

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Fábio dos Santos Grasel

*Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Novos Derivados
Triazínil-benzazólicos Fluorescentes por ESIPT*

Porto Alegre, março de 2009

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Fábio dos Santos Grasel

Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Novos Derivados

Triazínil-benzazólicos Fluorescentes por ESIPT

Dissertação apresentada com o objetivo parcial
para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Professor Dr. Valter Stefani

Orientador

Porto Alegre, março de 2009

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações que serão devidamente citadas, no período entre agosto de 2006 e março de 2009, no laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Professor Dr. Valter Stefani. A dissertação foi avaliada para a obtenção do Título de Mestre pela seguinte banca examinadora:

Comissão Organizadora:

Prof. Dr. Augusto José Donato

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf

Prof^a. Dr^a. Leandra Franciscato Campo

Prof. Dr. Valter Stefani

Orientador

Fábio dos Santos Grasel

Dedico este trabalho aos meus aos meus Pais;

Ari Miguel Grasel e Nair dos Santos Grasel.

A sabedoria Divina

“Não pode ser adquirida com ouro maciço, não pode ser comprada a preço de prata.

Não pode ser posta em balança com ouro de Ofir, com o ônix precioso ou com a safira.”

João, 28: 15-16

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais; Ari Miguel Grasel e Nair dos Santos Grasel e meu irmão; Diego dos Santos Grasel, por todo amor, compreensão e carinho disponibilizado neste meu período de aprendizagem e durante toda a minha vida.

À Patrícia de Oliveira Leite, por todo amor e carinho.

À Leandra Franciscato Campo e Fabiano Rodembush pela paciência de me coorientarem neste período.

Aos meus colegas do LNMO; Monique, Liane, Nalva, Gisele, Guilhermes, Edson, Umberto, Rosane, que de alguma forma me ajudaram.

Aos meus amigos que me apoiaram neste período; Michele Cunha, Luiz Antônio Mazzini Fontoura, Eliézer, Alessandro Jäeger, Otávio.

Ao Charles Del Castel, um grande amigo que me ajudou com as análises de TGA e DSC e que me deu os passes para os gols mais fantásticos na história da ULBRA.

À Débora, que me ajudou no abstract de meu trabalho.

Ao meu orientador, professor Valter Stefani pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa, aumentando meu conhecimento em síntese orgânica e relações humanas.

Peço desculpas se esqueci de citar o nome de alguém, mas mesmo assim deixo meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado a síntese, caracterização e estudo fotofísico de novos derivados triazinil-benzazólicos fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT). Trata-se da síntese do cloreto cianúrico com diferentes 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, dois grupos bastante atrativos do ponto de vista sintético e tecnológico. O cloreto cianúrico devido a sua versatilidade sintética e os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis por apresentarem propriedades fotofísicas muito interessantes, como uma intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes. Estes novos derivados foram caracterizados por RMN-¹H, IV, TGA, ponto de fusão, análise elementar e HR-MS.

Palavras-chave: 2-(2'-hidroxifenil)benzazol, cloreto cianúrico, ESIPT, fluorescência.

ABSTRACT

The synthesis, characterization and photophysical analysis of new fluorescent triazin-benzazolic derivatives by excited state of intramolecular protonic transference (ESIPT) is presented in this study. It deals with the synthesis of the cyanuric chloride with different 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazoles. Two very attractive groups from the synthetic and technological point of view. The cyanuric chloride due to its synthetic versatility and the 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazoles because they present very interesting photophysical properties, such as an intense fluorescence emission with a great Stoke shift. These new derivatives were characterized by RMN-¹H, IR, TGA, fusion point, elementary analysis and HR-MS.

Key-words: 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole, cyanuric chloride, ESIPT, fluorescence.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

APF	Ácido polifosfórico
CCD	Cromatografia em camada delgada
RMN- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de carbono
dd	dubleto de dubleto
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ESIPT	<i>Excited State Intramolecular Proton Transfer</i>
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
J_m	Constante de acoplamento em posição <i>meta</i>
J_o	Constante de acoplamento em posição <i>orto</i>
m	Multipleteo
s	Singleteo
TGA	Análise termogravimétrica
t	Tripleteo
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
ϵ	Coefficiente de extinção molar
*	Estado eletrônico excitado
$\Delta\lambda_{ST}$	Deslocamento de Stokes
δ	Deslocamento químico
ν	Estiramento
°C	Grau Celsius

λ_{\max}^{abs}	Comprimento de onda do máximo de absorção
λ_{\max}^{em}	Comprimento de onda do máximo de emissão
Φ_f	Rendimento quântico de fluorescência
MM	Massa molecular
t.a.	Temperatura ambiente
T	Temperatura
HCl	Ácido clorídrico
ATFA	Ácido trifluoracético

ÍNDICE GERAL

1	Introdução.....	1
1.1	Compostos benzazólicos	1
1.2	Compostos triazínicos	1
1.2.1	Aplicação de compostos triazínicos na indústria têxtil	2
2	Sistema estudado	5
2.1	Corantes fluorescentes	5
2.1.1	Fluorescência e transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado.....	6
2.1.2	Efeito do solvente na ESPT	9
3	Objetivos.....	10
3.1	Objetivo geral	10
3.2	Objetivos específicos	10
4	Resultados e discussão	11
4.1	Síntese dos precursores benzazólicos	11
4.2	Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos	11
4.2.1	Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos monossustituídos	11
4.2.2	Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos	12
4.2.3	Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos com	12

aminobenzazóis diferentes.....	12
4.2.4 Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos trissubstituídos.....	13
4.2.5 Síntese do derivado triazinil-benzazólico trissubstituído com três	14
aminobenzazóis diferentes.....	14
4.2.6 Síntese do ácido 8-[(4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino]-3,6-dissulfônico naftalen-1-ol.....	14
4.3 Caracterização dos compostos.....	15
4.3.1 Caracterização por espectroscopia no infravermelho.....	15
4.3.2 Caracterização por ressonância magnética nuclear de hidrogênio	18
4.3.1 Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)	21
4.4 Estudo fotofísico.....	23
4.4.1 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos monossubstituídos	23
4.4.2 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos .	28
4.4.1 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos com dois benzazóis diferentes	32
4.4.2 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos trissubstituídos .	36
5 Conclusão	40
6 Parte experimental	42
6.1 Equipamentos	42
6.2 Reagentes e solventes	42
6.3 Corantes fluorescêntes sintetizados	43
6.3.1 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (11).....	43
6.3.2 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (12).....	43
6.3.3 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (13).....	44
6.3.4 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (14).....	44
6.3.5 2-[4'-(N-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15)44	
6.3.6 2-[5'-(N-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (16)45	

6.3.7	2-[4'-(<i>N</i> -4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (17)	46
6.3.8	2-[5'-(<i>N</i> -4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzotiazol (18)	46
6.3.9	5-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (19)	47
6.3.10	4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (20)	48
6.3.11	5-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (21)	48
6.3.12	4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (22)	49
6.3.13	4-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (23)	50
6.3.1	4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (24)	50
6.3.2	4-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (25)	51
6.3.3	4-{4-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (26)	51
6.3.4	4-{4-[4-hidroxi-3-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-6-[4-hidroxi-3-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (27)	52
6.3.5	4-{4-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (28)	53
6.3.6	Ácido 8-[(4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino]-3,6-dissulfônico naftalen-1-ol (31)	53
6.4	Rendimento quântico de fluorescência	54
7	Referências bibliográficas	55
8	Anexos	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Reatividade do cloreto cianúrico (1).....	2
Figura 2 – Exemplos de corantes reativos e branqueadores óticos derivados do sistema 1,3,5-triazínico.....	4
Figura 3 - Compostos heterocíclicos benzazólicos.	5
Figura 4 - Heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.	5
Figura 5 - Diagrama de energia	6
Figura 6 - Esquema do mecanismo ESIPT para os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis	7
Figura 7 - Deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$).....	8
Figura 8 - Geometrias da forma enol.....	9
Figura 9 - Condensação bimolecular em ácido polifosfórico.....	11
Figura 10 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos monossustituídos	11
Figura 11 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos	12
Figura 12 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos com dois amino benzazóis diferentes.....	13
Figura 13 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos trissustituídos.....	13
Figura 14 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos trissustituídos	14
Figura 15 – Síntese do derivado triazinil-benzoxazólico ácido.....	15
Figura 16 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 15.	16
Figura 17 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 15.....	16
Figura 18 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 27.....	17
Figura 19 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 31.....	17
Figura 20 – Espectro de RMN- ¹ H do derivado 27, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	18

Figura 21 – Espectro de RMN- ¹ H do derivado 24, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).....	19
Figura 22 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 15, (derivado com substituinte na posição 4'), (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	20
Figura 23 – Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 16, (derivado com substituinte na posição 5'), (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	20
Figura 24 – Espectro de RMN- ¹ H do derivado 20, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	21
Figura 25 - Análise termogravimétrica do derivado 16.....	23
Figura 26 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 15 - 18.	24
Figura 27- Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 15 - 18.	25
Figura 28 - Representação esquemática da interconversão das espécies envolvidas no processo de absorção e emissão dupla de fluorescência. (a) em solventes apróticos e de baixa polaridade e (b) em solventes polares e/ou próticos.	28
Figura 29 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 19 - 22.	29
Figura 30 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 19 - 22.	30
Figura 31 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 23 - 25.	33
Figura 32 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 23 - 25.	34
Figura 33 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 26 -27.	37
Figura 34 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 26 -27.	38

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Primeiros corantes derivados do cloreto cianúrico.....	3
Tabela 2 – Temperatura de degradação e perda percentual em análises de TGA de alguns corantes.	22
Tabela 3 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 15 - 18.	27
Tabela 4 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 19 – 22.	32
Tabela 5 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 23 - 25.	36
Tabela 6 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 26 – 27.	39

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 15.....	58
Anexo 2 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 15.....	58
Anexo 3 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 16.....	59
Anexo 4 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 16.....	59
Anexo 5 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 17.....	60
Anexo 6 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 17.....	60
Anexo 7 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 18.....	61
Anexo 8 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 18.....	61
Anexo 9 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 19.....	62
Anexo 10 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 20.....	63
Anexo 11 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 21.....	64
Anexo 12 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 22.....	65
Anexo 13 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 23.....	66
Anexo 14 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 24.....	67
Anexo 15 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 25.....	68
Anexo 16 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 25.....	69
Anexo 17 - Espectro de infravermelho em KBr do derivado 27.....	70
Anexo 18 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 27.....	71
Anexo 19 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 28.....	72

Anexo 20 - Espectro de infravermelho em Nujol do derivado 31.....	73
Anexo 21 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 15, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	74
Anexo 22 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 15, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	74
Anexo 23 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 16, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	75
Anexo 24 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 16, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	75
Anexo 25 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 17, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	76
Anexo 26 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 17, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	76
Anexo 27 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 18, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	77
Anexo 28 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 18, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	77
Anexo 29 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 19, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	78
Anexo 30 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 19, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	78
Anexo 31 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 20, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	79
Anexo 32 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 20, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	79
Anexo 33 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 21, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	80
Anexo 34 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 21, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	80
Anexo 35 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 22, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	81
Anexo 36 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 22, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	81
Anexo 37 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 23, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	82
Anexo 38 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 20, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	82
Anexo 39 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 24, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	83
Anexo 40 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 24, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	83
Anexo 41 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 25, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	84

Anexo 42 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 25, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).....	84
Anexo 43 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 26, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).	85
Anexo 44 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 24, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , ATFA).....	85
Anexo 45 - Espectro de RMN- ¹ H do derivado 27, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).....	86
Anexo 46 - Espectro de RMN- ¹ H expandido da região aromático do derivado 27, (300 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 50°C).	86
Anexo 47 - Análise termogravimétrica do derivado 15.	87
Anexo 48 - Análise termogravimétrica do derivado 16.	88
Anexo 49 - Análise termogravimétrica do derivado 17.	89
Anexo 50 - Análise termogravimétrica do derivado 18.	90
Anexo 51 - Análise termogravimétrica do derivado 19.	91
Anexo 52 - Análise termogravimétrica do derivado 20.	92
Anexo 53 - Análise termogravimétrica do derivado 21.	93
Anexo 54 - Análise termogravimétrica do derivado 22.	94
Anexo 55 - Análise termogravimétrica do derivado 23.	95
Anexo 56 - Análise termogravimétrica do derivado 24.	96
Anexo 57 - Análise termogravimétrica do derivado 25.	97
Anexo 58 - Análise termogravimétrica do derivado 26.	98
Anexo 59 - Análise termogravimétrica do derivado 27.	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 COMPOSTOS BENZAZÓLICOS

A síntese de compostos fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT) representa uma área de pesquisa em constante crescimento devido ao abrangente campo de utilização destas moléculas¹.

Heterociclos benzazólicos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazol caracterizam-se por apresentarem uma intensa emissão de fluorescência devido ao fenômeno de ESIPT, o que lhes confere propriedades físicas e químicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético, tecnológico e biológico^{1,2,3}, com grande deslocamento de Stokes (diferença entre os comprimentos de onda do máximo de emissão e do máximo de absorção) e grande estabilidade térmica e fotofísica.^{1,4}

Diversas aplicações deste tipo de moléculas são descritas na literatura, dentre elas a estabilização de polímeros frente à radiação UV, a produção de corantes para laser, a armazenagem de informações, a produção de materiais para opto-eletrônica¹ e aplicações diversas em química forense, como a detecção de impressões digitais.¹

1.2 COMPOSTOS TRIAZÍNICOS

O 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, também conhecido como cloreto cianúrico (**1**), é um anel heterocíclico aromático de 6 membros, contendo três átomos de nitrogênio intercalados no anel e três cloros ligados a cada carbonos (**Figura 1**).

Devido à estrutura heterocíclica conter três átomos de cloros ligados covalentemente aos carbonos, há um deslocamento da densidade eletrônica do anel

triazínico em sentido aos cloros, resultando ao anel triazínico uma deficiência eletrônica, desta forma aumentando o caráter eletrofílico do anel. Esta característica é responsável pela alta reatividade dos cloretos cianúricos frente à nucleófilos reativos.

A cada substituição nucleofílica que o anel triazínico sofre, há uma necessidade de maior energia para a próxima substituição. Isto se deve a que cada substituição nucleofílica supre a carga parcial positiva formada sobre os carbonos, aumentando a estabilidade do anel frente aos nucleófilos.^{5,6,7}

Em trabalhos recentes, a reatividade do cloreto cianúrico (1) ficou definida basicamente conforme descrito na **Figura 1**.^{8,9}

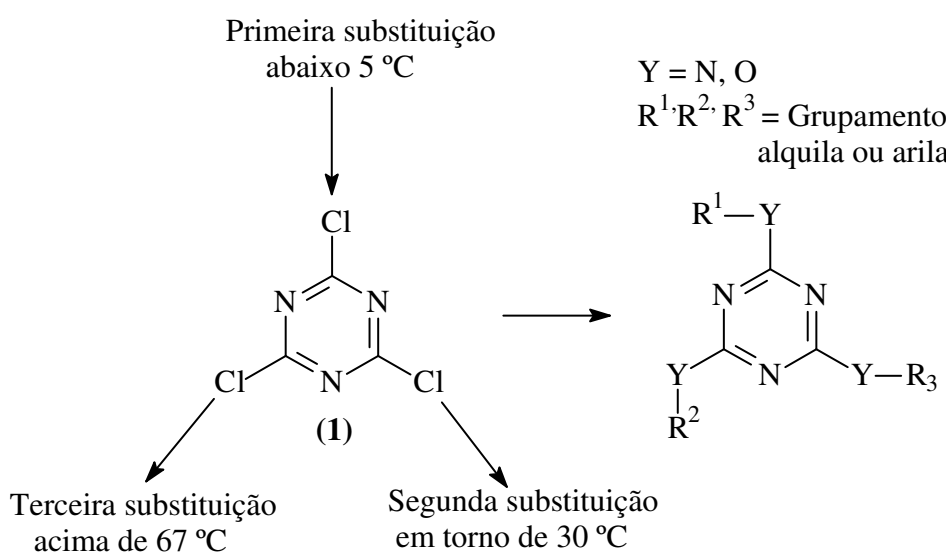


Figura 1 – Reatividade do cloreto cianúrico (1)

Este é um dos motivos que tem aumentado o interesse nesta molécula, pois as reações podem ser facilmente manipuladas em relação à temperatura de reação. Suas aplicações vão desde a indústria agroquímica¹⁰, polímeros¹¹, dendrímeros¹², fase estacionária quiral em HPLC¹³, sonda fluorescente para albumina sérica bovina¹⁴ e antibactericida.¹⁵

1.2.1 Aplicação de compostos triazínicos na indústria têxtil

Outra aplicação muito interessante do cloreto cianúrico é na indústria de corantes têxtil. Os primeiros corantes derivados do cloreto cianúrico reativos para a celulose foram introduzidos ao mercado somente em 1956 pela *Imperial Chemical Industries* (ICI). Desta época em diante os corantes sofreram uma grande evolução, conforme apresentado na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Primeiros corantes derivados do cloreto cianúrico.

Ano	Grupo Reativo	Fabricante	Nome Comercial
1956	Diclotriazina	ICI	Procion
1957	Monoclorotriazina	Ciba	Cibacron E/P
1957	Vinilsulfônico	Hoeschst	Remazol
1960	Tricloropirimidina	Sandoz	Drimarem Z/X
		Geigy	Cibacron T-E
1961	Dicloroquinoxalina	Bayer	Levafix E
1971	Difluorcloropirimidina	Sandoz	Drimarem R/K
		Bayer	Levafix E-A
1978	Monofluortriazina	Cigy	Cibacron F
		Bayer	Levafix E-N
1980	Monoclorotriazina/ Vinilsulfônico	Sumitomo	Sumifix supra
1981	Fluorclorometilpirimidina	Bayer	Levafix P-N
1990	Fluortriazina/ Vinilsulfônico	Cigy	Cibacron C
1997	Heterofuncional	Clariant	Drimarem CL

Os cloretos cianúricos são utilizados também na obtenção de branqueadores óticos. As fibras têxteis naturais no estado bruto, por serem compostos principalmente por materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorver luz na faixa de baixos comprimentos de onda.¹⁶ A diminuição desta tonalidade tem sido obtida na indústria ou na lavanderia pela utilização dos corantes denominados de branqueadores óticos ou ainda com branqueadores fluorescentes. Normalmente estes corantes apresentam em sua estrutura grupos sulfônicos, anel triazínico e um cromóforo. Estes proporcionam um aumento da brancura do material por um processo de absorção da luz na região do ultravioleta (330-380nm) e posterior emissão de luz visível azulada (400-450 nm). Exemplos de branqueadores óticos:

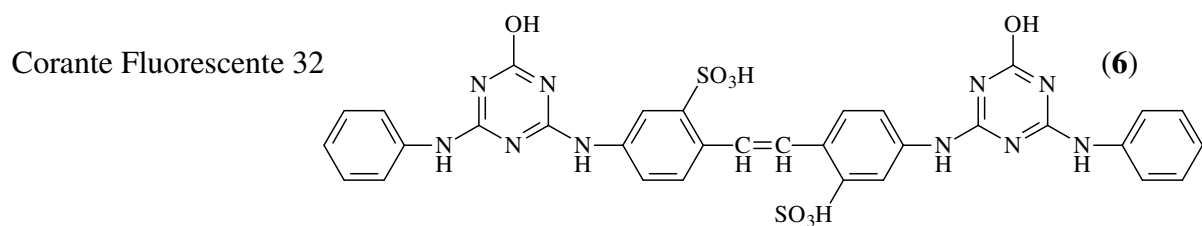
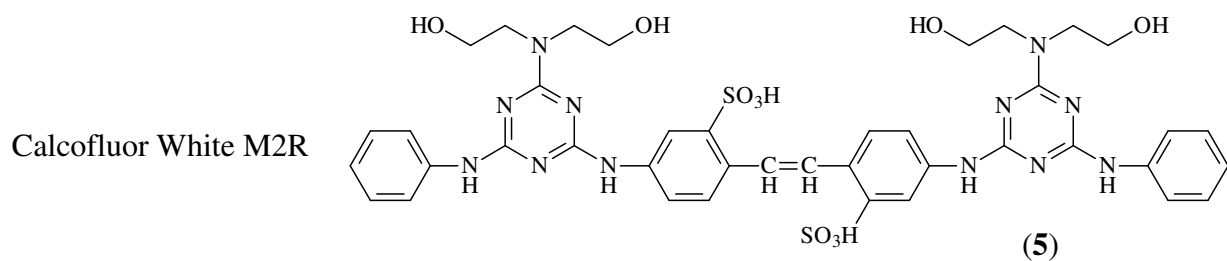
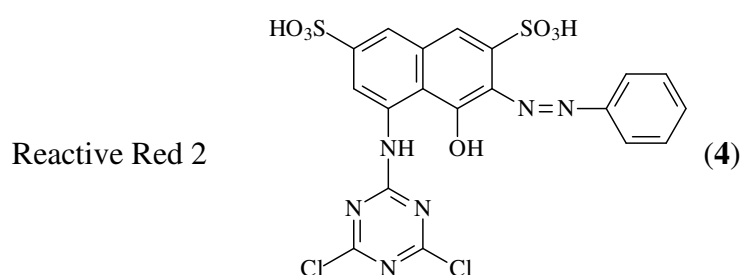
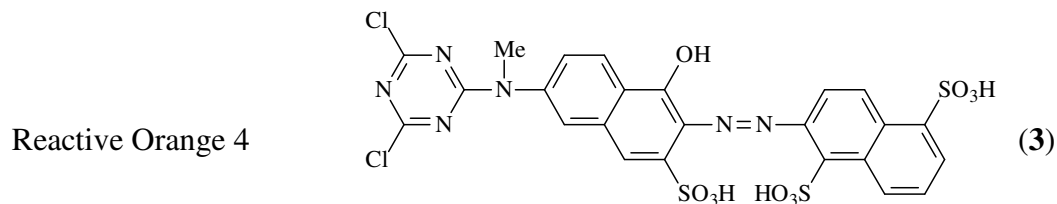
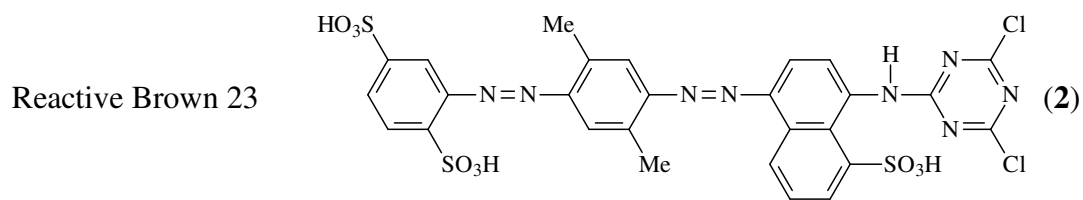


Figura 2 – Exemplos de corantes reativos e branqueadores óticos derivados do sistema 1,3,5-triazínico.

2 SISTEMA ESTUDADO

2.1 CORANTES FLUORESCENTES

Benzazol é o nome genérico utilizado para identificar um grupo de compostos orgânicos heterocíclicos. Estas substâncias possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico. O anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos nas posições 1,3 em um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio. Este grupo abrange a família dos benzoxazóis (X = O), benzotiazóis (X = S) e benzimidazóis (X = NH).¹ A **Figura 3** apresenta a estrutura genérica dos benzazóis.

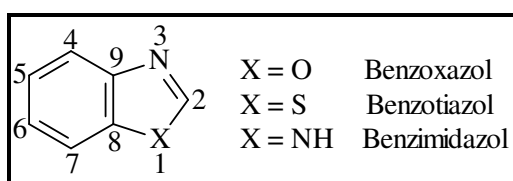


Figura 3 - Compostos heterocíclicos benzazólicos.

A introdução de uma fenila com um grupamento OH em *orto* na posição 2 do anel de cinco membros proporciona a formação dos heterociclos chamados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis como pode ser visto na **Figura 4**.

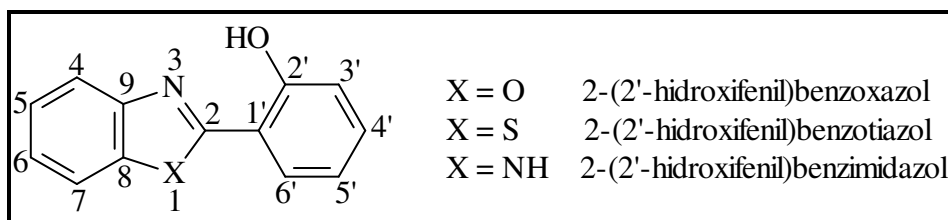


Figura 4 - Heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Estas moléculas caracterizam-se por apresentar propriedades fotofísicas muito interessantes, como uma intensa emissão de fluorescência através de um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT).^{17,18,19} Todos eles apresentam ligações intramoleculares fortes do tipo ligações de hidrogênio.²⁰

2.1.1 Fluorescência e transferência protônica intramolecular no estado

eletrônico excitado

A fluorescência é uma propriedade importante que está presente em certos tipos de moléculas e como método analítico óptico é conhecida como fluorescência molecular.²¹ Neste método as moléculas de interesse são excitadas para obter-se uma espécie cujo espectro de emissão fornece informações úteis para análises quali e quantitativas. A excitação é feita por absorção de fótons e as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem mudanças de *spin* eletrônico, conforme observado no diagrama de energia da **Figura 5**.

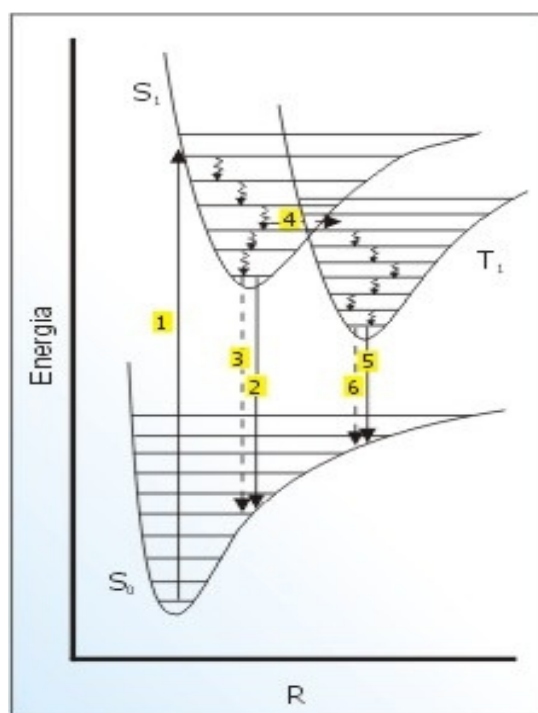


Figura 5 - Diagrama de energia

O diagrama hipotético da **Figura 5** mostra um esquema de curvas de energia potencial para os estados eletrônicos fundamental (S_0), excitados singlete (S_1) e excitado tripleto (T_1) e os eventos radiativos e não radiativos que podem ocorrer: 1. Absorção de radiação ($S_0 \rightarrow S_1$), 2. Emissão de fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ($S_1 \rightarrow S_0$), 4. Cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$), 5. Emissão de fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), 6. Cruzamento intersistemas ($T_1 \rightarrow S_0$).

Uma das grandes vantagens deste tipo de método é sua alta sensibilidade, com limites de detecção de 1 a 3 ordens de grandeza menores que os encontrados na técnica

de espectroscopia de absorção. Frequentemente as bandas de fluorescência molecular são encontradas centradas em comprimentos de onda que são maiores que a linha de ressonância. Esse deslocamento para comprimentos de onda maiores é denominado deslocamento de Stokes.^{21,22}

O esquema apresentado na **Figura 6** mostra o mecanismo ESIPT para os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis. O confômero enol-*cis* (E_I) representa a espécie predominante no estado fundamental, com uma forte ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de nitrogênio e o hidrogênio da hidroxila fenólica. Através da excitação deste confômero gera-se a forma enol-*cis* excitada (E_I^*), que é sucessivamente convertida no tautômero ceto excitado (C_I^*), através da transferência do próton (do -OH fenólico).

Este fenômeno acontece porque o grupo doador de elétrons torna-se mais ácido e o grupo aceptor torna-se mais básico no estado excitado e a distância do átomo de hidrogênio (grupo ácido / 2'-OH) e o do grupo aceptor (grupo básico / N-3) deve estar em proximidade inferior a 2 Å e com uma geometria adequada.²³ Trabalhos mostram que a forma ceto é mais estável do que a forma enol por 1.5 Kcal.mol⁻¹ no estado excitado.²⁴ O tautômero ceto (C^*) excitado relaxa emitindo fluorescência e retornando ao estado fundamental (C) e a partir deste estado, o próton retorna ao seu estado inicial regenerando a forma normal (E_I) sem qualquer alteração fotoquímica.^{18,19}

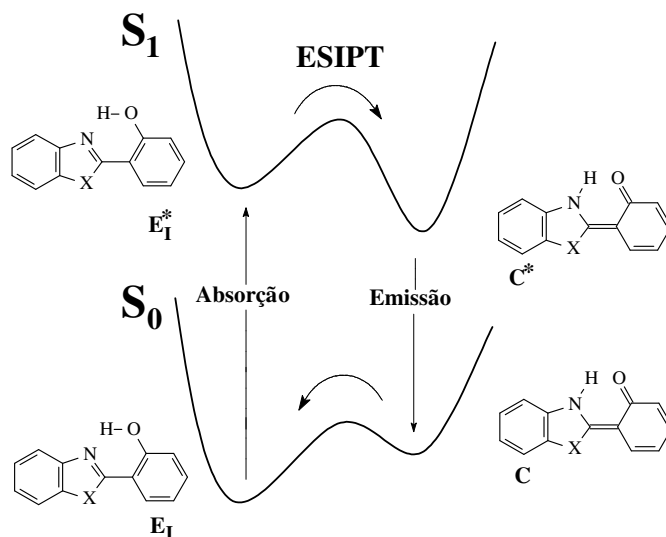


Figura 6 - Esquema do mecanismo ESIPT para os 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis

Esta transferência protônica é um processo extremamente rápido ($<10^{-12}$ s). Por outro lado, o estado C^* por si tem um tempo de vida de alguns nanosegundos (10^{-9} s), ou

seja, três ordens de grandeza maior do que o estado E_1^* . Por causa desta diferença de tempos de vida as moléculas excitadas acumulam-se no estado C^* provocando uma inversão de população entre os estados E_1 e E_1^* .²⁵

Embora inúmeras moléculas orgânicas absorvam luz na região ultravioleta ou visível, nem todas possuem a capacidade de exibir luminescência. As moléculas que apresentam o mecanismo ESIPT absorvem na região do ultravioleta e emitem na região do visível, observando-se o aparecimento de uma grande separação entre as bandas de absorção e emissão de fluorescência. Esta separação entre as bandas, medida em termos de deslocamento de Stokes, é definida como a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão da molécula, conforme apresentado na **Figura 7**.

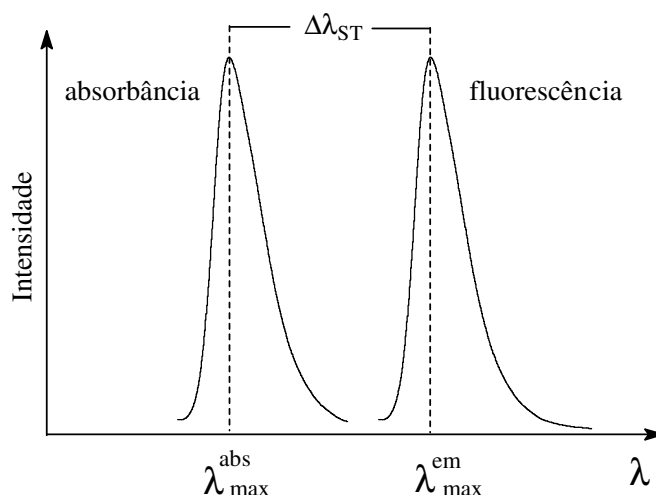


Figura 7 - Deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$).

O deslocamento de Stokes da maioria das espécies fluorescentes encontra-se na faixa de 30 a 70 nm. Entretanto, quando a espécie envolvida sofre mudanças estruturais no estado excitado, como o fototautomerismo da ESIPT, assumindo uma estrutura de menor energia antes de emitir luz, o deslocamento de Stokes poderá se tornar maior, usualmente na faixa de 100 a 250 nm²⁶, fenômeno amplamente observado nos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

A rigidez estrutural desta família de moléculas, propiciada pela presença da ligação de hidrogênio intramolecular, aumenta a probabilidade de transmissão radiativa entre o estado excitado e o estado fundamental, condição que favorece a ocorrência de fluorescência.^{21,22,27}

2.1.2 Efeito do solvente na ESPT

O mecanismo de ESPT é extremamente dependente da polaridade do solvente^{28,29} e muitos estudos experimentais³⁰⁻³³ e teóricos³⁴⁻³⁸ têm sido realizados para melhor compreender a influência da polaridade do solvente nas diferentes geometrias estabilizadas em solução (**Figura 8**).

Em solventes próticos e/ou polares, existe uma competição entre a transferência do próton intramolecular e a intermolecular com o solvente, enfraquecendo a ligação de hidrogênio intramolecular e possibilitando a estabilização do confômero enol-*cis* aberto (E_{II}), originário da ruptura da ligação de hidrogênio entre a hidroxila fenólica e o nitrogênio da posição 3, seguido por uma rotação de 180° do grupo 2'-hidroxifenila sob a ligação C₂-C₁.

Em solventes apolares e/ou pouco polares, confômeros do tipo enol-*trans* (E_{III}) e enol-*trans* aberto (E_{IV}) podem ser estabilizados. Todos os confômeros (E_{II}-E_{IV}) que apresentam relaxação normal podem competir com o confômero enol-*cis* (E_I) responsável pelo mecanismo de ESPT,³⁹ apresentando em muitos casos uma dupla emissão de fluorescência em um mesmo solvente.

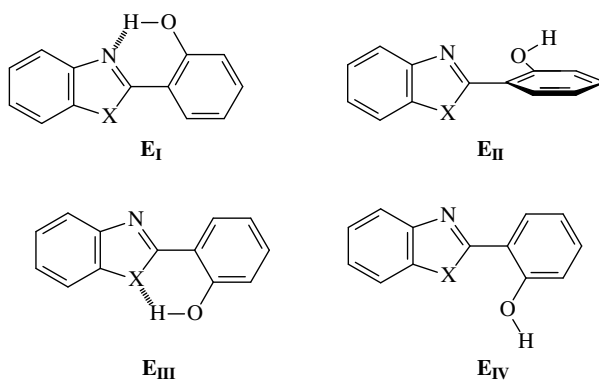


Figura 8 - Geometrias da forma enol.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este projeto teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos derivados triazinil-benzazólicos fluorescentes por ESIPT.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar seu comportamento fotofísico através de espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível e espectroscopia de fluorescência (emissão);
- Sintetizar corantes que tenham uma potencial propriedade de dupla emissão de fluorescência, podendo ser modulado a emissão conforme o comprimento de onda de excitação para posterior utilização em matrizes poliméricas;
- Sintetizar derivados triazinil-benzazólicos para com potencial aplicação na indústria têxtil como marcadores fluorescentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES BENZAZÓLICOS

Condensação do ácido 4 ou 5-amino-2-hidroxi-benzóico (**7** - **8**) e anilinas *ortho*-substituídas, no caso *ortho*-aminofenol (**9**) e *ortho*-aminotiofenol (**10**), utilizando-se ácido polifosfórico como agente de condensação e temperatura de 200°C.^{1,4,19}

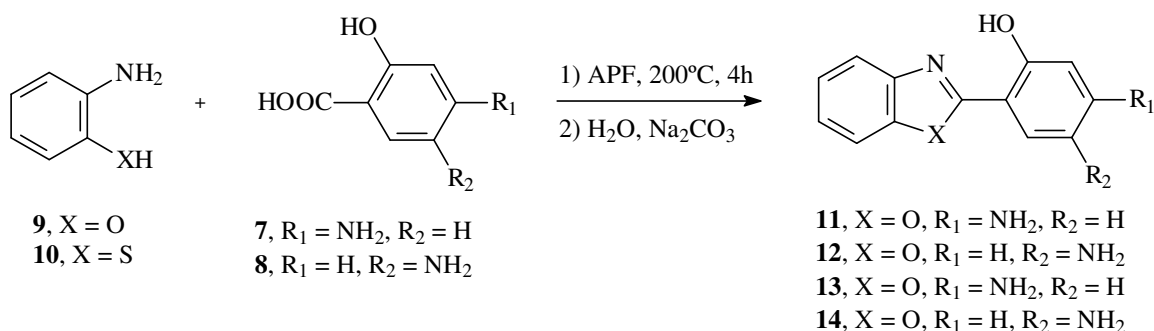


Figura 9 - Condensação bimolecular em ácido polifosfórico.

4.2 SÍNTESE DOS DERIVADOS TRIAZINIL-BENZAZÓLICOS

Os corantes fluorescentes apresentados na **Figura 9** sintetizados conforme metodologia descrita na literatura^{1,4,19} foram utilizados como precursores para a síntese dos novos derivados triazinil-benzazólicos.

4.2.1 Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos monossubstituídos

Para obter os derivados monossubstituídos, os aminobenzazóis (**11** - **14**) reagiram com cloreto cianúrico (1:1) através de um mecanismo de substituição nucleofílica⁴⁰ em solução de acetona e em presença⁴⁰ de carbonato de sódio (Na₂CO₃) durante uma hora a 0°C.^{8,9} O carbonato de sódio é adicionado estequiometricamente em relação ao ácido clorídrico (HCl) formado durante a reação. As sínteses dos corantes fluorescentes funcionalizados são apresentadas na **Figura 10**.⁴¹

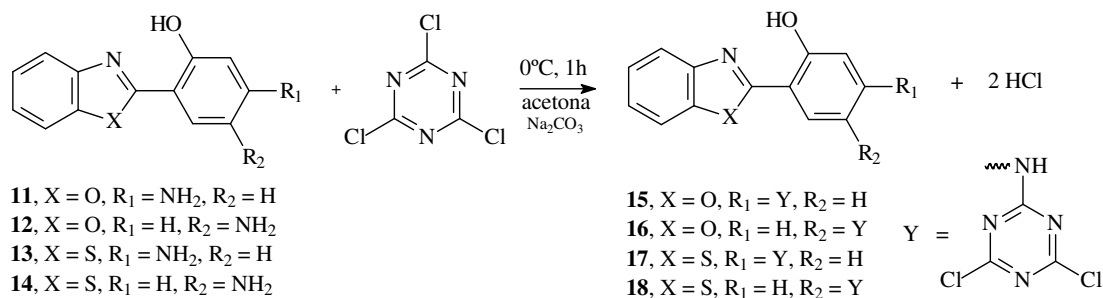


Figura 10 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos monossubstituídos

A síntese dos precursores **11** – **14** e derivados **15** – **18** já foram descritos na literatura.^{1,27,41}

4.2.2 Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos

Para obter os derivados dissustituídos, os aminobenzazóis (**11** - **14**) reagiram com cloreto cianúrico (2:1), em solução de acetona e em presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3). O carbonato de sódio é adicionado estequiometricamente em relação ao ácido clorídrico (HCl) formado durante a reação. A primeira etapa da reação ocorre durante uma hora a 0°C para a substituição do primeiro cloro, seguido de mais 24 horas a temperatura ambiente para a substituição do segundo cloro^{8,9} (**Figura 11**).

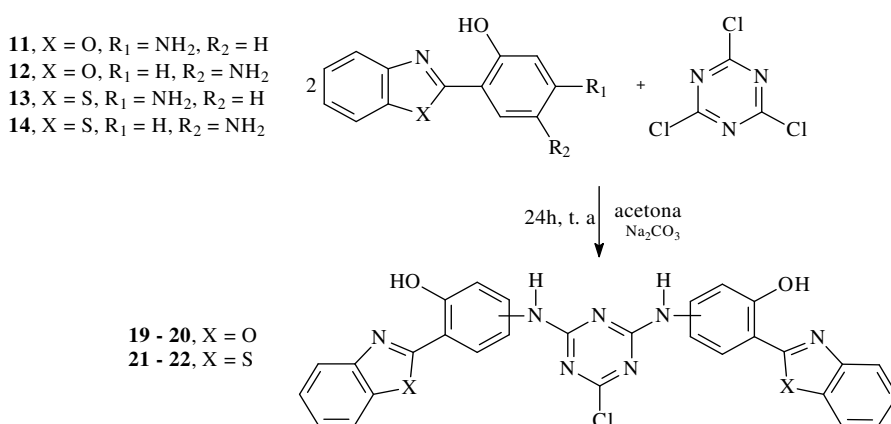


Figura 11 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos

4.2.3 Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos com aminobenzazóis diferentes

No caso da síntese dos derivados dissustituídos com dois aminobenzazóis diferentes, a reação ocorre entre o triazinil-benzazólico monossustituído (**16**) e um aminobenzazol (**11**, **13**, **14**) (1:1), em solução de acetona e em presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3), durante 24 horas a temperatura ambiente. O carbonato de sódio é adicionado estequiometricamente em relação ao ácido clorídrico (HCl) formado durante a reação.

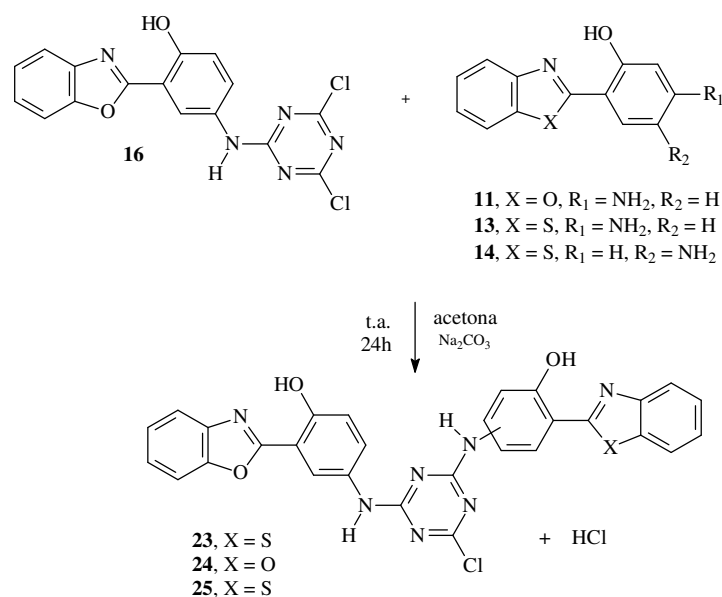


Figura 12 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos com dois amino benzazóis diferentes

4.2.4 Síntese dos Derivados triazinil-benzazólicos trissustituídos

Para obter os derivados trissustituídos, os aminobenzazóis (**12**, **14**) reagem com cloreto cianúrico (3:1), em solução de acetona e em presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3). O carbonato de sódio é adicionado estequiometricamente em relação ao ácido clorídrico (HCl) formado durante a reação. A reação inicia a 0°C durante uma hora, seguido de mais uma hora a temperatura ambiente e mais dois dias sob refluxo.^{8,9}

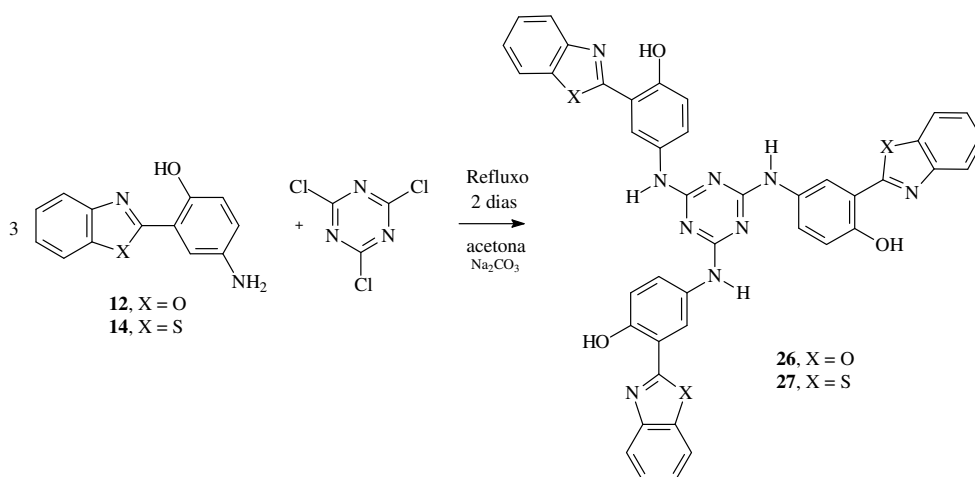


Figura 13 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos trissustituídos

4.2.5 Síntese do derivado triazinil-benzazólico trissubstituído com três aminobenzazóis diferentes

No caso da síntese do derivado triazinil-benzazólico trissubstituído com três aminobenzazóis diferentes (**28**), a reação ocorre entre o derivado **24** e o 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**13**) (1:1), em solução de acetona e em presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3), sob refluxo, durante dois dias.^{8,9} O carbonato de sódio é adicionado estequiometricamente em relação ao ácido clorídrico (HCl) formado durante a reação.

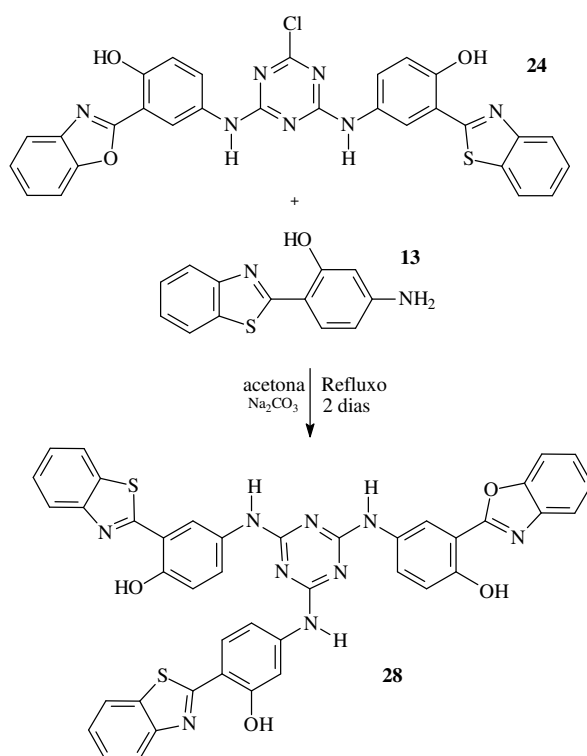


Figura 14 - Síntese dos derivados triazinil-benzazólicos trissubstituídos

4.2.6 Síntese do Ácido 8-[(4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino]-3,6-dissulfônico naftalen-1-ol

Para obter o derivado **31**, a reação ocorre em duas etapas. A primeira parte da reação entre o cloreto cianúrico (**1**) e o ácido 1-amino-8-naftol-3,6-dissulfônico (**29**) (1:1), em uma solução de acetona/água (1:5) e em presença de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (pH 3-4), durante duas horas a 0°C , formando um composto intermediário (**30**).⁴² Na segunda etapa é adicionado sob a reação mais um equivalente mol de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**16**) em acetona sob a reação em presença de

carbonato de sódio (Na_2CO_3) (pH 6-7), seguido de mais 24 horas a temperatura ambiente.⁴³

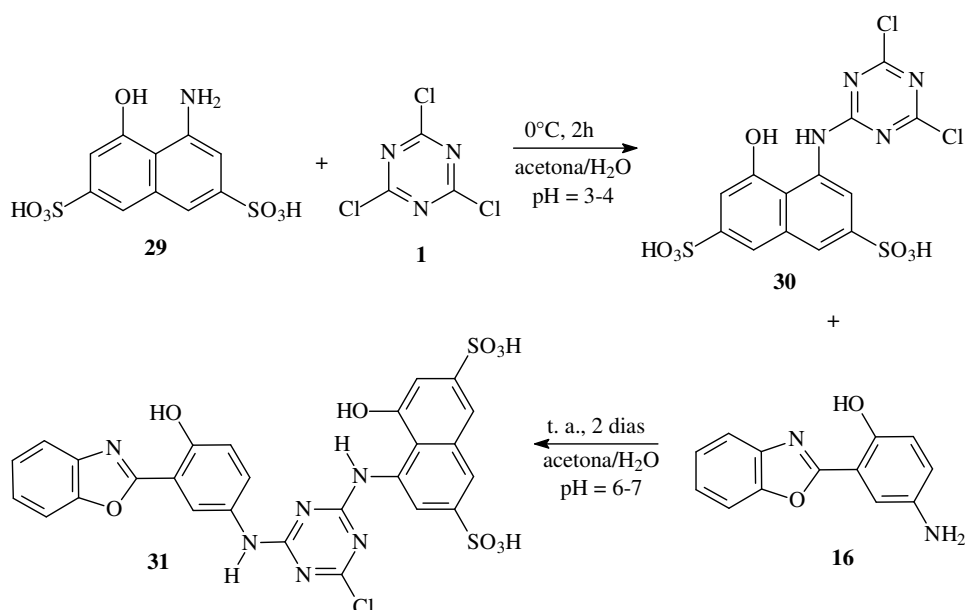


Figura 15 – Síntese do derivado triazinil-benzoxazólico ácido

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os produtos foram caracterizados através da determinação do ponto de fusão, de espectrometria de massas de alta resolução, TGA, espectroscopia de absorção no infravermelho, análise elementar e ressonância magnética nuclear de ^1H .

4.3.1 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho

As primeiras análises por espectroscopia de infravermelho deste trabalho foram realizadas com pastilhas de KBr, apresentando um sinal bem característico do grupamento hidroxila (**Figura 16**). Em trabalhos realizados anteriormente com derivados benzazólicos, a identificação do grupo hidroxila fenólica (-OH) por espectroscopia de infravermelho não foi constatado.^{1,27} Por este motivo foi necessário confirmar se o sinal apresentado era umidade do KBr ou era mesmo o sinal do grupamento -OH.

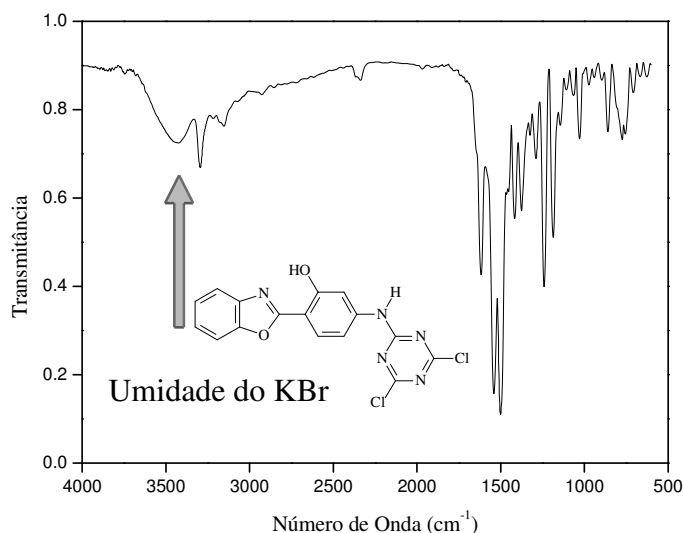


Figura 16 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 15.

Ao repetir a análise em nujol, foi possível verificar que o sinal observado na análise em KBr era umidade, pois o sinal era muito intenso quando comparado com a mesma análise realizada em nujol (**Figura 17**).

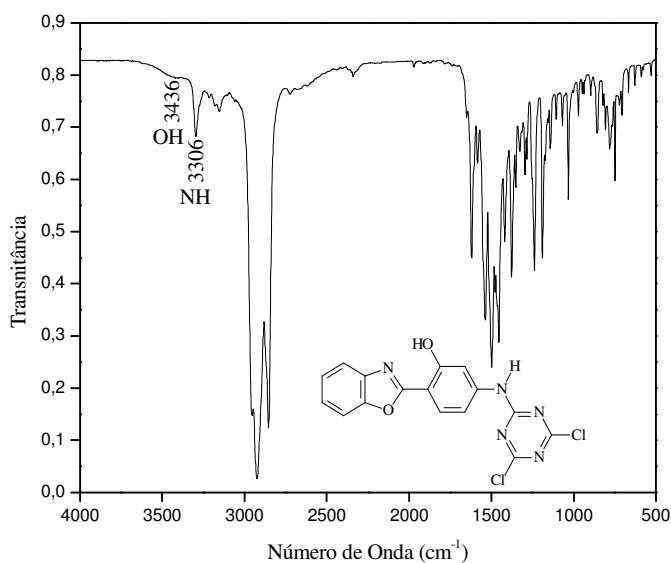


Figura 17 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 15.

No caso dos novos derivados triazinil-benzazólicos, a identificação do grupo hidroxila foi possível, sendo que no caso dos derivados triazinil-benzazólicos monossustituídos (**11 - 14**), o sinal em alguns casos ficou quase imperceptível. Nos demais derivados triazinil-benzazólicos di e trissustituídos o sinal do grupamento

hidroxila apresentou-se mais intenso (**Figura 18**). No caso do derivado triazinil-benzoxazóico ácido (**31**), o estiramento do grupo hidroxila se apresentou, o mais intenso e largo, pois trata-se do estiramento do –OH livre do anel naftalênico e não do –OH associado do benzoxazol (**Figura 19**).

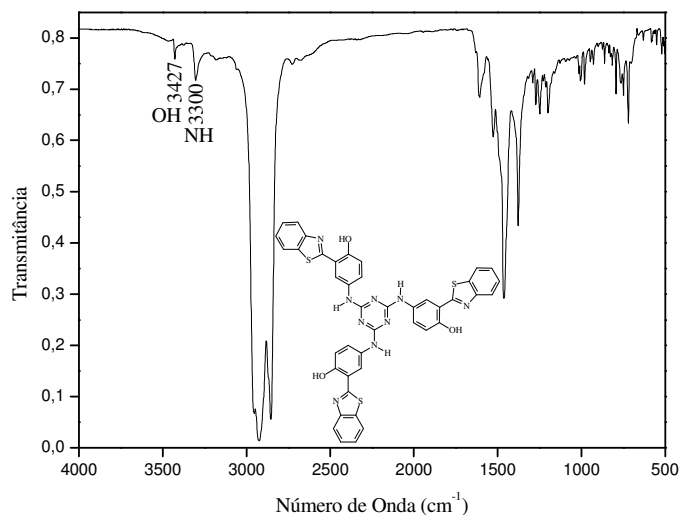


Figura 18 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 27.

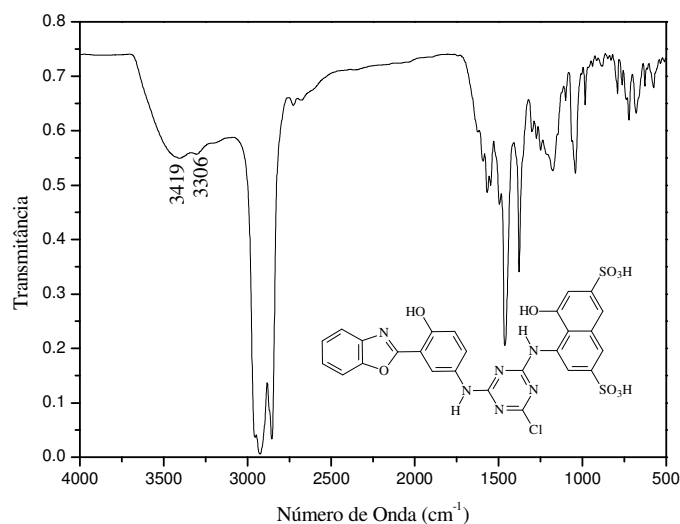


Figura 19 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 31.

O que acontece é que moléculas deste tipo, com ligação de hidrogênio intramolecular o sinal do grupamento hidroxila sai extremamente estreito, fino e com

pouca intensidade, podendo até em alguns casos não ser constatado. Este sinal de grupamento hidroxila com ligação intramolecular sai na região de 3600-3200 cm^{-1} , sendo identificado este grupamento com sinal entre 3467-3389 cm^{-1} .

Outro sinal característico e de fácil identificação é o estiramento -NH , que sai na região de 3400-3060 cm^{-1} com intensidade variável, sendo identificado este grupamento com sinal entre 3377-3295 cm^{-1} com intensidade de média a baixa.

4.3.2 Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Todos os espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ foram realizados em $\text{DMSO-}d_6$, pois somente neste solvente os novos derivados triazinil-benzazólicos foram razoavelmente solúveis. Em alguns casos, para conseguir solubilizar os novos compostos, foi necessário adicionar algumas gotas de ácido trifluoracético (ATFA) ou realizar o experimento a 50°C. O ATFA apresenta somente um sinal na região de aproximadamente 6 ppm e cabe ressaltar que o deslocamento varia de acordo com o solvente e sua concentração, podendo também alterar o deslocamento químico nos compostos em avaliação. Não foi observado deslocamentos significativos nos espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ por adição do ácido ATFA.

Em quase todos os casos, o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio apresenta dois singletos na região de 11 ppm. O sinal na região mais alta refere-se ao hidrogênio da hidroxila que faz ligação intramolecular de hidrogênio e o sinal na região de frequência mais baixa refere-se ao hidrogênio do grupo amina que também faz ligação intramolecular com o nitrogênio do anel triazínico (**Figura 20**).

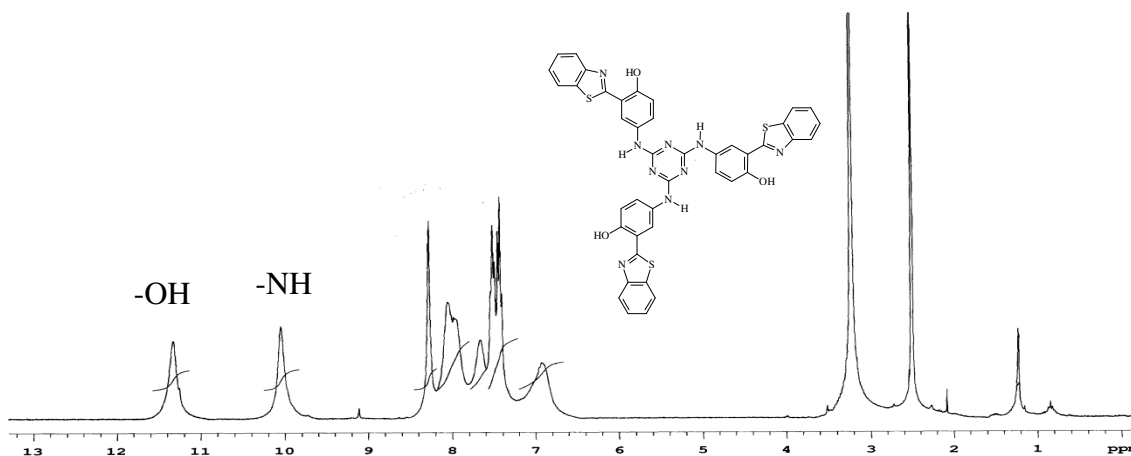


Figura 20 – Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ do derivado 27, (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 50°C).

No caso dos derivados dissustituídos, podemos verificar quatro singletos nesta mesma região de 11 ppm, dois mais desblindados referentes aos hidrogênios de hidroxilas que fazem ligação intramolecular de hidrogênio e dois menos desblindados referentes aos hidrogênios de grupo amina que também fazem ligação intramolecular (Figura 21).

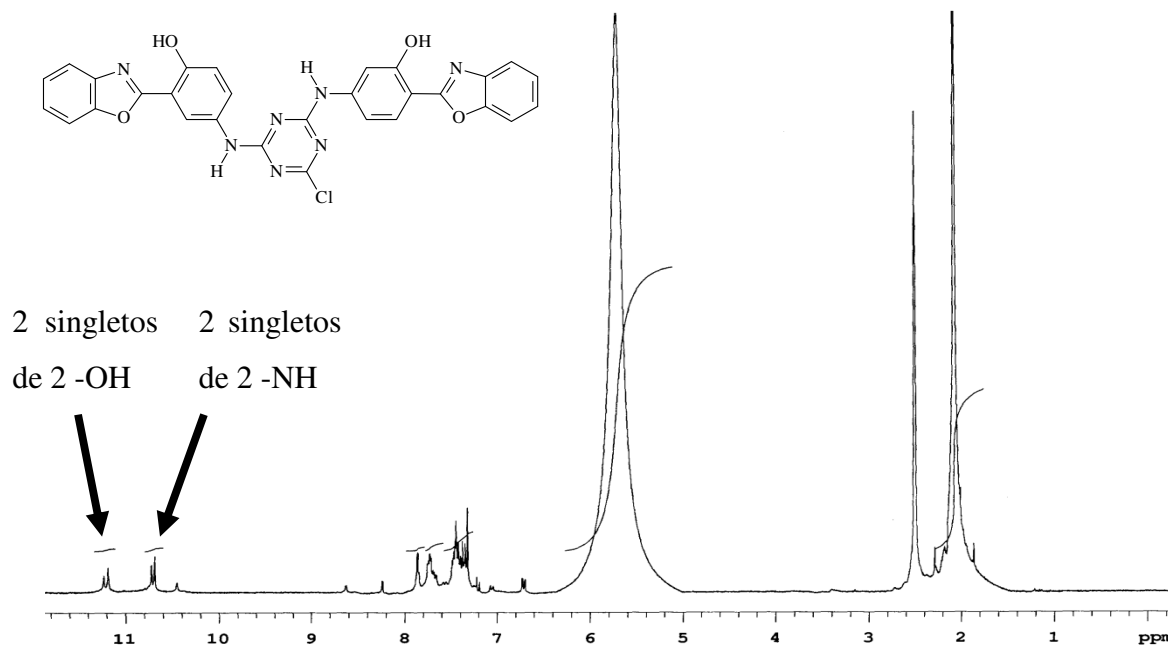


Figura 21 – Espectro de RMN-¹H do derivado 24, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).

Os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos são semelhantes para todos os compostos, sendo observados em uma região entre 8,5 e 7 ppm. Os hidrogênios H₄, H₅, H₆ e H₇ aparecem como dois multipletos, com deslocamento químico próximo a 8 ppm, referente ao hidrogênio H₄ e H₇ e deslocamento químico próximo a 7,5 ppm, referentes aos hidrogênios H₅ e H₆ (Figura 22).

Nos corantes que apresentam substituintes na posição 4' (15, 17, 19, 21) os hidrogênios H_{3'}, H_{5'} e H_{6'} aparecem como um sistema ABX (Figura 22). O hidrogênio H_{3'} aparece como um duplete com acoplamento em *meta* com hidrogênio H_{5'}. O hidrogênio H_{5'} sai como um duplo duplete com acoplamento em *orto*, H_{6'} e *meta* H_{3'} e o hidrogênio H_{6'} com acoplamento em *orto* com o hidrogênio H_{5'}. Nos corantes que apresentam grupos substituintes na posição 5' (16, 18, 20, 22, 26, 27), os hidrogênios H_{3'}, H_{4'} e H_{6'} também aparecem com um sistema ABX (Figura 23). O hidrogênio H_{3'} aparece próximo de 7 ppm com acoplamento em *orto* com hidrogênio H_{4'}. O hidrogênio

H₄' sai próximo de 7,5 ppm como um duplo duplete, com acoplamento em *orto*, H₃' e *meta*, H₆' e o hidrogênio H₆' próximo de 8,3 ppm, com acoplamento em *meta* com H₄'.

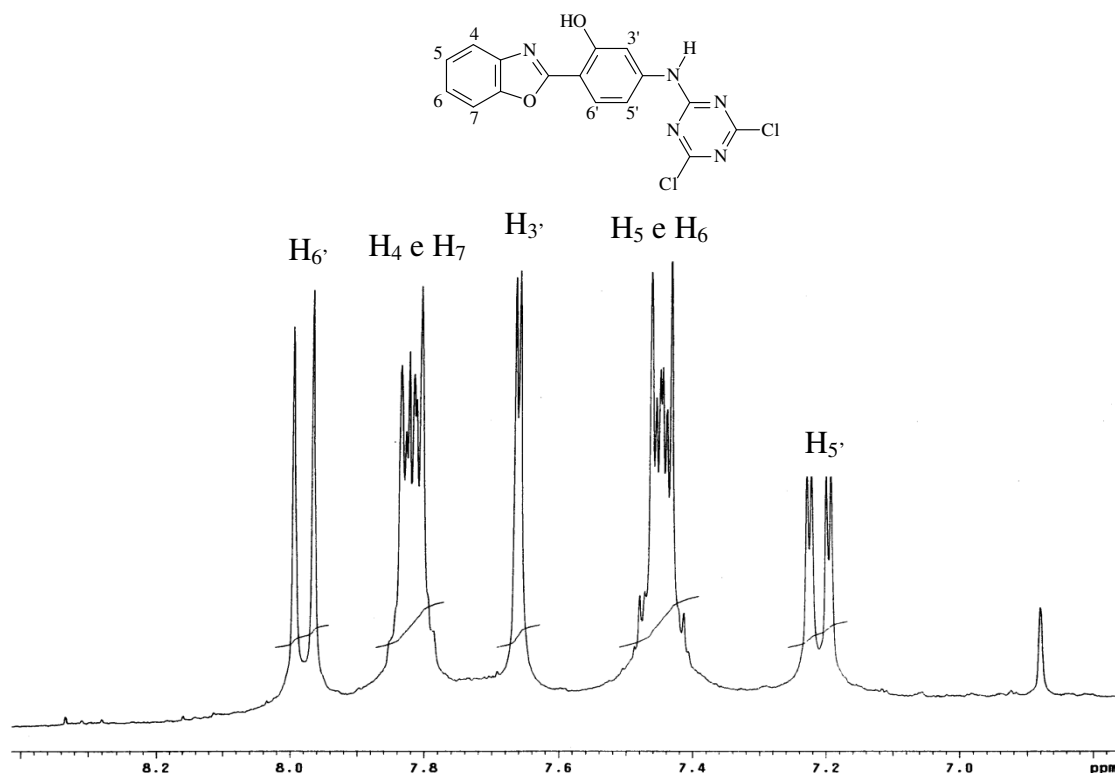


Figura 22 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 15, (derivado com substituinte na posição 4'), (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).

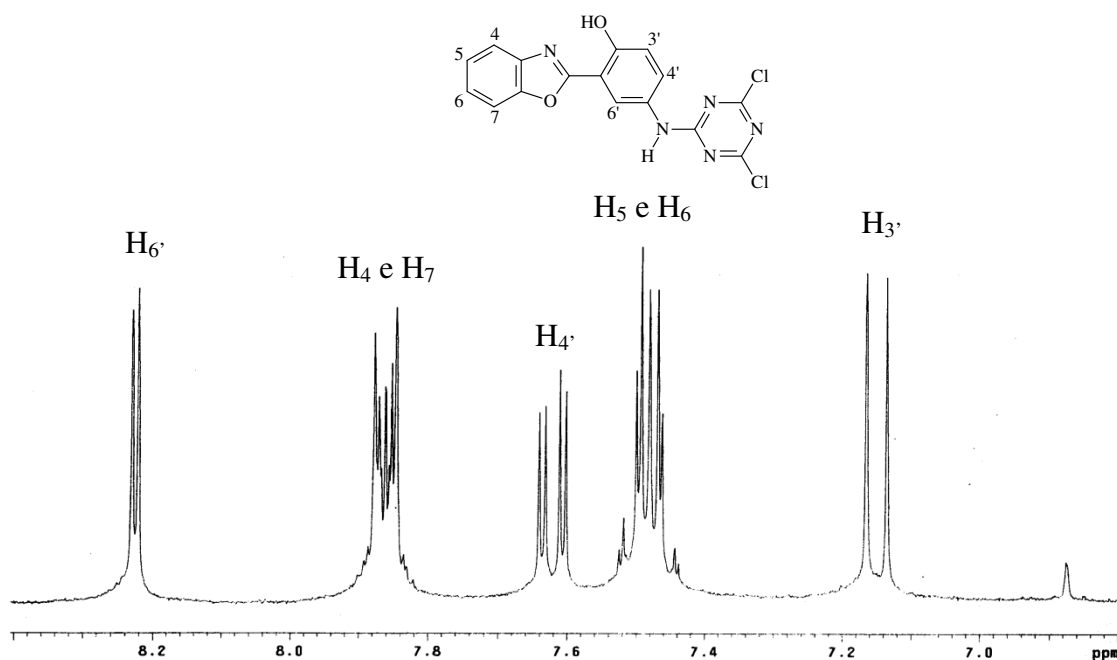


Figura 23 – Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 16, (derivado com substituinte na posição 5'), (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).

Alguns dos sinais aromáticos apresentam-se como bandas alargadas e sem resolução, devido à baixa solubilidade dos corantes, principalmente dos di e trissubstituídos. O caso mais complexo para avaliação do espectro de RMN-¹H foi para o derivado **20**, pois todos os sinais saíram alargados e sem resolução (**Figura 24**). Neste caso só foi possível avaliar comparando com o espectro do análogo monossubstituído **16** (**Figura 23**) e por suas integrais 2:2:2:4:2:4:2.

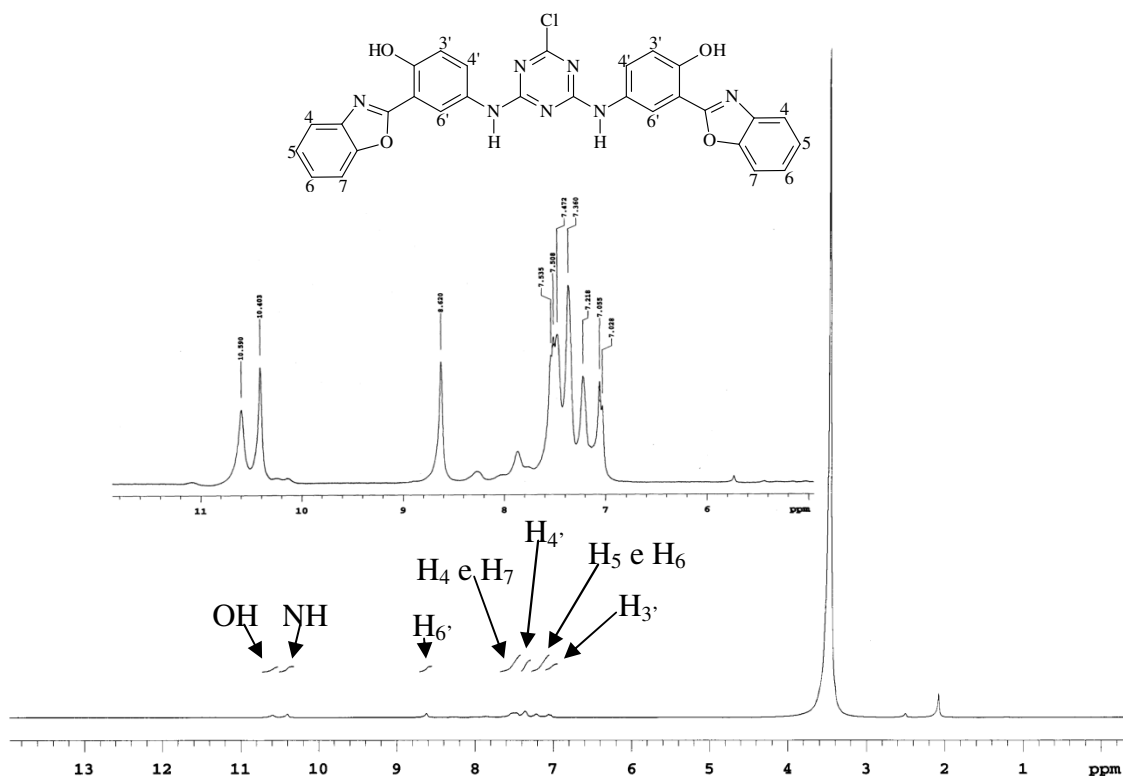


Figura 24 – Espectro de RMN-¹H do derivado **20**, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).

Para os derivados **28** e **31**, não foi possível obter o espectro de RMN-¹H. O derivado **28** se apresentou muito pouco solúvel e o derivado **31** foi obtido com baixo percentual de pureza.

4.3.1 Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)

Após determinar o ponto de fusão por metodologia convencional (em aparelho de ponto de fusão), todos os novos derivados estudados apresentaram ponto de fusão acima de 350°C. Para uma caracterização mais precisa e adequada, resolveu-se analisá-los TGA, pois os novos derivados apresentavam sinais de decomposição.

As análises de estabilidade térmica dos novos derivados triazinil-benzazólicos realizadas por TGA, apresentaram para os novos compostos uma degradação em diferentes etapas. Primeiro em torno de 100°C, para os derivados **19, 20, 21, 23 e 25** correspondendo provavelmente à presença de algum solvente, provavelmente água, proveniente do processo de síntese e purificação. O segundo processo de degradação para os derivados **18, 20 – 23 e 25** na faixa de 130 – 150 °C, com exceção do derivado **20**, que apresentou um processo de degradação de 2 % em 220°C. Esta degradação pode ser atribuída a impurezas voláteis ou até mesmo, solventes mais pesados utilizados no processo de purificação. O terceiro processo de degradação foi verificado na faixa de 260 – 300°C. Esta faixa provavelmente pode ser atribuída à degradação dos novos derivados triazinil-benzazólicos com saída de compostos voláteis, sendo que estes novos derivados são todos análogos tendo suas estruturas muito similares.

Tabela 2 – Temperatura de degradação e perda percentual em análises de TGA de alguns corantes.

Derivado	MM	T °C	Perda (%)
15	374,19	297,37	17
16	374,19	272,67	15
17	390,25	298,87	15
18	390,25	260,52	14
19	563,96	270,12	3
20	563,96	288,97	6
21	596,09	280,06	6
22	596,09	295,89	4
23	580,03	267,2	7
24	580,03	270,65	17
25	563,96	271,62	7
26	753,74	265,42	4
27	801,93	297,53	8

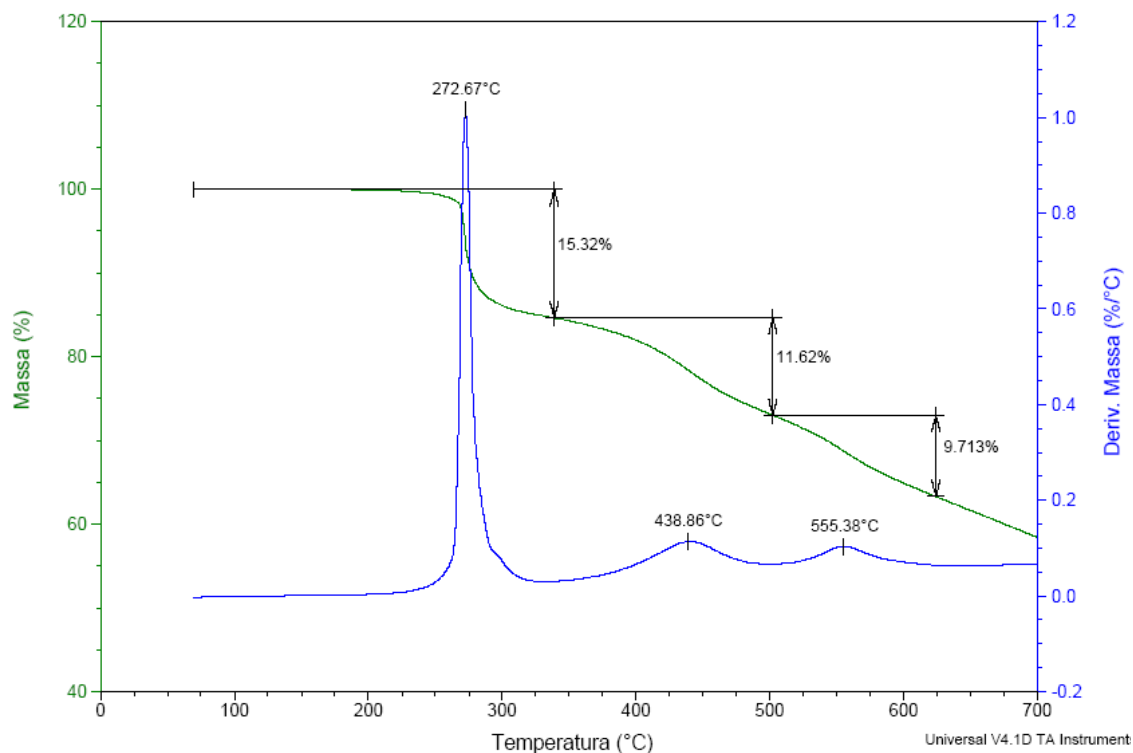


Figura 25 - Análise termogravimétrica do derivado 16.

4.4 ESTUDO FOTOFÍSICO

O comportamento fotofísico dos novos derivados triazinil-benzazólicos foi avaliado através de espectroscopia de absorção no UV-Vis e emissão de fluorescência em solução e no estado sólido.

Para a realização destas medidas em diferentes solventes orgânicos, foram preparadas soluções dos derivados triazinil-benzazólicos com concentração de aproximadamente 10^{-6} molar e para determinação do rendimento quântico foram preparados soluções com absorvância no UV-Vis menor ou igual a 0,05.

4.4.1 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos monossustituídos

Na **Figura 26** estão apresentados os espectros normalizados de absorção no UV-Vis e na **Figura 27** estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos derivados **15**, **16**, **17** e **18** em solventes de diferentes polaridades. Os dados espectroscópicos relativos a estas medidas estão apresentados na **Tabela 3**.

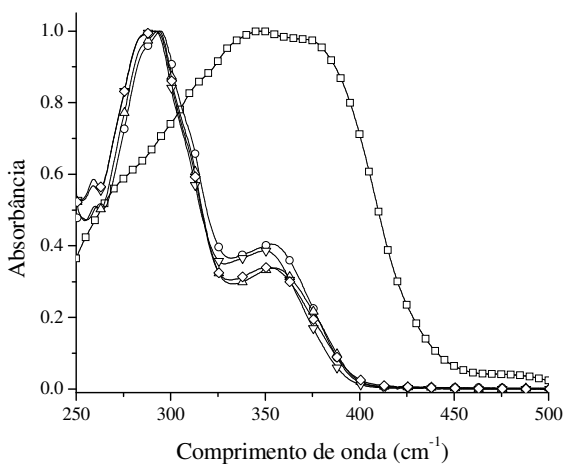
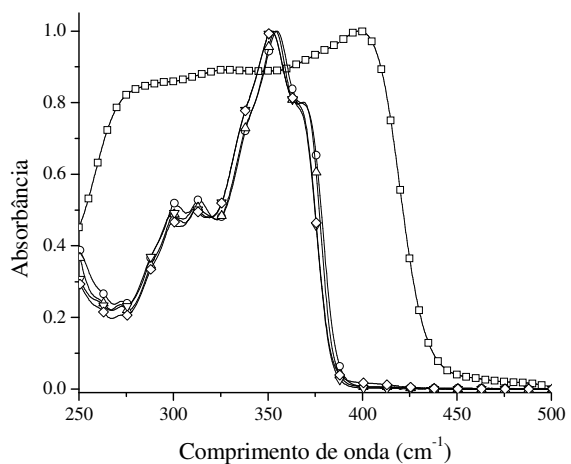
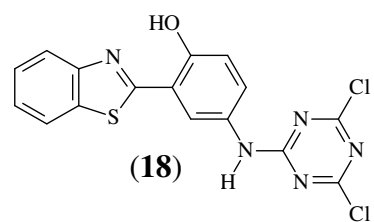
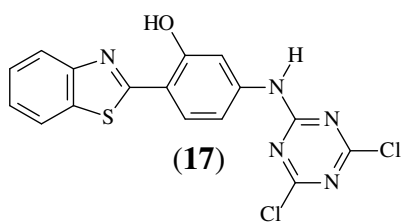
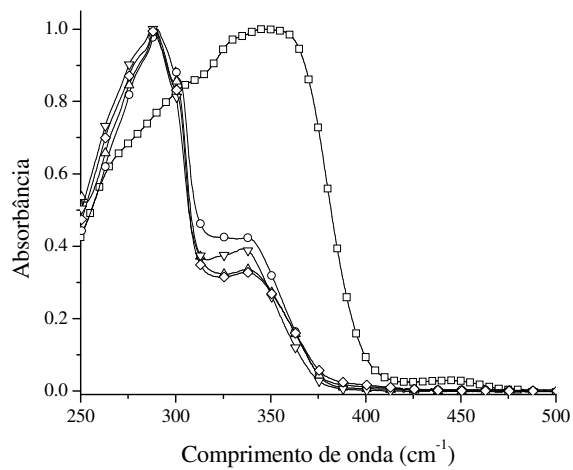
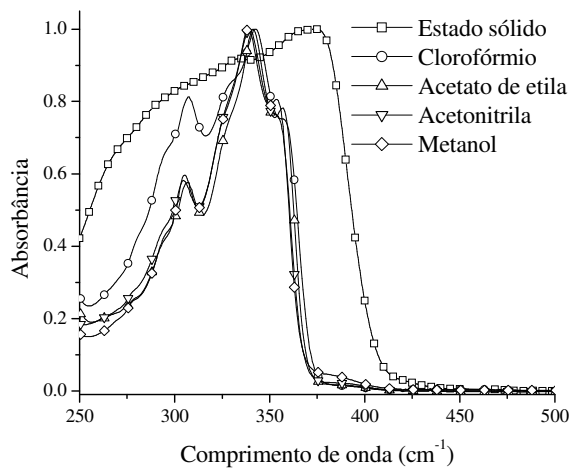
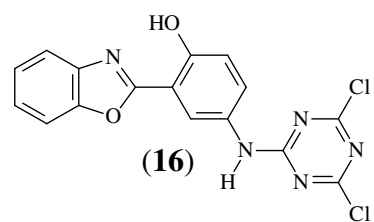
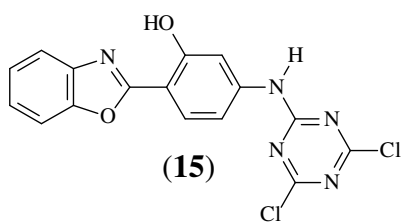


Figura 26 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 15

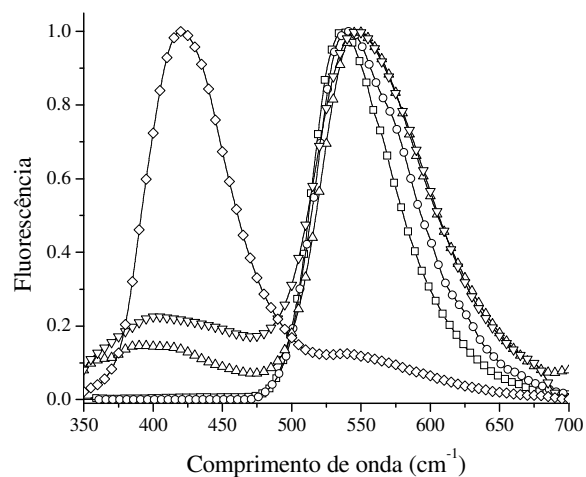
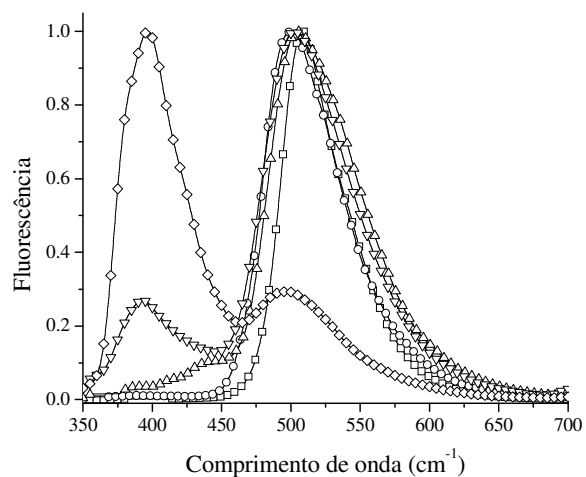
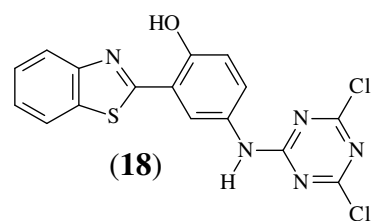
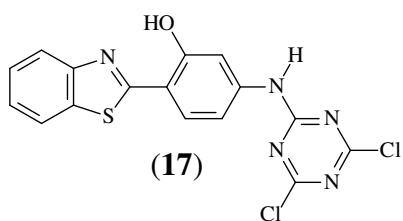
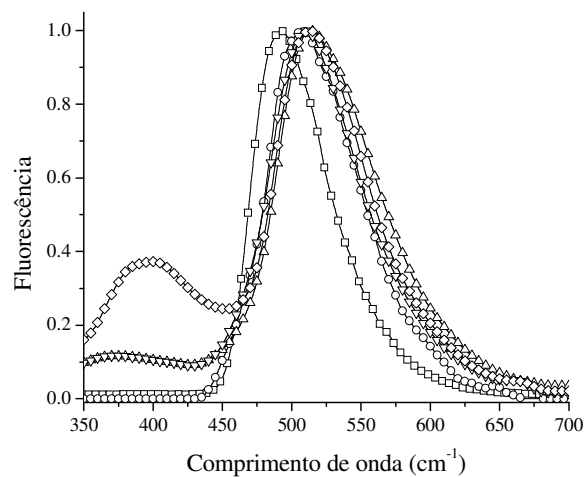
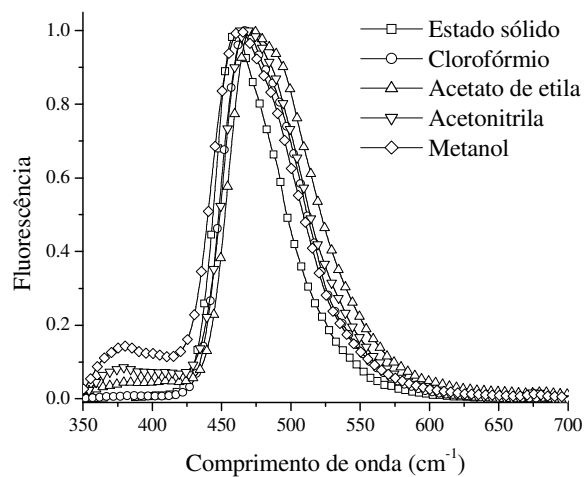
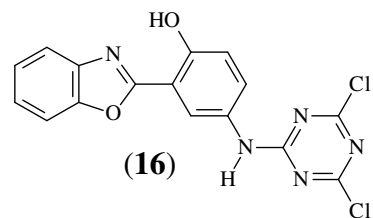
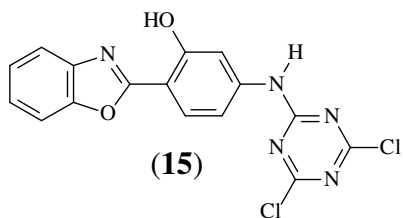


Figura 27- Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 15 - 18.

Os derivados **15 - 18** apresentam um máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) em solução na faixa de 337-355 nm e em estado sólido na faixa de 350-398 nm. A localização do $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ apresentou uma leve dependência (2-4 nm) com a variação do solvente, normalmente relacionado a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental.^{20,44}

A absorptividade molar (ϵ) de acordo com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f), apresentaram resultados na faixa de 1,00 e $5,06 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e 0,003-0,061 respectivamente (**Tabela 3**). Os derivados **15** e **17**, com grupo amino na posição 4', apresentaram maior absorptividade molar e rendimento quântico de fluorescência que os seus análogos **16** e **18**, com grupo amino na posição 5'.

Os máximos de emissão em solução ficaram na faixa de 373-440 nm para o tautômero enol e 463-549 nm para o tautômero ceto (**Figura 28**). O primeiro deslocamento de Stokes ficou entre 25-88 nm (emissão do tautômero enol) e o segundo entre 110-196 nm (emissão do tautômero ceto) em solução. Os derivados com grupo amino na posição 5' (**16** e **18**) possuem maior deslocamento de Stokes que seu análogos com grupo amino na posição 4' (**15** e **17**), sendo maior esta diferença quando se tem um anel tiazólico (**17-18**) ao invés de um anel oxazólico (**15-16**).

Para todos os derivados, dependendo da polaridade do solvente, observa-se uma dupla emissão de fluorescência, também relacionada a um equilíbrio conformacional em solução. Uma banda localizada em maiores comprimentos de onda (acima de 450 nm) referente ao tautômero ceto e outra, deslocada para o azul ($\cong 400 \text{ nm}$), referente aos conformêros que não relaxam via ESIPT.

Rodembush e colaboradores⁴⁵ em trabalho recente descrevem a influência do grupamento amino em 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis. Os autores descrevem que o grupamento amino localizado em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica enfraquece a ligação de hidrogênio intramolecular em relação aos seus análogos substituídos com o mesmo grupamento em posição *para*. Este fenômeno não foi observado nos derivados monossustituídos **15 - 18**, pois ligado covalentemente a este grupo amino está o cloreto cianúrico (**1**), que possui dois átomos de cloro (grupo retirador de elétrons). Devido à deficiência eletrônica do cloreto cianúrico, a densidade eletrônica do grupamento amino está mais comprometida com o anel triazínico do que

com o anel fenólico, não sendo este fator responsável pela emissão de dupla fluorescência. Foi observado uma emissão de dupla fluorescência maior em derivados com benzotiazólicos (**17 -18**) do que em derivados benzoxazólicos (**15 - 16**). Este fenômeno provavelmente se deve à baixa eletronegatividade do enxofre, deixando o grupo amino menos básico no estado excitado que no caso do seu análogo benzoxazólico.

Tabela 3 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 15 - 18.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$1^{\circ} \lambda_{\max}^{em}$ (nm)	$2^{\circ} \lambda_{\max}^{em}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST1}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST2}$ (nm)	(ϕ_f)
15	Estado sólido	373	-	-	459	-	-	-
	Clorofórmio	357	4,02	-	467	-	110	0,061
	Acetato de etila	357	3,29	382	470	25	113	0,021
	Acetonitrila	353	3,11	380	468	27	115	0,010
	Metanol	353	3,49	379	463	26	110	0,016
16	Estado sólido	350	-	-	492	-	-	-
	Clorofórmio	337	1,22	-	507	-	170	0,009
	Acetato de etila	339	1,02	375	512	36	173	0,010
	Acetonitrila	337	1,09	373	508	36	171	0,005
	Metanol	339	1,00	396	512	57	173	0,006
17	Estado sólido	398	-	-	509	-	-	-
	Clorofórmio	354	4,69	-	500	-	146	0,043
	Acetato de etila	352	4,94	440	505	88	153	0,009
	Acetonitrila	352	4,80	393	503	41	151	0,004
	Metanol	352	5,06	397	498	45	146	0,011
18	Estado sólido	373	-	-	536	-	-	-
	Clorofórmio	354	1,69	-	540	-	186	0,008
	Acetato de etila	355	1,52	393	549	38	194	0,005
	Acetonitrila	351	1,54	402	547	51	196	0,003
	Metanol	352	1,44	420	543	68	191	0,006

Muito se tem discutido sobre as estruturas presentes em solução quando este equilíbrio é observado e, geralmente, em solventes apróticos e/ou de baixa polaridade, acredita-se que o equilíbrio conformacional seja entre as espécies E_I e $E_{III-E_{IV}}$ e em solventes próticos e/ou polares entre os confôrmeros E_I e E_{II} . Na **Figura 28** é apresentado um diagrama das espécies envolvidas na emissão dupla de fluorescência

destes compostos. Para simplificação, as mesmas são apresentadas somente com sua estrutura básica. Convém ressaltar que, as energias dos estados fundamentais e excitado de todos os confôrmeros, que aparecem degenerados neste esquema, dependem da polaridade do solvente. Considera-se também que todos os confôrmeros que não apresentam ESIPT têm praticamente os mesmos máximos de absorção e emissão, porém deslocados em relação ao confôrmero enol-*cis* (E_I).²⁷

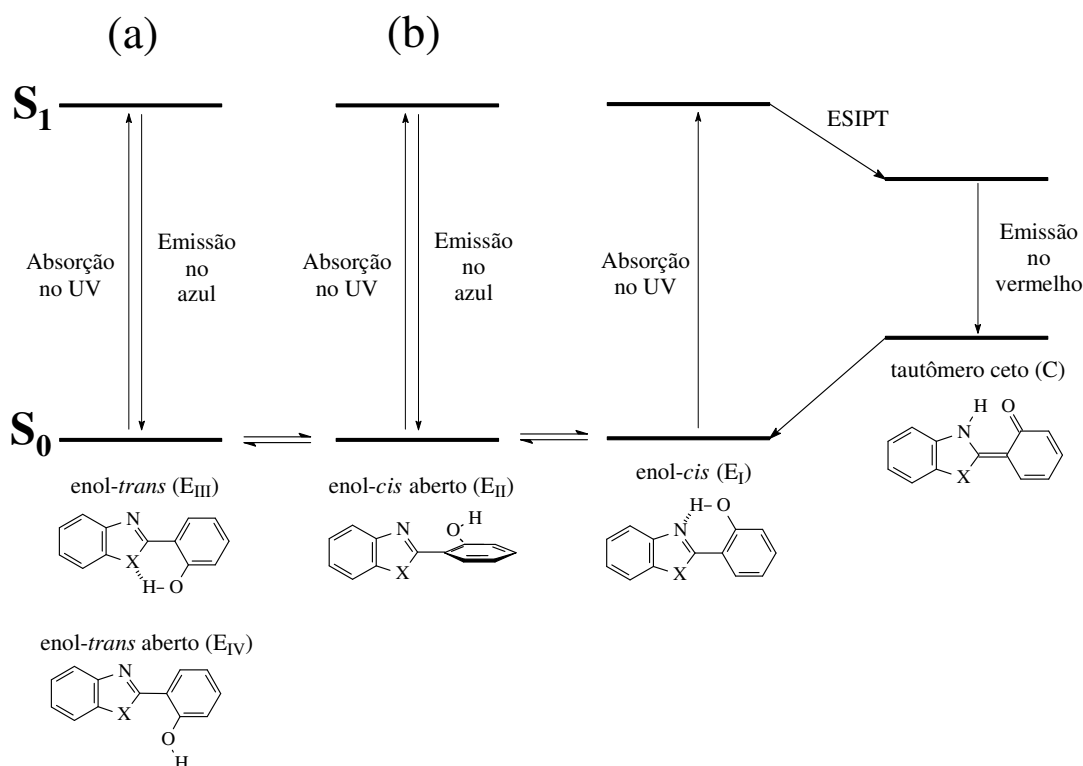


Figura 28 - Representação esquemática da interconversão das espécies envolvidas no processo de absorção e emissão dupla de fluorescência. (a) Em solventes apróticos e de baixa polaridade e (b) em solventes polares e/ou próticos.

4.4.2 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos dissustituídos

Na **Figura 29** estão apresentados os espectros normalizados de absorção no UV-Vis e na **Figura 30** estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos derivados **19 - 22** em solventes de diferentes polaridades. Os dados espectroscópicos relativos a estas medidas estão apresentados na **Tabela 4**.

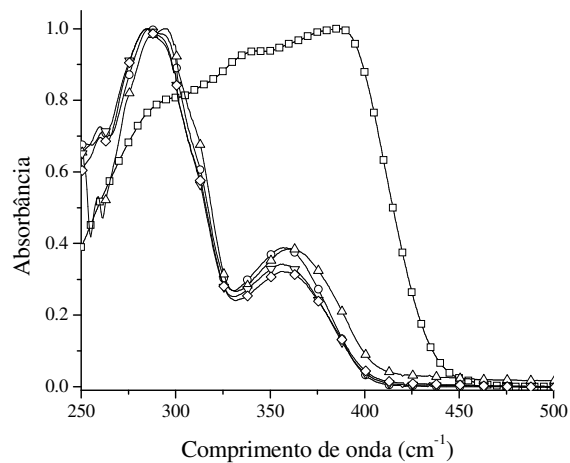
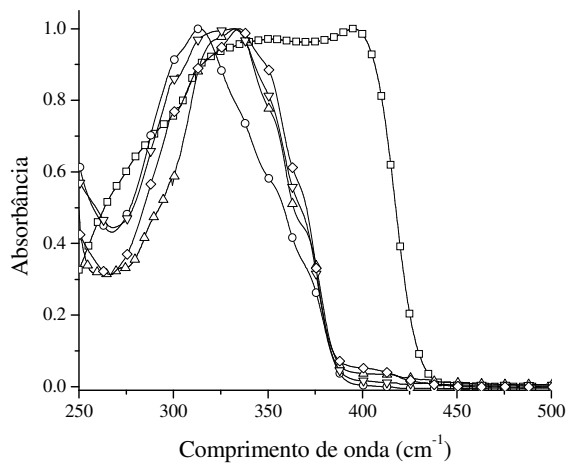
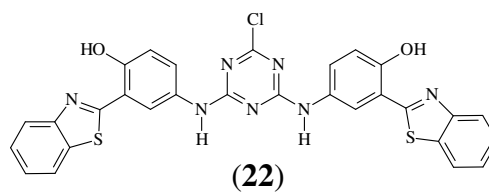
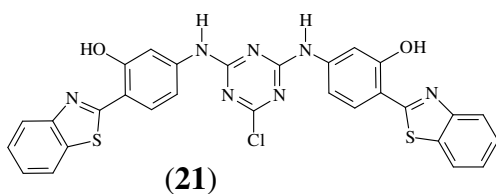
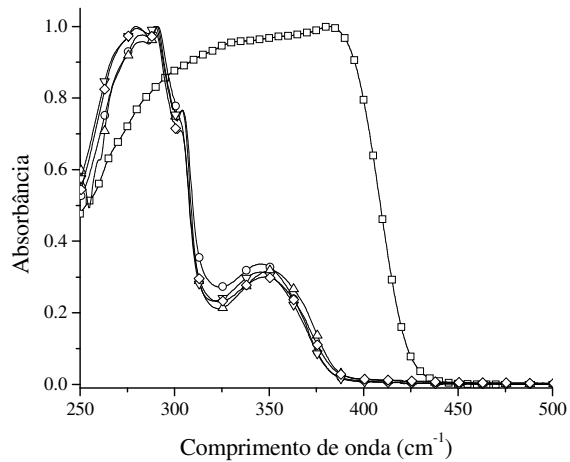
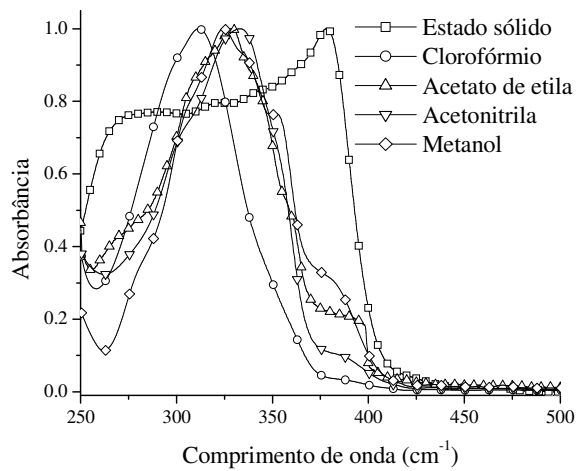
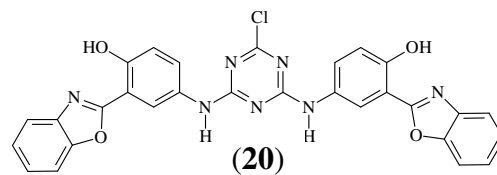
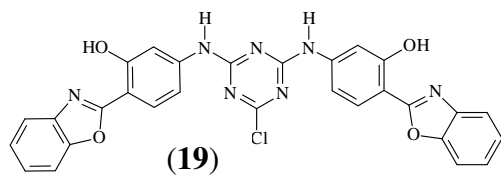


Figura 29 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 19

- 22.

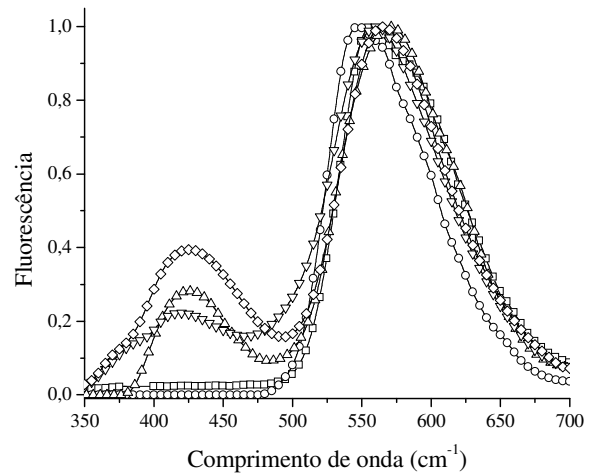
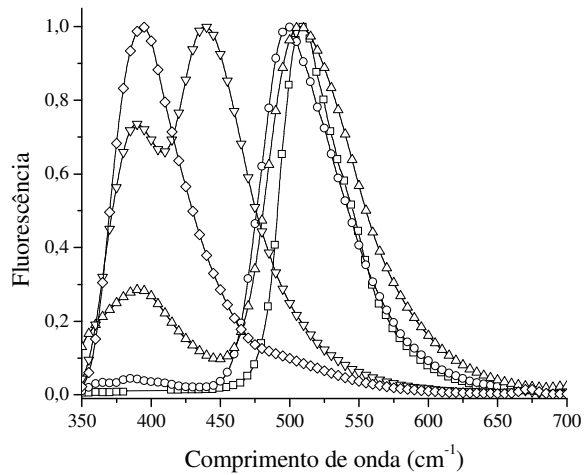
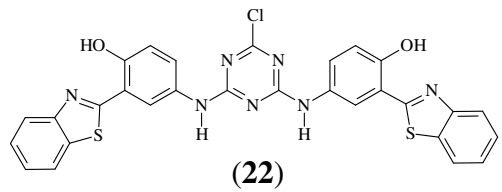
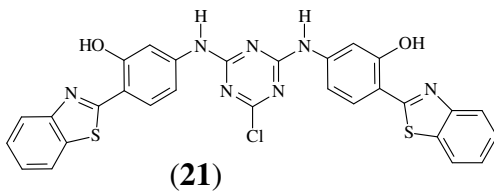
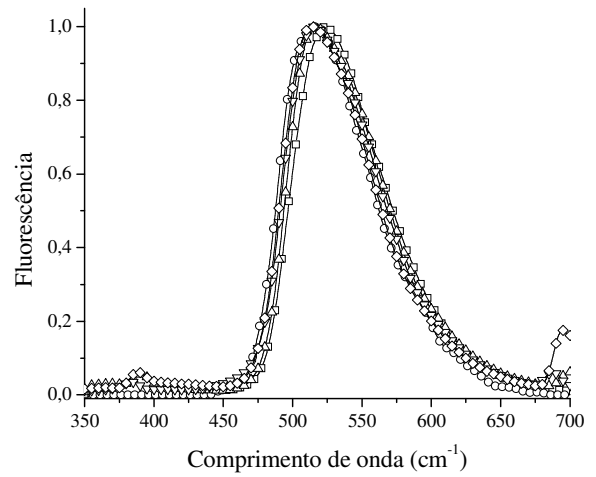
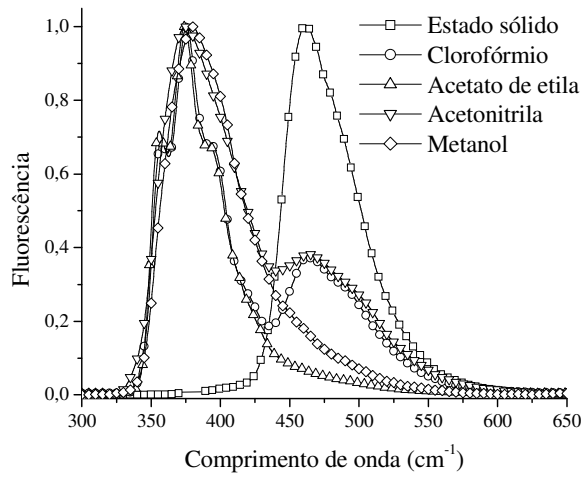
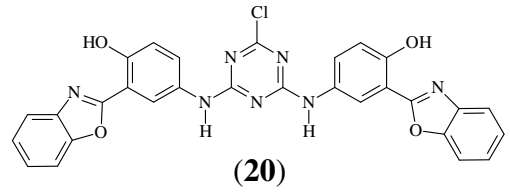
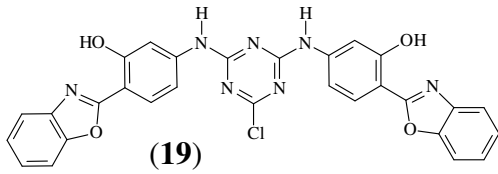


Figura 30 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 19 - 22.

Os derivados **19** - **22** apresentam um máximo de absorção (λ_{\max}^{abs}) em solução na faixa de 312-361 nm e em estado sólido na faixa de 378-396 nm. A localização do λ_{\max}^{abs} apresentou uma dependência (4-10 nm) com a variação do solvente, normalmente relacionado a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental.^{20,44}

A absorvidade molar (ϵ) de acordo com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f), apresentaram resultados na faixa de 0,55 e $2,51 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e 0,006-0,226 respectivamente (**Tabela 4**). Os derivados **19** e **21**, com grupo amino na posição 4', apresentaram maior rendimento quântico de fluorescência que os seus análogos **20** e **22**, com grupo amino na posição 5'.

Os máximos de emissão em solução ficaram na faixa de 373-425 nm para o tautômero enol e 461-571 nm para o tautômero ceto (**Figura 30**). O primeiro deslocamento de Stokes ficou entre 27-73 nm (emissão do tautômero enol) e o segundo entre 110-210 nm (emissão do tautômero ceto) em solução. Os derivados com grupo amino na posição 5' (**20** e **22**) possuem maior deslocamento de Stokes que seu análogos com grupo amino na posição 4' (**19** e **21**), comparando as emissões do tautômero ceto, sendo maior esta diferença quando se tem um anel tiazólico (**21-22**) ao invés de um anel oxazólico (**19-20**).

Para todos os derivados, dependendo da polaridade do solvente, observa-se uma dupla emissão de fluorescência, também relacionada muitas vezes a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental. Uma banda localizada em maiores comprimentos de onda (acima de 450 nm) referente ao tautômero ceto e outra, deslocada para o azul ($\cong 400$ nm), referente aos conformêros que não relaxam via ESIPT.

Para os derivados dissustituídos (**19** - **22**) não é observado o mesmo comportamento fotofísico que para os derivados monossustituídos (**15** - **18**). Conforme descrito por Rodembush e colaboradores⁴⁵ o grupamento amino localizado em posição *meta* em relação à hidroxila fenólica enfraquece a ligação de hidrogênio intramolecular em relação aos seus análogos substituídos com o mesmo grupamento em posição *para*. Este fenômeno não foi observado nos derivados monossustituídos (**15** - **18**), pois ligado covalentemente a este grupo amino está o cloreto cianúrico que contém dois átomos de cloro, deixando o anel triazínico com uma deficiência eletrônica muito grande. No caso dos derivados dissustituídos (**19** - **22**), o anel triazínico contém

apenas um átomo de cloro ao invés de dois como no caso dos monossobstituídos (**15** – **18**), resultando em uma menor deficiência eletrônica no anel triazínico.

Tabela 4 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 19 – 22.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	2 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST1}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST2}$ (nm)	(ϕ_f)
19	Estado sólido	378	-	-	461	-	-	-
	Clorofórmio	312	1,21	375	464	63	152	0,030
	Acetato de etila	329	0,56	373	-	44	-	0,226
	Acetonitrila	336	0,80	374	446	38	110	0,025
	Metanol	352	0,55	379	-	27	-	0,025
20	Estado sólido	382	-	-	523	-	-	-
	Clorofórmio	346	2,15	-	517	-	171	0,022
	Acetato de etila	351	1,92	391	518	40	167	0,016
	Acetonitrila	347	1,93	384	515	37	168	0,011
	Metanol	349	1,60	388	513	39	164	0,009
21	Estado sólido	396	-	-	510	-	-	-
	Clorofórmio	314	1,92	387	500	73	186	0,036
	Acetato de etila	333	1,44	391	506	58	173	0,036
	Acetonitrila	332	2,51	389	444	57	112	0,019
	Metanol	335	1,62	394	-	59	-	0,033
22	Estado sólido	388	-	-	557	-	-	-
	Clorofórmio	358	1,48	-	547	-	189	0,009
	Acetato de etila	361	1,39	425	571	64	210	0,009
	Acetonitrila	357	1,40	419	560	62	203	0,006
	Metanol	358	1,03	425	564	67	206	0,006

4.4.1 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos dissubstituídos com dois benzazóis diferentes

Na **Figura 31** estão apresentados os espectros normalizados de absorção no UV-Vis e na **Figura 32** estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos derivados **23** - **25** em solventes de diferentes polaridades. Os dados espectroscópicos relativos a estas medidas estão apresentados na **Tabela 5**.

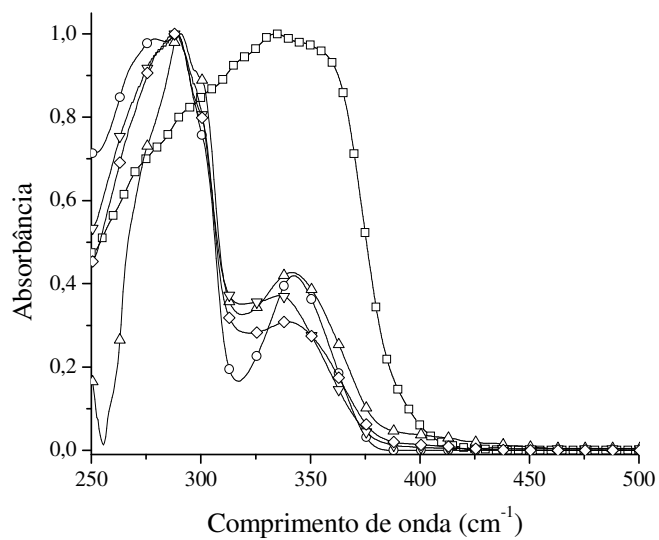
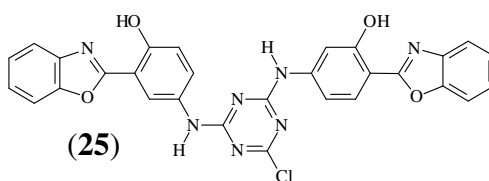
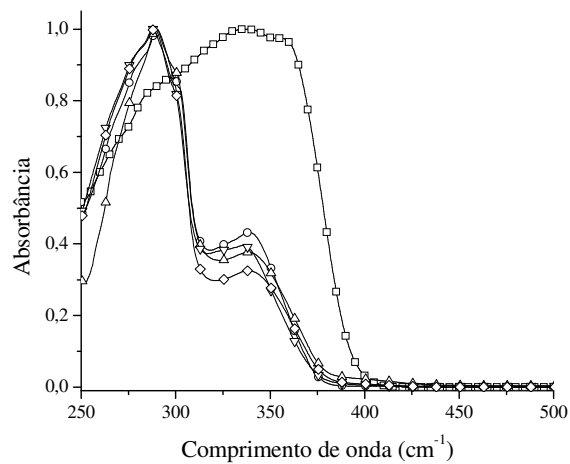
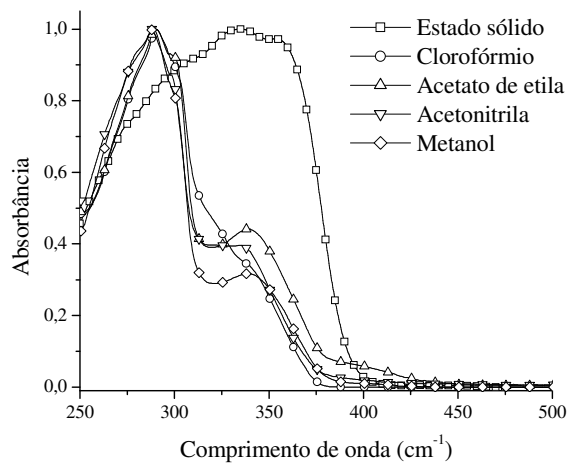
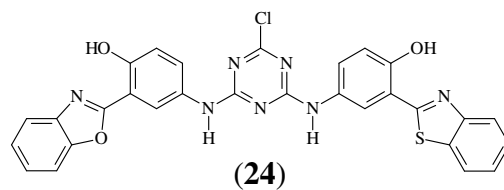
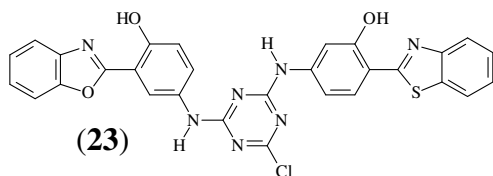


Figura 31 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 23

- 25.

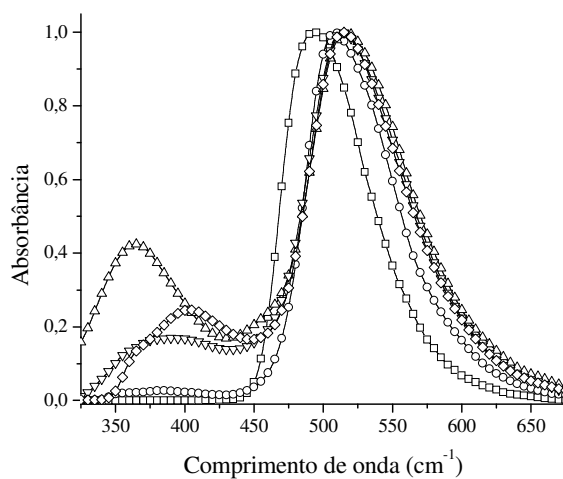
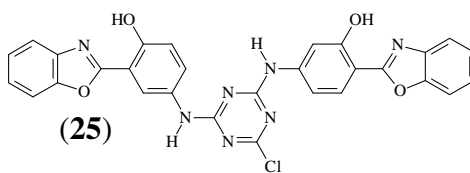
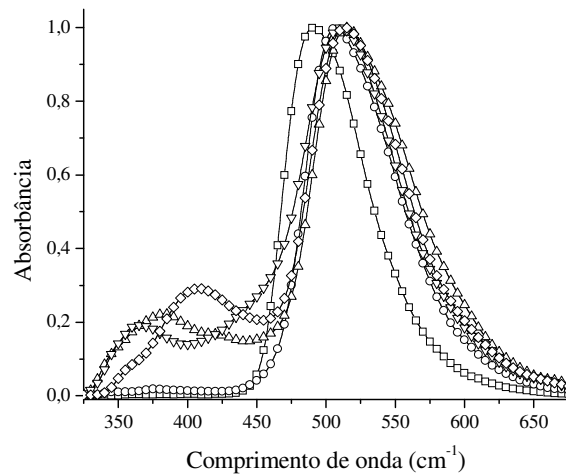
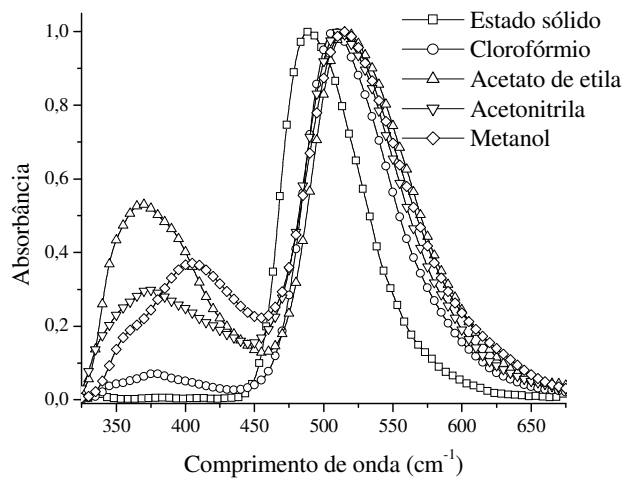
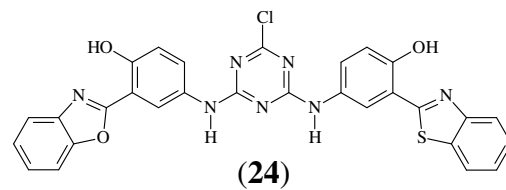
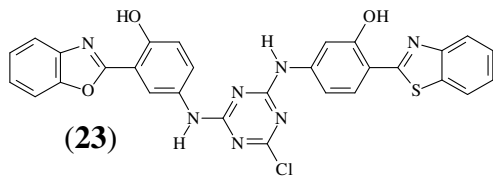


Figura 32 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 23 - 25.

Os derivados **23** - **25** apresentam um máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) em solução na faixa de 336-342 nm e em estado sólido na faixa de 334-354 nm. A localização do $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ apresentou uma leve dependência (3-5 nm) com a variação do solvente, normalmente relacionado a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental.^{20,44}

A absorvidade molar (ϵ) de acordo com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f), apresentaram resultados na faixa de 0,48 e $2,22 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e 0,007-0,036 respectivamente (**Tabela 5**). Os derivados com grupo amino na posição 4' e 5' (**23** e **25**) apresentaram menor absorvidade molar (ϵ) e maior rendimento quântico de fluorescência que o derivado com grupo amino na posição 5' e 5' (**24**).

Os máximos de emissão em solução ficaram na faixa de 364-408 nm para o tautômero enol e 507-515 nm para o tautômero ceto (**Figura 32**). O primeiro deslocamento de Stokes ficou entre 22-69 nm (emissão do tautômero enol) e o segundo entre 167-177 nm (emissão do tautômero ceto) em solução.

Para todos os derivados, dependendo da polaridade do solvente, observa-se uma dupla emissão de fluorescência, também relacionada muitas vezes a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental. Uma banda localizada em maiores comprimentos de onda (acima de 450 nm) referente ao tautômero ceto e outra, deslocada para o azul ($\cong 400 \text{ nm}$), referente aos confôrmeros que não relaxam via ESIPT.

Tabela 5 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 23 - 25.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	1 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	2 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST1}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST2}$ (nm)	(Φ_f)
23	Estado sólido	354	-	-	489	-	-	-
	Clorofórmio	340	0,68	378	507	38	167	0,021
	Acetato de etila	340	0,67	369	514	29	174	0,026
	Acetonitrila	336	0,81	373	513	37	177	0,014
	Metanol	340	0,64	403	515	63	175	0,018
24	Estado sólido	357	-	-	491	-	-	-
	Clorofórmio	339	2,21	377	507	38	168	0,018
	Acetato de etila	339	2,09	383	515	44	176	0,013
	Acetonitrila	336	2,22	365	510	29	174	0,007
	Metanol	339	1,91	408	513	69	174	0,009
25	Estado sólido	334	-	-	493	-	-	-
	Clorofórmio	342	0,48	383	509	41	167	0,036
	Acetato de etila	342	0,60	364	515	22	173	0,023
	Acetonitrila	337	0,69	391	513	54	176	0,015
	Metanol	340	0,57	403	514	63	174	0,019

4.4.2 Estudo fotofísico dos derivados triazinil-benzazólicos trissubstituídos

Na **Figura 33** estão apresentados os espectros normalizados de absorção no UV-Vis e na **Figura 34** estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos derivados **26 - 27** em solventes de diferentes polaridades. Os dados espectroscópicos relativos a estas medidas estão apresentados na **Tabela 6**.

Os derivados **26 - 27** apresentam um máximo de absorção (λ_{\max}^{abs}) em solução na faixa de 345-361 nm e em estado sólido na faixa de 374-402 nm. A localização do λ_{\max}^{abs} apresentou uma leve dependência (4-6 nm) com a variação do solvente, normalmente relacionado a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental.^{20,44}

A absorvidade molar (ϵ) de acordo com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f), apresentaram resultados na faixa de 1,84 e $3,08 \cdot 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ e 0,003-0,022 respectivamente (**Tabela 6**).

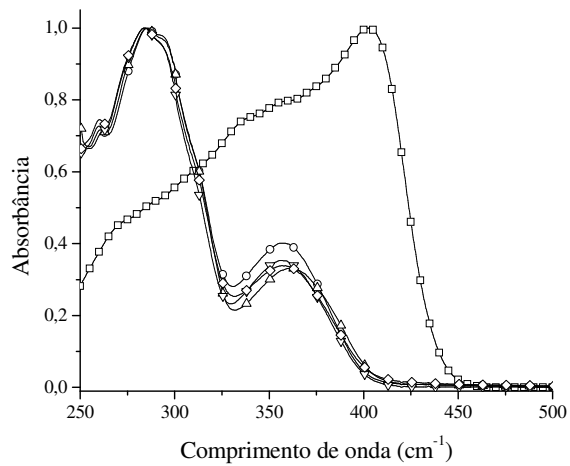
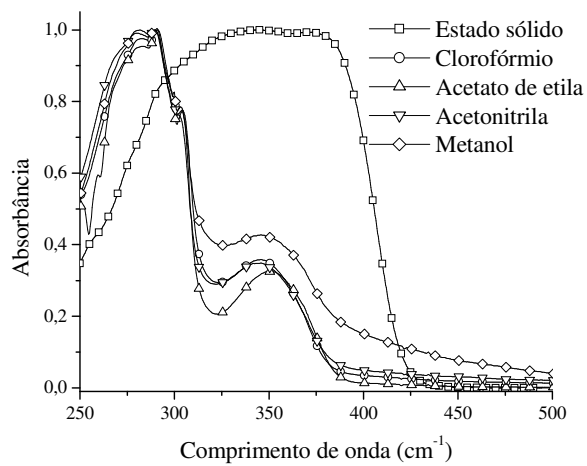
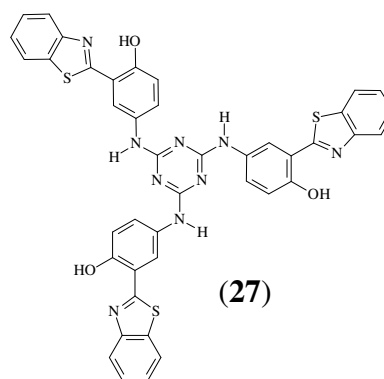
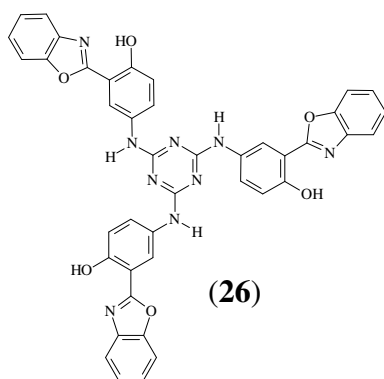


Figura 33 - Espectros normalizados de absorção de UV-vis dos derivados 26

-27.

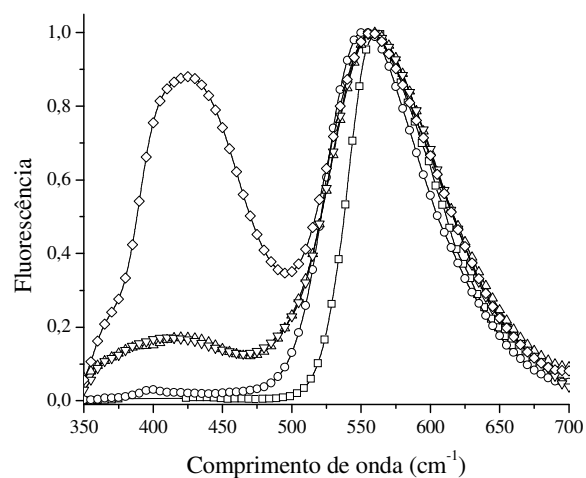
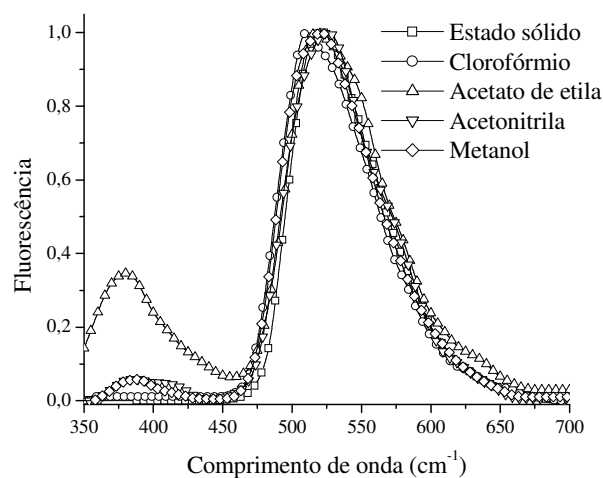
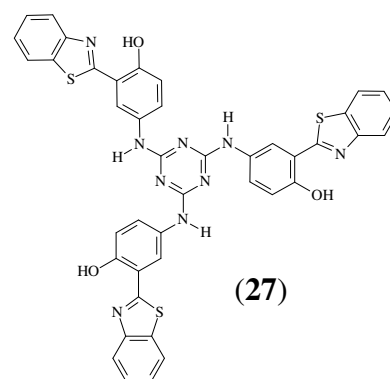
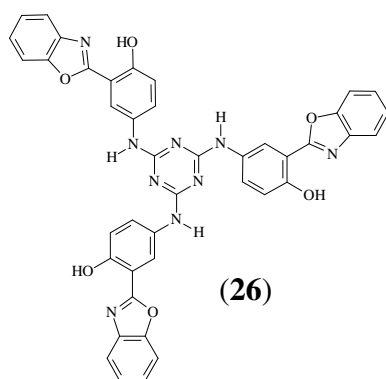


Figura 34 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência dos derivados 26 -27.

Para todos os derivados, dependendo da polaridade do solvente, observa-se uma dupla emissão de fluorescência, também relacionada muitas vezes a um equilíbrio conformacional em solução no estado fundamental. Uma banda localizada em maiores comprimentos de onda (acima de 450 nm) referente ao tautômero ceto e outra, deslocada para o azul (\cong 400 nm), referente aos conformêros que não relaxam via ESIPT.

O derivado **27** (derivado com anel tiazólico) apresentou os maiores valores de absorvância, absorvidade molar, emissão de fluorescência e deslocamento de Stokes, quando comparado com o derivado **26** (derivado com anel oxazólico). O derivado **26** apresentou maior rendimento quântico de fluorescência comparado com o derivado **27**.

Tabela 6 - Dados de absorção de UV-Vis e emissão de fluorescência dos derivados 26 – 27.

Corante	Solvente	λ_{\max}^{abs} (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	1 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	2 ^o λ_{\max}^{em} (nm)	$\Delta\lambda_{ST1}$ (nm)	$\Delta\lambda_{ST2}$ (nm)	(Φ_f)
26	Estado sólido	374	-	-	521	-	-	-
	Clorofórmio	345	2,37	-	511	-	166	0,022
	Acetato de etila	351	1,98	380	517	29	166	0,017
	Acetonitrila	345	2,30	387	525	42	180	0,013
	Metanol	347	1,84	387	521	40	174	0,017
27	Estado sólido	402	-	-	561	-	-	-
	Clorofórmio	357	3,08	400	554	43	197	0,005
	Acetato de etila	361	2,73	417	558	56	197	0,004
	Acetonitrila	357	2,73	411	558	54	201	0,003
	Metanol	358	2,51	423	557	65	199	0,004

5 CONCLUSÃO

1. Foram sintetizados novos derivados triazinil-benzazólicos.
2. Os novos derivados apresentaram fluorescência no estado sólido e em solução, o que possibilita a aplicação como marcadores fluorescentes.
3. Os derivados **16**, **20** e **26**, mono, di e trissubstituídos respectivamente, derivados do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (**12**) são os mais estáveis fotofisicamente, não tendo influência significativa a polaridade do solvente em seu espectro de emissão de fluorescência. Hipoteticamente ideal para novos materiais onde o deslocamento de Stokes e o espectro de emissão de fluorescência são importantes.
4. Os derivados **18**, **22**, **24** e **27**, derivados do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (**14**), são os que possuem o menor rendimento quântico de fluorescência, resultando em derivados com uma menor sensibilidade fotofísica.
5. Os derivados **19** e **21**, derivados dissubstituídos com grupo amino na posição 4' são os mais instáveis fotofisicamente em relação a polaridade do solvente, tendo uma emissão maior do tautômero enol do que via ESIPT.
6. Os derivados trissubstituídos (**26** e **27**) apresentaram maior absorvidade molar (ϵ) que seus análogos mono (**16** e **18**) e dissubstituídos (**20** e **22**).
7. Os derivados com grupo amino na posição 5' (**16**, **18**, **20** e **22**) possuem maior deslocamento de Stokes que os derivados com o mesmo grupo na posição 4' (**15**, **17**, **19** e **21**) de anel fenólico.
8. Os derivados com anel tiazólico (**17-18** e **21-22**) possuem maior deslocamento de Stokes que os derivados com anel oxazólico (**15-16** e **19-20**).
9. Todos os espectros de UV-Vis dos novos derivados triazinil-benzazólicos apresentados neste trabalho demonstram que em solução há um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul), quando comparados com seus respectivos espectros de UV-Vis em estado sólido.
10. Os derivados **15**, **17**, **19**, **21** e **24** com grupo amino na posição 4', possuem maior rendimento quântico que seus análogos com grupo amino na posição 5' (**16**, **18**, **20** e **22**).

11. Nos derivados monossustituídos, foi observado uma emissão de dupla fluorescência mais intensa em derivados com benzotiazólicos (**17 -18**) do que em derivados benzoxazólicos (**15 – 16**).
12. Para os derivados dissustituídos foi observado uma emissão do tautômero ceto (**Figura 28**) mais intensa para os derivados com grupo amino na posição 4' (**19-20**) do que os derivados com este mesmo grupamento na posição 5' (**21-22**) do anel fenólico.
13. Os derivados com dois amino benzazóis diferentes (**23-25**) não apresentaram dupla emissão de fluorescência, contrário ao que era esperado.
14. O derivado **31** apesar de ser bastante solúvel em água, faltaram testes adicionais para caracterizar sua possível aplicação como corante fluorescente têxtil.

6 PARTE EXPERIMENTAL

6.1 EQUIPAMENTOS

As análises realizadas neste trabalho foram feitas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), exceto as Análises de Massas de Alta Resolução, que foram realizadas no Departamento de Química Orgânica da Universidad Autónoma de Madri na Espanha. Os equipamentos utilizados foram:

a) As análises de RMN foram realizadas em aparelhos Varian Inova YH300 ($B_0 = 7,0T$). Os espectros de hidrogênio foram obtidos a 300 MHz em tubos de 5 mm de diâmetro interno, utilizando-se $DMSO-d_6$ como solvente, sendo adicionado algumas gotas de ácido trifluoracético ou realizado o experimento à temperatura de 50°C para auxiliar a solubilização.

a) As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de Mattson Galaxy Series FT-IR3000 modelo 3020 em emulsão de Nujol ou pastilhas de KBr.

c) Aparelho de ponto de fusão: Gehaka PF 1000 e não estão corrigidos.

d) Análise Elementar: Perkin Elmer 2400.

e) UV-Vis: Espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC.

f) Fluorescência: Espectrofluorímetro Hitachi F-4500.

h) A estabilidade térmica dos novos derivados triazinil-benzazólicos foi avaliada por análises termogravimétricas realizadas em um equipamento Q5000IR TA Instruments. Foram utilizadas 8 ± 3 mg de amostra na forma de pó. As amostras foram aquecidas de 70 a 700 °C a uma taxa de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

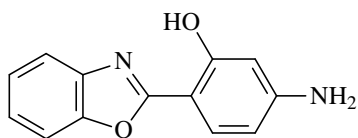
6.2 REAGENTES E SOLVENTES

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: *o*-aminotiofenol, *o*-aminofenol, ácido 4-aminosalicílico, ácido 5-aminosalicílico, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , (Merck e/ou Aldrich) sem purificação. O cloreto cianúrico provenientes da ACROS. Todos os solventes (diclorometano e acetona) foram utilizados como recebidos. Silicagel 60 (Merck) foi utilizada para coluna cromatográfica. Solventes de grau espectroscópico (clorofórmio, acetonitrila, acetato de

etila e metanol) foram utilizados para as medidas de fluorescência e absorção de UV-Vis (Merck e/ou Aldrich).

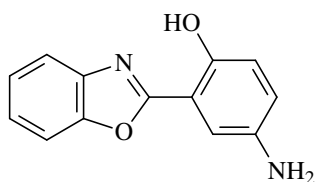
6.3 CORANTES FLUORESCENTES SINTETIZADOS

6.3.1 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (11)



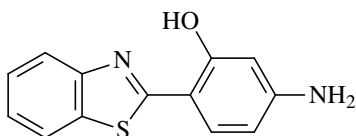
Em um balão de 250 mL foi adicionado 21,5 mL do ácido fosfórico e 38,0 g de pentóxido de fósforo e aquecido até 90° C. A mistura reacional foi deixada sob agitação até completa solubilização do pentóxido de fósforo, (formação do ácido polifosfórico). Após a formação do ácido polifosfórico, foi desligado o aquecimento e deixado resfriar até 45° C, em seguida foi adicionado 13,0 mmol (2,000 g) do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico e 13,0 mmol (1,424 g) do *o*-aminofenol. A reação ficou sob agitação durante 4 horas à 200° C. Depois de resfriada a mistura reacional, foi vertida em 500 mL de água gelada e deixando precipitar. O precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com carbonato de sódio (10% p/v), lavado com água, seco e purificado em coluna sílica-gel com clorofórmio como eluente. Foi obtido um sólido laranja, com rendimento de 70%. Ponto de fusão encontrado: 227-228 °C.

6.3.2 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol (12)



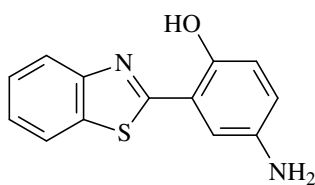
Em um balão de 250 mL foi adicionado 21,5 mL do ácido fosfórico e 38,0 g de pentóxido de fósforo e aquecido até 90° C. A mistura reacional foi deixada sob agitação até completa solubilização do pentóxido de fósforo, (formação do ácido polifosfórico). Após a formação do ácido polifosfórico, foi desligado o aquecimento e deixado resfriar até 45° C, em seguida foi adicionado 13,0 mmol (2,000 g) do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico e 13,0 mmol (1,424 g) do *o*-aminofenol. A reação ficou sob agitação durante 4 horas à 200° C. Depois de resfriada a mistura reacional, foi vertida em 500 mL de água gelada e deixando precipitar. O precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com carbonato de sódio (10% p/v), lavado com água, seco e purificado em coluna sílica-gel com clorofórmio como eluente. Foi obtido um sólido amarelo, com rendimento de 75%. Ponto de fusão encontrado: 174-175 °C.

6.3.3 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (13)



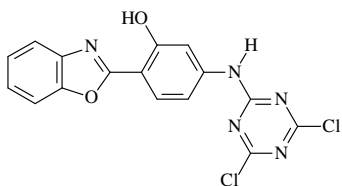
Em um balão de 250 mL foi adicionado 21,5 mL do ácido fosfórico e 38,0 g de pentóxido de fósforo e aquecido até 90° C. A mistura reacional foi deixada sob agitação até completa solubilização do pentóxido de fósforo, (formação do ácido polifosfórico). Após a formação do ácido polifosfórico, foi desligado o aquecimento e deixado resfriar até 45° C, em seguida foi adicionado 13,0 mmol (2,000 g) do ácido 4-amino-2-hidroxibenzóico e 13,0 mmol (1,633 g) do *o*-aminotiofenol. A reação ficou sob agitação durante 4 horas à 200° C. Depois de resfriada a mistura reacional, foi vertida em 500 mL de água gelada e deixando precipitar. O precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com carbonato de sódio (10% p/v), lavado com água, seco e purificado em coluna sílica-gel com clorofórmio como eluente. Foi obtido um sólido verde, com rendimento de 70%. Ponto de fusão encontrado: 211-213 °C.

6.3.4 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol (14)



Em um balão de 250 mL foi adicionado 21,5 mL do ácido fosfórico e 38,0 g de pentóxido de fósforo e aquecido até 90° C. A mistura reacional foi deixada sob agitação até completa solubilização do pentóxido de fósforo, (formação do ácido polifosfórico). Após a formação do ácido polifosfórico, foi desligado o aquecimento e deixado resfriar até 45° C, em seguida foi adicionado 13,0 mmol (2,000 g) do ácido 5-amino-2-hidroxibenzóico e 13,0 mmol (1,633 g) do *o*-aminotiofenol. A reação ficou sob agitação durante 4 horas à 200° C. Depois de resfriada a mistura reacional, foi vertida em 500 mL de água gelada e deixando precipitar. O precipitado obtido foi filtrado, neutralizado com carbonato de sódio (10% p/v), lavado com água, seco e purificado em coluna sílica-gel com clorofórmio como eluente. Foi obtido um sólido amarelo, com rendimento de 50%. Ponto de fusão encontrado: 193-194 °C.

6.3.5 2-[4'-(*N*-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol (15)



Em um balão de 100 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 0,5 mmol (113,1 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 10 mL do mesmo solvente,

seguido de mais 10 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 25 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco, com rendimento de 70%.

HR-MS (MALDI): massa molecular exata calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2$: 373,0113331.

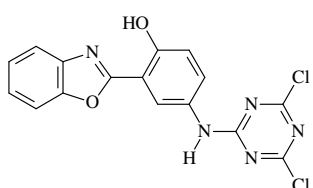
Encontrada: 373,0125.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3436 (ν OH), 3306 (ν NH).

^1H -RMN (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 50°C): δ (ppm) = 11,21 (s, 1H, OH), 10,96 (s, 1H, NH), 7,98 (d, 1H, H_6 , $J_o = 8,7$ Hz), 7,82 (m, 2H, H_4 , H_7), 7,66 (d, 1H, H_3 , $J_m = 2,1$ Hz), 7,45 (m, 2H, H_5 , H_6), 7,21 (dd, 1H, H_5 , $J_o = 8,7$ Hz, $J_m = 2,1$ Hz).

6.3.6 2-[5'-(N-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol

(16)



Em um balão de 100 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 0,5 mmol (113,1 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 10 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 25 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco, com rendimento de 85%.

HR-MS (MALDI): massa molecular exata calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2$: 373,013331.

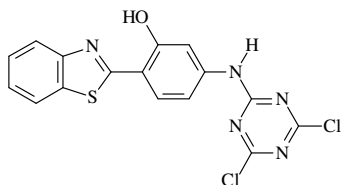
Encontrada: 373,0127.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3453 (ν OH), 3295 (ν NH).

$^1\text{H-RMN}$ (300MHz, DMSO- d_6 , 50°C): δ (ppm) = 10,76 (s, 1H, NH), 8,23 (d, 1H, H_6 , $J_m = 2,7$ Hz), 7,89-7,84 (m, 2H, H_4 , H_7), 7,66 (dd, 1H, H_4 , $J_m = 2,7$ e $J_o = 8,7$ Hz), 7,50-7,46 (m, 2H, H_5 e H_6), 7,15 (d, 1H, H_3 , $J_o = 8,7$ Hz).

6.3.7 2-[4'-(N-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzotiazol

(17)



Em um balão de 100 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 0,5 mmol (121,0 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 10 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 25 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido verde claro, com rendimento de 80%.

HR-MS (MALDI): massa molecular exata calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_5\text{OS}$: 388,990488.

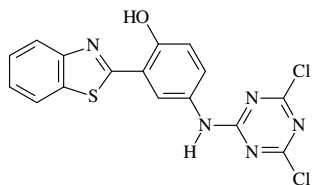
Encontrada: 388,9903.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3458 (ν OH), 3326 (ν NH).

$^1\text{H-RMN}$ (300MHz, DMSO- d_6 , 50°C): δ (ppm) = 11,19 (s, 1H, OH), 10,85 (s, 1H, NH), 8,24 (d, 1H, H_3 , $J_m = 2,7$ Hz), 7,89-7,85 (m, 2H, H_4 , H_7), 7,72 (dd, 1H, H_5 , $J_m = 2,7$ e $J_o = 9,0$ Hz), 7,51-7,47 (m, 2H, H_5 e H_6), 7,19 (d, 1H, H_6 , $J_o = 9,0$ Hz).

6.3.8 2-[5'-(N-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzotiazol

(18)



Em um balão de 100 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 0,5 mmol (121,0 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 10 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo

por aproximadamente 1 hora. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 25 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente.

Foi obtido um sólido amarelo claro, com rendimento de 95%.

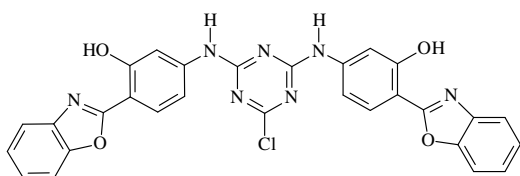
HR-MS (MALDI): massa molecular exata calculada para $C_{16}H_9Cl_2N_5O_2$: 388,990488.

Encontrada: 388,9897.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3450 (ν OH), 3298 (ν NH).

1H -RMN (300MHz, DMSO- d_6 , 50°C): δ (ppm) = 11,09 (s, 1H, OH), 10,90 (s, 1H, NH), 8,41 (d, 1H, H_6 , $J_m = 2,7$ Hz), 7,62-7,58 (m, 2H, H_4 , H_7), 7,60 (dd, 1H, H_4 , $J_m = 2,7$ Hz e $J_o = 9,0$ Hz), 7,57-7,52 (m, 2H, H_5 , H_6), 7,13 (d, 1H, H_3 , $J_o = 9,0$ Hz).

6.3.9 5-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (19)



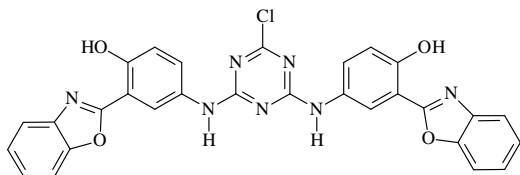
Em um balão de 125 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,0

mmol (226,2 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 20 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,6 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. Após este intervalo de tempo, a temperatura da reação foi mantida ambiente por mais 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 70%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3450 (ν OH), 3292 (ν NH).

$^1\text{H-RMN}$ (300MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ATFA): δ (ppm) = 11,46 (s, 2H, OH), 10,94 (s, 2H, NH), 8,08 (d, 2H, H_6 , $J_o = 8,4$ Hz), 7,75 (d, 2H, H_3 , $J_m = 1,8$ Hz), 7,72-7,60 (m, 4H, H_4 , H_7), 7,44-7,37 (m, 4H, H_5 , H_6), 7,14 (dd, 2H, H_5 , $J_o = 8,4$ Hz, $J_m = 1,8$ Hz).

6.3.10 4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (20)



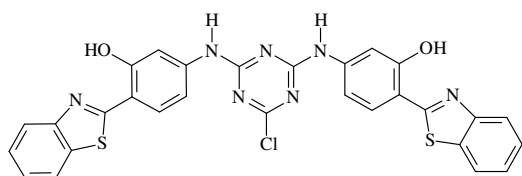
Em um balão de 125 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,0 mmol (226,2 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 20 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,6 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. Após este intervalo de tempo, a temperatura da reação foi mantida ambiente por mais 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 65%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3419 (ν OH), 3329 (ν NH).

$^1\text{H-RMN}$ (300MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 50°C): δ (ppm) = 10,59 (s, 2H, OH), 10,40 (s, 2H, NH), 8,62 (sinal alargado, 2H, H_6), 7,54-7,47 (m, 4H, H_4 , H_7), 7,36 (sinal alargado, 2H, H_4), 7,22 (sinal alargado, 4H, H_5 , H_6), 7,04 (d, 2H, H_3 , $J_o = 8,1$ Hz).

Análise elementar calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{O}_4$ (580,03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 61,76; H 3,22; N 17,39 (%). Encontrado: C 59,56; H 3,01; N 16,45 (%).

6.3.11 5-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (21)



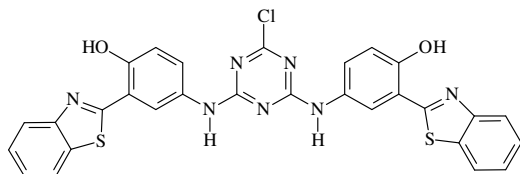
Em um balão de 125 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,0 mmol (242,0 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 20 mL do mesmo solvente,

seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,6 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. Após este intervalo de tempo, a temperatura da reação foi mantida ambiente por mais 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido verde claro com rendimento de 75%.

IV (cm⁻¹, em nujol): 3450 (ν OH), 3326 (ν NH).

¹H-RMN (300MHz, DMSO-*d*₆, 50°C): δ (ppm) = 11,05 (s, 1H, OH), 8,26 (d, 2H, H₆, J_o = 8,4 Hz), 8,19-7,97 (m, 4H, H₄, H₇), 7,72 (d, 2H, H₃, J_m = 1,8 Hz), 7,57-6,93 (m, 4H, H₅, H₆), 7,09 (dd, 2H, H₅, J_o = 8,4 Hz, J_m = 1,8 Hz).

6.3.12 4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (22)



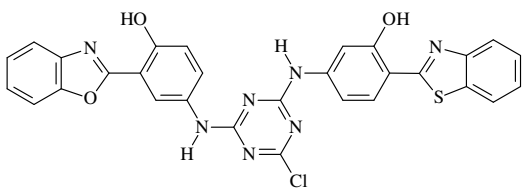
Em um balão de 125 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto

cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,0 mmol (242,0 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 20 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,6 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora. Após este intervalo de tempo, a temperatura da reação foi mantida ambiente por mais 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido bege com rendimento de 60%.

IV (cm⁻¹, em nujol): 3458 (ν OH), 3324 (ν NH).

¹H-RMN (300MHz, DMSO-*d*₆, 50°C): δ (ppm) = 8,16 (d, 2H, H₆, J_m = 1,8 Hz), 8,01-7,85 (m, 4H, H₄, H₇), 7,58 (sinal alargado, 2H, H₄), 7,43-7,26 (m, 4H, H₅, H₆), 6,68 (sinal alargado, 2H, H₃).

6.3.13 4-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (23)



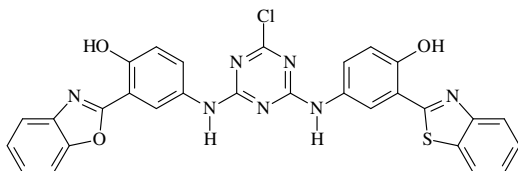
Em um balão de 125 mL contendo 0,5 mmol (187,1 mg) de 2-[5'-(*N*-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol em

20 mL de acetona, foram adicionados sob agitação, 0,5 mmol (113,1 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 60%.

IV (cm⁻¹, em nujol): 3467 (ν OH), 3377 (ν NH).

¹H-RMN (300MHz, DMSO-*d*₆, ATFA): δ (ppm) = 11,23 (1H, OH), 11,19 (1H, OH), 10,71 (1H, NH), 10,68 (1H, NH), 7,86 (m, 2H, H_{6'}, H_{3'}), 7,74-7,67 (m, 4H, H₄, H₇, H₄, H₇), 7,44-7,32 (m, 8H, H_{3'}, H₅, H₆, H_{5'}, H₅, H₆, H_{6'}).

6.3.1 4-{4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (24)



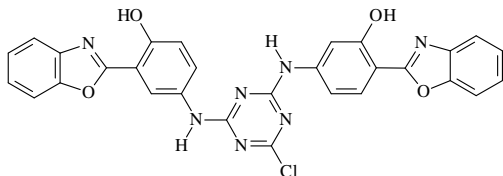
Em um balão de 125 mL contendo 0,5 mmol (187,1 mg) de 2-[5'-(*N*-4,6-dicloro-

1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol em 20 mL de acetona, foram adicionados sob agitação, 0,5 mmol (113,1 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 55%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3458 (ν OH), 3300 (ν NH).

^1H -RMN (300MHz, DMSO- d_6 , ATFA): δ (ppm) = 11,18 (1H, OH), 11,18 (1H, OH), 10,71 (1H, NH), 10,68 (1H, NH), 7,86 (d, 1H, $\text{H}_{6'}$, $J_m = 2,7$ Hz), 7,75-7,65 (m, 5H, H_4 , H_7 , H_4 , H_7 , H_6'), 7,47-7,32 (m, 8H, $\text{H}_{3'}$, $\text{H}_{3'}$, $\text{H}_{4'}$, $\text{H}_{4'}$, H_5 , H_6 , H_5 , H_6).

6.3.2 4-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (25)



Em um balão de 125 mL contendo 0,5 mmol (187,1 mg) de 2-[5'-(*N*-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-2'-hidroxifenil]benzoxazol em 20

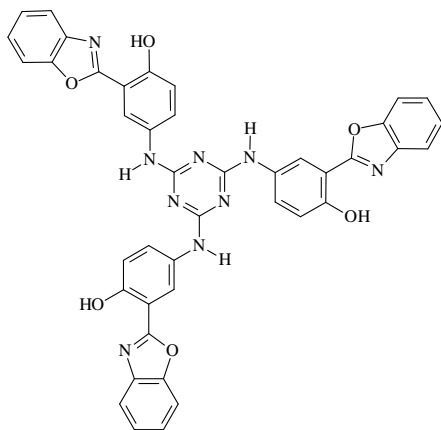
mL de acetona, foram adicionados sob agitação, 0,5 mmol (113,1 mg) de 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 40 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 45%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3447, 3427 (ν OH), 3306 (ν NH).

^1H -RMN (300MHz, DMSO- d_6 , ATFA): δ (ppm) = 11,23 (1H, OH), 11,19 (1H, OH), 10,72 (1H, NH), 10,69 (1H, NH), 7,86 (m, 2H, $\text{H}_{6'}$, $\text{H}_{6'}$), 7,74-7,66 (m, 4H, H_4 , H_7 , H_4 , H_7), 7,48-7,19 (m, 8H, $\text{H}_{3'}$, $\text{H}_{4'}$, H_5 , H_6 , $\text{H}_{3'}$, H_5 , H_5 , H_6).

6.3.3 4-{4-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-6-[4-hidroxi-3-

(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (26)



Em um balão de 200 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,5 mmol (339,3 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 25 mL do

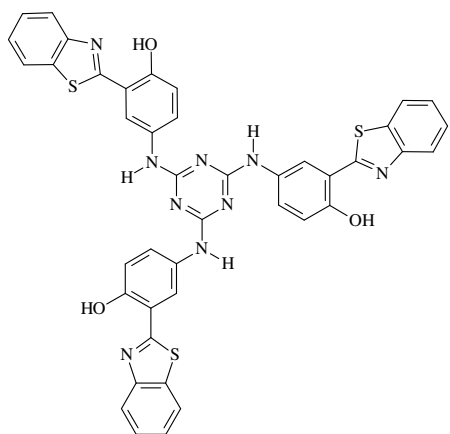
mesmo solvente, seguido de mais 20 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,9 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora, seguido de mais 1 hora a temperatura ambiente e mais 2 dias sob refluxo. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi desligado o aquecimento e resfriado o meio reacional. Em seguida foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 60 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 60%.

IV (cm⁻¹, em nujol): 3419 (ν OH), 3295 (ν NH).

¹H-RMN (300MHz, DMSO-*d*₆, ATFA): δ (ppm) = 11,18 (s, 3H, OH), 10,43 (s, 3H, NH), 8,62 (d, 3H, H₆, *J*_m = 2,1 Hz), 7,55 (dd, 3H, H₄, *J*_m = 2,1 e *J*_o = 8,7 Hz), 7,48 (m, 6H, H₄, H₇), 7,37-7,23 (m, 6H, H₅ e H₆), 7,05 (d, 3H, H₃, *J*_o = 8,7 Hz).

6.3.4 4-{4-[4-hidroxi-3-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-6-[4-hidroxi-3-

(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (27)



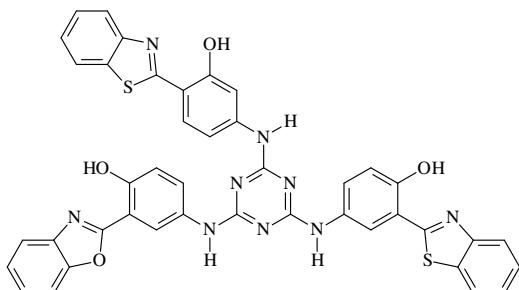
Em um balão de 200 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 10 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 1,5 mmol (362,0 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 25 mL do mesmo

solvente, seguido de mais 20 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,9 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na₂CO₃). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 1 hora, seguido de mais 1 hora a temperatura ambiente e mais 2 dias sob refluxo. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi desligado o aquecimento e resfriado o meio reacional. Em seguida foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 60 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido bege com rendimento de 50%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3427 (ν OH), 3303 (ν NH).

^1H -RMN (300MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 50°C): δ (ppm) = 11,33 (s, 3H, OH), 10,06 (s, 3H, NH), 8,28 (s, 3H, H_6), 8,05-7,98 (m, 6H, H_4 , H_7), 7,67 (sinal alargado, 3H, H_4), 7,54-7,40 (m, 6H, H_5 , H_6), 6,93 (sinal alargado, 3H, H_3).

6.3.5 4-{4-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino] -6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzotiazol-2-il)fenol (28)

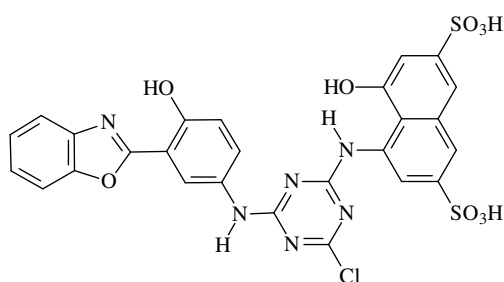


Em um balão de 200 mL contendo 0,5 mmol (290,0 mg) de 4-{4-cloro-6-[3-hidroxi-4-(benzotiazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino}-2-(benzoxazol-2-il)fenol (23) em

30 mL de acetona, foram adicionados 0,5 mmol (121,0 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol em 10 mL do mesmo solvente, seguido de mais 15 mL para lavar o balão. Em seguida foram adicionados 0,3 mL de carbonato de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob refluxo por aproximadamente 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após este procedimento, foi desligado o aquecimento e resfriado o meio reacional. Em seguida foi adicionando água destilada sob a reação até completa precipitação do produto (aproximadamente 60 mL). O produto foi filtrado, lavado com água destilada, seco e purificado em coluna sílica-gel com diclorometano como eluente. Foi obtido um sólido branco com rendimento de 45%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3462 (ν OH), 3370 (ν NH).

6.3.6 Ácido 8-[(4-cloro-6-[4-hidroxi-3-(benzoxazol-2-il)fenilamino]-1,3,5-triazin-2-ilamino]-3,6-dissulfônico naftalen-1-ol (31)



Em um balão de 125 mL em banho de gelo, contendo 0,5 mmol (92,2 mg) de cloreto cianúrico em 5 mL de acetona, foram adicionados gota a gota sob agitação, 0,5 mmol (181,4 mg) de ácido 8-amino 3,6-dissulfônico 1-naftol 88% em 20 mL de água, seguido de

mais 10 mL para lavar o balão. Em seguida o pH foi regulado para 4,00 com carbonato

de sódio 10% p/v (Na_2CO_3). A mistura reacional ficou sob agitação em banho de gelo por aproximadamente 3 horas. Após este período foram adicionados mais 5 mmol (113,1 mg) de 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em 10 mL de acetona, seguido de mais 5 mL para lavar o balão e o pH foi ajustado para 7,00. A mistura reacional ficou sob agitação a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) por mais 24 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após o termino da reação se obteve um sólido pouco solúvel. O produto foi filtrado, lavado com acetona, seco. Foi obtido um sólido marrom com rendimento de 30%.

IV (cm^{-1} , em nujol): 3419 (ν OH), 3306 (ν NH).

6.4 RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

Os valores de rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{fl}) foram obtidos através da equação:

$$\phi_{\text{fl}} = \frac{A_{\text{ref}} \cdot F_{\text{corante}} \cdot n_{\text{corante}}^2}{A_{\text{corante}} \cdot F_{\text{ref}} \cdot n_{\text{ref}}^2} \cdot \phi_{\text{ref}}$$

onde, A é a intensidade de absorbância ($< 0,05$), F é a área sob a curva de emissão de fluorescência e n é o índice de refração do solvente utilizado. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25°C). Como o padrão utilizado deve absorver preferencialmente na mesma região de absorção dos corantes de interesse, sulfato de quinina (Riedel) em H_2SO_4 1N foi utilizado como referência de rendimento quântico.^{46,47,48} O comprimento de onda de excitação foi àquele correspondente ao máximo de absorção para cada composto nos respectivos solventes.

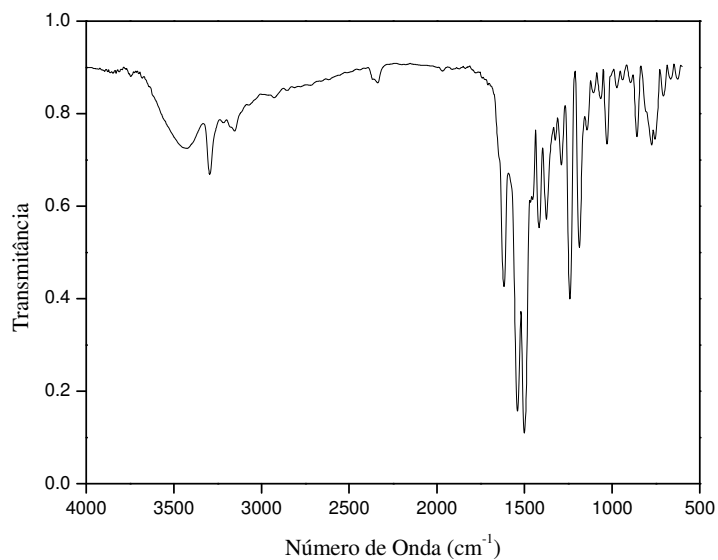
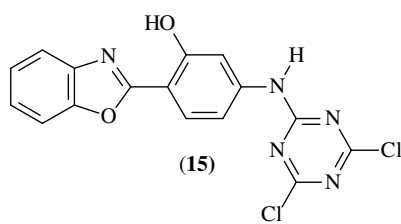
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campo, L. F. *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre - RS, **1998**.
2. Rzeska, A.; Malicka, J.; Guzow, K.; Szabelski, M.; Wiczak, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 146, 9.
3. Matson, W. T. *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity*. London: Academic Press, **1993**, 12-34.
4. Holler, M. G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 149, 217.
5. Steffensen, M., B. e Simanek, E., E., *Org. Lett.* **2003** 5 (13) 2359-2361.
6. Hoog, P., Gamez, P., Driessen, W., L. e Reedijk, J. *Tetrahedron Lett.* **2002** 43 6783-6786.
7. Thurston, B., J., T., Dudley, J., R., Kaiser, D., W., Hechenbleikner, I., Schafer, F., C., e Holm-Hansen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951** 73 (7) 2981-2984.
8. Lee, J., Um, S., Kang, Y. e Baek, D., *Dyes Pigments* **2005** 64 (1) 25-30.
9. Um, S., Lee, J., Kang, Y. e Baek, D., *Dyes Pigments* **2006** 70 (2) 84-90.
10. Chen, K.Y., Huang, C. T. *Int. J. Appl. Sci. Eng.* **2004**, 2, 3.
11. Kunishima, M., Yamamoto, K., Hioki, K. Kondo, T. Hasegawa, M., Tani, S., *Tetrahedron* **2007**, 63, 2604-2612.
12. Steffensen, M. B., Simanek, E. E. *Organic Lett.*, 5, **2003**, 13, 2359-2361.
13. Liebes, L., Conaway, C. C., Hochster, H., Mendoza, S., Hecht, S. S., Crowel, J. , Chung, F. L. *Anal. Biochem.* **2001**, 291, 279.
14. Wang, S., Lin, H., Wang, X., Hsiung, K., Liu. Y., *Anal. Biochem.* 361, **2007**, 190-196.
15. Menicagli, R., Malanga, C., Peluso, P. *Syn Commun.* **1994**, 24, 2153.
16. Lee, J. K., Um, S. I., Kang, Y. e Baek, D., *Dyes Pigments* **2005** 64, 25.
17. Acuña, A. U.; Costela, A.; Muños, J. M. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2807.
18. Acuña, A. U.; Amat, F.; Catalán, J.; Costela, A.; Figueira, L. M.; Muños. J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 567.
19. Costela, A.; Amat, F.; Catalán, J.; Douhal, A.; Figuera, J. M.; Muñoz, J. M.; Acuña, A. U. *Opt. Commun.* **1987**, 64, 457.
20. Woolfe, G. J.; Melzig, M.; Schneider, S.; Dorr, F. *Chem. Phys.* **1983**, 77, 127.

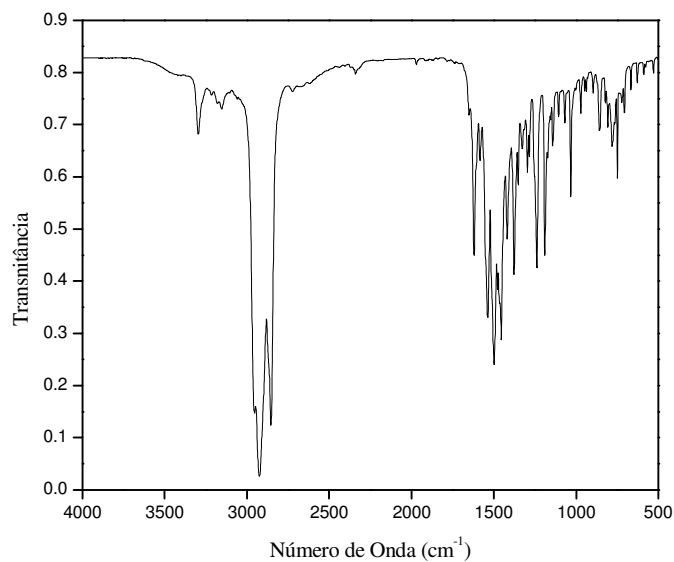
21. Skoog, D. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed. Bookman, Porto Alegre, **2003**.
22. Gore, M. G. *Spectrophotometry & Spectrofluorimetry – Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
23. Ireland, J.F.; Wyatt, P.A.H. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1976**, *12*, 131.
24. Engeland, T. A. Bultmann, T.; Ernsting, N.P.; Rodriguez, M.A.; Thiel, W. *Chem. Phys.* **1992**, *163*, 43.
25. Täuber, U. W. *Tese de Doutorado*, Instituto de Física, UFF, Niterói – RJ, **2006**.
26. Krasovitskii, B.M.; Bolotin, B.M. *Organic Luminescent Materials*. VCH: Weinheim, **1988**, p88.
27. Rodembusch, F. S. *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre - RS, **2005**.
28. Nagaoka, S.; Itoh, A.; Mukai, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11385.
29. Das, K.; Sarkar, N.; Gosh, A.K.; Majumdar, D.; Nath, D.N.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9126.
30. Dogra, S.K.; Balamurali, M.M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *154*, 81.
31. LeGourriérec, D.; Kharlanov, V.A.; Brown, R.G.; Rettig, W. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *130*, 101.
32. Klymchenko, A.S.; Pivovarenko, V.G.; Demchenko, A.P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4211.
33. Santra, S.; Krishnamoorthy, G.; Dogra, S.K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 55.
34. Forés, M.; Duran, M.; Solà, M.; Orozco, M.; Luque, F.J. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4525.
35. Santra, S.; Dogra, S.K. *Chem. Phys.* **1998**, *226*, 285.
36. Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N. *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, *4*, 335.
37. Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N. *Chem. Phys.* **2000**, *2*, 203.
38. Forés, M.; Duran, M.; Solà, M.; Adamowicz, L. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4413.
39. Roberts, E.L.; Dey, J.; Warner, I.M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5296.
40. March, J. *Advanced Organic Chemistry*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, **1985**, p.364.

41. Kuplich, M. D. *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre - RS, **2006**.
42. Desai, C. K., Desai, K. R., *The Arab. J. Sci. Eng.*, **2004**, 29, 3.
43. Dalal, M. M., Desai, K. R., *Am. Dyest. Rep.*, **1996**.22.
44. Verdasco, G.; Martín, M.A.; del Castillo, B.; López-Alvarado, P.; Menéndez, P.C. *Anal. Chim. Acta* **1995**, 303, 73
45. Rodembush, F. S., Campo, L. F., Leusin, F. P., Stefani, V., *J. Lum.*, **2007**, 126, 728.
46. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.J. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1260.
47. Demas, J.N.; Crosby, G.A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
48. Melhuish, W.H. *J. Phys. Chem.* **1969**, 51, 1856.

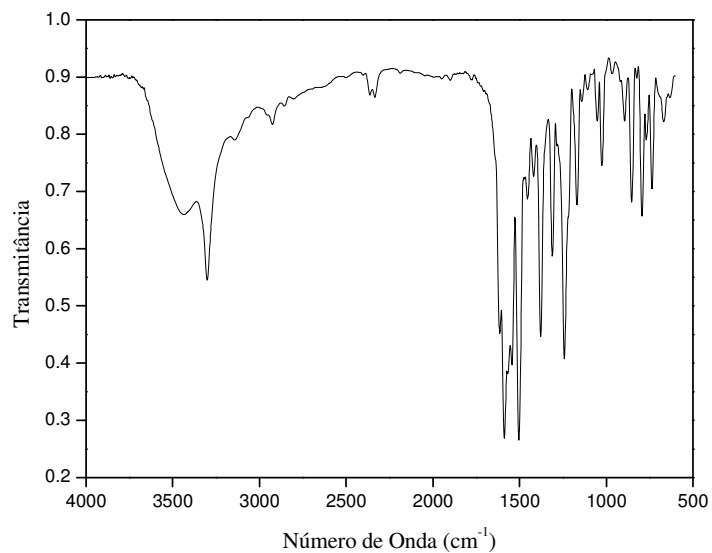
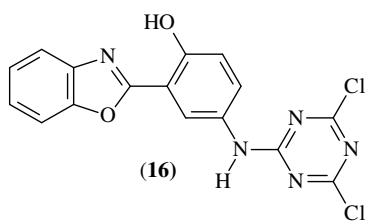
8 ANEXOS



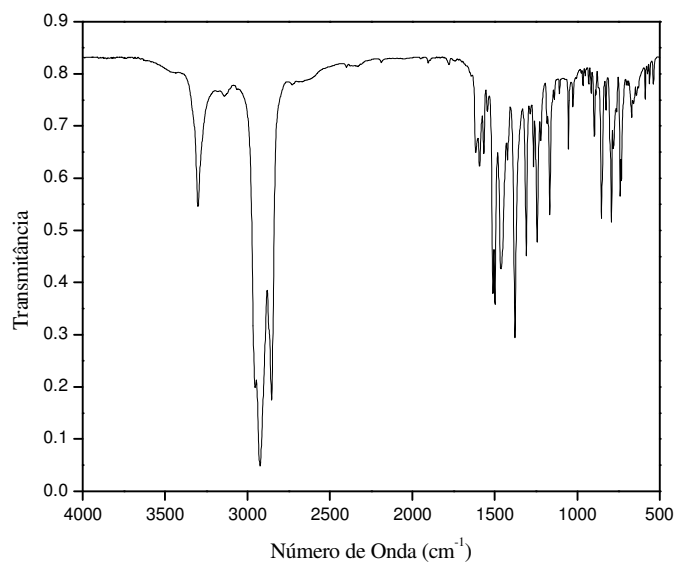
Anexo 1 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 15.



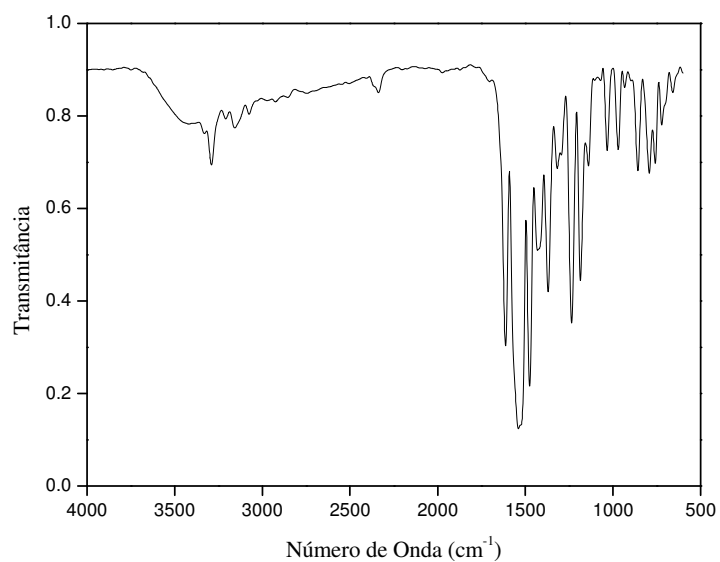
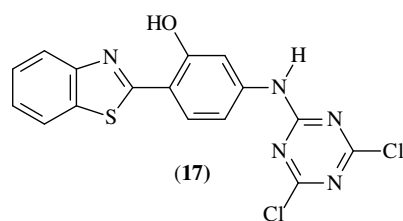
Anexo 2 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 15.



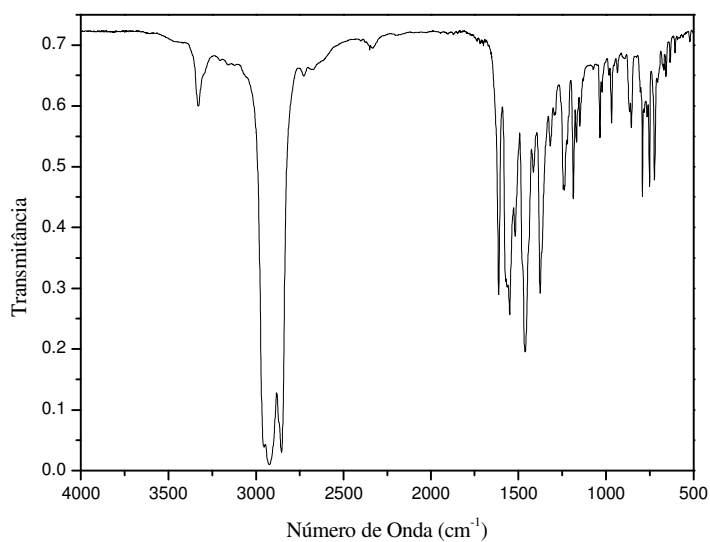
Anexo 3 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 16.



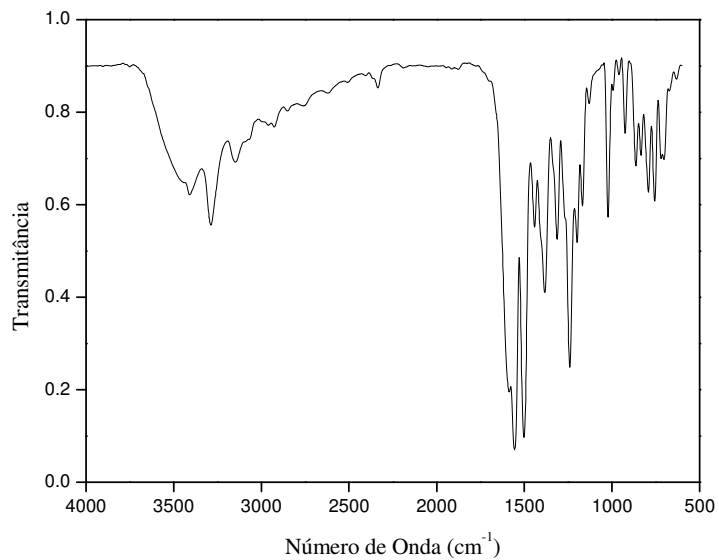
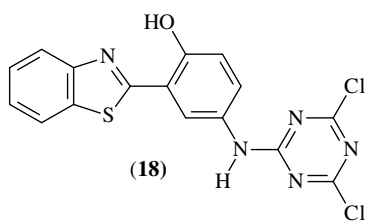
Anexo 4 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 16.



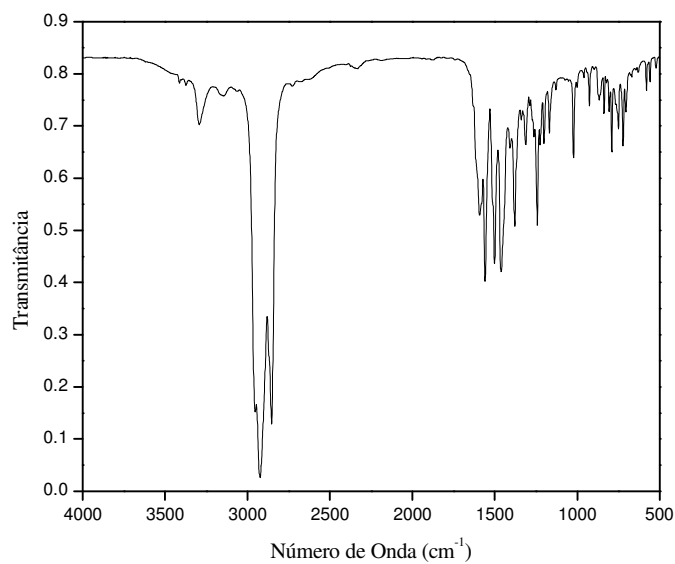
Anexo 5 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 17.



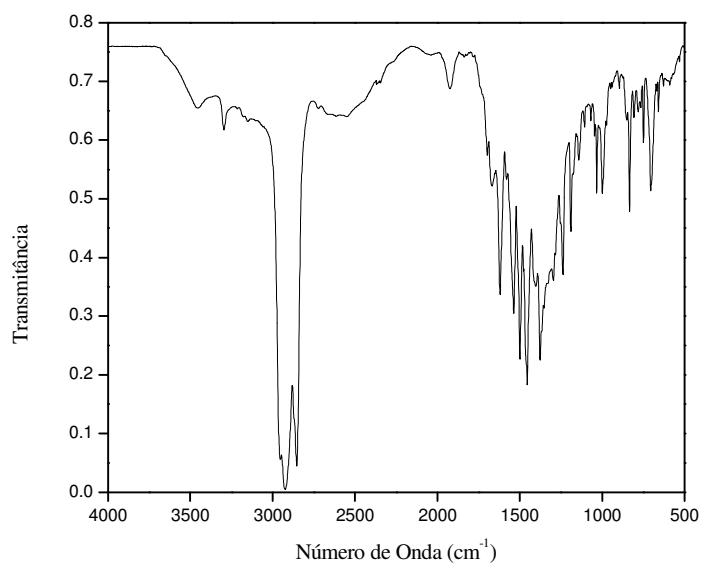
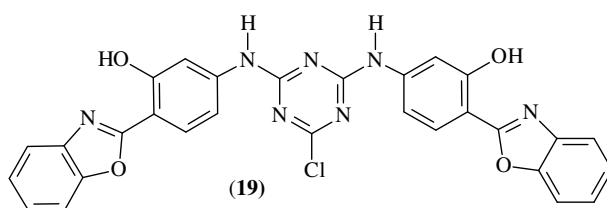
Anexo 6 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 17.



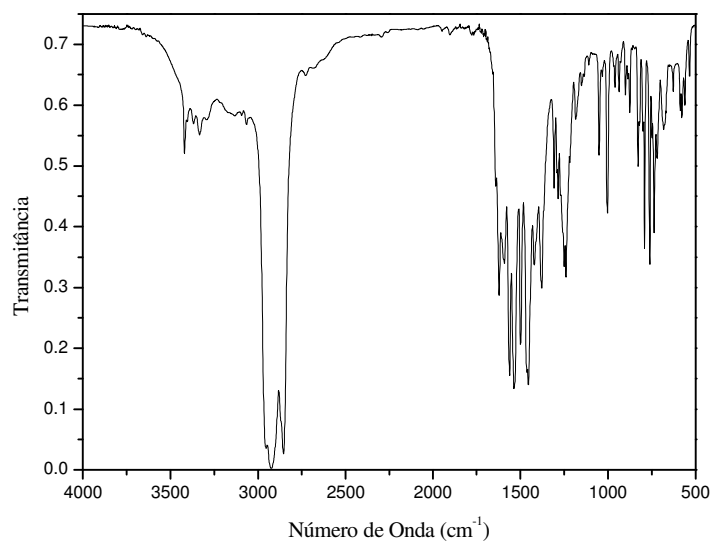
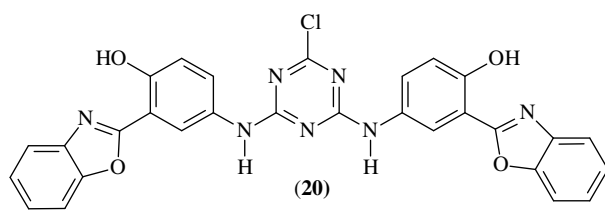
Anexo 7 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 18.



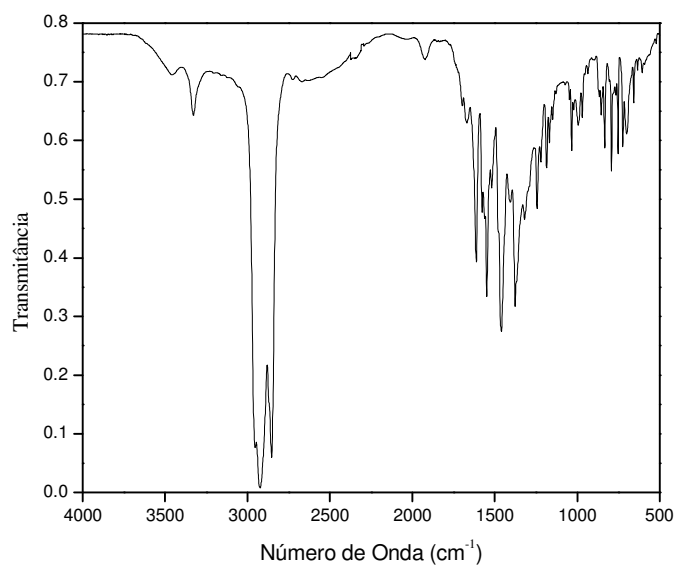
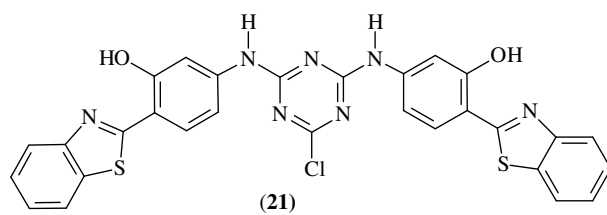
Anexo 8 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 18.



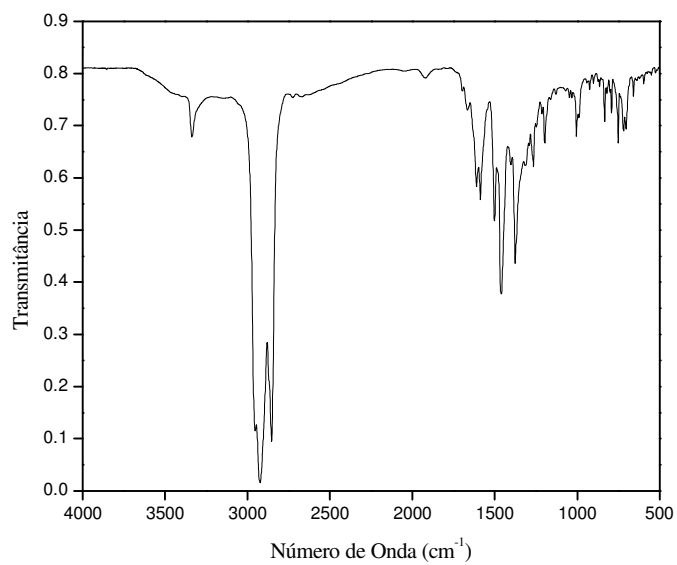
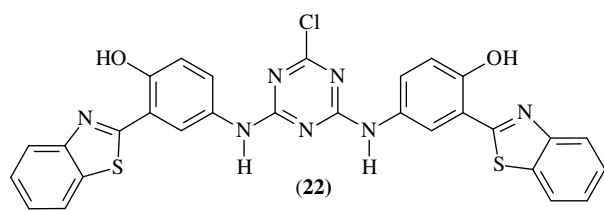
Anexo 9 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 19.



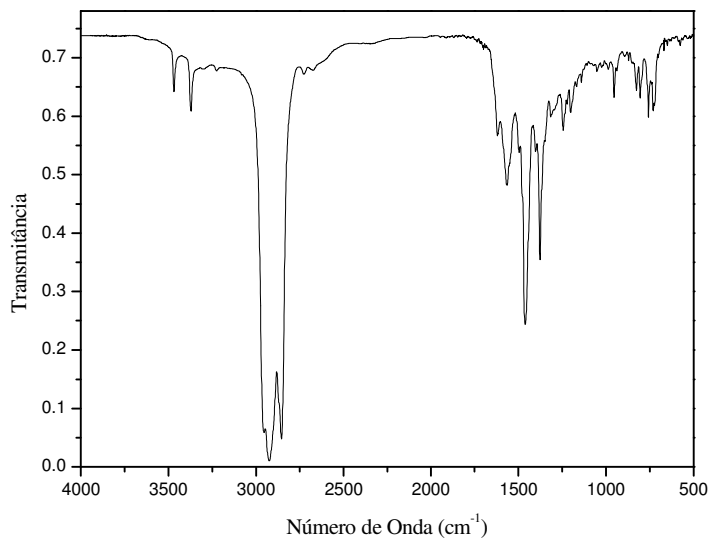
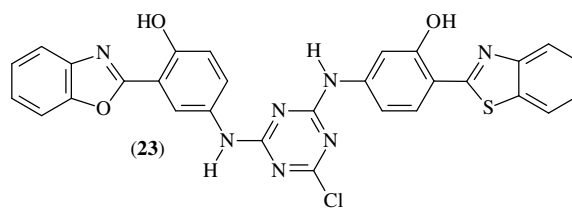
Anexo 10 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 20.



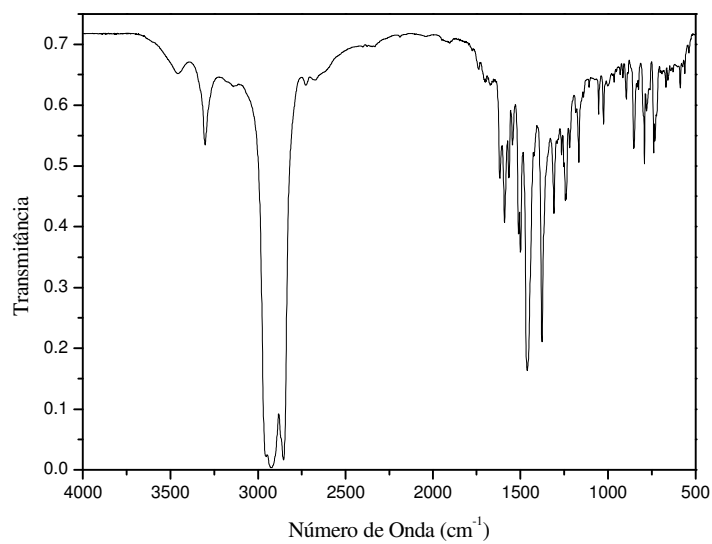
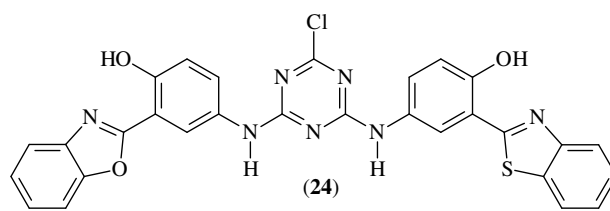
Anexo 11 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 21.



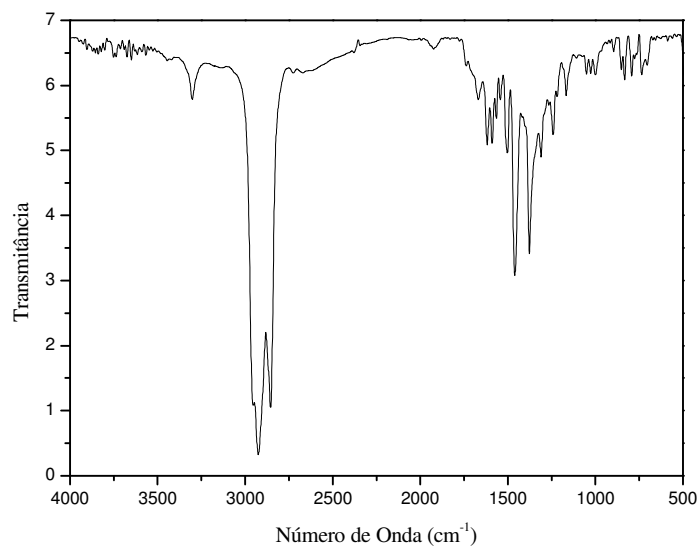
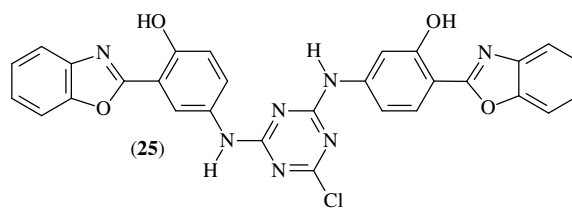
Anexo 12 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 22.



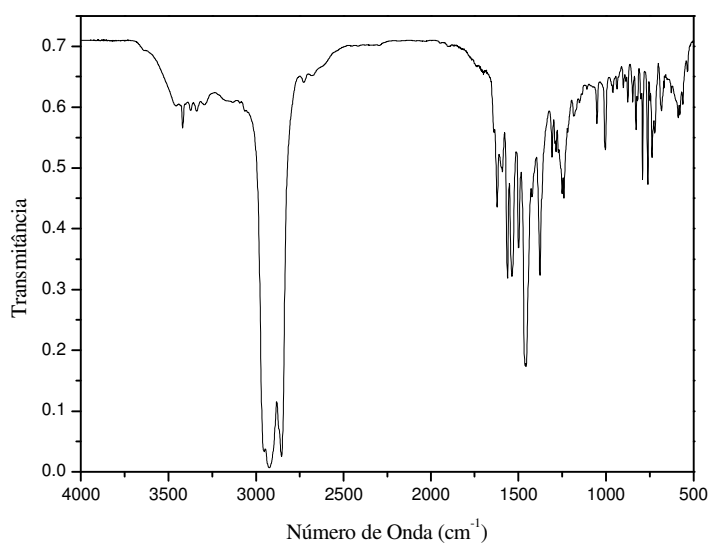
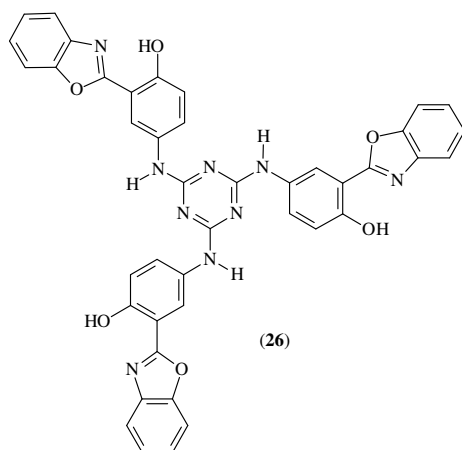
Anexo 13 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 23.



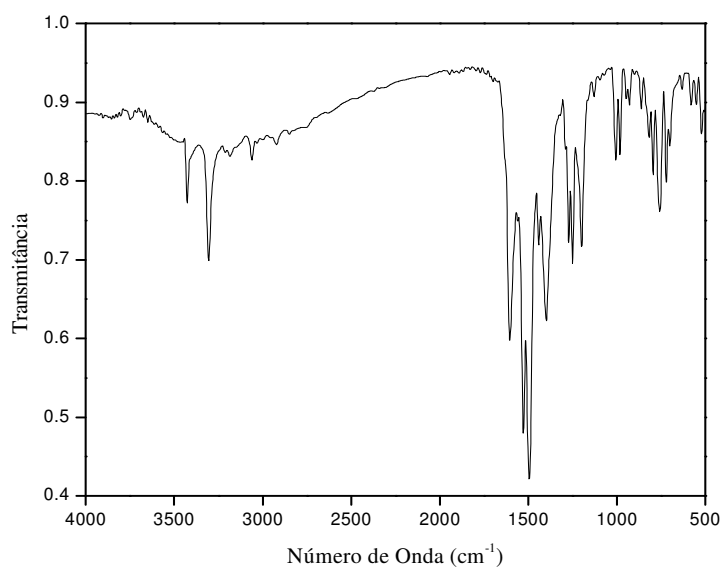
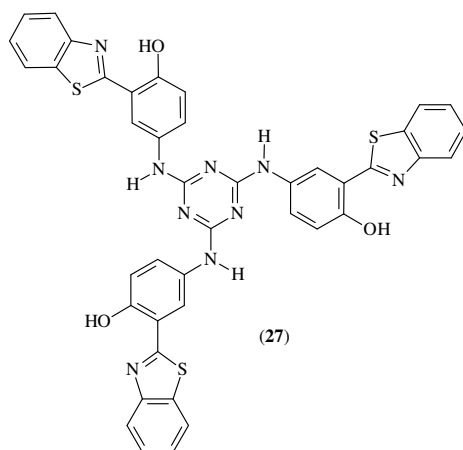
Anexo 14 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 24.



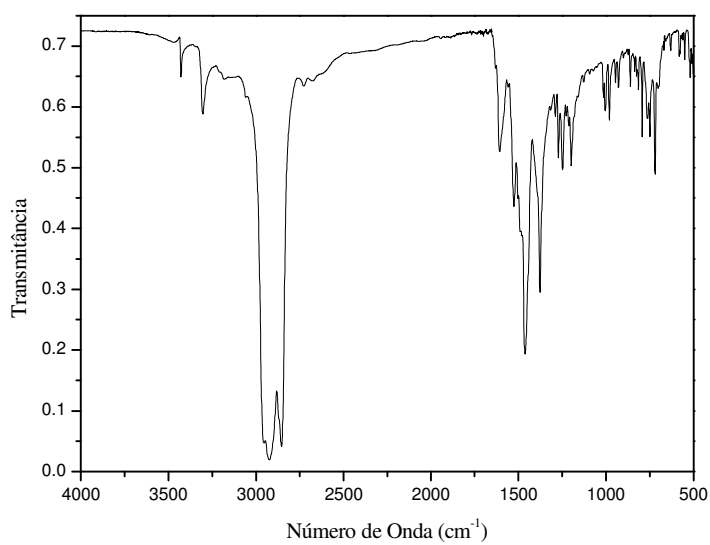
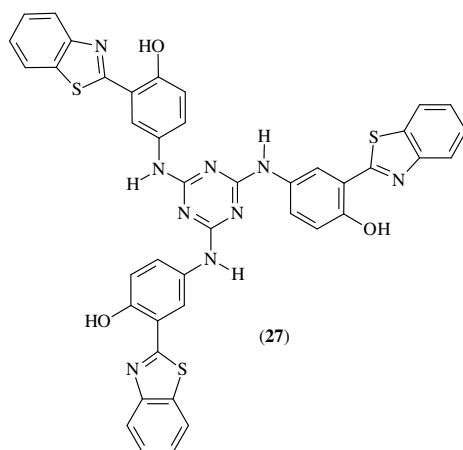
Anexo 15 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 25.



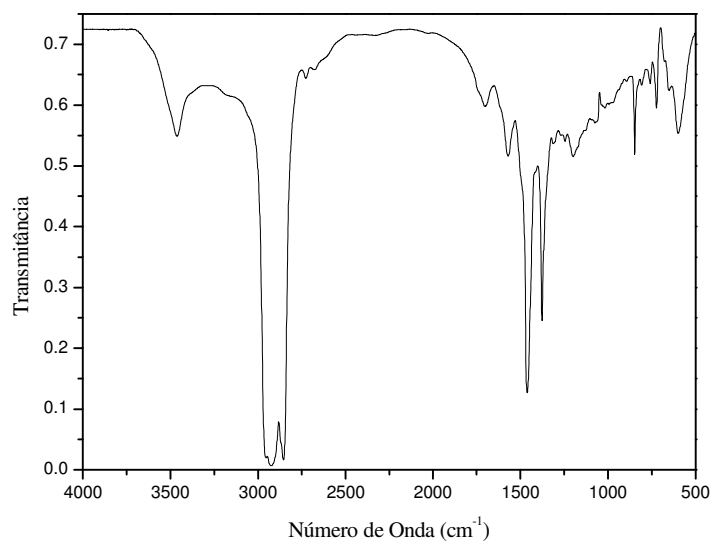
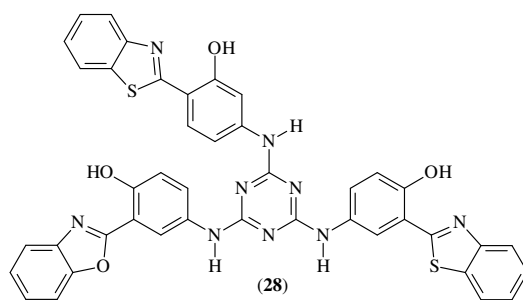
Anexo 16 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 25.



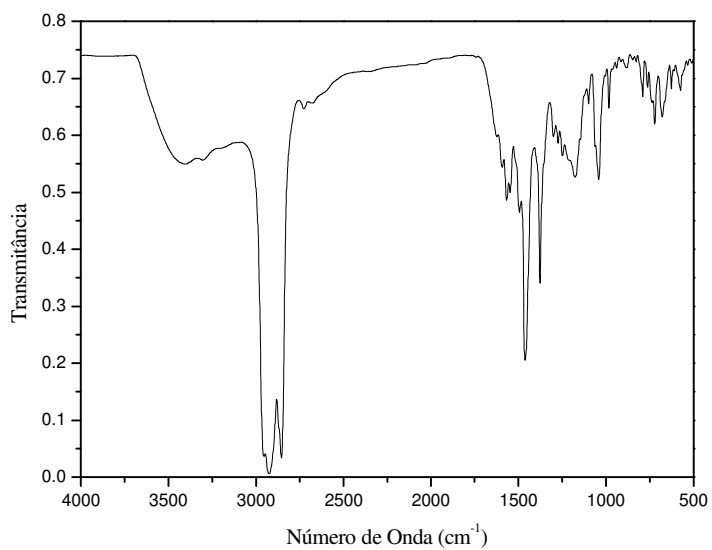
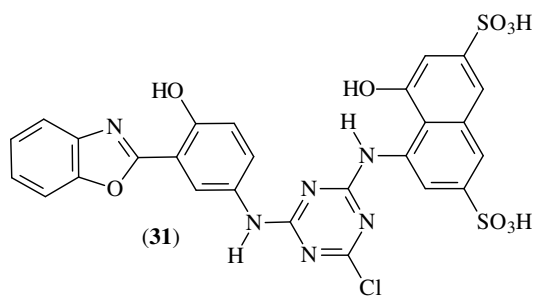
Anexo 17 - Espectro de Infravermelho em KBr do derivado 27.



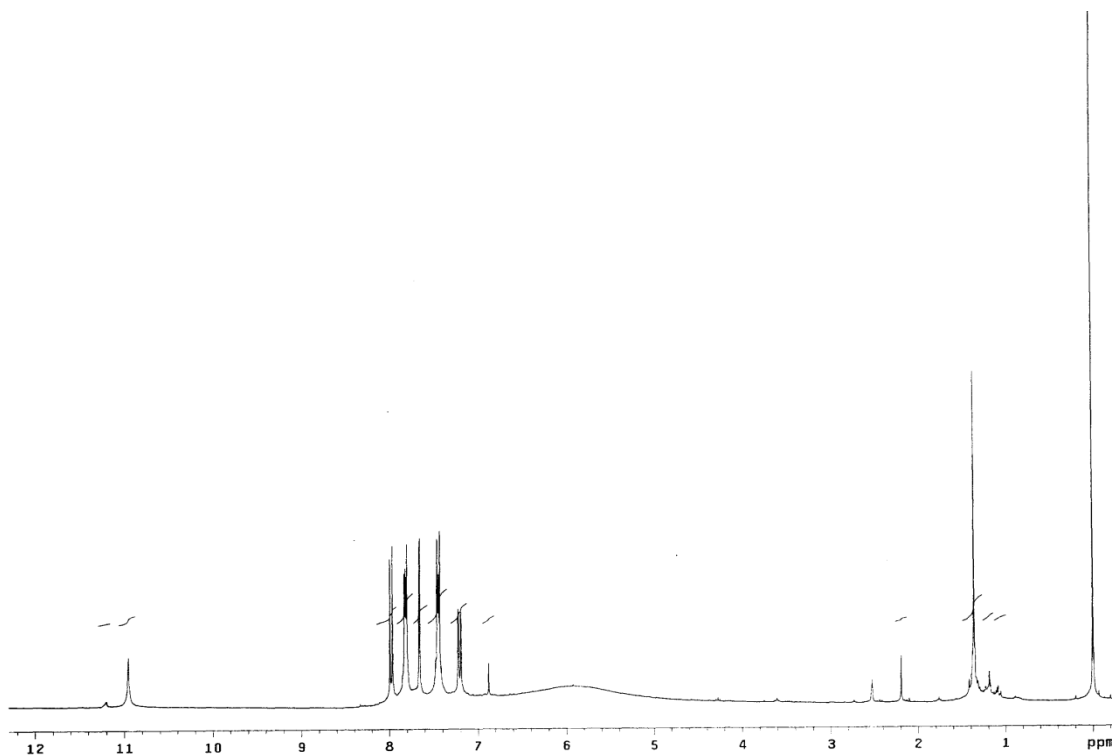
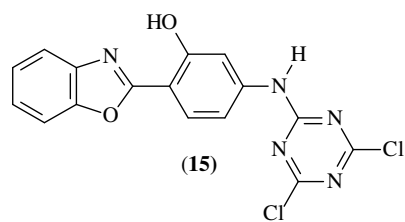
Anexo 18 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 27.



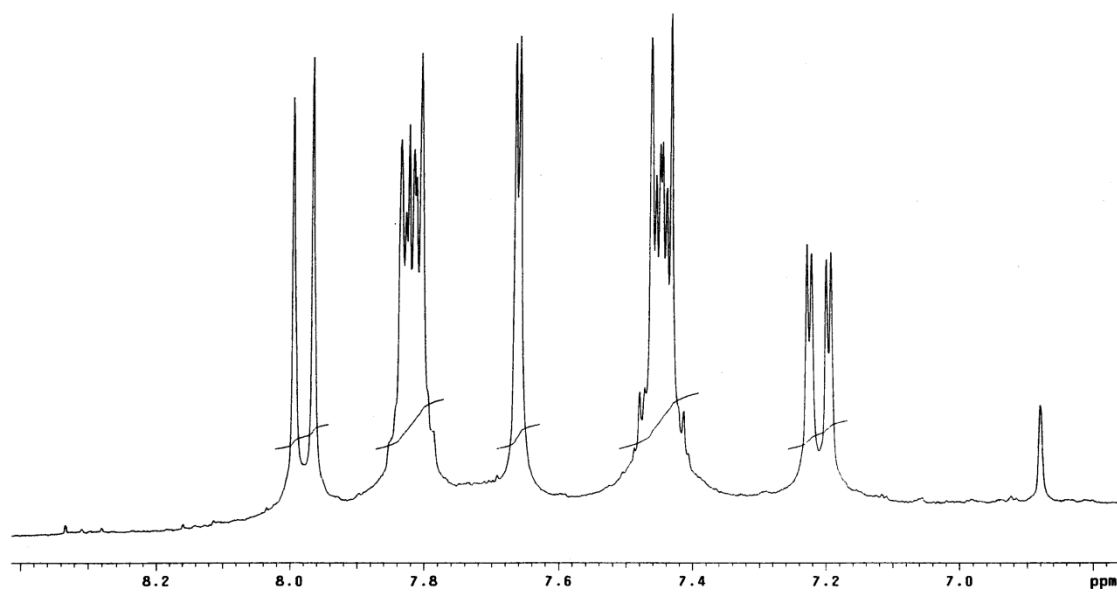
Anexo 19 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 28.



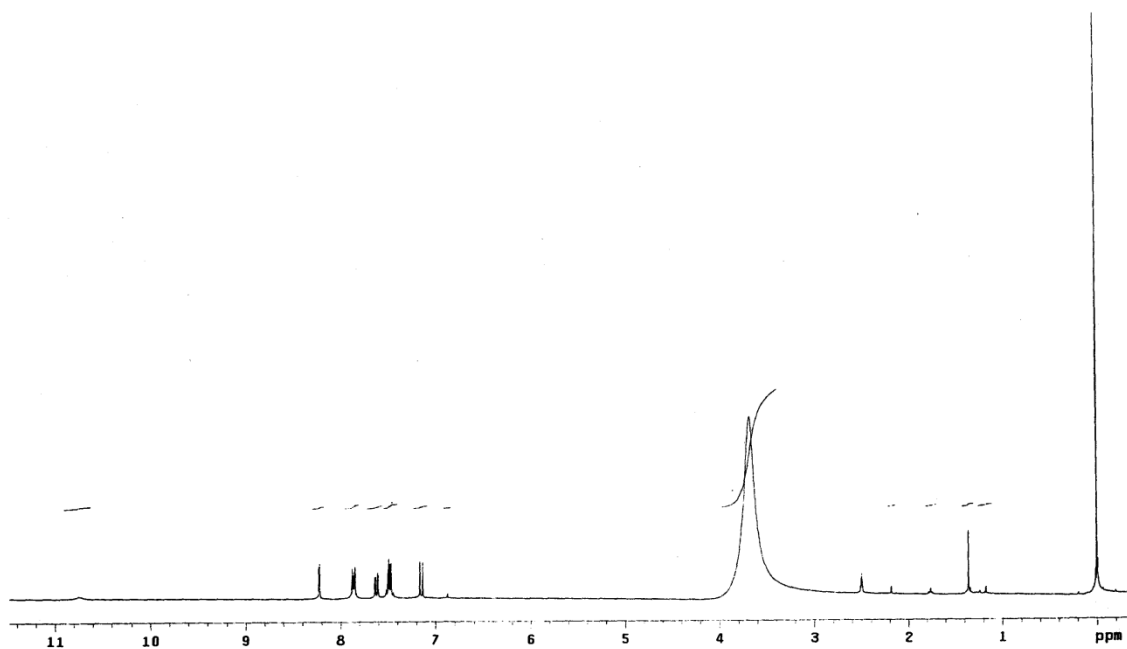
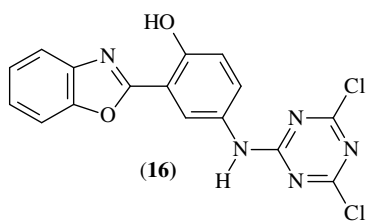
Anexo 20 - Espectro de Infravermelho em Nujol do derivado 31.



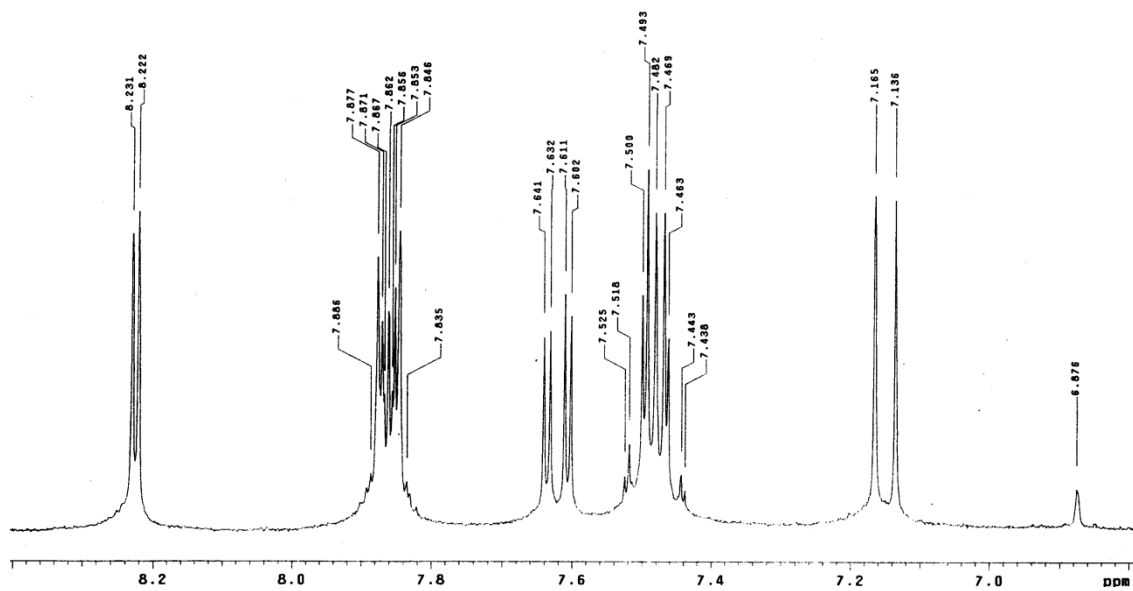
Anexo 21 - Espectro de RMN-¹H do derivado 15, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



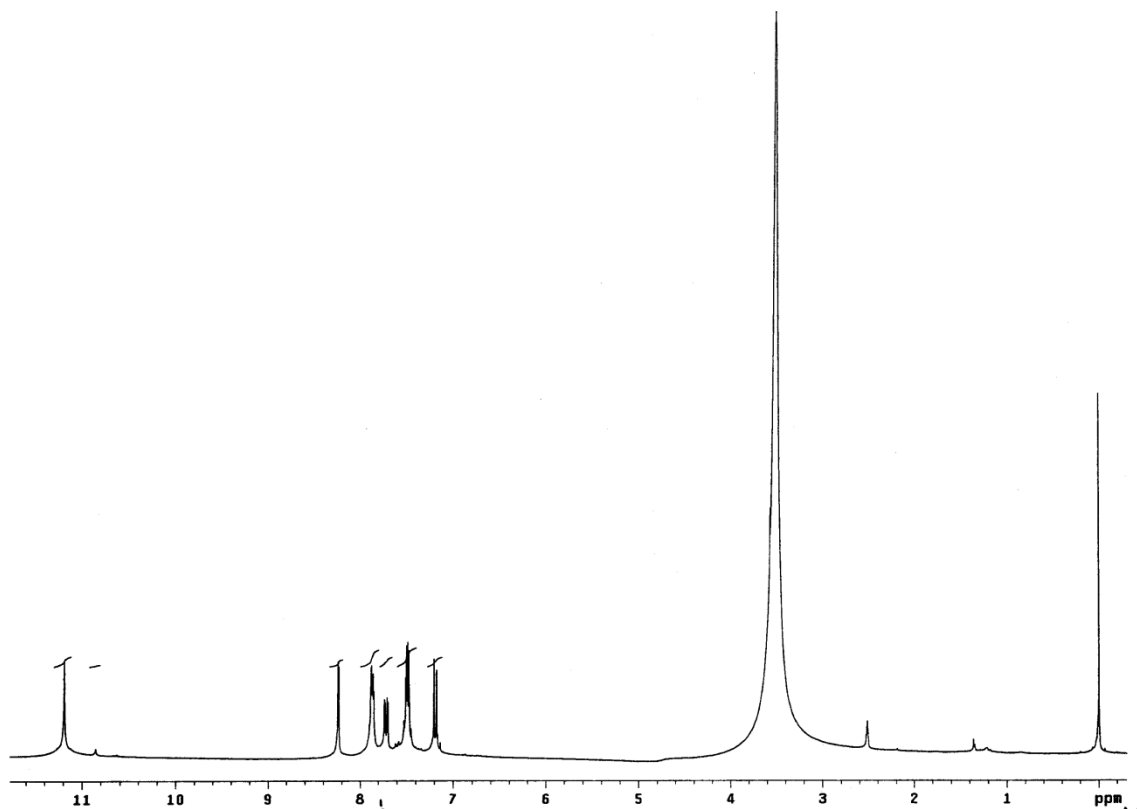
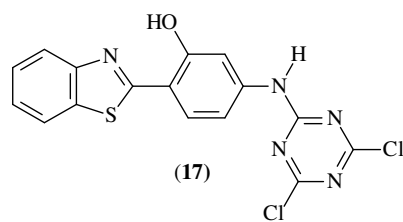
Anexo 22 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 15, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



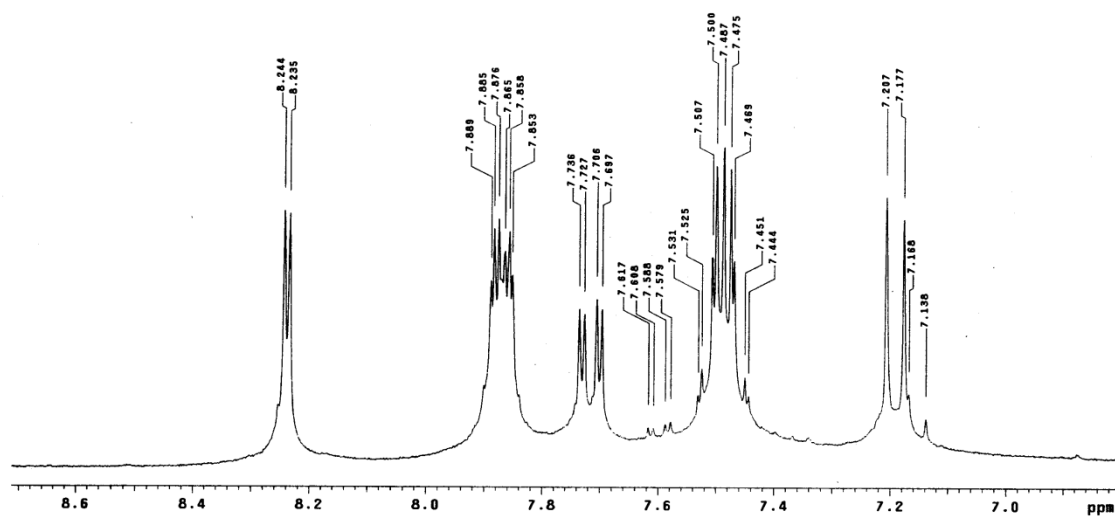
Anexo 23 - Espectro de RMN-¹H do derivado 16, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



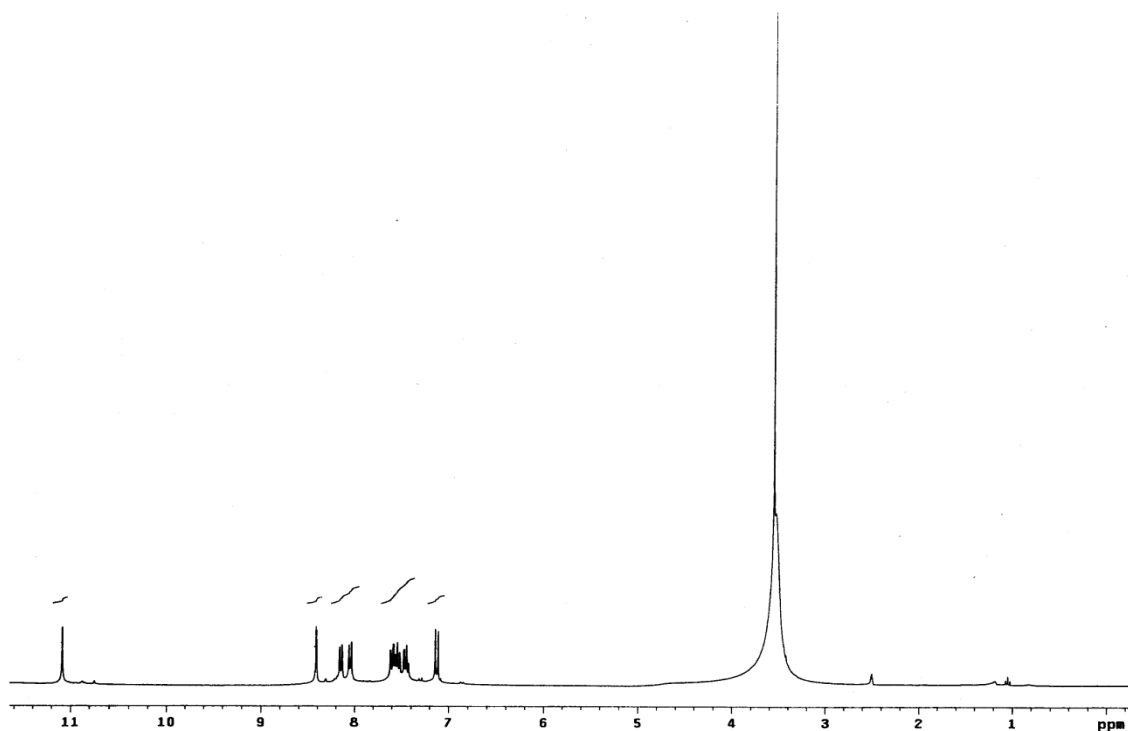
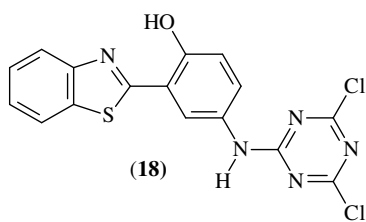
Anexo 24 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 16, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



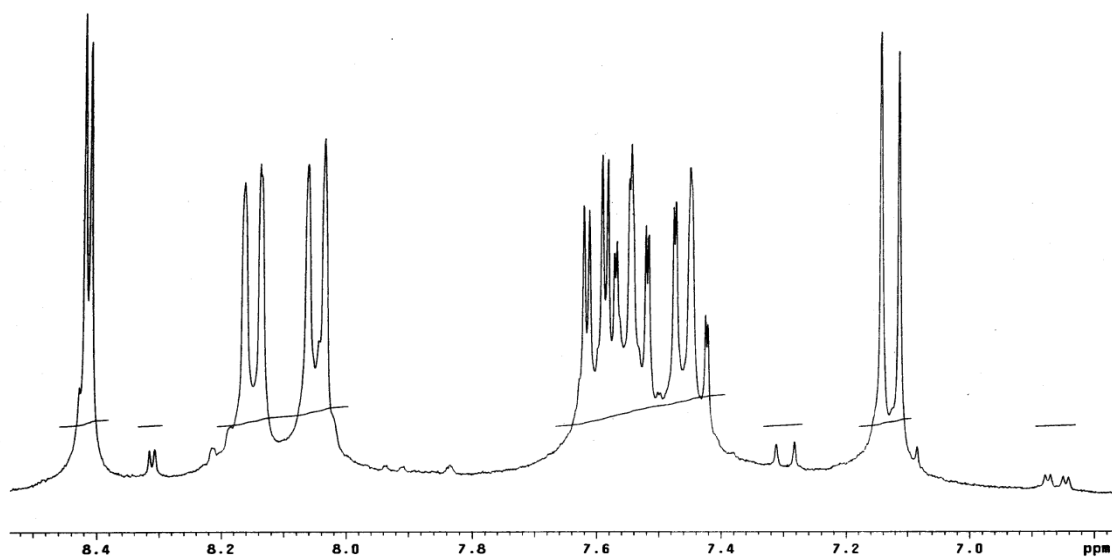
Anexo 25 - Espectro de RMN-¹H do derivado 17, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



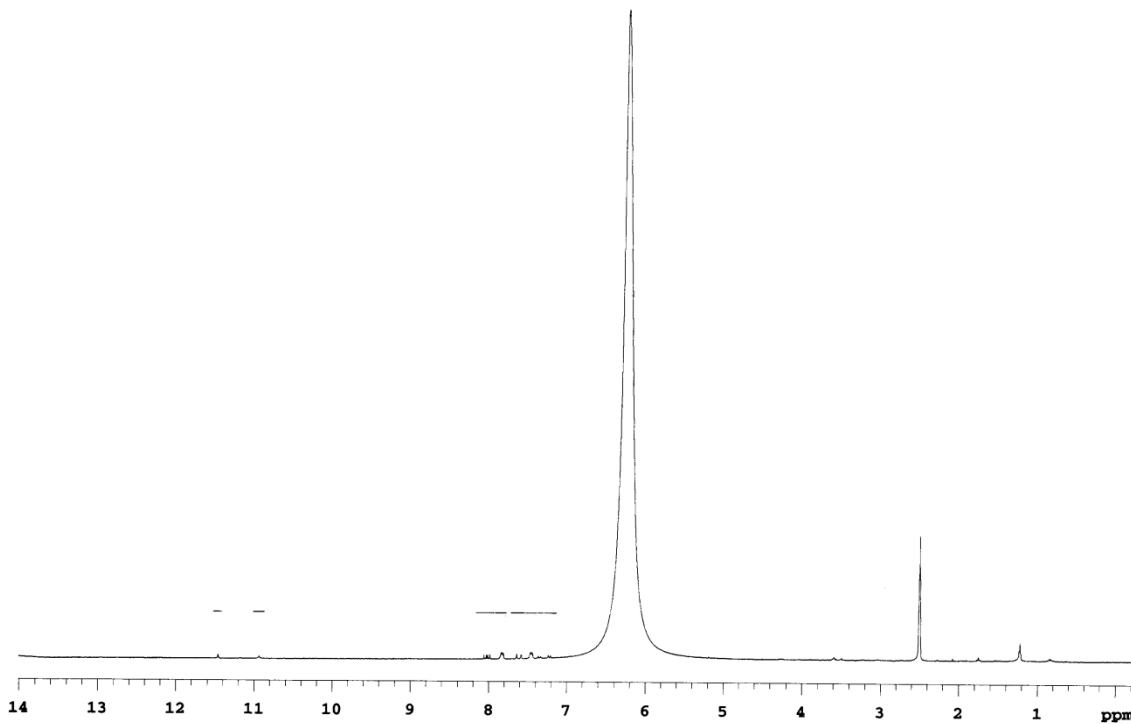
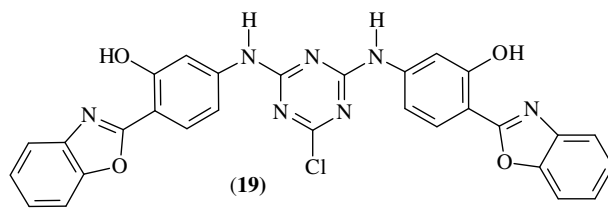
Anexo 26 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 17, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



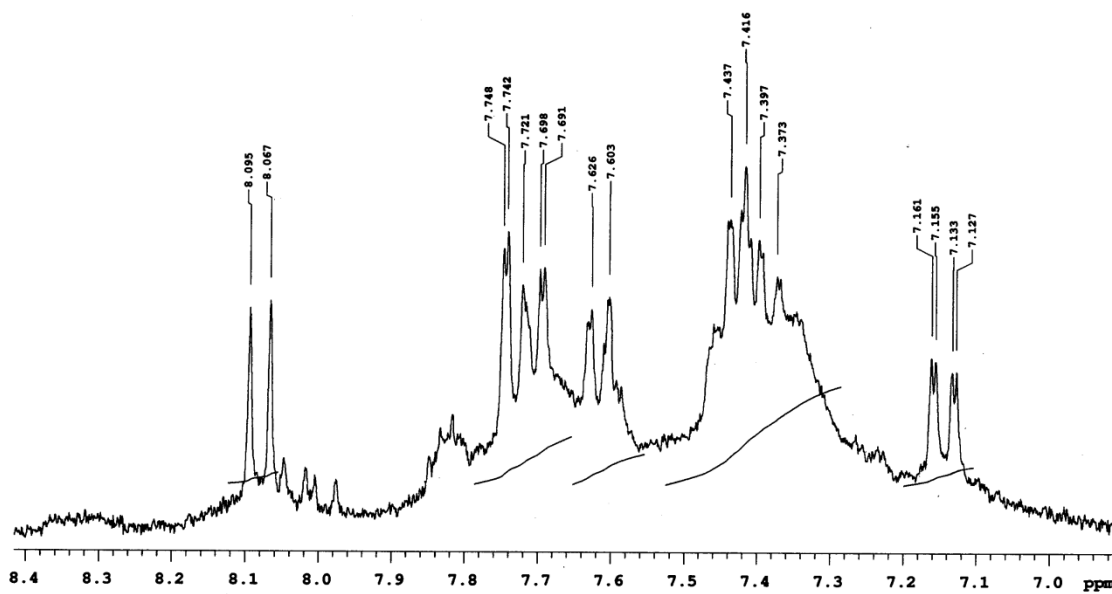
Anexo 27 - Espectro de RMN-¹H do derivado 18, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



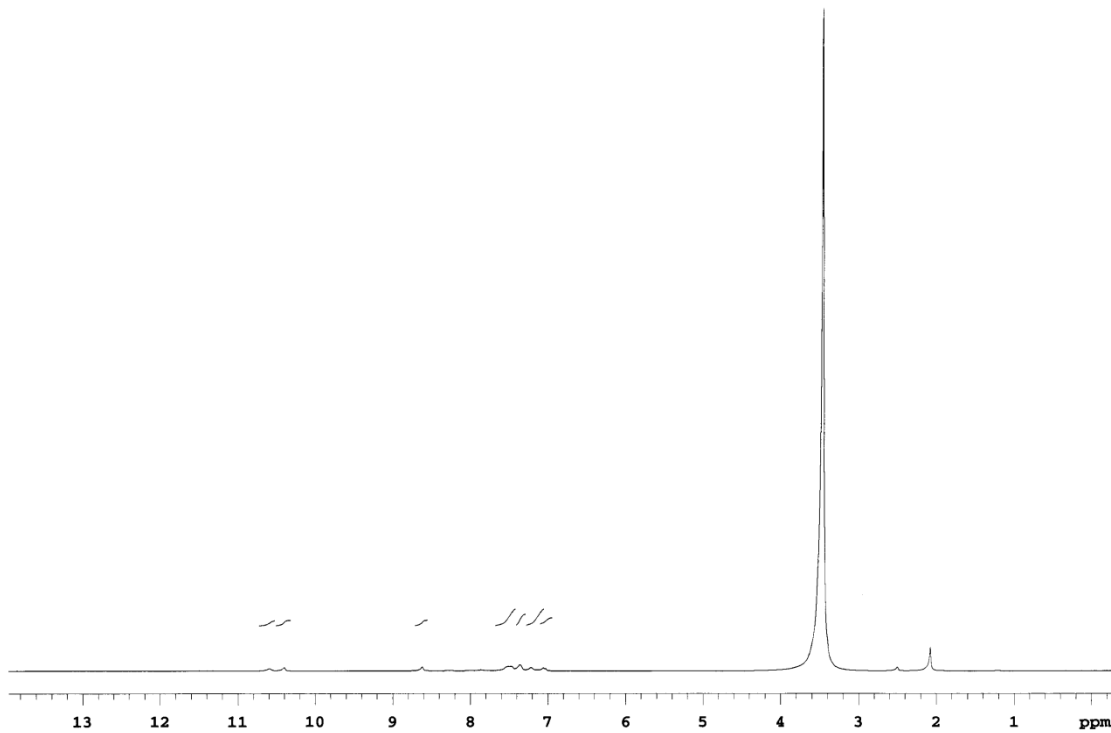
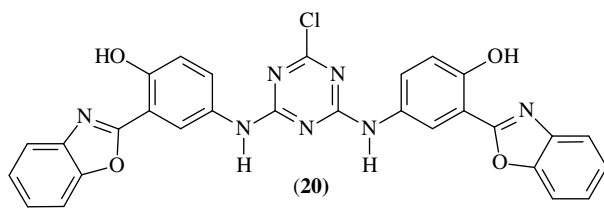
Anexo 28 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 18, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



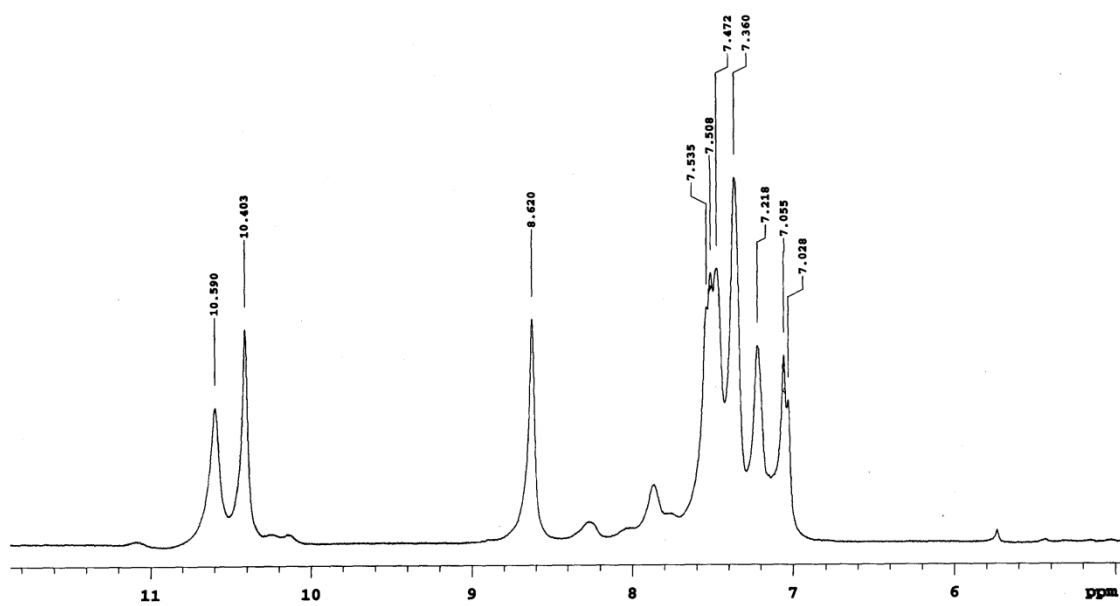
Anexo 29 - Espectro de RMN-¹H do derivado 19, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



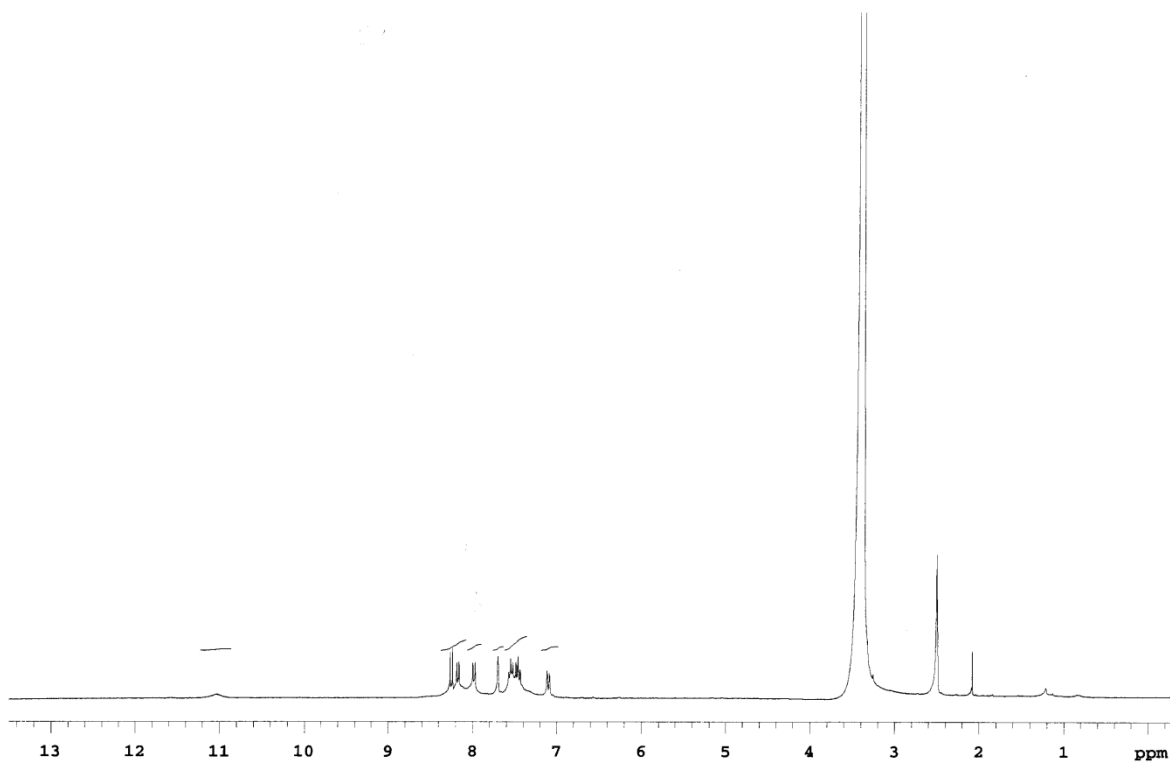
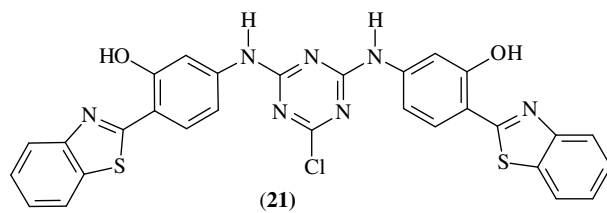
Anexo 30 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 19, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



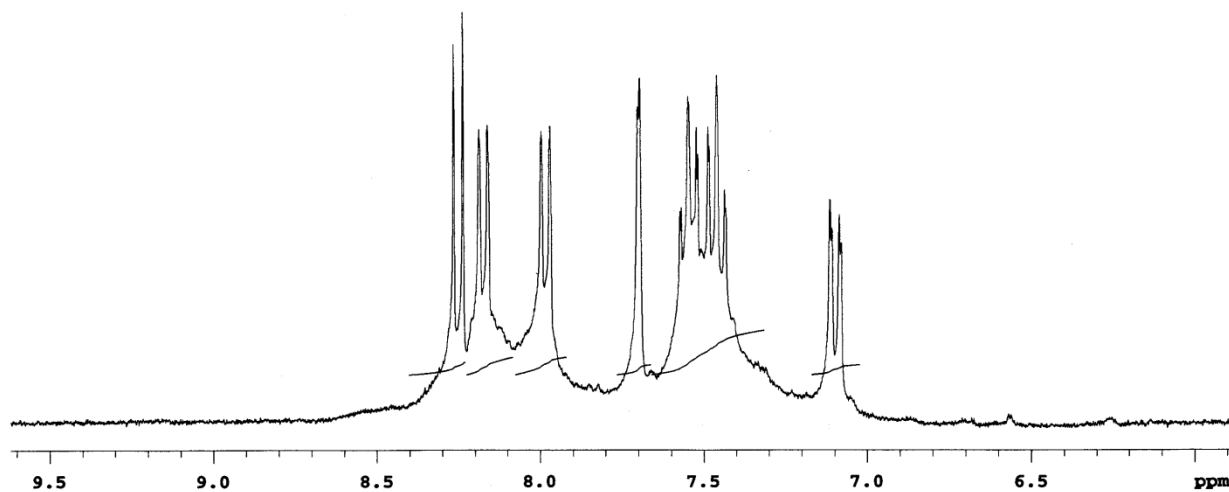
Anexo 31 - Espectro de RMN-¹H do derivado 20, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



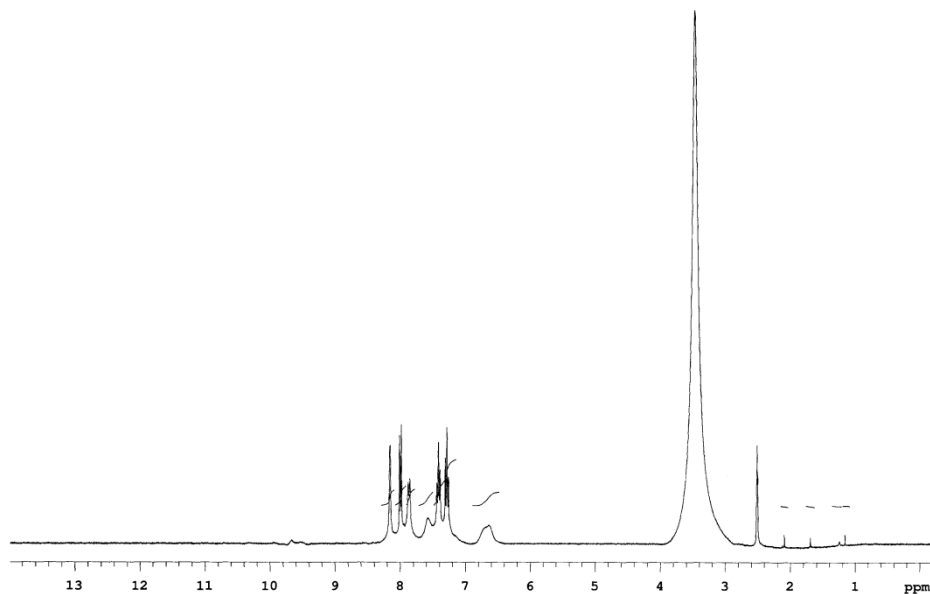
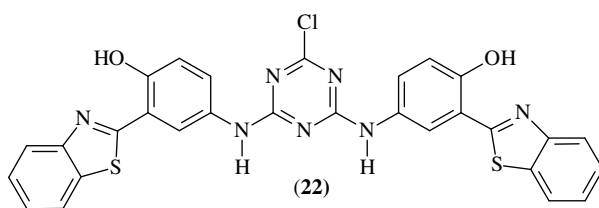
Anexo 32 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 20, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



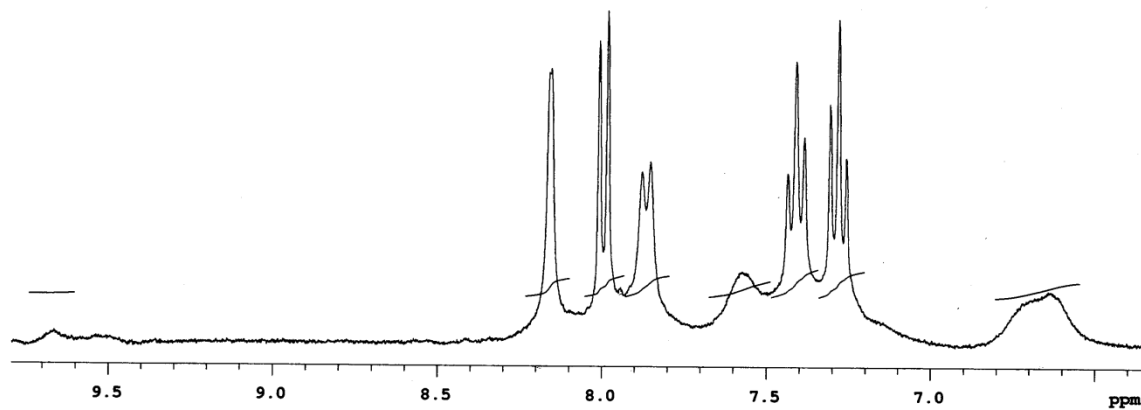
Anexo 33 - Espectro de RMN-¹H do derivado 21, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



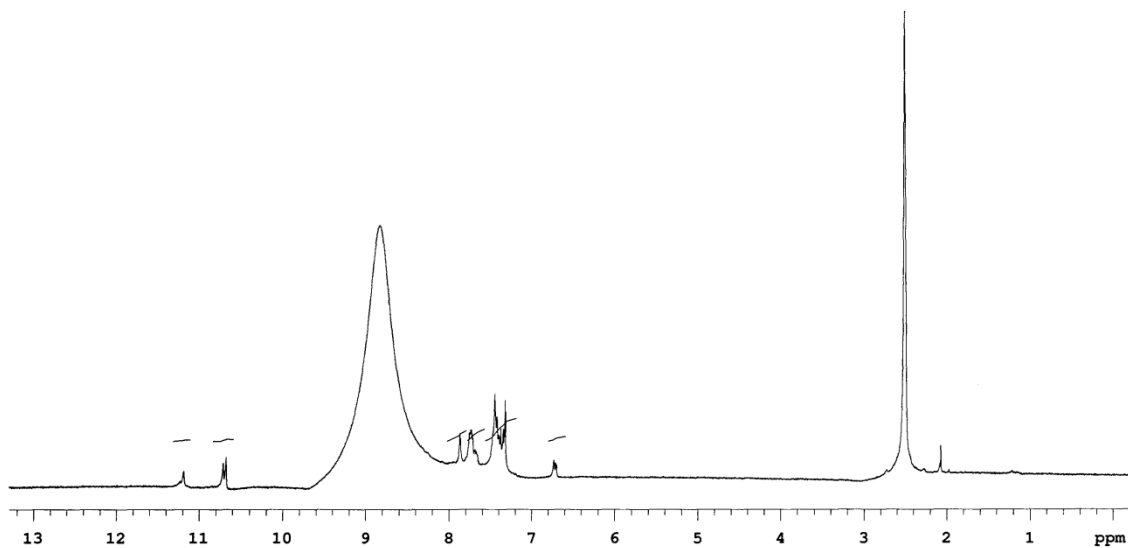
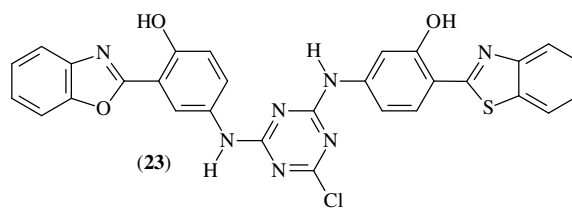
Anexo 34 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 21, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



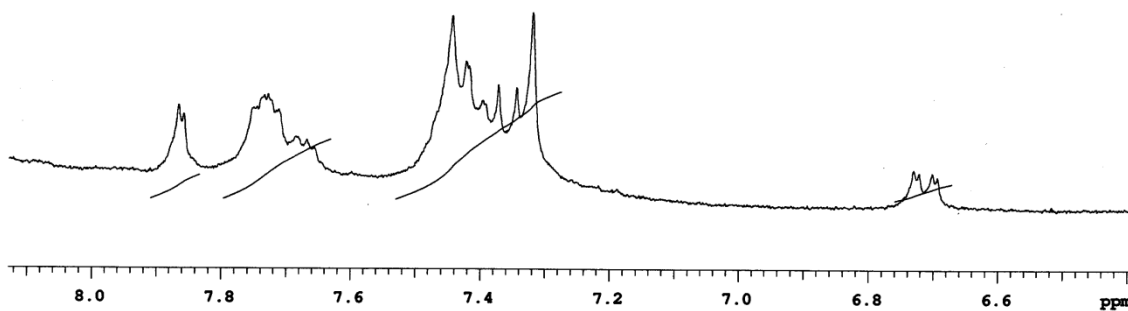
Anexo 35 - Espectro de RMN-¹H do derivado 22, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



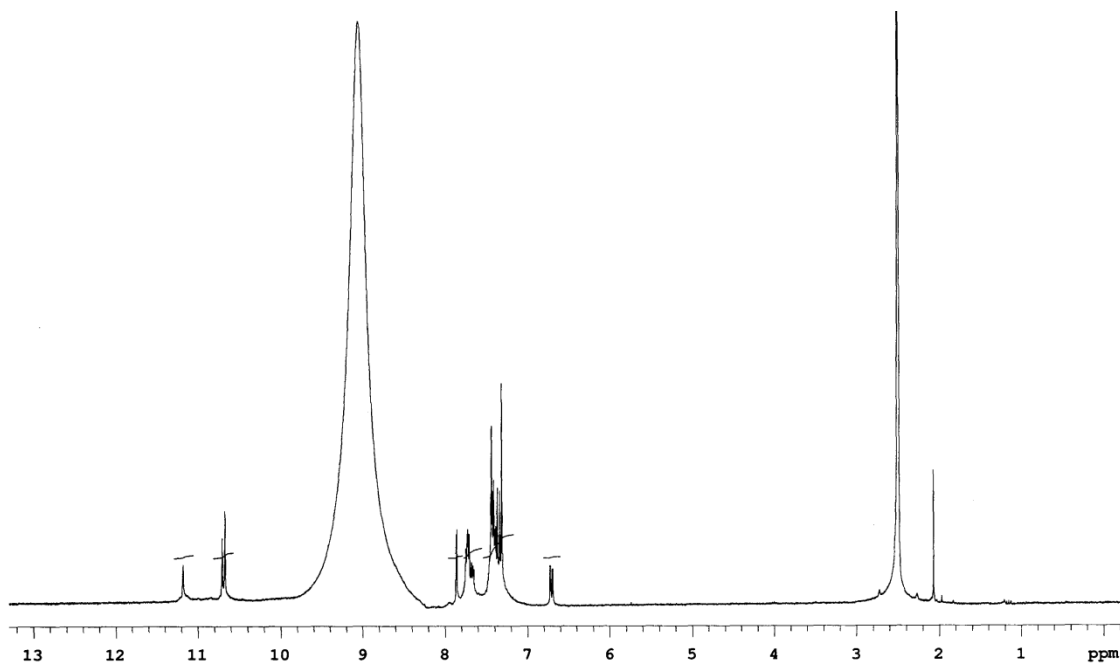
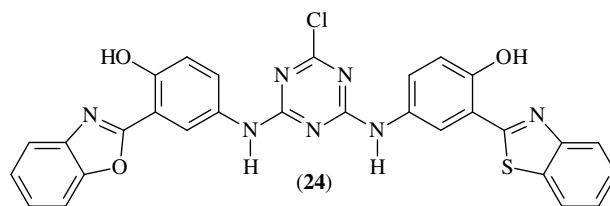
Anexo 36 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 22, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



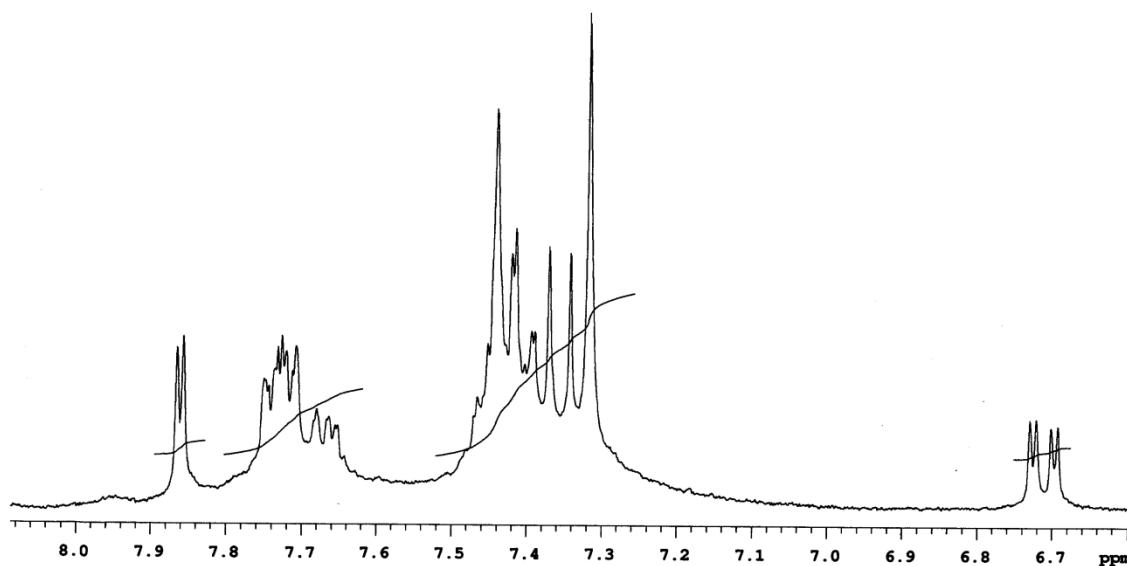
Anexo 37 - Espectro de RMN-¹H do derivado 23, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



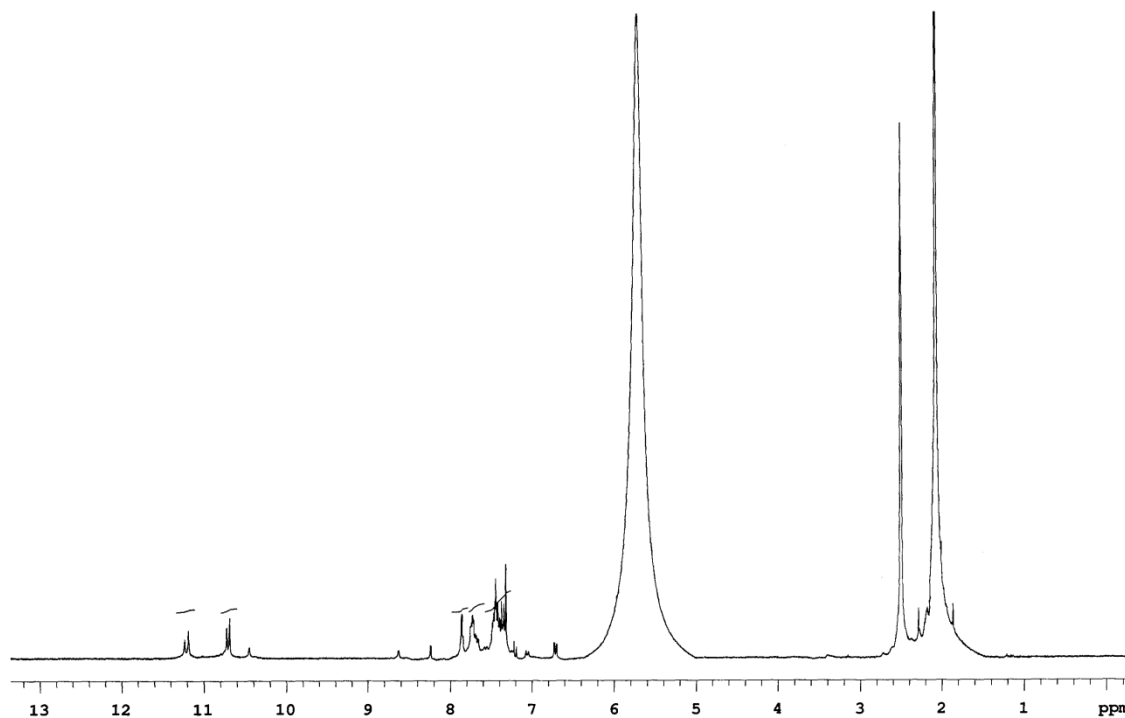
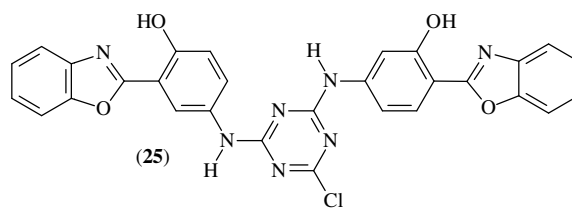
Anexo 38 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 20, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



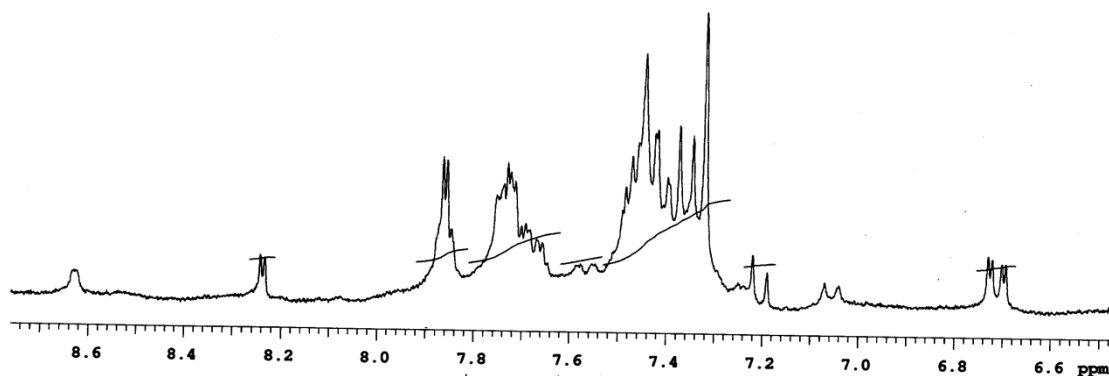
Anexo 39 - Espectro de RMN-¹H do derivado 24, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



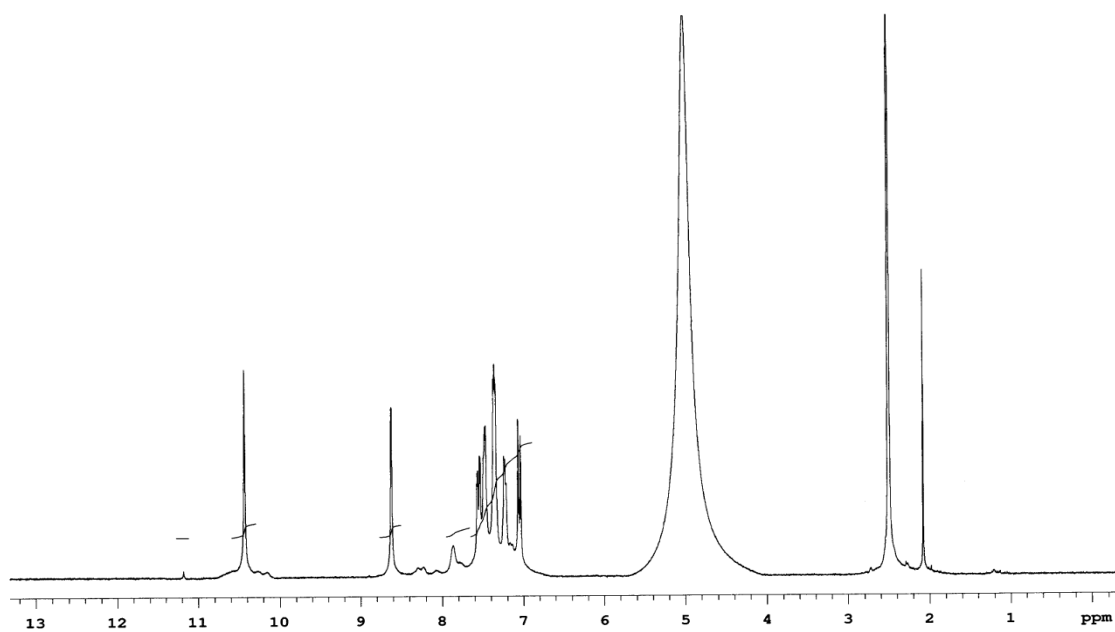
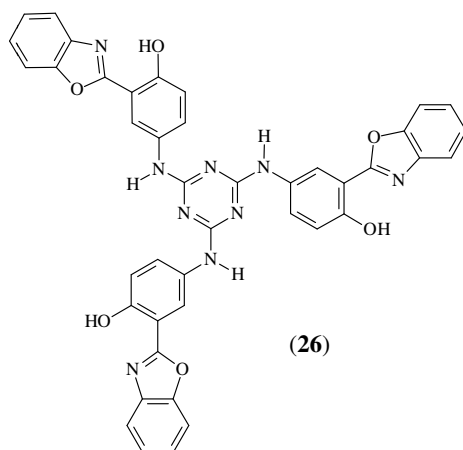
Anexo 40 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 24, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



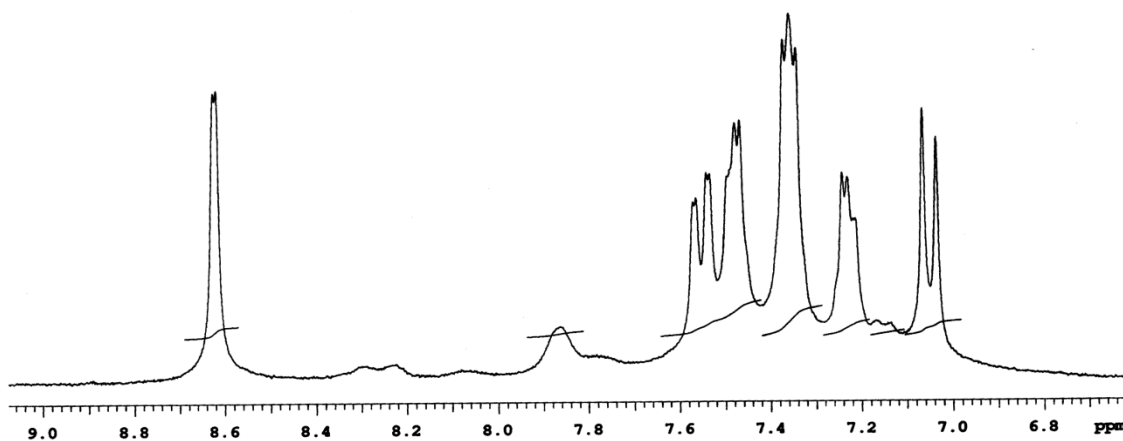
Anexo 41 - Espectro de RMN-¹H do derivado 25, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



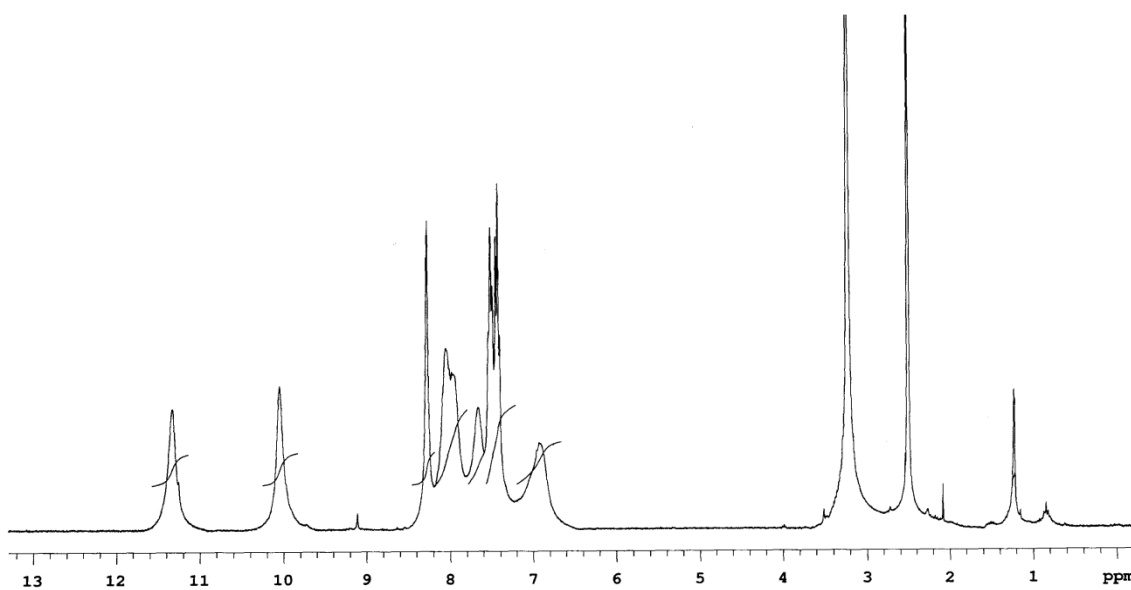
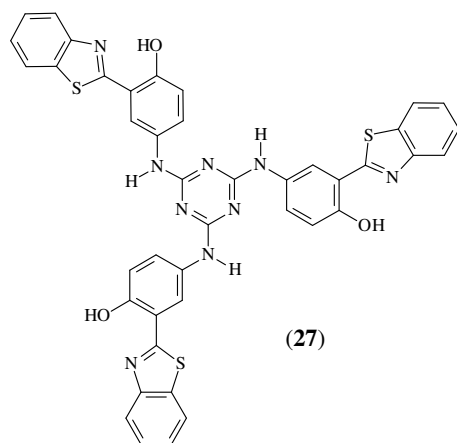
Anexo 42 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 25, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



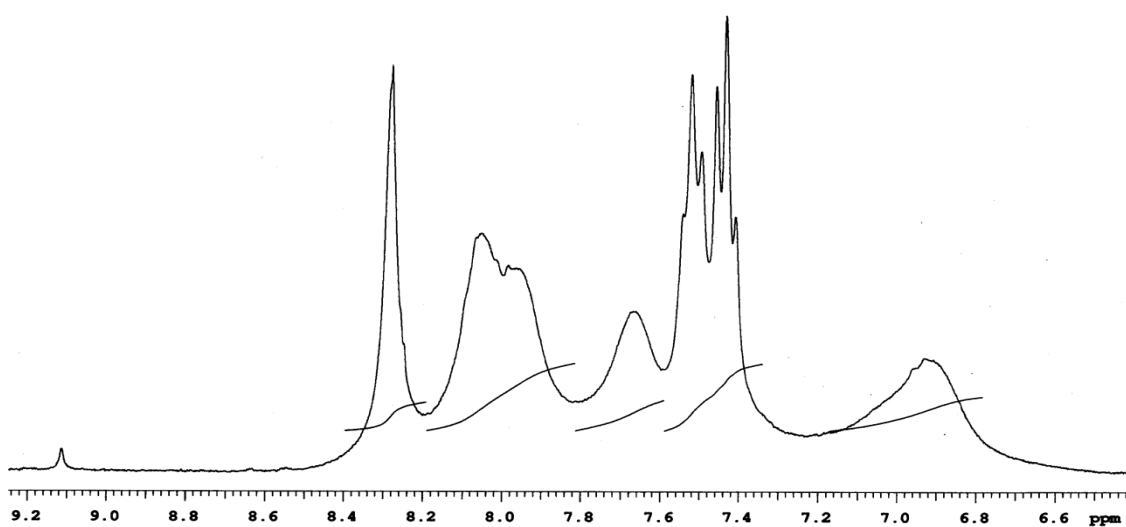
Anexo 43 - Espectro de RMN-¹H do derivado 26, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



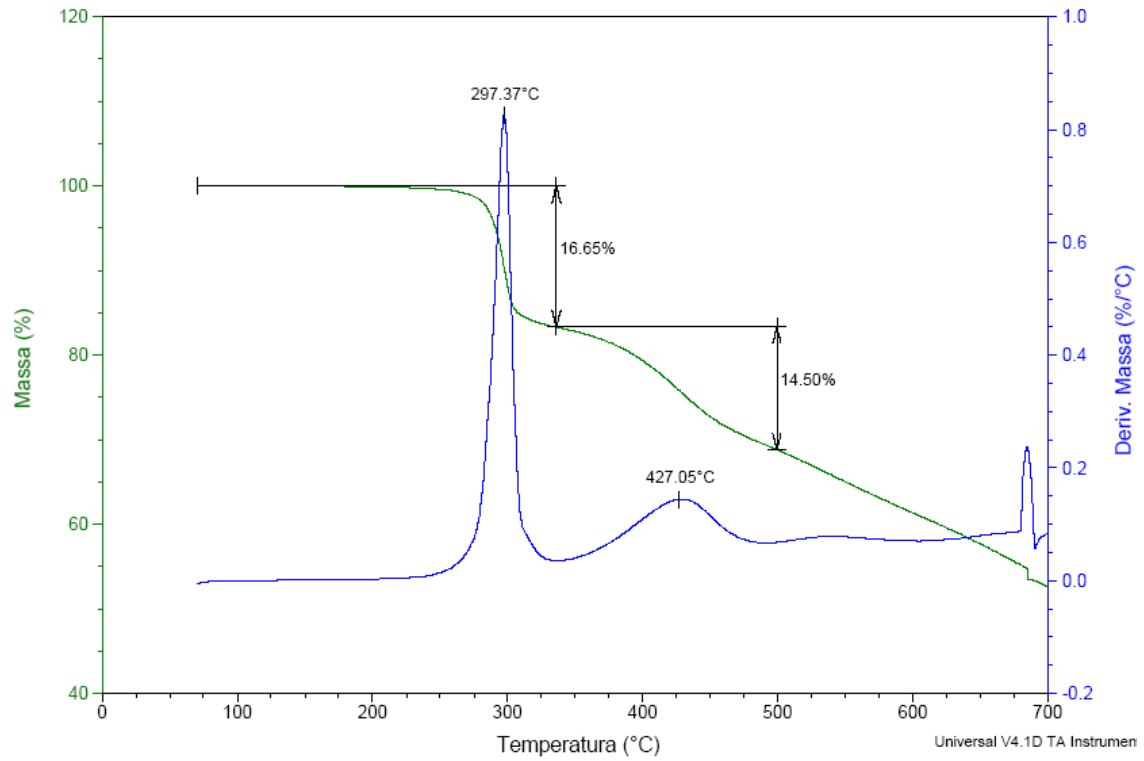
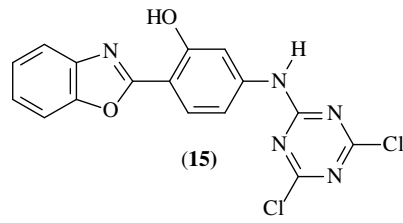
Anexo 44 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 24, (300 MHz, DMSO-*d*₆, ATFA).



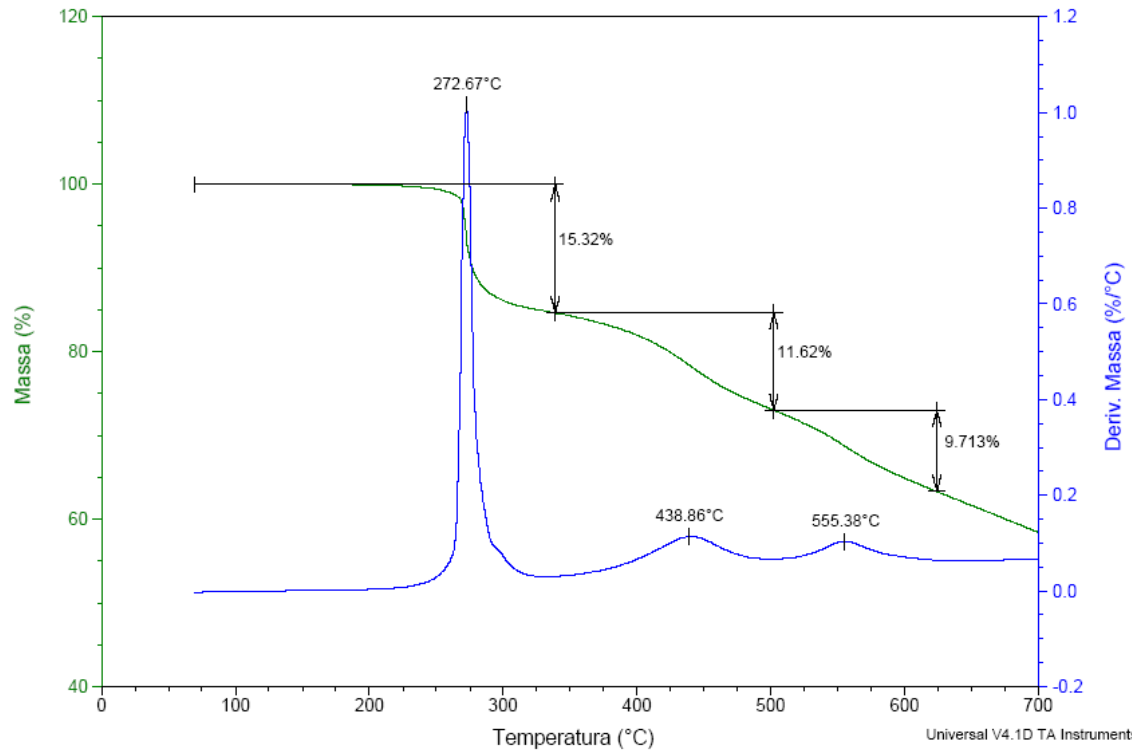
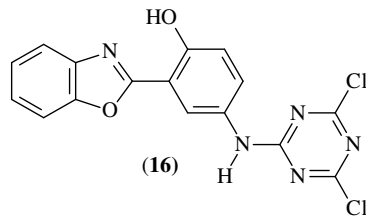
Anexo 45 - Espectro de RMN-¹H do derivado 27, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



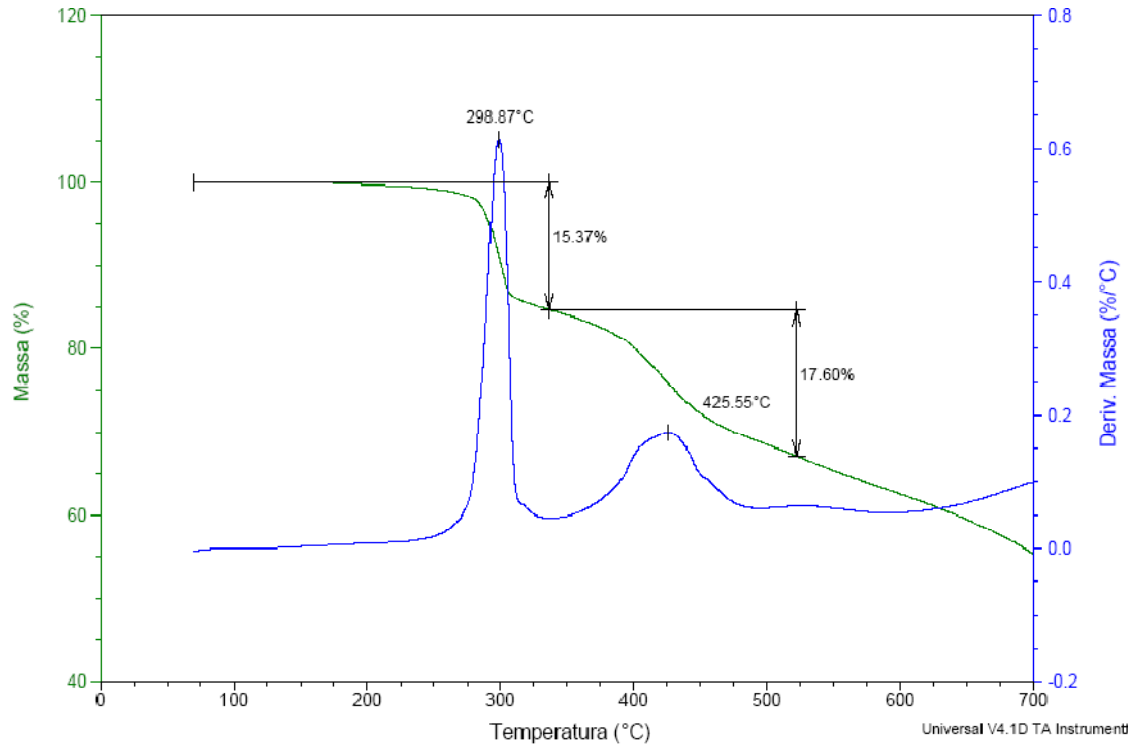
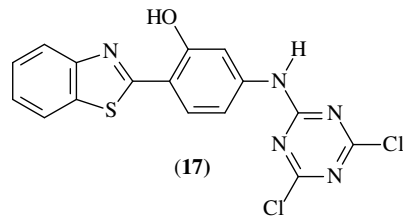
Anexo 46 - Espectro de RMN-¹H expandido da região aromático do derivado 27, (300 MHz, DMSO-*d*₆, 50°C).



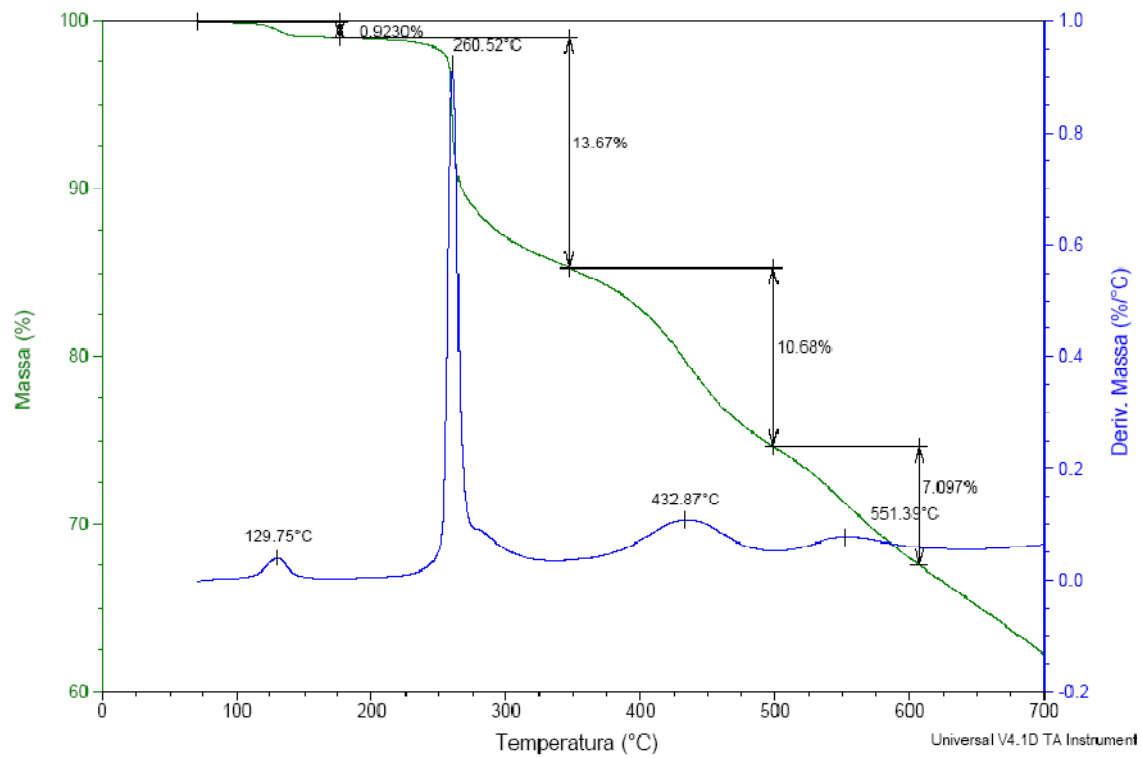
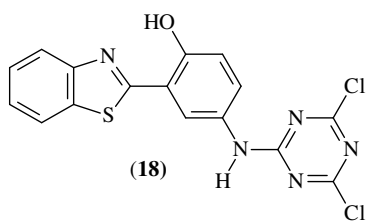
Anexo 47 - Análise termogravimétrica do derivado 15.



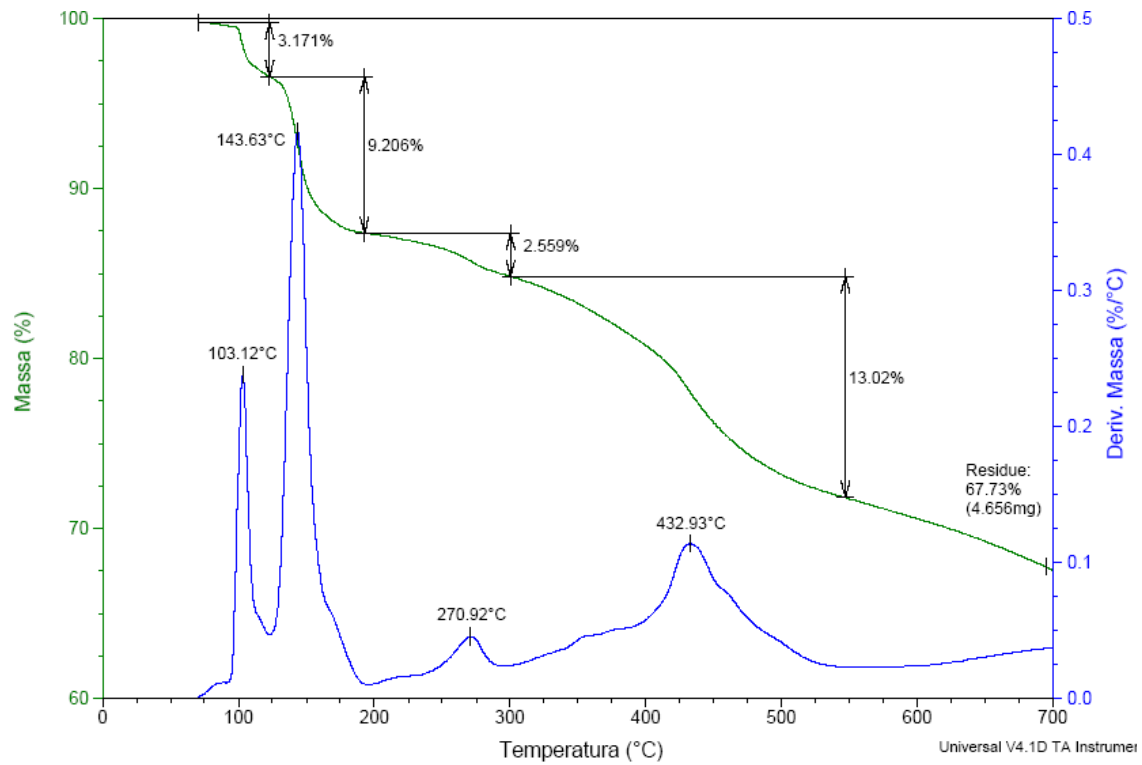
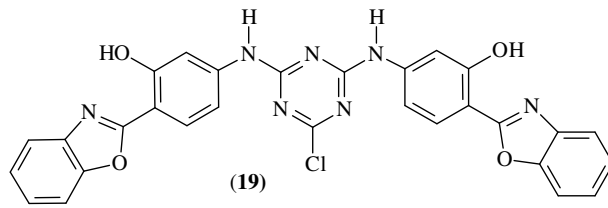
Anexo 48 - Análise termogravimétrica do derivado 16.



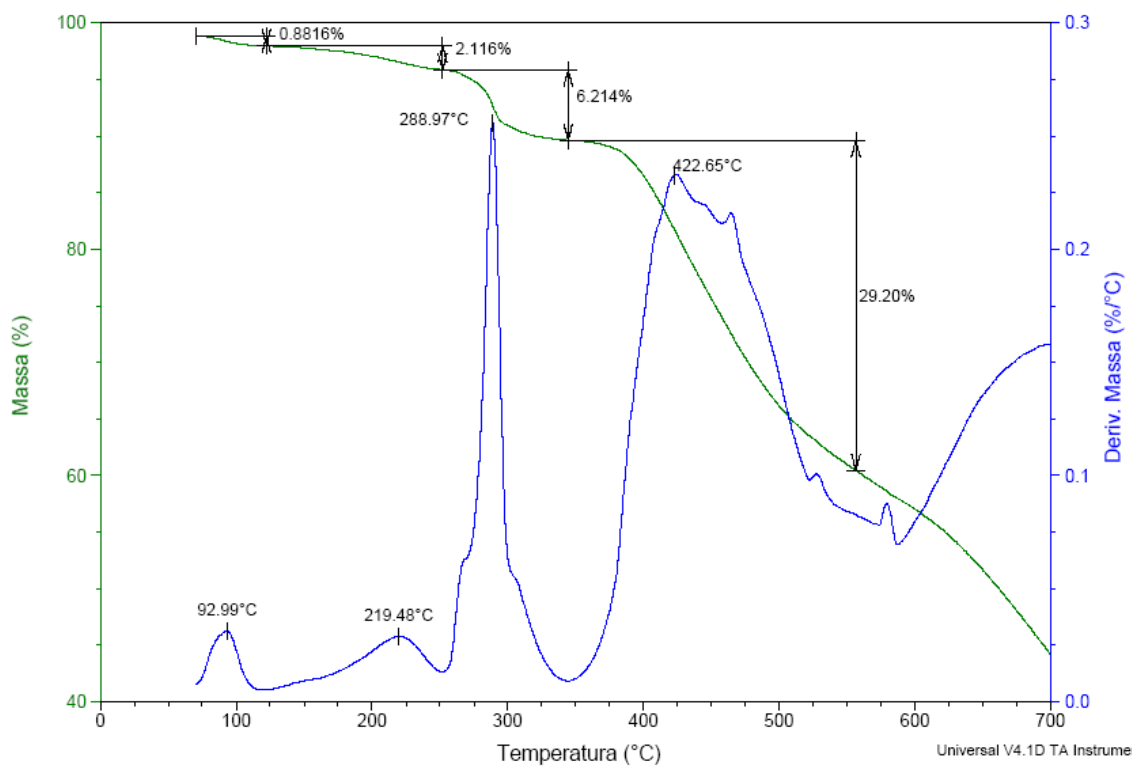
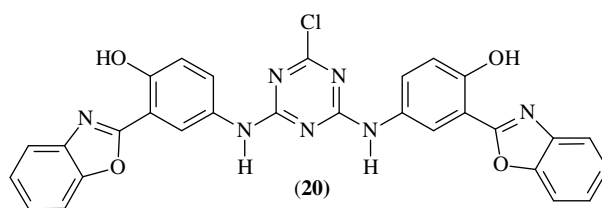
Anexo 49 - Análise termogravimétrica do derivado 17.



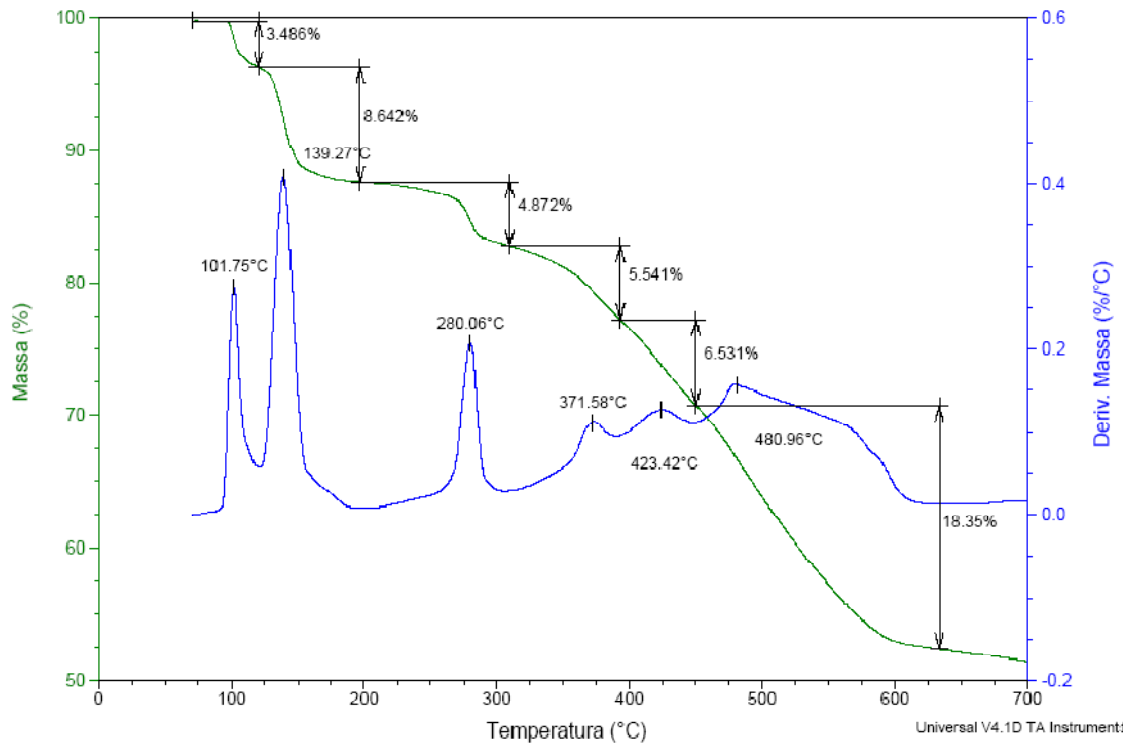
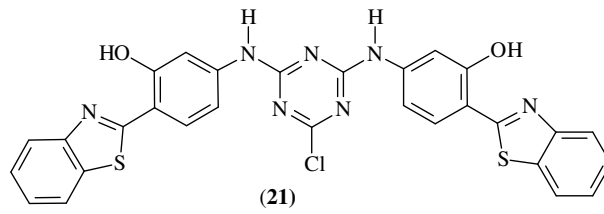
Anexo 50 - Análise termogravimétrica do derivado 18.



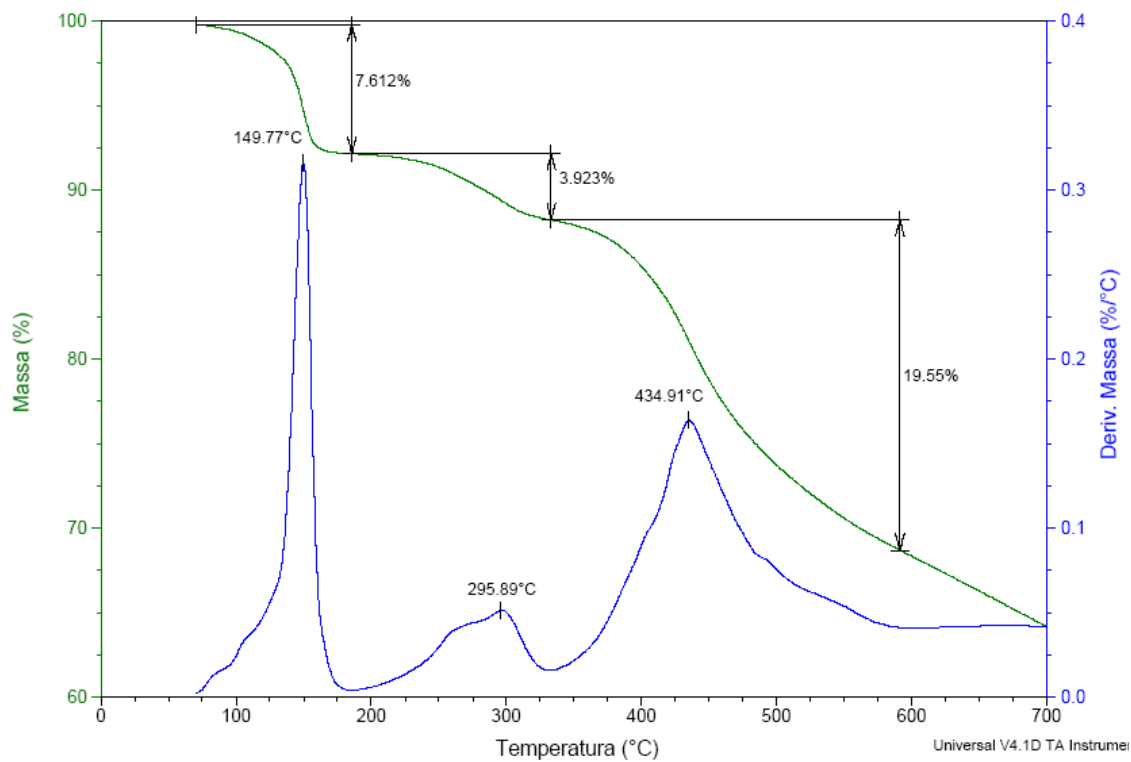
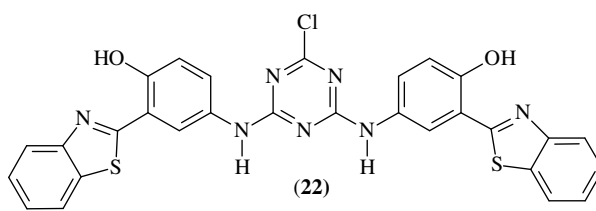
Anexo 51 - Análise termogravimétrica do derivado 19.



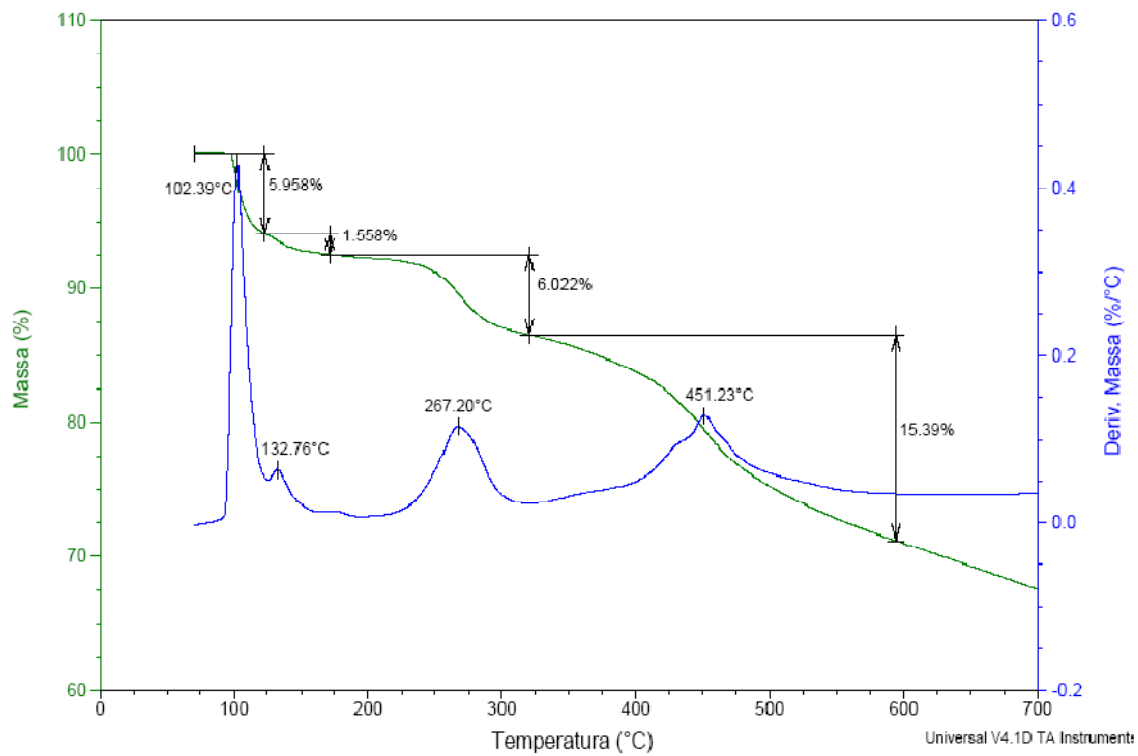
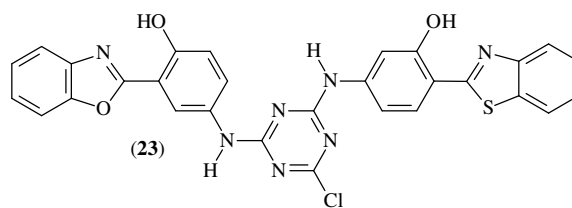
Anexo 52 - Análise termogravimétrica do derivado 20.



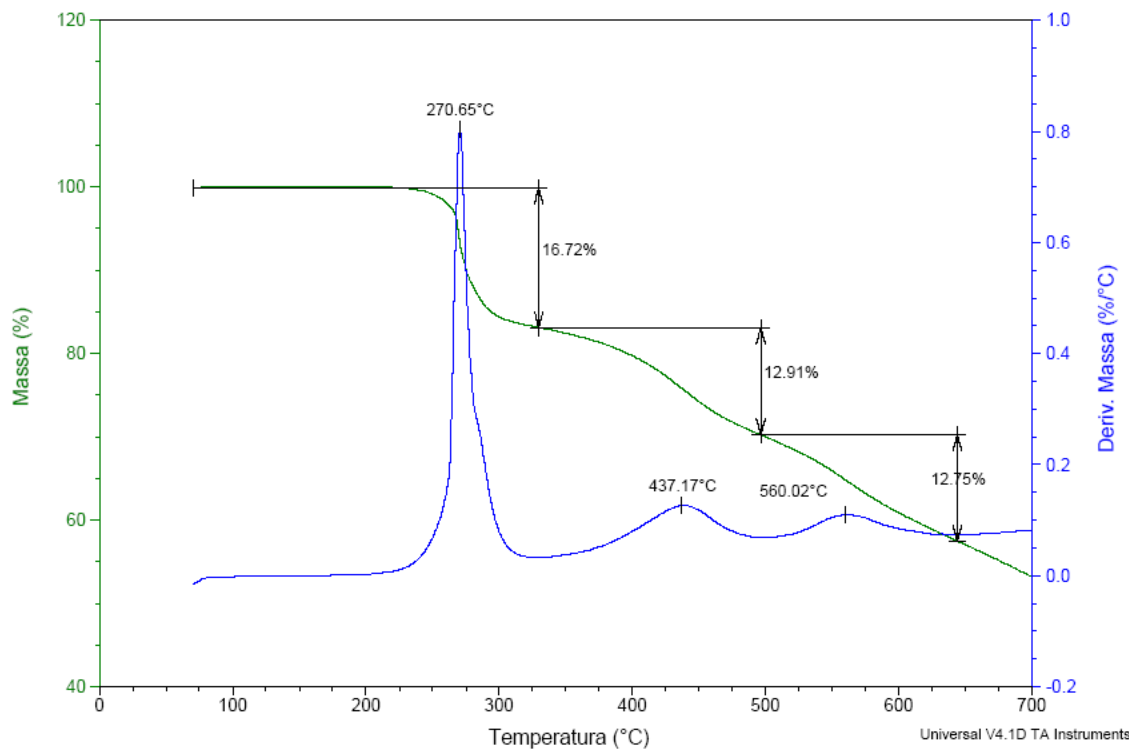
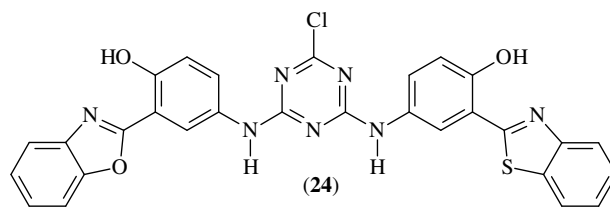
Anexo 53 - Análise termogravimétrica do derivado 21.



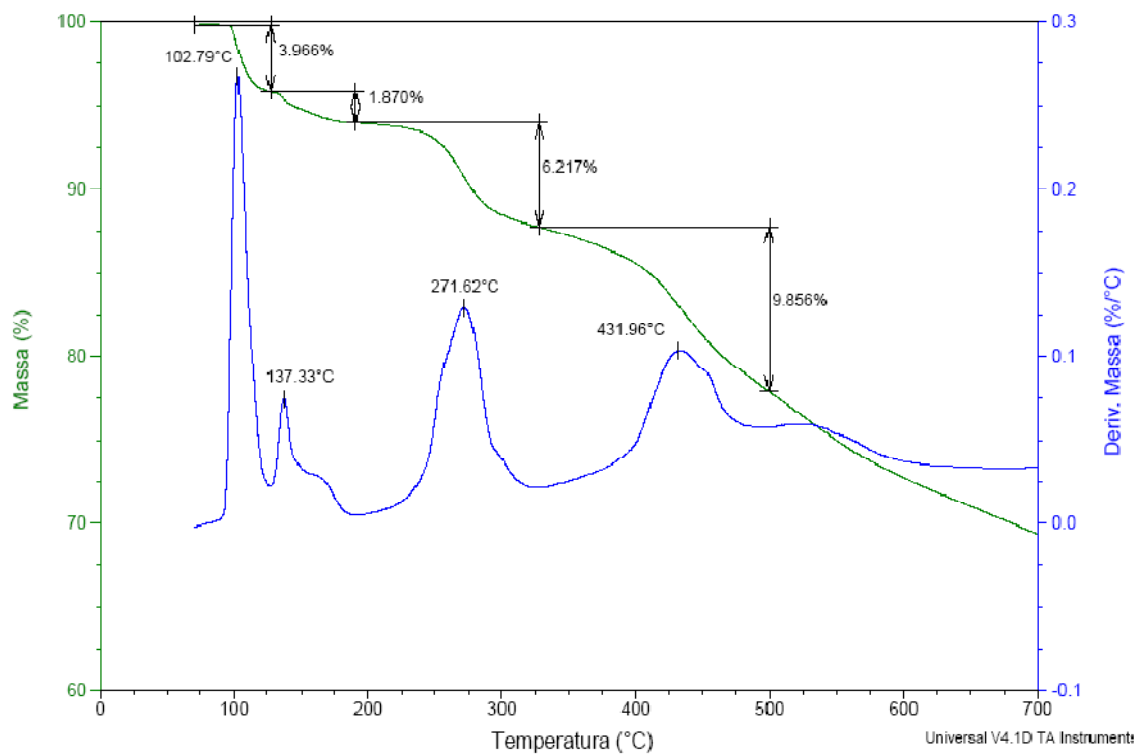
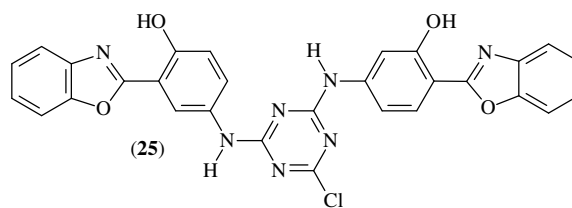
Anexo 54 - Análise termogravimétrica do derivado 22.



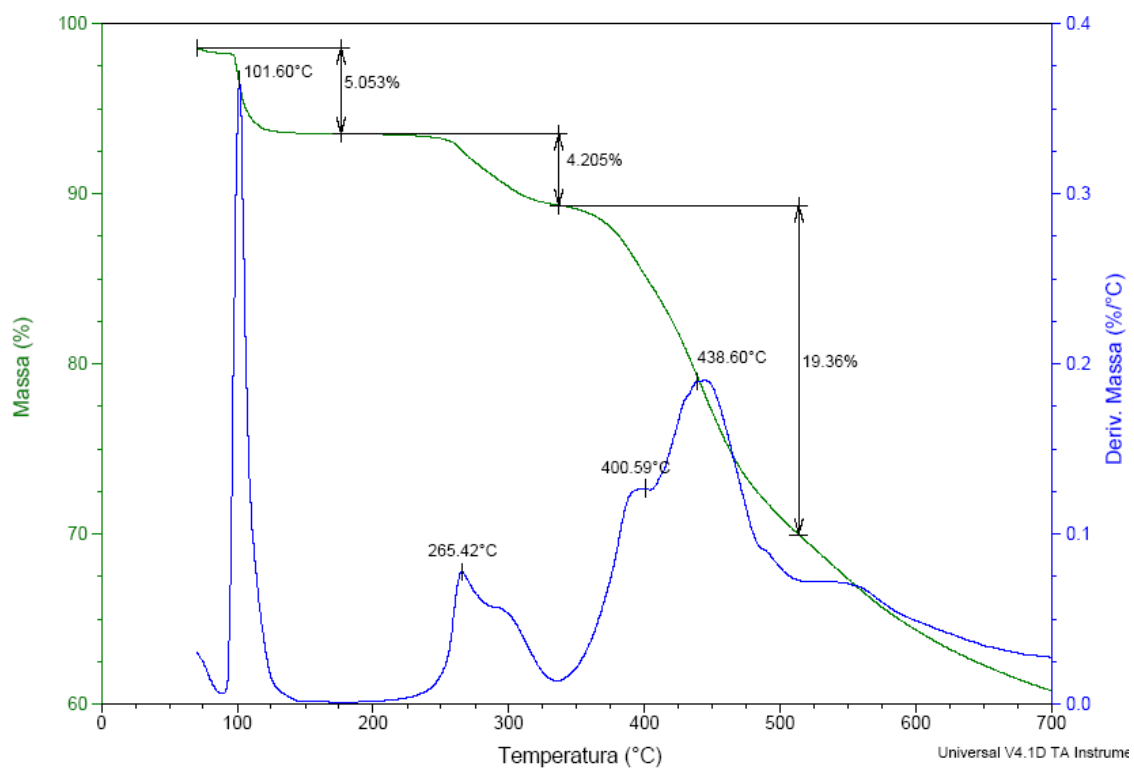
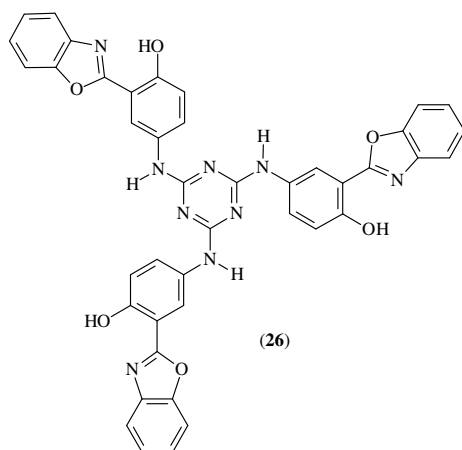
Anexo 55 - Análise termogravimétrica do derivado 23.



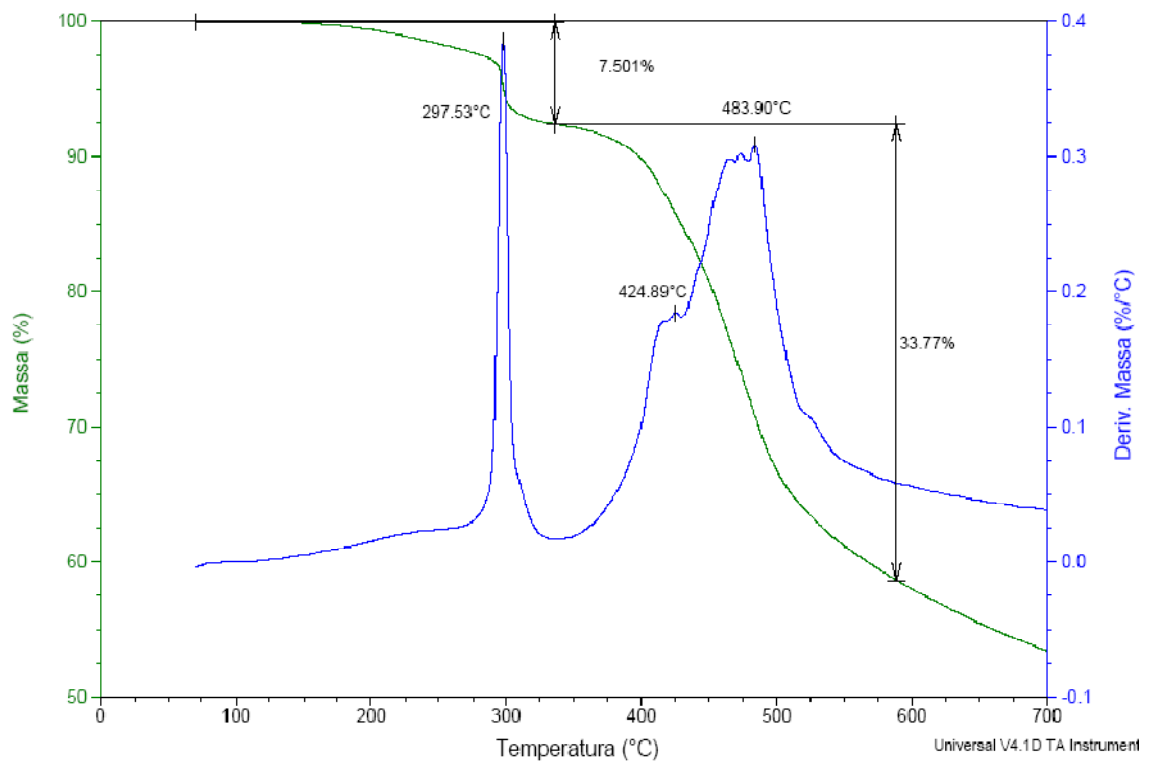
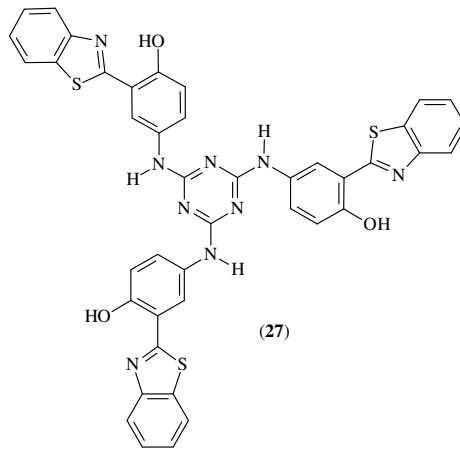
Anexo 56 - Análise termogravimétrica do derivado 24.



Anexo 57 - Análise termogravimétrica do derivado 25.



Anexo 58 - Análise termogravimétrica do derivado 26.



Anexo 59 - Análise termogravimétrica do derivado 27.