



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS FONSECA BEZERRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE NOVOS LIGANTES
BIPYRIDÍNICOS ARIL SUBSTITUÍDOS**

FORTALEZA

2019

LUCAS FONSECA BEZERRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE NOVOS LIGANTES
BIPYRIDÍNICOS ARIL SUBSTITUÍDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Coorientadora: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B469s Bezerra, Lucas Fonseca.
Síntese, caracterização e estudo fotofísico de novos ligantes biperidínicos aril substituídos / Lucas Fonseca Bezerra. – 2021.
61 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes.

Coorientação: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho.

1. Fotoquímica. 2. Fotofísica. 3. Oxigênio singlete. 4. Base de Schiff. 5. Biperidina. I. Título.

CDD 540

LUCAS FONSECA BEZERRA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE NOVOS LIGANTES
BIPYRIDÍNICOS ARIL SUBSTITUÍDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química
Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 07/02/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

À profa. Dra. Izaura Diógenes pela orientação, dedicação, confiança e exemplo de profissionaisismo que me inspira a buscar o crescimento sempre. À profa. Idalina Moreira que muito contribuiu para este trabalho, sempre levantando questionamentos e discutindo comigo a parte fotoquímica. Ao Prof. Marcelo Gehlen por ter me recebido em seu laboratório para a execução dos experimentos de fluorescência resolvida no tempo.

Ao aluno de Doutorado Adolfo, que propôs esse sistema de ligantes. Aos colegas do Grupo de Bioinorgânica, de maneira especial Auridéia, pelo companheirismo, Florêncio pelas várias discussões científicas, Monilson pela valiosa ajuda na execução de experimentos e pelos momentos de descontração.

Ao CENAUREMN pela obtenção dos espectros de RMN. Ao Prof. Tércio de Freitas Paulo pela realização dos cálculos teóricos de espectroscopia.

À minha família e amigos, que fora do ambiente profissional me proporcionaram apoio e bons momentos.

Ao CNPq pela bolsa concedida

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) / Código de Financiamento 001 (PROEX 23038.000509/2020-82)

RESUMO

O presente trabalho aborda os resultados obtidos para três novos derivados de bipyridina (**mbpy-R**), a saber: 4'-metil-4-(naft-2-il)-2,2'-bipyridina (**mbpy-naph**), 4'-metil-4-(antracen-2-il)-2,2'-bipyridina (**mbpy-anth**), 4'-metil-4-(piren-2-il)-2,2'-bipyridina (**mbpy-pyr**). Os compostos citados foram sintetizados a partir de reações de condensação do precursor 4'-metil-2,2'-bipyridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO) com as aminas aromáticas 2-naftilamina (**naph**), 2-aminoantraceno (**anth**) e 1-aminopireno (**pyr**). Dados de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C indicam que os produtos desejados foram obtidos com alta pureza. Desse modo, o trabalho seguiu com a descrição extensiva das propriedades espectroscópicas desses compostos analisadas por espectroscopia de absorção eletônica e emissão no ultravioleta e visível (UV-Vis), onde informações adicionais obtidas usando cálculos de Teoria da Densidade Funcional independente (DFT) e dependente do tempo (TD-DFT) foram também utilizados para suportar a discussão. Os espectros de absorção no UV-Vis mostraram uma dependência da energia das bandas com a natureza do fragmento aromático substituinte e com o solvente indicando a existência de processos de transferência de carga intramoleculares. Aumentando-se o tamanho do grupo substituinte, observou-se um deslocamento batocrômico consistente com os valores de diferença de energia entre os orbitais de fronteira calculados por TD-DFT: mbpy-naph (3,65 eV), mbpy-anth (3,13 eV) e mbpy-pyr (3,01 eV). Valores de rendimento quântico de emissão (Φ) foram calculados em etanol usando o composto antraceno como referência. Comparativamente às aminas aromáticas, os compostos **mbpy-R** apresentaram valores relativamente baixos de Φ : 0,001, 0,010 e 0,089 para R = naph, anth e pyr, respectivamente. Os valores de tempos de vida (τ) do estado excitado foram determinados através das curvas de decaimento de emissão em diferentes solventes. Os compostos **mbpy-naph**, **mbpy-anth** e **mbpy-pyr** apresentaram perfis de decaimento monoexponenciais com valores de τ de 1,93, 13,55 e 4,15, respectivamente. As constantes de decaimento radioativo (k_r) e não radioativo (k_{nr}) indicam que o estado excitado desses compostos decai preferencialmente via rotas não radioativas, o que corrobora com o baixo rendimento quântico de geração de oxigênio singlete para a série. O quenching fotofísico desses processos provavelmente se dá por vias de desativação vibracional, uma vez que a molécula possui eixos de rotação que permitem a perda de energia.

Palavras-chave: fotoquímica; oxigênio singlete; base de Schiff; bipyridina.

ABSTRACT

This work presents the results obtained for three novel bipyridine derivatives (mbpy-R), named as: 4'-methyl-4-(naphth-2-yl)-2,2'-bipyridine (mbpy-naph), 4'-methyl-4-(anthracen-2-yl)-2,2'-bipyridine (mbpy-anth), 4'-methyl-yl)-2,2'-bipyridine (mbpy-pyr). The compounds were synthesized from the condensation reactions of the precursor 4'-methyl-2,2'-bipyridine-4-carbaldehyde (mbpy-CHO) with the aromatic amines 2-naphthylamine (naph), 2-aminoanthracene (anth) and 1-aminopyrene (pyr). Vibrational Spectroscopy in the Infrared Region and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) data indicates that the aimed compounds were obtained with high purity. Thus, the work started an extensive description of the spectroscopic properties of these compounds obtained by electronic absorption and emission spectroscopy in the ultraviolet and visible region. Also, additional data calculated using the Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) were used to support the discussion. The UV-Vis absorption spectra shows that the energy bands are dependent of the attached group and the solvent indicating that an intramolecular charge transfer process occur within the molecule. As bigger is the substituent at the pyridines, more intense is the red shift observed for the absorption maximum, which is according to the frontier orbital energy levels energy gap calculated by TD-DFT: mbpy-naph (3.65 eV), mbpy-anth (3.13 eV) e mbpy-pyr (3.01 eV). Emission quantum yield (Φ) values were calculated in ethanol using anthracene as reference. In comparison to the substituent aromatic, the mbpy-R compounds showed relatively low values of Φ : 0.001, 0.010 and 0.089 for R = naph, anth and pyr, respectively. Life-time values (τ) of the excited state were determined through emission decay curves in different solvents. The mpy-naph mbpy-anth and mbpy-pyr compounds presented monoexponential decay profiles with values of τ of 1.93, 13.55 and 4.15, respectively. Kinetic radioactive and non-radioactive constants for these compounds suggests that its excited states decays preferentially by non-radioactive paths, that is accordance with the low singlet oxygen quantum yields determined for the series. The photophysical quenching of these processes may occur predominant by vibrational deactivation, once the molecules has rotation axes which allows this type of energy loss.

Keywords: photochemistry; singlet oxygen; Schiff base; bipyridine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de excitação fotoeletrônica para níveis de energia m e n a partir de um estado fundamental singleto.....	11
Figura 2 -	Ilustração de alguns fenômenos induzidos por luz que podem ocorrer com compostos aromáticos policíclicos.....	12
Figura 3 -	Estruturas de ressonância da molécula fenantreno.....	13
Figura 4 -	Estruturas de Clar dos compostos antraceno e fenantreno.....	14
Figura 5 -	Espectros de absorção dos compostos naftaleno, antraceno e tetraceno....	14
Figura 6 -	Diagrama de estados ilustrando os processos fotofísicos de um cromóforo.....	15
Figura 7 -	Arranjo de elétrons nos orbitais $2\pi g$ para os três termos de mais baixa energia da molécula de O_2	16
Figura 8 -	Representação do equilíbrio na síntese de uma imina a partir de um aldeído e uma amina.....	17
Figura 9 -	Representação da reação para obtenção do precursor 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO).....	20
Figura 10 -	Esquema da síntese dos compostos mbpy-naph, mbpy-anth, mbpy-pyr....	21
Figura 11 -	Reação de oxidação do DPBF por oxigênio singleto.....	24
Figura 12 -	Espectro de RMN 1H a 300 MHz em $CDCl_3$ para o composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO).....	26
Figura 13 -	Espectros de RMN 1H a 300 MHz em $CDCl_3$ para os compostos mbpy-R na região de 7,1 a 10,6 ppm.....	28
Figura 14 -	Espectro de RMN de 1H a 300 MHz do composto mbpy-naph em $CDCl_3$	29
Figura 15 -	Espectro de RMN a 75 MHz ^{13}C do composto mbpy-naph em $CDCl_3$	29
Figura 16 -	Espectro de RMN bidimensional COSY para o composto mbpy-naph em $CDCl_3$	30
Figura 17 -	Espectro de RMN bidimensional HSQC para o composto mbpy-naph em $CDCl_3$	30
Figura 18 -	Espectro de RMN 1H a 300 MHz do composto mbpy-anth em $CDCl_3$	32
Figura 19 -	Espectro de RMN de ^{13}C para o composto mbpy-anth em $CDCl_3$	33
Figura 20 -	Espectro de RMN bidimensional COSY a 300 MHz para o composto mbpy-anth em $CDCl_3$	33

Figura 21-	Espectro de RMN bidimensional HSQC para o composto mbpy-anth em CDCl ₃	34
Figura 22 -	Espectro de RMN 1H a 300 MHz do composto mbpy-pyr em CDCl ₃	36
Figura 23 -	Espectro de RMN bidimensional COSY a 300 MHz para o composto mbpy-pyr em CDCl ₃	36
Figura 24 -	Deslocamentos químicos de RMN de 13C a a 75 MHz para o composto mbpy-pyr em CDCl ₃	37
Figura 25 -	Espectro RMN HSQC do composto mbpy-pyr em CDCl ₃	37
Figura 26 -	Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de KBr para os compostos sintetizados nesse trabalho.....	40
Figura 27 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para os compostos a) mbpy-naph e naph, b) mbpy-anth e anth e c) mbpy-pyr e pyr em solução etanólica com concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 28 -	Diagrama de composição percentual dos Orbitais Moleculares de fronteira.....	43
Figura 29 -	Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para os compostos a) mbpy-naph, b)mbpy-anth e c) mbpy-pyr em etanol e tolueno com concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	43
Figura 30 -	Espectros de emissão (excitação 350 nm) dos compostos: a) antraceno, b) 2-naftilamina, c) 2-aminoantraceno e d) 1-aminopireno em etanol. Inserido: gráfico de Fluorescência vs Absorbância.....	45
Figura 31-	Espectros de emissão (excitação 350 nm) dos compostos: a) antraceno, b) mbpy-naph, c) mbpy-anth e d) mbpy-pyr em etanol. Inserido: gráfico de Fluorescência vs Absorbância.....	46
Figura 32 -	Estruturas de Clar para os fragmentos (a) pireno (pyr) e (b) antraceno (anth) e imagens das soluções etanólicas dos compostos sob irradiação de luz UV.....	48
Figura 33 -	Espectros de emissão dos compostos a) mbpy-naph, b) mbpy-anth e c) mbpy-pyr.....	49
Figura 34 -	Espectros de emissão do composto mbpy-pyr em tolueno e ilustração da interação π stacking entre duas moléculas de mbpy-pyr.....	50
Figura 35 -	Gráfico de decaimento para o composto mbpy-naph $8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$ em etanol.....	51

Figura 36 -	Curvas de decaimento para os compostos a) mbpy-anth $3,5 \times 10^{-5}$ e b) mbpy-pyr $6,8 \times 10^{-5}$ nos solventes onde houve maior diferença entre os tempos de vida.....	52
Figura 37 -	Espectros de emissão em diferentes tempos de irradiação ($\lambda = 350 \text{ nm}$) de soluções etanólicas de DPBF ($130 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença dos compostos mbpy-R em concentrações de $86 \mu\text{mol L}^{-1}$	54
Figura 38 -	Curvas cinéticas de degradação do composto DPBF sob irradiação de luz ($\lambda = 350 \text{ nm}$) na presença dos diferentes compostos. Dados extraídos dos espectros da Figura 37.....	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Propriedades Fotofísicas de Compostos Aromáticos	11
1.2	Oxigênio Singlete (1O_2)	16
1.3	Propriedades química de iminas (Bases de Schiff)	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1	Síntese do composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído	20
3.2	Síntese dos compostos mbpy-R	20
3.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	22
3.4	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	22
3.5	Microanálise	22
3.6	Estudo Teórico	22
3.7	Determinação do ponto de fusão	23
3.8	Estudo Fotofísico	23
3.8.1	<i>Espectroscopia de Absorção Eletrônica nas Regiões do UV-Vis</i>	23
3.8.2	<i>Espectroscopia de emissão estacionária e determinação do rendimento quântico de emissão (Φ)</i>	23
3.8.3	<i>Espectroscopia de emissão resolvida no tempo</i>	24
3.8.4	<i>Detecção e Quantificação de Oxigênio Singlete (1O_2)</i>	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Ressonância Magnética Nuclear de 1H do composto de partida 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO)	26
4.2	Ressonância Magnética Nuclear de 1H dos compostos mbpy-R	27
4.2.1	<i>4'-metil-4-(naft-2-il)-2,2'-bipiridina (mbpy-naph)</i>	28
4.2.2	<i>4'-metil-4-(antracen-2-il)-2,2'-bipiridina (mbpy-anth)</i>	31
4.2.3	<i>4'-metil-4-(pirenil)-2,2'-bipiridina (mbpy-pyr)</i>	35
4.3	Microanálise elementar e ponto de fusão	39
4.4	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	39

4.5	Espectroscopia eletrônica nas regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	40
4.6	Espectroscopia de Fluorescência.....	44
4.7	Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo.....	50
4.8	Detecção e Quantificação de Oxigênio Singlete gerado sob Irradiação de Luz.....	53
5	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

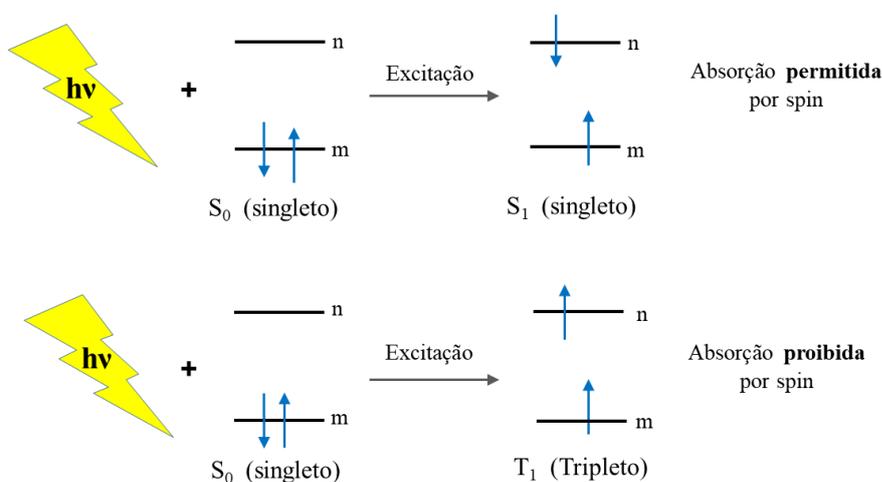
1. INTRODUÇÃO

1.1 Propriedades Fotofísicas de Compostos Aromáticos

De acordo com o postulado de Bohr, luz pode ser absorvida somente se a energia do fóton irradiado for igual a diferença de energia entre dois possíveis estados de energia m e n de um átomo. Esse princípio é válido também para sistemas moleculares, onde o número de estados eletrônicos possíveis é muito maior.¹ Graças a essa correlação, dados de espectroscopia óptica são úteis na compreensão e na descrição dos níveis de energia em um composto cromóforo.

A absorção de luz ultravioleta ou visível por uma molécula causa a excitação de um elétron de um orbital inicialmente ocupado de baixa energia para um orbital não ocupado (ou semi ocupado) de mais alta energia.² Esse processo gera dois estados com configurações eletrônicas distintas como ilustrado na Figura 1. Os estados singleto (representados pela letra S) possuem spins emparelhados enquanto que no estado tripleto (representado pela letra T), os spins encontram-se desemparelhados². A regra de seleção de spin diz que uma transição eletrônica entre estados de multiplicidades diferentes é fortemente proibida, desse modo, espera-se que a segunda transição tenha uma baixa probabilidade de ocorrer³.

Figura 1 - Esquema de excitação fotoeletrônica para níveis de energia m e n a partir de um estado fundamental singleto

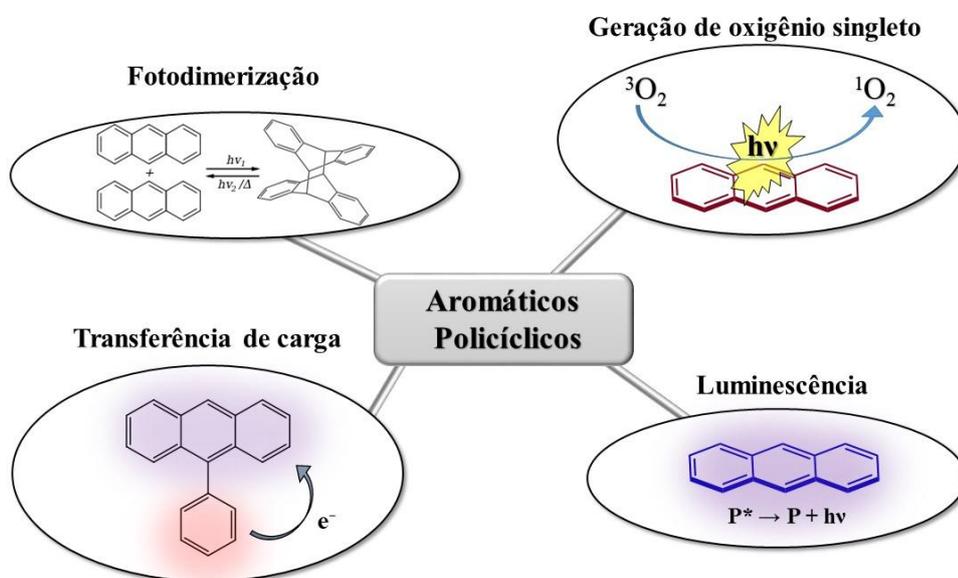


Fonte: Adaptado de **Modern Molecular Photochemistry**, Nicholas J. Turro. p.3, Uni. Sci. Books, 1978.²

Além dos níveis eletrônicos, sistemas poliatômicos possuem modos vibracionais, que resultam em subníveis de energia quantizados múltiplos de $h\nu_{\text{vib}}$, onde ν_{vib} é a frequência do modo vibracional e h é a constante de Planck.¹ Dessa forma, as transições eletrônicas de um composto em solução são observadas como bandas, ao invés de picos finos observados para espécies monoatômicas.⁴⁻⁵

Hidrocarbonetos aromáticos constituem uma atrativa classe de moléculas do ponto de vista fotofísico, uma vez que apresentam uma ampla variedade de fenômenos mensuráveis cuja interpretação pode ser relativamente simples. Tais fenômenos são fluorescência, fosforescência, formação de dímeros fotoinduzida, geração de oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) e transferência de carga.³ A Figura 2 ilustra a ocorrência desses fenômenos.

Figura 2 - Ilustração de alguns fenômenos induzidos por luz que podem ocorrer com compostos aromáticos policíclicos

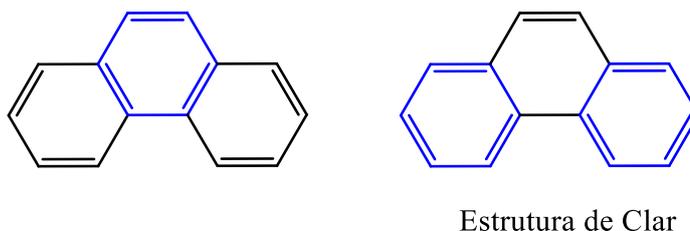


Fonte: O autor

Um dos hidrocarbonetos aromáticos mais simples, a molécula de benzeno, tem sua estabilidade química explicada através da regra de Hückel que diz que um composto exibe aromaticidade se o número de elétrons π for igual a $4n + 2$, onde n é um número inteiro.⁶ No entanto, essa regra só é seguida satisfatoriamente para compostos monocíclicos. Para um melhor entendimento da aromaticidade de compostos policíclicos, tais como pireno, antraceno e criseno é preciso recorrer a um modelo mais abrangente. Dentre as várias tentativas empregadas, o modelo de Clar⁷, que faz uso do conceito de sextetos de elétrons π , é um dos

mais bem sucedidos. A regra de Clar diz que a estrutura de ressonância que contém o maior número de sextetos de elétrons separados é a mais significativa para explicar as propriedades do composto.⁷ Na Figura 3, por exemplo, temos duas estruturas de ressonância da molécula de fenantreno, onde a estrutura com dois sextetos de elétrons em anéis distintos (destacados em azul) é chamada de estrutura de Clar.

Figura 3 -Estruturas de ressonância da molécula fenantreno

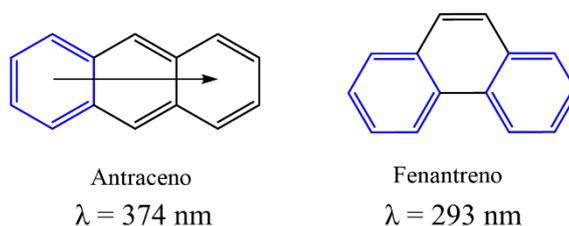


Fonte: Adaptado de J. Phys. Org. Chem. 2005;18, p.785–791⁸

De fato, observações experimentais confirmam que os anéis externos, destacados em azul na estrutura de Clar, do composto fenantreno possuem maior aromaticidade local em comparação com o anel do centro, onde não há o sexteto de elétrons π . Esse último possui uma menor aromaticidade local e é mais reativo que seus vizinhos, podendo sofrer algumas reações de adição como seria esperado para um alceno.⁸⁻⁹

A diferença no número de sextetos de elétrons π pode ser usada pra explicar diferenças espectrais tais como os comprimentos de onda de absorção dos isômeros antraceno e fenantreno.¹⁰ A Figura 4 ilustra as estruturas de Clar dos dois compostos e os máximos dos comprimentos de onda de absorção. A princípio, não deveria ser esperada uma diferença significativa no comprimento de onda máximo de absorção dos dois isômeros. No entanto, observa-se uma diferença da ordem de 80 nm para ambos. Essa diferença pode ser explicada a partir do conceito de Clar, onde postula-se que o fenantreno apresenta dois sextetos de elétrons e isso confere maior aromaticidade e, portanto, maior energia necessária para excitação eletrônica.¹¹ Já o antraceno, além de possuir apenas um sexteto de elétrons, este é considerando “migrante”. Um sexteto de elétrons é dito migrante, quando mais de uma estrutura de Clar pode ser desenhada para a mesma molécula.¹² No caso do antraceno, o sexteto de elétrons poderia ocorrer em qualquer um dos anéis, a regra de Clar é indiferente a este caso. Portanto, com essa deslocalização, o caráter aromático é “diluído” e o *gap* de energia é diminuído.

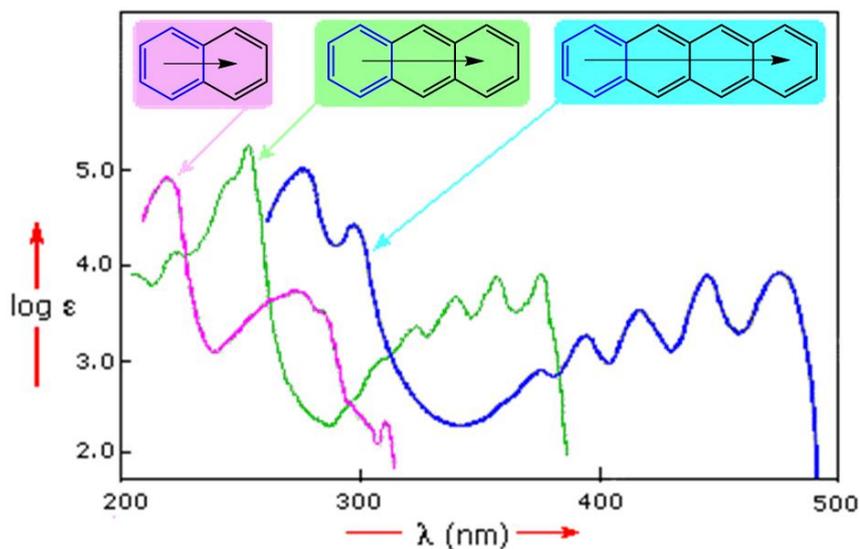
Figura 4 - Estruturas de Clar dos compostos antraceno e fenantreno



Fonte: O autor

O efeito qualitativo da deslocalização do sexteto de elétrons é convenientemente apreciado quando compara-se compostos de uma série homóloga como naftaleno, antraceno e tetraceno, mostrados na Figura 5.¹³ A deslocalização eletrônica é responsável por absorções em regiões de menor energia.

Figura 5 - Espectros de absorção dos compostos naftaleno, antraceno e tetraceno



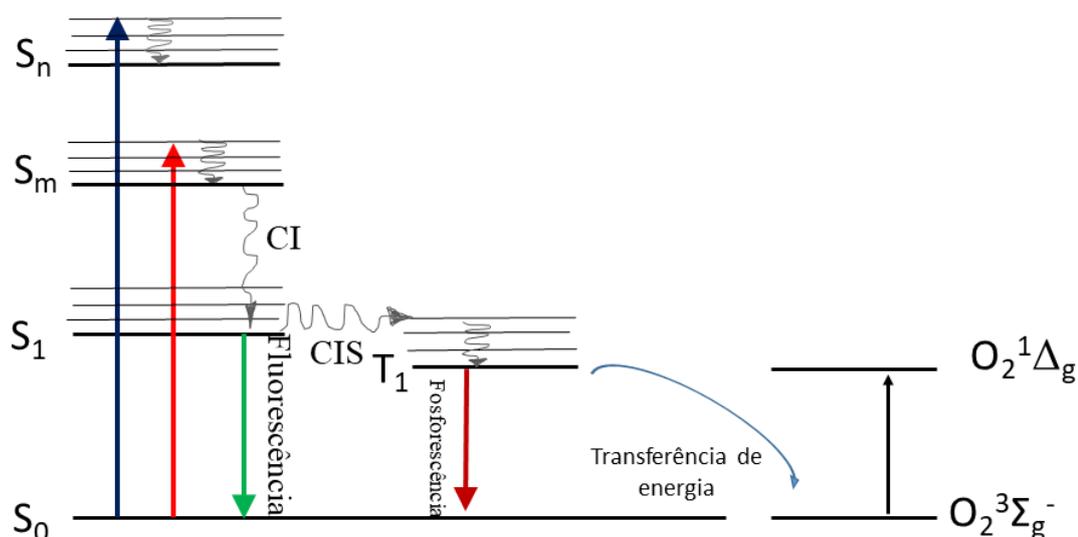
Fonte: Adaptado de William Reusch, 2013¹⁴

A vantagem de materiais com absorções em maior comprimento de onda é que radiações menos energéticas (e conseqüentemente menos nocivas aos seres vivos) serão necessárias para a ocorrência dos diversos fenômenos fotofísicos citados anteriormente. Destes fenômenos, a fotoquímica de geração de oxigênio singleto tem sido uma grande motivação de

alguns trabalhos que tratam da funcionalização de moléculas mediante a inserção de grupos aromáticos, como o de Pina¹⁵ e Filatov¹⁶.

De forma simplificada, o estado singleto ($^1\Delta_g$) é o primeiro estado excitado do oxigênio molecular e sua formação induzida por luz se dá por um processo de ativação envolvendo uma molécula sensibilizadora capaz de absorver luz e transferir parte da energia para o oxigênio molecular.¹⁷ A Figura 6 mostra um diagrama de Jablonski que ilustra os processos fotofísicos mais importantes de um cromóforo. Dentre eles está a geração de oxigênio singleto a partir do oxigênio em seu estado fundamental (triplete).

Figura 6 - Diagrama de estados ilustrando os processos fotofísicos de um cromóforo. As siglas CI e CIS significam Conversão Interna e Cruzamento Intersistema



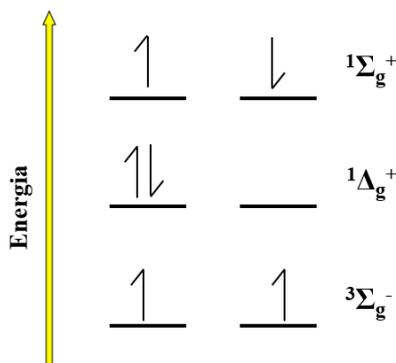
Fonte: Adaptada de Ogilby 2010¹⁷

Os traços mais espessos representam os níveis eletrônicos e os mais suaves representam os subníveis vibracionais. Para a maioria dos compostos, os estados mais energéticos do que do que o estado S_1 têm tempo de vida muito curto e decaem rapidamente ao estado S_1 através de um processo de conversão interna (CI).⁴ Sendo assim, a partir do estado S_1 , várias rotas de desativações são possíveis. Quando a espécie experimenta um cruzamento intersistema (CIS), é gerado o estado tripleto correspondente que, por sua vez, pode emitir luz (fosforescência) ao retornar para o estado fundamental S_1 ou transferir energia para o oxigênio molecular em seu estado fundamental $O_2\ (^3\Sigma_g^-)$. Esse processo leva à formação do estado excitado do oxigênio molecular, o oxigênio singleto $O_2\ ^1\Delta_g$.¹⁷

2.2 Oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$)

O estado fundamental e os dois primeiros estados excitados do oxigênio molecular possuem configuração eletrônica $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$. A diferença no arranjo eletrônico interno reside na ocupação dos orbitais $2\pi_g$, que têm caráter antiligante.¹⁰ A Figura 7 ilustra os diferentes arranjos de spin.

Figura 7 - Arranjo de elétrons nos orbitais $2\pi_g$ para os três termos de mais baixa energia da molécula de O_2



Fonte: Adaptado de Terry, S. Carlton, 2006¹⁰

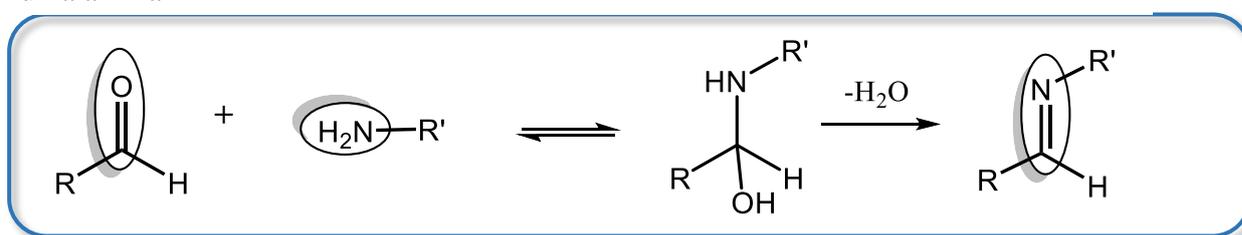
O termo “oxigênio singlete” se refere aos dois estados excitados, embora se saiba que o estado $^1\Sigma_g^+$ tem pouca contribuição, já que decai rapidamente.¹⁰ A espécie $^1\text{O}_2$ possui reatividade distinta do seu estado fundamental e atua como agente chave na danificação de células via apoptose ou necrose.¹⁸ Esse dano ocorre especificamente em macromoléculas biológicas tais como ácidos nucleicos, proteínas e lipídios.¹⁸ É nessa reatividade que se baseia a Terapia Fotodinâmica (TFD), uma técnica de tratamento não invasiva que usa uma fonte de luz e um composto sensibilizador para o tratamento de doenças como câncer, acne e psoríase.¹⁹ Vários grupos de pesquisa têm empregado esforços objetivando sintetizar compostos capazes de gerar oxigênio singlete sob irradiação de luz para possível aplicação como sensibilizadores em TFD.²⁰⁻²¹

A geração de $^1\text{O}_2$ induzida por luz unida a capacidade de se ligar à molécula de DNA são propriedades bastante desejáveis para compostos com potencial aplicação biológica. Tais propriedades podem ser atingidas para compostos contendo fragmentos aromáticos. Abreu e colaboradores²², por exemplo, reportaram bons resultados de fotoclivagem usando complexos de rutênio com ligantes modificados a partir da inserção de grupos naftil e antracênil.

2.3 Propriedades Químicas de Iminas (Bases de Schiff)

Em 1864, o cientista alemão Hugo Schiff desenvolveu uma nova classe de compostos orgânicos chamada imina ou bases de Schiff em sua própria homenagem. Esse tipo de composto tem atraído a atenção dos químicos devido a facilidade de preparação e uso em diferentes contextos.²³ Iminas têm a fórmula genérica $R'RC=NR''$, em que R, R' e R'' podem ser grupos alquila ou arila. A síntese originalmente reportada por Schiff envolve a condensação de um composto carbonílico e uma amina primária que, ao reagirem, formam um intermediário hemiaminal que é prontamente convertido à imina correspondente após eliminação de água²⁴, como representado na Figura 8.

Figura 8 - Representação do equilíbrio na síntese de uma imina a partir de um aldeído e uma amina



Fonte: adaptado de Rajendra *et al*, 2013.²⁴

Há vários fatores que influenciam o equilíbrio entre a imina e seus compostos de partida. Esses fatores incluem concentração, efeitos estéricos e eletrônicos, pH, temperatura e solventes²⁴. Agentes secantes são frequentemente empregados a fim de remover a água formada aumentando o rendimento da reação.²⁵

Reações de condensação como a ilustrada na Figura 8 têm se mostrado úteis na produção de novos ligantes para química de coordenação. Dong e colaboradores²⁶ reportaram a síntese de novos ligantes imínicos para uso em complexos com metais de configuração nd¹⁰ para co-sensibilização de Células Solares Sensibilizadas por Corante, obtendo maior eficiência de conversão de energia solar em elétrica para todos os compostos estudados. Em um outro trabalho recente, um complexo de ferro com ligante piridínico ligado ao fragmento pirenil por ligação imínica é usado na fotocatalise da reação de polimerização radicalar controlada do polímero polimetil-metacrilato.²⁷ Esses e outros trabalhos²⁸⁻²⁹ demonstram o potencial sintético que as bases de Schiff podem fornecer para diversas aplicações na química, em especial aquelas que envolvem luz.

Diante das potencialidades levantadas sobre compostos aromáticos e as vantagens advindas das reações de formação de iminas como estratégia sintética, o presente trabalho se propõe a sintetizar três novos ligantes derivados de bipyridina mediante a inserção de grupos aromáticos policíclicos para estudo fotofísico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar compostos derivados de biperidina contendo os fragmentos aromáticos policíclicos naftil, antracênil e pirenil através de reações de formação de base de Schiff e estudar suas propriedades fotofísicas, tais como absorção eletrônica, fluorescência e fotogeração de oxigênio singleto.

2.2 Objetivos específicos

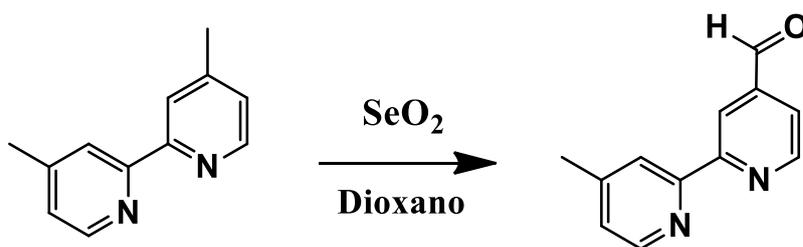
1. Sintetizar os compostos 4'-metil-4-(naft-2-il)-2,2'-biperidina (**mbpy-naph**), 4'-metil-4-(antracên-2-il)-2,2'-biperidina (**mbpy-anth**), 4'-metil-4-(piren-2-il)-2,2'-biperidina (**mbpy-pyr**);
2. Caracterizar os compostos mbpy-naph, mbpy-anth e mbpy-pyr por espectroscopias vibracional na região do infravermelho (IV), de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) e de fluorescência no estado estacionário e resolvido no tempo;
3. Usar cálculos computacionais de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Teoria do Funcional da Densidade dependente do tempo (TD-DFT) para discutir as propriedades espectroscópicas observadas;
4. Verificar e quantificar a geração de oxigênio singleto dos compostos mbpy-naph, mbpy-anth e mbpy-pyr em solução sob irradiação de luz usando o método químico indireto de acompanhamento pela sonda 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO)

A síntese do composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO) baseia-se na oxidação parcial de uma das metilas da molécula de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina a aldeído, resultando no composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído, como ilustrado na Figura 9. O procedimento usado encontra-se descrito na literatura.³⁰

Figura 9 - Representação da reação para obtenção do precursor 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO)



Fonte: O autor

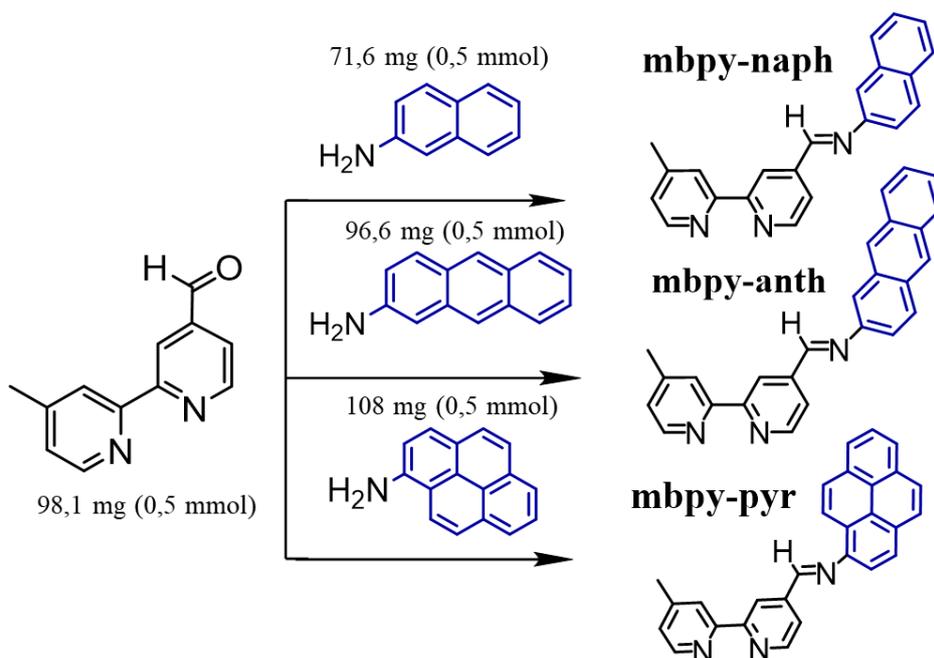
3.2 Síntese dos compostos mbpy-R

Para a síntese dos compostos estudados neste trabalho, mbpy-naph (4'-metil-4-(naft-2-il)-2,2'-bipiridina), mbpy-anth (4'-metil-4-(antracên-2-il)-2,2'-bipiridina) e mbpy-pyr (4'-metil-4-(pirenil)-2,2'-bipiridina), foram utilizadas reações de condensação com aminas aromáticas (2-naftilamina, 2-aminoantraceno, 1-aminopireno), conforme esquema ilustrado na Figura 10.

As reações foram realizadas pesando-se 98,1 mg de mbpy-CHO que foram dissolvidas em 25 mL de metanol em um balão de fundo redondo de 50 mL com posterior adição da amina aromática correspondente a cada síntese. As quantidades de composto usado em cada reação estão dispostas na Figura 10. À mistura reacional foi adicionada uma quantidade aproximada de 2 g de peneira molecular 4 Å para manter o meio desidratado de forma a aumentar o rendimento da reação, uma vez que, nesse caso, o equilíbrio favorecerá os produtos pelo princípio de Le Chatelier. O sistema foi mantido sob refluxo em metanol por aproximadamente quatro horas. Todos os reagentes usados na etapa de síntese têm procedência Sigma-Aldrich.

Após a síntese, as misturas reacionais ganharam aspecto leitoso devido a uma parte da peneira molecular ter sido “moída” durante a agitação pela barra magnética. Assim, as misturas foram filtradas e o resíduo de peneira lavado com metanol. Após esta etapa, dois métodos possíveis de purificação foram usados afim de isolar o composto. Um deles foi a cromatografia em coluna de sílica gel neutra pH 6,5-7,5 (Acros Organics), onde o filtrado da etapa anterior foi rotoevaporado até a secura e depois redissolvido em uma pequena quantidade de clorofórmio para ser eluído na coluna equilibrada com o mesmo solvente. Alíquotas foram coletadas e analisadas por espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) sendo as frações semelhantes reunidas e rotoevaporadas até a secura para obtenção do sólido puro. O outro método menos dispendioso foi a lavagem do sólido impuro com etanol feita acompanhada por UV-Vis até que o espectro se mantivesse igual entre uma lavagem e outra. A desvantagem observada desse método é que ele causa um rendimento menor na síntese, pois parte do produto de interesse é solubilizado no etanol da lavagem, porém pode ser feito com maior rapidez e mesma eficiência do que a purificação cromatográfica. Os sólidos obtidos apresentaram as seguintes colorações: mbpy-naph: rosa pálido, mbpy-anth: amarelo esverdeado e mbpy-pyr: amarelo.

Figura 10 - Esquema da síntese dos compostos mbpy-naph, mbpy-anth, mbpy-pyr



fonte: O autor

3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear unidimensional de ^1H , ^{13}C e bidimensionais foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE DPX 300, localizado no Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), a 300 MHz para o núcleo de ^1H , utilizando clorofórmio deuterado como solvente. O processamento dos espectros foi feito através do software MestreNova da *Mestrelab research S.L.*

3.2. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos com as amostras dispersas em pastilha de KBr, utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da ABB Bomem FTLA 2000-102, disponível no Laboratório de Bioinorgânica da UFC, com uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3. Microanálise elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) dos compostos sintetizados foram feitas em um Analisador Elementar – Perkin Elmer 2400 series II do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará. O equipamento conta com um forno de altas temperaturas e os gases gerados a partir da combustão completa das amostras são separados por cromatografia frontal e submetidos a detecção por condutividade térmica. As medidas foram feitas em duplicata.

3.4. Estudo teórico

Todos os cálculos foram feitos usando a Teoria da Densidade Funcional (DFT) com o funcional B3LYP³¹⁻³³ e o conjunto de bases 6-31G(d,p) assim como implementado no pacote do programa Gaussian 09, *Revision D.01* (Gaussian Inc., Wallingford, CT).³⁴ A análise das frequências vibracionais foi feita e nenhuma frequência imaginária foi encontrada, o que confirma que a geometria usada é a de menor energia. Um fator de 0,9613 foi usado para o cálculo da frequência considerando o funcional e o conjunto de bases adotadas.³⁵ A energia de

excitação vertical foi determinada por Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT) com o modelo contínuo polarizável (PCM)³⁶ a fim de considerar o efeito do solvente.

3.5. Determinação do Ponto de Fusão

Os valores dos pontos de fusão foram determinados para os compostos sintetizados usando-se o aparelho digital de ponto de fusão MQAPF 302 (Microquímica). As medidas foram feitas em triplicata mediante a verificação da fusão das amostras em capilares de vidros aquecidos numa rampa de 1,5 °C/ min.

3.6. Estudo fotofísico

3.6.1. Espectroscopia de Absorção Eletrônica nas Regiões do UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) em solução foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453. As amostras foram analisadas em solução de etanol utilizando célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1,0 cm.

3.6.2. Espectroscopia de emissão estacionária e determinação do rendimento quântico de emissão (Φ)

Os experimentos de emissão foram realizados no Fluorímetro Estacionário QM-40 (PTI) à temperatura ambiente com cubeta de Quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm e a abertura de fenda de 0,3 mm.

Para o cálculo dos rendimentos quânticos foram medidas as absorbâncias e intensidades de fluorescência da amostra em várias concentrações. A partir da curva de fluorescência por absorbância é possível determinar a relação entre essas duas grandezas graficamente através do coeficiente angular das retas geradas. Uma vez que a absorbância e a fluorescência são proporcionais, respectivamente, ao número de fótons absorvidos e emitidos, a razão intensidade de fluorescência/absorbância é proporcional ao rendimento quântico de emissão (Φ) que, por definição, é a razão de fótons emitidos por fótons absorvidos como mostra a Equação 1.³⁷

$$\Phi = \frac{\text{Fótons emitidos}}{\text{Fótons absorvidos}} \propto \frac{\text{Intensidade de Fluorescência}}{\text{Absorbância}} = \frac{dI}{dA}$$

(1)

Dessa forma, contanto que dI/dA seja medido para uma substância nas mesmas condições experimentais que as amostras, o rendimento quântico da amostra é dado pela Equação 2.

$$\frac{dI}{dA}(\text{padrão}) \times \Phi_{\text{amostra}} = \frac{dI}{dA}(\text{amostra}) \times \Phi_{\text{padrão}}$$

(2)

O composto de referência utilizado foi o antraceno, cujo valor de rendimento quântico conhecido é 0,27.³⁸

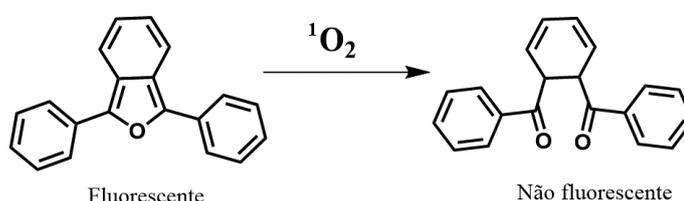
3.6.3. Espectroscopia de emissão resolvida no tempo

Os decaimentos de luminescência foram medidos através da técnica de contagem de fótons isolados empregando-se o espectrofluorímetro TC900 Edinburgh (IQSC-Laboratório de Fluorescência Molecular coordenado pelo professor Marcelo H. Gehlen). Os decaimentos foram analisados através do *software* FAST Edinburgh Instruments por reconvolução da Resposta Instrumental Medida (IRF) com meia altura FWHM de aproximadamente 40 ps e um ajuste exponencial para determinação dos tempos de vida de fluorescência dos compostos.

3.6.4. Detecção e Quantificação de Oxigênio Singlete (1O_2)

Os experimentos de detecção de oxigênio singlete, bem como os cálculos dos rendimentos quânticos, seguiram uma metodologia fotoquímica onde um sensor reage seletivamente com a espécie 1O_2 . Nesse estudo, utilizou-se como sensor o composto 1,3-dofenilisobenzofurano (DPBF), o qual apresenta luminescência intensa com máximo em $\lambda_{\text{máx}} = 475$ nm. Ao reagir com a molécula de oxigênio singlete, o mesmo é convertido a um produto de oxidação não fluorescente, como descrito na reação da Figura 11. Dessa forma, a eficiência de geração de oxigênio singlete pode ser monitorada pela supressão do sinal de emissão do composto DPBF.³⁹

Figura 11 - Reação de oxidação do DPBF por oxigênio singlete



O composto de referência utilizado para o cálculo de rendimento quântico de oxigênio singlete foi o antraceno, cujo valor de Φ_{Δ} é de 0,28 em solução de etanol a pressão atmosférica normal de 1 atm.⁴⁰

Os espectros de emissão foram obtidos no fluorímetro estacionário, onde o feixe de excitação foi também usado para irradiar a cubeta com os sensibilizadores para a geração de oxigênio singlete. Trabalhou-se com abertura das fendas de 0,3 mm e os espectros foram registrados em intervalos de 2 min. A quantificação dos rendimentos de geração de $^1\text{O}_2$ foi feita mediante adaptação da Equação 3, que relaciona os valores de Φ_{Δ} das amostras em análise com aquelas obtidas para o composto de referência.

$$\frac{k_a}{k_p} = \frac{{}^p\Phi_{\Delta}}{{}^a\Phi_{\Delta}} \quad (3)$$

Onde k_a e k_p são os coeficientes angulares das curvas cinéticas de consumo de DPBF para as soluções dos compostos em análise e de referência, respectivamente, enquanto ${}^a\Phi_{\Delta}$ e ${}^p\Phi_{\Delta}$ são os respectivos valores de rendimento quântico. O composto DPBF experimenta degradação fotoquímica espontânea quando a radiação excitante é na região do azul ou mais energética.⁴¹ Esse efeito é levado em consideração acrescentando-se o fator δ , que é o coeficiente angular da curva cinética do composto DPBF na ausência da espécie sensibilizadora, de acordo com a Equação 4:

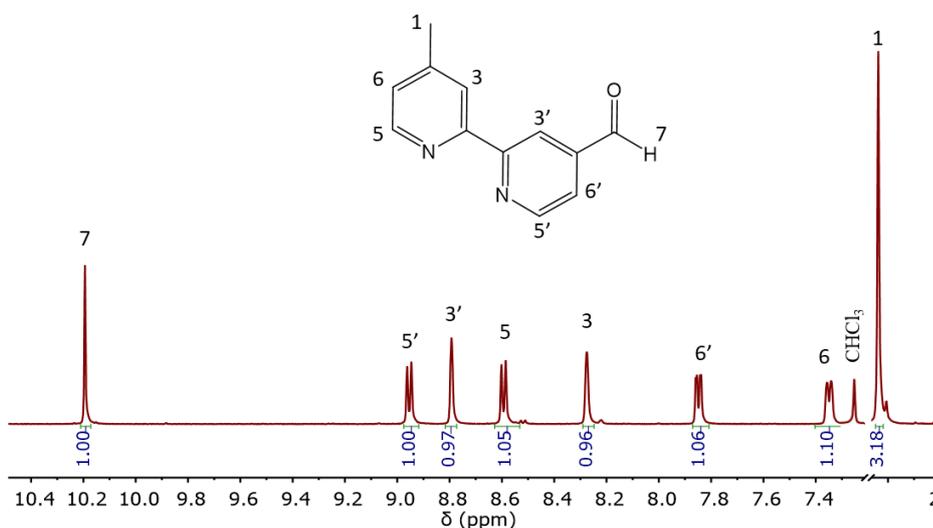
$$\frac{k_a - \delta}{k_p - \delta} \quad (4)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do composto de partida 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO)

Após a síntese do composto mbpy-CHO realizou-se os procedimentos de separação e purificação até obtenção de um sólido branco com aspecto cristalino, o qual foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H). O espectro ilustrado na Figura 12 apresentou os sinais esperados de acordo com a literatura.⁴⁴ A Tabela 1 mostra os valores de deslocamentos químicos do composto sintetizado e inclui valores da literatura para efeitos de comparação. O sinal em 10,2 ppm é característico de hidrogênios de grupos aldeído, os quais causam um forte efeito retirador de elétrons⁴². A rotação livre da bipiridina em solução através do eixo de ligação que conecta os anéis possibilita uma conformação *N-trans* para os átomos de nitrogênio que acabam por formar ligações de hidrogênio com os hidrogênios 3 e 3'. Esse efeito, já reportado,⁴³ é responsável pelo leve alargamento destes sinais que pode ser percebido quando comparados com o sinal do hidrogênio 8 que também é um singlete e se apresenta mais fino. Os deslocamentos químicos e as multiplicidades dos sinais são coerentes com a estrutura e consistentes com os dados da literatura disponíveis na Tabela 1, o que sugere que o composto de interesse foi obtido com alto grau de pureza.

Figura 12 - Espectro de RMN ^1H a 300 MHz em CDCl_3 para o composto 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-carbaldeído (mbpy-CHO)



Fonte: O autor

Tabela 1: Deslocamentos químicos de RMN ^1H do composto mbpy-CHO em CDCl_3 comparado com valores da literatura para o mesmo solvente

Sítio	δ ^1H (ppm) (multiplicidade), J (Hz)	δ ^1H (ppm) Referência 44 (multiplicidade)
1	2,10 (s)	2,47 (s)
3	8,28 (s)	8,28 (s)
5	7,35 (d), J = 4,86	7,20 (d)
6	8,59 (d), J = 4,86	8,58 (d)
3'	8,79 (s)	8,83 (s)
5'	7,83 (d), J = 4,83	7,72 (d)
6'	8,95 (d), J = 4,83	8,90 (d)
7	10,20 (s)	10,19 (s)

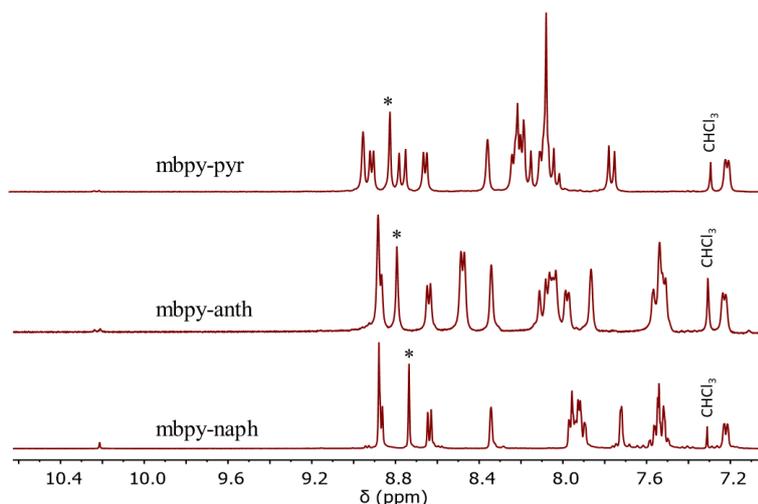
Fonte: O autor

4.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H dos compostos mbpy-R

Os espectros de RMN ^1H obtidos para os três compostos sintetizados (Figura 13) não apresentaram o sinal referente ao hidrogênio aldeídico (singleto em 10,20 ppm). A substituição do grupo $\text{C}=\text{O}$ por um grupo $\text{C}=\text{N}$, que é menos retirador de elétrons, é responsável pelo surgimento desse sinal em região de menor deslocamento químico ($\delta \sim 8,8$ ppm, assinalado com um asterisco na Figura 13). Essa observação está de acordo com exemplos da literatura que tratam da síntese de iminas.⁴²⁻⁴⁵

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , (*Correlation Spectroscopy*) COSY e (*Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy*) HSQC obtidos para os compostos mbpy-R em clorofórmio deuterado (CDCl_3) são apresentados e discutidos detalhadamente em seguida.

Figura 13 - Espectros de RMN ^1H a 300 MHz em CDCl_3 para os compostos mbpy-R na região de 7,1 a 10,6 ppm



Fonte: O autor

4.2.1. 4'-metil-4-(naft-2-il)-2,2'-bipiridina (mbpy-naph)

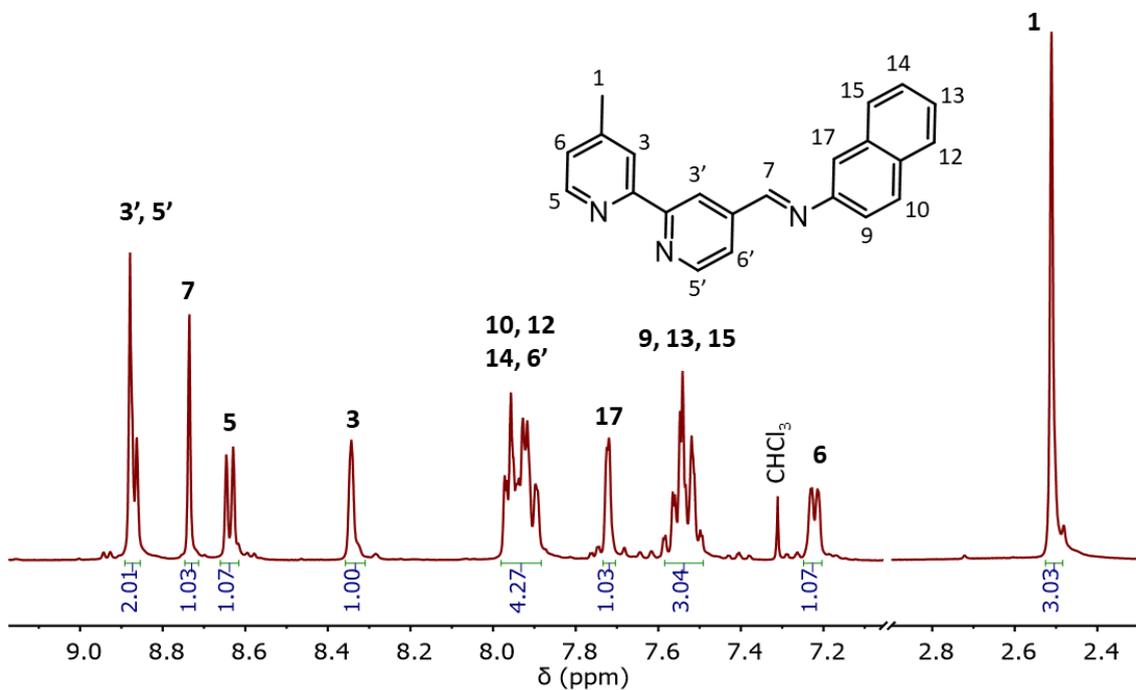
O espectro de RMN ^1H do composto mbpy-naph apresentado na Figura 14 apresenta sinais com integração e multiplicidades coerentes com a estrutura proposta. Da mesma forma, o espectro de RMN ^{13}C apresentou o número de sinais esperado para a região aromática como ilustrado na Figura 15. A atribuição dos sinais levou em consideração o espectro do composto precursor mbpy-CHO e as informações adicionais fornecidas pelas demais técnicas empregadas.

Os hidrogênios pertencentes ao anel ligado ao grupo CH_3 não sofreram alterações significativas de deslocamento químico em relação ao composto de partida, já que a modificação ocorre apenas no anel vizinho. Assim, os hidrogênios 3, 5 e 6 foram assinalados em $\delta = 8,34, 8,64$ e $7,22$, respectivamente. A correlação entre os hidrogênios 5 e 6 pode ser vista através do espectro de COSY (Figura 16) dando suporte a essa atribuição.

O singlete em $8,74$ poderia ser confundido com o hidrogênio 3', que para o precursor aparece em $8,79$. No entanto, no espectro bidimensional de HSQC (Figura 17), observa-se que esse sinal se correlaciona com um carbono de alto deslocamento químico ($158,31$ ppm), o mais desprotegido da estrutura (carbono 7). Essa observação indica que o singlete em questão se trata do hidrogênio 7, pertencente ao carbono imínico, o que justifica o alto efeito retirador.

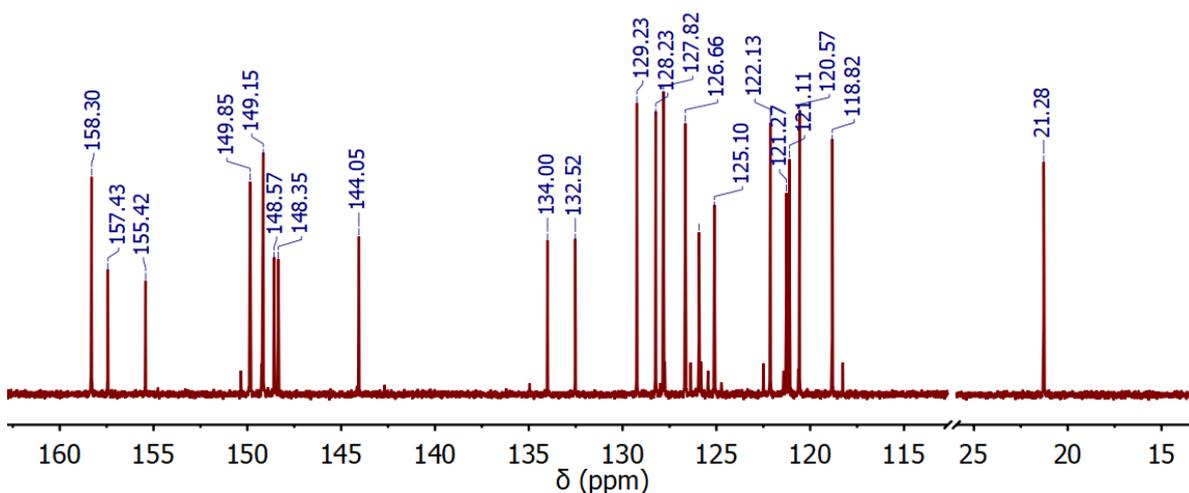
Apesar de estar encoberto pelos outros hidrogênios da porção naftaleno, o sinal referente ao hidrogênio 6' pode ser visto indiretamente no espectro COSY através da sua correlação com o hidrogênio 5', como assinalado na Figura 16.

Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H a 300 MHz do composto mbpy-naph em CDCl_3



Fonte: O autor

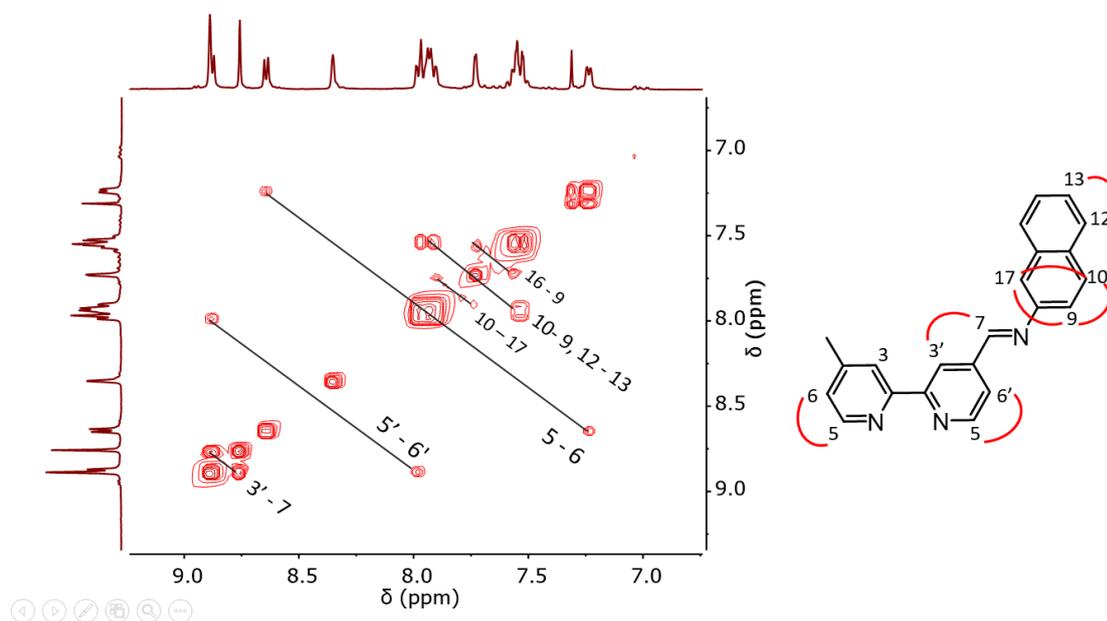
Figura 15 - Espectro de RMN a 75 MHz ^{13}C do composto mbpy-naph em CDCl_3



Fonte: O autor

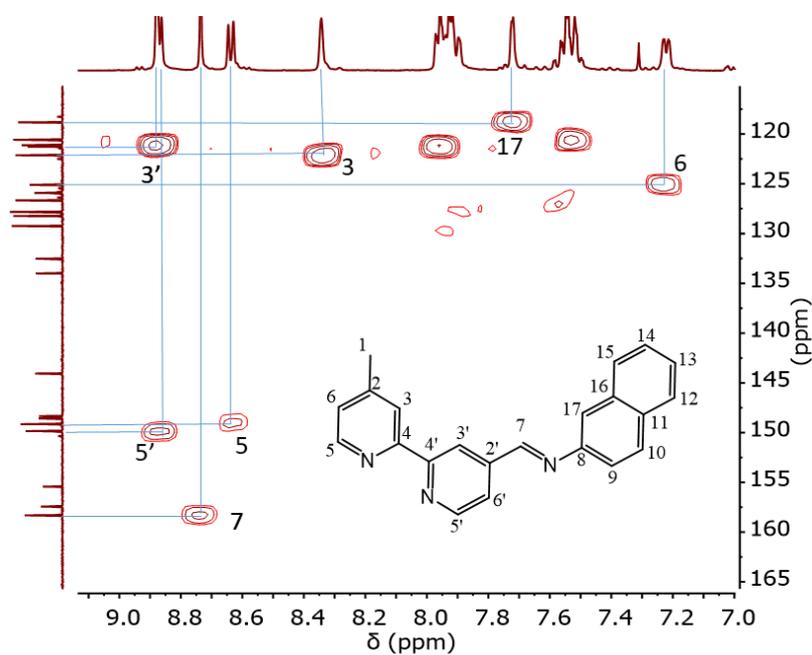
No espectro de HSQC (Figura 17), todos os hidrogênios apresentaram correlação com o carbono ao qual estão ligados. Os demais carbonos são, portanto, não hidrogenados. Sendo que destes, os que apresentam maior deslocamento químico são os que estão próximos aos átomos de nitrogênio. A Tabela 2 mostra a atribuição completa dos sinais.

Figura 16 - Espectro de RMN bidimensional COSY para o composto mbpy-naph em CDCl_3



Fonte: O autor

Figura 17 - Espectro de RMN bidimensional HSQC para o composto mbpy-naph em CDCl_3



Fonte: O autor

Tabela 2: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C e tentativas de atribuição para o composto mbpy-naph

Sítio	$\delta \text{ } ^1\text{H} / \text{ppm}$ (multiplicidade)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C} / \text{ppm}$
1	-	21,28
2	-	144,05
3	8,34 (s)	122,11
4	-	148,57
5	8,64 (d)	149,15
6	7,22 (d)	125,10
2'	-	155,42
3'	8,87 (d)	121,13
4'	-	148,35
5'	8,88 (s)	149,85
6'	7,93 (m)	127,82
7	8,74 (s)	158,30
8	-	157,43
9	7,54 (m)	120,56
10	7,93 (m)	121,11
11	-	132,52
12	7,93 (m)	121,27
13	7,54 (m)	129,23
14	7,93 (m)	126,66
15	7,54 (m)	125,92
16	-	134,01
17	7,72 (s)	118,82

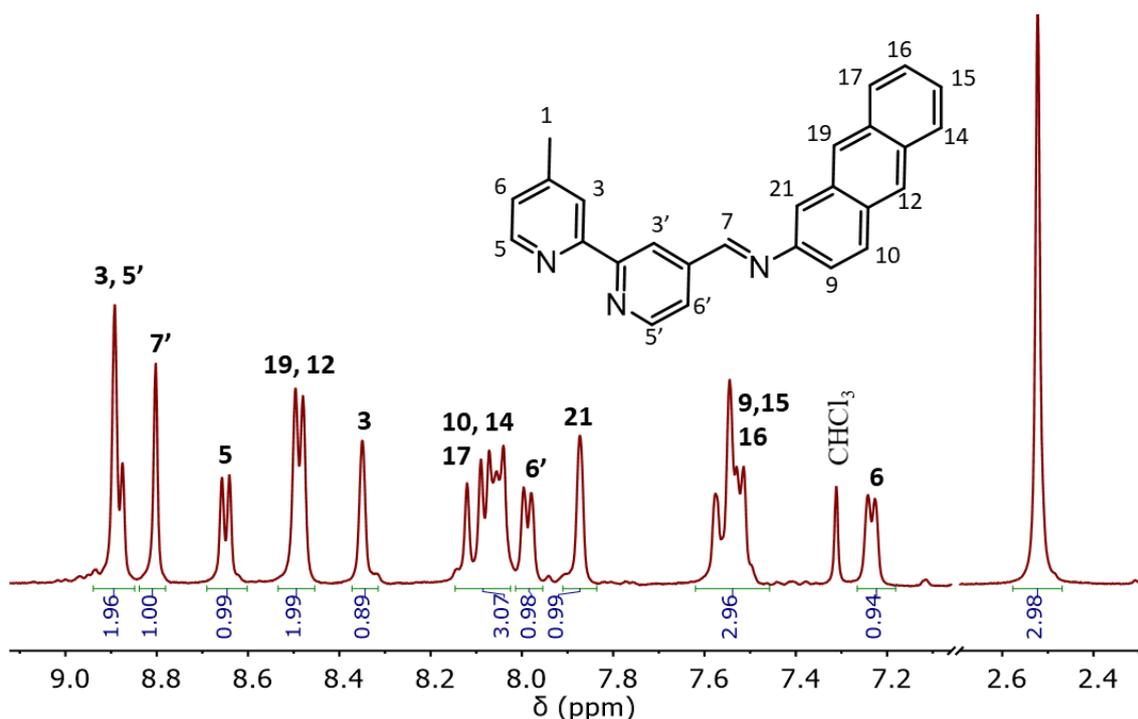
Fonte: O autor

4.2.2. 4'-metil-4-(antracen-2-il)-2,2'-bipiridina (mbpy-anth)

Os espectros de RMN ^1H (Figura 18) e ^{13}C (Figura 19) do composto mbpy-anth apresentaram um perfil muito semelhante ao do composto anterior, tendo os hidrogênios e carbonos da porção piridínica deslocamentos químicos bem próximos. Os hidrogênios da porção antracênica aparecem juntos em duas regiões de multipletos com excessão dos

hidrogênios 12, 19 e 21 que aparecem em regiões distintas dos demais. O sinal em 8,5 ppm, apesar de parecer um dubleto, é atribuído a dois singletos muito próximos, os quais não apresentam correlação pelo espectro COSY, ilustrado na Figura 20. Esses sinais foram atribuídos aos hidrogênios 12 e 19 que não possuem hidrogênios próximos na estrutura passíveis de acoplamento homonuclear. Além disso, em moléculas similares, os hidrogênios dessas duas posições se mostram, de fato, como os mais desprotegidos da porção antracênica.⁴⁶⁻⁴⁷ Já o hidrogênio 21 apresentou duas correlações fracas de acoplamento *meta* com o hidrogênio 9 e *para* com o hidrogênio 10.

Figura 18 - Espectro de RMN ¹H a 300 MHz do composto mbpy-anth em CDCl₃

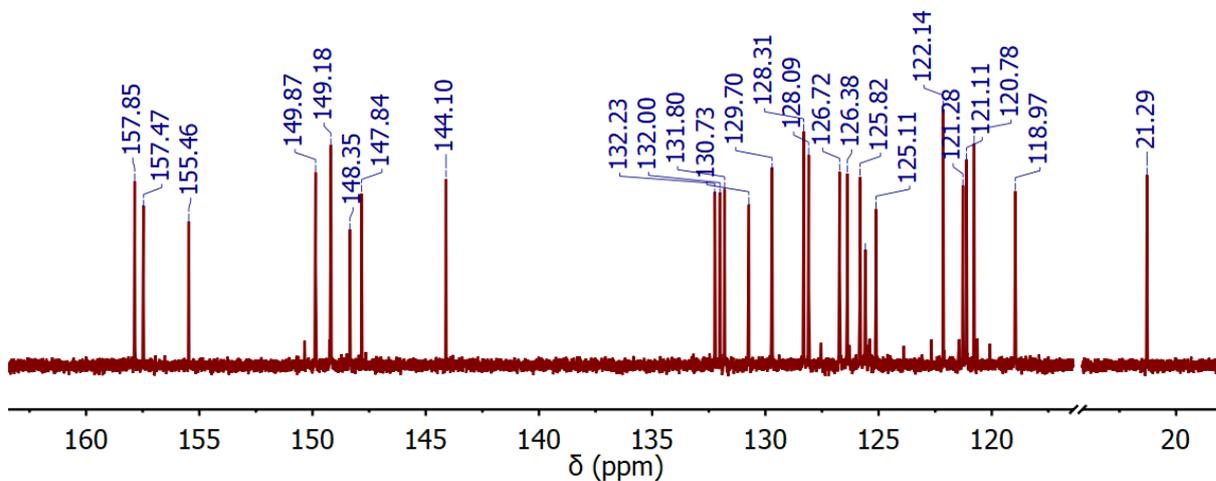


Fonte: O autor

Na Figura 21, são destacadas algumas correlações do espectro bidimensional HSQC onde é possível observar a correlação do singlete em 8,82 ppm (hidrogênio imínico) ao carbono 7 em 257,85 ppm, o mais desprotegido da estrutura. Como esperado os hidrogênios 5 e 5' apresentaram correlação com carbonos com alto deslocamento químico, já que esse sítio é vizinho ao nitrogênio piridínico. A diferença em deslocamento químico observada para os carbonos 5, 5' e 7, ambos ligados a nitrogênios sp², é explicada pela diferença que existe no caráter dessas ligações. No anel piridínico, as ligações tem caráter intermediário entre simples

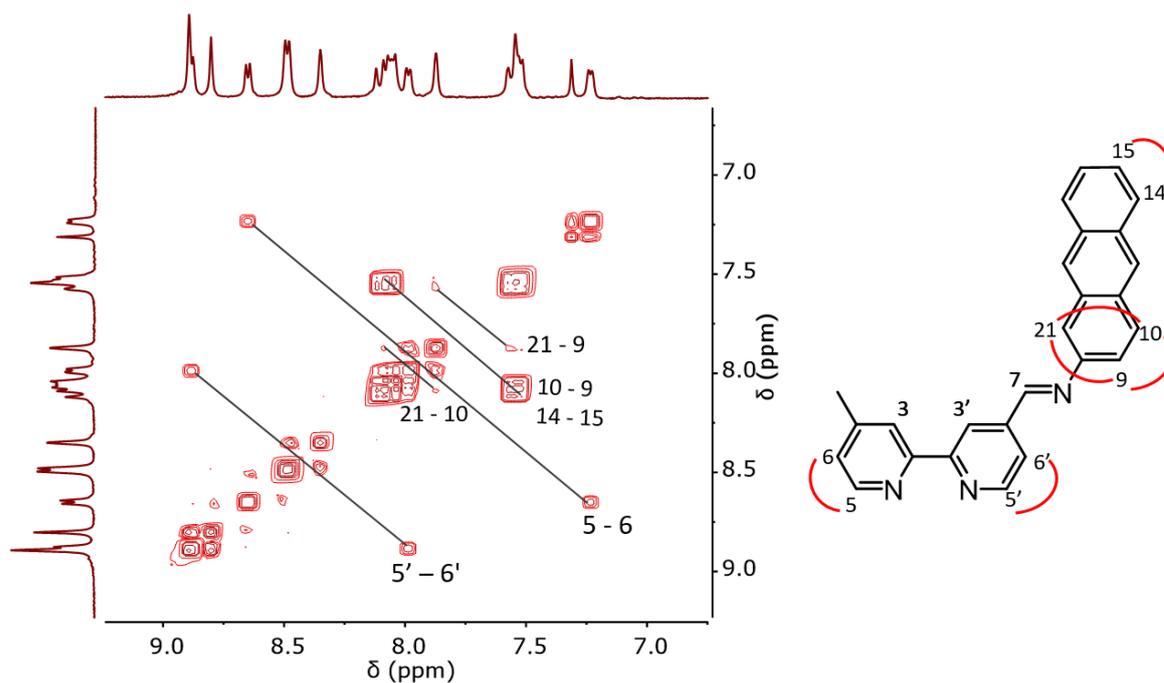
e dupla, isso faz com que o efeito retirador do átomo de nitrogênio seja mais fraco em comparação ao nitrogênio imínico que faz uma ligação com maior caráter de dupla.

Figura 19 - Espectro de RMN de ^{13}C para o composto mbpy-anth em CDCl_3

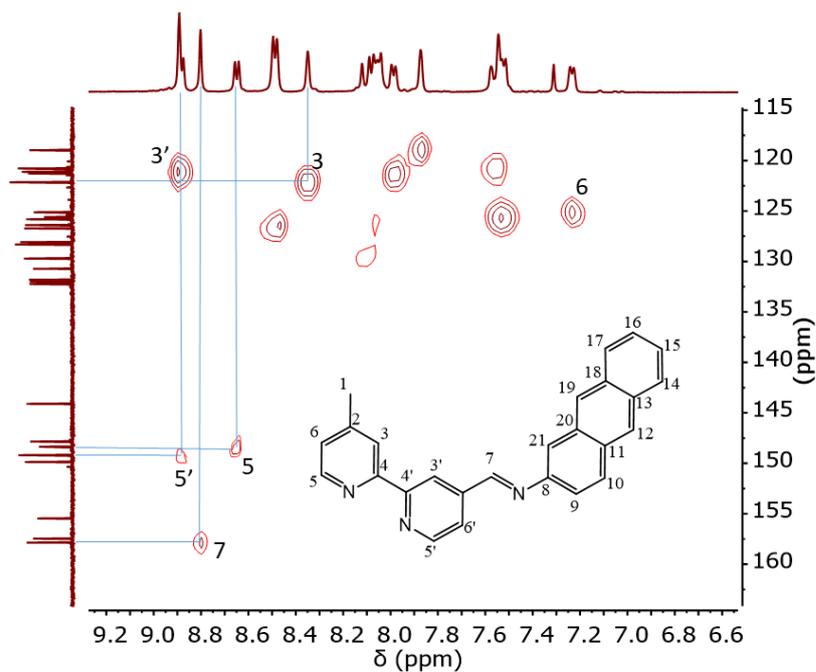


Fonte: O autor

Figura 20 - Espectro de RMN bidimensional COSY a 300 MHz para o composto mbpy-anth em CDCl_3



Fonte: O autor

Figura 21- Espectro de RMN bidimensional HSQC para o composto mbpy-anth em CDCl₃

Fonte: O autor

Tabela 3: Deslocamentos químicos de RMN de ¹H e ¹³C e tentativas de atribuição para o composto mbpy-anth.

Sítio	δ ¹ H / ppm (multiplicidade)	δ ¹³ C / ppm
1	2,52 (s)	21,29
2	-	132,23
3	8,35 (s)	122,14
4	-	144,10
5	8,65 (d)	149,18
6	7,24 (d)	125,14
2'	-	155,46
3'	8,90 (s)	121,11
4'	-	148,35
5'	8,88 (d)	147,84
6'	7,98 (d)	121,28
7	8,80 (s)	257,85
8	-	157,47

9	7,54 (m)	125,65
10	8,06 (m)	149,87
11	-	128,09
12	8,50 (s)	126,72
13	-	125,82
14	8,06 (m)	130,73
15	7,54 (m)	120,78
16	7,54 (m)	118,97
17	8,06 (m)	132,00
18	-	131,80
19	8,06 (m)	129,70

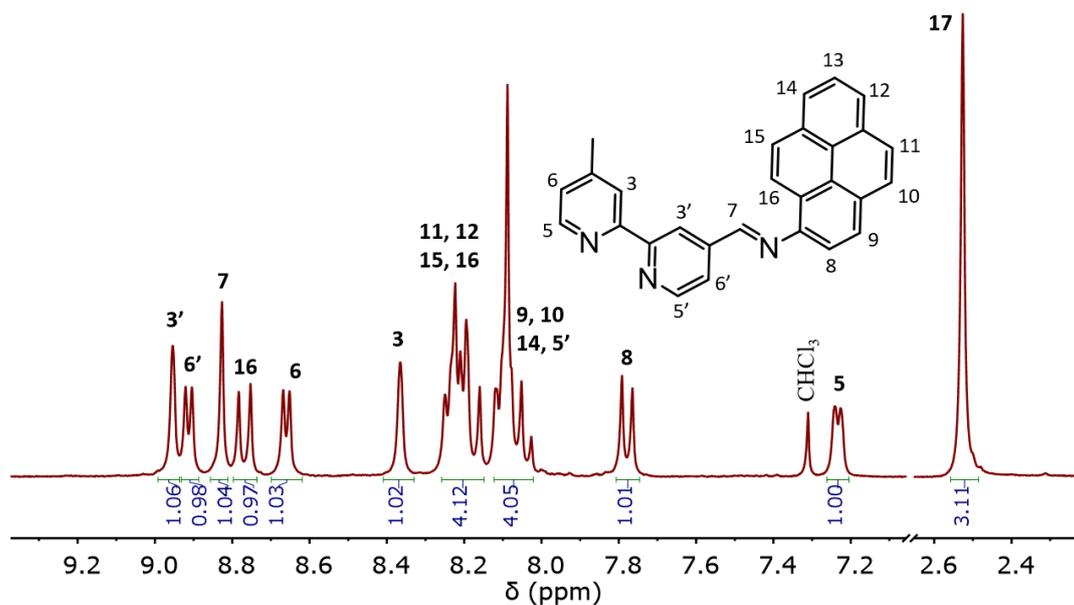
Fonte: O autor

4.2.3. 4'-metil-4-(pirenil)-2,2'-bipiridina (*mbpy-pyr*)

A integração dos sinais do espectro de RMN ^1H (Figura 22) apresentou o número esperado de hidrogênios bem como um padrão semelhante aos compostos anteriores. Nota-se que há dois hidrogênios do fragmento pireno que aparecem na faixa de 8,0 a 8,3 ppm, uma região de deslocamentos químicos bem diferente dos demais. Kaya e colaboradores⁴⁸ usaram o efeito mesomérico para explicar os efeitos de desproteção e proteção sentidos pelos hidrogênios de uma fragmento de pireno substituído. A conclusão é que os dubletos em 8,77 e 7,77 ppm são atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios 20 e 9. Ambos os sinais apresentam J igual a 9 Hz, valor que é esperado para acoplamento do tipo *orto* em anéis benzênicos, diferente do valor de 5 Hz observados para os sinais dos hidrogênios piridínicos.⁴⁹

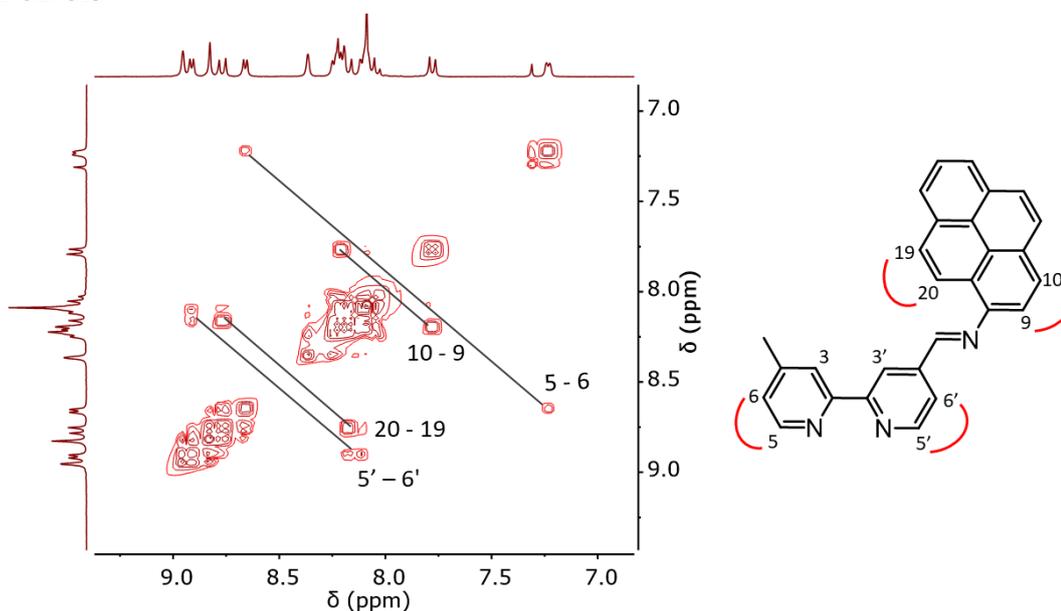
O espectro bidimensional COSY mostrou algumas das correlações a três ligações tanto da bipiridina quanto do pireno. Essas correlações estão assinaladas no espectro ilustrado na Figura 23.

Figura 22 - Espectro de RMN 1H a 300 MHz do composto mbpy-pyr em CDCl₃



Fonte: O autor

Figura 23 - Espectro de RMN bidimensional COSY a 300 MHz para o composto mbpy-pyr em CDCl₃



Fonte: O autor

O espectro de carbono e HSQC (Figuras 24 e 25) do composto mbpy-pyr resultaram em um número de sinais inferior ao número de carbonos da estrutura. Essa observação pode ser justificada devido a alta similaridade de alguns carbonos da estrutura que pode resultar em deslocamentos muito próximos e, conseqüentemente, no surgimento de um único sinal. Os

sinais em 144,32 e 131,50 ppm, por exemplo, se parecem muito com dubletos por se tratarem de dois singletos muito próximos.

Figura 24 - Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C a 75 MHz para o composto mbpy-pyr em CDCl_3

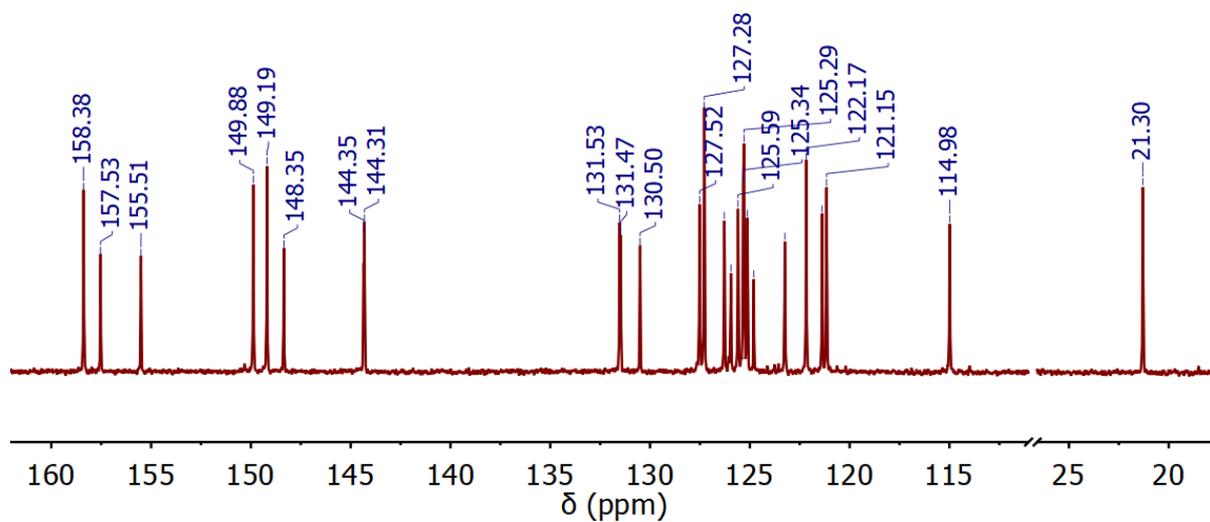
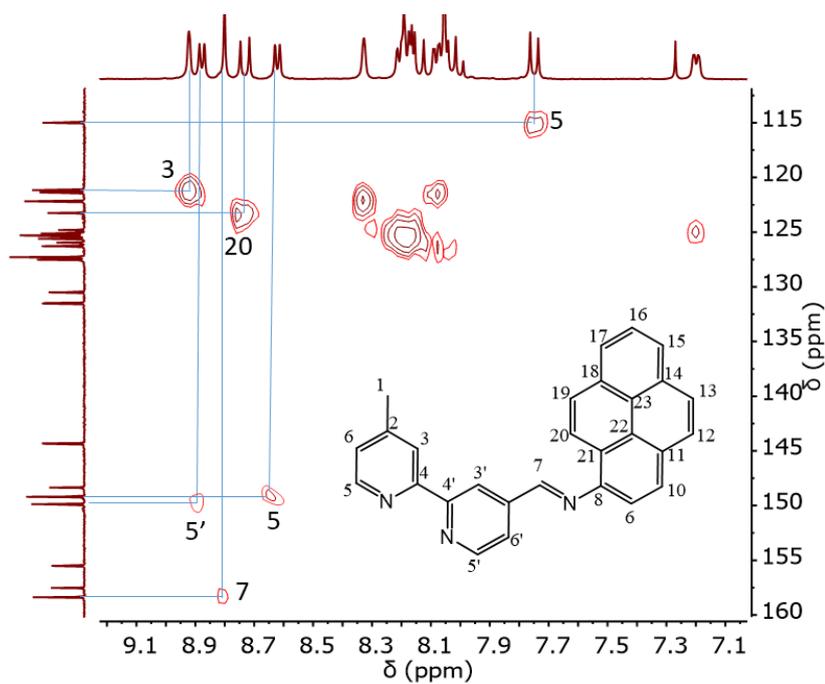


Figura 25 - Espectro RMN HSQC do composto mbpy-pyr em CDCl_3



As correlações apresentadas no espectro de HSQC ilustrado acima foram usadas para auxiliar na atribuição dos carbonos disponíveis na Tabela 4.

Tabela 4: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C com suas atribuições para o composto mbpy-anth.

Sítio	$\delta ^1\text{H}$ / ppm (multiplicidade)	$\delta ^{13}\text{C}$ / ppm
1	2,52 (s)	21,30
2	-	148,35
3	8,36 (s)	122,17
4	-	131,53
5	8,67 (d)	149,88
6	7,23 (d)	125,29
2'	-	144,35
3'	8,96 (s)	121,15
4'	-	155,51
5'	8,92 (d)	149,19
6'	8,10 (m)	121,15
7	8,83 (s)	158,38
8	-	157,53
9	7,79	114,98
10	8,10 (m)	131,47
11	-	130,50
12	8,10 (m)	127,52
13	8,20 (m)	127,8
14	-	125,34
15	8,20 (m)	126,30
16	8,20 (m)	126,01
17	8,10 (m)	144,31
18	-	130,50
19	8,10 (m)	123,20
20	8,78	123,22
21	-	144,31
22	-	125,34

23	-	125,59
----	---	--------

Fonte: O autor

4.3. Microanálise elementar e ponto de fusão

Os dados experimentais de microanálise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) encontram-se listados na Tabela 5, juntamente com os valores teóricos.

Tabela 5: Dados de microanálise elementar (CHN) e ponto de fusão (P.F).

Compostos mbpy-R		% C	% H	% N	P.F. (°C)
mbpy-naph (C₂₂H₂₇N₃)	Teórico	84,45	4,70	10,60	188
	Experimental	83,19	4,74	9,91	
	(Erro %)	(1,50)	(0,85)	(6,50)	
mbpy-anth (C₂₆H₁₉N₃)	Teórico	82,95	5,09	11,18	183
	Experimental	82,07	4,95	11,18	
	(Erro %)	(1,06)	(2,75)	(0,00)	
mbpy-pyr (C₂₈H₂₁N₃)	Teórico	81,68	5,30	13,00	177
	Experimental	80,53	5,17	12,42	
	(Erro %)	(1,40)	(2,4)	(4,46)	

Fonte: O autor

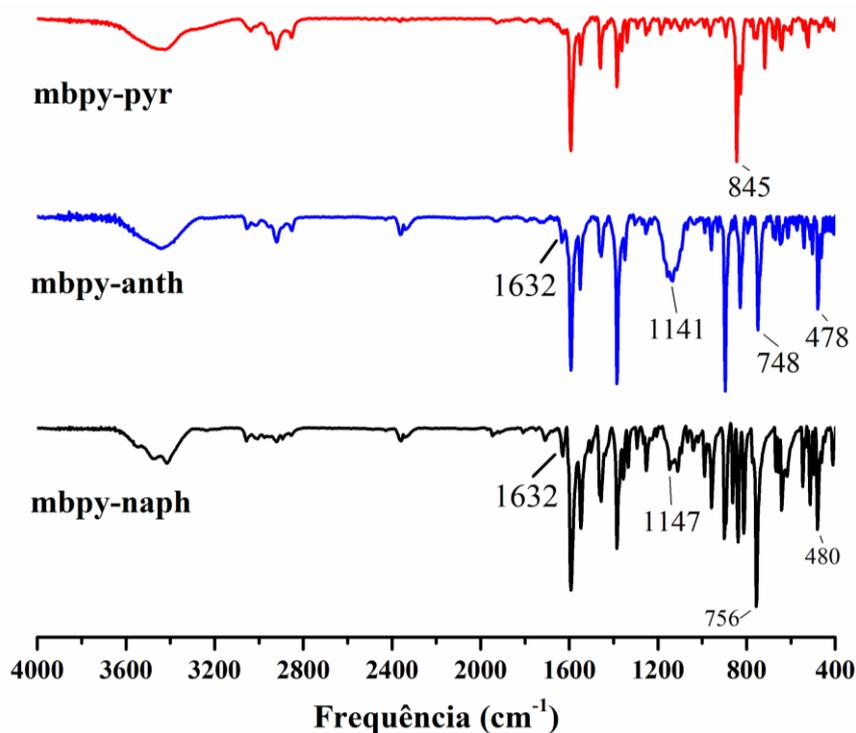
Os valores percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são consistentes com as formulações propostas. O baixo erro percentual indica que as amostras analisadas tinham alto grau de pureza. Foram observados valores próximos de temperaturas de pontos de fusão o que se atribui à grande similaridade entre as estruturas.

4.4. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem o intuito de se verificar a presença ou não de impurezas do precursor 4-metil-4'-carbaldéido-2,2'-bipiridina (mbpy-CHO), uma vez que este apresenta um modo vibracional de forte intensidade referente ao estiramento da ligação C=O da carbonila do aldeído em 1700 cm⁻¹. Para as bipiridina modificadas não foi observado tal sinal, indicando que os compostos foram isolados com êxito. Além disso, verificou-se a ocorrência de um pico de baixa intensidade em 1630 cm⁻¹ que pode

ser atribuído ao estiramento da ligação C=N da ligação imina ⁵⁰. Outros modos vibracionais aparecem destacados na Figura 26, como o pico em 845 cm⁻¹ atribuído a deformação angular da ligação C-H fora do plano e os sinais em 1141 e 1147 referentes a deformação angular no plano.

Figura 26 - Espectros vibracionais na região do infravermelho em pastilha de KBr para os compostos sintetizados nesse trabalho



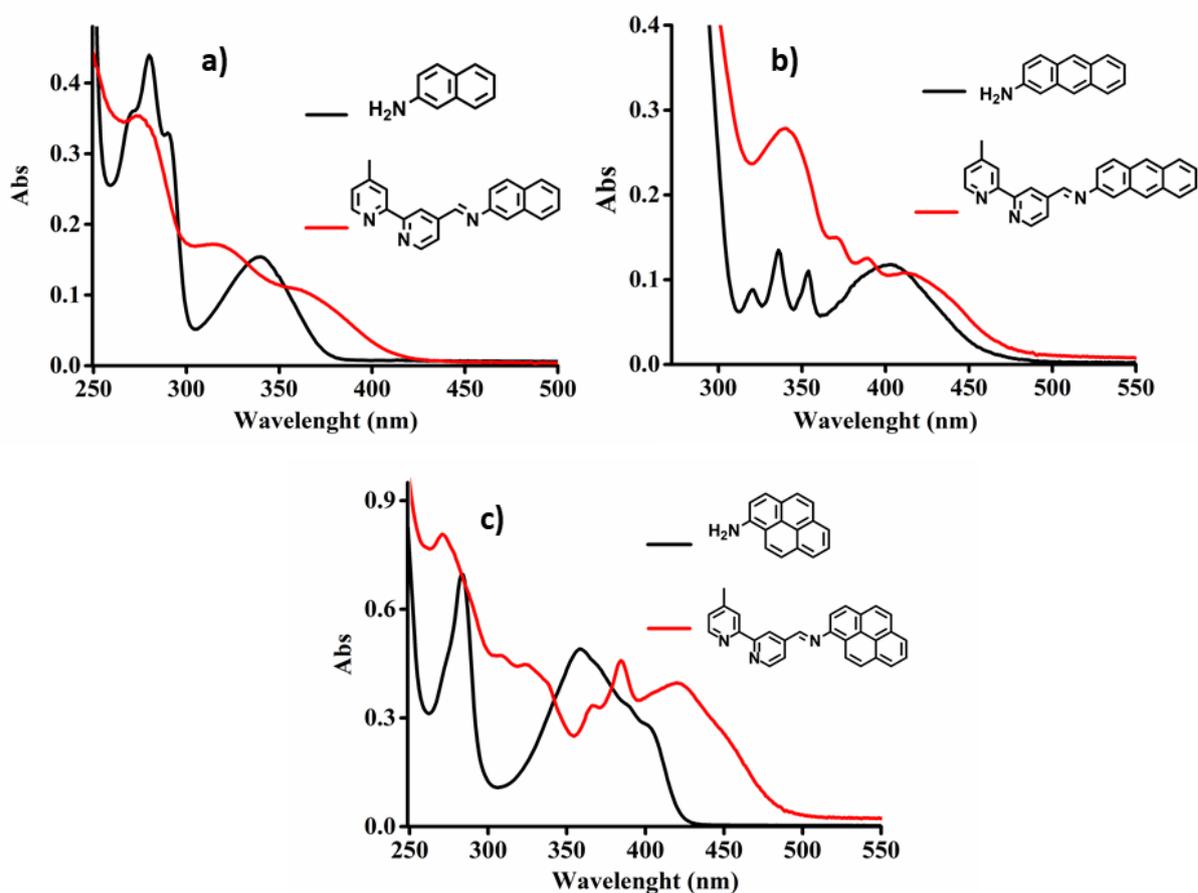
Fonte: O autor

4.5. Espectroscopia eletrônica nas regiões do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Na Figura 27 são mostrados os espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis dos compostos sintetizados (curvas vermelhas), além dos espectros das respectivas aminas aromáticas naftaleno (anph), antraceno (anth) e pireno (pyr) ilustrados em curvas pretas. Nota-se que, de maneira geral, a inserção dos grupos aromáticos estendeu a absorção eletrônica para regiões de maior comprimento de onda (deslocamento batocrômico). Esse efeito, mais fortemente pronunciado no composto mbpy-pyr, é atribuído ao aumento do grau de conjugação de elétrons π possibilitado pela ligação imínica. Alguns trabalhos reportam essa característica como promissora no desenvolvimento de novos materiais optoeletrônicos.⁵¹⁻⁵²

Os cálculos de energia dos Orbitais Moleculares feitos usando DFT mostraram como o grupo aromático ligado a bipyridina influencia o *gap* de energia entre os orbitais de fronteira HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (do inglês, *Lowest Occupied Molecular Orbital*). Para o composto mbpy-naph, era esperado o maior *gap* de energia (3,66 eV) e para os compostos mbpy-anth e mbpy-pyr valores menores, 3,08 e 3,01 eV, respectivamente. De fato, os valores de energia observados experimentalmente são compatíveis com os valores calculados, como se pode verificar através dos dados listados na Tabela 6.

Figura 27- Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para os compostos a) mbpy-naph e naph, b) mbpy-anth e anth e c) mbpy-pyr e pyr em solução etanólica com concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: O autor

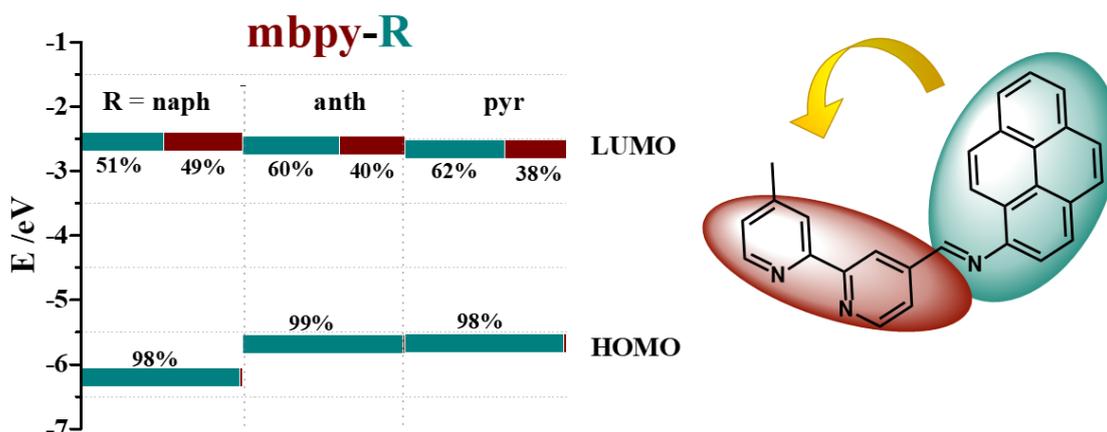
Tabela 6: Dados teóricos (TD-DFT) e experimentais de espectroscopia eletrônica obtidos para os compostos em etanol dos compostos mbpy-R

R	Comprimento de Onda (teórico), nm	Constante de força do oscilador (f)	Contribuição	Comprimento de Onda (experimental), nm	
naph	395	0.3183	H→L (96%)	365	
	344	0.1419	H-1→L (90%)		
	313	0.1227	H-2→L (92%)		
	279	0.4123	H-6→L (50%)		
	256	0.5045	H-1→L+1 (26%)		
anth	467	0.2004	H→L (98%)	415	
	358	0.4353	H-1→L (85%)		
	282	0.6225	H-7→L (65%)		
	271	0.6604	H-1→L+1 (23%)		255
			H→L+4 (19%)		
pyr	473	0.6161	H→L (97%)	422	
	364	0.1172	H-1→L (56%)		
			H→L+1 (24%)		
	347	0.1682	H→L+1 (68%)		305
	278	0.6291	H-7→L (29%)		264
			H-1→L+1 (42%)		
236	0.3739	H-2→L+4 (37%) H-1→L+3 (18%)	237		

Fonte: O autor

Através de um diagrama de composição percentual, é possível distinguir a região que atua como doadora (HOMO) e aceptora (LUMO) nas transições observadas em menor energia. A Figura 28 mostra esse diagrama com a ilustração de uma possível transferência de carga intramolecular do fragmento aromático (pireno) para a bipyridina.

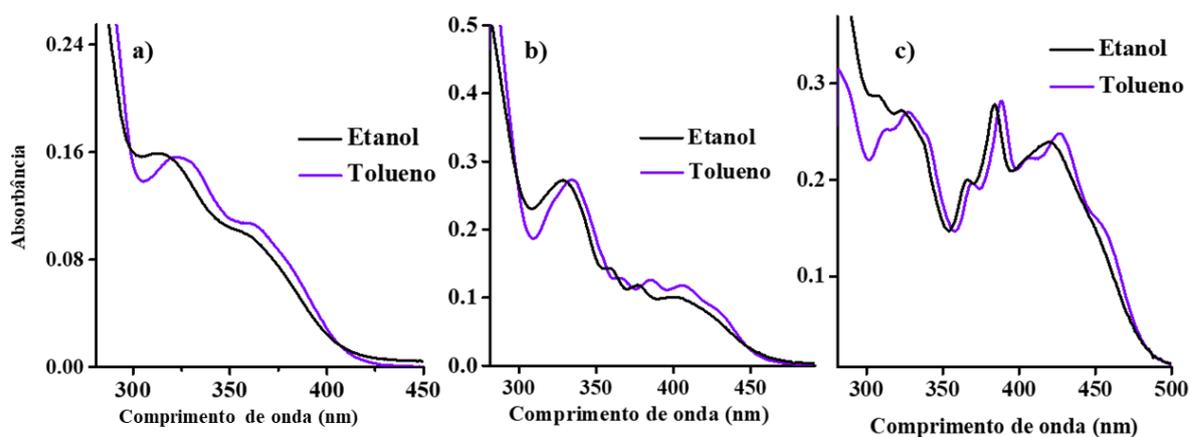
Figura 28 - Diagrama de composição percentual dos Orbitais Moleculares de fronteira



Fonte: O autor

Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos em vários solventes a fim de verificar a ocorrência de solvatocromismo, comum para transições com caráter de transferência de carga.⁵³ No entanto, as bandas sofreram alterações de poucos nanômetros. A diferença mais significativa ocorreu para o solvente tolueno, Figura 29, onde pode-se observar um deslocamento discreto para região de menor energia. Para os compostos mbpy-pyr e mbpy-anth foi observado o surgimento de novos máximos.

Figura 29 - Espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para os compostos a) mbpy-naph, b) mbpy-anth e c) mbpy-pyr em etanol e tolueno com concentrações de 1×10^{-5}



Fonte: O autor

Observações semelhantes foram feitas em um estudo de fenantrolinas aril substituídas, onde as supostas bandas de transferência de carga experimentam uma pequena variação de energia com o solvente, tendo um deslocamento para o vermelho em meios

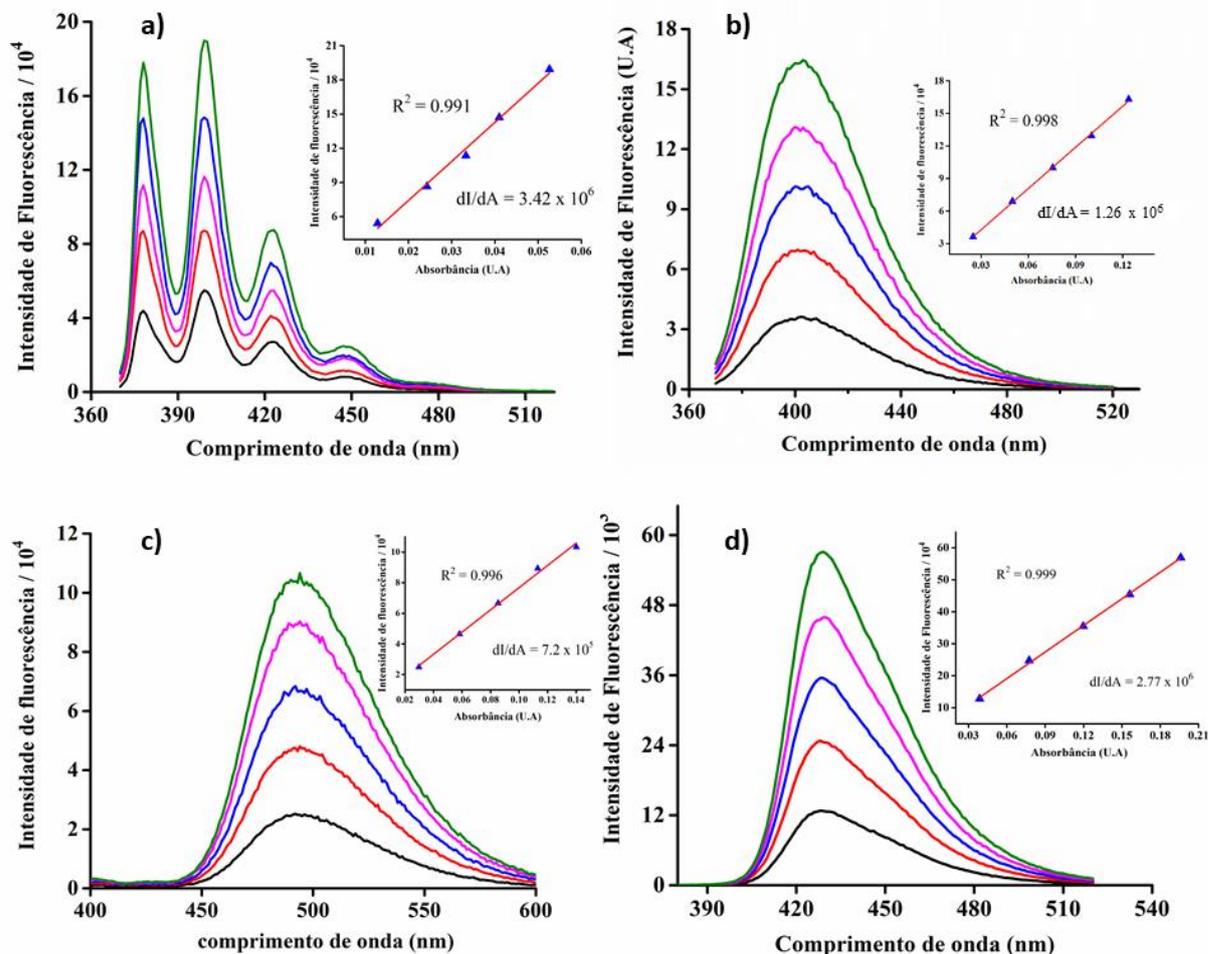
apolares.⁵⁴ O efeito hipsocrômico observado em ambos os casos com o aumento da polaridade do solvente indica uma desestabilização do estado excitado, condição atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$.⁵⁵

4.6. Espectroscopia de Fluorescência

Inicialmente, a fluorescência dos compostos foi estudada em etanol a fim de se determinar o rendimento quântico de emissão (Φ). O mesmo foi feito para as respectivas aminas aromáticas para efeitos de comparação. As Figuras 30 e 31 mostram respectivamente os espectros de emissão das aminas aromáticas e dos compostos mbpy-R, obtidos a partir da diluição de uma mesma solução estoque de concentração aproximada de 10^{-5} mol L⁻¹. A curva inserida em cada gráfico, relaciona o máximo de emissão obtido com a absorbância da solução naquela concentração. A valor de dI/dA é o coeficiente angular da curva e fornece uma relação entre a luz que é absorvida pela luz que é emitida. Esse valor foi usado de acordo a equação X (Página 20) para calcular os rendimentos quânticos disponíveis na Tabela 7.

Apesar de as biperidina modificadas apresentarem espectros de UV-Vis bem distintos das aminas aromáticas isoladas, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão (Tabela 7) dos compostos sintetizados são praticamente os mesmos das respectivas aminas. Isso acontece porque as novas bandas observadas para os compostos sintetizados são transições $n - \pi^*$, as quais não resultam em emissão. Assim, a emissão é atribuída às transições $\pi - \pi^*$ dos fragmentos policíclicos ancorados as biperidinas.

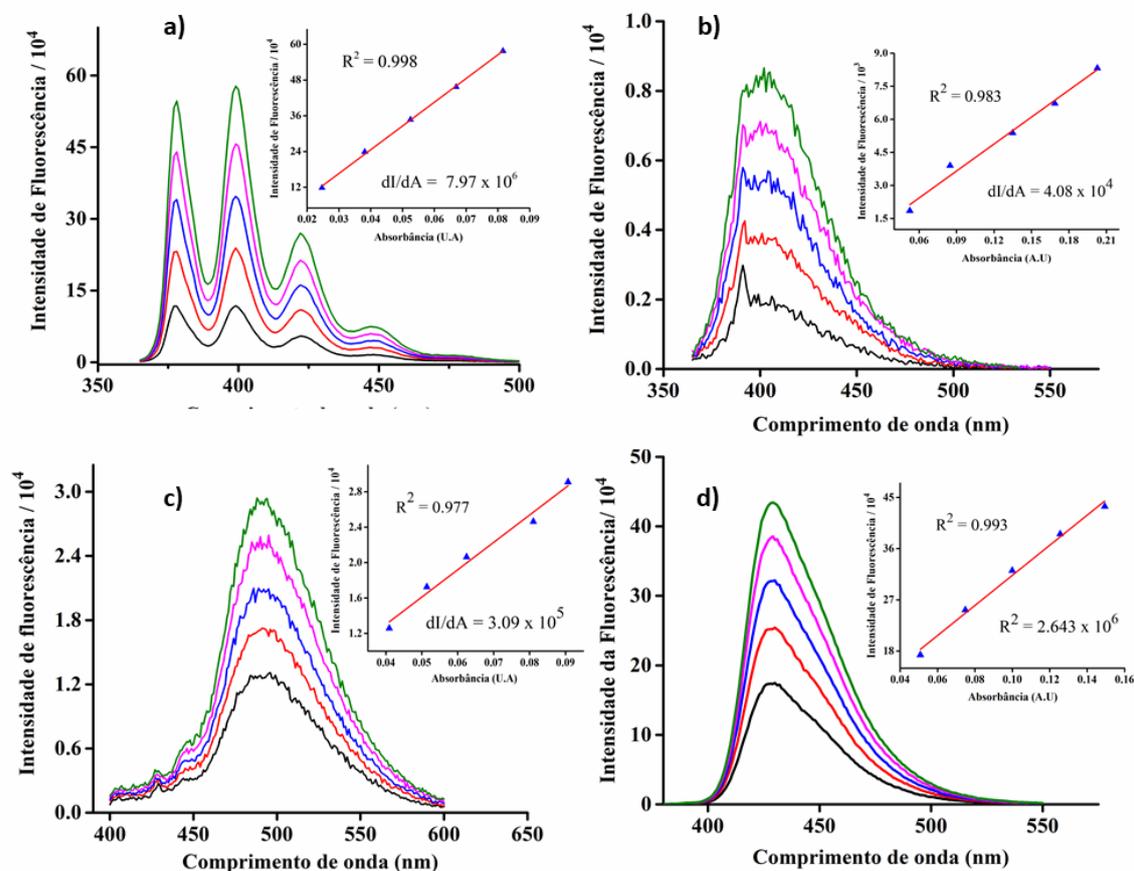
Figura 30 - Espectros de emissão (excitação 350 nm) dos compostos: a) antraceno, b) 2-naftilamina, c) 2-aminoantraceno e d) 1-aminopireno em etanol. Inserido: gráfico de Fluorescência vs Absorbância



Fonte: O autor

Os coeficientes angulares das curvas de fluorescência x absorbância, mostradas como inserções nos gráficos, foram usados para calcular o rendimento quântico de emissão de acordo com a equação 2 detalhada na página Y. O composto de referência usado, antraceno, possui um valor de $\Phi = 0,27$ reportado na literatura.

Figura 31 - Espectros de emissão (excitação 350 nm) dos compostos: a) antraceno, b) mbpy-naph, c) mbpy-anth e d) mbpy-pyr em etanol. Inserido: gráfico de Fluorescência vs Absorbância



Fonte: O autor

Em todos os casos observou-se a diminuição do rendimento quântico de emissão para os compostos mbpy-R em relação às respectivas aminas. No caso do composto mbpy-naph a supressão foi quase completa. Para entender esse comportamento é necessário considerar que para hidrocarbonetos aromáticos, a transição de mais baixa energia é do tipo $\pi-\pi^*$, possuindo alta absorvidade. Para compostos aromáticos que possuem um heteroátomo composto o sistema π , as transições de mais baixa energia passam a ser do tipo $n-\pi^*$, com menor absorvidade. Nesse caso, o tempo de meia vida radiativo τ_r é relativamente longo e o processo é tão lento que não pode competir com os processos de desativação não-radiativos (como o cruzamento intersistema). Essa consideração explica o baixo rendimento quântico de moléculas cujo estado excitado de menor energia é do tipo $n-\pi^*$.⁵⁴ Nesse sistema é compreensível que rotas de desativação não-radiativas tenham alta contribuição, uma vez que a ligação simples

entre a biperidina e o carbono imínico oferece rotação livre, contribuindo para a relaxação vibracional

A Tabela 7 apresenta os parâmetros espectroscópicos bem como os valores de rendimentos quânticos calculados para os compostos mbpy-R em etanol.

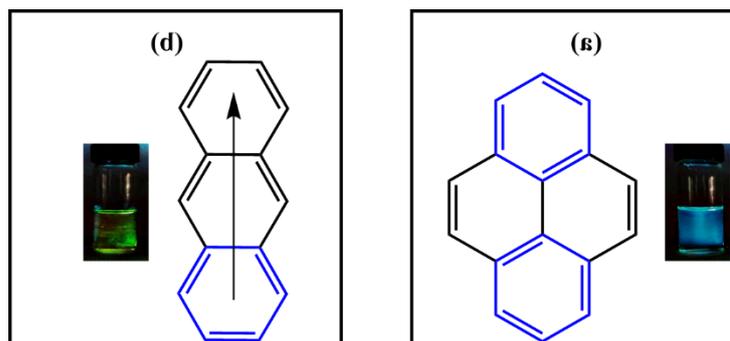
Tabela 7: Parâmetros espectroscópicos obtidos a partir dos espectros de emissão das Figura 31 e 32 dos compostos mbpy-R e aminas aromáticas em etanol

Composto	$\lambda_{(em)}/nm$	Rendimento quântico (Φ)
Antraceno	400	0,27
mbpy-naph	402	0,001
2-naftilamina	402	0,099
mbpy-anth	494	0,010
2-aminoantraceno	493	0,057
mbpy-pyr	430	0,089
1-aminopireno	428	0,210

Fonte: O autor

É interessante pontuar que apesar de possuir o maior cromóforo ligado a biperidina, o composto mbpy-pyr apresenta emissão em comprimento de onda de maior energia comparativamente ao composto mbpy-anth, cuja porção ligada a biperidina é constituída por três anéis. Isso pode se compreendido em termos das estruturas de Clar desses fragmentos, onde a porção pireno possui dois sextetos de elétrons π não-migrantes enquanto a de antraceno possui um sexteto migrante, como ilustrado na Figura 32. A ocorrência de um sexteto migrante diminui a energia da transição eletrônica, como observado experimentalmente.

Figura 32 - Estruturas de Clar para os fragmentos (a) pireno (pyr) e (b) antraceno (anth) e imagens das soluções etanólicas dos compostos sob irradiação de luz UV.

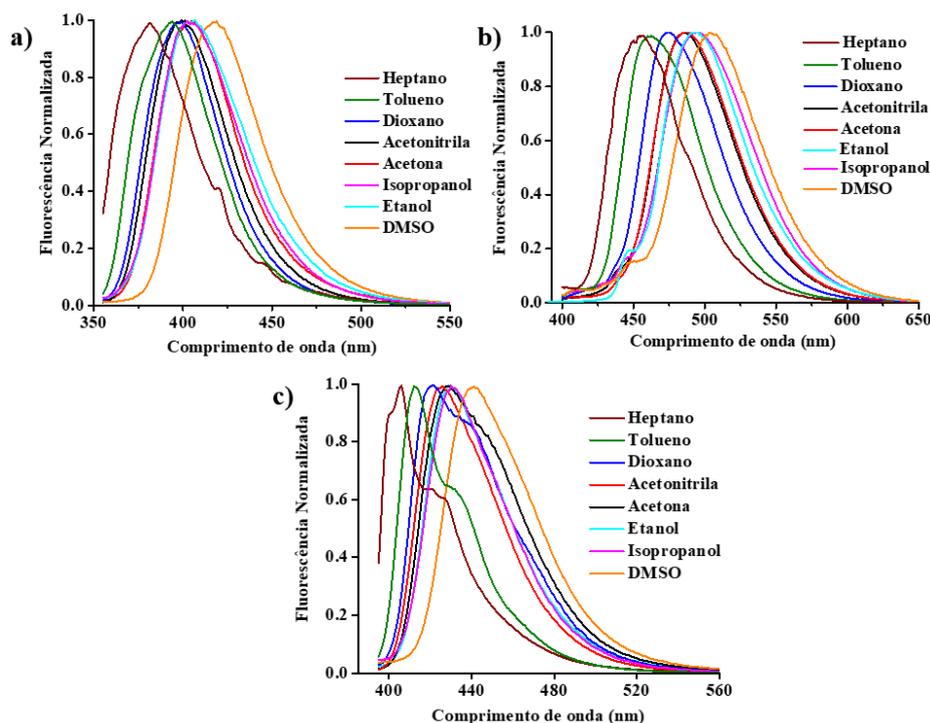


Fonte: O autor

O efeito do solvente também foi avaliado para as bandas de emissão dos compostos. Os espectros normalizados encontram-se apresentados na Figura 33. Onde pode-se ver o fluorosolvatocromismo muito bem pronunciado para os três compostos. Em todos os casos o comprimento de onda é maior conforme a maior polaridade do solvente. Além disso, o espectro do composto mbpy-pyr em solventes apolares apresentou um perfil diferenciado, tendo mais de um máximo. Tal observação está associada à componentes vibracionais da transição que só apresentam resolução aprevisível em meios apolares, já que nesse meio há menos interação eletrostática soluto-solvente e a largura das bandas observadas diminui. Dessa forma, as componentes ficam mais proeminentes.

Os deslocamentos de energia observados nos espectrs ilustrados na Figura 33 indicam que o processo está associado à transferência de carga intramolecular. Uma vez que ocorre a movimentação de densidade eletrônica na molécula, o estado excitado adquire um dipolo elétrico instantâneo que é estabilizado por interações eletrostáticas com o solvente. Desse modo, o máximo de emissão é deslocado para regiões de menor energia em solventes de maior polaridade.

Figura 33 - Espectros de emissão dos compostos a) mbpy-naph, b) mbpy-anth e c) mbpy-pyr

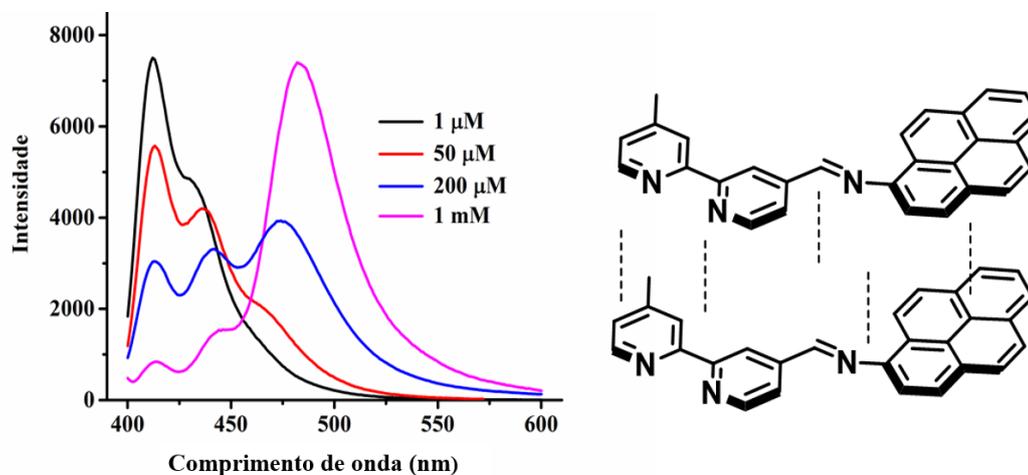


Fonte: O autor

O efeito da concentração também foi avaliado para os compostos, mas apenas o composto mbpy-pyr apresentou mudanças significativas. Soluções de concentrações superiores a 50 μM em tolueno exibem uma banda de fluorescência em uma região de menor energia como mostrado na Figura 34. O fenômeno observado é atribuído à formação de um excímero (dímero no estado excitado)⁵⁶ em solução. Resultados similares têm sido reportados para derivados de pireno.⁵⁷⁻⁵⁸ A Figura 34 mostra os espectros em diferentes concentrações e uma ilustração do arranjo de duas moléculas de mbpy-pyr conectadas via interação π *stacking*.⁵⁶

Com o aumento da concentração do composto, a emissão em 412 nm é suprimida devido ao efeito de filtro interno. Sabendo que o composto mbpy-pyr absorve luz de até 450 nm, a luz emitida da primeira banda de fluorescência é reabsorvida resultando apenas a emissão do excímero com máximo próximo de 500 nm.

Figura 34 - Espectros de emissão do composto mbpy-pyr em tolueno e ilustração da interação π stacking entre duas moléculas de mbpy-pyr

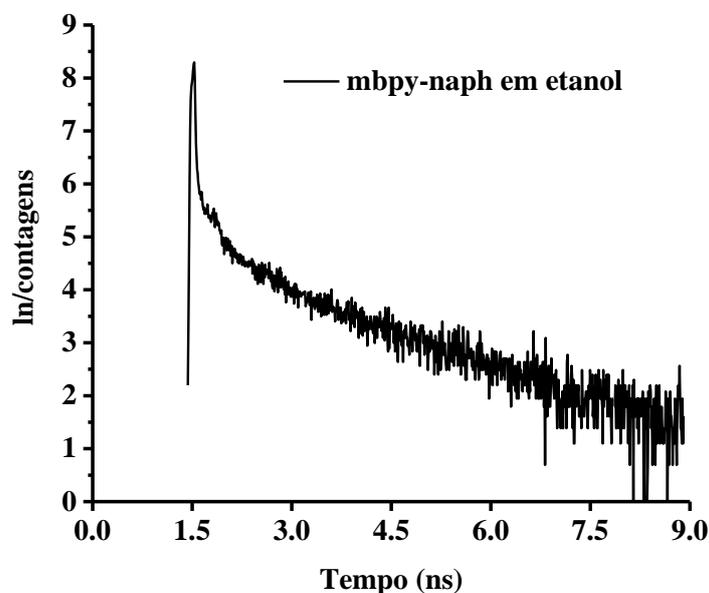


Fonte: O autor

4.7. Espectroscopia de Fluorescência resolvida no tempo

Com o intuito de avaliar os tempos de vida dos estados excitados dos compostos, foram obtidos os espectros de decaimento com excitação de laser fixa em 380 nm. Para o composto mbpy-naph não foi possível obter um bom dado de decaimento pois a excitação do laser disponível era inadequada para esse composto, uma vez que suas bandas são observadas em menor comprimento de onda. Apesar disso, um espectro de decaimento foi obtido e o tempo de vida foi determinado em etanol. O espectro da Figura 35 mostra o perfil do decaimento.

Figura 35 - Gráfico de decaimento para o composto mbpy-naph $8,5 \times 10^{-5}$ mol-1 em etanol



Fonte: O autor

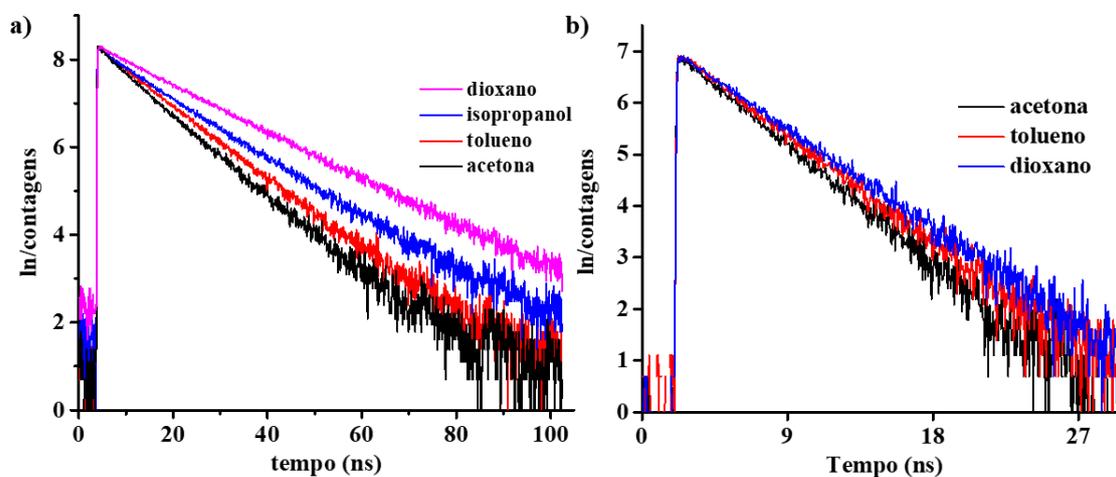
Como o máximo de emissão desse composto é em 400 nm, muito próximo do feixe de excitação em 380 nm, o equipamento ainda consegue detectar o pulso de excitação através do espalhamento de luz no solvente, o que acaba por gerar uma falsa componente ultra-rápida no tempo igual a 1,5 ns e só então mostrando o decaimento verdadeiro caracterizado por um perfil mono exponencial partindo-se do tempo igual a 2 ns. Com o ajuste dessa região obtém-se um τ igual a 1,93 ns, que é coerente com o baixíssimo rendimento quântico de emissão. No entanto, em razão da pouca confiabilidade de um tempo de vida medido nessas condições o estudo não foi aprofundado para este composto.

Para os demais compostos, pôde-se avaliar o efeito do solvente no decaimento de emissão. A Figura 36 ilustra as curvas de decaimento dos compostos mbpy-anth e mbpy-pyr nos solventes dioxano, acetona e isopropanol, onde a diferença no perfil de decaimento foi maior. Os valores de tempos de vida (τ) em todos os solventes encontram-se listados na Tabela 8. Os compostos mbpy-anth e mbpy-pyr exibiram um perfil de decaimento monoexponencial, onde o parâmetro τ é igual ao tempo necessário para que a concentração de espécies radiativas se iguale a $1/e$ ($\sim 0,37$) de seu valor inicial.⁵⁴ Uma vez tendo os valores de τ , é possível calcular as constantes cinéticas de decaimento radiativo (k_r) e não radiativo (k_{nr}) através das Equações 5 e 6.⁵⁴ Os valores obtidos em etanol encontram-se apresentados na Tabela 9.

$$k_r = \Phi/\tau \quad (5)$$

$$k_{nr} = (1-\Phi)/\tau \quad (6)$$

Figura 36 - Curvas de decaimento para os compostos a) mbpy-anth $3,5 \times 10^{-5}$ e b) mbpy-pyr $6,8 \times 10^{-5}$ nos solventes onde houve maior diferença entre os tempos de vida



Fonte: o autor

Tabela 8: Valores de tempos de vida (τ) para os compostos mbpy-anth e mbpy-pyr em diferentes solventes

Solvnte (ϵ)	<u>mbpy-anth</u> τ (ns)	<u>mbpy-pyr</u> τ (ns)
Dioxano (2,21)	17,29	4,44
Tolueno (2,38)	11,39	4,02
Isopropanol (18,3)	13,69	4,07
Acetona (21,01)	10,74	3,68
Etanol (24,6)	13,55	4,15
Acetonitrila (36,64)	9,95	4,08

Fonte: O autor

Basenado-se nos dados obtidos para diferentes solventes (Tabela 8), fica claro que a polaridade do meio interfere no tempo de vida de decaimento de emissão e na energia da

banda de emissão. Por se tratarem de bandas de transferência de carga, o dipolo elétrico da molécula é diferente do dipolo elétrico do estado excitado. Dessa maneira, se o solvente for polar e suficientemente fluido, ocorre um rearranjo na solvatação da espécie para se adequar termodinamicamente ao novo dipolo da molécula. Para exemplificar podemos considerar os dados em dioxano, que dentre os solventes usados tem a menor constante dielétrica e para os dois compostos apresentou o maior tempo de vida. Já quanto mais polar o solvente maior o efeito de relaxação sobre o estado excitado. Isso explica o menor tempo de decaimento observado para acetonitrila.⁵⁴

Na Tabela 9 estão disponíveis as constantes cinéticas de decaimento radiativo e não radiativo para os compostos mbpy-anth e mbpy-pyr em etanol. Os valores evidenciam a contribuição de cada processo na dinâmica do estado excitado. Para o composto mbpy-naph, a contribuição não radiativa (k_{nr}) é bem maior e por isso a emissão é pouco eficiente. Já para o composto mbpy-pyr, há uma maior contribuição da componente emissiva (k_r) resultando em um maior valor de rendimento quântico.

Tabela 9: Valores das constantes cinéticas de decaimento radiativo (k_r) e não radiativo (k_{nr}) em etanol (dados calculados a partir das Figuras 35 e 36)

Composto	Φ	τ (ns)	k_r (ps^{-1})	k_{nr} (ps^{-1})
mbpy-naph	0,001	1,93	0,52	520
mbpy-anth	0,010	13,55	2,40	240
mbpy-pyr	0,089	4,15	6,56	67,2

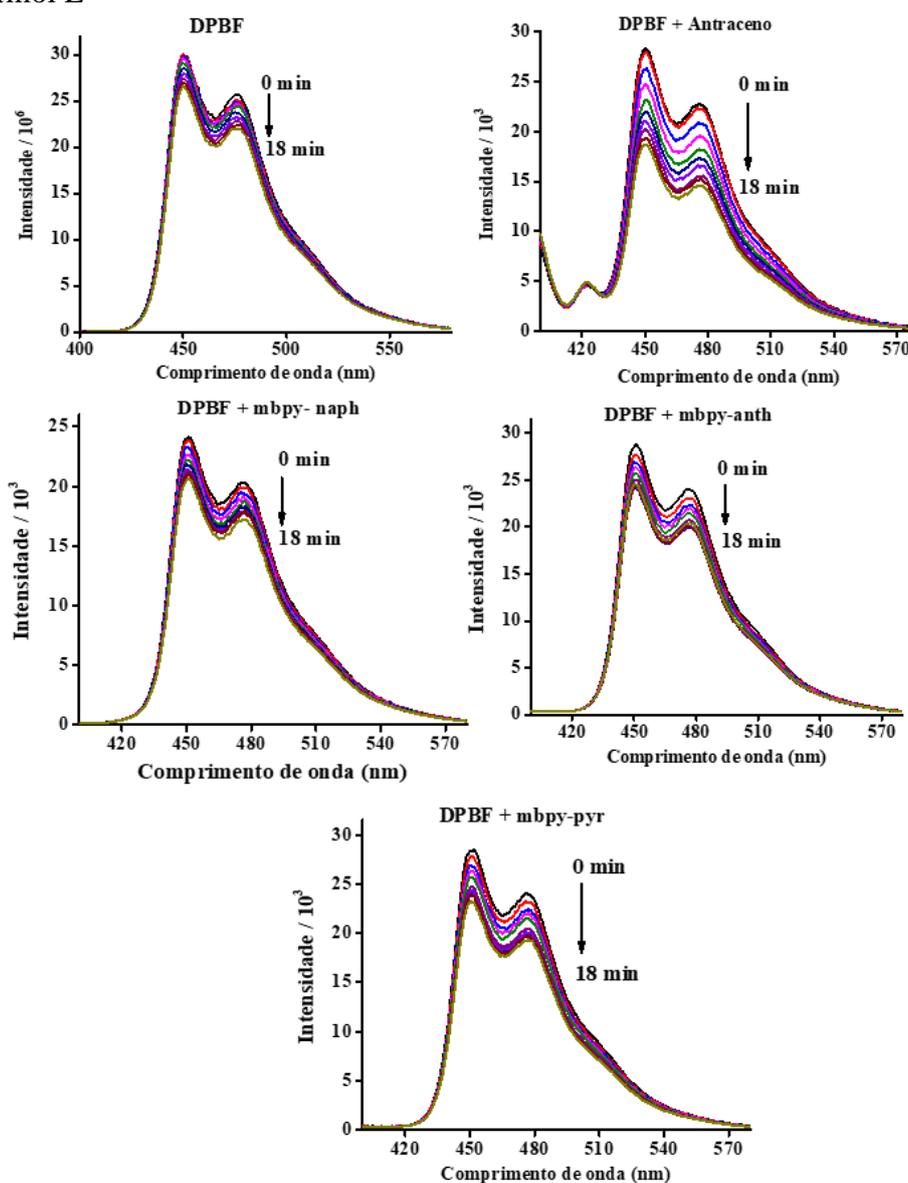
Fonte: O autor

4.8. Detecção e Quantificação de Oxigênio Singleto gerado sob Irradiação de Luz

Sabendo que o processo de emissão não é efetivo para os compostos estudados (baixos valores de rendimentos quânticos), outras rotas de desativação do estado excitado devem estar contribuindo mais fortemente do que a emissão de luz. O cruzamento intersistema que origina o estado excitado tripleto do composto, por exemplo, pode ser uma das rotas consideradas. Esse estado é o responsável majoritário pela geração de oxigênio singleto em

solução sob irradiação de luz.¹⁷ Dessa forma, buscou-se estudar a geração dessa espécie usando um método de detecção indireta. O estudo de detecção e quantificação de oxigênio singlete foi realizado seguindo-se a cinética de degradação do composto 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF) sob irradiação de luz, conforme a Equação 4 apresentada na página 14. O cálculo foi feito usando-se o composto antraceno como padrão ($\Phi_{\Delta} = 0,27$)¹⁹ e o monitoramento do processo foi realizado através de aquisições sucessivas dos espectros de emissão, os quais encontram-se ilustrados na Figura 37.

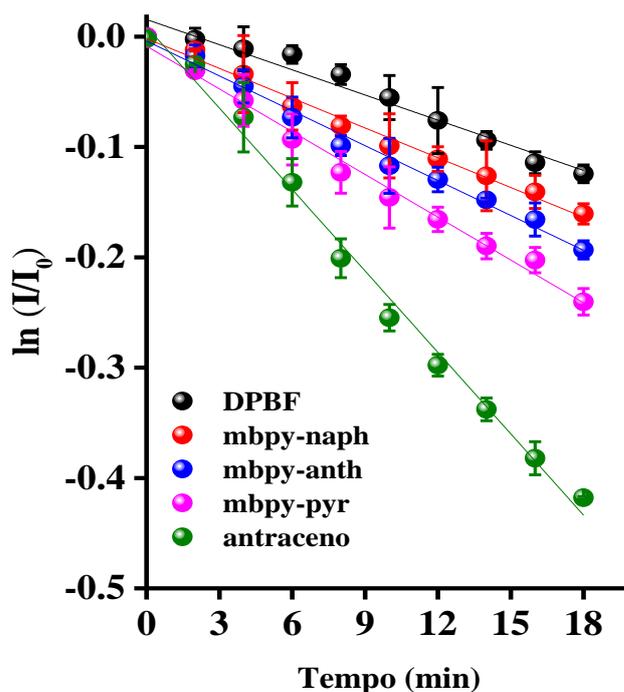
Figura 37 - Espectros de emissão em diferentes tempos de irradiação ($\lambda = 350$ nm) de soluções etanólicas de DPBF ($130 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença dos compostos mbpy-R em concentrações de $86 \mu\text{mol L}^{-1}$



Os espectros ilustrados na Figura 37 foram obtidos em triplicata e apresentaram reprodutibilidade. A partir dos espectros acima, foram construídos os gráficos de $\ln(I/I_0)$ vs tempo (min), Figura 38. As relações lineares observadas para todos os compostos indicam uma cinética de primeira ordem. As constantes cinéticas k_a foram obtidas para cada composto e aplicadas na Equação 4 (página 22) para o cálculo do rendimento quântico de oxigênio singlete (Φ_Δ).

Os valores obtidos são relativamente baixos sugerindo que a maior parte da energia está sendo perdida por conversão interna (CI) ou relaxação vibracional. A diferença na produção de oxigênio singlete em relação a fluorescência é que a primeira ocorre majoritariamente através do estado excitado tripleto. Esse estado, por sua vez, só pode ser gerado através de uma transição proibida por spin a partir do estado excitado singlete.^{8,19} Dessa forma, o aumento do rendimento quântico na série aromática pode ser atribuído à maior capacidade de formação do estado excitado tripleto (cruzamento intersistema mais favorável).

Figura 38 - Curvas cinéticas de degradação do composto DPBF sob irradiação de luz ($\lambda = 350$ nm) na presença dos diferentes compostos. Dados extraídos dos espectros da Figura 37



Fonte: O autor

Tabela 10: Valores de rendimentos quânticos de geração de oxigênio singleto (Φ_{Δ}) obtidos a partir das curvas cinéticas (Figura 38).

Composto	Rendimento quântico de $^1\text{O}_2$ (Φ_{Δ})
DPBF	-
Antraceno	0,27 ¹⁹
mbpy-naph	0,023
mbpy-anth	0,048
mbpy-pyr	0,088

Não foram encontrados na literatura valores de Φ_{Δ} das porções aromáticas isoladas em etanol. Wilkinson¹⁹ lista os valores de rendimento quântico de geração de oxigênio singleto dos compostos naftaleno, antraceno e pireno em vários solventes. Os valores obtidos em etanol para os compostos (0,14, 0,70 e 0,76 respectivamente), mostram a mesma tendência observada no presente estudo, onde o composto com pireno apresenta maior eficiência na geração de oxigênio singleto.

5. CONCLUSÃO

As diversas técnicas de caracterização empregadas forneceram evidências de que as biperidina modificadas propostas foram obtidas com êxito. De onde se destaca a substituição do sinal do hidrogênio aldeídico por um sinal de menor deslocamento químico no espectro de RMN ^1H , que é compatível com hidrogênio de iminas; A inexistência de bandas intensas na região de 1700 cm^{-1} no espectro de absorção no infravermelho, indicando que não havia residual do composto de partida, portador de uma carbonila.

Para os compostos sintetizados foram observadas bandas de absorção de menor energia com relação às suas respectivas aminas. Esta observação foi relacionada com o efeito da conjugação entre os dois fragmentos aromáticos possibilitado pela ligação C=N. O caráter de transferência de carga dessas transições foi apontado por cálculos de DFT e TD-DFT que indicaram que as porções arila se comportam como regiões doadoras (HOMO) e o fragmento piridínico como região receptora (LUMO).

O rendimento quântico de emissão desses compostos foi avaliado, obtendo-se baixos valores quando comparados a seus percussores, o que foi relacionado com o caráter $n-\pi^*$ das transições de menor energia. As bandas de emissão se mostraram dependentes do solvente, o que pode ser apontado como uma consequência da transferência de carga e dos diferentes efeitos de relaxação nesses meios. Os tempos de vida do estado excitado foram determinados, assim como as constantes cinéticas de decaimento radiativo e não radiativo. Os valores estão coerentes com os rendimentos quânticos de emissão.

A capacidade de geração de oxigênio singlete foi avaliada em termos da degradação do reagente DPBF. As eficiências seguiram a mesma tendência encontrada na emissão, sendo o composto mbpy-naph o de menor rendimento quântico e o composto mbpy-pyr o de maior

REFERÊNCIAS

- 1 ABDEL-KAEDER, Mahmoud Hashem. **Photodynamic Therapy: From theory to applications**. Konztanz, Alemanha: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014. 312 p.
- 2 TURRO, Nicholas. **Modern Molecular Photochemistry**. Sausalito, California: University Science Books, 1978. 628 p.
- 3 NOYES, William Albert jr.; *et al.* **Advances in Photochemistry**. v. 1. New York: Interscience Publishers, 1963. 433p.
- 4 SKOOG, Douglas. A.; *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo, SP: Editora Thomson, 2006. 979p.
- 5 AZIZ, Alaa S. Abd-El. **Macromolecules containing metals and metal-like elements**, v. 10. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 431p.
- 6 HÜCKEL, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. **Z. Phys.** v. 70, p. 204–86, 1931.
- 7 CLAR, Erich; SHOENTAL, Regina. **Polycyclic aromatic hydrocarbons**. v. 1. London: London Academic Press, Inc. 1964. 487p.
- 8 PORTELLA, G.; POATER, J; SOLÀ, M. Assessment of Clar's aromatic π - sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. **J. Phys. Org. Chem.** v. 18, p. 785-791, 2005.
- 9 Cyrański MK, Stepień BT, Krygowski TM. Global and Local Aromaticity of Linear and angular acenes. **Tetrahedron**. v. 56, n. 49, p. 9663–9967, 2000
- 10 CARLTON, T. S. Why the Lower-Energy Term of Singlet Dioxygen Has a Doubly Occupied π^* Orbital. **J. Chem. Educ.** v. 83, n. 3, 2006
- 11 CHEN, T.; LIU, R. Synthesis of Polyaromatic Hydrocarbons from Bis(biaryl)diynes: Large PAHs with Low Clar Sextets. **Chem. Eur. J.** v. 17, p. 8023-8027, 2011
- 12 OÑA-RUALES, J. O.; RUIZ-MORALEZ, Y. Prediction of the Ultraviolet–Visible Absorption Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Dibenzo and Naphtho) Derivatives of Fluoranthene. **Applied Spectroscopy**. v. 71, n. 6, p. 1134-1147, 2016
- 13 RANDIC, M; NOVIC, M.; PLAVSIC, D. π -Electron currents in fixed π -sextet aromatic benzenoids. **J. Math. Chem.** v. 50, p. 2755-2774, 2012
- 14 PUBLIC LAB. UV-Visible spectral features of Benzene and some PAHs. Disponível em: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>. Acesso em 27 jan. 2019

- 15 PINA, J.; *et al.* The effect of polyaromatic hydrocarbons on spectral and photophysical properties of diaryl-pirrole derivatives: an experimental and theoretical study. **Phys. Chem.** v. 16, p. 18319-18326, 2015
- 16 FILATOV, M. A.; SENGE, M. O. Molecular devices based on reversible singlet oxygen binding in optical and photomedical applications. **Mol. Syst. Des. Eng.** v. 1, p. 258-272, 2016
- 17 OGILBY, P. R.; Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. **Chem. Soc. Rev.** v. 39, n. 8, p 3181-3209, 2010
- 18 PASZKO, E.; *et al.* Nanodrug applications in photodynamic therapy. **Photodiagnosis Photodyn Ther.** Vol 8, n. 1, p 14-29, 2011
- 19 DE ROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. Photosensitized Singlet Oxygen and its applications. **Coordination Chemistry Reviews.** p. 351-371, 2002
- 20 KUSTOV, A. V.; *et al.* New Sensitizers Developed on a Methylpheophorbide a Platform for Photodynamic Therapy: Synthesis, Singlet Oxygen Generation and Modeling of Passive Membrane Transport. **Pham. Anal. Acta.** v. 7, n. 5, 2016
- 21 MEHRABAN, N.; FREEMAN, H. S.; Developments in PDT Sensitizers for Increased Selectivity and Singlet Oxygen Production. **Materials.** v. 8, n. 7, 2015
- 22 ABREU, F. D.; *et al.* Aryl-Substituted Ruthenium (II) Complexes: A strategy for enhanced photocleavage and efficient DNA binding. **Inorg. Chem.** v. 56, p 9084-9096, 2017
- 23 JEEVADASON, A. W.; MURUGAVEL, K. K.; NEELAKANTAN, M. A. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v. 36, p. 220-227, 2014.
- 24 RAJENDRA, D. P.; SUBBARAYAPPA, A. Catalytic Method for Imine Synthesis. **Asian Journal of Organic Chemistry.** v. 2, p 726-744, 2013.
- 25 LAYER, R. W.; The chemistry of imines. **Chem. Reviews.** v. 63, p 489-510, 1963
- 26 DONG, Y.; *et al.*; Synthesis and characterization of substituted Schiff-base ligands and their d¹⁰ metal complexes: structure-induced luminescence tuning behaviors and applications in co-sensitized solar cells. **Dalton Trans.** v. 44, p 5306-5322, 2015
- 27 TELITEL, S.; *et al.* Iron Complexes as Potencial Photocatalysts for Controlled Radical Photopolymerizations: A tool for modifications and patterning of surfaces. **J. Poly. Sci.** v. 54, p 702-713, 2016
- 28 CAPRICE, K.; *et al.* Imine based [2] catenanes in water. **Chemical Science.** v. 9, n. 5, p. 1317-1322, 2017
- 29 HULLEY, E. B.; WOLCZANSKI, P. T.; LOBKOVSKY, E. B. Carbon–Carbon Bond Formation from Azaallyl and Imine Couplings about Metal–Metal Bonds. **J. Am. Chem. Soc.** v. 133, p. 18056-18061, 2011.

- 30 KHAN, S. I.; *et al.* Synthesis and Excited State Properties of a Novel Ruthenium Nucleoside: 5-[Ru(bpy)₂(4-m-4'-pa-bpy)]²⁺-2'-deoxyuridine. **Inorg. Chem.**, v. 38, p. 2411-2415, jan 1999.
- 31 STEPHENS, P. J.; *et al.*, J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **Phys. Chem.** v. 98, p. 11623–11627, 1994.
- 32 BECKE, A. D. J. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Chem. Phys.** v. 98, p. 5648–5652, 1993.
- 33 LEE, C. *et al.*, **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.** v. 37, p. 785–789, 1988
- 34 Gaussian 09, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
- 35 MERRICK, J. P. J. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. **Phys. Chem. A.** v. 111, n. 45, p. 11683-11700, 2007.
- 36 Tomasi, J. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chem. Rev.** v. 105, p. 2999-3093, 2005.
- 37 WILLIAMS, A. T. R.; WINFIELD, S. A. Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-Controlled Luminescence Spectrometer. **Analyst**, v. 108, p. 1067-1071, set 1983.
- 38 BRAUER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurement in solution (IUPAC technical report). **Pure. Appl. Chem.** v. 83, n. 12. p. 2213-2228, 2011.
- 39 YOUNG, R. H.; WEHRLY, K.; MARTIN L. R.; Solvent Effects in Photooxidation Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 93, n. 22, p. 5774-5779, 1971.
- 40 WILKINSON, F. Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronic excited state of molecular oxygen in solution. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 22, n.1, 1993.
- 41 ZHANG, X. The photostability and fluorescence properties of diphenylisobenzofuran. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 2263-2266, 2011.
- 42 GODOY-ALCÁNTAR, C.; *et al.* Structure - stability correlations for imine formation in aqueous solution, v. 18, n. 10, p. 979-985, 2005.
- 43 CASTELLANO, S; GÜNTHER, H; EBERSOLE, S. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 2,2'-Bipyridyl. **J. Phys. Chem.**, v. 69, n. 12, p 4166-4176, 1965.
- 44 PEEK, B. M.; *et al.* Synthesis of redox derivatives of lysine and related peptides containing phenothiazine or tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). **International Journal of Peptide and Protein Research**, v. 38, p. 114-123, 1991.

- 45 KAYA, I.; SENOL, D. Synthesis and characterization of aromatic compounds containing imine and amine groups via oxidative polycondensation, **Designed Monomers and Polymers**. v. 17, n. 6, p. 2014.
- 46 BRINGMANN, S.; *et al.* Anthracene-resorcin[4] arene based capsules: Synthesis and photoswitchable features. **Org. Biomol. Chem**, v. 9, n. 21, p. 7491-7499.
- 47 DONG AN.; GUO. C; CHEN, Y. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) mixtures using diffusion-ordered NMR spectroscopy...**Materials**. V. 11, p. 460. 2018.
- 48 KAYA, I.; *et al.* Peroxidase/H₂O₂ catalyzed oxidative oligomerization of 1-aminopyrene. **Journal of Macromolecular Science**, Parte A 55:3, p.243-252, 2017.
- 49 PAVIA, Donald L.; *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2009. 700 p.
- 50 COLTHUP, Norman B. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 2. ed. New York: Academic Press, Inc, 1975. 253p.
- 51 VADIRAJ, K. T; BELAGALI, S. L. Characterization of Polyaniline for Optical and Electrical Properties. **Journal of Applied Chemistry**. V. 8, n. 1, p. 53-56.
- 52 PARK, Y.; *et al.* An aromatic imine group enhances the EL efficiency and carrier transport properties of highly efficient blue emitter for OLEDs. **Materials**. v. 20, n. 28, p. 5930-5936, 2010.
- 53 FIELD, Leslie David; STERNHELL, Serve; KALMAN, John R. **Organic Structures from Spectra**. 4. ed. Chichester, Inglaterra: John Wiley and Sons, LTD, 2008. 453p
- 54 VALEUR, Bernard . **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002. 381p.
- 55 YADAV, Lal dhar Singh. **Organic Spectroscopy**. Allahabad, Índia: Springer Science & Business Media, 2013. 324p
- 56 LACOWICZ, JOSEPH, R. **Principles of fluorescence**. 3. ed. Springer Science+Business Media, LLC. 2006. 951p.
- 57 LINDON, JOHM, *et al.* **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 2 ed. Academic Press. Out. 2016. p. 3584.
- 58 BAKER, L. A; CROOKS, R. M. Photophysical Properties of Pyrene-Functionalized Poly(propylene imine) Dendrimers. **Macromolecules**. v. 33, n. 24, p. 9034-9039, 2000.