CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DI-NAFTALIMIDAS

4.1 – Caracterização das Propriedades Fotofísicas por Espectroscopia de Absorção na região do UV-VIS dos Compostos Derivados de Di-Naftalimidas

As sete di-naftalimidas, aqui estudadas, foram fornecidas pelo Dr. Eduardo R. Triboni, pós-Doutor de nosso grupo de pesquisa.

Todos os ensaios espectroscópicos foram efetuados em solução (concentrações entre 10E-5 e 10E-6 mol / L), variando-se a polaridade do solvente, a partir de estoques das di-naftalimidas em NNDA com concentrações entre 10E-3 e 10E-4 mol / L.

4.1.1 – Composto 1 – BUNDI (N,N'- (n-butil)-1,4,5,8-di-naftalimida)

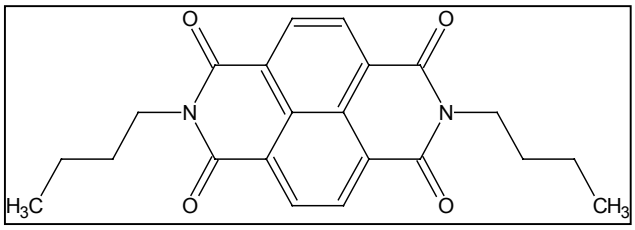

Figura 6 – Representação da estrutura química do BUNDI

Tabela 1 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do BUNDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε_{max}^{1} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε_{max}^{2} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε_{max}^{3} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)
H_2O	389	7,5E3	366	7,6E3	345	7,2E3	330	-----
EtOH	378	2,6E4	357	2,1E4	340	1,3E4	322	307
CH_3CN	377	2,8E4	357	2,3E4	340	1,4E4	322	307
$CHCl_3$	381	2,8E4	360	2,2E4	342	1,4E4	324	310
NNDA	380	2,2E4	360	2,1E4	342	1,4E4	324	308

Nas figuras 7, 8 e 9 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do BUNDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

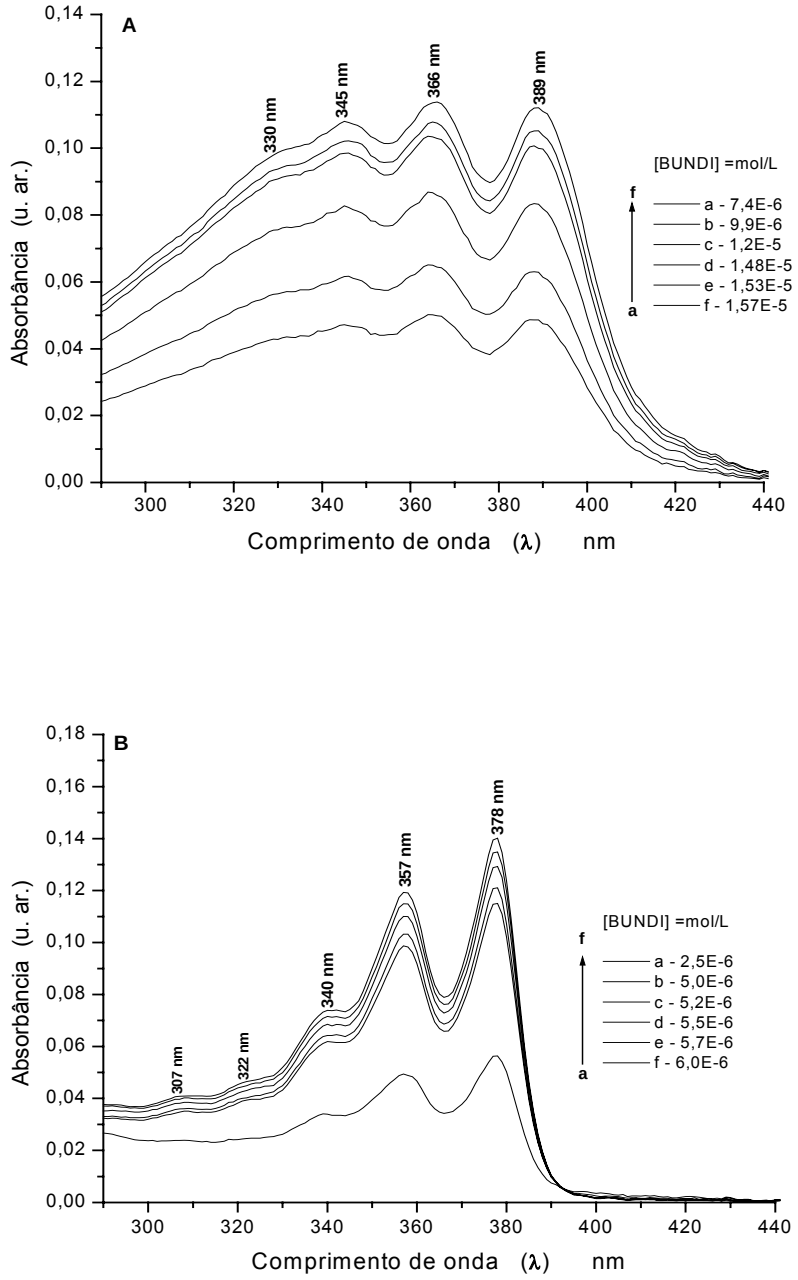

Figura 7 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BUNDI (A) H_2O, (B) EtOH

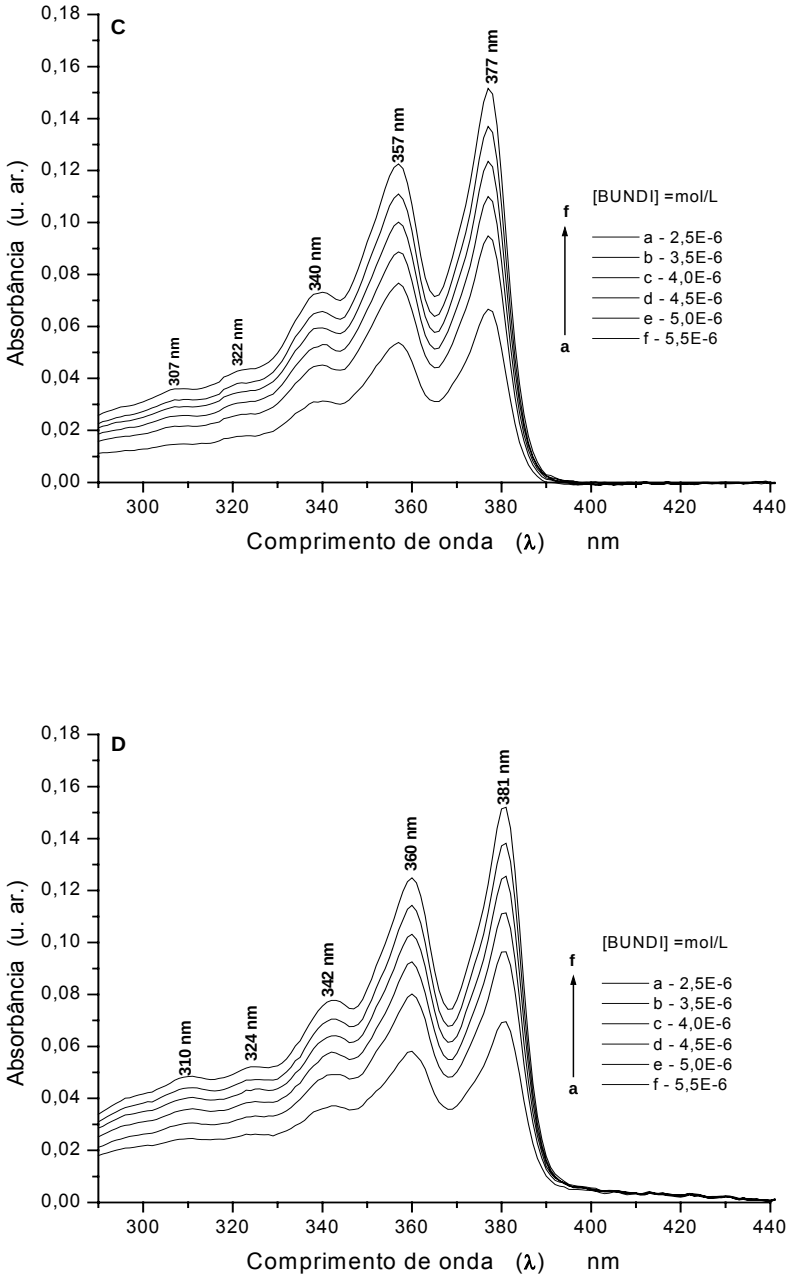

Figura 8 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BUNDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

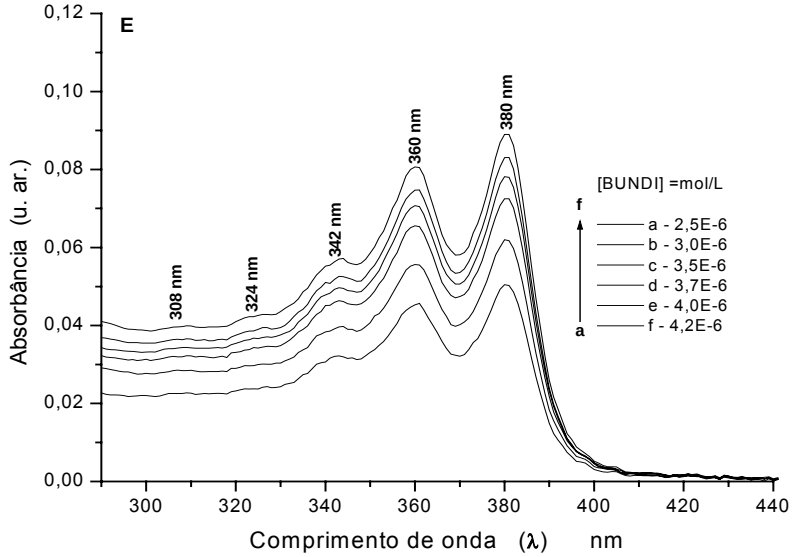

Figura 9 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BUNDI (E) NNDA

Os valores das absortividades molares (ε_{max}) foram determinados através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para todos os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados.

Nas figuras 10, 11 e 12 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos $\varepsilon_{max.}$

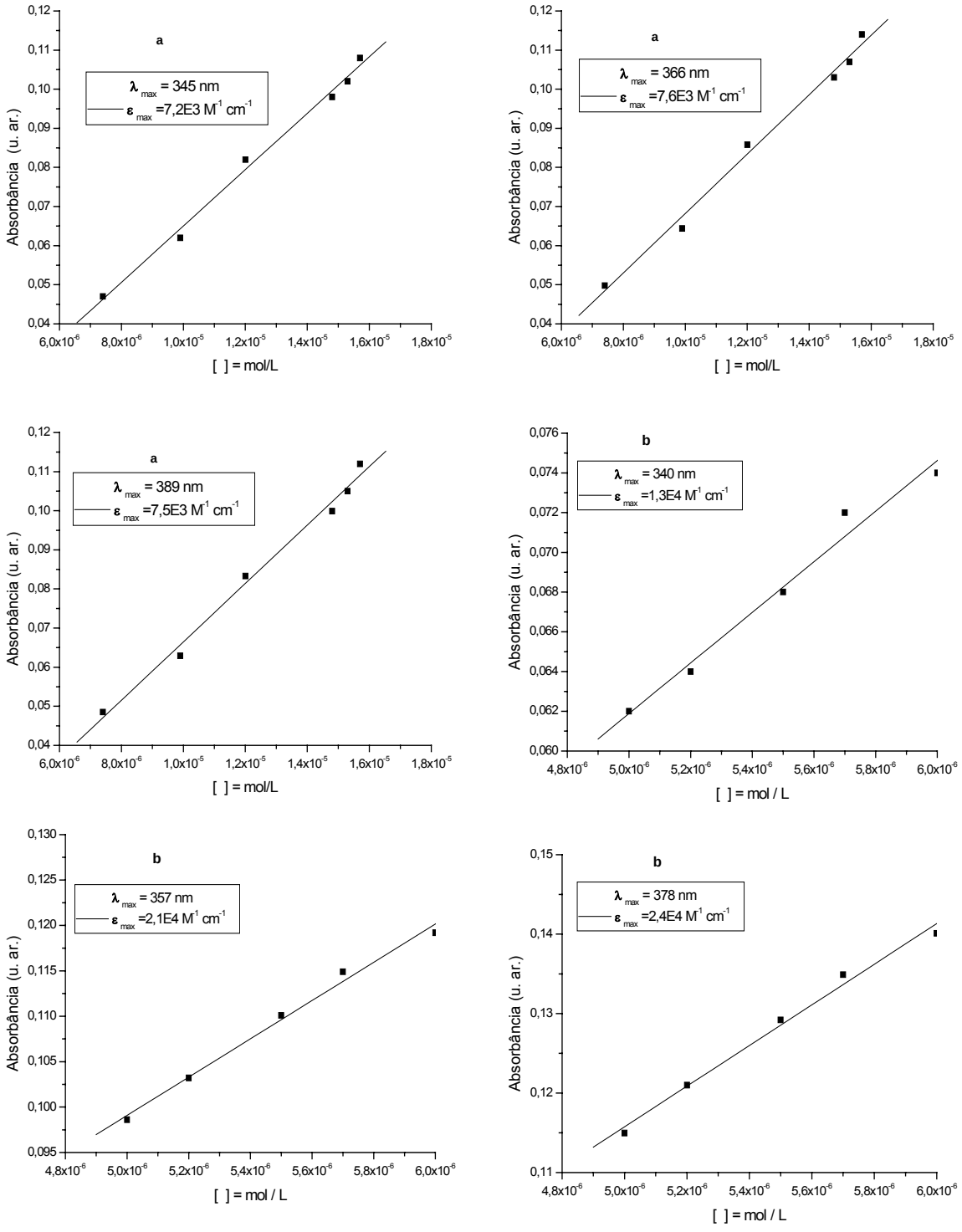

Figura 10 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do BUNDI (a) H_2O; (b) EtOH

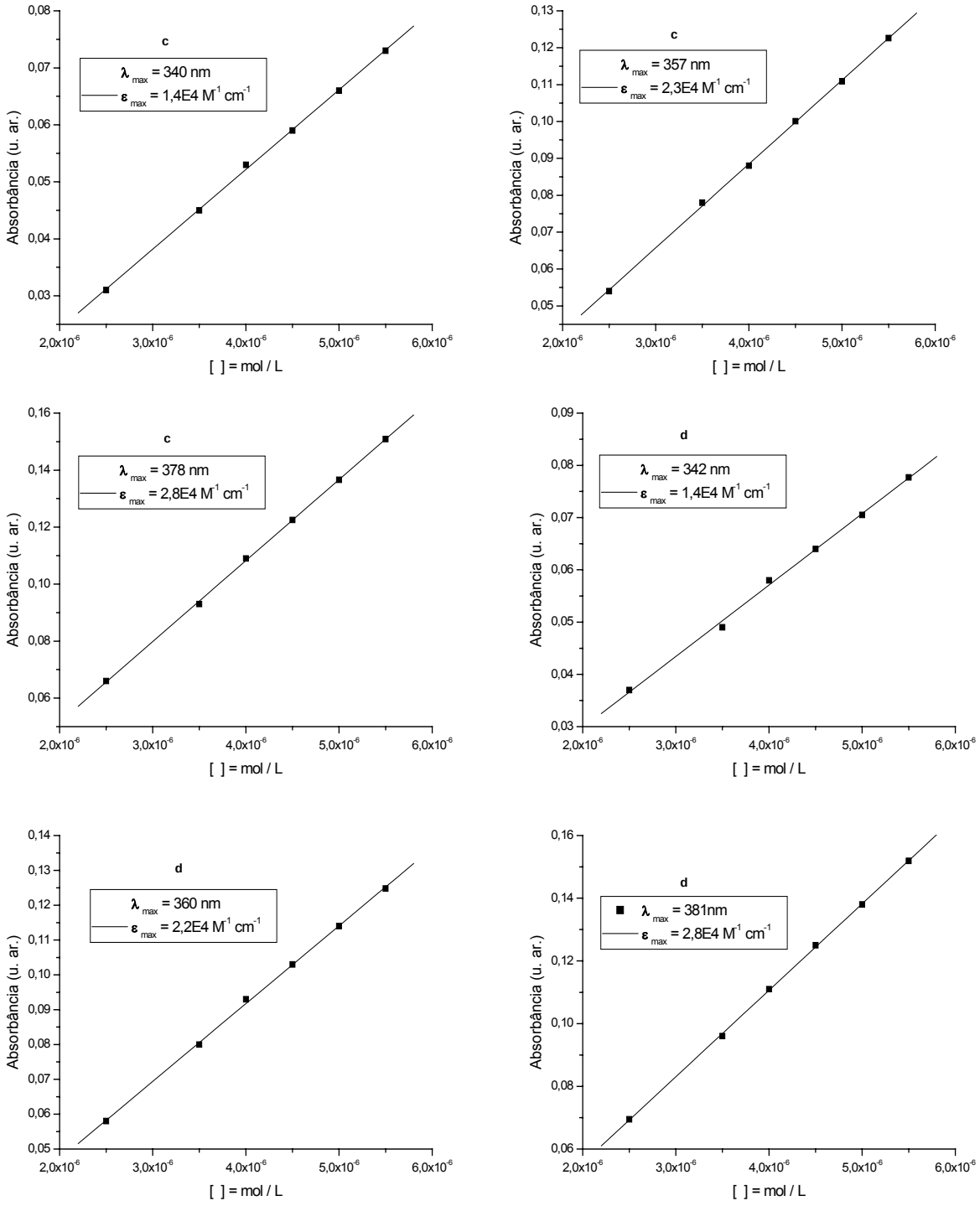

Figura 11 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do BUNDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

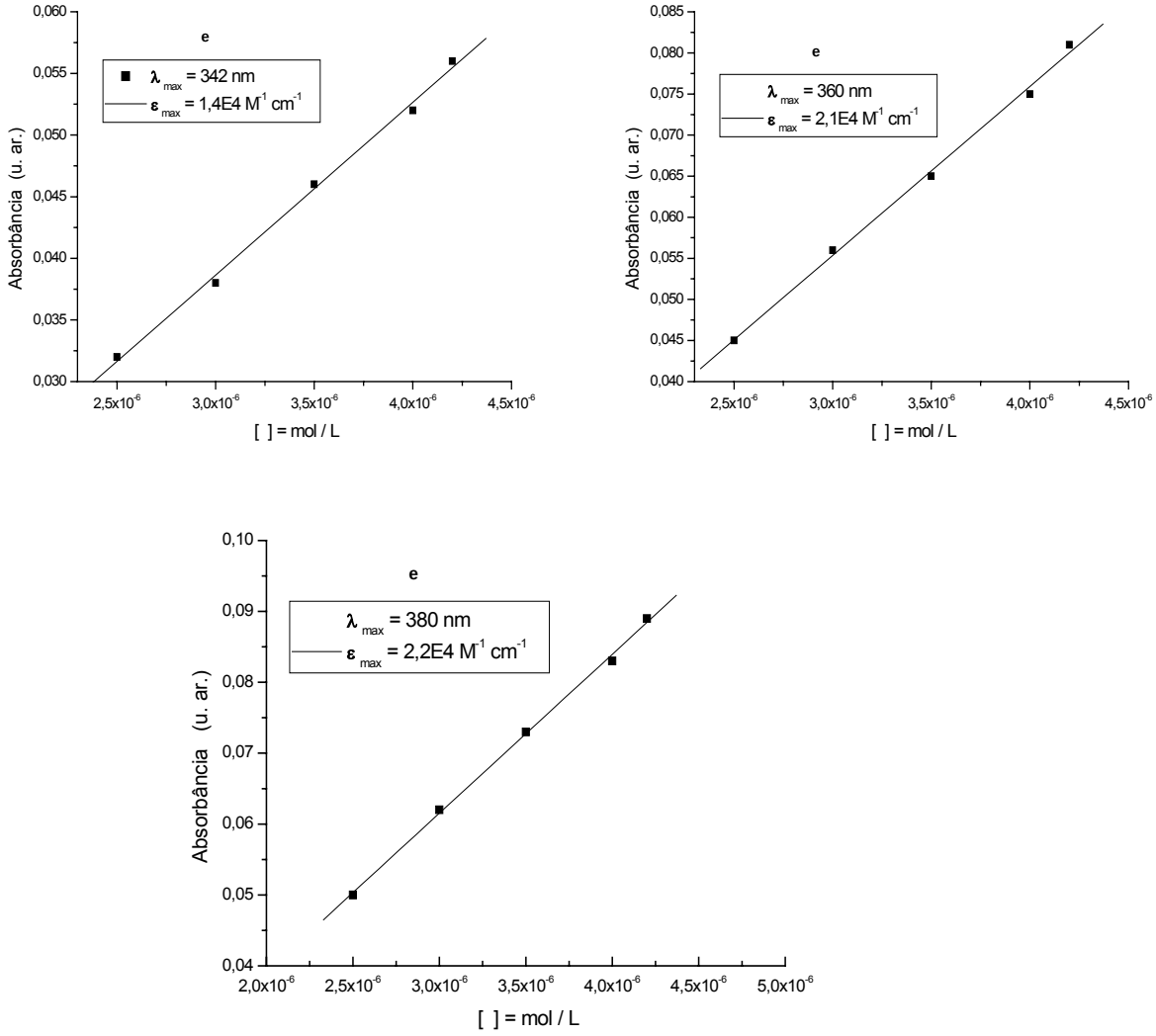

Figura 12 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do BUNDI (e) NNDA

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o BUNDI.

A absorção de um fóton pela molécula transforma a energia luminosa em energia eletrônica de excitação e esta energia por mol de fótons está relacionada com os máximos de comprimentos de onda, (λ_{max}^{abs}), de absorção de luz. Calcula-se a diferença de energia pela equação (18),

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\,\nu = h\,c/\lambda \qquad \textbf{Equação (18)}$$

onde,

ΔE variação de energia (Kcal / mol)

h constante de Planck (h = 6,625E-34 J s)

ν freqüência (s^{-1})

λ comprimento de onda (cm)

c velocidade da luz no vácuo (c = 2,998E8 m/s)

A tabela 2 mostra os valores calculados de ΔE (ΔE, neste caso, é o valor do espaçamento entre os níveis vibrônicos no estado excitado).

Tabela 2 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 1 – BUNDI - em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4	ΔE^4 (kcal/mol) λ_4 e λ_5
H_2O	389	366	345	330	-----	4,6	4,8	3,8	------
EtOH	378	357	340	322	307	4,4	4,0	4,7	**4,3**
CH_3CN	377	357	340	322	307	4,2	4,0	4,7	4,4
$CHCl_3$	381	360	342	324	310	4,3	4,2	4,7	4,0
NNDA	380	360	342	324	308	4,1	4,2	4,7	4,6

A nível de demontração, abaixo estão os cálculos de ΔE^4 do BUNDI em EtOH, temos,

λ_5 = 307 nm = 307 10E-9 m

λ_4 = 322 nm = 322 10E-9 m

$E_5 = h\ c/\lambda_1$ = 6,625E-34 (J seg) x 2,998E8 (m/seg) / 307 10E-9 (m)

E_5 = 6,47E-19 J

multiplicando por **0,2389** (conversão de J para cal) e pelo número de Avogadro (**6,02E23**), obtém-se E_1 em **Kcal / mol**;

E_5 = (6,47E-19 x 0,2389 x 6,02E23)/10E3

E_5 = 93 kcal/mol

e utilizado-se o mesmo precedimento para E_4 obtém-se **E_4 = 88,7 kcal / mol**

e por fim

$\Delta E^4 = E_4 - E_5 = 88,7 - 93$

ΔE^4= 4,3 kcal / mol

Através espectros de absorção do BUNDI, representados nas figuras 7, 8 e 9 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}) das bandas com valores de maiores intensidades. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3), em solventes com diferentes polaridades, estão apresentados nas tabelas 3, 4, 5, 6 e 7.

Tabela 3 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BUNDI em H2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 389 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 366 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 345 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
7,4E-6	0,0485	0,0498	0,047	0,97	1,03
9,9E-6	0,0629	0,0644	0,062	0,97	1,01
1,2E-5	0,0833	0,0858	0,082	0,97	1,01
1,48E-5	0,0999	0,103	0,098	0,97	1,02
1,53E-5	0,105	0,107	0,102	0,98	1,03
1,57E-5	0,112	0,114	0,108	0,98	1,04

Tabela 4 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BUNDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 378 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 357 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,056	0,049	0,034	1,14	1,60
5,0E-6	0,1149	0,0986	0,062	1,16	1,80
5,2E-6	0,1210	0,1032	0,064	1,17	1,90
5,5E-6	0,1292	0,1101	0,068	1,17	1,90
5,7E-6	0,1349	0,1149	0,072	1,17	1,87
6,0E-6	0,1401	0,1192	0,074	1,17	1,89

Tabela 5 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BUNDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 378 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 357 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,066	0,054	0,031	1,2	2,1
3,5E-6	0,093	0,078	0,045	1,2	2,1
4,0E-6	0,109	0,088	0,053	1,2	2,1
4,5E-6	0,1225	0,1001	0,059	1,2	2,1
5,0E-6	0,1366	0,1109	0,066	1,2	2,1
5,5E-6	0,1509	0,1226	0,073	1,3	2,1

Tabela 6 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BUNDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 381 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0695	0,058	0,037	1,2	1,88
3,5E-6	0,096	0,08	0,049	1,2	1,96
4,0E-6	0,111	0,093	0,058	1,2	1,91
4,5E-6	0,125	0,103	0,064	1,2	1,95
5,0E-6	0,138	0,114	0,0705	1,2	1,96
5,5E-6	0,1519	0,1248	0,0777	1,2	1,95

Tabela 7 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BUNDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,05	0,045	0,032	1,1	1,6
3,0E-6	0,062	0,056	0,038	1,1	1,6
3,5E-6	0,073	0,065	0,046	1,1	1,6
3,7E-6	0,078	0,071	0,049	1,1	1,6
4,0E-6	0,083	0,075	0,052	1,1	1,6
4,2E-6	0,089	0,081	0,056	1,1	1,6

Com a finalidade de verificar o efeito da polaridade dos solventes utilizados (H_2O, EtOH, CH_3CN, $CHCl_3$ e NNDA) nos espectros de absorção na região do UV-VIS para os sete compostos derivados de di-naftalimidas, ou seja, vamos observar se há um considerável solvatocrismo através de gráficos com a razão das intensidades das bandas de absorção x SPP e também A1/A2 (3) x E_T^N.

O parâmetro empírico SPP foi desenvolvido por Catalán e colaboradores o qual introduz uma escala completa de solventes onde relaciona dipolaridade / polarizabilidade (escala SPP), e o outro parâmetro empírico aqui utilizado é o E_T^N (energia de transição molar normalizada) que foi definido por Kosower.

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 8 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto BUNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,60	0,970
H2O	0,97	1,02	0,962
CH3CN	1,20	2,10	0,895
EtOH	1,17	1,70	0,853
CHCl3	1,20	1,94	0,786

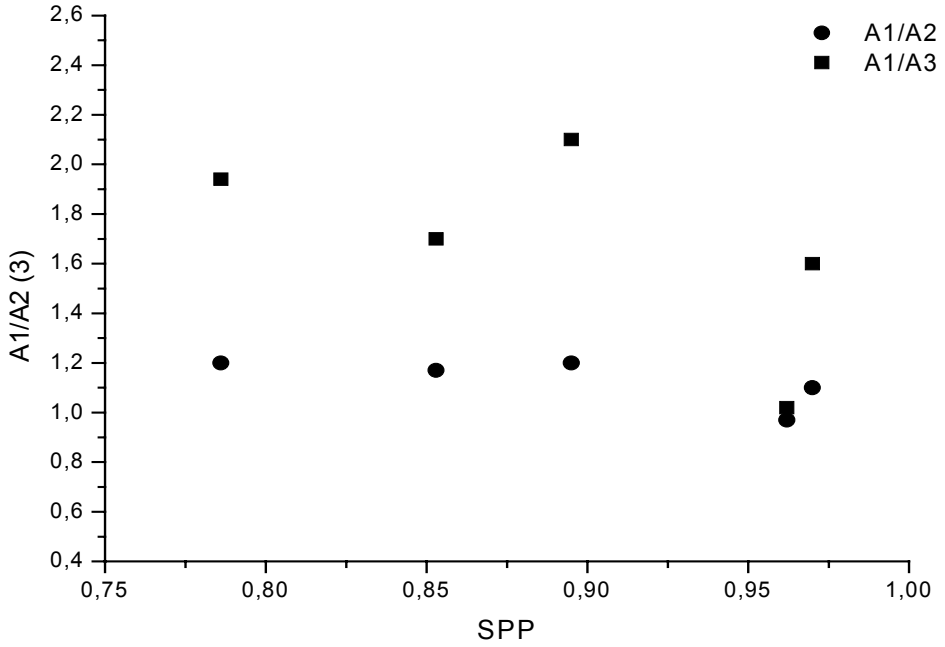

Figura 13 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o BUNDI

Tabela 9 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto BUNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	0,97	1,02	1,000
EtOH	1,17	1,70	0,654
CH3CN	1,20	2,10	0,460
NNDA	1,10	1,60	0,377
CHCl3	1,20	1,94	0,259

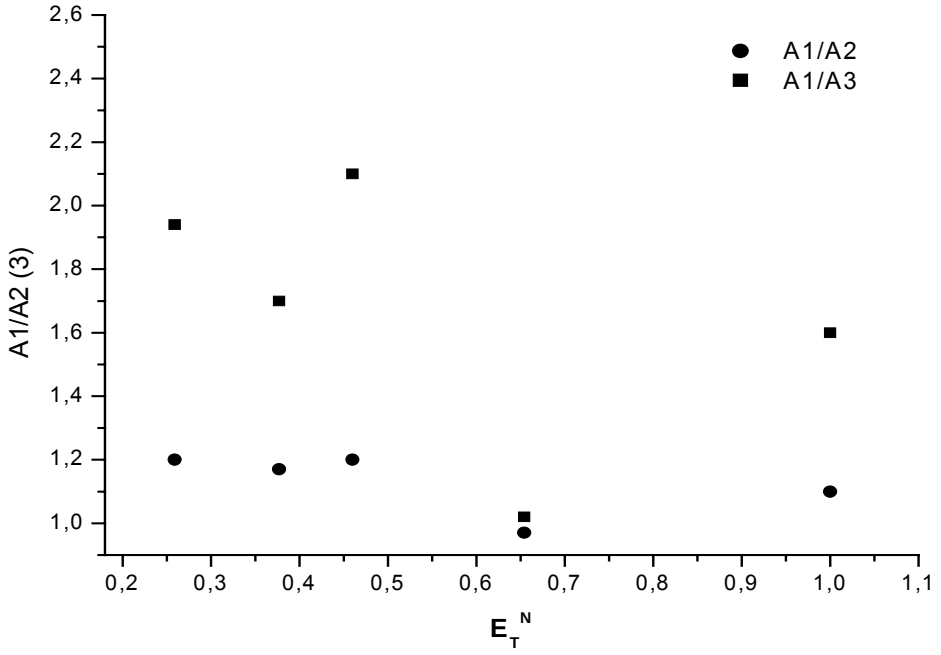

Figura 14 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o BUNDI

4.1.2–Composto 2– CLNDI (N,N'-(2-cloro-etlileno)-1,4,5,8-di-naftalimida

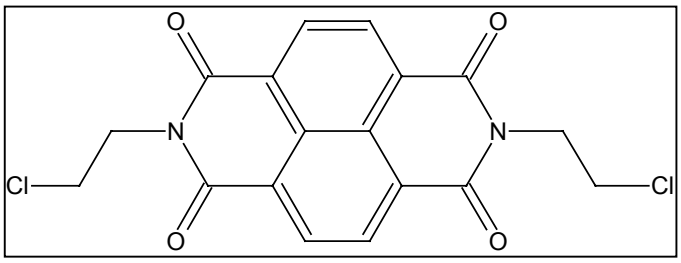

Figura 15 – Representação da estrutura química do CLNDI

Tabela 10 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do CLNDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)
H_2O	382	8,3E3	362	7,2E3	344	5,0E3	325	301
EtOH	377	2,1E4	357	1,8E4	340	1,1E4	322	304
CH_3CN	376	2,4E4	356	2,0E4	339	1,2E4	321	303
$CHCl_3$	380	2,3E4	359	1,9E4	342	1,2E4	323	303
NNDA	380	1,8E4	360	1,6E4	342	1,0E4	322	308

Nas figuras 16, 17 e 18 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do CLNDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

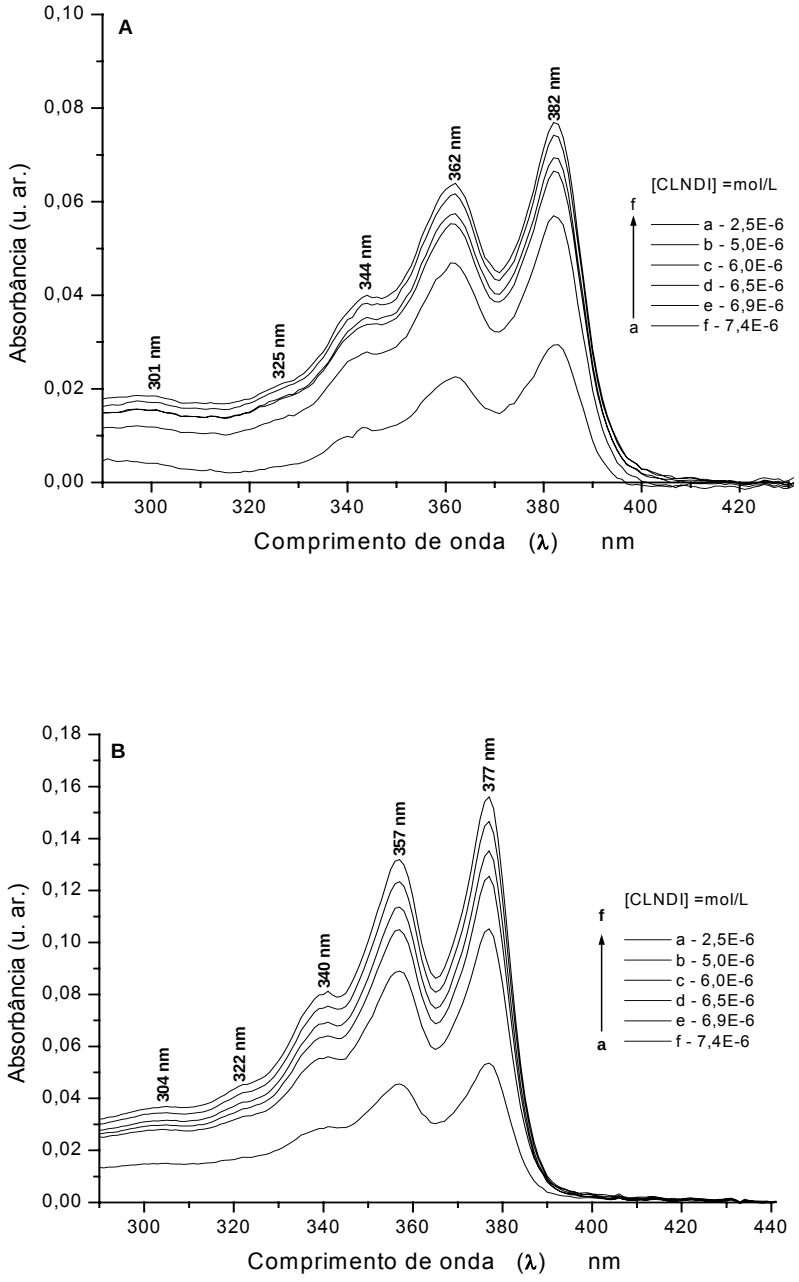

Figura 16 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do CLNDI (A) H_2O; (B) EtOH

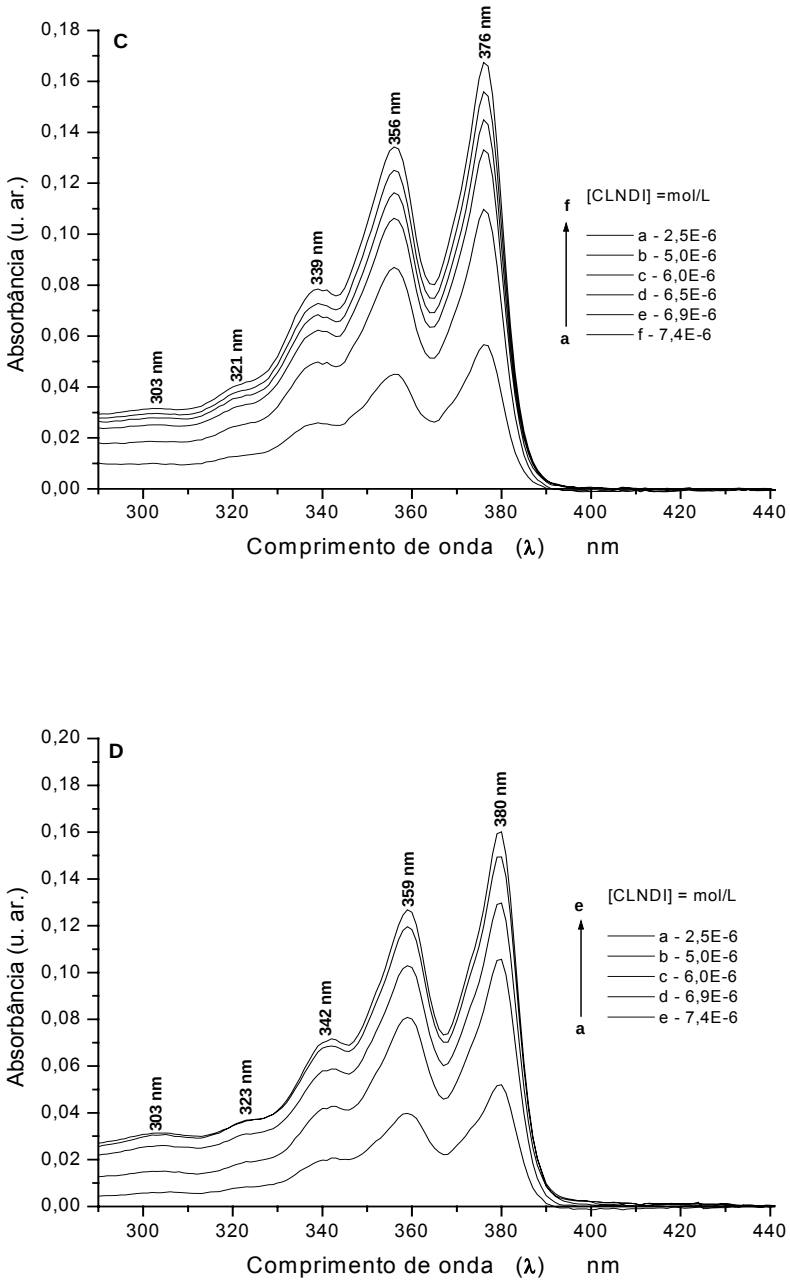

Figura 17 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do CLNDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

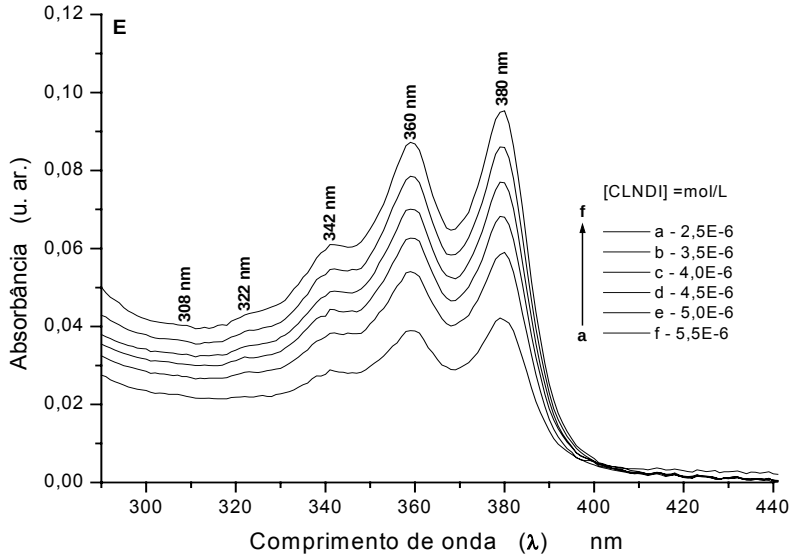

Figura 18 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do CLNDI (E) NNDA

Também para este composto foram determinados os valores das absortividades molares (ε_{max}) através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para todos os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados.

Nas figuras 19, 20 e 21 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos ε_{max}.

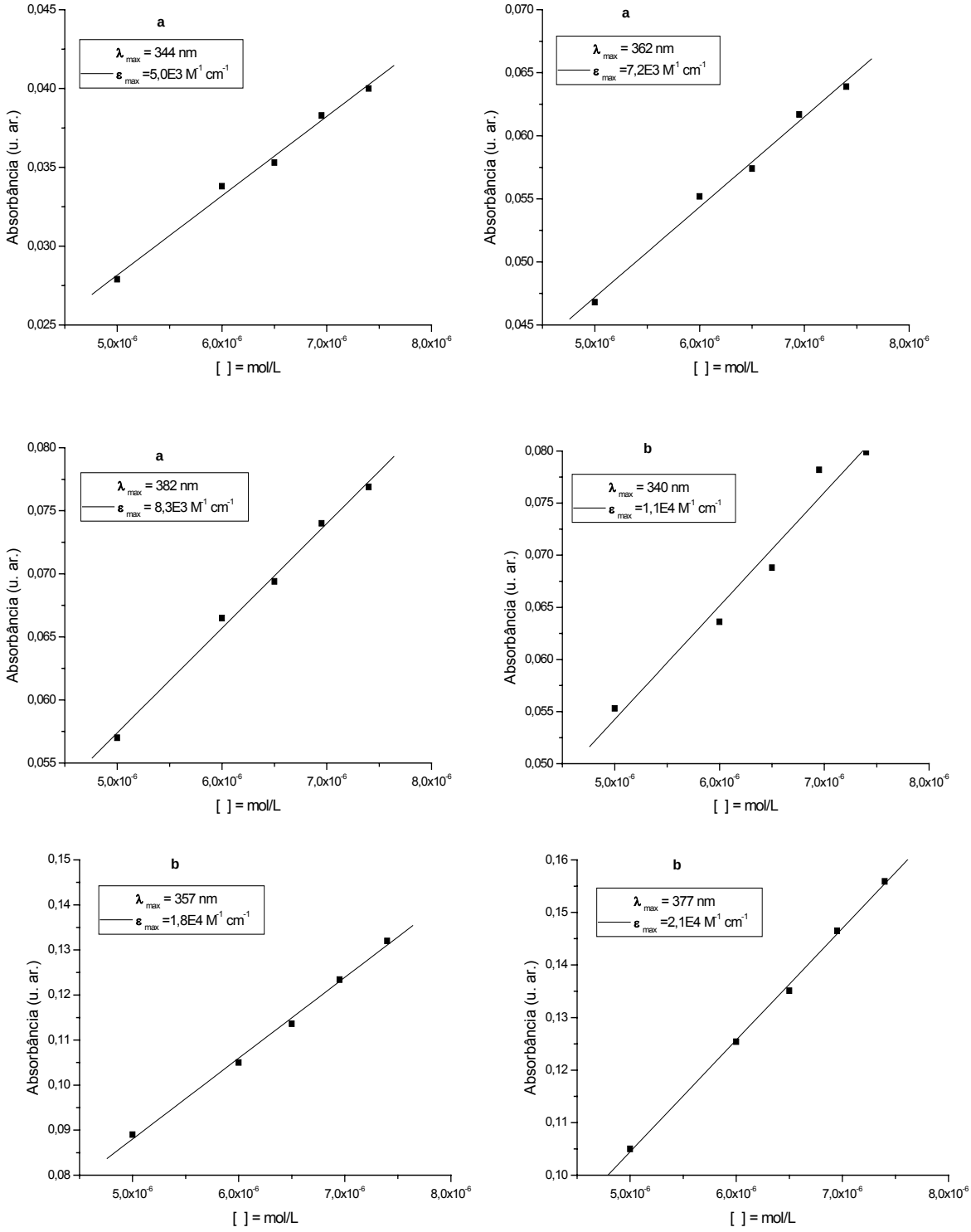

Figura 19 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do CLNDI (a) H_2O; (b) EtOH

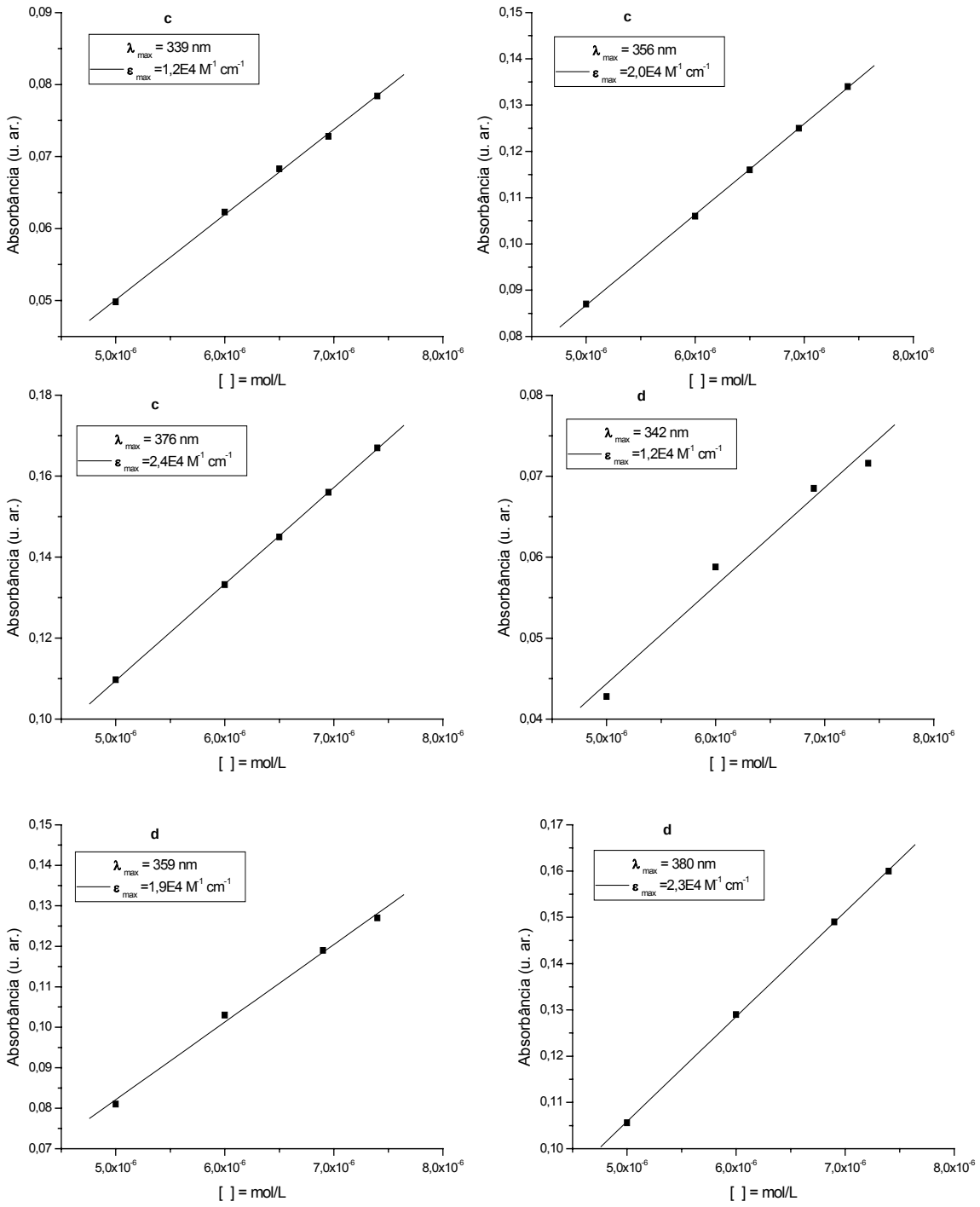

Figura 20 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do CLNDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

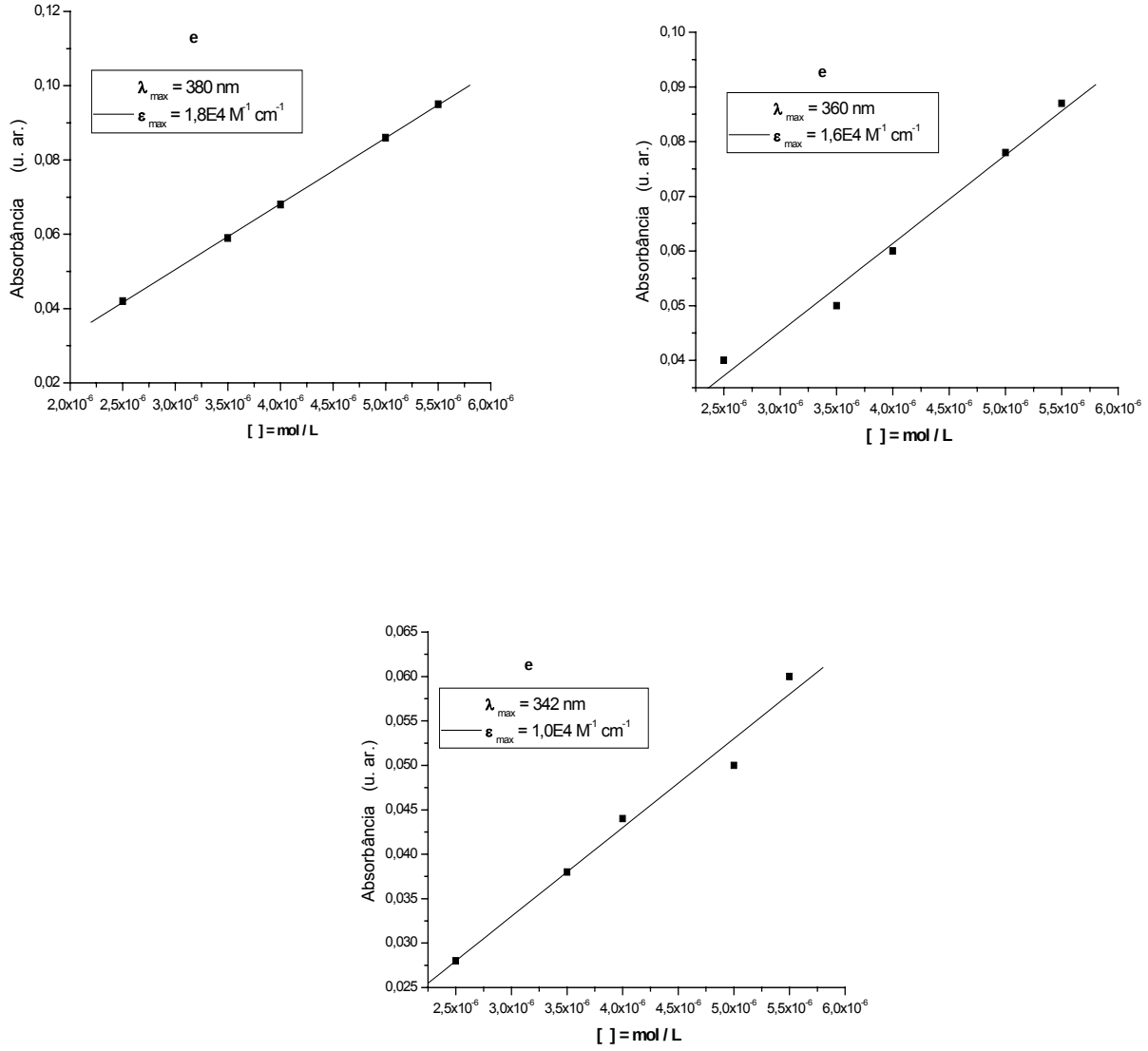

Figura 21 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do CLNDI (e) NNDA

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o CLNDI.

Os valores de ΔE foram calculados através da **Equação (18)** e da mesma forma que foi feito para o composto 1 (BUNDI). Tais valores estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 2 – CLNDI – em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4	ΔE^4 (kcal/mol) λ_4 e λ_5
H_2O	382	362	344	325	301	4,1	4,1	4,6	7,0
EtOH	377	357	340	322	304	4,2	4,0	4,7	5,3
CH_3CN	376	356	339	321	303	4,2	4,1	4,7	5,3
$CHCl_3$	380	359	342	323	303	4,4	3,9	4,9	5,9
NNDA	380	360	342	322	308	4,1	4,2	5,2	4,1

Com o mesmo procedimento que foi feito para o composto 1 (BUNDI), agora para o composto 2 (CLNDI) através espectros de absorção do CLNDI, representados nas figuras 16, 17 e 18 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas com valores de intensidades mais altas para os cinco solventes utilizados. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) estão apresentados nas tabelas 12, 13, 14, 15 e 16.

Tabela 12 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do CLNDI em H2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 382 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 362 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 344 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0294	0,02257	0,01165	1,3	2,5
5,0E-6	0,057	0,0468	0,0279	1,2	2,04
6,0E-6	0,0665	0,0552	0,0338	1,2	1,97
6,5E-6	0,0694	0,0574	0,0353	1,2	1,97
6,9E-6	0,074	0,0617	0,03829	1,2	1,93
7,4E-6	0,0769	0,0639	0,04	1,2	1,92

Tabela 13 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do CLNDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 357 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0535	0,0455	0,0284	1,18	1,88
5,0E-6	0,105	0,089	0,0553	1,18	1,89
6,0E-6	0,1254	0,105	0,0636	1,19	1,97
6,5E-6	0,1351	0,1136	0,0688	1,19	1,96
6,9E-6	0,1465	0,1234	0,0782	1,19	1,87
7,4E-6	0,1559	0,132	0,0799	1,18	1,95

Tabela 14 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do CLNDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 376 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 356 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 339 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0566	0,045	0,0259	1,26	2,19
5,0E-6	0,1097	0,087	0,0498	1,26	2,20
6,0E-6	0,1332	0,106	0,0623	1,26	2,14
6,5E-6	0,145	0,116	0,0683	1,25	2,12
6,9E-6	0,156	0,125	0,0728	1,25	2,14
7,4E-6	0,167	0,134	0,0784	1,25	2,13

Tabela 15 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do CLNDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 359 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,052	0,0398	0,0207	1,3	2,5
5,0E-6	0,1056	0,081	0,0428	1,3	2,5
6,0E-6	0,129	0,103	0,0588	1,3	2,2
6,9E-6	0,149	0,119	0,0685	1,3	2,2
7,4E-6	0,16	0,127	0,0716	1,3	2,2

Tabela 16 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do CLNDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,042	0,04	0,028	1,1	1,5
3,5E-6	0,059	0,05	0,038	1,2	1,5
4,0E-6	0,068	0,06	0,044	1,1	1,5
4,5E-6	0,077	0,07	0,049	1,1	1,6
5,0E-6	0,086	0,078	0,05	1,1	1,7
5,5E-6	0,095	0,087	0,06	1,1	1,6

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 17 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto CLNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,50	0,970
H2O	1,20	2,10	0,962
CH3CN	1,26	2,15	0,895
EtOH	1,19	1,92	0,853
CHCl3	1,30	2,30	0,786

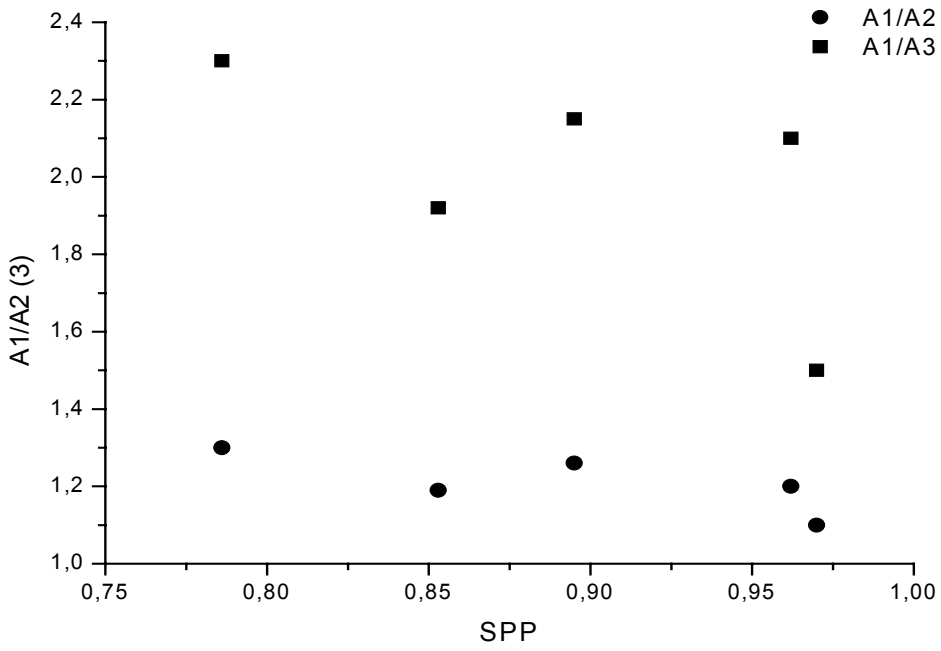

Figura 22 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o CLNDI

Tabela 18 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto CLNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,20	2,10	1,000
EtOH	1,19	1,92	0,654
CH3CN	1,26	2,15	0,460
NNDA	1,10	1,50	0,377
CHCl3	1,30	2,30	0,259

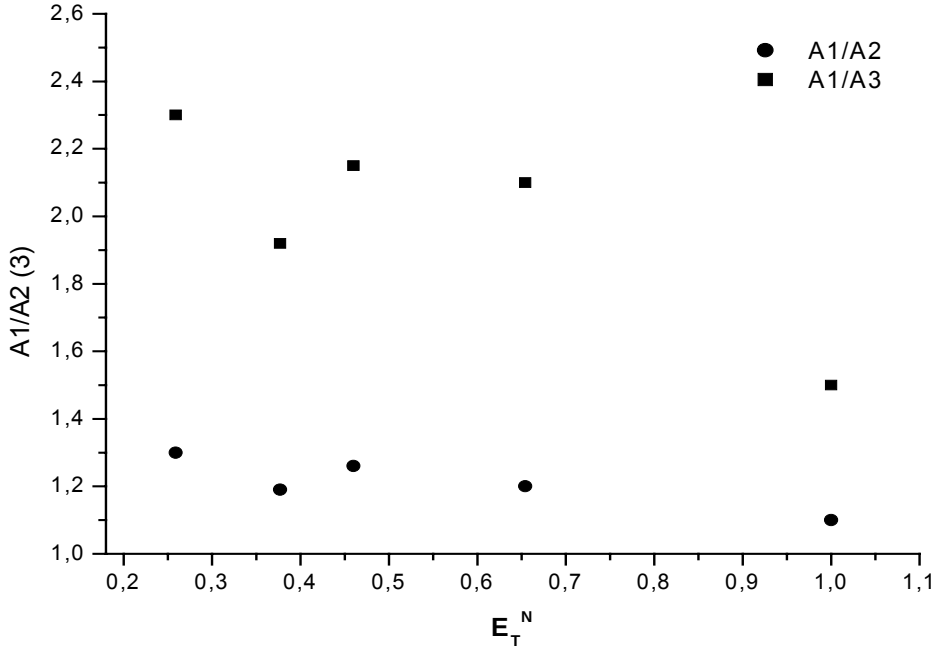

Figura 23 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o CLNDI

4.1.3–Composto 3– BRNDI (N,N'-(2-bromo-etileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

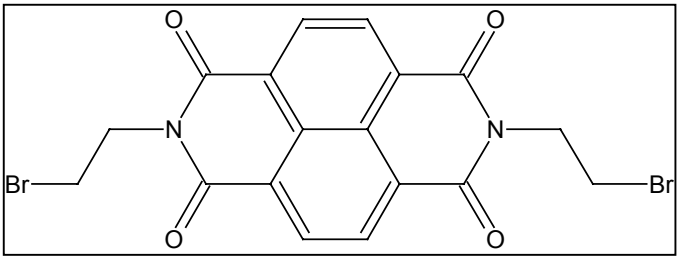

Figura 24 – Representação da estrutura química do BRNDI

Tabela 19 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do BRNDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)
H_2O	383	7,0E3	361	6,4E3	343	5,1E3	324	304
EtOH	377	2,1E4	357	1,8E4	340	1,1E4	322	306
CH_3CN	377	2,3E4	357	1,9E4	339	1,1E4	322	305
$CHCl_3$	380	2,5E4	360	2,0E4	342	1,1E4	324	304
NNDA	380	1,9E4	360	1,2E4	342	1,8E4	323	308

Nas figuras 25, 26 e 27 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do BRNDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

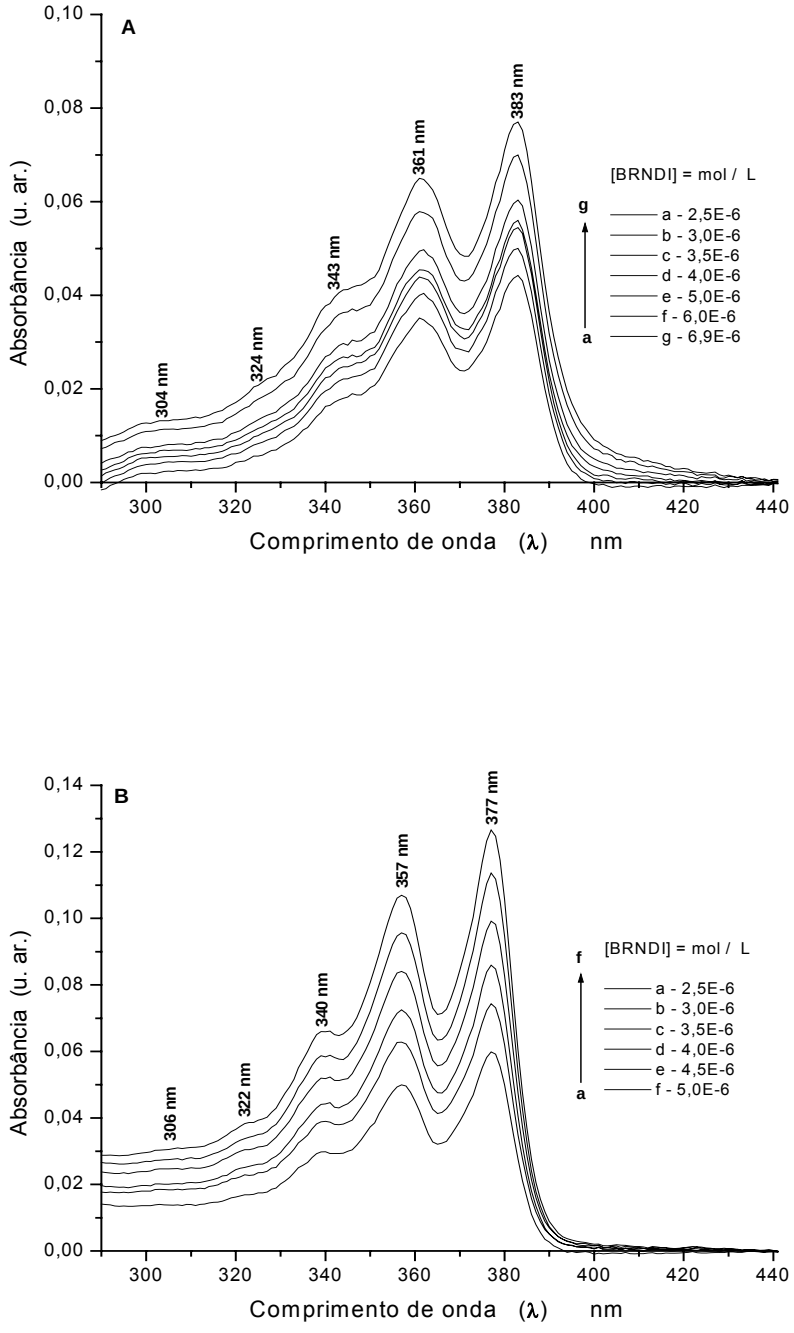

Figura 25 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BRNDI (A) H_2O; (B) EtOH

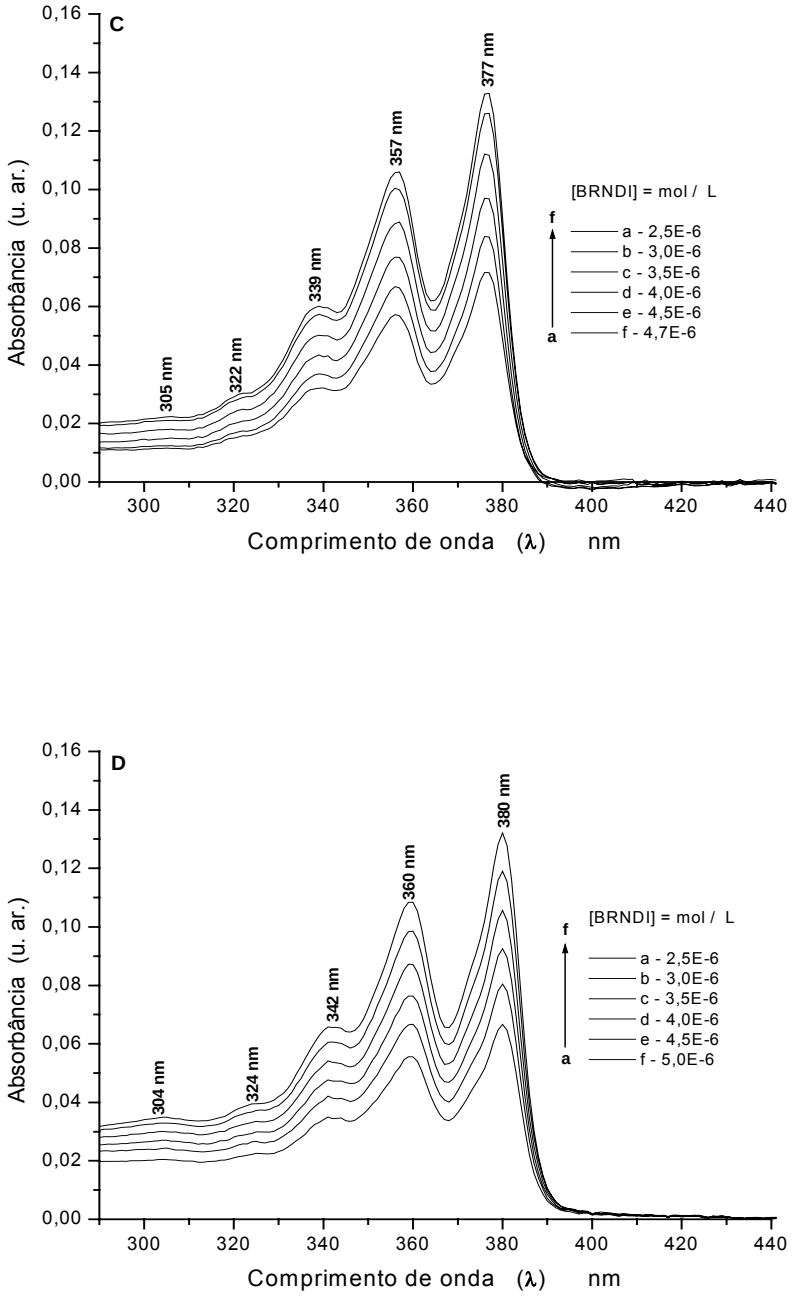

Figura 26 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BRNDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

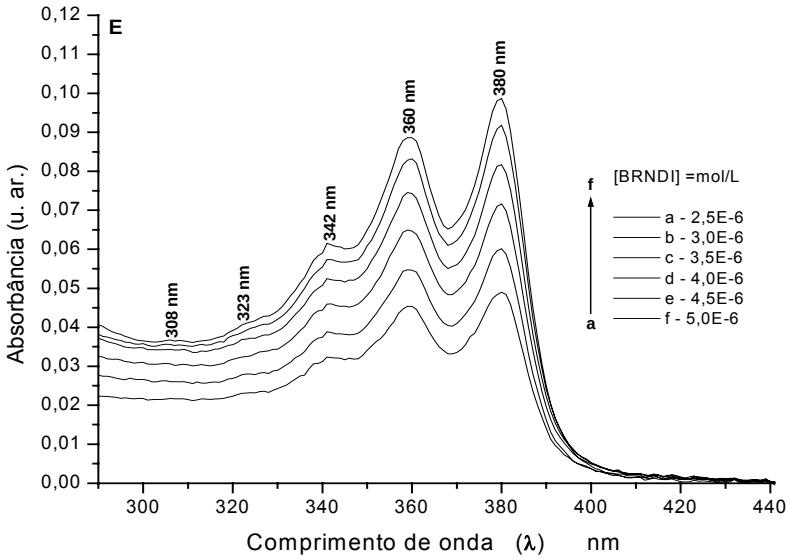

Figura 27 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do BRNDI (E) NNDA

Também para o composto 3 (BRNDI) foram determinados os valores das absortividades molares (ε_{max}) através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para todos os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados.

Nas figuras 28, 29 e 30 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos ε_{max}.

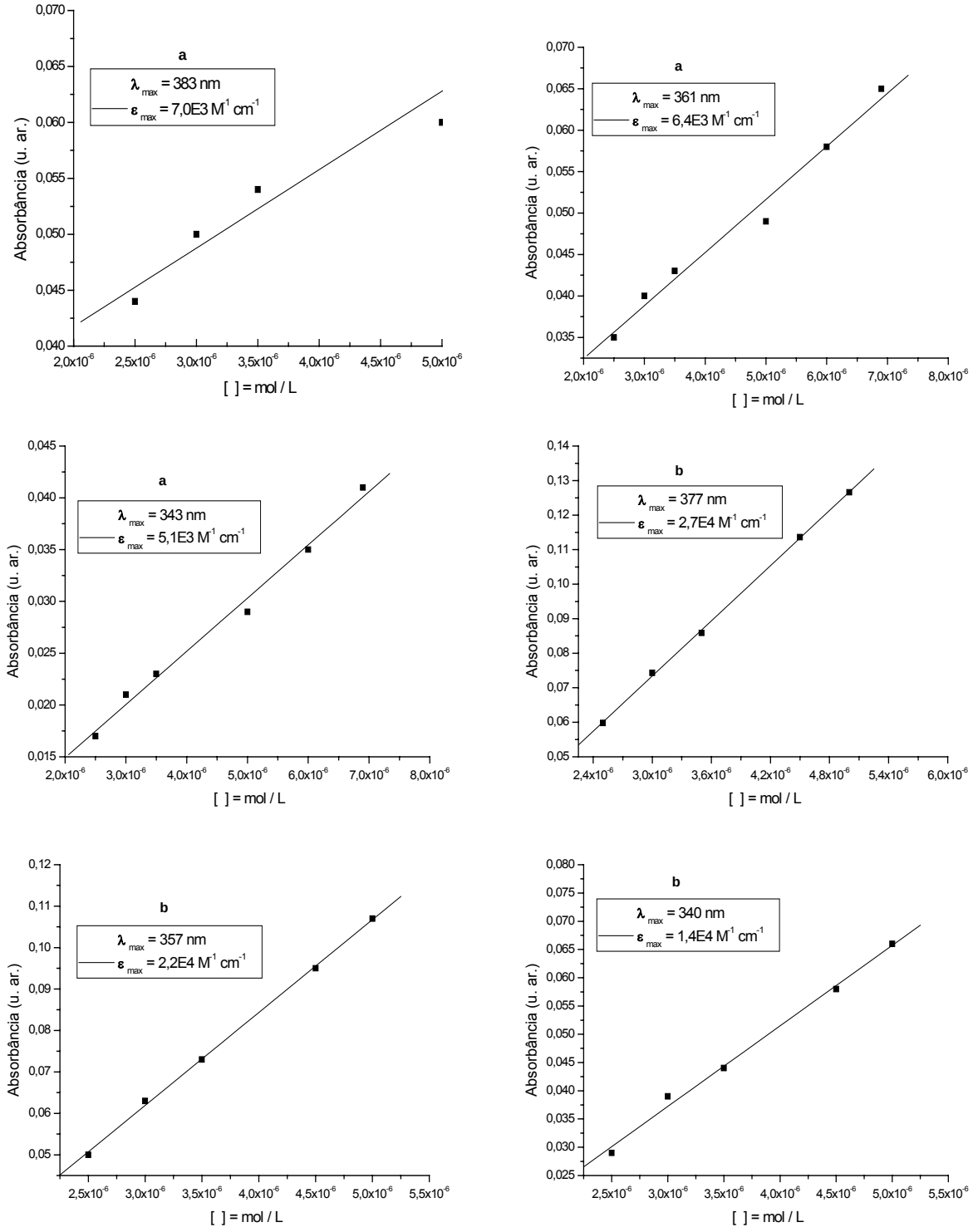

Figura 28 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do BRNDI (a) H2O; (b) EtOH

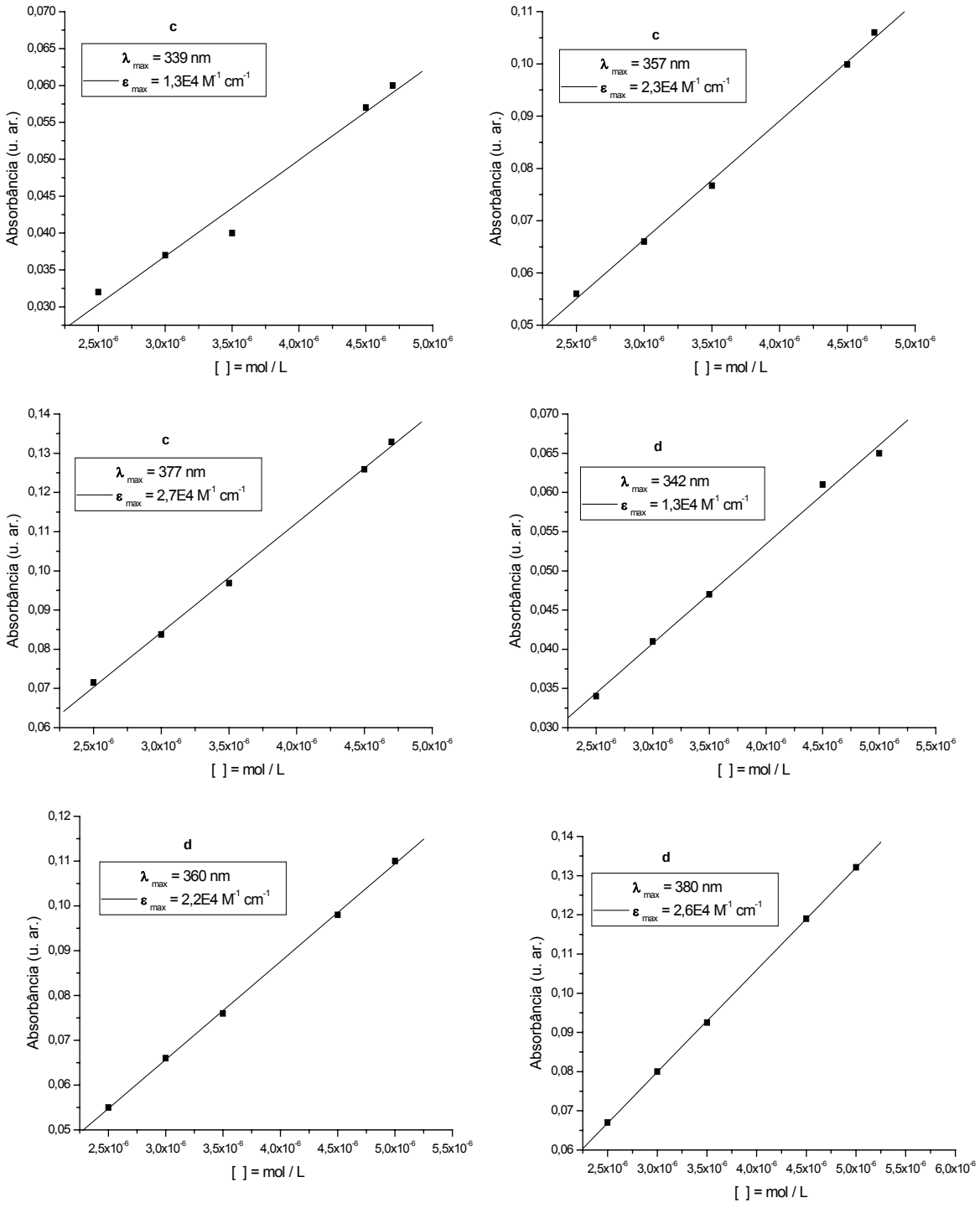

Figura 29 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} BRNDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

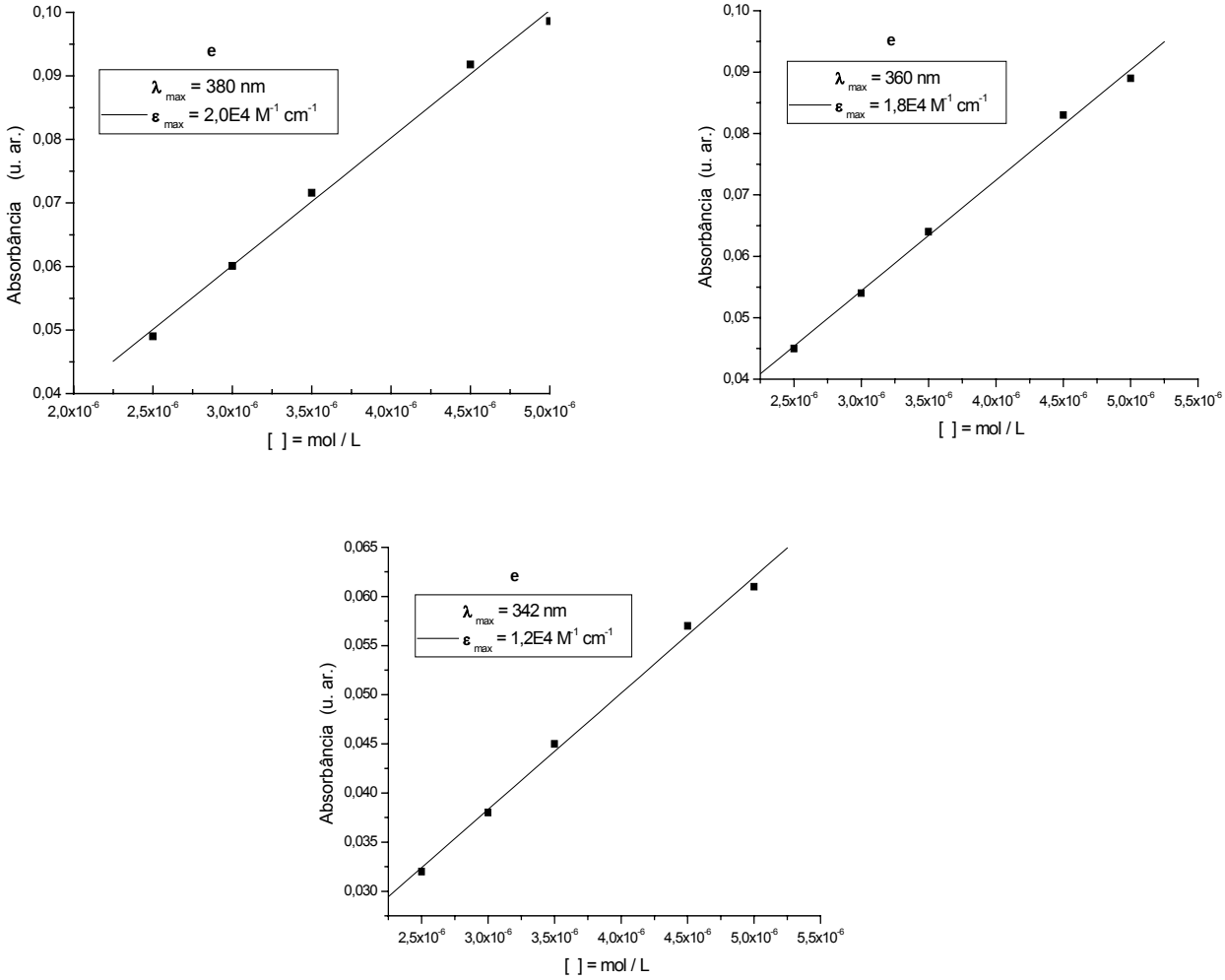

Figura 30 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do BRNDI (e) NNDA

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o BRNDI.

Os valores de ΔE foram calculados através da **Equação (18)** de forma análoga aos compostos 1 e 2 . Tais valores estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 3 – BRNDI - em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4	ΔE^4 (kcal/mol) λ_4 e λ_5
H_2O	383	361	343	324	304	4,5	4,2	4,9	5,8
EtOH	377	357	340	322	306	4,2	4,0	4,7	4,7
CH_3CN	377	357	339	322	305	4,2	4,3	4,4	5,0
$CHCl_3$	380	360	342	324	304	4,1	4,2	4,7	5,8
NNDA	380	360	342	323	308	4,1	4,2	4,9	4,4

Também para o composto 3 (BRNDI), através de seus espectros de absorção, representados nas figuras 25, 26 e 27 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas mais intensas. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3), para os cinco solventes utilizados, estão apresentados nas tabelas 21, 22, 23, 24 e 25.

Tabela 21 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BRNDI em H2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 383 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 361 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 343 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,044	0,035	0,017	1,26	2,59
3,0E-6	0,05	0,04	0,021	1,25	2,38
3,5E-6	0,054	0,043	0,023	1,26	2,34
4,0E-6	0,0559	0,045	0,026	1,24	2,15
5,0E-6	0,06	0,049	0,029	1,22	2,07
6,0E-6	0,07	0,058	0,035	1,21	2,00
6,9E-6	0,077	0,065	0,041	1,18	1,88

Tabela 22 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BRNDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 357 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0598	0,05	0,029	1,2	2,1
3,0E-6	0,0743	0,063	0,039	1,2	1,9
3,5E-6	0,0859	0,073	0,044	1,2	2,2
4,0E-6	0,0992	0,084	0,052	1,2	1,9
4,5E-6	0,1136	0,095	0,058	1,2	1,9
5,0E-6	0,1266	0,107	0,066	1,2	1,9

Tabela 23 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BRNDI em CH3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 357 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 339 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,07153	0,056	0,032	1,3	2,2
3,0E-6	0,08375	0,066	0,037	1,3	2,0
3,5E-6	0,09686	0,0767	0,04	1,3	2,4
4,0E-6	0,11668	0,0889	0,05	1,3	2,3
4,5E-6	0,1259	0,0999	0,057	1,3	2,2
4,7E-6	0,13287	0,106	0,06	1,3	2,2

Tabela 24 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BRNDI em CHCl3.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,067	0,055	0,034	1,2	1,9
3,0E-6	0,08	0,066	0,041	1,2	1,9
3,5E-6	0,0925	0,076	0,047	1,2	1,9
4,0E-6	0,1056	0,087	0,054	1,2	1,9
4,5E-6	0,119	0,098	0,061	1,2	1,9
5,0E-6	0,1321	0,11	0,065	1,2	2,0

Tabela 25 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do BRNDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,049	0,045	0,032	1,09	1,53
3,0E-6	0,0601	0,054	0,038	1,11	1,58
3,5E-6	0,0716	0,064	0,045	1,12	1,59
4,0E-6	0,0817	0,074	0,052	1,10	1,57
4,5E-6	0,0918	0,083	0,057	1,10	1,61
5,0E-6	0,0986	0,089	0,061	1,10	1,61

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 26 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto BRNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,58	0,970
H2O	1,23	2,57	0,962
CH3CN	1,30	2,20	0,895
EtOH	1,20	2,00	0,853
CHCl3	1,20	1,90	0,786

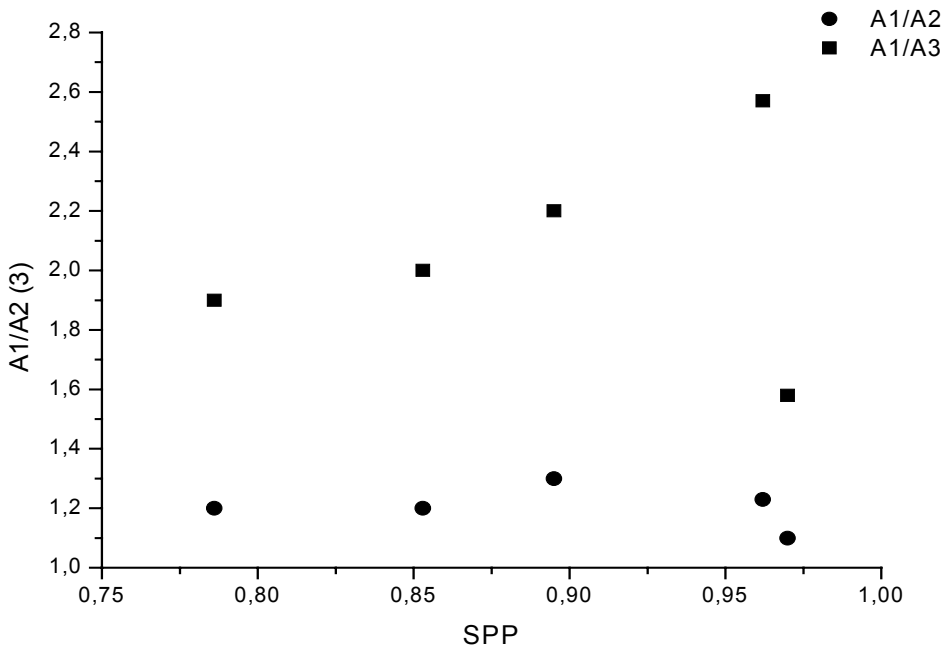

Figura 31 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o BRNDI

Tabela 27 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto BRNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,23	2,57	1,000
EtOH	1,20	2,00	0,654
CH3CN	1,30	2,20	0,460
NNDA	1,10	1,58	0,377
CHCl3	1,20	1,90	0,259

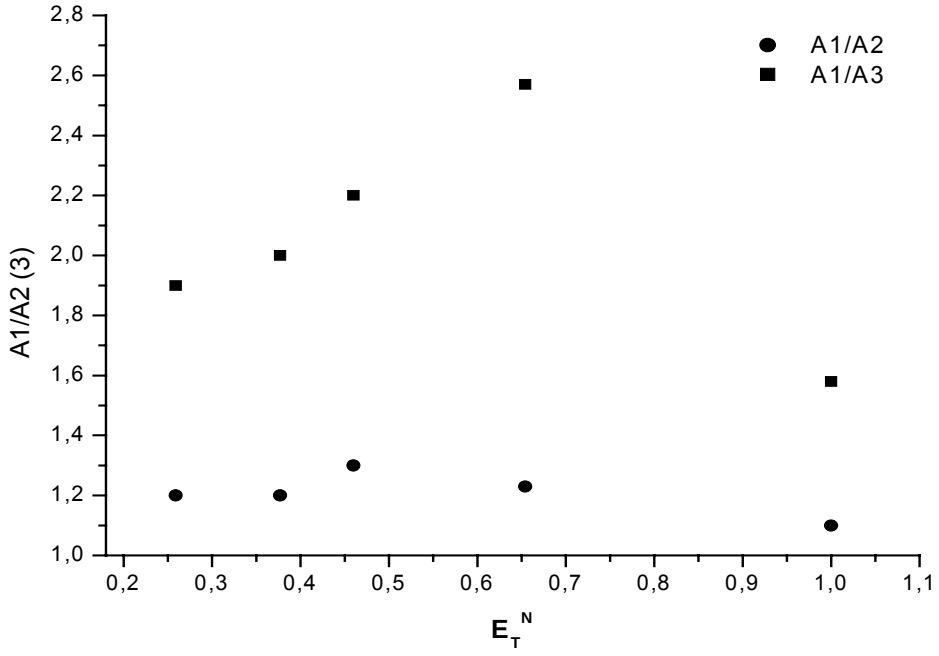

Figura 32 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus ETN para o BRNDI

4.1.4 – Composto 4 – OHNDI (N,N'- (2-hidroxietileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

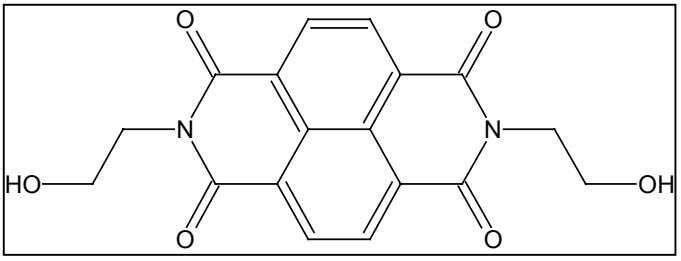

Figura 33– Representação da estrutura química do OHNDI

Tabela 28 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do OHNDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)
H_2O	382	2,4E4	362	2,0E4	344	1,2E4	325	304
EtOH	377	2,1E4	357	1,8E4	340	1,1E4	322	307
CH_3CN	377	2,3E4	357	1,9E4	339	1,1E4	322	307
$CHCl_3$	381	2,5E4	360	2,0E4	342	1,1E4	324	308
NNDA	380	1,9E4	360	1,2E4	342	1,8E4	323	309

Nas figuras 34, 35 e 36 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do OHNDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

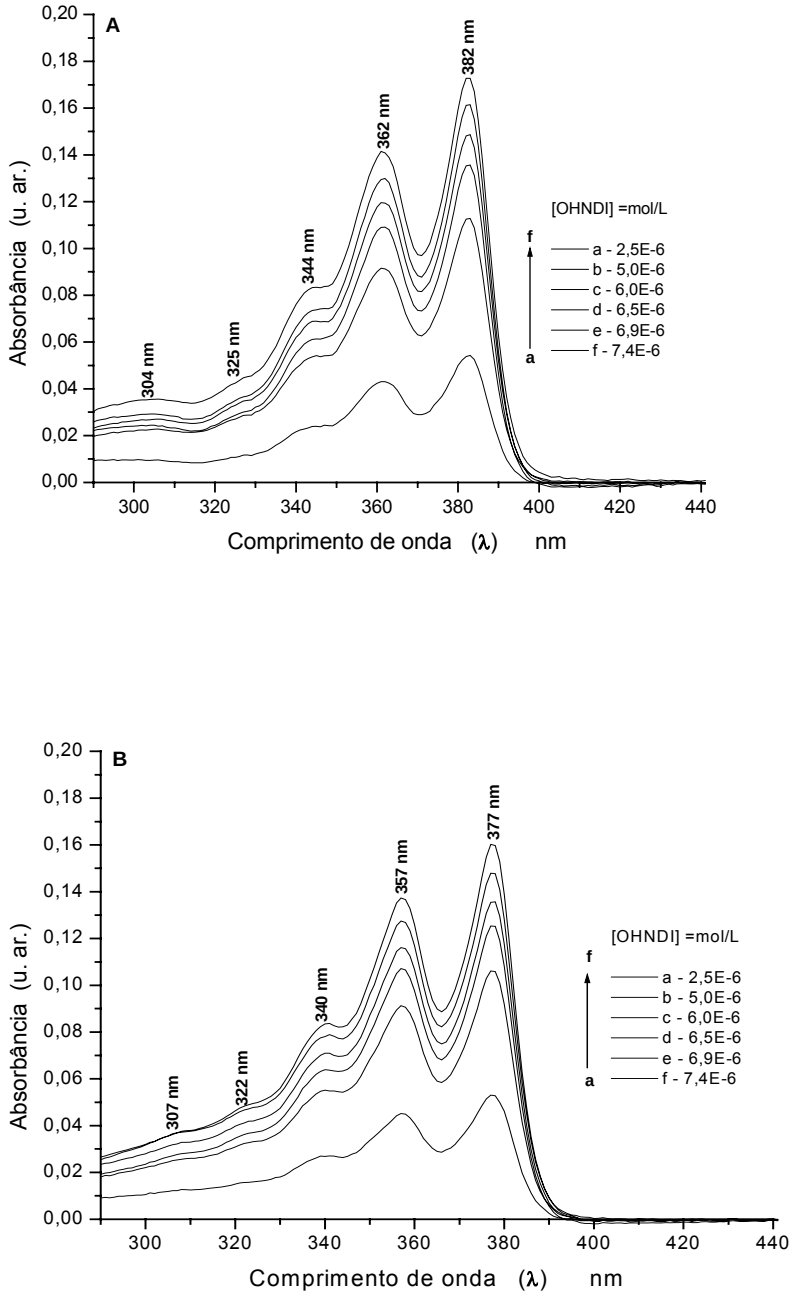

Figura 34 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do OHNDI (A) H_2O; (B) EtOH

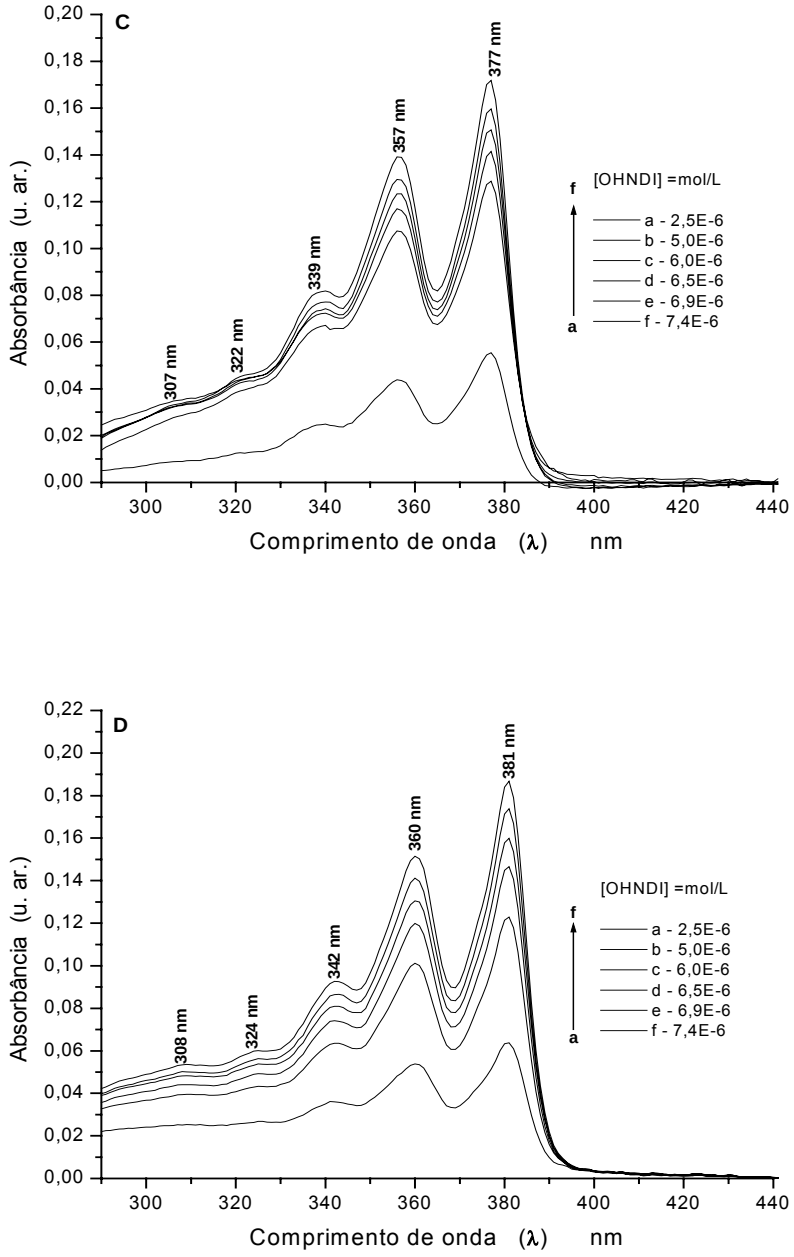

Figura 35 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do OHNDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

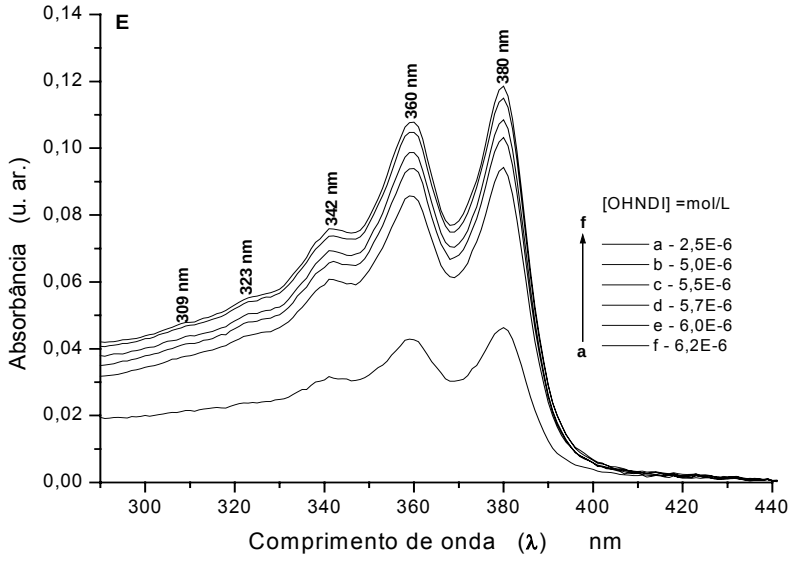

Figura 36 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do OHNDI (E) NNDA

Nas figuras 37, 38 e 39 estão apresentados os gráficos com as regressões lineares para a determinação das absortividades molares (ε_{max}) do OHNDI para os três λ_{max} das bandas com maiores intensidades.

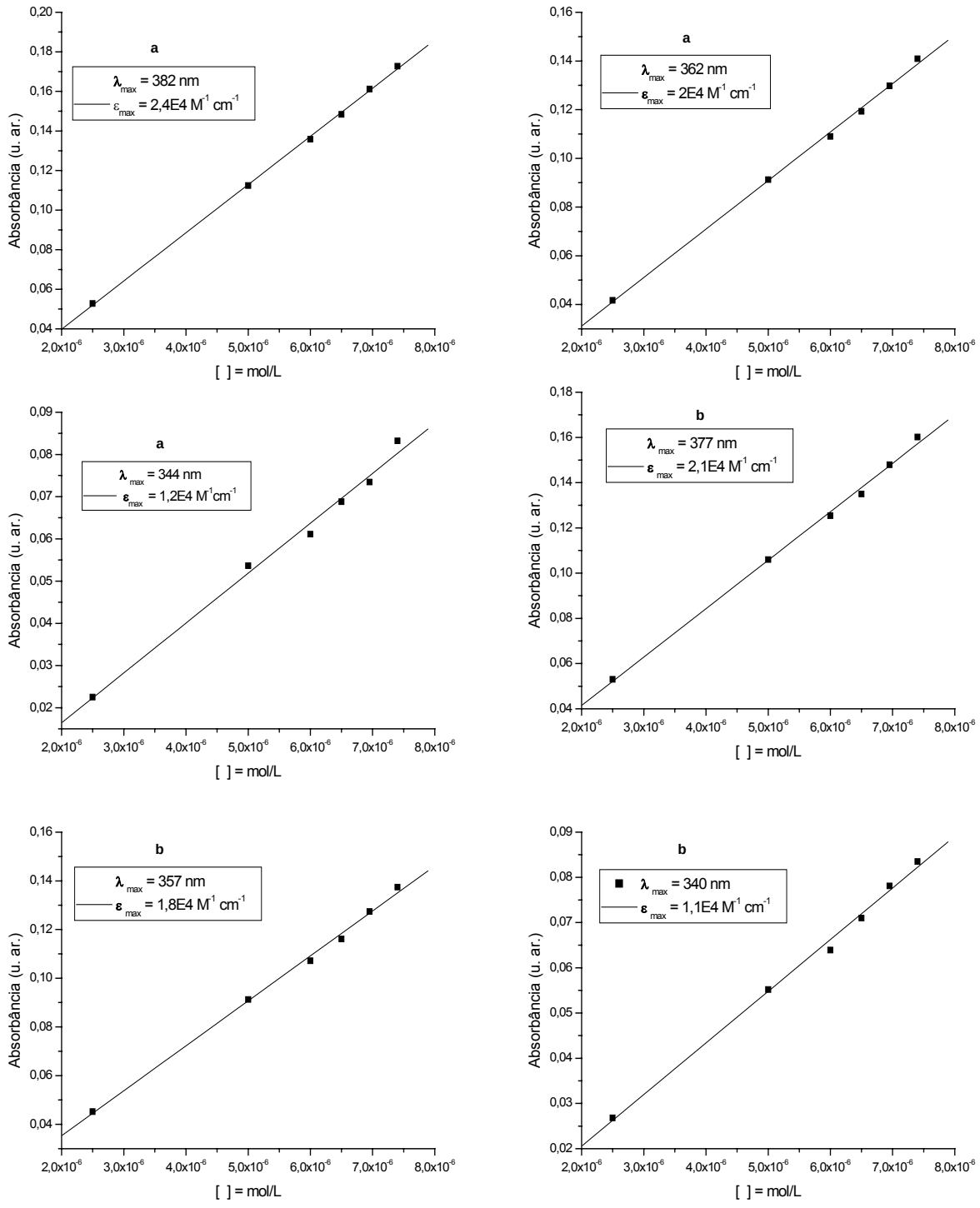

Figura 37 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do OHNDI (a) H2O; (b) EtOH

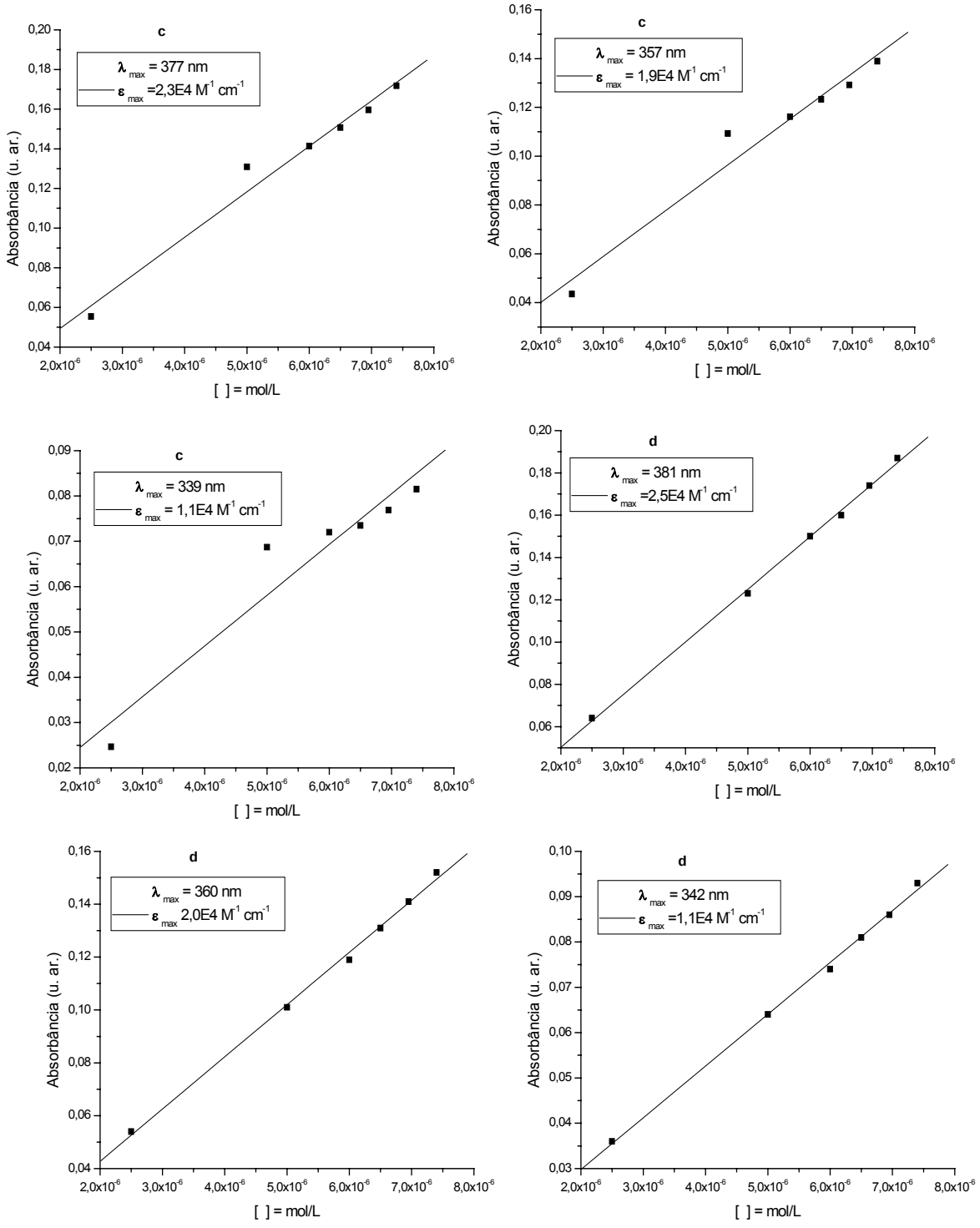

Figura 38– Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do OHNDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

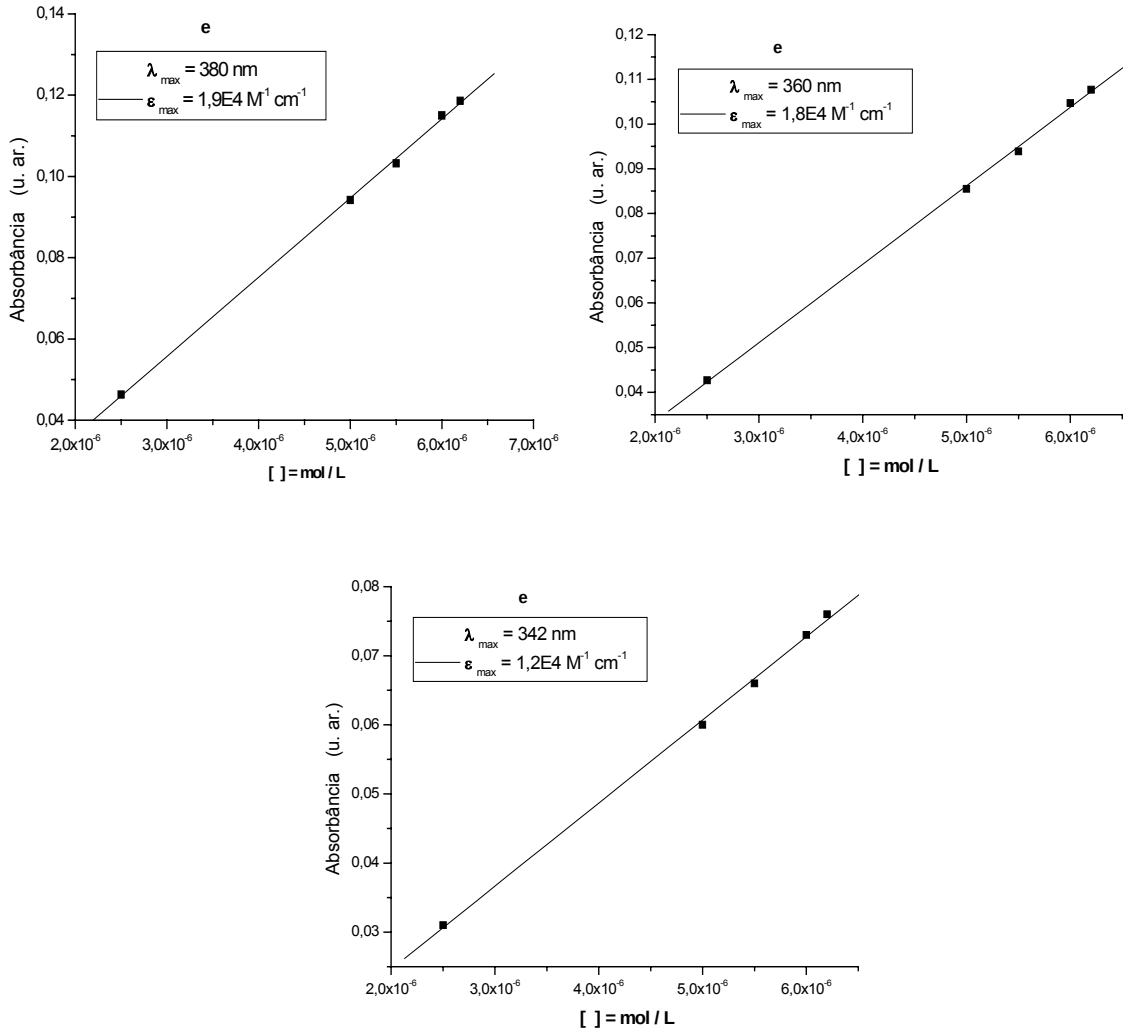

Figura 39 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do OHNDI (e) NNDA

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o OHNDI.

A tabela 29 mostra os valores calculados de ΔE (Kcal / mol), através da equação 1, para o composto 4 (OHNDI).

Tabela 29 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 4 – OHNDI – em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4	ΔE^4 (kcal/mol) λ_4 e λ_5
H_2O	382	362	344	325	304	4,1	4,1	4,9	6,1
EtOH	377	357	340	322	307	4,2	4,0	4,7	4,4
CH_3CN	377	357	339	322	307	4,2	4,3	4,4	4,4
$CHCl_3$	381	360	342	324	308	4,3	4,2	4,7	4,6
NNDA	380	360	342	323	309	4,1	4,2	4,9	4,1

Assim também para o composto 4 (OHNDI), através de seus espectros de absorção, representados nas figuras 34, 35 e 36 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas mais intensas. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3), para os cinco solventes utilizados, estão apresentados nas tabelas 30, 31, 32, 33 e 34.

Tabela 30 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do OHNDI em H_2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 382 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 362 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 344 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0528	0,0417	0,0225	1,3	2,4
5,0E-6	0,1124	0,0913	0,05364	1,2	2,1
6,0E-6	0,1358	0,109	0,0611	1,2	2,2
6,5E-6	0,1484	0,1193	0,0688	1,2	2,2
6,9E-6	0,1612	0,1298	0,07347	1,2	2,2
7,4E-6	0,1727	0,1409	0,0832	1,2	2,1

Tabela 31 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do OHNDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 377 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 357 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,053	0,0452	0,0268	1,2	2,0
5,0E-6	0,106	0,0913	0,0552	1,2	2,0
6,0E-6	0,1254	0,1072	0,0639	1,2	2,0
6,5E-6	0,135	0,1161	0,071	1,2	2,0
6,9E-6	0,1479	0,1274	0,0781	1,2	1,9
7,4E-6	0,1602	0,1374	0,0835	1,2	2,0

Tabela 32 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do OHNDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 357 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 339 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0554	0,0435	0,02466	1,3	2,3
5,0E-6	0,1309	0,1093	0,0687	1,2	1,9
6,0E-6	0,1414	0,1162	0,0720	1,2	2,0
6,5E-6	0,1507	0,1233	0,0735	1,2	2,1
6,9E-6	0,1596	0,1292	0,0769	1,2	2,1
7,4E-6	0,1389	0,1389	0,0815	1,2	2,1

Tabela 33 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do OHNDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 381 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,064	0,054	0,036	1,2	1,8
5,0E-6	0,123	0,101	0,064	1,2	1,9
6,0E-6	0,15	0,119	0,074	1,3	2,0
6,5E-6	0,16	0,131	0,081	1,2	2,0
6,9E-6	0,174	0,141	0,086	1,2	2,0
7,4E-6	0,187	0,152	0,093	1,2	2,0

Tabela 34 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do OHNDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0463	0,0427	0,031	1,1	1,5
5,0E-6	0,0942	0,0855	0,06	1,1	1,6
5,5E-6	0,1032	0,0939	0,066	1,1	1,6
5,7E-6	0,1085	0,0987	0,069	1,1	1,6
6,0E-6	0,115	0,1047	0,073	1,1	1,6
6,2E-6	0,1186	0,1077	0,076	1,1	1,6

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 35 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto OHNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,60	0,970
H2O	1,20	2,20	0,962
CH3CN	1,20	2,10	0,895
EtOH	1,20	2,00	0,853
CHCl3	1,20	2,00	0,786

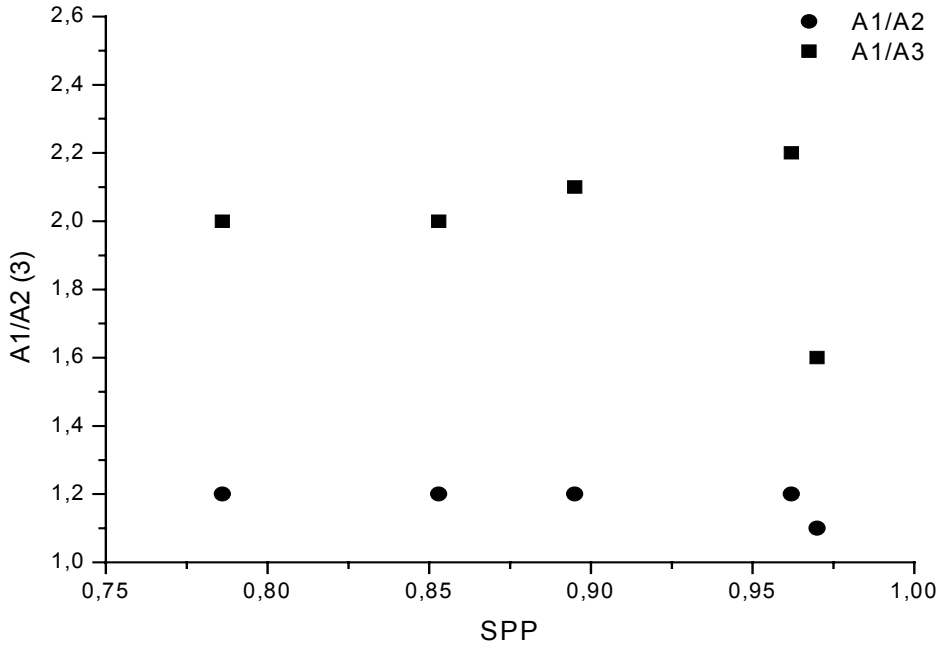

Figura 40 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o OHNDI

Tabela 36 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto OHNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,20	2,20	1,000
EtOH	1,20	2,00	0,654
CH3CN	1,20	2,10	0,460
NNDA	1,10	1,60	0,377
CHCl3	1,20	2,00	0,259

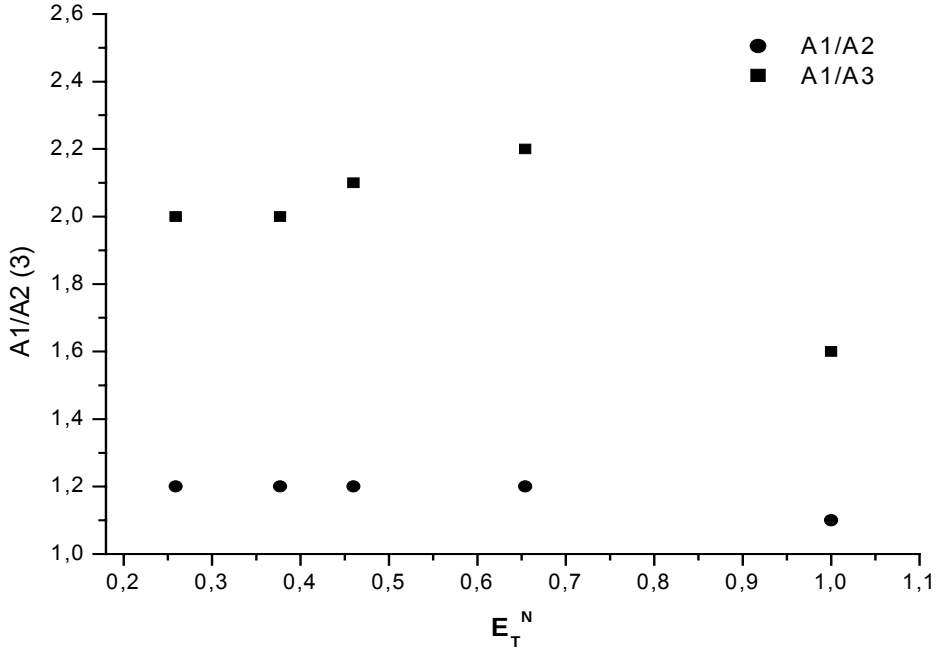

Figura 41 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o OHNDI

4.1.5 – Composto 5 – DMNDI (N,N'- (N,N'-dimetiletilenodiamina)-1,4,5,8-di-naftalimida)

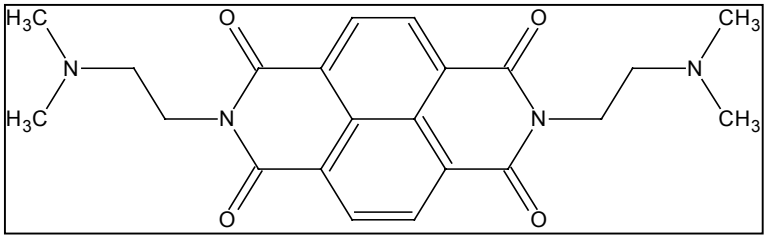

Figura 42 – Representação da estrutura química do DMNDI

Tabela 37 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do DMNDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)
EtOH	378	4,3E4	358	3,2 E4	340	1,8E4	323	304
CH_3CN	377	4,3E4	357	3,9E4	340	2,4E4	320	305
$CHCl_3$	381	3,9E4	360	3,7E4	342	2,0E4	324	305
NNDA	380	3,4E3	360	2,9E4	342	2,0E4	323	306
H_2SO_4	392	4,1E4	370	3,4E4	350	1,9E4	296	283
H_2O	380	5,0E4	360	4,0E4	342	2,3E4	324	308

Nas figuras 43, 44 e 45 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do DMNDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

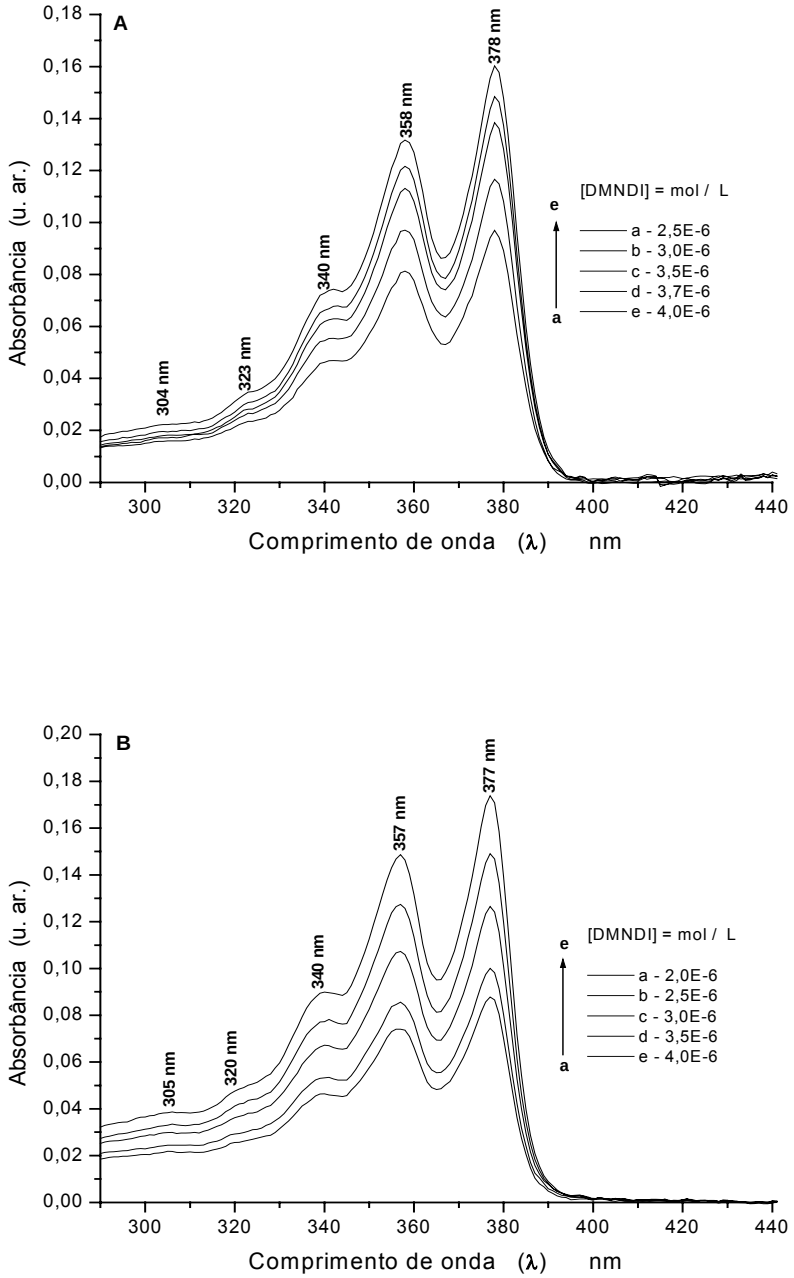

Figura 43 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DMNDI (A) EtOH; (B) CH_3CN

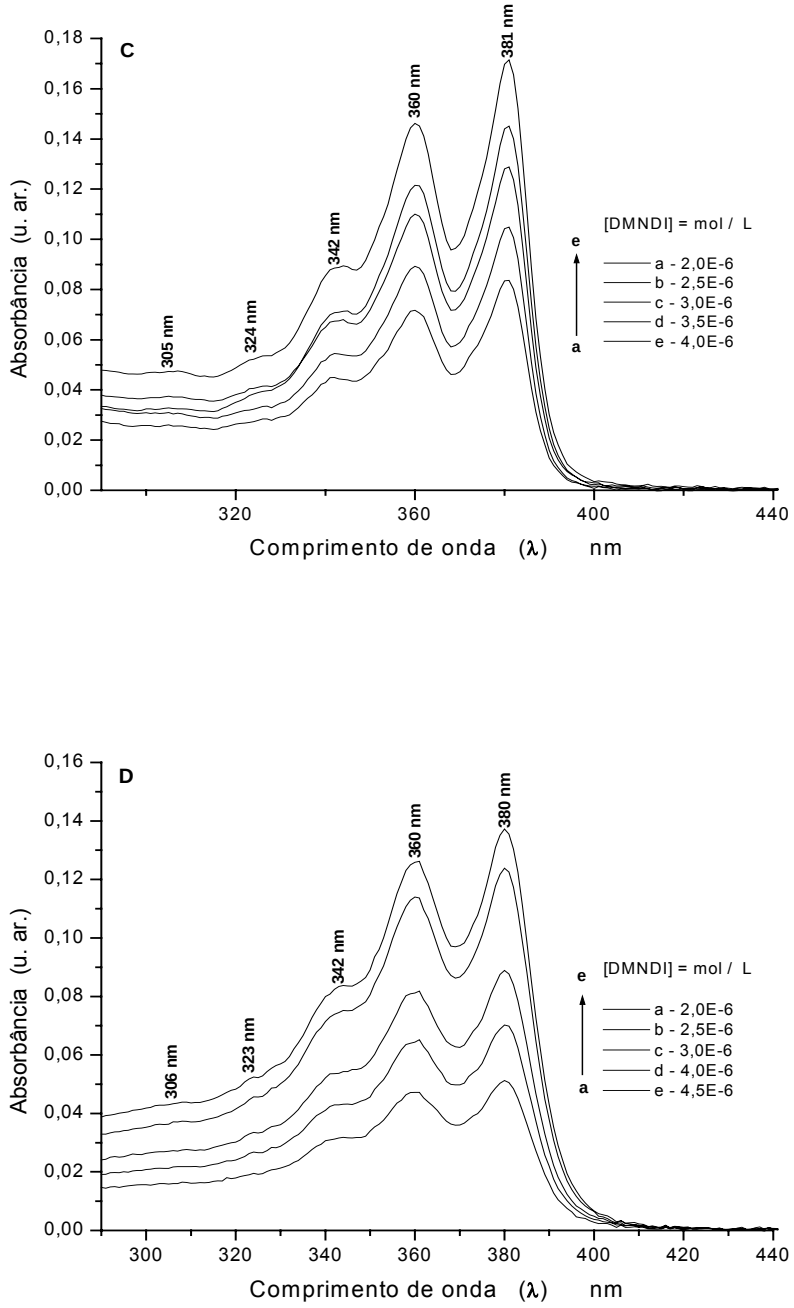

Figura 44 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DMNDI (C) $CHCl_3$; (D) NNDA

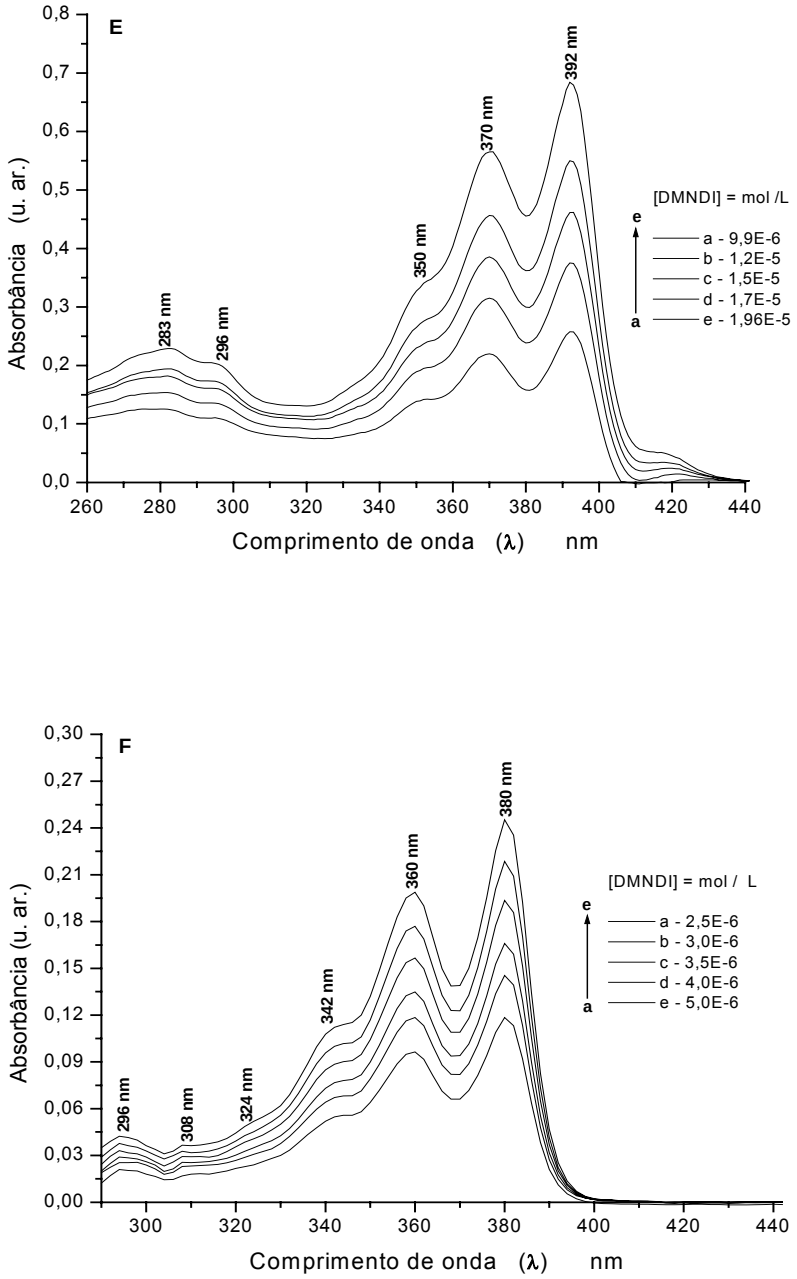

Figura 45 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DMNDI (E) H_2SO_4; (F) H_2O

Da mesma forma que foi feito para os compostos anteriores, os valores das absortividades molares (ε_{max}) foram determinados através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para todos os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados.

Nas figuras 46, 47 e 48 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos $\varepsilon_{max.}$

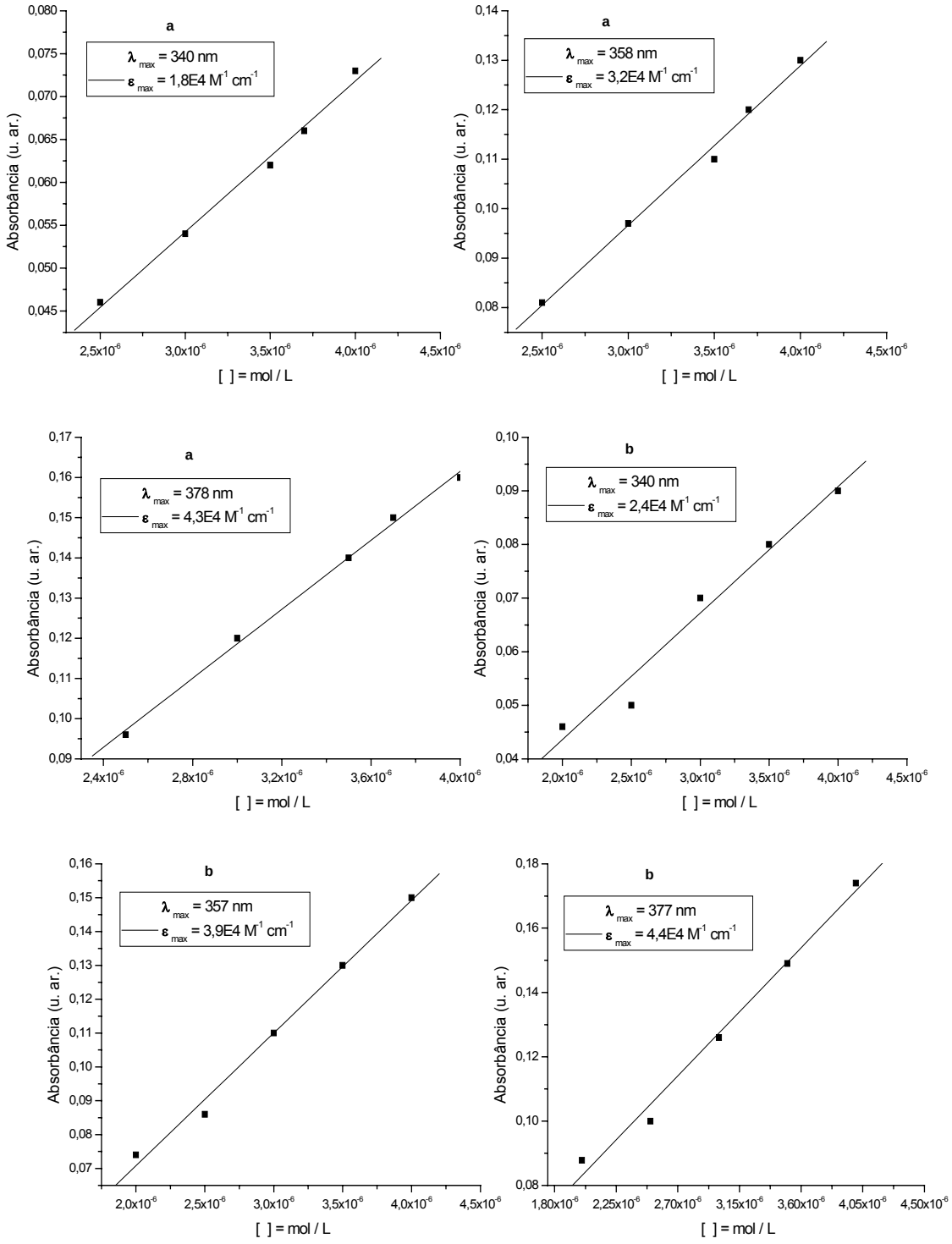

Figura 46 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DMNDI (a) EtOH; (b) CH3CN

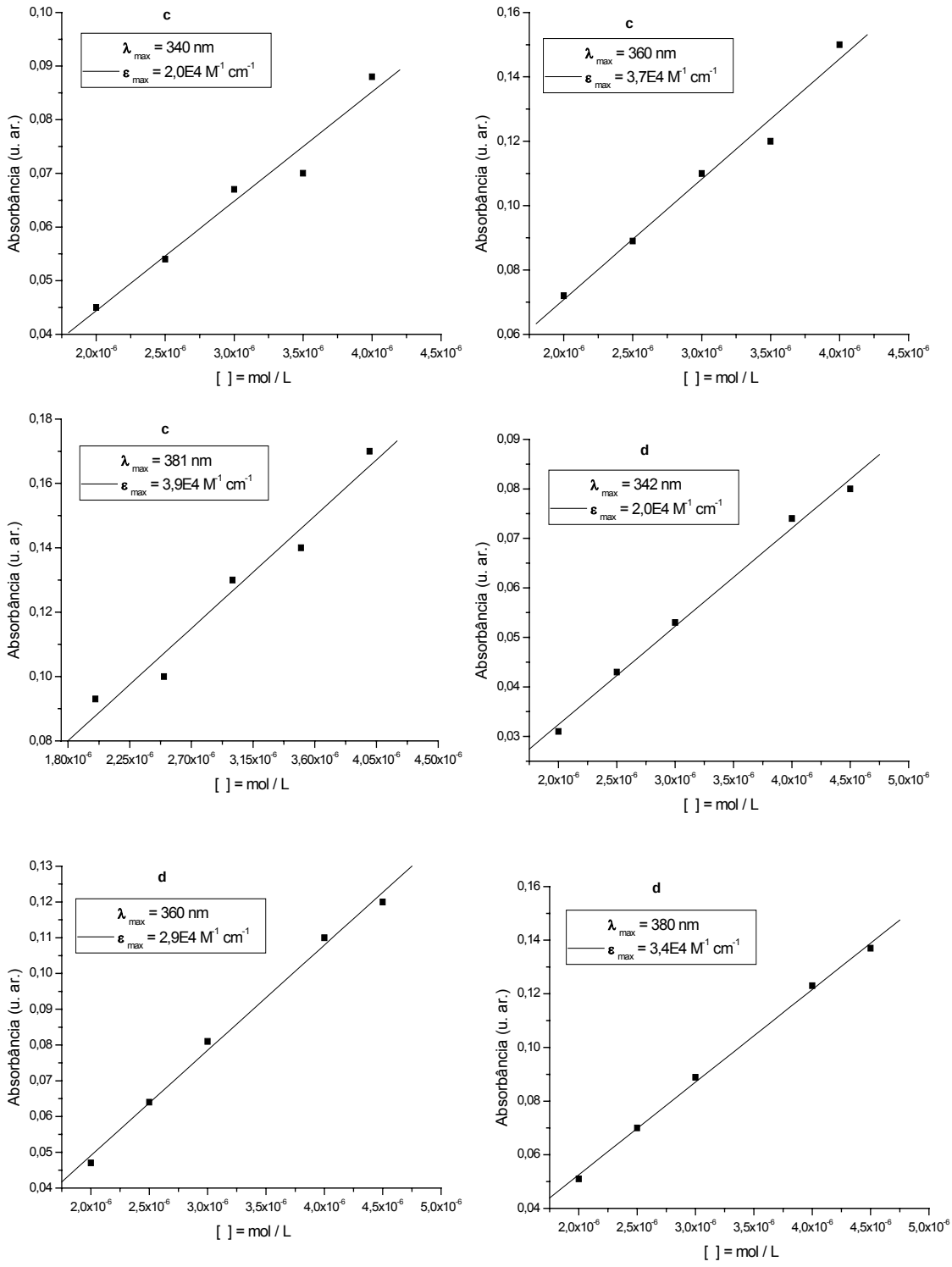

Figura 47 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DMNDI (c) $CHCl_3$; (d) NNDA

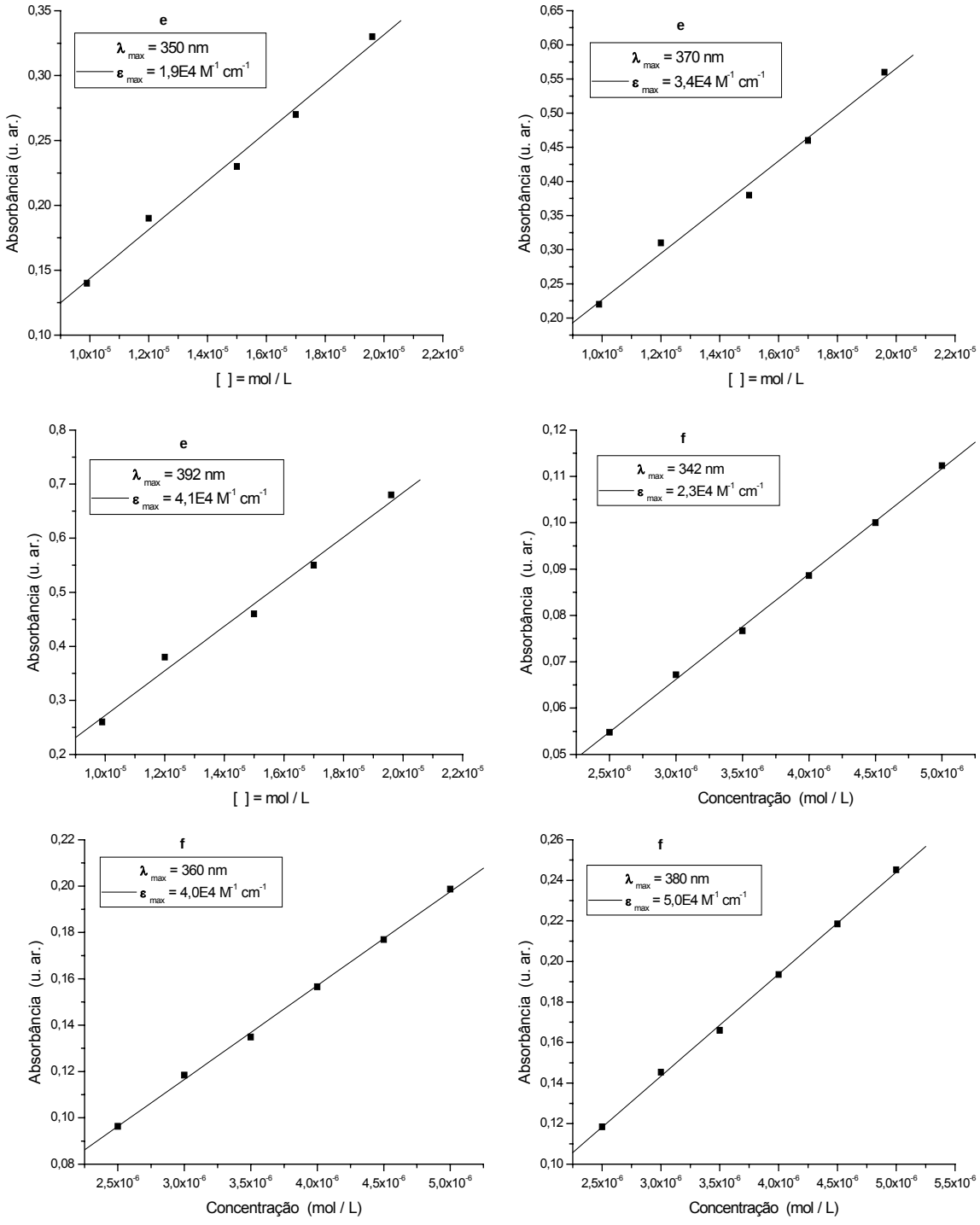

Figura 48 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DMNDI (e) H_2SO_4; (f) H_2O

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o DMNDI.

Os valores de ΔE foram calculados através da **Equação (18)** de forma análoga aos demais compostos . Os valores de ΔE estão apresentados na tabela 38.

Tabela 38 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 5 – DMNDI – em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4	ΔE^4 (kcal/mol) λ_4 e λ_5
EtOH	378	358	340	323	304	4,2	4,2	4,4	5,6
CH_3CN	377	357	340	320	305	4,2	4,0	5,3	4,0
$CHCl_3$	381	360	342	324	305	4,3	4,2	4,7	5,5
NNDA	380	360	342	323	306	4,1	4,2	4,9	5,0
H_2SO_4	392	370	350	296	283	4,3	4,4	14,9	4,5
H_2O	380	360	342	324	308	4,1	4,2	4,7	4,6

Também para o composto 5 (DMNDI), através de seus espectros de absorção, representados nas figuras 43, 44 e 45 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas mais intensas. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3), para os seis solventes utilizados, estão apresentados nas tabelas 39, 40, 41, 42, 43 e 44.

Tabela 39 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 378 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 358 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,096	0,081	0,046	1,2	2,1
3,0E-6	0,12	0,097	0,054	1,2	2,2
3,5E-6	0,14	0,11	0,062	1,3	2,2
3,7E-6	0,15	0,12	0,066	1,3	2,3
4,0E-6	0,16	0,13	0,073	1,2	2,2

Tabela 40 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 377 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 357 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,0E-6	0,0878	0,074	0,046	1,2	1,9
2,5E-6	0,10	0,086	0,05	1,2	2,0
3,0E-6	0,126	0,11	0,07	1,1	1,8
3,5E-6	0,149	0,13	0,08	1,2	1,9
4,0E-6	0,174	0,15	0,09	1,1	1,9

Tabela 41– Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 381 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,0E-6	0,081	0,072	0,045	1,2	1,8
2,5E-6	0,10	0,089	0,054	1,1	1,8
3,0E-6	0,13	0,11	0,067	1,2	1,9
3,5E-6	0,14	0,12	0,07	1,2	2,0
4,0E-6	0,17	0,15	0,088	1,1	1,9

Tabela 42 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,0E-6	0,051	0,047	0,031	1,1	1,6
2,5E-6	0,070	0,064	0,043	1,1	1,6
3,0E-6	0,0889	0,081	0,053	1,1	1,7
4,0E-6	0,123	0,11	0,074	1,1	1,7
4,5E-6	0,137	0,12	0,08	1,1	1,7

Tabela 43 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em H_2SO_4.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 392 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 370 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 350 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
9,9E-6	0,26	0,22	0,14	1,2	1,9
1,2E-5	0,38	0,31	0,19	1,2	2,0
1,5E-5	0,46	0,38	0,23	1,2	2,0
1,7E-5	0,55	0,46	0,27	1,2	2,0
1,9E-5	0,68	0,56	0,33	1,2	2,1

Tabela 44 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DMNDI em H_2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,1184	0,0963	0,0548	1,3	2,2
3,0E-6	0,1454	0,1184	0,0672	1,3	2,2
3,5E-6	0,166	0,1349	0,0767	1,2	2,2
4,0E-6	0,1935	0,1566	0,0886	1,2	2,2
4,5E-6	0,2185	0,1769	0,1	1,2	2,2
5,0E-6	0,2452	0,1987	0,1123	1,2	2,2

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 45 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto DMNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,70	0,970
H2O	1,20	2,20	0,962
CH3CN	1,20	1,90	0,895
EtOH	1,20	2,20	0,853
CHCl3	1,20	1,90	0,786

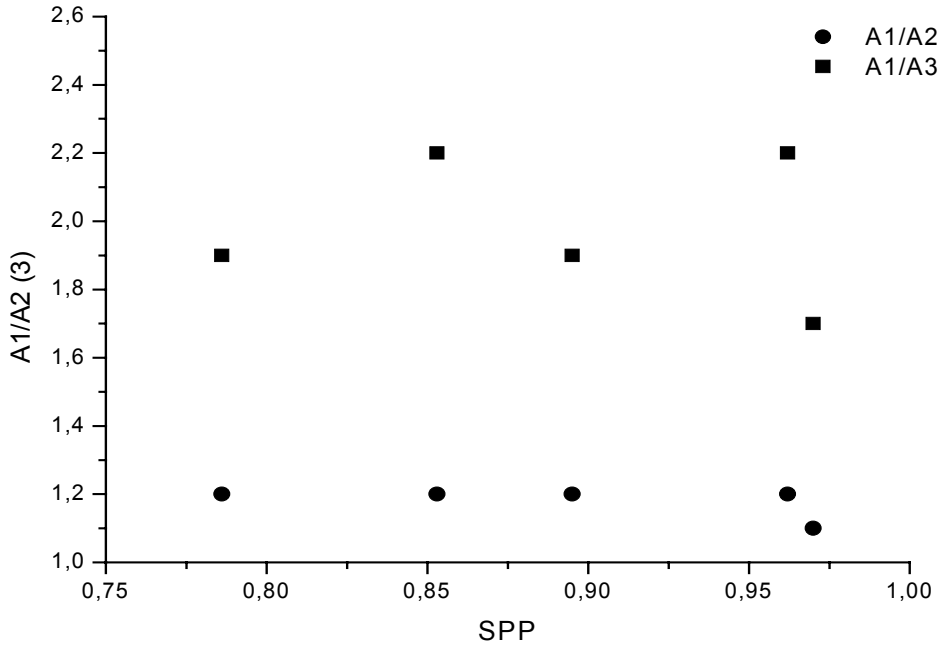

Figura 49 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o DMNDI

Tabela 46 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto DMNDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,20	2,20	1,000
EtOH	1,20	2,20	0,654
CH3CN	1,20	1,90	0,46
NNDA	1,10	1,70	0,377
CHCl3	1,20	1,90	0,259

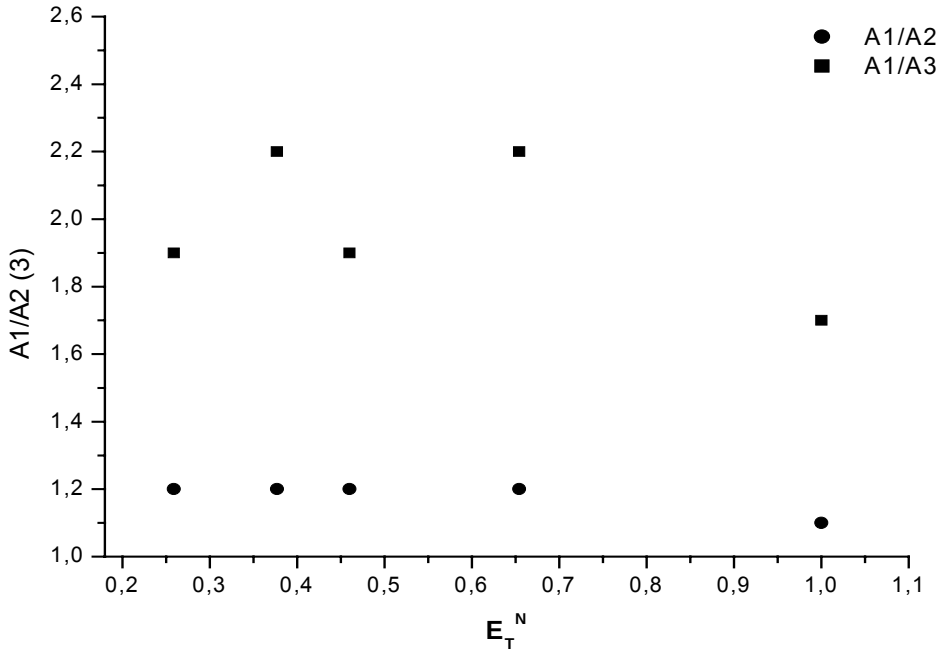

Figura 50 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o DMNDI

4.1.6– Composto 6– DANDI (N,N'- amino-1,4,5,8-di-naftalimida)

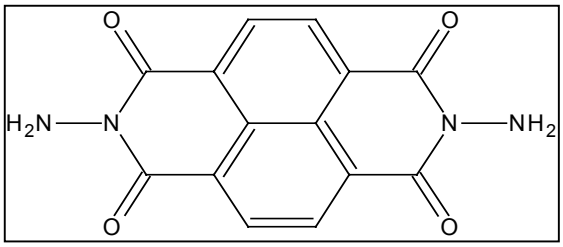

Figura 51 - Representação da estrutura química do DANDI

Tabela 47 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do DANDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
H_2O	381	1,2E4	360	1,2E4	344	9,1E3
EtOH	377	1,2E4	357	1,4E4	340	1,1E4
CH_3CN	376	1,3E4	356	1,4E4	340	1,1E4
$CHCl_3$	380	1,3E4	359	1,4E4	343	1,1E4
NNDA	380	6,5E3	359	8,4E3	342	6,9E3
H_2SO_4	381	1,1E4	360	9,3E3	342	5,4E3

Nas figuras 52, 53 e 54 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do DANDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com diferentes polaridades.

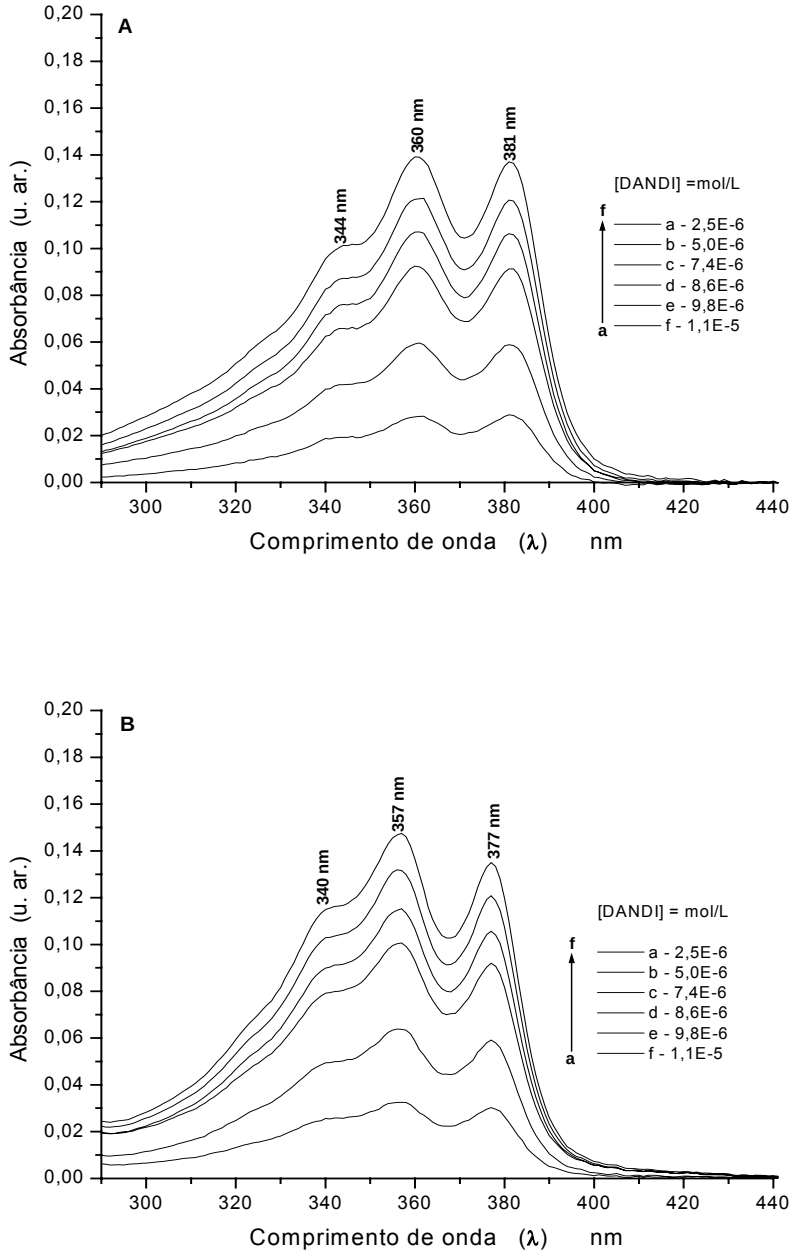

Figura 52 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DANDI (A) H_2O; (B) EtOH

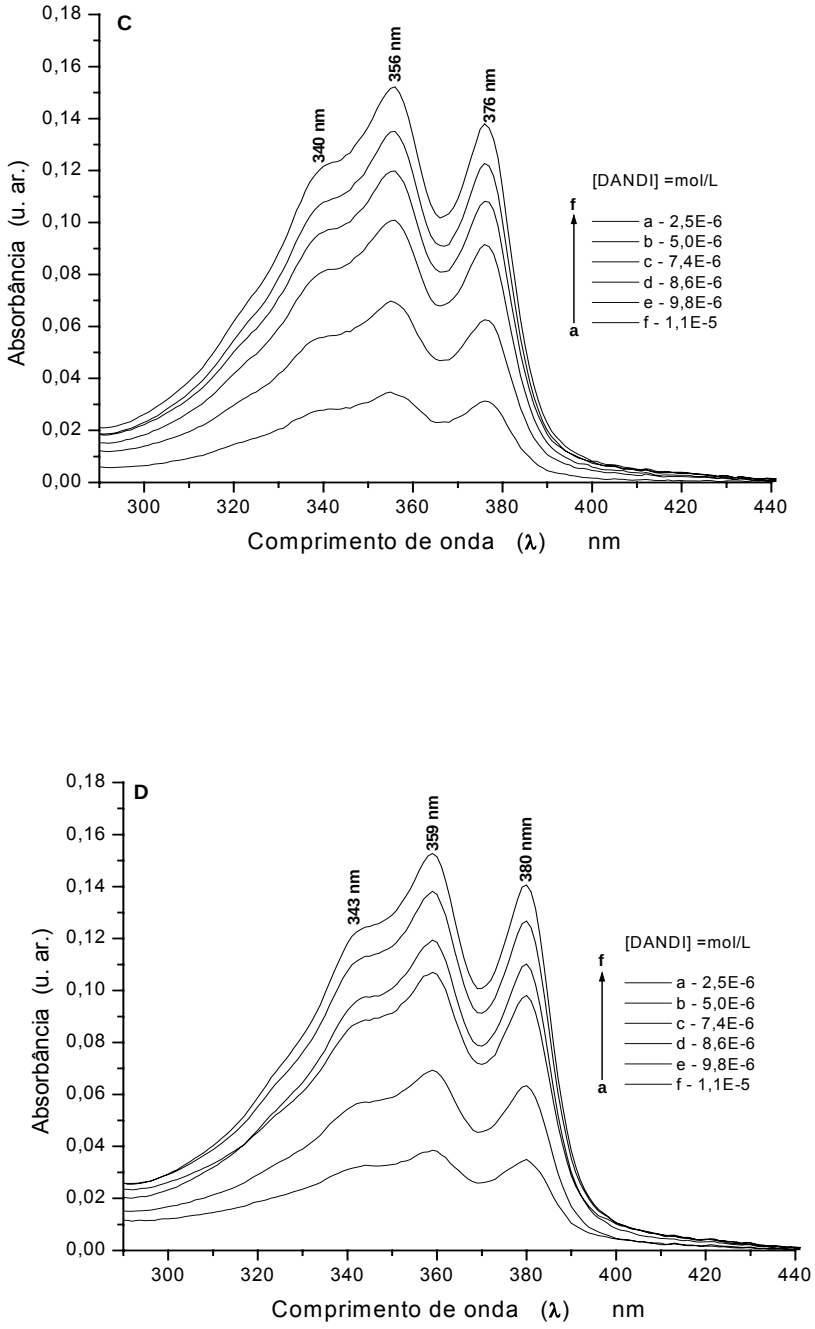

Figura 53 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DANDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

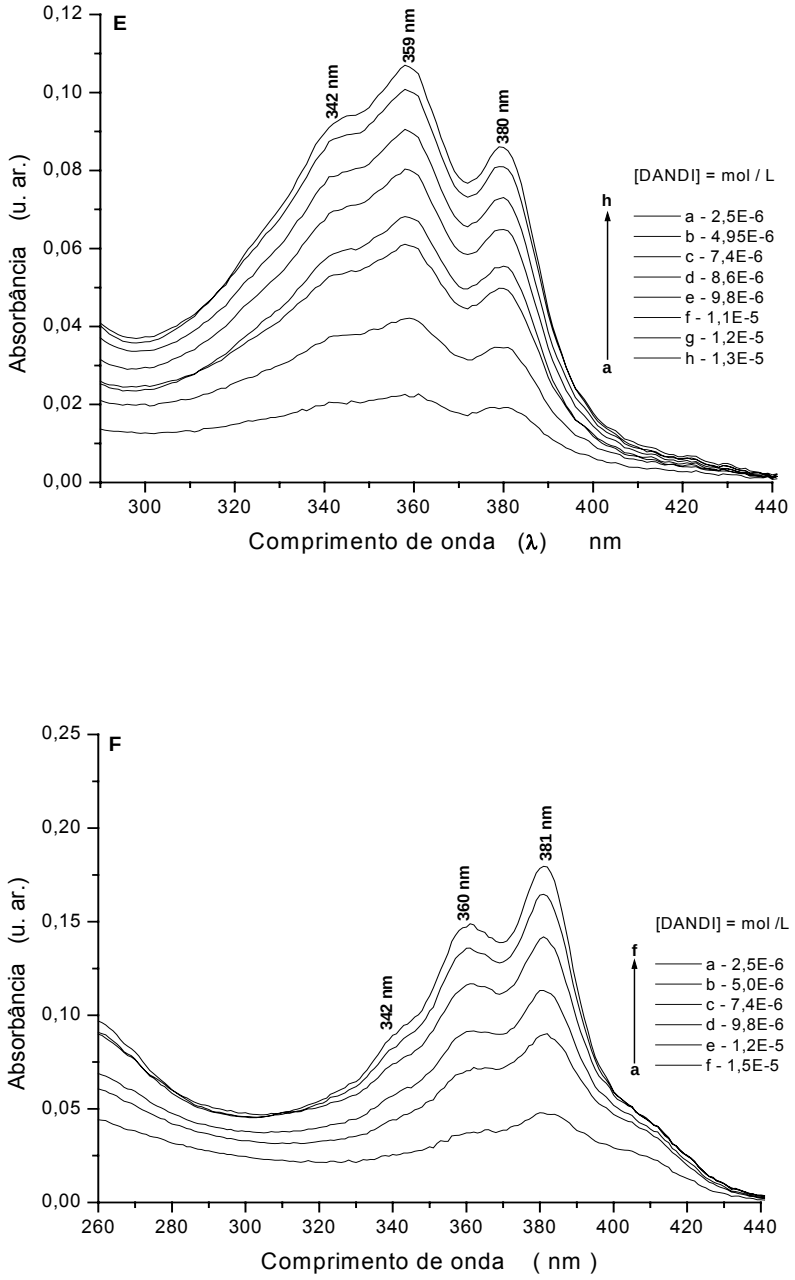

Figura 54 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do DANDI (E) NNDA; (F) H_2SO_4

Nas figuras 55, 56 e 57 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação das absortividades molares (ε_{max}).

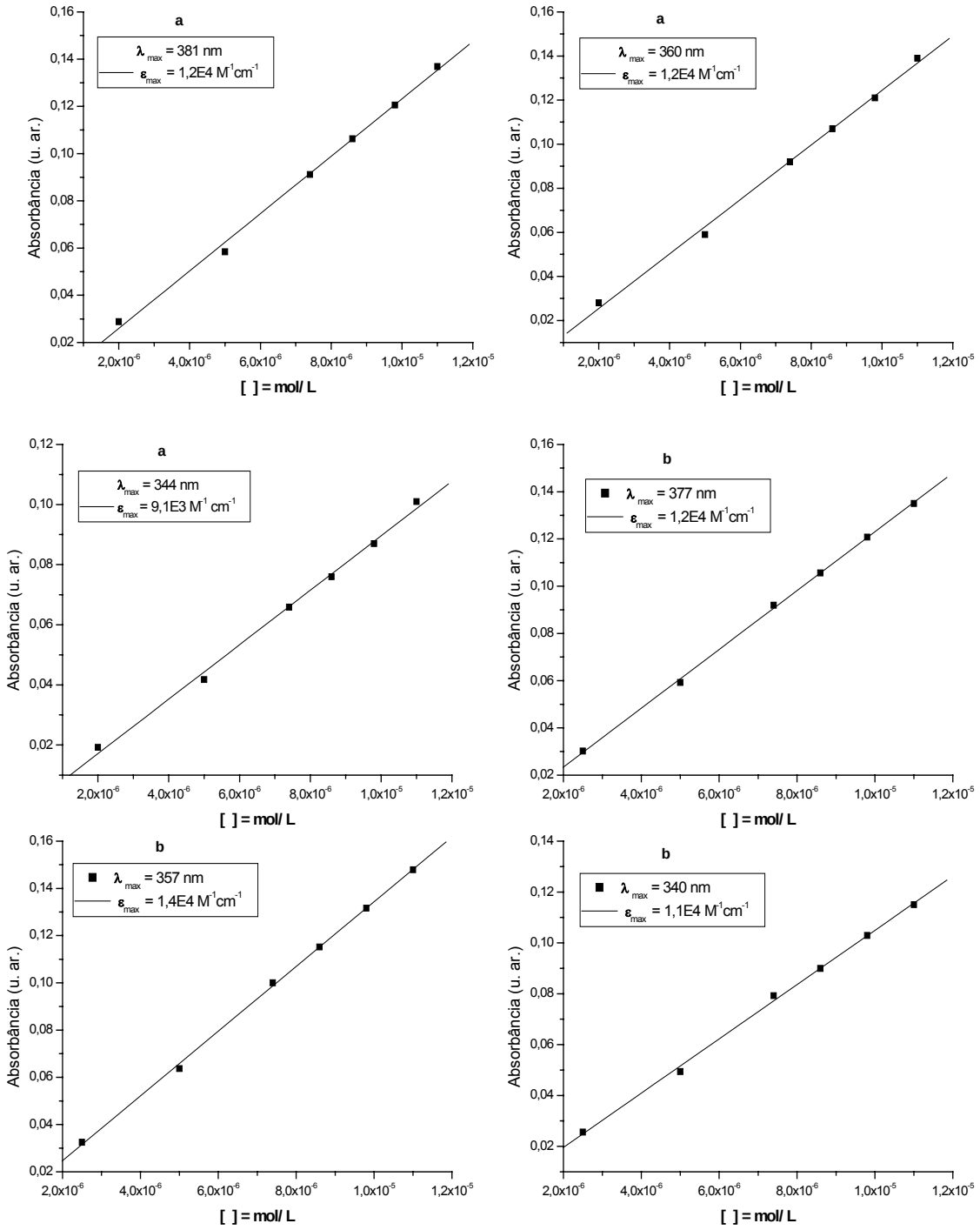

Figura 55 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DANDI (a) H2O; (b) EtOH

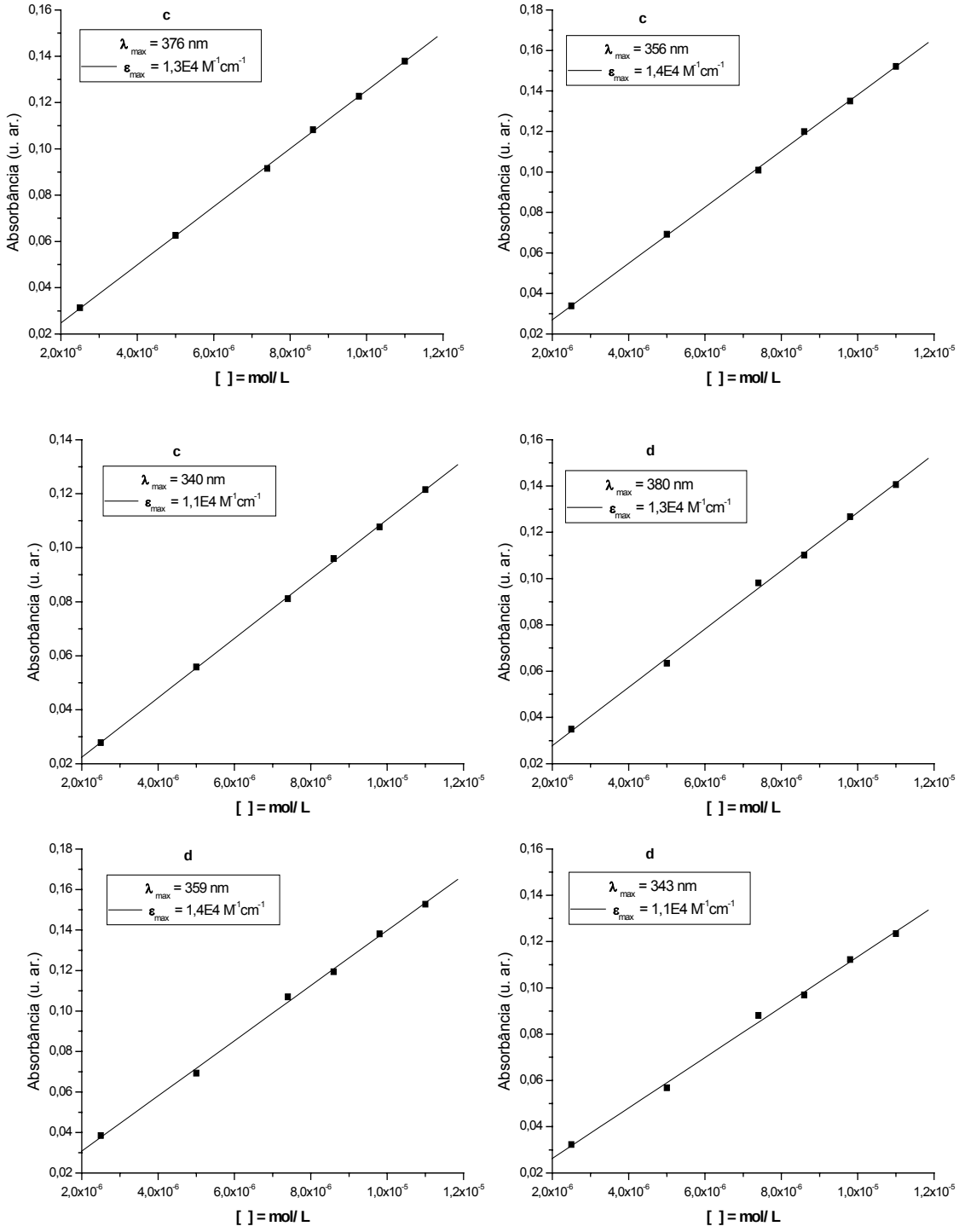

Figura 56 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DANDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

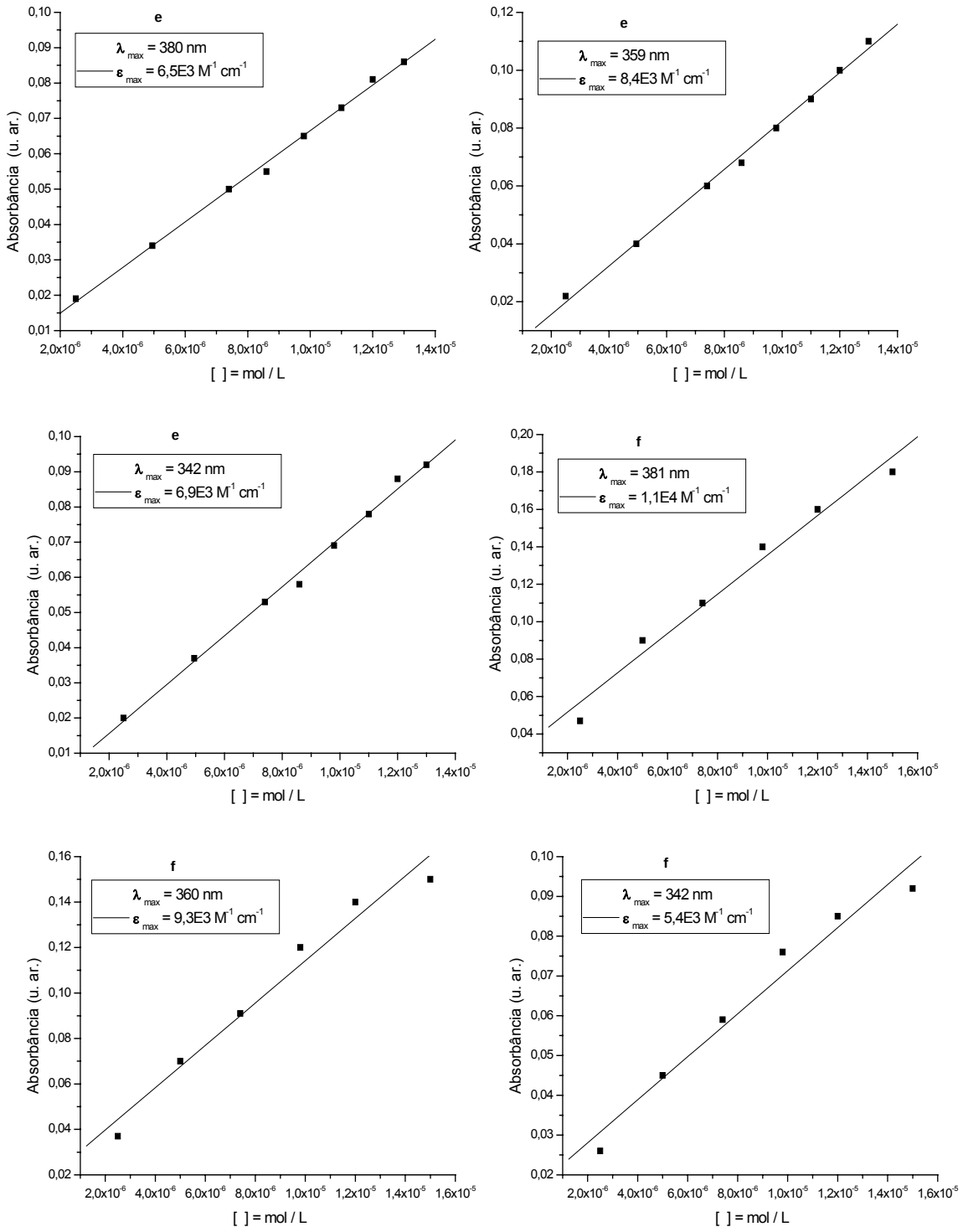

Figura 57 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do DANDI (e) NNDA; (f) H_2SO_4

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o DANDI.

A tabela 48 mostra os valores calculados de ΔE (Kcal / mol), através da equação 18, para o composto 6 (DANDI).

Tabela 48 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 6 – DANDI - em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3
H2O	381	360	344	4,3	3,6
EtOH	377	357	340	4,2	4,0
CH3CN	376	356	340	4,2	3,8
CHCl3	380	359	343	4,4	3,7
NNDA	380	359	342	4,4	3,9
H2SO4	381	360	342	4,3	4,2

Também para o composto 6 (DANDI), através de seus espectros de absorção, representados nas figuras 52, 53 e 54 obtivemos valores de absorbâcia máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas mais intensas. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3), para os seis solventes utilizados, estão apresentados nas tabelas 49, 50, 51, 52, 53 e 54.

Tabela 49 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em H_2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 381 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 360 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 344 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0288	0,028	0,0192	1,0	1,4
5,0E-6	0,0584	0,059	0,0418	1,0	1,4
7,4E-6	0,0912	0,092	0,0659	1,0	1,4
8,6E-6	0,1063	0,107	0,076	1,0	1,4
9,8E-6	0,1206	0,121	0,087	1,0	1,4
1,1E-5	0,1369	0,139	0,101	1,0	1,4

Tabela 50 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 377 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 357 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0302	0,0325	0,0256	0,9	1,2
5,0E-6	0,0592	0,0637	0,0494	0,9	1,2
6,0E-6	0,0919	0,100	0,0792	0,9	1,2
6,5E-6	0,1056	0,1152	0,0899	0,9	1,2
6,9E-6	0,1208	0,1316	0,1029	0,9	1,2
7,4E-6	0,135	0,1479	0,115	0,9	1,2

Tabela 51 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 376 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 356 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0313	0,0339	0,0278	0,9	1,0
5,0E-6	0,0626	0,0692	0,0558	0,9	1,0
7,4E-6	0,09149	0,101	0,0811	0,9	1,0
8,6E-6	0,1082	0,12	0,096	0,9	1,0
9,8E-6	0,1227	0,135	0,1077	0,9	1,0
1,1E-5	0,1379	0,1521	0,1215	0,9	1,0

Tabela 52 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 359 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 343 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0349	0,03848	0,0323	1,1	0,9
5,0E-6	0,0634	0,06931	0,0568	1,1	0,9
7,4E-6	0,0981	0,1069	0,0881	1,1	0,9
8,6E-6	0,1101	0,1194	0,0969	1,1	0,9
9,8E-6	0,1267	0,1381	0,1122	1,1	0,9
1,1E-5	0,1406	0,1527	0,1234	1,1	0,9

Tabela 53 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 380 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 359 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,019	0,0219	0,020	0,9	0,9
5,0E-6	0,034	0,04	0,037	0,9	0,9
7,4E-6	0,050	0,06	0,053	0,8	0,9
8,6E-6	0,055	0,068	0,058	0,8	0,9
9,8E-6	0,065	0,08	0,069	0,8	0,9
1,1E-5	0,073	0,09	0,078	0,8	0,9
1,2E-5	0,081	0,1	0,088	0,8	0,9
1,3E-5	0,086	0,11	0,092	0,8	0,9

Tabela 54 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do DANDI em H_2SO_4.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 381 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 360 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 342 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,047	0,037	0,026	1,3	1,8
5,0E-6	0,09	0,07	0,045	1,3	2,0
7,4E-6	0,11	0,091	0,059	1,2	1,9
9,8E-6	0,14	0,12	0,076	1,2	1,8
1,2E-5	0,16	0,14	0,085	1,1	1,9
1,5E-5	0,18	0,15	0,092	1,2	1,9

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 55 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto DANDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	0,80	0,90	0,970
H2O	1,00	1,40	0,962
CH3CN	0,90	1,00	0,895
EtOH	0,90	1,20	0,853
CHCl3	1,10	0,90	0,786

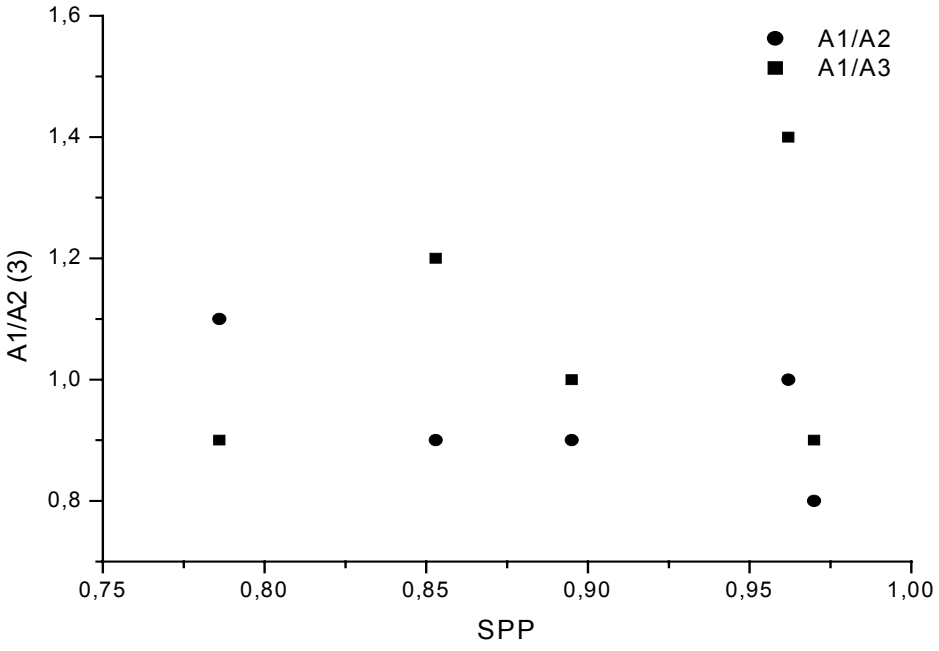

Figura 58 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o DANDI

Tabela 56 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto DANDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,00	1,40	1,000
EtOH	0,90	1,20	0,654
CH3CN	0,90	1,00	0,46
NNDA	0,80	0,90	0,377
CHCl3	1,10	0,90	0,259

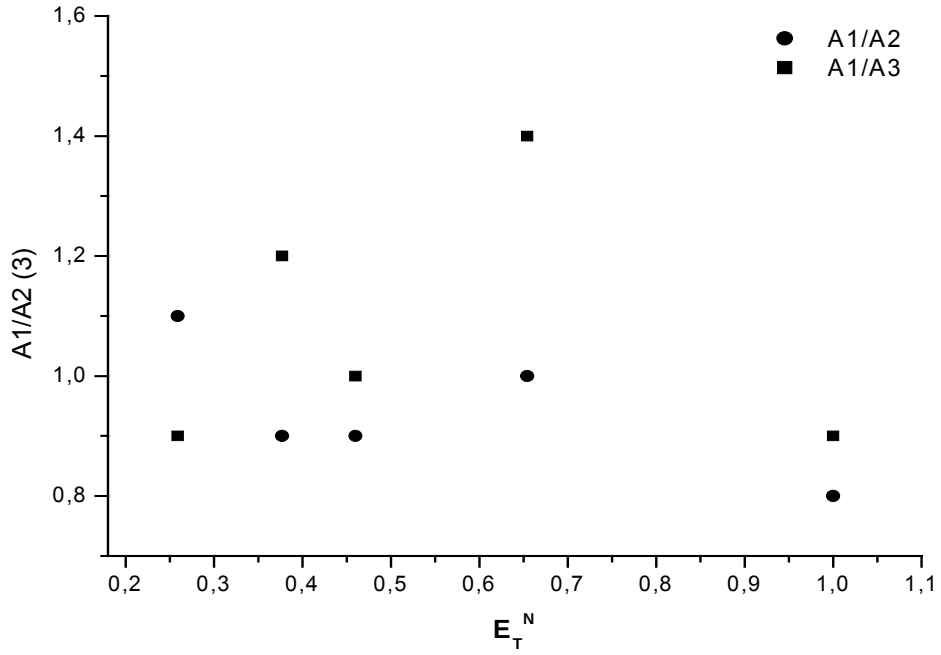

Figura 59 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o DANDI

4.1.7 – Composto 7 – NDI (N,N'- 1,4,5,8-di-naftalimida)

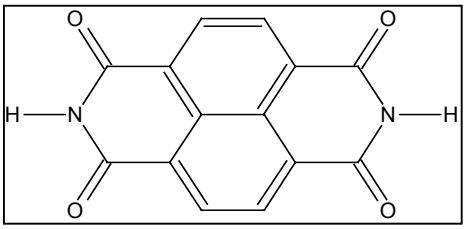

Figura 60 – Representação da estrutura química do NDI

Tabela 57 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do NDI em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4(nm)
H_2O	380	1,1E4	359	1,0E4	340	6,4E3	-
EtOH	374	1,6E4	355	1,5E4	338	9,7E3	-
CH_3CN	373	1,7E4	354	1,5E4	336	1,0E4	319
$CHCl_3$	377	1,7E4	356	1,6E4	340	9,9E3	321
NNDA	377	1,6E4	357	1,5E4	340	1,0E4	322

Nas figuras 61, 62 e 63 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do NDI com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

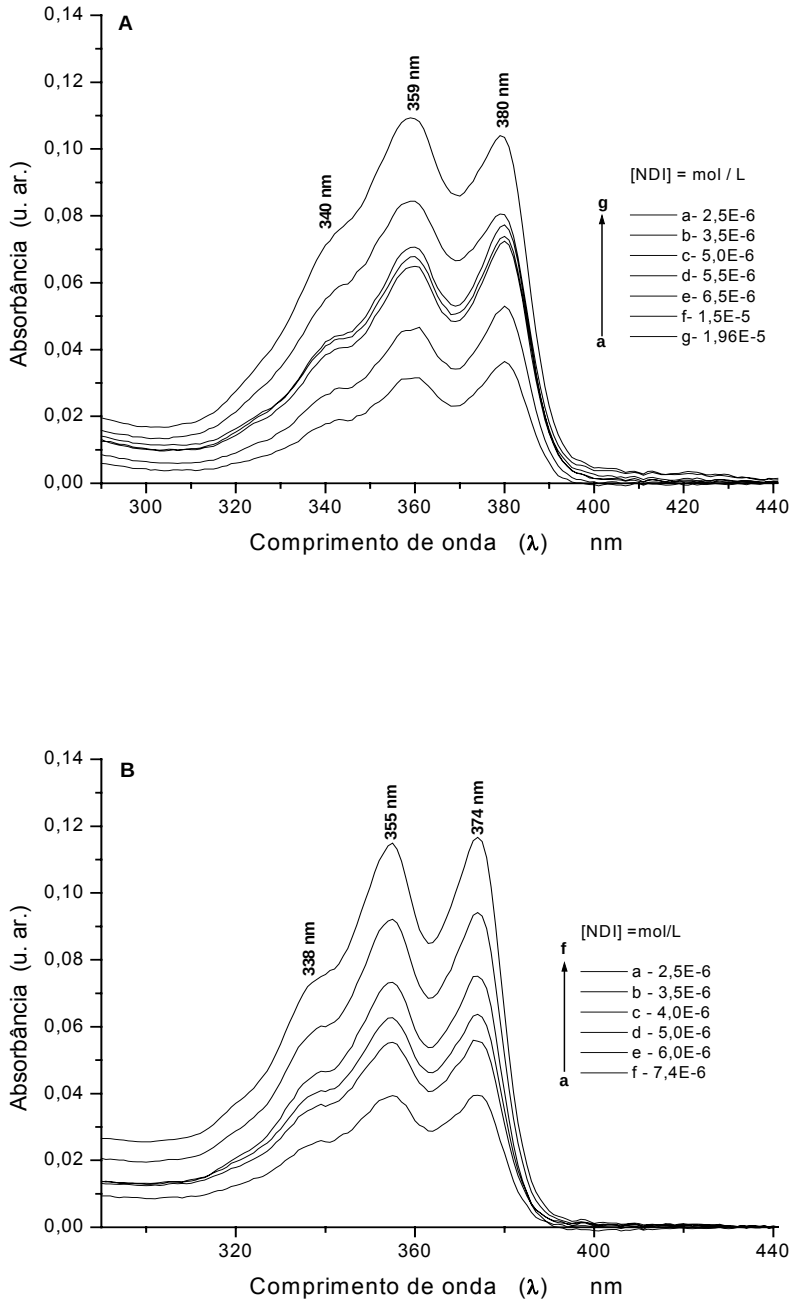

Figura 61 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do NDI (A) H_2O; (B) EtOH

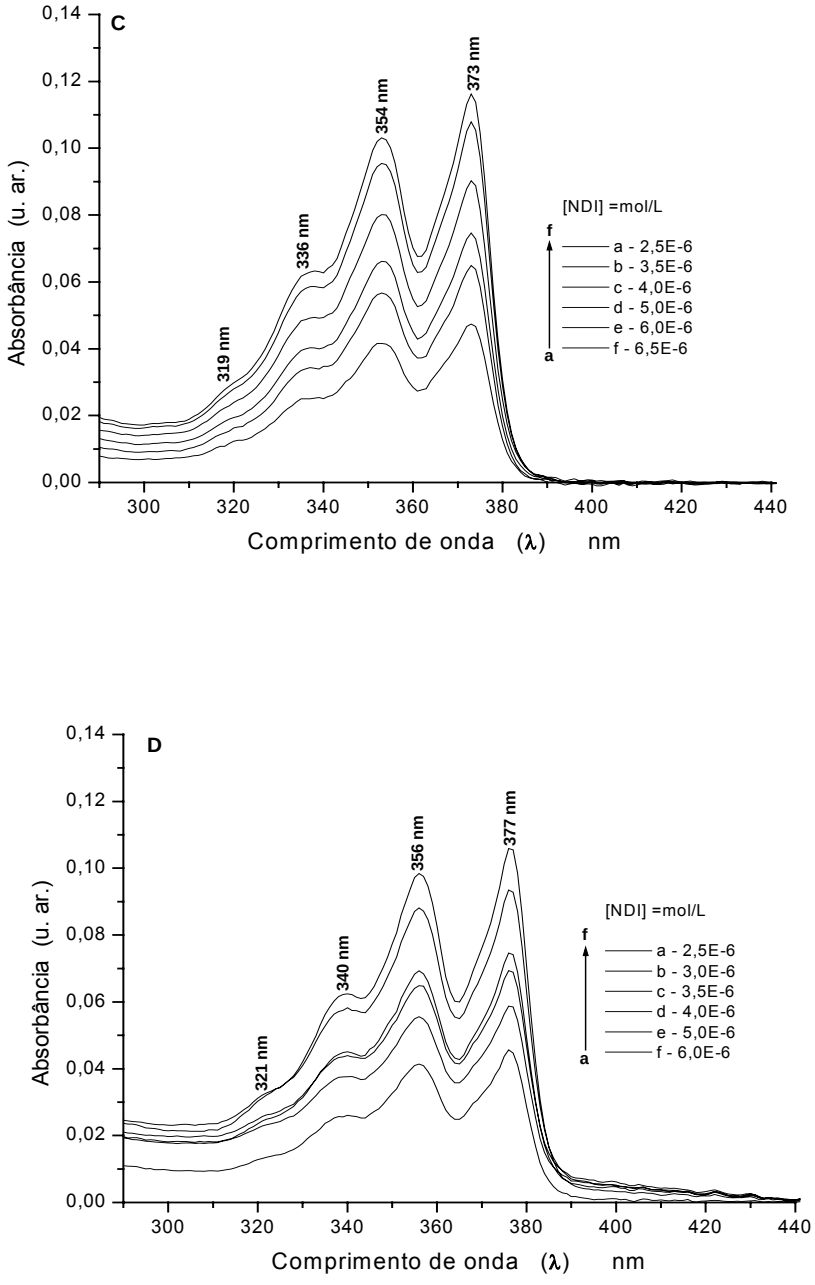

Figura 62 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do NDI (C) CH_3CN; (D) $CHCl_3$

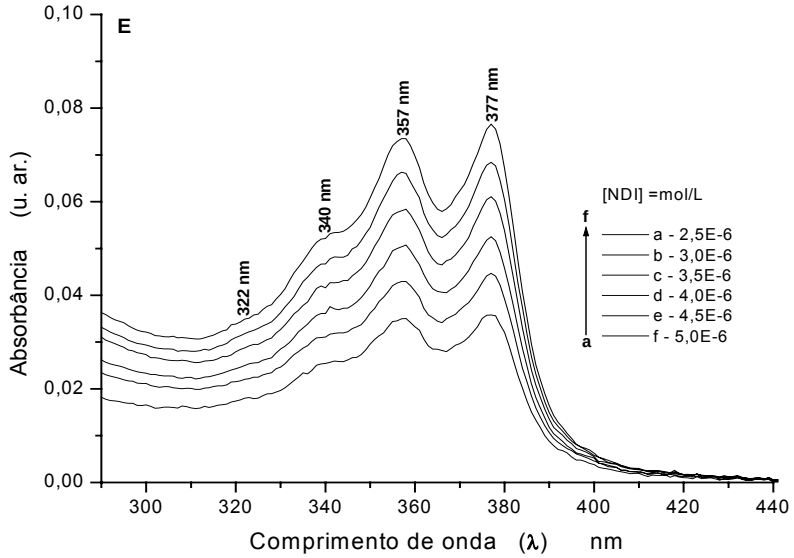

Figura 63 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do NDI (E) NNDA

Nas figuras 64, 65 e 66 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação das absortividades molares (ε_{max}).

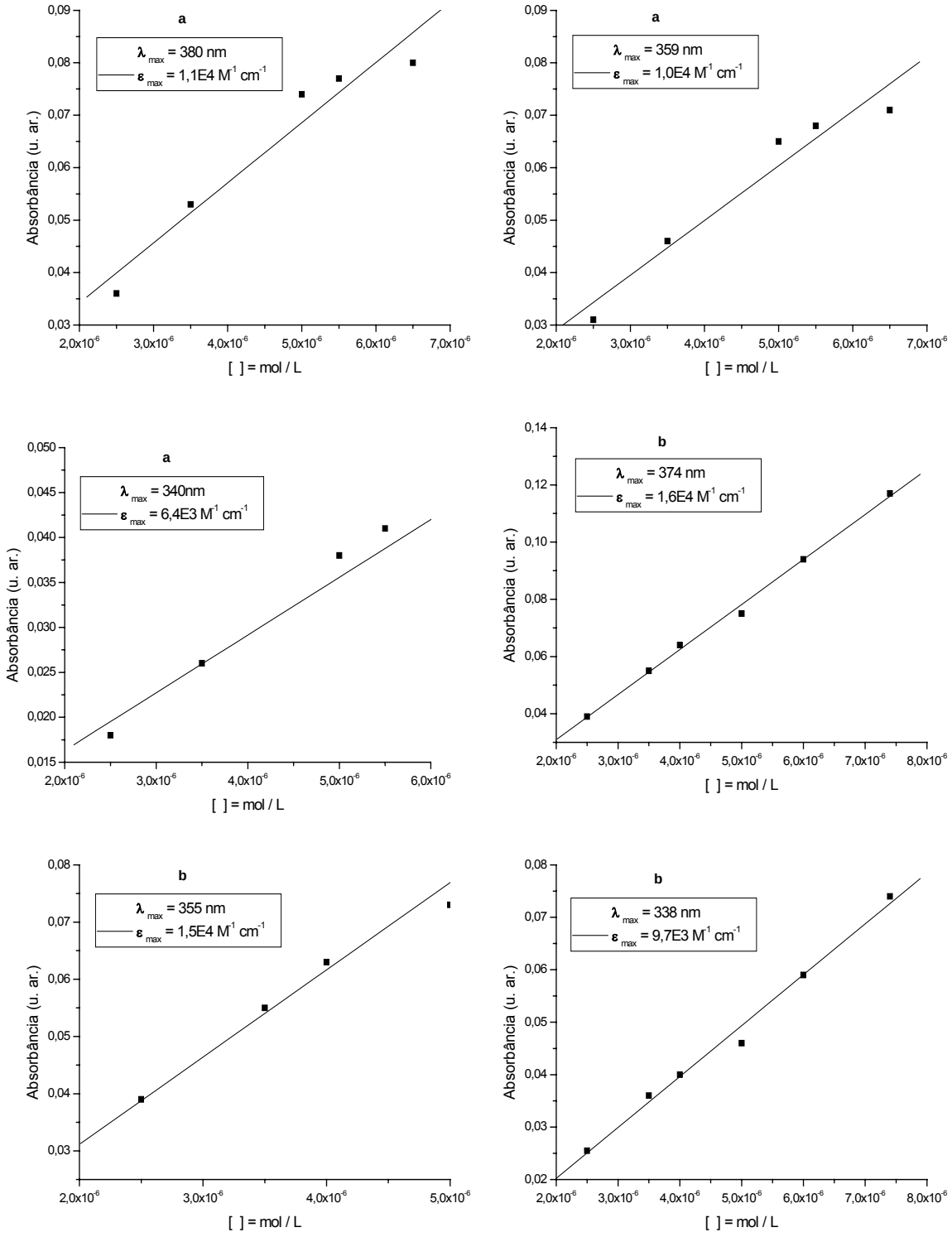

Figura 64 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do NDI (a) H_2O; (b) EtOH

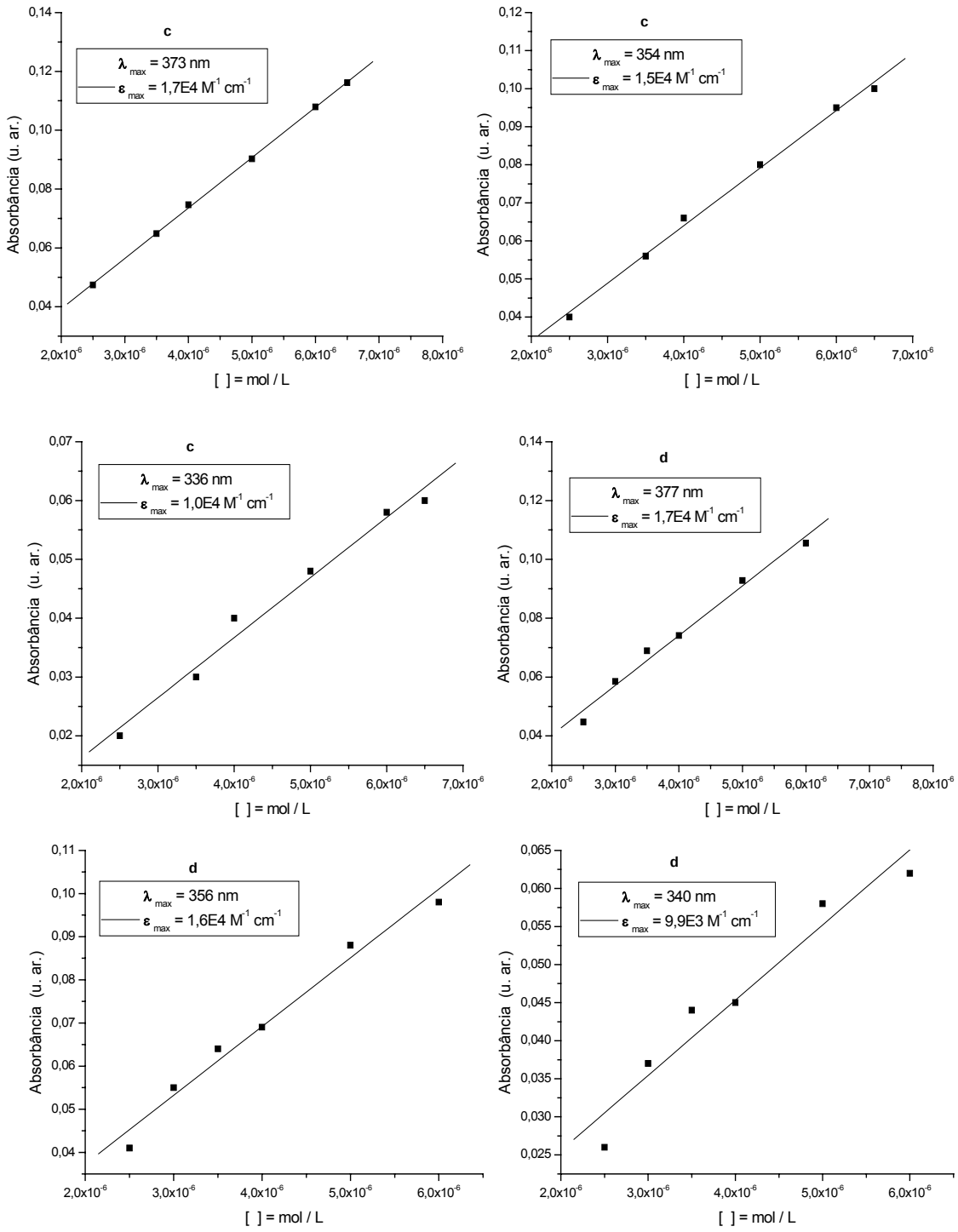

Figura 65 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do NDI (c) CH_3CN; (d) $CHCl_3$

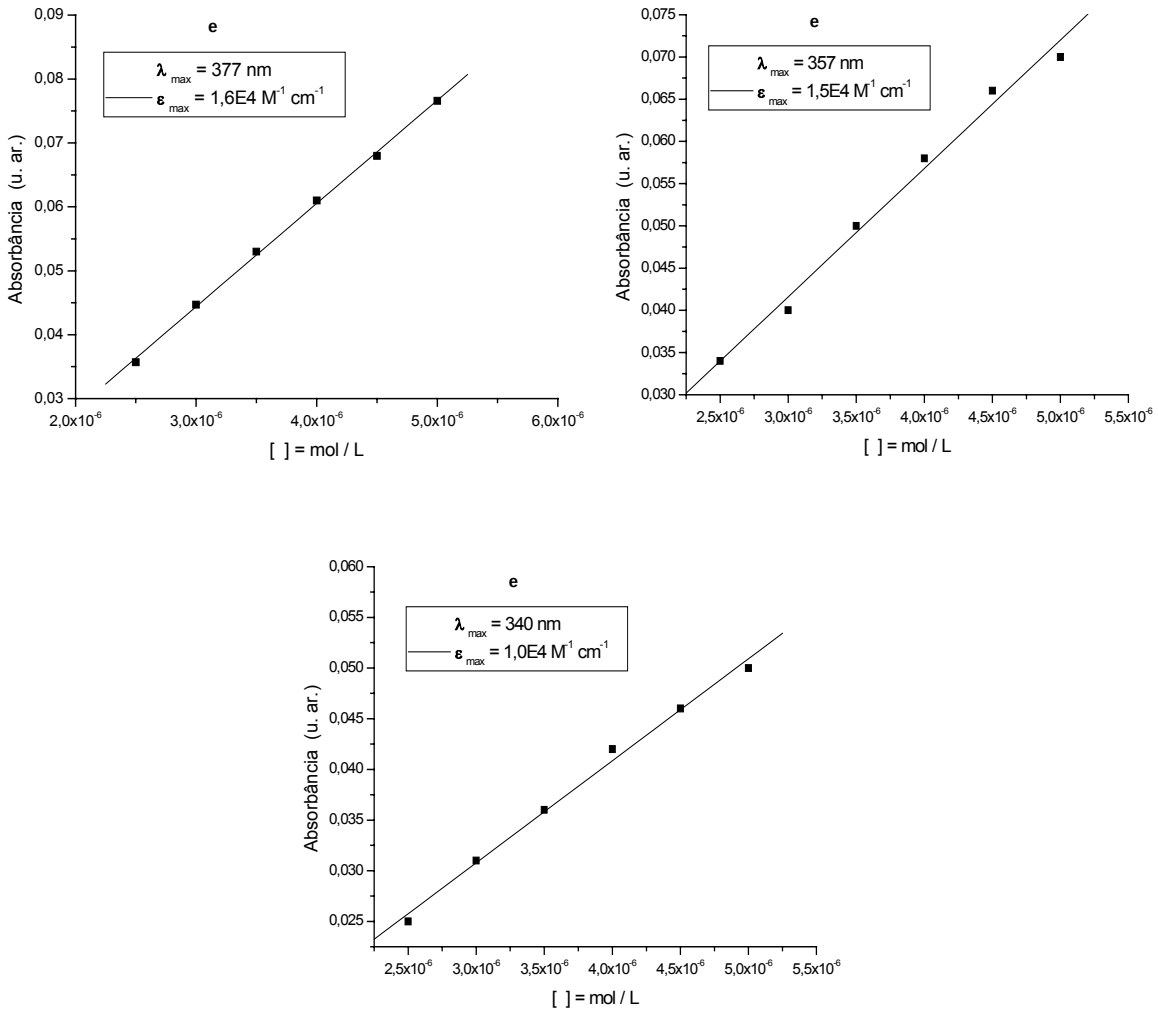

Figura 66 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} do NDI (e) NNDA

Cálculo da variação de energia - ΔE (Kcal / mol) entre os máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) e para os cinco solventes utilizados para o NDI.

Os valores de ΔE foram calculados através da **Equação (18)** de forma análoga aos demais compostos . Os valores de ΔE estão apresentados na tabela 58.

Tabela 58 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e valores calculados de ΔE (variação de energia – Kcal / mol) do composto 7 – NDI - em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	ΔE^1 (kcal/mol) λ_1 e λ_2	ΔE^2 (kcal/mol) λ_2 e λ_3	ΔE^3 (kcal/mol) λ_3 e λ_4
H_2O	380	359	340	----	4,4	4,4	----
EtOH	374	355	338	----	4,1	4,0	----
CH_3CN	373	354	336	319	4,1	4,3	4,6
$CHCl_3$	377	356	340	321	4,4	3,8	5,0
NNDA	377	357	340	322	4,2	4,0	4,7

Com o mesmo procedimento que foi feito para os seis compostos anteriores, agora para o composto 7 (NDI) através espectros de absorção do NDI, representados nas figuras 61, 62 e 63 obtivemos valores de absorbância máxima (A_1, A_2 e A_3) para os máximos de comprimento de onda (λ_{max}) das bandas com valores de intensidades mais altas para os cinco solventes utilizados. Os valores das razões de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) estão apresentados nas tabelas 59, 60, 61, 62 e 63.

Tabela 59 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do NDI em H_2O.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 380 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 359 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,036	0,031	0,018	1,2	2,0
3,5E-6	0,053	0,046	0,026	1,2	2,0
5,0E-6	0,074	0,065	0,038	1,1	1,9
5,5E-6	0,077	0,068	0,041	1,1	1,9
6,5E-6	0,08	0,071	0,042	1,1	1,9

Tabela 60 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do NDI em EtOH.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^1 = 374 nm	A_2 para λ_{max}^2 = 355 nm	A_3 para λ_{max}^3 = 338 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,039	0,039	0,0255	1,0	1,5
3,5E-6	0,055	0,055	0,036	1,0	1,5
4,0E-6	0,064	0,063	0,04	1,0	1,6
5,0E-6	0,075	0,073	0,046	1,0	1,6
6,0E-6	0,094	0,092	0,059	1,0	1,6
7,4E-6	0,117	0,115	0,074	1,0	1,6

Tabela 61 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do NDI em CH_3CN.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 373 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 354 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 336 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0474	0,04	0,02	1,2	2,4
3,5E-6	0,0649	0,056	0,03	1,2	2,2
4,0E-6	0,0746	0,066	0,04	1,1	1,9
5,0E-6	0,0902	0,08	0,048	1,1	1,9
6,0E-6	0,1079	0,095	0,058	1,1	1,9
6,5E-6	0,1162	0,1	0,06	1,2	1,9

Tabela 62 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do NDI em $CHCl_3$.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 356 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0447	0,041	0,026	1,1	1,7
3,0E-6	0,0585	0,055	0,037	1,1	1,6
3,5E-6	0,0689	0,064	0,044	1,1	1,6
4,0E-6	0,0741	0,069	0,045	1,1	1,8
5,0E-6	0,0928	0,088	0,058	1,1	1,6
6,0E-6	0,1055	0,098	0,062	1,1	1,7

Tabela 63 – Valores máximos de absorbância ($A_{1,2,3}$) para os máximos de comprimento de onda ($\lambda_{max}^{1,2,3}$) e os valores da razões das intensidades de absorbância (A_1/A_2 e A_1/A_3) do NDI em NNDA.

[ ] mol/L	A_1 para λ_{max}^{1} = 377 nm	A_2 para λ_{max}^{2} = 357 nm	A_3 para λ_{max}^{3} = 340 nm	A_1/A_2	A_1/A_3
2,5E-6	0,0357	0,034	0,025	1,1	1,4
3,0E-6	0,0447	0,04	0,031	1,1	1,4
3,5E-6	0,053	0,05	0,036	1,1	1,5
4,0E-6	0,061	0,058	0,042	1,1	1,5
4,5E-6	0,068	0,066	0,046	1,0	1,5
5,0E-6	0,0766	0,07	0,05	1,1	1,5

Os resultados obtidos para a verificação do efeito solvatocrômico estão demonstrados abaixo através de tabelas e gráficos.

Tabela 64 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro SPP para os cinco solventes utilizados para o composto NDI

solvente	A1/A2	A1/A3	SPP
NNDA	1,10	1,50	0,970
H2O	1,10	2,00	0,962
CH3CN	1,20	2,00	0,895
EtOH	1,00	1,60	0,853
CHCl3	1,10	1,70	0,786

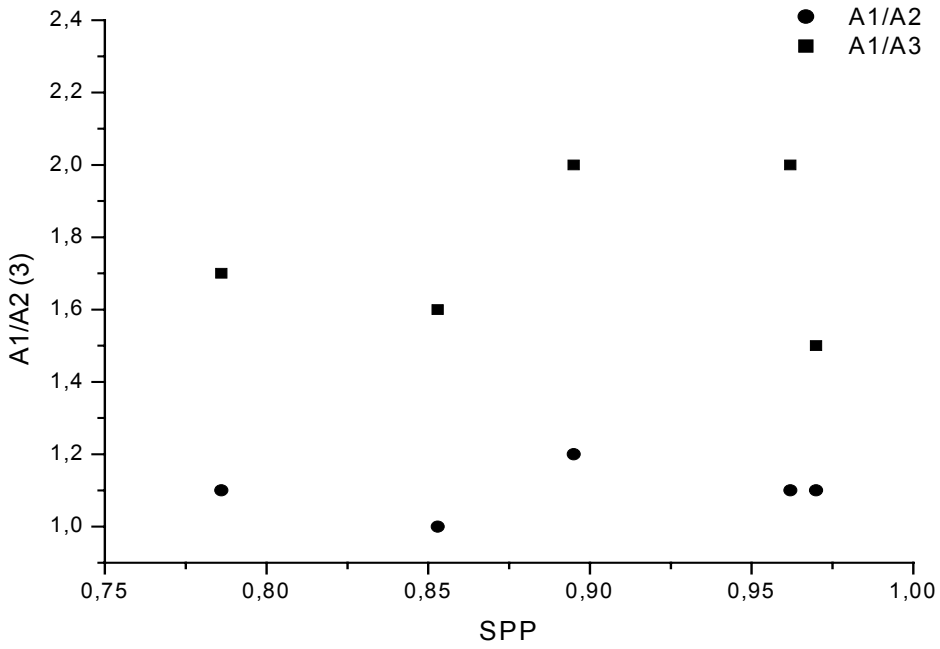

Figura 67 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus SPP para o NDI

Tabela 65 – Valores médios das razões das intensidades de absorbância e do parâmetro E_T^N para os cinco solventes utilizados para o composto NDI

solvente	A1/A2	A1/A3	ETN
H2O	1,10	2,00	1,000
EtOH	1,00	1,60	0,654
CH3CN	1,20	2,00	0,46
NNDA	1,10	1,50	0,377
CHCl3	1,10	1,70	0,259

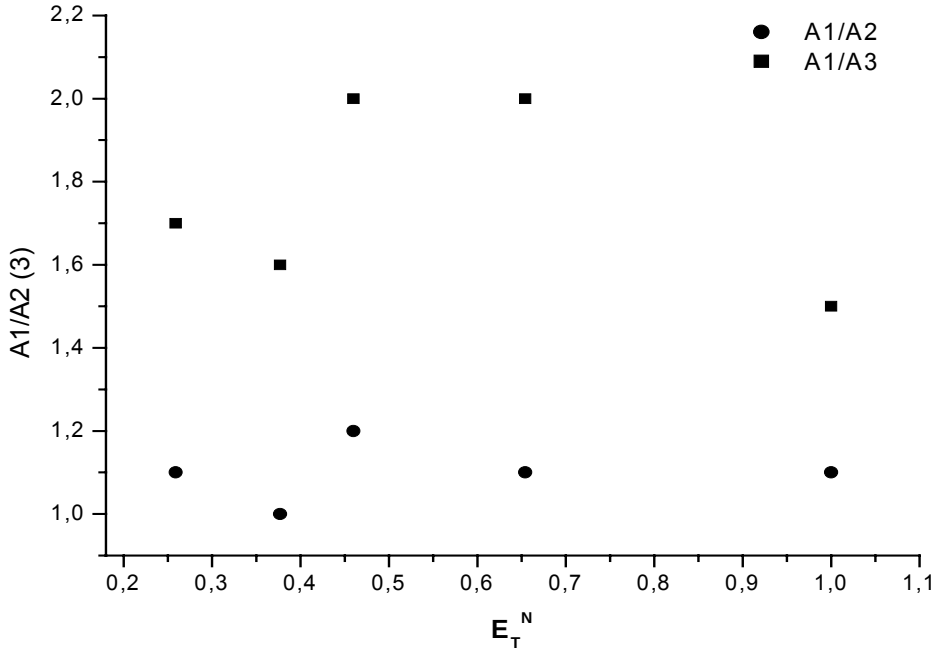

Figura 68 – Representação gráfica de A1/A2 (●) e A1/A3(■) versus E_T^N para o NDI

4.2 – Caracterização das Propriedades Fotofísicas por Espectroscopia de Emissão de Fluorescência dos Compostos Derivados de Di-Naftalimidas

4.2.1 – Composto 1 – BUNDI (N,N'- (n-butil)-1,4,5,8-di-naftalimida)

Tabela 66 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para o composto 1 (BUNDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	$\eta(20^oC)$	A	D.O.^{340}	f_2	Φ_f
H2O	438	584	-	-	1,333	2,42347E7	0,72	0,9837	0,038
EtOH	385	404	430	554	1,3611	2,23646E7	1,08	1,026	0,0024
CH3CN	383	403	427	565	1,344	1,79394E7	1,14	1,000	**0,0018**
CHCl3	385	406	430	555	1,446	4,37425E7	0,97	1,1575	0,006
NNDA	417	437	472	573	1,438	3,1949E7	1,0	1,145	0,0042

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	584	----
EtOH	554	----
CH3CN	565	----
CHCl3	555	----
NNDA	472	573

Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f) do BUNDI em solventes com diferentes polaridades foram calculados através da equação 19, com correção através da equação 20, ou diretamente pela equação 21, e para a determinação do fator **f** utilizou-se como referência o valor do Φ_f em acetonitrila (CH3CN) extraído de Barros, T.C. (tese de doutorado, página 78).

$$(A/D.O.) \times (f) = \Phi_f$$ **Equação 19**

onde,

A área integrada da curva do espectro de emissão de fluorescência

D.O. densidade óptica ou absorbância para o comprimento de onda máximo de excitação (λ_{max}^{exc})

f fator de correção

Φ_f rendimento quântico de fluorescência

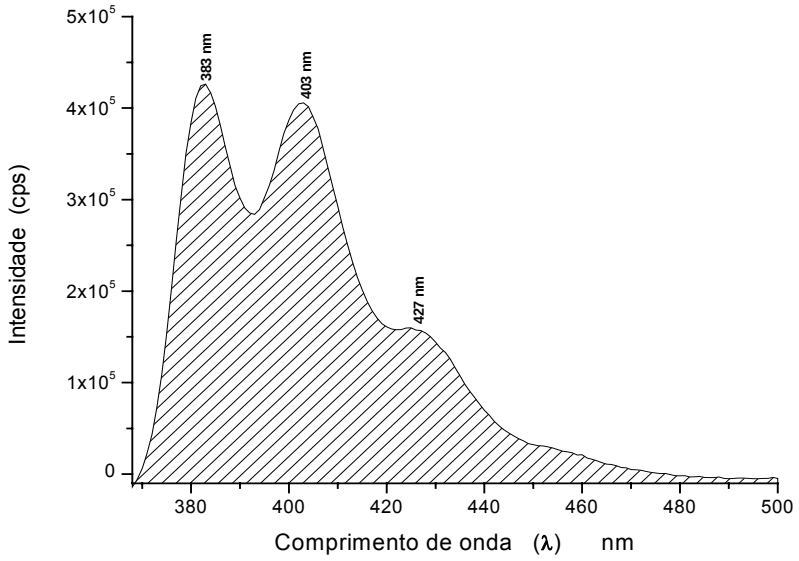

Figura 69 – Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} **=** 340 nm) – onde a área hachurada foi integrada (A = 1,79394E7)

Cálculo de **f**

temos,

Φ_f = 0,0018 (valor de referência em CH_3CN – tese de doutorado)

A = 1,79394E7 (determinado experimentalmente – figura 57)

$D.O.^{340\ nm}$ = 1,14 (determinado experimentalmente – figura 3 –C)

através da equação 19 :

(1,79394E7 / 1,14) x **f** = 0,0018

f = 1,144E-10

Este primeiro fator de correção (**f**) será utilizado para os demais solventes e compostos e ainda teremos um segundo fator de correção $\mathbf{f_2}$ que é calculado em função do índice de refração do solvente através da equação 20.

$$\mathbf{f_2 = \eta^2\ (solvente) / \eta^2\ (padrão)}$$ **Equação 20**

Cálculo de $\mathbf{f_2}$ para o BUNDI em água através da equação 20:

$\mathbf{f_2} = (1{,}333)^2 / (1{,}344)^2$

$\mathbf{f_2 = 0{,}9837}$

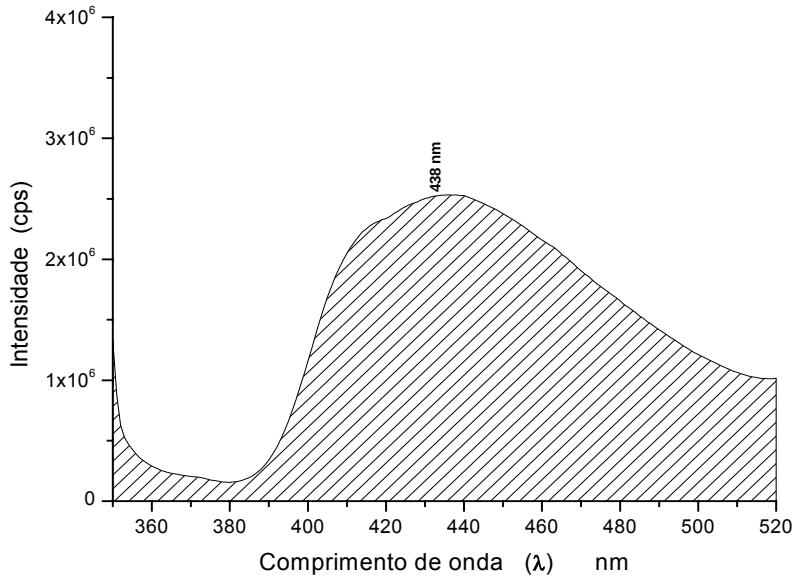

Figura 70 – Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em H_2O (λ_{max}^{exc} **=** 340 nm) – onde a área hachurada foi integrada (A = 2,42347E8)

Agora para determinar o Φ_f do BUNDI em água utilizaremos a equação 21.

(A/ D.O.) x (f) x (f_2)= Φ_f **Equação 21**

Φ_f = (2,42347E8) / 0,72 x 1,144E-10 x 0,9873

Φ_f^{H2O}= 0,038

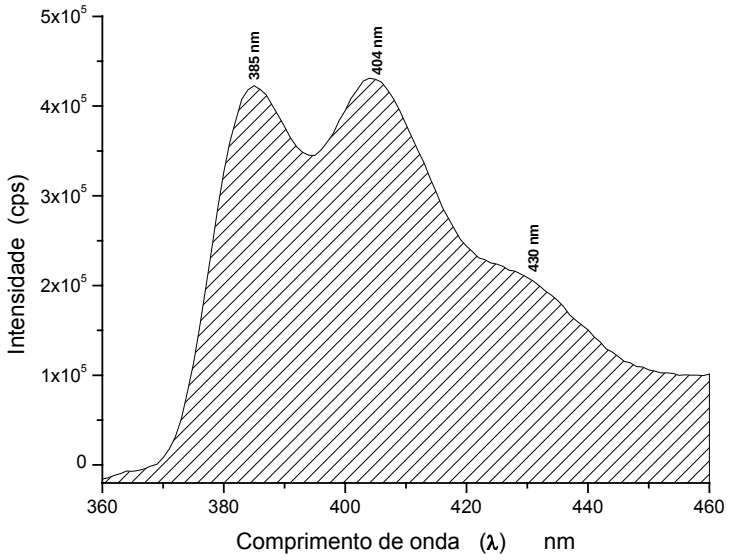

Figura 71– Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) – onde a área hachurada foi integrada (A = 2,23646E7)

Para determinar o Φ_f do BUNDI em EtOH também utilizaremos a equação 21.

Φ_f = (2,2364E7) / 1,08 x 1,144E-10 x 1,026

Φ_f^{EtOH}= 0,0024

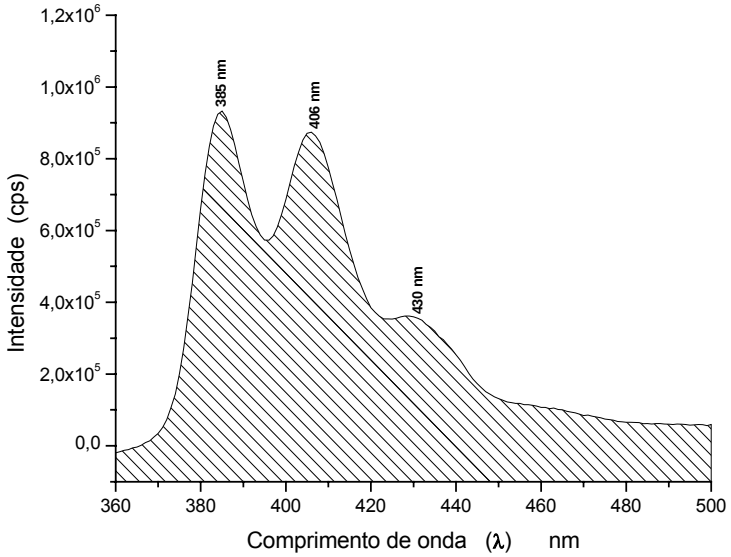

Figura 72 – Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) – onde a área hachurada foi integrada (A = 4,37425E7)

Para determinar o Φ_f do BUNDI em $CHCl_3$ também utilizaremos a equação 21.

Φ_f = (4,37425E7) / 0,97 x 1,144E-10 x 1,1575

Φ_f^{CHCL3}= 0,006

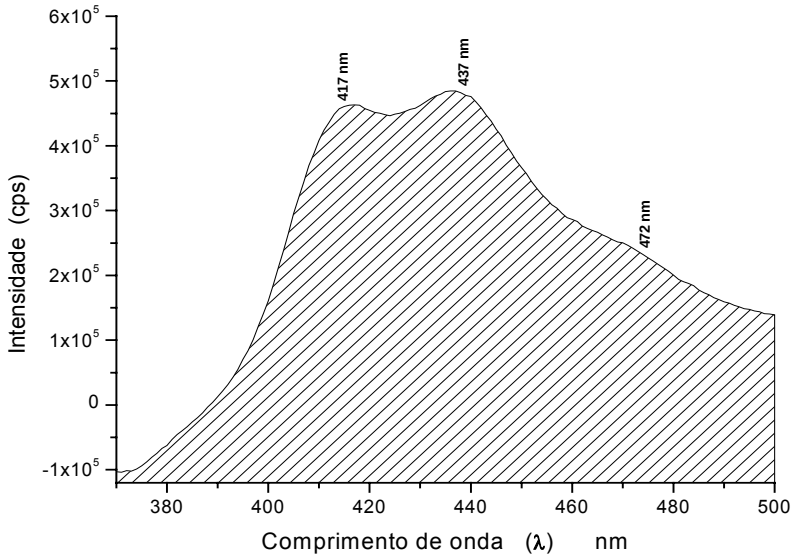

Figura 73– Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} **=** 340 nm) – onde a área hachurada foi integrada (A = 3,1949E7)

Para determinar o Φ_f do BUNDI em NNDA também utilizaremos a equação 21.

Φ_f = (3,1949E7) / 1,0 x 1,144E-10 x 1,145

Φ_f^{NNDA} = 0,0042

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em cinco solventes distintos.

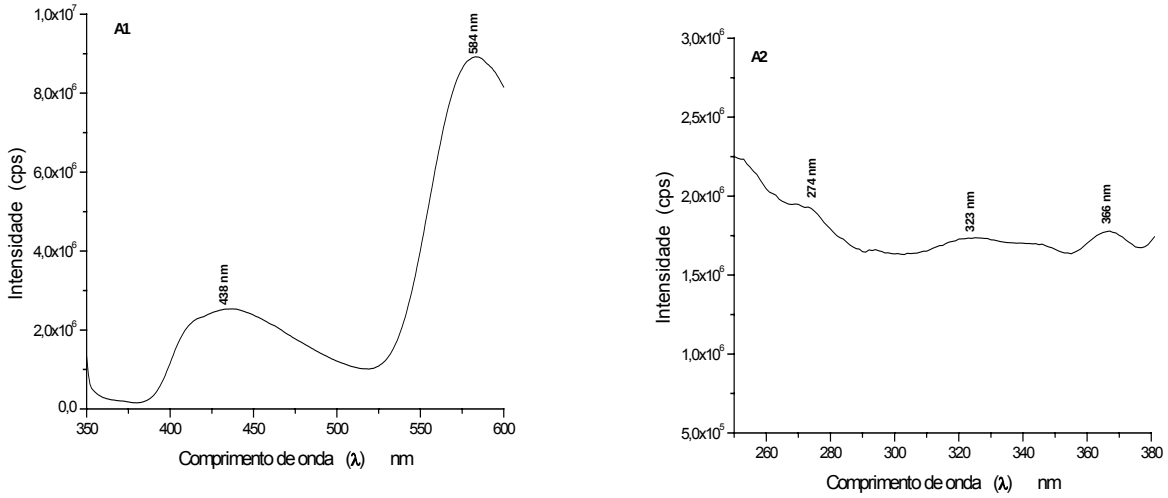

Figura 74 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do BUNDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

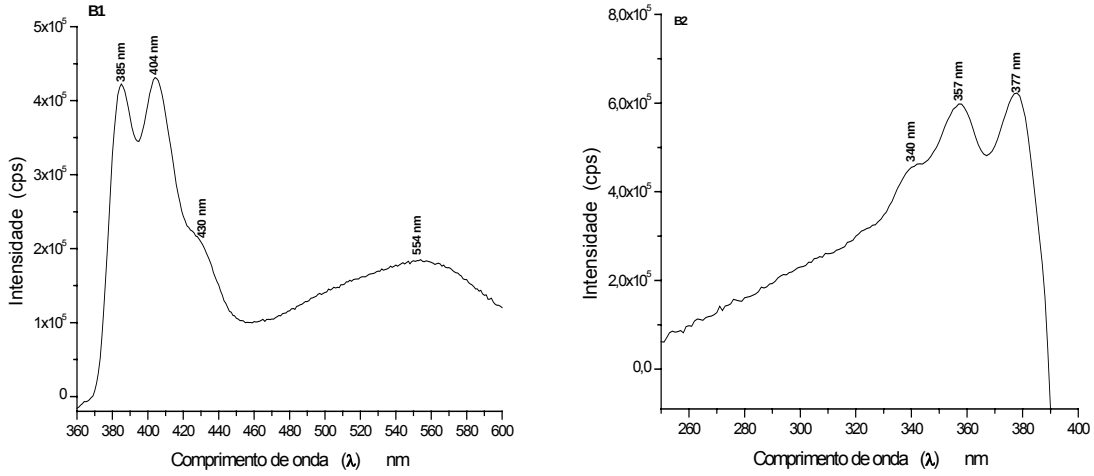

Figura 75 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do BUNDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

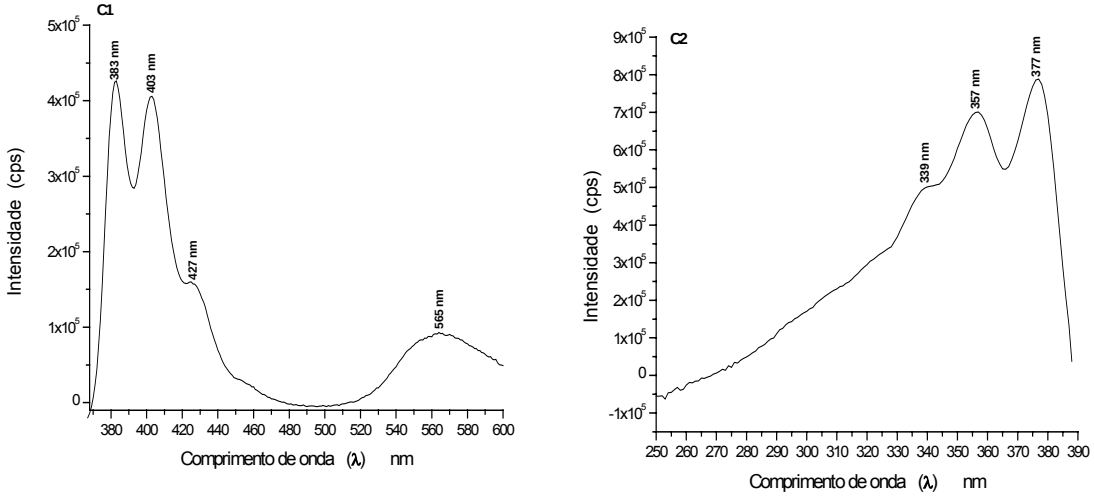

Figura 76 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do BUNDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

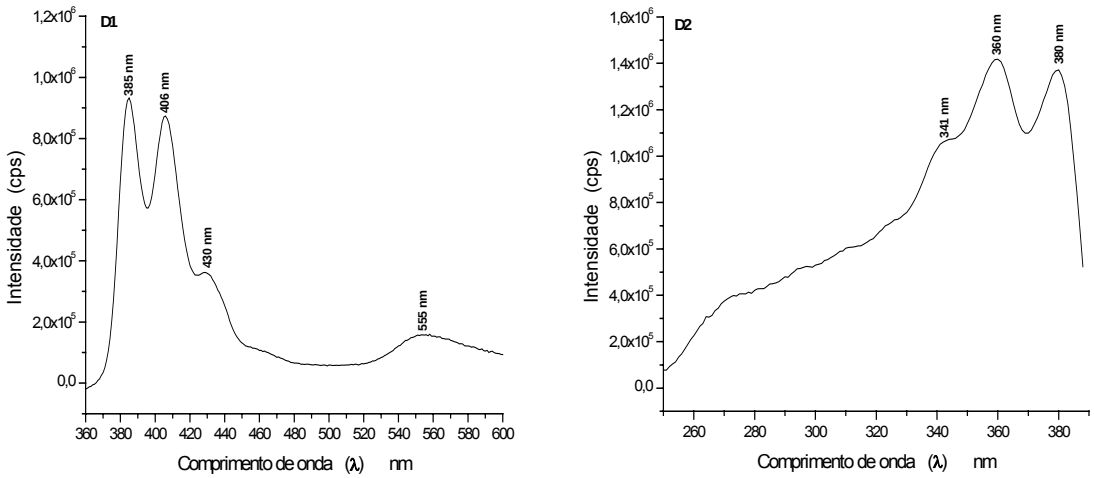

Figura 77 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do BUNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

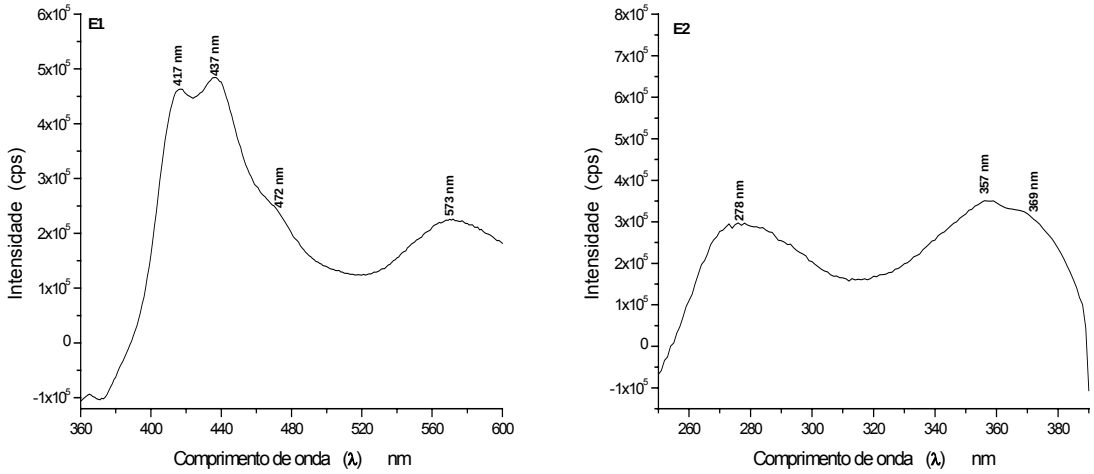

Figura 78 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do BUNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do BUNDI em NNDA (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.2–Composto 2– CLNDI (N,N'-(2-cloro-etileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 67, foram feitos de forma análoga ao composto 1 fazendo uso da equação 21.

Tabela 67 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para o composto 2 (CLNDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	$\eta(20^oC)$	A	D.O.^{340}	f_2	Φ_f
H2O	390	413	492	-	-	1,333	1,48464E7	0,58	0,9837	0,003
EtOH	383	403	430	465	558	1,3611	5,11255E7	0,87	1,026	0,007
CH3CN	381	402	425	462	555	1,344	3,79845E7	0,94	1,000	0,0046
CHCl3	383	404	428	461	555	1,446	7,51094E7	0,80	1,1575	0,0012
NNDA	367	387	477	547	575	1,438	7,492E7	0,79	1,145	0,012

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	492	----	----
EtOH	465	558	----
CH3CN	462	----	----
CHCl3	461	555	----
NNDA	472	547	575

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em cinco solventes distintos.

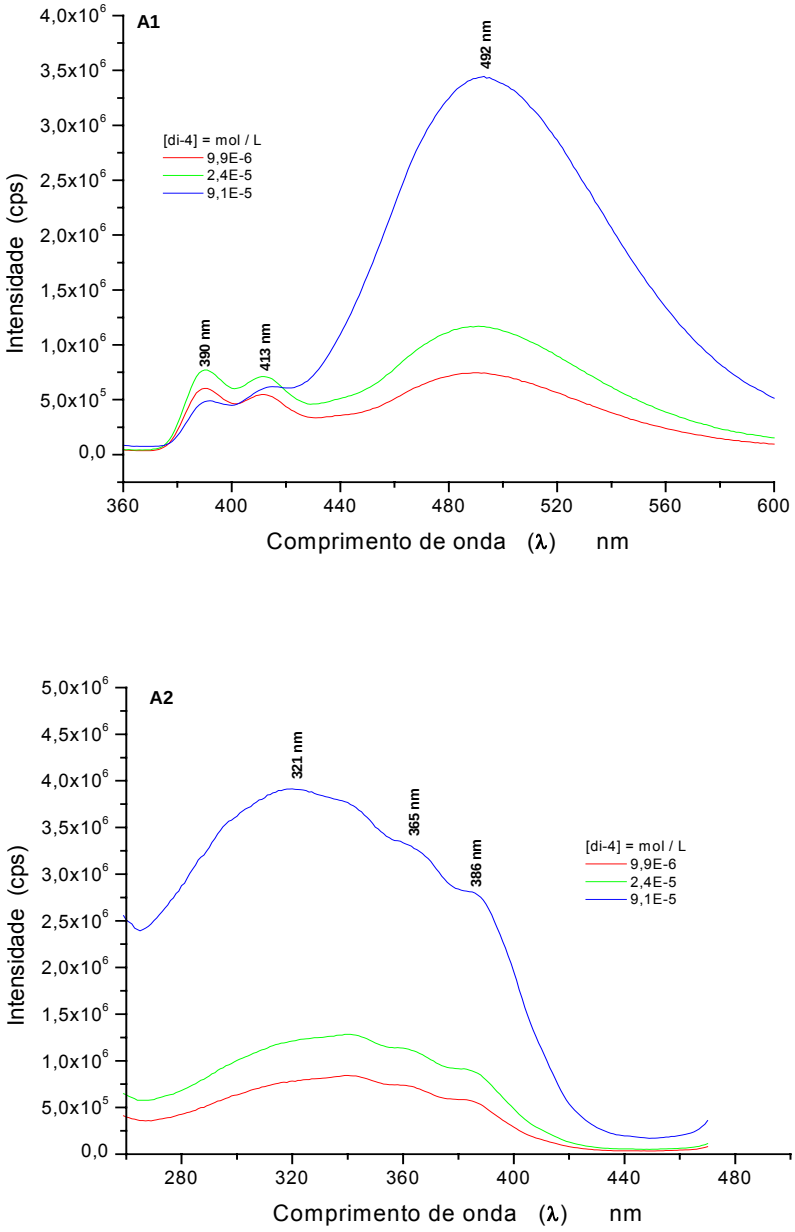

Figura 79 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do CLNDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do CLNDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

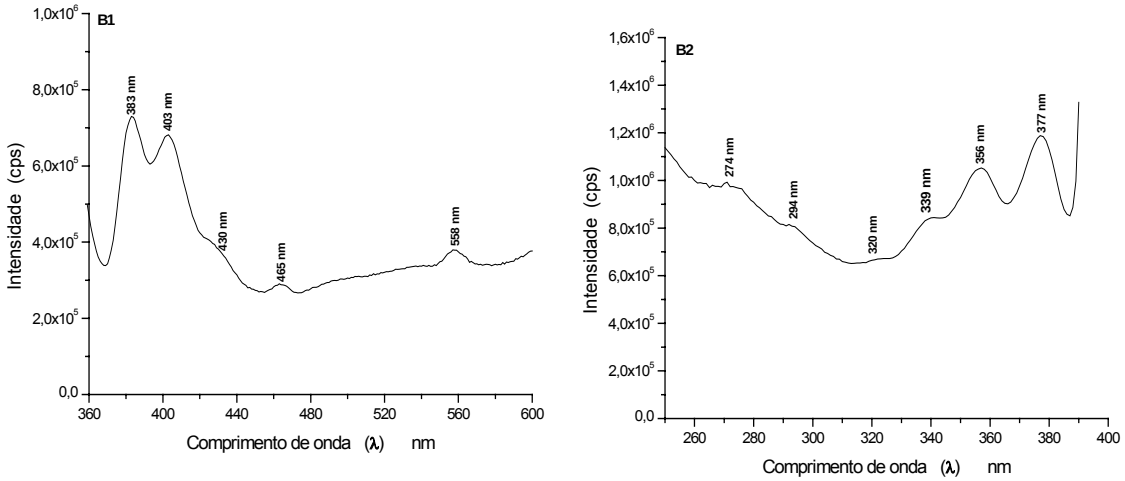

Figura 80 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do CLNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do CLNDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

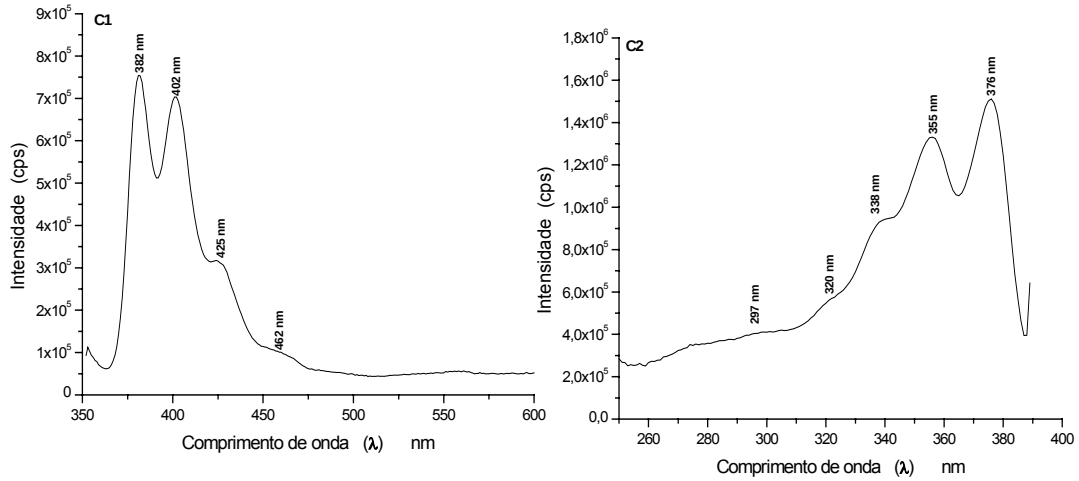

Figura 81 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do CLNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do CLNDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

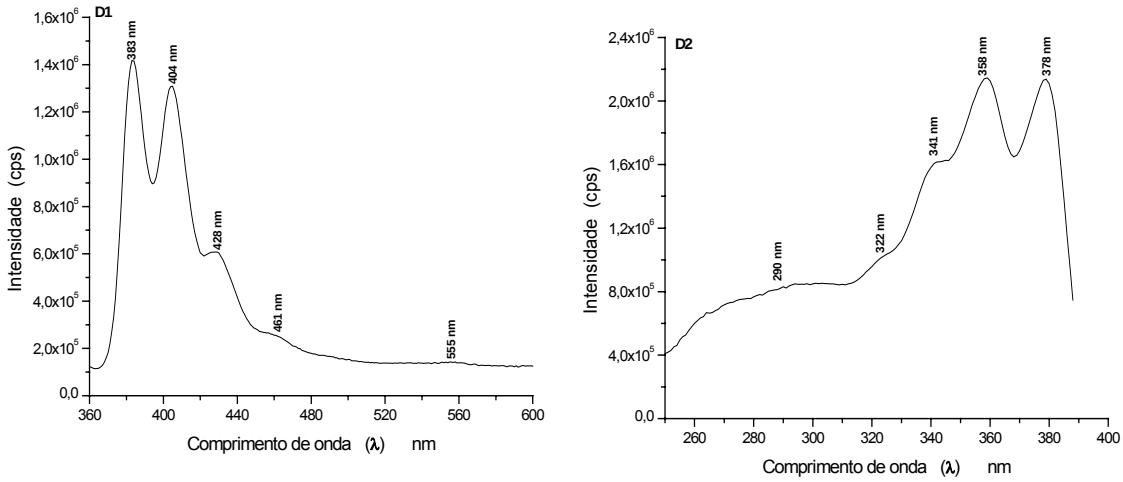

Figura 82 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do CLNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do CLNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

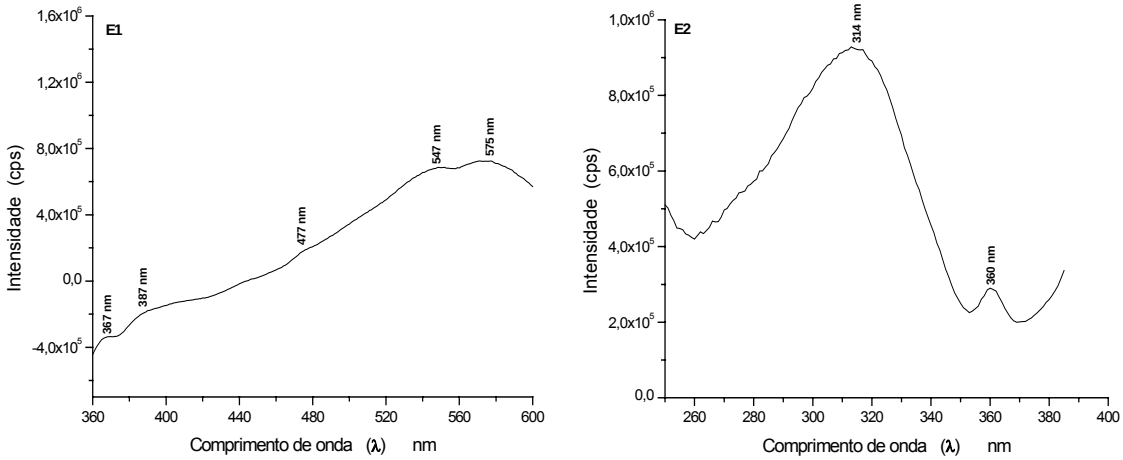

Figura 83 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do CLNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do CLNDI em NNDA (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.3–Composto 3– BRNDI (N,N'-(2-bromo-etileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 68, foram feitos de forma análoga aos compostos 1 e 2 fazendo uso da equação 21.

Tabela 68 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para o composto 3 (BRNDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)	λ_7 (nm)	η (20°C)	A	D.O.$_{340}$	f_2	Φ_f
H2O	391	413	482	-	-	-	-	1,333	1,41344E7	0,43	0,9837	0,0037
EtOH	385	403	430	530	-	-	-	1,3611	2,13865E7	1,07	1,026	0,0023
CH3CN	382	402	427	465	490	527	574	1,344	2,44926E7	1,09	1,000	0,0026
CHCl3	384	405	428	530	-	-	-	1,446	6,19161E7	0,97	1,1575	0,0085
NNDA	395	560	-	-	-	-	-	1,438	4,375E7	0,91	1,145	0,0063

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	482	----	----	----
EtOH	530	----	----	----
CH3CN	465	490	527	574
CHCl3	530	----	----	----
NNDA	560	----	----	----

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em cinco solventes distintos.

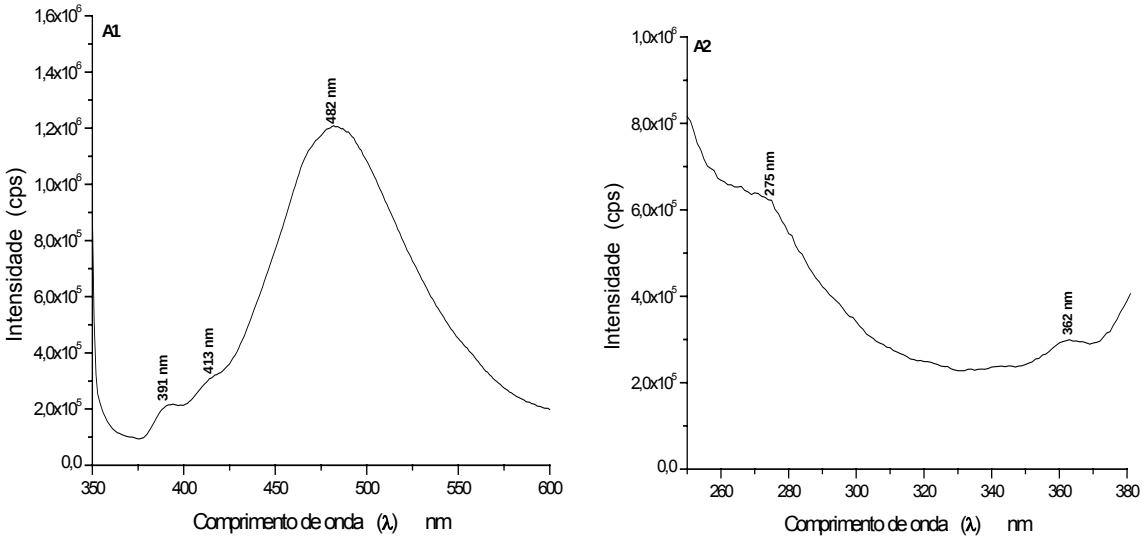

Figura 84 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do BRNDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do BRNDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

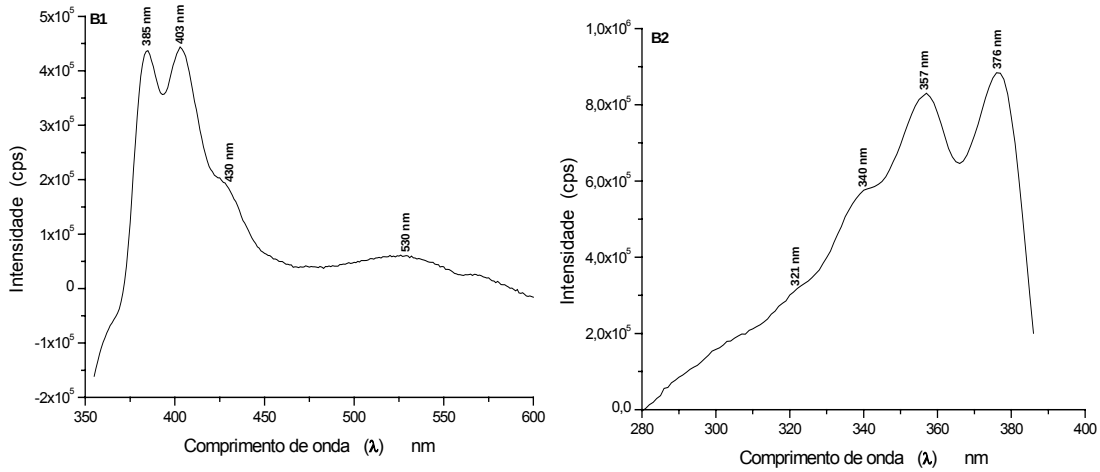

Figura 85 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do BRNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do BRNDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

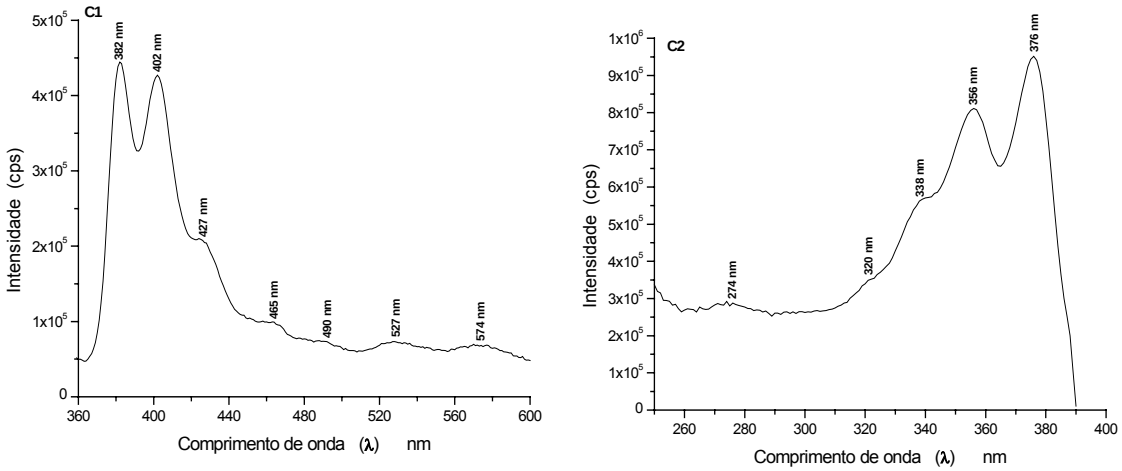

Figura 86 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do BRNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do BRNDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

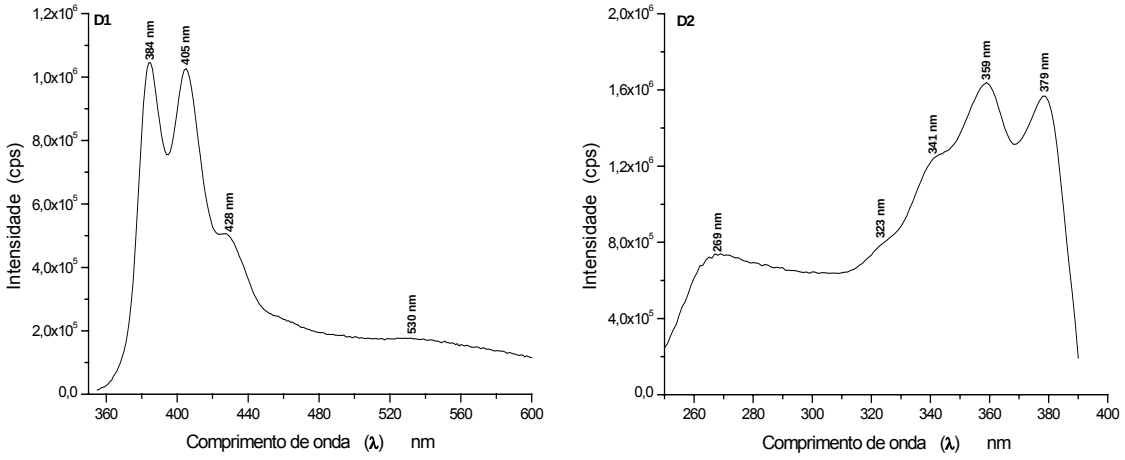

Figura 87 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do BRNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do BRNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

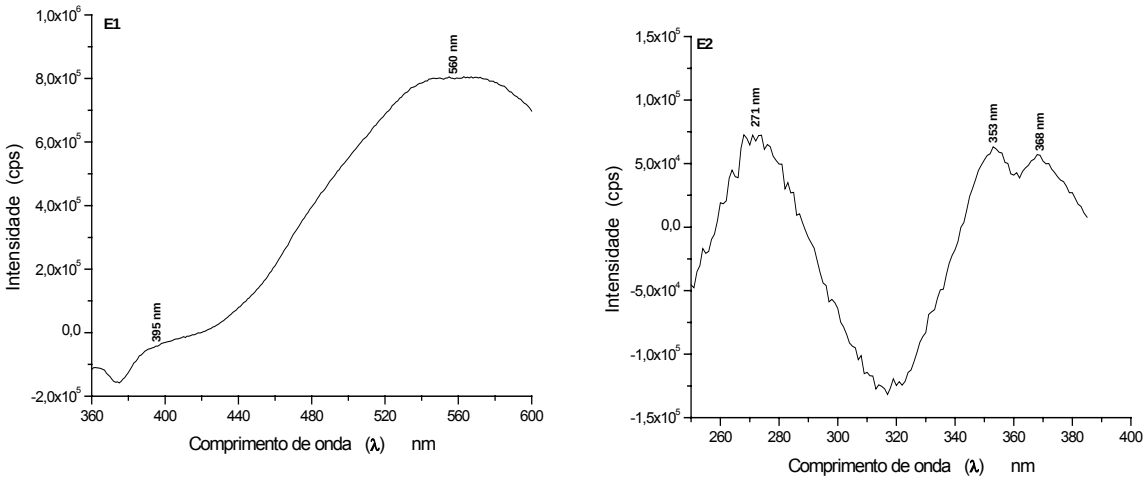

Figura 88 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do BRNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do BRNDI em NNDA (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.4 – Composto 4 – OHNDI (N,N'-(2-hidroxietileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 69, para o composto 4 foram feitos de forma análoga aos compostos 1, 2 e 3 fazendo uso da equação 21.

Tabela 69 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para o composto 4 (OHNDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	η (20^oC)	A	D.O. 340	f	f_2	Φ_f
H2O	390	411	438	464	558	1,333	1,65144E7	0,91	1,144E-10	0,9837	0,0021
EtOH	385	405	432	526	-	1,3611	5,48037E6	1,01	1,144E-10	1,026	0,00064
CH3CN	384	404	428	554	-	1,344	3,59454E6	1,04	1,144E-10	1,000	0,0004
CHCl3	385	406	430	553	-	1,446	1,69165E7	0,88	1,144E-10	1,1575	0,0025
NNDA	403	519	-	-	-	1,438	4,375E7	0,96	1,144E-10	1,145	0,006

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	464	558
EtOH	526	----
CH3CN	554	----
CHCl3	553	----
NNDA	519	----

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em cinco solventes distintos.

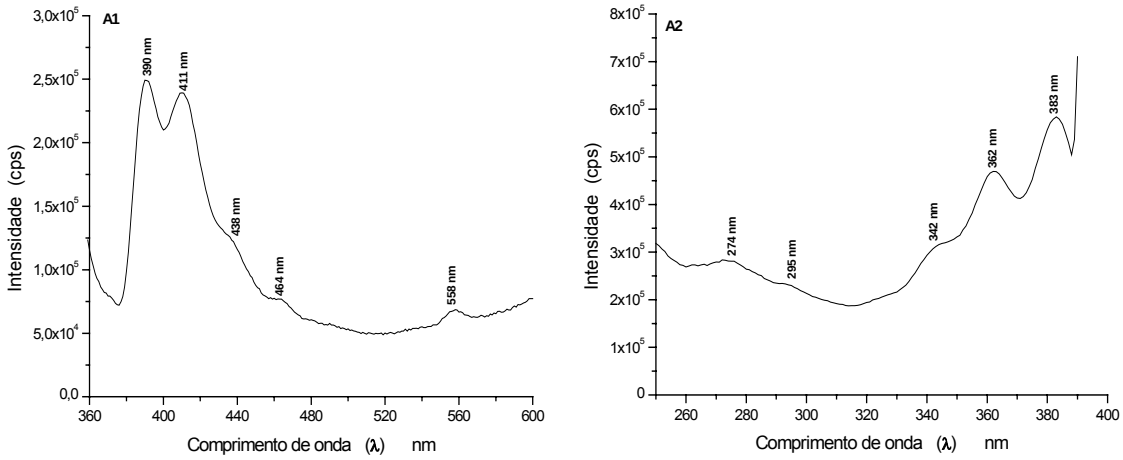

Figura 89– (A1) Espectro de emissão de fluorescência do OHNDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do OHNDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

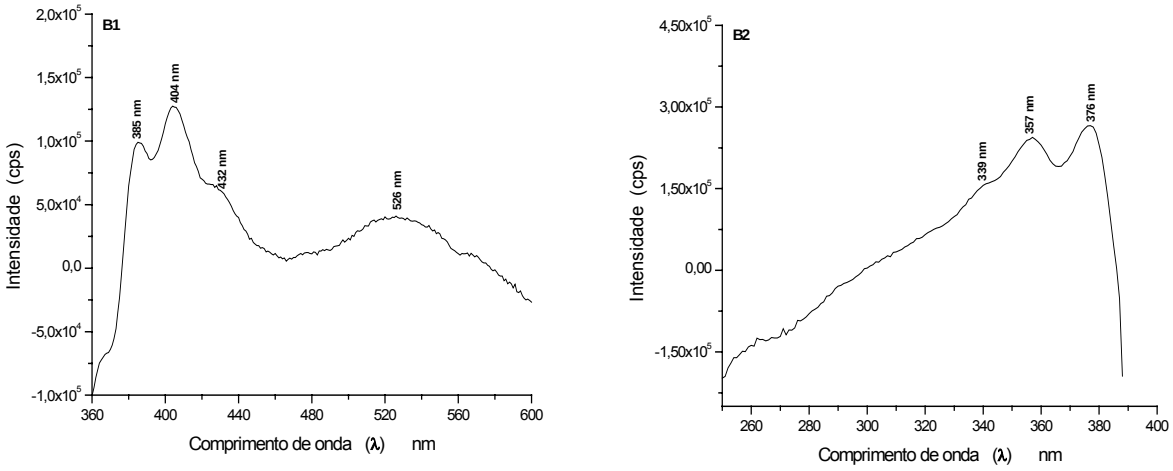

Figura 90 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do OHNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do OHNDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

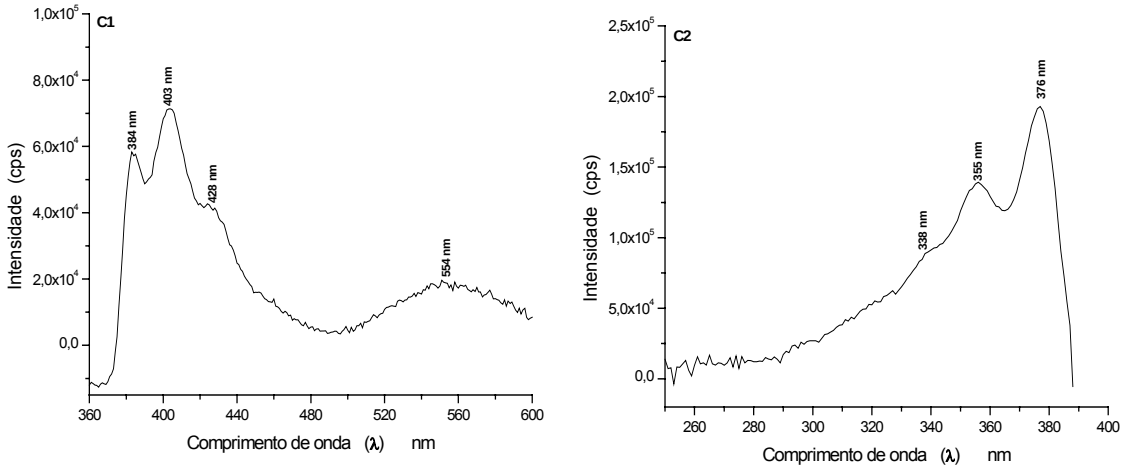

Figura 91 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do OHNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do OHNDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

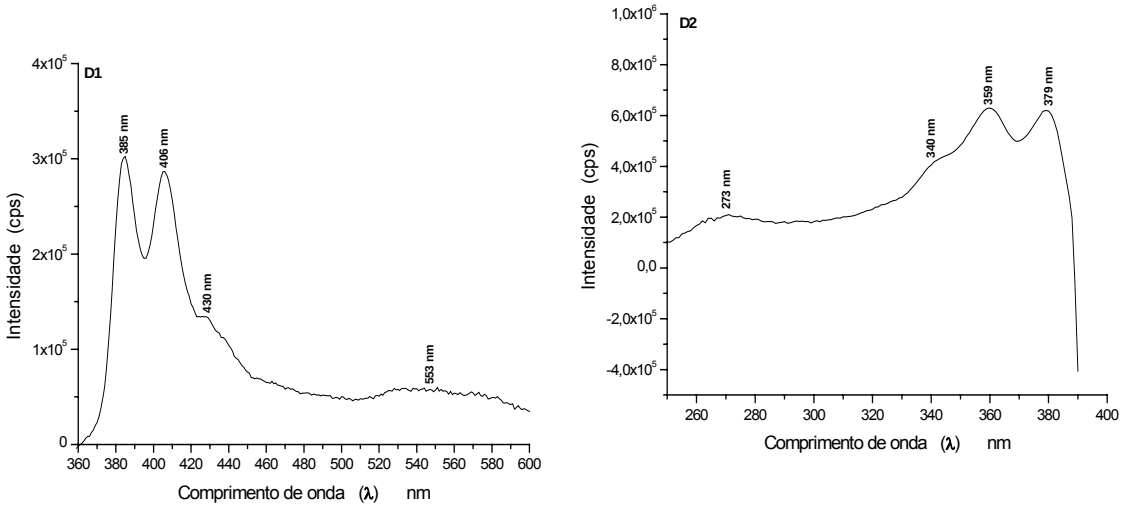

Figura 92 – (D1) Espectro de emissão d e fluorescência do OHNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do OHNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

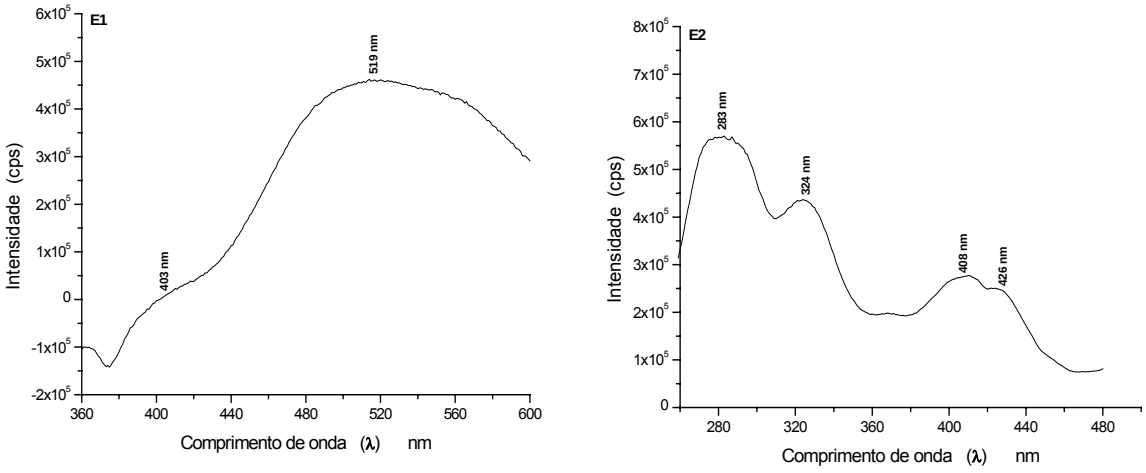

Figura 93 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do OHNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do OHNDI em NNDA (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.5 – Composto 5 - DMNDI (N,N'-(N,N'-dimetiletilenodiamina)-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 70, para o composto 5 foram feitos de forma análoga aos compostos 1, 2, 3 e 4 fazendo uso da equação 21.

Tabela 70 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para o composto 5 (DMNDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	η (20°C)	A	D.O. 340	f_2	Φ_f
H2O	392	411	436	513	1,333	1,54458E7	1,65	0,9837	0,0011
EtOH	388	403	435	-	1,3611	2,29347E6	1,73	1,026	0,00016
CH3CN	403	430	465	555	1,344	2,12431E6	1,85	1,000	0,00013
CHCl3	414	439	469	-	1,446	6,88729E6	1,44	1,1575	0,0006
NNDA	415	465	560	-	1,438	1,32756E7	1,7	1,145	0,001

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	513	----
EtOH	----	----
CH3CN	465	555
CHCl3	469	----
NNDA	465	560

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em seis meios distintos.

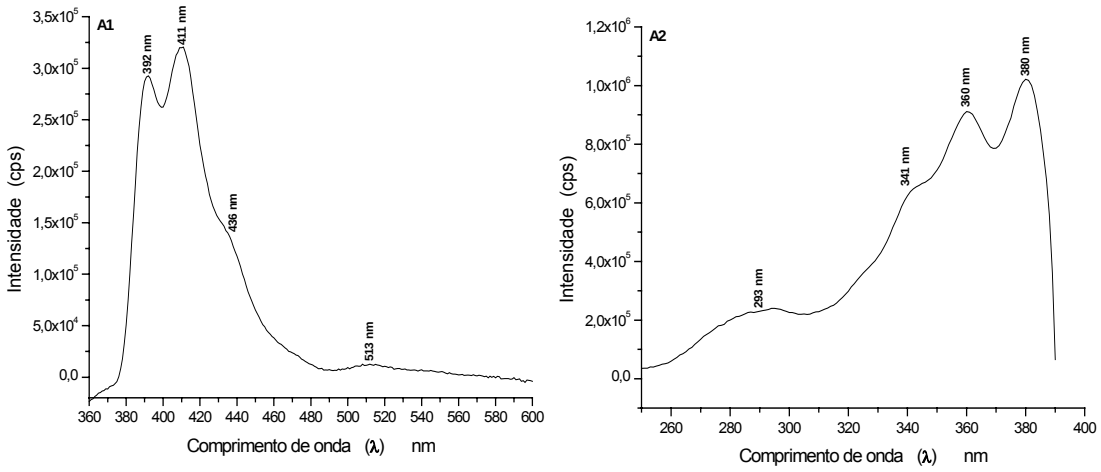

Figura 94 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do DMNDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

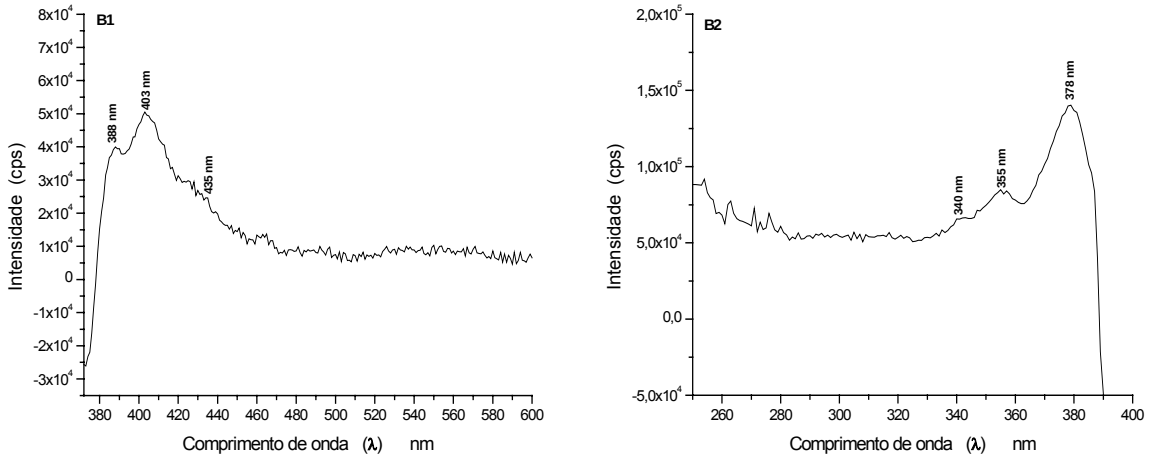

Figura 95 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do DMNDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

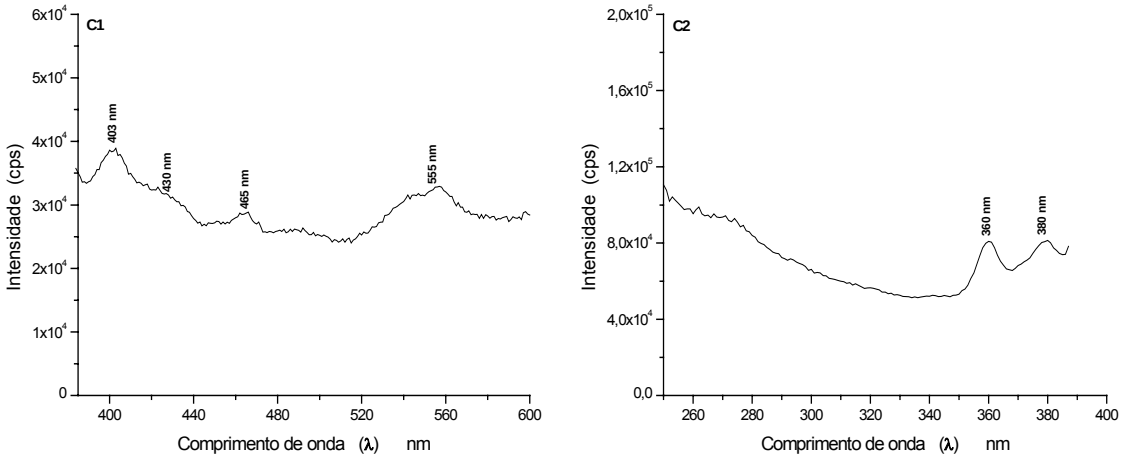

Figura 96 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do DMNDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

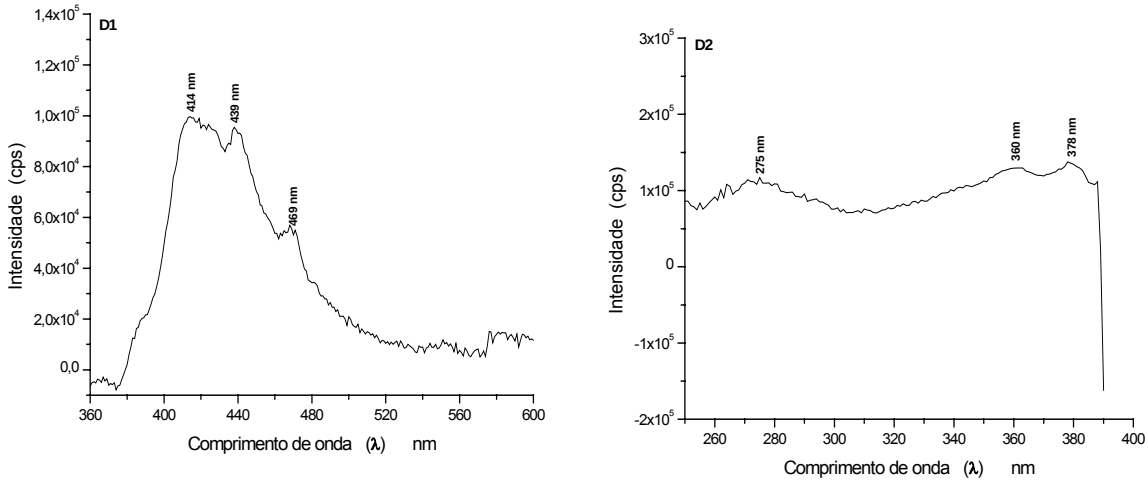

Figura 97 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do DMNDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

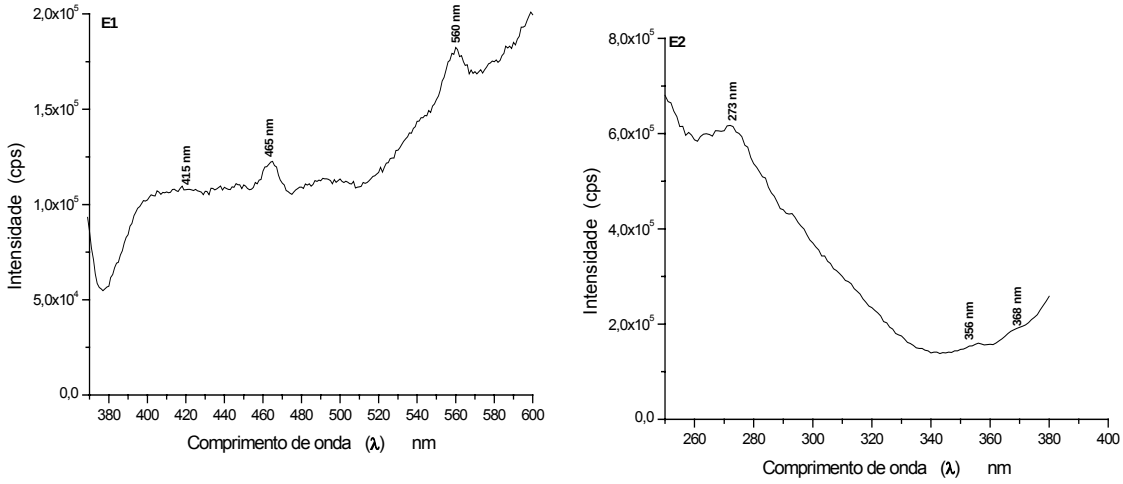

Figura 98 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do DMNDI em NNDA (λ_{max}^{emis}= 400 nm)

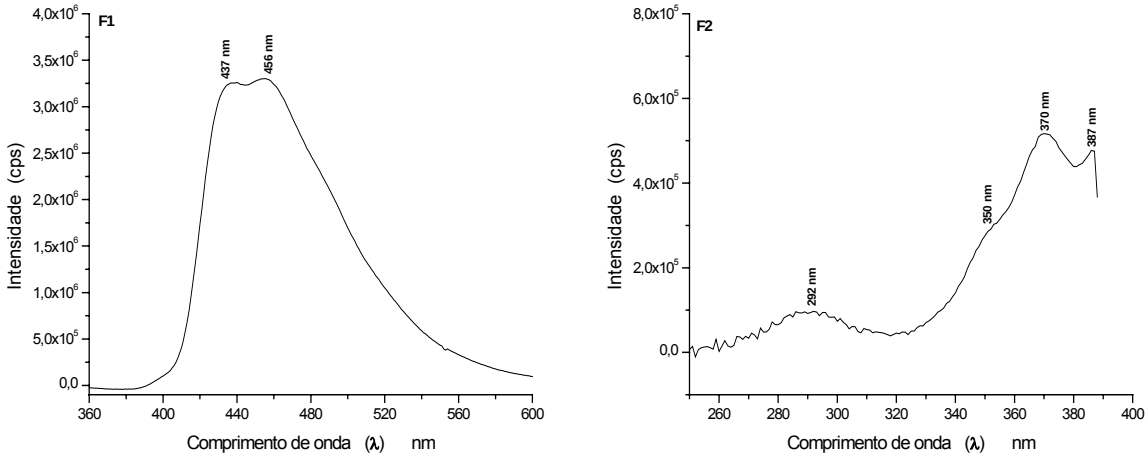

Figura 99 – (F1) Espectro de emissão de fluorescência do DMNDI em H_2SO_4 (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (F2) Espectro de excitação do DMNDI em H_2SO_4 (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.6 – Composto 6 – DANDI (N,N'-amino-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 71, para o composto 6 foram feitos de forma análoga aos cinco compostos anteriores fazendo uso da equação 21.

Tabela 71 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para da o composto 6 (DANDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	η (20°C)	A	D.O. 340	f_2	Φ_f
H2O	376	409	550	-	1,333	1,13437E7	0,43	0,9837	0,003
EtOH	370	389	414	547	1,3611	2,3973E7	0,43	1,026	0,0065
CH3CN	368	387	410	530	1,344	1,69423E7	0,51	1,000	0,0038
CHCl3	370	389	410	537	1,446	8,12994E7	0,46	1,1575	0,023
NNDA	405	479	530	573	1,438	1,1436E6	0,46	1,145	0,0003

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	550	----	----
EtOH	547	----	----
CH3CN	530	----	----
CHCl3	537	----	----
NNDA	479	530	573

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em seis meios distintos.

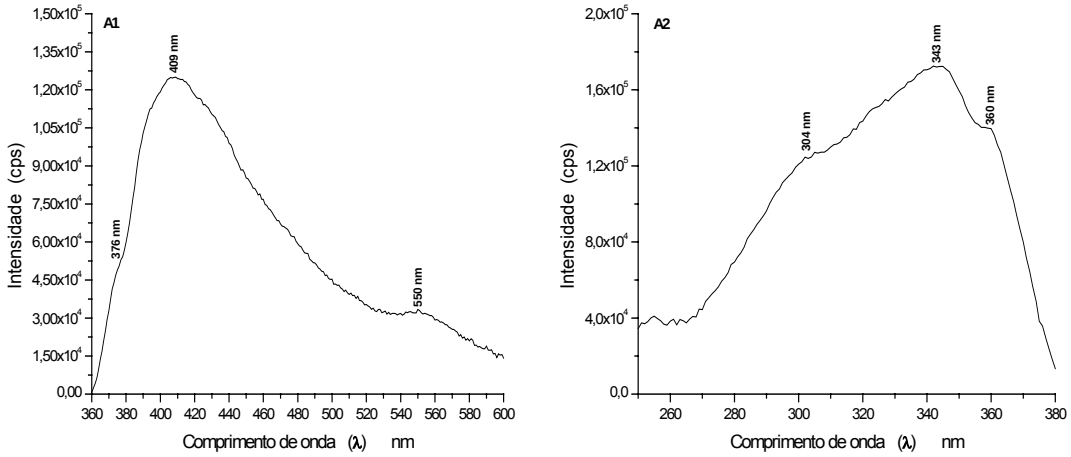

Figura 100 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do DANDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

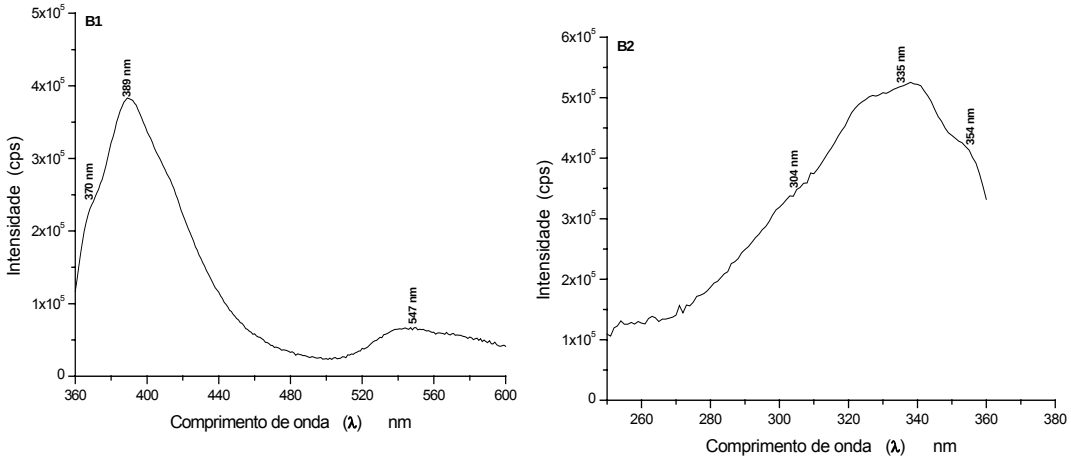

Figura 101 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do DANDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

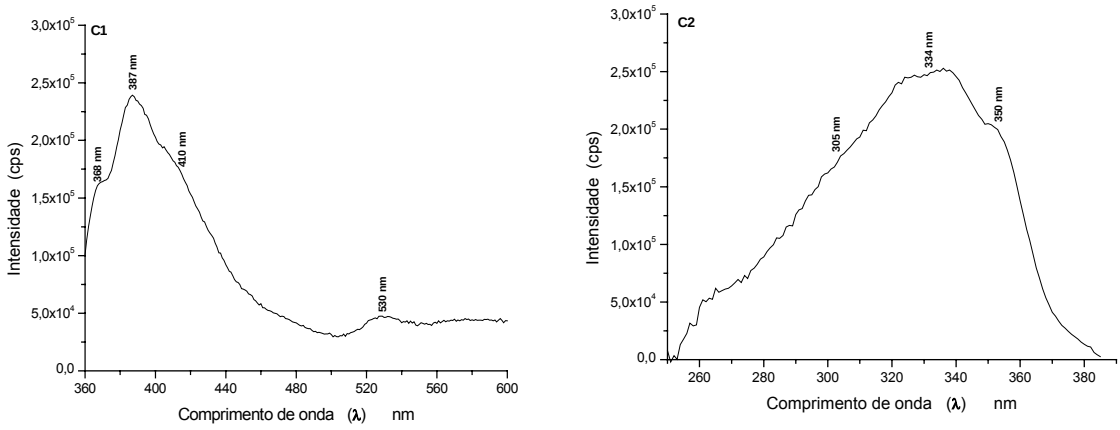

Figura 102 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do DANDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

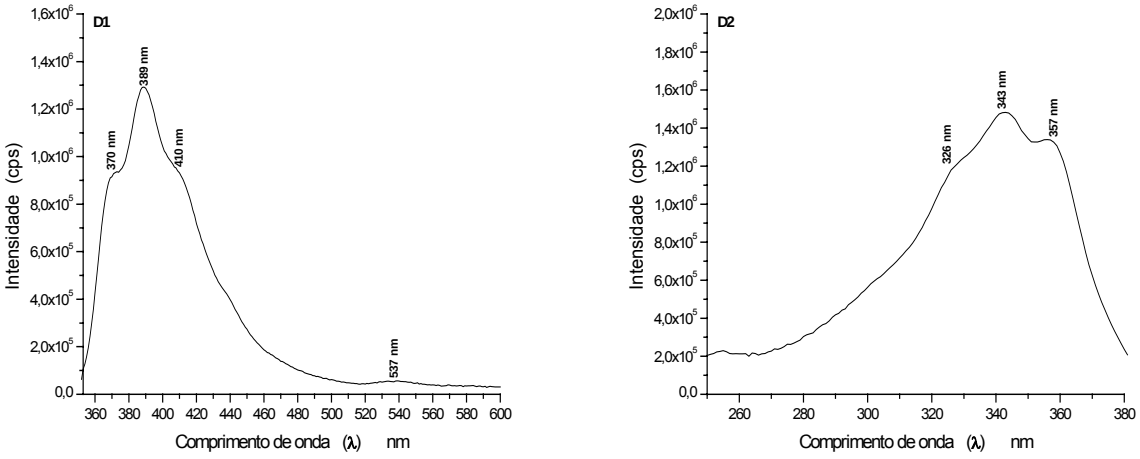

Figura 103 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do DANDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

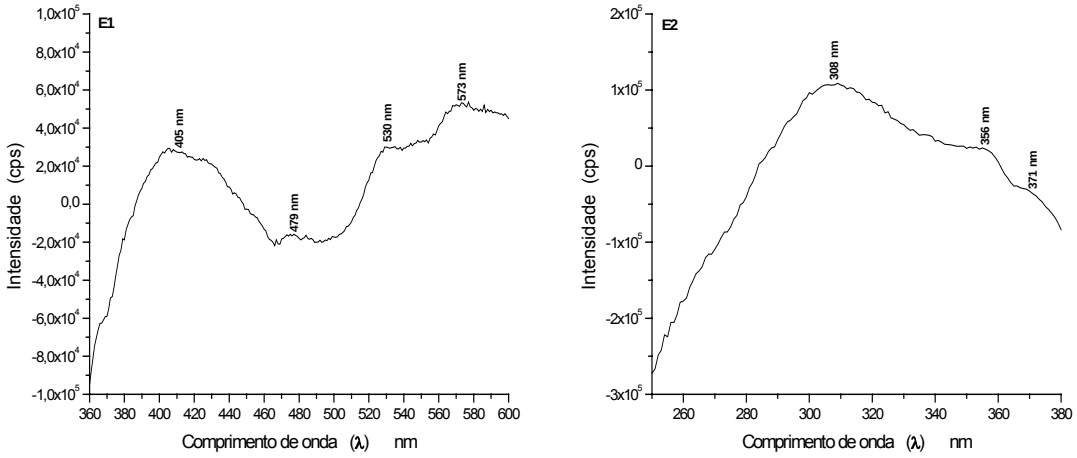

Figura 104– (E1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do DANDI em NNDA (λ_{max}^{emis}= 400 nm)

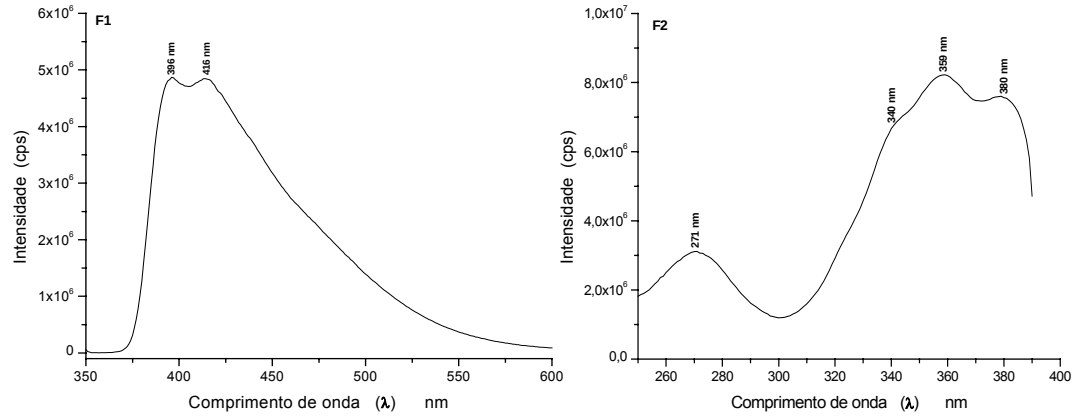

Figura 105 – (F1) Espectro de emissão de fluorescência do DANDI em H_2SO_4 (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (F2) Espectro de excitação do DANDI em H_2SO_4 (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

4.2.7 – Composto 7 – NDI (N,N'-1,4,5,8-di-naftalimida)

A determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), os quais estão apresentados na tabela 72, para o composto 7 foram feitos de forma análoga aos seis compostos anteriores fazendo uso da equação 21.

Tabela 72 – Comprimentos de onda de máximos de emissão (λ_{max}^{em}) e rendimento quântico (Φ_f) de fluorescência para do composto 7 (NDI) em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)	η (20^oC)	A	D.O. $_{340}$	f_2	Φ_f
H2O	388	410	465	492	558	-	1,333	6,17215E6	0,13	0,9837	0,0053
EtOH	406	460	527	-	-	-	1,3611	4,46556E7	0,73	1,026	0,0072
CH3CN	381	389	423	464	489	535	1,344	4,34004E7	0,92	1,000	0,0054
CHCl3	384	403	439	498	-	-	1,446	6,29064E7	0,90	1,1575	0,0093
NNDA	403	550	-	-	-	-	1,438	4,375E7	0,91	1,145	0,0063

Solvente	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)	$\lambda_{excímero}$ (nm)
H2O	465	492	558
EtOH	460	527	----
CH3CN	464	489	535
CHCl3	498	----	----
NNDA	560	----	----

A seguir apresentaremos os espectros de emissão de fluorescência e de excitação, da di-imida estudada, em cinco solventes distintos.

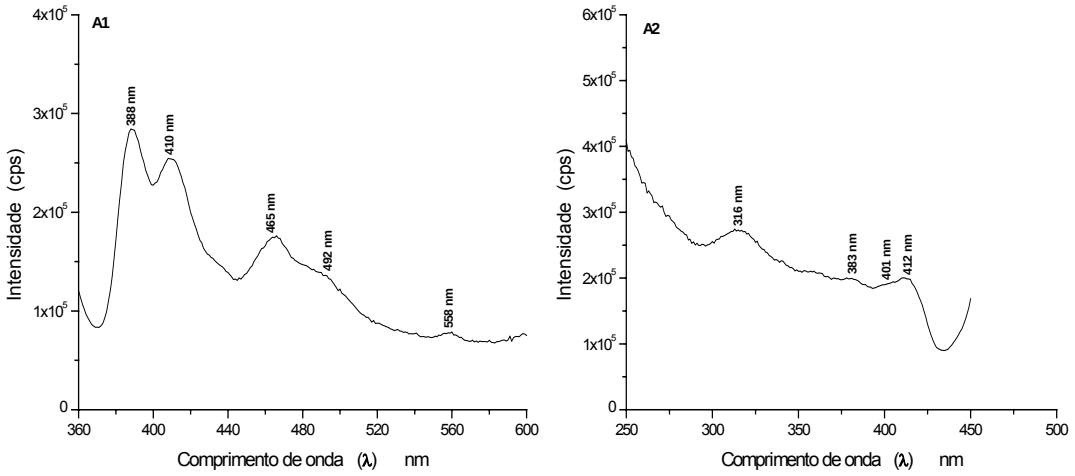

Figura 106 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência do NDI em H2O (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (A2) Espectro de excitação do NDI em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

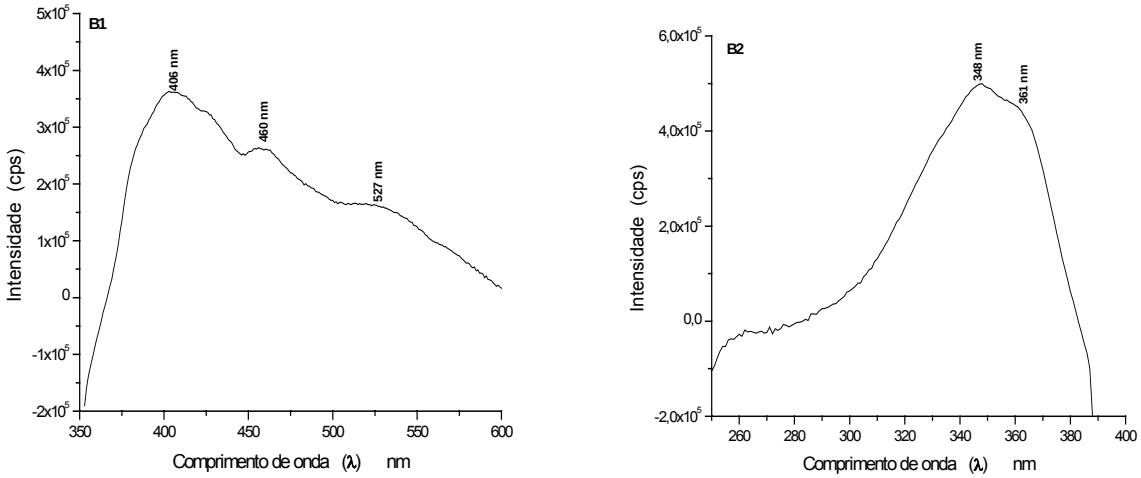

Figura 107– (B1) Espectro de emissão de fluorescência do NDI em EtOH (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (B2) Espectro de excitação do NDI em EtOH (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

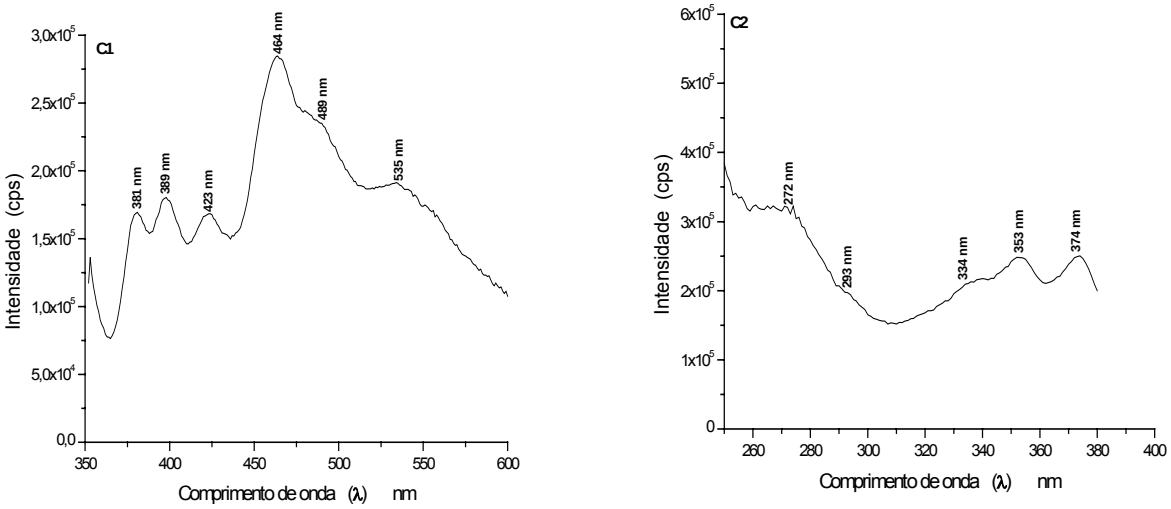

Figura 108 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência do NDI em CH_3CN (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (C2) Espectro de excitação do NDI em CH_3CN (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

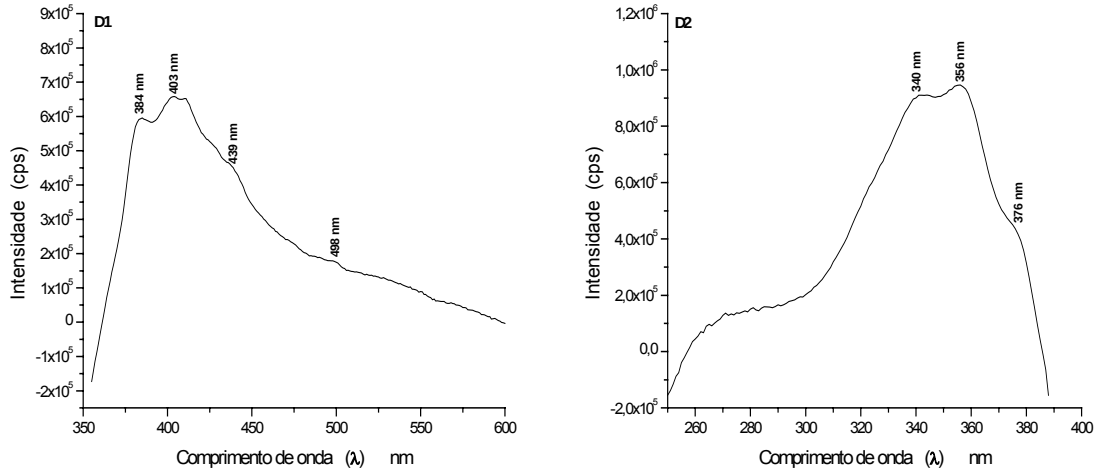

Figura 109 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência do NDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (D2) Espectro de excitação do NDI em $CHCl_3$ (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

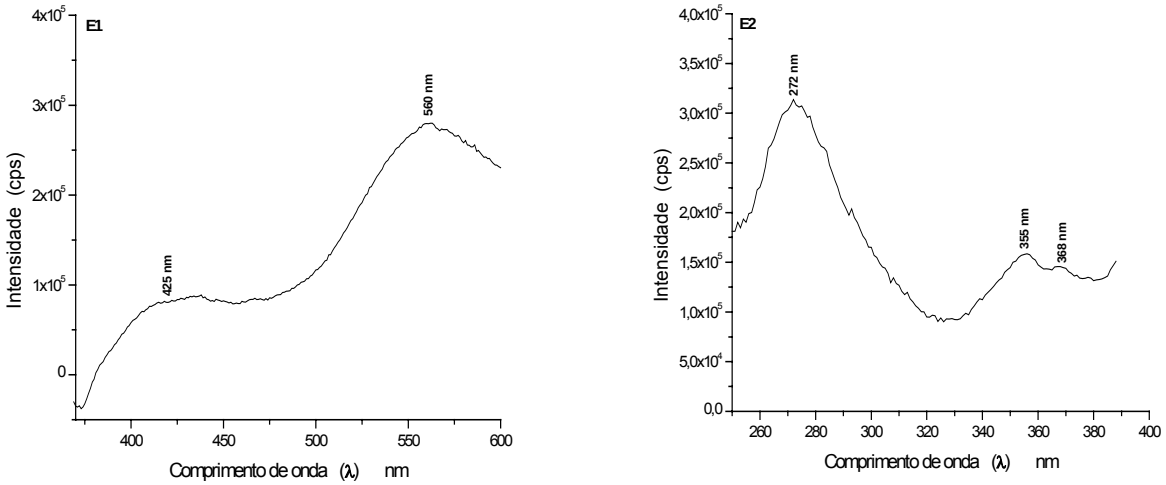

Figura 110 – (E1) Espectro de emissão de fluorescência do NDI em NNDA (λ_{max}^{exc} = 340 nm) ; (E2) Espectro de excitação do NDI em NNDA (λ_{max}^{emis}= 400 nm)

4.3 – Caracterização das Propriedades Físicas dos Compostos Derivados de Di-Naftalimidas por RMN^{1}H, EM, IV e Análise Elementar

4.3.1 – Composto 1 – BUNDI (N,N'- (n-butil)-1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: pó branco

RMN^{1}H ($CDCl_3$, ppm): 1.0 (t, 6H, CH_3), 1.4 (sexteto, 4H, CH_2), 1.7(quinteto, 4H, CH_2), 4.18(t, 4H, CH_2), 8.7(s, 4H, Ar).

EM m/z (%): 378$M^{+\cdot}$(100), 323, 281, 249, 207, 178, 153, 126.

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3080, 2962, 1701, 1659, 1580, 1331, 1241, 1077.

Análise Elementar:

calc. %: C 69.83, H 5.86, N 7.40;

encontrado %: C 70.01, H 5.83, N 7.44.

4.3.2–Composto 2– CLNDI (N,N'-(2-cloro-etlileno)-1,4,5,8-di-naftalimida

Aspecto: agulhas castanhas

RMN^{1}H ($DMSO_{d6}$, ppm): 3.2 (t, 4H, CH_2), 3.8 (t, 4H, N(imida)-CH_2), 8.1 (s, 4H, Ar).

EM m/z (%): 390$M^{+\cdot}$, 329(100), 311, 279, 249, 178, 153, 125.

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3080, 2972, 1701, 1661, 1580, 1332, 1243, 1077.

Análise Elementar:

calc %.: C 55.26, H 3.09, N 7.16;

encontrado: C 55.16, H 3.15, N 7.09.

4.3.3–Composto 3– BRNDI (N,N'-(2-bromo-etileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: agulhas brancas.

RMN^{1}H ($DMSO_{d6}$, ppm): insolúvel em $DMSO_{d6}$

EM m/z (%): 480$M^{+\cdot}$(100), 399, 373, 293, 266, 249, 178, 152, 125.

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3078, 2978, 1701, 1660, 1580, 1333, 1243, 1078.

Análise Elementar:

calc %.: C 45.03, H 2.52, N 5.83;

encontrado: C , H , N .

4.3.4 – Composto 4 – OHNDI (N,N'- (2-hidroxietileno)-1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: pó amarelo claro.

RMN^{1}H ($CDCl_3$, ppm): 3.6 (q, 4H, CH_2-OH), 4.1 (t, 4H, N-CH_2), 4.8(t, 2H, OH), 8.6 (s, 4H, Ar).

EM m/z (%): 354$M^{+\cdot}$, 329, 311(100), 293, 281, 249, 178, 153, 126.

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3502, 3080, 2982, 1704, 1664, 1579, 1333, 1243.

Análise Elementar:

calc %.: C 61.02, H 3.98, N 7.91;

encontrado: C 60.46, H 4.03, N 7.78.

4.3.5 – Composto 5 – DMNDI (N,N'- (N,N'-dimetiletilenodiamina)-1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: agulhas laranjas.

RMN^{1}H ($CDCl_3$, ppm): 2.3 (s, 12H, N-CH_3), 2.6 (t, 4H, CH_2), 4.3 (t, 4H, N(imida)-CH_2), 8.7 (s, 4H, Ar).

EM m/z (%): 408$M^{+\cdot}$, 377, 249, 153, 58.

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3078, 2821, 2771, 1700, 1663, 1450, 1349, 1243, 1070.

Análise Elementar:

calc %.: C 64.69, H 5.92, N 13.72;

encontrado: C 64.62, H 5.89, N 13.77.

4.3.6– Composto 6– DANDI (N,N'- amino-1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: pó laranja.

RMN^{1}H ($DMSO_{d6}$, ppm): 5.3 (s, 4H, -NH_2), 8.1 (s, 4H, Ar).

EM m/z (%):

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3343, 3263, 3080, 1695, 1635, 1556, 1410, 1372, 1245.

Análise Elementar:

calc %.: C 56.76, H 2.72, N 18.91;

encontrado: C 56.78, H 3.06, N 19.30.

4.3.7 – Composto 7 – NDI (N,N'- 1,4,5,8-di-naftalimida)

Aspecto: pó amarelo claro.

RMN^{1}H ($DMSO_{d6}$, ppm): 8.6 (s, 4H, Ar).

EM m/z (%):

IV (KBr) ν (cm^{-1}): 3520, 3068, 1694, 1646, 1578, 1333, 1245, 1070.

Análise Elementar:

calc %.: C 63.17, H 2.27, N 10.52;

encontrado: C 62.68, H 2.42, N 10.61.

DISCUSSÃO

Ultimamente tem-se verificado na literatura o aumento de estudos fotoquímicos e fotofísicos utilizando ftalimidas devido à facilidade sintética de uso de derivatização destes compostos e devido às convenientes propriedades químicas e fotoquímicas dos mesmos. Estes compostos apresentam um alto grau de planaridade o que acarreta na conjugação de elétrons do grupamento imídico aos do anel aromático (benzeno). Este fato conduz a redução por um elétron formando radicais estáveis e apresentado implicaçôes na reatividade fotoquímica como a favorável formação de estados trilpeto.

Ftalimidas e derivados são formados por um anel imídico, o qual apresenta, além de orbitais ligantes π, grupos carbonila e átomo de nitrogênio contendo elétrons em orbitais não ligantes n sendo que este anel imídico está acoplado ao benzeno que apresenta orbitais ligantes π. Este acoplamento faz com que estes compostos apresentem estados eletrônicos excitados com caráter n-π e π-π^*, os quais devido à proximidade energética são susceptíveis de inversão em função da polaridade do meio Estas características permitem a utilização destes compostos como sondas de micro ambiente.

Cabe ressaltar que os compostos, estudados neste trabalho, apresentam um anel aromático a mais (naftaleno) e outro anel imídico os quais são denominados di-naftalimidas e apresentam por consegüinte mais extensa delocalização de elétrons e assim deslocomento da transição S_0-S_1 para menores energias e também com um considerável aumento da absortividade molar. Estes compostos devido à forte interação eletrônica são pouco afetados por solventes seja qual for a natureza dos

mesmos. Desta forma espectros de absorção ou de excitação e de emissão de fluorescência apresentam bandas com alta resolução vibracional. Conseqüentemente efeitos solvatocrômicos em geral são pequenos porém o efeito de substituintes, isto é, dos radicais adicionados ao grupo imida via ligação ao nitrogênio podem ser utilizados para investigação do meio, ou seja, para potencializar o uso de di-imidas como repórteres do ambiente e também do próprio estado das di-imidas em solução, tornado assim estes compostos em poderosas sondas de micro ambiente. Nesta parte da pesquisa foram estudados sete compostos sendo que seis possuem substituintes distintos e um sem substituinte e todos com o mesmo grupo cromofórico planar. Devido a esta planaridade (molécula rígida / sem rotação) concluímos o cromóforo teve pouca interação com os solventes aqui utilizados em comparação com as suas cadeias laterais (substituintes) que têm rotação levemente restrita mas interagem com os solventes e possibilita a formação de dímeros, trímeros etc no estado fundamental confirmando desta maneira a grande importância destes compostos como sondas de microambiente.

Verificou-se, através de cálculos de variações de energia - ΔE - (equação 18) ou seja; determinou-se os espaçamentos dos estados vibrônicos no estado excitado, se as bandas apresentadas nos espectros de absorção na região do UV-VIS são de uma mesma transição, isto de fez necessário pois os espectros obtidos possuem bandas com aspectos vibracionais poderiam apresentar bandas de outras transições aí sobrepostas. Como resultado obtivemos os ΔE constantes e as transições aqui observadas são S_0-S_1.

Não foi detectado um considerável solvatocrismo ou efeito solvatocrômico para os sete compostos analisados, como se obseva os gráficos apresentados nas figuras (13, 14, 22, 23, 31, 32, 40, 41, 49, 50, 58, 59, 67 e 68) utilizando-se dois parâmetros empíricos SPP e E_T^N versus razão de absorbância máxima (ver tabelas 8, 9, 17, 18, 26, 27, 35, 36, 45, 46, 55, 56, 64 e 65) demostrando conforme já mencionado que o grupo cromofórico é pouco solvatado. Os efeitos observados são portanto decorrentes da interação dos grupos radicais derivatizados nas di-imidas com o solvente.

Observamos que o rendimento quântico de fluorescência é baixo para os sete compostos estudados e que também todos possuem a transição π-π^* e que para todos podemos observar a formação de dímeros, trímeros etc. os quais apresentam rendimentos de emissão de fluorescência maiores. Maiores detalhes inclusive sobre os estados tripleto estão em progresso.

Todos os sete compostos aqui estudados foram identificados e caracterizados através de RMN^1H, EM, IV e por análise elementar. Esta caracterização foi realizada em colaboração ao Dr. Eduardo R. Triboni, pós-Doutor de nosso grupo de pesquisa.

- **Composto 1 – BUNDI**

Observando os resultados obitidos por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS, analisando a tabela 1, notamos que não ocorreram variações significativas nos valores dos máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}), onde $\lambda_1 \simeq 380$ nm, $\lambda_2 \simeq 360$ nm e $\lambda_3 \simeq 340$ nm em meios menos polares que o meio aquoso – considerando o parâmetro empírico de polaridade E_T^N - (não foi observado deslocamento significativo

nem para maiores nem para menores comprimentos de onda – não obtivemos efeito de solvente). Com isto, podemos concluir que a geometria da molécula do BUNDI no estado excitado é a mesma para os quatro solventes (EtOH, CH_3CN, $CHCl_3$ e NNDA) utilizados. E pelos valores obtidos, experimentalmente, das absortividades molares (ε_{max}) para estes quatro solventes, que estão descritos acima, concluí-se que trata-se de uma transição de alta intensidade, transição π-π^*, onde os valores de ε_{max} > 10E4 M^{-1} cm^{-1}. Nas figuras 7(B), 8(C) e (D) e 9(E), apresentamos os espectros de absorção na região do UV-VIS do BUNDI em EtOH, CH3CN, CHCl3 e NNDA e todos os espectros mostram um comportamento esperado, conforme descrito na literatura, para este grupo cromofórico com os três máximos de comprimentos de onda na seguintes ordens de intensidade $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$.

Ainda para este composto, agora em meio aquoso, verificamos que ocorre um efeito de solvente e um efeito de substituinte, ou seja, ocorre um deslocamento batocrômico (para maiores comprimentos de onda e energias menores), pela tabela 1, temos λ_1 = 389 nm, λ_2 = 366 nm e λ_3 = 345 nm. Verificamos também que em água os volores das absortividades molares são menores, $\varepsilon_{max} \geq$ 10E3 M^{-1} cm^{-1} (transição de média intensidade). Observando a figura 7(A) verificamos que ocorreu um alargamento das bandas de absorção e as intensidades dos três primeiros máximos de comprimentos de onda são praticamente idênticas; com isto podemos admitir que houve formação de dímeros do composto 1 em meio aquoso. A formação dos dímeros explica o deslocamento nos máximos de comprimentos de onda e a diminuição dos valores dos ε_{max}.

Ainda buscando uma melhor compreensão quanto formação de agregados (dímeros) para este mesmo composto 1 modificando a polaridade do meio em estudo, uma vez que que os parâmetros espectrais observados são característicos de uma molécula em seu meio ambiente solvatado e não da molécula isolada. Quanto aos espectros de excitação eles são imagem especular dos espectros de absorção embora obtivemos espectros de excitação mal resolvidos porque o rendimento quântico de fluorescência do BUNDI é muito baixo, ou seja; este composto fluoresce pouco (limitação experimental). Cabe ainda ressaltar que as medidas de emissão de fluorescência foram feitas em condições de estado estacionário no qual obtêm-se os dados relativos a fotoluminescência total do processo. E também dados obtidos de rendimento quântico de fluorescência (ver tabela 66), Φ_f , foram calculados considerando a área total da emissão (monômero e dímeros).

Observando a figura 74 (A1), verificamos que o espectro de emissão do BUNDI em meio aquoso está muito diferente quando comparado com os outros solventes. Para este composto, como monômero, o espectro padrão deste fluoróforo seria com três bandas com os três máximos de comprimentos de onda de emissão e em ordem de maior intensidade por volta de 385, 405 e 430 nm. O que vemos neste espectro são apenas dois máximos de comprimentos de onda de emissão em 438 e 584 nm o que confirma e complementa que em solução aquosa este composto não se apresenta na forma monomérica e sim como dímero, trímero ou agregados maiores.

Agora para as figuras 75(B1), 76(C1) e 77(D1), onde os solventes utilizados foram EtOH, CH_3CN e $CHCl_3$, os espectros de emissão são semelhantes, onde os

máximos de comprimentos de onda de emissão do monômero estão por volta de 385, 405 e 430 nm e os λ_{max}^{em} dos dímeros são 554, 565 e 555 nm.

Para o quinto solvente utilizado, NNDA, observamos o efeito do solvente onde se obteve um espectro com os λ_{max}^{em} deslocados para maiores comprimentos de onda, onde os valores dos λ_{max}^{em} para o monômero são 417, 437 nm e para o dímero 476 e 573 nm.

- **Composto 2 – CLNDI**

Analisando os dados obtidos através da espectroscopia de absorção na região UV-VIS, pela tabela 10, notamos que os três primeiros máximos de comprimentos de onda, λ_1, λ_2 e λ_3 , têm valores próximos para os meios menos polares que a água, por volta de 380, 360 e 340 nm, enquanto que em água ocorreu deslocamento para o vermelho e isto se deve a um efeito de substituinte e a um efeito de solvente. Comparando este composto 2 com o 1, nota-se que este deslocamento batocrômico é mais pronunciado no composto 1 que no 2. E ainda observando os valores obtidos, por regressão linear, das absortividades molares, indicam uma transição de alta intensidade , π-π^*, onde os ε_{max} > 10E4 M^{-1} cm^{-1} para o EtOH, CH_3CN, $CHCl_3$ e NNDA, enquanto que para a H_2O temos valores de $\varepsilon_{max} \geq$ 10E3 M^{-1} cm^{-1} indicando uma transição de média intensidade e com isto podemos sugerir que em meio aquoso pode estar ocorrendo a formação de dímeros. Para tentarmos comprovar a sugestão acima, verificamos os espectros de absorção deste composto para os solventes utilizados, ver figuras 16, 17 e 18 e concluímos que todos os espectros em meios com polaridades

distintas apresentaram-se da mesma forma, com o formato característico do grupo cromofórico como monômero, onde temos em ordem picos de máximos de comprimentos de onda com maior intensidade $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$. Ainda tentando comprovar a formação de dímeros em meio aquoso, verificamos os espectros de emissão de fluorescência, e variamos a concentração molar do CLNDI para termos a certeza da possível formação de dímeros no estado fundamental e obtivemos λ_{max}^{em} = 492 nm confirmando a formação de dímeros (ver figura 79 (A1)).

Também para este composto, os espectros de absorção e de excitação deveriam ser idênticos, isto não foi verificado na prática porque devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência do CLNDI obtivemos espectros de excitação mal resolvidos (limitação de ordem instrumental).

Continuando a analisar os espectros de emissão de fluorescência do composto 2, na figura 80 (B1), em EtOH, temos os λ_{max}^{em} do monômero em 383, 403 e 430 nm e, embora com uma quantidade modesta quando comparado ao meio aquoso, temos também a formação de dímeros com os valores dos λ_{max}^{em} em 465 e 558 nm. Agora em CH3CN, figura 81 (C1), temos para o monômero os valores de λ_{max}^{em} em 382, 402 e 425 nm e para o dímero λ_{max}^{em} = 462 nm. Agora observando a figura 82 (D1), em $CHCl_3$, temos para o monômero os valores dos λ_{max}^{em} em 383, 404 e 428 nm e para o dímero os valores de λ_{max}^{em} em 461 e 555 nm. Para estes três solventes, EtOH, CH_3CN e $CHCL_3$, os espectros de emissão de fluorescência, apresentaram-se aproximadamente semelhantes, com os valores dos máximos de comprimentos de onda de emissão do monômero esperado para este fluoróforo (por volta de 385, 405 e

430 nm). Agora tanto para H_2O quanto para NNDA, os espectros de emissão de fluorescência mostraram-se bastante diferentes dos demais solventes, apresentando uma maior quantidade da espécie dímero. Em NNDA, figura 83 (E1), temos para o monômero os valores de λ_{max}^{em} em 367 e 387 nm e para o dímero λ_{max}^{em} em 477, 547 e 575 nm.

- **Composto 3 – BRNDI**

Levando em conta os estudos de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS, observando os espectros demonstrados nas figuras 25, 26 e 27, notamos o comportamento típico do grupo cromofórico em estudo apresentando-se apenas na forma monomérica, conforme descrito na literatura, onde os três primeiro máximos de comprimento de onda encontram-se na seguinte ordem de pico mais intenso $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ (onde $\lambda_1 \simeq 380$ nm, $\lambda_2 \simeq 360$ nm e $\lambda_3 \simeq 340$ nm) para os cinco meios com polaridades distintas, notando apenas um discreto deslocamento batocrômico em meio aquoso. Agora verificando os dados obtidos, apresentados na tabela 19, verificamos de forma análoga aos compostos 1 e 2, o composto 3 também apresenta uma transição de alta intensidade (transição π-π^*), com valores de absortividades molares, ε_{max} , maiores que 10E4 para os solventes menos polares que a H_2O, e em meio aquoso novamente encontramos os valores de $\varepsilon_{max} \geq$ 10E3 M^{-1} cm^{-1} tratando-se de transições de média intensidade. Podemos mais uma vez supor, com as informações descritas anteriormente, que em meio aquoso ocorre a formação de dímeros, trímeros etc.

Agora mais uma vez analisando os dados referentes a espectroscopia e emissão de fluorescência teremos mais dados experimentais para confirmar a presença de

dímeros. Da mesma forma que para os compostos anteriores, também para o BRNDI os espectros de absorção e de excitação deveriam ser idênticos, isto não foi verificado na prática devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência deste composto o qual obtivemos espectros de excitação mal resolvidos (limitação de ordem instrumental).

Observando o espectro de emissão de fluorescência em meio aquoso, apresentado na figura 84 (A1), temos a presença da forma monomérica com λ_{max}^{em} em 391 e 413 nm e a confirmação da presença do dímero com λ_{max}^{em} = 482 nm, agora mudando a polaridade do meio, utilizando o solvente NNDA, ver figura 88 (E1), obtivemos um espectro também bastante diferenciado onde temos λ_{max}^{em} = 395 nm para o monômero e λ_{max}^{em} = 560 nm para o excímero. E para os demais solventes utilizados, espectros de emissão apresentados nas figuras 85(B1), 86(C1) e 87(D1), os espectros apresentaram-se em parte semelhantes. Para EtOH obtivemos para o monômero valores de λ_{max}^{em} em 385, 403 e 430 nm e para o dímero λ_{max}^{em} = 530 nm. E agora em CH_3CN obtivemos para o monômero valores de λ_{max}^{em} em 382, 402 e 427 nm e para o dímero valores de λ_{max}^{em} em 465, 490, 527 e 574 nm. E para CH_3Cl obtivemos para o monômero valores de λ_{max}^{em} em 384, 405 e 428 nm e para o dímero λ_{max}^{em} = 530 nm.

- **Composto 4 – OHNDI**

Observando os dados obtidos pelos espectros de absorção na região do UV-VIS, verificando a tabela 28, notamos que o comportamento do composto em meios com polaridades diferentes é bastante semelhante. Temos os três primeiros máximos

de comprimentos de onda por volta de 380, 360 e 340 nm, não foi observado variação significativa nos valores dos λ_{max}^{abs} mudando a polaridade do meio (não obtivemos efeito de solvente). Aqui também encontramos a transição π-π^*, que é uma transição de alta intensidade com os valores de ε_{max} > 10E4 M^{-1} cm^{-1}. Agora analisando as figuras 34, 35, e 36 verificamos que o comportamento dos espectros se mostraram de forma típica ao grupo cromofórico presente com apenas a presença da forma monomérica, com os máximos de comprimentos de onda na seguinte ordem de intensidade $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$.

Verificando os resultados obtidos por espectroscopia de emissão de fluorescência, aqui também os espectros de absorção e de excitação deveriam ser idênticos, isto não foi verificado na prática devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência deste composto o qual obtivemos espectros de excitação mal resolvidos (limitação experimental). Observando a figura 89 (A1), em meio aquoso encontramos três bandas de emissão para o monômero em 390, 411 e 438 nm e para o dímero 464 e 558 nm. Nas figuras 90 (B1) e 91 (C1) notamos uma inversão nas intensidades das bandas de emissão onde $\lambda_{max}^{em}{}_1 < \lambda_{max}^{em}{}_2$, sendo o comportamento típico para este fluoróforo o contrário ($\lambda_{max}^{em}{}_1 > \lambda_{max}^{em}{}_2$). Para o monômero em EtOH obtivemos λ_{max}^{em} em 385, 404 e 432 nm e para o dímero em 526 nm. E em CH_3CN os valores de λ_{max}^{em} 384, 403 e 428 nm para o monômero e 554 nm para o dímero. Em $CHCl_3$ não ocorreu a inversão dos dois primeiros máximos de comprimentos de onda de emissão e para o monômero os valores dos λ_{max}^{em} são 385, 406 e 430 nm e para o dímero 553 nm. Agora em NNDA, figura 93 (E1), obtivemos um espectro bastante diferente dos

demais solventes utilizados com λ_{max}^{em} = 403 nm para o monômero e λ_{max}^{em} = 519 nm para o dímero, efeito este que até o momento não obtivemos uma explicação satisfatória.

- **Composto 5 – DMNDI**

Pela tabela 37, com os valores das absortividades molares superiores a 10E4, verificamos novamente a transição π-π^* (transição de alta intensidade). Para este composto além do estudo em meios com polaridades diferentes também fizemos experimentos em meio ácido para estudar a espécie protonada. Continuando a analisar os dados obtidos através da espectroscopia de absorção na região UV-VIS notamos que os três primeiros máximos de comprimentos de onda, λ_1, λ_2 e λ_3 , têm valores próximos para os cinco meios com polaridades distintas, por volta de 380, 360 e 340 nm, enquanto que em meio ácido ocorreu deslocamento para o vermelho (deslocamento batocrômico) sendo os valores dos máximos de comprimentos de onda em 392, 370 e 350 nm indicando a presença da espécie protonada. E agora analisando os espectros de absorção apresentados nas figuras 46,047 e 48 notamos que os três máximos de comprimentos de onda encontram-se na seguinte ordem de intensidade $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ que é o comportamento esperado por este cromóforo indicando para a concentração utilizada apenas a espécie monomérica.

E mais uma vez para sugerirmos a presença de dímeros, iremos verificar os espectros de emissão de fluorescência. Aqui também os espectros de absorção e de excitação deveriam ser idênticos, isto não foi verificado na prática devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência deste composto o qual obtivemos espectros de

excitação mal resolvidos. Em H_2O, figura 97(A1), obtivemos os valores dos λ_{max}^{em} em 392, 411 e 436 nm (com a inversão das intensidades dos dois primeiros máximos de comprimentos de onda de emissão) para o monômero e um λ_{max}^{em} = 513 nm indicando a presença do dímeros no estado fundamental. Para EtOH , figura 95 (B1), não foi observado a formação de dímeros, sendo os valores dos λ_{max}^{em} da forma monomérica em 388, 403 e 435 nm. Em CH_3CN, figura 96 (C1) os valores para o monômero de λ_{max}^{em} em 403 e 430 nm; e para o dímero 465 e 555 nm. Na figura 97 (D1), em $CHCl_3$, temos os valores de λ_{max}^{em} em 414 e 439 nm para o monômero e 469 nm para o dímero. Em NNDA, figuram 98 (E1), temos λ_{max}^{em} = 415 nm para o monômero e para o dímero 465 e 560 nm. Agora em meio ácido, figura 99 (F1) encontramos dois valores de λ_{max}^{em} em 437 e 456 nm referentes a forma monomérica da espécie protonada.

- **Composto 6 – DANDI**

Aqui também os estudos, de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS e de emissão de fluorescência e de excitação, foram efetuados utilizando cinco solventes com diferentes polaridades e em meio ácido para estudar o composto 6 na forma protonada.

Nas figuras 52 (A), (B); 53 (C), (D); onde temos os espectros de absorção na região do UV-VIS em meios com polaridades distintas, verificamos a inversão das intensidades das duas primeiras bandas, ou seja; temos $\lambda_2 > \lambda_1 > \lambda_3$ e ainda em NNDA, figura 54(E), temos $\lambda_2 > \lambda_3 > \lambda_2$ o que indica a formação de dímeros. Na figura 54 (F) não obtivemos inversão das intensidades dos três primeiros máximos de comprimento

de onda, então podemos supor que em meio ácido não ocorre a formação de dímeros. E os valores determinados para as absortividades molares encontram-se em ε_{max} > 10E4 M^{-1} cm^{-1} como transição de alta intensidade e $\varepsilon_{max} \geq$ 10E3 M^{-1} cm^{-1} como transição de média intensidade indicando a presença de dímeros. E ainda podemos dizer que não houve variação significativa dos valores dos máximos de comprimentos de onda para os seis meios em estudo, onde obtivemos $\lambda_1 \simeq$ 380 nm, $\lambda_2 \simeq$ 360 nm e $\lambda_3 \simeq$ 340 nm e com isto podemos concluir que não houve efeito de solvente.

Para este composto 6 também os espectros de absorção e de excitação deveriam ser idênticos, isto não foi verificado na prática devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência deste composto o qual obtivemos espectros de excitação mal resolvidos (limitação experimental). Pelos espectros de emissão de fluorescência, figura 100 (A1), em meio aquoso temos valores de λ_{max}^{em} em 376 e 409 nm para o monômero e 550 nm para o dímero. Na figura 101 (B1), em EtOH, temos os valores de λ_{max}^{em} em 370 e 389 nm para o monômero e 547 para o dímero. Em CH3CN, figura 102 (C1), temos os valores dos λ_{max}^{em} em 368, 387 e 410 nm para o monômero e 530 para o dímero. O espectro de emissão em $CHCl_3$, bastante semelhante ao em CH_3CN, apresentado na figura 103 (D1), obtivemos valores de λ_{max}^{em} em 370, 389 e 410 nm para a espécie monmérica e λ_{max}^{em} = 537 nm para o dímero. Agora para NNDA, figura 104 (E1), temos para o monômero λ_{max}^{em} = 405 nm e para o dímero os valores de λ_{max}^{em} em 479, 530 e 573 nm. E finalmente observando a figura 105 (F1), notamos dos valores de λ_{max}^{em} em 396 e 416 nm que representam a espécie monomérica protonada.

- **Composto 7 – NDI**

Agora analisando o cromóforo de forma isolada, uma vez que este composto não tem grupos substituintes como os seis compostos descritos anteriormente, por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS e de emissão de fluorescência e de excitação em cinco solventes com polaridades diferentes de forma análoga ao que foi feito para os compostos anteriores. Pela tabela 57 encontramos valores das absortividades molares com ε_{max} > 10E4 M^{-1} cm^{-1} onde temos transições de alta intensidade (transições π-π*) e $\varepsilon_{max} \geq$ 10E3 M^{-1} cm^{-1} onde temos transições de média intensidade. Também não encontramos variações significativas nos valores dos máximos de comprimentos de onda de absorção para os cinco meios estudados, onde obtivemos os três primeiros λ_{max}^{abs} por volta de 380, 360 e 340 nm. Agora verificando as figuras 61 (A) e (B) notamos claramente a inversão das intensidades dos dois primeiros máximos de comprimento de onda, ou seja; temos $\lambda_2 > \lambda_1 > \lambda_3$ o que nos sugere que está ocorrendo a formação de dímeros; para os outros três solventes, figuras 62 (C),(D) e 63 (E), os espectros se apresentam de forma esperada para indicar a presença apenas da forma monomérica ($\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$).

Agora verificando os dados obtidos por luminescência, mais uma vez podemos afirmar que os espectros de absorção e os de excitação deveriam ser idênticos e isto não está demontrado pois este composto fluoresce pouco (baixo rendimento quântico de fluorescência) e com isto obtivemos espectros de excitação mal resolvidos (limitação experimental).

O espectro de emissão de fluorescência do NDI em H_2O, apresentado na figura 106 (A1), possuí duas bandas que são do monômero, em 388 e 410 nm, as bandas em

465, 492 e 558 nm são do dímero. Em EtOH, figura 107 (B1), temos 406 nm para o monômero e duas bandas com máximos de comprimentos de onda de emissão em 460 e 527 nm. O espectro de emissão apresentado na figura 108 (C1), possuí três bandas de emissão com os valores dos máximos de comprimentos de onda em 381, 389 e 423 nm para a forma monomérica e 464, 489 e 535 nm para o dímero. Agora em $CHCl_3$, figura 109 (D1), temos três máximos de comprimentos de onda de emissão para o monômero em 384, 403 e 439 nm e para o dímero λ_{max}^{em} = 498 nm. E em NNDA, figura 110 (E1) temos para o monômero λ_{max}^{em} = 425 nm e para o dímero λ_{max}^{em} = 560 nm.

QUINOLINAS

4.4 – Caracterização das Propriedades Fotofísicas por Espectroscopia de Absorção na região do UV-VIS dos Compostos Derivados de Quinolinas

Todos os ensaios espectroscópicos foram efetuados em solução (concentrações entre 10E-5 e 10E-6 mol / L), variando-se a polaridade do solvente, a partir de estoques de HIQ em MetOH com concentração 1x10E-2 mol / L e de CLQ em H_2O com concentração 1x10E-3 mol / L.

4.4.1 – HIQ (3-alil-2-metilquinolin-4-ol)

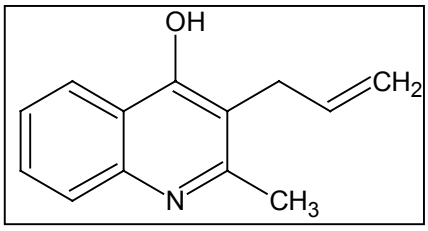

Figura Q-1 – Representação da estrutura química da HIQ

Tabela Q-1 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do HIQ em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε_{max}^{1} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε_{max}^{2} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε_{max}^{3} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	ε_{max}^{4} ($M^{-1}cm^{-1}$)
H2O	330	8,3 E3	318	9,0E3	----	----	----	-----
MetOH	333	1,2E4	320	1,2E4	293	3,4E3	280	2,3E3
CH3CN	334	1,1E4	321	1,1E4	289	4,2E3	277	3,0E3
hexano	334	8,5E3	322	9,9E3	292	3,0E3	----	----

Solvente	λ_5 (nm)	ε_{max}^{5} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_6 (nm)	ε_{max}^{6} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_7 (nm)	ε_{max}^{7} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_8 (nm)	ε_{max}^{8} ($M^{-1}cm^{-1}$)
H2O	----	----	----	----	239	2,9E4	213	1,9E4
MetOH	267	2,3E3	245	3,2E4	239	3,2E4	212	2,0E4
CH3CN	----	----	251	2,4E4	241	2,5E4	212	3,0E4
hexano	----	----	----	----	241	2,4E4	211	2,7E4

Nas figuras Q-2 e Q-3 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do HIQ com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

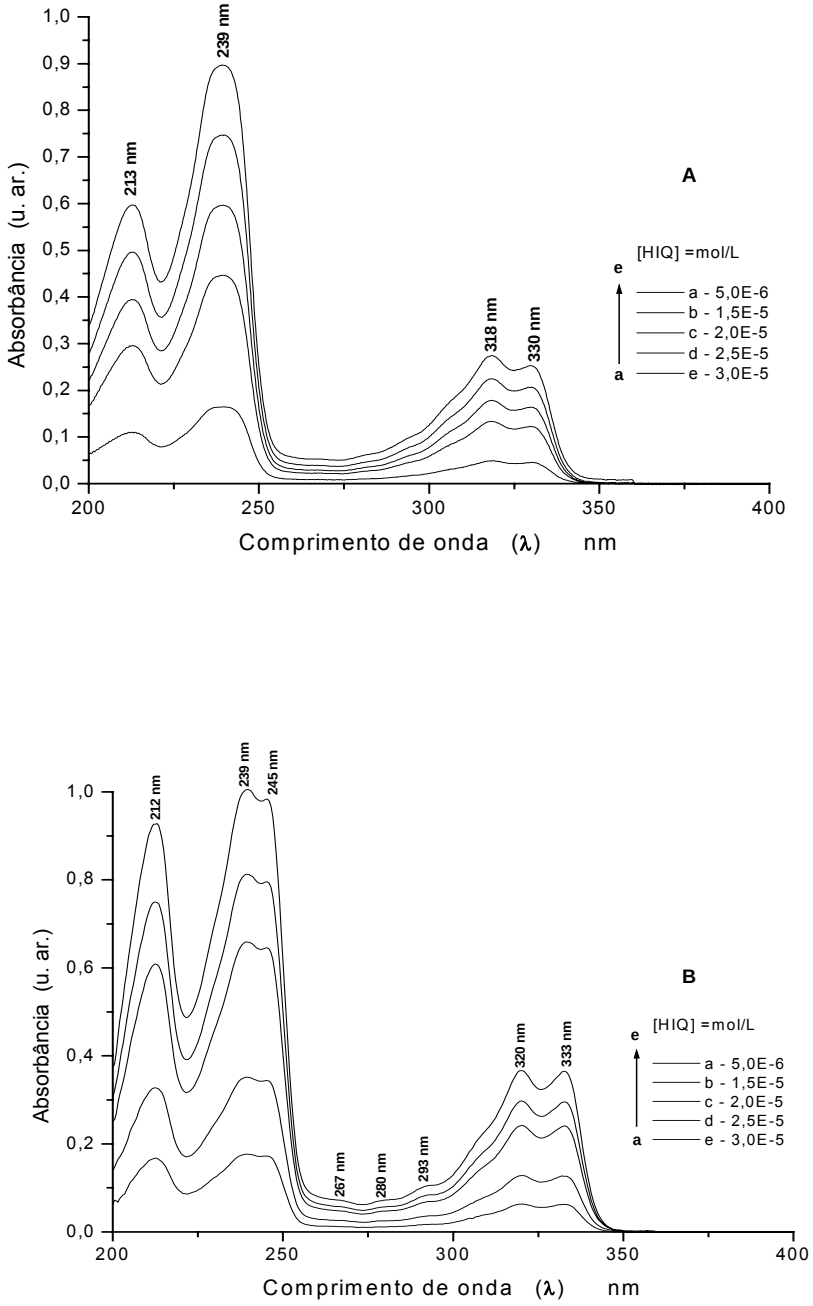

Figura Q-2 – Espectros de absorção na região do UV-VIS da HIQ (A) H_2O, (B) MetOH

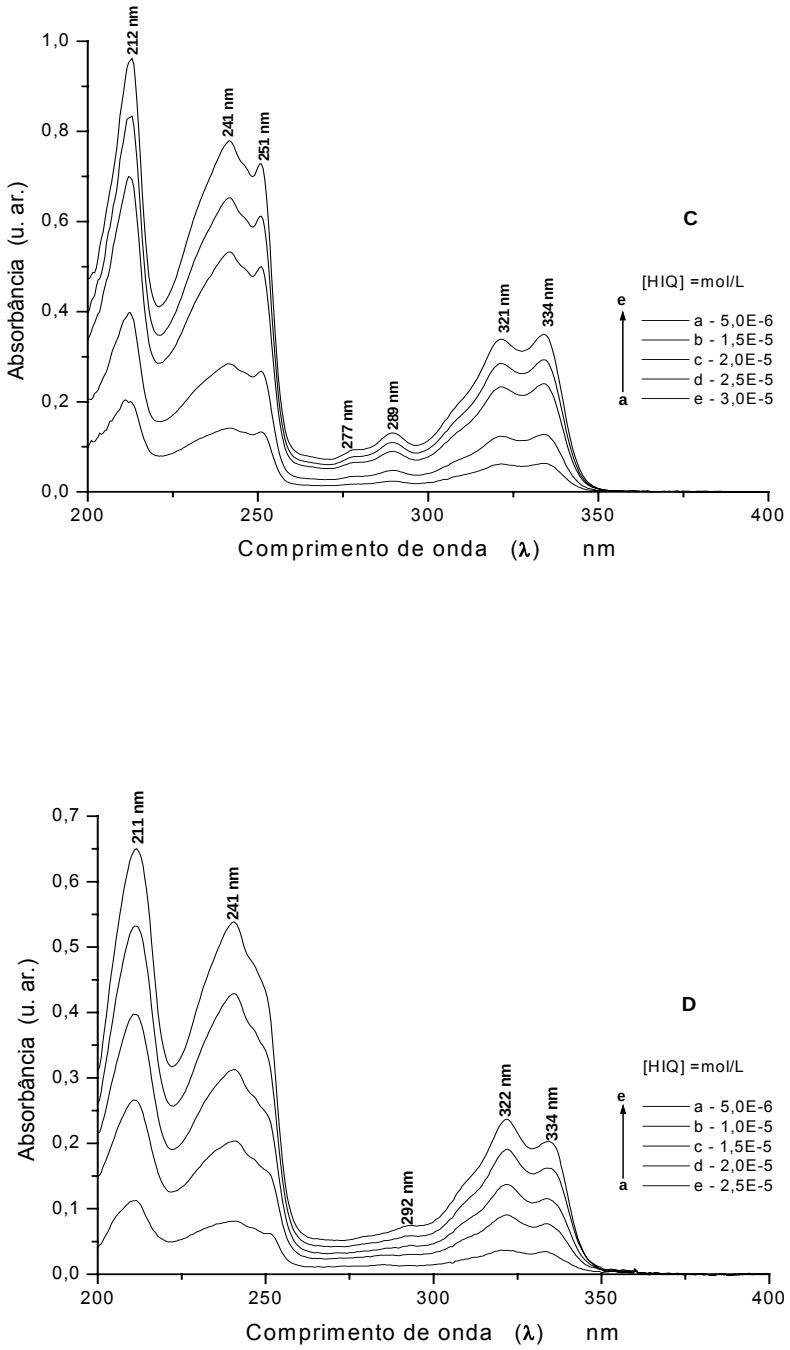

Figura Q-3 – Espectros de absorção na região do UV-VIS da HIQ (C) CH_3CN, (D) hexano

Os valores das absortividades molares (ε_{max}) foram determinados através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para os dois máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) referentes a transição S_0-S_1 e para os quatro solventes utilizados.

Nas figuras Q-4 e Q-5 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos ε_{max} para a transição S_0-S_1.

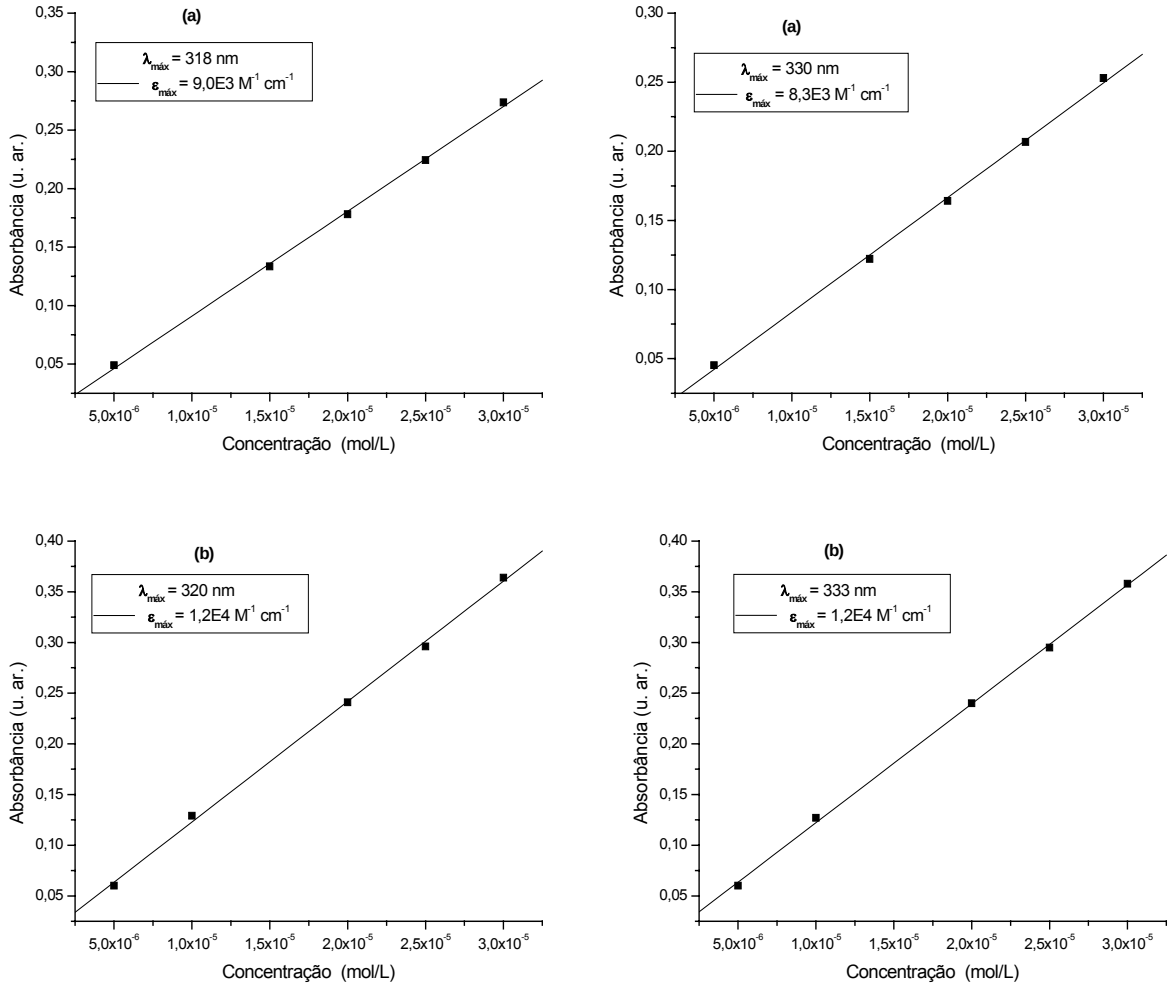

Figura Q-4 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da HQI (a) H_2O; (b) EtOH

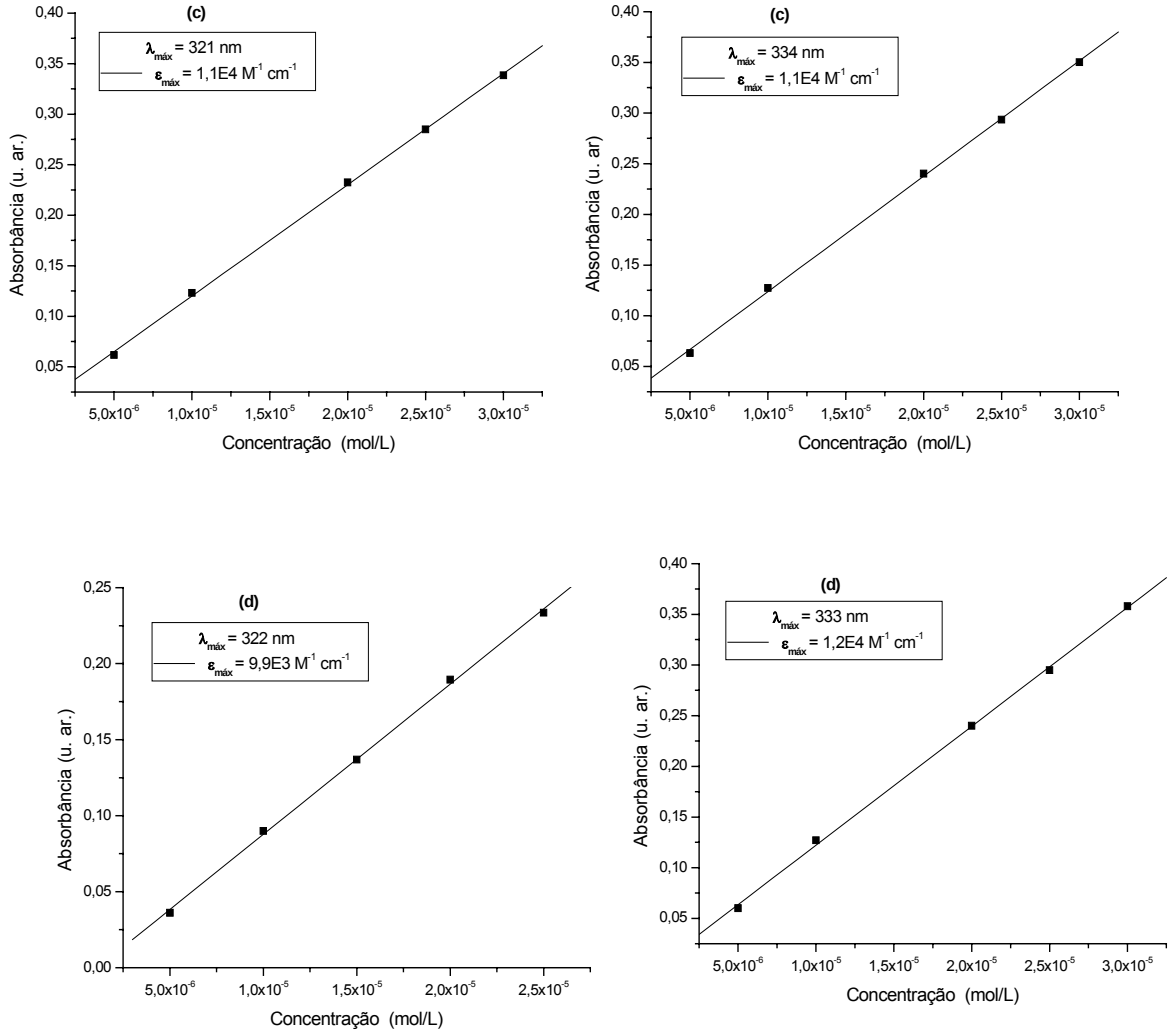

Figura Q-5 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da HQI (c) CH3CN; (d) hexano

Tabela Q-2 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do HIQ em meio ácido, neutro e alcalino

pH	λ_1 (nm)	ε_{max}^{1} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε_{max}^{2} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε_{max}^{3} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	ε_{max}^{4} ($M^{-1}cm^{-1}$)
1,3	----	----	306	1,2E4	232	8,6E4	210	2,8E4
7,0	331	8,3E3	318	9,1E3	239	3,0E4	213	2,0E4
12,9	----	----	318	1,0E4	243	3,8E4	215	3,4E4

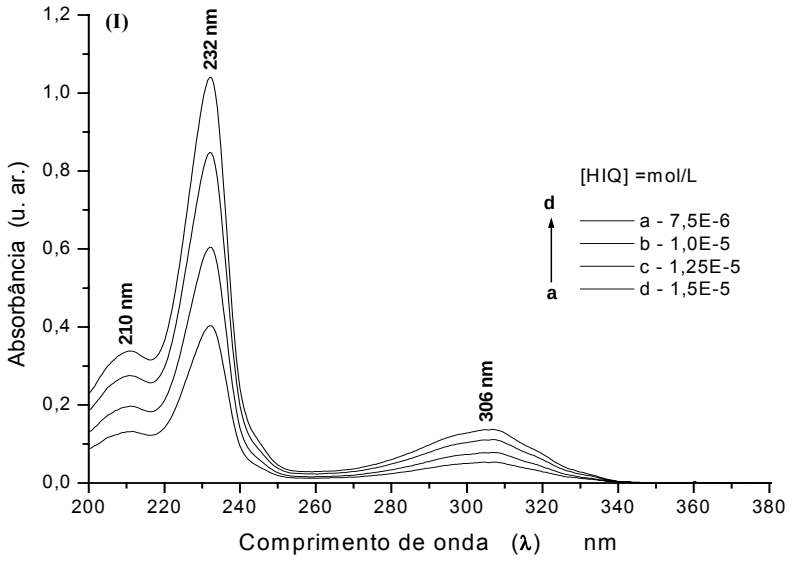

Figura Q-6 – Espectros de absorção na região do UV-VIS da HIQ (I) em pH = 1,3 (solução tampão $HClO_4$ / NaOH)

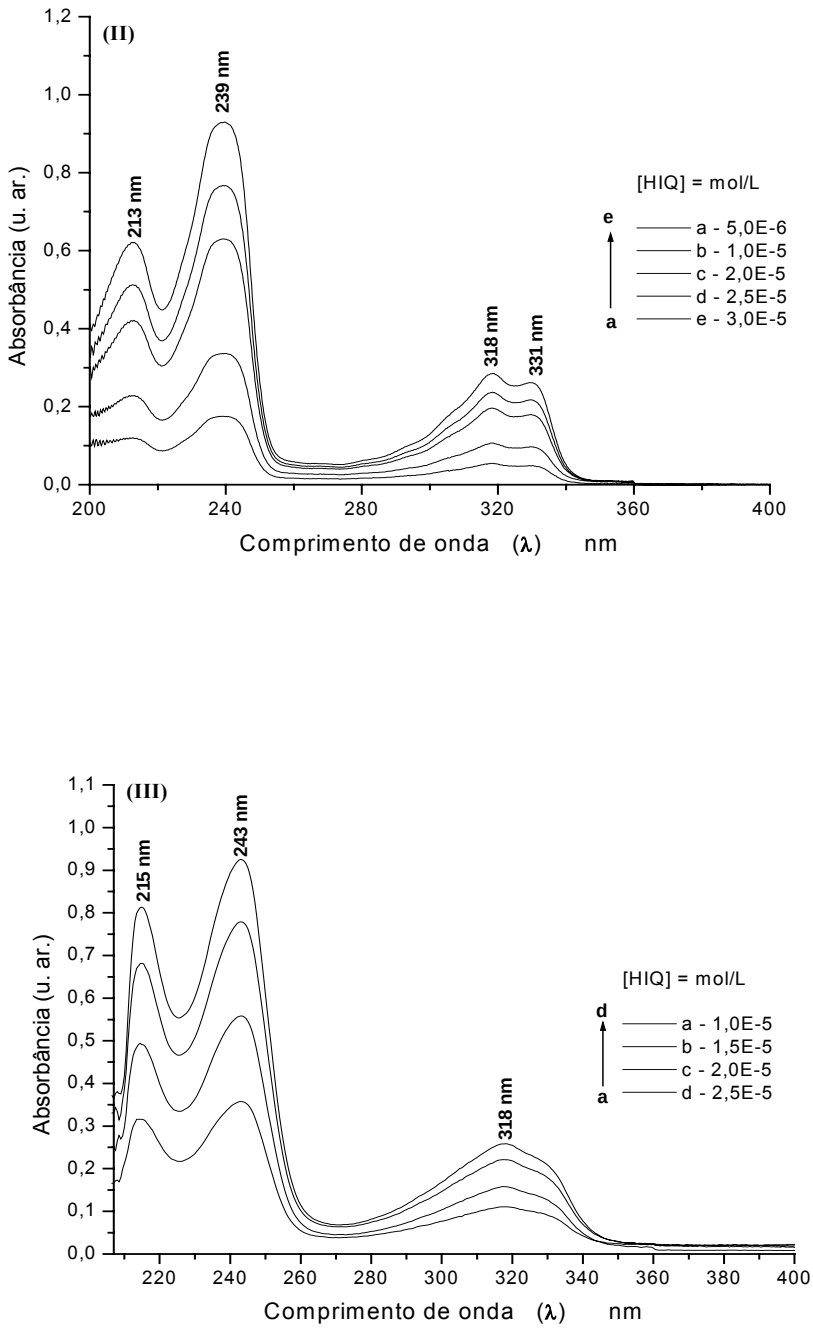

Figura Q-7 – Espectros de absorção na região do UV-VIS da HIQ (II) em pH = 7,0 (solução tampão Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4), (III) em pH = 12,9 (solução tampão NaOH / HCl)

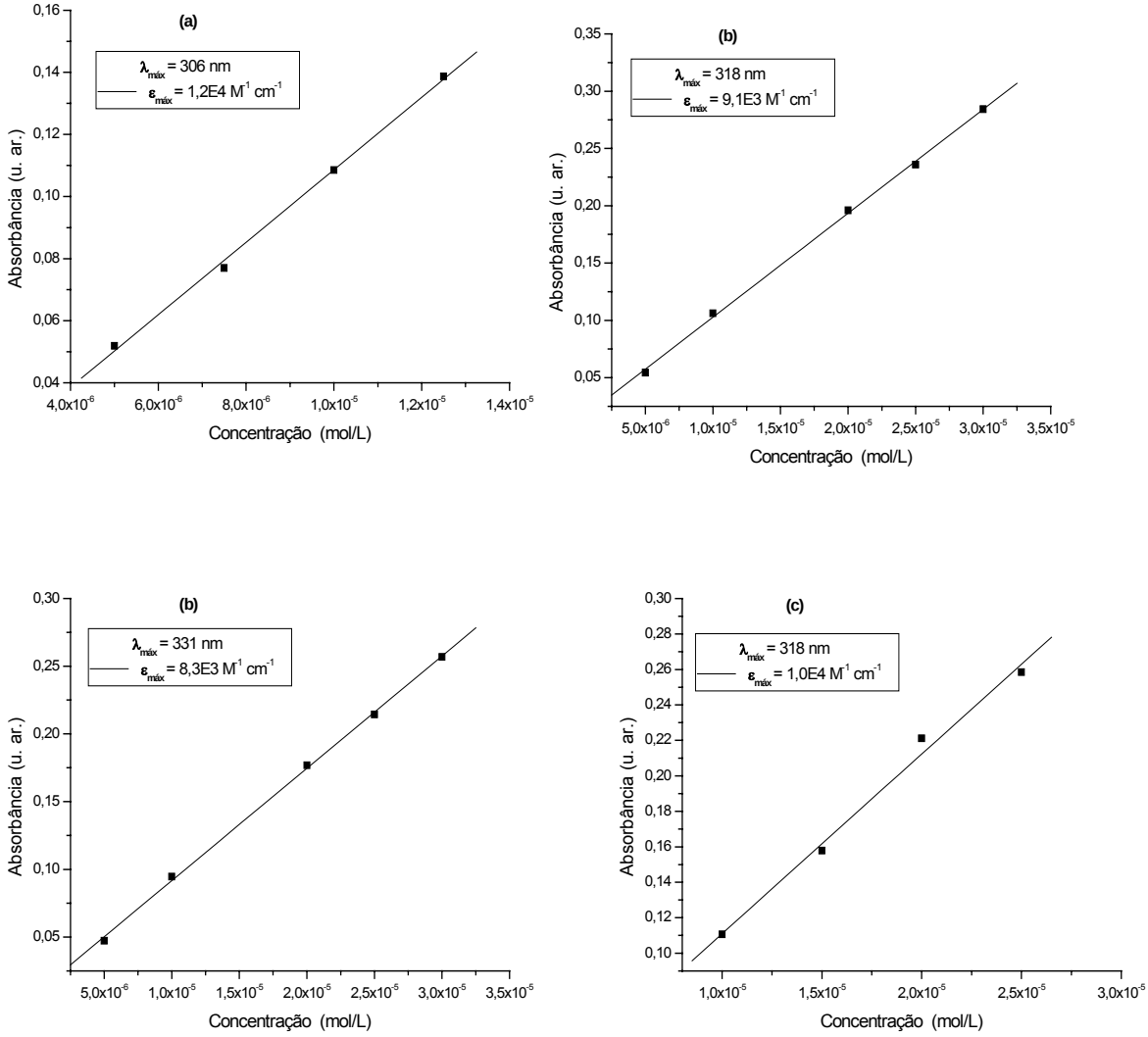

Figura Q-8 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da HQI (a) pH = 1,3; (b) pH = 7,0; (c) pH = 12,9

Determinação dos pKa's da HIQ

Foram feitos ensaios, de absorção na região do UV-VIS, da HIQ mantendo-se constante a concentração em 2,5E-5 mol / L e variando o pH do meio (figuras Q-10 e Q-13). Para isto os estudos foram feitos em solução tampão, no caso utilizou-se soluções tampão Mcllavaine (fostato dissódico com ácido cítrico), fosfato (Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4), Na_2CO_3 / HCl e NaOH / HCl com força iônica constante (μ= 0,1). Com os dados obtidos dos espectros (tabelas Q-3 e Q-4) foram feitos gráficos dos valores de absorbância X pH e calculou-se os valores dos pKa's figuras (Q-11 e Q-14).

Determinação do pKa (pKa_1) da forma protonada da HIQ ($HIQH^+$):

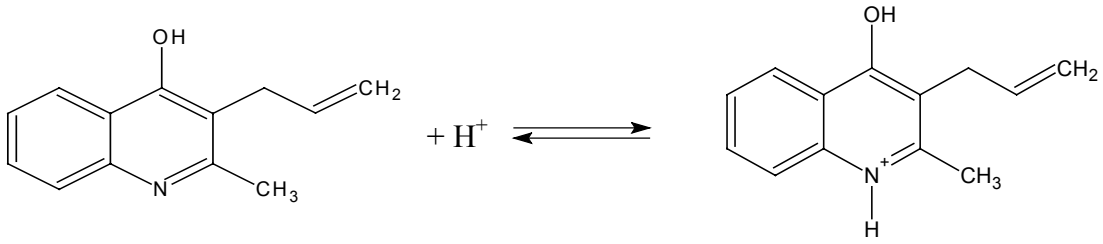

Figura Q-9 – Representação do equilíbrio químico entre HIQ e a sua Forma protonada ($HIQH^+$)

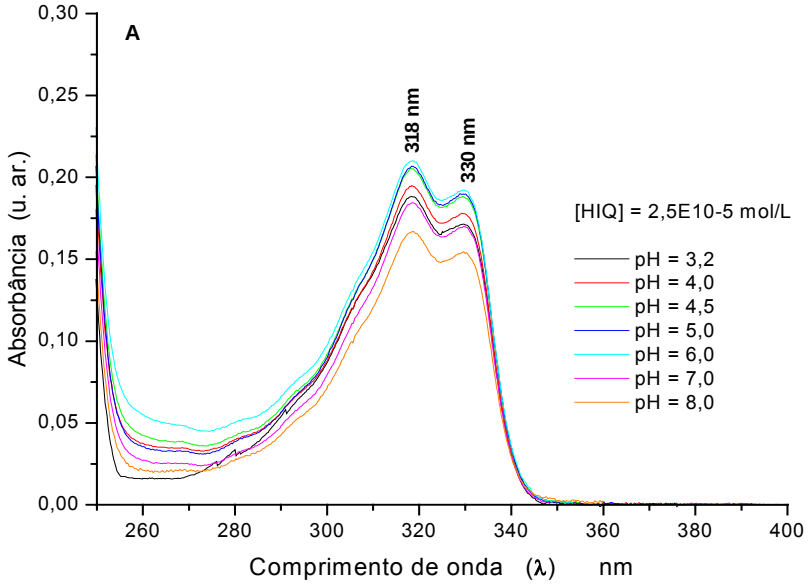

Figura Q-10 – (A)- Espectros de absorção na região do UV-VIS de HIQ em solução tampão Mcllavaine com pH's de 3,2 a 8,0

pH (sol. tampão)	Absorbância λ máx = 318 nm pH=pKa=4,2	Absorbância λ máx = 330 nm pH=pKa=4,2
3,2	0,1879	0,171
4,0	0,1941	0,1772
4,5	0,2048	0,1874
5,0	0,2058	0,1897
6,0	0,2097	0,1921
7,0	0,1835	0,1698
8,0	0,1661	0,1538

Tabela Q-3 – Valores dos pH's e das absorbâncias para o HIQ em λ_{max}^{abs} = 318 nm e λ_{max}^{abs} = 330 nm (dados extraídos dos espectros apresentados na figura Q-10)

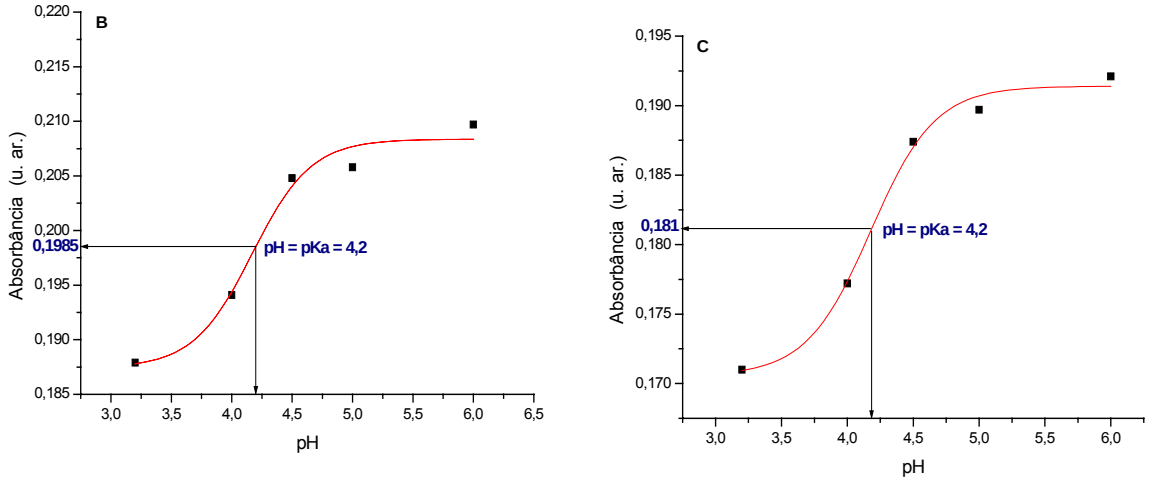

Figura Q-11 – (B)- Gráfico para a determinação do pKa_1 de HIQ para λ_{max}^{abs} = 318 nm
(C)- Gráfico para a determinação do pKa_1 de HIQ para λ_{max}^{abs} = 330 nm

Determinação do pKa (pKa_2) da forma não protonada da HIQ (HIQ^-):

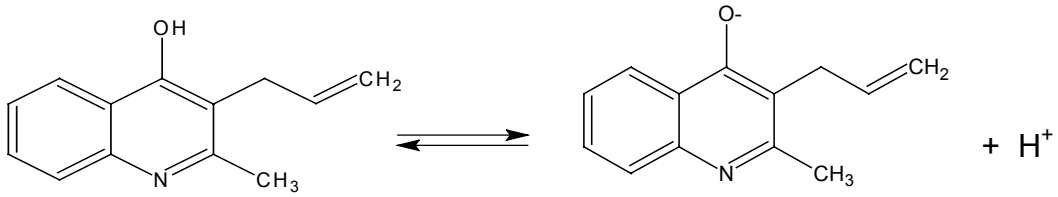

Figura Q-12 – Representação do equilíbrio químico entre HIQ e a sua forma não protonada (HIQ^-)

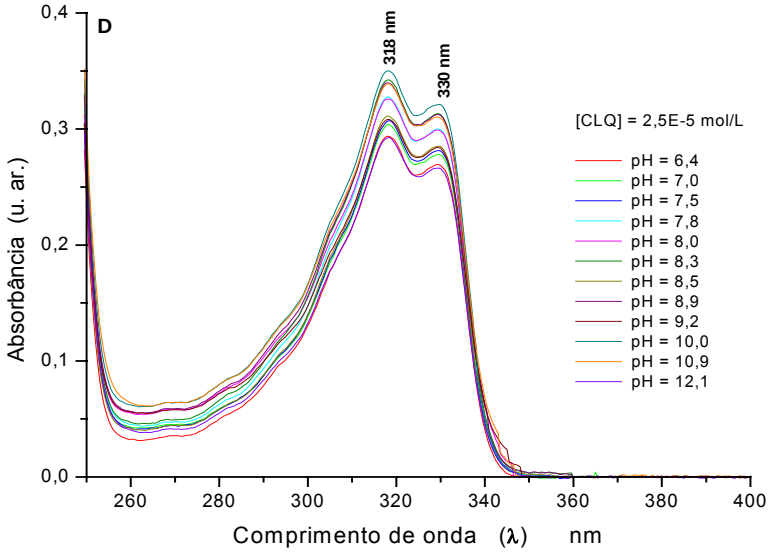

Figura Q-13 – (D)- Espectros de absorção na região do UV-VIS de HIQ em solução tampão com pH's de 6,4 a 12,1

	Absorbância	Absorbância
	λ máx = 318 nm	λ máx = 330 nm
pH (sol. tampão)	pH=pKa=7,9	pH=pKa=7,8
6,4	0,2938	0,2682
7,0	0,3035	0,2773
7,5	0,3067	0,2812
7,8	0,3277	0,2993
8,0	0,3253	0,2975
8,3	0,342	0,3127
8,5	0,3112	0,2846
8,9	0,3399	0,3112
9,2	0,3079	0,2829
10,0	0,3491	0,321
10,9	0,3387	0,309
12,1	0,2923	0,2657

Tabela Q-4 – Valores dos pH's e das absorbâncias para o HIQ em λ_{max}^{abs} = 318 nm e λ_{max}^{abs} = 330 nm (dados extraídos dos espectros apresentados na figura Q-13)

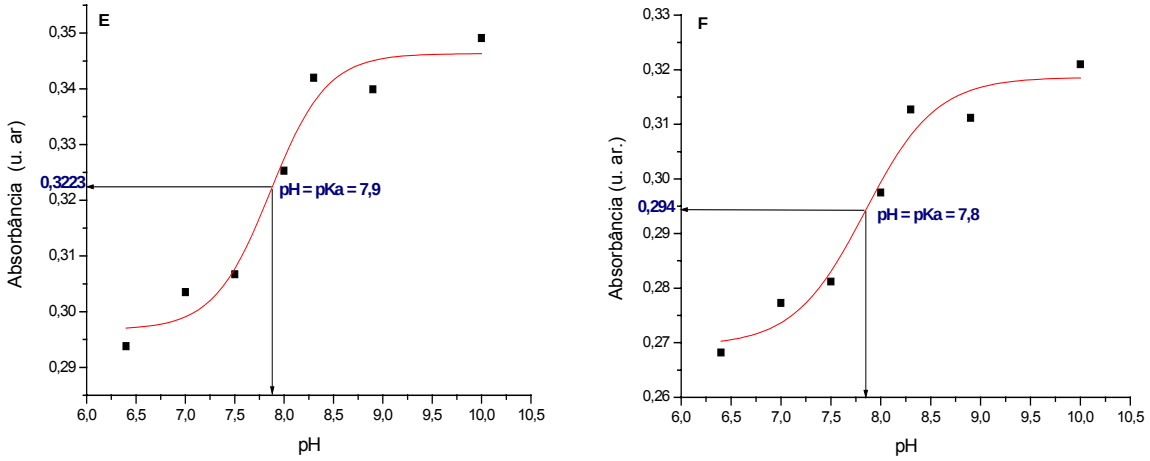

Figura Q-14 – (E)- Gráfico para a determinação do pKa_2 de HIQ para λ_{max}^{abs} = 318 nm
(F)- Gráfico para a determinação do pKa_2 de HIQ para λ_{max}^{abs} = 330 nm

4.4.2 – CLQ (3-alil- 4-cloro-2-metilquinolina)

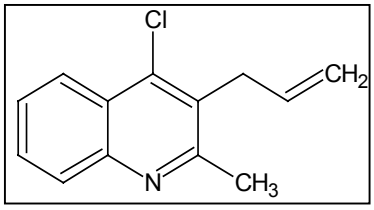

Figura Q-15 – Representação da estrutura química da CLQ

Tabela Q-5 – Comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}^{abs}) e absortividade molar (ε_{max}) do CLQ em solventes de diferentes polaridades

Solvente	λ_1 (nm)	ε_{max}^{1} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_2 (nm)	ε_{max}^{2} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_3 (nm)	ε_{max}^{3} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_4 (nm)	ε_{max}^{4} ($M^{-1}cm^{-1}$)	λ_5 (nm)	ε_{max}^{5} ($M^{-1}cm^{-1}$)
H_2O	319	4,5E3	306	3,6E3	----	----	233	2,5E4	211	1,9E4
MetOH	319	4,5E3	306	3,9E3	280	4,7E3	230	4,7E4	213	3,4E4
CH_3CN	319	4,2E3	306	3,4E3	275	5,0E3	228	5,2E4	----	----
hexano	319	8,8E3	306	7,1E3	274	1,2E4	229	1,3E5	----	----

Nas figuras Q-16 e Q-17 estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS do CLQ com diferentes concentrações (mol / L) em solventes com polaridades diferentes.

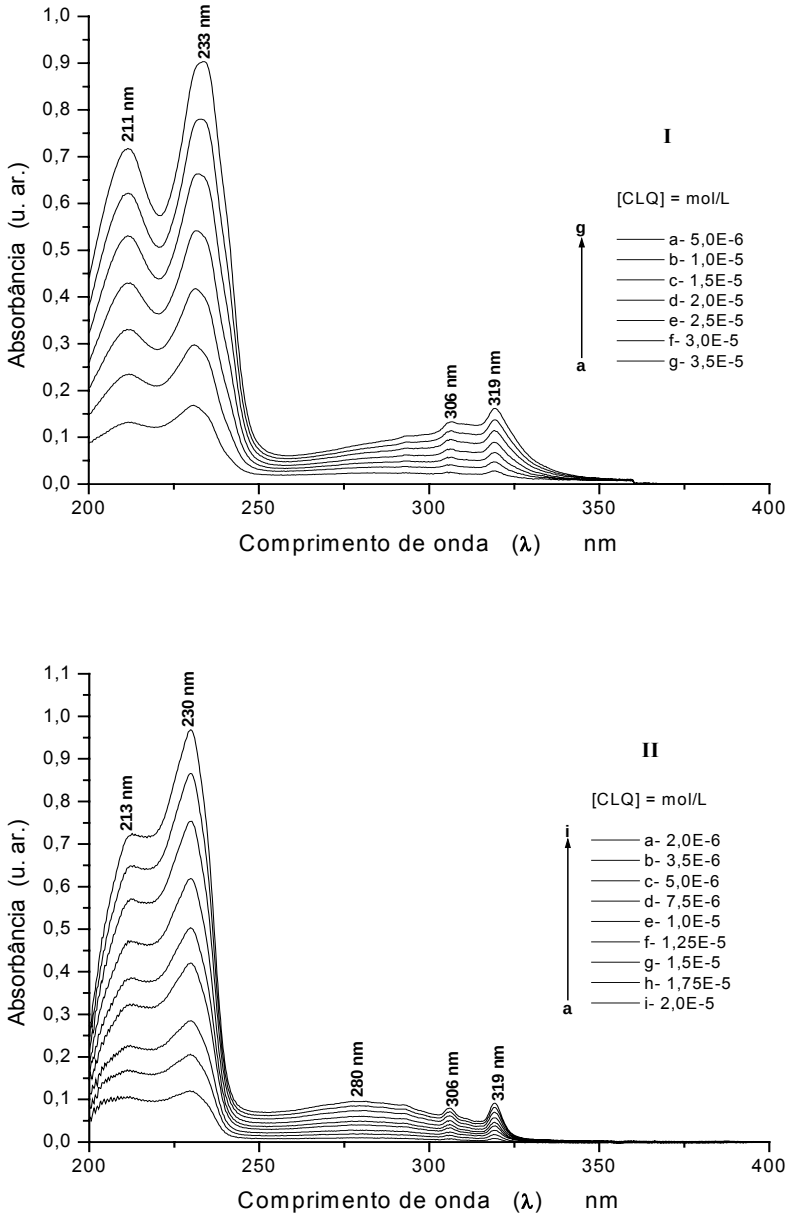

Figura Q-16 – Espectros de absorção na região do UV-VIS da CLQ (I) H_2O, (II) MetOH

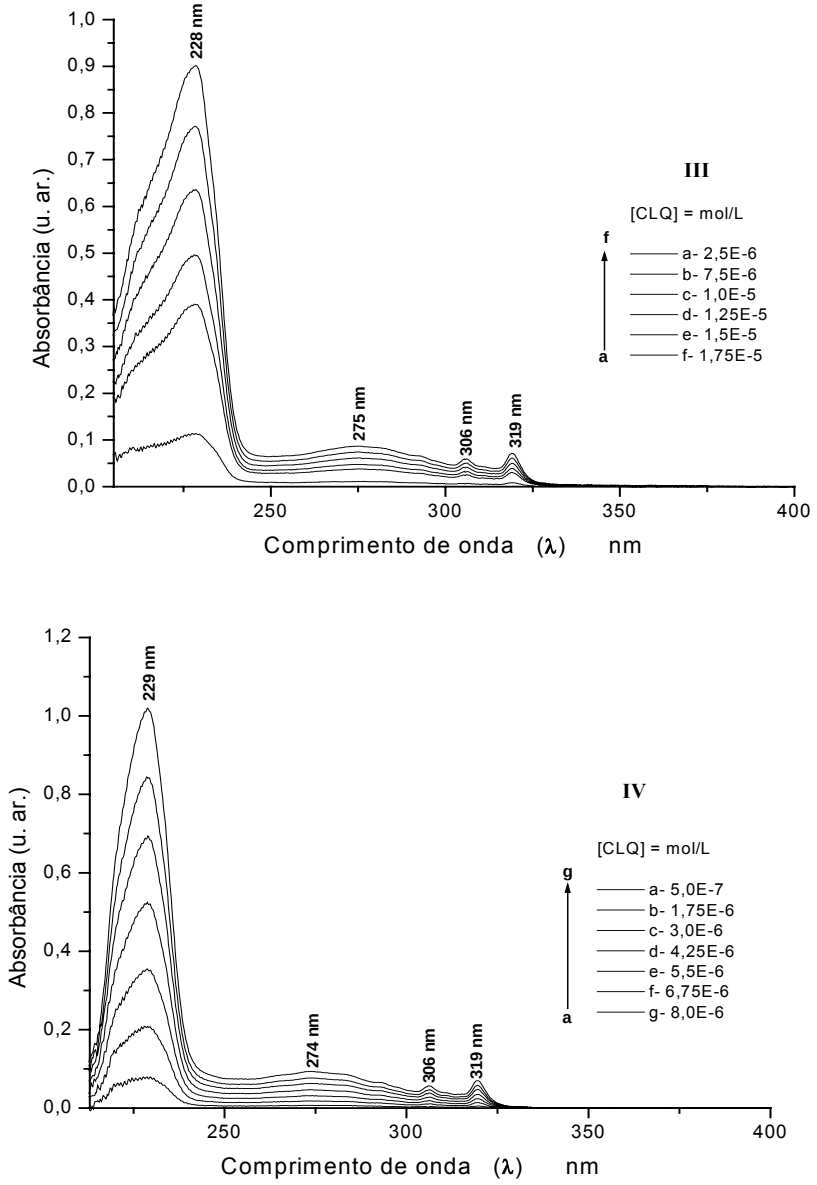

Figura Q-17 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da CLQ (III) CH_3CN; (VI) hexano

Na figura abaixo (figura Q-18) estão apresentados os espectros de absorção na região do UV-VIS para a CLQ em condições extremas de pH em meios ácido e alcalino.

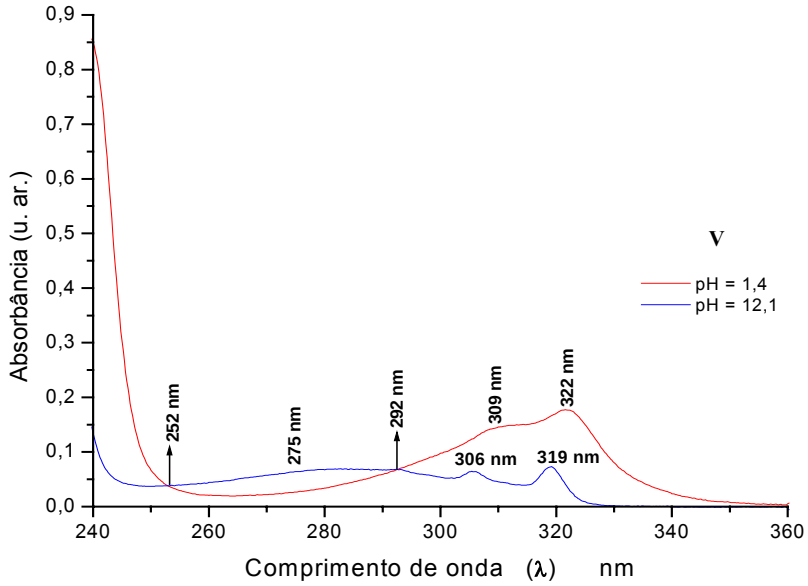

Figura Q-18 – (V) Espectros de absorção do CLQ em meios ácido e básico

Também para o CLQ, os valores das absortividades molares (ε_{max}) foram determinados através de cálculos de regressão linear com gráficos de absorbância x concentração para os dois máximos de comprimentos de onda (λ_{max}^{abs}) referentes a transição S_0-S_1 e para os quatro solventes utilizados.

Nas figuras Q-19 e Q-20 estão apresentados os gráficos com as respectivas regressões lineares para a determinação dos ε_{max} para a transição S_0-S_1.

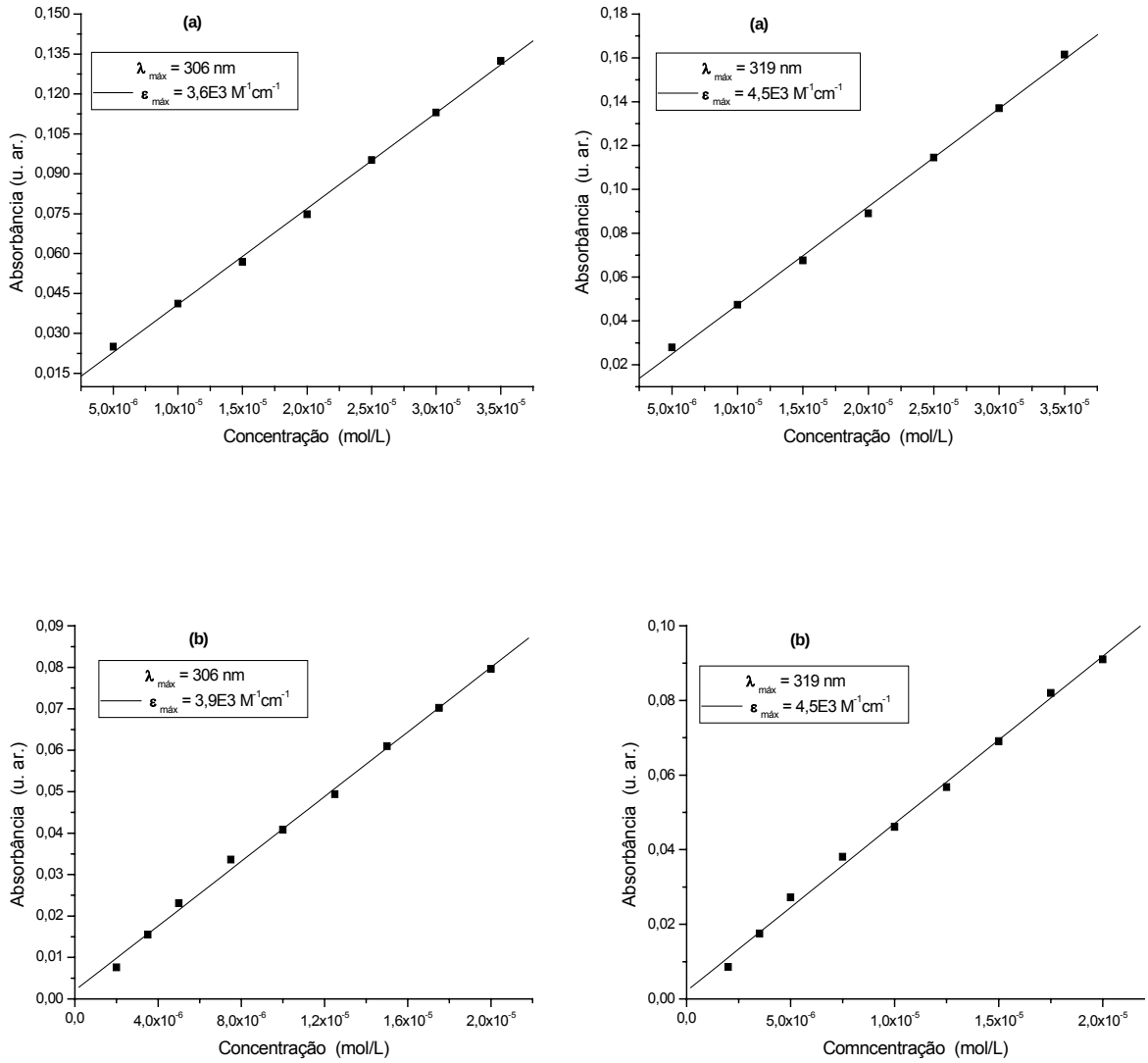

Figura Q-19 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da CLQ (a) H2O; (b) MetOH

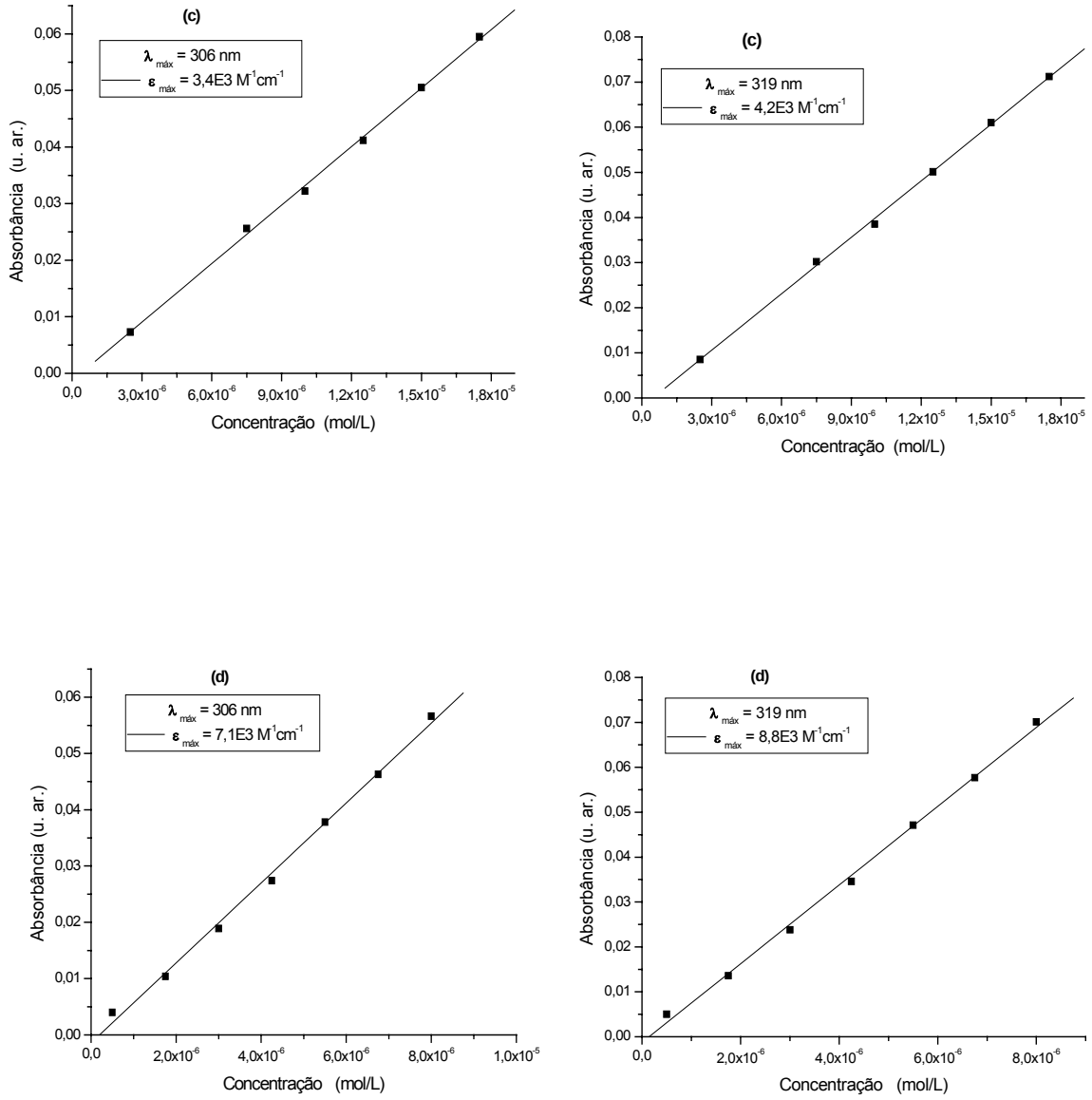

Figura Q-20 – Representações gráficas para a determinação dos valores de ε_{max} da CLQ (c) CH_3CN; (d) hexano

Determinação dos pKa da CLQ

Determinação do pKa da forma protonada da CLQ ($CLQH^+$):

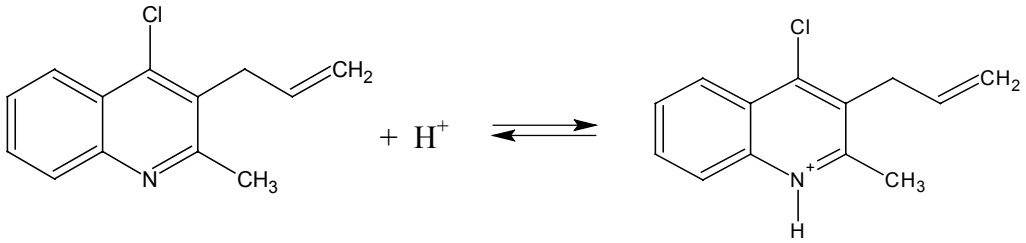

Figura Q-21 – Representação do equilíbrio químico entre CLQ e a sua forma protonada ($CLQH^+$)

Foram feitos ensaios, de absorção na região do UV-VIS, da CLQ mantendo-se constante a concentração em 2,5E-5 mol / L e variando o pH do meio (figura Q-22). Para isto os estudos foram feitos em solução tampão, no caso utilizou-se soluções tampão Mcllavaine (fostato dissódico com ácido cítrico) com força iônica constante (μ = 0,1).

Determinou-se o pKa do grupo 3-alil- 4-cloro-2-metilquinolínio ($CLQH^+$) através da variação da absorbância em λ_{max}^{abs} = 306 nm e λ_{max}^{abs} = 321 nm dos espectros apresentados na figura Q-22 em função do pH conforme equação a seguir:

$$CLQH^+ \rightleftharpoons H^+ + CLQ$$

$$Ka = \frac{[H^+][CLQ]}{[CLQH^+]}$$

$$-\log Ka = -\log H^+ - \log \frac{[CLQ]}{[CLQH^+]}$$

$$pKa = pH - \log \frac{[CLQ]}{[CLQH^+]}$$

quando $[CLQ] = [CLQH^+] = 50\ \%$

pH = pKa

e através dos valores das absorbâncias e pH's extraídos da figura Q-22 (apresentados na tabela Q-6) foram construídos os gráficos de pH x absorbância para determinar o valor do pKa (figura Q-23).

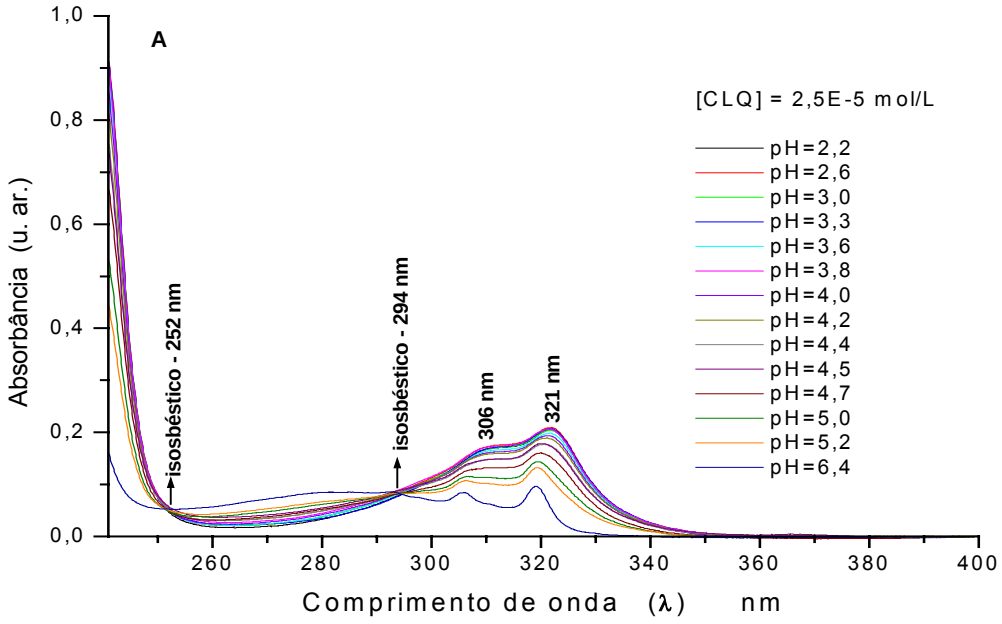

Figura Q-22 – (A)- Espectros de absorção na região do UV-VIS de CLQ em solução tampão Mcllavaine com pH's de 2,2 a 6,4

pH (sol. tampão)	Absorbância λ máx = 306 nm pH=pKa=4,99	Absorbância λ máx = 321 nm pH=pKa=5,01
2,2	0,1456	0,2036
2,6	0,152	0,2081
3,0	0,1498	0,2028
3,3	0,1488	0,2057
3,6	0,1456	0,1975
3,8	0,1541	0,2061
4,0	0,1446	0,1935
4,2	0,1435	0,1889
4,4	0,1368	0,1764
4,5	0,139	0,1772
4,7	0,1258	0,1567
5,0	0,1151	0,1361
5,2	0,1077	0,1217
6,4	0,0845	0,0712

Tabela Q-6 – Valores dos pH's e das absorbâncias para o CLQ em λ_{max}^{abs} = 306 nm e λ_{max}^{abs} = 321 nm (dados extraídos dos espectros apresentados na figura Q-22)

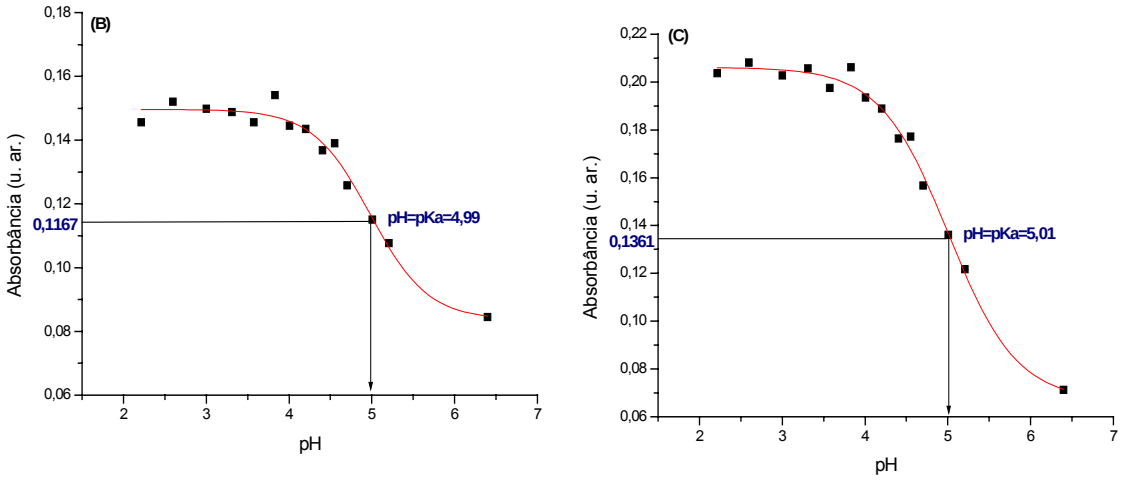

Figura Q-23 – (B)- Gráfico para a determinação do pKa de CLQ para λ_{max}^{abs} = 306 nm (C)- Gráfico para a determinação do pKa de CLQ para λ_{max}^{abs} = 321 nm

4.5 – Caracterização das Propriedades Fotofísicas por Espectroscopia de Emissão de Fluorescência dos Compostos Derivados de Quinolinas

4.5.1 – HIQ (3-alil-2-metilquinolin-4-ol)

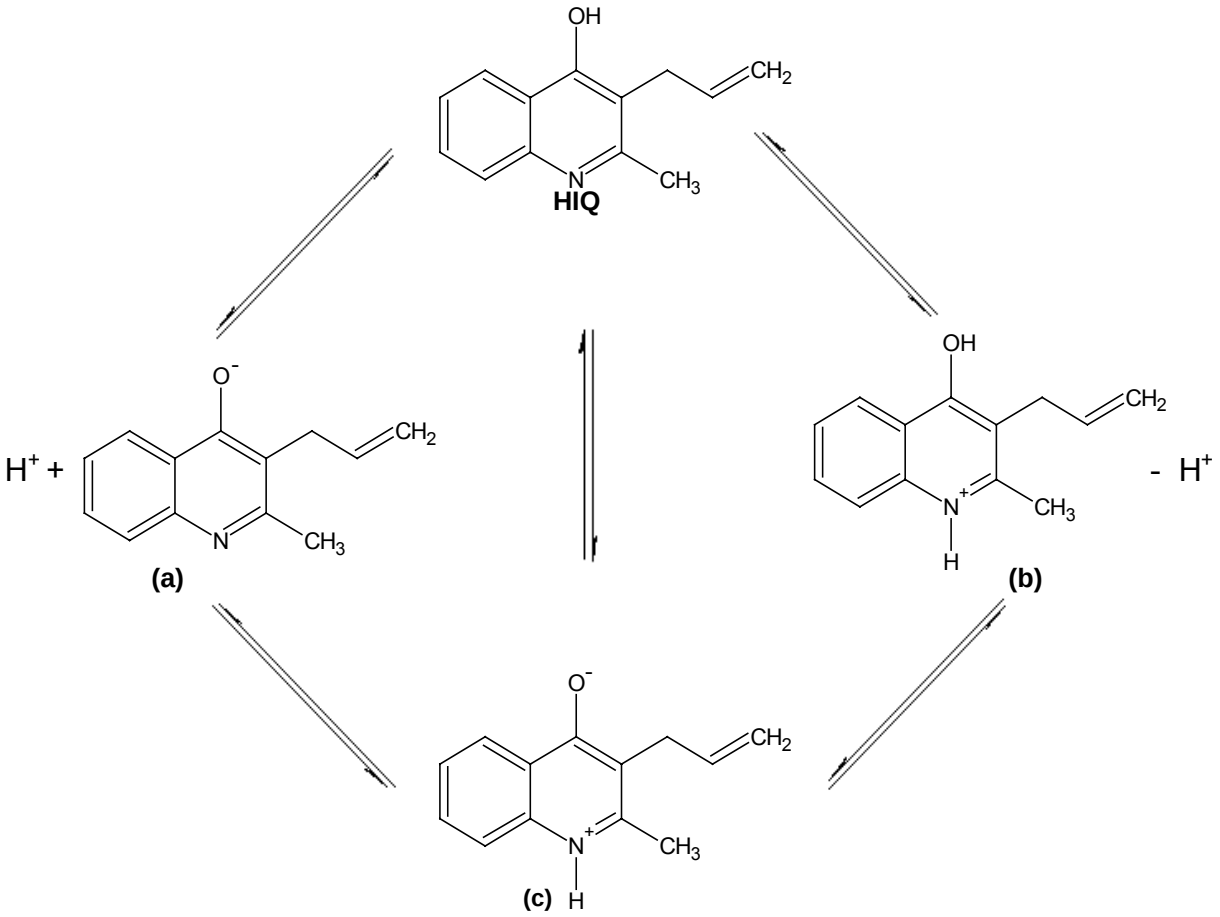

Figura Q-24 – Representação dos equilíbrios químicos do composto HIQ, onde (a) é a forma não protonada, (b) forma protonada e (c) Zwitterion (cátion e ânion) que é tautômero de HIQ

As figuras Q-25, Q-26 e Q-27 apresentam os espectros de emissão de fluorescência e de excitação para o composto HIQ em meios ácido, neutro e alcalino. Foram utilizados soluções tampão com força iônica constante (μ= 0,1) e [HIQ] = 5E-5 mol / L

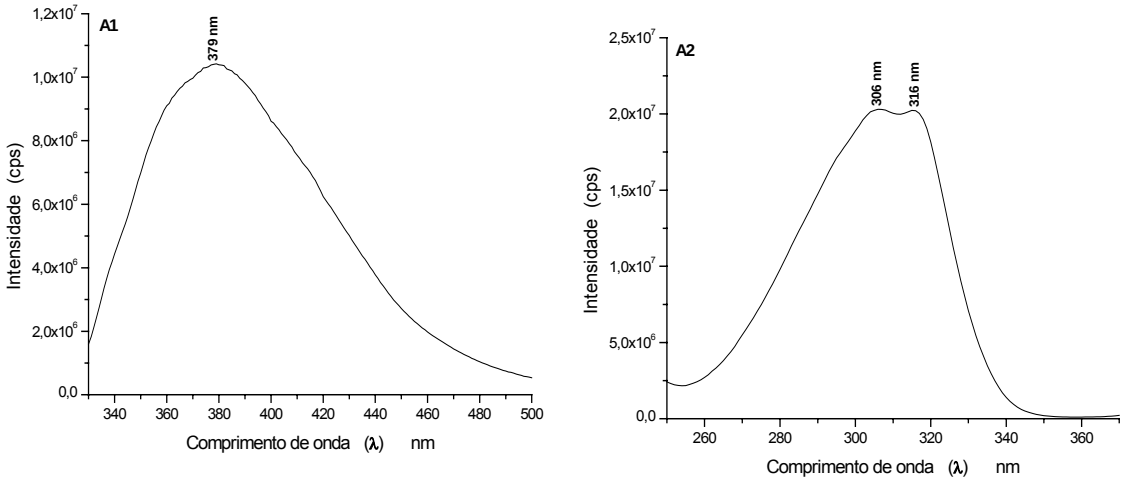

Figura Q-25 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência de HIQ em pH = 1,1 (solução tampão $HClO_4$ / H_2O) (λ_{max}^{exc} = 320 nm); (A2) Espectro de excitação de HIQ em pH = 1,1 (solução tampão $HClO_4$ / H_2O) (λ_{max}^{emis} = 380 nm)

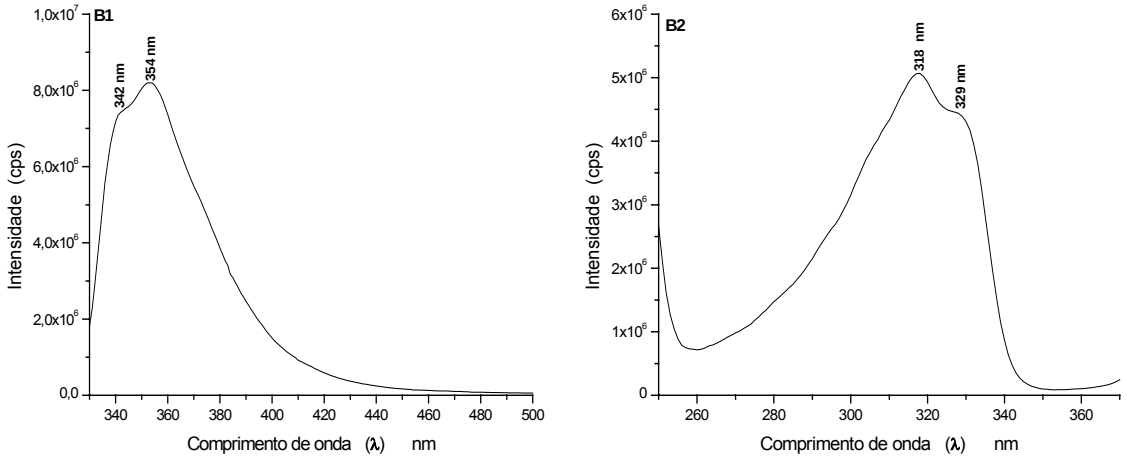

Figura Q-26 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência de HIQ em pH = 7,0 (solução tampão Mcllvaine) (λ_{max}^{exc} **=** 320 nm); (B2) Espectro de excitação de HIQ em pH = 7,0 (solução tampão Mcllvaine) (λ_{max}^{emis} **=** 380 nm)

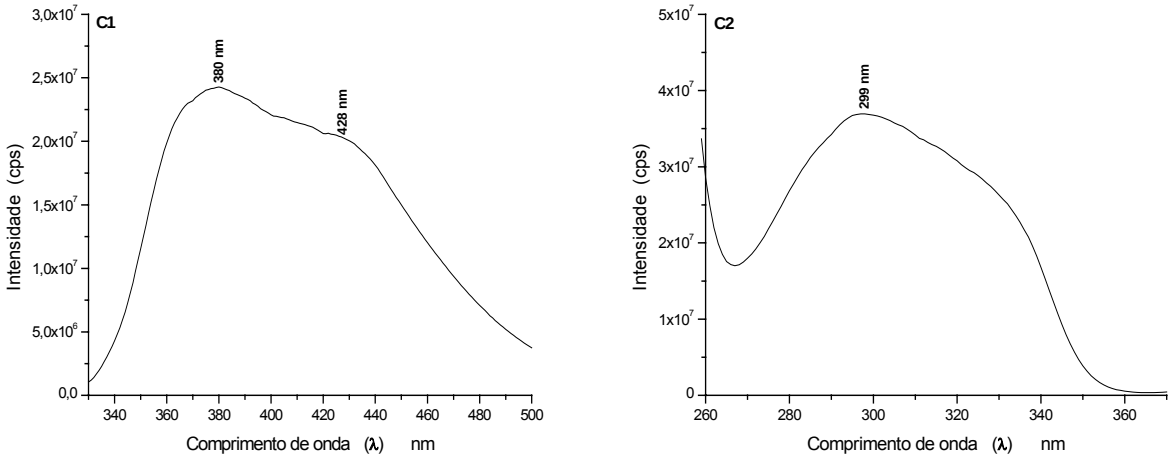

Figura Q-27 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência de HIQ em pH = 12,0 (solução tampão Na2HPO4 / NaOH) (λ_{max}^{exc} **=** 320 nm); (C2) Espectro de excitação de HIQ em pH = 12,0 (solução tampão Na2HPO4 / NaOH) (λ_{max}^{emis} **=** 380 nm)

4.5.2 – CLQ (3-alil- 4-cloro-2-metilquinolina)

As figuras Q-28, Q-29, Q-30 e Q-31 apresentam os espectros de emissão de fluorescência e de excitação para o composto CLQ em meios aquoso, ácido, neutro e alcalino. Foram utilizados soluções tampão com força iônica constante (μ = 0,1) e concentrações utilizadas: [CLQ] = 4,3E-5 mol / L (meios aquoso, ácido e neutro) e [CLQ] = 6,5E-5 mol / L (para meio alcalino).

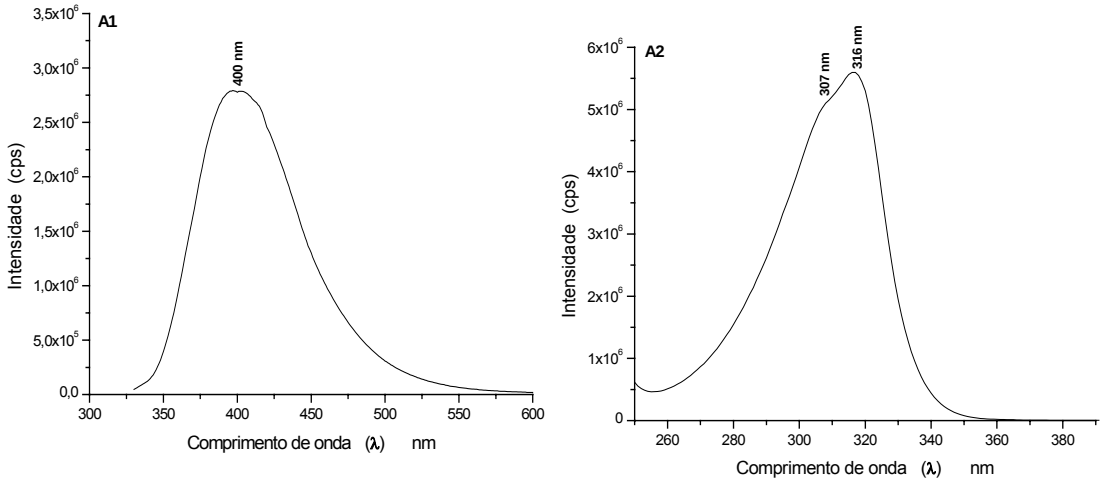

Figura Q-28 – (A1) Espectro de emissão de fluorescência de CLQ em H2O (λ_{max}^{exc} = 320 nm); (A2) Espectro de excitação de CLQ em H2O (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

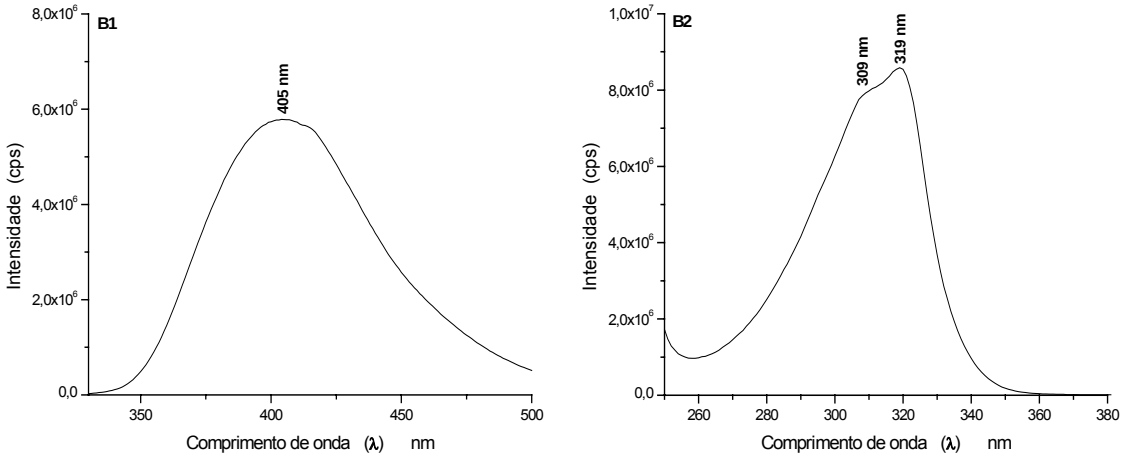

Figura Q-29 – (B1) Espectro de emissão de fluorescência de CLQ em pH = 1,1 (solução tampão $HClO_4$ / NaOH) (λ_{max}^{exc} = 320 nm); (B2) Espectro de excitação de CLQ em pH = 1,1 (solução tampão $HClO_4$ / NaOH) (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

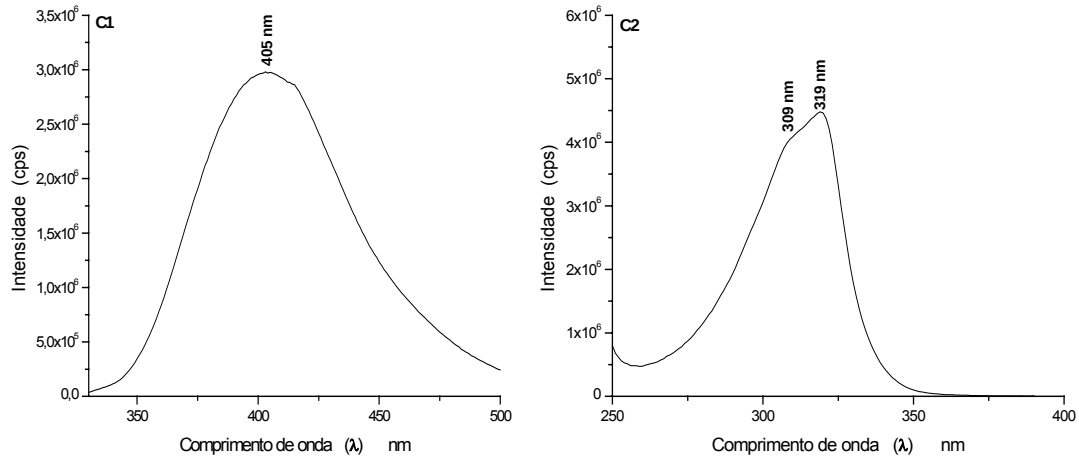

Figura Q-30 – (C1) Espectro de emissão de fluorescência de CLQ em pH = 7,0 (solução tampão Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4) (λ_{max}^{exc} = 320 nm); (C2) Espectro de excitação de CLQ em pH = 7,0 (solução tampão Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4) (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

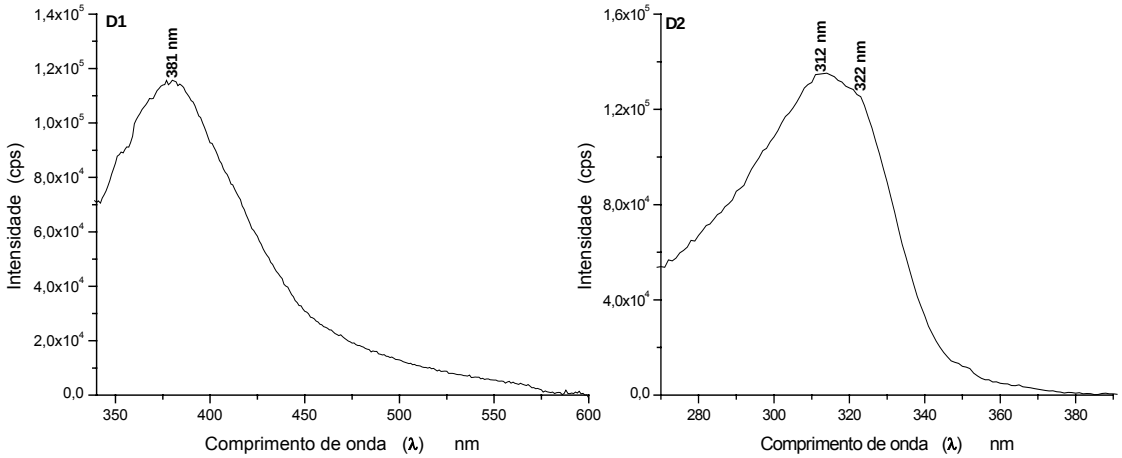

Figura Q-31 – (D1) Espectro de emissão de fluorescência de CLQ em pH = 13,0 (solução tampão Na2HPO4 / NaOH) (λ_{max}^{exc} = 320 nm); (D2) Espectro de excitação de CLQ em pH = 13,0 (solução tampão Na2HPO4 / NaOH) (λ_{max}^{emis} = 400 nm)

A figura Q-32 apresenta os espectros de emissão de fluorescência do CLQ em várias soluções tampão (força iônica constante – μ = 0,1) com pH's de 1,0 a 7,0 e utilzou-se [CLQ] = 9,1E-5 mol / L.

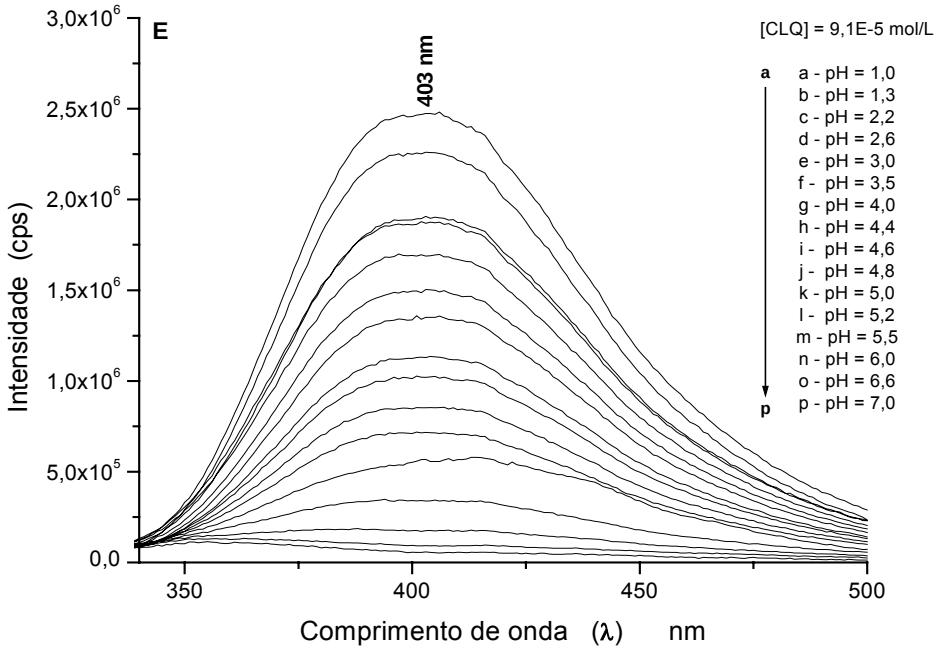

Figura Q-32 – (E) Espectros de emissão de fluorescência de CLQ em vários pH 's (λ_{max}^{exc} = 320 nm).

pH	Intensidade valor arbitrário	Intensidade Normalizada
2,6	1,8E6	0,74
3,0	1,7E6	0,66
3,5	1,5E6	0,56
4,0	1,4E6	0,52
4,4	1,1E6	0,47
4,6	1,0E6	0,44
4,8	8,5E5	0,39
5,0	7,2E5	0,34
5,2	5,7E5	0,26
5,5	3,4E5	0,18
6,0	1,7E5	0,084
6,6	9,2E4	0,032
7,0	5,8E4	0,016

Tabela Q-7 – Valores dos pH's e das intensidades de emissão de fluorescência para o CLQ em λ_{max}^{emis} = 403 nm (dados extraídos dos espectros apresentados na figura Q-32)

A figura Q-33 apresenta o gráfico (intensidade normalizada x pH) para a determinação do valor do pKa de $CLQH^+$. Para isto, foram utilizados os dados experimentais extraídos da figura Q-32 que estão apresentados na tabela Q-7.

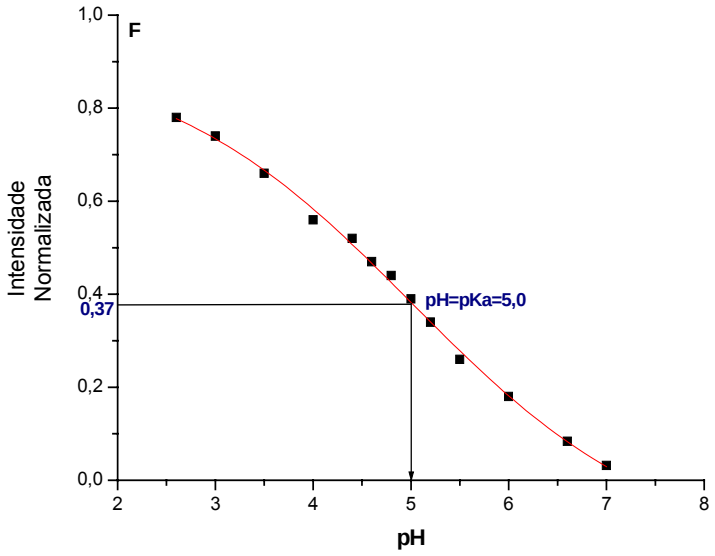

Figura Q-33 – (F) Gráfico de intensidade normalizada x pH para a determinação do pKa de CLQ (utilizou-se [CLQ] = 9,1E-5 mol/L e valores de pH's de 2,6 a7,0).

4.6 – Caracterização das Propriedades Físicas dos Compostos Derivados de Quinolinas

4.6.1 – HIQ (3-alil-2-metilquinolin-4-ol)

$C_{13}H_{13}NO$

PM= 199,25 g/mol

Rendimento: 67-75%

Aspecto: sólido palha

Faixa de fusão: 244-245 ºC

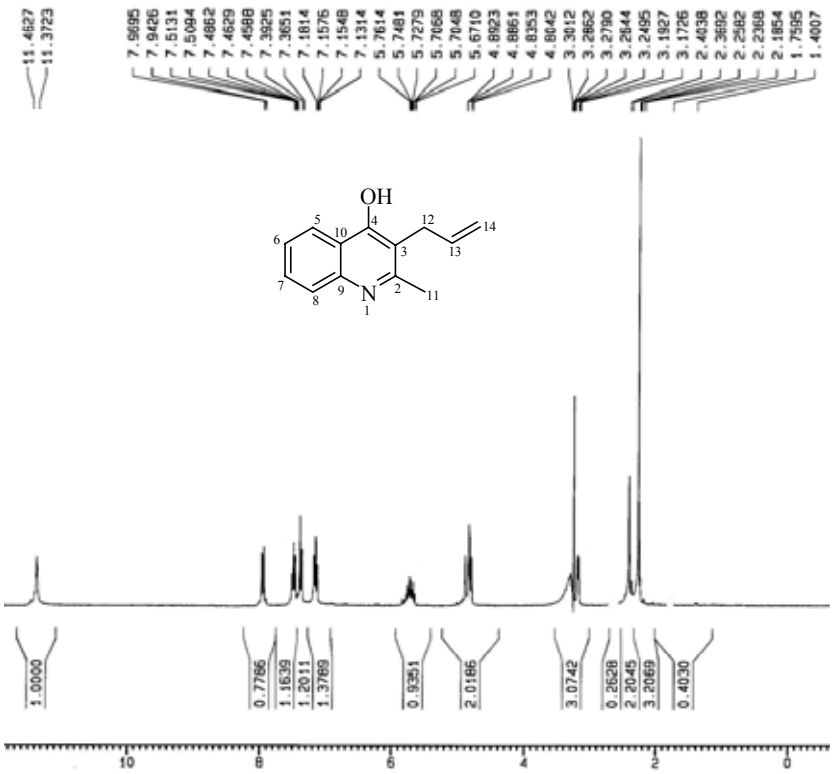

Figura Q-34 - Espectro de RMN ^{1}H de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

Tabela Q-8- Dados de RMN ^{1}H de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

RMN ^{1}H 300 MHz (DMSO) δ (ppm)
2,25 (s, 3H, H-C_{11}); 3,18 (d, 2H, H-C_{12}, J=6,0 Hz); 4,81 (d, 1H, H-C_{14} cis, J=9,3 Hz); 4,86 (d, 1H, H-C_{14} trans, J=15,2 Hz); 5,73 (ddt, 1H, H-C_{13}, J=15,2; 9,3; 6,0Hz); 7,16 (t, 1H, H-C_{6}, J=7,6 Hz); 7,37 (d, 1H, H-C_{8}, J=8,2 Hz); 7,48 (t, 1H, H-C_{7}, J=7,6 Hz); 7,95 (d, 1H, H-C_{5}, J=8,1 Hz);11,37 (s, 1H, H-OH)

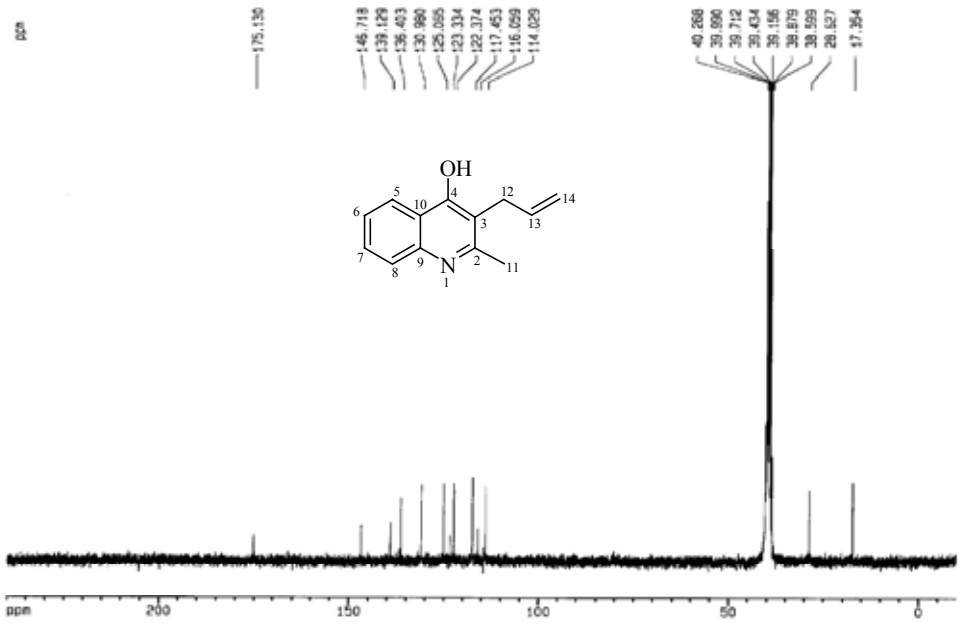

Figura Q-35 - Espectro de RMN ^{13}C de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

Tabela Q-9- Dados de RMN ^{13}C de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

RMN ^{13}C 300 MHz (DMSO) δ (ppm)
17,34 (C_{11}); 28,67 (C_{12}); 114,02 (C_{14}); 116,06 (C_3); 117,45 (C_8); 122,37 (C_6); 123,33 (C_{10}); 125,06 (C_5); 130,98 (C_7); 136,40 (C_{13}); 139,13 (C_9); 146,72 (C_2); 175,13 (C_4)

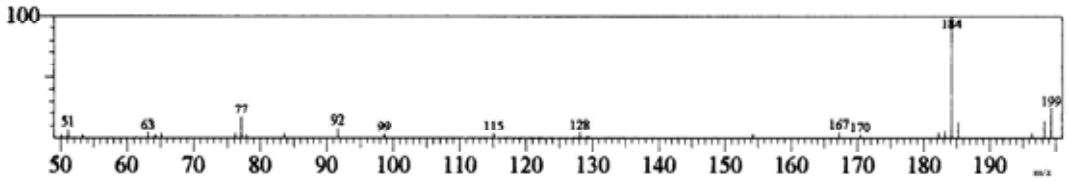

Figura Q-36 - Espectro de Massa de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

Tabela Q-10- Dados do espectro de massa de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

CG / MS **razão massa/ carga (m/z): intensidade relativa (%)**
199: 24,10 %, ($[C_{13}H_{13}NO]^+$), íon molecular; 184: 100 %, ($[C_{12}H_{10}NO]^+$); 77: 16,69 %, ($[C_6H_5]^+$)

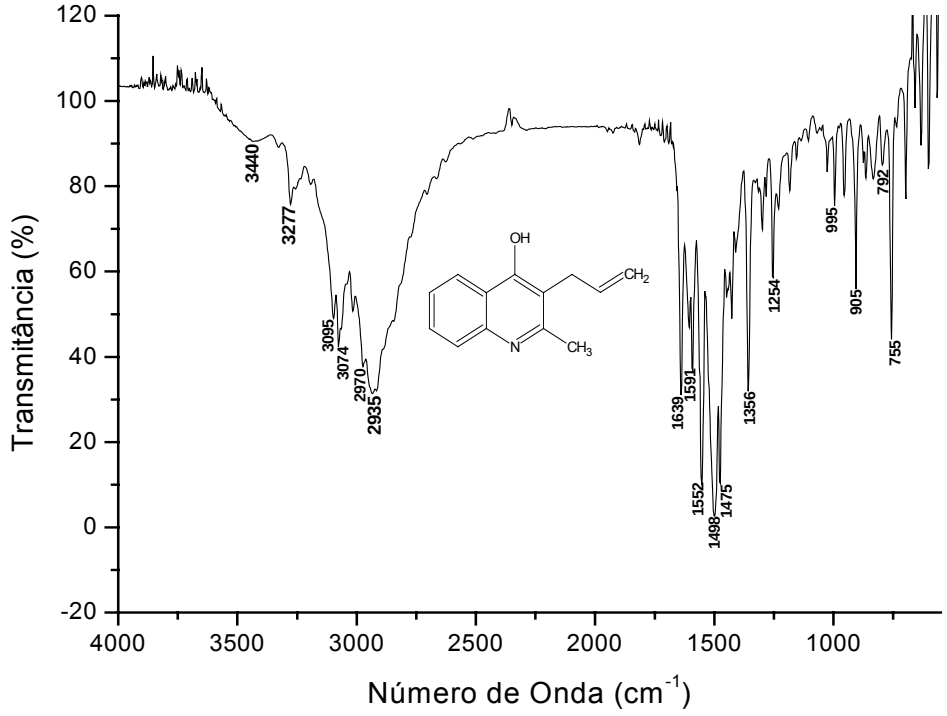

Figura Q-37 - Espectrometria de infravermelho de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

Tabela Q-11- Dados de infravermelho de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

IV (cm^{-1}) (KBr)
3440: νO-H; 3277:νC-H (aromático); 3095-2935: ν ass e sim. de CH3; 1639-1475: νC=N,νC=C (dieno e aromático); 1356: δO-H no plano; 1254: νC-O; 995, 905: δC-H fora do plano (alil); 792, 755: δC-H fora do plano (aromático)

Tabela Q-12- Dados da análise elementar de 3-alil-2-metilquinolin-4-ol

Calculado (%): C- 78,36; H- 6,58; N- 7,03; O- 8,03
Encontrado (%):C- 77,97; H- 6,54; N- 8,00; O- 7,58

3.6.2 – CLQ (3-alil- 4-cloro-2-metilquinolina)

$C_{13}H_{12}NCl$

PM= 217,69 g/mol

Rendimento: 95%

Aspecto: sólido marrom claro

Ponto de fusão: 140 ºC

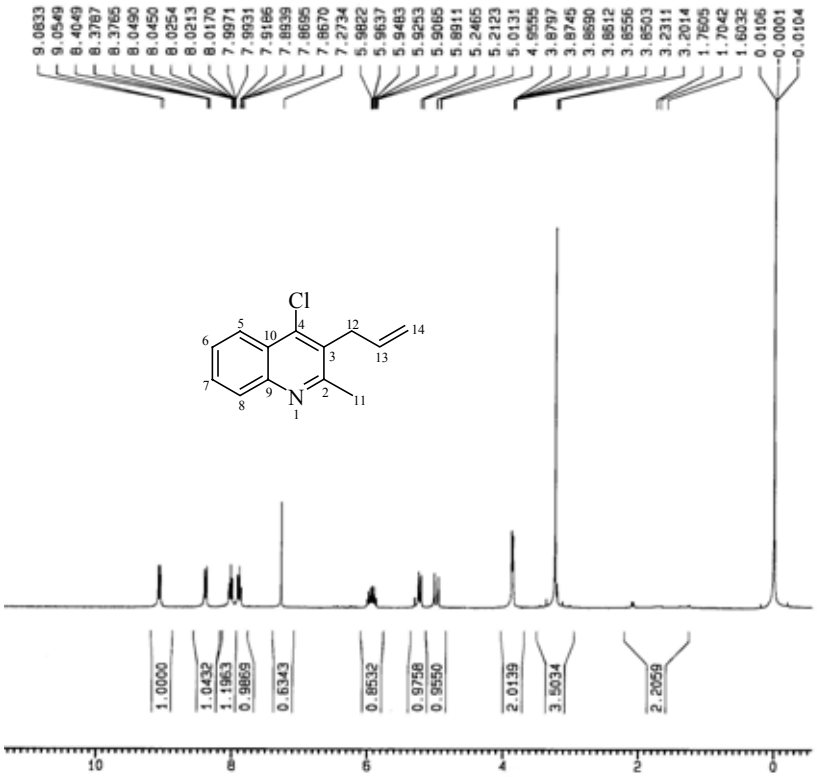

Figura Q-38 - Espectro de RMN ^{1}H de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

Tabela Q-13- Dados de RMN ^{1}H de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

RMN ^{1}H 300 MHz ($CDCl_3$) δ (ppm)
3,23 (s; 3H, H-C_{11}); 3,86 (d; 2H, J=7,0 Hz, H-C_{12}); 4,98 (d; 1H, J=17,1 Hz, H-C_{14} trans); 5,23 (d; 1H, J=10,2 Hz, H-C_{14} cis); 5,93 (m; 1H, H-C_{13}); 7,89 (t; 1H, J=7,4 Hz, H-C_6); 8,02 (t; 1H, J=8,4 Hz, H-C_7); 8,39 (d; 1H, J=8,5 Hz, H-C_8); 9,06 (d; 1H, J=8,5 Hz, H-C_5)

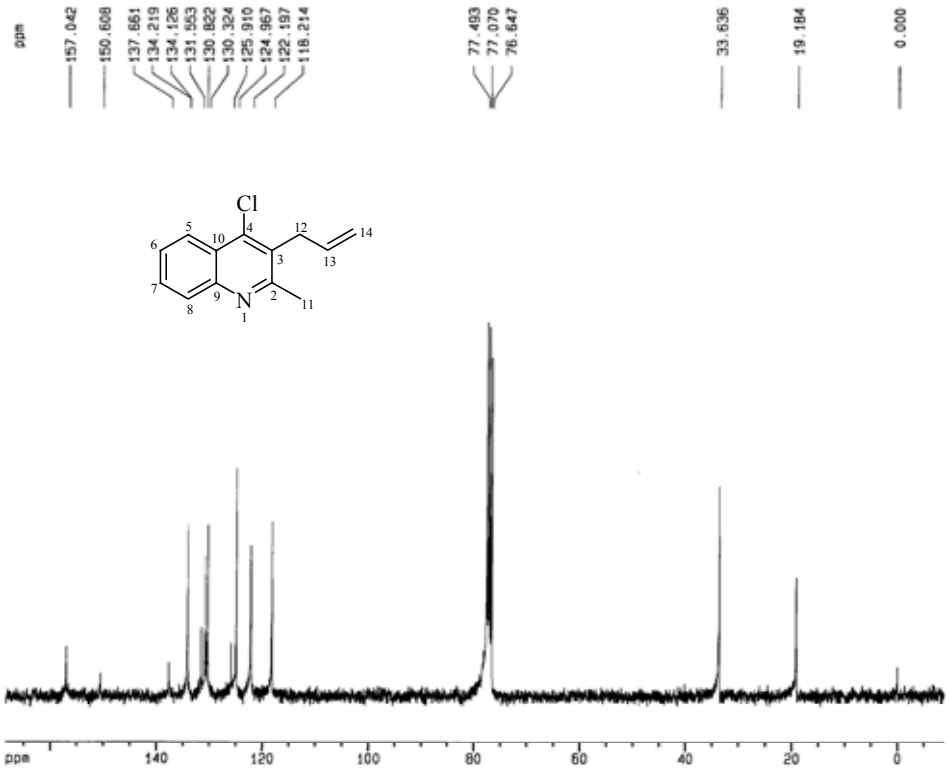

Figura Q-39 - Espectro de RMN ^{13}C de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

Tabela Q-14- Dados de RMN ^{13}C de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

RMN ^{13}C 300 MHz ($CDCl_3$) δ (ppm)
19,18 (C_{11}); 33,64 (C_{12}); 118,21 (C_3); 122,19 (C_8); 124,96 (C_6); 125,91 (C_{13}); 130,32 (C_{10}); 130,82 (C_{14}); 131,55 (C_5); 134,13 (C_7); 137,66 (C_9); 150,61 (C_2); 157,04 (C_4)

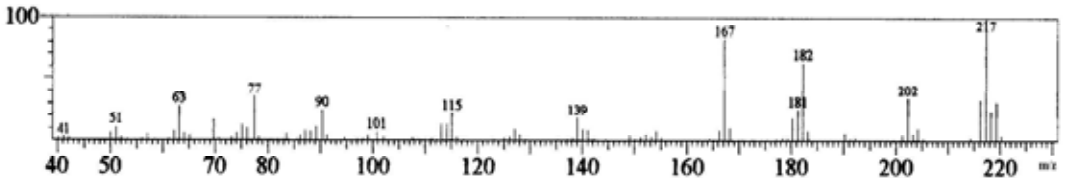

Figura Q-40 - Espectro de Massa de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

Tabela Q-15- Dados do espectro de massa de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

CG / MS **razão massa/ carga (m/z): intensidade relativa (%)**
219: 31,47 %, ($[C_{13}H_{12}NCl]^+$ + 2), 217: 100 %, ($[C_{13}H_{12}NCl]^+$), íon molecular; 202: 34,81 %, ($[C_{12}H_9NCl]^+$); 182: 63,52 %, ($[C_{13}H_{12}N]^+$); 167: 82,48 %, ($[C_{12}H_9N]^+$); 77: 35,59 %, ($[C_6H_5]^+$)

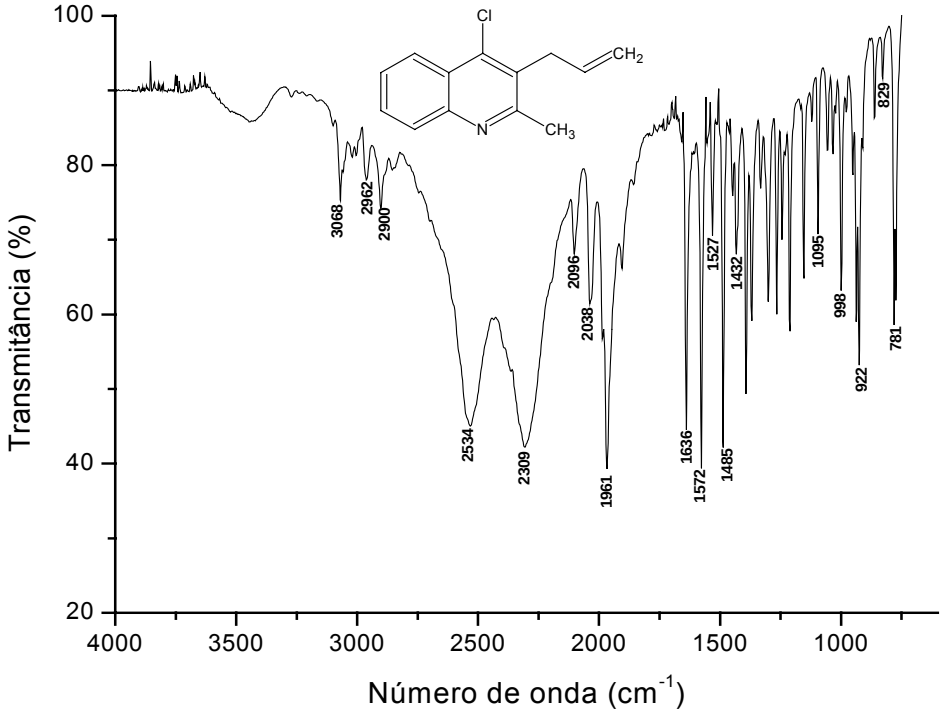

Figura Q-41 - Espectrometria de infravermelho de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

Tabela Q-16- Dados de infravermelho de 3-alil-4-cloro-2-metilquinolina

IV (cm^{-1}) (KBr)
3.068: ν C-H (aromático); 2.962: ν C-H (alifático); 1.636-1.432: ν C=C, C=N; 1.095: ν C-Cl (Cl na posição para); 998, 922: δ simétrica fora do plano C-H; 829, 781: δ fora do plano C-H (aromático)

4.7 – Caracterização e Identificação Compostos Intermediários de HIQ e CLQ RMN^{1}H e RMN^{13}C

4.7.1 – 2-acetil-pent-4-enoato de etila

$C_9H_{14}O_3$

PM= 170,21 g/mol

Rendimento: 79%

Aspecto: Líquido transparente

Ponto de ebulição: 121 ^{o}C (44 mmHg)

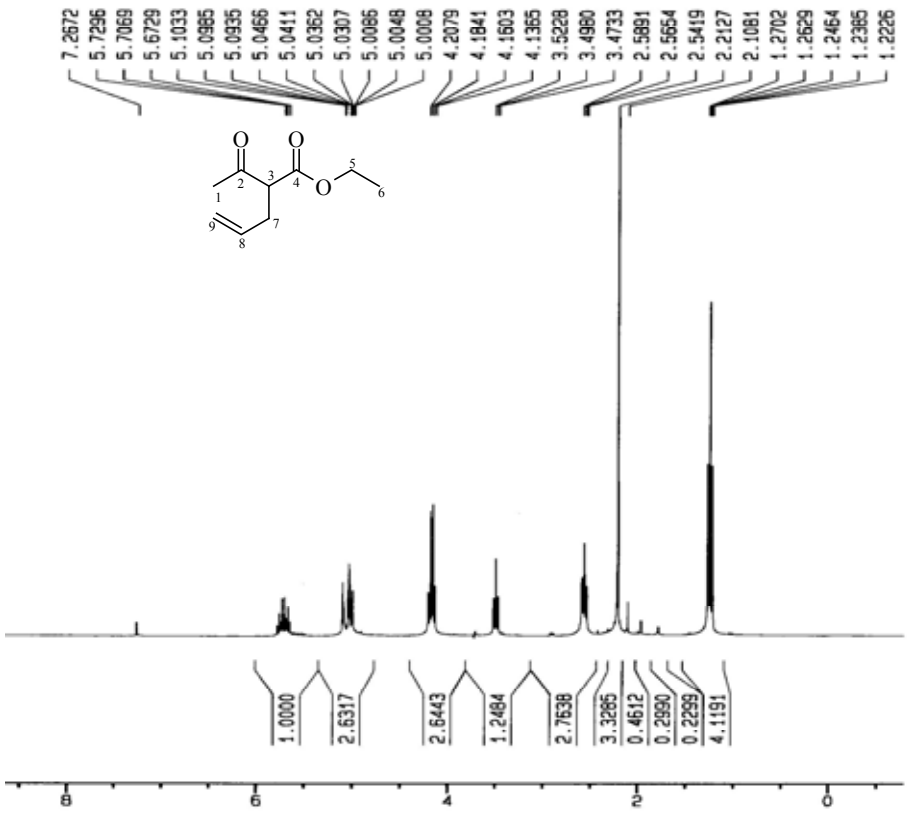

Figura Q-42- Espectro de RMN ^{1}H de 2-acetil-pent-4-enoato de etila

Tabela Q-17- Dados de RMN ^{1}H de 2-acetil-pent-4-enoato de etila

RMN ^{1}H 300 MHz ($CDCl_3$) δ (ppm)
1,25 (t; 3H; J=7,0 Hz, H-C_6); 2,21 (s; 3H; H-C_1); 2,56(t; 2H; J=7,0 Hz, H-C_7); 3,49 (t; 1H; J=7,0 Hz, H-C_3); 4,16 (q; 2H; J=7,0 Hz, H-C_5); 5,02 (d; 1H; J=9,7 Hz, H-C_9 *cis*); 5,06 (d; 1H; J=15,0 Hz, H-C_9 *trans*); 5,67-5,76 (m, 1H, H-C_8)

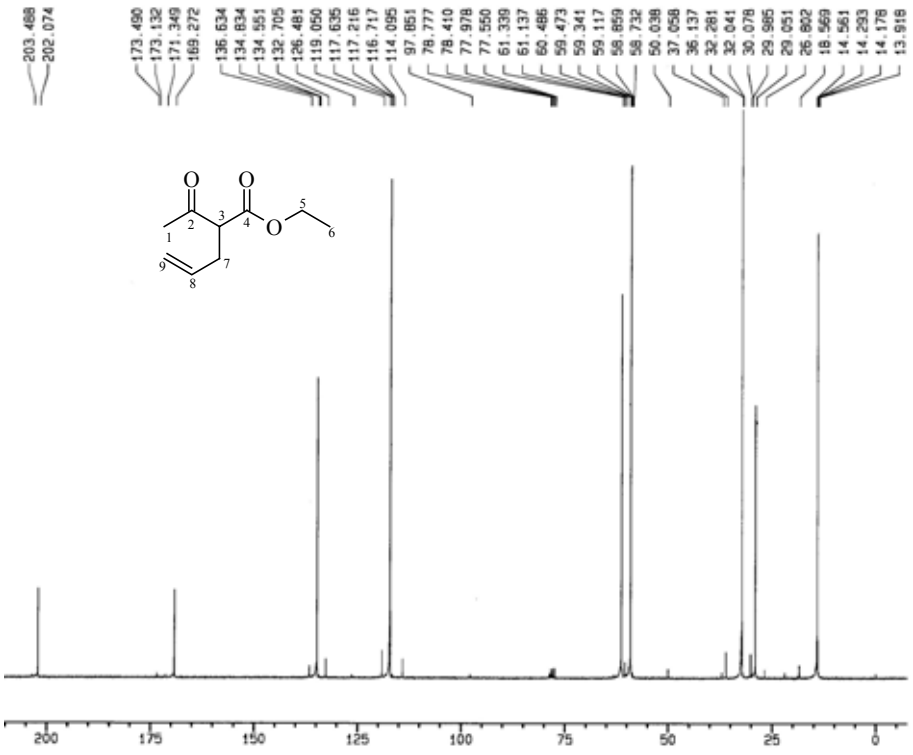

Figura Q-43 - Espectro de RMN ^{13}C do 2-acetil-pent-4-enoato de etila

Tabela Q-18-Dados de RMN ^{13}C de 2-acetil-pent-4-enoato de etila

RMN ^{13}C 300 MHz ($CDCl_3$) δ (ppm)
14,19 (C_6); 29,05 (C_1); 32,28 (C_7); 58,86 (C_3); 61,34 (C_5); 117,63 (C_9); 134,83 (C_8); 169,27 (C_4); 202,07 (C_2)

4.7.2 – (2*Z*)-2-[1-(fenilamino)etilideno]pent-4-enoato de etila

$C_{15}H_{19}NO_2$

PM= 245,32 g/mol

Aspecto: Líquido avermelhado

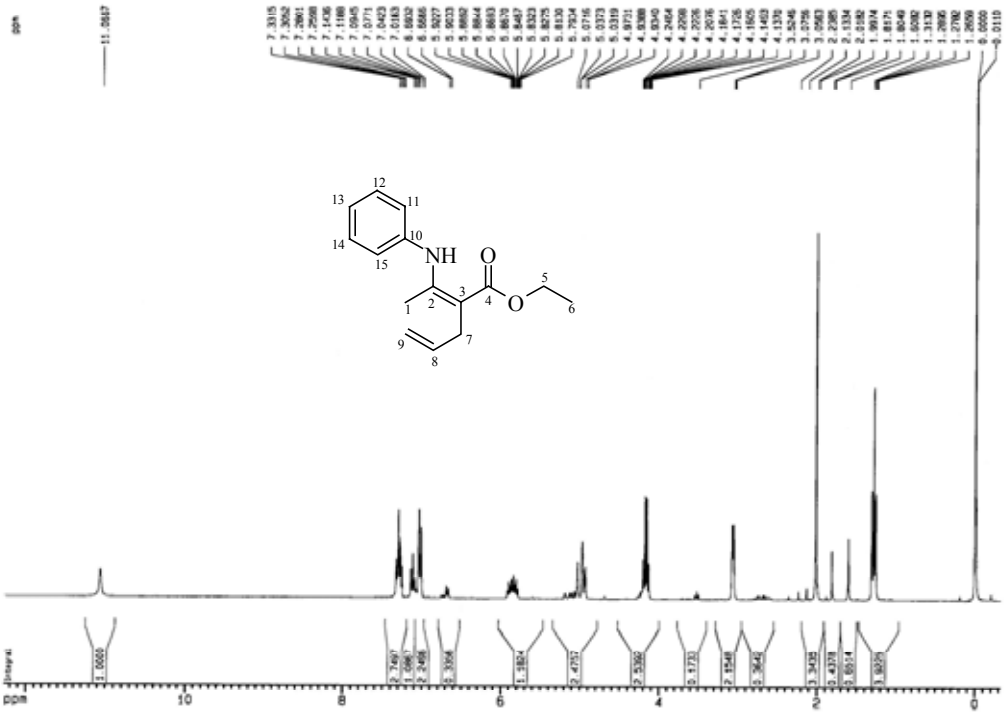

Figura Q-44 - Espectro de RMN ^{1}H do (2*Z*)-2-[1-(fenilamino)etilideno]pent-4-enoato de etila

Tabela Q-19 -Dados de RMN ^{1}H de (2*Z*)-2-[1-(fenilamino)etilideno]pent-4-enoato de etila

RMN ^{1}H 300 MHz ($CDCl_3$) δ (ppm)
1,29 (t; 3H; J=7.2 Hz, H-C_6); 2,01 (s; 3H, H- C_1); 3,06 (d; 2H; J=5.8 Hz, H-C_7); 4,19 (q; 2H; J=7.2 Hz, H-C_5); 4,93-5,13 (m; 2H, H-C_9); 5,79-5,92 (m; 1H, H- C_8); 7,02 (d; 2H; J=7.5 Hz, H- C_{11} e H- C_{15}); 7,15 (t; 1H; J=7.5 Hz, H- C_{12} e H- C_{14}); 7,30 (t; 1H; J=7.5 Hz, H- C_{13}); 11,06 (s; 1H, H- NH)

DISCUSSÃO

O objetivo do estudo desses dois compostos (monômeros) derivados de quinolinas foi de observar seu comportamento, através de ensaios fotoquímicos, como superfotobase e sintetizar polímeros (mais precisamente oligômeros) e analisar o comportamento destes oligômeros com a incidência de luz. De um modo mais sumarizado nossas perspectivas eram obter-se novos materiais (polímeros inteligentes) e monitorar seu comportamento com ensaios de luminescência. Nesta etapa da pesquisa obtivemos os dois monômeros e fizemos todos os estudos fotoquímicos, além de toda a parte orgânica, e tais compostos não demonstraram um resultado desejado uma vez que não são fotobases tão potentes.

De um modo geral, para os estudos de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS e de emissão de fluorescência e excitação, para os compostos HIQ e CLQ observou-se o efeito do pH o qual notou-se diferenças espectrais em condições ácidas e básicas (transição observada S_0-S_1). Analisando os dois compostos separadamente não foi verificado o efeito de solvente, uma vez que foram feitos experimentos em meios com polaridades distintas, e com isto podemos afirmar que não há diferenças significativas das estruturas eletrônicas da moléculas (HIQ e CLQ) no estado fundamental e excitado. Verificando os resultados experimentais obtidos por absorção na região do UV-VIS em solventes de polaridades diferentes e comparando os dois compostos, uma vez que ambos possuem o mesmo grupamento cromofórico, obtivemos para o CLQ duas bandas com valores de λ_{max}^{abs} em torno de 319 e 306 nm e para o HIQ também duas bandas com valores de λ_{max}^{abs} em torno de 320 e 333 nm.

Obtivemos um deslocamento batocrômico (deslocamento para maiores comprimentos de onda ou, para o vermelho) nas bandas do HIQ que é devido ao auxocromo :ÖH (grupo saturado ligado ao cromóforo) que tem um efeito mais pronunciado que o auxocromo ¨Cl ¦, pertencente ao composto CLQ, quanto ao deslocamento nos máximos de comprimentos de onda de absorbância.

Também pelos valores obtidos das absortividades molares para os dois compostos podemos concluir que a transição em estudo é a π-π^*.

Os pKa's determinados experimentalmente para ambos os compostos mostraram-se bastante condizentes com os descritos na literatura.

Ambos compostos aqui estudados foram identificados e caracterizados através de ponto de fusão, RMN^{1}H, RMN^{13}C, EM, IV e por análise elementar (os compostos intermediários formam identificados e caracterizados por RMN^{1}H e RMN^{13}C).

- **Composto 1 – HIQ**

Primeiramente analisando os ensaios efetuados por espectroscopia de absorção na região do UV-VIS, verificando os estudos feitos com o HIQ em meios com polaridades distintas os quais estão apresentados na tabela Q-1 e nas figuras Q-2 e Q-3 encontramos, para os quatro solventes utilizados, duas bandas com máximos de comprimentos de onda de absorção em torno de 330 e 320 nm referentes a presença de HIQ e da espécie não protonada (HIQ^-) e não obtivemos efeito de solvente uma vez que não houve variação significativa nos valores dos λ_{max}^{abs} . Notamos também a presença de duas bandas alargadas com λ_{max}^{abs} em torno de 290 e 280 nm para

solventes menos polares que a H2O que são referentes a presença da espécie protonada ($HIQH^+$). Complementando os estudos de absorção na região do UV-VIS, foram feitos ensaios em meios ácido, neutro e básico (condições extremas de pH's) os quais estão apresentados na tabela Q-2 e figuras Q-6 e Q-7. Em pH = 1,3 encontramos λ_{max}^{abs} = 306 nm que é a banda referente a forma protonada, para pH =7,0 obtivemos duas bandas com λ_{max}^{abs} = 331 nm e λ_{max}^{abs} = 318 nm as quais representam duas espécies: HIQ e HIQ^- e em meio alcalino, pH = 12,9, temos uma banda com λ_{max}^{abs} = 318 nm que corresponde a forma não protonada do composto em estudo (HIQ^-).

Ainda podemos admitir, através dos valores obtidos das absortividades molares (ε_{max}) que foram da ordem de 10E4 $M^{-1}cm^{-1}$ que as transições são do tipo π-π* (ver figuras Q-4, Q-5 e Q-8).

Na determinação experimental dos valores dos pka's, apresentados nas figuras Q-11 e Q-14, encontramos valores compatíveis aos descritos na literatura (para o composto análogo o quinolin-4-ol ou 4-hidroxiquinolina), onde o pKa_1^{exp} = 4,2 (pKa_1^{lit} = 4,3) e o pKa_2^{exp} = 7,8 (pKa_2^{lit} = 8,03), e podemos observar que o HIQ comporta-se como fotobase e fotoácido dependendo do meio que se encontra.

Também foram feitos ensaios de emissão de fluorescência e de excitação para o HIQ em meios ácido, neutro e alcalino. Para pH = 1,1 encontramos apenas uma banda e o valor de seu máximo de comprimento de onda de emissão é 379 nm (ver figura Q-25). Neste valor de pH encontramos apenas a espécie protonada, então λ_{max}^{em} = 379 nm é referente a $HIQH^+$. Agora para pH = 7,0 encontramos duas bandas com máximos de comprimentos de onda em 342 e 354 nm e que são referentes a uma mistura de HIQ

e HIQ^- (forma não protonada). Agora em pH = 12,9 obtivemos duas bandas com valores de λ_{max}^{em} em 380 e 428 nm que são referentes apenas a forma não protonada.

- **Composto 2 – CLQ**

Utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-VIS também para este composto 2, foram feitos ensaios em meios com diferentes polaridades (H_2O > MetOH > CH_3CN > hexano). Observando os resultados apresentados na tabela Q-5 e nas figuras Q-16 e Q-17 encontramos duas bandas numa região de menor energia com valores de máximos de comprimentos de onda de absorção em 319 e 306 nm que são referentes a forma protonada $CLQH^+$. E ainda podemos notar que para os solventes com polaridade menor que a da água surge uma banda alargada com $\lambda_{max}^{abs} \simeq 275$ nm que é referente a espécie não protonada CLQ^-. Como não houve varição significativa nos valores dos máximos de comprimento de onda de absorção podemos afirmar que não obtivemos efeito de solvente.

Pela figura Q-18 onde temos condições extremas de pH's podemos comprovar que a banda alargada com λ_{max}^{abs} = 275 nm é referente a forma não protonada uma vez que o ensaio está sendo feito em pH = 12,9 e ainda para este mesmo valor de pH encontramos duas bandas em uma região de energia mais baixa com valores de λ_{max}^{abs} em 319 e 306 nm. Agora em pH ácido temos duas bandas com valores de λ_{max}^{abs} em 322 e 309 nm que são referentes a espécie protonada.

Através das figuras Q-19 e Q-20 verificamos através dos valores das absortividades molares (entre 10E3 e que trata-se 10E4) que temos transições do tipo π-π^*.

Na determinação experimental do valor do pka, apresentados na figura Q-23 (pKa^{exp} = 4,99 e 5,01) e na figura Q-33 (pKa^{exp} = 5,0), encontramos valores compatíveis aos descritos na literatura (para o composto análogo a quinolina), pKa_2^{lit} = 5,1.

Ainda é interessante mencionar a figura Q-22, onde temos espectros de absorção do CLQ em vários pH's (2,2 a 6,4) obtivemos dois pontos isosbésticos em 252 e 294 nm (ponto isosbéstico é o ponto de encontro das curvas, neste ponto todas as medições possuem o mesmo comprimento de onda e a mesma absorbância, ou seja; é o ponto onde temos o mesmos valores de absortividades molares).

Foram feitos ensaios de emissão de fluorescência e de excitação para o CLQ em meios aquoso, ácido, neutro e alcalino os quais estão apresentados nas figuras Q-28, Q-29, Q-30 e Q-31. Em H_2O obtivemos uma banda com um máximo de comprimento de onda de emissão em 400 nm que é referente a forma protonada ($CLQH^+$). Em meio ácido, pH = 1,1, encontramos uma banda com valor de λ_{max}^{em} = 405 nm que é da espécie protonada, também em pH = 7,0 encontramos λ_{max}^{em} = 405 nm pertencente a forma protonada. Agora em meio extremamente alcalino, pH = 13,0 obtivemos uma banda com valor do máximo de comprimento de onda em 381 nm a qual é referente a forma não protonada (CLQ^-). É importante ressaltar que este composto tem um menor rendimento quântico de fluorescência em meio alcalino, ou seja; a forma não protonada tem menor intensidade de emissão de fluorescência (ver figuras Q-29(B1) e Q-31(D1)) devido a isto para os experimentos efetuados em pH básico utilizou-se um valor maior

da concentração de CLQ. Esta diminuição da intensidade de emissão de fluorescência pode também ser demonstrado na figura Q-32 onde estão apresentados espectros de emissão de fluorescência em vários pH's (de 1,0 a 7,0), onde temos λ_{max}^{em} = 403 nm que se refere a espécie protonada, e podemos observar a titulação do grupo $CLQH^+$ com a diminuição das intensidades da emissão de fluorescência em 403 nm com o aumento do pH. Pelos espectros de emissão de fluorescência em meios ácido e básico podemos observar que o valor de λ_{max}^{em} em meio ácido (~403 nm) é maior que em meio alcalino (381 nm) e este dado é característico para o comportamento de uma fotobase.