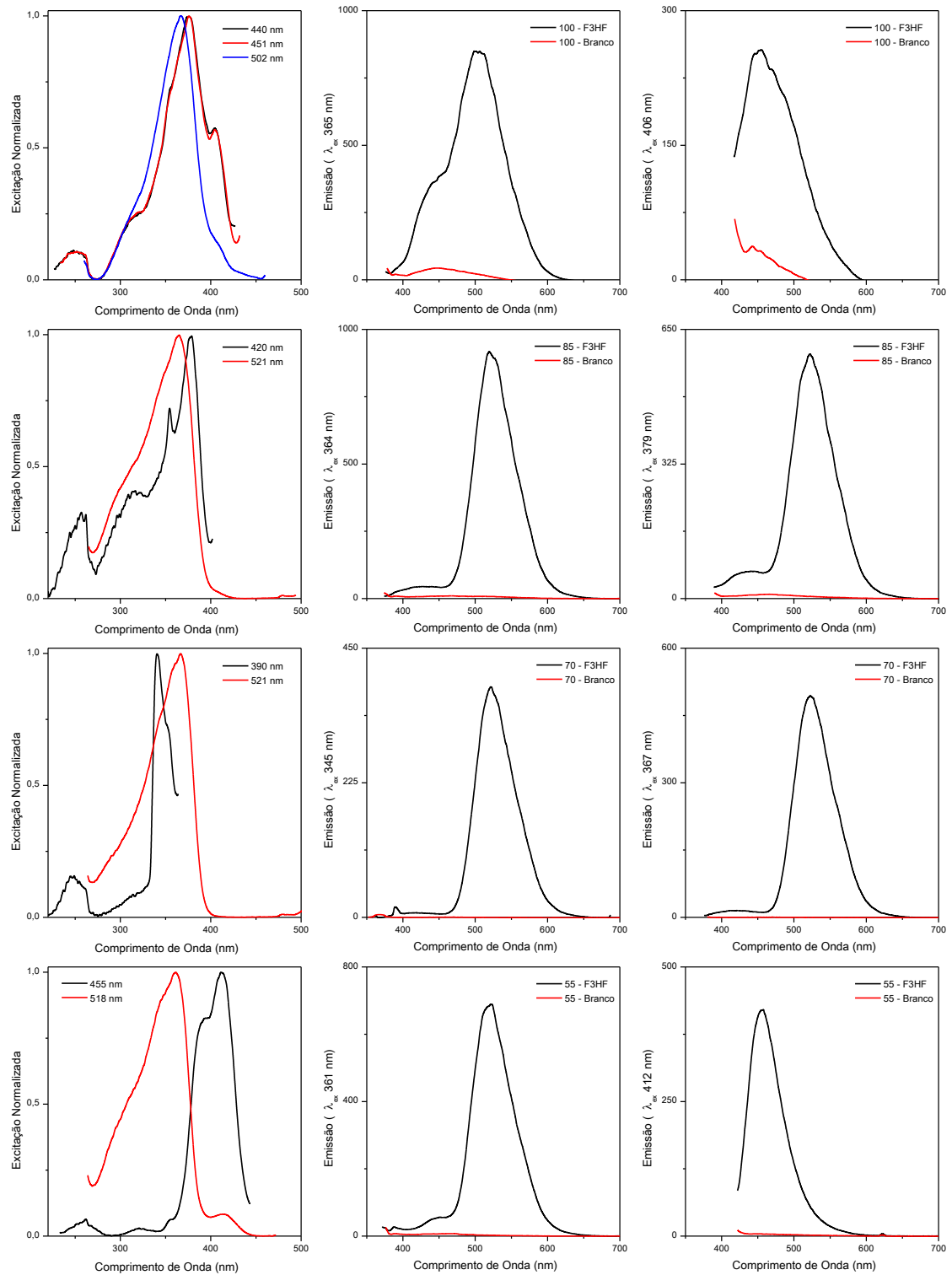


Figura A49. Espectros de excitação e emissão de fluorescência do F3HF em diferentes matrizes de sílica. Efeito da matriz na excitação e emissão em comparação com o branco.

8.7. MATERIAIS HÍBRIDOS COMO SENSOR DE VAPOR

Tabela A19. Materiais fotoativos do 3HF expostos à luz branca e luz UV (365 nm).

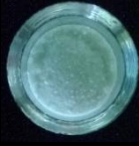

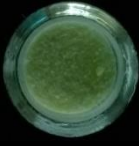
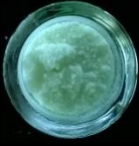
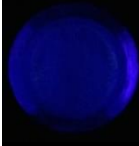

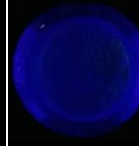
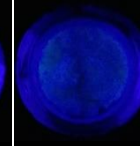

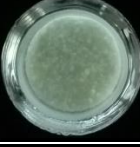
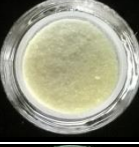
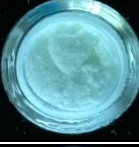
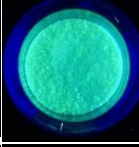
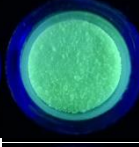
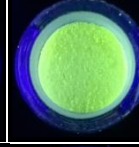
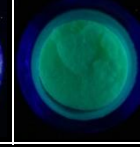

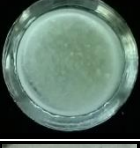


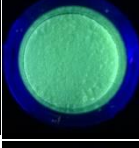
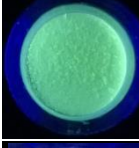
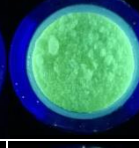
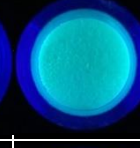

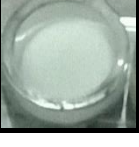

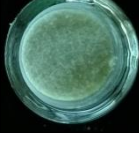
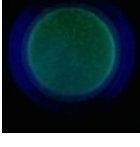

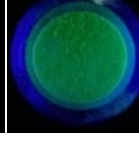
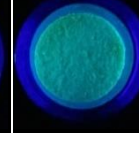
Composto	Luz branca				Luz UV 360 nm			
	Branco	HCl	NH ₄ OH	AcOH	Branco	HCl	NH ₄ OH	AcOH
100-3HF								
85-3HF								
70-3HF								
55-3HF								

Tabela A20. Materiais fotoativos do OH3FH expostos à luz branca e luz UV (365 nm).



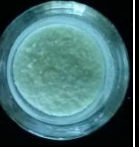

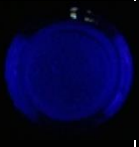
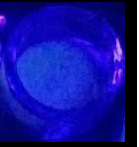
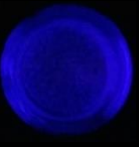
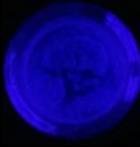


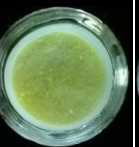

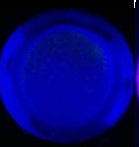
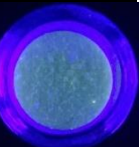
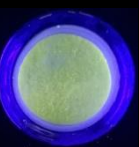
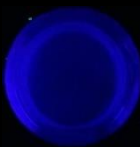


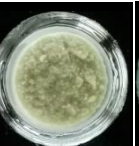
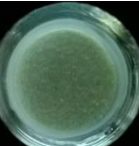
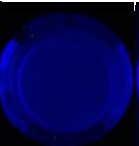
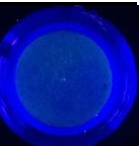
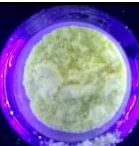
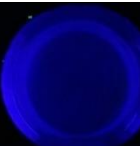


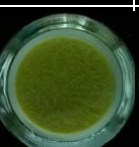

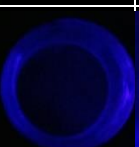
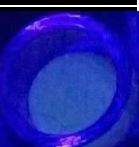
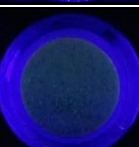
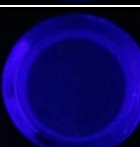
Composto	Luz branca				Luz UV 360 nm			
	Branco	HCl	NH ₄ OH	AcOH	Branco	HCl	NH ₄ OH	AcOH
100-OH3HF								
85-OH3HF								
70-OH3HF								
55-OH3HF								

Tabela A21. Materiais fotoativos do DEA3HF expostos à luz branca e luz UV (365 nm).

Composto	Luz branca				Luz UV 360 nm			
	Branco	HCl	NH4OH	AcOH	Branco	HCl	NH4OH	AcOH
100-DEA3HF								
85-DEA3HF								
70-DEA3HF								
55-DEA3HF								

Tabela A22. Materiais fotoativos do F3HF expostos à luz branca e luz UV (365 nm).

Composto	Luz branca				Luz UV 360 nm			
	Branco	HCl	NH4OH	AcOH	Branco	HCl	NH4OH	AcOH
100-F3HF								
85-F3HF								
70-F3HF								
55-F3HF								

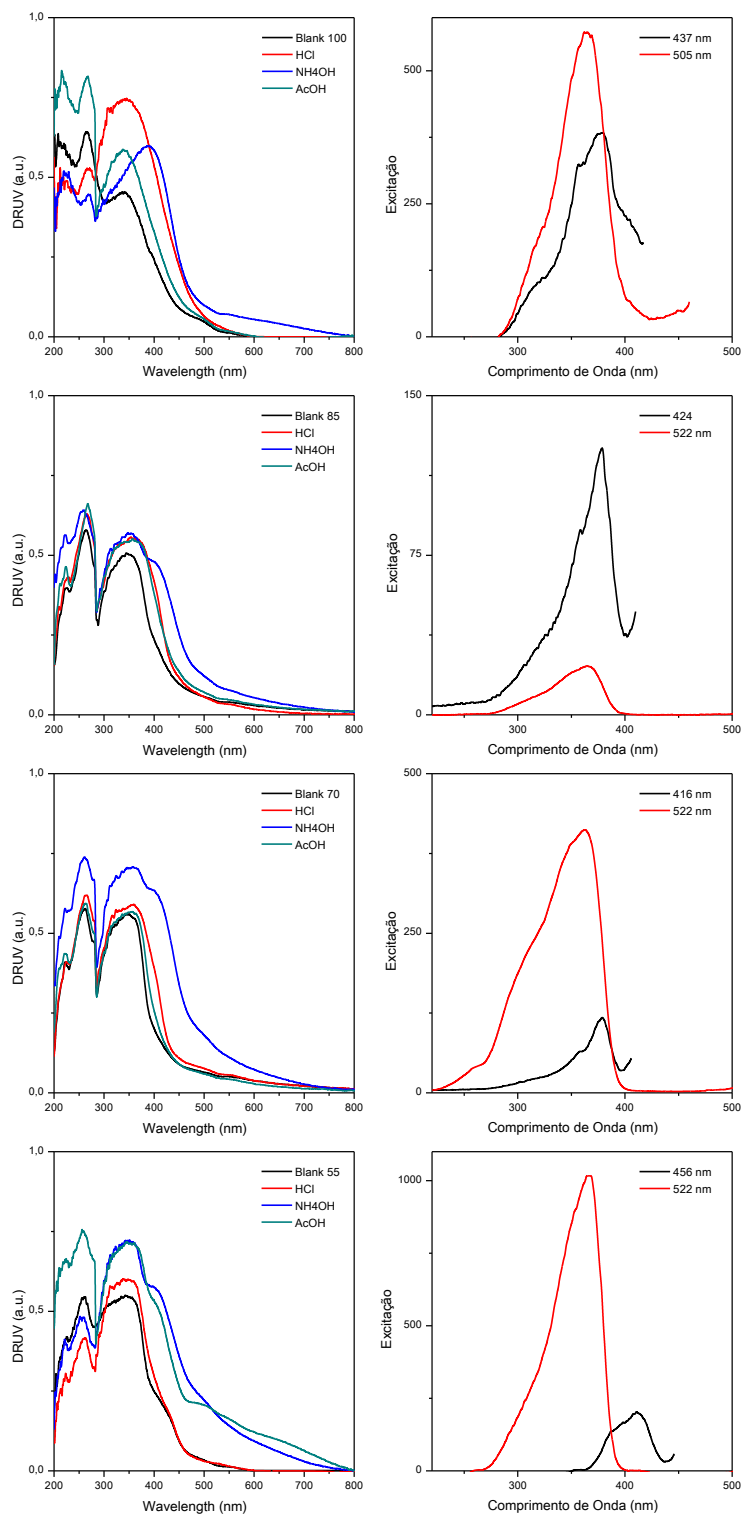


Figura A50. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e excitação do 3HF em diferentes matrizes de sílica.

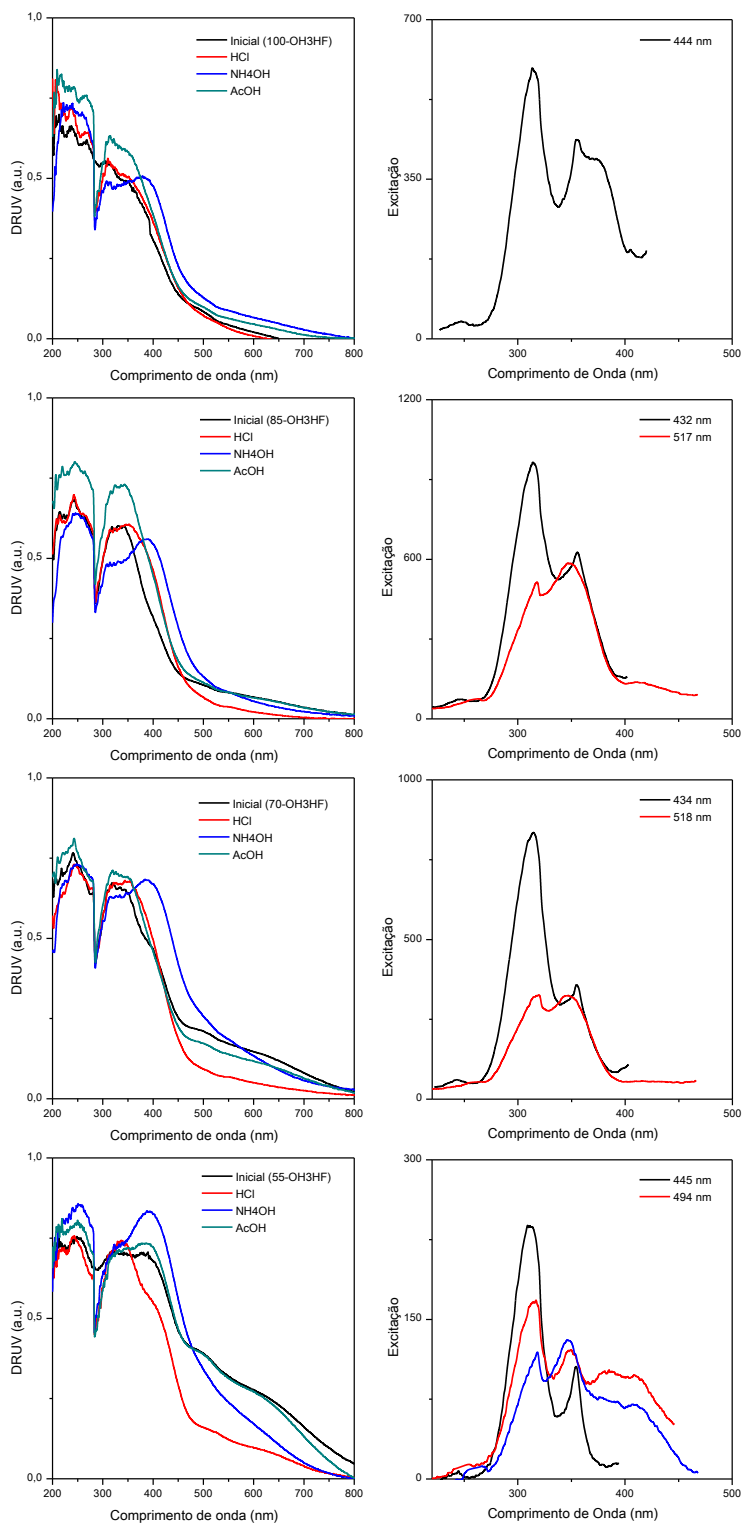


Figura A51. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e excitação do OH3HF em diferentes matrizes de sílica.

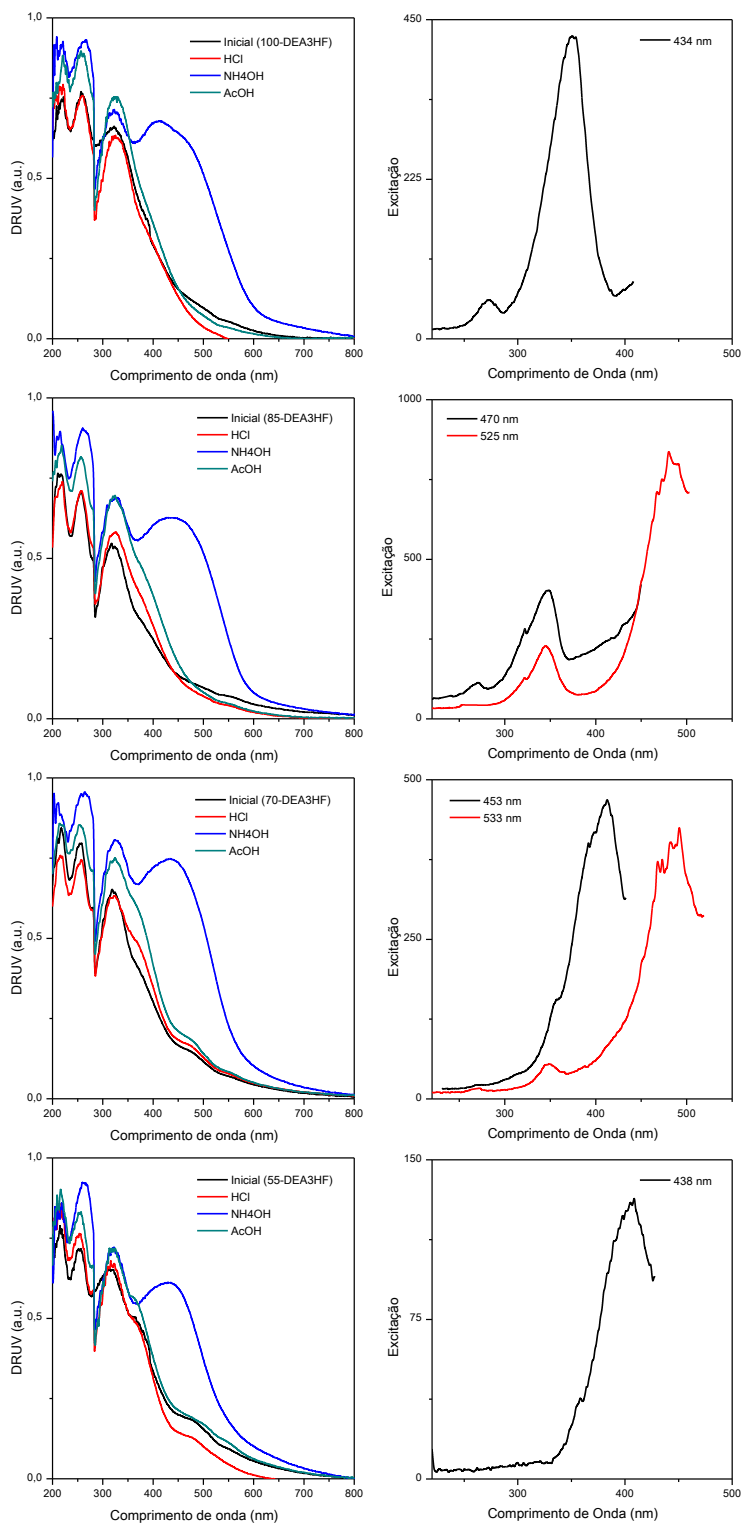


Figura A52. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e excitação do DEA3HF em diferentes matrizes de sílica.

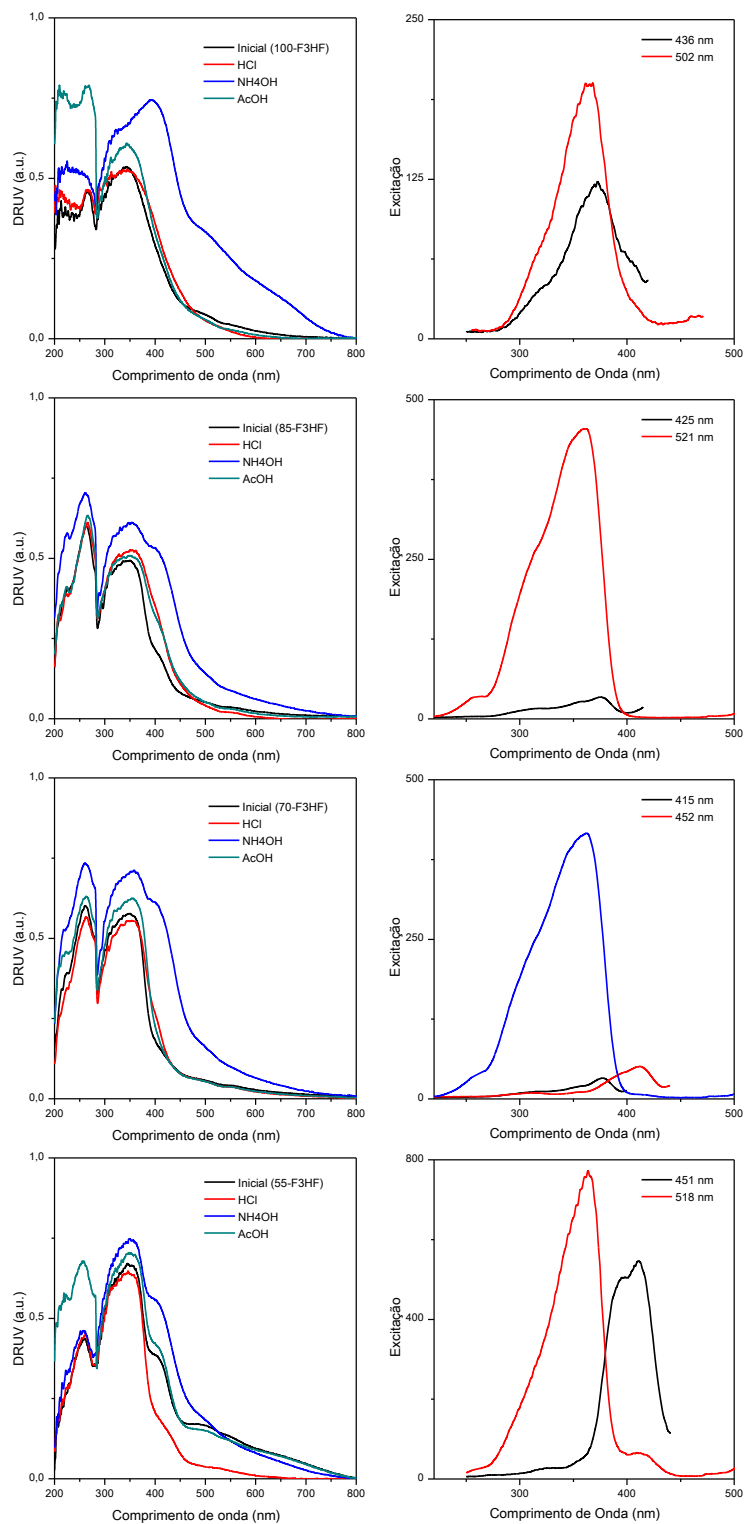


Figura A53. Espectros de reflectância difusa (DRUV) e excitação do F3HF em diferentes matrizes de sílica.

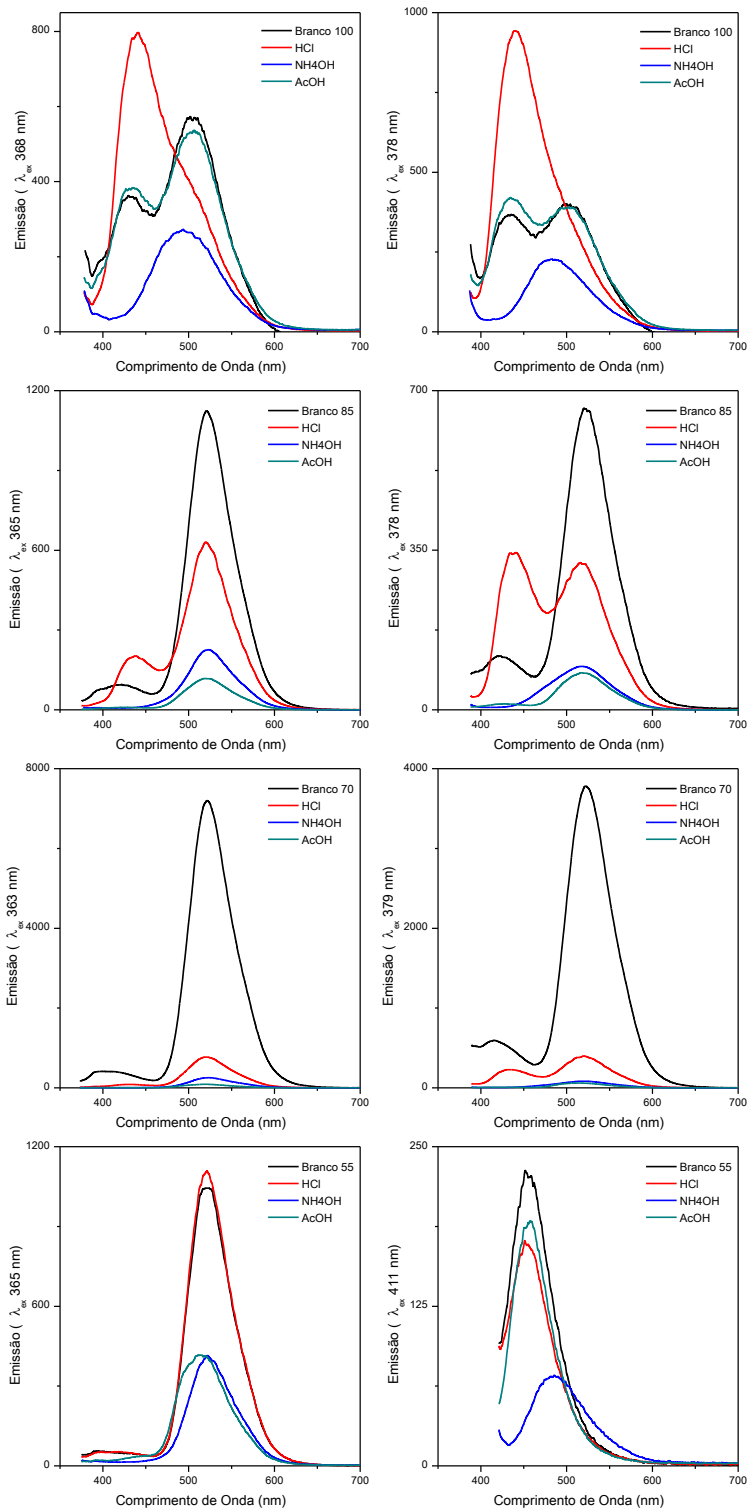


Figura A54. Espectros de emissão de fluorescência do 3HF em diferentes matrizes de sílica.

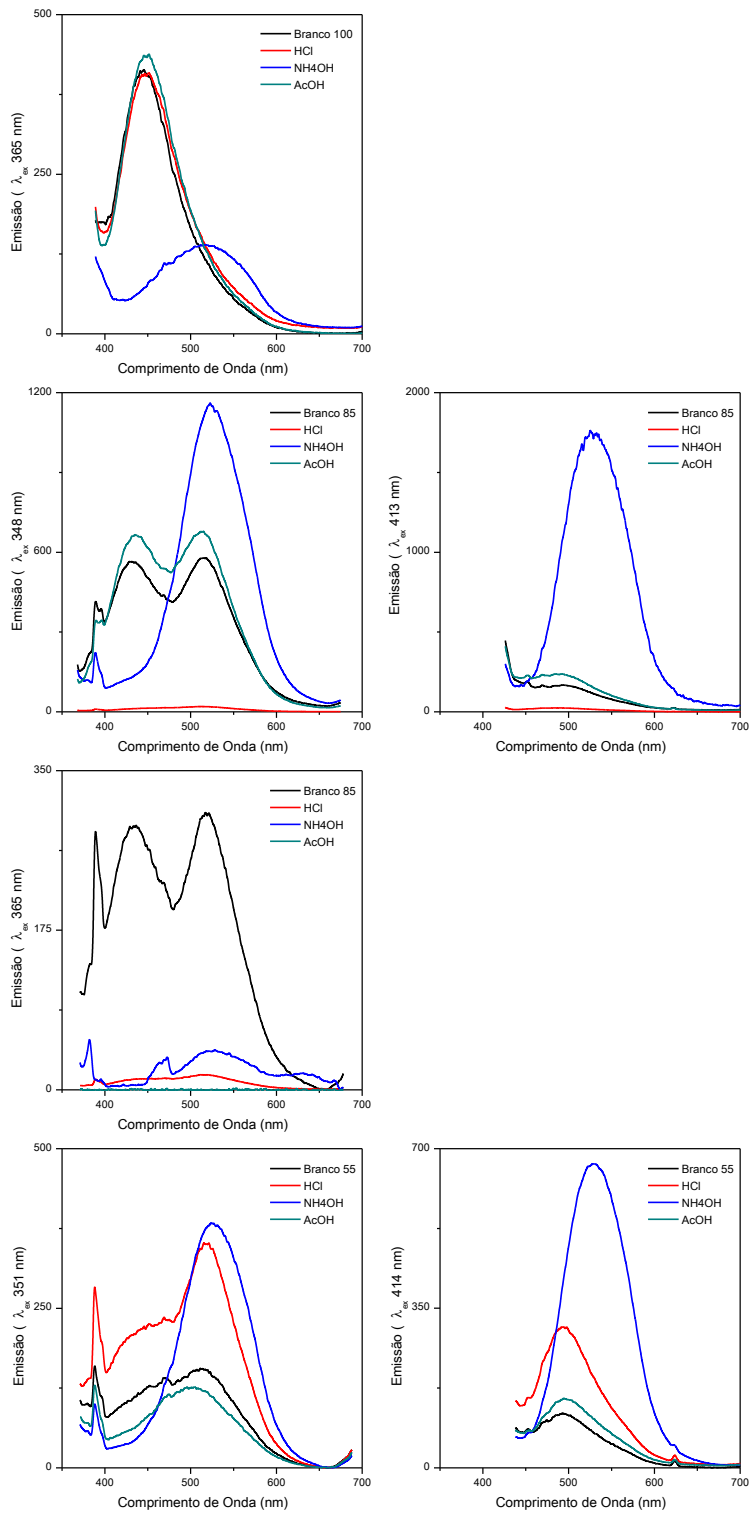


Figura A55. Espectros de emissão de fluorescência do OH3HF em diferentes matrizes de sílica.

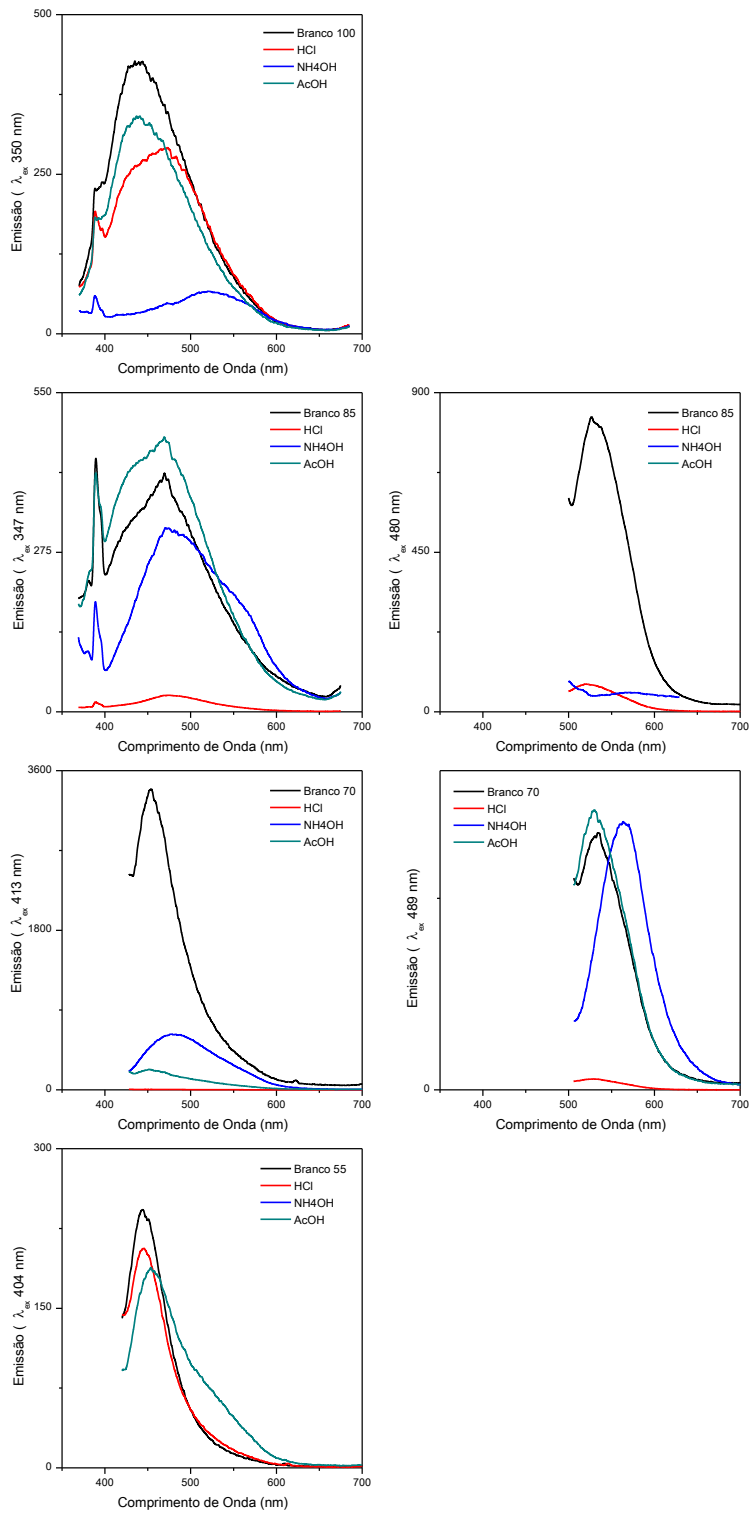


Figura A56. Espectros de emissão de fluorescência do DEA3HF em diferentes matrizes de sílica.

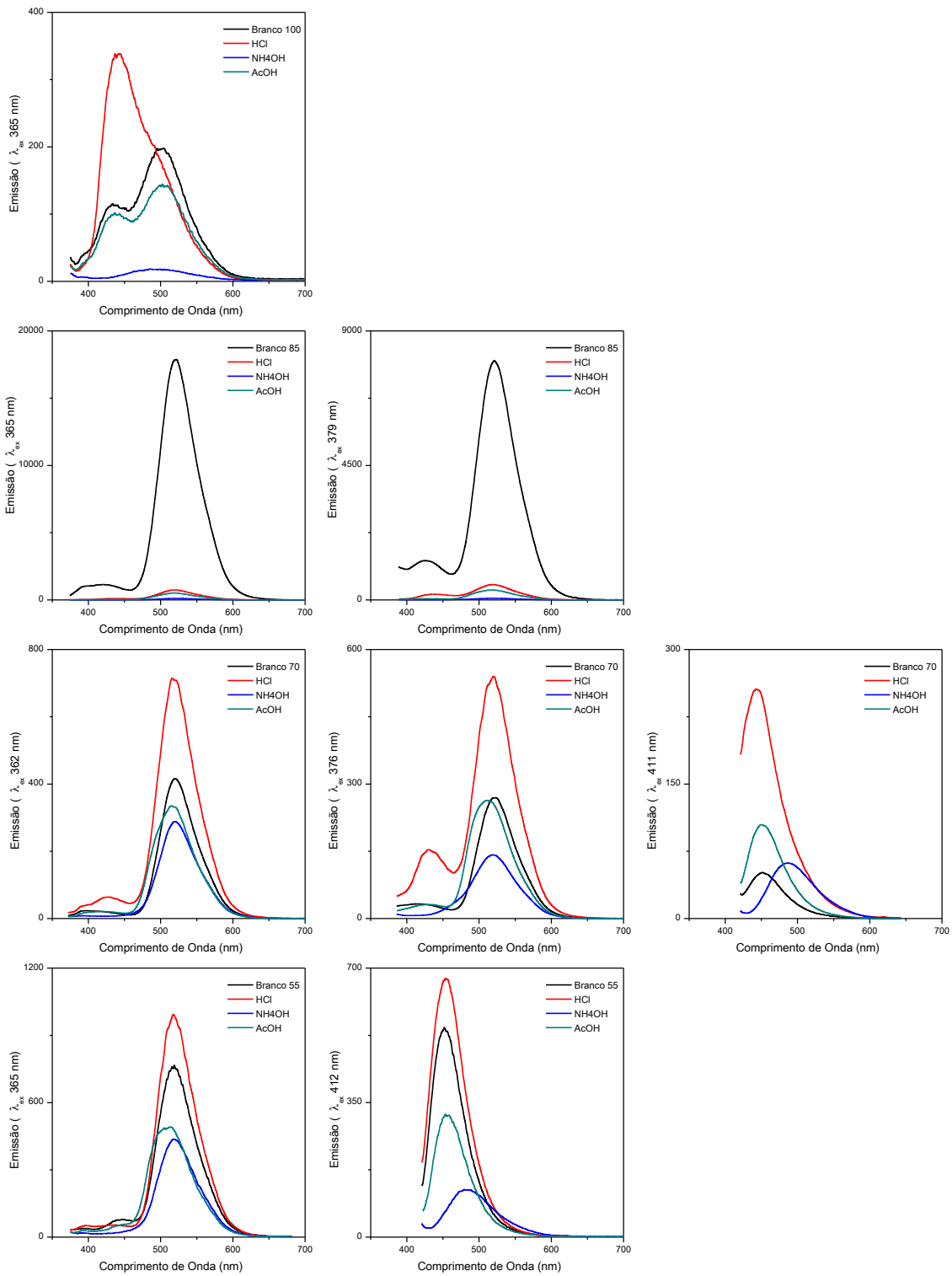


Figura A57. Espectros de emissão de fluorescência do F3HF em diferentes matrizes de sílica.

8.8. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

8.8.1. Benzazol em solução

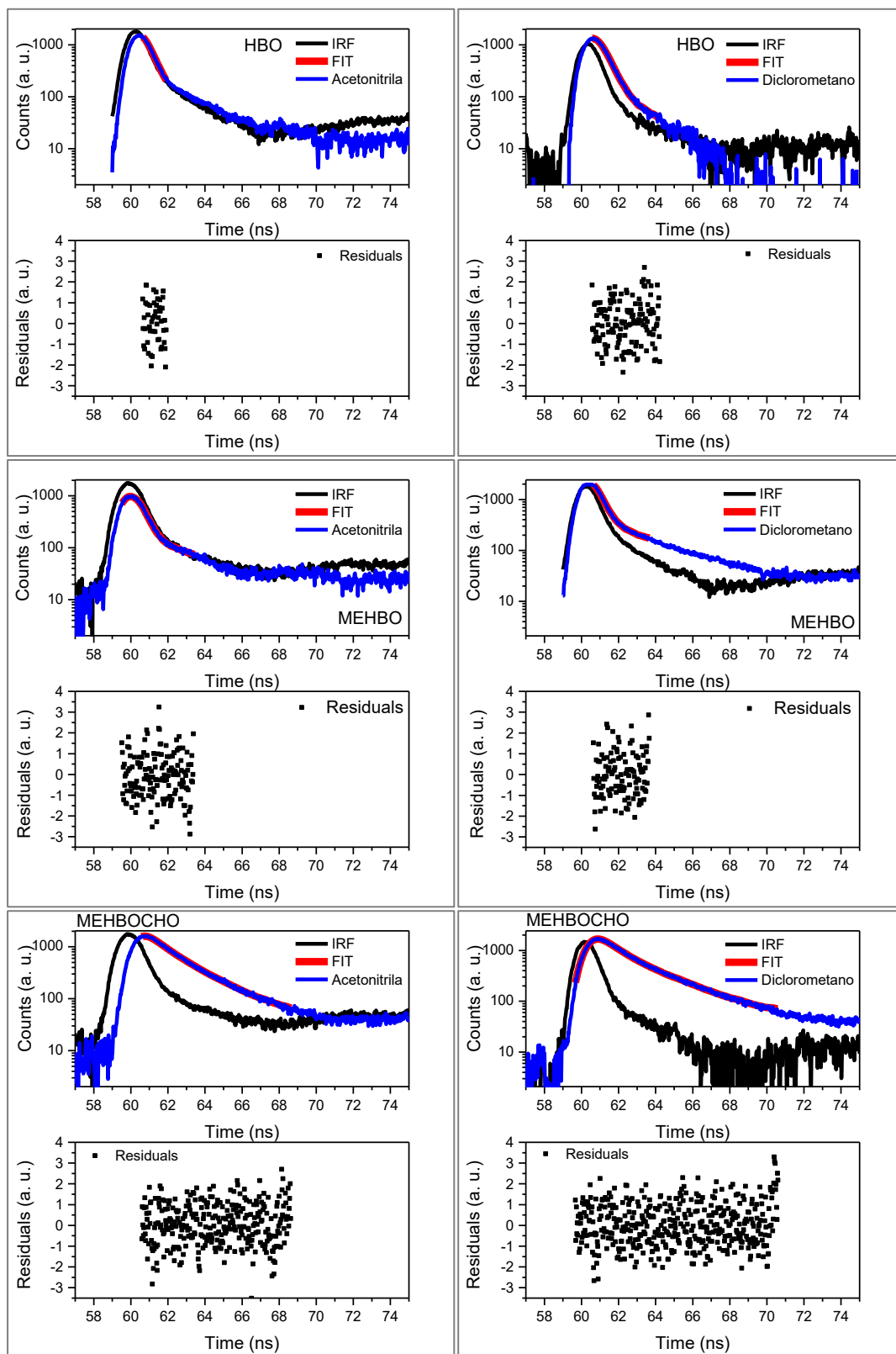


Figura A58. Curva de decaimento de fluorescência do HBO, MEHBO e MEHBOCHO. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

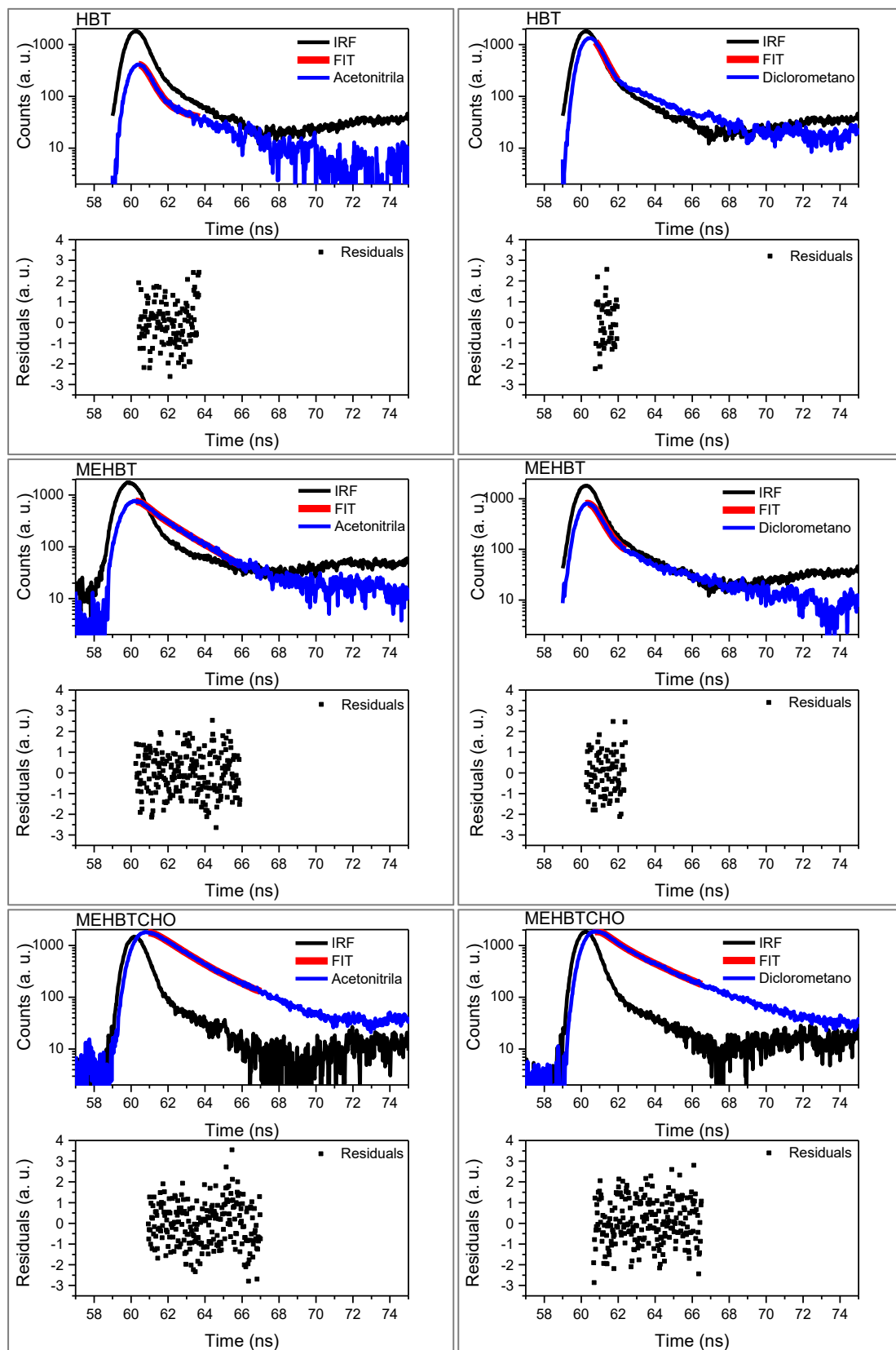


Figura A59. Curva de decaimento de fluorescência do HBT, MEHBT e MEHBTCHO. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

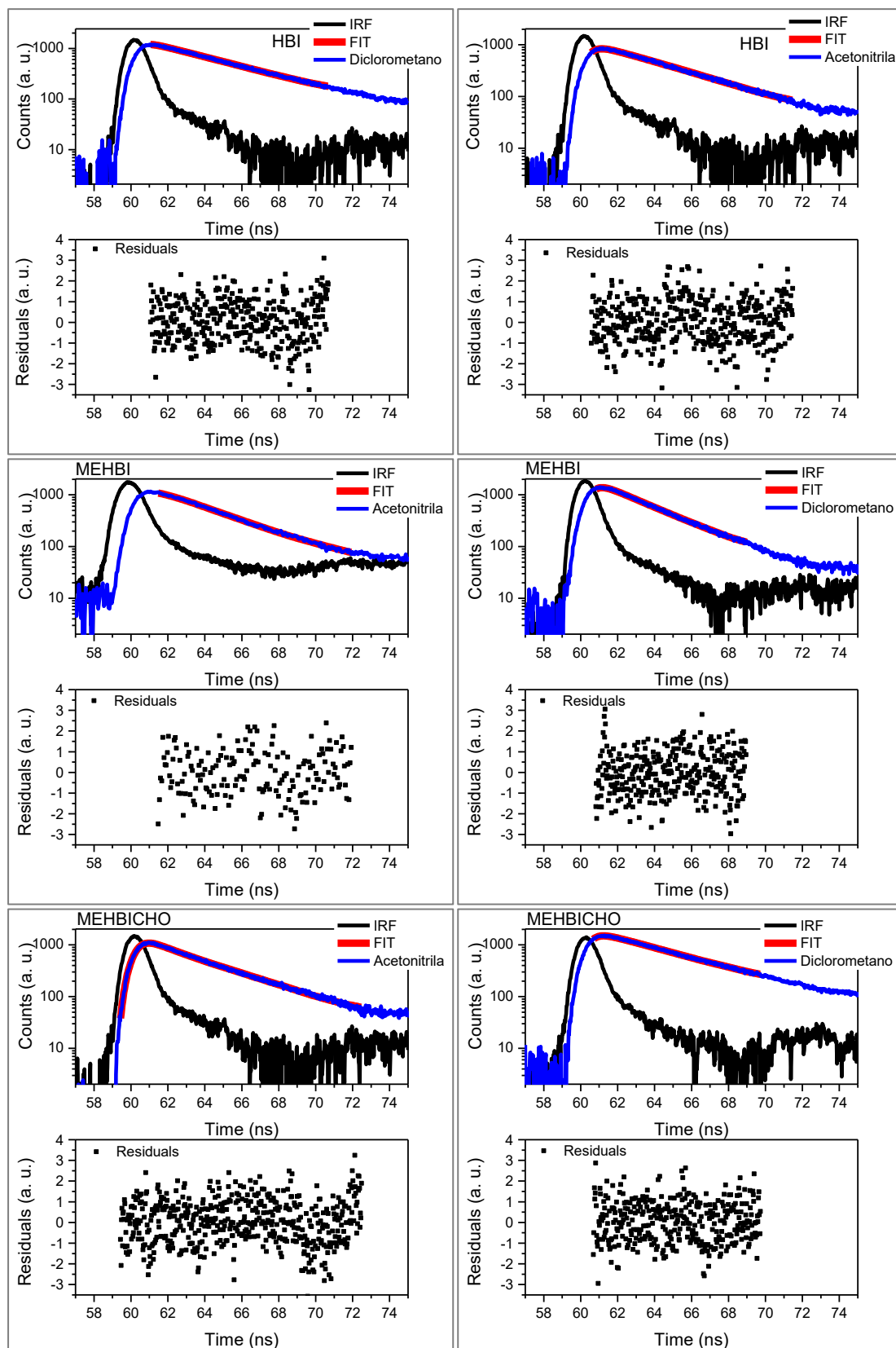


Figura A60. Curva de decaimento de fluorescência do HBI, MEHBI e MEHBICHO. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.2. Complexos em octa ácido

8.8.2.1. Octa ácido

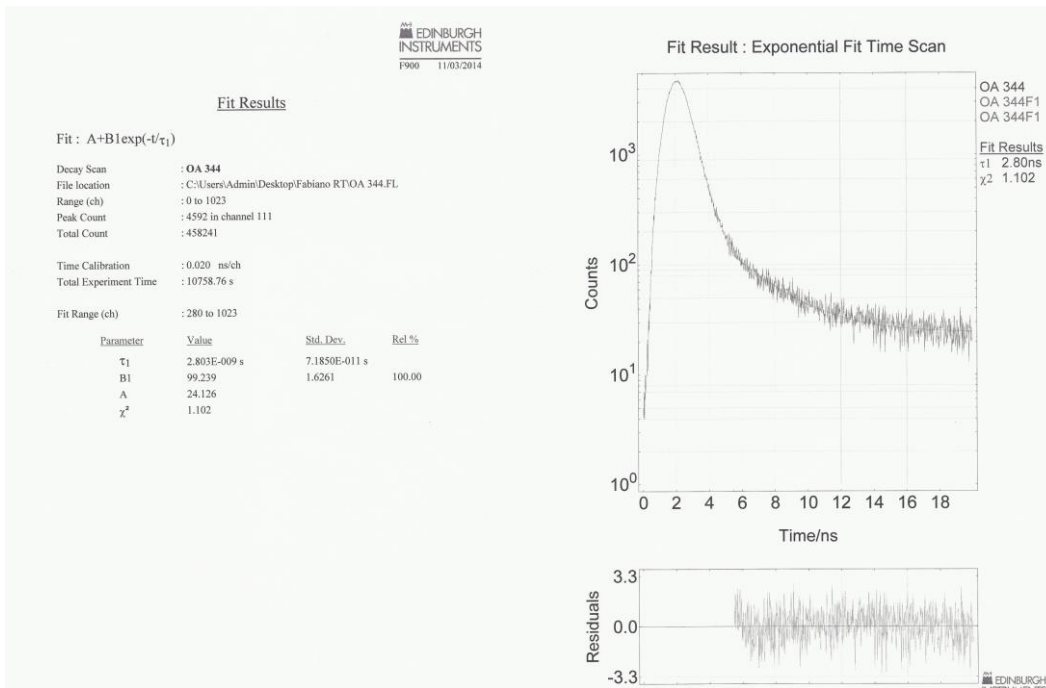


Figura A61. Curva de decaimento de fluorescência do OA em solução tampão @344 nm EPLED 280. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

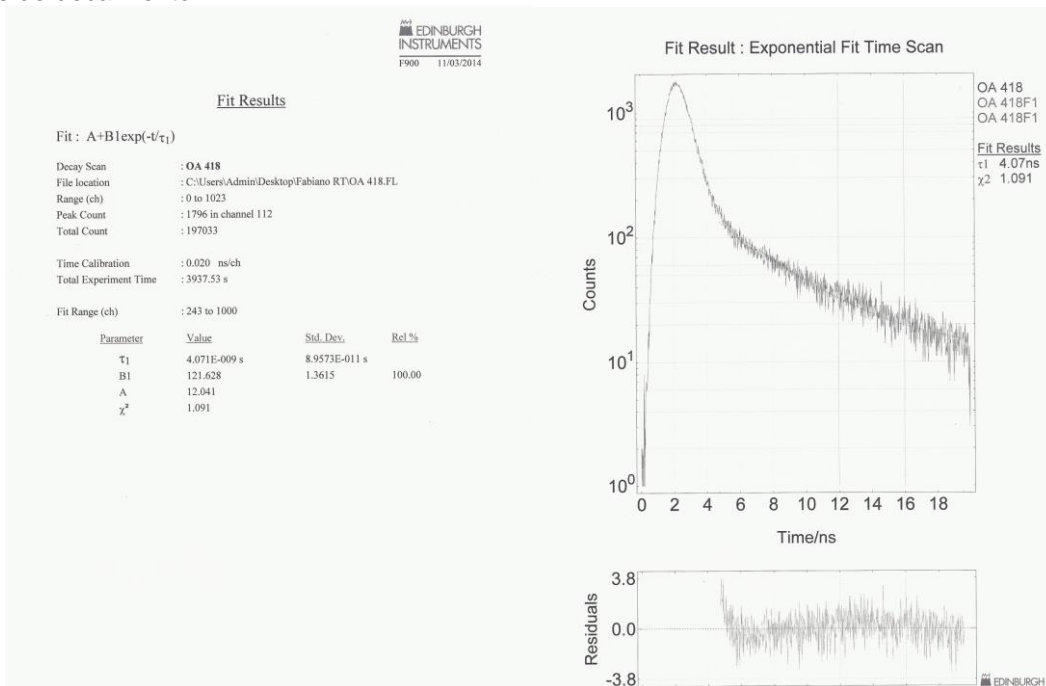


Figura A62. Curva de decaimento de fluorescência do OA em solução tampão @418 nm EPLED 280. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.2.2. Derivados do Flavonol

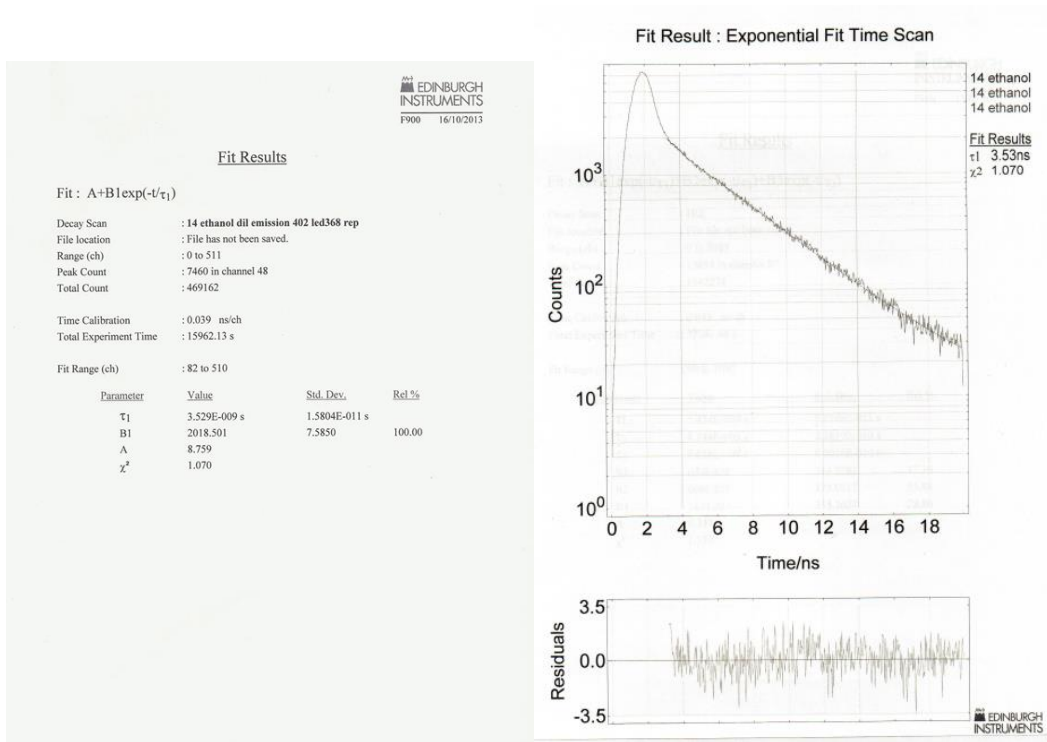


Figura A63. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF em etanol @402 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

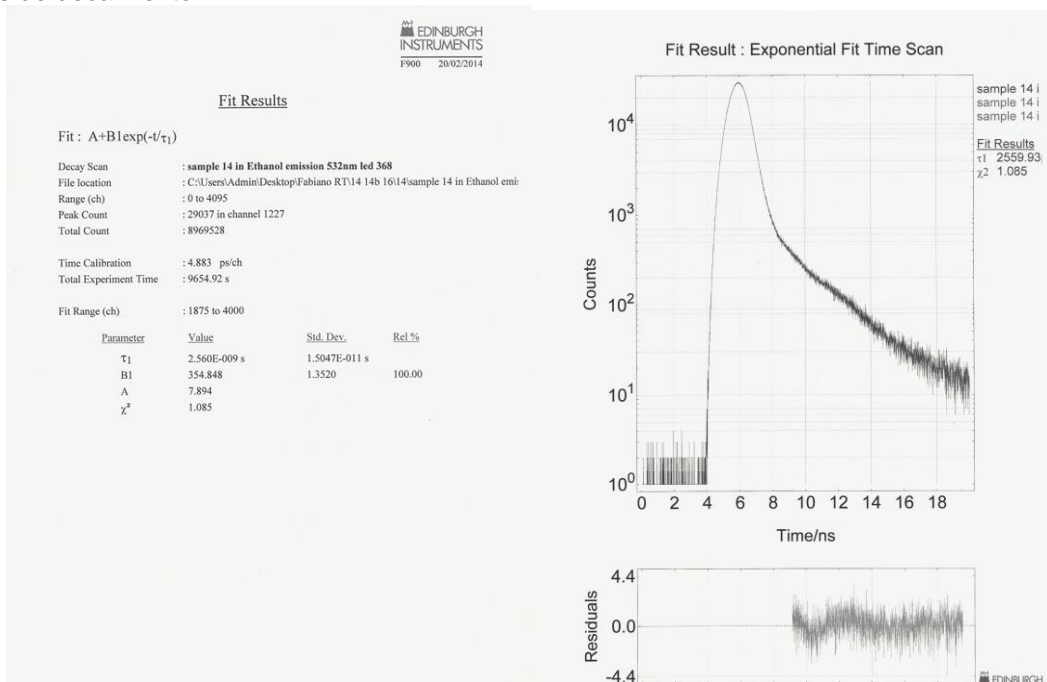


Figura A64. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF em etanol @532 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

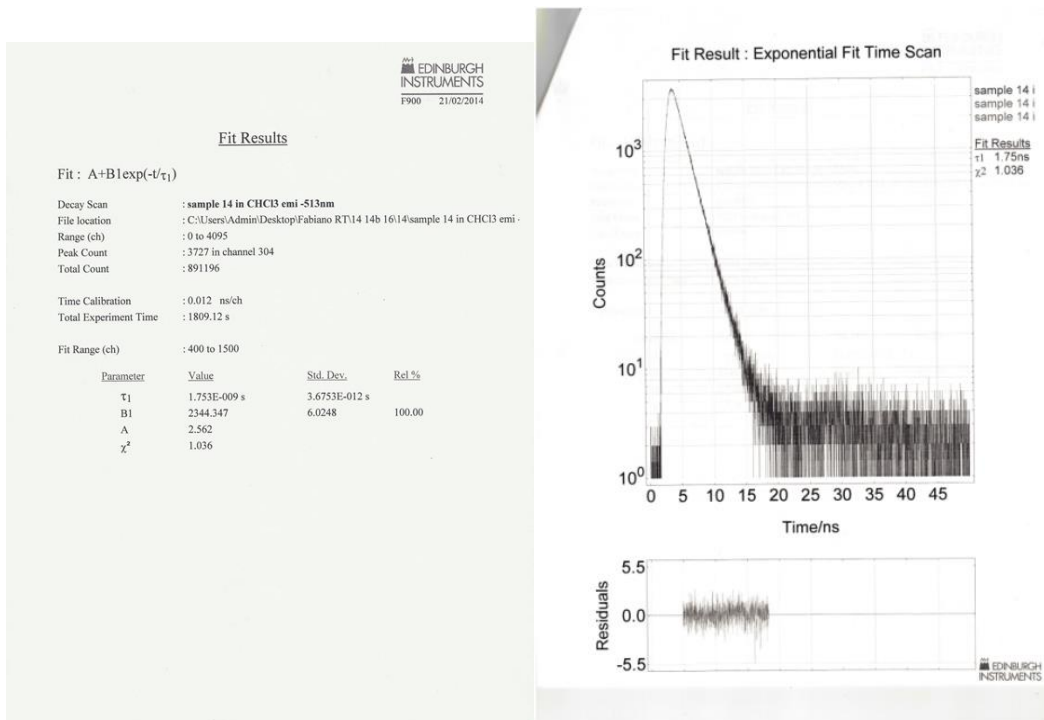


Figura A65. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF em clorofórmio @513 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

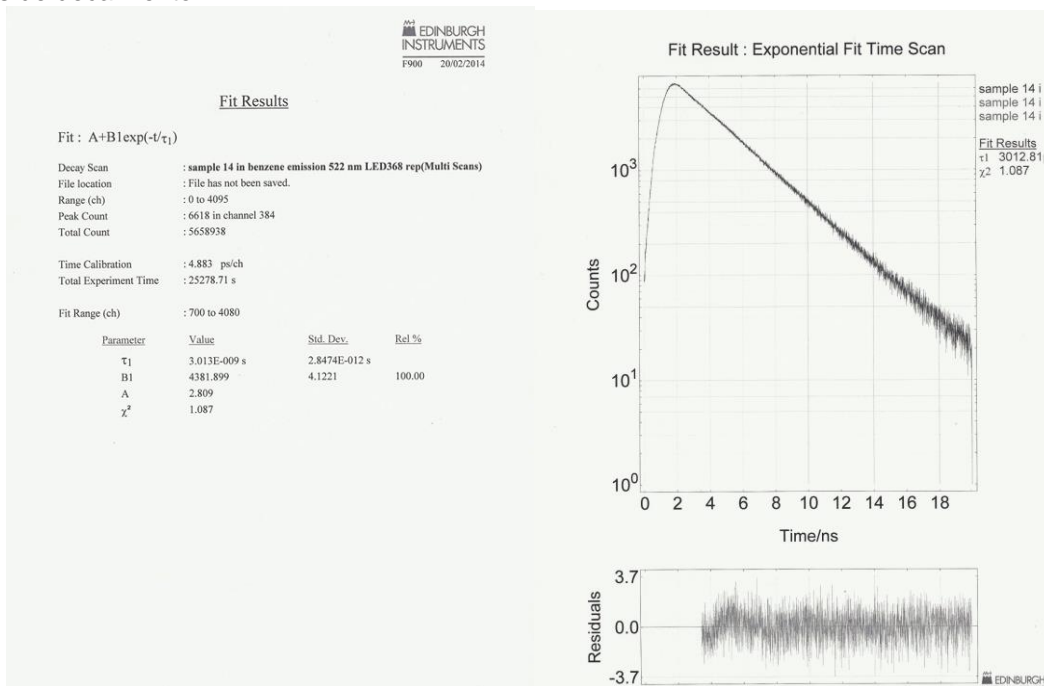


Figura A66. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF em benzeno @522 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

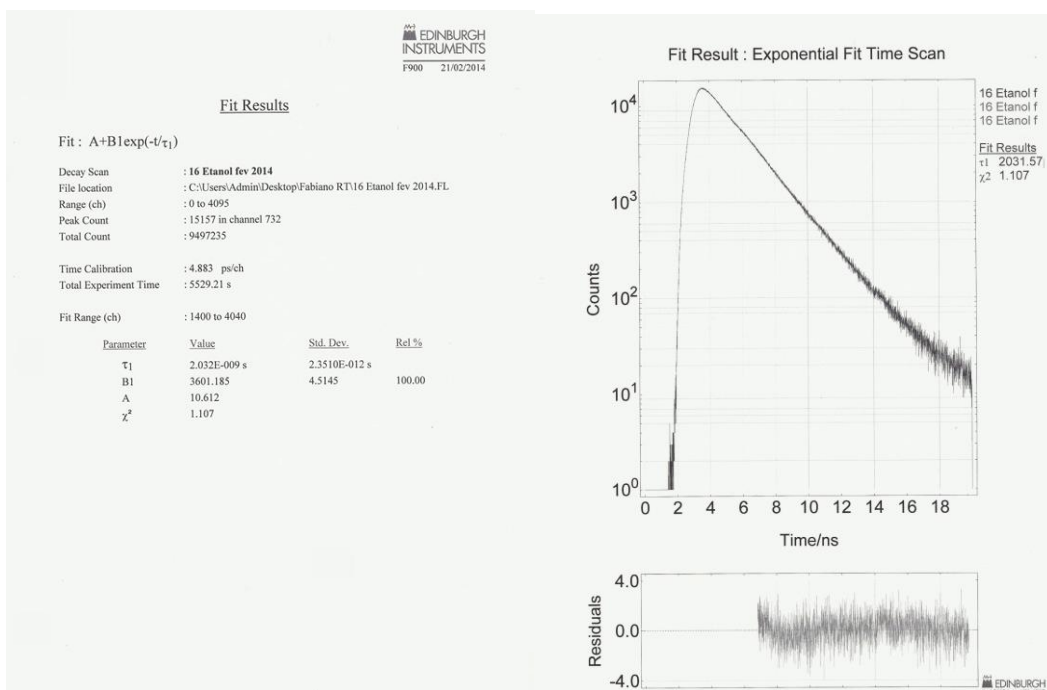


Figura A67. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em etanol @520 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

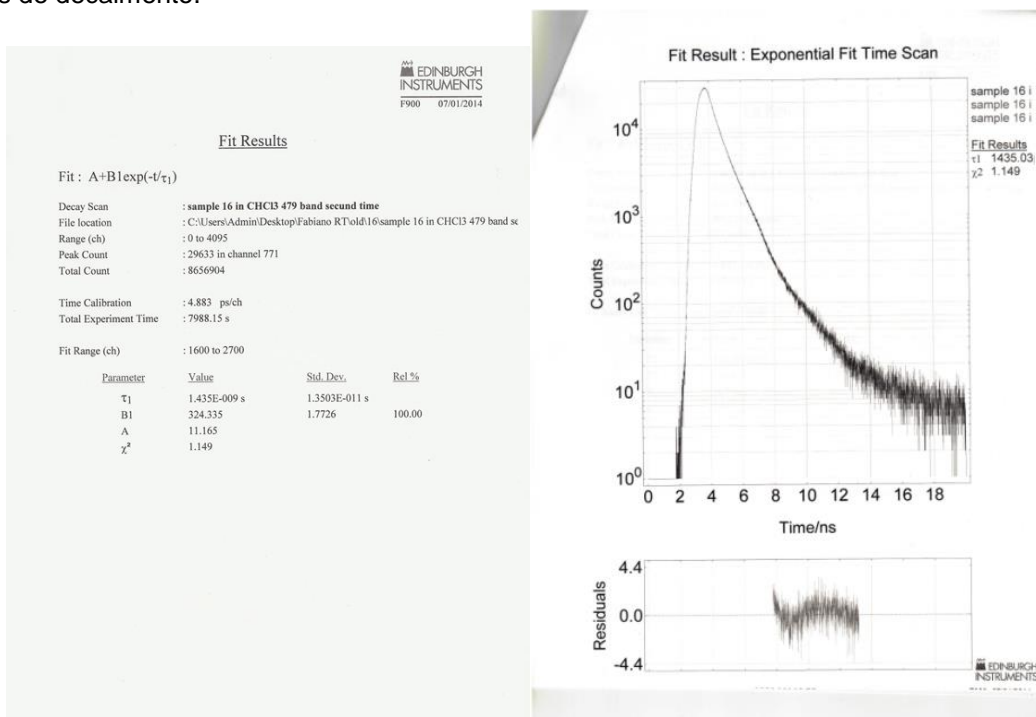


Figura A68. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em clorofórmio @479 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

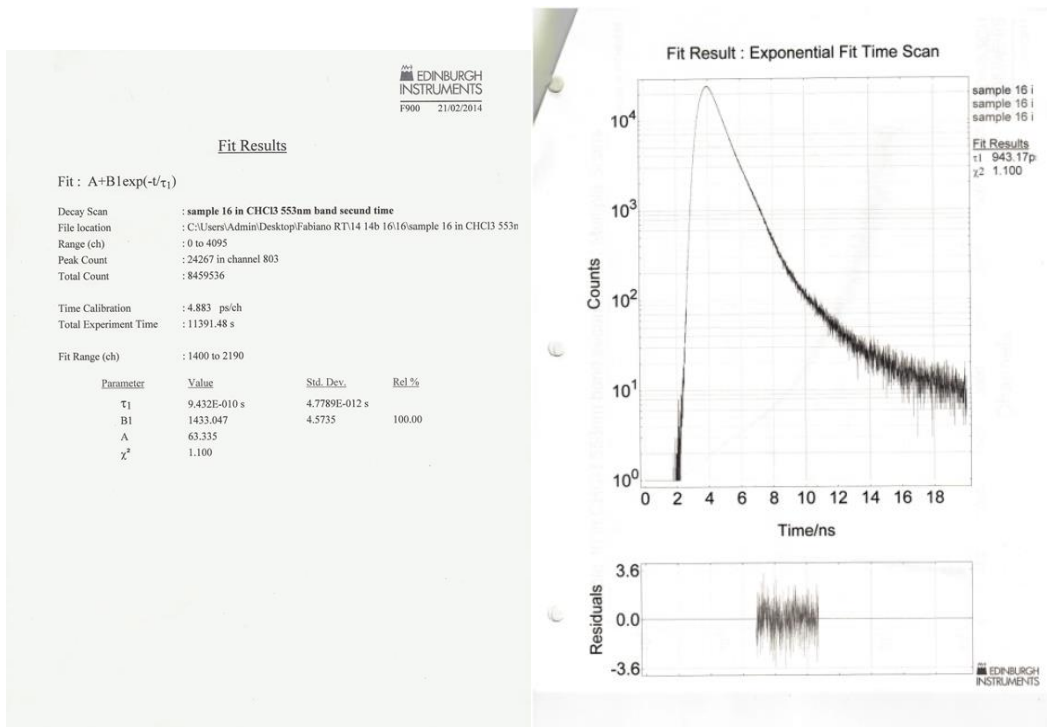


Figura A69. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em clorofórmio @553 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

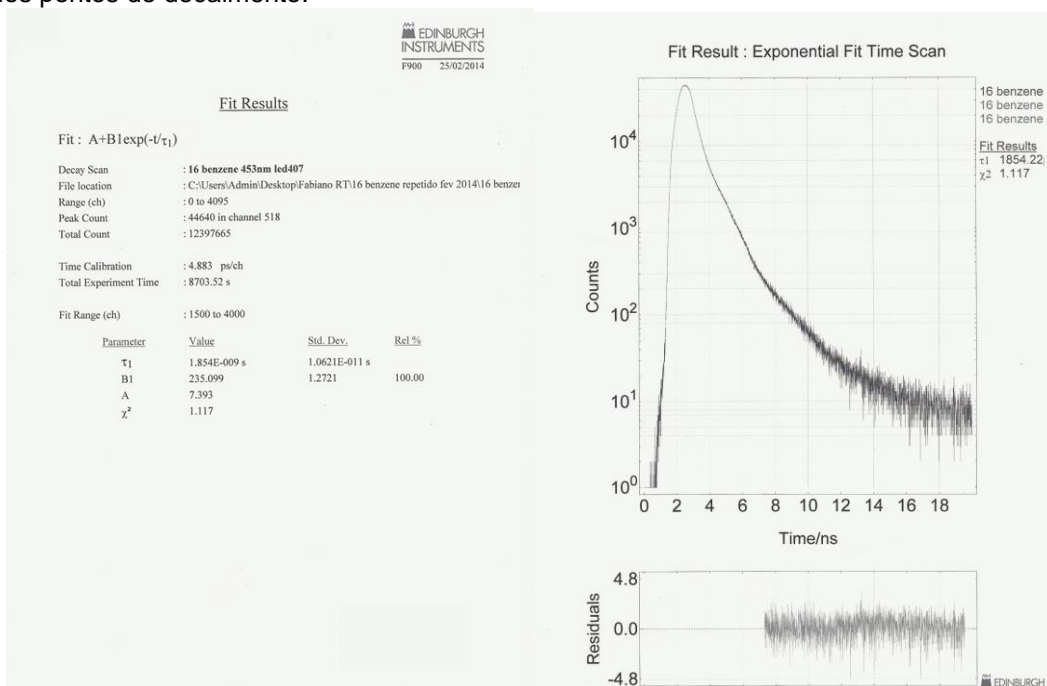


Figura A70. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em benzeno @453 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

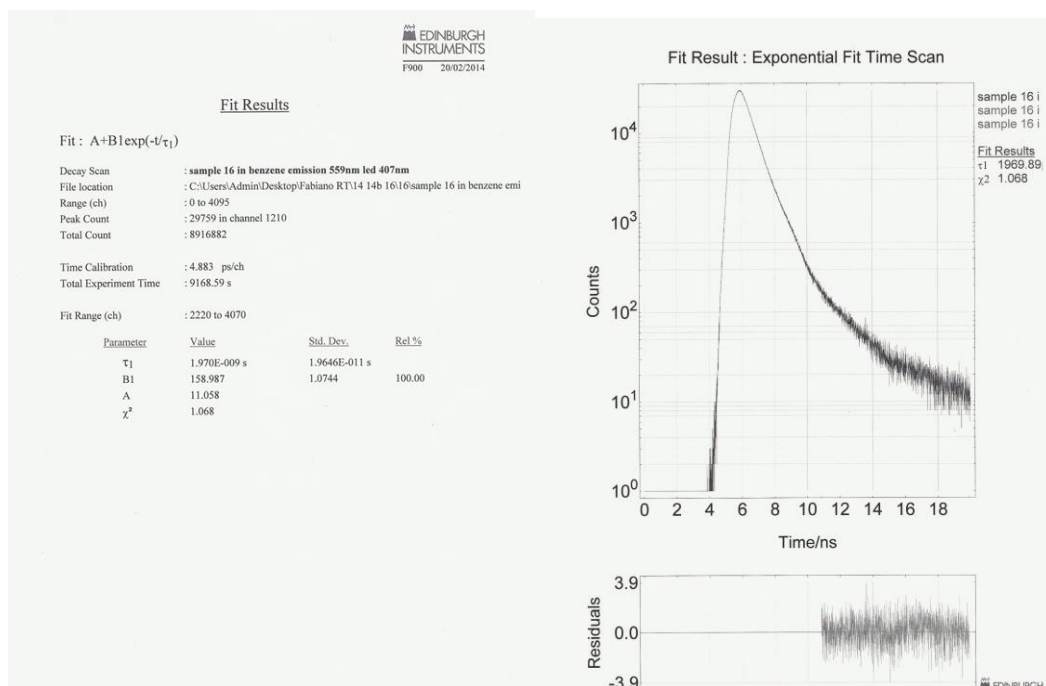


Figura A71. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em benzeno @559 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

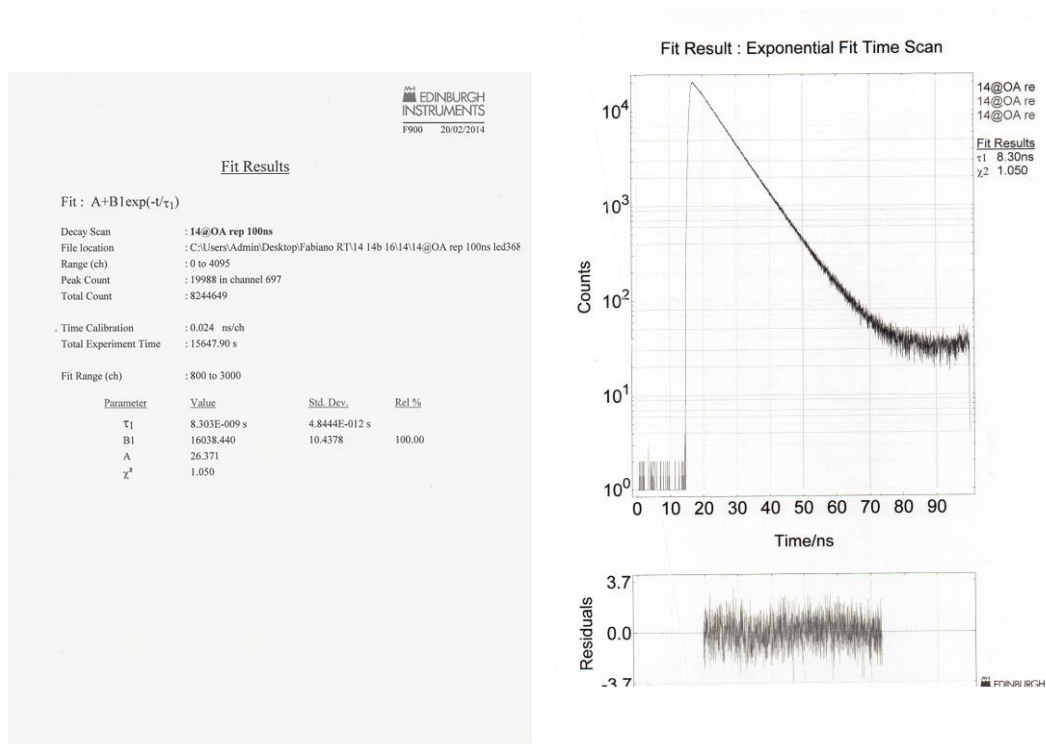


Figura A72. Curva de decaimento de fluorescência do complexo de inclusão 3HF@(OA)₂ em solução tamponada @520 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

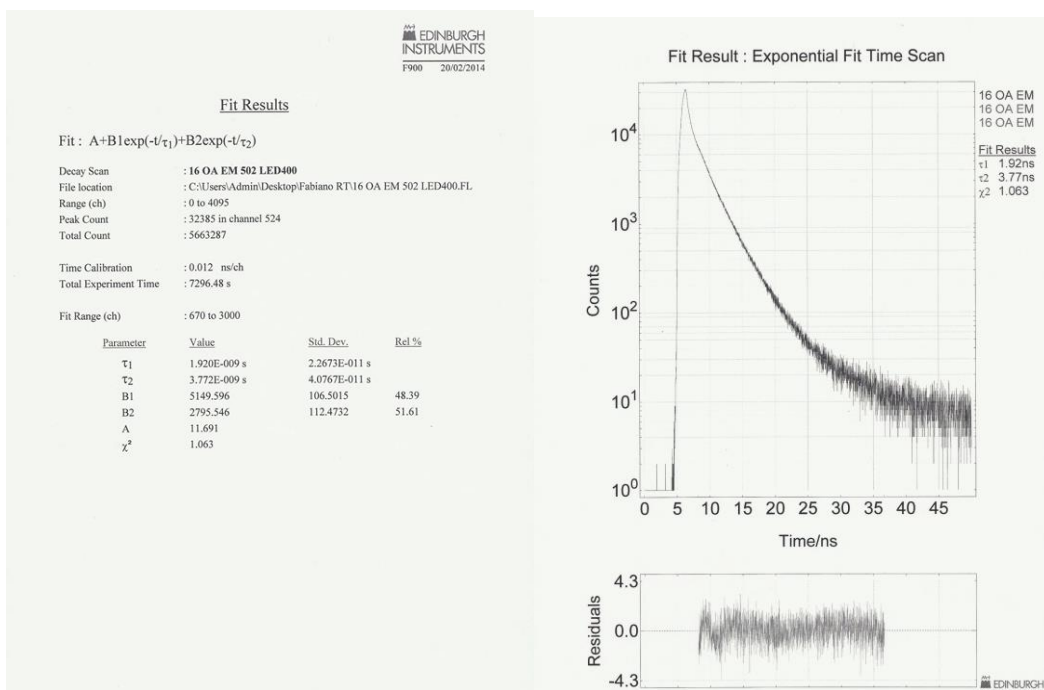


Figura A73. Curva de decaimento de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em solução tamponada @502 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

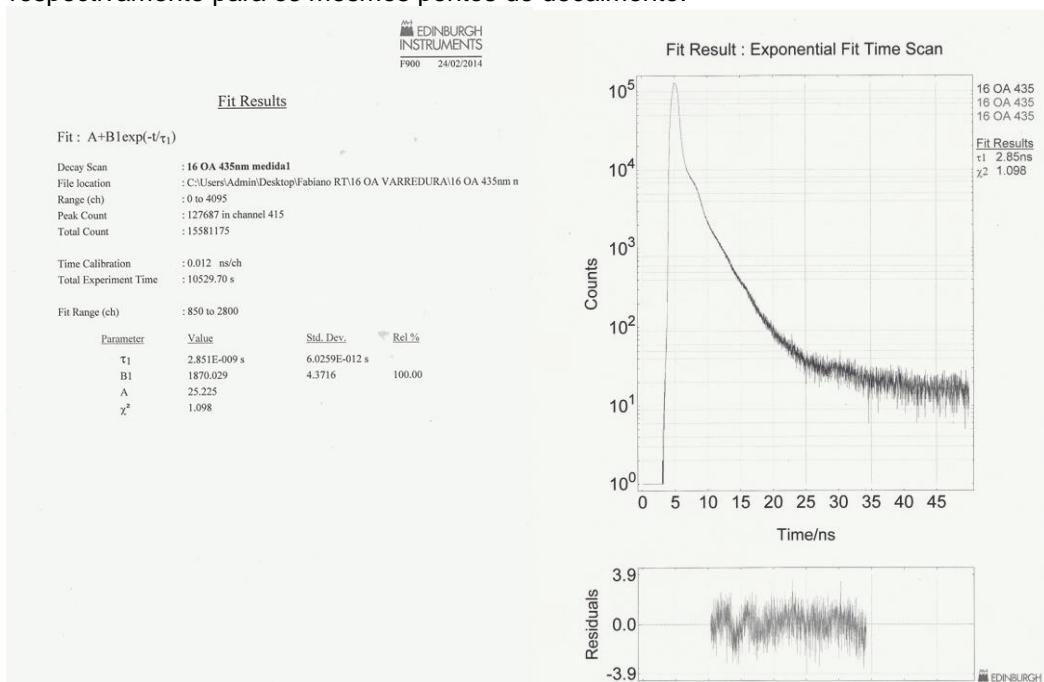


Figura A74. Curva de decaimento de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em solução tamponada @435 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

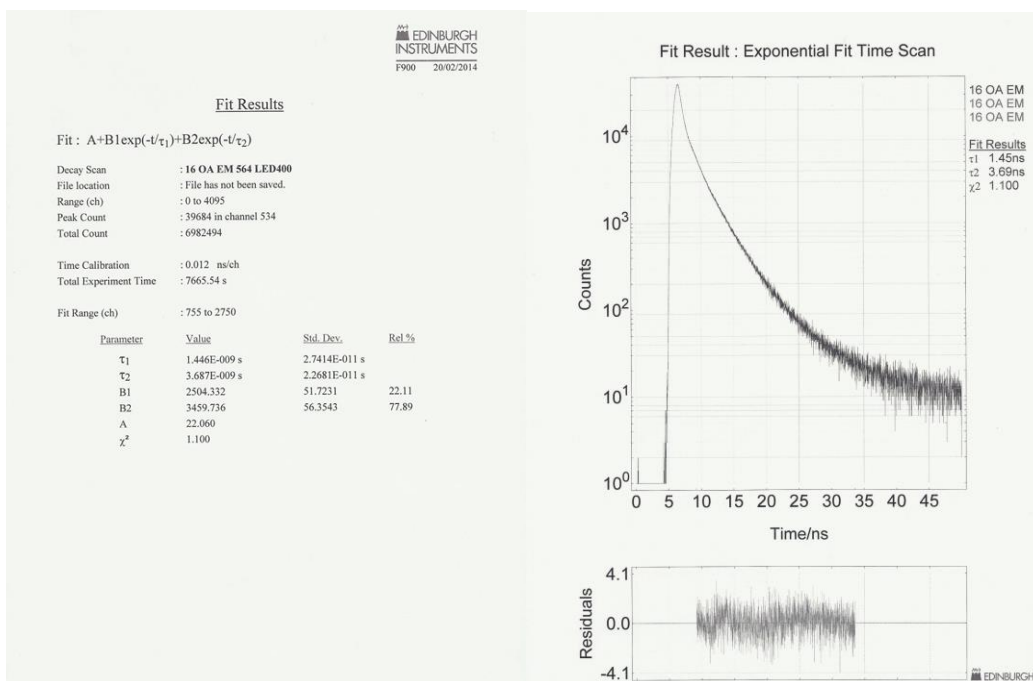


Figura A75. Curva de decaimento de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em solução tamponada @564 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

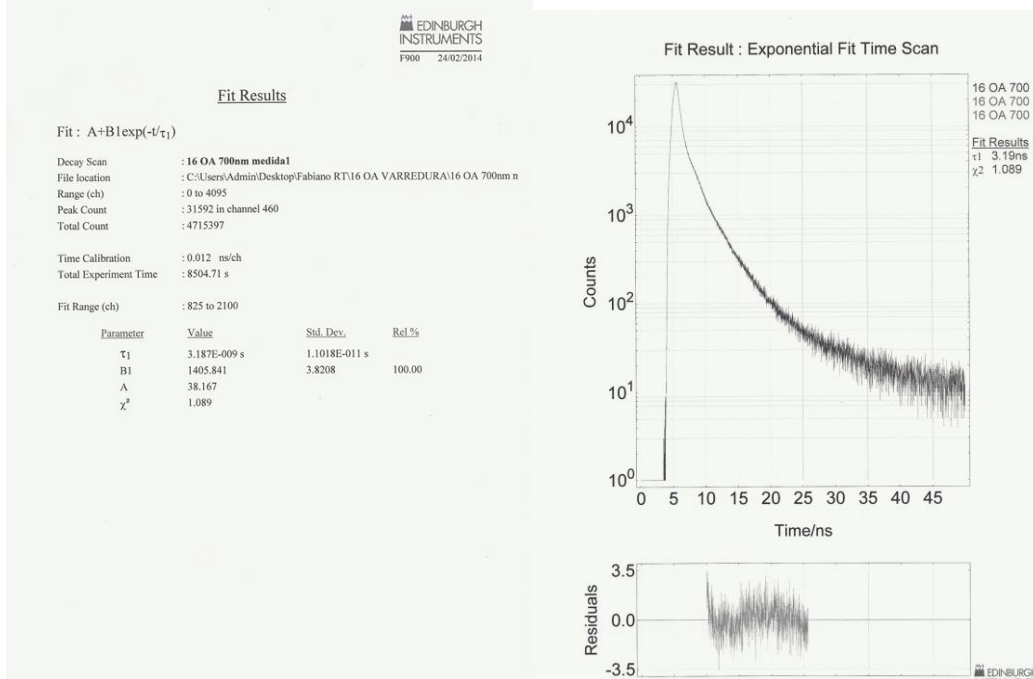


Figura A76. Curva de decaimento de fluorescência do complexo de inclusão DEA3HF@(OA)₂ em solução tamponada @700 nm EPLED 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.2.3. Derivados do HBO

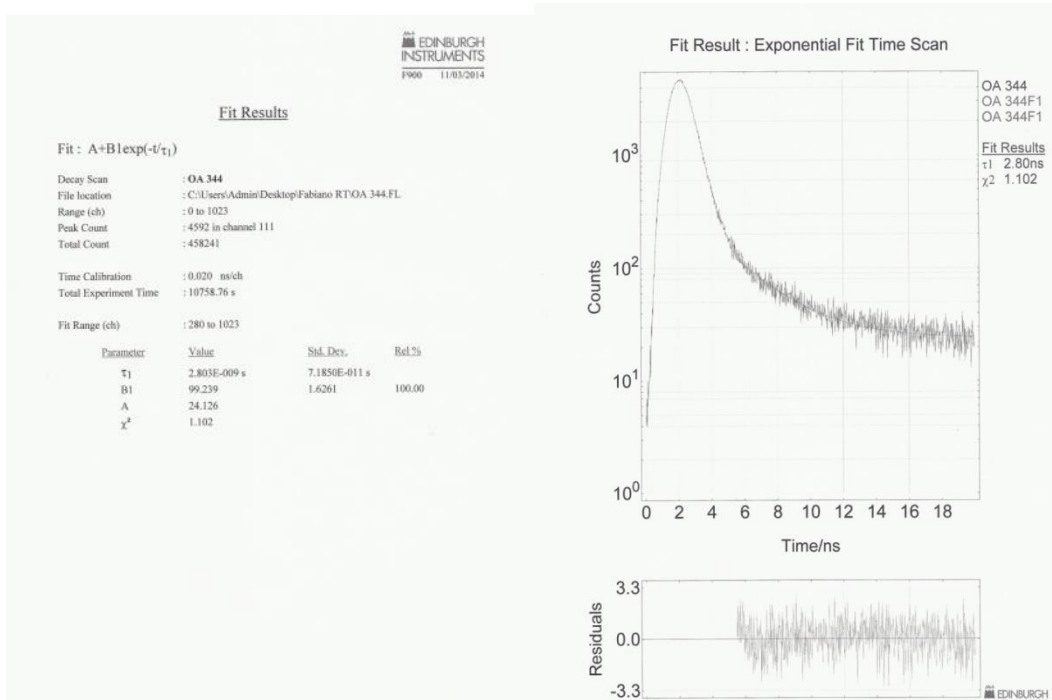


Figura A77. Curva de decaimento de fluorescência do OA em solução tampão @344 nm EPLED 280. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

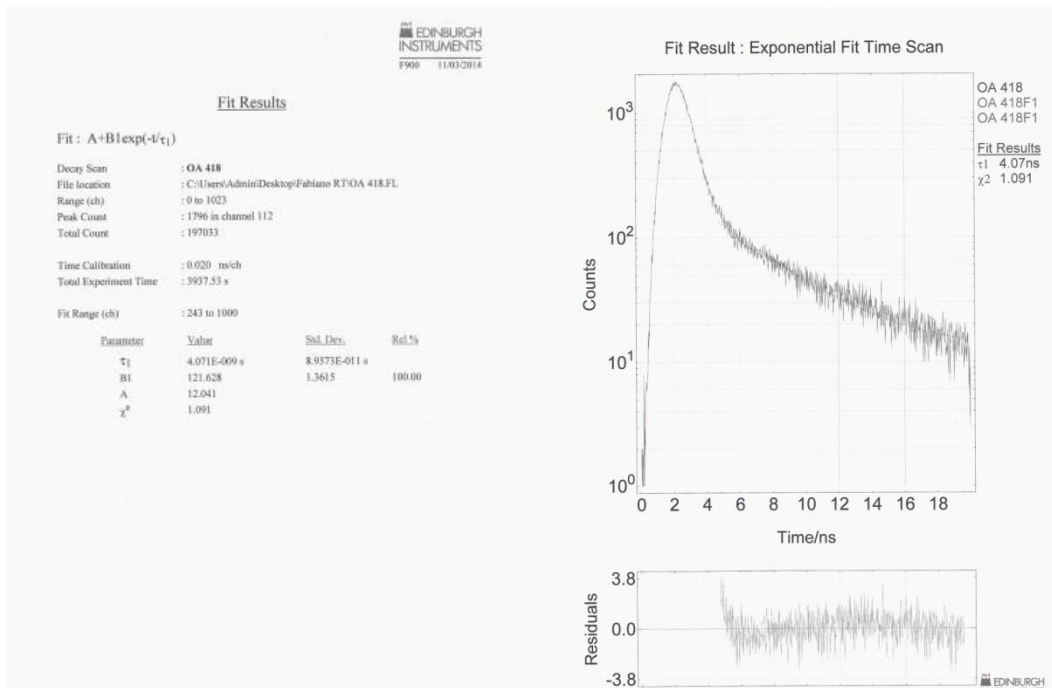


Figura A78. Curva de decaimento de fluorescência do OA em solução tampão @418 nm EPLED 280. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

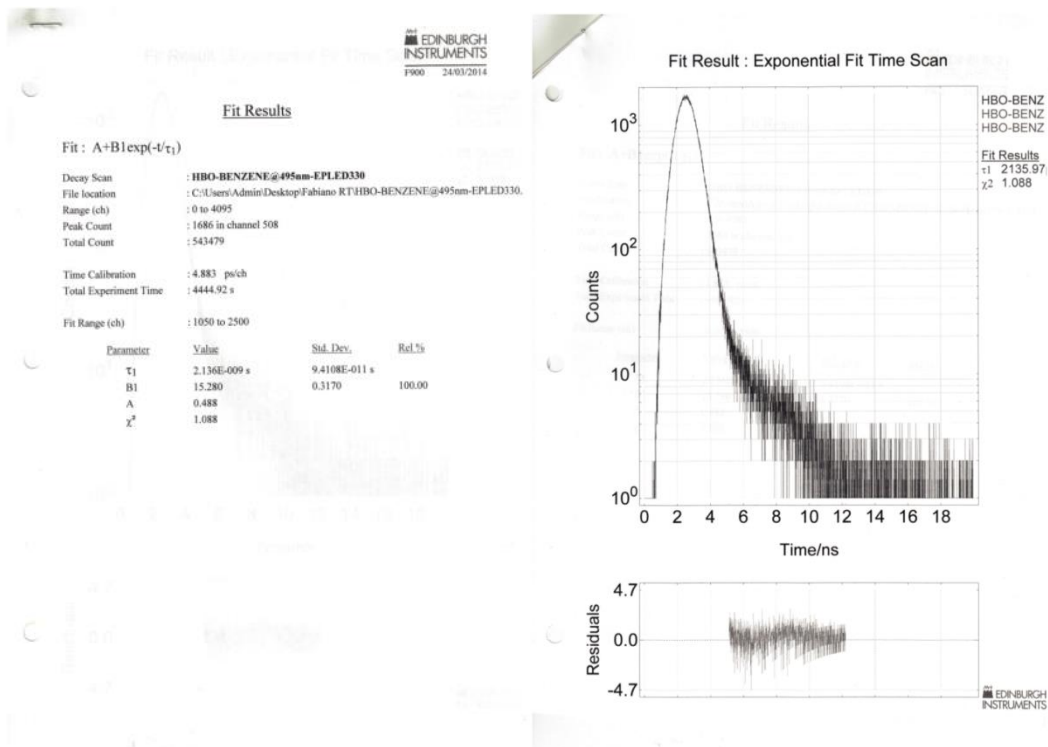


Figura A79. Curva de decaimento de fluorescência do HBO em benzeno @495 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

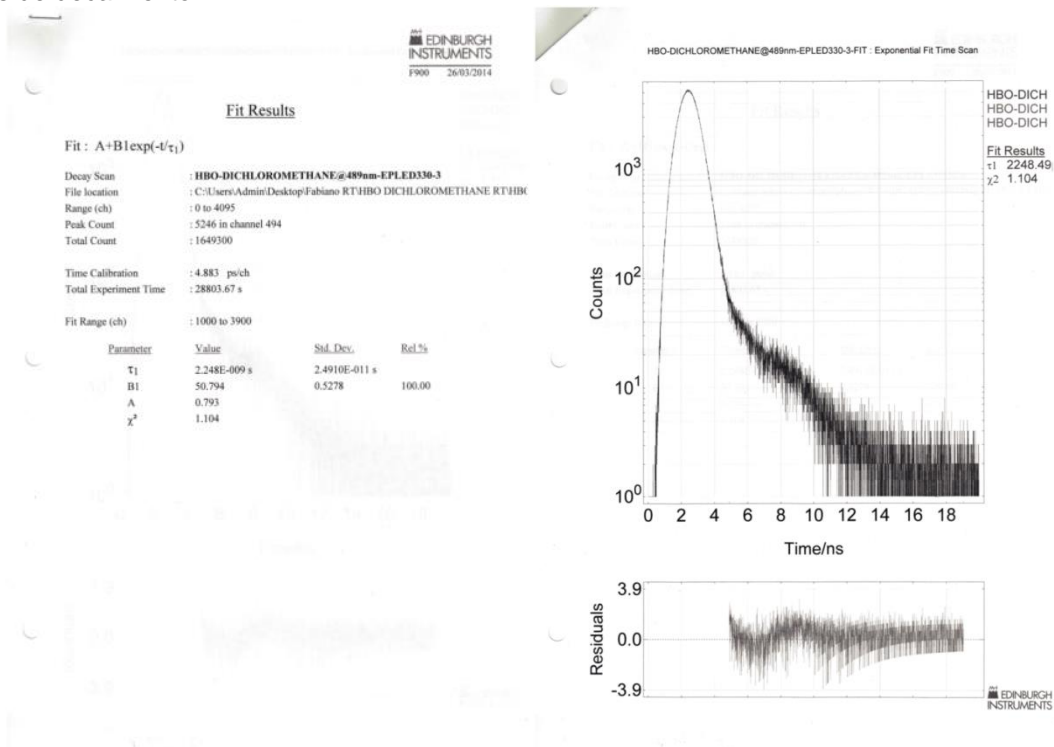


Figura A80. Curva de decaimento de fluorescência do HBO em diclorometano @489 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

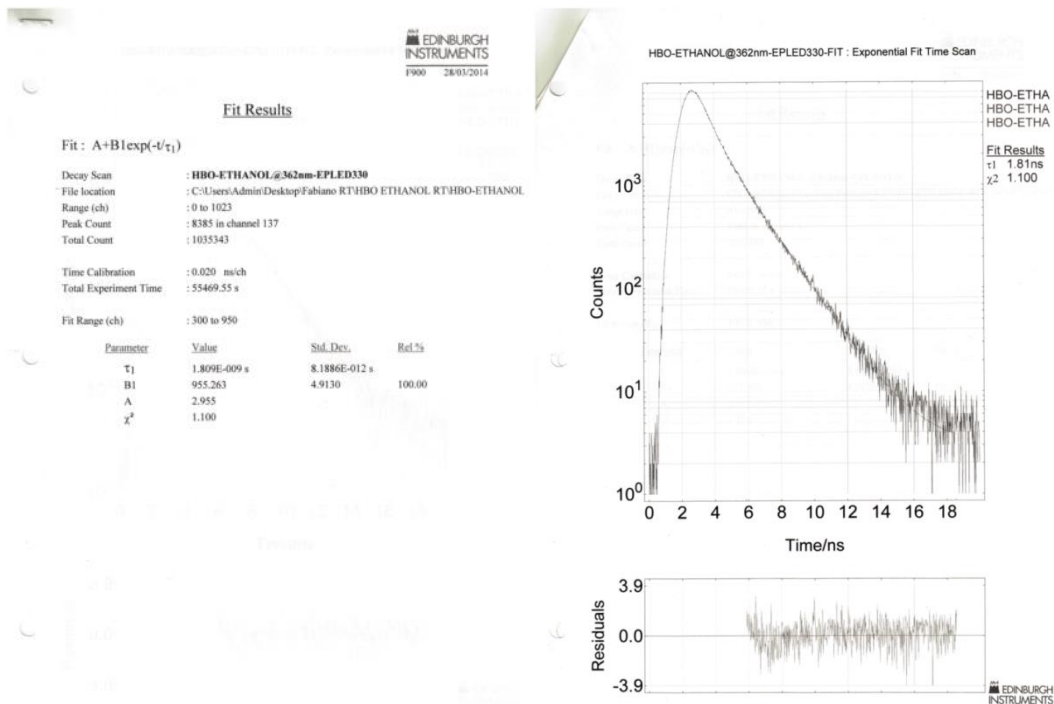


Figura A81. Curva de decaimento de fluorescência do HBO em etanol @362 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

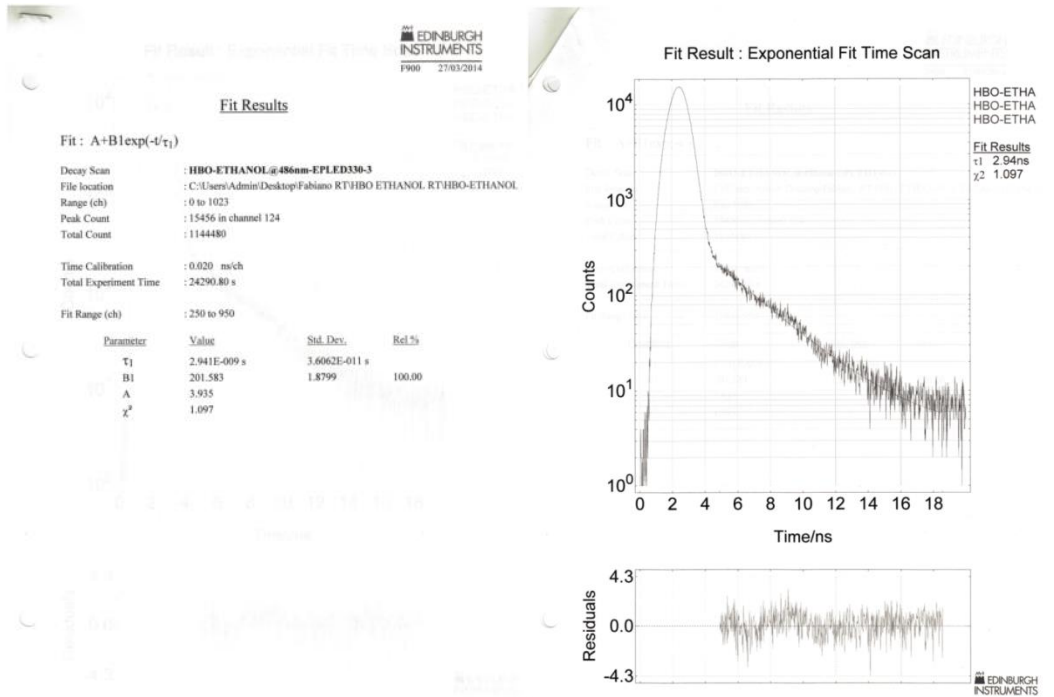


Figura A82. Curva de decaimento de fluorescência do HBO em etanol @486 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

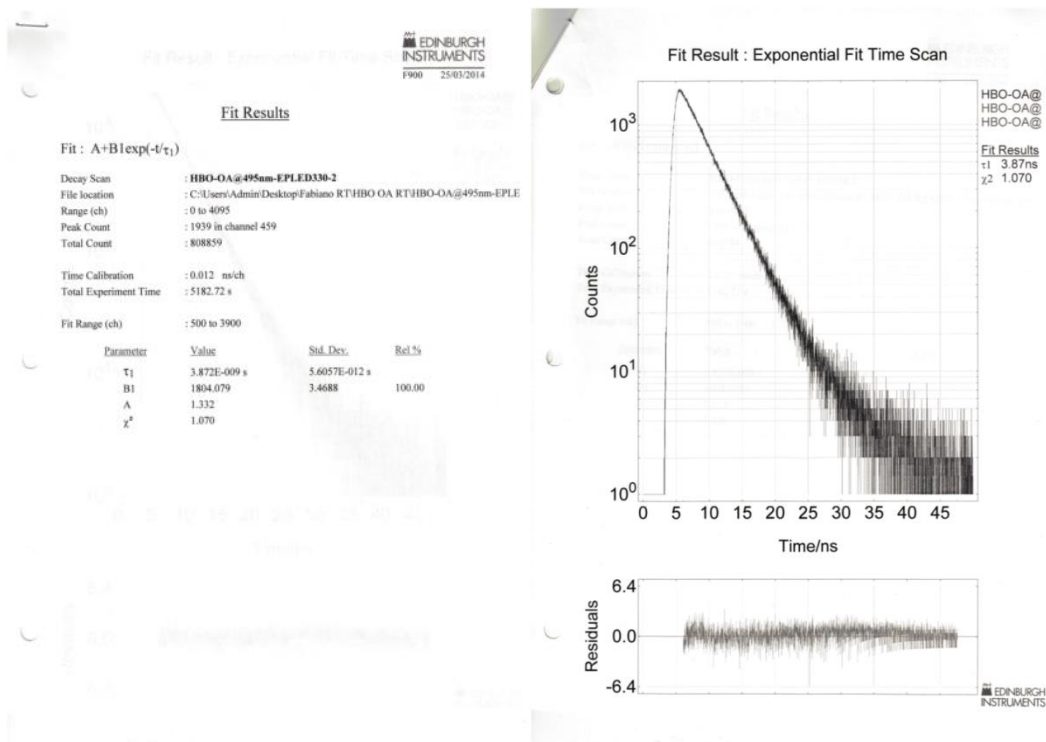


Figura A83. Curva de decaimento de fluorescência do HBO(OA)2 @495 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

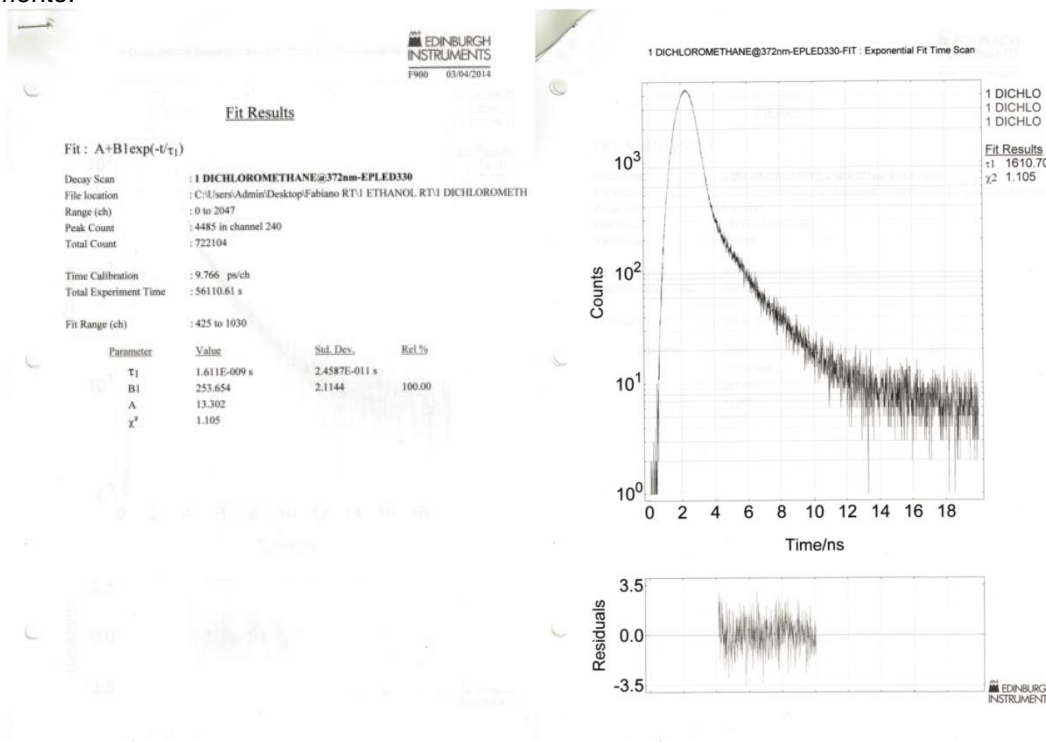


Figura A84. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBO em diclorometano @372 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

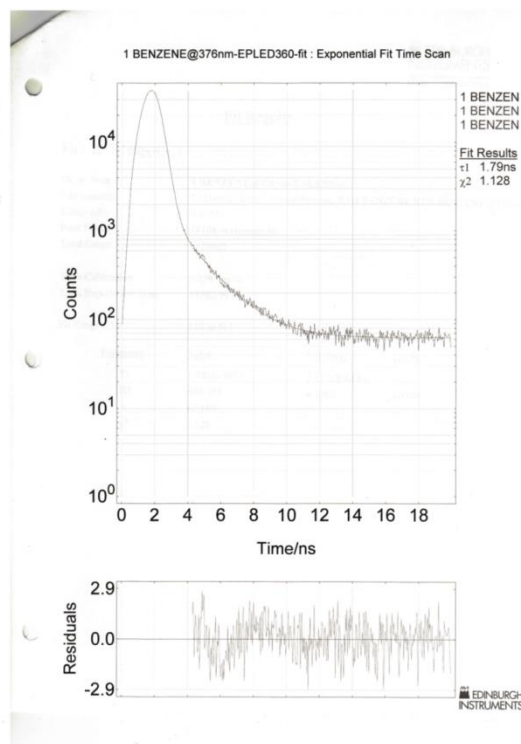
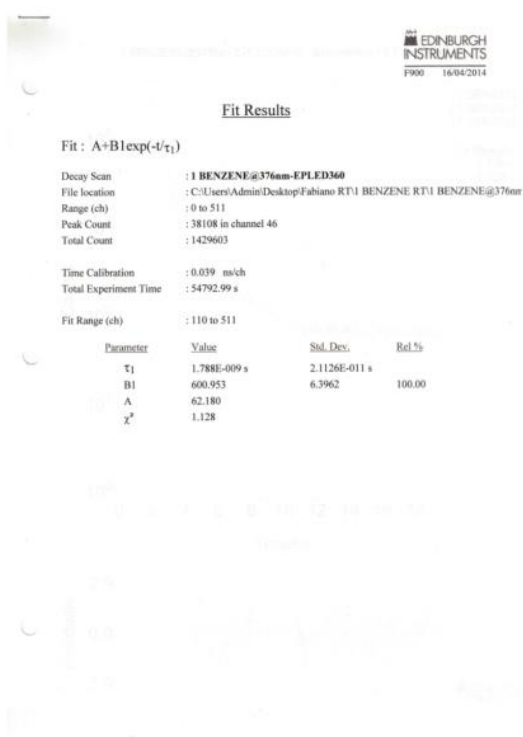


Figura A87. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBO em benzeno @376 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

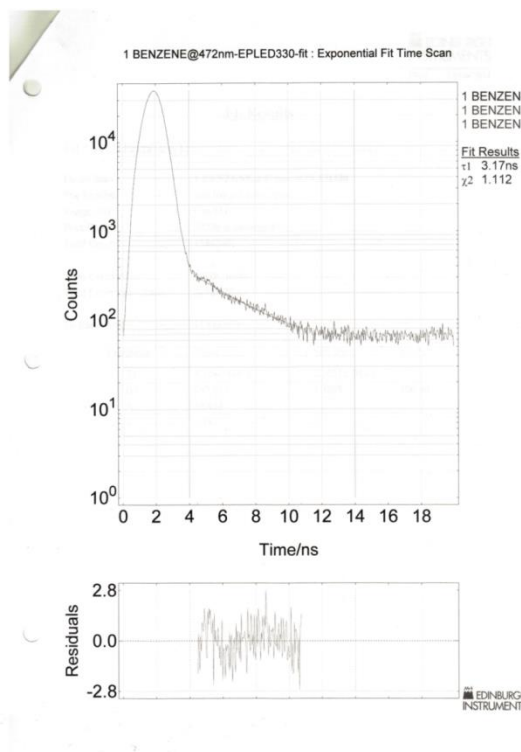
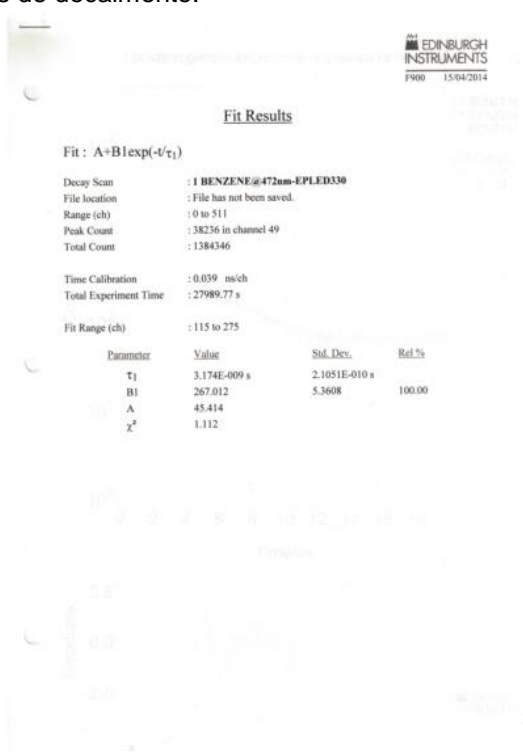


Figura A88. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBO em benzeno @472 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.



Figura A89. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBO(OA)2 @471 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

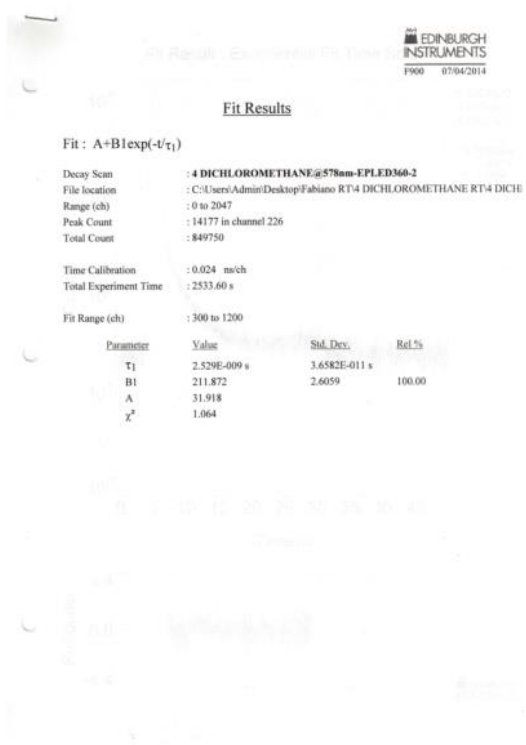


Figura A90. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO em diclorometano @578 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

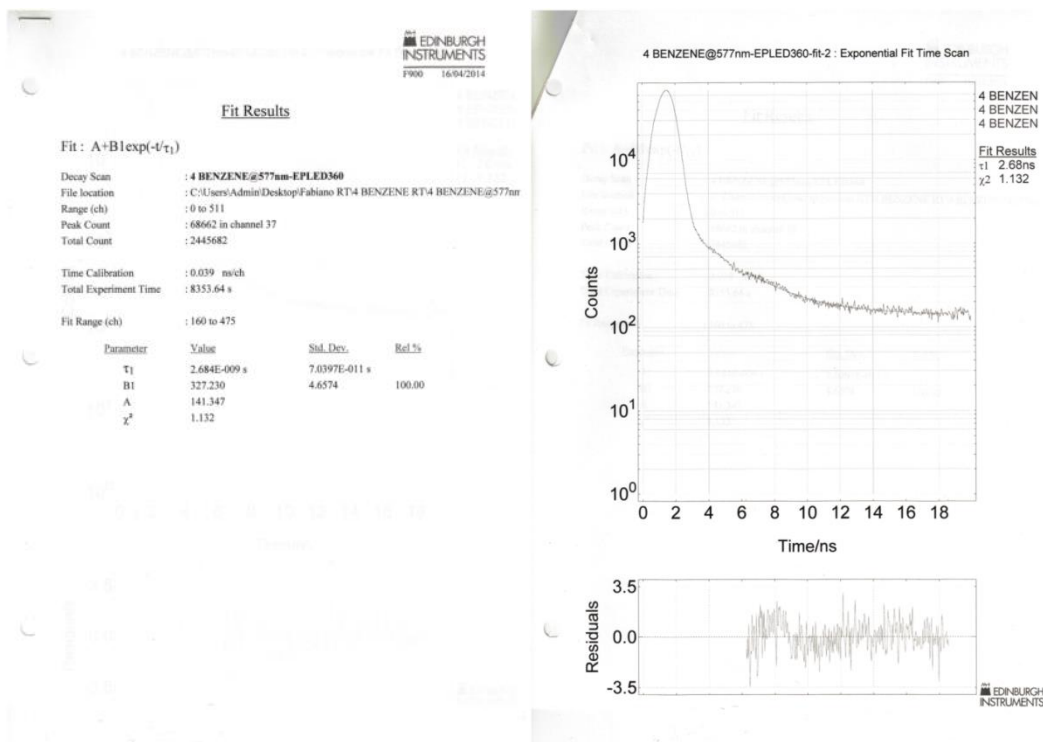


Figura A91. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO em benzeno @577 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

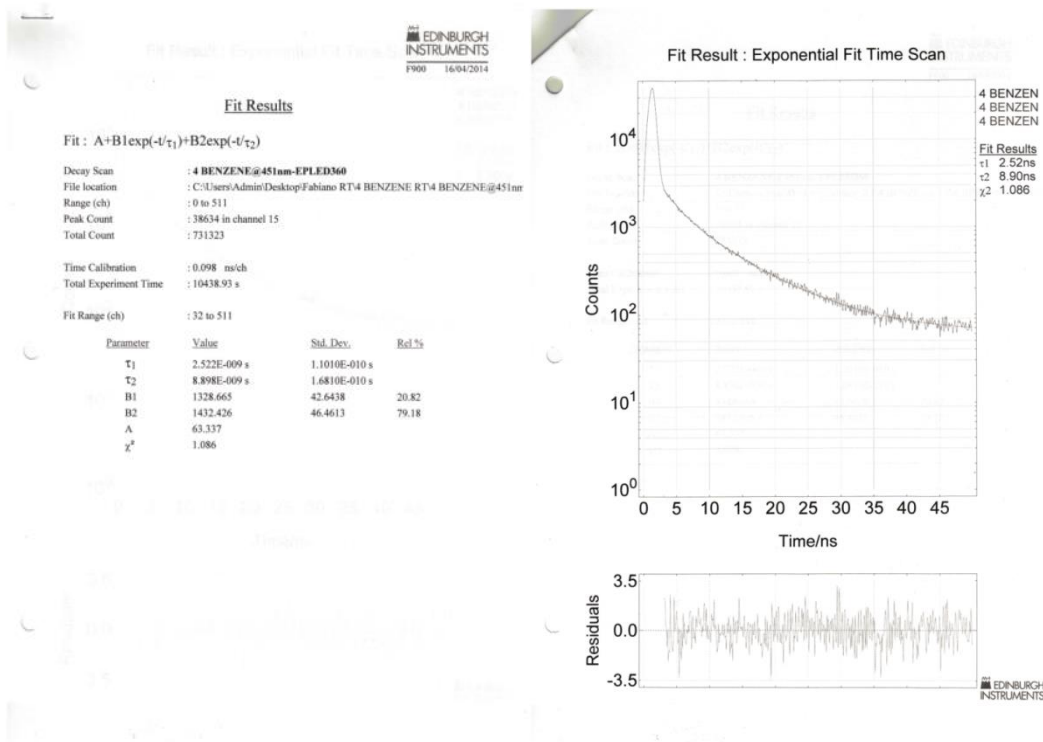


Figura A92. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO em benzeno @451 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

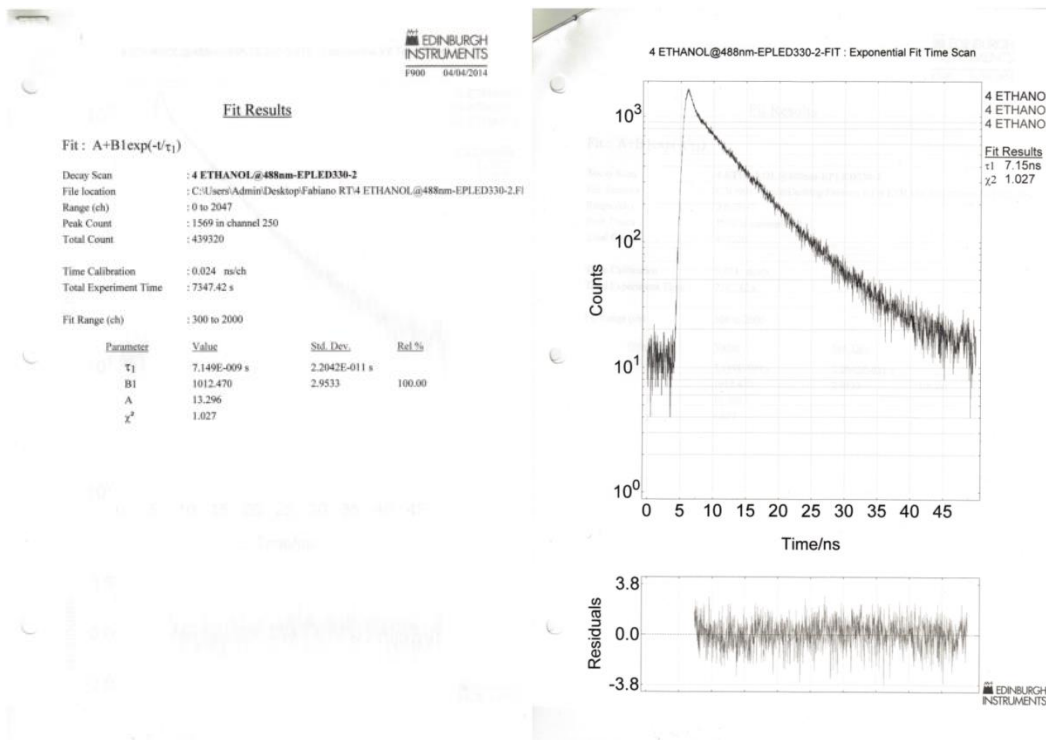


Figura A93. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO em etanol @488 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

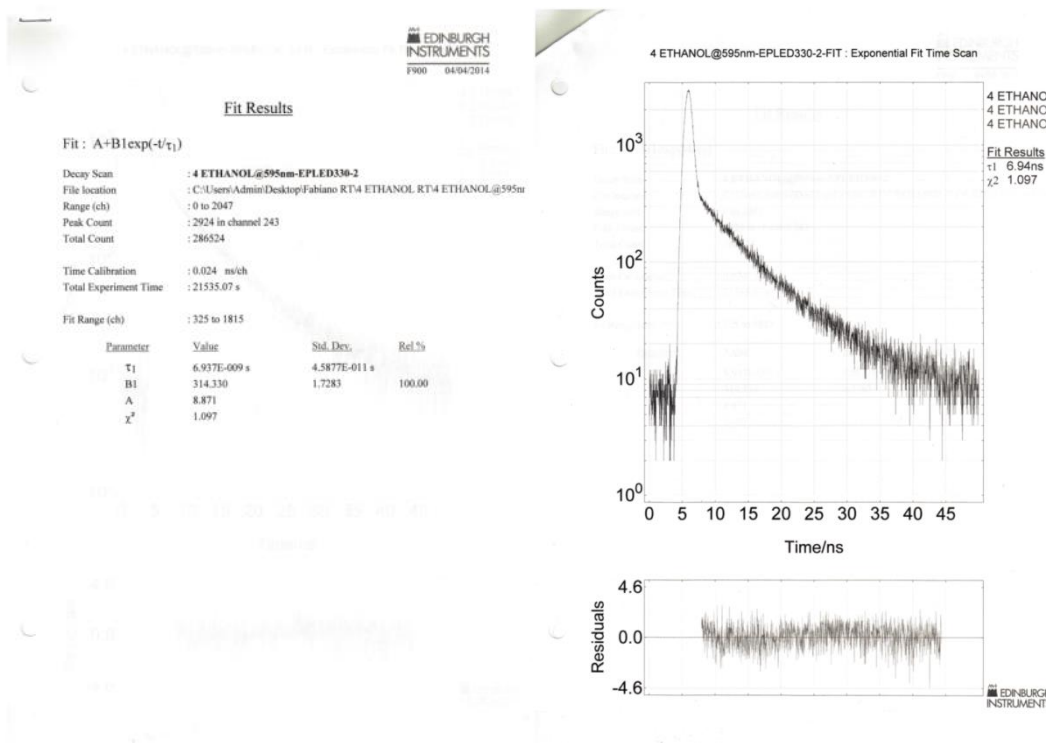


Figura A94. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO em etanol @595 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

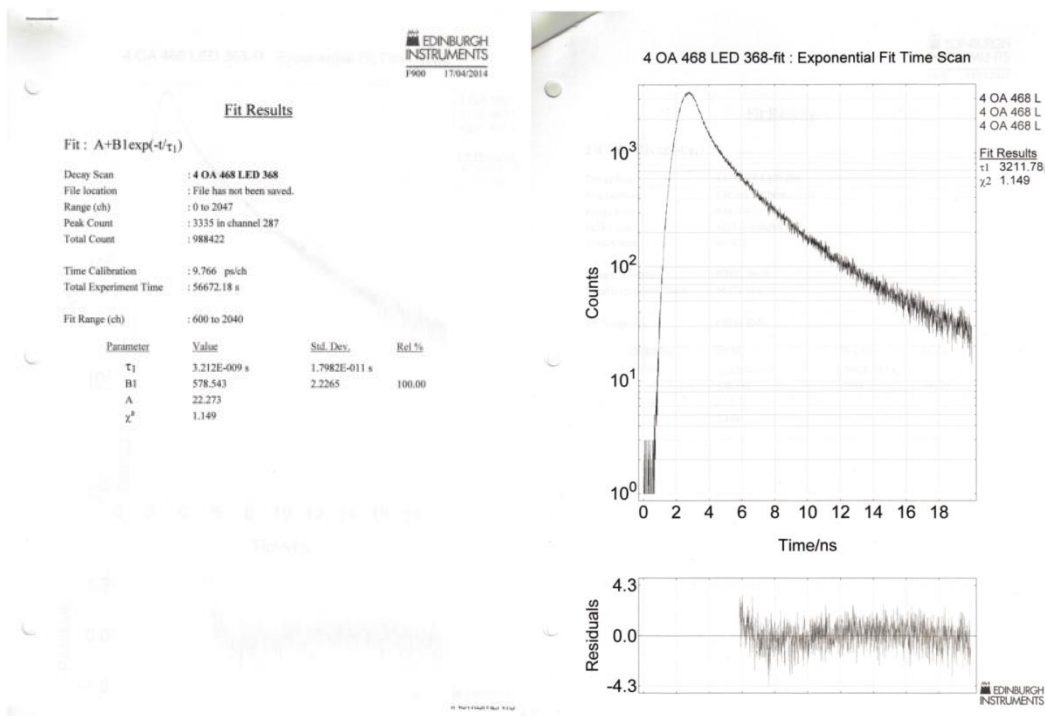


Figura A95. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO(OA)₂ @468 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

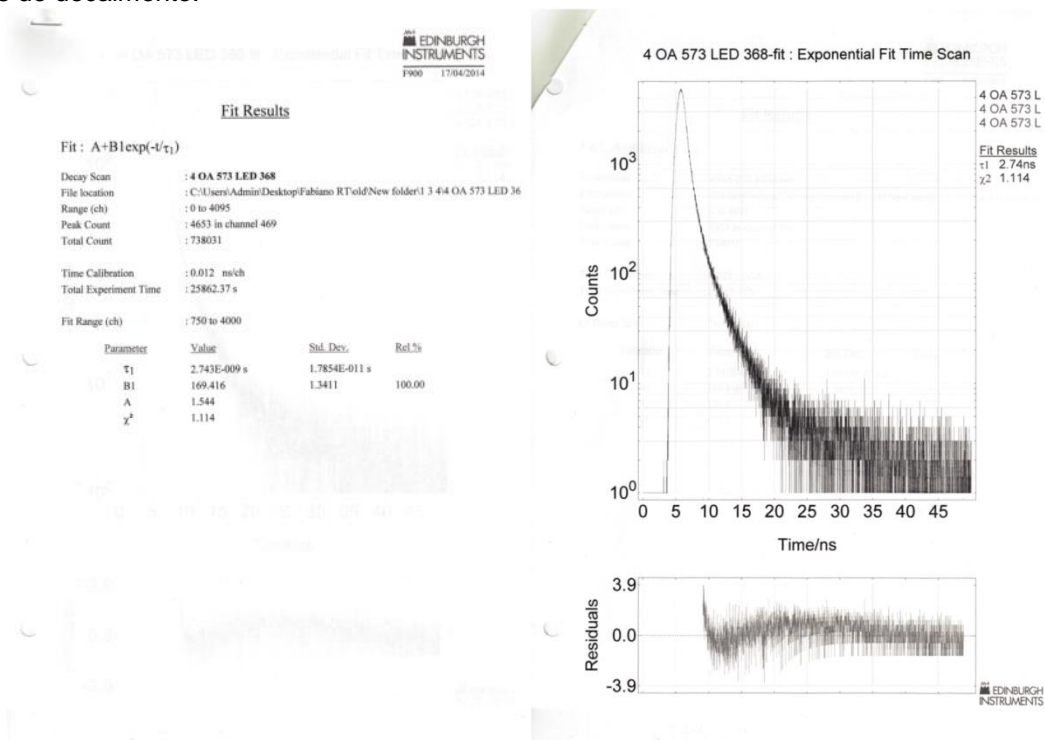


Figura A96. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBO(OA)₂ @573 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.2.4. Derivados do HBT

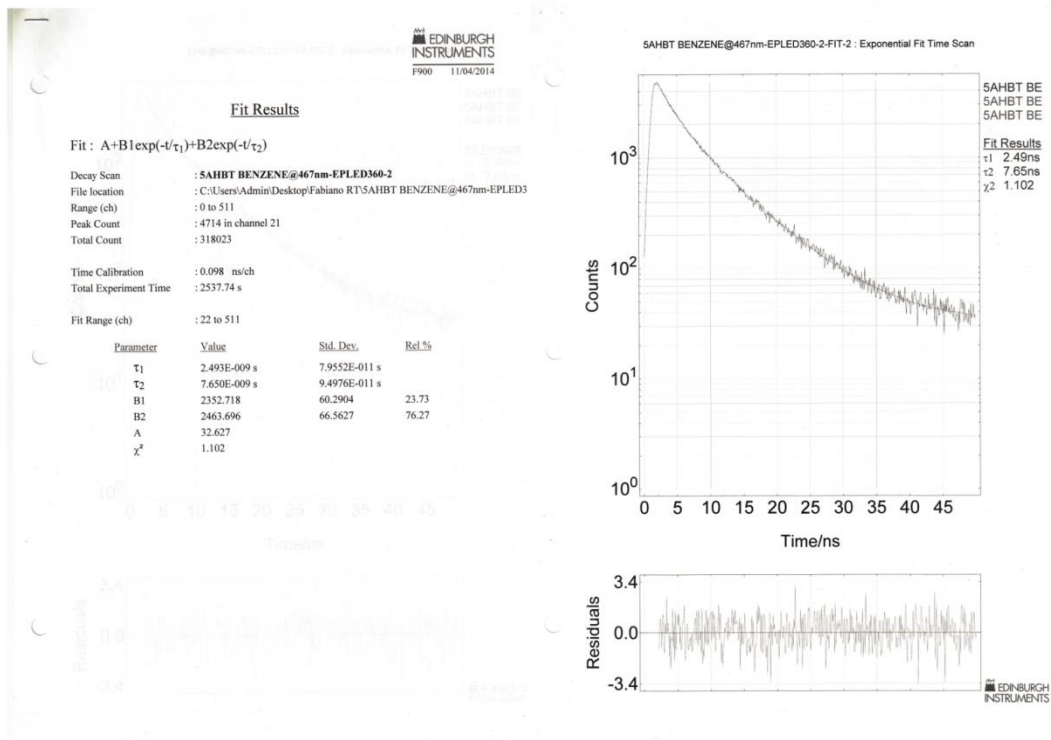


Figura A97. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT em benzeno @467 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

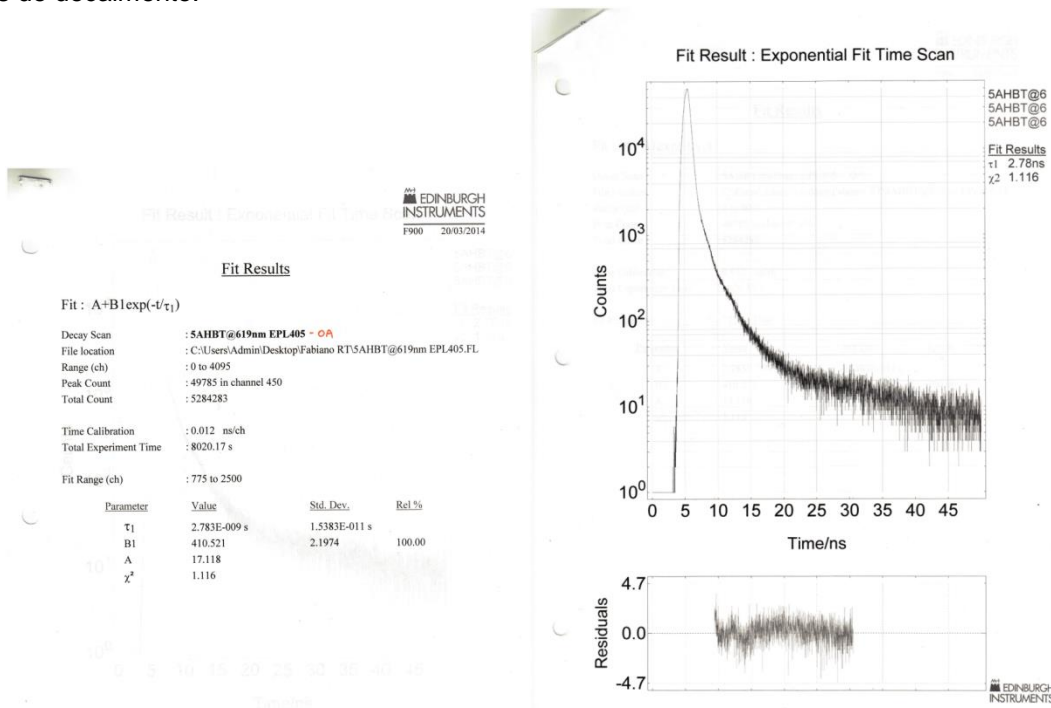


Figura A98. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT@(OA)₂ @467 nm EPL 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

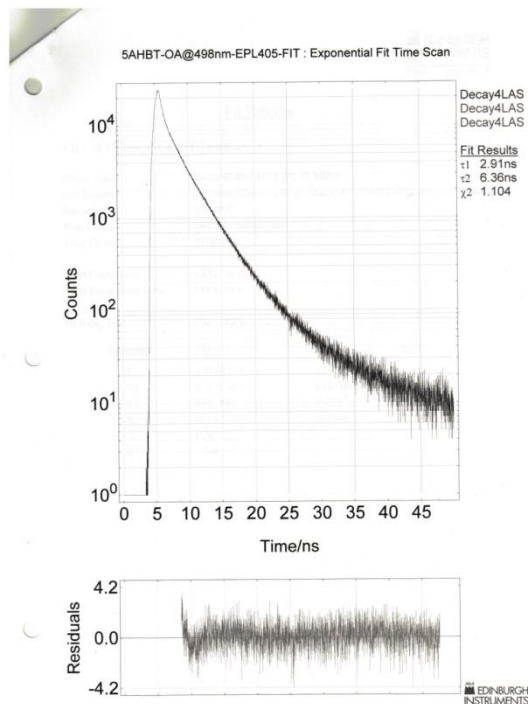
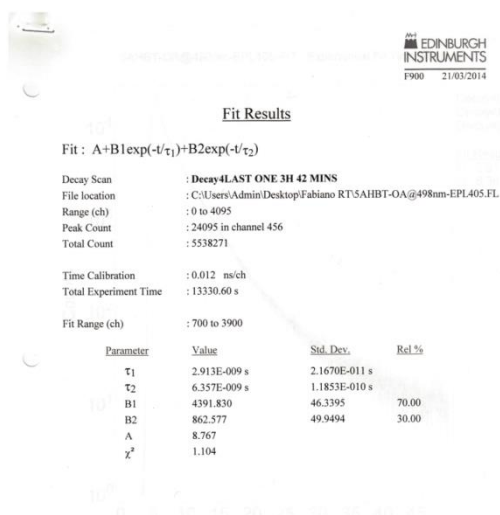


Figura A99. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT@(OA)₂ @498 nm EPL 405. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

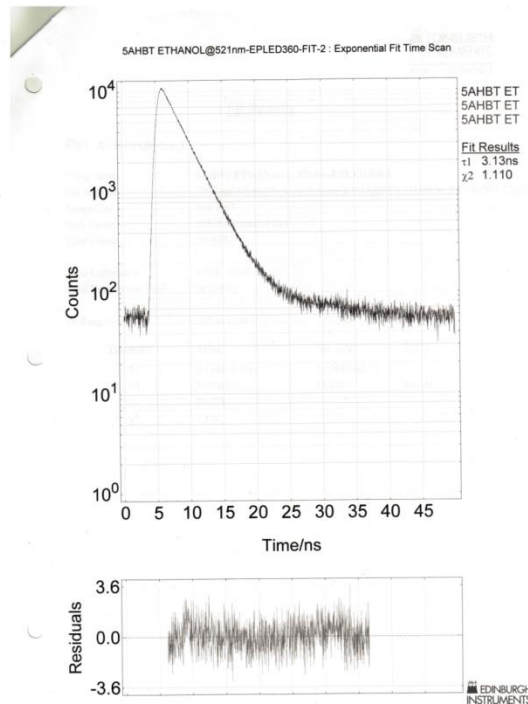
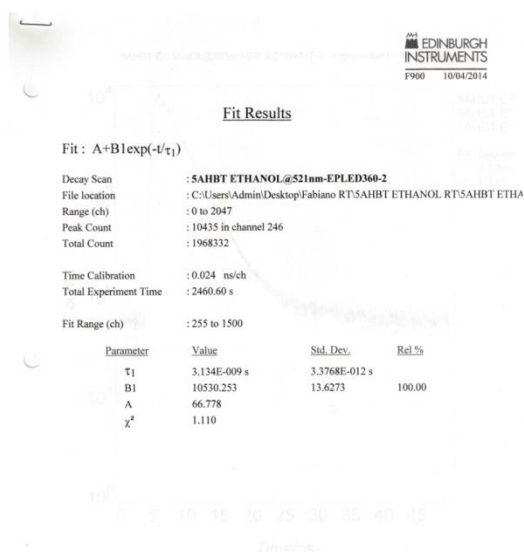


Figura A100. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT em etanol @521 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

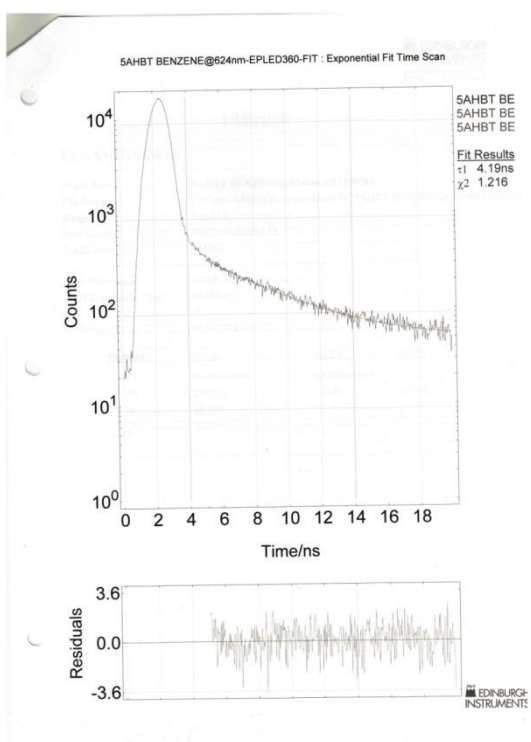
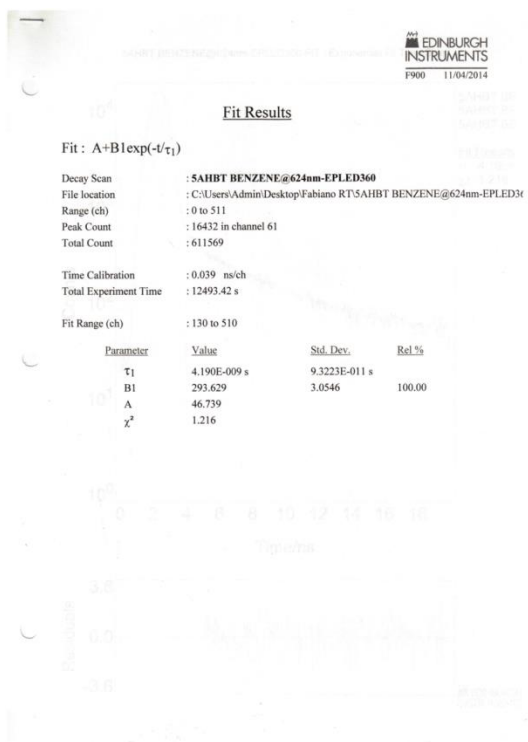


Figura A101. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT em benzeno @624 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

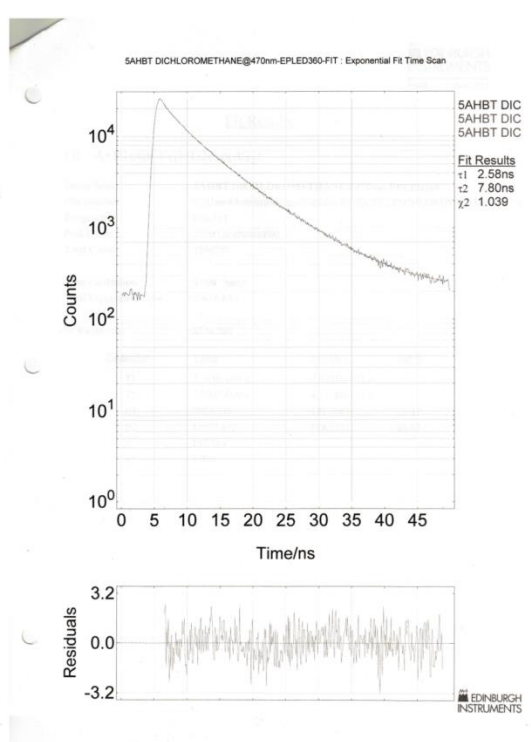
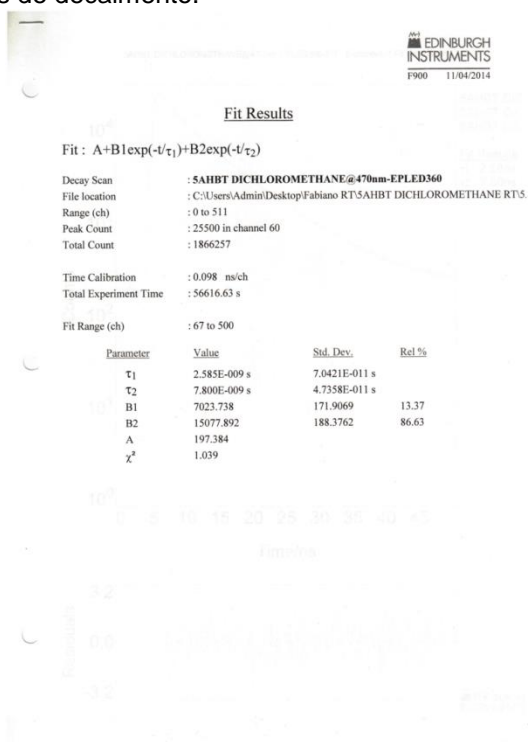


Figura A102. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT em diclorometano @470 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

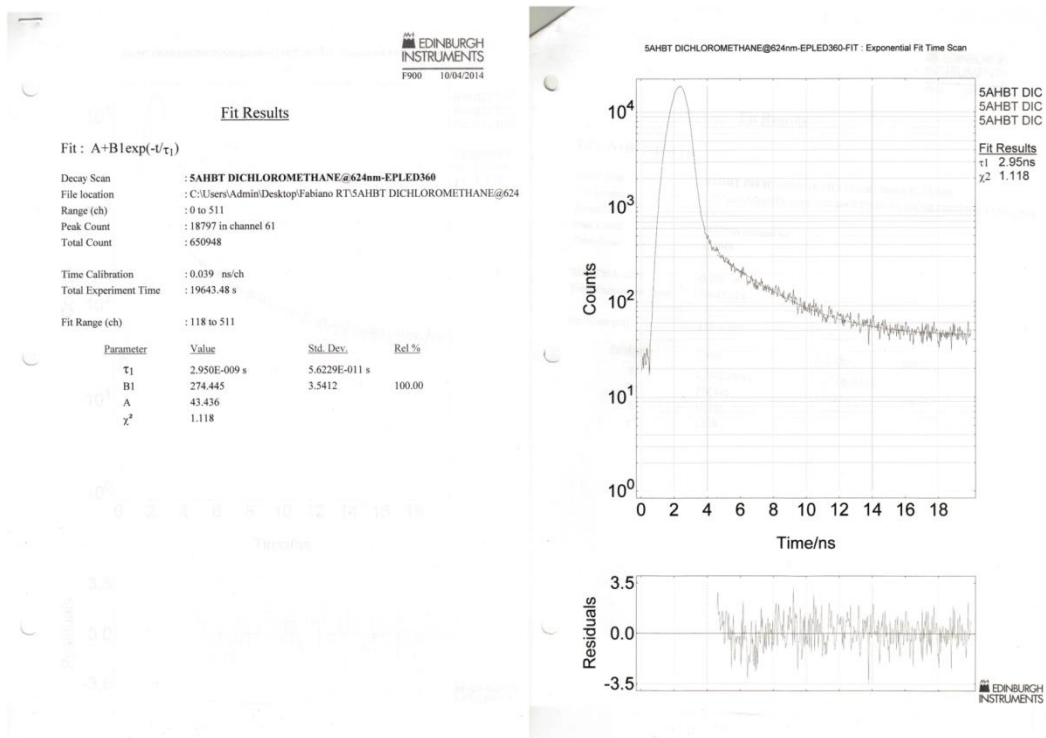


Figura A103. Curva de decaimento de fluorescência do 5AHBT em diclorometano @624 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

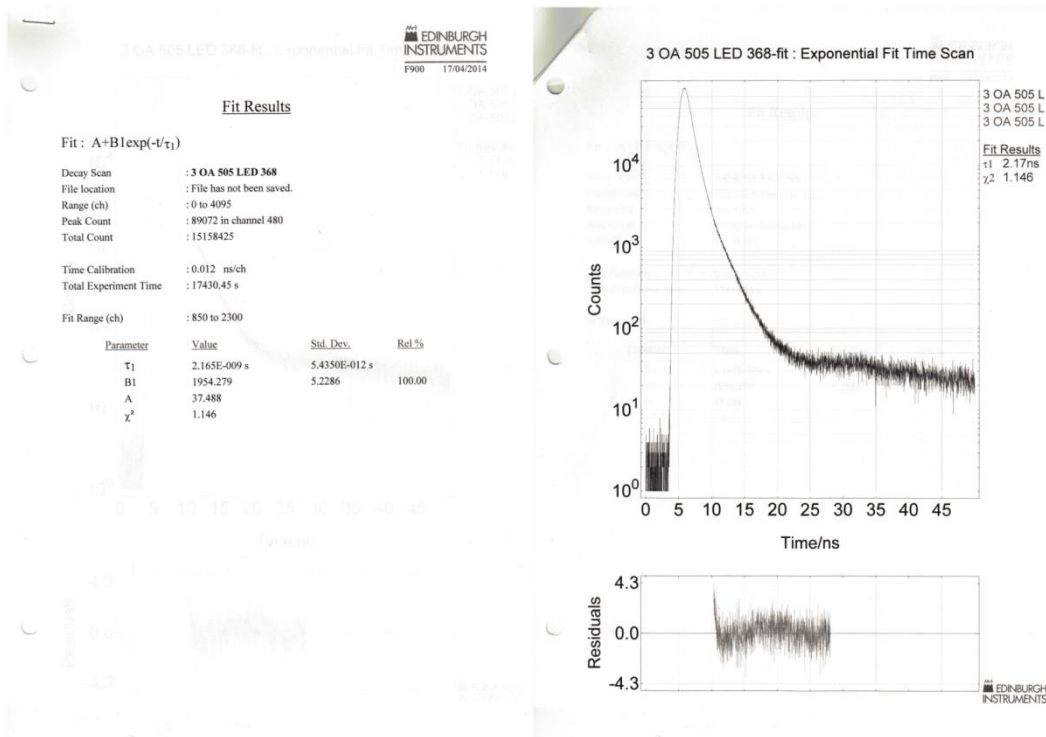


Figura A104. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT@(OA)₂ @505 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

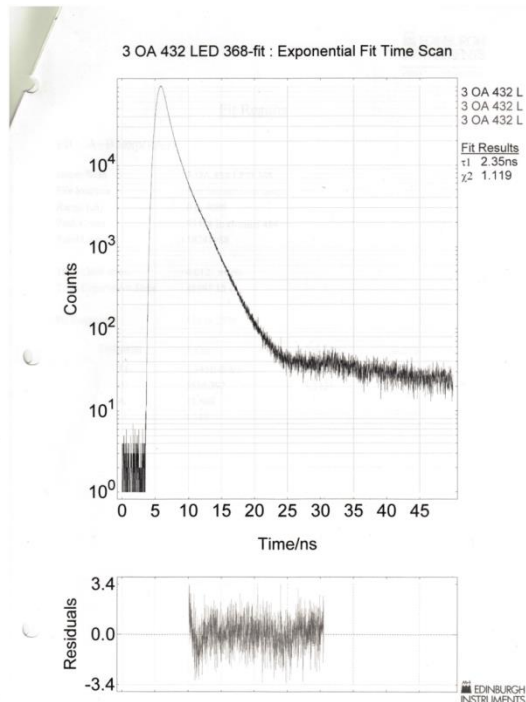


Figura A105. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT@ $(OA)_2$ @432 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

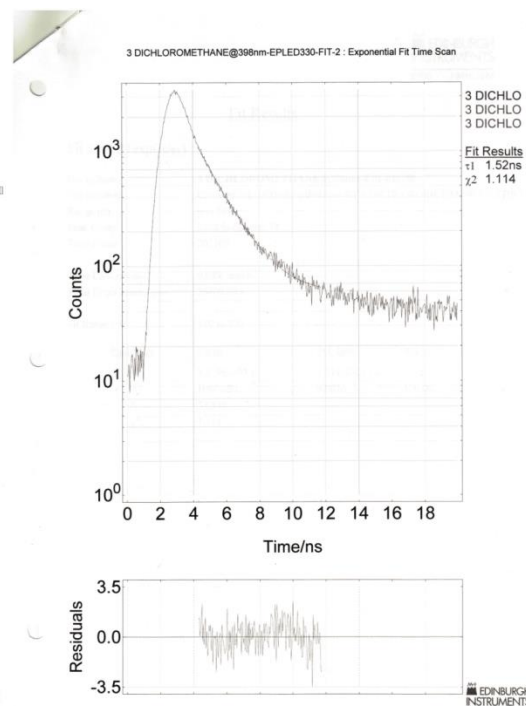
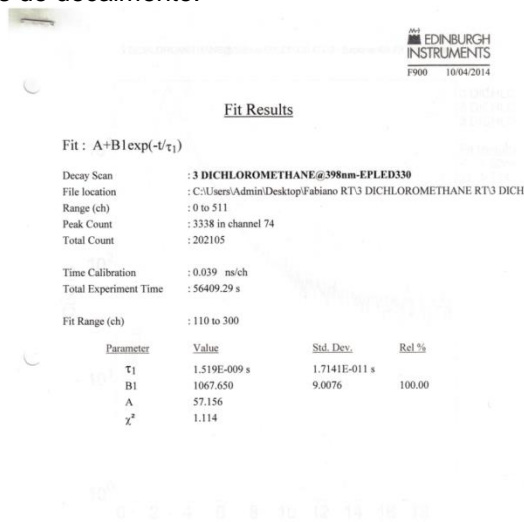


Figura A106. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT em diclorometano @398 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

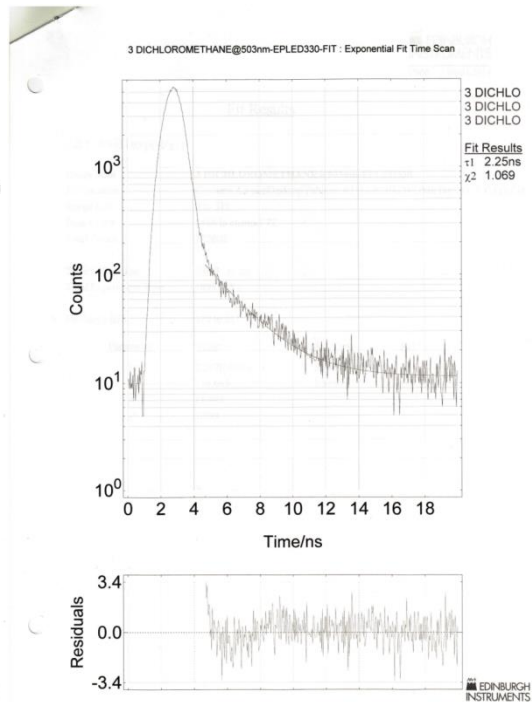
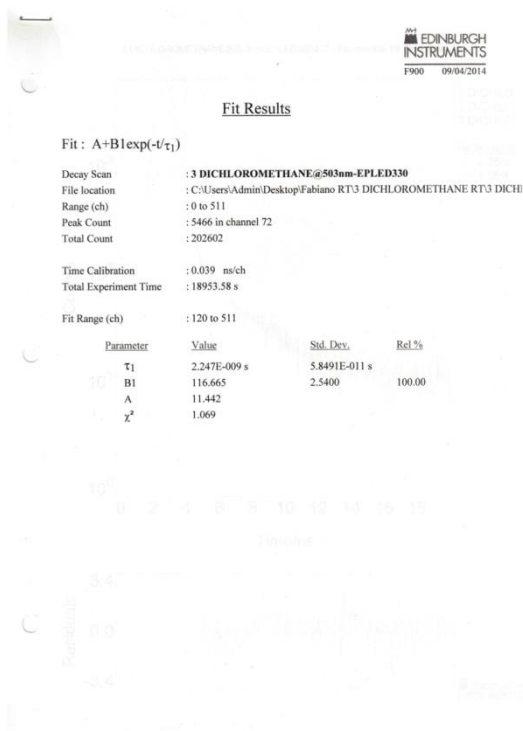


Figura A107. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT em diclorometano @503 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

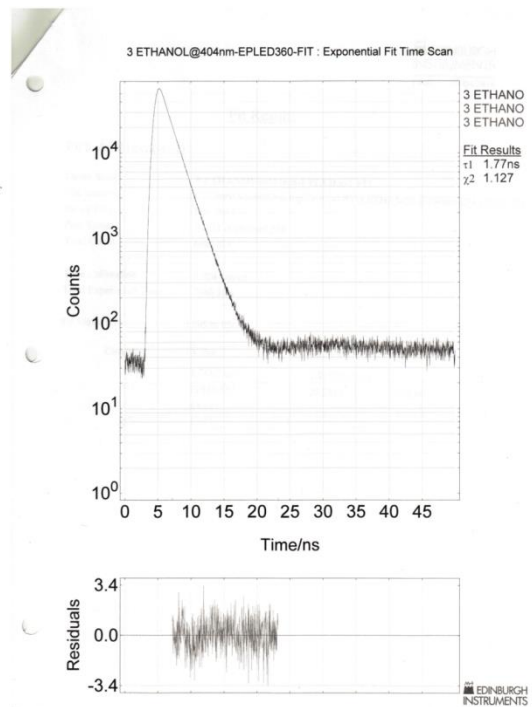
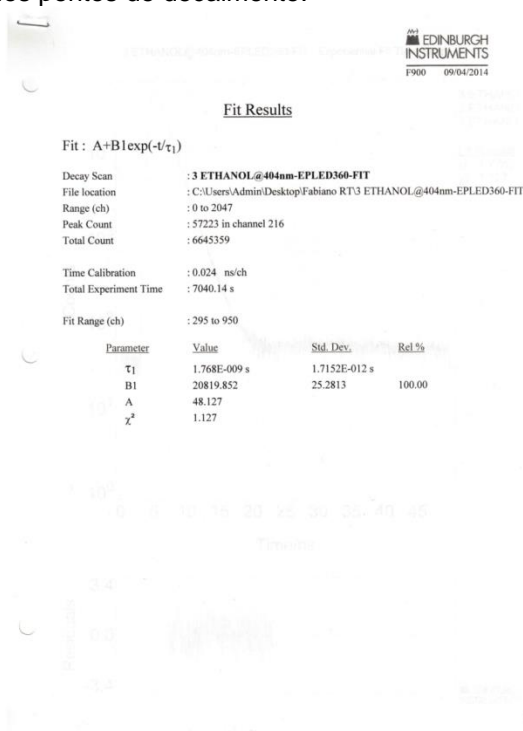


Figura A108. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT em etanol @404 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

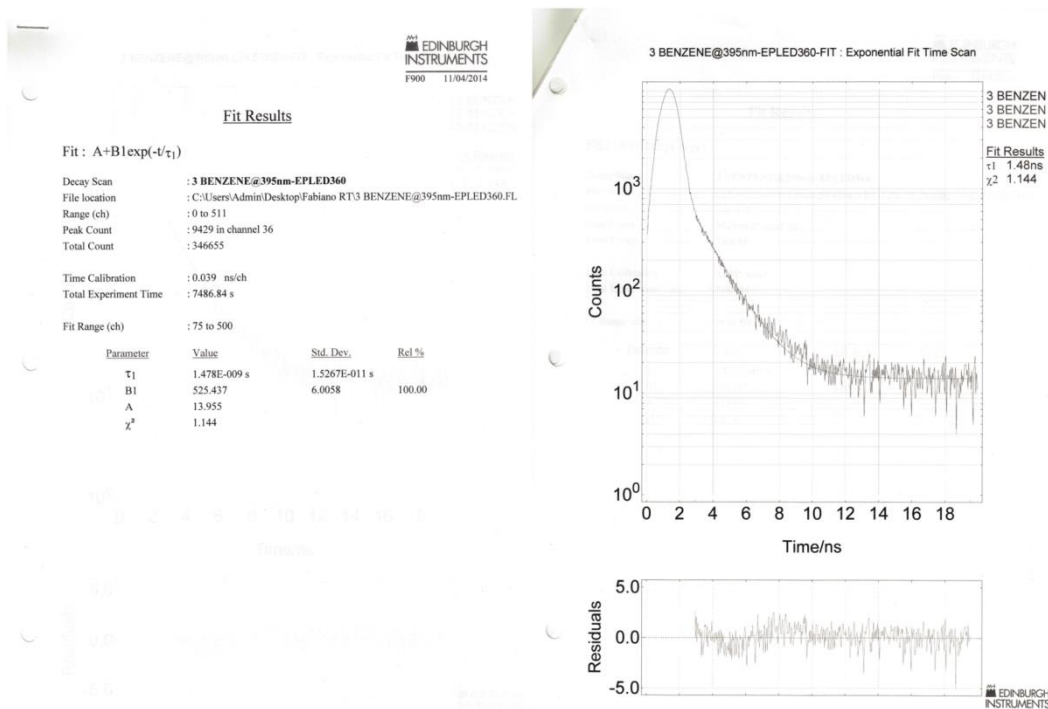


Figura A109. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT em benzeno @395 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

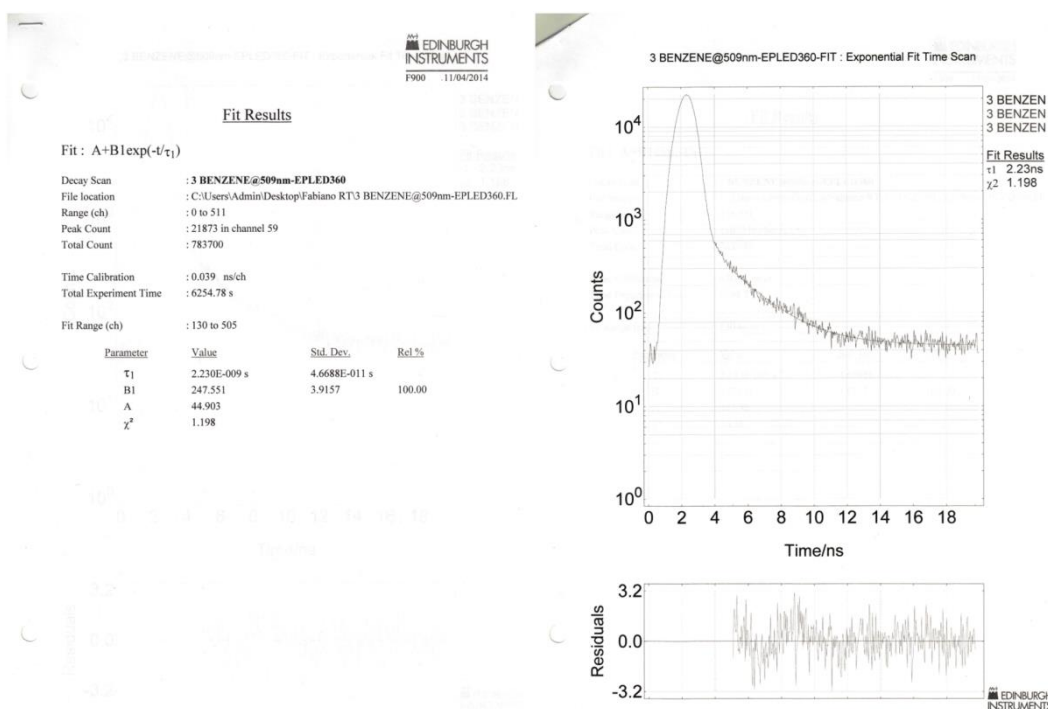


Figura A110. Curva de decaimento de fluorescência do 4AHBT em benzeno @509 nm EPLED 360. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

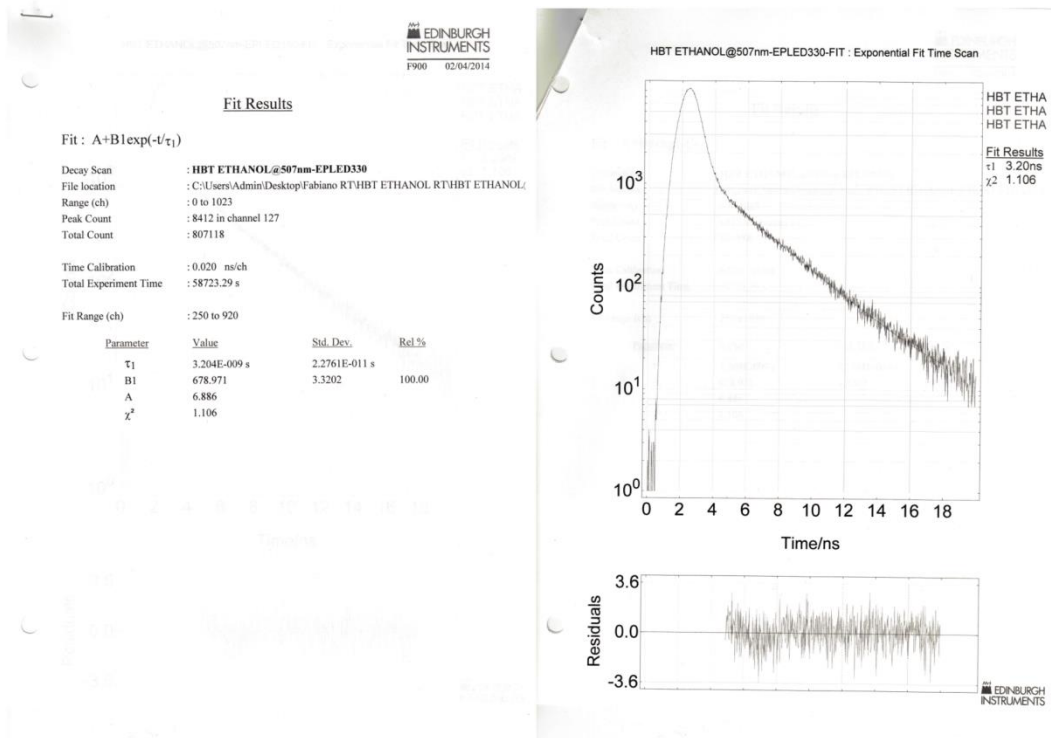


Figura A111. Curva de decaimento de fluorescência do HBT em etanol @507 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

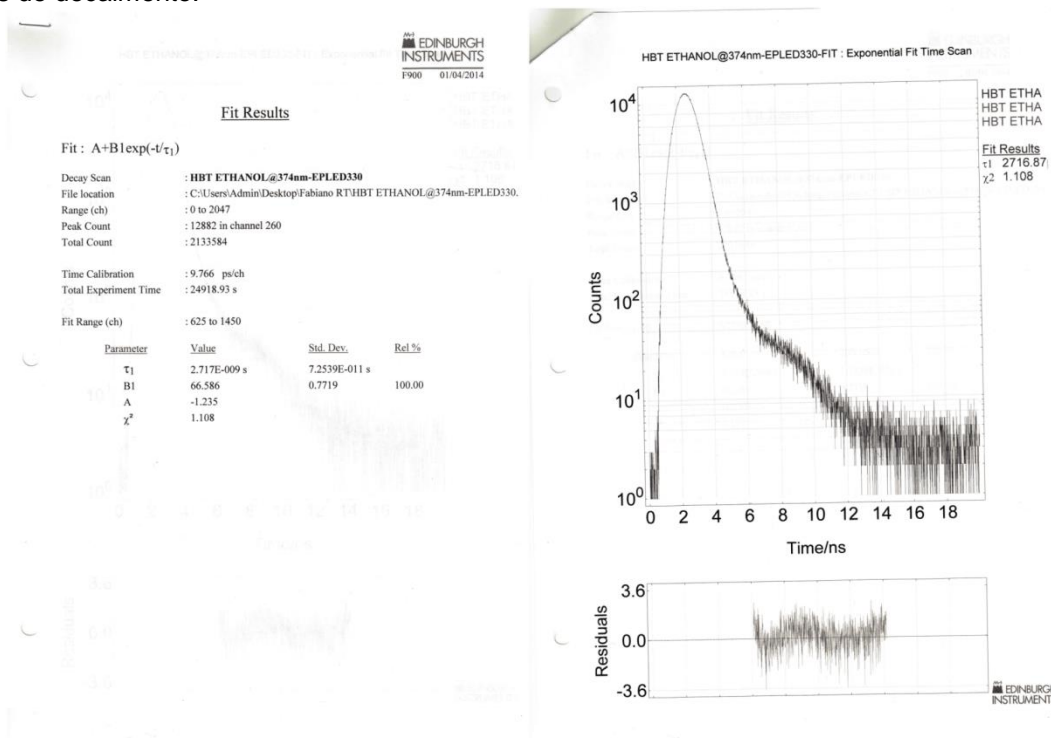


Figura A112. Curva de decaimento de fluorescência do HBT em etanol @374 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

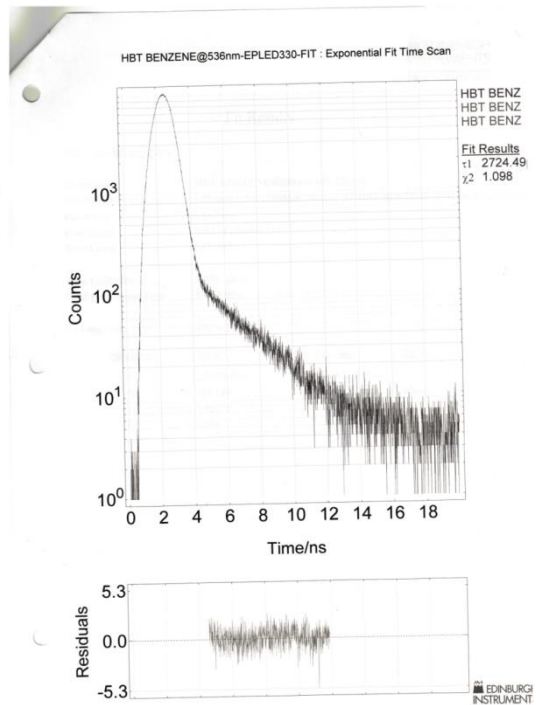
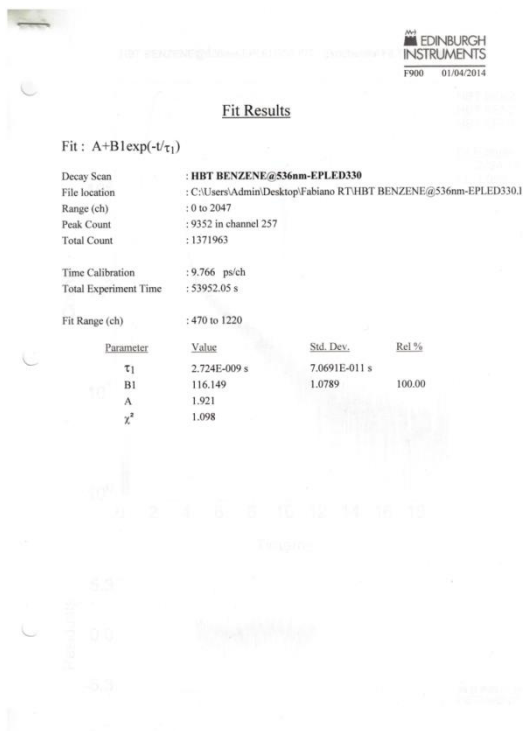


Figura A113. Curva de decaimento de fluorescência do HBT em benzeno @536 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

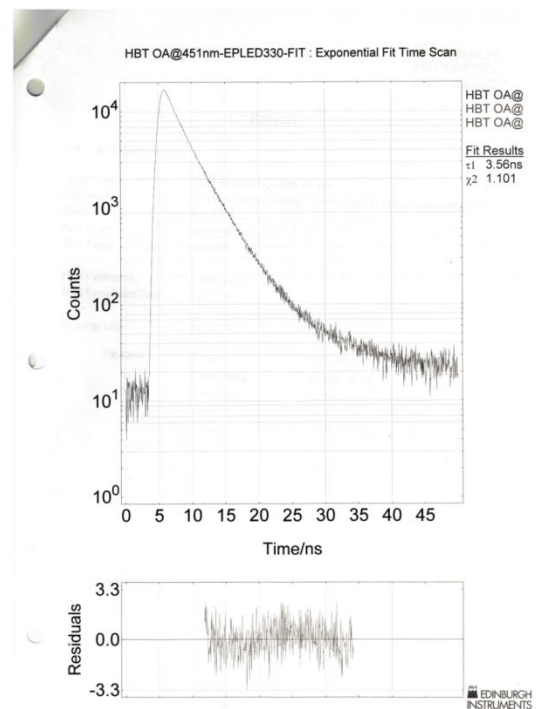
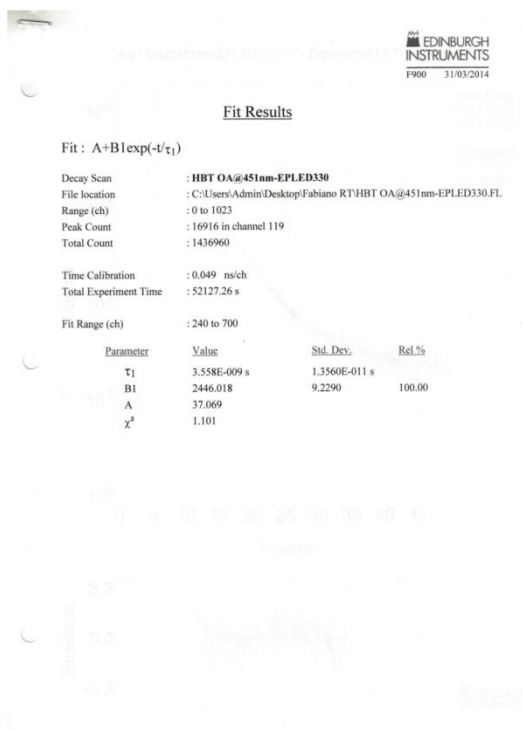


Figura A114. Curva de decaimento de fluorescência do HBT@(OA)₂ @451 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

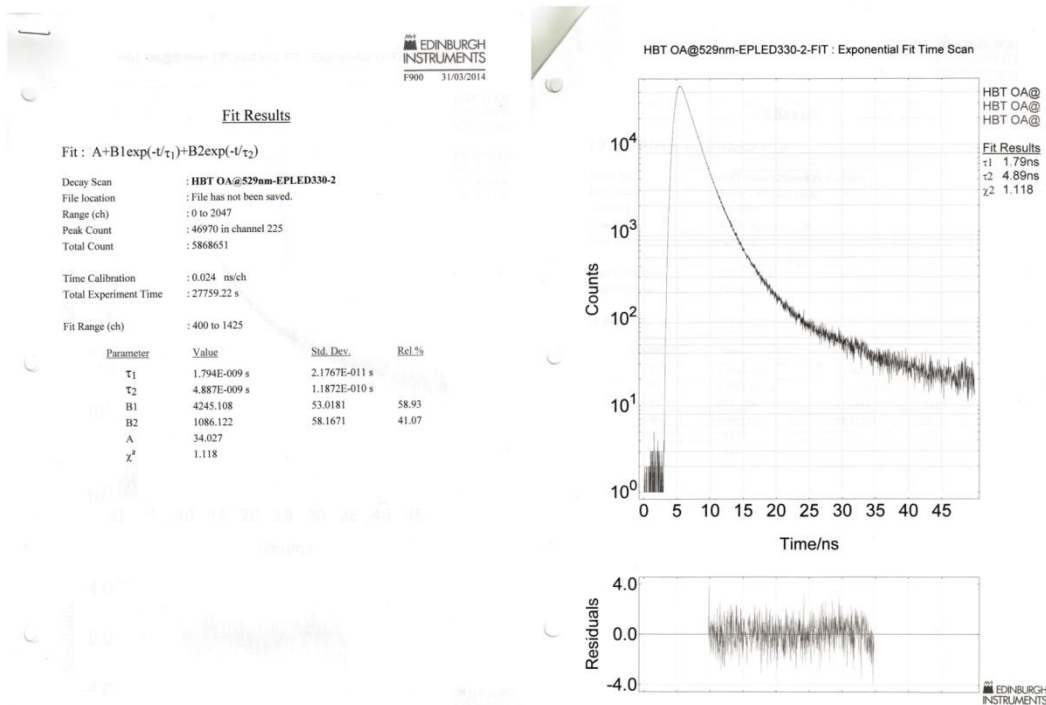


Figura A115. Curva de decaimento de fluorescência do HBT@(OA)₂ @529 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

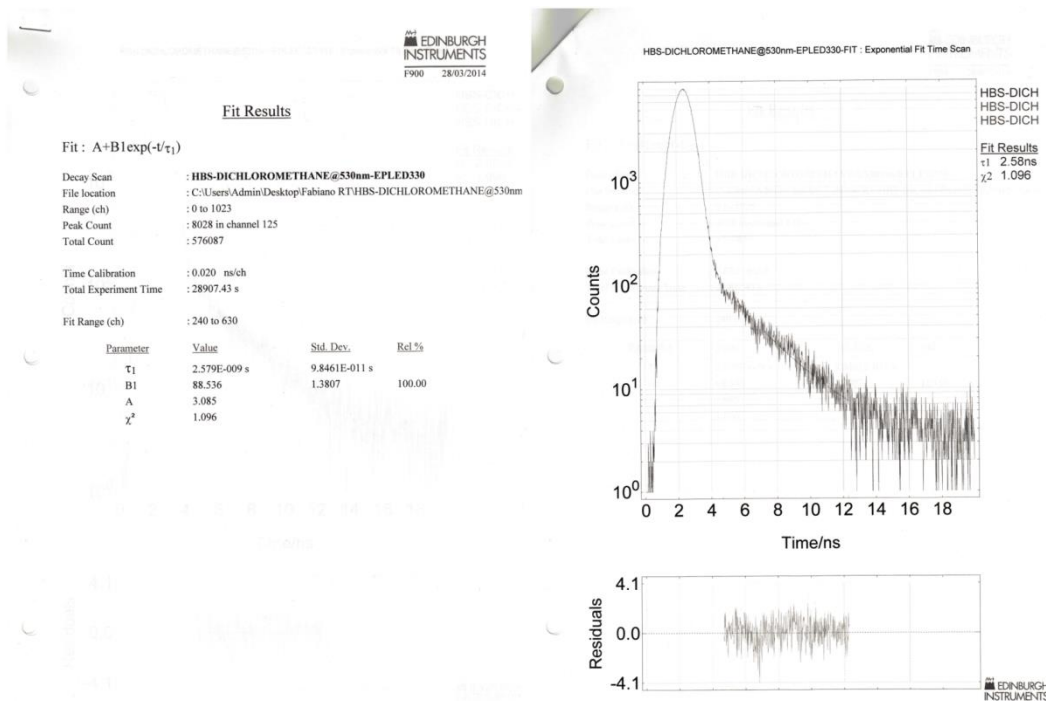


Figura A116. Curva de decaimento de fluorescência do HBT em diclorometano @530 nm EPLED 330. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.3. Transferência de elétron em complexo em Octa ácido

8.8.3.1. Solução [Metilviologênio]:[HBO@(OA)₂]

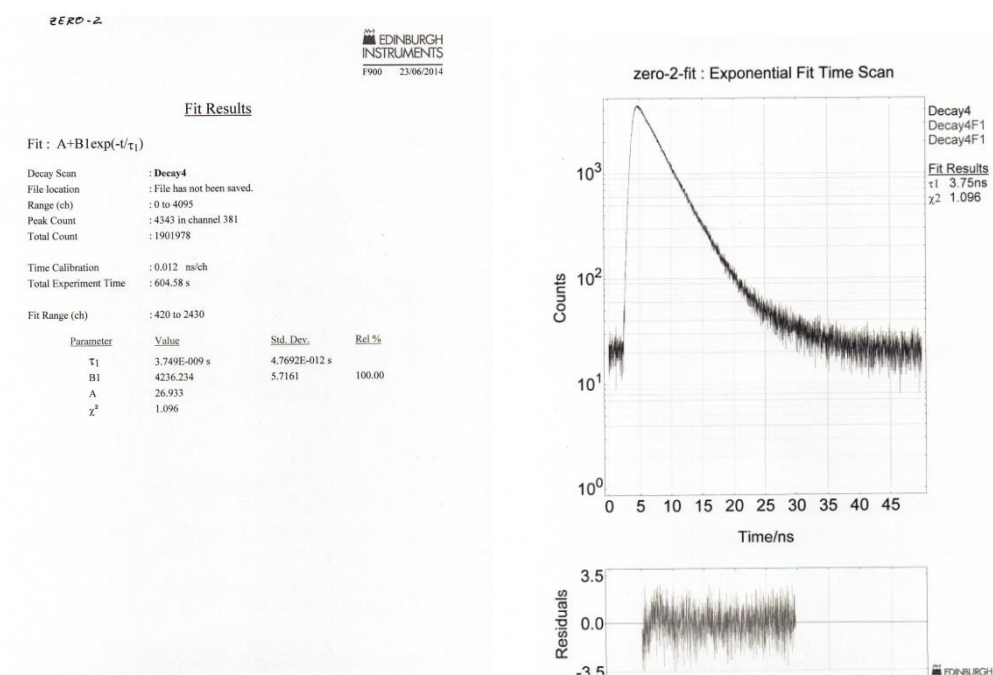


Figura A117. Curva de decaimento de fluorescência do HBO@(OA)₂. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

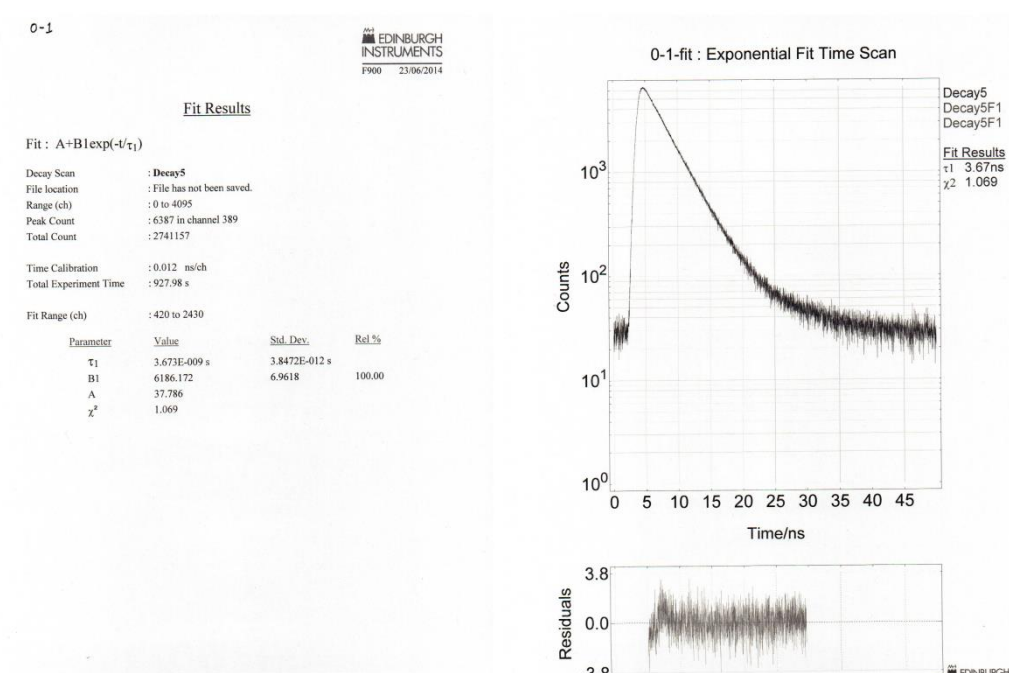


Figura A118. Curva de decaimento de fluorescência do [MV]:[HBO@(OA)₂]=0,1. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

0-4

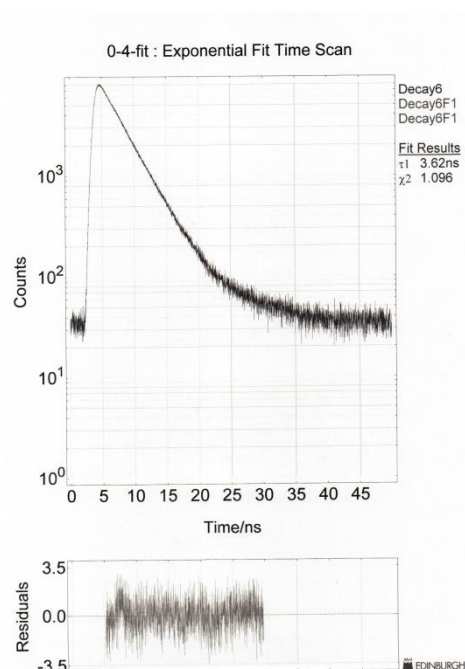
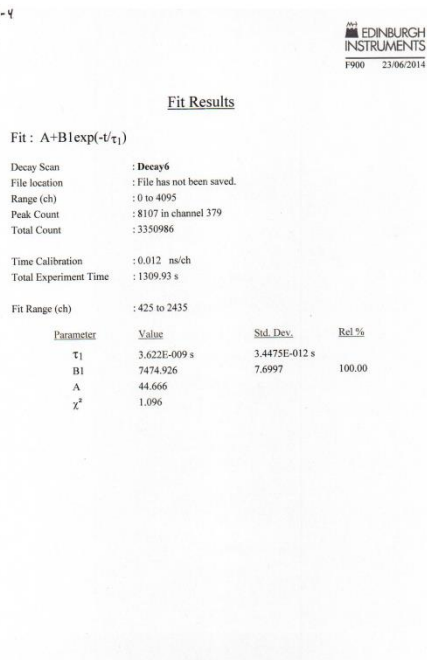


Figura A119. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[HBO@(OA)_2]=0,4$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

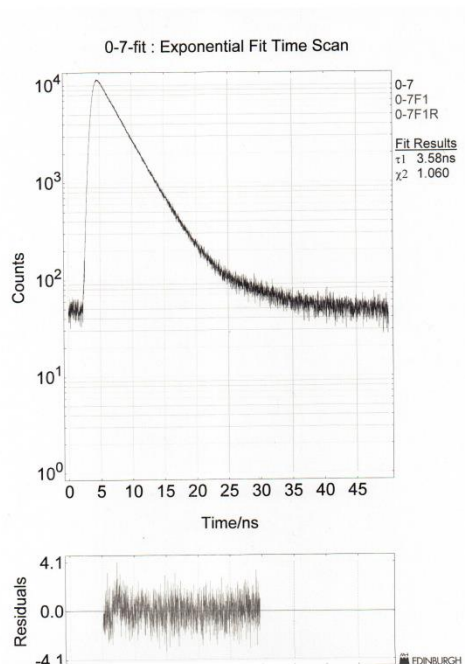
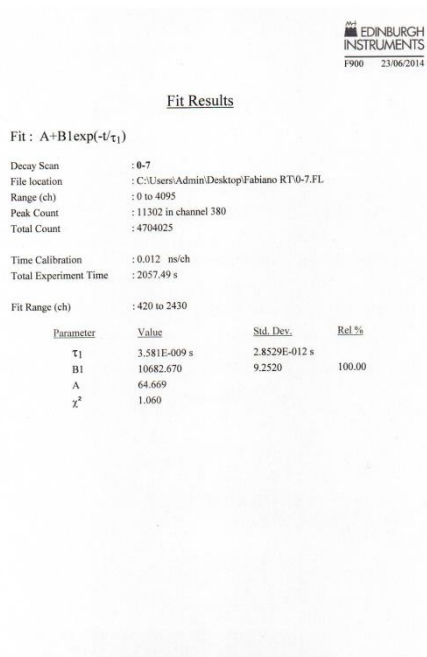


Figura A120. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[HBO@(OA)_2]=0,7$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

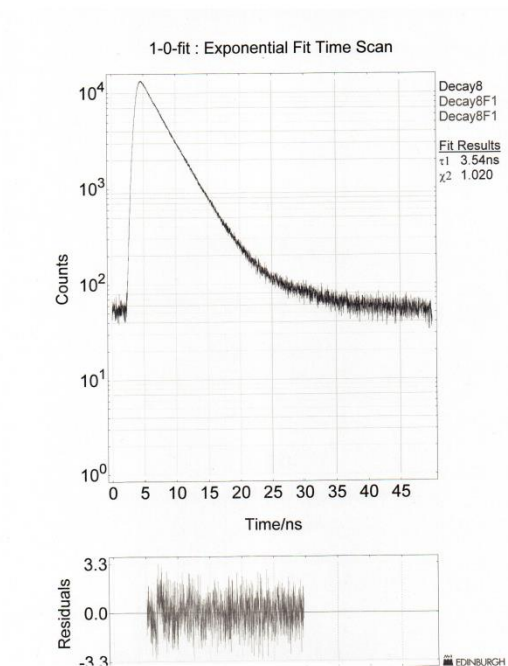
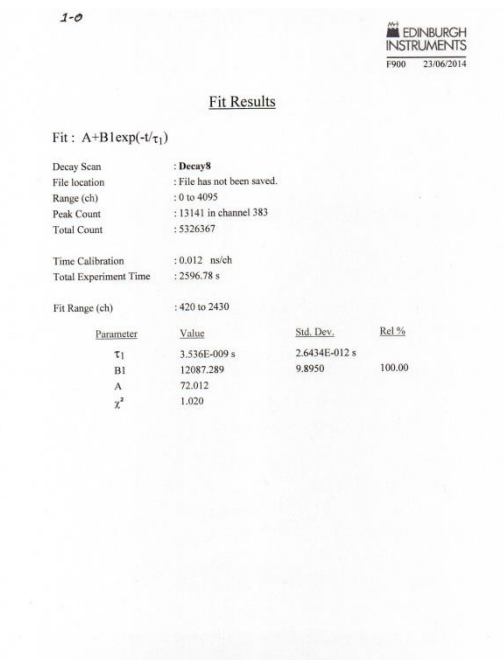


Figura A121. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[HBO@(OA)_2]=1,0$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

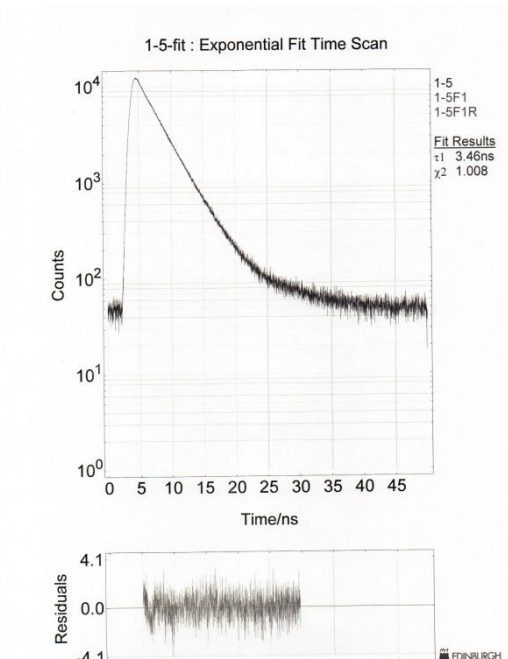
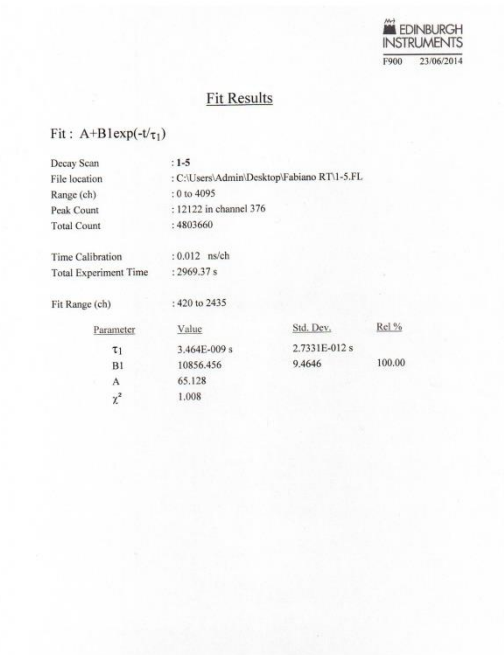


Figura A122. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[HBO@(OA)_2]=1,5$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

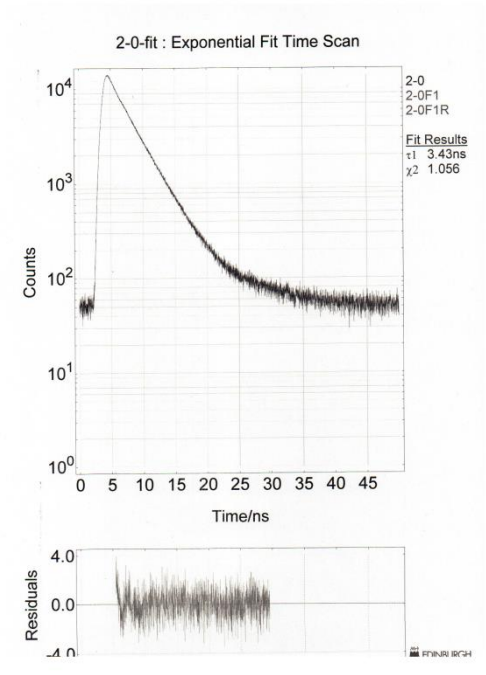
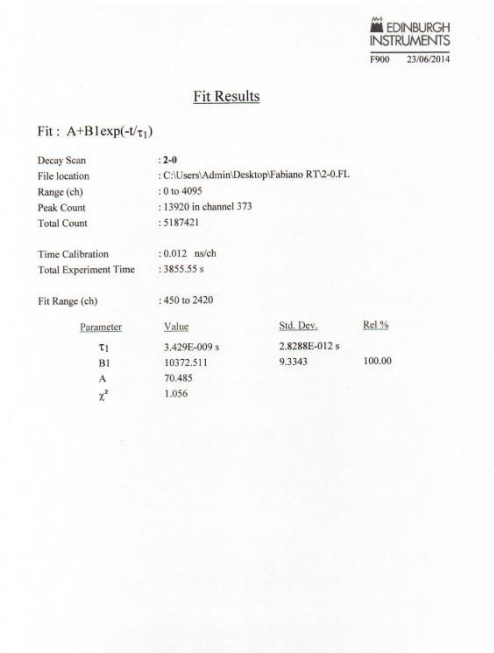


Figura A123. Curva de decaimento de fluorescência do [MV]:[HBO@(OA)₂]=2,0. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.3.2. Solução [Metilpiridínio]:[HBO@(OA)₂]

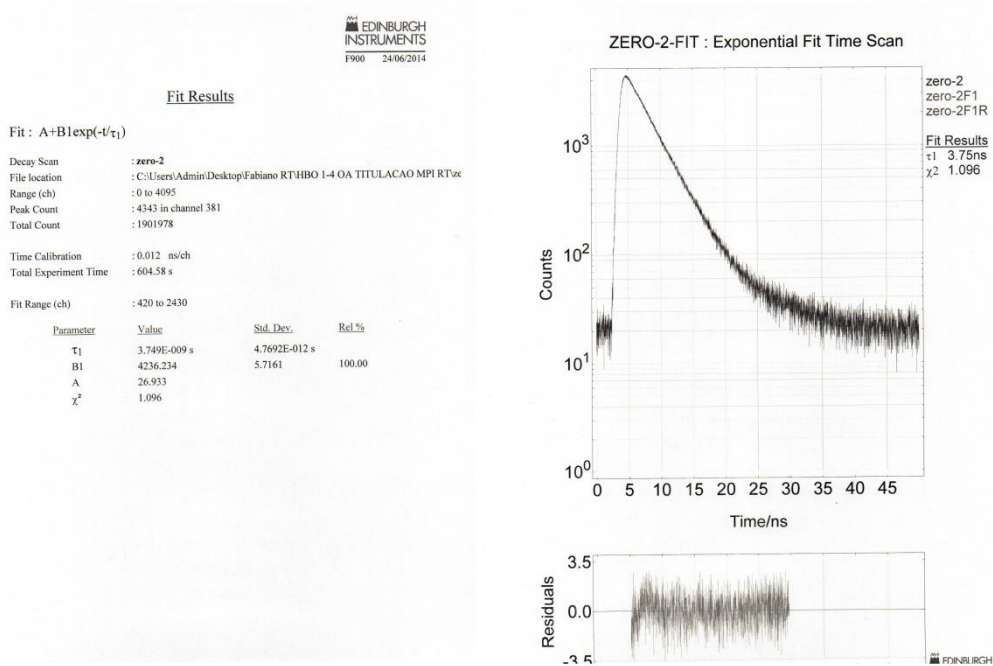


Figura A124. Curva de decaimento de fluorescência do HBO@(OA)₂. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

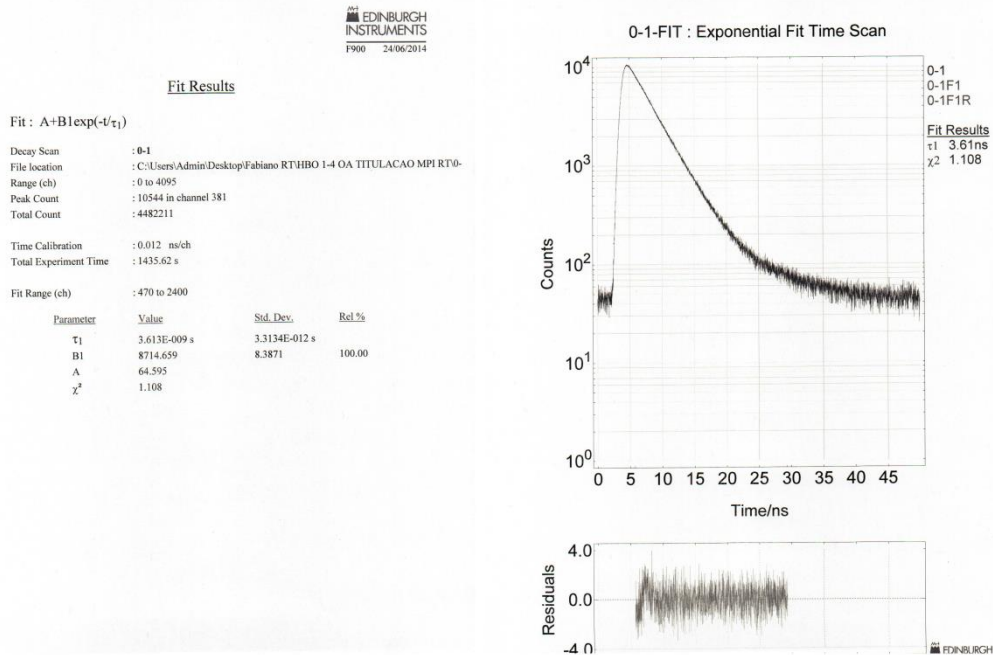


Figura A125. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[HBO@(OA)₂]=0,1. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

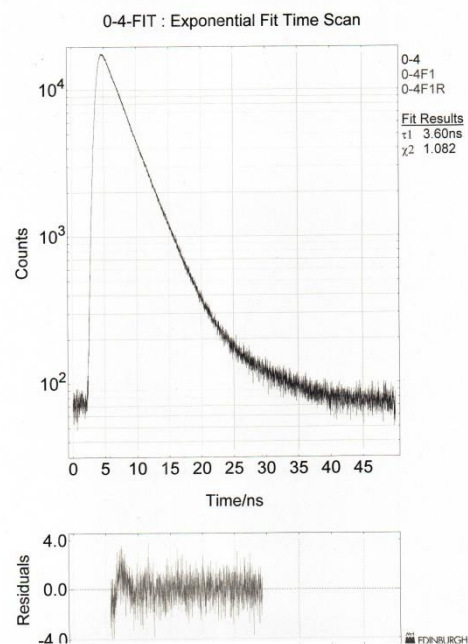
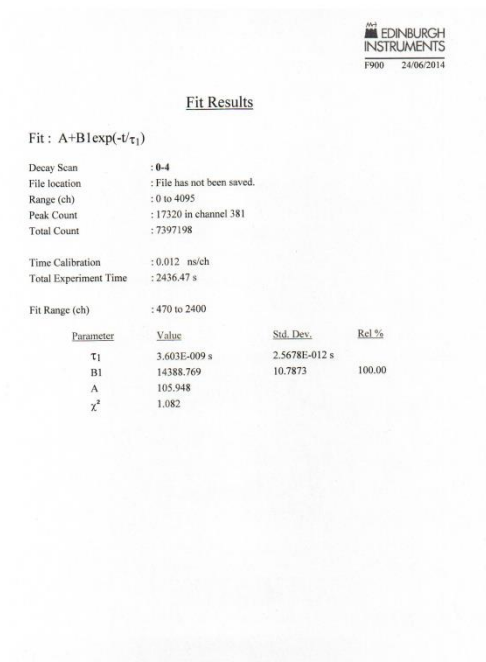


Figura A126. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[HBO@(OA)₂]=0,4. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

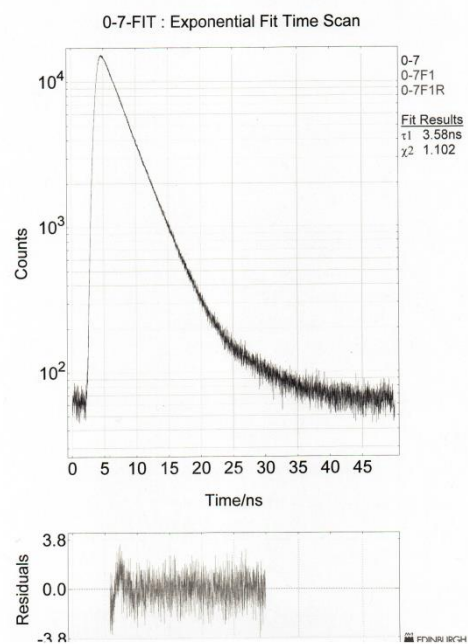
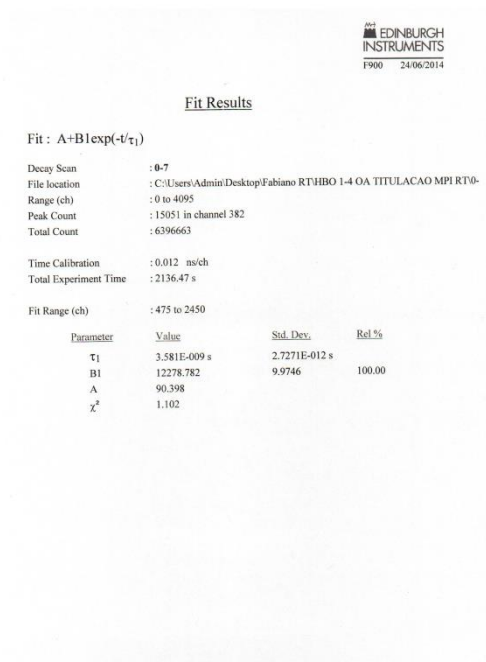


Figura A127. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[HBO@(OA)₂]=0,7. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

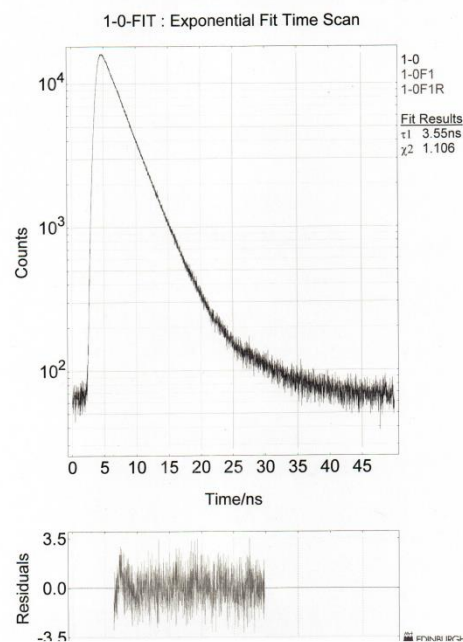
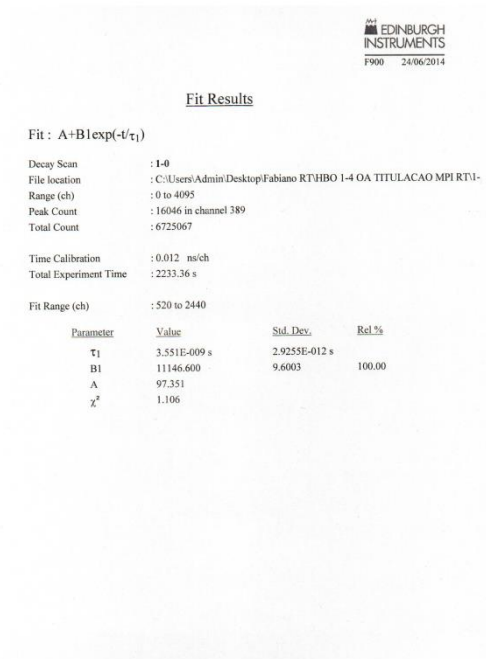


Figura A128. Curva de decaimento de fluorescência do $[MP]:[HBO@(OA)_2]=1,0$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

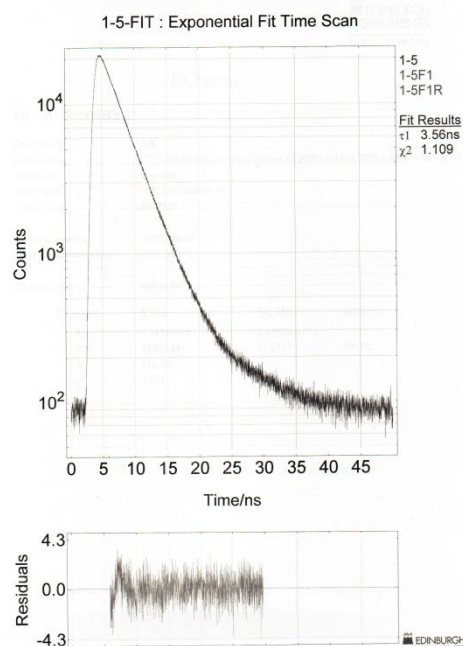
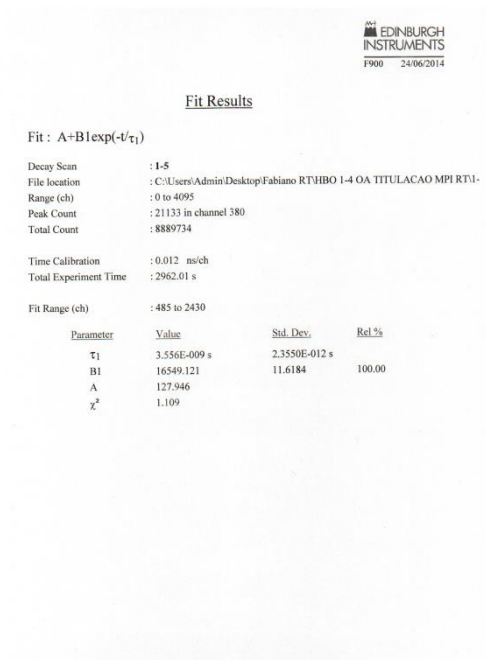


Figura A129. Curva de decaimento de fluorescência do $[MP]:[HBO@(OA)_2]=1,5$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

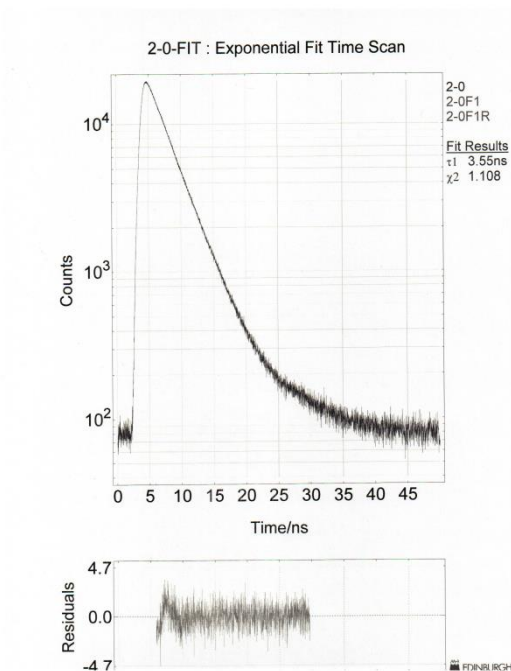
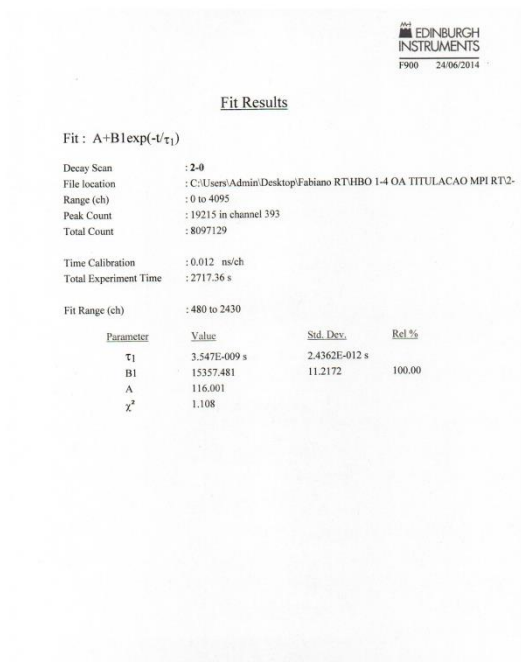


Figura A130. Curva de decaimento de fluorescência do $[MP]:[HBO@(OA)_2]=2,0$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.3.3. Solução [Metilviologênio]:[3HF@(OA)₂]

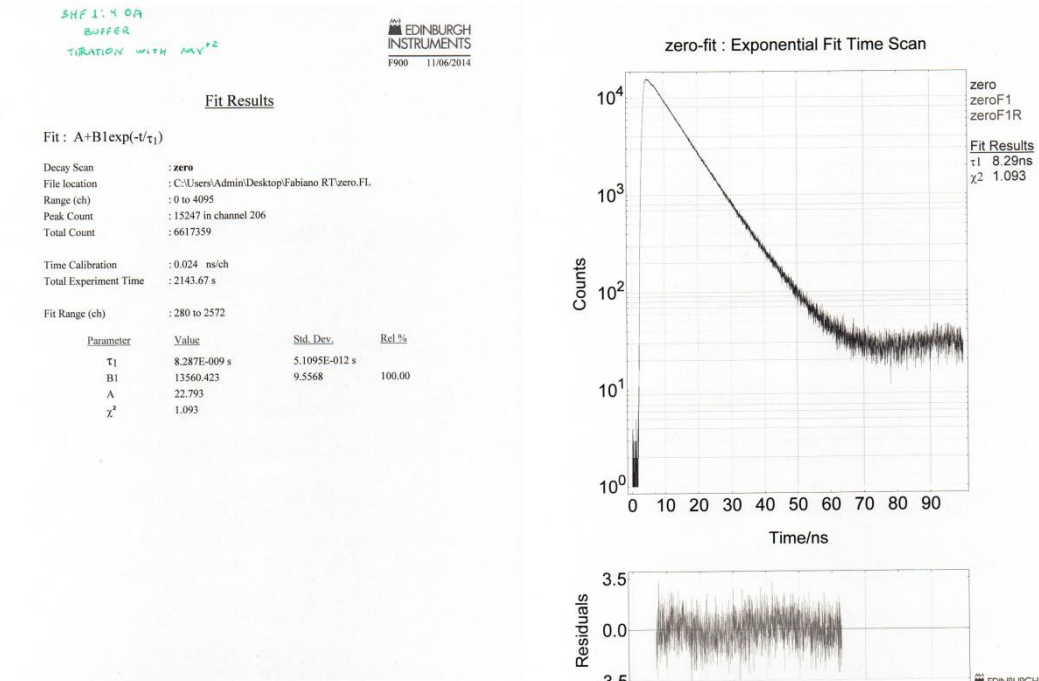


Figura A131. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF@(OA)₂. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

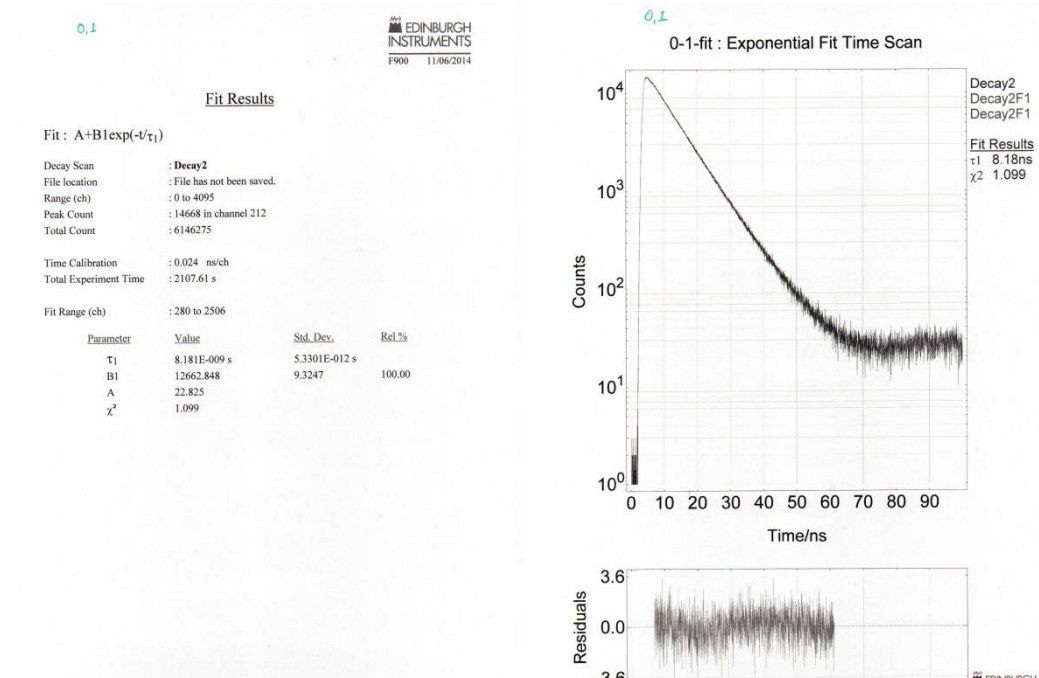


Figura A132. Curva de decaimento de fluorescência do [MV]:[3HF@(OA)₂]=0,1. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

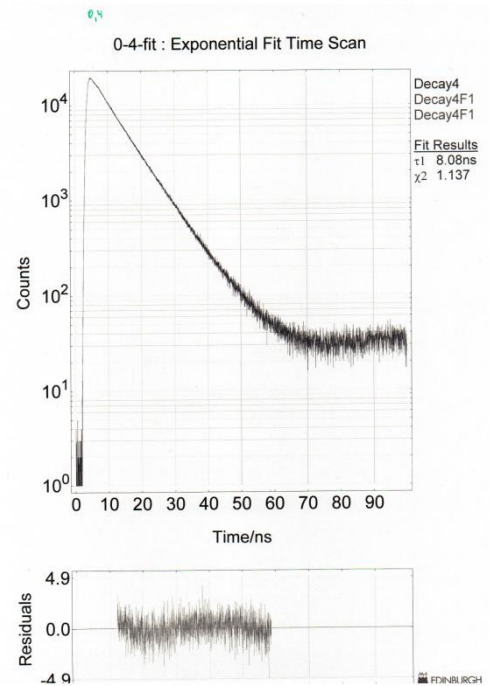
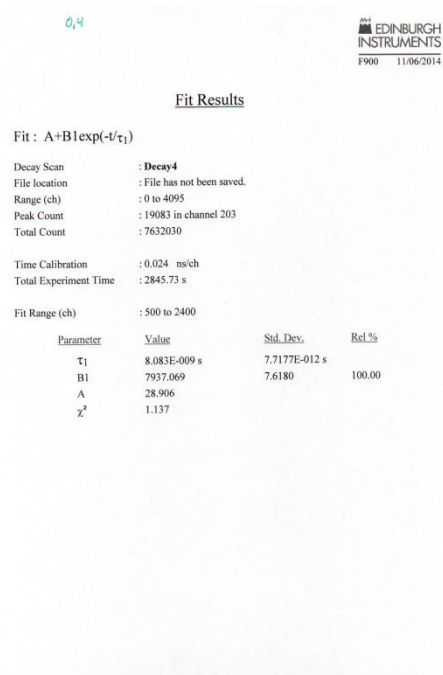


Figura A133. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[3HF@(OA)_2]=0,4$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

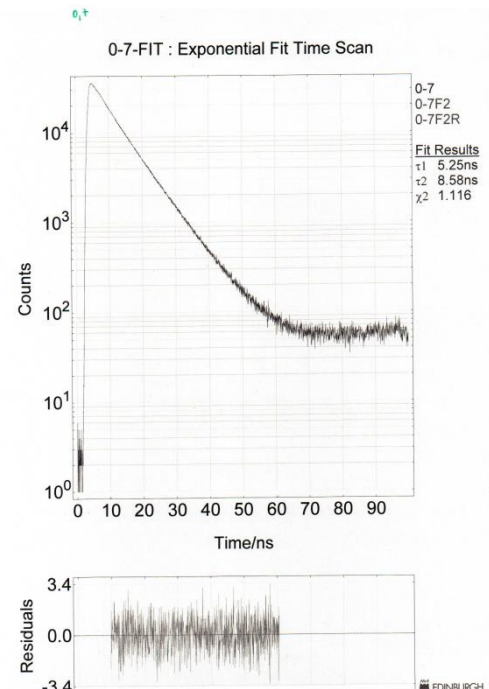
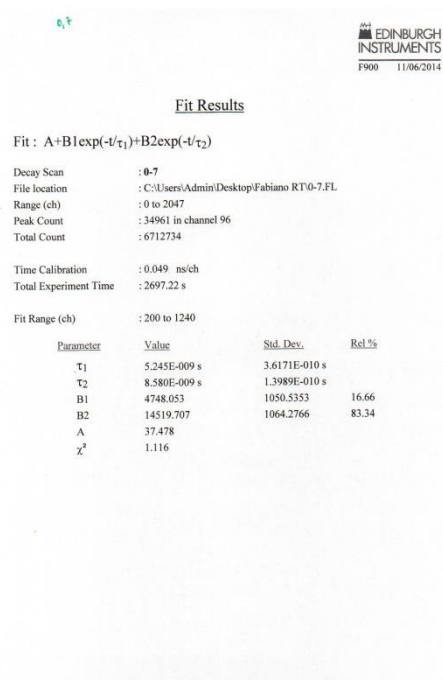


Figura A134. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[3HF@(OA)_2]=0,7$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

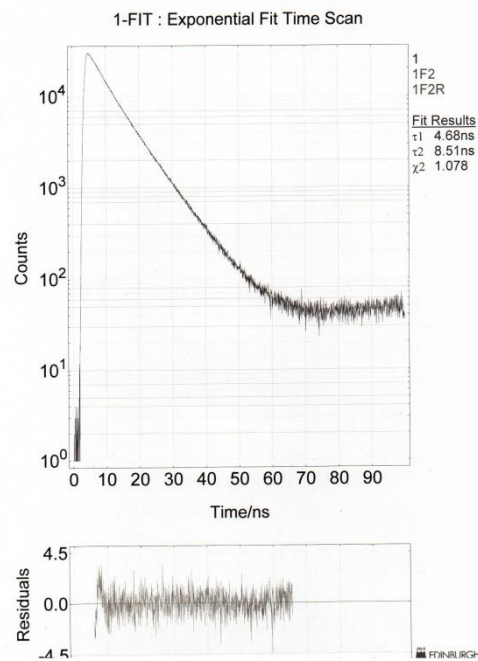
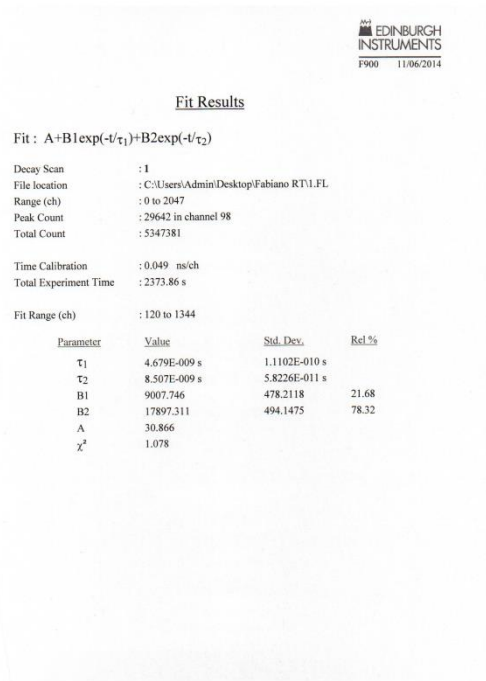


Figura A135. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[3HF@(OA)_2]=1,0$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

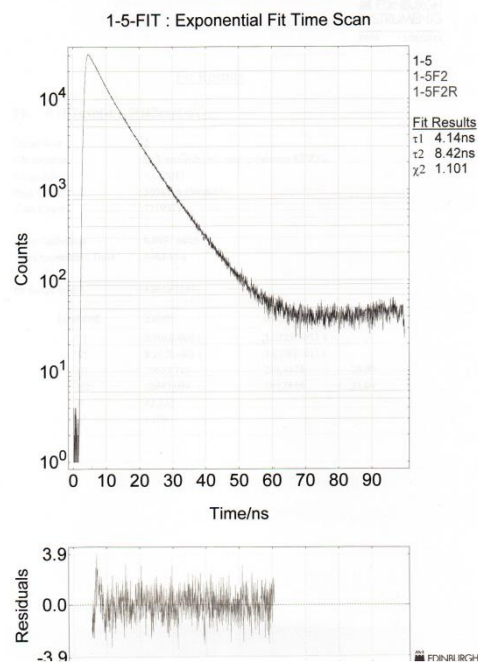
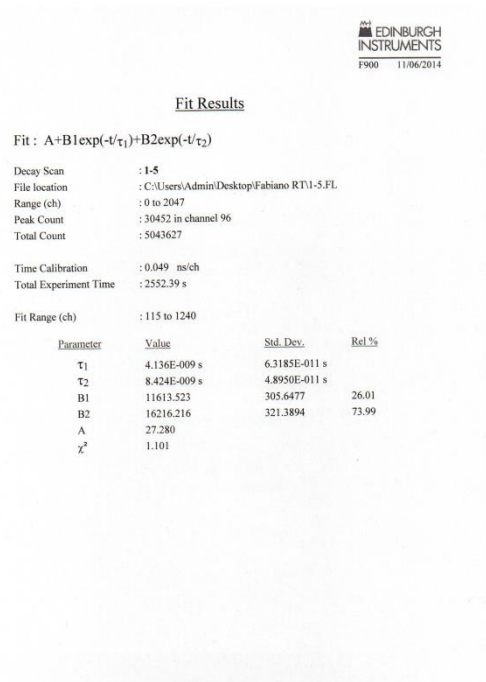


Figura A136. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[3HF@(OA)_2]=1,5$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

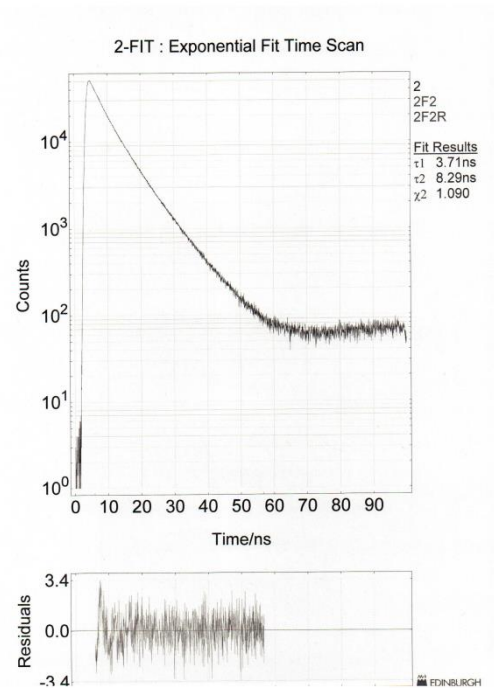
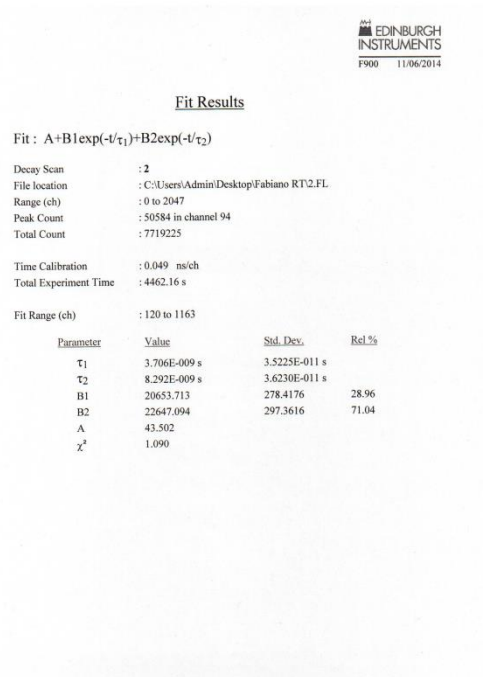


Figura A137. Curva de decaimento de fluorescência do $[MV]:[3HF@(OA)_2]=2,0$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.3.4. Solução [Metilpiridínio]:[3HF@(OA)₂]

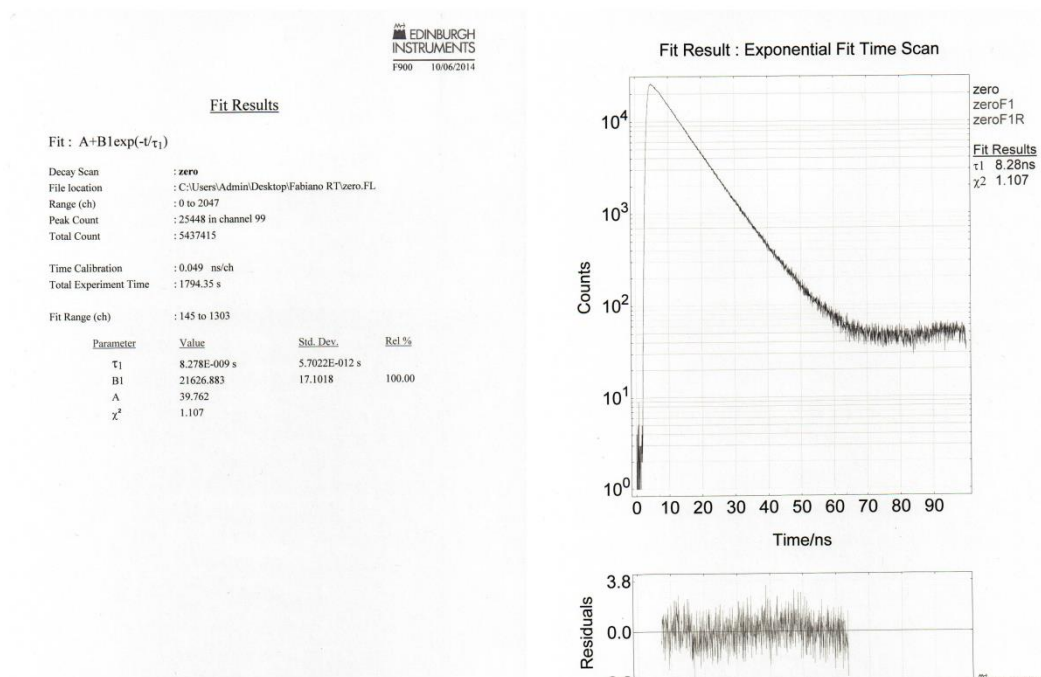


Figura A138. Curva de decaimento de fluorescência do 3HF@(OA)₂. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

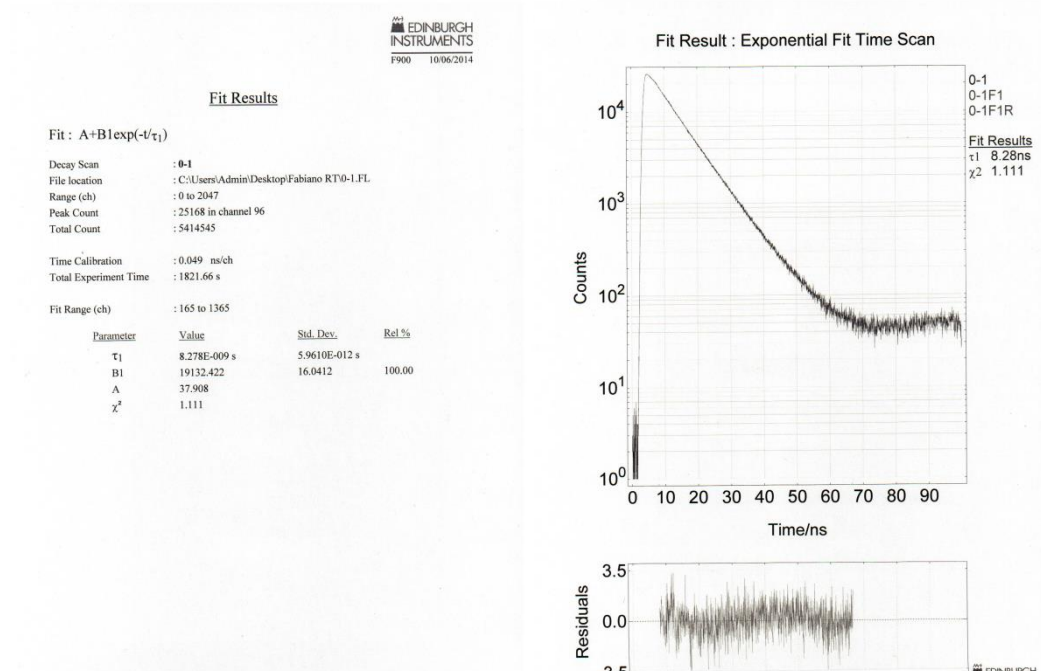


Figura A139. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[3HF@(OA)₂]=0,1. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

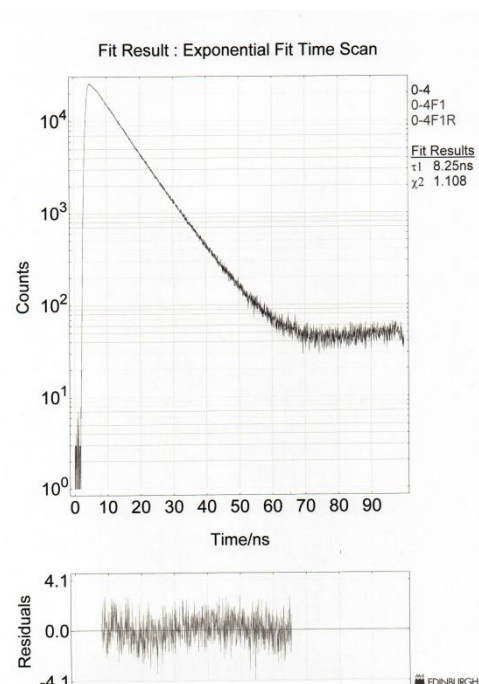
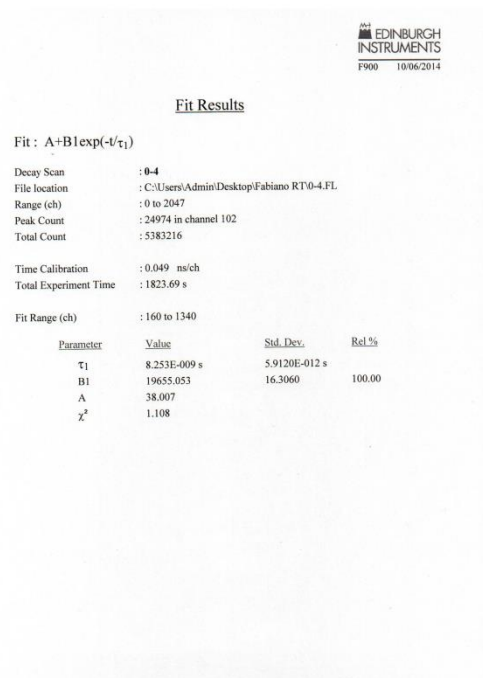


Figura A140. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[3HF@(OA)₂]=0,4. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

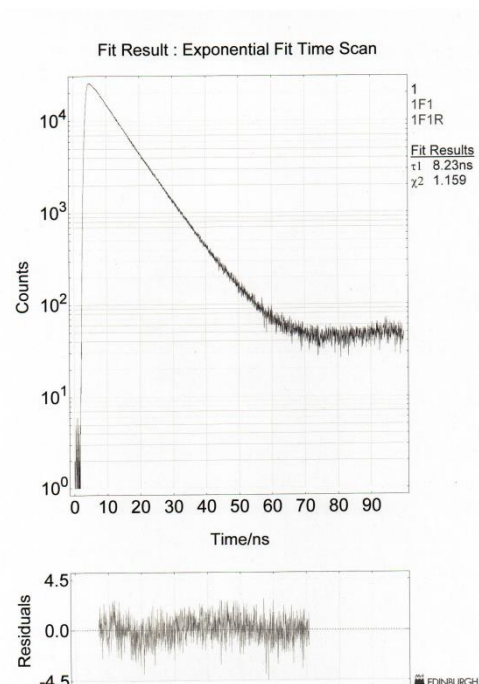
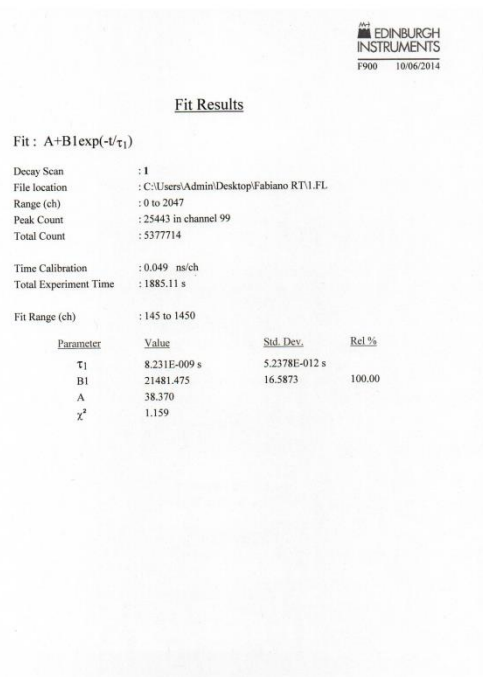


Figura A141. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[3HF@(OA)₂]=1,0. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

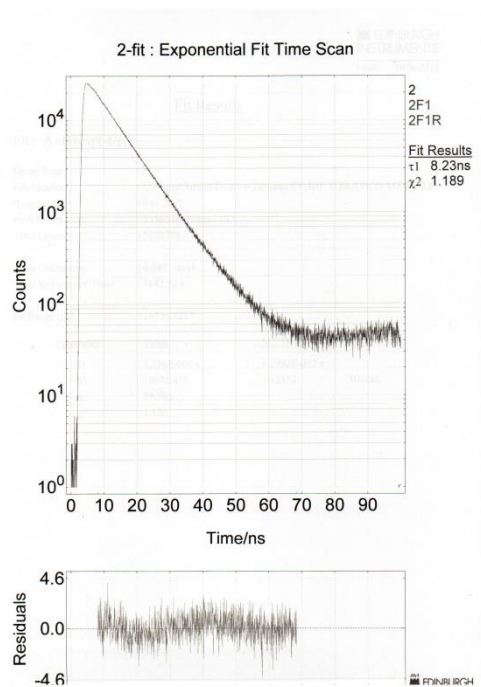
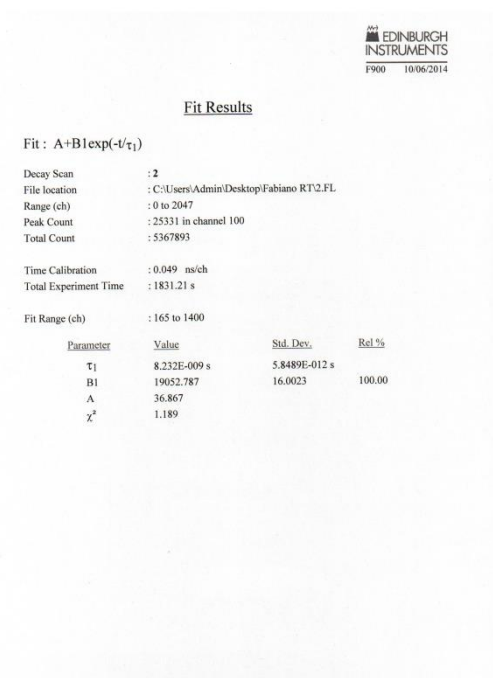


Figura A142. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[3HF@(OA)₂]=2,0. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

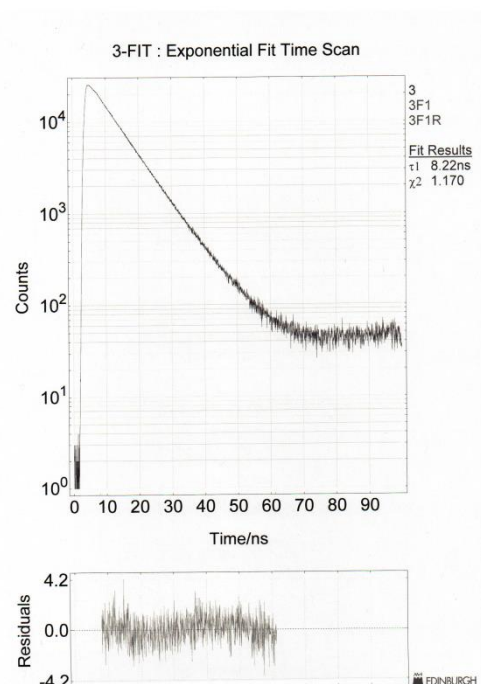
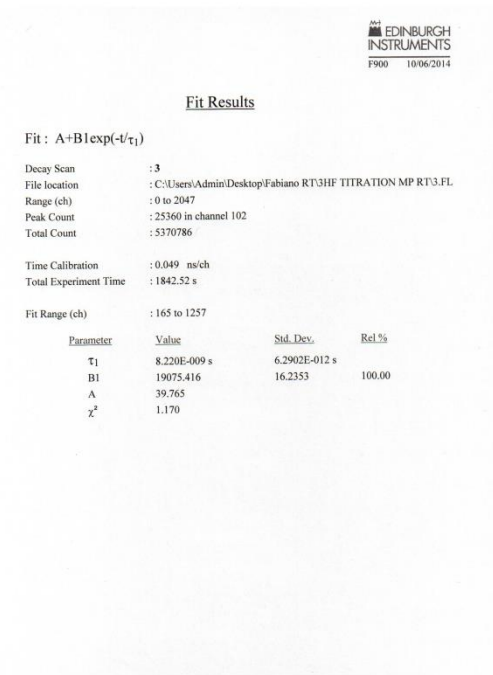


Figura A143. Curva de decaimento de fluorescência do [MP]:[3HF@(OA)₂]=3,0. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4. FRET em complexo em octa ácido

8.8.4.1. Estudo preliminar

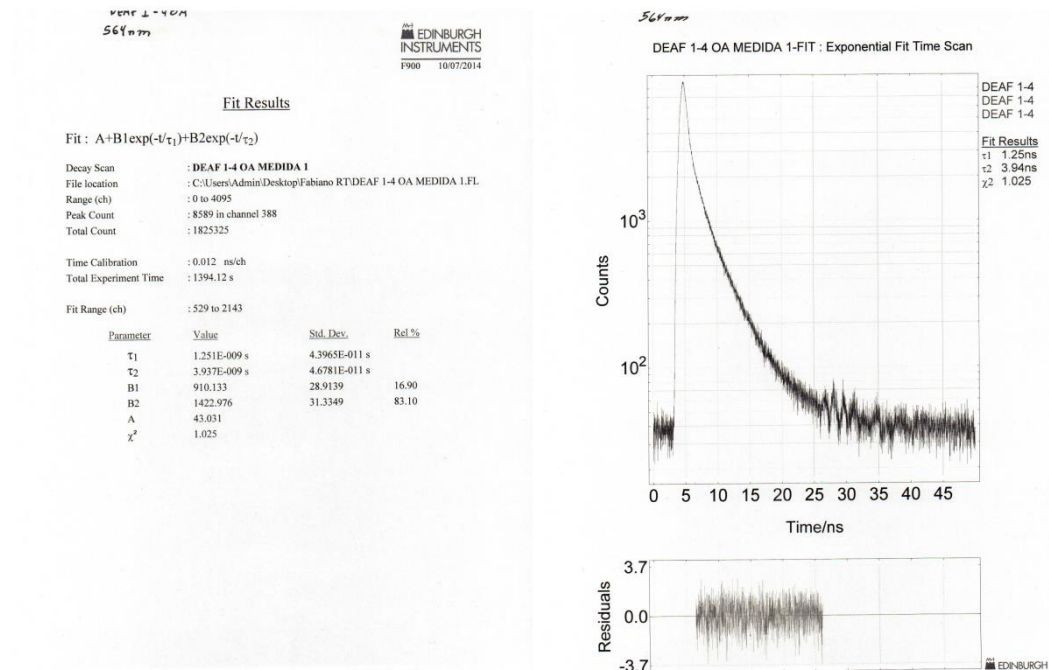


Figura A144. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF@(OA)₂ @564 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

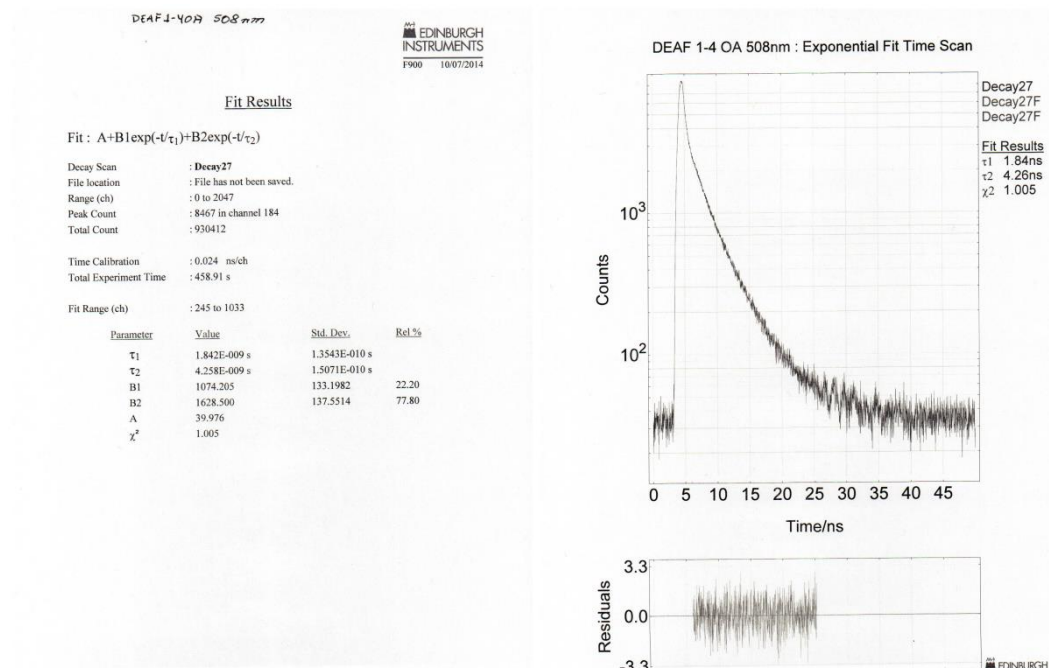


Figura A145. Curva de decaimento de fluorescência do DEA3HF em água @508 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

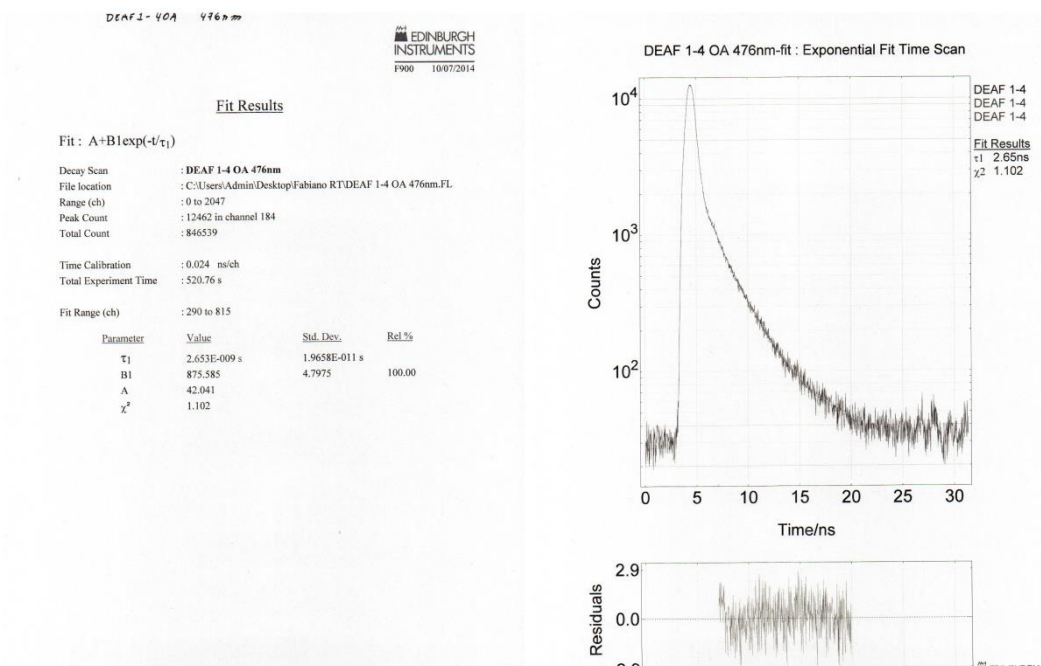


Figura A146. Curva de decaimento de fluorescência do [DEAF]:[OA] (1:4) @476 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

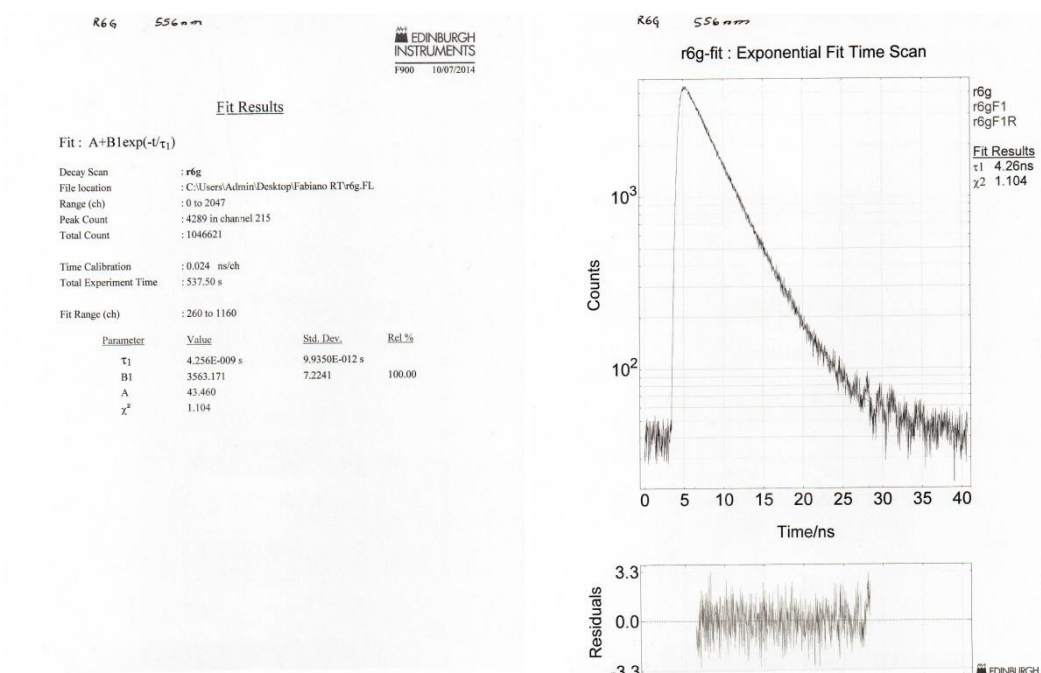


Figura A147. Curva de decaimento de fluorescência de [OA]:[R6G] (4:1) @556 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

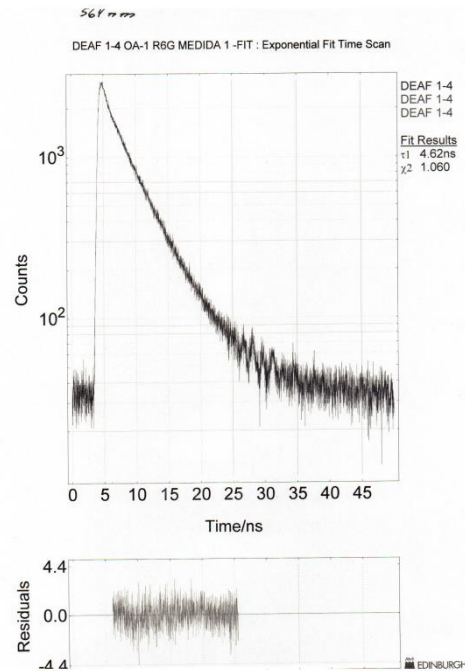
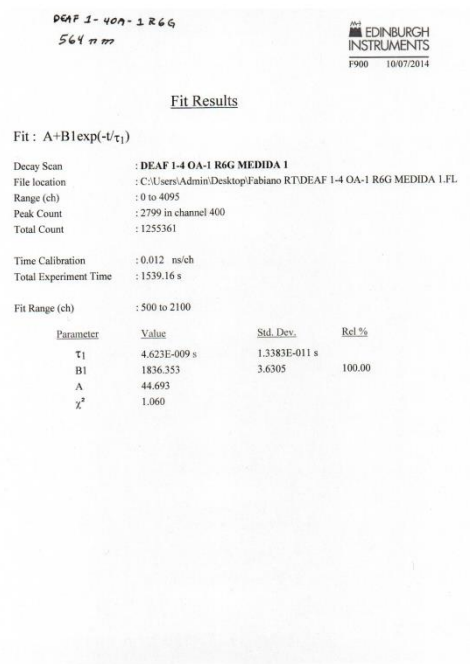


Figura A148. Curva de decaimento de fluorescência de [DEAF]:[OA]:[R6G] (1:4:1) @564 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

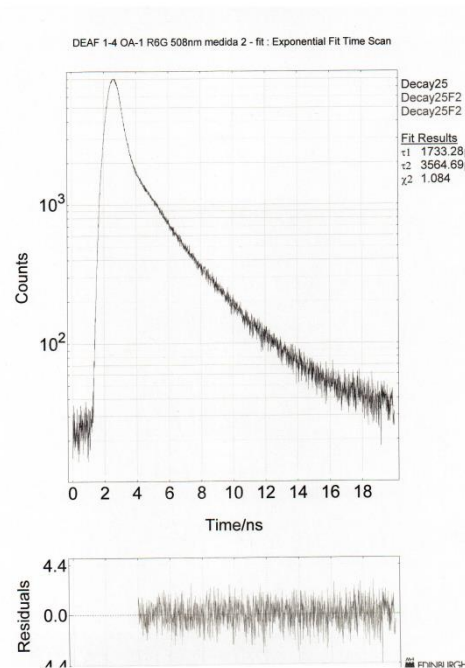
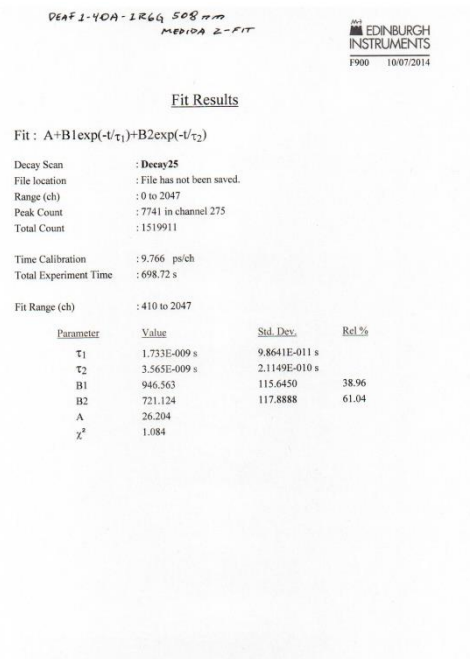


Figura A149. Curva de decaimento de fluorescência de [DEAF]:[OA]:[R6G] (1:4:1) @508 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

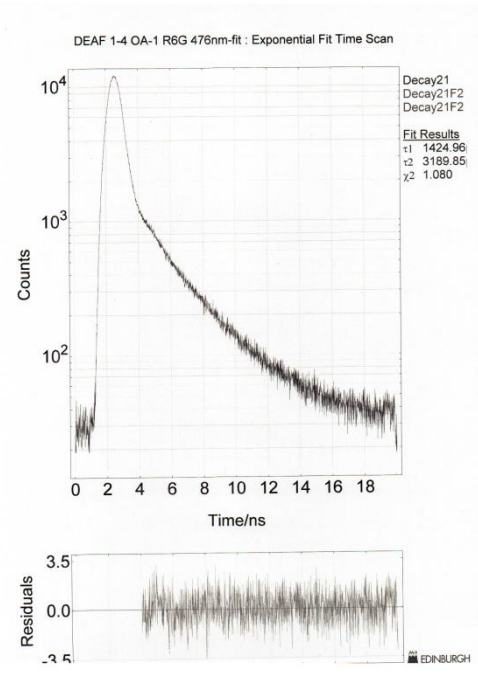
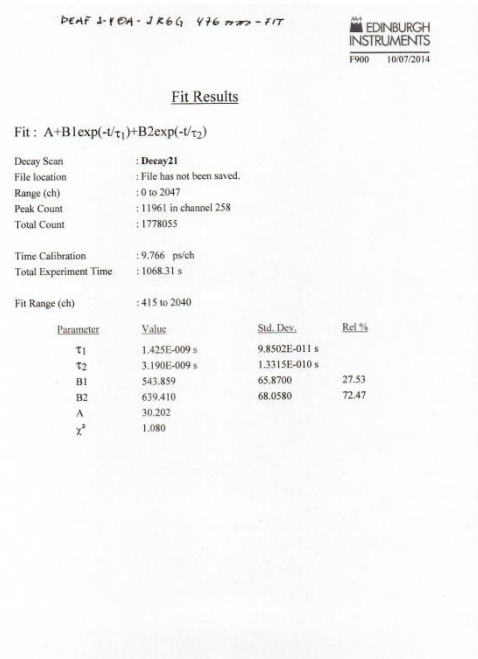


Figura A150. Curva de decaimento de fluorescência de [DEAF]:[OA]:[R6G] (1:4:1) @476 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.2. Solução [DEAF@(OA)₂]:[R6G] em ~475nm

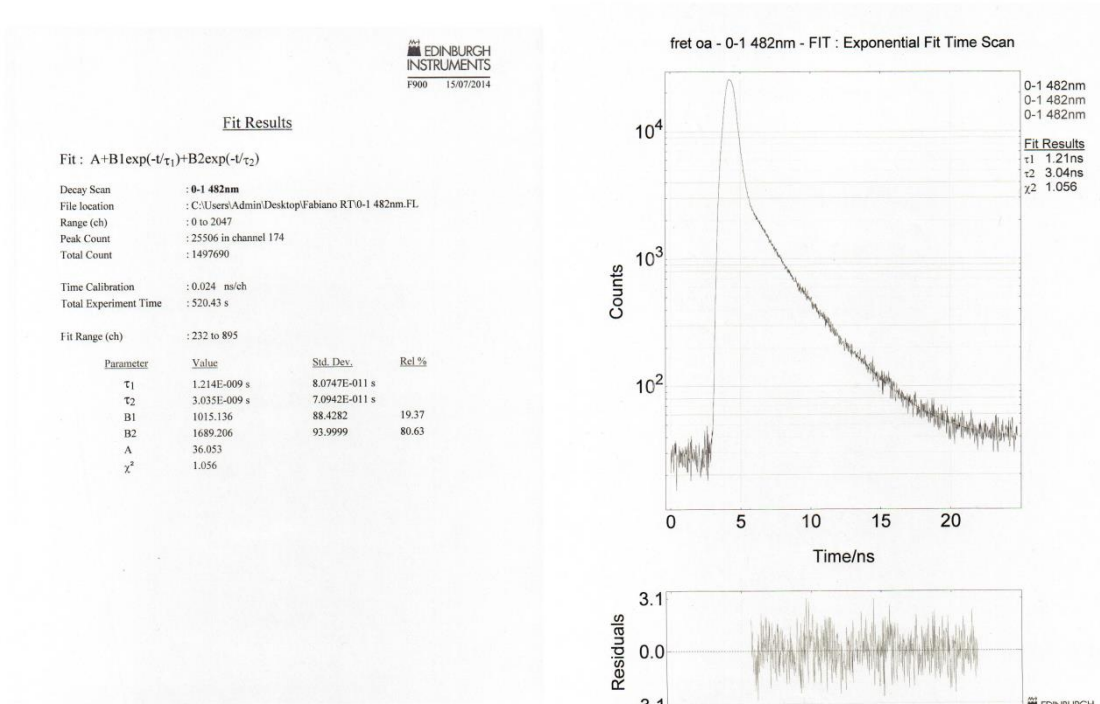


Figura A151. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 0,1 @482 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

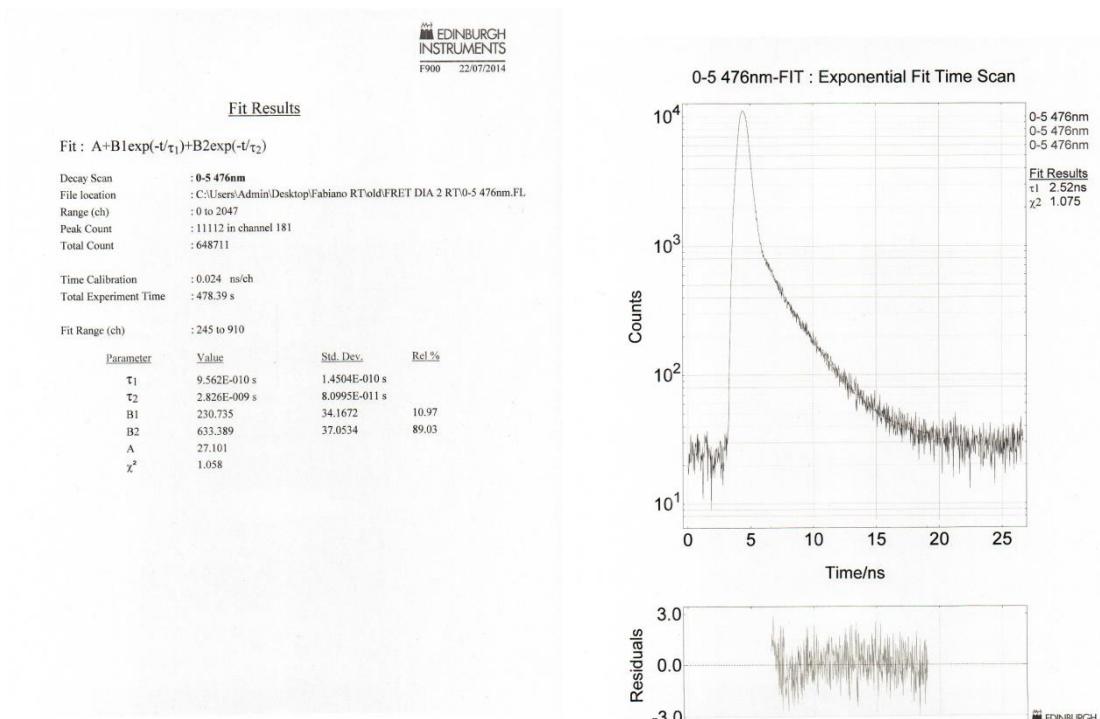


Figura A152. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 0,5 @476 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

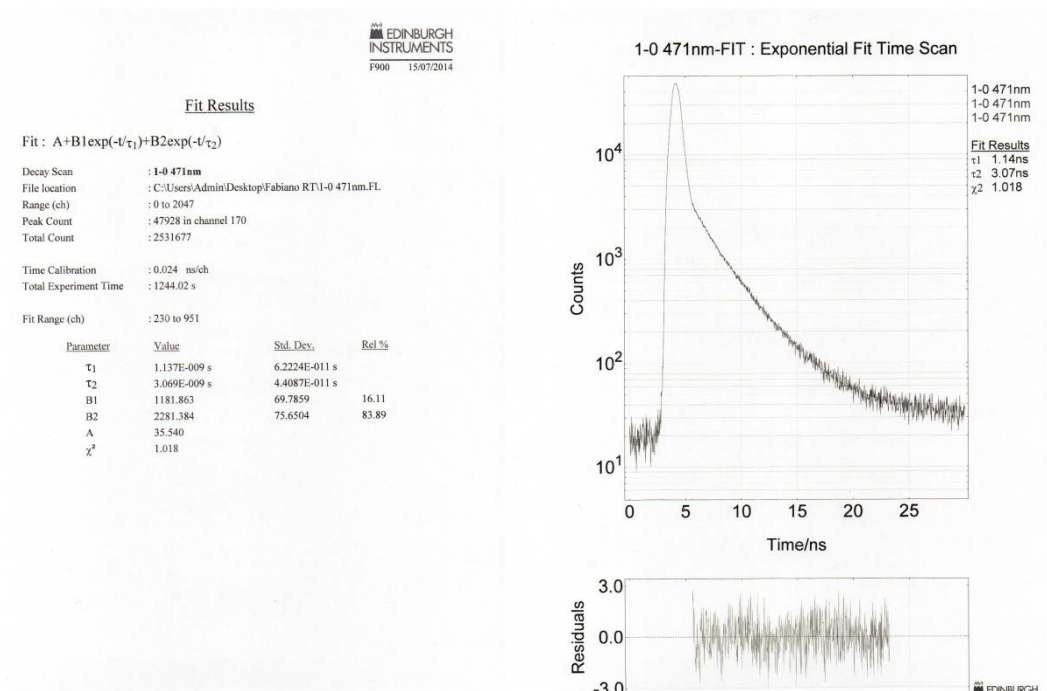


Figura A153. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 1,0 @471 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

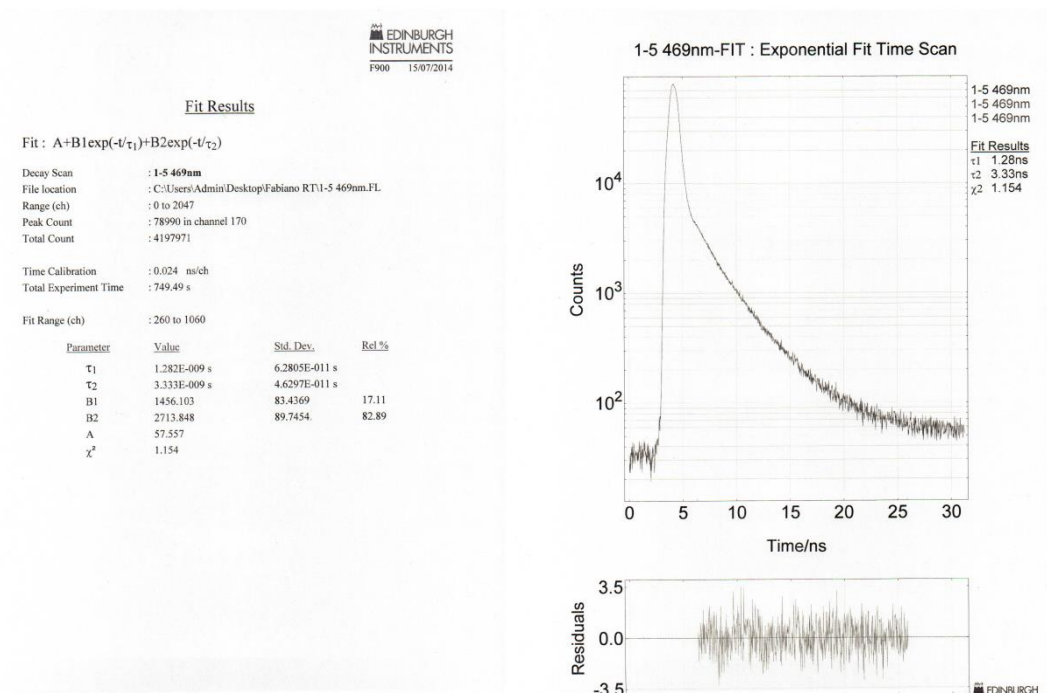


Figura A154. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 1,5 @469 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

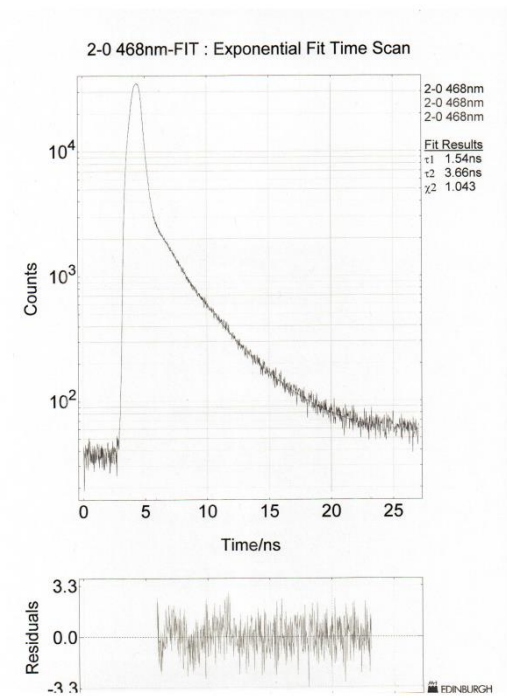
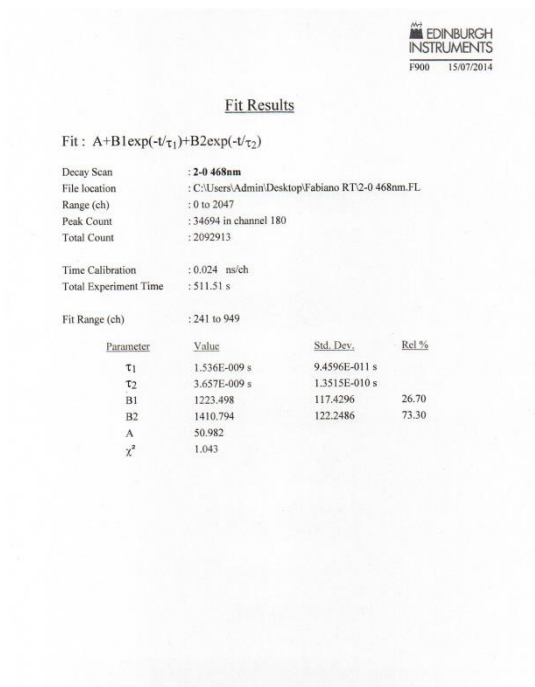


Figura A155. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 2,0 @468 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.3. Solução [DEAF@(OA)₂]:[R6G] em 492nm

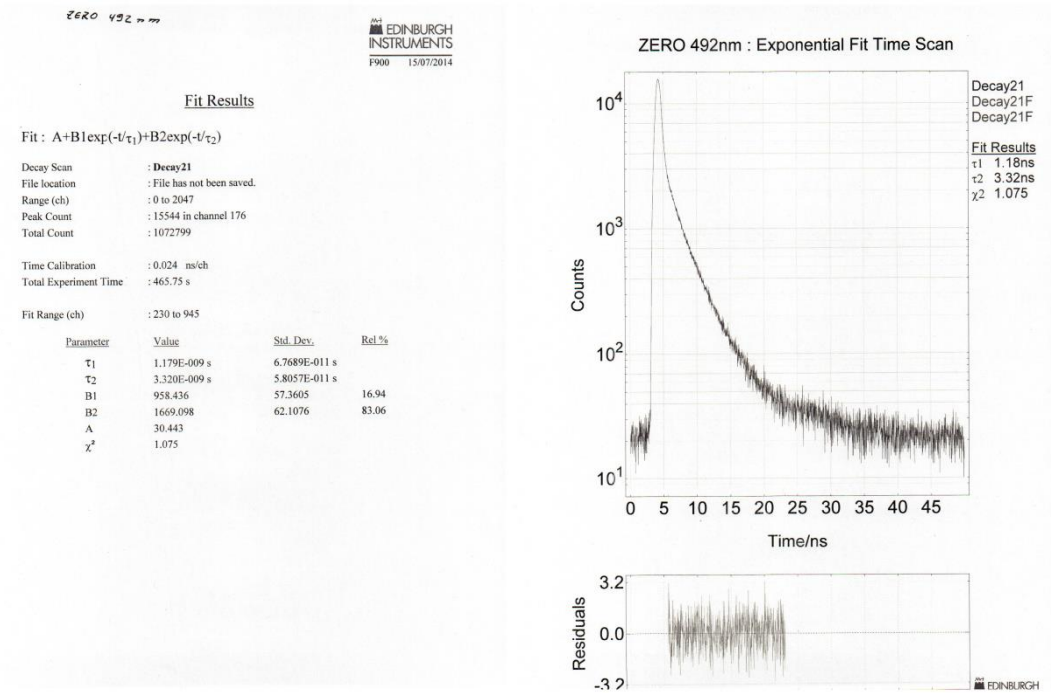


Figura A156. Curva de decaimento de fluorescência do [DEAF@(OA)₂] @492 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

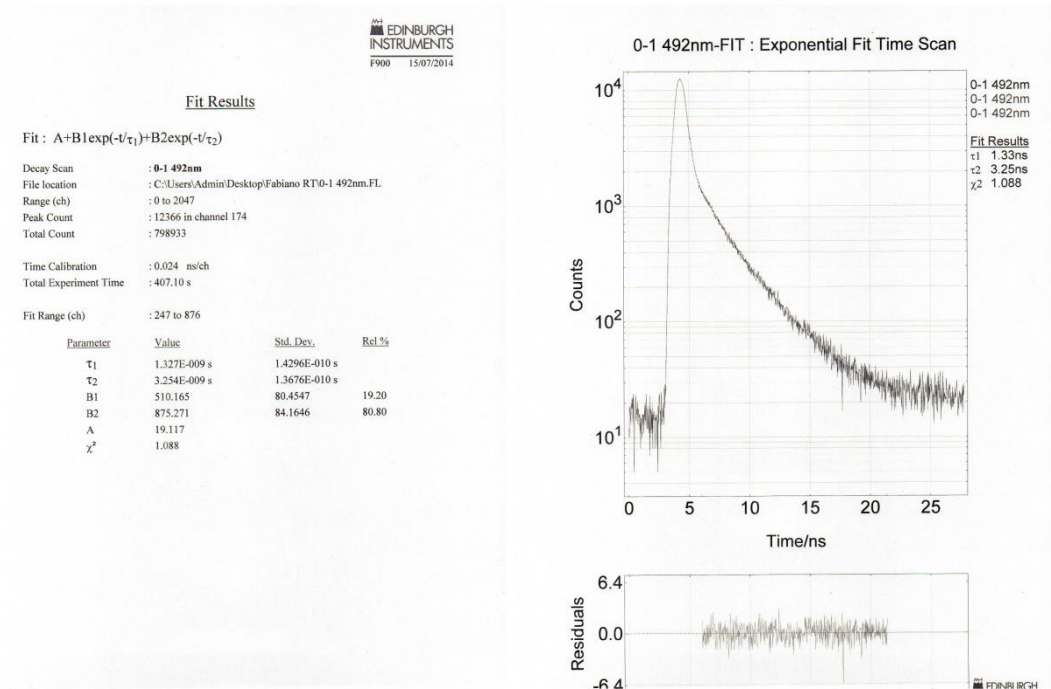


Figura A157. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 0,1 @492 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

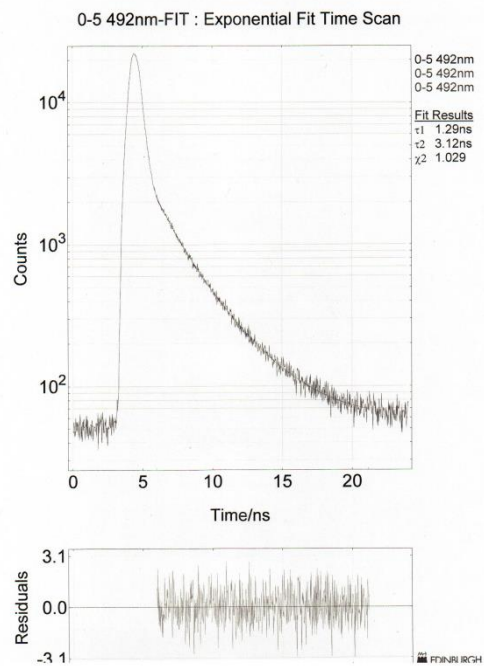
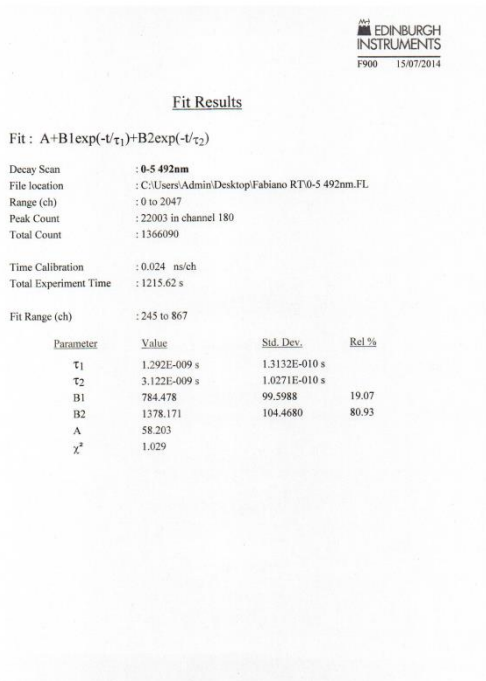


Figura A158. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(\text{OA})_2]= 0,5 @492 \text{ nm}$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

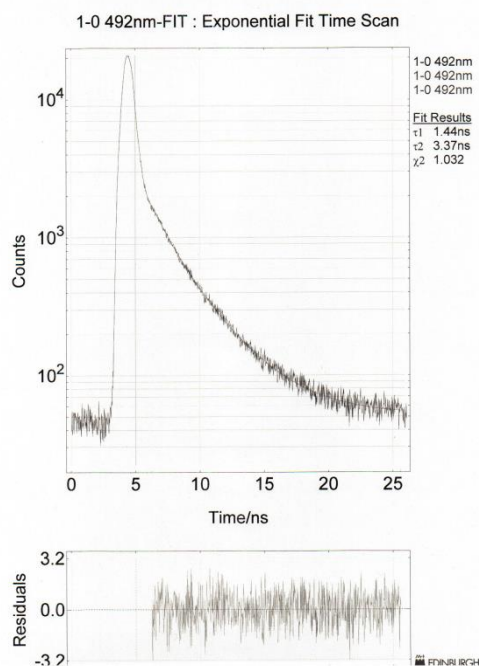
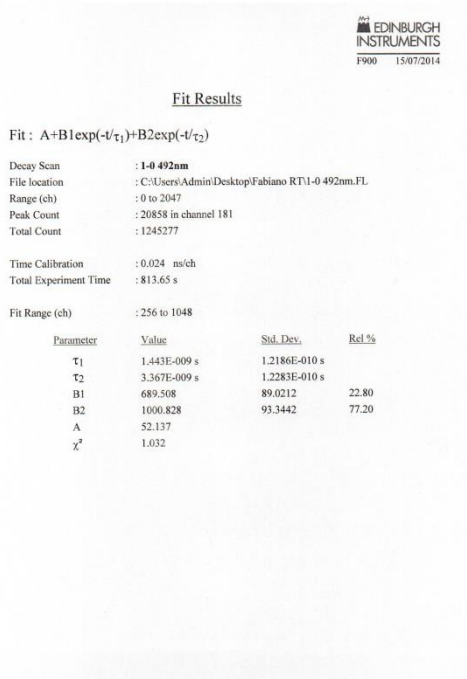


Figura A159. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(\text{OA})_2]= 1,0 @492 \text{ nm}$. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

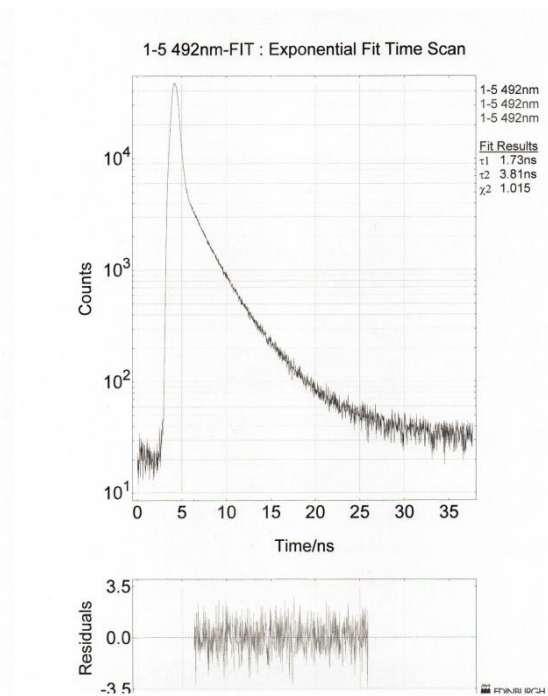
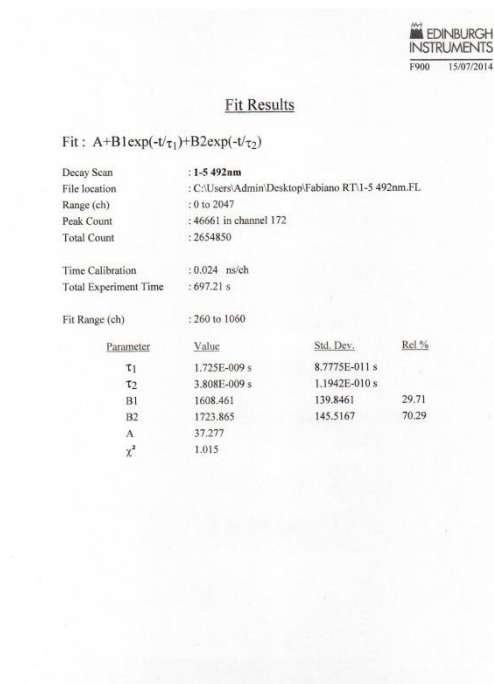


Figura A160. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂]= 1,5 @492 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

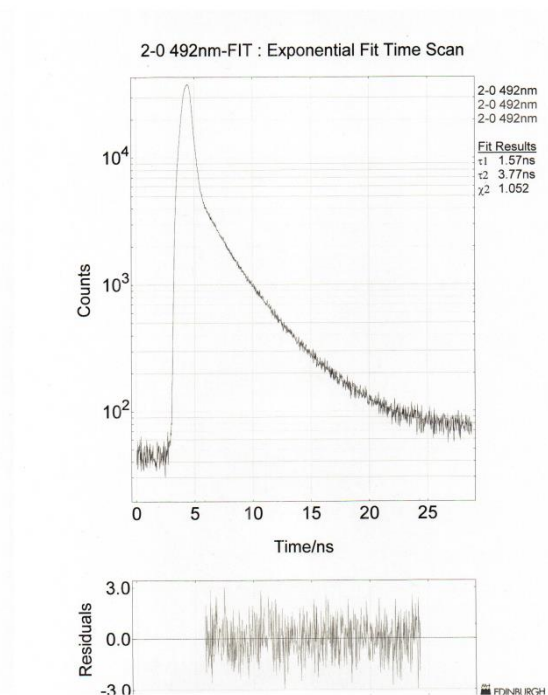
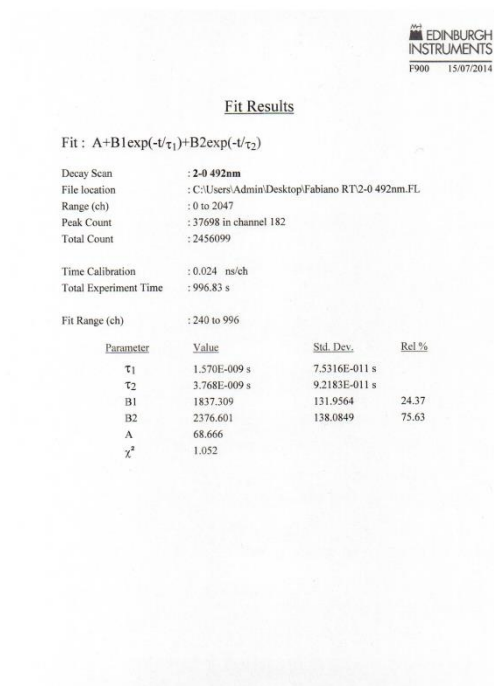


Figura A161. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@OA₂]= 2,0 @492 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.4. Solução [DEAF@(OA)₂]:[R6G] em ~565nm

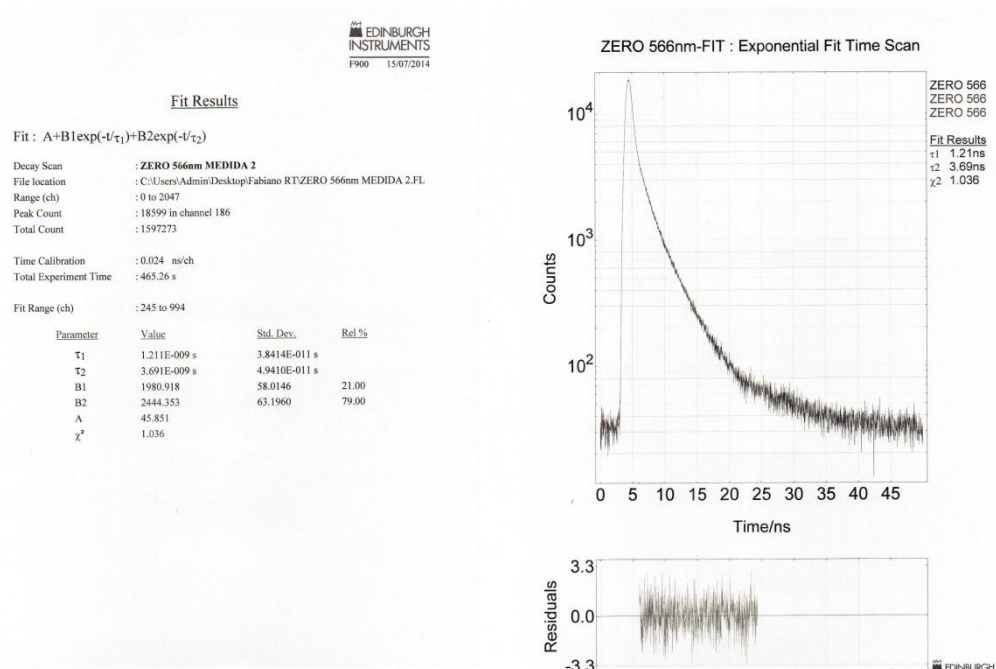


Figura A162. Curva de decaimento de fluorescência do [DEAF@(OA)₂] @566 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

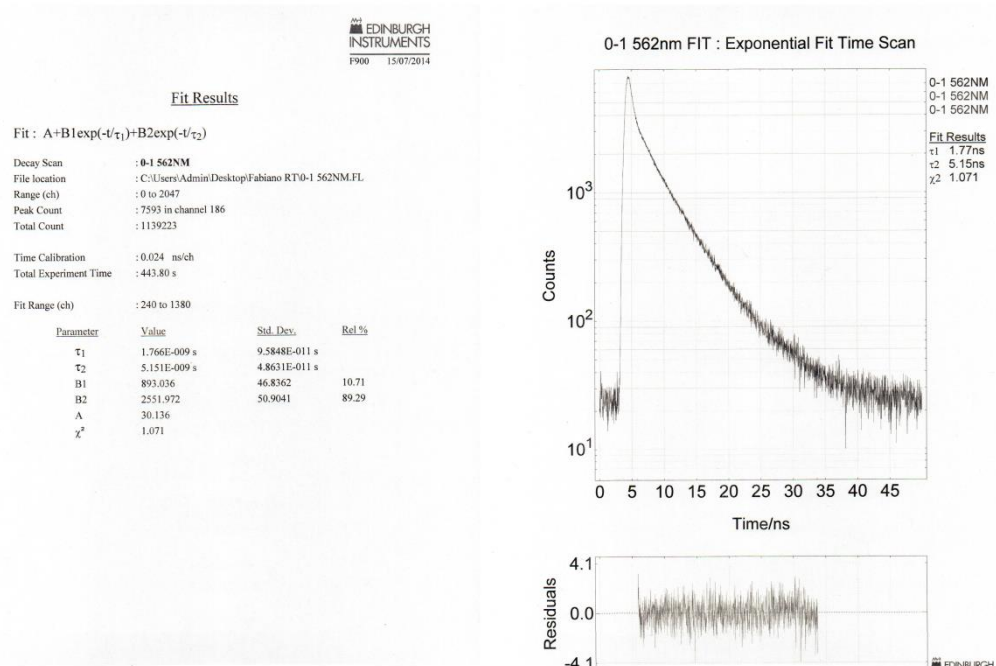


Figura A163. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@(OA)₂] = 0,1 @562 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

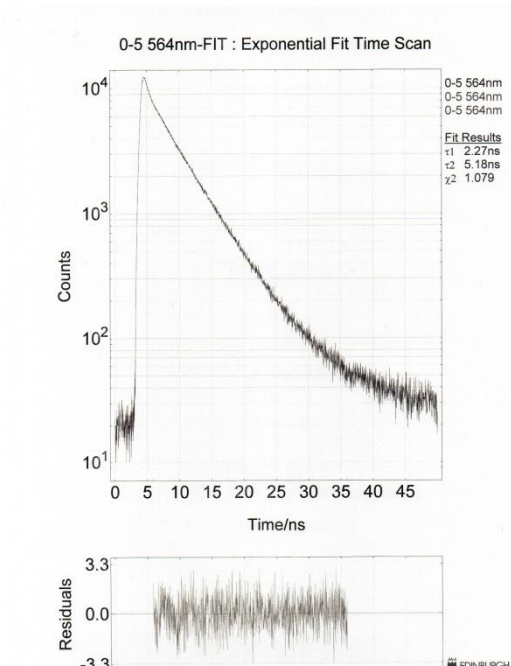
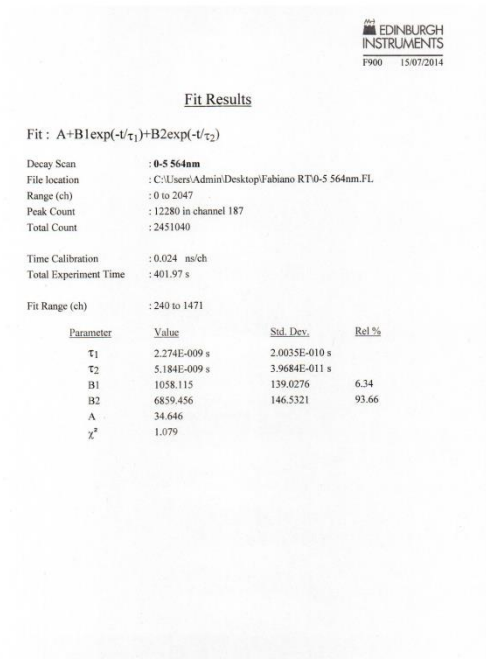


Figura A164. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(OA)_2]= 0,5 @564$ nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

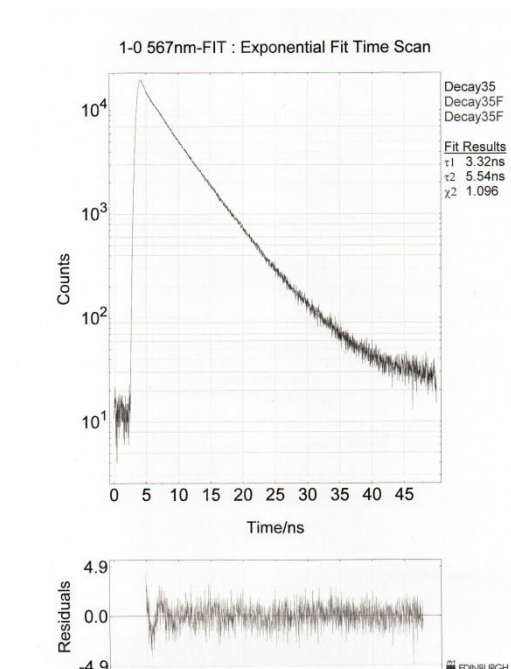
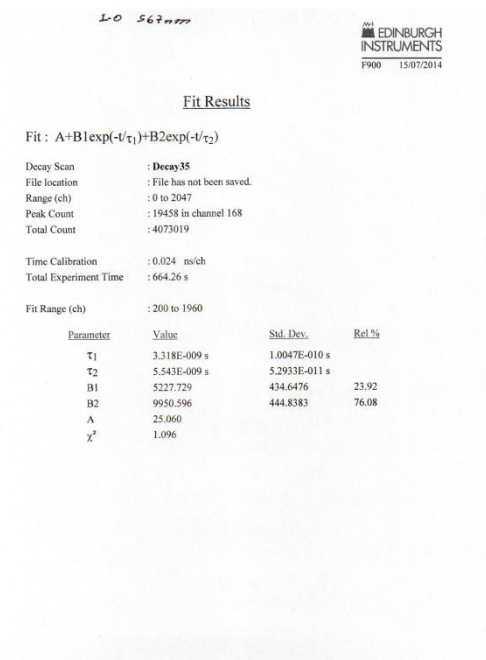


Figura A165. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(OA)_2]= 1,0 @567$ nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

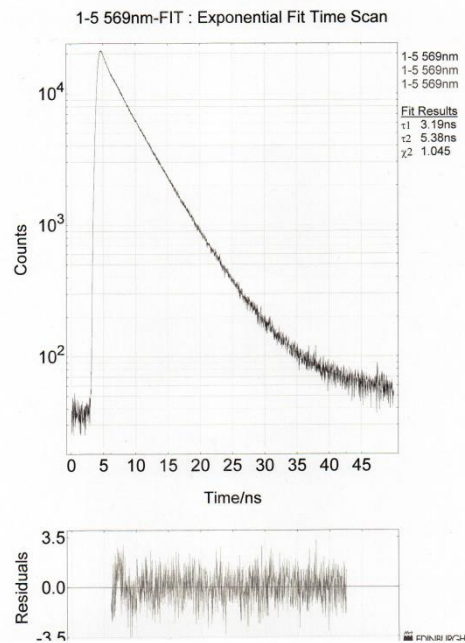
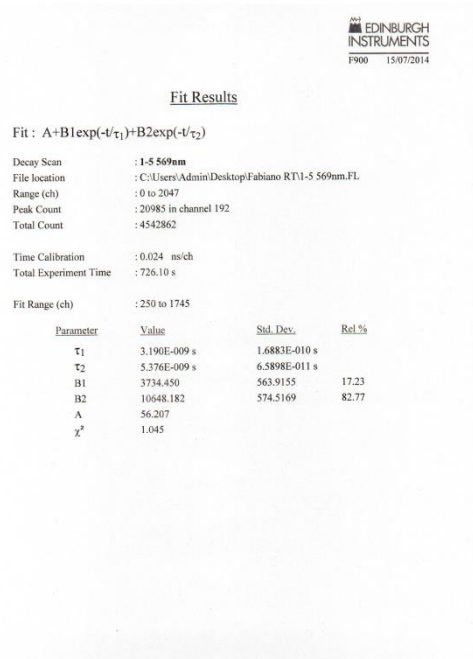


Figura A166. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(OA)_2]= 1,5 @569$ nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

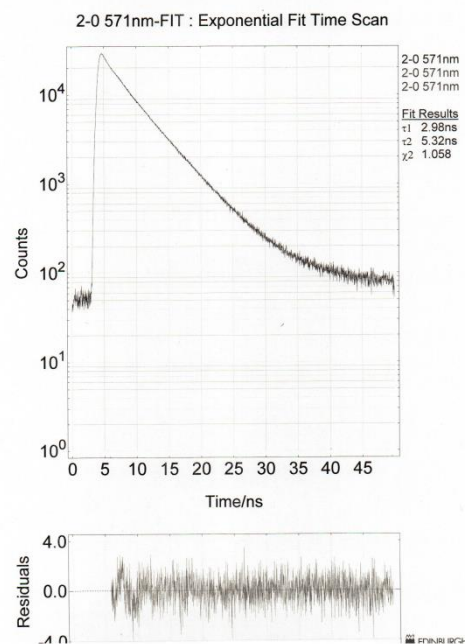
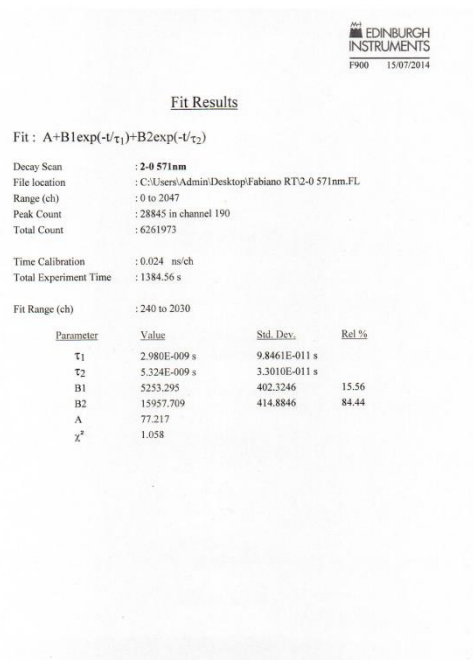


Figura A167. Curva de decaimento de fluorescência do $[R6G]:[DEAF@(OA)_2]= 2,0 @571$ nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.5. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em ~515nm

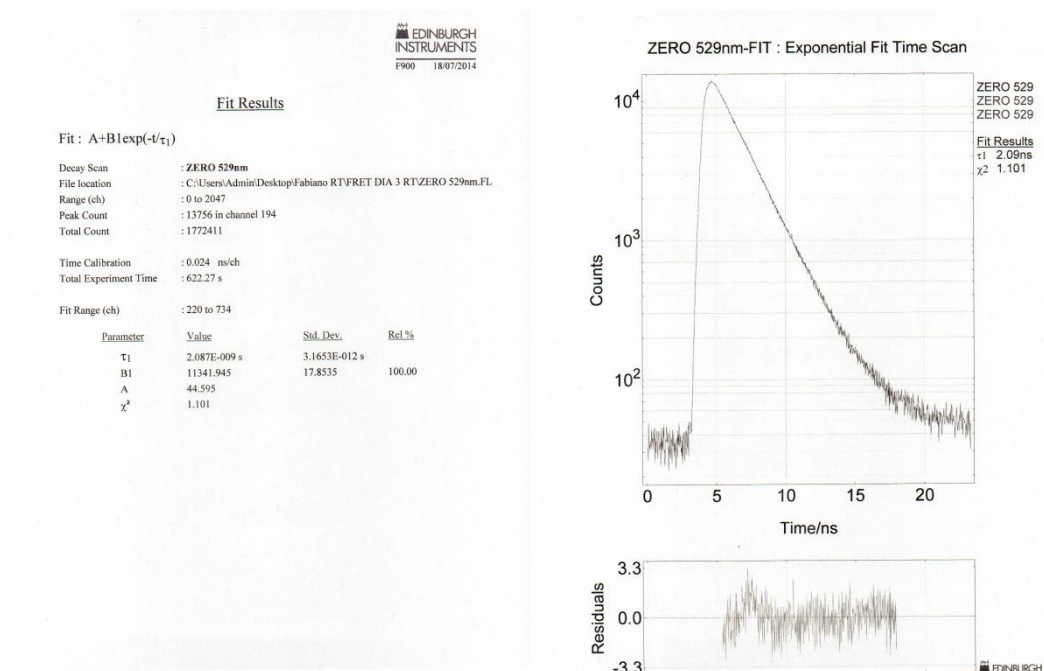


Figura A168. Curva de decaimento de fluorescência do DEAF em etanol @529 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

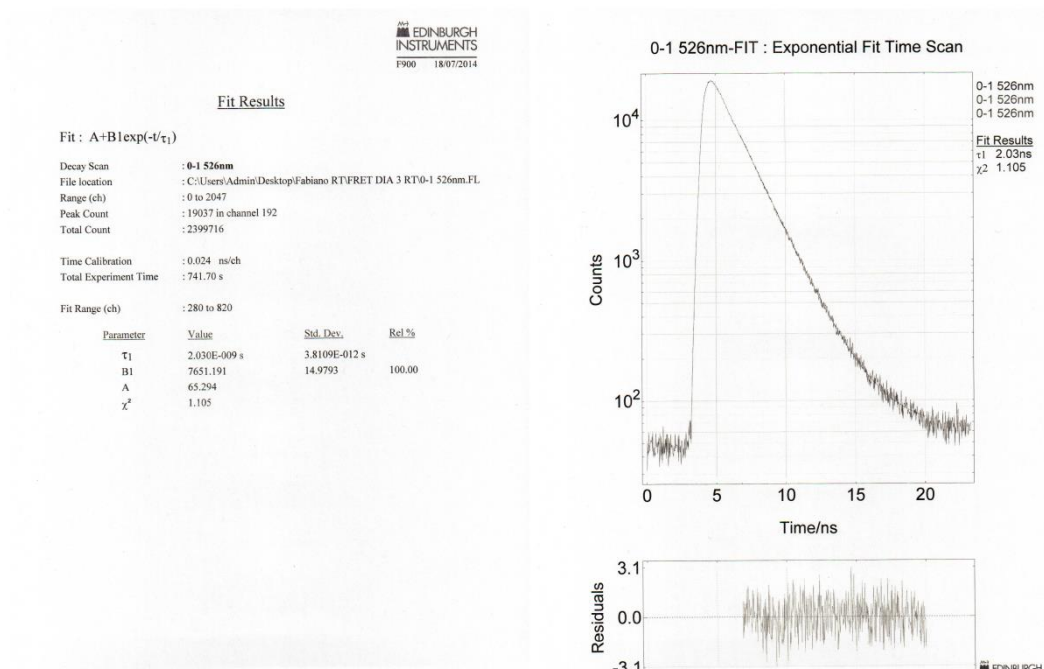


Figura A169. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 0,1 @526 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

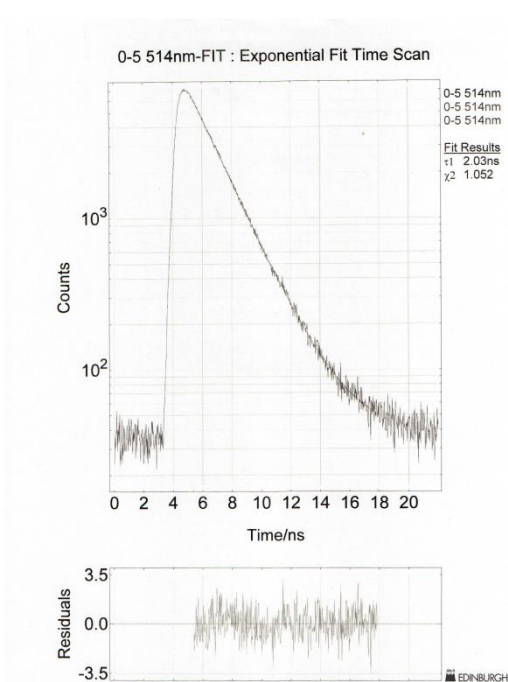
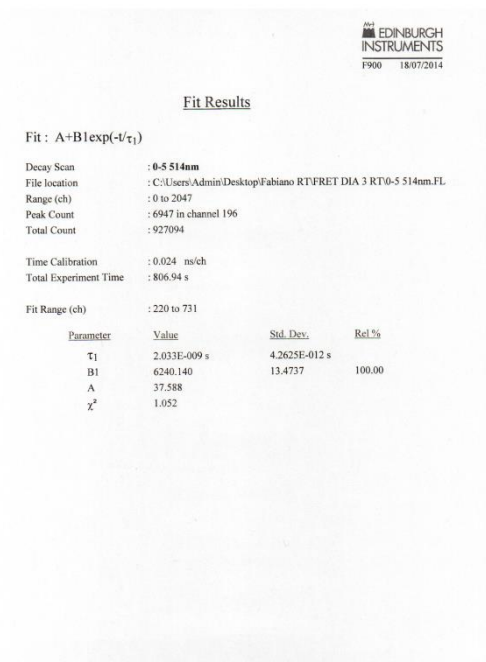


Figura A170. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 0,5 @514 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

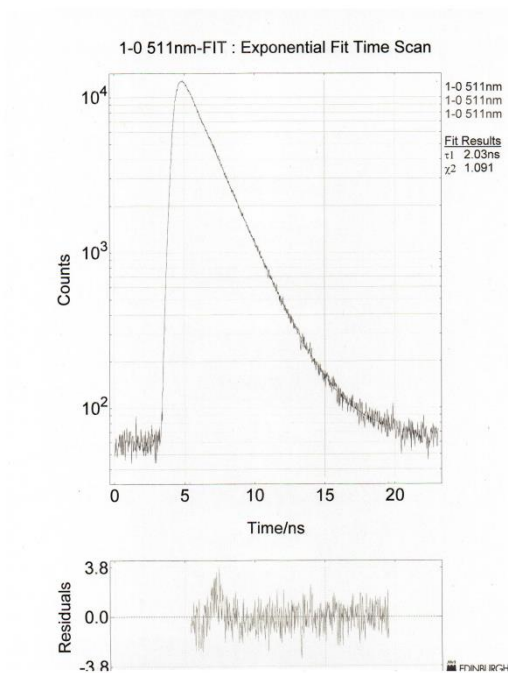
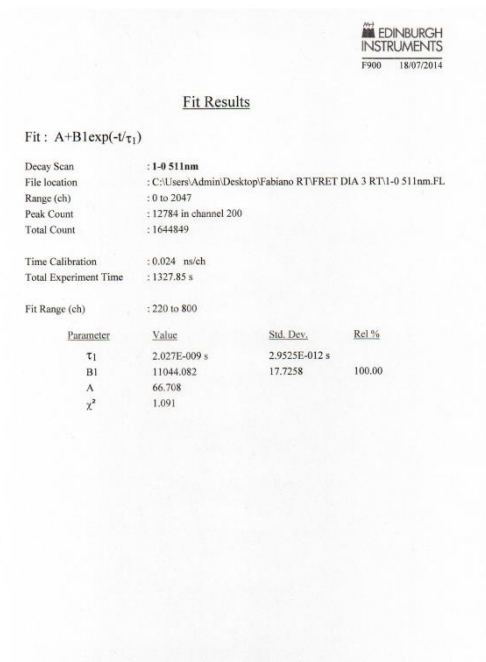


Figura A171. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,0 @511 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

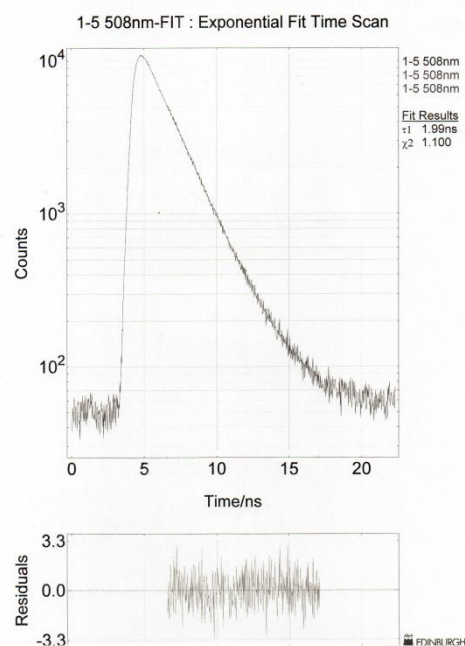
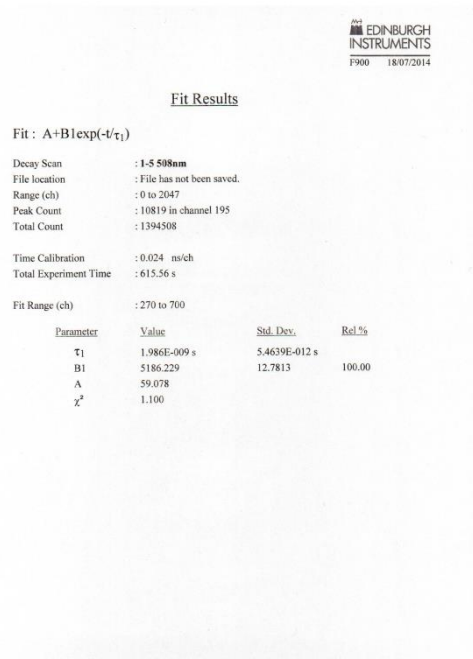


Figura A172. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,5 @508 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

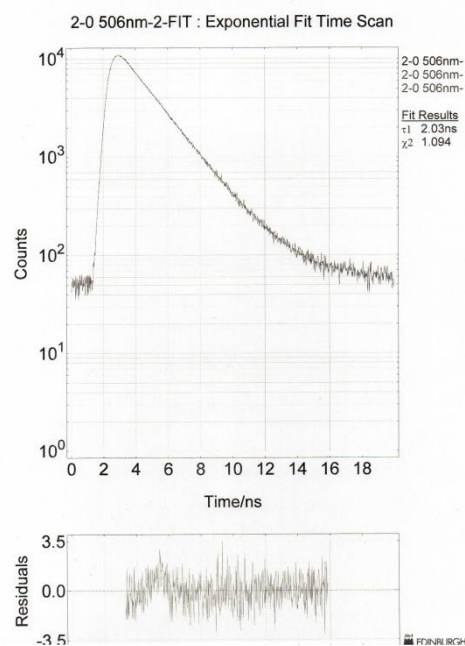
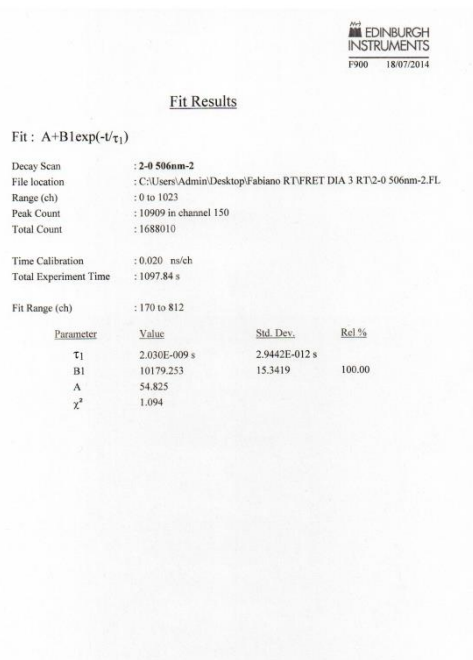


Figura A173. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 2,0 @506 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.6. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em 529nm

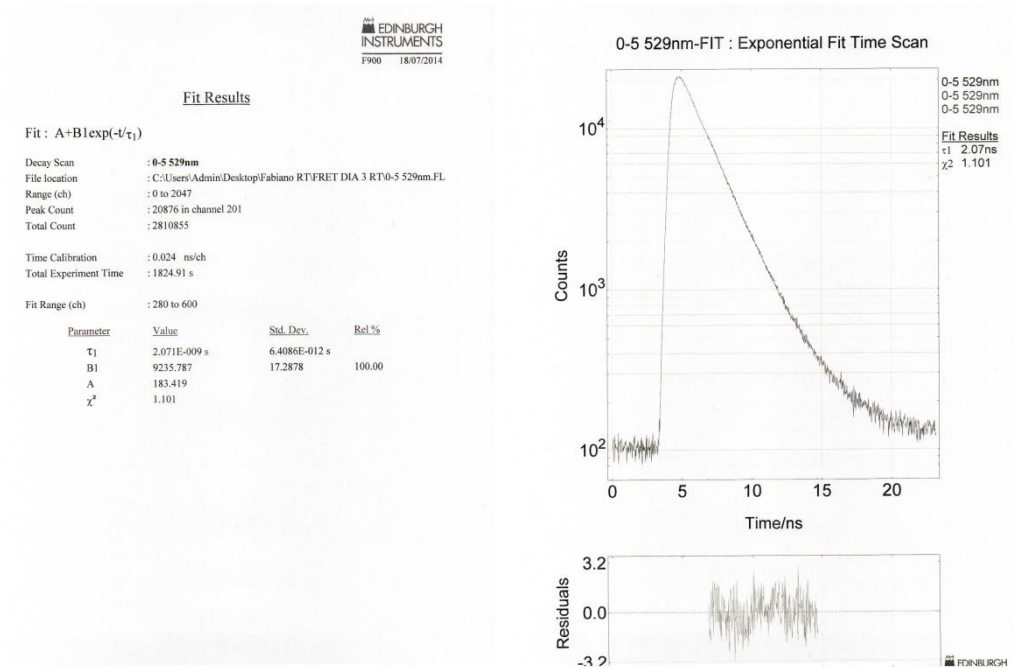


Figura A174. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 0,5 @529 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

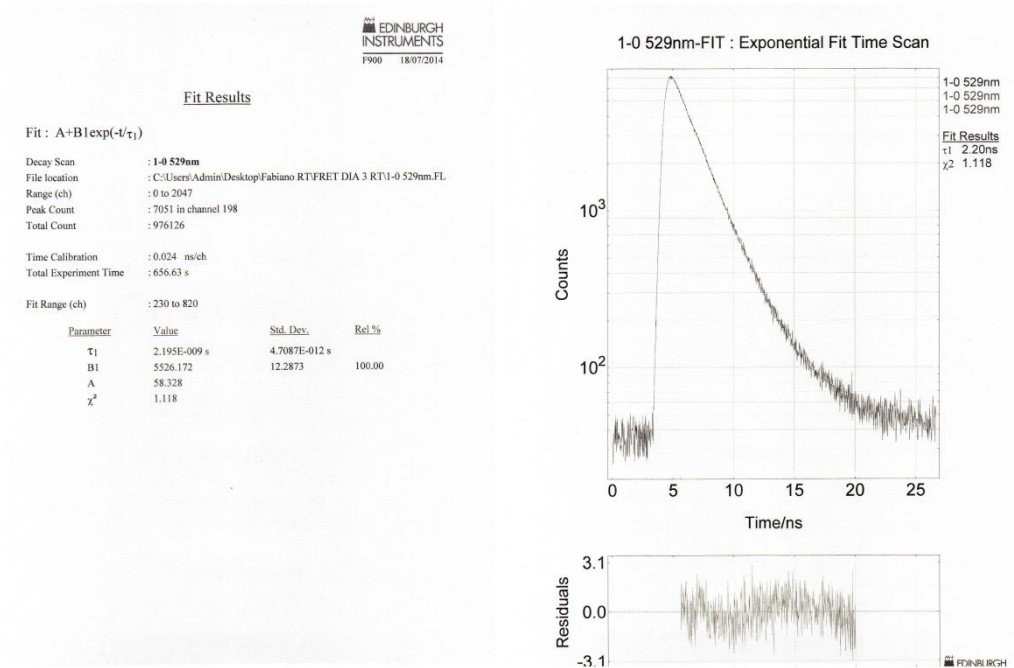


Figura A175. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,0 @529 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

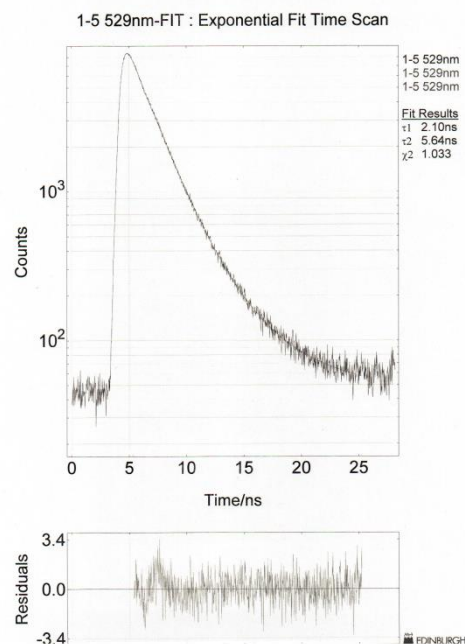
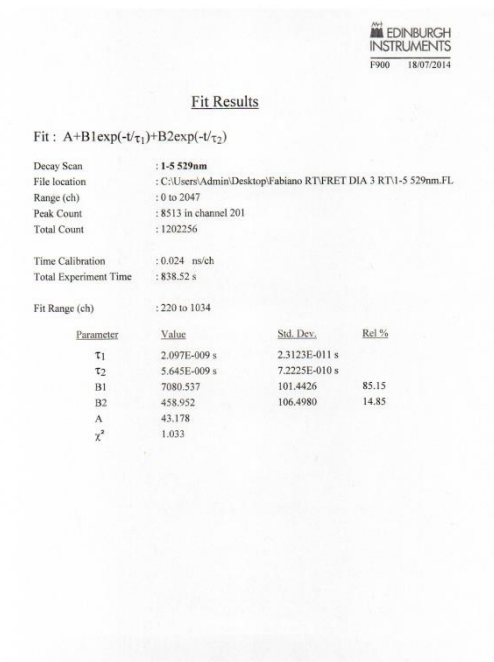


Figura A176. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,5 @529 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

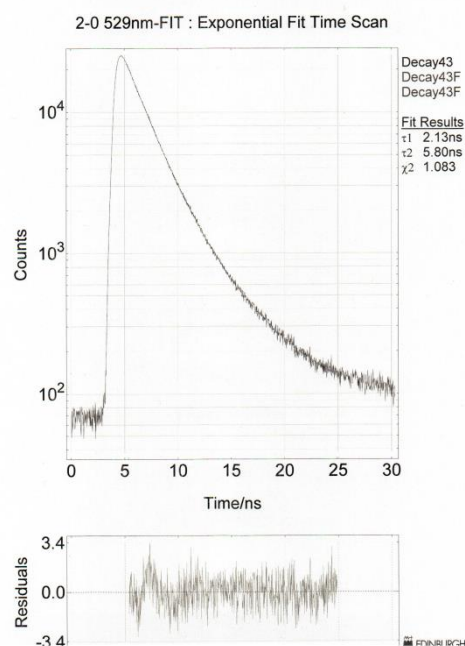
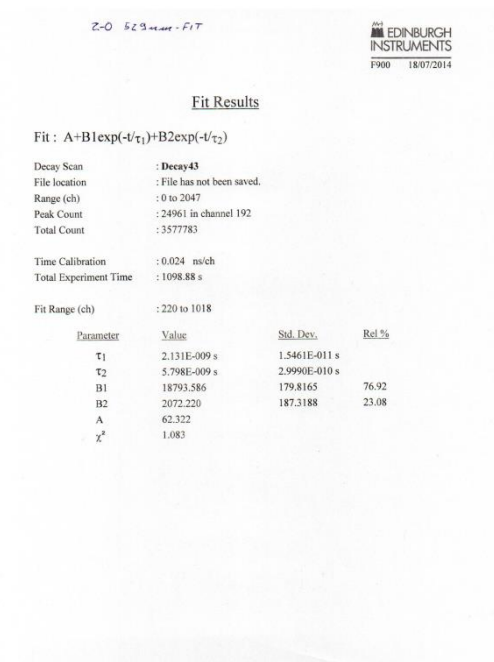


Figura A177. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 2,0 @529 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.7. Solução [DEAF@EtOH]:[R6G] em ~550nm

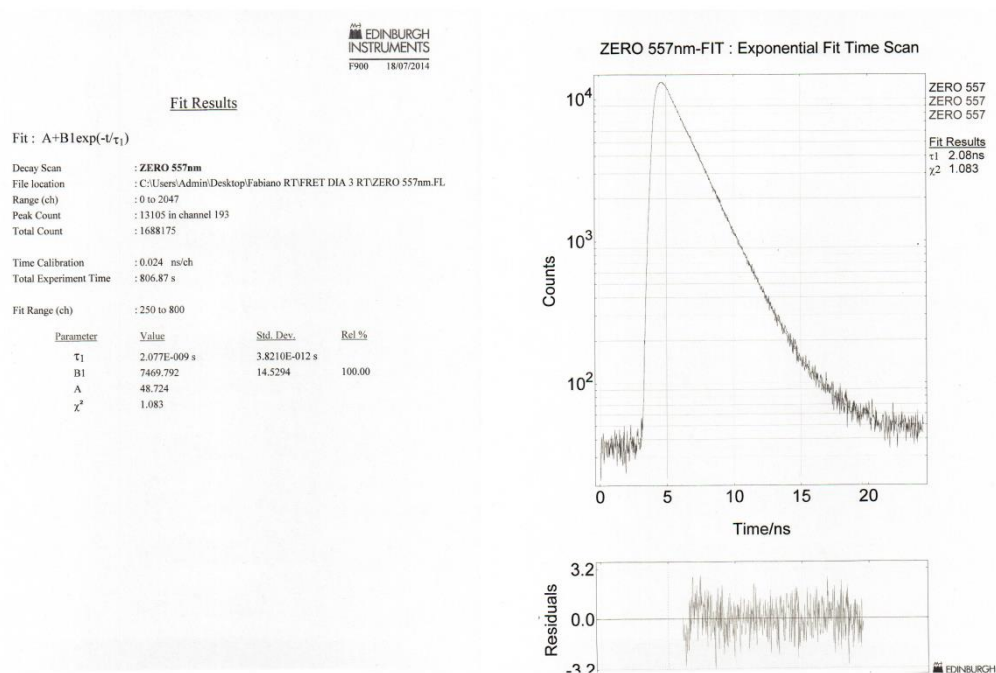


Figura A178. Curva de decaimento de fluorescência do DEAF@EtOH @557 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

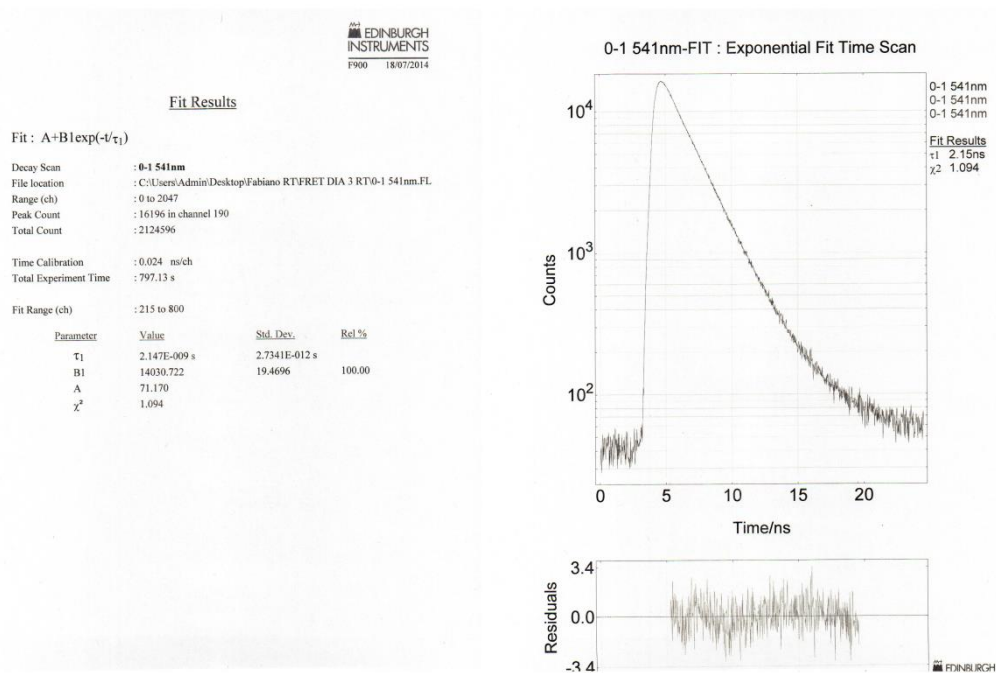


Figura A179. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 0,1 @541 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

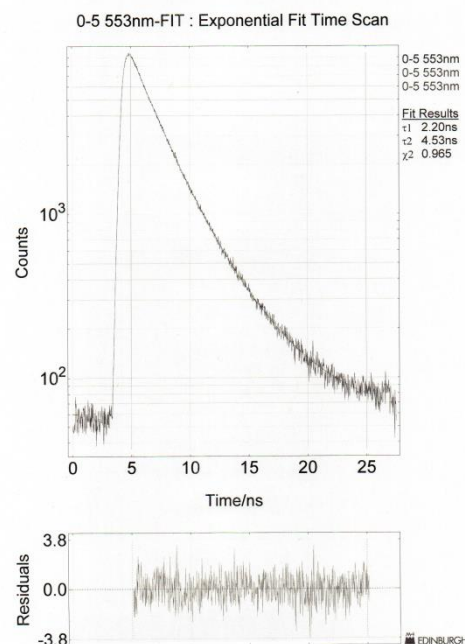
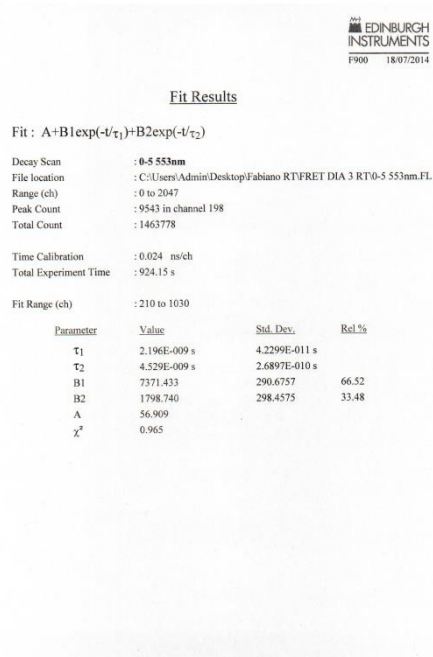


Figura A180. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]=0,5 @553 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

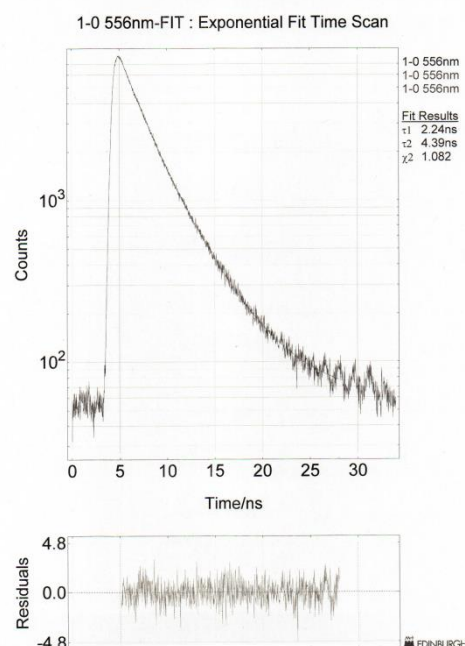
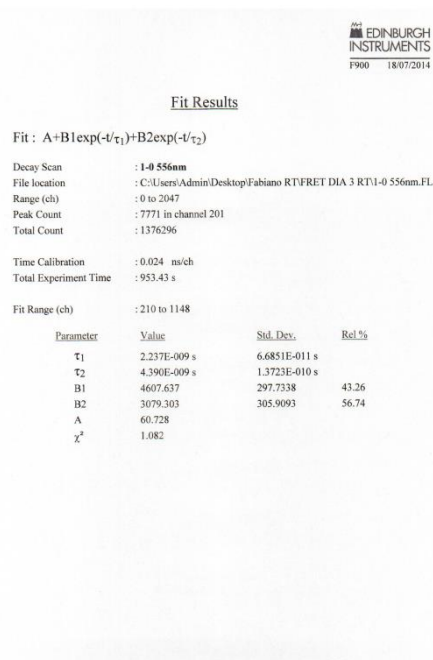


Figura A181. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,0 @556 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

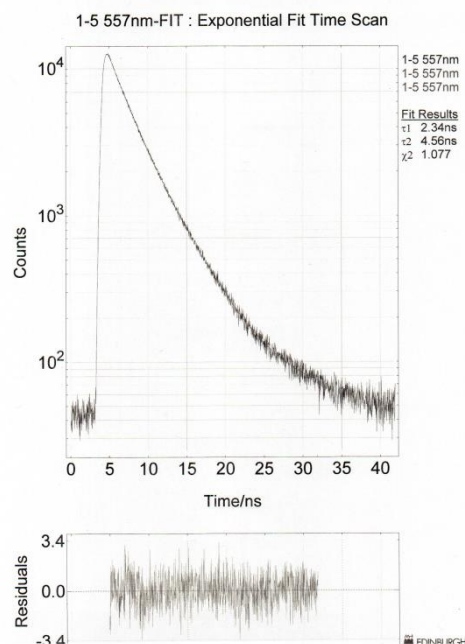
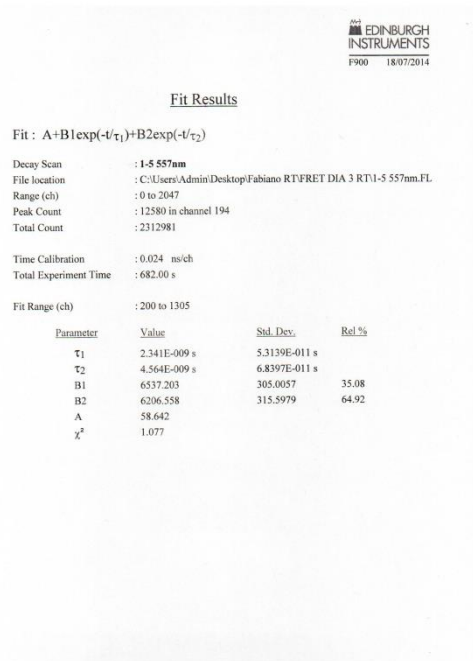


Figura A182. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 1,5 @557 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

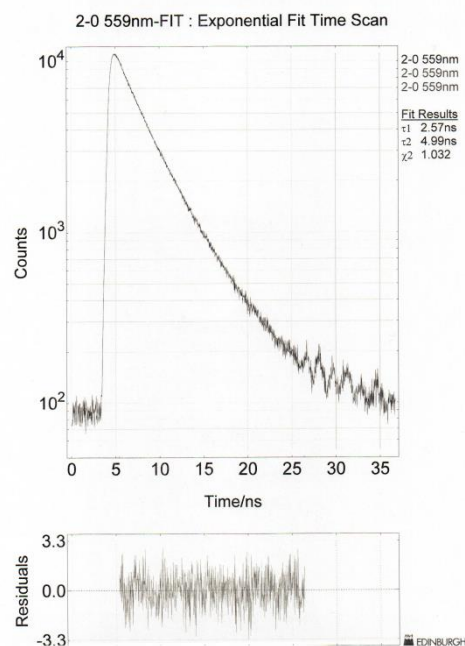
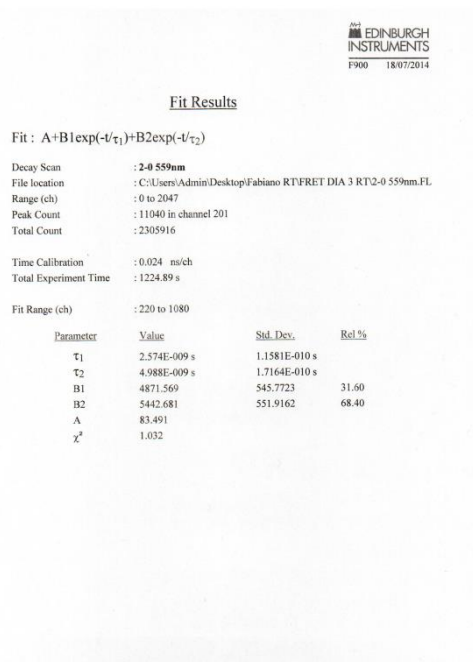


Figura A183. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[DEAF@EtOH]= 2,0 @559 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

8.8.4.8. Solução de Rodamina 6G

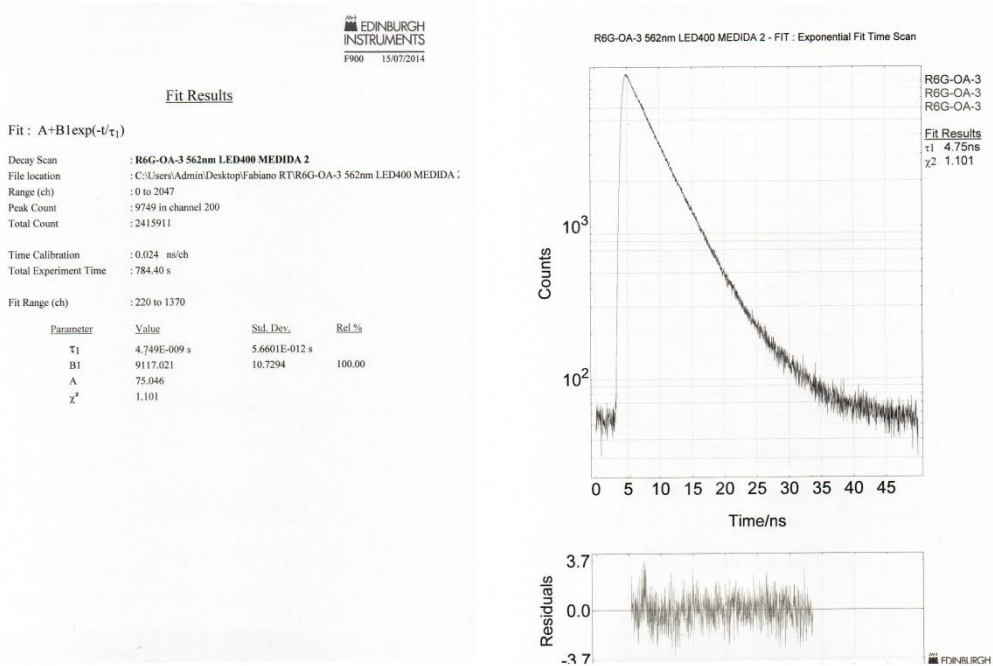


Figura A184. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[OA]= 1,0 @562 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

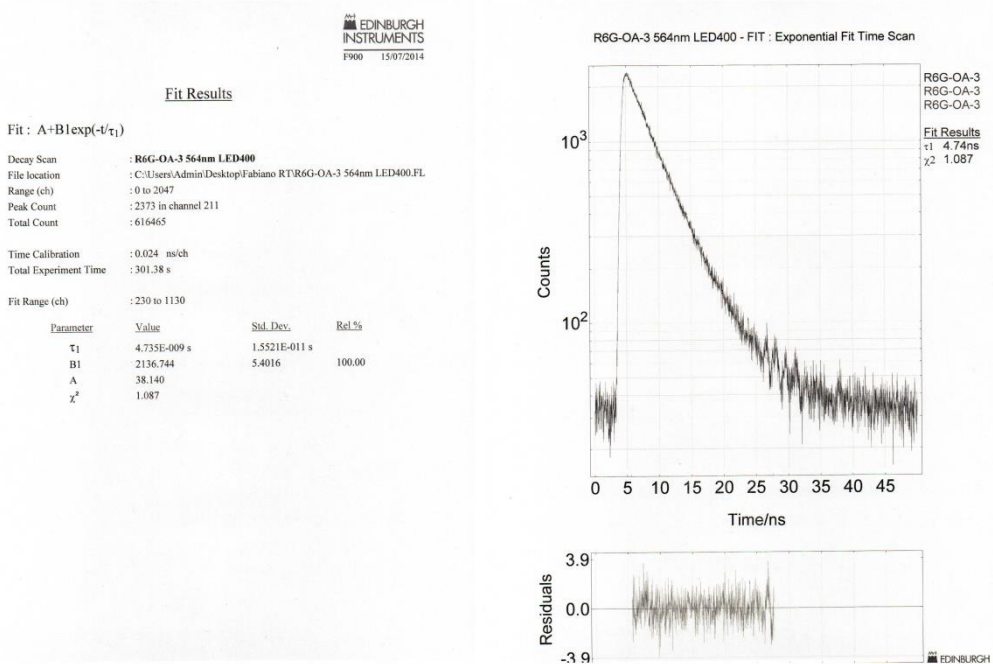


Figura A185. Curva de decaimento de fluorescência do [R6G]:[OA]= 1,0 @564 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

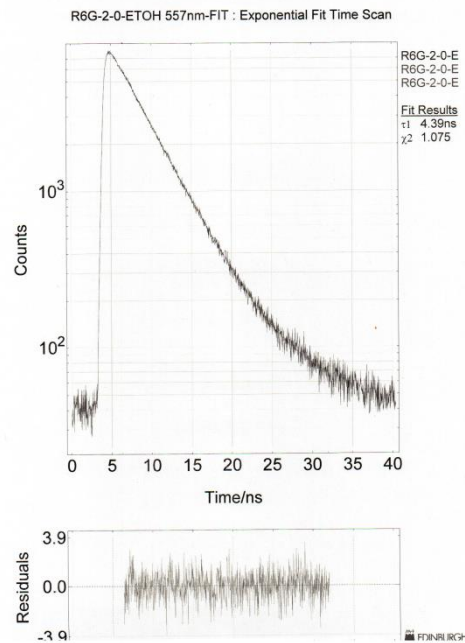
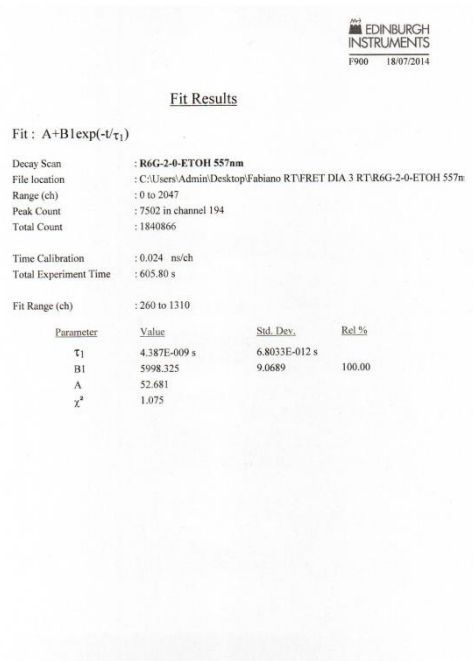


Figura A186. Curva de decaimento de fluorescência do R6G em etanol @557 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.

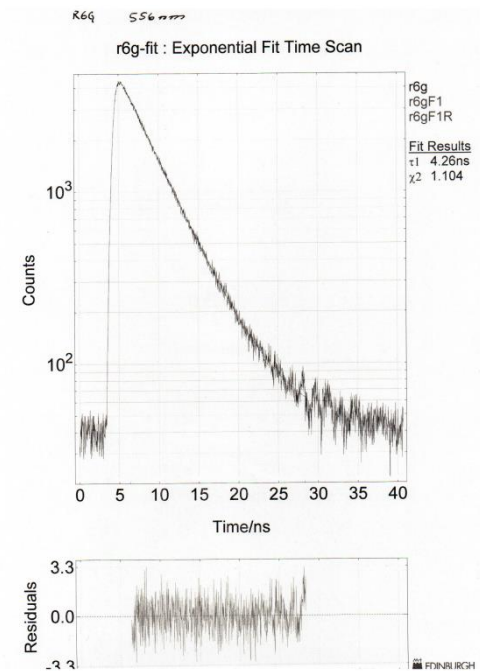
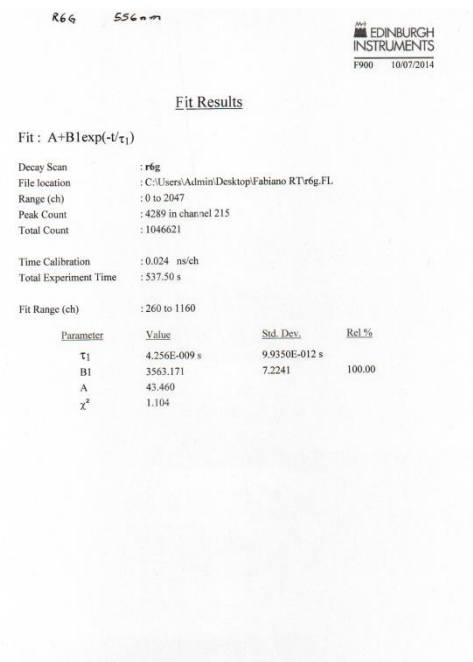


Figura A187. Curva de decaimento de fluorescência do R6G em solução tampão @556 nm. Os resíduos para simples ou dupla função exponencial de ajuste respectivamente para os mesmos pontos de decaimento.