

Jonatan Lincoln de Oliveira Buske

**SÍNTESE DE QUIMIOSENSORES E QUIMIADOSÍMETROS
CROMOGÊNICOS PARA A DETECÇÃO DE ANALITOS
ANIÔNICOS EM ÁGUA E EM MEIO ORGÂNICO**

Dissertação de Mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei
Gageiro Machado

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Buske, Jonatan Lincoln de Oliveira
Síntese de quimiossensores e quimiodosímetros cromogênicos
para a detecção de analitos aniônicos em água e em meio
orgânico / Jonatan Lincoln de Oliveira Buske ; orientador,
Vanderlei Gageiro Machado - Florianópolis, SC, 2015.
149 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

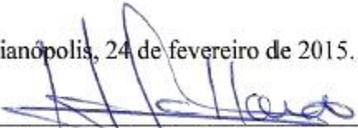
1. Química. 2. Quimiossensores e quimiodosímetros
cromogênicos. 3. Detecção visual. 4. Cianeto. 5. Fluoreto.
I. Machado, Vanderlei Gageiro. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Jonatan Lincoln de Oliveira Buske

**SÍNTESE DE QUIMIOSENSORES E QUIMIADOSÍMETROS
CROMOGÊNICOS PARA A DETECÇÃO DE ANALITOS
ANIÔNICOS EM ÁGUA E EM MEIO ORGÂNICO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química Orgânica no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2015.

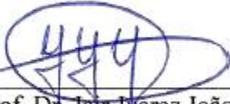


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa

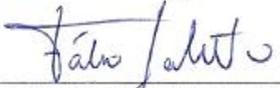
Banca Examinadora:



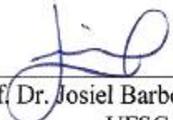
Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Orientador



Prof. Dr. Jair Juárez João
UNISUL – Campus Tubarão



Prof. Dr. Fábio Zazyki Galetto
UFSC



Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos
UFSC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois Ele nos guia para o caminho certo, desde que estejamos preparados.

Aos meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram e me ajudaram de alguma forma para que tudo fosse possível acontecer.

À minha esposa Maria Helena, por ser minha fonte de inspiração, amor e energia para conseguir chegar aonde cheguei e ir cada vez mais longe.

Aos meus filhos Pet e Thor, aos futuros: Miguel e Yasmin.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado, pela confiança depositada em mim, por sua dedicação e ensinamentos que me foram passados.

Ao pessoal dos Laboratórios 205 e 305, sendo grandes amigos, sempre me auxiliaram em todas as dúvidas e dificuldades. Em especial ao doutorando Celso Nicoleti por ser um segundo orientador para mim, me ensinou a trabalhar de forma sistemática e organizada, como também me transmitindo grande conhecimento e auxílio em sínteses.

Aos professores da banca examinadora, pelo tempo dedicado à análise deste trabalho e pela importante contribuição.

À CAPES, ao CNPq e a FAPESC, que financiaram este trabalho.

Ao Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) pela realização das análises de HRMS (massas) dos compostos.

Ao professor Marcus M. Sá (Laboratório 302), por ter permitido o uso do reator de micro-ondas para a síntese de alguns compostos.

À UFSC, pelo fornecimento dos laboratórios e demais recursos para a realização das pesquisas.

A todas as pessoas que, de alguma forma, me ajudaram, para a concretização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

“Tentar não significa conseguir, mas certamente quem conseguiu tentou.”

Aristóteles

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas sínteses de seis compostos (**1a-3a** e **4-6**), sendo que os compostos **4**, **5** e **6** são inéditos e foram completamente caracterizados. Os compostos fenólicos **1a**, **2a** e **3a** foram utilizados como quimiossensores para explorar a detecção aniônica pela estratégia do tipo ácido-base e os compostos **4**, **5** e **6** são sistemas fenólicos protegidos por grupos siliil, sendo utilizados como quimiodosímetros aniônicos seletivos para F^- e CN^- . Os compostos sintetizados apresentam pontes conjugadas imínicas e azoicas, com boa absorvidade molar. Soluções desses compostos foram preparadas em solventes orgânicos como acetonitrila e DMSO, assim como em mistura de surfactante e água (CTABr/água), algumas apresentando colorações amareladas e outras incolores. Após a adição de uma série de ânions (HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^-) a essas soluções, verificou-se que os ânions $H_2PO_4^-$, CN^- , CH_3COO^- e F^- podem alterar a cor das soluções em acetonitrila e DMSO, porém apenas CN^- altera a cor de soluções preparadas em CTABr/água. Essa alteração de cor ocorre devido à remoção do próton fenólico nos quimiossensores e ao rompimento da ligação Si-O nos quimiodosímetros, sendo que nas duas situações o fenolato correspondente é formado. Com a adição de pequenas quantidades de água às soluções orgânicas observou-se a seletividade de alguns compostos para CN^- , porém soluções dos compostos em água pura não apresentaram resultados. As soluções feitas em CTABr/água apresentaram seletividade para CN^- e, aplicando modelos matemáticos obtiveram-se bons valores para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). O composto **1a**, por exemplo, apresentou LD = $12,09 \mu g L^{-1}$ e LQ = $40,3 \mu g L^{-1}$ para detecção de CN^- em CTABr/água, podendo atuar eficientemente na detecção de CN^- em água, pois o limite máximo desse ânion em água potável permitido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) é de $70 \mu g L^{-1}$.

Palavras-chave: quimiossensores e quimiodosímetros cromogênicos; detecção visual; cianeto; fluoreto; reconhecimento aniônico.

ABSTRACT

Six compounds (**1a-3a** and **4-6**), from which compounds **4**, **5** and **6** are novel, were synthesized and completely characterized. Phenolic compounds **1a**, **2a** and **3a** were used as chemosensors to explore an anionic detection by acid-base strategy. Compounds **4**, **5** and **6** are related compounds with their phenolic groups protected with triisopropylsilyl groups protected systems, being designed to be used as selective anionic chemodosimeters for F^- and CN^- . The compounds were synthesized based on conjugated bridges azo and imines, because these systems exhibit good molar absorptivity. Solutions of these compounds were prepared in organic solvents such as acetonitrile and DMSO, as well as mixture of surfactant and water (CTABr/water). All solutions were yellow or colorless. After adding a series of anions (HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- and I^-) to these solutions, it was verified that $H_2PO_4^-$, CN^- , CH_3COO^- and F^- are able to change the color of the solutions in acetonitrile and DMSO. However, only CN^- changes the color of solutions prepared in CTABr/water. This color change occurs due to the removal of the phenolic proton in chemosensors and the breaking of the Si-O bond in the chemodosimeters, in both situations originating the corresponding phenolate. The addition of small amounts of water to the organic solutions led to a selectivity of some compounds for CN^- , but the solutions of the compounds in pure water showed no detection results. The solutions made in CTABr/water showed selectivity for CN^- , exhibiting interesting detection (LD) and quantification (LQ) limits. From the studied systems, compound **1a** showed $LD = 12.09 \mu g L^{-1}$ and $LQ = 40.3 \mu g L^{-1}$ for detection of CN^- in CTABr/water, acting as a chromogenic detection system tailored for the naked-eye and quantitative detection of CN^- in water, considering that the maximum limit of CN^- in drinking water allowed by World Health Organization (WHO) is $70 \mu g L^{-1}$.

Keywords: chromogenic chemosensors and chemodosimeters; naked-eye detection; cyanide; fluoride; anionic recognition.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação geral de um dispositivo sinalizador (azul) que ao interagir com um substrato (vermelho) emite um sinal que pode ser medido..... **30**
- Figura 2.** Representação geral para o funcionamento de um quimiossensor cromogênico ou fluorogênico seletivo para um determinado analito..... **36**
- Figura 3.** Estrutura molecular do ácido aquocianocobirínico..... **37**
- Figura 4.** 4-(4-Nitrobenzilidenoamino)fenol protonado (transparente) e desprotonado (violeta) pela interação com CN^- ou F^- em acetonitrila. Adaptado de Nicoletti *et al.* (2012)..... **38**
- Figura 5.** Possíveis estruturas encontradas, propostas por Zhan *et al.* (2004), para a solvatação do F^- (roxo) por LHs com quatro moléculas de H_2O (H=branco, O=vermelho). Adaptado de Zhan *et al.* (2004)..... **39**
- Figura 6.** Resposta visual pela interação entre o polímero funcionalizado com a merocianina de Brooker protonada (verde) e após a interação com uma solução extraída da mandioca que contém CN^- (amarelo). Adaptado de Nandi *et al.* (2014)..... **40**
- Figura 7.** Representação esquemática de três tipos de quimiossímteros: **(A)** interagindo por ligação covalente com o ânion (A^-); **(B)** o ânion atua como catalisador de uma reação; e **(C)** o ânion se liga de forma covalente à parte não cromófora liberando a parte cromófora..... **41**
- Figura 8.** Reação do tipo Michael entre o nucleófilo CN^- e o carbono β do quimiossímterio **A** (levemente amarelo), resultando em um novo composto **A-CN** (vermelho). Adaptado de Hong *et al.* (2013)..... **42**
- Figura 9.** Reação irreversível entre o quimiossímterio **B** e o ânion F^- , no qual o ânion se liga covalentemente a parte não cromófora do quimiossímterio liberando assim a parte cromófora **C** juntamente com um subproduto da ligação entre F^- e Si. Adaptado de Kim *et al.* (2007)..... **43**
- Figura 10.** Reação irreversível entre o quimiossímterio **D** e o ânion F^- , no qual o ânion se liga covalentemente a parte não cromófora do

quimiodosímetro liberando assim a parte cromófora **E** juntamente com um subproduto da ligação entre F e Si. Adaptado de Kai *et al.* (2014)..... 44

Figura 11. Representação geral das ligações químicas que caracterizam alguns corantes. A estrutura **A** representa um estilbeno, **B** um azocomposto e **C** uma imina, sendo que Ar e Ar¹ são grupos arilas que podem ser iguais ou diferentes entre si..... 45

Figura 12. Exemplo da diferença de coloração entre dois azocompostos. Sem substituinte nitro (amarelo) e com grupo nitro na posição *para* (vermelho). Adaptação de Barret *et al.* (2007)..... 45

Figura 13. Divisão do espectro eletromagnético: raios cósmicos $\approx 10^{27}$ Hz, raios gama $\approx 10^{24}$ Hz, raios X $\approx 10^{21}$ Hz, ultravioleta $\approx 10^{18}$ Hz, visível de 10^{12} a 10^{18} Hz, infravermelho $\approx 10^{11}$ Hz e micro-ondas $\approx 10^9$ Hz..... 48

Figura 14. Representação da diferença do aquecimento de um sistema por convecção (esquerda) e micro-ondas (direita)..... 49

Figura 15. Exemplos de estruturas moleculares de surfactantes, aniônico (**a**), catiônico (**b**), anfótero (**c**) e neutro (**d**), sendo R a cadeia apolar (hidrofóbica)..... 50

Figura 16. Representação da estrutura micelar do CTABr em meio aquoso, onde a parte hidrofóbica (apolar) das moléculas estão voltadas para o centro da micela e a parte hidrofílica (polar) na superfície da micela na interface com a água..... 52

Figura 17. Representação da estrutura micelar iônica em meio orgânico (micela inversa), onde a parte polar das moléculas (em vermelho) se encontra no centro da micela e a parte apolar na superfície interagindo com o óleo (filamentos pretos)..... 53

Figura 18. Representação geral da localização de compostos orgânicos em meio micelar. O composto solubilizado está em vermelho, sendo que o filamento vermelho é a parte apolar e a esfera a parte polar do composto, o filamento ondulado preto é a parte hidrofóbica da micela e em azul a parte hidrofílica da micela. (1) Interação na superfície da micela, na interface micela-solvente; (2) entre os grupos hidrofílicos; (3) na camada de filamentos da micela, entre os grupos hidrofílicos e os primeiro poucos átomos dos grupos hidrofóbicos que compõem o núcleo interno do interior micela; (4) na camada intermediária dos filamentos,

que compõem a parte média da região hidrofóbica; e (5) no núcleo interior da micela.....	54
Figura 19. Ilustração da interação eletrostática entre os ânions (A) da solução aquosa e um quimiossensor cromogênico (vermelho) solubilizado por meio micelar de surfactante catiônico (filamento preto e esfera azul).....	55
Figura 20. (A) Possível disposição de <i>m</i> - NQB (retângulo branco) sem interagir com CN⁻ (esfera azul) encontrando-se livre na solução sem emitir fluorescência e após a interação com CN⁻ entrando na micela e emitindo assim fluorescência (<i>m</i> - NQB-CN⁻ ; retângulo azul). (B) Interação do quimiossensor fluorogênico <i>m</i> - NQB com três íons CN⁻	56
Figura 21. Espectro de IV do composto 4 em pastilha de KBr.....	74
Figura 22. Espectro de massas de alta resolução (HRMS) do composto 4	74
Figura 23. Espectro de RMN de ¹ H (C ₃ D ₆ O, 400 MHz) do composto 4	75
Figura 24. Espectro de RMN de ¹³ C (C ₃ D ₆ O, 100 MHz) do composto 4	76
Figura 25. Espectro de IV do composto 5 em pastilha de KBr.....	77
Figura 26. HRMS (M+H) do composto 5	78
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H (C ₃ D ₆ O, 400 MHz) do composto 5	79
Figura 28. Espectro de RMN de ¹³ C (C ₃ D ₆ O, 100 MHz) do composto 5	80
Figura 29. Espectros de UV-vis para soluções de 1a (a), 1b (b), e 1a na presença de HSO ₄ ⁻ (c), H ₂ PO ₄ ⁻ (d), NO ₃ ⁻ (e), CN ⁻ (f), CH ₃ COO ⁻ (g), F ⁻ (h), Cl ⁻ (i), Br ⁻ (j) e I ⁻ (k) como sais de tetra- <i>n</i> -butilamônio em DMSO (A) e DMSO com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. A concentrações de 1a foi de 2,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e dos ânions foi 6,0×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	83
Figura 30. (A) Influência da adição do aumento da quantidade de F ⁻ no espectro de UV-vis de 1a (c = 4,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em DMSO a 25 °C. A	

concentração final de F⁻ foi 1,1×10⁻³ mol L⁻¹. **(B)** Curva da variação da absorvância em 468 nm de **1a** com o aumento da quantidade de F⁻ **85**

Figura 31. Espectros de RMN de ¹H (200 MHz) de **1a** sem **(A)** e com 1,0 **(B)**, 2,0 **(C)**, 3,0 **(D)** e 4,0 **(E)** equivalentes de fluoreto de tetra-*n*-butilamônio em solução de DMSO-d₆..... **86**

Figura 32. **(A)** Influência da adição de CN⁻ no espectro de UV-vis de **1a** (2,0×10⁻⁵ mol L⁻¹) em CTABr/água a 25 °C. A concentração final de CN⁻ foi 7,4×10⁻⁵ mol L⁻¹ e o CTABr foi usado em uma concentração de 3,0×10⁻³ mol L⁻¹. **(B)** Curva da variação da absorvância em 406 nm de **1a** com a adição de CN⁻ e soluções de **1a** em CTABr/água sem CN⁻ (a) e com CN⁻ (b) a 6,0×10⁻⁴ mol L⁻¹ **87**

Figura 33. Soluções de **2a** (a), **2b** (b), e **2a** na presença de HSO₄⁻ (c), H₂PO₄⁻ (d), NO₃⁻ (e), CN⁻ (f), CH₃COO⁻ (g), F⁻ (h), Cl⁻ (i), Br⁻ (j) e I⁻ (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila **(A)** e acetonitrila com 1,0% **(B)**, 4,0% **(C)** e 10,0% **(D)** de água. A concentração dos ânions foi de 6,0×10⁻⁴ mol L⁻¹ e de **2a** foi de 1,0×10⁻⁵ mol L⁻¹..... **88**

Figura 34. Espectros de UV-vis para soluções de **2a** (a), **2b** (b), e **2a** na presença de HSO₄⁻ (c), H₂PO₄⁻ (d), NO₃⁻ (e), CN⁻ (f), CH₃COO⁻ (g), F⁻ (h), Cl⁻ (i), Br⁻ (j) e I⁻ (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila **(A)** e acetonitrila com 1,0% **(B)**, 4,0% **(C)** e 10,0% **(D)** de água. Para concentrações de **2a** e ânions, ver **Figura 33**..... **90**

Figura 35. **(A)** Influência do aumento da quantidade de F⁻ no espectro de UV-vis de **2a** (c = 1,0×10⁻⁵ mol L⁻¹) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de F⁻ foi 6,5×10⁻⁵ mol L⁻¹. **(B)** Curva da variação da absorvância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de F⁻ **92**

Figura 36. **(A)** Influência do aumento da quantidade de F⁻ no espectro de UV-vis de **2a** (c = 5,0×10⁻⁶ mol L⁻¹) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de F⁻ foi 3,6×10⁻⁵ mol L⁻¹. **(B)** Curva da variação da absorvância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de F⁻. **(C)** Imagem ampliada da região inicial do gráfico **B** com aplicação da equação estequiométrica 1:2..... **93**

Figura 37. Espectros de RMN de ¹H (400 MHz) de **2a** sem F⁻ **(A)** e com 0,2 **(B)**, 0,5 **(C)**, 1,0 **(D)**, 2,0 **(E)**, 3,0 **(F)**, 4,0 **(G)** e 5,0 **(H)** equivalentes de fluoreto de tetra-*n*-butilamônio em solução de DMSO-d₆..... **94**

Figura 38. Gráfico de Job de **2a** com F^- em acetonitrila, valores de absorbância em 634 nm. Onde n_F é o número de mols de F^- na solução e n_{2a} é o número de mols de **2a**..... 95

Figura 39. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de CN^- 97

Figura 40. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila/água (9:1, v/v) a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 610 nm de **2a** com o aumento da quantidade de CN^- 98

Figura 41. Soluções de **2a** (a) e **2a** na presença de OH^- (b), HSO_4^- (c), $H_2PO_4^-$ (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (A) e CTABr/água (B). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **2a** foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 99

Figura 42. (A) Influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CTABr/água a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $4,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e o CTABr foi usado em uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 606 nm de **2a** com a adição de CN^- 100

Figura 43. Soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), $H_2PO_4^-$ (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **3a** foi de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 101

Figura 44. Espectros de UV-vis para soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), $H_2PO_4^-$ (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentrações de **3a** e ânions, ver **Figura 43** 103

Figura 45. (A) Influência da adição de F^- no espectro de UV-vis de **3a** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de F^- foi $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 596 nm de **3a** com a adição de F^- 105

Figura 46. Soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (**A**) e CTABr/água (**B**). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **3a** foi de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ **106**

Figura 47. (**A**) Influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **3a** ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CTABr/água a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e o CTABr foi usado em uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação da absorbância em 550 nm de **3a** com a adição de CN^- **107**

Figura 48. Soluções de **4** (a) e **4** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em DMSO (**A**) e DMSO com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de **4** foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ **108**

Figura 49. Espectros de UV-vis das soluções de **4** (a) e **4** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em DMSO (**A**) e DMSO com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. Para concentração de **4** e ânions, ver **Figura 48**. **109**

Figura 50. (**A**) Influência do aumento da quantidade de F^- sobre os espectros de **4** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em DMSO a 25 °C. A concentração final de F^- foi $7,9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 468 nm de **4** com adição de F^- **110**

Figura 51. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) para **4** na ausência (**A**) e na presença de 0,5 (**B**), 1,0 (**C**), 2,0 (**D**) e 2,6 (**E**) equivalentes de TBAF em solução de DMSO- d_6 **111**

Figura 52. (**A**) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **4** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em DMSO a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 468 nm de **4** com adição de CN^- **112**

Figura 53. Soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **5** foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ **113**

Figura 54. Espectros de UV-vis das soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. Para concentração de **5** e ânions, ver **Figura 53**..... 114

Figura 55. (**A**) Influência do aumento da quantidade de F^- sobre os espectros de **5** ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de F^- foi $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 634 nm de **5** com adição de F^- 115

Figura 56. (**A**) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **5** ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 634 nm de **5** com adição de CN^- 116

Figura 57. Soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (**A**) e CTABr/água (**B**). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **5** foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 116

Figura 58. (**A**) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **5** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 606 nm de **5** com adição de CN^- 117

Figura 59. Soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **6** foi de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 118

Figura 60. Espectros de UV-vis das soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. Para concentração de **6** e ânions, ver **Figura 59**..... 119

Figura 61. (**A**) Influência do aumento da quantidade de F^- sobre os espectros de **6** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de F^- foi $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (**B**) Curva da variação na absorbância a 596 nm de **6** com adição de F^- 120

Figura 62. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **6** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorvância a 596 nm de **6** com adição de CN^- **120**

Figura 63. Soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (A) e CTABr/água (B). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **6** foi de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ **121**

Figura 64. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **6** ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorvância a 550 nm de **6** com adição de CN^- **122**

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação geral para a interação aniônica por LH e por remoção de hidrogênio, sendo que BH é o composto protonado, A⁻ é o ânion, B⁺ representa o composto desprotonado e AH o ácido conjugado..... **38**

Esquema 2. Esquema de reação para formação de azocorante proposto por Hunger *et al.* (2000), por meio da formação de sal de diazônio seguido de uma substituição eletrofílica aromática. Onde Ar é um grupo aril, HX é um ácido forte e Y é um grupo elétron doador..... **46**

Esquema 3. Esquema de reação para formação de imina proposto por Dömling *et al.* (2000), por meio da condensação de uma amina primária aromática com uma acetona ou aldeído. Onde Ar e Ar¹ são grupos arila que podem ser iguais ou diferentes, R pode ser hidrogênio ou carbono..... **47**

Esquema 4. Esquema da preparação de soluções, ensaios visuais e titulações. Pesagem do composto (1), adição do solvente para preparação da solução-estoque (2), diluição da solução-estoque (3), pesagem do sal do ânion (4), adição da solução diluída do composto sobre o sal do ânion (5), adição da solução do ânion sobre a do composto (6), verificação de resposta positiva ou não e documentação por meio fotográfico (7), utilização dos ânions que apresentaram mudança de cor para realizar titulações (8), adição de alíquotas da solução aniônica sobre a solução do composto na cubeta de quartzo (9), realização das leituras de absorbância da solução na cubeta e obtenção das absorbâncias (10). **68**

Esquema 5. Esquema das titulações de pK_a dos compostos 1a, 2a e 3a. Preparação da solução ácida do corante (1), preparação da solução básica do corante (2), adição de alíquotas da solução básica sobre a solução ácida (3), leitura do pH da solução após cada adição (4), leitura da absorbância também a cada adição (5), junção dos parâmetros para estimar o pK_a de cada composto em água e CTABr/água (6). **69**

Esquema 6. Esquema das titulações por RMN de ¹H. Pesagem do composto (1), adição de DMSO-*d*₆ (2), pesagem do sal do ânion (3), adição de DMSO-*d*₆ (4), adição da solução do ânion sobre a do

composto (5), transferência da nova solução para o tubo de RMN (6), realização do espectro de RMN de ^1H (7)..... 70

Esquema 7. Rota sintética para preparação dos compostos **1a** e **4**, partindo do pireno (7) seguido de uma nitração (8), redução (9) e condensação. Paralelamente também se realizou a síntese do aldeído sililado (11). 72

Esquema 8. Rota sintética para preparação dos compostos **2a** e **3a**, partindo da diazotação da *p*-nitroanilina (12) com ácido clorídrico e nitrato de sódio seguido de substituição eletrofílica aromática no 1-naftol (13) ou 2-naftol (14). Para preparar os compostos **5** e **6** juntou-se **2a** ou **3a**, trietilamina, DMF, TIPS-Cl em micro-ondas por 20 minutos a 80 °C, 100 W e 50 psi. 73

Esquema 9. Representação da reação de desprotonação de **1a** (incolor) pelas bases F^- e CN^- gerando a espécie **1b** (solução amarela). 82

Esquema 10. Representação da reação de desprotonação de **2a** (amarelo) pelas bases CH_3COO^- , CN^- , F^- e H_2PO_4^- gerando a espécie **2b** (solução azul). 89

Esquema 11. Representação da interação de **2a** com F^- , 0 a 1, 1 a 2 e 2 a 3 equivalentes, seguido da desprotonação com liberação do F^- da LH aromática..... 96

Esquema 12. Representação do equilíbrio ceto-enólico do composto **3a**.....102

Esquema 13. Representação da reação de desprotonação de **3a** (amarelo) pelas bases CH_3COO^- , CN^- e F^- gerando a espécie **3b** (solução azul). 102

Esquema 14. Representação resumida do ataque nucleofílico de F^- e CN^- no Si em **4** (incolor), liberando a espécie **1b** (solução amarela). 110

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Constantes de equilíbrio a 25 °C de **1a** com F⁻ e CN⁻..... **84**
- Tabela 2.** Constantes de equilíbrio a 25 °C de **2a** com H₂PO₄⁻, CN⁻, CH₃COO⁻ e F⁻.....**91**
- Tabela 3.** Constantes de equilíbrio a 25 °C de **3a** com CH₃COO⁻, F⁻ e CN⁻..... **104**
- Tabela 4.** Valores de p*K*_a dos compostos **1a**, **2a** e **3a** em água e em meio micelar a 25 °C..... **107**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>Abs</i>	absorbância
<i>Abs_o</i>	absorbância inicial
<i>Abs₁₁</i>	absorbância final
APPI	ionização de fótons à pressão atmosférica (<i>Atmospheric Pressure Photo-Ionization</i>)
°C	grau Celsius
<i>c</i>	concentração
CCD	coluna de camada delgada
C ₃ D ₆ O	acetona hexadeuterada
C _A -	concentração do ânion
cm	centímetro (1×10 ⁻² m)
cmc	concentração micelar crítica
CTABr	brometo de cetiltrimetilamônio
<i>d</i>	duplete
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	dimetilsulfóxido hexa deuterado
DPE	doador de par de elétrons
DSC	calorimetria exploratória diferencial
ESI	ionização por eletro-spray (<i>Eletro-Spray Ionization</i>)
HRMS	espectrometria de massas de alta resolução (<i>High Resolution Mass Spectrum</i>)
GHz	giga hertz (1×10 ⁹ Hz)
Hz	hertz (s ⁻¹)
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento
kg	quilogramas (1×10 ³ g)
<i>K₁₁</i>	constante de equilíbrio para estequiometria 1:1
<i>K₁₂</i>	constante de equilíbrio para estequiometria 1:2
<i>K₁₃</i>	constante de equilíbrio para estequiometria 1:3
<i>K₁₄</i>	constante de equilíbrio para estequiometria 1:4
<i>K_m</i>	equilíbrio entre monômeros
LH	ligação de hidrogênio
<i>m</i>	multiplete
mg	miligramas (1×10 ⁻³ g)
MHz	mega hertz
mL	mililitros (1×10 ⁻³ L)

mmol	milimol (1×10^{-3} mol)
m/v	massa/volume
m/z	massa/carga
<i>n</i>	número de agregação
nm	nanômetro (1×10^{-9} m)
pH	potencial hidrogeniônico
pK_a	[= - log <i>c</i> (H ⁺)]definida como o negativo do logaritmo da constante de acidez
p.f.	ponto de fusão
ppm	parte por milhão
R	constante dos gases ideais
Rf	fator de retenção
RMN de ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ¹³ C	ressonância magnética nuclear de ¹³ C
RS	Rio Grande do Sul
<i>s</i>	simpleto
D.P.	desvio padrão
<i>T</i>	temperatura termodinâmica (Kelvin)
<i>t</i>	triplete
TNT	trinitrotolueno
TIPS-Cl	cloreto de triisopropilsilano
UV-vis	ultravioleta-visível
v/v	volume/volume
W	watts
X_{cmc}	fração molar de cmc
<i>Z</i>	monômero anfifílico
Z_n	agregados de tamanho variável
Å	ångström (1×10^{-10} m)
λ_{max}	comprimento de onda máximo
ΔG_m^o	variação da energia livre de Gibbs
ϵ_{max}	absortividade molar máxima

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 CIANETO.....	33
2.1.1 História e Toxicidade	33
2.1.2 Métodos de Mensuração de CN⁻	34
2.2 DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA DETECÇÃO DE ÂNIONS EM SOLUÇÃO.....	35
2.2.1 Quimiossensores Ópticos Baseados em Reações Ácido-Base	37
2.2.2 Quimiodosímetros	40
2.2.3 Unidades de Sinalização Baseados em Azocorantes	44
2.2.4 Unidades de Sinalização Baseados em Iminas	47
2.3 SINTESE POR UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS.....	47
2.4 SOBRE O USO DE MEIO MICELAR EM SISTEMA DE DETECÇÃO EM SISTEMA AQUOSO.....	50
2.4.1 Detecção Aniônica em Meio Micelar	54
3 OBJETIVOS	57
3.1 OBJETIVO GERAL.....	57
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	57
4 METODOLOGIA	59
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.2 SÍNTESES.....	60
4.2.1 1-Nitropireno (8)	60
4.2.2 1-Aminopireno (9)	60
4.2.3 4-(Piren-1-ilimino)metilfenol (1a)	61

4.2.4 4-(Triisopropilsililoxi)benzaldeído (11).....	62
4.2.5 4-[(Triisopropilsilil)oxi]fenilmetilenopiren-1-amino (4)....	62
4.2.6 4-(4-Nitrofenil)diazenil-1-naftol (2a).....	63
4.2.7 4-(4-Nitrofenil)diazenil-1-[(triisopropilsilil)oxi]naftil (5)...	64
4.2.8 1-(4-Nitrofenil)diazenil-2-naftol (3a).....	65
4.2.9 1-(4-Nitrofenil)diazenil-2-[(triisopropilsilil)oxi]naftol (6)...	66
4.3 PREPARAÇÕES DE SOLUÇÕES.....	66
4.3.1 Preparação de Solução Estoque.....	66
4.3.2 Preparação de Soluções para Ensaio Visuais e Titulações....	67
4.4 ENSAIOS VISUAIS E TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS.....	67
4.5 AVALIAÇÃO DO pK_a DOS COMPOSTOS 1a , 2a e 3a EM ÁGUA E MEIO MICELAR.....	68
4.6 PROCEDIMENTO PARA ACOMPANHAMENTO DAS REAÇÕES POR ESPECTROMETRIA DE RMN DE 1H	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	71
5.2 APLICAÇÃO DOS COMPOSTOS EM ESTRATÉGIAS DE DETECÇÃO CROMOGÊNICAS DE ESPÉCIES ANIÔNICAS.....	81
5.2.1 Estratégia de Detecção Aniônica do Tipo Ácido-Base.....	81
5.2.1.1 Aplicação do composto 1a para a detecção de ânions em DMSO, DMSO/água e CTABr/água.....	81
5.2.1.2 Aplicação do composto 2a para a detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água.....	87
5.2.1.3 Aplicação do composto 3a para a detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água.....	100
5.2.2 Estratégia de Detecção Aniônica por Quimiossímulo.....	108
5.2.2.1 Aplicação do composto 4 para a detecção de ânions em DMSO, DMSO/água e CTABr/água.....	108

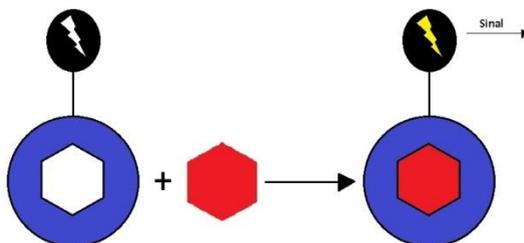
5.2.2.2 Aplicação do composto 5 para a detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água.....	112
5.2.2.3 Aplicação do composto 6 para a detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água.....	117
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	123
7 REFERÊNCIAS	125
ANEXOS	137

1 INTRODUÇÃO

Estudos e pesquisas realizadas algumas décadas atrás foram primordiais no desenvolvimento de receptores para reconhecimento de diferentes substratos, tendo como principal meio de interação as ligações não covalentes, ou intermoleculares, sendo que tais interações são estudadas em uma área atualmente conhecida como Química Supramolecular (Cram, 1988; Lehn, 1988; Pedersen, 1988). Dentro da Química Supramolecular encontram-se, entre diversos campos do conhecimento, os dispositivos químicos, sistemas integrados hábeis para a execução de funções definidas mediante estímulos definidos. Os dispositivos podem ser supramoleculares, caso apresentem ligações intermoleculares como principal meio de interação, e moleculares, os quais, diferentemente do anterior, são constituídos de ligações covalentes (Anslyn, 2007; Lehn, 2006).

Por definição, dispositivos que possuem a capacidade de interagir com energia ou matéria produzindo um sinal que pode ser medido são denominados como sistemas de detecção. Um exemplo pode ser observado na **Figura 1** (Czarnik, 1993), no qual um substrato (vermelho) interage com o dispositivo sinalizador (azul) gerando um sinal que pode ser medido. Quanto aos dispositivos supramoleculares e moleculares, quando há uma interação reversível entre o dispositivo e o analito gerando um sinal que pode ser medido, esse dispositivo é denominado quimiossensor e quando há uma interação química irreversível, entre o dispositivo e um analito específico, refletindo em um sinal de resposta cumulativo que é proporcional à concentração do analito, este dispositivo recebe a denominação de quimiodosímetro (Pal *et al.*, 2014).

Figura 1. Representação geral de um dispositivo sinalizador (azul) que ao interagir com um substrato (vermelho) emite um sinal que pode ser medido.



Pesquisas realizadas nos últimos anos objetivaram o desenvolvimento de quimiossensores e quimiodosímetros para diferentes espécies químicas, tais como: espécies neutras, que não possuem carga, como no caso do explosivo trinitrotolueno (TNT) que pode ser detectado em forma de gás por fluorescência (Yang *et al.*, 1998); espécies catiônicas, que são deficientes em elétrons, como no caso do Ca^{+2} que é relacionado à dureza da água e pode ser detectado pela complexação com um éter-coroa passando de incolor para laranja (Takagi *et al.*, 1977); e espécies aniônicas, que são negativamente carregadas, como no caso do cianeto (CN^-) que quando ingerido em baixas concentrações (ppm) pode ser fatal e pode ser detectado pela interação covalente com o quimiodosímetro alterando o aspecto da solução em que se encontra de incolor para vermelha (Hong *et al.*, 2013).

Os quimiossensores cromogênicos são comumente utilizados em reações ácido-base como indicadores de pH, tomando-se como exemplo a fenolftaleína, que na presença de determinada concentração do ânion hidróxido (OH^-) é desprotonada e tem uma ligação O-C quebrada, absorvendo assim um sinal óptico na região de 552 nm. Pode-se utilizar como exemplo também o alaranjado de metila, que é utilizado especificamente para indicar o pH de soluções com caráter ácido. Devido ao seu pK_a 3,47 em água a 25 °C as soluções deste composto possuem duas diferentes cores dependendo do pH do meio: em pH abaixo de 3,1 é vermelha e acima de 4,4 torna-se amarela. Esse efeito óptico da molécula para caracterizar o pH pode ser considerado como um teste rápido, de baixo custo e confiável (caso não se precise determinar um pH específico), pois dispensa o uso de equipamentos como um pHmetro. Outros quimiossensores com a mesma função

também podem ser citados como o azul de metileno e azul de bromotimol, onde ambos compostos alteram sua coloração dependendo da concentração de OH^- ou H^+ presentes nas soluções, pois de acordo com isso serão eles desprotonados ou protonados, respectivamente (Czarnik, 1993; Sandberg *et al.*, 1972).

Os maiores desafios no desenvolvimento de quimiossensores aniônicos são a seletividade por determinado ânion, a sensibilidade na detecção e a aplicabilidade do sistema em meio aquoso. Alguns pesquisadores vêm buscando aprimorar as técnicas de detecção de ânions em solução, pois muitas dessas metodologias utilizam solventes orgânicos e compostos insolúveis em água, o que tornam pouco viáveis as aplicações. Um dos caminhos tomados para facilitar a aplicação, deixando de lado solventes orgânicos e utilizando água como solvente envolve a utilização de surfactantes. Esse propósito busca solubilizar em água compostos que são insolúveis e também estabilizar os quimiossensores após a interação com o ânion, pois as moléculas ficam dispostas no interior das micelas e quando interagem com os ânions sofrem pouca ou nenhuma influência das moléculas de água (Jamkratoke *et al.*, 2011). Outras opções podem ser escolhidas também, como no caso do trabalho de Nandi *et al.* (2014), que utilizou um polímero de etil(hidroxi)etil celulose, modificado com um quimiossensor aniônico cromogênico e fluorogênico, para a formação de filmes, que apresentaram aplicabilidade em meio aquoso, sensibilidade e seletividade para detecção de CN^- na mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) (Nandi *et al.*, 2014).

Um dos problemas enfrentados atualmente envolve a contaminação de recursos hídricos por substâncias tóxicas, ocasionados pelo desenvolvimento acelerado e descontrolado da Era Industrial, sem qualquer preocupação direta com o impacto da poluição sobre o meio ambiente. Dentre estas substâncias tóxicas se encontram diferentes tipos de ânions, entre eles o CN^- que em concentrações muito baixas como 4,6-15 mg (CN^-) kg^{-1} pode ser letal para o ser humano e para muitos outros seres vivos (Feldman *et al.*, 1990). A poluição por CN^- resulta dos resíduos da metalurgia, mineração, fabricação de polímeros como o náilon e os plásticos acrílicos, além de estar presente ou se formar a partir de reações de hidrólise em alguns tipos de sementes de frutas e em determinadas raízes, como a mandioca mencionada anteriormente (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008). A utilização de meios práticos, de baixo custo e confiáveis de detecção de analitos tem tomado grande importância em uma geração que se encontra responsável por tratar

resíduos gerados. Os métodos analíticos mais recentes para a detecção de CN^- utilizam a técnica de voltametria, baseada na reação de oxidação do mercúrio que acontece no eletrodo com a formação imediata de um íon solúvel, sendo que dessa forma a resposta voltamétrica é proporcional à concentração do CN^- . Porém, estes métodos possuem restrições quanto à seletividade e à preparação das amostras (Seffrin *et al.*, 2008).

A seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos a serem abordados nesta dissertação. Inicialmente, aspectos referentes à química do CN^- serão comentados. Na sequência, os dispositivos ópticos de detecção de analitos aniônicos serão discutidos, com ênfase nas estratégias do tipo ácido-base e nos quimiosímetros. A química dos azocorantes e corantes com pontes imínicas, assim como a utilização de radiação na faixa de micro-ondas em síntese orgânica são assuntos que serão também discutidos. Finalmente, os aspectos relacionados à formação de sistemas micelares, assim como a sua aplicação no desenvolvimento de sistemas ópticos de detecção em meio aquoso, serão apresentados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIANETO

2.1.1 História e Toxicidade

Existem inúmeras espécies químicas que são tóxicas não só para o ser humano como para outros seres vivos, entre tantas se encontra o CN^- . Estudos relacionados à toxicidade do CN^- , baseados em casos de mortalidade e morbidade, mostram que pequenas quantidades dessa espécie podem ser muito perigosas para o ser humano, sendo que a concentração letal é de 3 mg L^{-1} de sangue em alguns casos (Hall *et al.*, 1986) e de 15 mg kg^{-1} de massa corporal em outros, podendo variar para cada indivíduo. O CN^- produz um envenenamento intracelular pela sua ligação ao Fe^{+3} da enzima citocromo-oxidase, fazendo com que haja uma inibição da atividade dessa enzima e conseqüentemente levando a um metabolismo anaeróbico, ou seja, sem utilização de oxigênio (Feldman *et al.*, 1990).

Pesquisas realizadas em ratos comprovam que o CN^- pode matar em cerca de cinco minutos, com uma taxa de mortalidade de aproximadamente 50%. Observou-se também que todos os sobreviventes apresentaram sinais clínicos após a exposição, sendo que 75% deles apresentaram dificuldades em respirar e cansaço (Hall *et al.*, 1986). Outros sinais clínicos apresentados também são tosse forte, sangramento por mucosas, tremores e descoordenação motora. Os antídotos mais conhecidos para tratar a intoxicação por CN^- são nitrito de sódio, hidroxicoalamina, nitrito de amila e tiosulfato de sódio (Hall *et al.*, 1986; Sweeney *et al.*, 2014). O caso mais recente de intoxicação por cianeto foi no incêndio da boate Kiss em janeiro de 2013, Santa Maria (RS), em que os poucos sobreviventes foram tratados com hidroxicoalamina e mesmo assim ficaram com graves sequelas (Leite *et al.*, 2013).

A introdução do CN^- no meio comercial ocorreu mais de um século atrás e desde então tem sido utilizado em diversas áreas de indústria, sendo que a mineração é uma das atividades industriais que usa uma quantidade significativa de cianeto cerca de 20% da produção total. O CN^- encontra-se entre os reagentes mais comuns utilizados para melhorar a eficiência da separação por flotação de metais cujo minério contém sulfeto, particularmente sulfetos de ferro e zinco. Atualmente essa prática está sendo extinta, porém a indústria clandestina do ouro

ainda é responsável por utilizar grandes quantidades de cianeto de sódio (NaCN) em soluções para extração do ouro (Guo *et al.*, 2014; Logsdon *et al.*, 1999; Mudder *et al.*, 2004).

A fabricação de adiponitrila, um precursor da fabricação de nylon, utilizou grandes quantidades de CN⁻ ao final da Segunda Guerra, devido ao aumento exponencial do consumo do nylon para produção de roupas. Essa síntese ocorre pela reação entre 1,4-dicloro-2-butadieno e NaCN, seguido de uma hidrogenação catalítica para gerar 1,6-diaminohexano e subsequentemente por hidrólise resulta em ácido adípico, que quando polimerizado se torna o nylon (Dash *et al.*, 2009; Musser, 2000).

Em alguns lugares do mundo o CN⁻ é utilizado para a pesca; nas Filipinas, as estimativas apontam que 70-90% das pescarias realizadas utilizam CN⁻. Nesse caso, os mergulhadores (sem equipamento adequado) vão aos recifes de coral e aplicam o CN⁻ para que peixes raros saiam de suas tocas e possam ser capturados facilmente e vendidos por alto preço. Até mesmo na pesca para consumo o CN⁻ é utilizado, sendo que após a captura os peixes são “enxaguados” com água corrente por 48 h antes de serem consumidos (Dzombak *et al.*, 2005).

O CN⁻ também está presente naturalmente em alguns tipos de fungos, insetos, algas e plantas alimentícias como milho, maçã, batata-doce, pãoço e mandioca. Estas plantas armazenam o CN⁻ em seus tecidos após a absorção de solos contaminados ou mesmo pela própria hidrólise de proteínas, e o nível pode aumentar significativamente com o uso de alguns pesticidas (Barceloux, 2009; Jones, 1998; Zagrobelny *et al.*, 2008). No caso da mandioca, os glicosídeos cianogênicos da planta são hidrolisados na fermentação para remoção do amido e fibras, gerando também CN⁻, e o suco da fermentação juntamente com cascas e demais rejeitos são descartados e absorvidos pelo solo, o que aumenta a concentração de CN⁻ no local e posteriormente em novas plantações (Patrick *et al.*, 2011).

2.1.2 Métodos de Mensuração de CN⁻

Com o passar do tempo, muitos métodos de análise foram desenvolvidos para avaliar níveis de CN⁻ em diferentes fontes (cigarro, sangue, urina, bebidas, ar, etc). Dentre esses se encontram os métodos ópticos, que incluem detecção visual, espectrofotometria de UV-vis, fluorometria, quimioluminescência, absorção atômica, métodos eletroquímicos como amperometria e potenciometria, espectrometria de massas e cromatografia gasosa. Os métodos de mensuração por

equipamentos analíticos são de relativamente alto custo, porém sensíveis e precisos. Contrapostos a isso, os novos métodos de quantificação de CN⁻ por avaliação óptica se mostram potencialmente tão eficientes quanto os anteriores, com a vantagem de serem viáveis financeiramente, sendo mais simples e práticos (Li *et al.*, 2014b; Ma *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2015).

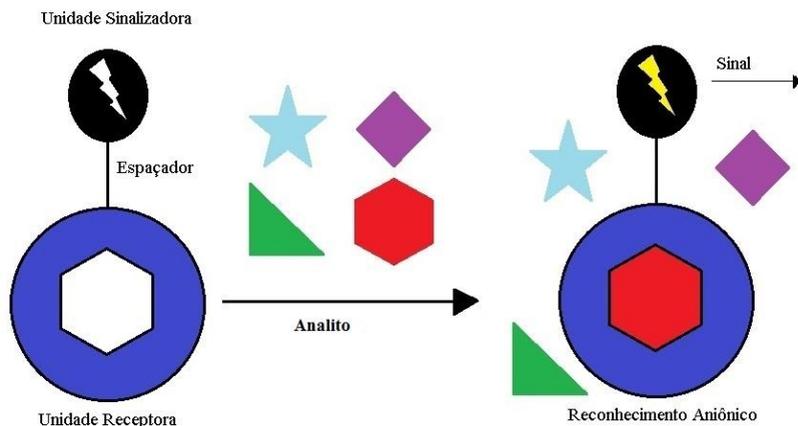
2.2 DISPOSITIVOS ÓPTICOS PARA DETECÇÃO DE ÂNIONS EM SOLUÇÃO

Como mencionado anteriormente, o desenvolvimento de pesquisas relacionadas à síntese e utilização de quimiossensores vem crescendo há mais de três décadas, sendo que são utilizados não só como sensores de íons, mas também de espécies neutras (Hong *et al.*, 2013; Nicoletti *et al.*, 2014; Takagi *et al.*, 1977; Wiskur *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 1998).

Um quimiossensor pode ser definido como um sistema químico, de natureza molecular ou supramolecular e de origem abiótica, que sinaliza a presença de matéria ou energia, transmitindo um sinal que pode ser medido. Esses sistemas podem absorver um sinal óptico na região do espectro eletromagnético visível, que varia de 400 a 700 nm, recebendo a denominação de *quimiossensores cromogênicos*. Os quimiossensores podem ser também *fluorogênicos*, os quais emitem resposta óptica quando excitados utilizando-se luz de determinados comprimentos de onda que podem variar para cada composto. A alteração do sinal óptico de absorção/emissão de radiação pelo cromóforo/fluoróforo pela interação com o analito pode ser relacionada a diversos eventos físico-químicos, como a transferência eletrônica fotoinduzida (TEF), transferência de carga, mudanças no microambiente do quimiossensor, bem como alterações de pH ou polaridade do meio (Czarnik, 1993; Ward, 1997).

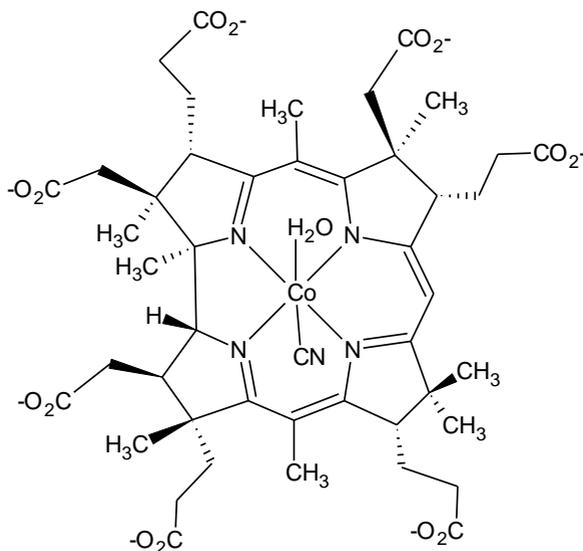
Basicamente, um quimiossensor cromogênico ou fluorogênico é um sistema composto por uma unidade receptora, ou de reconhecimento do analito, ligada por um espaçador ou diretamente a uma unidade sinalizadora. O sinal de resposta da interação com o analito irá se diferenciar de acordo com as características do espaçador, do grupo de interação aniônica e da unidade sinalizadora, conforme representado na **Figura 2** (Suksai *et al.*, 2003; Wenzel *et al.*, 2012; Wiskur *et al.*, 2001).

Figura 2. Representação geral para o funcionamento de um quimiossensor cromogênico ou fluorogênico seletivo para um determinado analito.



Alguns anos atrás, Zelder *et al.* desenvolveram um quimiossensor cromogênico, o ácido aquocianocobirínico (**Figura 3**), para a detecção de CN^- em um extrato de mandioca brava. A absorvância máxima no UV-vis do composto foi de 530 nm (coloração alaranjada) em água e após a adição do CN^- seu comprimento de onda máximo (λ_{max}) deslocou para 580 nm (cor violeta), sendo que para os demais ânions estudados não houve alteração na cor, ocorrendo seletividade aniônica. De acordo com os autores, a mudança na cor ocorreu devido à substituição da molécula de água ligada ao Co por um ânion CN^- (Männel-Croisé *et al.*, 2009).

Figura 3. Estrutura molecular do ácido aquocianocobirínico.

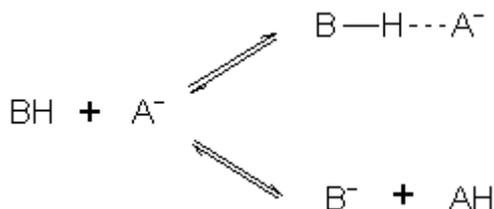


Serão abordados mais precisamente nas seções seguintes exemplos recentes de quimiossensores do tipo ácido-base, cromorreagentes e quimiodosímetros.

2.2.1 Quimiossensores Ópticos Baseados em Reações Ácido-Base

Os quimiossensores que apresentam em sua estrutura molecular grupos como OH, NH e SH, com os quais os ânions podem interagir por transferência de hidrogênio ou por meio de ligação de hidrogênio (LH) atuam como sistemas do tipo ácido-base, que podem ser representados no **Esquema 1** (Boiocchi *et al.*, 2004; Marini *et al.*, 2010).

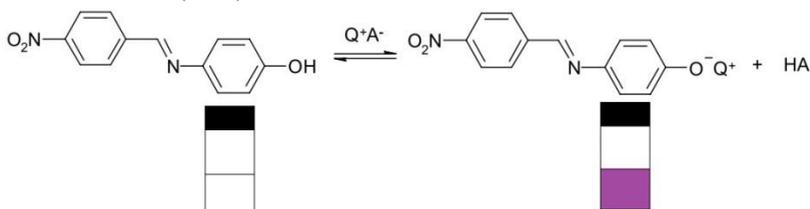
Esquema 1. Representação geral para a interação aniônica por LH e por remoção de próton, sendo que BH é o composto protonado, A^- é o ânion, B^- representa o composto desprotonado e AH o ácido conjugado.



Diversas pesquisas nos últimos anos podem ser mencionadas utilizando esse tipo de reação entre quimiossensor e ânion, variando de ânions pequenos como o íon fluoreto a ânions maiores como glifosato (Machado *et al.*, 2014; Minami *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2014).

Recentemente, o 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenol foi utilizado como um quimiossensor cromogênico por meio de uma estratégia do tipo ácido-base. A solução do composto em acetonitrila é incolor e quando interage com ânions mais básicos como F^- e CN^- se torna colorida (**Figura 4**) devido à remoção do próton do grupo OH gerando um fenolato ($Ar-O^-$), o que leva ao aumento da conjugação eletrônica do sistema fazendo-o alterar sua absorção de luz (Nicoleti *et al.*, 2012).

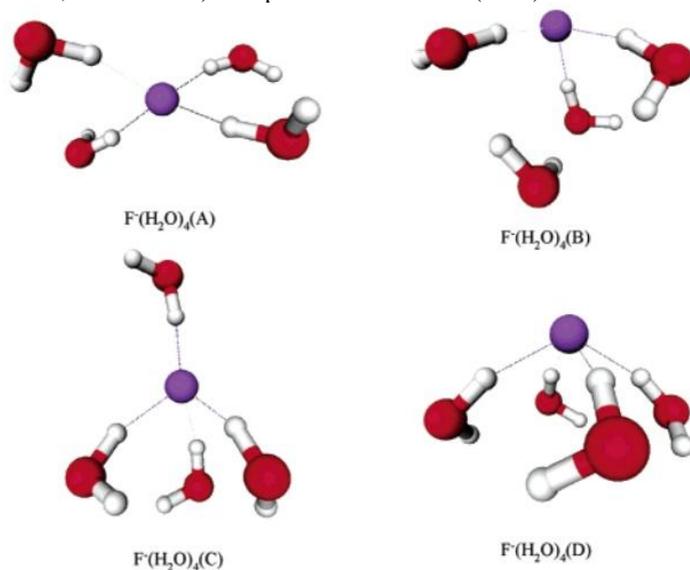
Figura 4. 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenol protonado (transparente) e desprotonado (violeta) pela interação com CN^- ou F^- em acetonitrila. Adaptado de Nicoleti *et al.* (2012).



Destaca-se ainda que a seletividade do CN^- sobre F^- foi alcançada com a adição de água ao sistema, pois de acordo com Zhan *et al.* (2004), devido à alta energia de hidratação do F^- (-465 kJ mol^{-1}), na

presença de água o ânion é fortemente solvatado (rodeado) por moléculas de água que formam aglomerados (*clusters*) estáveis de fórmula $F(H_2O)_n$, com n podendo ser igual ou maior que 4, como pode ser visualizado no **Figura 5**. Isso torna muito mais difícil a ação do F^- como base ou nucleófilo, enquanto o CN^- , por apresentar energia de hidratação menor (-295 kJ mol^{-1}), fica relativamente livre para atuar como base ou nucleófilo (Zhan *et al.*, 2004).

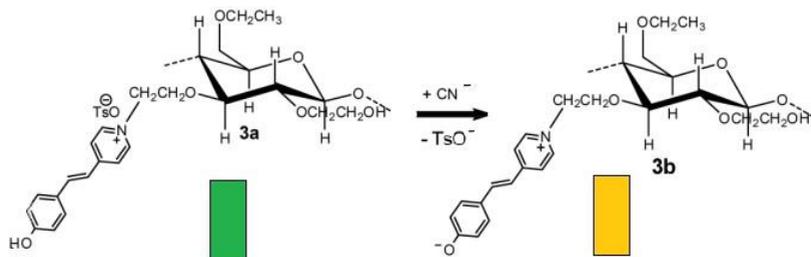
Figura 5. Possíveis estruturas encontradas, propostas por Zhan *et al.*(2004), para a solvatação do F^- (roxo) por LHs com quatro moléculas de H_2O (H=branco, O=vermelho). Adaptado de Zhan *et al.* (2004).



Assim como mencionado anteriormente, a busca pelo aprimoramento na detecção de analitos em solução tem o objetivo de tornar o processo mais prático, de baixo custo e sensível. Com isso, surgem novas estratégias para esse tipo de análise, como quimiossensores fixados em matrizes poliméricas. Um exemplo recente dessa nova proposta envolve a funcionalização da etil(hidroxi)etilcelulose com a merocianina de Brooker (**Figura 6**) com o objetivo de criar filmes, semelhantes aos usados para mensurar pH, para a detecção de CN^- em água, com baixos limites de detecção, sendo $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ como ensaio cromogênico e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ pela

técnica de emissão de fluorescência. Nesse mesmo trabalho, aplicou-se a fita para medir a concentração de CN^- em uma mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*) colhida na região sul do Brasil, cuja concentração média encontrada foi de 132 mg kg^{-1} para o método cromogênico e de $109,3 \text{ mg kg}^{-1}$ pelo método de fluorescência (Nandi *et al.*, 2014).

Figura 6. Resposta visual pela interação entre o polímero funcionalizado com a merocianina de Brooker protonada (verde) e após a interação com uma solução extraída da mandioca que contém CN^- (amarelo). Adaptado de Nandi *et al.* (2014).

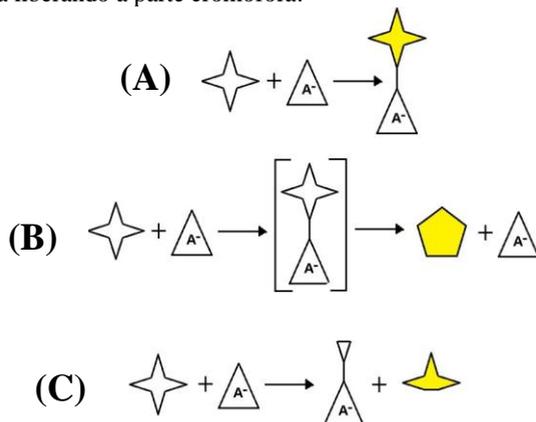


2.2.2 Quimiodosímetros

Diferentemente dos quimiossensores, os quimiodosímetros envolvem uma transformação química irreversível entre a molécula sinalizadora e um analito específico, refletindo-se em uma resposta cumulativa proporcional à concentração do analito (Kai *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2014; Pal *et al.*, 2014).

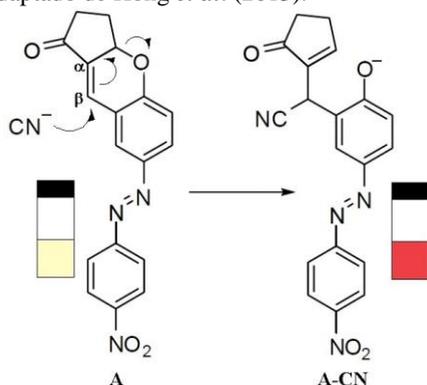
A **Figura 7** ilustra de maneira esquemática o funcionamento de três tipos de quimiodosímetros aniônicos. No caso (A), o quimiodosímetro liga-se covalentemente ao ânion para formar o produto. No caso (B), o ânion atua como catalisador de uma reação química, alterando a estrutura molecular do quimiodosímetro. No terceiro tipo de quimiodosímetro (C), o ânion se liga covalentemente à parte não cromófora do quimiodosímetro liberando a parte cromófora que emitirá o sinal óptico. Nas três situações, os produtos finais são quimicamente diferentes dos iniciais, sendo que suas propriedades ópticas também serão diferentes, podendo-se determinar quantitativamente o ânion analisado pelo acúmulo de sinais ópticos emitidos (Martinez-Manez *et al.*, 2003; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

Figura 7. Representação esquemática de três tipos de quimiodosímetros: **(A)** interagindo por ligação covalente com o ânion (A^-); **(B)** o ânion atua como catalisador de uma reação; e **(C)** o ânion se liga de forma covalente à parte não cromófora liberando a parte cromófora.



Na detecção aniônica por ligação covalente entre ânion e quimiodosímetro existem diferentes trabalhos relacionados, principalmente para detecção do CN^- (Lin *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2013). Pode-se tomar como exemplo o trabalho de Hong *et al.* (2013), no qual o CN^- ataca nucleofílicamente o carbono β do quimiodosímetro **A** resultando em uma ligação covalente irreversível (**Figura 8**), por meio de uma adição do tipo Michael. Este tipo de reação ocorre entre um carbânion ou nucleófilo e compostos α,β -insaturados que podem ser representados de forma geral, para o caso de sistemas carbonilados, como $C_\beta=C_\alpha-C=O$ (Bergmann *et al.*, 2004; Manivannan *et al.*, 2014; Mather *et al.*, 2006). O quimiodosímetro **A** em solução de DMF:H₂O (1:1) apresenta coloração levemente amarelada absorvendo luz na região de 380 nm e após a interação com CN^- o composto gerado **A-CN** absorve luz em 500 nm apresentando cor vermelha (Hong *et al.*, 2013).

Figura 8. Reação do tipo Michael entre o nucleófilo CN^- e o carbono β do quimiossímulo **A** (levemente amarelo), resultando em um novo composto **A-CN** (vermelho). Adaptado de Hong *et al.* (2013).



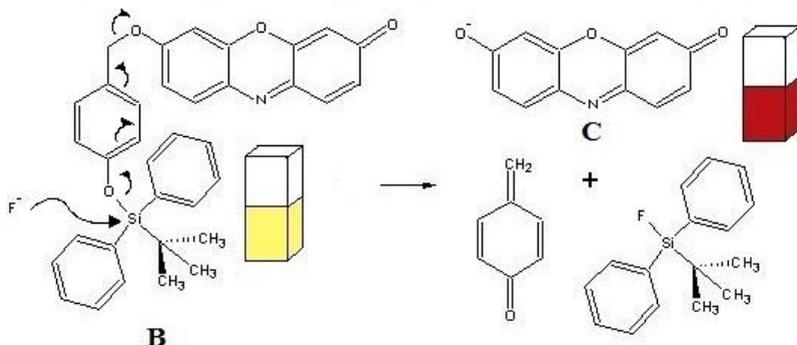
A detecção seletiva de F^- é uma tarefa desafiadora na química supramolecular. Além da desprotonação e LH convencional, uma das estratégias emergentes é o desenvolvimento de quimiossímulos baseados na reação de interação seletiva para F^- (Bhalla *et al.*, 2012; Duke *et al.*, 2010; Gale *et al.*, 2014; Rao *et al.*, 2010).

Abordagens mais relevantes partem da utilização de grupos protetores, ou seja, grupos que são utilizados para impedir que uma determinada reação ocorra em lugar indevido, podendo ser removidos após a reação requerida, facilmente e em alto rendimento, por um reagente específico (Buckland *et al.*, 2011). Os grupos protetores mais interessantes para a detecção de F^- possuem o silício como átomo de interação com o oxigênio fenólico do quimiossímulo e se fundamentam principalmente na clivagem da ligação Si-O em solventes orgânicos não hidroxilados, como acetonitrila e DMSO, usando a grande afinidade do F^- pelo Si (Cao *et al.*, 2012; Goswami *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014a; Li *et al.*, 2014c). Estes métodos geralmente mostram alta seletividade para F^- , e alguns desses sistemas são mesmo aplicáveis em água ou misturas de água com solventes orgânicos polares, mas exigem vários minutos ou até mesmo horas para gerar um sinal óptico como resposta. Portanto, o desenvolvimento de quimiossímulos mais eficazes para superar essas limitações representa ainda um desafio.

Um exemplo pode ser tomado com o trabalho de Kim *et al.* (2007), em que o ânion se liga covalentemente à parte não cromófora do quimiossímulo liberando a parte cromófora, ou seja, o F^- interage

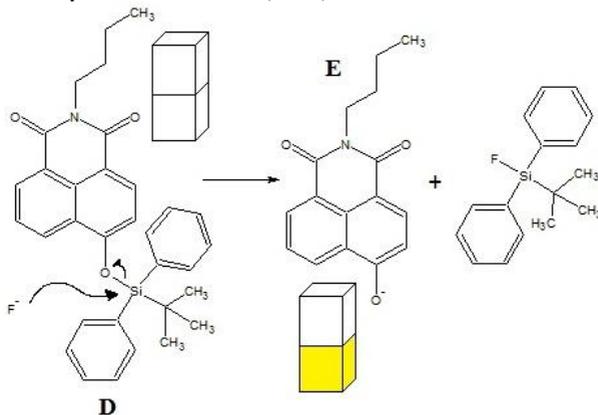
fortemente com o Si clivando a ligação Si-O do quimiodosímetro **B**, gerando assim um produto **C** de coloração rósea sob luz visível e de cor vermelha fluorescente sob luz ultravioleta (**Figura 9**). Além da parte cromófora liberada, pode-se perceber que o F⁻ permanece ligado ao Si formando um subproduto quimicamente estável (Kim *et al.*, 2007).

Figura 9. Reação irreversível entre o quimiodosímetro **B** e o ânion F⁻, no qual o ânion se liga covalentemente a parte não cromófora do quimiodosímetro liberando assim a parte cromófora **C** juntamente com um subproduto da ligação entre F⁻ e Si. Adaptado de Kim *et al.* (2007).



O sistema de Kai *et al.* (2014) é semelhante ao anterior, porém o quimiodosímetro **D** em solução de acetonitrila absorve luz na região de 361 nm (incolor em solução) e quando titulado com F⁻ o crescimento de uma banda em 471 nm é observado (solução amarela). De acordo com os autores isso ocorre pela interação do F⁻ com o Si do grupo protetor clivando a ligação Si-O e gerando a espécie **E** (fenolato) juntamente com outra composta pela ligação do F⁻ com o grupo protetor contendo Si como pode ser observado na **Figura 10**. Assim como no caso anterior, a ligação F-Si é quimicamente estável (Kai *et al.*, 2014).

Figura 10. Reação irreversível entre o quimiodosímetro **D** e o ânion F^- , no qual o ânion se liga covalentemente a parte não cromófora do quimiodosímetro liberando assim a parte cromófora **E** juntamente com um subproduto da ligação entre F^- e Si. Adaptado de Kai *et al.* (2014).

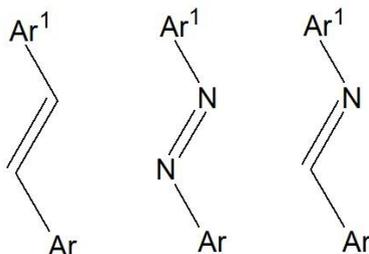


2.2.3 Unidades de Sinalização Baseadas em Azocorantes

Os azocorantes são utilizados por serem compostos de fácil preparação e com alta absorvidade molar. Devido a uma transferência de carga intramolecular suas bandas de absorção na região do visível dependem da combinação de grupos elétron-doadores e elétron-retiradores (Kim *et al.*, 2001; Zakerhamidi *et al.*, 2012).

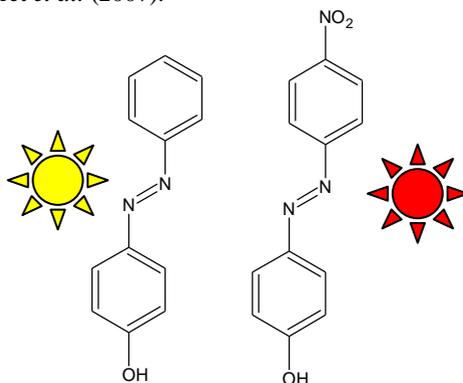
Os corantes geralmente são caracterizados por possuírem uma conjugação eletrônica de elétrons π , sendo que grande parte deles é constituído de ligações duplas entre carbonos (C=C), nitrogênios (N=N) e carbono-nitrogênio (C=N), atuando como pontes conjugadas entre grupos aromáticos, conforme representado na **Figura 11** (Marder *et al.*, 2008). Os corantes são utilizados em diversas áreas da indústria, principalmente alimentícia, de tintas e têxtil. Na indústria têxtil, cerca de 70 % dos compostos utilizados pra tingir tecidos são azocorantes, pois a estabilidade química desses compostos é alta quando em contato com luz, calor, umidade e produtos de limpeza, como também são escolhidos por possuírem um grau de cor geralmente mais elevado, ou seja, pouca quantidade de azocorante pode colorir bastante tecido com um tom relativamente forte (Guaratini *et al.*, 2000; Vandevivere *et al.*, 1998).

Figura 11. Representação geral das ligações químicas que caracterizam alguns corantes. A estrutura **A** representa um estilbeno, **B** um azocomposto e **C** uma imina, sendo que Ar e Ar¹ são grupos arilas que podem ser iguais ou diferentes entre si.



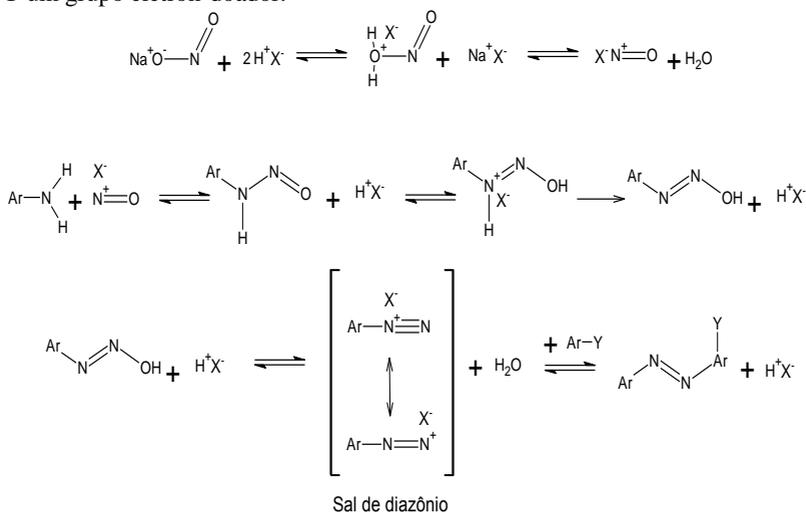
Em sua grande maioria, os azocorantes são moléculas que possuem uma ponte do tipo azo (N=N) entre dois grupos aromáticos, geralmente, onde um dos grupos possui o sítio de interação e o outro é responsável pela resposta óptica dessa interação. A inserção de grupos elétron-retiradores ou elétron-doadores é realizada para promover alteração na geometria e/ou conjugação eletrônica da molécula, ocorrendo assim uma alteração visual na cor da molécula (**Figura 12**). O sistema π -conjugado causa uma absorção eletrônica forte na região eletromagnética do UV-vis (Barrett *et al.*, 2007).

Figura 12. Exemplo da diferença de coloração entre dois azocompostos. Sem substituinte nitro (amarelo) e com grupo nitro na posição *para* (vermelho). Adaptação de Barret *et al.* (2007).



Na literatura é possível encontrar diferentes formas para sintetizar azocorantes, porém a rota mais utilizada atualmente é a mostrada no **Esquema 2**, no qual uma amina aromática reage com o íon nitroso (NO^+) formado a partir da reação entre um ácido forte (HX) e nitrito de sódio (NaNO_2) em temperaturas próximas de 0°C , formando o que se chama de sal de diazônio ($\text{Ar-N}_2^+\text{X}^-$). Em seguida, o sal de diazônio interage com os elétrons π na orientação (*orto* e *para*) onde há maior densidade de carga do segundo composto aromático substituído com um grupo elétron-doador (Ar-Y). Essa reação é denominada de substituição eletrofílica aromática. Como produto final obtém-se o azocorante (Harvey *et al.*, 2007; Hunger *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2003). A síntese dos azocorantes por meio da formação de sais de diazônio mostra um rendimento geralmente elevado e tempo reduzido de reação. Uma das desvantagens do processo é que, dependendo dos compostos utilizados, pode ocorrer a formação de mais de um produto se houver a possibilidade de formar produtos de substituição com orientações *orto* e *para*. Nestes casos, os produtos deverão ser separados posteriormente ou faz-se necessária uma etapa prévia de proteção para orientar a substituição eletrofílica para apenas uma das posições (Hagbreen *et al.*, 1998).

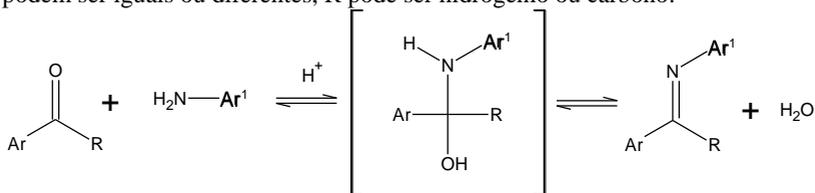
Esquema 2. Esquema de reação para formação de azocorante proposto por Hunger *et al.* (2000), por meio da formação de sal de diazônio seguido de uma substituição eletrofílica aromática, sendo Ar um grupo aril, HX um ácido forte e Y um grupo elétron-doador.



2.2.4 Unidades de Sinalização Baseadas em Iminas

Como mencionado anteriormente, os corantes podem ser caracterizados basicamente por três tipos de ligações químicas, entre elas as ligações imínicas (**Figura 11C**). As iminas são produtos da condensação da amônia ou de uma amina primária com uma cetona ou um aldeído. O mecanismo de formação de um corante com imina, de maneira simplificada, começa com a interação do par eletrônico disponível do nitrogênio da amina com o carbono eletrofílico da carbonila do aldeído ou cetona, formando uma espécie intermediária instável. Na sequência, o intermediário tetraédrico perde uma molécula de água para conduzir à formação da imina. Em muitos casos, a reação requer um catalisador ácido, conforme mostrado no **Esquema 3**. A formação de iminas é favorecida quando existe conjugação da ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N) com algum substituinte, tipicamente grupos arila, tornando-a relativamente estável (Dömling *et al.*, 2000).

Esquema 3. Esquema de reação para formação de imina proposto por Dömling *et al.* (2000), por meio da condensação de uma amina primária aromática com uma acetona ou aldeído. Onde Ar e Ar¹ são grupos arilas que podem ser iguais ou diferentes, R pode ser hidrogênio ou carbono.



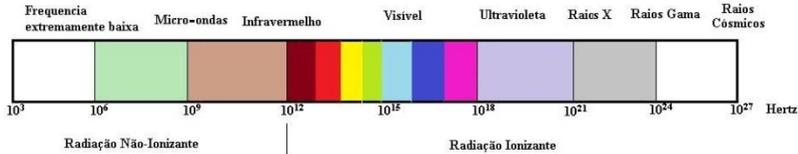
2.3 SÍNTESE POR UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

O uso da radiação na região de micro-ondas passou a fazer parte da química quando Gedye *et al.* e Giguere *et al.*, em 1986, demonstraram de forma independente, que com o uso de micro-ondas ocorria uma notável redução no tempo de reação e melhora nos rendimentos das reações estudadas por eles, embora não tenha havido um controle da pressão no estudo daqueles processos (Gedye *et al.*, 1986; Giguere *et al.*, 1986; Kappe, *et al.*, 2013).

As radiações eletromagnéticas na faixa das micro-ondas são consideradas não ionizantes e se situam no espectro eletromagnético

entre a região de infravermelho e as ondas de rádio, possuindo uma frequência que varia de 0,3 a 300 GHz (**Figura 13**), o que equivale a comprimentos de onda entre 1 mm e 1 m (Zlotorzynski, 1995).

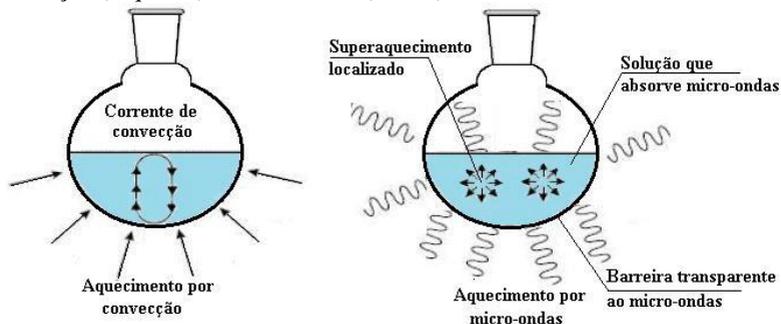
Figura 13. Divisão do espectro eletromagnético: raios cósmicos $\approx 10^{27}$ Hz, raios gama $\approx 10^{24}$ Hz, raios X $\approx 10^{21}$ Hz, ultravioleta $\approx 10^{18}$ Hz, visível de 10^{12} a 10^{18} Hz, infravermelho $\approx 10^{11}$ Hz e micro-ondas $\approx 10^9$ Hz.



Durante a Segunda Guerra Mundial os britânicos desenvolveram um dispositivo que denominaram como magnetron, que era a parte principal do RADAR (Radio Detection And Ranging), o qual era utilizado para detectar aviões inimigos. Foi observado que essa forma de radiação gerava calor e assim, logo ao fim da guerra, Percy L. Spencer aprimorou essa tecnologia para desenvolver em 1945 o primeiro forno de micro-ondas para o aquecimento de alimentos (Sanseverino, 2002).

As moléculas colocadas sob radiação de micro-ondas absorvem essa energia sem sofrerem qualquer alteração em sua estrutura, sendo que essa energia faz com que haja uma rotação de íons e dipolos causando atrito, que produz calor com aumento de temperatura de até $10\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Na radiação na faixa de micro-ondas, a transferência de energia não é realizada por condução ou convecção, mas sim pela perda dielétrica, portanto o aquecimento de soluções ocorre de dentro para fora como observado na **Figura 14** (Bougrin *et al.*, 2005; Surati *et al.*, 2012).

Figura 14. Representação da diferença do aquecimento de um sistema por convecção (esquerda) e micro-ondas (direita).



Ultimamente, a combinação de dois fatores pode ser diretamente relacionada à chamada química verde, as reações químicas sem utilização de solventes orgânicos e reações que produzam poucos resíduos. Partindo desse princípio da química verde, as reações químicas realizadas usando-se radiação na faixa de micro-ondas vêm tomando grande importância, pois muitas podem ser realizadas sem solventes e possuem um alto grau de rendimento e formação de poucos subprodutos, o que facilita a purificação dos produtos desejados (Ravichandran *et al.*, 2011; Tagliapietra *et al.*, 2015).

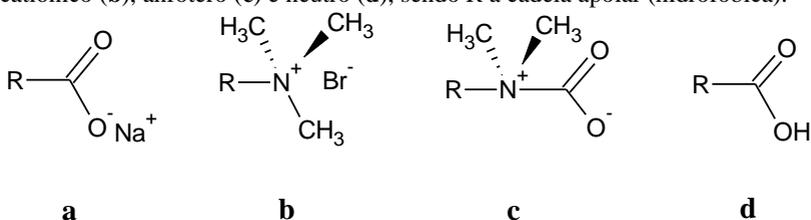
Estudos recentes de Lidström *et al.* (2001) e Surati *et al.* (2012) apresentam a comparação entre as reações químicas realizadas por métodos tradicionais, como por exemplo, aquecimento por refluxo, e metodologias usando radiação de micro-ondas, mostrando que essa última leva a rendimentos maiores, em menor tempo e com maior pureza de produto final. Como um exemplo, a obtenção de álcool benzílico pela hidrólise do cloreto de benzila em condições de refluxo em meio aquoso requer cerca de 30 min e com a utilização de micro-ondas este tempo é reduzido para 3 min. Outra reação com o tempo reduzido bruscamente é a de oxidação do tolueno para ácido benzoico, que por método tradicional dura em média de 10-12 h sob refluxo e com baixos rendimentos, em torno de 20 %. Usando-se radiação de micro-ondas, o tempo de reação diminui para 5 minutos com rendimento de 40 % (Lidström *et al.*, 2001; Surati *et al.*, 2012).

2.4 SOBRE O USO DO MEIO MICELAR EM SISTEMAS DE DETECÇÃO EM SISTEMAS AQUOSOS

A dificuldade da utilização de compostos orgânicos lipofílicos em meio aquoso vem fazendo com que técnicas de solubilização sejam aprimoradas e, entre as mais eficientes, merece ser citada a utilização de surfactantes ou detergentes.

As micelas são agregados formados por moléculas anfifílicas que geralmente são denominadas de surfactantes ou detergentes, ou seja, são moléculas que possuem uma cadeia hidrofóbica (porção apolar com boa afinidade por moléculas apolares, como o óleo) e um grupo hidrofílico (porção polar com boa afinidade por moléculas polares, como a água), que acima da concentração micelar crítica (CMC) formam estruturas estáveis (Nazar *et al.*, 2010). A formação de micelas é resultado de uma complexa interação entre as forças repulsivas fracas não direcionais e efeitos solvofóbicos (interação de solvente polar com soluto não polar). Os agregados micelares são espécies dinâmicas de curta duração que rapidamente desmontam e remontam. Apenas a forma e o número de agregação médios das micelas podem ser determinados (Kellermann *et al.*, 2004). Existem basicamente dois tipos de surfactante, os iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e os neutros (**Figura 15**) (Bunton *et al.*, 1991).

Figura 15. Exemplos de estruturas moleculares de surfactantes, aniônico (**a**), catiônico (**b**), anfótero (**c**) e neutro (**d**), sendo R a cadeia apolar (hidrofóbica).



A primeira visualização em tempo real da formação de micelas foi documentada por Bellare *et al.* (1988), tendo sido verificado o formato esférico e o diâmetro médio micelar formado por surfactantes iônicos (Bellare *et al.*, 1988). As propriedades de formação de sistemas micelares são determinadas pelo equilíbrio entre monômeros anfifílicos (Z) e agregados de tamanho variável (Z_m). Assumindo a idealidade

termodinâmica, pode ser representado por um conjunto de constantes de equilíbrio, conforme a **Equação 1** (Tanford, 1974).

$$K_m = [Z_m]/[Z]^m \quad (1)$$

A determinação de parâmetros termodinâmicos de surfactantes não iônicos através da CMC é menos complexa, em comparação com os surfactantes iônicos, devido à vinculação dos contraíons para as micelas carregadas em último caso. A equação de van't Hoff pode ser utilizada para avaliar a entalpia de micelização em função da temperatura e CMC, conforme as **Equações 2** (para micela não-iônica) e **3** (para micela iônica), nas quais ΔG_m^0 é a energia livre de Gibbs, R a constante dos gases ideais, T a temperatura termodinâmica (em Kelvin), X_{CMC} é a CMC em fração molar, n é o número de agregação (moléculas de surfactante por micela) e m é o número de contraíons por micela. No entanto, a entalpia de micelização medida por um calorímetro é potencialmente diferente da calculada, porém os valores não podem ser comparados sendo que não há um padrão de leitura (Chatterjee *et al.*, 2001).

$$\Delta G_m^0 = RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (2)$$

$$\Delta G_m^0 = \left(1 + \frac{m}{n}\right) RT \ln X_{\text{CMC}} + \frac{RT}{n} \ln[2n(n+m)] \quad (3)$$

A formação de micelas é um fenômeno altamente cooperativo. Quando a concentração da solução excede a CMC, devido à tensão superficial entre o líquido e outro meio proveniente da diferença das forças intermoleculares entre as moléculas do líquido e do outro meio, as moléculas de surfactante adicionadas formam micelas. Um exemplo para isso é a tensão superficial entre ar e água, pois possuem forças intermoleculares diferentes, podendo ser observado que moléculas de água suspensas ao ar formam esferas (gotas). O mesmo ocorre entre a água e um meio orgânico e é nessa interface (água/meio orgânico) que os surfactantes atuam, pois suas estruturas possibilitam a interação com os dois meios (Chatterjee *et al.*, 2001; Kellermann *et al.*, 2004; Nazar *et al.*, 2010; Tanford, 1974).

Em solução diluída, micelas iônicas são aproximadamente de forma esférica, com números de agregação (número de moléculas por micela) variando de 50 para 150, porém se a concentração de surfactante

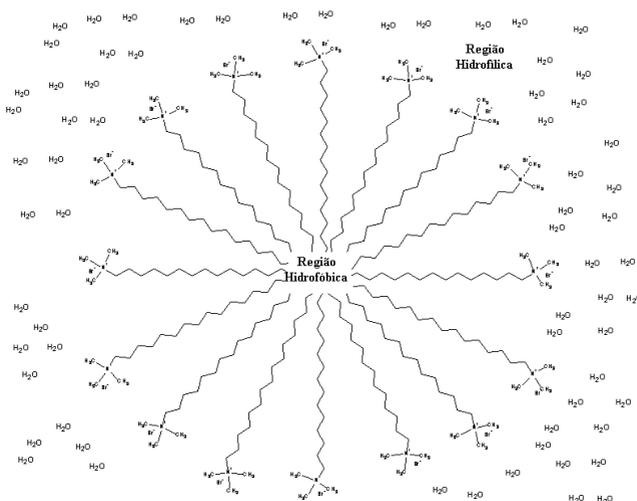
estiver alta demais ou se for adicionado sal, podem crescer em forma elíptica flexível ou hastes.

A CMC e o crescimento micelar dependem do comprimento de cadeia do surfactante, estrutura do grupo de ponta e carga, tipo do contraíon, concentração e aditivos orgânicos.

No entanto, muitas propriedades de surfactante, como efeitos na reatividade química, condutividade e solubilização são insensíveis a mudanças no tamanho de micela e forma e dependem principalmente da CMC de cada surfactante.

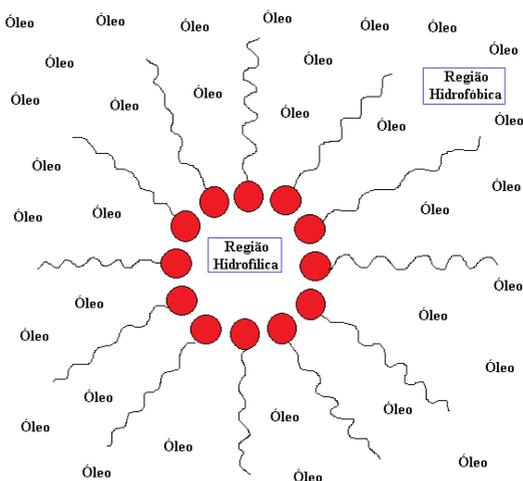
Em meio aquoso, as micelas de surfactantes iônicos se estruturam basicamente por uma superfície hidrofílica e um núcleo hidrofóbico em forma de esfera como no caso do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), conforme pode ser observado na **Figura 16**. Porém, para que haja ocorrência em maior proporção de micelas esféricas é necessário que o número de agregação micelar (n) não ultrapasse 100, caso isso ocorra poderá ocorrer formação de micelas em forma elipsoide e até mesmo vesículas (Tanford, 1972).

Figura 16. Representação da estrutura micelar do CTABr em meio aquoso, onde a parte hidrofóbica (apolar) das moléculas estão voltadas para o centro da micela e a parte hidrofílica (polar) na superfície da micela na interface com a água.



Já quando a porção orgânica é maior que a porção aquosa sua estrutura se inverte, passando a possuir uma superfície hidrofóbica e um núcleo hidrofílico. Isso ocorre devido à regra de Bancroft, a qual menciona que, de um modo geral, as emulsões de óleo em água são produzidas por agentes emulsificantes (surfactantes) que são mais solúveis em água do que em óleo, emulsificando a fase oleosa, enquanto que as emulsões de água em óleo são produzidas por agentes emulsificantes mais solúveis em óleo do que em água, emulsificando a fase aquosa, um exemplo geral pode ser observado na **Figura 17** (Bancroft, 1912).

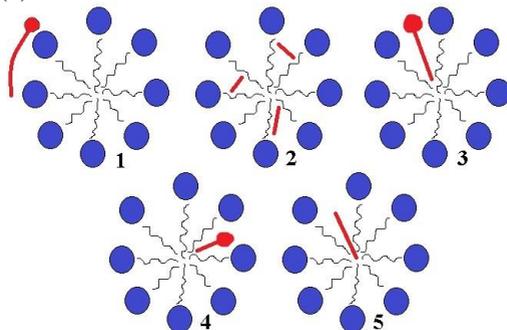
Figura 17. Representação da estrutura micelar iônica em meio orgânico (micela inversa), onde a parte polar das moléculas (em vermelho) se encontra no centro da micela e a parte apolar na superfície interagindo com o óleo (filamentos pretos).



Estruturas micelares mostram interações com moléculas hidrofílicas ou lipofílicas, podendo encontrar aplicações em química analítica, bem como em indústrias farmacêuticas. A estrutura micelar de surfactantes iônicos em meio aquoso fornece uma região no centro da micela que é apolar e, de acordo com isso, pode atuar como agente solubilizante de substâncias pouco ou não solúveis em água. Existem cinco diferentes tipos de solubilização documentados de acordo com a localização das interações da substância solubilizada com a micela (**Figura 18**): (1) na superfície da micela, na interface micela-solvente; (2) entre os grupos hidrofílicos; (3) na camada de filamentos da micela,

entre os grupos hidrofílicos e os primeiros poucos átomos dos grupos hidrofóbicos que compõem o núcleo interno do interior da micela; (4) na camada intermediária dos filamentos, que compõem a parte média da região hidrofóbica; e (5) no núcleo interior da micela (Rosen *et al.*, 2012).

Figura 18. Representação geral da localização de compostos orgânicos em meio micelar. O composto solubilizado está em vermelho, sendo que o filamento vermelho é a parte apolar e a esfera a parte polar do composto, o filamento ondulado preto é a parte hidrofóbica da micela e em azul a parte hidrofílica da micela. (1) Interação na superfície da micela, na interface micela-solvente; (2) entre os grupos hidrofílicos; (3) na camada de filamentos da micela, entre os grupos hidrofílicos e os primeiro poucos átomos dos grupos hidrofóbicos que compõem o núcleo interno do interior micela; (4) na camada intermediária dos filamentos, que compõem a parte média da região hidrofóbica; e (5) no núcleo interior da micela.



2.4.1 Detecção Aniônica em Meio Micelar

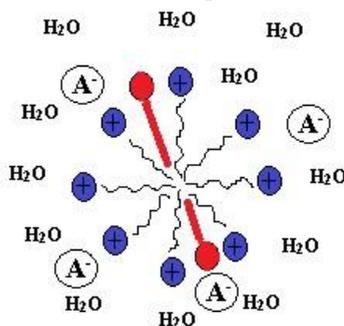
Conforme descrito em trabalhos anteriores, existem métodos instrumentais para detecção de CN^- em baixa concentração na água, porém muitas vezes essas análises se tornam complicadas. Como visto anteriormente, na química supramolecular o desenvolvimento de dispositivos de detecção para CN^- tem sido amplamente considerado devido ao seu procedimento simples e de baixo custo com alta sensibilidade e seletividade. No entanto, a maioria deles apresenta boa detecção de CN^- em solventes orgânicos ou em misturas desses com adição de determinadas quantidades de água (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009).

De acordo com o que foi apresentado na seção anterior, a utilização de meio micelar se tornou de suma importância para a

solubilização de compostos orgânicos em meio aquoso. Seguindo essa linha de raciocínio, trabalhos foram realizados na área de detecção aniônica em meio aquoso com a aplicação de micelas como um meio para estabilizar em água quimiossensores fluorogênicos e cromogênicos pouco solúveis em meio aquoso (Abalos *et al.*, 2009; Moragues *et al.*, 2011).

Para que um quimiossensor seja considerado vantajoso espera-se que seja específico, tenha alta sensibilidade e capacidade de operar em meio aquoso. Efeitos micelares na reatividade e no equilíbrio têm sido explorados para modificar e melhorar uma variedade de métodos analíticos importantes, como no caso da solubilização de quimiossensores cromogênicos aniônicos por utilização de surfactantes catiônicos. Os surfactantes catiônicos favorecem a detecção aniônica, pois sua parte hidrofílica positivamente carregada atrai eletrostaticamente os ânions que são carregados negativamente, tornando assim facilitada a interação entre ânion e quimiossensor, conforme representado na **Figura 19** (Elsayed *et al.*, 2013).

Figura 19. Ilustração da interação eletrostática entre os ânions (A^-) da solução aquosa e um quimiossensor cromogênico (vermelho) solubilizado por meio micelar de surfactante catiônico (filamento preto e esfera azul).

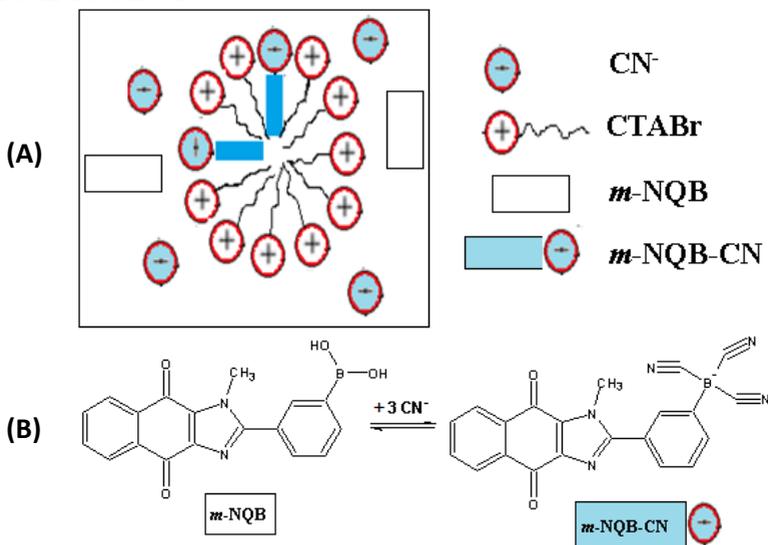


Estudos recentes foram realizados por Tian *et al.* (2013) utilizando um surfactante catiônico (CTABr) em meio aquoso para solubilizar um quimiossensor cromogênico e fluorogênico, com o objetivo de detectar bissulfito (HSO_3^-) em água. Foi possível verificar que a utilização do surfactante favoreceu não somente a solubilização do quimiossensor em água, como também a fluorescência foi maximizada quando houve a interação com o ânion. No espectro de absorção, houve uma diminuição na banda de absorção em 470 nm e um aumento na

região de 390 nm, com a solução, inicialmente de cor amarela, sofrendo descoloração (Tian *et al.*, 2013).

Em outro trabalho recente, realizado por Jamkratoke *et al.* (2011), observa-se a comparação da sensibilidade de um quimiossensor fluorogênico para CN^- (*m*-NQB) tanto em mistura de solvente orgânico com água (DMSO:H₂O, 1:1) quanto em meio aquoso micelar de CTABr, sendo que a molécula, não fluorescente, tornou-se altamente fluorescente apenas em meio micelar. Os autores ainda propuseram como a estrutura micelar, contendo o quimiossensor, estaria disposta na solução aquosa. A molécula apenas fluoresce sob excitação em 344 nm, emitindo fluorescência na região de 460 nm, e após a interação com o CN^- , pois ela entra na estrutura micelar que é um meio hidrofóbico, conforme pode ser observado na **Figura 20** (Jamkratoke *et al.*, 2011).

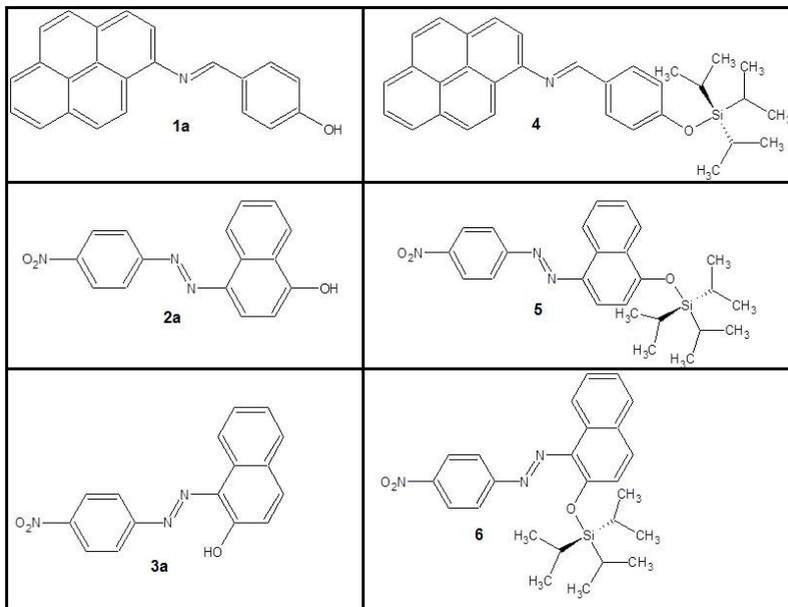
Figura 20. (A) Possível disposição de *m*-NQB (retângulo branco) sem interagir com CN^- (esfera azul) encontrando-se livre na solução sem emitir fluorescência e após a interação com CN^- entrando na micela e emitindo assim fluorescência (*m*-NQB-CN; retângulo azul). (B) Interação do quimiossensor fluorogênico *m*-NQB com três íons CN^- .



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de uma série de compostos (**1a-3a** e **4-6**), a fim de serem utilizados como quimiossensores e quimiodosímetros para detecção de CN^- em solução.



3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os compostos **1a-3a** e **4-6**;
- Caracterizar os compostos por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN de ^1H), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C), espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) e espectroscopia de IV;
- Realizar ensaios visuais da interação de diversos ânions com cada composto em meio orgânico e meio aquoso;
- Realizar titulações usando a técnica de UV-vis com os ânions que apresentaram resposta positiva ao teste visual com cada composto;

- Estudar os compostos sintetizados em estratégias de detecção de CN^- em meio aquoso, com o uso de CTABr como agente de solubilização dos compostos;
- Ajustar, quando possível, os dados experimentais a equações estequiométricas para determinação das constantes de equilíbrio entre ânion e quimiossensor.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho são de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec, Synth e Fluka). Os solventes orgânicos, como acetonitrila, acetona e DMSO, utilizados nos ensaios visuais, titulações e na preparação de soluções estoques dos corantes foram previamente secos com peneiras moleculares (4Å, Aldrich). Todos os ânions (OH^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^-) utilizados foram usados na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio, com pureza entre 97-99%. Os ânions foram armazenados em dessecador a vácuo, na presença de sílica gel como dessecante.

O laboratório 305 do departamento de química da UFSC foi utilizado para as sínteses orgânicas. As sínteses utilizando a técnica de micro-ondas foram realizadas no laboratório 302, com um reator monomodo e controle interno de temperatura por IV, CEM Explorer, usando-se tubos de vidro com capacidade de 10 mL específicos para o aparelho e os parâmetros como temperatura ($^{\circ}\text{C}$), potência (W), pressão (psi) e tempo (minutos) otimizados foram previamente programados no equipamento.

As análises espectrofotométricas foram realizadas no laboratório 205 utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo HP 8452 equipado com um banho termostatizado.

As caracterizações dos compostos foram feitas utilizando instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, sendo eles o espectrômetro de RMN 400 MHz, modelo NMR AS 400, Varian; espectrômetro de RMN 200 MHz, modelo AC 200, Bruker; espectrômetro de IV, modelo FTLA 2000, ABB; equipamento de DSC e TGA, modelo DSC/TGA-50, Shimadzu. Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho de ponto de fusão da marca Didática SP (modelo MQAPF-302) e não foram corrigidos. As análises de HRMS foram realizadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) utilizando o instrumento microOTOF-Q II 10243, Bruker.

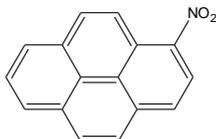
A cromatografia de camada delgada (CCD) foi utilizada para monitoramento das reações e a cromatografia em coluna foi utilizada para separação e purificação de alguns compostos.

O programa utilizado para visualizar os espectros de IV, massas, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C foi o ACD Labs, versão 6.0.

As fotografias foram tiradas com o auxílio de uma máquina fotográfica da marca Cannon.

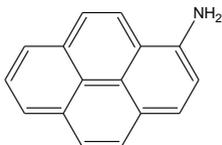
4.2 SÍNTESES

4.2.1 1-Nitropireno (8)



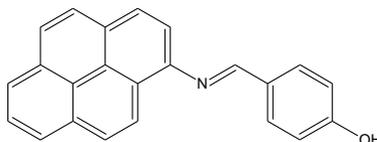
Pireno (2,53 g, 12,5 mmol) e anidrido acético (6,50 mL, 68,8 mmol) foram misturados em balão de 250 mL redondo de três bocas com 50 mL de acetato de etila seco e nitrato de cobre (II) (4,53 g, 18,75 mmol), sob agitação magnética e atmosfera de argônio. A mistura foi agitada por 24 h a 55 °C, com formação de um precipitado amarelo. Após o tempo de reação, o balão foi esfriado à temperatura ambiente e os materiais inorgânicos foram removidos por filtração. O produto obtido a partir da filtração foi recristalizado em uma mistura de acetato de etila/etanol (1:1; v/v) e os cristais amarelos pálidos coletados foram secos em estufa a 40 °C por 6 h, com um rendimento de 89% (2,75 g); p. f. obtido: 150-151 °C (p. f. lit. Kung *et al.*, 2010: 151-152 °C). IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2922-3043 (C-H aromático), 1592 (C=C), 1556 (asNO_2), 1509 (C=C), 1309-1384 (sNO_2); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 8,72 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 1H), 8,70 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,51 (*d*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 8,50 (*d*, $J = 8,4$ Hz, 1H), 8,49 (*d*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 8,44 (*d*, $J = 9,0$ Hz, 1H), 8,42 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,31 (*d*, $J = 9,0$ Hz, 1H), 8,23 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 1H).

4.2.2 1-Aminopireno (9)



1-Nitropireno (1,00 g, 4,0 mmol) e cloreto de estanho (II) (4,35 g, 19,2 mmol) foram misturados com 60 mL de acetato de etila em um balão de fundo redondo de 250 mL de três bocas, sob agitação magnética e atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida em condições de refluxo durante 6 h. Posteriormente, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e em seguida uma solução aquosa de carbonato de sódio (20%, m/v) foi adicionada até pH \approx 8,0, então a agitação foi continuada por 1 h. Depois disso, a fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3×100 mL) e seca com sulfato de magnésio, o sólido foi filtrado e o solvente foi evaporado (recuperado), resultando em um produto de coloração verde clara com rendimento de 90% (0,80 g). p. f. obtido: 115-116 °C e p. f. lit. (Kung *et al.*, 2010): 115-117 °C. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 3345-3387 (N-H), 3036 (C-H aromático), 1623-1512 (C=C); RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 8,24 (*d*, *J* = 9,4 Hz, 1H), 7,97 (*d*, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,94 (*d*, *J* = 7,8 Hz, 1H), 7,89 (*d*, *J* = 9,0, 1H), 7,86 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,85 (*t*, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,69 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,34 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 1H), 6,33 (*s*, 2H, NH₂).

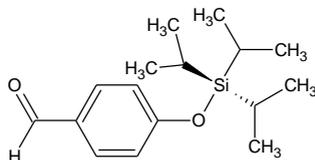
4.2.3 4-(Piren-1-ilimino)metilfenol (1a)



1-Aminopireno (0,200 g, 0,92 mmol) e 4-hidroxibenzaldeído (0,169 g, 1,38 mmol) foram dissolvidos em 5 mL de etanol seco em um béquer de 10 mL e juntamente com uma gota de ácido acético glacial. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 4 h. Formou-se um precipitado após o tempo de agitação e o produto foi recristalizado em etanol/acetona (1:1; v/v). Os cristais recolhidos foram lavados duas vezes, usando a mesma mistura a frio, obtendo-se um rendimento de 51% (0,150 g) de um sólido verde, com p. f. 229-232 °C. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 3441(O-H), 1605 (C=N), 1515-1577 (C=C); RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ /ppm: 10,20 (*s*, 1H, OH), 8,80 (*s*, 1H, C=N) 8,62 (*d*, *J* = 9,4 Hz, 1H), 8,28 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,24 (*d*, *J* = 7,8 Hz, 2H), 8,16 (*d*, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,14 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 1H), 8,08 (*d*, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,03 (*t*, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,99 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,88 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 1H), 6,97 (*d*, *J* = 8,2 Hz, 2H); RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆)

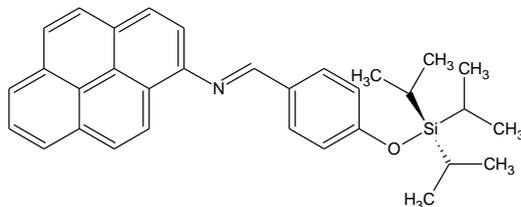
δ /ppm: 161,4, 161,3, 145,9, 131,5, 131,5, 131,4, 128,4, 127,7, 127,2, 126,8, 126,6, 126,3, 125,3, 125,2, 125,1, 124,5, 123,5, 116,2; HRMS [m/z , (M + H)⁺]: 322,1226 (calculado), 322,1223 (experimental).

4.2.4 4-(Triisopropilsiloxi)benzaldeído (11)



4-Hidroxibenzaldeído (0,427 g, 3,5 mmol) foi dissolvido em DMF (9 mL) em um balão de fundo redondo de 100 mL sob atmosfera de argônio. Em seguida foram adicionados imidazol (0,483 g, 7,0 mmol) e cloreto de triisopropilsilano (TIPS-Cl) (1,00 g, 3,6 mmol). A mistura foi agitada em temperatura ambiente por 12 h. Depois do tempo de reação, 100 mL de água destilada foram adicionados à mistura reacional e a fração orgânica foi extraída com hexano. As fases orgânicas combinadas foram lavadas com salmoura, secas com MgSO₄ e o sólido foi filtrado. O solvente foi removido e o resíduo foi separado purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (3:1, v/v) como eluente. O rendimento foi de 76% (0,747 g), sendo o produto um óleo incolor. IV (óleo puro, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 2867-2947 (C-H alifático), 1701 (C=O), 1509-1599 (C=C); RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ /ppm: 9,87 (*s*, 1H), 7,77 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,97 (*d*, *J* = 8,6 Hz, 2H), 1,24–1,33 (*m*, *J* = 7,4 Hz, 3H), 1,11 (*d*, *J* = 7,4 Hz, 18H).

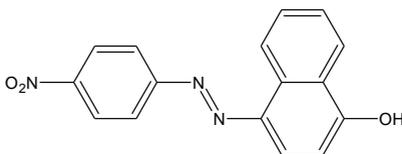
4.2.5 4-[(Triisopropilsilil)oxi]fenilmetilenopiren-1-amino (4)



Os compostos **9** (0,250 g, 1,15 mmol) e **11** (0,221 g, 1,15 mmol) foram dissolvidos em etanol seco (3 mL) com 3 gotas de ácido

acético em um balão de fundo redondo de 25 mL, que foi selado e seu conteúdo foi agitado à temperatura ambiente por 3 h. O precipitado formado após o tempo de agitação foi filtrado, recristalizado em metanol/etanol (1:1; v/v) e após a filtragem lavou-se com metanol frio. Foram obtidos 0,330 g (60% de rendimento) de um produto com coloração amarelo-ouro (p. f. 84-86 °C). IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ /cm⁻¹): 3041 (C-H aromático), 2866-2943 (C-H alifático), 1599 (C=N), 1509 (C=C), 1270 (C-H imina); RMN de ¹H (400 MHz, C₃D₆O) δ /ppm: 8,81 (s, 1H, CH=N) 8,73 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H), 8,29 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,26 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 8,25 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 8,18 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H), 8,15 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,13 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,12 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 8,10 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H), 8,05 (t, *J* = 7,4 e 7,8 Hz, 1H), 7,89 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,14 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 1,33-1,42 (m, 3H), 1,17 (d, *J* = 7,4 Hz, 18H); RMN de ¹³C (100 MHz, C₃D₆O) δ /ppm: 160,26, 159,24, 145,96, 131,66, 131,56, 130,80, 130,52, 129,36, 127,36, 126,78, 126,41, 126,24, 125,84, 125,29, 125,09, 124,75, 123,33, 120,48, 120,23, 115,53, 17,38, 12,54; HRMS [*m/z*, (M + H)⁺]: 478,2561 (calculado), 478,2564 (experimental).

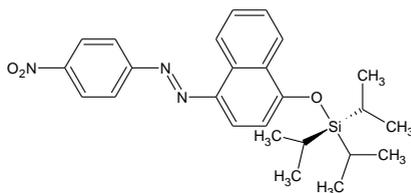
4.2.6 4-(4-Nitrofenil)diazenil-1-naftol (2a)



Em um béquer de 100 mL foram adicionados *p*-nitroanilina (0,47 g, 1,6 mmol) e ácido clorídrico (0,9 mL, 3,4 mmol) em 5 mL de água agitando até solubilização. Em seguida a solução foi resfriada até 0-5 °C com banho de gelo. Paralelamente foi preparada uma solução aquosa (5 mL) de nitrito de sódio (0,237 g, 3,4 mmol), também resfriada abaixo de 5 °C, que foi adicionada lentamente sobre a solução do béquer para formação do sal de diazônio. A reação foi colocada sob agitação magnética por 30 minutos mantendo a temperatura próxima de 0 °C. Em seguida, foi preparada uma solução etanoica (5 mL) de 1-naftol (0,50 g, 1,7 mmol) e gotejada lentamente sobre a solução do sal de diazônio controlando a temperatura para que não fosse maior que 5 °C. Após a completa adição do 1-naftol a solução foi deixada em repouso por 2 h. Após o repouso foram adicionados 50 mL de água destilada para melhor

precipitação do produto e em seguida foi feita filtração a vácuo. O composto foi purificado por agitação com etanol quente, para solubilização dos reagentes remanescentes, e filtrado a vácuo, sendo lavado com etanol gelado. O produto final é um sólido vermelho com rendimento de 80%; p.f. obtido: 289,36 °C (DSC); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3444 e 3269 (O–H), 1630 (=C–H), 1597, 1548, 1501 e 1320 (N=O), 1260 (C–O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 11,94 (*s*, 1H, OH), 8,44 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,25 (*d*, $J = 7,8$ Hz, 3H), 8,01 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,74 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,62 (*d*, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,57 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 6,76 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H). HRMS (m/z , M^+): 294,0873 (calculado), 294,0872 (experimental).

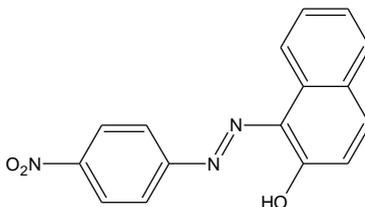
4.2.7 4-(4-Nitrofenil)diazenil-1-[(triisopropilsilil)oxi]naftil (5)



Em um tubo de vidro de 10 mL, específico para micro-ondas, foram adicionados **2a** (0,21 g, 0,72 mmol), DMF (4 mL), trietilamina (0,2 mL, 1,4 mmol) e TIPS-Cl (0,18 mL, 1,0 mmol). O tubo foi colocado no aparelho de micro-ondas por 20 min sob agitação magnética a 80 °C, 50 psi e 100 W. Após o término da reação o produto foi extraído com hexano (3×100 mL), sendo verificado por CCD com hexano/acetato de etila (3/1) e apresentou $R_f = 0,85$. O solvente foi recuperado e em seguida foi feita uma recristalização com hexano e logo após o precipitado foi filtrado por gravidade. O produto final apresentou-se na forma de cristais vermelhos com rendimento de 80%; p.f. obtido: 91,50 °C (DSC); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3072 (C–H aromático), 2945 e 2868 (C–H alifático), 1597, 1507 e 1460 (N=O), 1393 (CH_3 ang.), 1340, 1309, 1256; RMN de ^1H (400 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) δ/ppm : 9,05 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,48 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,41 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 1H), 8,23 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,05 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,78 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,71 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,17 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 1H), 1,50–1,59 (*m*, 3H), 1,22 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 18H). RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) δ/ppm : 157,5, 156,4, 148,0, 141,8, 133,6, 127,9, 127,6, 126,04,

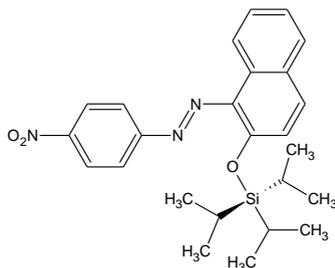
124,7, 123,3, 122,9, 114,0, 112,0, 18,0, 13,0. HRMS (m/z , M^+): 450,2207 (calculado), 450,2208 (experimental).

4.2.8 1-(4-Nitrofenil)diazenil-2-naftol (3a)



Em um béquer de 100 mL foram adicionados *p*-nitroanilina (0,47 g, 1,6 mmol) e ácido clorídrico (0,9 mL, 3,4 mmol) em 5 mL de água destilada agitando até solubilização. Em seguida a solução foi resfriada até 0-5 °C com banho de gelo. Paralelamente foi preparada uma solução aquosa (5 mL) de nitrito de sódio (0,237 g, 3,4 mmol), também resfriada abaixo de 5 °C, que foi adicionada lentamente sobre a solução do béquer para formação do sal de diazônio. A reação foi colocada sobre agitação magnética por 30 min mantendo a temperatura próxima de 0 °C. Em seguida, foi preparada uma solução alcoólica (5 mL) de 2-naftol (0,5 g, 1,7 mmol) e gotejada lentamente sob a solução do sal de diazônio controlando a temperatura para que não fosse maior que 5 °C. Após a completa adição do 2-naftol a solução foi deixada em repouso por 2 h. Após o repouso foram adicionados 50 mL de água para melhor precipitação do produto, o qual foi em seguida filtrado a vácuo. O composto foi purificado por agitação com etanol quente para solubilização de reagentes remanescentes, e filtrado a vácuo, sendo lavado com etanol gelado. O produto obtido foi um sólido vermelho com rendimento de 72%; p.f. obtido: 260,35 °C (DSC); $\bar{\nu}_{\max}$ (KBr, cm^{-1}): 3443 (O–H), 3057 (C–H aromático), 1619, 1593 e 1497 (N=O), 1401, 1328, 1197, 1103, 840; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 15,70 (*s*, 1H, OH/NH), 8,44 (*d*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 8,34 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,98 (*d*, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,96 (*d*, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,74 (*d*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,62 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,51 (*t*, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,73 (*d*, $J = 8,8$ Hz, 1H). HRMS (m/z , M^+): 294,0873 (calculado), 294,0875 (experimental).

4.2.9 1-(4-Nitrofenil)diazenil-2-[(trisiopropilsilil)oxi]naftil (6)



Em um tubo de vidro de 10 mL, específico para micro-ondas, foram adicionados **3a** (0,40 g, 1,36 mmol), 4 mL de DMF, trietilamina (0,375 mL, 2,7 mmol) e TIPS-Cl (0,34 mL, 1,4 mmol). O tubo foi colocado no aparelho de micro-ondas por 20 min sob agitação magnética a 80 °C, 50 psi e 100 W. Após o término da reação, adicionou-se 10 mL de água destilada e o produto foi extraído com hexano (3 × 100 mL), sendo verificado por CCD com hexano/acetato de etila (3/1) que apresentou $R_f = 0,7$. O solvente foi evaporado e em seguida foi feita uma recristalização com hexano. Logo após, o precipitado foi filtrado por gravidade. O produto final apresentou-se na forma de cristais vermelhos com rendimento de 52%; p.f. obtido: 115,58 °C (DSC); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1}$): 3065 (C-H aromático), 2943, 2925 e 2866 (C-H alifático), 1624, 1593, 1499, 1401, 1330, 1203, 1105, 985, 836, 749; RMN de ^1H (400 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) δ/ppm : 8,60 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,51 (*d*, $J = 9,4$ Hz, 2H), 8,18 (*d*, $J = 9,4$ Hz, 2H), 8,04 (*d*, $J = 9,0$ Hz, 1H), 7,95 (*d*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,60 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,49 (*t*, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,38 (*d*, $J = 9,0$ Hz, 1H), 1,34-1,43 (*m*, 3H), 1,11 (*d*, $J = 7,42$ Hz, 18H). RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) δ/ppm : 148,39, 142,14, 141,67, 133,56, 128,13, 127,55, 126,27, 124,81, 123,37, 122,95, 122,70, 114,03, 112,36, 17,49 e 12,87.

4.3 PREPARAÇÕES DE SOLUÇÕES

4.3.1 Preparação de Soluções-Estoque

As soluções-estoque dos corantes foram preparadas pesando-se 10 mg de corante em um frasco de vidro juntamente com 1 mL de

solvente, variando entre acetonitrila, acetona e DMSO. As concentrações das soluções variaram de $2,0 \times 10^{-2}$ a $3,4 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

4.3.2 Preparação de Soluções para Ensaios Visuais e Titulações

A preparação das soluções dos corantes para os testes visuais consistiu na diluição de alíquotas das soluções-estoque, anteriormente preparadas, nos solventes que foram utilizados nas titulações e ensaios visuais como acetonitrila, DMSO e água/CTABr. A solução de água/CTABr foi preparada pela pesagem de CTABr em um frasco de vidro seguido da adição de água obtendo-se uma solução concentrada, 10⁻² aproximadamente.

As soluções dos ânions foram preparadas pela pesagem do sal de tetra-*n*-butilamônio em um frasco de vidro, sendo dissolvido utilizando-se a solução diluída do corante previamente preparada. Este procedimento foi adotado para evitar diluição ao adicionar a solução do ânion sobre a solução do corante.

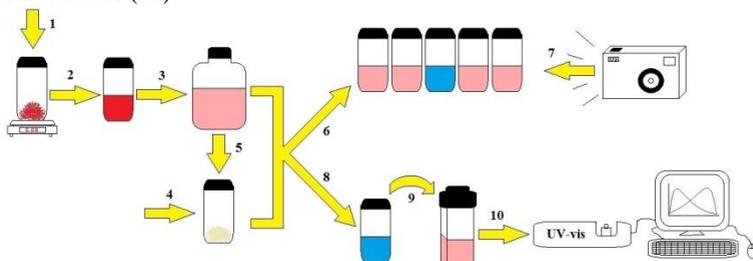
4.4 ENSAIOS VISUAIS E TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Os ensaios visuais da interação dos ânions com os compostos foram realizados da seguinte forma: primeiramente foram preparadas soluções dos compostos em seus respectivos solventes (acetonitrila, DMSO e CTABr/água), como também as soluções dos ânions com concentrações conhecidas foram preparadas conforme descrito anteriormente; posteriormente, as soluções dos compostos foram distribuídas em frascos de vidro e em seguida os ânions foram adicionados em excesso, em comparação à concentração do composto, sendo um ânion diferente para cada frasco; após a adição dos ânions verificou-se quais apresentaram resposta óptica positiva (alteração de cor), em seguida o resultado foi registrado por meio de fotografia para futuras comprovações e também foram realizadas leituras das soluções no UV-vis para comparação (**Esquema 4**).

As titulações espectrofotométricas dos compostos foram realizadas apenas com os ânions que apresentaram resposta óptica positiva. O preparo das soluções dos compostos e ânions para titulação é idêntico ao realizado para os testes visuais, porém neste caso a solução do composto é colocada em um cubeta de quartzo e a solução do ânion em um frasco de vidro, ambos devidamente vedados. Por meio de

microseringa foram adicionadas alíquotas da solução do ânion na cubeta e para cada porção adicionada se realizava uma nova leitura de absorbância. A titulação foi cessada quando a adição do ânion não apresentava mais alteração na banda de absorção. Subsequentemente, os valores de absorbância foram coletados para o λ_{\max} correspondente à banda de absorção no visível para o aparecimento do corante em solução (**Esquema 4**).

Esquema 4. Esquema da preparação de soluções, ensaios visuais e titulações. Pesagem do composto (**1**), adição do solvente para preparação da solução-estoque (**2**), diluição da solução-estoque (**3**), pesagem do sal do ânion (**4**), adição da solução diluída do composto sobre o sal do ânion (**5**), adição da solução do ânion sobre a do composto (**6**), verificação de resposta positiva ou não e documentação por meio fotográfico (**7**), utilização dos ânions que apresentaram mudança de cor para realizar titulações (**8**), adição de alíquotas da solução aniônica sobre a solução do composto na cubeta de quartzo (**9**), realização das leituras de absorbância da solução na cubeta e obtenção das absorbâncias (**10**).



4.5 AVALIAÇÃO DO pK_a DOS COMPOSTOS **1a**, **2a** e **3a** EM ÁGUA E MEIO MICELAR

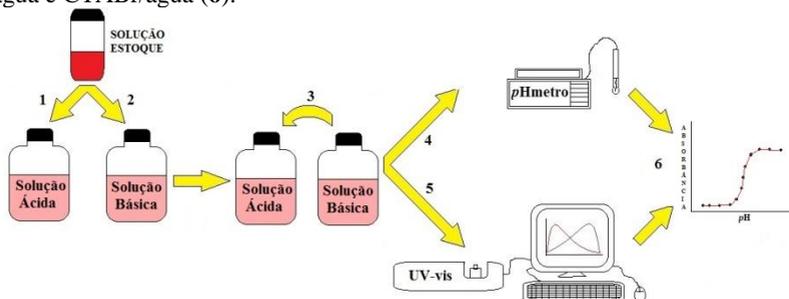
Primeiramente os valores de pK_a dos compostos **1a**, **2a** e **3a** foram medidos em água pura. Devido à diminuição da absorvidade molar dos corantes em água as concentrações de **1a**, **2a** e **3a** foram elevadas para $4,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-5}$ e $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente.

Preparou-se uma solução do corante ácido (pH \approx 3,0), por meio da utilização de ácido clorídrico, e outra básica (pH \approx 14,0), por meio da adição de hidróxido de sódio. Em seguida o pH das soluções foi mensurado por meio de pHmetro, como também os valores de absorbância pela técnica de UV-vis para se obter os valores de λ_{\max} do composto protonado e desprotonado. Adicionaram-se alíquotas da solução básica do corante sobre a solução ácida, medindo-se novamente

o pH e a absorbância da solução para cada alíquota adicionada. O procedimento foi realizado até $\text{pH} \approx 14$. Os valores de absorbância respectivos ao comprimento de onda máximo do composto desprotonado juntamente com os valores de pH foram aplicados em um gráfico, obtendo-se o valor do $\text{p}K_a$ estimado para cada composto em água (**Esquema 5**).

O procedimento para avaliação do $\text{p}K_a$ em meio micelar é idêntico ao feito em água, porém as soluções ácidas e básicas dos corantes foram feitas em água/CTABr ($c(\text{CTABr}) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

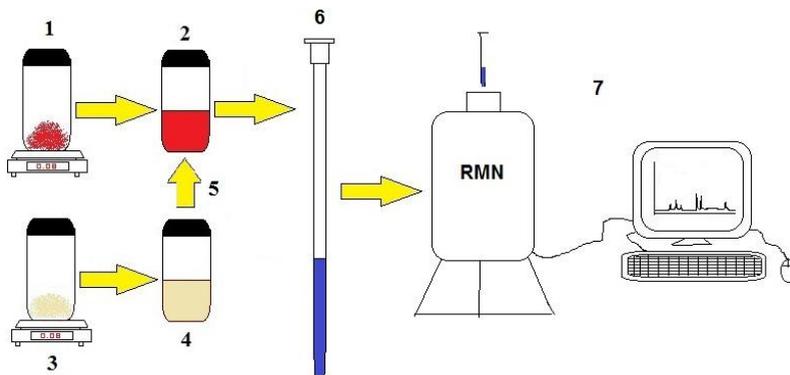
Esquema 5. Esquema das titulações de $\text{p}K_a$ dos compostos **1a**, **2a** e **3a**. Preparação da solução ácida do corante (1), preparação da solução básica do corante (2), adição de alíquotas da solução básica sobre a solução ácida (3), leitura do pH da solução após cada adição (4), leitura da absorbância também a cada adição (5), junção dos parâmetros para estimar o $\text{p}K_a$ de cada composto em água e CTABr/água (6).



4.6 PROCEDIMENTO PARA ACOMPANHAMENTO DAS REAÇÕES POR ESPECTROMETRIA DE RMN DE ^1H

Foram pesados aproximadamente 5 g de composto em um frasco de vidro, os quais foram dissolvidos com 0,6 mL de $\text{DMSO-}d_6$. Paralelamente, em outro frasco de vidro, foi pesado o sal do ânion escolhido dissolvendo-se também com $\text{DMSO-}d_6$, calculando-se a concentração de cada solução. Em seguida, adicionou-se o volume necessário da solução do ânion sobre a solução do composto para um número de equivalentes específico, agitando-se por alguns segundos para homogeneização. A seguir, 0,6 mL desta nova solução foram transferidos para um tubo de RMN que, foi enviado para análise (**Esquema 6**).

Esquema 6. Esquema das titulações por RMN de ^1H . Pesagem do composto (1), adição de $\text{DMSO-}d_6$ (2), pesagem do sal do ânion (3), adição de $\text{DMSO-}d_6$ (4), adição da solução do ânion sobre a do composto (5), transferência da nova solução para o tubo de RMN (6), realização do espectro de RMN de ^1H (7).



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

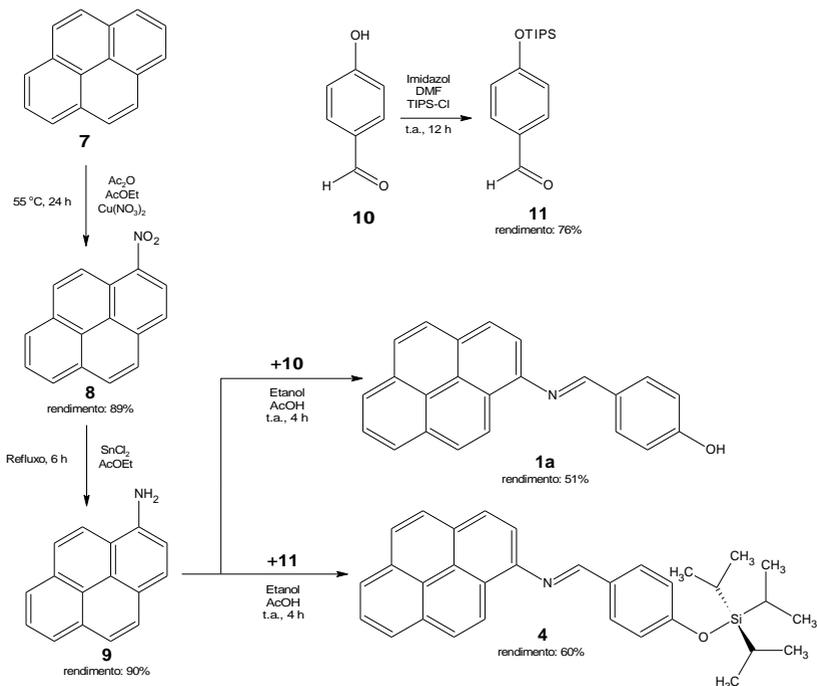
O trabalho realizado foi dividido em duas partes, uma referente à síntese dos compostos **1a-3a** e **4-6** e a segunda parte é referente às aplicações dos sistemas sintetizados em sistemas cromogênicos de detecção aniônica. Utilizaram-se os compostos fenólicos **1a**, **2a** e **3a** como quimiossensores cromogênicos, explorando-se a detecção aniônica em solução pela estratégia do tipo ácido-base. Os compostos **4**, **5** e **6** são sistemas fenólicos protegidos por grupos siliil e foram utilizados para atuar como quimiossímteros aniônicos seletivos para F⁻ e CN⁻.

A seguir serão apresentadas as rotas sintéticas para obtenção dos compostos **1a-3a** e **4-6**. Os compostos **4**, **5** e **6** não foram encontrados na literatura por serem compostos inéditos e foram completamente caracterizados. As sínteses dos compostos foram baseadas em processos de formação de pontes conjugadas imínicas e azóicas, considerando-se que esses sistemas apresentam boa absorvidade molar em solução.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

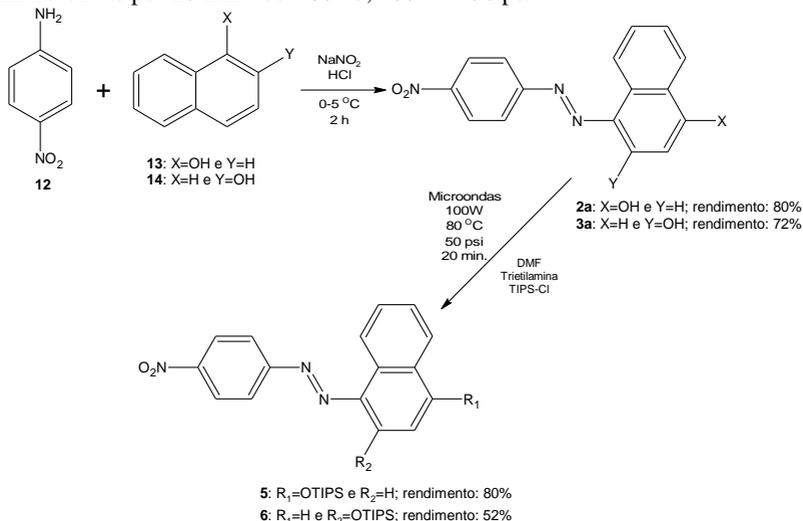
Os compostos **1a** e **4** foram sintetizados de acordo com a rota apresentada no **Esquema 7**. Em primeiro lugar, o pireno (**7**) foi nitrado usando nitrato de cobre (II), ácido acético e anidrido acético para formar 1-nitropireno (**8**) com 89% de rendimento. O composto **8** foi reduzido sob refluxo com cloreto de estanho (II) em acetato de etila para formar o composto **9** com 90% de rendimento. Uma condensação dos compostos **9** e 4-hidroxibenzaldeído (**10**) em etanol a temperatura ambiente formou o composto **1a** com 51% de rendimento. O sililado intermediário (**11**) foi obtido com 76% de rendimento reagindo o composto **10** com TIPS-Cl em DMF, usando o imidazol como base. Uma condensação do aldeído **11** com a amina **9** usando as mesmas condições para a preparação da imina **1a** levou à formação do composto **4**, com 60% de rendimento. Ambos os compostos **1a** e **4** foram caracterizados inteiramente, exibindo a pureza adequada para ser usada nos demais estudos.

Esquema 7. Rota sintética para preparação dos compostos **1a** e **4**, partindo do pireno (**7**) seguido de uma nitração (**8**), redução (**9**) e condensação. Paralelamente também se realizou a síntese do aldeído sililado (**11**).



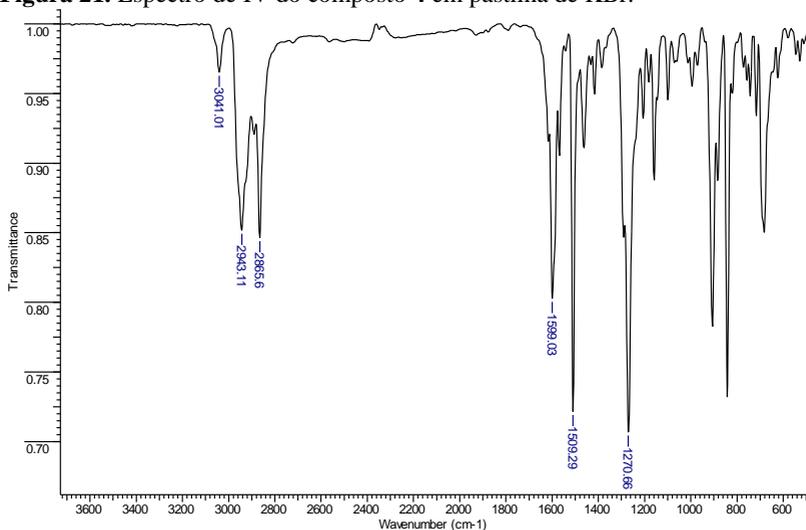
Os compostos **2a**, **3a**, **5** e **6** foram sintetizados de acordo com a rota apresentada no **Esquema 8**. Em primeiro lugar, juntou-se *p*-nitroanilina (**12**) com 1-naftol (**13**) ou 2-naftol (**14**) sob adição de ácido clorídrico e nitrito de sódio, controlando a temperatura de $0\text{-}5^\circ\text{C}$ por 2 horas, para formação dos compostos **2a** e **3a** com rendimentos de 80% e 72% respectivamente. Os compostos **5** e **6** foram sintetizados partindo dos compostos **2a** ou **3a**, adicionando-se trietilamina e TIPS-Cl em DMF, em seguida a mistura foi submetida ao reator de micro-ondas a 80°C , 100 W, 50 psi por 20 minutos, os rendimentos foram de 80% e 52% respectivamente.

Esquema 8. Rota sintética para preparação dos compostos **2a** e **3a**, partindo da diazotação da *p*-nitroanilina (**12**) com ácido clorídrico e nitrito de sódio seguido de substituição eletrofilica aromática no 1-naftol (**13**) ou 2-naftol (**14**). Para preparar os compostos **5** e **6** juntou-se **2a** ou **3a**, trietilamina, DMF, TIPS-Cl em micro-ondas por 20 minutos a 80 °C, 100 W e 50 psi.

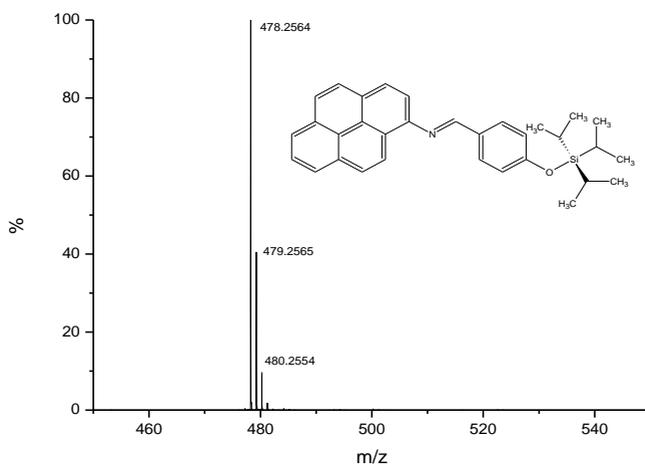


Todos os compostos foram devidamente caracterizados por IV e RMN de ^1H e os compostos inéditos **4**, **5** e **6**, além das técnicas anteriores também foram caracterizados por espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) DSC e RMN de ^{13}C .

Nas **Figuras 21-24** se encontram os espectros de IV, HRMS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , respectivamente, do composto **4**. No espectro de IV (**Figura 21**) verifica-se a ausência da banda na região de 3441 cm^{-1} referente ao estiramento O-H do seu análogo **1a** (**Figura A7**) e o aparecimento das bandas em 2943 e 2865 cm^{-1} característico ao estiramento da ligação C-H das metilas do grupo silil. Observam-se também as bandas em 3041 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H aromático, em 1509 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos C=C e à presença dos anéis aromáticos e, em 1599 e 1270 cm^{-1} referentes aos estiramento da ligação C=N.

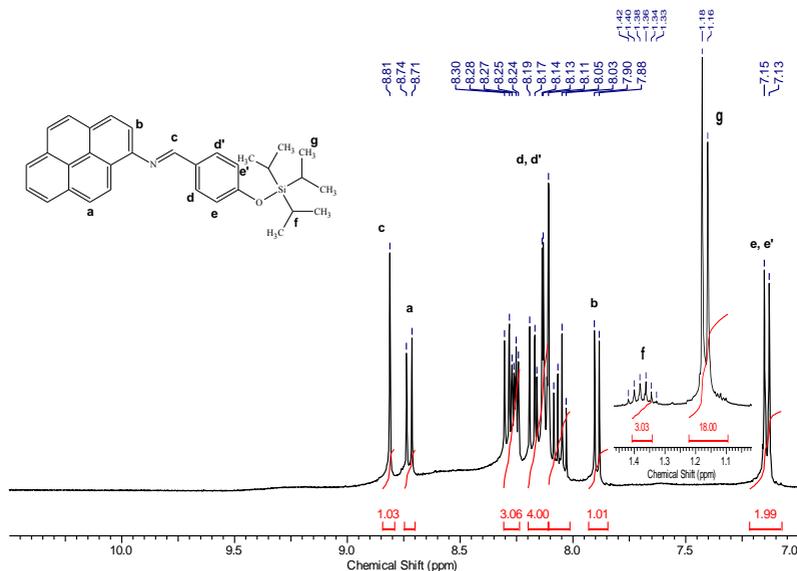
Figura 21. Espectro de IV do composto **4** em pastilha de KBr.

No espectro de massas de alta resolução do composto **4** (**Figura 22**) se observa o pico principal referente à massa de **4** com o ganho de um próton ($M+H$, m/z : 478,2564), sendo que o valor está muito próximo do valor calculado ($M+H$, m/z : 478,2561).

Figura 22. Espectro de massas de alta resolução (HRMS) do composto **4**.

O espectro de RMN de ^1H do composto **4** (**Figura 23**) mostra que o sinal em δ 10,2 ppm referente ao hidrogênio do OH do precursor fenólico correspondente desapareceu. O espectro apresentou também o simpleto do H da imina em δ 8,81 ppm (H^c), os dupletos identificáveis (baseado no espectro do 1-aminopireno, ver Figura A3) dos hidrogênios do grupo pirenil em δ 8,72 ppm (H^a) e δ 7,89 ppm (H^b), além dos dupletos em δ 8,15 (H^d e $\text{H}^{d'}$) e δ 7,14 ppm (H^e e $\text{H}^{e'}$) cada um possuindo dois hidrogênios referentes os hidrogênios do anel aromático próximo ao grupo silil. Verifica-se ainda um multipletto em δ 1,33-1,42 ppm (com 3 hidrogênios) e um dupletto em δ 1,17 (com 18 hidrogênios) referentes aos hidrogênios dos grupos isopropil ligados ao átomo de silício no grupo silil, como observado no trabalho de Nicoletti *et al.* (2014). Não foi possível caracterizar sinais pertencentes aos hidrogênios aromáticos do grupo pirenil, pois se apresentaram concentrados em uma mesma região e sobrepostos.

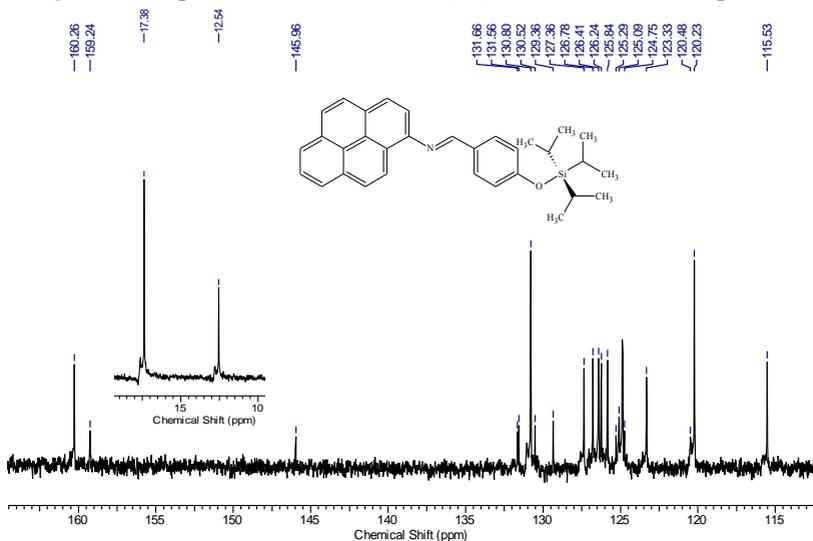
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 400 MHz) do composto **4**.



O espectro de RMN de ^{13}C do composto **4**, mostrado na **Figura 24**, apresentou os sinais dos carbonos aromáticos na região que vai de δ 115,53 ppm até δ 160,26 ppm. Observou-se ainda que os sinais em δ 17,38 e δ 12,54 pertencem aos carbonos do grupo silil devido a estarem

mais protegidos (em uma região de campo alto) assim como observado no espectro de RMN de ^1H .

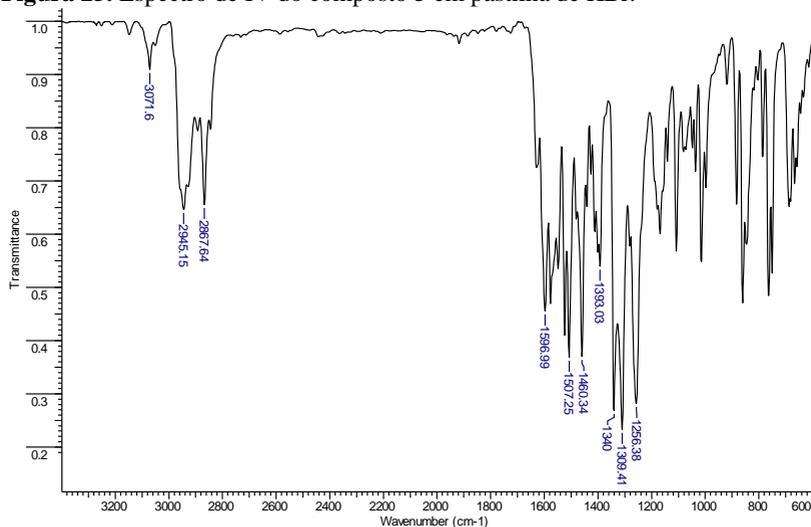
Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 100 MHz) do composto **4**.



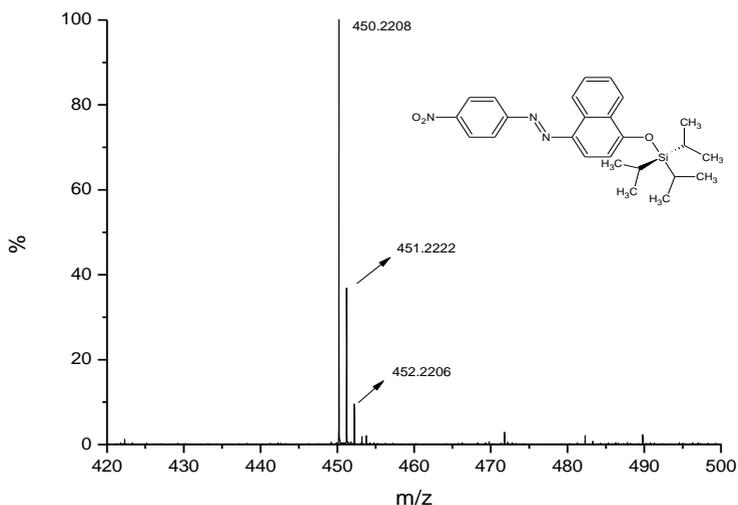
Nas **Figuras 25-28** se encontram os espectros de IV, HRMS, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , respectivamente, do composto **5**. No espectro de IV (**Figura 25**) verifica-se a ausência da banda na região de 3444 cm^{-1} referente ao estiramento O-H do seu análogo **2a** e o aparecimento das bandas em 2945 e 2867 cm^{-1} característico do estiramento da ligação C-H das metilas do grupo silil. Observam-se também as bandas em 3071 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H aromático, em 1596 e 1507 cm^{-1} , relacionadas aos estiramentos C=C e à presença dos anéis aromáticos e em 1309 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N=O.

O termograma obtido pela análise de DSC (ver **Figura A19**) forneceu de forma precisa o ponto de fusão do composto **5**, sendo ele $91,5\text{ }^\circ\text{C}$, que é uma temperatura menor que a documentada para o seu análogo **2a**.

Figura 25. Espectro de IV do composto **5** em pastilha de KBr.

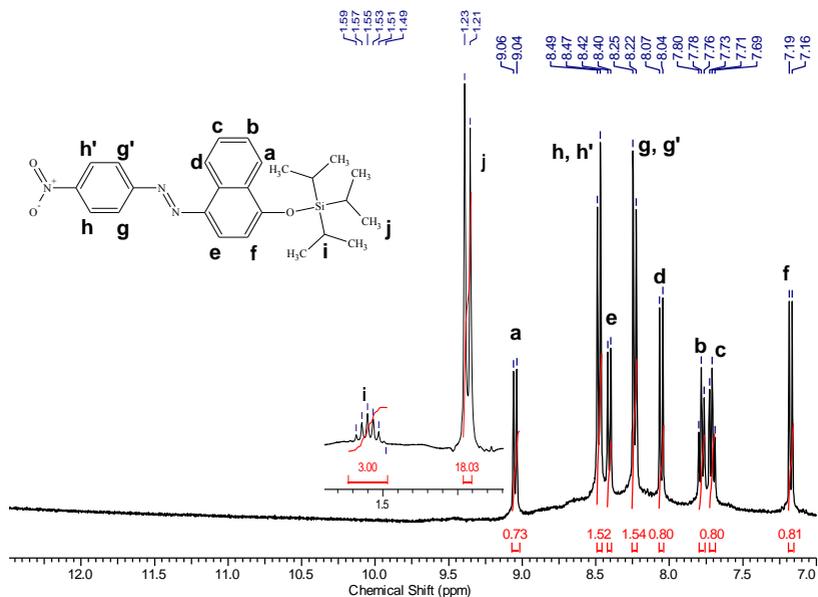


No espectro de massa do composto **5** (**Figura 26**) observa-se o pico principal referente à massa de **5** com o ganho de um próton ($M+H$, m/z : 450,2208), sendo que se aproximou do valor calculado ($M+H$, m/z : 450,2207). Os outros dois picos observados, m/z : 451,2222 e m/z : 452,2206, refletem a abundância isotópica dos elementos que constituem o composto **5**.

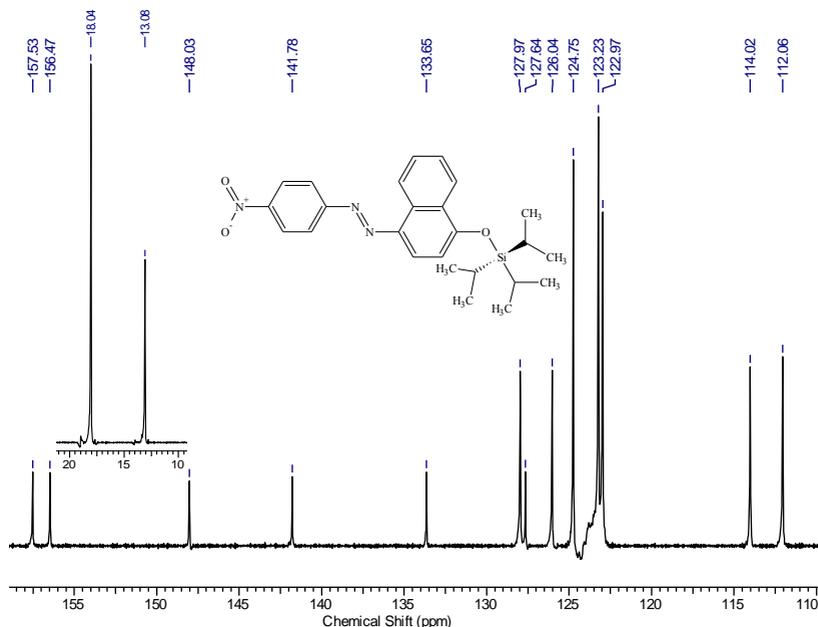
Figura 26. HRMS (M+H) do composto **5**.

O espectro de RMN de ^1H (**Figura 27**) apresentou sinais bem definidos e foi possível observar que o sinal em δ 11,94 ppm referente ao hidrogênio do OH do componente feólico correspondente desapareceu. Ainda foi observado um duplete em δ 9,05 ppm (H^{a}) acoplado com H^{b} , em δ 8,48 ppm os dois hidrogênios (H^{h} e $\text{H}^{\text{h}'}$) referentes aos hidrogênios aromáticos próximos ao grupo nitro, δ 8,41 ppm (H^{e}) em posição *orto* à ponte azo, δ 8,23 ppm (H^{g} e $\text{H}^{\text{g}'}$), δ 8,05 ppm (H^{d}) com $J = 8,2$ Hz acoplado com H^{c} e δ 7,17 ppm (H^{f}) em posição *orto* ao grupo silil. Os tripletos em δ 7,78 (H^{b}) e δ 7,71 ppm (H^{c}) acoplam entre si com $J = 6,8$ Hz e com os hidrogênios H^{a} e H^{d} , respectivamente. São observados um multiplete em δ 1,49-1,59 ppm (3H^{i}) e um duplete em δ 1,17 (18H^{j}) referentes aos hidrogênios mais protegidos (em campo alto) dos grupos isopropil do grupo silil, de maneira similar ao que foi observado para o composto **4**.

Figura 27. Espectro de RMN de ^1H ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 400 MHz) do composto 5.



Os sinais referentes aos carbonos aromáticos no espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 28**) se apresentam na região de δ 112,06 ppm até δ 157,53 ppm. Assim como observado para o composto anterior, os sinais pertencentes aos carbonos do grupo silil são observados mais protegidos, em δ 18,04 e δ 13,08 ppm.

Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 100 MHz) do composto **5**.

Os espectros de IV, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C do composto **6** (ver Anexos, **Figuras A20-A22**) apresentaram a mesma tendência dos espectros do composto **5** com sinais apenas deslocados para campo alto ou baixo, sendo que no espectro de IV houve o desaparecimento da banda de OH e aparecimento das bandas das metilas. Nos espectros de RMN de ^1H também verificou-se o desaparecimento do sinal referente ao hidrogênio do OH em $\delta 15,70$ ppm (do análogo **3a**) com aparecimento dos sinais característicos ao grupo silil em campo alto, assim como no RMN de ^{13}C . O termograma de DSC do composto **6** (ver Figura A23) apresentou um ponto de fusão de $115,58$ °C, sendo menor que o do seu análogo **3a**.

A análise por espectrometria de massas do composto **6** não foi possível de ser realizada, pois o composto não ionizou. Tentou-se utilizar a fonte APPI (do inglês *Atmospheric Pressure Photo-Ionization*) no lugar da ESI, mesmo assim sem resultados.

5.2 APLICAÇÃO DOS COMPOSTOS EM ESTRATÉGIAS DE DETECÇÃO CROMOGÊNICA DE ESPÉCIES ANIÔNICAS

Abaixo são apresentados os resultados da aplicação dos compostos sintetizados para detecção de espécies aniônicas em meio orgânico (acetonitrila e DMSO) e aquoso (CTABr/água). Para melhor compreensão os resultados são separados conforme as duas estratégias utilizadas: ácido-base e quimiosímetros.

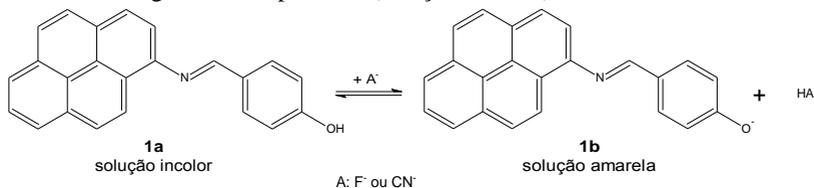
5.2.1 Estratégia de Detecção Aniônica do Tipo Ácido-Base

5.2.1.1 Aplicação do composto **1a** para detecção de ânions em DMSO, DMSO/água e CTABr/água

Os ensaios visuais e titulações realizadas com o composto **1a** em DMSO e misturas de DMSO/água foram realizados por Cavallaro (2013), no qual as soluções de **1a** em DMSO e misturas de DMSO/água foram observadas na ausência e presença de diversos ânions. As soluções de **1a** são incolores, porém na adição de hidróxido se tornam amarelas devido à desprotonação do quimiossensor. De vários ânions usados, somente CN^- , F^- e CH_3COO^- (com pouco efeito) foram capazes de desprotonar (solução amarela) as soluções de **1a** (Cavallaro, 2013).

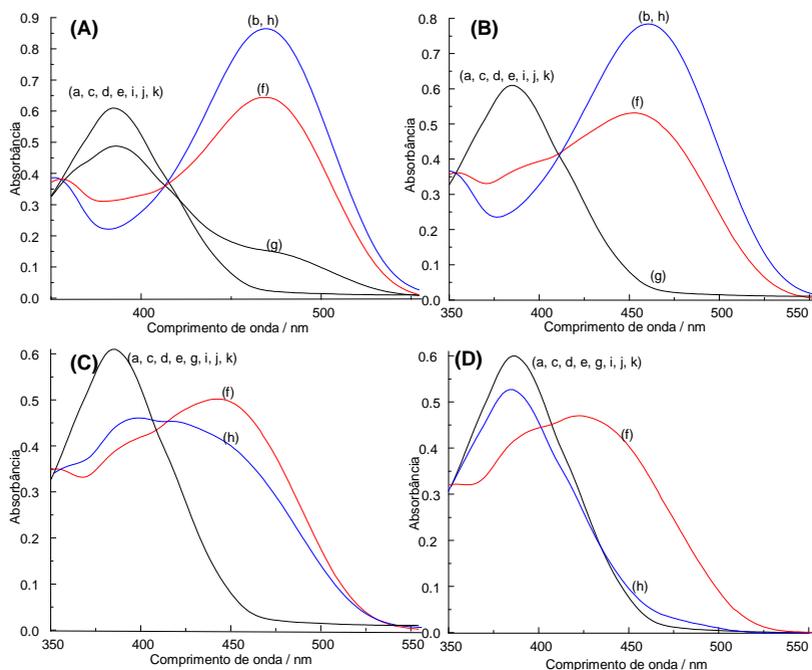
Apenas F^- e CN^- são detectados com a adição de 1% de água (v/v), enquanto que com a adição de 10% de água no sistema (DMSO/água) ele se torna altamente seletivo para CN^- . Adicionou-se água a solventes orgânicos a fim de tornar quimiossensores cromogênicos seletivos para CN^- na presença de outros ânions (Marini *et al.*, 2010; Ros-Lis *et al.*, 2002; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009). Isto é explicado considerando que as energias de hidratação de F^- (-465 kJ mol^{-1}), CH_3COO^- (-365 kJ mol^{-1}) e H_2PO_4^- (-465 kJ mol^{-1}) são elevados em comparação com o de CN^- (-495 kJ mol^{-1}) (Marcus, 1991; Smith *et al.*, 2005). O CN^- é o que menos é hidratado com a adição de água, sendo a espécie mais básica em comparação com os outros ânions na abstração do próton de **1a**. O **Esquema 9** representa a reação de desprotonação de **1a** (incolor) pelas bases F^- e CN^- para gerar o **1b** (espécie colorida em solução).

Esquema 9. Representação da reação de desprotonação de **1a** (incolor) pelas bases F^- e CN^- gerando a espécie **1b** (solução amarela).



A **Figura 29** mostra os espectros de UV-vis de **1a** em DMSO na ausência e presença dos ânions estudados. Este composto tem uma banda com um máximo de absorvância em 384 nm ($\epsilon_{\max} = 3,48 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a adição de hidróxido causa o desaparecimento desta banda simultaneamente com o surgimento de outra banda com um máximo no 468 nm ($\epsilon_{\max} = 4,78 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Os dados mostram que com adição de F^- o espectro de UV-vis é o mesmo que o obtido com a adição de hidróxido, significando que F^- é muito eficiente como base para desprotonar o composto. O CN^- também é capaz de desprotonar **1a**, embora um pouco menos eficiente do que F^- , enquanto que o acetato tem pouca influência sobre o espectro de absorvância do quimiossensor. Com a adição de 1% (v/v) de água o acetato não é capaz de agir como base e na mistura contendo 4% (v/v) de água CN^- é mais eficiente como base do que F^- . Na mistura de DMSO com 10% de água (v/v), somente CN^- causou o aparecimento da banda na região visível, sendo que esta banda sofreu deslocamento hipsocrômico (diminuição do comprimento de onda) para 436 nm, devido ao corante apresentar solvatocromismo negativo, ou seja, o máximo da banda na região visível altera a posição para comprimentos de onda menores se a polaridade do meio é aumentada (Reichardt, 1994).

Figura 29. Espectros de UV-vis para soluções de **1a** (a), **1b** (b), e **1a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em DMSO (A) e DMSO com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. A concentração de **1a** foi $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e dos ânions foi $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



O composto **1a** foi titulado com as espécies aniônicas capazes de mudar a cor das soluções, F^- e CN^- em DMSO e CN^- em mistura de DMSO/água (10% de água; v/v). Os valores de absorvância para a banda de **1b** em 468 nm em DMSO e em 436 nm com a adição de 10% da água foram plotados em função da concentração de ânion adicionada. Os dados experimentais foram equipados com o uso da **Equação 4**, que está relacionada com a seguinte situação de acordo com a estequiometria 1:1 quimiossensor:ânion (Connors, 1987; Marini *et al.*, 2010; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009).

$$Abs = [Abs_o + Abs_{11}K_{11}C_{A^-}] / [1 + K_{11}C_{A^-}] \quad (4)$$

Nesta equação, Abs é o valor de absorvância após a adição do ânion, Abs_0 é o valor inicial de absorvância sem adição do ânion, Abs_{11} é o valor máximo de absorvância obtido pela adição do ânion considerando a estequiometria 1:1 (**1a**:ânion), C_{A^-} é a concentração do ânion adicionada e K_{11} é a constante de equilíbrio. Os resultados obtidos estão na **Tabela 1** e apresentaram bom ajuste para todos os sistemas estudados.

Tabela 1. Constantes de equilíbrio a 25 °C de **1a** com F⁻ e CN⁻.^a

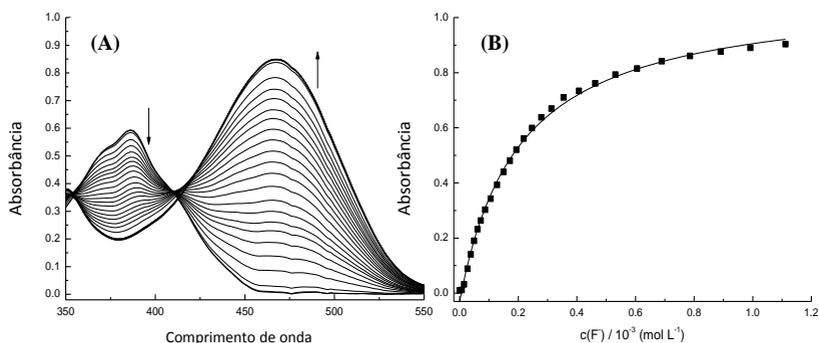
Condição experimental	Ânion	K_{11} (L mol ⁻¹)	D.P.	R ²
DMSO	F ⁻	$(4,98 \pm 0,19) \times 10^3$	$4,0 \times 10^{-4}$	0,997
DMSO	CN ⁻	$(1,56 \pm 0,5) \times 10^3$	$5,4 \times 10^{-4}$	0,998
10% de água (v/v)	CN ⁻	$(1,29 \pm 0,03) \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-5}$	0,998
Água com CTABr ^b	CN ⁻	$(9,38 \pm 0,48) \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,999

^a Os dados experimentais foram ajustados com a **Equação 4**. ^b $c(\text{CTABr}) = 3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

A **Figura 30A** mostra espectros de UV-vis para a titulação de **1a** em DMSO com quantidade crescente de F⁻. Com a adição do ânion, a banda com um λ_{max} no valor de 384 nm relacionado ao composto **1a** mostra uma redução no valor da absorvância, com o aparecimento simultâneo da banda com $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm, devido ao aparecimento de **1b**. Um ponto isobéstico ocorre em 410 nm, sugerindo a presença de duas espécies (**1a** e **1b**) em equilíbrio. A curva de titulação correspondente aos dados experimentais obtidos para as absorvâncias em 468 nm é mostrada na **Figura 30B**. Os dados foram ajustados usando a **Equação 4**, obtendo um valor de $K_{11} = (4,98 \pm 0,19) \times 10^3$ L mol⁻¹ (**Tabela 1**). As titulações de **1a** usando CN⁻ como ânion em DMSO e mistura DMSO/água (10% de água, v/v) também foram realizadas. O padrão observado para o experimento em DMSO foi semelhante ao descrito para as titulações com F⁻. O valor de K_{11} obtido para a titulação de **1a** com CN⁻ em DMSO, de $(1,56 \pm 0,5) \times 10^3$ L mol⁻¹, é menor do que o do ânion F⁻, confirmando o fato de que F⁻ é uma base mais forte do que CN⁻ em DMSO. Contudo, o valor de $K_{11} = (1,29 \pm 0,03) \times 10^3$ L mol⁻¹ obtido

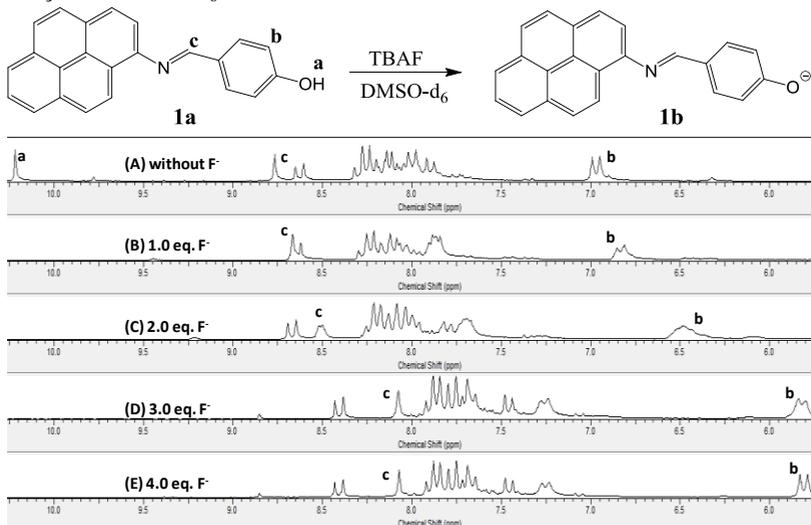
para a titulação de **1a** com CN^- em mistura DMSO/água (10% de água, v/v) mostrou que as moléculas de água tem uma menor influência na ação do CN^- como base, provavelmente porque DMSO interage fortemente com água por meio de LHs, tornando a espécie aniônica relativamente livre para interagir com **1a**.

Figura 30. (A) Influência da adição do aumento da quantidade de F^- no espectro de UV-vis de **1a** ($c = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em DMSO a 25°C . A concentração final de F^- foi $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 468 nm de **1a** com o aumento da quantidade de F^- .



A **Figura 31** mostra o espectro de RMN de ^1H do composto **1a** em DMSO-d_6 sem F^- e na presença do ânion em diferentes concentrações. Após a adição de 1,0 equivalente do ânion, o simpleto em $\delta 10,22 \text{ ppm}$ (H^a) do grupo hidroxil desapareceu, indicando a remoção do próton. Simultaneamente, com a adição de mais ânion, o simpleto em $\delta 8,77 \text{ ppm}$ (H^c), correspondendo ao próton do grupo imino, e o duplete em $\delta 6,99 \text{ ppm}$, dos hidrogênios aromáticos na posição *orto* do grupo fenol (H^b), foram deslocados para o campo alto (menor valor de δ) até gerar o espectro de **1b** observado na **Figura 31E**.

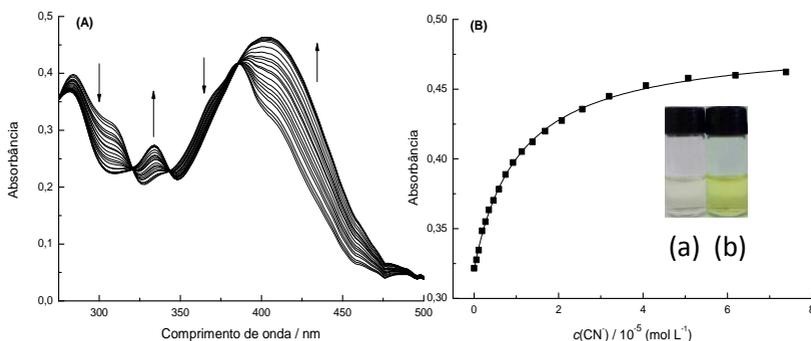
Figura 31. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) de **1a** sem (A) e com 1,0 (B), 2,0 (C), 3,0 (D) e 4,0 (E) equivalentes de fluoreto de tetra-*n*-butilamônio em solução de DMSO- d_6 .



Foi realizada uma tentativa de usar **1a** para a detecção de CN^- em água, mas a solubilidade do composto neste solvente é muito baixa. Devido ao composto **1a** ter um caráter lipofílico, sua solubilidade em água deve ser em princípio possibilitada com a utilização de um agente surfactante. O CTABr foi escolhido como surfactante, pois foi o único que solubilizou o composto em água dentre outros detergentes empregados. A concentração micelar crítica (cmc) do CTABr é de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Li *et al.*, 2006), porém foi usado acima dessa concentração, sendo observado que a solubilidade de **1a** foi consideravelmente aumentada. Testes preliminares mostraram que para vários ânions testados somente CN^- causou uma alteração no aspecto da solução de **1a**, passando de incolor para amarela. Um estudo de UV-vis demonstrou que por adição de CN^- a banda de **1a** na região de UV com uma banda máxima em 384 nm, é substituída por outra banda na região do visível com $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$. O $\text{p}K_{\text{a}}$ de **1a** em água foi determinado como sendo $10,49 \pm 0,02$, enquanto que em meio micelar o $\text{p}K_{\text{a}}$ é reduzido para $7,49 \pm 0,02$. Uma vez que o valor de $\text{p}K_{\text{a}}$ de HCN e HF em água são 9,21 e 3,18 (Perrin, 1983), suas bases conjugadas não são suficientemente fortes para desprotonar **1a** em água, mas em meio micelar somente CN^- é capaz de realizar a desprotonação de **1a**.

A **Figura 32A** mostra a influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **1a** em CTABr/água [$c_{\text{CTABr}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$]. Mudanças significativas foram observadas no espectro original após adição do ânion, ocorrendo o aparecimento de uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$. A **Figura 32B** mostra a curva de titulação correspondente, cuja forma é típica de uma estequiometria 1:1 (**1a**:ânion). O uso da **Equação 4** para ajustar os dados experimentais forneceu o valor de $K_{11} = (9,38 \pm 0,28) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, que é um valor maior do que em DMSO ou em mistura de DMSO/água. Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo $4,65 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,55 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 32. (A) Influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **1a** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CTABr/água a 25°C . A concentração final de CN^- foi $7,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e o CTABr foi usado em uma concentração de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 406 nm de **1a** com a adição de CN^- e soluções de **1a** em CTABr/água sem CN^- (a) e com CN^- (b) a $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

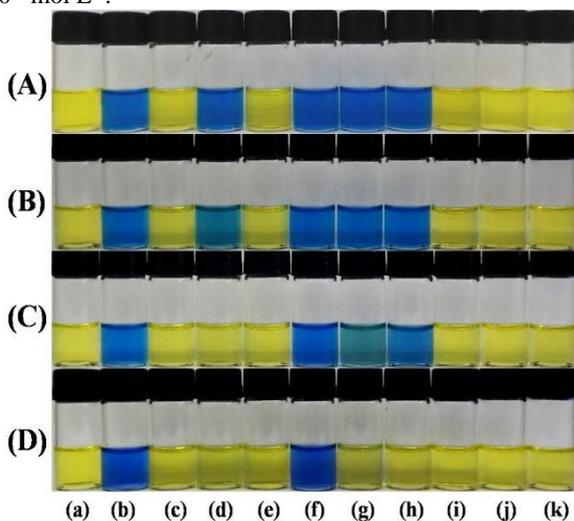


5.2.1.2 Aplicação do composto **2a** para detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água

A **Figura 33** mostra as soluções de **2a** em misturas de acetonitrila e acetonitrila/água, na ausência e presença de diversos ânions. Optou-se pela utilização de acetonitrila (CH_3CN) para preparar as soluções desse composto, pois soluções feitas em DMSO se apresentavam com a coloração azul e não apresentavam mudança de cor nas adições dos ânions, sendo observado que o composto já se encontrava desprotonado naquelas condições. As soluções de **2a** em acetonitrila são amarelas, porém com a adição de hidróxido se tornam

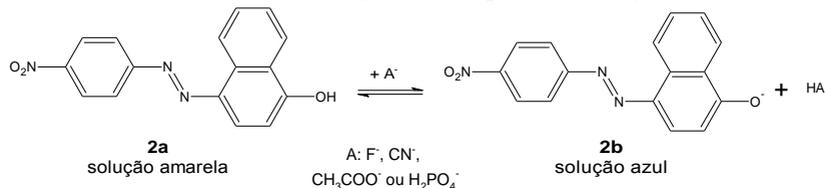
azuis devido à desprotonação do quimiossensor. Dentre vários ânions usados, apenas os ânions CH_3COO^- , CN^- , F^- e H_2PO_4^- foram capazes de desprotonar as soluções de **2a**.

Figura 33. Soluções de **2a** (a), **2b** (b), e **2a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **2a** foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



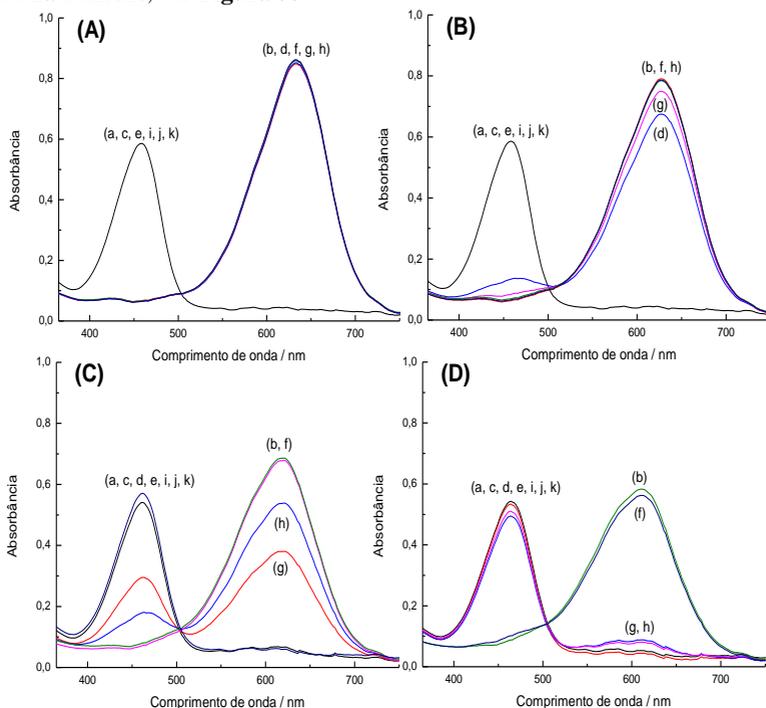
Pode-se observar que apenas com a adição de 4% de água (v/v) o ânion H_2PO_4^- deixa de produzir efeito sobre o composto e que o efeito do CH_3COO^- é reduzido, enquanto que com a adição de 10% de água ao sistema ele se torna altamente seletivo para o CN^- . Como mencionado anteriormente, a adição de água em solventes orgânicos tem o objetivo de tornar quimiossensores cromogênicos seletivos para o CN^- na presença de outros ânions. O **Esquema 10** representa a reação de desprotonação de **2a** (solução amarela) pelas bases CH_3COO^- , CN^- , F^- e H_2PO_4^- para gerar o composto **2b** (solução azul).

Esquema 10. Representação da reação de desprotonação de **2a** (amarelo) pelas bases CH_3COO^- , CN^- , F^- e H_2PO_4^- gerando a espécie **2b** (solução azul).



A **Figura 34** mostra os espectros de UV-vis de **2a** em acetonitrila na ausência e presença dos ânions estudados. Este composto tem uma banda com um máximo em 458 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5,86 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a adição de hidróxido causa o desaparecimento desta banda simultaneamente com o surgimento de outra banda com um máximo em 634 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 8,64 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Os dados mostram que com a adição de H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- o espectro de UV-vis é o mesmo que o obtido com a adição de hidróxido, significando que o composto é expressivamente ácido em acetonitrila, podendo ser desprotonado facilmente por quatro ânions diferentes. Com a adição de 1% (v/v) de água o dihidrogenofosfato tem sua ação básica sobre o composto reduzida, enquanto o ânion acetato tem sua basicidade levemente enfraquecida. Em 4% (v/v) de água adicionada, H_2PO_4^- não apresenta mais efeito sobre o composto, o efeito do CH_3COO^- reduz-se pela metade e a ação básica do F^- também começa a diminuir. Por último, com 10% (v/v) de água apenas CN^- foi básico o suficiente para desprotonar o composto e a banda deslocou hipsocromicamente para 610 nm, devido ao corante também apresentar solvatocromismo negativo.

Figura 34. Espectros de UV-vis para soluções de **2a** (a), **2b** (b), e **2a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentrações de **2a** e ânions, ver **Figura 33**.



Assim como realizado com **1a**, o composto **2a** foi titulado com as espécies aniônicas capazes de mudar a cor das soluções, H_2PO_4^- , CN^- , CH_3COO^- e F^- em acetonitrila e CN^- mistura de acetonitrila/água (10% de água, v/v). Os valores de absorbância para a banda de **2b** em 634 nm, em acetonitrila, e em 610 nm com a adição de 10% da água foram plotados em função da concentração de ânion adicionado. Os dados experimentais foram tratados com o uso da **Equação 4**, como também com a **Equação 5**, **Equação 6** e **Equação 7** apresentadas a seguir.

$$Abs = [Abs_0 + Abs_{12}K_{12}(C_A^-)^2] / [1 + K_{12}(C_A^-)^2] \quad (5)$$

$$Abs = [Abs_0 + Abs_{13}K_{13}(C_A^-)^3] / [1 + K_{13}(C_A^-)^3] \quad (6)$$

$$Abs = [Abs_o + Abs_{14}K_{14}(C_A)^4] / [1 + K_{14}(C_A)^4] \quad (7)$$

As **Equações 5, 6 e 7** possuem a mesma descrição que a **Equação 4**, porém consideram diferentes estequiometrias quimiossensor:ânion, 1:2 para **Equação 5** e 1:3 e 1:4 para as equações **6 e 7**, respectivamente. Os resultados obtidos após a aplicação das equações sobre as curvas de titulação do composto **2a** estão apresentados na **Tabela 2**, no qual apenas a **Equação 5** se adequou ao perfil das curvas.

Tabela 2. Constantes de equilíbrio a 25 °C de **2a** com $H_2PO_4^-$, CN^- , CH_3COO^- e F^- .^a

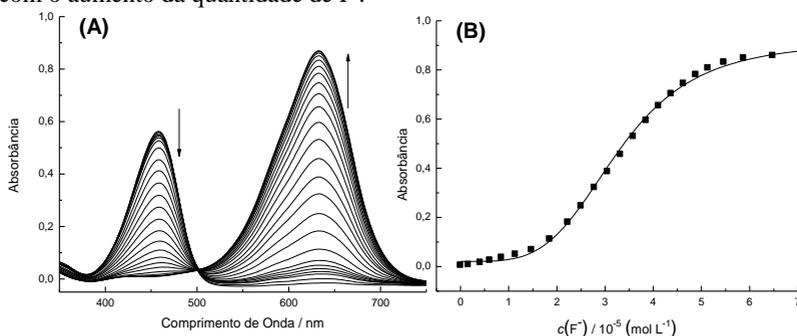
Condição experimental	Ânion	K_{12} (L mol ⁻¹)	D.P.	R ²
Acetonitrila	CN^-	$(9,48 \pm 0,11) \times 10^9$	$1,06 \times 10^{-2}$	0,998
Acetonitrila	$H_2PO_4^-$	$(3,7 \pm 0,10) \times 10^8$	$1,09 \times 10^{-2}$	0,999
Acetonitrila	CH_3COO^-	$(3,8 \pm 0,41) \times 10^9$	$1,3 \times 10^{-2}$	0,997
10% de água (v/v)	CN^-	$(2,26 \pm 0,09) \times 10^9$	$1,05 \times 10^{-2}$	0,998
Água com CTABr ^b	CN^-	$(1,40 \pm 0,04) \times 10^8$	$1,07 \times 10^{-2}$	0,999

^a Os dados experimentais foram ajustados com a **Equação 5**. ^b $c(CTABr) = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

A **Figura 35A** mostra espectros de UV-vis para a titulação de **2a** em acetonitrila com quantidade crescente de F^- . Com a adição do ânion, a banda com um λ_{max} no valor de 458 nm relacionado ao composto **2a** mostra uma redução no valor da absorbância, com o aparecimento simultâneo da banda com $\lambda_{max} = 634$ nm, devido ao aparecimento de **2b**. Um ponto isobéstico ocorre em 504 nm, sugerindo também que há presença de duas espécies (**2a** e **2b**) em equilíbrio. A curva de titulação correspondente aos dados experimentais obtidos para as absorbâncias em 634 nm é mostrada na **Figura 35B**. Os dados foram ajustados usando a **Equação 7**, obtendo um valor de $K_{14} =$

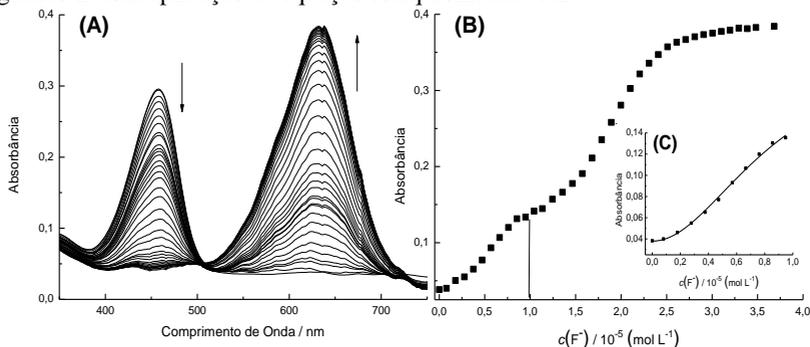
$(8,68 \pm 0,39) \times 10^{17} \text{ L mol}^{-1}$ (**Tabela 2**). Outras equações foram aplicadas aos dados experimentais da **Figura 28B**, porém apenas a curva teórica traçada por meio da **Equação 7** ajustou os dados experimentais. Como este sistema se apresentou duvidoso em relação à estequiometria corante:ânion obtida, devido ao fato de não se ter encontrado uma estequiometria deste tipo na literatura, realizaram-se estudos com titulação estequiométrica por RMN de ^1H , gráfico de Job e diminuição de concentração do composto nos experimentos de titulação.

Figura 35. (A) Influência do aumento da quantidade de F^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de F^- foi $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorvância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de F^- .



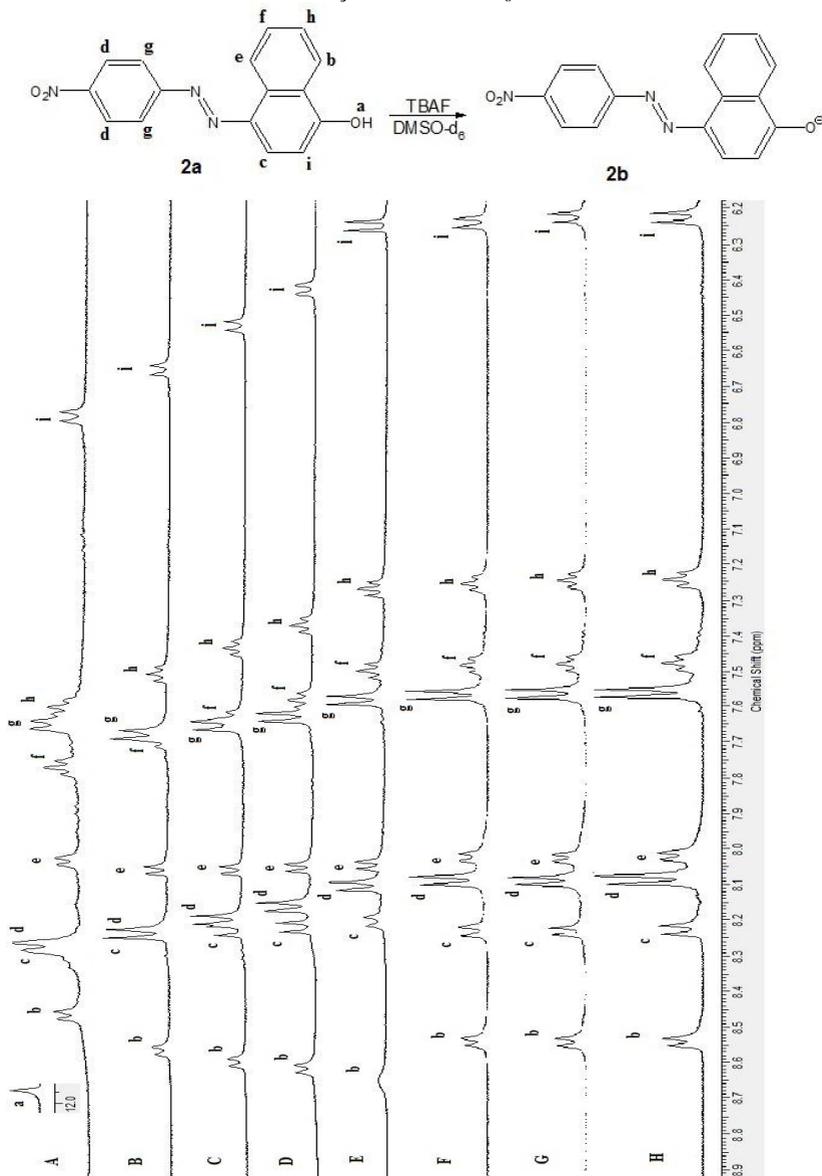
A **Figura 36** apresenta os resultados de uma titulação com a metade da concentração de **2a** ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Verificou-se uma diferente curva de titulação, em que existem dois patamares, um em 2,0 equivalentes de F^- ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e outro ao final da titulação com uma concentração de $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Não foi possível a aplicação de nenhuma equação estequiométrica para este caso, mas o inserto (**Figura 36C**) é correspondente à parte inicial da curva **B**, para o qual foi possível aplicar a **Equação 5** para uma estequiometria corante:ânion 1:2 com uma constante $K_{12} = (1,34 \pm 0,19) \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1}$. A curva de titulação da **Figura 35** se diferencia da curva de titulação da **Figura 36**, pois a quantidade de ânion adicionada é maior que no segundo caso, o que pode dificultar a visualização correta do início da curva.

Figura 36. (A) Influência do aumento da quantidade de F^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de F^- foi $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorvância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de F^- . (C) Imagem ampliada da região inicial do gráfico B com aplicação da equação estequiométrica 1:2.



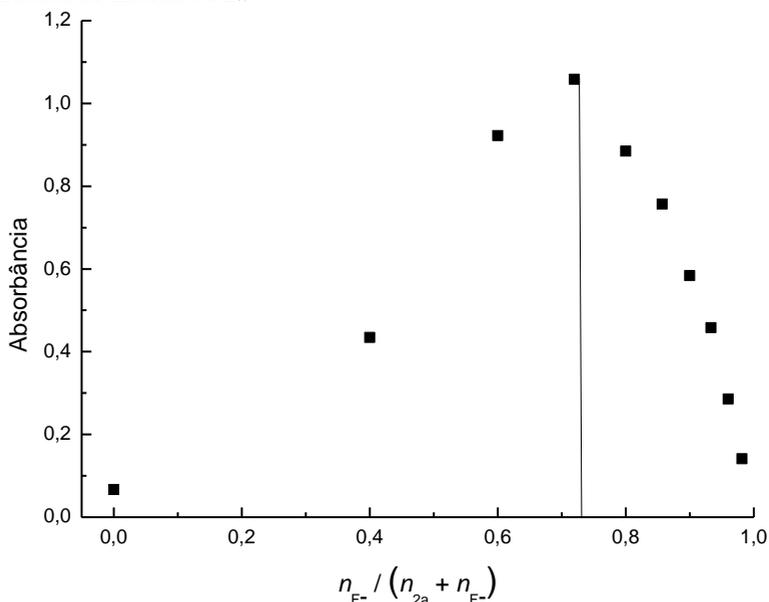
A **Figura 37** mostra o espectro de RMN de ^1H do composto **2a** em DMSO-d_6 sem e até 5 equivalentes de F^- adicionado. É possível observar que com a adição de 0,2 equivalente de F^- (**B**) o simpleto em $\delta 11,94 \text{ ppm}$ (H^a) do grupo hidroxil desaparece, porém isto não indica a remoção do próton, apenas sugere uma $\text{LH O-H} \cdots F^-$. Após a adição de 2,0 equivalentes de F^- , observou-se que houve uma supressão do duplete em $\delta 8,44 \text{ ppm}$ (H^b), correspondendo a um próton aromático, simultaneamente com um deslocamento do sinal para campo alto em $\delta 8,63 \text{ ppm}$. De acordo com Kwon *et al.* e Boiocchi *et al.* (2004) essa supressão e deslocamento indica uma interação do segundo equivalente de F^- com o hidrogênio aromático. A partir do terceiro equivalente de F^- (**F**) adicionado o duplete do hidrogênio aromático (H^b) retorna e se desloca para campo alto em $\delta 8,54 \text{ ppm}$, os sinais de outros hidrogênios (H^d, H^f, H^g, H^h, H^i) também se deslocaram para campo alto indicando que houve aumento de carga no sistema ocasionado pela desprotonação do composto, confirmado pela não alteração dos sinais quando 4,0 (**G**) e 5,0 (**H**) equivalentes do ânion foram adicionados.

Figura 37. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) de **2a** sem F (**A**) e com 0,2 (**B**), 0,5 (**C**), 1,0 (**D**), 2,0 (**E**), 3,0 (**F**), 4,0 (**G**) e 5,0 (**H**) equivalentes de fluoreto de tetra-*n*-butilamônio em solução de DMSO-d_6 .



Além dos testes com RMN de ^1H , aplicou-se também o gráfico de Job visto na **Figura 38**, utilizado também nos trabalhos de Bagatin *et al.* (2005) e Nicoleti *et al.* (2014), que relaciona as proporções entre as concentrações de corante e ânion com a absorvância em determinado comprimento de onda, neste caso $\lambda = 634 \text{ nm}$. O resultado apresentado pelo gráfico de Job indica uma relação corante:ânion de 1:3, no qual o valor de $n_{\text{F}^-} / (n_{2\text{a}} + n_{\text{F}^-})$ é aproximadamente 0,75.

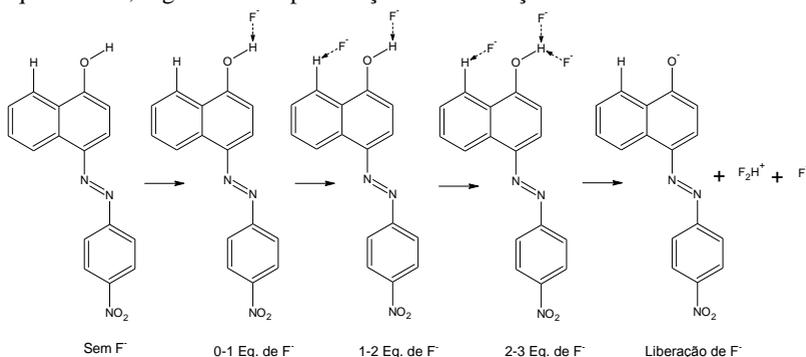
Figura 38. Gráfico de Job de **2a** com F^- em acetonitrila, valores de absorvância em 634 nm, sendo n_{F^-} é a quantidade de matéria de F^- na solução e $n_{2\text{a}}$ é a quantidade de matéria de **2a**.



Reunindo os dados utilizados para verificar a comprovação da estequiometria **2a**: F^- , concluiu-se que se trata de uma estequiometria do tipo 1:3 (corante:ânion) segundo as análises de RMN de ^1H , o gráfico de Job e a titulação com metade da concentração do composto ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). O fato de não ser possível aplicar uma equação estequiométrica na curva de titulação da **Figura 36B** sugere que o F^- interage primeiramente com o hidrogênio da hidroxila e a seguir com o hidrogênio aromático e, a partir desse ponto, o montante adicionado de F^- atua na desprotonação de **2a**. Com a desprotonação do composto, o F^-

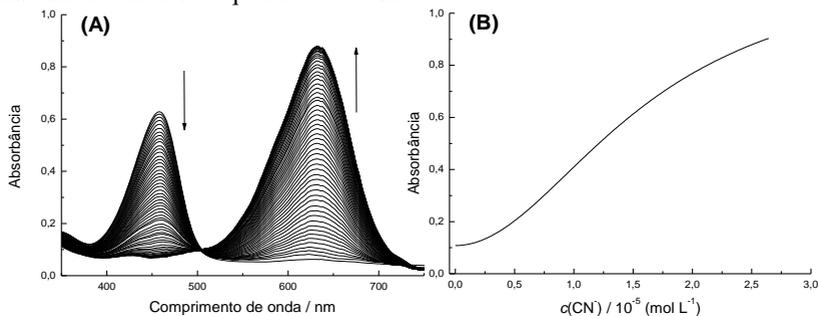
que interagia com o hidrogênio aromático é liberado na solução podendo atuar como base para interagir com outra molécula de **2a** (**Esquema 11**). Portanto, o F^- liberado da LH aromática se une ao montante adicionado, o que explica o fato de que após o segundo equivalente a absorvância aumenta rapidamente com pouca porção de ânion adicionado.

Esquema 11. Representação da interação de **2a** com F^- , 0 a 1, 1 a 2 e 2 a 3 equivalentes, seguido da desprotonação com liberação do F^- da LH aromática.



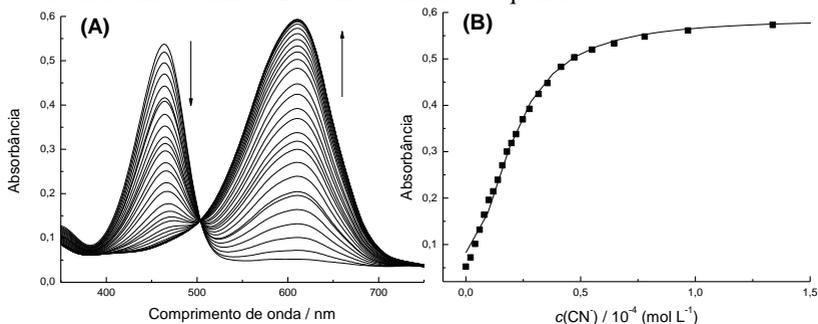
Nas titulações de **2a** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) usando $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- e CN^- em acetonitrila, o padrão observado para os experimentos foi diferente do descrito para as titulações com F^- , pois nestes casos as curvas de titulação apresentaram caráter estequiométrico 1:2 (corante:ânion). A estequiometria 1:2 indica que o primeiro equivalente do ânion interage por LH com a hidroxila e um segundo equivalente atua na desprotonação. As constantes de equilíbrio obtidas das curvas de titulação para $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- e CN^- são $K_{12} = (3,73 \pm 0,10) \times 10^8$ L mol $^{-1}$, $K_{12} = (3,99 \pm 0,11) \times 10^9$ L mol $^{-1}$ e $K_{12} = (9,48 \pm 0,41) \times 10^9$ L mol $^{-1}$, respectivamente. Os espectros de absorvância e a curva de titulação de CN^- em acetonitrila podem ser observados na **Figura 39**.

Figura 39. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $2,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorvância em 634 nm de **2a** com o aumento da quantidade de CN^- .



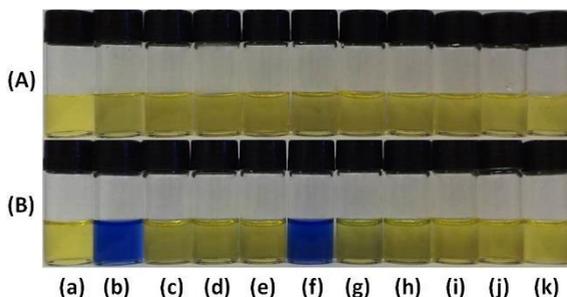
Para a titulação de **2a** com CN^- em acetonitrila/água (10% de água; v/v) o valor da constante de equilíbrio (**Figura 40B**) foi $K_{12} = (2,26 \pm 0,09) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1}$ e a concentração final de CN^- na titulação foi de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (A). Houve pequena diminuição na constante de equilíbrio em relação à titulação de CN^- realizada em acetonitrila, indicando pouca interferência da água sobre a basicidade do ânion, enquanto que para os demais ânions a adição de 10% de água interferiu drasticamente impossibilitando a ação sobre o composto. Observou-se também uma mudança no máximo do comprimento de onda de **2b**, deslocando hipsocromicamente de 634 nm (em acetonitrila) para 610 nm, indicando que o composto **2b** também apresenta caráter solvatocrômico. Devido à adição de água ao meio, a absorvância molar de **2a** não alterou significativamente, porém a de **2b** reduziu de $\epsilon_{\text{max}} = 8,64 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para $\epsilon_{\text{max}} = 5,93 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Figura 40. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila/água (10% de água, v/v) a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 610 nm de **2a** com o aumento da quantidade de CN^- .



Assim como **1a**, tentou-se utilizar o composto **2a** para detecção de CN^- em água pura, porém o composto não pode ser desprotonado (**Figura 41A**). Dessa maneira, utilizou-se também CTABr para modificar o microambiente no sistema a fim de viabilizar a detecção de CN^- . A concentração de CTABr utilizada para solubilizar **2a** em água foi próxima da cmc ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), pois quando foi utilizado em concentrações mais altas a cor da solução mudou para azul (igual a cor do composto desprotonado) e, quando verificado por espectrofotometria de UV-vis confirmou-se a presença de **2b** em alta concentração de CTABr. Testes visuais mostraram que dos vários ânions testados somente CN^- causou alteração no aspecto da solução de **2a**, mudando a cor de amarela para azul (**Figura 41B**). Devido à absorvidade molar do composto ser diminuída quando solubilizado em CTABr/água, aumentou-se a concentração de **2a** para $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

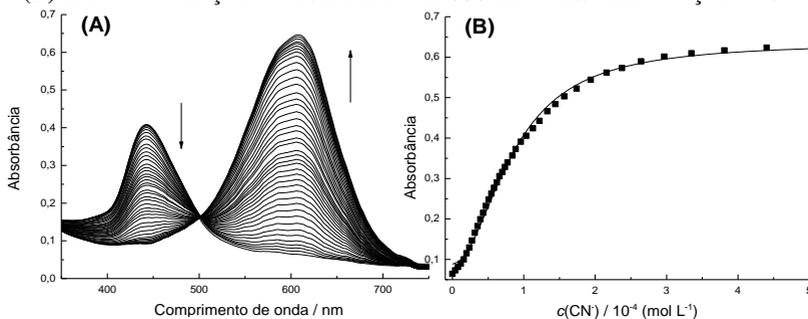
Figura 41. Soluções de **2a** (a) e **2a** na presença de OH⁻ (b), HSO₄⁻ (c), H₂PO₄⁻ (d), NO₃⁻ (e), CN⁻ (f), CH₃COO⁻ (g), F⁻ (h), Cl⁻ (i), Br⁻ (j) e I⁻ (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (A) e CTABr/água (B). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e de **2a** foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.



O estudo de UV-vis mostrou que com a adição de CN⁻ a banda de **2a**, na região com uma banda no valor máximo em 442 nm, é substituída por outra banda na região do visível com $\lambda_{\max} = 606$ nm. O pK_a de **2a** em água foi determinado como sendo $12,0 \pm 0,03$, enquanto que em meio micelar o pK_a é reduzido para $6,18 \pm 0,01$. É necessário lembrar que os valores de pK_a de HCN e HF em água são 9,21 e 3,18 (Perrin, 1983), portanto CN⁻ é capaz de realizar a desprotonação de **2a** em meio micela, devido ao CN⁻ possuir baixa energia de hidratação comparado aos demais ânions estudados.

A **Figura 42A** mostra a influência da adição de CN⁻ no espectro de UV-vis de **2a** em CTABr/água ($c_{\text{CTABr}} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). A absorvidade molar em $\lambda_{\max} = 442$ nm é igual a $2,32 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e em 606 nm é de $3,23 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹. A curva de titulação (B) possui a forma típica de uma estequiometria 1:2 (**2a**:ânion). O uso da **Equação 5** para ajustar os dados experimentais forneceu o valor de $K_{12} = (1,40 \pm 0,06) \times 10^8$ L mol⁻¹, que é um valor menor do que em acetonitrila ou em mistura de acetonitrila/água, porém o sistema se torna aplicável pois os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo de $1,12 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $3,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, respectivamente.

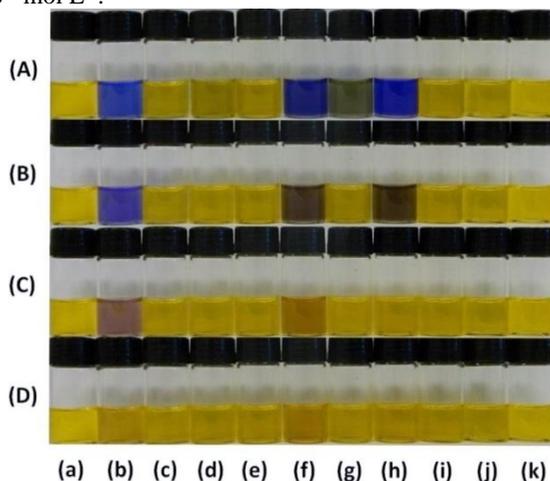
Figura 42. (A) Influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **2a** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CTABr/água a 25°C . A concentração final de CN^- foi $4,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e o CTABr foi usado em uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorbância em 606 nm de **2a** com a adição de CN^- .



5.2.1.3 Aplicação do composto **3a** para detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água

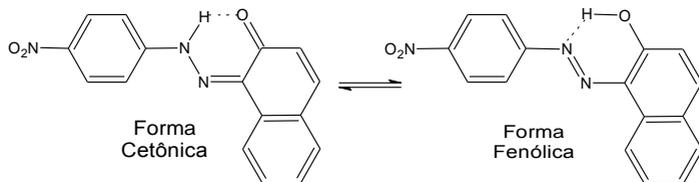
Adotando o mesmo procedimento do sistema anterior, a **Figura 43** mostra as soluções de **3a** em misturas de acetonitrila e acetonitrila/água, na ausência e presença de diversos ânions. As soluções de **3a** em acetonitrila são amarelas, porém a adição de hidróxido as torna azuis devido à desprotonação do quimiossensor. Dentre vários ânions usados, apenas os ânions CH_3COO^- (fracamente), CN^- e F^- foram capazes de desprotonar as soluções de **3a**.

Figura 43. Soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **3a** foi de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

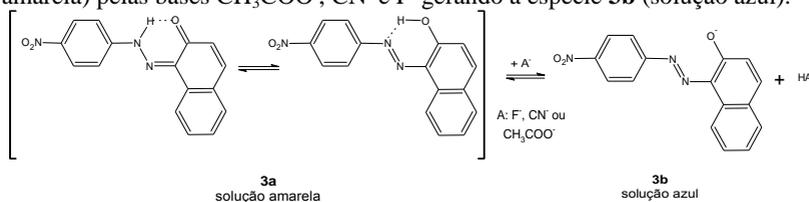


Observa-se que com a adição de 1% de água (v/v) o ânion CH_3COO^- deixa de produzir efeito sobre o composto e que o efeito de CN^- e F^- é reduzido. Já nas soluções com 4% de água (v/v) o F^- não reage mais com **3a**, o CN^- e até mesmo OH^- reduzem bastante seu efeito básico sobre o composto, enquanto que com a adição de 10% de água no sistema apenas CN^- atua levemente sobre **3a**. Este sistema, diferentemente dos anteriores, não apresentou boa seletividade ao se adicionar porções de água, porém com a utilização de **3a** em solução de CTABr/água o sistema apresentou boa seletividade.

A reatividade diminuída deste sistema na presença dos ânions sugere a ocorrência de uma forte ligação de hidrogênio intramolecular, entre o hidrogênio do grupo OH e o par de elétrons do nitrogênio da ponte azo ($\text{N}=\text{N}$). Esta ligação de hidrogênio favoreceria a ocorrência de um equilíbrio ceto-enólico, conforme representado no **Esquema 12** (Olivieri, 1989).

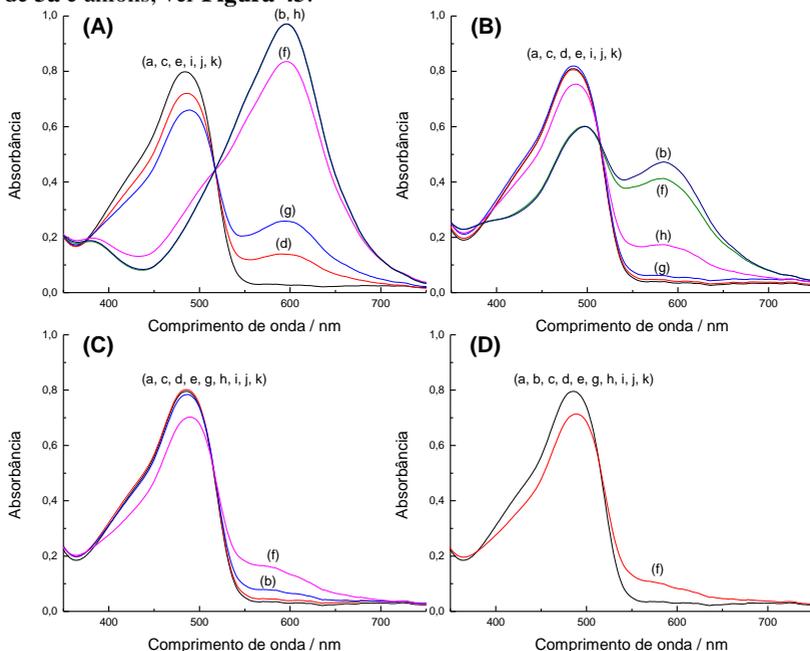
Esquema 12. Representação do equilíbrio ceto-enólico do composto **3a**.

Portanto, propõe-se o **Esquema 13** como uma representação da desprotonação de **3a** em solução de acetonitrila (solução amarela) pelas bases CH_3COO^- , CN^- e F^- para gerar **3b** (solução azul). De acordo com a proposta apresentada, a estabilização do hidrogênio na forma de uma ligação de hidrogênio intramolecular tornaria dificultada a sua remoção por parte do ânion básico.

Esquema 13. Representação da reação de desprotonação de **3a** (solução amarela) pelas bases CH_3COO^- , CN^- e F^- gerando a espécie **3b** (solução azul).

A **Figura 44** mostra os espectros de UV-vis de **3a** em acetonitrila na ausência e presença dos ânions estudados. Este composto tem uma banda com um máximo em 486 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 1,99 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a adição de hidróxido provoca o desaparecimento desta banda simultaneamente com o surgimento de outra banda com um máximo em 596 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2,43 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Os espectros mostram que com a adição de F^- o espectro de UV-vis é o mesmo que o obtido com a adição de hidróxido, CN^- fica próximo do máximo efeito possível de ser observado e CH_3COO^- apresenta um efeito intermediário, observando que **3a** além de possuir baixa absorvidade molar também possui baixa acidez em acetonitrila. Com a adição de 1% (v/v) de água o acetato não possui mais ação sobre o composto. Em 4% (v/v) de água adicionada, F^- deixa de apresentar efeito. Por último, com 10% (v/v) de água apenas CN^- atua levemente para desprotonar **3a**.

Figura 44. Espectros de UV-vis para soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentrações de **3a** e ânions, ver **Figura 43**.



O composto **3a** foi titulado com as espécies aniônicas capazes de mudar a cor das soluções, F^- , CN^- e CH_3COO^- em acetonitrila. Nas titulações com F^- e CN^- em acetonitrila com água adicionada não foi possível alcançar o máximo de absorvância para **3b**, devido ao composto não ser suficientemente ácido para a efetiva transferência de próton ocorrer. Os dados experimentais foram ajustados com o uso da **Equação 4**, que está relacionada com a estequiometria de 1:1 quimiossensor:ânion. Os resultados obtidos estão na **Tabela 3** e os sistemas estudados apresentaram bom ajuste dos dados experimentais às curvas teóricas ($D.P. < 1,43 \times 10^{-2}$).

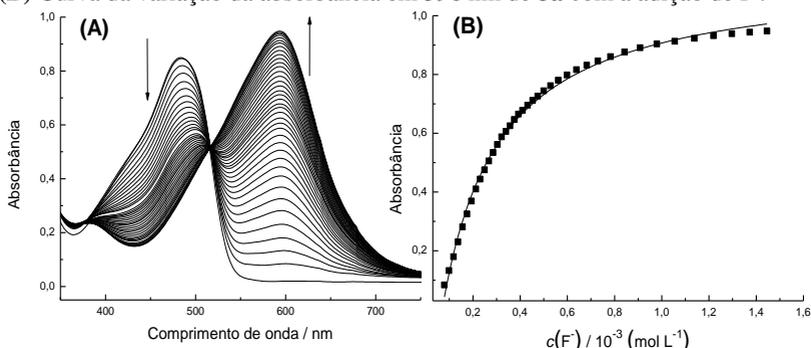
Tabela 3. Constantes de equilíbrio a 25 °C de **3a** com CH₃COO⁻, F⁻ e CN⁻.^a

Condição experimental	Ânion	K_{11} (L mol ⁻¹)	D.P.	R ²
Acetonitrila	CH ₃ COO ⁻	$(2,29 \pm 0,08) \times 10^2$	$1,24 \times 10^{-2}$	0,998
Acetonitrila	F ⁻	$(5,81 \pm 0,33) \times 10^3$	$1,43 \times 10^{-2}$	0,999
Acetonitrila	CN ⁻	$(2,53 \pm 0,6) \times 10^3$	$7,34 \times 10^{-3}$	0,997
Água com CTABr ^b	CN ⁻	$(2,18 \pm 0,11) \times 10^2$	$4,70 \times 10^{-3}$	0,998

^a Os dados experimentais foram ajustados com a **Equação 4**. ^b $c(\text{CTABr}) = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

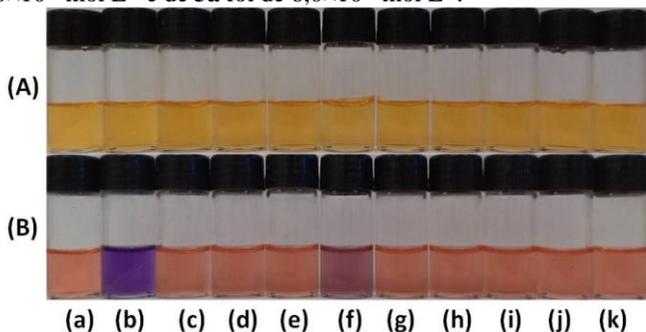
A **Figura 45A** mostra espectros de UV-vis para a titulação de **3a** em acetonitrila com quantidade crescente de F⁻. Com a adição do ânion a banda em 486 nm, relacionado ao composto **3a**, mostra uma redução na absorbância e simultaneamente a banda com $\lambda_{\text{max}} = 596$ nm aumenta sua absorbância, devido ao aparecimento de **3b**. O ponto isobéstico é observado em 516 nm, sugerindo a presença de duas espécies (**3a** e **3b**) em equilíbrio. A curva de titulação com os valores obtidos das absorbâncias em 596 nm é mostrada na **Figura 45B**, aplicando-se a **Equação 4** aos dados experimentais se obteve a constante de equilíbrio $K_{11} = (5,81 \pm 0,33) \times 10^3$ L mol⁻¹. As titulações de **3a** usando CN⁻ e CH₃COO⁻ em acetonitrila também foram realizadas e o padrão observado foi o mesmo que para F⁻, alterando apenas o valor das constantes de equilíbrio (**Tabela 3**).

Figura 45. (A) Influência da adição de F⁻ no espectro de UV-vis de **3a** ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de F⁻ foi $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. (B) Curva da variação da absorbância em 596 nm de **3a** com a adição de F⁻.



Tentou-se utilizar o composto **3a** para a detecção de CN⁻ em água pura, porém o mesmo problema de desprotonação verificado para o composto **5** foi encontrado (**Figura 46A**). Assim como observado anteriormente, a adição de água ao sistema faz com os ânions não consigam atuar sobre o composto. O CTABr também foi utilizado para este caso em concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. A utilização do surfactante viabilizou o uso do corante em água para análise de CN⁻ como pode ser observado na **Figura 46B**. A concentração de **3a** foi aumentada para $6,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ devido à diminuição da absorvidade molar do composto em água. Verificou-se também uma alteração de cor na solução de **3a** de amarelo para vermelho e a cor de **3b** passou de azul (em acetonitrila) para lilás devido à mudança de polaridade no microambiente do sistema.

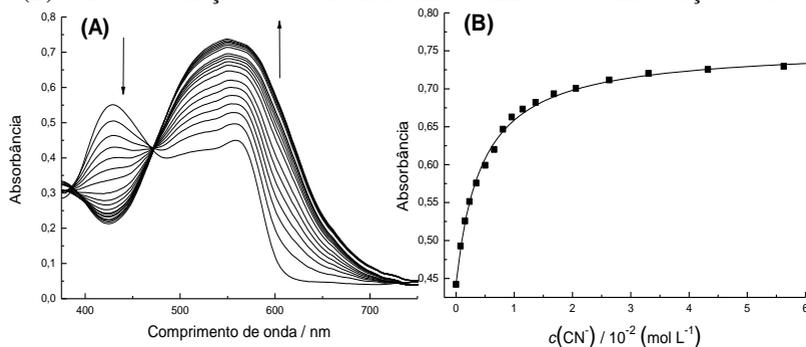
Figura 46. Soluções de **3a** (a), **3b** (b), e **3a** na presença de HSO_4^- (c), H_2PO_4^- (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (**A**) e CTABr/água (**B**). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **3a** foi de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Nas análises de UV-vis se observou que com a adição de CN^- a banda de **3a** em $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$, é substituída por outra banda na região do visível com $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$. O $\text{p}K_a$ de **3a** em água não foi possível determinar, pois o composto não desprotonou completamente no intervalo de pH entre 10 e 14. Mesmo assim, os resultados obtidos foram ajustados a uma equação sigmoideal (ver Apêndice) e o $\text{p}K_a$ estimado foi acima de 14 (≈ 17), contudo em meio micelar o $\text{p}K_a$ é reduzido para $9,58 \pm 0,04$. Como o $\text{p}K_a$ de HCN em água é 9,21 (Perrin, 1983), o CN^- é capaz de realizar a desprotonação de **3a** parcialmente em meio micelar.

A **Figura 47A** mostra a influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **3a** em CTABr/água. A absorvidade molar em $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ é $\epsilon_{\text{max}} = 9,16 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e em 550 nm é de $\epsilon_{\text{max}} = 1,23 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A curva de titulação (**B**) possui a forma de uma estequiometria 1:1. A aplicação da **Equação 4** para ajustar os dados forneceu o valor de $K_{11} = (2,23 \pm 0,10) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$, que é um valor menor do que em acetonitrila, dificultando a aplicação do sistema para detecção em água. Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo de $1,09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, o que inviabiliza a utilização deste sistema em aplicações práticas.

Figura 47. (A) Influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **3a** ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CTABr/água a 25°C . A concentração final de CN^- foi $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e o CTABr foi usado em uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação da absorvância em 550 nm de **3a** com a adição de CN^- .



Observando-se os valores de $\text{p}K_a$ dos compostos fenólicos **1a**, **2a** e **3a** em água e em meio micelar, dispostos na **Tabela 4**, é possível observar que todos apresentaram redução nos valores de $\text{p}K_a$, indicando que a acidez desses compostos aumenta facilitando a remoção do próton.

Tabela 4. Valores de $\text{p}K_a$ dos compostos **1a**, **2a** e **3a** em água e em meio micelar a 25°C .

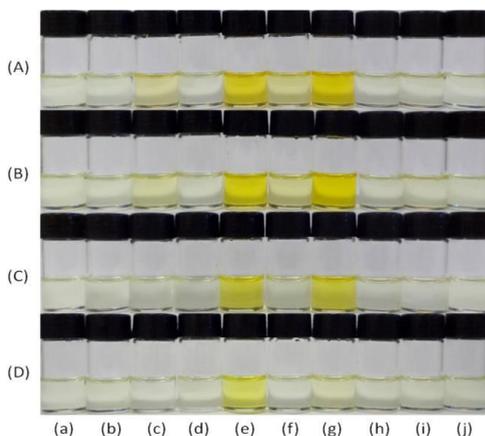
Condição experimental	$\text{p}K_a$		
	1a	2a	3a
Água	$10,49 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,03$	≈ 17
Água com CTABr	$7,49 \pm 0,02$	$6,18 \pm 0,01$	$9,58 \pm 0,04$

5.2.2 Estratégia de Detecção Aniônica por Quimiodosímetros

5.2.2.1 Aplicação do composto **4** para detecção de ânions em DMSO, DMSO/água e CTABr/água

A **Figura 48** apresenta soluções do composto **4** em DMSO e misturas de DMSO/água na ausência e presença de diversos ânions. Soluções do composto **4** em DMSO são incolores mas se tornam coloridas na presença de CN^- e F^- . Dos outros ânions, uma leve cor amarela foi observada para H_2PO_4^- e CH_3COO^- . Na adição de 4 % de água (v/v), somente CN^- e F^- apresentaram efeito e apenas CN^- foi detectado em mistura DMSO/água (10% de água, v/v).

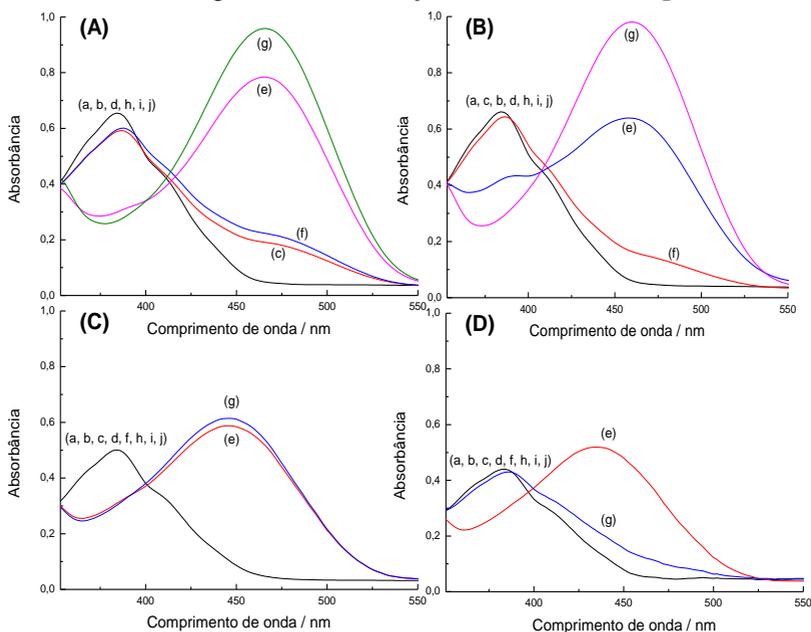
Figura 48. Soluções de **4** (a) e **4** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em DMSO (A) e DMSO com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. A concentração dos ânions foi $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de **4** foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Os espectros de UV-vis das soluções do composto **4** na ausência e presença dos ânions são apresentados na **Figura 49**. O composto **4** apresentou em DMSO uma banda com uma absorvância máxima em 384 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3,48 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que desaparece com a adição de CN^- e F^- paralelamente aparecendo outra banda em $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4,78 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo que a última corresponde à espécie gerada pela interação de **4** com F^- e CN^- . Os máximos nos comprimentos de onda e as absorvâncias molares de **1a** e **4** se apresentaram idênticos,

porém a banda na região de 468 nm após a adição dos ânions à solução do composto **4**, com a mesma intensidade e nas mesmas condições que o experimento de **1a**, sugere que a espécie gerada após a adição de F⁻ e CN⁻ também é **1b**. Isto também é comprovado pelo fato de que o produto da reação de **4** com CN⁻ em DMSO com 10 % (v/v) de água teve uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 436$ nm, ou seja, na mesma posição que o experimento realizado para composto **1a**. Assim como observado para **1a**, a adição de água tornou o sistema altamente seletivo para CN⁻ em comparação com os demais ânions estudados em DMSO. Neste caso, a adição de água ao meio não afetou apenas a absorvidade molar de **1b**, mas também a do composto **4**.

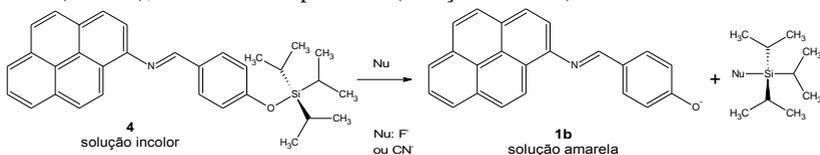
Figura 49. Espectros de UV-vis das soluções de **4** (a) e **4** na presença de HSO₄⁻ (b), H₂PO₄⁻ (c), NO₃⁻ (d), CN⁻ (e), CH₃COO⁻ (f), F⁻ (g), Cl⁻ (h), Br⁻ (i) e I⁻ (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em DMSO (A) e DMSO com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentração de **4** e ânions, ver **Figura 48**.



O **Esquema 14** resume o processo de interação do quimiodosímetro **4** com a adição de CN⁻ e F⁻. O ataque nucleofílico da espécie aniônica no centro de silício através de uma substituição nucleofílica bimolecular ao silício é semelhante a uma reação S_N2 (S_N2-

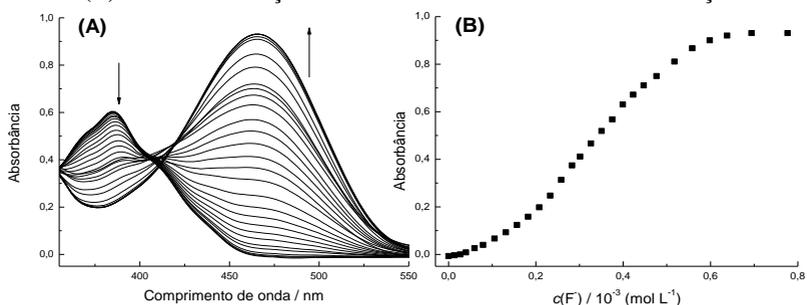
like) (Kai *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014a), liberando a espécie **1b**, que torna a solução colorida. Este processo torna o sistema eficiente para detecção de analitos nucleofílicos fortes, como F^- e CN^- , em DMSO anidro e apenas CN^- em mistura DMSO/água 10% (v/v).

Esquema 14. Representação resumida do ataque nucleofílico de F^- e CN^- ao Si em **4** (incolor), liberando a espécie **1b** (solução amarela).



A **Figura 50A** mostra os espectros de UV-vis correspondentes à titulação do composto **4** em DMSO aumentando a quantidade de F^- . Por adição de F^- uma redução na intensidade da banda relacionada a **4** em 384 nm ocorre simultaneamente com o aparecimento da banda de **1b** em $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm. A curva de titulação obtida na forma dos valores de absorvância em 468 nm em função da concentração de F^- (**B**) exibe um formato sigmoidal, sugerindo que o F^- interage em outra parte da molécula antes do ataque nucleofílico ao silício.

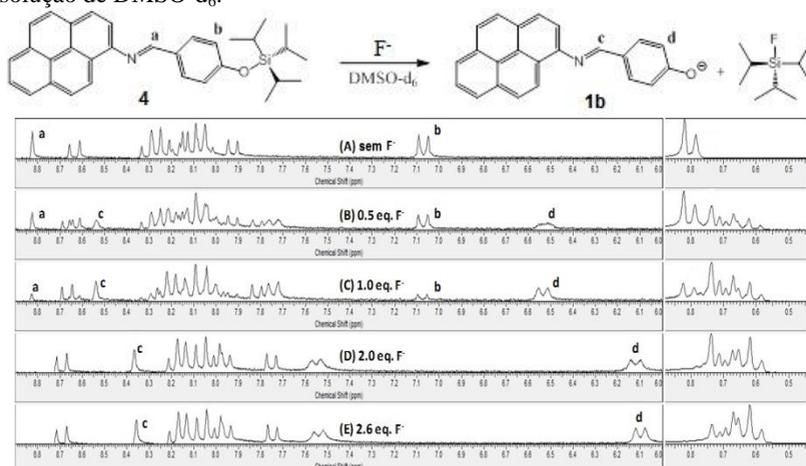
Figura 50. (A) Influência do aumento da quantidade de F^- sobre os espectros de **4** ($4,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) em DMSO a 25 °C. A concentração final de F^- foi $7,9 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} . (B) Curva da variação na absorvância a 468 nm de **4** com adição de F^- .



Assim, espectros de RMN de 1H foram realizados para **4** em DMSO- d_6 na ausência e na presença de F^- após 5 minutos de reação (**Figura 51**). Uma comparação dos espectros revela que com a adição de ânion o sinal do simpleto em δ 8,82 ppm (H^a) e δ 7,09 ppm (H^b) mudaram para δ 8,36 ppm (H^c) e δ 6,12 ppm (H^d), respectivamente. O

espectro final coincide com o RMN de ^1H de **1a** na presença de F^- em excesso (**Figura 51E**), revelando que a mesma espécie (**1b**) foi formada nos dois casos. No entanto, os espectros feitos usando pequenas quantidades (menos que 0,5 equivalentes) de ânion não mostraram qualquer alteração na posição dos sinais, sugerindo que o F^- interage fracamente com o composto previamente à reação com o centro de silício. A literatura apresenta estudos envolvendo LHs fracas $\text{CH}^{\ominus}\text{F}$ em diferentes sistemas orgânicos (Caminati *et al.*, 2005; Spada *et al.*, 2014). A comparação das curvas de titulação de **1a** e **4** com F^- mostra que a mesma interação aparentemente não ocorre para o composto **1a**, onde o ânion simplesmente atua como base removendo o próton fenólico.

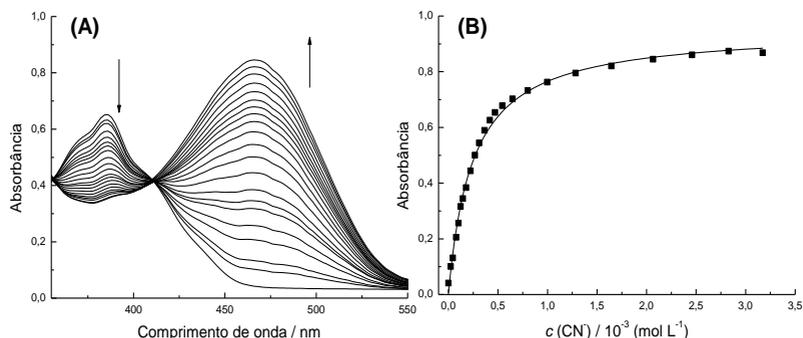
Figura 51. Espectros de RMN de ^1H (200 MHz) para **4** na ausência (A) e na presença de 0,5 (B), 1,0 (C), 2,0 (D) e 2,6 (E) equivalentes de TBAF em solução de DMSO-d_6 .



A **Figura 52A** apresenta os espectros de UV-vis para a titulação do composto **4** em DMSO com CN^- , mostrando uma redução na intensidade da banda relacionada a **4** em 384 nm e simultaneamente o aparecimento de uma banda em $\lambda_{\text{max}} = 468$ nm correspondente a **1b**. Um ponto isobéstico ocorre em 410 nm, sugere que simplesmente uma espécie (**4**) está dando lugar ao produto (**1b**) sem formação de qualquer espécie intermediária. A curva de titulação (**B**) foi obtida usando os valores de absorvância em 468 nm em função de c (CN^-). A ausência de um formato sigmoidal dos pontos da curva contribui para a explicação de que CN^- não realiza LHs da mesma forma que F^- antes do ataque

nucleofílico. A **Equação 4** foi utilizada para ajustar os dados experimentais, evidenciando uma estequiometria 1:1 (**4**:ânion) com $K_{11} = (4,03 \pm 0,22) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$. A titulação de **4** com CN^- em DMSO com 10 % (v/v) de água a 25 °C revelou uma característica similar, exceto pelo fato da banda correspondente a **1b** apresentar $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ também como observado nos experimentos de **1a**.

Figura 52. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **4** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em DMSO a 25 °C. A concentração final de CN^- foi $3,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorvância a 468 nm de **4** com adição de CN^- .



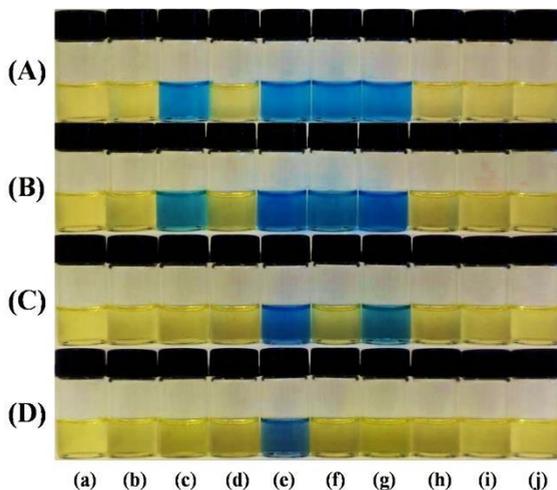
Tentou-se realizar experimentos com CTABr/água também, porém o composto não apresentou resposta visual por UV-vis. Buscou-se então alterar a concentração de CTABr, assim como fazer o uso de outros surfactantes (aniônicos, catiônicos e neutros) com tamanhos de cadeias lipofílicas variados. Contudo, ambos os testes não tiveram êxito, podendo ser explicado pelo fato de que a molécula **4** apresenta tamanho maior do que a de **1a**, o que pode ter dificultado a inserção das moléculas de corante nas micelas.

5.2.2.2 Aplicação do composto **5** para detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água

A **Figura 53** apresenta soluções de **5** em acetonitrila e em misturas acetonitrila/água na ausência e presença dos mesmos ânions estudados. Soluções de **5** em acetonitrila são amarelas, mas se tornam coloridas na presença de H_2PO_4^- , CH_3COO^- , CN^- e F^- . Com a adição de

4 % de água (v/v), somente CN^- e F^- apresentaram efeito e apenas CN^- foi detectado em mistura DMSO/água (10% de água,v/v), assim como observado nos experimentos para **2a**.

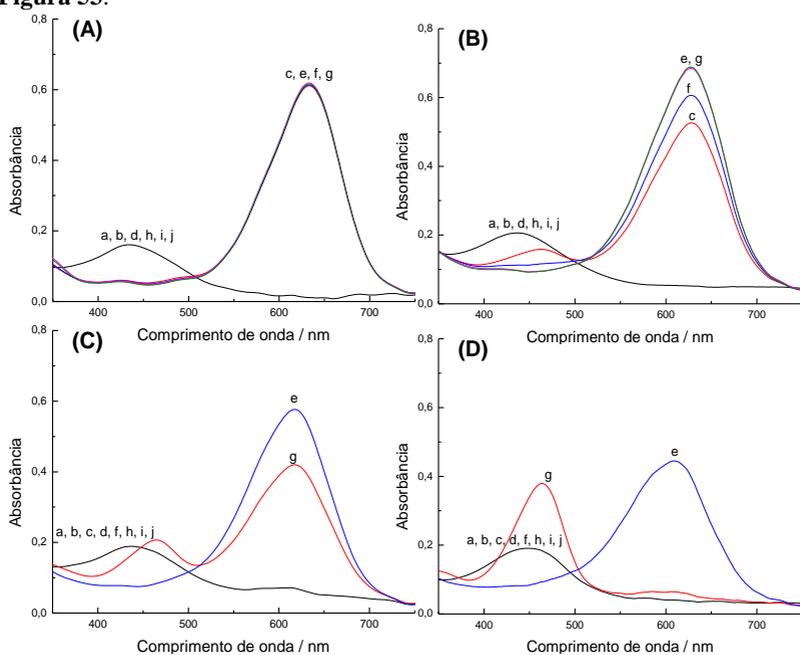
Figura 53. Soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **5** foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Espectros de UV-vis das soluções de **5** na ausência e presença dos ânions são apresentados na **Figura 54**. O composto **5** apresentou em acetonitrila uma banda com uma absorbância máxima em 442 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 1,61 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que desaparece com a adição de H_2PO_4^- , CH_3COO^- , CN^- e F^- paralelamente aparecendo outra banda em $\lambda_{\text{max}} = 634 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 6,15 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correspondente a espécie gerada pela interação de **5** com os ânions. A banda na região de 634 nm com a mesma intensidade e nas mesmas condições que o experimento de **2a**, sugere que a espécie gerada após a adição dos ânions também é **2b**. Isto também é comprovado pelo fato de que o produto da reação de **5** com CN^- em acetonitrila com 10% (v/v) de água teve uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$, ou seja, na mesma posição que o experimento realizado para composto **2a**. Observou-se nos espectros com 4% e 10% de água que houve o aparecimento de uma banda em 458 nm, que é o mesmo valor de λ_{max} de **2a**, ou seja, a adição de F^- proporciona a quebra da ligação

Si-O e devido à quantidade de água na solução o fenolato gerado é protonado. Assim como observado para **2a**, a adição de água tornou o sistema altamente seletivo para CN^- em comparação com os demais ânions estudados em acetonitrila. Neste caso, a adição de água ao meio não afetou apenas a absorptividade molar de **2b**, como também a de **5**.

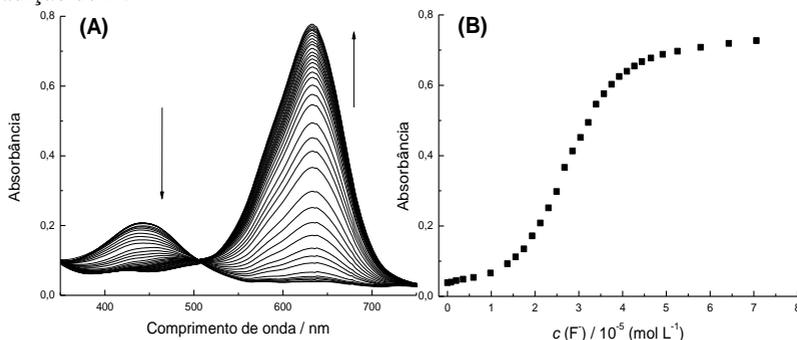
Figura 54. Espectros de UV-vis das soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentração de **5** e ânions, ver **Figura 53**.



A **Figura 55A** mostra os espectros de UV-vis correspondentes à titulação do composto **5** em acetonitrila aumentando a quantidade de F^- . A adição de F^- causa uma redução na intensidade da banda relacionada a **5** em 442 nm ocorrendo simultaneamente com o aparecimento da banda de **2b** em $\lambda_{\text{max}} = 634$ nm. A curva de titulação foi obtida por meio de um gráfico dos valores de absorbância em 634 nm em função da concentração de F^- (B), exibindo uma forma sigmoideal

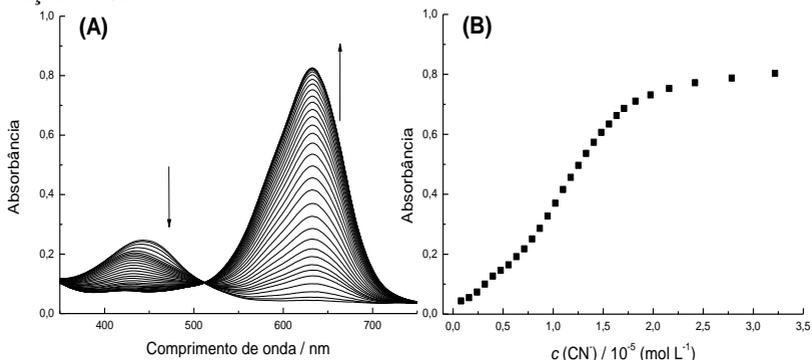
que sugere um evento similar ao que ocorre em seu análogo **2a** antes do ataque nucleofílico ao silício.

Figura 55. (A) Influência do aumento da quantidade de F⁻ sobre os espectros de **5** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em acetonitrila a 25 °C. A concentração final de F⁻ foi $7,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. (B) Curva da variação na absorbância a 634 nm de **5** com adição de F⁻.



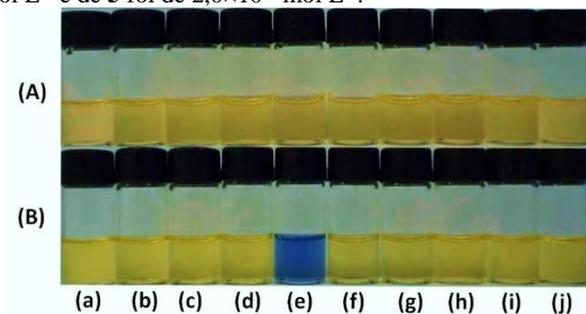
A **Figura 56A** apresenta os espectros de UV-vis para a titulação do composto **5** em acetonitrila com CN⁻. A curva de titulação (**B**) foi obtida usando os valores de absorbância a 634 nm em função de c (CN⁻). A forma sigmoideal da curva contribui para a explicação de que o CN⁻ realiza uma primeira interação com o centro de silício e com um segundo equivalente do ânion ocorre a quebra da ligação Si-O. A titulação de **5** com CN⁻ com 10% de água revelou uma característica similar, exceto pelo fato da banda correspondente a **2b** apresentar $\lambda_{\text{max}} = 610$ nm também como observado nos experimentos de **2a**, assim como a concentração final de titulação sendo $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. As titulações realizadas para H₂PO₄⁻ e CH₃COO⁻ apresentaram-se semelhantes à titulação de CN⁻, com concentrações finais de $2,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (H₂PO₄⁻) e $1,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (CH₃COO⁻).

Figura 56. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **5** ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorbância a 634 nm de **5** com adição de CN^- .



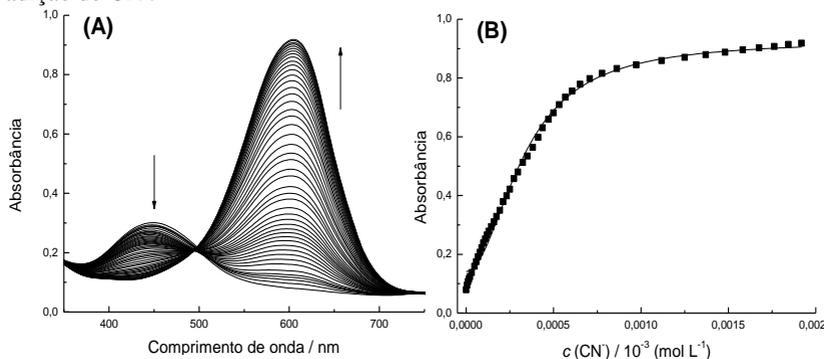
Também tentou-se utilizar o composto **5** para a detecção de CN^- em água pura, porém nenhum ânion apresentou efeito sobre o composto (**Figura 57A**). O CTABr também foi utilizado para este caso em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A utilização do surfactante viabilizou o uso do composto em água para análise de CN^- como pode ser observado na **Figura 57B**. A concentração do composto foi aumentada para $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ devido à diminuição da sua absorvidade molar em água.

Figura 57. Soluções de **5** (a) e **5** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (A) e CTABr/água (B). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **5** foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Nas análises de UV-vis se observou que com a adição de CN^- a banda de **5** em $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$, é substituída por outra banda na região de $\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$. A **Figura 58A** mostra a influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **5** em CTABr/água. A absorvidade molar em $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ é $1,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e em 606 nm é de $4,59 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A curva de titulação (**B**) possui a forma de uma estequiometria 1:2 com um valor de constante $K_{12} = (9,22 \pm 0,42) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo $8,47 \times 10^{-6}$ e $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

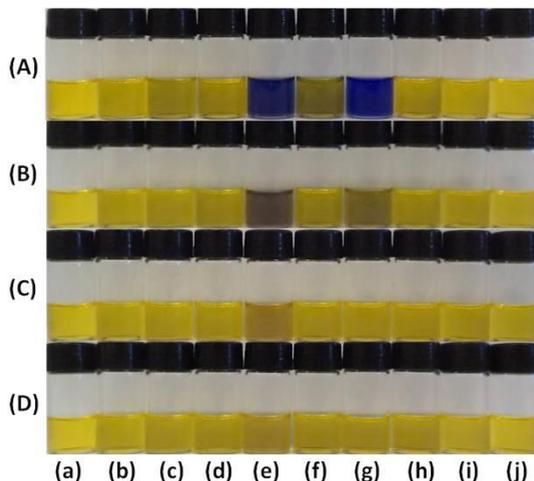
Figura 58. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **5** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorbância a 606 nm de **5** com adição de CN^- .



5.2.2.3 Aplicação do composto **6** para detecção de ânions em acetonitrila, acetonitrila/água e CTABr/água

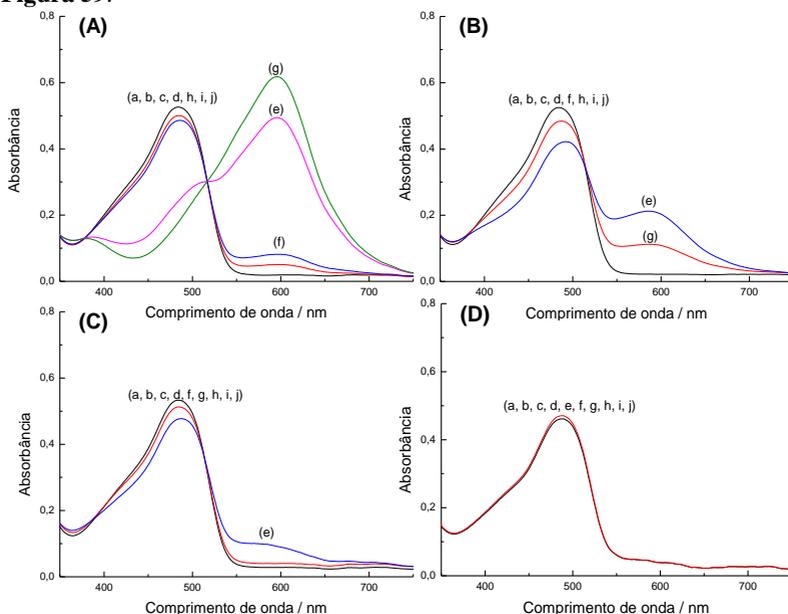
A **Figura 59** apresenta soluções de **6** em acetonitrila e em misturas acetonitrila/água na ausência e presença dos mesmos ânions estudados. Soluções de **6** em acetonitrila são amarelas, mas se tornam azuis na presença de CN^- e F^- , sendo que CH_3COO^- alterou fracamente a cor da solução. Na adição de 4% de água (v/v) somente CN^- apresentou um leve efeito e com 10% nenhum ânion atuou sobre o composto.

Figura 59. Soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (**A**) e acetonitrila com 1,0% (**B**), 4,0% (**C**) e 10,0% (**D**) de água. A concentração dos ânions foi $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **6** foi de $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



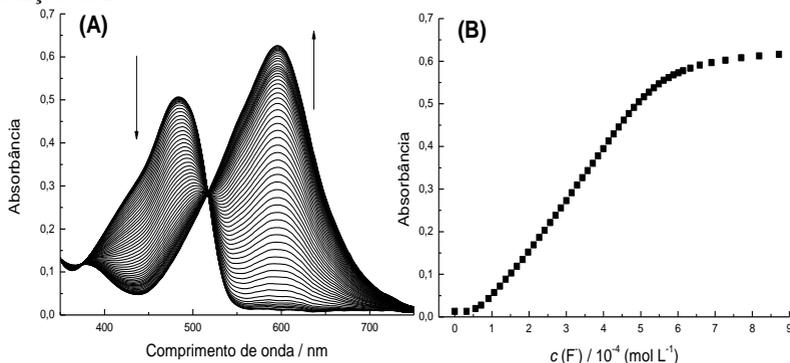
Os espectros de UV-vis das soluções de **6** na ausência e presença dos ânions são apresentados na **Figura 60**. O composto **6** apresentou em acetonitrila uma banda com uma absorvância máxima em 484 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2,63 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A adição dos ânions que causaram mudança de coloração na solução do composto levou ao aparecimento de uma banda com $\lambda_{\text{max}} = 596 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 3,09 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A banda na região de 596 nm com o mesmo λ_{max} e nas mesmas condições que o experimento de **3a**, sugere que a espécie gerada após a adição dos ânions também é **3b**. Assim como observado para **3a**, com certa porção de adição de água o sistema se tornou seletivo para CN^- em comparação com os demais ânions estudados em acetonitrila.

Figura 60. Espectros de UV-vis das soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila (A) e acetonitrila com 1,0% (B), 4,0% (C) e 10,0% (D) de água. Para concentração de **6** e ânions, ver **Figura 59**.



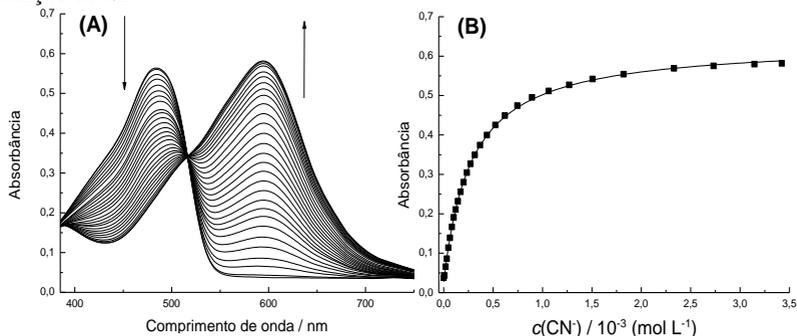
A **Figura 61A** mostra os espectros de UV-vis correspondentes à titulação do composto **6** em acetonitrila aumentando a quantidade de F^- . A adição de F^- causa uma redução na intensidade da banda relacionada a **6** em 486 nm ocorrendo simultaneamente com o aparecimento da banda de **3b** em $\lambda_{\text{max}} = 596$ nm. A curva de titulação, na forma de um gráfico dos valores de absorbância em 596 nm em função da concentração de F^- (**B**), exhibe perfil sigmoidal sugerindo evento similar à **5**.

Figura 61. (A) Influência do aumento da quantidade de F sobre os espectros de **6** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de F foi $8,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorbância a 596 nm de **6** com adição de F.



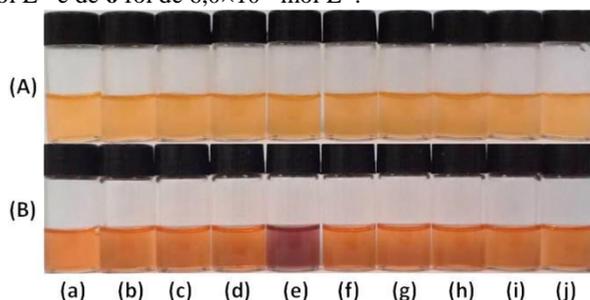
A **Figura 62A** apresenta os espectros de UV-vis para a titulação do composto **6** em acetonitrila com CN^- . A curva de titulação (**B**) foi obtida usando os valores de absorbância a 596 nm. A forma da curva caracteriza uma estequiometria de 1:1, se comparada à curva de titulação de F de **3a**. As quantidades requeridas de CN^- para titular com qualquer porcentagem de água adicionada ao meio foram consideradas inviáveis por serem elevadas, além do fato que não se conseguiu atingir o fim da titulação.

Figura 62. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **6** ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorbância a 596 nm de **6** com adição de CN^- .



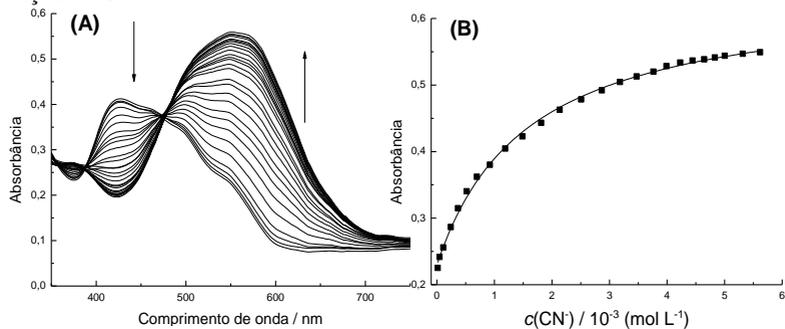
Assim como os demais compostos, o quimiodosímetro **6** também não apresentou resultados em água pura (**Figura 63A**). Utilizou-se CTABr em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A utilização do surfactante viabilizou o uso do composto em água para análise de CN^- , como pode ser observado na **Figura 63B**. A concentração do composto foi aumentada para $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ devido à diminuição da absorvidade molar do composto em água.

Figura 63. Soluções de **6** (a) e **6** na presença de HSO_4^- (b), H_2PO_4^- (c), NO_3^- (d), CN^- (e), CH_3COO^- (f), F^- (g), Cl^- (h), Br^- (i) e I^- (j) como sais de tetra-*n*-butilamônio em água (A) e CTABr/água (B). A concentração dos ânions foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de **6** foi de $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Nas análises de UV-vis se observou que com a adição de CN^- a banda de **6** em $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$, é substituída por outra banda na região de $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$. A **Figura 64A** mostra a influência da adição de CN^- no espectro de UV-vis de **6** em CTABr/água. A absorvidade molar em $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$ é $6,87 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e em 550 nm é de $9,34 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A curva de titulação (**B**) possui a forma típica para uma estequiometria 1:1 com um valor de $K_{11} = (6,33 \pm 0,22) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo de $6,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 64. (A) Influência do aumento da quantidade de CN^- sobre os espectros de **6** ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila a 25°C . A concentração final de CN^- foi $5,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva da variação na absorvância a 550 nm de **6** com adição de CN^- .



6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os compostos **1a-3a** e **4-6** foram sintetizados neste trabalho com bons rendimentos. Os compostos **4**, **5** e **6** são inéditos. Todos os compostos foram devidamente caracterizados com alto grau de pureza.

Os compostos **1a-3a** puderam ser empregados como quimiossensores para detecção de ânions em solução, principalmente CN^- . Os compostos não apresentaram seletividade aniônica em meio orgânico nem em água pura, apenas em misturas de DMSO/água, acetonitrila/água e CTABr/água. A utilização de grupos de proteção como o grupo silyl, apresentados nos compostos **4**, **5** e **6**, não surtiu efeito sobre a seletividade aniônica, apenas sobre a estequiometria composto:ânion.

De acordo com os resultados apresentados, foi possível verificar que os compostos não apresentaram seletividade para um determinado ânion em meio orgânico, mas apenas quando pequenas quantidades de água foram adicionadas. Em meio orgânico, observou-se que o F^- é o mais básico entre os ânions e com a adição de água CN^- passa a ser o mais básico por ser menos afetado pela solvatação por parte das moléculas de água assim como os demais ânions. Os sistemas utilizados em CTABr/água apresentaram os resultados mais interessantes pelo fato de a eles ser conferida seletividade para CN^- , podendo ser utilizados na prática.

A Organização Mundial de Saúde estipula que a concentração máxima de CN^- na água potável deve ser $70,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o que limita o uso de alguns sistemas estudados. Entre os sistemas do tipo ácido-base para detecção aniônica em CTABr/água, **1a** e **2a** podem ser utilizados para detectar CN^- abaixo da concentração máxima permitida, sendo seus limites de detecção $12,09 \mu\text{g L}^{-1}$ e $29,12 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Na estratégia quimiodosimétrica, nenhum dos sistemas estudados apresentou limite de detecção abaixo da concentração máxima permitida pela OMS. O melhor entre os quimiodosímetros para detecção de CN^- em água foi o composto **5**, sendo capaz de detectar CN^- em concentração acima de $0,22 \text{mg L}^{-1}$.

Conclui-se que a detecção de CN^- em água por compostos orgânicos lipofílicos, foi facilitada pela utilização de CTABr, que auxilia na solubilização dos mesmos. Entre todos os sistemas estudados, o que apresentou maior potencial foi **1a** em CTABr/água, pois apresentou alta seletividade aniônica e pode ser aplicado para detecção de CN^- em água potável devido ao seu baixo limite de detecção.

O planejamento de aplicações futuras para os compostos estudados envolverá a utilização de sistemas cromogênicos para detecção de CN^- em mandioca brava, como já realizado por Nandi *et al.* (2014), assim como aplicações para detecção de CN^- em plasma sanguíneo, como aplicado por Nicoletti *et al.* (2014). A utilização de outros grupos de proteção poderá ser estudada para melhorar a seletividade dos quimiosímetros. Finalmente, observou-se também que os corantes apresentaram solvatocromismo, sendo possível estudar essas propriedades futuramente para avaliar seus comportamentos em meios de diferentes polaridades.

7 REFERÊNCIAS

- ABALOS, T. *et al.* Surfactant-assisted chromogenic sensing of cyanide in water. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 8, p. 1641-1645, 2009.
- ANSLYN, E. V. Supramolecular analytical chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 687-99, 2007.
- BANCROFT, W. D. The Theory of Emulsification, V. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 501-519, 1912.
- BARCELOUX, D. G. Cyanogenic Foods (Cassava, Fruit Kernels, and Cycad Seeds). **Disease-a-Month**, v. 55, n. 6, p. 336-352, 6// 2009.
- BARRETT, C. J. *et al.* Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. **Soft Matter**, v. 3, n. 10, p. 1249, 2007.
- BELLARE, J. R.; KANEKO, T.; EVANS, D. F. Seeing micelles. **Langmuir**, v. 4, n. 4, p. 1066-1067, 1988/07/01 1988.
- BERGMANN, E. D.; GINSBURG, D.; PAPPO, R. The Michael Reaction. In: (Ed.). **Organic Reactions**: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- BHALLA, V. *et al.* Triphenylene to supertriphenylene: New chemodosimeter for fluoride ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, n. 0, p. 1007-1012, 8// 2012.
- BOIOCCHI, M. *et al.* Nature of Urea-Fluoride Interaction: Incipient and Definitive Proton Transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 50, p. 16507-16514, 2004/12/01 2004.
- BOUGRIN, K.; LOUPY, A.; SOUFIAOUI, M. Microwave-assisted solvent-free heterocyclic synthesis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2-3, p. 139-167, 10// 2005.
- BUCKLAND, D.; BHOSALE, S. V.; LANGFORD, S. J. A chemodosimer based on a core-substituted naphthalene diimide for fluoride ion detection. **Tetrahedron Letters**, v. 52, n. 16, p. 1990-1992, 4/20/ 2011.

BUNTON, C. A. *et al.* Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 24, n. 12, p. 357-364, 1991/12/01 1991.

CAMINATI, W. *et al.* Weak CH \cdots F Bridges and Internal Dynamics in the CH₃F \cdots CHF₃ Molecular Complex. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 117, n. 25, p. 3908-3912, 2005.

CAO, J.; ZHAO, C.; ZHU, W. A near-infrared fluorescence chemodosimeter for fluoride via specific Si-O cleavage. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 16, p. 2107-2110, 4/18/ 2012.

CAVALLARO, A. A. Síntese do 3-((piren-1-ilimino)metil)fenol e sua aplicação como quimiossensor cromogênico para a detecção qualitativa e quantitativa de fluoreto e cianeto em solução. **Trabalho de Conclusão de Curso**, 2013.

CHATTERJEE, A. *et al.* Thermodynamics of Micelle Formation of Ionic Surfactants: A Critical Assessment for Sodium Dodecyl Sulfate, Cetyl Pyridinium Chloride and Dioctyl Sulfosuccinate (Na Salt) by Microcalorimetric, Conductometric, and Tensiometric Measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 51, p. 12823-12831, 2001/12/01 2001.

CONNORS, K. A. **Binding constants: the measurement of molecular complex stability**. Wiley New York, 1987.

CRAM, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 27, n. 8, p. 1009-1020, 1988.

CZARNIK, A. W. Supramolecular Chemistry, Fluorescence, and Sensing. v. 538, p. 1-9, 1993.

DASH, R. R.; GAUR, A.; BALOMAJUMDER, C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 1-11, 4/15/ 2009.

DÖMLING, A.; UGI, I. Multicomponent Reactions with Isocyanides. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 39, n. 18, p. 3168-3210, 2000.

DUKE, R. M. *et al.* Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 10, p. 3936-3953, 2010.

DZOMBAK, D. A.; GHOSH, R. S.; WONG-CHONG, G. M. **Cyanide in water and soil: chemistry, risk, and management**. CRC press, 2005.

ELSAYED, S. *et al.* An Instantaneous and Highly Selective Chromofluorogenic Chemodosimeter for Fluoride Anion Detection in Pure Water. **Chemistry Open**, v. 2, n. 2, p. 58-62, 2013.

FELDMAN, J. M.; FELDMAN, M. D. Sequelae of attempted suicide by cyanide ingestion: a case report. **International Journal of Psychiatry Medical**, v. 20, n. 2, p. 173-9, 1990.

GALE, P. A. *et al.* Anion receptor chemistry: highlights from 2011 and 2012. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 205-241, 2014.

GEDYE, R. *et al.* The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 3, p. 279-282, 1986.

GIGUERE, R. J. *et al.* Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. **Tetrahedron Letters**, v. 27, n. 41, p. 4945-4948, 1986.

GOSWAMI, S. *et al.* A colorimetric and ratiometric fluorescent turn-on fluoride chemodosimeter and application in live cell imaging: high selectivity via specific SiO cleavage in semi aqueous media and prompt recovery of ESIPT along with the X-ray structures. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 16, p. 2633-2638, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUO, B.; PENG, Y.; ESPINOSA-GOMEZ, R. Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation. **Minerals Engineering**, v. 66–68, n. 0, p. 25-32, 2014.

HAGHBEEN, K.; TAN, E. W. Facile synthesis of catechol azo dyes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 13, p. 4503-4505, 1998.

HALL, A. H.; RUMACK, B. H. Clinical toxicology of cyanide. **Annals of Emergency Medicine**, v. 15, n. 9, p. 1067-1074, 1986.

HARVEY, J. H.; BUTLER, B. K.; TRAUNER, D. Functionalized azobenzenes through cross-coupling with organotrifluoroborates. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 9, p. 1661-1664, 2007.

HONG, K.-H.; KIM, H.-J. Azo dye-based colorimetric chemodosimeter for cyanide in aqueous solution. **Supramolecular Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24-27, 2013.

HUNGER, K. *et al.* Azo Dyes. In: (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

JAMKRATOKE, M. *et al.* A selective spectrofluorometric determination of micromolar level of cyanide in water using naphthoquinone imidazole boronic-based sensors and a surfactant cationic CTAB micellar system. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1179-87, 2011.

JONES, D. A. Why are so many food plants cyanogenic? **Phytochemistry**, v. 47, n. 2, p. 155-162, 1998.

KAI, Y. *et al.* A highly selective colorimetric and ratiometric fluorescent chemodosimeter for detection of fluoride ions based on 1,8-naphthalimide derivatives. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, n. 0, p. 239-243, 2014.

KAPPE, C. O.; PIEBER, B.; DALLINGER, D. Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality?. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 52, n. 4, p. 1088-1094, 2013.

KAUR, M.; CHO, M. J.; CHOI, D. H. Chemodosimeter approach: Selective detection of fluoride ion using a diketopyrrolopyrrole derivative. **Dyes and Pigments**, v. 103, n. 0, p. 154-160, 2014.

KELLERMANN, M. *et al.* The First Account of a Structurally Persistent Micelle. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 43, n. 22, p. 2959-2962, 2004.

KIM, J. J. *et al.* Synthesis, structure, and UV-VIS absorption spectra of azo dyes derived from (dialkylamino)thiazole dimers. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 379-387, 2001.

KIM, S. Y.; HONG, J.-I. Chromogenic and Fluorescent Chemodosimeter for Detection of Fluoride in Aqueous Solution. **Organic Letters**, v. 9, n. 16, p. 3109-3112, 2007.

KUNG, Y.-C.; HSIAO, S.-H. Fluorescent and electrochromic polyamides with pyrenylamine chromophore. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 26, p. 5481-5492, 2010.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 89-112, 1988.

LEHN, J.-M. Molecular and Supramolecular Devices. In: (Ed.). **Supramolecular Chemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.89-138, 2006.

LEITE, A. C. P. *et al.* Incêndio na boate Kiss: tragédia, objetividade e análise de cobertura jornalística. 2013.

LI, B. *et al.* Chemodosimeter for fluoride ions based on F⁻-triggered Si-O cleavage followed by the deprotonation/autoxidation of secondary nitrile C-H group. **RSC Advances**, v. 4, n. 86, p. 46016-46019, 2014a.

LI, J.-B. *et al.* Cyanide detection using a benzimidazole derivative in aqueous media. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, n. 0, p. 773-777, 2014b.

LI, W. *et al.* Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 1, n. 4, p. 438-442, 2006.

LI, X. *et al.* Fluoride anion detection based on the excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) of 2-(*o*-hydroxyphenyl)imidazole induced by the Si–O cleavage of its silyl ether. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, n. 0, p. 635-640, 2014c.

LIDSTRÖM, P. *et al.* Microwave assisted organic synthesis—a review. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9225-9283, 2001.

LIN, Q. *et al.* A green synthesis of a simple chemosensor that could instantly detect cyanide with high selectivity in aqueous solution. **Chinese Chemical Letters**, v. 24, n. 8, p. 699-702, 2013.

LOGSDON, M. J.; HAGELSTEIN, K.; MUDDER, T. **The management of cyanide in gold extraction**. International Council on Metals and the Environment Ottawa, 1999.

MA, J.; DASGUPTA, P. K. Recent developments in cyanide detection: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 673, n. 2, p. 117-25, 2010.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429-10475, 2014.

MANIVANNAN, R.; SATHESHKUMAR, A.; ELANGO, K. P. Highly selective colorimetric/fluorometric chemodosimeters for cyanide ions in aqueous solution based on Michael addition to C-atom possessing different polar substituents. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 45, p. 6281-6285, 2014.

MÄNNEL-CROISÉ, C.; PROBST, B.; ZELDER, F. A Straightforward Method for the Colorimetric Detection of Endogenous Biological Cyanide. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 22, p. 9493-9498, 2009.

- MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.-Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991.
- MARDER, S. R.; LEE, K.-S. Photoresponsive Polymers I. **Advances in Polymer Science**, v. 213, 2008.
- MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; MACHADO, V. G. Analytical assays based on chromogenic and fluorogenic chemosensors for the detection of cyanide. **The Organic Journal of Chemistry**, v. 2, 53-91, 2010.
- MARTINEZ-MANEZ, R.; SANCENON, F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. **Chemical Review**, v. 103, n. 11, p. 4419-76, 2003.
- MATHER, B. D. *et al.* Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 487-531, 2006.
- MINAMI, T. *et al.* Intramolecular Indicator Displacement Assay for Anions: Supramolecular Sensor for Glyphosate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 32, p. 11396-11401, 2014.
- MORAGUES, M. E.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. **Chemical Society Review**, v. 40, n. 5, p. 2593-2643, 2011.
- MUDDER, T.; BOTZ, M. Cyanide and society: a critical review. **European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 4, n. 1, p. 62-74, 2004.
- MUSSER, M. T. Adipic Acid. In: (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- NANDI, L. G. *et al.* Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with Brooker's merocyanine. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 4653-6, 2014.

NAZAR, M.; SHAH, S.; KHOSA, M. Interaction of Azo Dye with Cationic Surfactant Under Different pH Conditions. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 13, n. 4, p. 529-537, 2010.

NICOLETI, C. R.; NANDI, L. G.; MACHADO, V. G. Chromogenic Chemodosimeter for Highly Selective Detection of Cyanide in Water and Blood Plasma Based on Si–O Cleavage in the Micellar System. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 362-366, 2014.

NICOLETI, C. R. *et al.* Anionic chromogenic chemosensors highly selective for fluoride or cyanide based on 4-(4-Nitrobenzylideneamine)phenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1488-1500, 2012.

OLIVIERI, A. C.; WILSON, R. B.; PAUL, I. C.; CURTIN, D.Y. ¹³C NMR and X-ray Structure Determination of 1-(Arylazo)-2-naphthols. Intramolecular Proton Transfer between Nitrogen and Oxygen Atoms in the Solid State. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 5525-5532, 1989.

PAL, S. *et al.* A highly selective chemodosimeter for fast detection and intracellular imaging of Hg₂⁺ ions based on a dithiocarbamate-isothiocyanate conversion in aqueous ethanol. **Organic Biomolecular Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1072-8, 2014.

PATRICK, U. A.; EGWUONWN, N. Distribution of cyanide in a cassava-mill-effluent polluted eutric tropofluent soils of Ohaji area, South-eastern Nigeria. **Journal of Soil Science and Environmental Management**, v. 2, n. 2, p. 49-57, 2011.

PEDERSEN, C. J. The Discovery of Crown Ethers (Noble Lecture). **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 27, n. 8, p. 1021-1027, 1988.

PENG, M.-J. *et al.* A highly selective ratiometric and colorimetric chemosensor for cyanide detection. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 327-332, 2013.

PERRIN, D. Ionization constants of inorganic acids and bases in aqueous solution. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 5, p. A151, 1983.

RAO, M. R.; MOBIN, S. M.; RAVIKANTH, M. Boron-dipyrromethene based specific chemodosimeter for fluoride ion. **Tetrahedron**, v. 66, n. 9, p. 1728-1734, 2010.

RAVICHANDRAN, S.; KARTHIKEYAN, E. Microwave Synthesis-A Potential Tool for Green Chemistry. **International Journal of Chemistry Technology Research**, v. 3, p. 466-470, 2011.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

REN, J.; ZHU, W.; TIAN, H. A highly sensitive and selective chemosensor for cyanide. **Talanta**, v. 75, n. 3, p. 760-764, 2008.

ROS-LIS, J. V.; MARTINEZ-MANEZ, R.; SOTO, J. A selective chromogenic reagent for cyanide determination. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2248-2249, 2002.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacial phenomena**. John Wiley & Sons, 2012.

SANDBERG, R. G. *et al.* Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n. 26, p. 4023-4025, 1972.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, p. 660-667, 2002.

SEFFRIN, R. D. C. A. S. *et al.* Extratos aquosos de frutos verdes de *Melia azedarach* L. var. *azedarach*: Investigação da presença de cianeto e avaliação toxicológica. **Biotemas**, v. 21, 2008.

SMITH, B.; GLOE, K. **Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives**. Ed. Springer. Dordrecht, 2005.

SPADA, L. *et al.* Weak C–HN and C–HF hydrogen bonds and internal rotation in pyridine–CH₃F. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 2149-2153, 2014.

SUKSAI, C.; TUNTULANI, T. Chromogenic anion sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 4, p. 192-202, 2003.

SUN, Y. *et al.* A ratiometric fluorescent probe based on benzo [e] indolium for cyanide ion in water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, n. 0, p. 638-643, 2013.

SURATI, M. A.; JAUHARI, S.; DESAI, K. A brief review: microwave assisted organic reaction. **Archives of Applied Science Research**, v. 4, n. 1, p. 645-661, 2012.

SWEENEY, L. M.; SOMMERVILLE, D. R.; CHANNEL, S. R. Impact of non-constant concentration exposure on lethality of inhaled hydrogen cyanide. **Toxicological Science**, v. 138, n. 1, p. 205-16, 2014.

TAGLIAPIETRA, S.; CALCIO GAUDINO, E.; CRAVOTTO, G. 33 - The use of power ultrasound for organic synthesis in green chemistry. In: GALLEGO-JUÁREZ, J. A. e GRAFF, K. F. (Ed.). **Power Ultrasonics**. Oxford: Woodhead Publishing, p.997-1022, 2015.

TAKAGI, M.; NAKAMURA, H.; UENO, K. A Novel Colorimetric Reagent for Potassium Based on Crown Ether Complex Formation. **Analytical Letters**, v. 10, n. 13, p. 1115-1122, 1977.

TANFORD, C. Micelle shape and size. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n. 21, p. 3020-3024, 1972.

TANFORD, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 24, p. 2469-2479, 1974.

TIAN, H. *et al.* Colorimetric and ratiometric fluorescent detection of sulfite in water via cationic surfactant-promoted addition of sulfite to α,β -unsaturated ketone. **Analytica Chimica Acta**, v. 788, n. 0, p. 165-170, 2013.

- VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- WANG, M.; FUNABIKI, K.; MATSUI, M. Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes. **Dyes and Pigments**, v. 57, n. 1, p. 77-86, 2003.
- WARD, M. D. Photo-induced electron and energy transfer in non-covalently bonded supramolecular assemblies. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 5, p. 365-375, 1997.
- WENZEL, M.; HISCOCK, J. R.; GALE, P. A. Anion receptor chemistry: highlights from 2010. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 480-520, 2012.
- WISKUR, S. L. *et al.* Teaching Old Indicators New Tricks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 12, p. 963-972, 2001.
- WU, W. *et al.* Rapid measurement of free cyanide in liquor by ion chromatography with pulsed amperometric detection. **Food Chemistry**, v. 172, n. 0, p. 681-684, 2015.
- XU, Q. *et al.* Polydiacetylene-Based Colorimetric and Fluorescent Chemosensor for the Detection of Carbon Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 47, p. 17751-17754, 2013.
- YANG, J.-S.; SWAGER, T. M. Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 21, p. 5321-5322, 1998.
- ZAGROBELNY, M.; BAK, S.; MØLLER, B. L. Cyanogenesis in plants and arthropods. **Phytochemistry**, v. 69, n. 7, p. 1457-1468, 2008.
- ZAKERHAMIDI, M. S.; GHANADZADEH, A.; MOGHADAM, M. Solvent Effects on the UV/ Visible Absorption Spectra of Some Aminoazobenzene Dyes. **Chemical Science Transactions**, v. 1, p. 1-8, 2012.

ZHAN, C.-G.; DIXON, D. A. Hydration of the Fluoride Anion: Structures and Absolute Hydration Free Energy from First-Principles Electronic Structure Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 11, p. 2020-2029, 2004.

ZHOU, Y.; ZHANG, J. F.; YOON, J. Fluorescence and Colorimetric Chemosensors for Fluoride-Ion Detection. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, p. 5511-5571, 2014.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, p. 2134-2146, 2008.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: Influence of the medium on the quantitative and naked-eye selective detection of anionic species. **Dyes and Pigments**, v. 82, n. 2, p. 187-195, 2009.

ZLOTORZYNSKI, A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 43-76, 1995.

ANEXOS

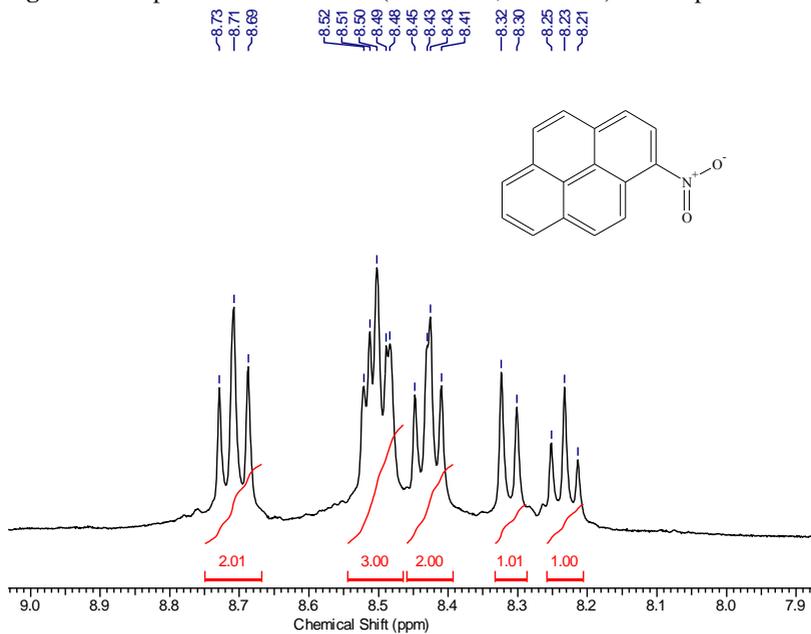
Figura A1. Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto **8**.

Figura A2. Espectro de IV do composto **8** em pastilha de KBr.

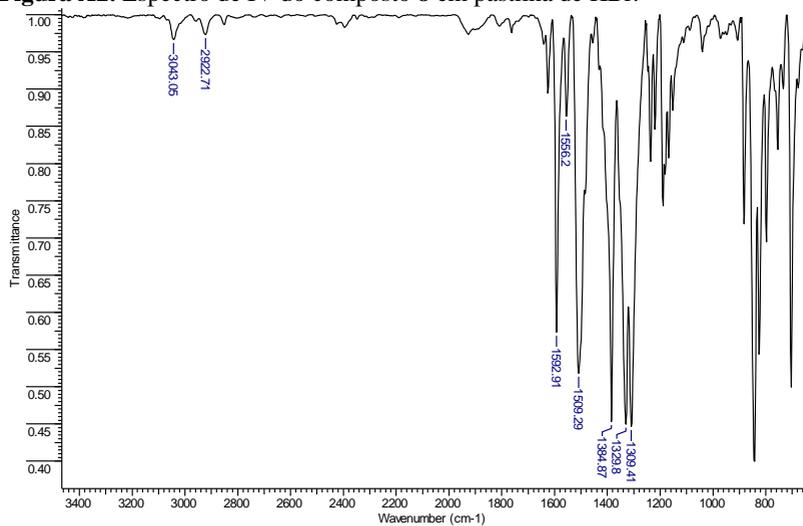


Figura A3. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **9**.

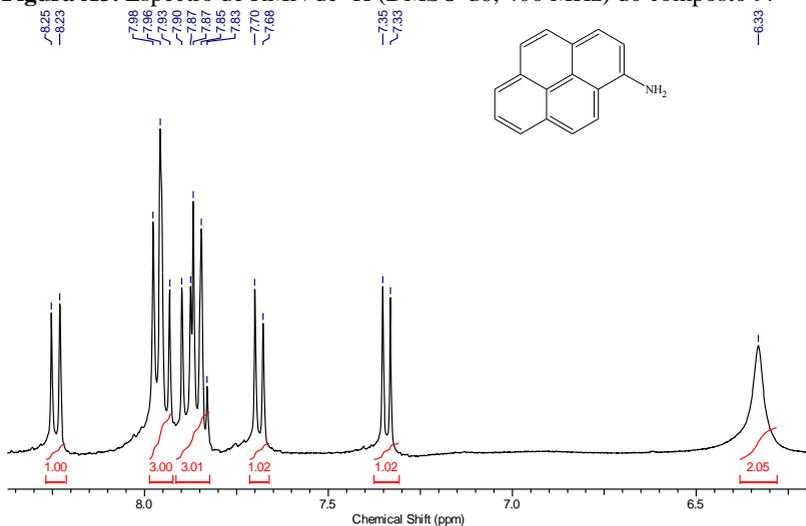


Figura A4. Espectro de IV do composto **9** em pastilha de KBr.

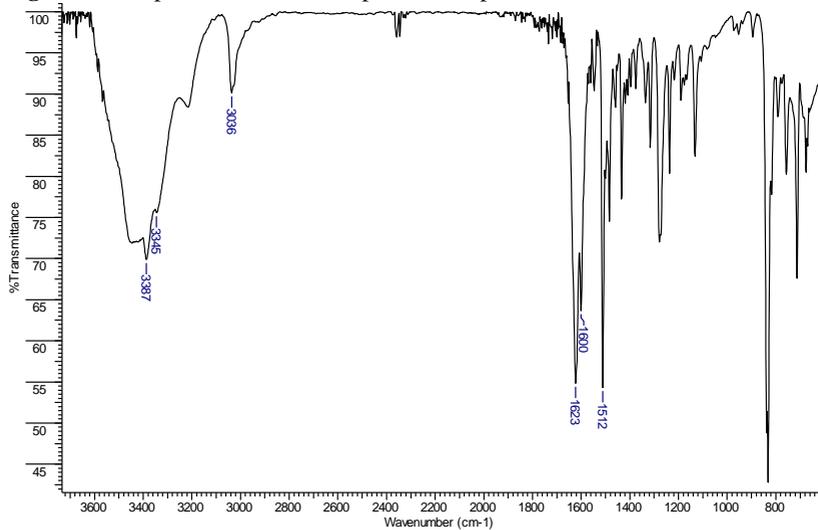


Figura A5. Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **1a**.

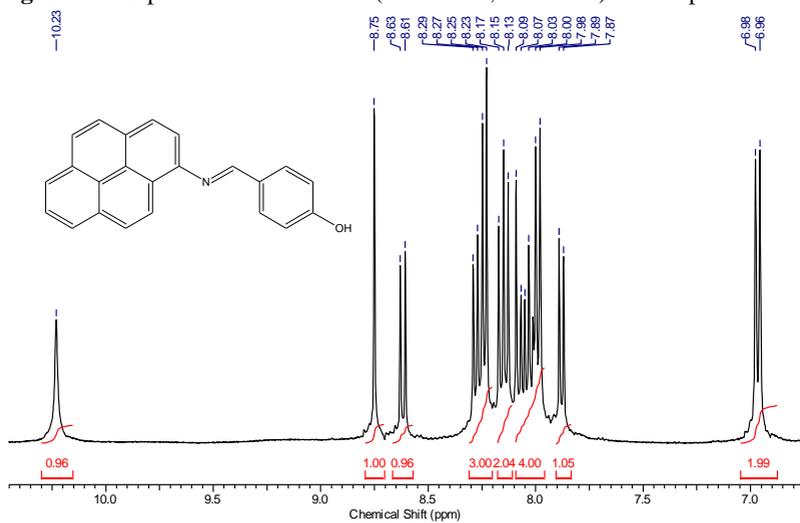


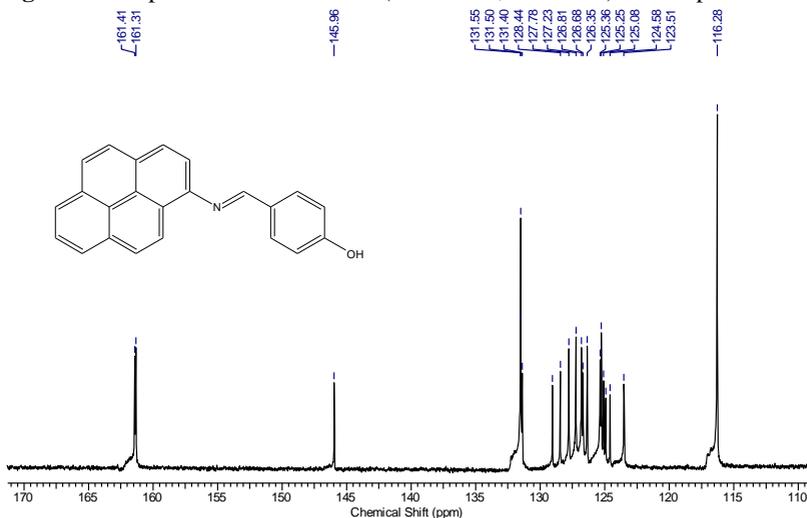
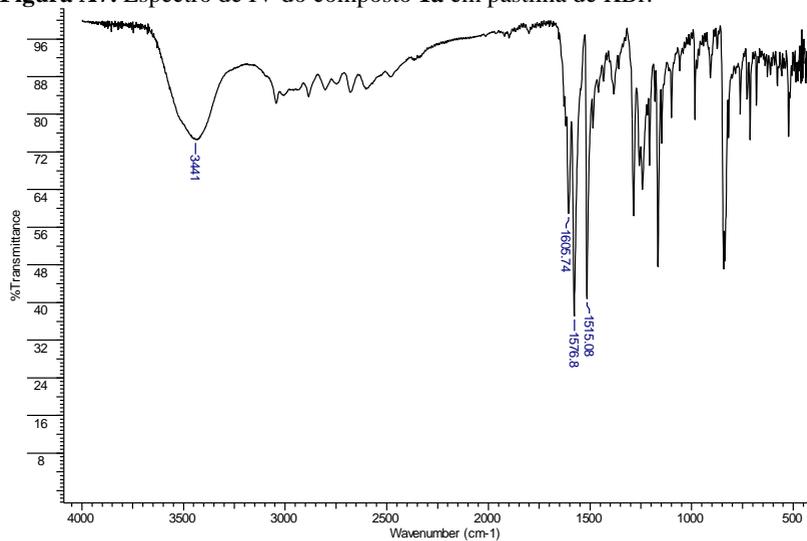
Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , 100 MHz) do composto **1a**.**Figura A7.** Espectro de IV do composto **1a** em pastilha de KBr.

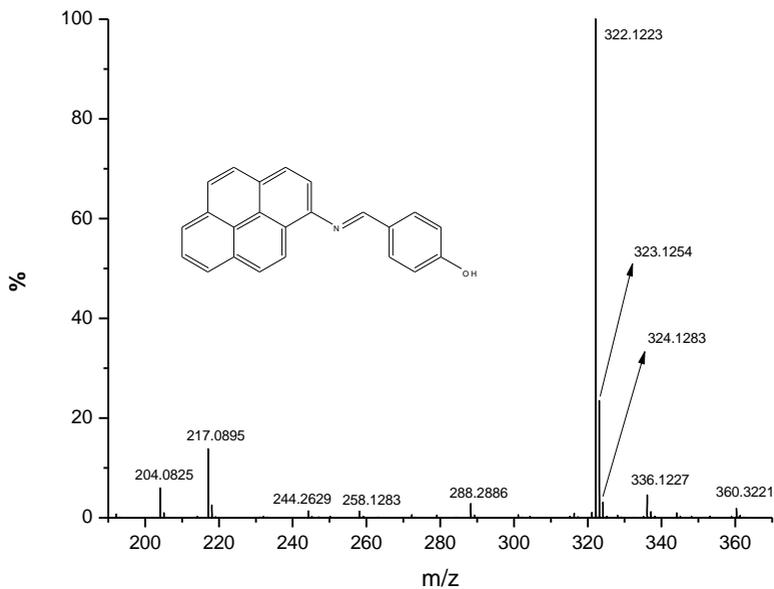
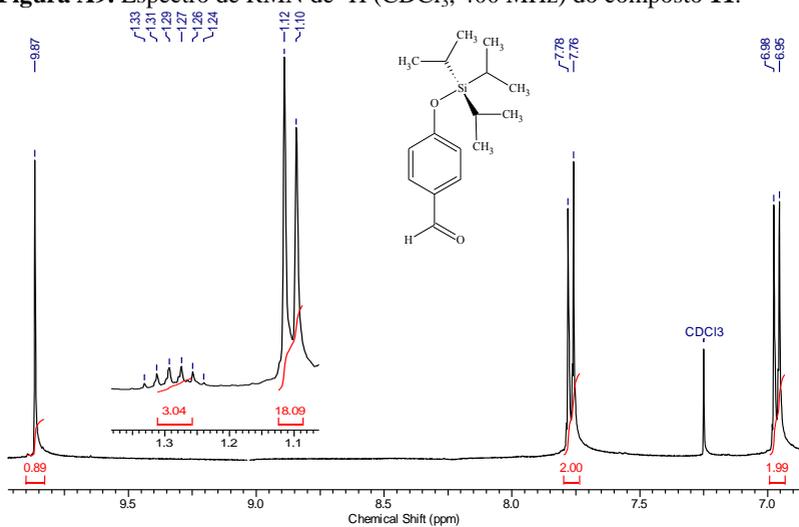
Figura A8. Espectro de massas de alta resolução (HRMS) do composto **1a**.**Figura A9.** Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) do composto **11**.

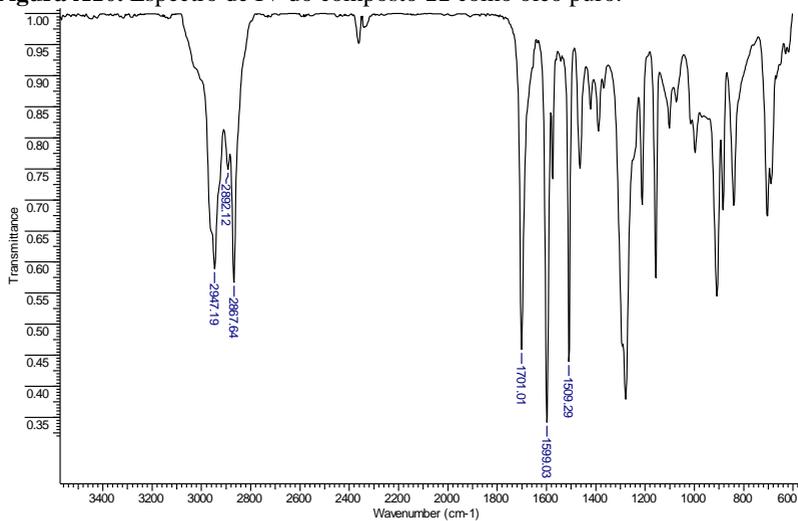
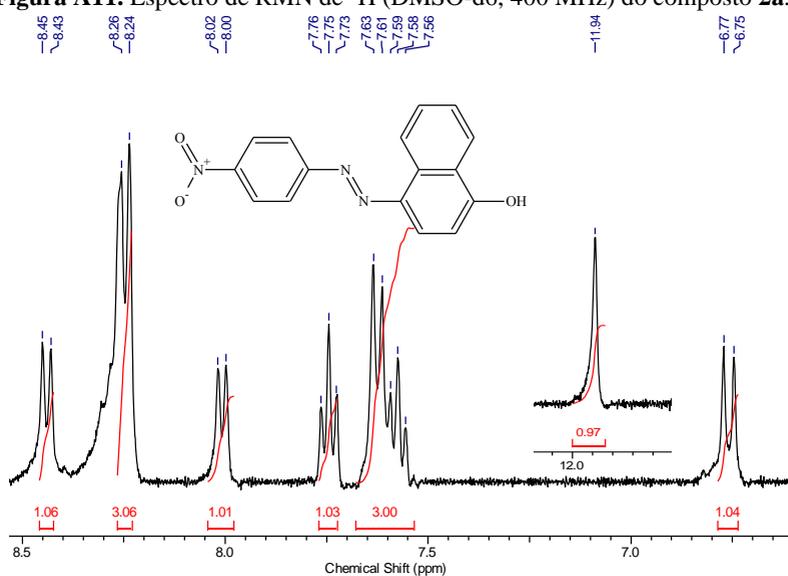
Figura A10. Espectro de IV do composto **11** como óleo puro.**Figura A11.** Espectro de RMN de ¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) do composto **2a**.

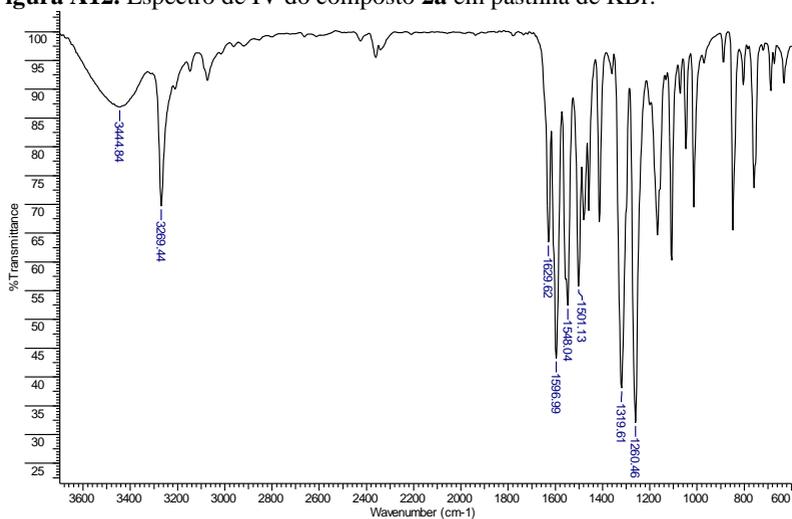
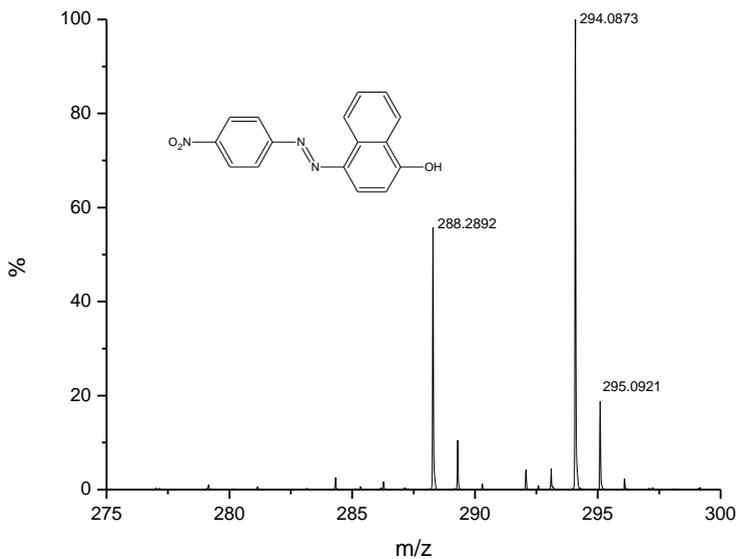
Figura A12. Espectro de IV do composto **2a** em pastilha de KBr.**Figura A13.** HRMS (M+H) do composto **2a**.

Figura A14. Termograma de DSC do composto 2a.

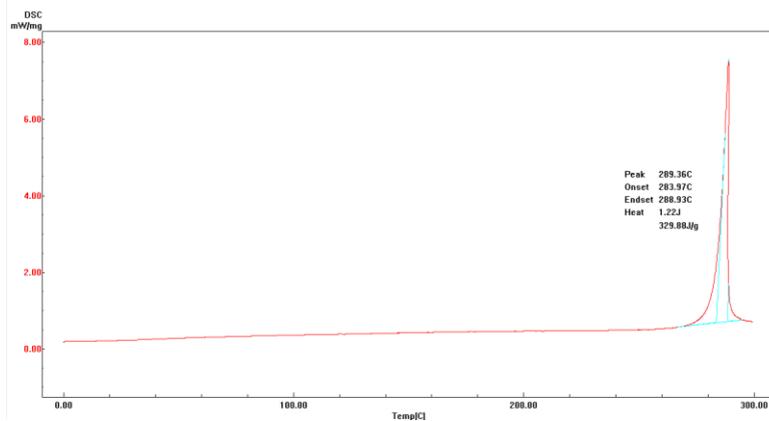
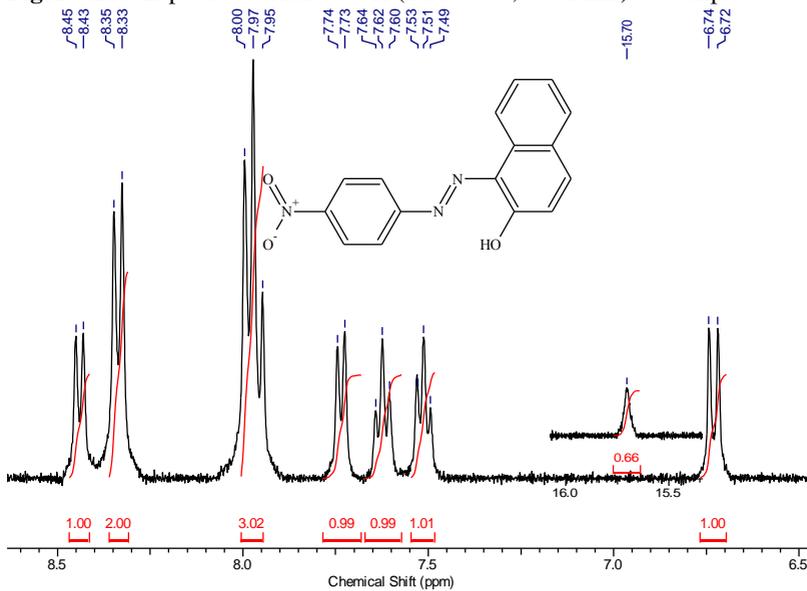
Figura A15. Espectro de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz) do composto 3a.

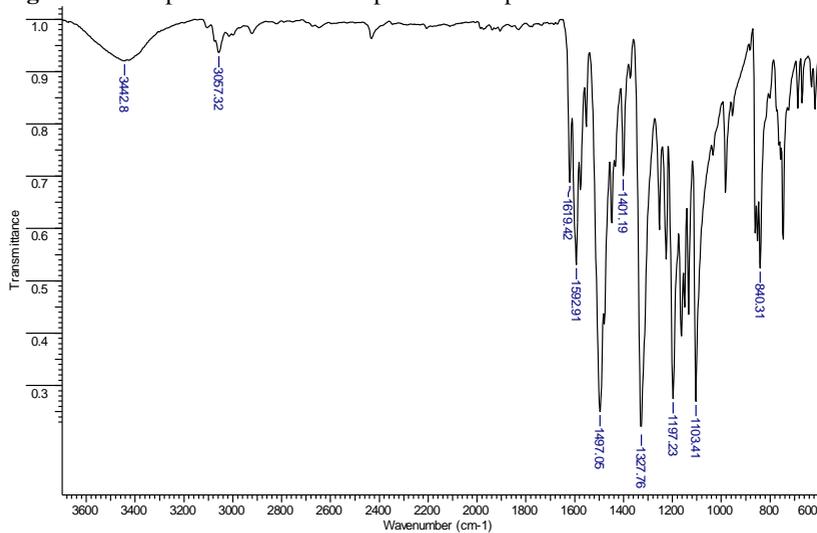
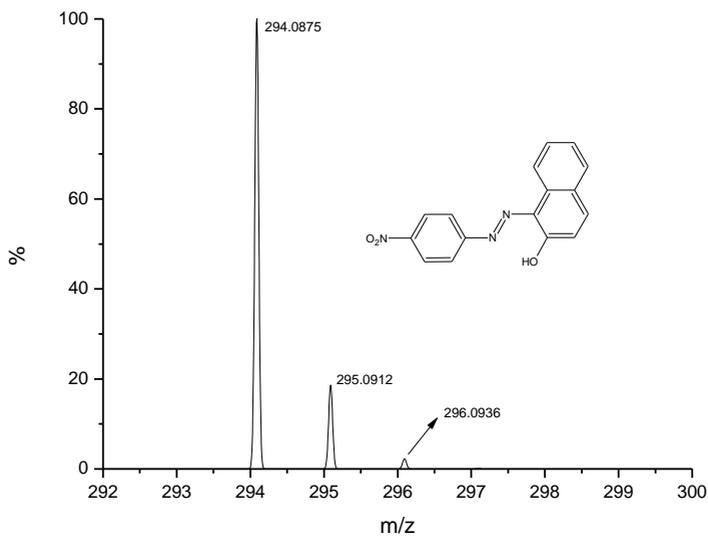
Figura A16. Espectro de IV do composto **3a** em pastilha de KBr.**Figura A17.** Espectro de HRMS (M+H) do composto **3a**.

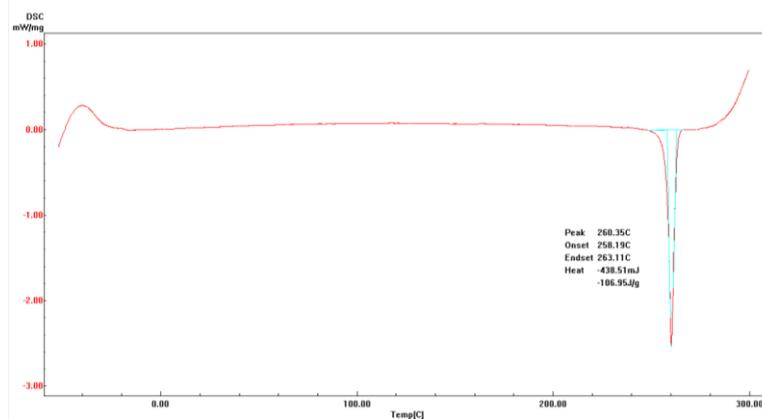
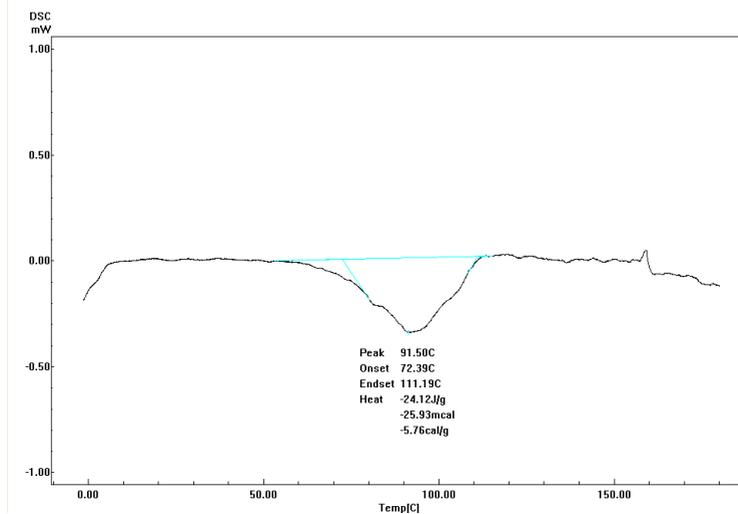
Figura A18. Termograma de DSC do composto **3a**.**Figura A19.** Termograma de DSC do composto **5**.

Figura A20. Espectro de RMN de ^1H ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 400 MHz) do composto **6**.

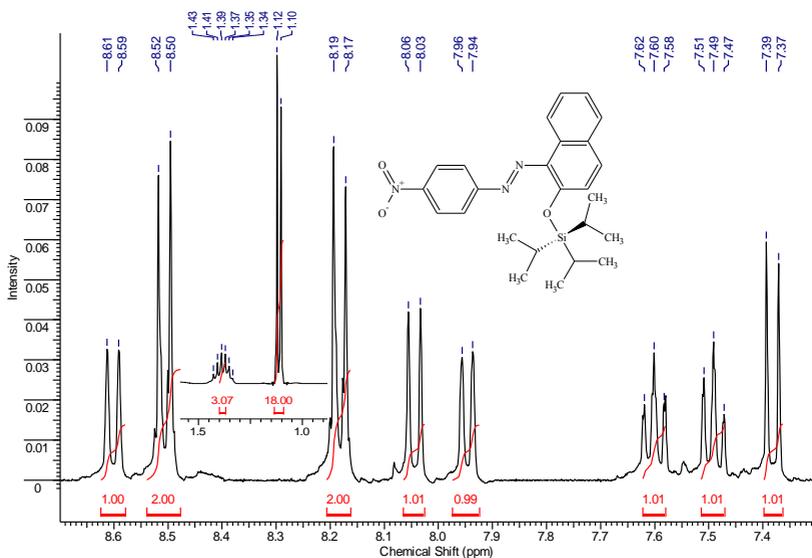


Figura A21. Espectro de RMN de ^{13}C ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, 100 MHz) do composto **6**.

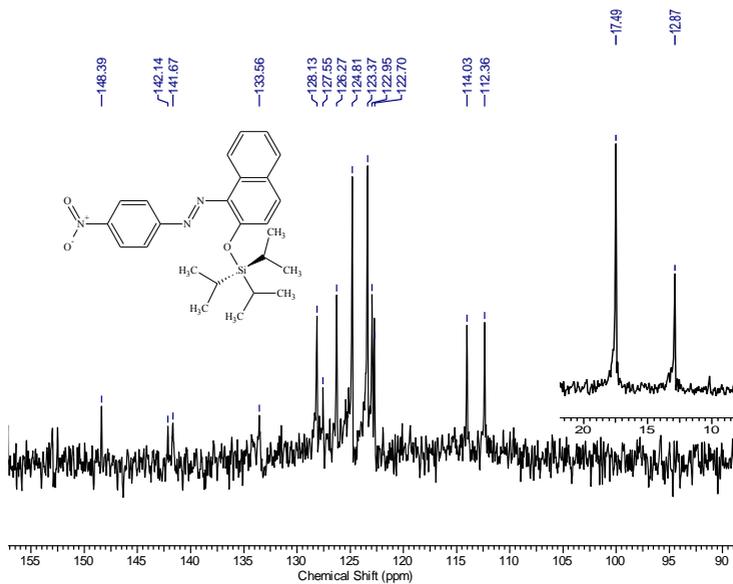


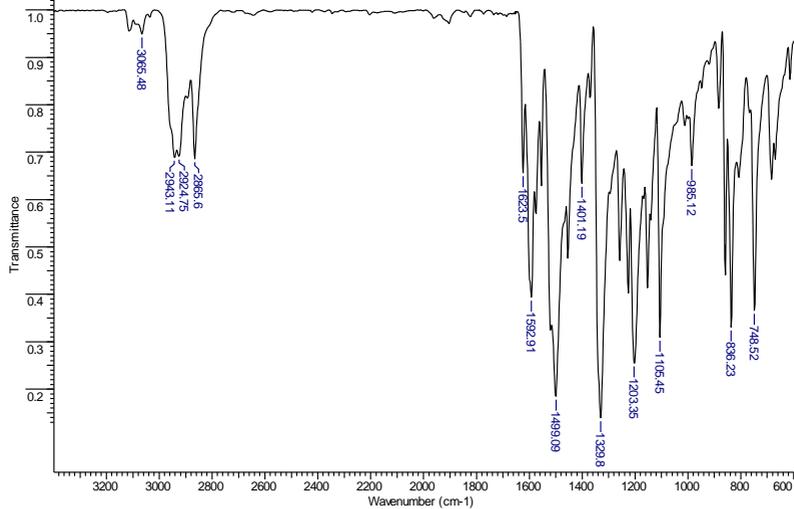
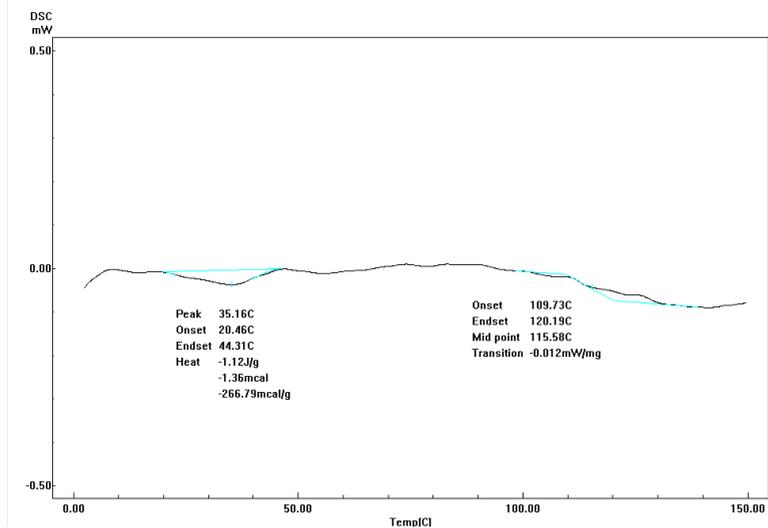
Figura A22. Espectro de IV do composto **6** em pastilha de KBr.**Figura A23.** Termograma de DSC do composto **6**.

Figura A24. Curvas para obtenção do pK_a de **1a** em água (A) e CTABr/água (B), $pK_a = 10.49$ e $pK_a = 7.49$ respectivamente.

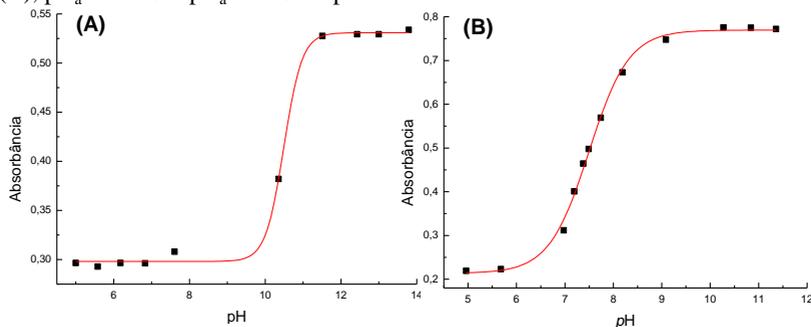


Figura A25. Curvas para obtenção do pK_a de **2a** em água (A) e CTABr/água (B), $pK_a = 12,0$ e $pK_a = 6,18$ respectivamente.

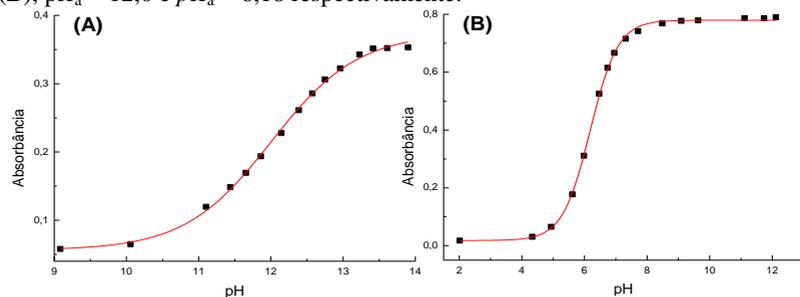


Figura A26. Curvas para obtenção do pK_a de **3a** em água (A) e CTABr/água (B), $pK_a > 14,0$ e $pK_a = 9,58$ respectivamente.

