



# UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI**

**SÍNTESE DOS DERIVADOS DE FENILDIAMINA CONTENDO O MARCADOR  
FLUORESCENTE DANSILA VISANDO APLICAÇÃO COMO SONDA FLUORESCENTE E  
NA SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS E C-DOTS.**

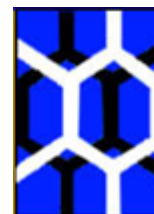
**Universidade Federal de Alagoas**

**Campus A. C. Simões  
Tabuleiro do Martins  
57072-970 - Maceió-AL**



**UFAL**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
E BIOTECNOLOGIA - PPGQB**



**IQB**

**LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI**

**SÍNTESE DOS DERIVADOS DE FENILDIAMINA CONTENDO O  
MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA VISANDO APLICAÇÃO COMO SONDA  
FLUORESCENTE E NA SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS E C-DOTS.**

**Maceió – AL**

**2019**

**LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI**

**SÍNTESE DOS DERIVADOS DE FENILDIAMINA CONTENDO O  
MARCADOR FLUORESCENTE DANSILA VISANDO APLICAÇÃO COMO SONDA  
FLUORESCENTE E NA SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS E C-DOTS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. **Dimas José da Paz Lima**

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. **Adriana Santos Ribeiro**

**Maceió - AL**

**2019**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

D249s Davi, Ledja Brittes de Oliveira.

Síntese dos derivados de fenildiamina contendo o marcador fluorescente dansila visando aplicação como sonda fluorescente e na síntese de polímeros conjugados e c-dots / Ledja Brittes de Oliveira Davi. – 2019.

[145] f. : il.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Co-orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 124-125.

Anexos: f. 126-145.

1. Fluorescência. 2. Polímeros conjugados. 3. Polímeros sintéticos. 4. Corantes fluorescentes. I. Título.

CDU: 66.095.26



# PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **LEDJA BRITTES DE OLIVEIRA DAVI**, intitulada: “**Síntese dos derivados de fenildiamina contendo marcador fluorescente dansila visando aplicação como sonda fluorescente e na síntese de polímeros conjugados e C-Dots**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 11 de março de 2019, às 14h, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

### COMISSÃO JULGADORA

*Dimas José da Paz Lima*  
Prof. Dr. Dimas José de Paz Lima  
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)

*Adriana Santos Ribeiro*  
Profa. Dra. Adriana de Santos Ribeiro  
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)

*Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa*  
Profa. Dra. Cintya D'Angeles do E. S. Barbosa  
(PPGQB/IQB/UFAL)

*Maria Ester de Sá Barreto Barros*  
Profa. Dra. Maria Ester de Sá Barreto Barros  
(PPGQB/IQB/UFAL)

*Fred Augusto Ribeiro Nogueira*  
Prof. Dr. Fred Augusto Ribeiro Nogueira  
(IFAL/Arapiraca)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Maria de Lourdes, e minha irmã, Layane Vitória, por todo seu amor, apoio e cuidado. Sem elas este trabalho não seria possível. E também ao meu Pai, Paulo Davi, que mesmo antes que eu nascesse ele já acreditava em mim.

## O Deus Que Surpreende

Quando eu acho que entendi o Teu jeito de agir  
Quando eu acho que alcancei os Teus pensamentos  
Outra vez me fazes entender, quão limitado sou  
Me mostrando o que Tu És

O Deus que surpreende, que me ensina sempre  
Que eu preciso confiar, mesmo sem compreender  
O Deus que surpreende, um dia após o outro  
E faz o sol brilhar pra mim, inédito outra vez

Quando eu penso ser meu fim, Tu tens um recomeço  
Se este vaso se quebrar, Tu o fazes novo outra vez  
E posso entender  
Quão grande é o Teu amor, por mim mais uma vez

O Deus que surpreende, que me ensina sempre  
Que eu preciso confiar, mesmo sem compreender  
O Deus que surpreende, um dia após o outro  
E faz o sol brilhar pra mim, inédito outra vez

Eu me rendo a Ti, Senhor  
Faz prevalecer o Teu querer  
Pois tudo o que eu preciso está em Ti

(Davi Sacer)

## AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, por ter me presenteado com a vida e por TUDO que tenho e sou. Obrigada Deus por ser o Deus que surpreende e me ensina sempre que *é preciso confiar mesmo sem compreender*, que faz o sol brilhar pra mim sempre inédito mais uma vez.

À minha MÃE, Maria de Lourdes!! Mainha como sou grata por tudo. Obrigada pela paciência, apoio, amor e cuidado. Te amo sem medida.

À minha IRMÃ, Layane!! Maninha, obrigada por me ajudar, me cuidar, me amar, me apoiar e por ter paciência comigo quando estou insuportável.

À minha AVÓ, muito obrigada vó por ser um exemplo de coração manso e dedicado a Deus e ao bem para com todos. Obrigada por todo amor vó.

Ao meu PAI, por mesmo não estando mais aqui, ser sempre um exemplo em minha vida.

À toda minha família, por ter de alguma forma contribuído no tempo da realização deste trabalho.

Ao Jailton Alves, por ser o melhor namorado do mundo. Obrigada por sua paciência quase sem limites, por sua ajuda em tudo, pelo apoio e amor. Ahh e por ouvir meus lamentos e choros com tanto amor.

À Sarita, minha companheira de jornada. Quão grata sou por sua presença em minha vida, uma irmã que este trabalho me trouxe. Obrigada por tornar tudo mais divertido, por compartilharmos choros e risos sem medida e por toda ajuda.

À Mariana, por sua ajuda e paciência em trabalhar juntinho de mim. Minha dupla das aminas!! Obrigada por abraçar esse trabalho e tanto contribuir.

Ao meu lindo Benzeno (Jéssika, Francielly, Saraliny, Thiago e Ricarte). Vocês fizeram leve um momento tão pesado. Obrigada por todas as boas risadas, todas as noites em claro e todos os longos dias divertidos. Orgânica sem vocês não teria graça. Da orgânica pra vida!!



Ao Professor Dimas, meu orientador! Obrigada professor por me aceitar como aluna e me dar a chance de ser orientada da melhor maneira possível. Sou grata por sua paciência e orientação.

À professora Adriana, minha coorientadora! Obrigada por toda sua atenção, orientação e pelas fotos lindas.

À professora Cintya, que chegou enviada por Deus e me adotou em seu grupo de pesquisa. Obrigada por toda ajuda, orientação e todas as ideias.

À professora Lúcia, obrigada por toda sua ajuda, seus puxões de orelha, seus conselhos e por compartilhar de seu conhecimento e sabedoria comigo.

À professora Daniela, por toda ajuda e orientação.

À professora Marília, por todo seu carinho e disposição em ajudar sempre que a procurei. Obrigada por tudo *meu bem!*

À professora Ester, por sua ajuda e contribuições.

À dupla dinâmica Jorge e Pato, por me acolherem, me ensinando e ajudando na chegada ao laboratório.

À Aryanna, por abraçar uma parte desse trabalho e de uma forma organizadíssima e paciente contribuir mais que diretamente para realização desse.

Ao Ícaro do GEAR, por sua alegria em sempre ajudar e em abraçar parte do trabalho. Obrigada pela parceria.

À Marina, por ajudar com o treinamento para uso do fluorímetro.

À Anny e Lillian, por me ensinarem os primeiros passos na eletroquímica prática e obtenção dos espectros de FTIR.

Ao Adilson, Lucas, Carol e professor Edson do NAPRMN, por toda ajuda na obtenção dos meus espectros de RMN.

Ao Paulo do LPqRN e Tati do GEAR, por me ajudarem a utilizar o FTIR.

À Cláudia do GEAR, por me ajudar com os reatores e UV-Vis.

Ao Arthur e Ana do IF, por toda ajuda e paciência em me treinar pra usar o fluorímetro.

À Dani do GCAR, por toda ajuda.

Ao Aldy, por ser uma pessoa maravilhosa, sempre pronto para ajudar. Obrigada por todas as contribuições, em nome de todo IQB.

À Luana, por me receber e ajudar no meu início no laboratório.

Ao Cristian, por toda ajuda e contribuição com esse trabalho.

A todos do LPqPNSO, por tornarem essa jornada mais leve com risadas e toda ajuda sempre, com os quais passos os meus dias.

Aos meus queridos amigos, que me fizeram sempre sorrir quando as coisas pesavam, vocês são de grande importância em minha vida.

À toda IBBE, meus irmãos em Cristo, por sempre se preocupar e por suas orações.

Muito obrigada a todos que contribuíram direta e indiretamente para realização desse trabalho.

## RESUMO

Aminas aromáticas são caracterizadas por terem em sua estrutura um ou mais sistemas aromáticos ligados ao átomo de nitrogênio, como as fenildiaminas. Estas podem sofrer reações ácido-base, alquilação, acilação, entre outras, o que permite a formação de heterocíclicos, compostos azo e fluorescentes. Dentre as diversas aminas fluorescentes, destacam-se as dansiladas, que apresentam dupla fluorescência com apenas uma excitação, devido ao fenômeno de TICT presente nessas moléculas. Diante disso, os derivados *o*, *m* e *p*-fenildiamina dansilados foram sintetizados em ótimos rendimentos a partir de uma reação de substituição nucleofílica acílica entre o cloreto de dansila e a *o*, *m* e *p*-fenildiamina. Após a caracterização por RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  e FTIR, os derivados obtidos foram submetidos a testes de emissão de fluorescência, os quais apresentaram emissão de fluorescência em diferentes solventes, tendo influência da polaridade e viscosidade desses, coerente com o esperado para moléculas dansiladas devido ao fenômeno TICT. A *o*-fenildiaminadansila foi estudada como sonda fluorescente para detecção de íons cátions metálicos em água, o qual demonstrou um potencial para sonda do tipo *on-off* para detecção de íons  $\text{Al}^{3+}$ . A *p*-fenildiaminadansila, o cloreto de dansila e a *p*-fenildiamina foram utilizados como precursores de *Carbon Dots* (C-dots) em reação hidro e solvotermal pela rota *bottom-up*. Os C-dots obtidos exibiram grupos funcionais característicos dos materiais precursores, diâmetros inferior a 6 nm, emissão dependente do comprimento de onda de excitação e apresentaram potencial para aplicação em montagem de LEDs brancos pelo sistema RGB. Os derivados *orto* e *meta* foram submetidos a polimerização eletroquímica, não sendo observada a formação de polímeros, bem como, uma sensibilidade em pH  $\sim 2$ .

**Palavras Chave:** Derivados fenildiamina, cloreto de dansila, fluorescência, sondas fluorescentes, polímeros conjugados, carbon dots.

## ABSTRACT

Aromatic amines are characterized by having in their structure one or more aromatic systems attached to the nitrogen atom, such as phenyldiamines. These may undergo acid-base reactions, alkylation, acylation, among others, which allows the formation of heterocyclic, azo and fluorescent compounds. Among the various fluorescence amines, the dansylated ones, which present double fluorescence with only one excitation, stand out due to the TICT phenomenon present in these molecules. In view of this, the dansylated *o*, *m* and *p*-phenylenediamine derivatives were synthesized in optimum yields from a nucleophilic acyclic substitution reaction between dansyl chloride and *o*, *m* and *p*-phenyldiamine. After characterization by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR, the obtained derivatives were submitted to fluorescence emission tests, which showed emission of fluorescence in different solvents, having influence of the polarity and viscosity of these, coherent with that expected for dansylated molecules due to the TICT phenomenon. The *o*-phenyldiaminadansyl was studied as a fluorescent probe for the detection of metal cations ions in water, which demonstrated a potential for *on-off* probe detection for  $\text{Al}^{3+}$  ions. The *p*-phenyldiaminadansyl, dansyl chloride and *p*-phenyldiamine were used as precursors of *Carbon Dots* (C-dots) in hydro and solvothermal reaction by the *bottom-up* route. The obtained C-dots exhibited functional groups characteristic of the precursor materials, diameters less than 6 nm, excitation wavelength dependent emission and presented the potential for application in the assembly of white LEDs by the RGB system. The *ortho* and *meta* derivatives were submitted to electrochemical polymerization, with no formation of polymers as well as a sensitivity at pH  $\sim$  2.

**Keywords:** Phenyldiamine derivatives, dansyl chloride, fluorescence, fluorescent probes, conjugated polymers, carbon dots.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

<b>Figura 1:</b> Classificação das aminas por grau de substituição.....	26
<b>Figura 2:</b> Estrutura de uma amina.....	26
<b>Figura 3:</b> Estrutura das aminas aromáticas.....	27
<b>Figura 4:</b> Estruturas de ressonância da anilina.....	28
<b>Figura 5:</b> Equilíbrio ácido-base da <i>p</i> -fenildiamina.....	29
<b>Figura 6:</b> Estruturas de ressonância da <i>o</i> -fenildiamina.....	29
<b>Figura 7:</b> Diagrama parcial de níveis de energia de Jablonski para fotoluminescência (a) e estados eletrônicos de spin (b).....	34
<b>Figura 8:</b> Transições eletrônicas e níveis de energia.....	36
<b>Figura 9:</b> Estrutura derivado de dansila e rotações possíveis.....	38
<b>Figura 10:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da <i>o</i> -PDDS.....	49
<b>Figura 11:</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C da <i>o</i> -PDDS.....	51
<b>Figura 12:</b> Espectro de FTIR da <i>o</i> -PDDS.....	53
<b>Figura 13:</b> Comportamento da a) <i>o</i> -PDDS (5), b) <i>m</i> -PDDS (6) e c) <i>p</i> -PDDS (7) quando exposto a luz UV 365 nm.....	54
<b>Figura 14:</b> Comportamento da a) <i>o</i> -PDDS (5), b) <i>m</i> -PDDS (6) e c) <i>p</i> -PDDS (7) quando exposto a luz UV 365 nm em diferentes solventes: Diclorometano, Clorofórmio, Acetonitrila, Acetona, Acetato de Etila, Éter e Hexano, respectivamente.....	56
<b>Figura 15:</b> Espectro de emissão de fluorescência da a) <i>o</i> -PDDS (5), b) <i>m</i> -PDDS (6) e c) <i>p</i> -PDDS (7) em diferentes solventes.....	58

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 1:</b> <i>o</i> -fenildiamina ancorada a diferentes marcadores fluorescentes.....	68
<b>Figura 2:</b> Espectros de excitação e emissão de fluorescência da <i>o</i> -PDDS (10 μmol L <sup>-1</sup> ) em água.....	73
<b>Figura 3:</b> Espectro dos íons avaliados (100 μmol L <sup>-1</sup> ) evidenciando supressão(a) e gráfico da sensibilidade em barras (b) da fluorescência da solução da <i>o</i> -PDDS (5) (10 μmol/L).....	74

<b>Figura 4:</b> Espectro da emissão de fluorescência da titulação do $Al^{3+}$ .....	75
<b>Figura 5:</b> Gráfico da curva de titulação do $Al^{3+}$ concentração do $Al^{3+}$ pela intensidade de fluorescência.....	76
<b>Figura 6:</b> Espectro de emissão de fluorescência de acordo com o tempo: a) Branco e b) $Al^{3+}$ .....	77
<b>Figura 7:</b> Gráfico em barras da emissão de fluorescência de acordo com o tempo.....	78
<b>Figura 8:</b> a) Espectro de emissão de fluorescência e b) Gráfico em barras do estudo de competição.....	79

### CAPÍTULO 3

<b>Figura 1:</b> Bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores e condutores com suas respectivas condutividades.....	85
<b>Figura 2:</b> Comparação energética dos orbitais moleculares: a) dos sistemas $\pi$ conjugados simples e b) das transições HOMO-LUMO.....	86
<b>Figura 3:</b> Principais polímeros conjugados estudados e aplicados.....	87
<b>Figura 4:</b> Estruturas PANi base com respectivos estados de oxidação.....	88
<b>Figura 5:</b> Propostas das estruturas das polifenildiaminas: a) poli <i>o</i> -fenildiamina, b) poli <i>p</i> -fenildiamina ambos grupos amins oxidados e c) forma escada dos derivados da polifenildiamina.....	89
<b>Figura 6:</b> Esquema de montagem da cela eletroquímica para eletropolimerização.....	92
<b>Figura 7:</b> Estruturas da <i>o</i> e <i>m</i> -PDDS (5 e 6) demonstrando sítio de polimerização em vermelho.....	93
<b>Figura 8:</b> Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de HCl $1 \text{ mol.L}^{-1}$ para: a) <i>o</i> -PDDS e b) copolímero <i>o</i> -PDDS:anilina (1:3).....	94

<b>Figura 9:</b> Comportamento da <i>o</i> -fenildiamina quando eletropolimerizada em ITO com varredura de potencial de $0 \leq E\lambda \leq 0,8$ V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> em a) pH 1 e b) pH 7.....	95
<b>Figura 10:</b> Voltamograma cíclico em ITO obtido durante a tentativa de eletropolimerização em 0,05 mol L <sup>-1</sup> de solução de HCl 1mol.L <sup>-1</sup> da <i>o</i> -fenildiamina. ....	97
<b>Figura 11:</b> Comportamento da <i>o</i> -fenildiamina quando eletropolimerizada em ITO com varredura de potencial de $0 \leq E\lambda \leq 1$ V vs. Ag/Ag <sup>+</sup> e velocidade de 50 mV/s.....	97

## CAPÍTULO 4

<b>Figura 1:</b> Diferentes métodos de síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”.....	103
<b>Figura 2:</b> Síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down” .....	104
<b>Figura 3:</b> Emissão dos <i>Carbon dots</i> .....	105
<b>Figura 4:</b> Exemplos de moléculas orgânicas precursoras de C-dots.....	105
<b>Figura 5:</b> Espectro de FTIR dos C-dots.....	114
<b>Figura 6:</b> Espectros de UV-Vis dos C-dots: a) <i>p</i> PD, b) DsCl e c) <i>p</i> PDDS.....	115
<b>Figura 7:</b> a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots <i>p</i> PD expostos a luz UV 365 nm.....	116
<b>Figura 8:</b> Espectros de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots <i>p</i> PD: a) HNO <sub>3</sub> , b) H <sub>2</sub> O e c) DMF.....	117
<b>Figura 9:</b> a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots DsCl expostos a luz UV 365 nm.....	118
<b>Figura 10:</b> Espectros de de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots DsCl: a) HNO <sub>3</sub> , b) H <sub>2</sub> O e c) DMF.....	119
<b>Figura 11:</b> a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots <i>p</i> -PDDS expostos a luz UV 365 nm.....	120
<b>Figura 12:</b> Espectros de de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots <i>p</i> -PDDS: a) HNO <sub>3</sub> , b) H <sub>2</sub> O e c) DMF.....	121

# LISTA DE TABELAS

## CAPÍTULO 1

<b>Tabela 1:</b> Propriedades físico-químicas da anilina e derivados da fenildiamina.....	28
<b>Tabela 2:</b> Pureza e origem dos reagentes e solventes utilizados.....	41
<b>Tabela 3:</b> Comprimentos de onda de excitação e emissão dos compostos avaliados por espectrofluorimetria em diferentes solventes.....	46
<b>Tabela 4:</b> Dados do espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) da <i>o</i> -PDDS (5).....	48
<b>Tabela 5:</b> Dados do espectro de RMN <sup>13</sup> C da <i>o</i> -PDDS.....	50
<b>Tabela 6:</b> Dados do espectro de FTIR da <i>o</i> -PDDS.....	52
<b>Tabela 7:</b> Dados dos solventes utilizados no estudo do efeito solvatocrômico.....	57

## CAPÍTULO 2

<b>Tabela 1:</b> Condições das análises no fluorímetro.....	70
---	----

## CAPÍTULO 3

<b>Tabela 1:</b> Condições experimentais utilizada nas tentativas de eletrodeposição da <i>o</i> -PDDS e <i>o</i> -fenildiamina em ITO.....	96
---	----

## CAPÍTULO 4

<b>Tabela 1:</b> Dados dos Histogramas (DLS) dos C-dots obtidos.....	112
<b>Tabela 2:</b> Dados do espectro de FTIR dos C-dots preparados em ácido nítrico, DMF e água.....	113



# LISTA DE ESQUEMAS

## CAPÍTULO 1

<b>Esquema 1:</b> Formação da fenildiamina: redução composto azo (a) e redução do grupo nitro (b).....	30
<b>Esquema 2:</b> Reação entre <i>o</i> -fenildiamina com diacetil para obtenção da dimetilquinoxalina.....	30
<b>Esquema 3:</b> Reação da <i>o</i> -fenildiamina com ácido nitroso.....	31
<b>Esquema 4:</b> Reação da <i>o</i> -fenildiamina com ácido orgânico.....	31
<b>Esquema 5:</b> Reação da <i>o</i> -fenildiamina para formação de sonda fluorescente.....	31
<b>Esquema 6:</b> Formação do Bismarck Brown a partir da <i>m</i> -fenildiamina.....	32
<b>Esquema 7:</b> Síntese de corantes a partir de <i>p</i> -fenildiamina.....	32
<b>Esquema 8:</b> Reação da <i>p</i> -fenildiamina com derivado de ciano.....	33
<b>Esquema 9:</b> Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para $\text{Cu}^{2+}$ .....	38
<b>Esquema 10:</b> Síntese de Aminas dansiladas como sensores seletivos para $\text{Hg}^{2+}$ .....	39
<b>Esquema 11:</b> Retrossíntese dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila ( <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5,6 e 7).....	47
<b>Esquema 12:</b> Síntese dos derivado <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS.....	47

## CAPÍTULO 2

<b>Esquema 1:</b> Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para $\text{Fe}^{3+}$ .....	67
<b>Esquema 2:</b> Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para $\text{Hg}^{2+}$ .....	67
<b>Esquema 3:</b> <i>o</i> -fenildiamina dansilado usado para detecção de peróxido de nitrito.....	68
<b>Esquema 4:</b> Proposta de mecanismo do comportamento da <i>o</i> -PDDS (5) na presença de íons metálicos.....	72

## CAPÍTULO 4

<b>Esquema 1:</b> Estrutura C-dots com grupos funcionais na superfície.....	104
<b>Esquema 2:</b> C-dots de derivados de fenildiaminas.....	106
<b>Esquema 3:</b> C-dots funcionalizados com boro.....	106
<b>Esquema 4:</b> C-dots funcionalizados com fósforo.....	107
<b>Esquema 5:</b> Síntese de p-fenildiaminadansila e preparo dos C-dots.....	111

## LISTA DE SIGLAS

°C – Graus Celsius

APTS – Ácido *p*-toluenossulfônico

ATR - reflexão total atenuada

BC - banda de condução

BV - banda de valência

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

C-dots – *Carbon Dots*

CH - Carbono monohidrogenado

CH<sub>2</sub> - Carbono dihidrogenado

CH<sub>3</sub> – Carbono trihidrogenado

cm – Centímetro

DLS - Técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico

DsCl - Cloreto de dansila

E - Potencial

EB - esmeraldina

E<sub>g</sub> – Energia de *Gap*

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

HOMO – orbital preenchido de mais alta energia

IQB - Instituto de Química e Biotecnologia

ITO - *indium Tin Oxide*

LE – excitação local

LEB - leucoesmeraldina

LPqPNSO - Laboratório de Pesquisa Química em Produtos Naturais e Síntese Orgânica

LUMO – para o orbital vazio de mais baixa energia

mg - Miligrama

MHz - Megahertz

mL - Mililitro

NAPRMN - Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear

nm - nanômetro

*o, m e p*- PD – *orto, meta e para*-fenildiamina

*o, m e p*- PDDS – *orto, meta e para*-fenildiaminadansila

OLEDs – Diodos Emissores de Luz Orgânico

P.A. – Para Análise

PAni - polianilina

PNB - pernigranilina

ppm – Partes por milhão

RMN <sup>13</sup>C - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN <sup>1</sup>H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

S – singleto

S<sub>0</sub> – estado fundamental

*slit* - janela de excitação

T – tripleto

TICT - Transferência de Carga Intramolecular Torcida

TMS - Tetrametilsilano

UFAL - Universidade Federal de Alagoas

UV – Ultravioleta

UV-Vis - Espectrometria de Absorção

V - Volts

$\nu_{as}$  - Estiramentos assimétricos

VC - Voltametria cíclica

$\nu_S$  - Estiramentos simétricos

$\delta$  - deslocamento químico

$\lambda_{em}$  - Comprimento de onda de emissão

$\lambda_{em}$  - Comprimento de onda de excitação

$\mu$ L - Microlitro

v - velocidade de varredura

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	22
2. OBJETIVO .....	24
2.1. Geral .....	24

## CAPÍTULO 1

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
1.1. Aminas.....	26
1.1.1. Aminas Aromáticas: Derivados de fenildiamina .....	27
1.2. O fenômeno de fluorescência.....	33
2. OBJETIVO .....	40
3. METODOLOGIA .....	41
3.1. Reagentes e Solventes.....	41
3.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna .....	42
3.3. Métodos Espectroscópicos .....	43
3.4. Síntese da <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila ( <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5, 6 e 7) .....	43
3.5. Análise de emissão de fluorescência em diferentes solventes (Efeito de Solvatocromismo).....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
4.1. Planejamento sintético para obtenção dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila ( <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5, 6 e 7) .....	47
4.2. Caracterização dos derivados <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -fenildiaminadansila ( <i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -PDDS) (5,6 e 7) 48	
4.2.1. Caracterização do <i>o</i> -fenildiaminadansila (5) .....	48
4.3. Análise de emissão de fluorescência em diferentes solventes (Efeito de Solvatocromismo).....	54
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61

## CAPÍTULO 2

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	66
1.1. Sondas Luminescentes .....	66
2. OBJETIVO .....	69
3. METODOLOGIA .....	70

3.1.	Métodos Espectroscópicos .....	70
3.2.	Estudo preliminar do desempenho da <i>o</i> -PDDS (5) como sonda fluorescente para íons metálicos .....	70
3.3.	Desempenho da <i>o</i> -PDDS (5) como sonda fluorescente para detecção de Al <sup>3+</sup> .....	70
3.4.	Estudo cinético da fluorescência da <i>o</i> -PDDS (5) e da mesma na presença do Al <sup>3+</sup> 71	
3.5.	Análise da fluorescência da <i>o</i> -PDDS (5) com o efeito de competição do íon Al <sup>3+</sup> frente a outros íons 3+ .....	71
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	72
4.1.	Estudo preliminar do desempenho da <i>o</i> -PDDS (5) como sonda fluorescente para íons metálicos .....	72
4.2.	Desempenho da <i>o</i> -PDDS (5) como sonda fluorescente para detecção de Al <sup>3+</sup> .....	75
4.3.	Estudo cinético da fluorescência da <i>o</i> -PDDS (5) e da mesma na presença do Al <sup>3+</sup> 76	
4.4.	Análise da fluorescência da <i>o</i> -PDDS (5) com o efeito de competição do íon Al <sup>3+</sup> frente a outros íons 3+ .....	78
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	80
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

### CAPÍTULO 3

1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	84
1.1.	Polímeros Conjugados .....	84
2.	OBJETIVO .....	90
3.	METODOLOGIA .....	91
3.1.	Estudo eletroquímico dos derivados <i>o</i> -PDDS (5) e <i>m</i> -PDDS (6) .....	91
3.1.1.	Limpeza dos ITOs .....	91
3.1.2.	Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo .....	91
3.1.3.	Montagem da cela eletroquímica e tentativa de eletropolimerização .....	91
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	93
4.1.	Estudo eletroquímico dos derivados <i>o</i> -PDDS (5) e <i>m</i> -PDDS (6) .....	93
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	99
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100

### CAPÍTULO 4

1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	103
----	-----------------------------	-----

1.1. <i>Carbon Dots (C-dots)</i> .....	103
2. OBJETIVO .....	108
3. METODOLOGIA .....	109
3.1. Métodos Espectroscópicos .....	109
3.2. Análise DLS (espalhamento de luz dinâmico) .....	109
3.3. Síntese dos Carbon dots (C-dots) a partir da <i>p</i> -PDDS (7) e seus precursores. ..	109
3.3.1. Síntese dos C-dots em ácido nítrico .....	109
3.3.2. Síntese dos C-dots em Dimetilformamida e em água .....	110
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	111
4.1. Síntese e caracterização dos C-dots a partir da <i>p</i> -PDDS (7) e seus precursores. 111	
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	123
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	124
ANEXOS .....	126

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Aminas aromáticas (arilaminas) são caracterizadas por terem em sua estrutura um ou mais sistemas aromáticos ligados ao átomo de nitrogênio e variam de simples como a anilina até anéis aromáticos conjugados e heterocíclicos (PINHEIRO et al., 2004). O par isolado das arilaminas é deslocado por ressonância com o anel aromático, o que as tornam altamente reativas em reações de substituição eletrofílica aromática principalmente nas posições *orto* e *para* onde a densidade eletrônica é maior (CAREY, 2011; SMITH et al., 1969).

Em relação a reatividade das fenildiaminas, estas podem sofrer reações ácido-base, alquilação, acilação, entre outras, o que permite a formação de heterocíclicos, compostos azo e fluorescentes. Dentre as diversas aminas fluorescentes, destacam-se as dansiladas, que apresentam dupla fluorescência com apenas uma excitação, sendo a primeira em menores comprimentos devido à excitação local e a segunda devido ao fenômeno chamado de Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT) em maiores comprimentos, deslocando para o vermelho. Estas apresentam propriedades físico-químicas de suma importância para aplicação em diversas áreas da indústria, desde biológica como marcadores fluorescentes (WANG et al., 2013 e 2017), assim como na área tecnológica na obtenção de polímeros fluorescentes (LU et al., 2014) e na área ambiental como sondas quimioluminescentes na detecção de íons (YANG et al., 2013; ZHOU et al., 2017).

O estudo na detecção de íons metálicos vem recebendo atenção nos últimos anos, em especial os cátions bivalentes e trivalentes devido seus impactos ao meio ambiente e a saúde. As sondas fluorescentes são moléculas que quando inseridas em um sistema permite obter informações a respeito deste, através de mudanças em sua estrutura influenciando sua emissão de fluorescência. Por serem altamente sensíveis, rápidas e não destrutivas *in vivo* são utilizadas para detecção de íons metálicos, porém apresentam sensibilidade a mudanças bruscas de pH e podem apresentar resultados cruzados para determinados íons, sendo necessários ainda estudos mais profundos para aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas sondas mais seletivas (FERNÁNDEZ, 2014; KAUFMAN et al., 2005).

Uma das alternativas para sondas fluorescentes mais específicas são as nanopartículas de carbono (C-dots). Os *carbon dots* são nanopartículas de carbonos



fluorescentes que foram descobertas acidentalmente por Xu et al., em 2004, durante a purificação eletrosférica de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) através de descarga em arco. Desde então, vêm chamando atenção por suas propriedades de alta luminescência, de serem quimicamente inertes, baixo custo, abundância de matéria-prima, excelente biocompatibilidade e suas diversas aplicações como sondas luminescentes e polímeros fluorescentes (WU et al., 2017). As rotas sintéticas são classificadas de acordo com a fonte de carbono em “*top-down*” e “*bottom-up*”. A rota “*top-down*” decompõe macro-carbono em nanopartículas, já a rota “*bottom-up*” cria quimicamente os C-dots por reações de automontagem moleculares de vários reagentes pequenos, tratando-se de uma síntese mais controlada. Diversas moléculas orgânicas vêm sendo utilizadas para síntese de C-dots, dentre elas os derivados de fenildiaminas que foram decompostos a nanopartículas por hidro e solvotermal em diversos estudos, com aplicação em sondas fluorescentes (CHANG et al., 2014; SONG et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

Uma outra aplicação de aminas fluorescentes é na obtenção de polímeros conjugados com propriedades luminescentes, que também podem ser aplicados como sondas. Esses são materiais de cadeias longas com ligações simples e duplas alternadas, que ao sofrerem reação redox apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais, além de possuírem as boas propriedades mecânicas e bom processamento dos polímeros não conjugados. As ligações  $\pi$  conjugadas permitem a mobilidade dos elétrons  $\pi$ , por isso são ditos como materiais condutores. As fenildiaminas são utilizadas como precursores dos polímeros, que devido a presença de dois grupos amino em sua estrutura, torna possível a inserção de marcadores fluorescentes em um grupo amino, corantes azo, entre outros, deixando livre o outro grupo amino como sítio de polimerização, possibilitando a síntese de novos polímeros com diferentes propriedades como fluorescência e eletrocromismo para diversas aplicações como dispositivos eletrocromáticos, sondas fluorescentes e OLEDs (LI et al., 2002; PALMISANO, 2003; SAYYAH et al., 2008; STEJSKAL, 2015).

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. Geral**

Síntese dos derivados de fenildiamina contendo o marcador fluorescente dansila para aplicação como sonda fluorescente e na síntese de polímeros conjugados e C-dots.

# **CAPÍTULO 1**

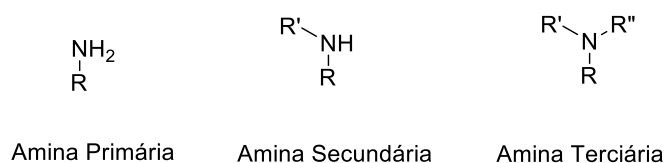
**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
SOLVATOCROMISMO DOS DERIVADOS DE  
FENILDIAMINA DANSILADOS.**

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Aminas

Aminas são compostos orgânicos que derivam da amônia ( $\text{NH}_3$ ) através da substituição dos átomos de hidrogênios por alquila ou arila. Podem ser classificadas de acordo com o grau de substituição em aminas primárias, secundárias e terciárias, quando um, dois ou os três hidrogênios são substituídos, respectivamente (Figura 1) (SANTOS, 2008; NEDER E LEAL FILHO, 2006).

**Figura 1:** Classificação das aminas por grau de substituição

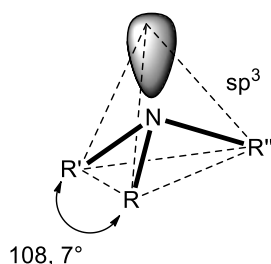


Fonte: Adaptado de BRUCE, 2006

A geometria das aminas é piramidal trigonal, semelhante à da amônia, com os três grupos substituintes e o par de elétrons não compartilhado localizados nos vértices, com ângulos de ligação  $\text{R}'\text{-N-R}''$  de aproximadamente  $108,7^\circ$ , e uma hibridização  $sp^3$  do nitrogênio, o que significa que o par de elétrons não compartilhado também ocupa um orbital  $sp^3$  (Figura 2) (SANTOS, 2007; SOLOMONS, 2001).

**Figura 2:** Estrutura de uma amina

Piramidal Trigonal



Fonte: Adaptado de SOLOMONS, 2001

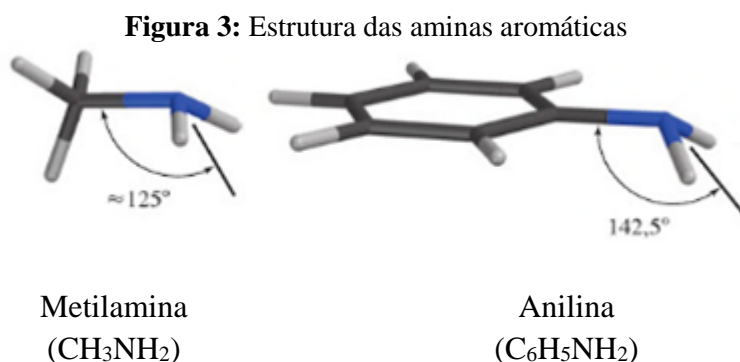
As aminas também podem formar ligações de hidrogênio, porém o átomo de nitrogênio é menos eletronegativo que o de oxigênio presente em álcool, então as ligações N-H são menos polares que as de O-H. Dessa forma, as aminas formam ligações de hidrogênio mais fracas e portanto possuem ponto de ebulição mais baixos que os álcoois

com massa molecular próxima (SANTOS, 2008). Ao comparar aminas de mesma massa molecular é observado que aquelas com menor grau de substituição apresentam maior ponto de ebulição devido a formação da ligação de hidrogênio (BRUICE, 2006).

### 1.1.1. Aminas Aromáticas: Derivados de fenildiamina

Aminas aromáticas (arilaminas) são caracterizadas por terem em sua estrutura um ou mais sistemas aromáticos ligados ao átomo de nitrogênio e são classificadas de acordo com o grau de substituição do átomo de nitrogênio, assim como as alquilaminas (SMITH et al., 1969). Em relação a sua estrutura molecular variam de simples como a anilina até anéis aromáticos conjugados e heterocíclicos (PINHEIRO et al., 2004).

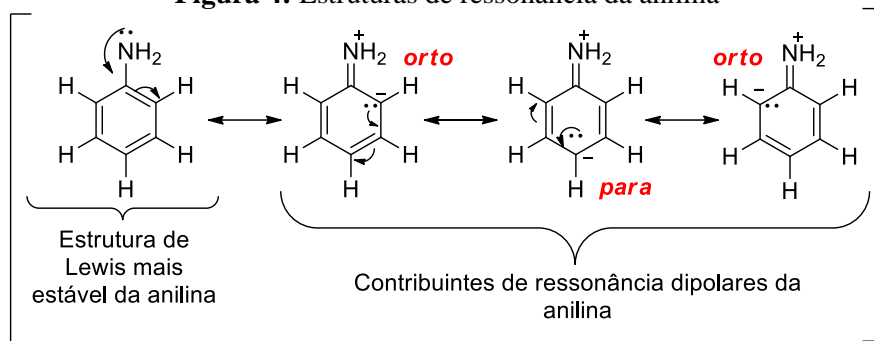
Da mesma forma que as aminas alifáticas, o átomo de nitrogênio das arilaminas apresenta uma hibridização  $sp^3$  com geometria pirâmide trigonal. Entretanto, é observada uma pirâmide menor de ângulo de  $142,5^\circ$ , referente ao ângulo entre a ligação carbono-nitrogênio e a bissetriz do ângulo H–N–H, devido a hibridização do nitrogênio que varia entre  $sp^2$  e  $sp^3$  (Figura 3) (CAREY, 2011).



Fonte: CAREY, 2011

O par isolado das arilaminas, como na anilina e os derivados de fenildiaminas, são deslocados por ressonância com o anel aromático (Figura 4). Por isso, o nitrogênio adota uma hibridização entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , o que explica o ângulo de  $142,5^\circ$ . Em decorrência dessa deslocalização eletrônica, as aminas aromáticas são altamente reativas em reações de substituição eletrofílica aromática principalmente nas posições *orto* e *para* onde a densidade eletrônica é maior (CAREY, 2011; SMITH et al., 1969).

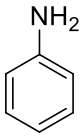
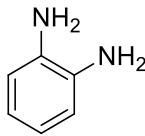
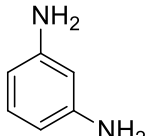
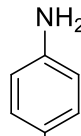
**Figura 4:** Estruturas de ressonância da anilina



Fonte: Adaptado de CAREY, 2011

De forma geral, as amins aromáticas são facilmente oxidadas pelo ar, pouco solúveis em água e solventes polares, e de alto ponto de ebulição (CAREY, 2011; PINHEIRO et al., 2004). A anilina é um líquido em temperatura ambiente, já os seus derivados, as fenildiaminas, são sólidos (Tabela 1) (SANTOS, 2008; CAREY, 2011; GINSBURG, 1967).

**Tabela 1:** Propriedades físico-químicas da anilina e derivados da fenildiamina.

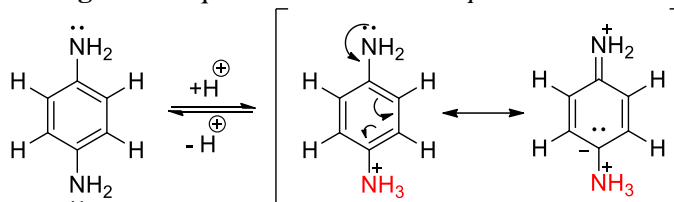
Molécula				
pKa	4,60	4,46	5,10	6,20
Solubilidade (g/100mL água)	3,00	3,93	42,9	3,10
Ponto de Fusão (°C)	-6	100	64	138
Ponto de Ebulição (°C)	184	256	282	267

Fonte: Adaptado de CAREY, 2007; GINSBURG, 1967

Como evidenciado na Tabela 1, a *m*-fenildiamina apresenta o maior ponto de ebulição, devido à formação de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, o que acarreta também numa maior solubilidade em solventes polares próticos. Além disso, a *m*-fenildiamina possui um pKa de 5,1, o que a torna uma base intermediária entre a *o* e *p*-fenildiamina (CAREY, 2007; SMITH et al., 1969; STEJSKAL, 2015).

A *p*-fenildiamina possui um forte efeito indutivo doador de elétron, o que explica sua maior basicidade, uma vez que a carga positiva do átomo de nitrogênio é estabilizada pela doação do par de elétrons isolado do outro grupo amina, o que favorece sua protonação (Figura 5). Ademais, não é possível a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, sendo observadas apenas ligações de hidrogênio intermoleculares o que ocasiona no menor ponto de ebulição que o derivado *meta*, porém, maior que o derivado *orto*, o qual faz ligações de hidrogênio intramoleculares. As fortes interações intermoleculares e  $\pi$  *stacking* do derivado *para*, ocasionam no arranjo estrutural mais simétrico, o que leva ao empacotamento das moléculas, justificando o seu maior ponto de fusão, em relação ao *orto* e *meta* (GINSBURG, 1967; SMITH et al., 1969; STEJSKAL, 2015).

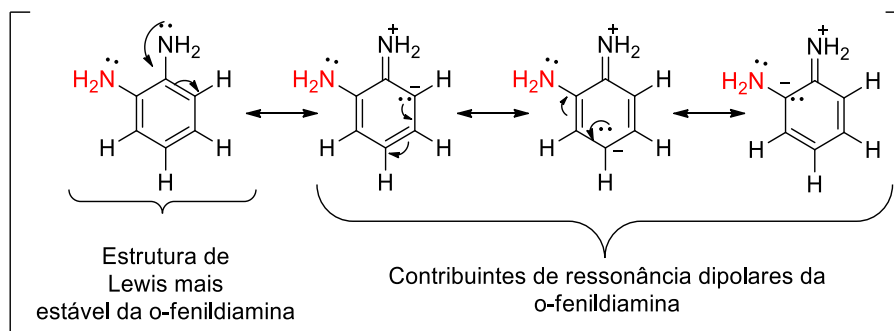
**Figura 5:** Equilíbrio ácido-base da *p*-fenildiamina



Fonte: Adaptado de SMITH et al., 1969

Para a *o*-fenildiamina é observado o “efeito *orto*”, que não leva à estabilização esperada por ressonância, como evidenciada na *p*-fenildiamina, pois devido aos grupos amina estarem muito próximo torna efeito indutivo mais significativo, bem como impedimentos estéricos (Figura 6) (GINSBURG, 1967; SMITH et al., 1969; STEJSKAL, 2015).

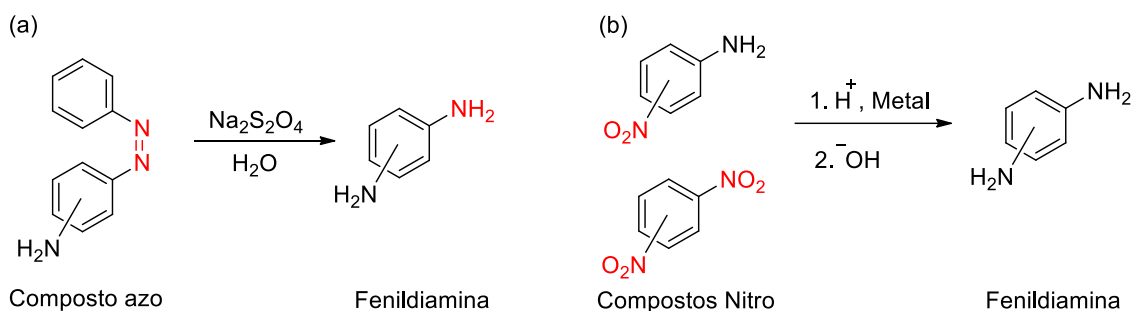
**Figura 6:** Estruturas de ressonância da *o*-fenildiamina



Fonte: Adaptado de CAREY, 2011

As aminas aromáticas podem ser obtidas por reação de alquilação de azida e aminação redutiva de amidas e nitrilas. Por outro lado, os derivados de fenildiamina podem ser sintetizados por redução de compostos nitro ou azo (Esquema 1) (AZBAR et al., 2004; GINSBURG, 1967).

**Esquema 1:** Formação da fenildiamina: redução composto azo (a) e redução do grupo nitro (b)

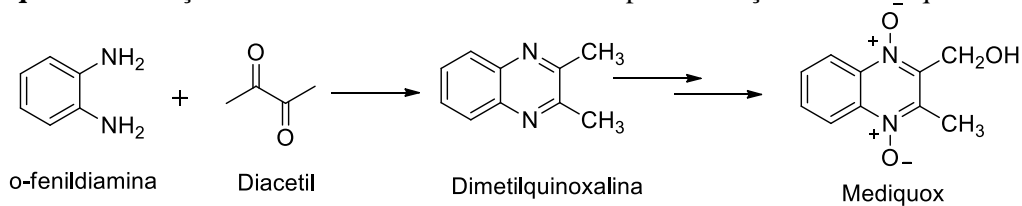


Fonte: Adaptado de SMITH et al., 1969

### 1.1.1.1. Reações das fenildiaminas

Em relação a reatividade das fenildiaminas, estas podem sofrer reações ácido-base, alquilação, acilação, entre outras. No caso da *o*-fenildiamina devido os grupos NH<sub>2</sub> serem vicinais é possível a formação de sistemas heterocíclicos, como por exemplo as quinoxalinas, usadas nas indústrias farmacêutica como precursor de medicamentos (Esquema 2) (SMITH et al., 1969; STEJSKAL, 2015; ROSWELL, 1970, apud BEYER E WALTER, 1987;).

**Esquema 2:** Reação entre *o*-fenildiamina com diacetil para obtenção da dimetilquinoxalina

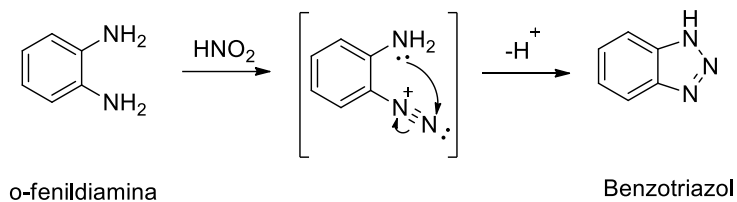


Fonte: Adaptado de BEYER E WALTER, 1987

A *o*-fenildiamina também leva à formação de benzotriazol a partir da reação com ácido nitroso levando ao intermediário monodiazônio o qual sofre acoplamento intramolecular conduzindo ao triazol (Esquema 3) (BEYER E WALTER, 1987; PLATER et al, 2001; SMITH et al., 1969).



**Esquema 3:** Reação da *o*-fenildiamina com ácido nitroso



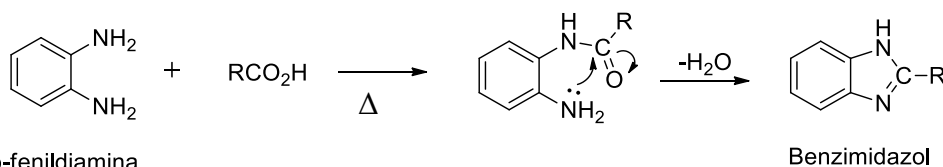
*o*-fenildiamina

Benzotriazol

Fonte: Adaptado de SMITH et al., 1969

Já a reação da *o*-fenildiamina com ácidos carboxílicos sob aquecimento leva à formação de benzimidazol (Esquema 4). Esses compostos com anéis triazol e diazol são importantes para indústria fungicida (BEYER E WALTER, 1987; PLATER et al, 2001; SMITH et al., 1969).

**Esquema 4:** Reação da *o*-fenildiamina com ácido orgânico



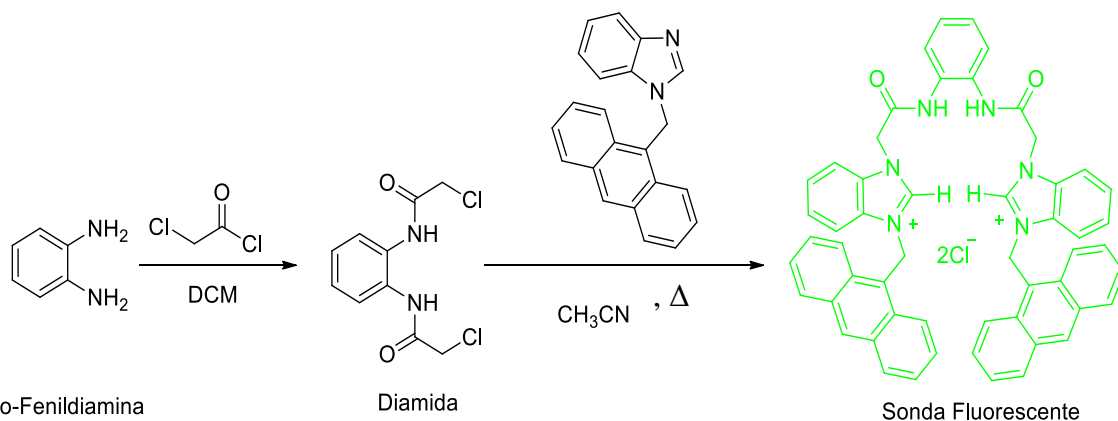
*o*-fenildiamina

Benzimidazol

Fonte: Adaptado de SMITH et al., 1969

Uma das aplicações da *o*-fenildiamina é a formação de sondas fluorescentes a partir da sua reação com cloreto de cloroacetila levando a diamida, que por sua vez ao reagir com o benzimidazolantraceno conduz à formação do composto fluorescente usado como quimiossensor seletivo para di-hidrogenofosfato (Esquema 5) (GHOSH et al., 2009).

**Esquema 5:** Reação da *o*-fenildiamina para formação de sonda fluorescente



*o*-Fenildiamina

Diamida

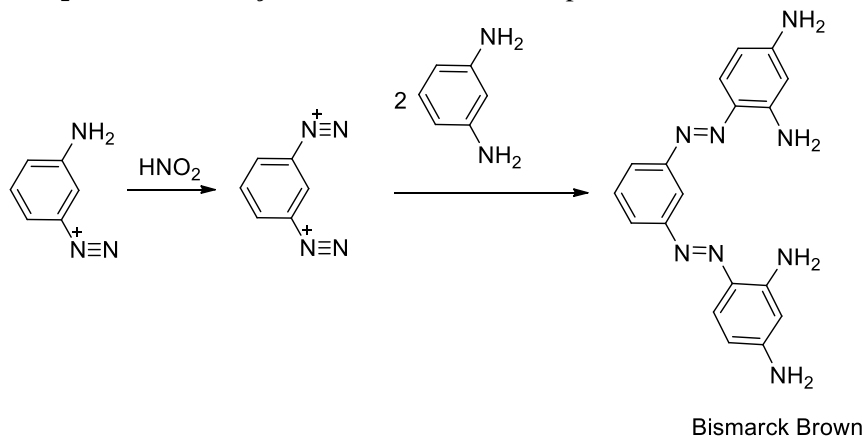
Sonda Fluorescente

Fonte: Adaptado de GHOSH et al., 2009

Em contrapartida os derivados *m* e *p*-fenildiamina não sofrem ciclizações facilmente, uma vez que não possuem os grupos amino vicinais. Porém, a *m*-fenildiamina reage de forma especial através da reação de diazotização na presença de nitrito de sódio e

ácido clorídrico levando à formação de bisdiazônio o qual por acoplamento intramolecular conduz ao corante Bismarck Brown, um sólido de coloração castanho (Esquema 6) (SMITH et al., 1969).

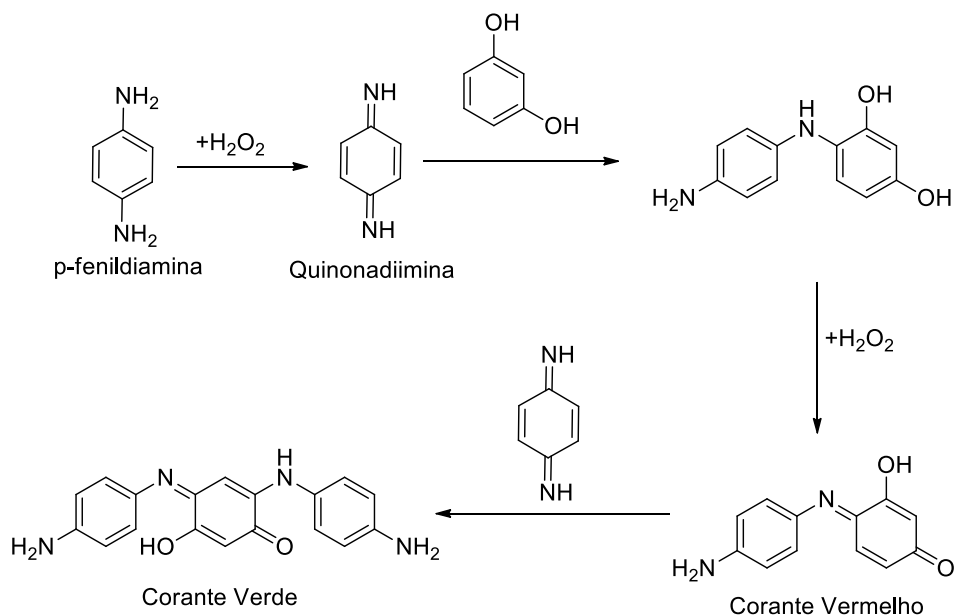
**Esquema 6:** Formação do Bismarck Brown a partir da *m*-fenildiamina



Fonte: Adaptado de SMITH et al., 1969

A *p*-fenildiamina também leva à formação de corantes ao reagir com o *m*-fenildiolo na presença de peróxido de hidrogênio (Esquema 7) (XU et al., 2017; ZANONI et al., 2014).

**Esquema 7:** Síntese de corantes a partir de *p*-fenildiamina

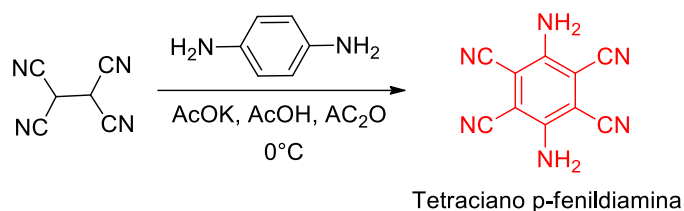


Fonte: Adaptado de ZANONI et al., 2014

A *p*-fenildiamina reage com derivados de ciano para formar compostos altamente fluorescentes, de modo que quanto mais grupos CN houver em sua estrutura maior sua emissão de fluorescência (Esquema 8). Esses compostos são de grande interesse na preparação de polímeros fluorescentes com aplicação em OLEDs (Diodos Emissores de

Luz Orgânico), células voltaicas, e sondas luminescentes (ANGULO et al., 2008; ZAHID et al., 2011).

**Esquema 8:** Reação da *p*-fenildiamina com derivado de ciano



Fonte: Adaptado de ANGULO et al., 2008

Em virtude das fenildiaminas levarem à formação de heterocíclicos, compostos azo e fluorescentes entre outros, estes apresentam propriedades físico-químicas de suma importância para aplicação em diversas áreas da indústria, desde biológica como marcadores fluorescentes (WANG et al., 2013 e 2017), assim como na área tecnológica na obtenção de polímeros fluorescentes (LU et al., 2014) e na área ambiental como sondas quimioluminescentes na detecção de íons (YANG et al., 2013; ZHOU et al., 2017).

## 1.2. O fenômeno de fluorescência

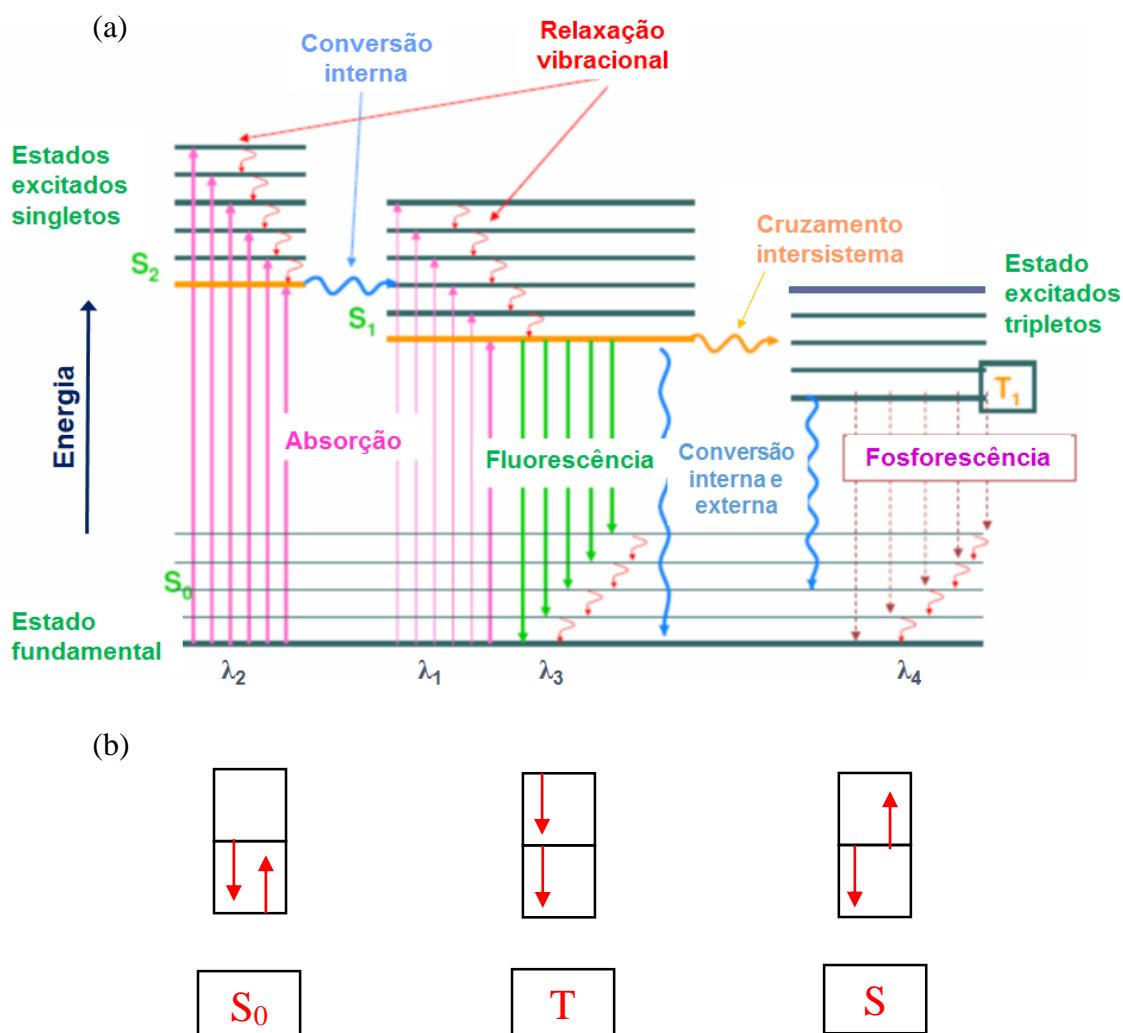
O fenômeno de fluorescência foi relato pela primeira vez no século XVII pelo botânico espanhol Nicolás Monardes ao observar uma coloração azul diferente numa infusão medicinal na madeira conhecida como "*lignum nephriticum*". Em 1852, George Gabriel Stokes introduziu o termo fluorescência para o fenômeno de emissão de luz após visualizar luminescência azul no mineral fluorita e em 1933 foi publicado o chamado diagrama de Jablonski, que esquematiza os possíveis mecanismos moleculares que podem ocorrer entre o estado fundamental e excitado (Figura 7) (ACUNA et al. 2008; FERNÁNDEZ, 2014; REZENDE, 2016).

O fenômeno de luminescência pode ocorrer por diversas formas de excitação, como por estímulo elétrico (eletroluminescência), por injeção de fótons (fotoluminescência) ou por processo biológico (bioluminescência). A fluorescência e a fosforescência são fenômenos fotoluminescentes, uma vez que ambos atingem os estados excitados pela absorção de radiação eletromagnética ultravioleta e relaxamento ao estado fundamental por liberação de energia em forma de fótons (CORRÊA, 2017; REZENDE, 2016). O relaxamento ocorre por diversos mecanismos, sendo os mais importantes a relaxação não-radioativa por estados vibracionais, os fenômenos da fluorescência e da

fosforescência são demonstrados no diagrama de energia parcial de Jablonski (Figura 7.a) (ALMEIDA, 2016; ELISEEVA et al., 2011).

A fluorescência se diferencia da fosforescência pela natureza dos seus estados excitados, em que a fluorescência tem o estado excitado singlete (S) onde ocorre a transição entre spins de mesma multiplicidade Singlete  $\rightarrow$  Singlete com velocidade mais alta para retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ). A fosforescência, por sua vez, tem o estado excitado tripleto (T), com spin de mesma orientação do estado fundamental, devido a isso o retorno do elétron pela transição Tripleto  $\rightarrow$  Singlete é proibida pela regra de Hund, sendo então mais lento (Figura 7.b) (KALAYNI et al., 2012; SKOOG et al., 2009).

**Figura 7:** Diagrama parcial de níveis de energia de Jablonski para fotoluminescência (a) e estados eletrônicos de spin (b)



Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2016 e SKOOG et al., 2009

O número possível de estados eletrônicos de transição é dado pela equação  $2S+1$ , denominada multiplicidade de spin, que determina o nome dos estados eletrônicos do

acoplamento spin-spin, sendo  $S$  a soma dos spins dos elétrons. O estado singleto é o mais comum para moléculas orgânicas no estado fundamental, tem multiplicidade igual a um e todos os elétrons ocupando o menor nível energético com spins opostos no estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ), que são as linhas azuis horizontais na parte inferior do diagrama da Figura 7 (KIDO et al., 2002; SHRIVER e ATKINS, 2008; SKOOG et al., 2009).

Pelo diagrama da Figura 7, observa-se que quando a molécula absorve energia eletromagnética em forma de fóton (setas rosas), vai do estado singleto não excitado ( $S_0$ ) para um dos níveis vibracionais de singleto excitado ( $S_1$  ou  $S_2$ ) numa velocidade da ordem de  $10^{-15}$  segundos. Posteriormente, passa para um nível vibracional de mais baixa energia do estado  $S_1$  (linha horizontal amarela do diagrama) através de relaxação vibracional (setas sinuosas vermelhas) e conversão interna (setas sinuosas azuis) que ocorre numa velocidade da ordem de  $10^{-12}$  segundos. Nesse nível ocorre a emissão de fluorescência (seta verdes) com o relaxamento até o estado singleto não excitado liberando energia em forma de luz, que segue com velocidade na ordem de nanosegundos ( $10^{-9}$  s) (FERNÁNDEZ, 2014; KALAYNI et al., 2012; KIDO et al., 2002; REZENDE, 2016).

O estado tripleto tem multiplicidade de spin igual a 3, com os elétrons do estado de mais alta energia com os spins desemparelhados. No nível vibracional de menor energia do estado  $S_1$  é possível ocorrer transições não-radioativas entre estados vibracionais de mesma energia, porém, de multiplicidades distintas, como do estado  $S_1$  para o estado tripleto excitado ( $T_1$ ). Essas transições são denominadas cruzamentos intersistemas (seta sinuosa amarela do diagrama) e ocorrem numa velocidade na ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  segundos competindo com a fluorescência e conversão interna. As transições proibidas ocorrem devido ao acoplamento spin-orbital, tornando possível a fosforescência (setas pontilhadas vinho), que ocorre numa velocidade na ordem de  $10^{-3}$  segundos, mais lenta que a fluorescência devido à inversão de spin dos elétrons necessária para se adequar à regra de Hund, uma vez que no estado tripleto excitado se encontra com mesmo spin do estado fundamental  $S_0$  (ALMEIDA, 2016; CORRÊA, 2017; FERNÁNDEZ, 2014; LAKOWICZ, 2006; REZENDE, 2016; SHRIVER e ATKINS, 2008;).

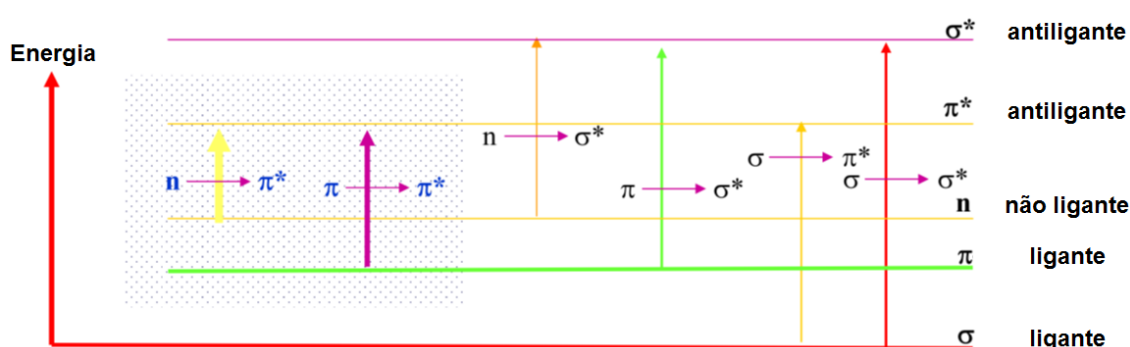
Os mecanismos de relaxação de uma molécula são competitivos, de modo que o caminho mais favorecido para o estado fundamental é aquele que minimiza o tempo de vida do estado excitado. Os mecanismos mais rápidos são os permitidos entre níveis de mesma multiplicidade de spins, mesmo que sejam não-radioativos ocorrem em

preferência e a fluorescência ocorre em menor intensidade ou não ocorre (ALMEIDA, 2016; FERNÁNDEZ, 2014).

A absorção de radiação eletromagnética necessária para excitação eletrônica pode ocorrer por diferentes transições, que podem ser proibidas quando envolvem mudanças do número quântico de spin ou permitidas entre níveis de mesmo spin. As transições ocorrem de um orbital preenchido para um orbital vazio, sendo mais comum do orbital preenchido de mais alta energia (HOMO) para o orbital vazio de mais baixa energia (LUMO) (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2016).

Na Figura 8 é observado que os elétrons  $\sigma$  são mais estáveis com menor energia, sendo necessária uma maior energia para excitá-los ao orbital  $\pi$ , correspondendo à faixa de UV distante da normalmente usada nos espectrofotômetros (185 a 900 nm). Dessa forma, são os elétrons  $n$  e  $\pi$  do estado fundamental que aparecem no UV próximo, sendo as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  de menor energia e as mais importantes. A transição  $n \rightarrow \pi^*$  ocorre quando um par de elétrons não-ligante recebe energia e vai para um nível de mais alta energia  $\pi$  anti-ligante, a mesma é observada em compostos com oxigênio, enxofre, nitrogênio ou halogênios. Por outro lado, a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  ocorre em sistemas aromáticos e compostos insaturados, de maneira que quanto maior a extensão do sistema conjugado, menor será a energia necessária para ocorrer a transição e maiores os comprimentos de onda da banda de absorção, o que é bastante observado em sistemas conjugados (polienos, polímeros conjugados) e em sistemas cíclicos conjugados (compostos aromáticos) (ALMEIDA, 2016; KALAYNI et al., 2012; KIDO et al., 2002; SILVA, 2016).

**Figura 8:** Transições eletrônicas e níveis de energia



Fonte: PAVIA et al., 2010, apud ALMEIDA, 2016

Diversos fatores afetam a emissão de fluorescência de uma molécula, como suas características estruturais ou o meio em que estão dissolvidas. A natureza do solvente está diretamente ligada a emissão de fluorescência, o que caracteriza o conhecido efeito

solvatocrômico. O solvente induz uma relaxação ao ter suas moléculas reorganizadas causando uma estabilização do estado excitado e assim diminuindo a energia do sistema. Em solventes polares esse efeito é mais pronunciado, sendo então o efeito do solvatocromismo aplicado, principalmente, no estudo da polaridade de macromoléculas (ALMEIDA, 2016; ELISEEVA et al., 2011; FERNÁNDEZ, 2014).

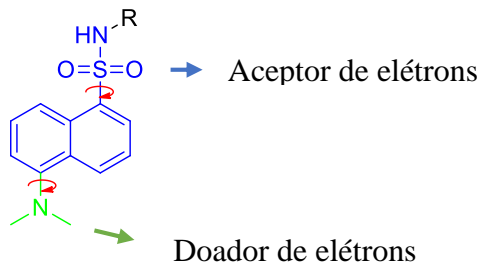
O deslocamento Stokes é caracterizado como a condução da banda de fluorescência para frequências mais baixas, maiores comprimentos de onda quando comparados com a banda de absorção. Caso não haja mudança na geometria molecular entre os estados envolvidos na transição é esperado que ocorra sobreposição entre as bandas de absorção e de fluorescência. Porém, o deslocamento Stokes diz que a luz emitida apresenta comprimentos de onda maior do que a energia absorvida, sendo possível então analisar as alterações de geometria com a excitação. Os hidrocarboneto aromáticos são muito rígidos e não sofrem alterações geométricas significativas com a excitação, devido a isso apresentam espectros sobreponíveis (ALMEIDA, 2016; LAKOWICZ, 2006).

Alguns fatores podem ocasionar uma supressão de fluorescência, efeito conhecido por “quenching” de fluorescência, que pode ocorrer por colisões entre a molécula fluorescente e um analito (quenching dinâmico) ou por complexação entre o analito e a molécula (quenching estático). O quenching dinâmico resulta numa relaxação não-radioativa, já o quenching estático na formação de um composto não fluorescente. Esse fenômeno é bastante usado para o desenvolvimento de sensores fluorescentes, principalmente para estudos de detecção de cátions e ânions (FERNÁNDEZ, 2014; GEDDES et al., 2001; LAKOWICZ, 2006).

Moléculas orgânicas que contêm grupos doadores e aceptores de elétrons em sua estrutura, apresentam o fenômeno chamado de Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT) correspondente ao isômero rotacional estabilizado em meio polar, sendo denominadas de rotores moleculares. No estado fundamental a molécula se encontra plana, ao ser excitada é rotacionada e ao relaxar retorna a geometria plana. Os derivados de dansila são exemplos dessas moléculas, em que o grupo dimetilamino ligado ao anel aromático apresenta dupla fluorescência com apenas uma excitação, sendo a primeira em menores comprimentos devido à excitação local (LE) e a segunda devido ao TICT em maiores comprimentos, deslocando para o vermelho (Figura 9). Essa emissão é bastante influenciada pela polaridade dos solventes, uma vez que solventes polares estabilizam o estado torcido como também é afetada pela viscosidade dos solventes, uma vez que pode

impedir ou dificultar a rotação (FERNÁNDEZ, 2014; LAKOWICZ, 2006; SALI et al., 2006; STANEVA et al., 2007).

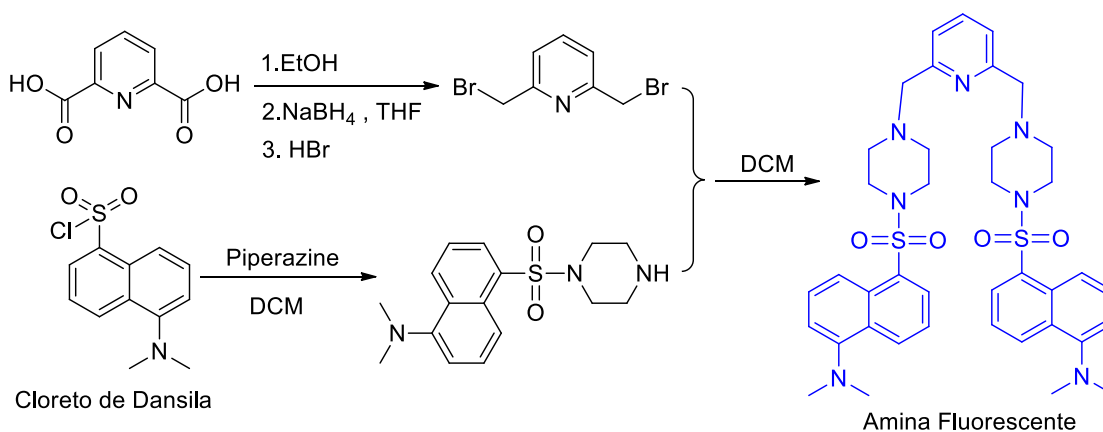
**Figura 9:** Estrutura derivado de dansila e rotações possíveis



Fonte: Adaptado de ALMEIDA, 2016 e FERNÁNDEZ, 2014

Na literatura são encontrados diversas aminas ligadas a marcadores fluorescentes com diversas aplicações desde na área biológica como na ambiental. Em 2017, ZHOU e colaboradores desenvolveram um sensor fluorescente rápido e altamente seletivo para íons Cu<sup>2+</sup> com uma amina ancorada ao marcador fluorescente dansila, para aplicação de imagens em células vivas (Esquema 9)

**Esquema 9:** Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para Cu<sup>2+</sup>.

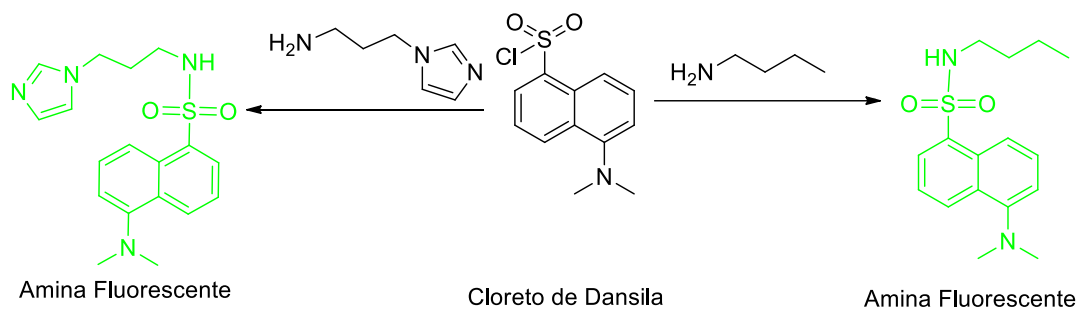


Fonte: Adaptado de ZHOU et al, 2017.

Em 2015, Kumar e Kim desenvolveram um sensor Hg<sup>2+</sup> em meio solvente: água com aminas ancoradas ao dansila (Esquema 10) para aplicação em monitoramento ambiental de águas.



**Esquema 10:** Síntese de Aminasdansiladas como sensores seletivos para  $Hg^{2+}$ .



Fonte: Adaptado de KUMAR e KIM, 2015

## 2. OBJETIVO

- ✓ Sintetizar os derivados *o*, *m* e *p*-fenildiamina ancorados ao marcador fluorescente dansila e caracterizá-los;
- ✓ Estudo da fluorescência dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila em diferentes solventes.

### 3. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa Química em Produtos Naturais e Síntese Orgânica (LPqPNSO) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

#### 3.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados foram todos de grau P.A. e estão descritos na Tabela 2. As reações envolvendo condição anidra foram realizadas sob atmosfera de argônio. A trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) foram previamente secos com pentóxido de fósforo e destilados imediatamente antes do uso.

**Tabela 2:** Pureza e origem dos reagentes e solventes utilizados

Reagentes e Solventes	Pureza ( $\geq$ %)	Origem
<i>o</i> -fenildiamina ( <i>o</i> -PD)	99	Aldrich
<i>m</i> -fenildiamina ( <i>m</i> -PD)	99	Aldrich
<i>p</i> -fenildiamina ( <i>p</i> -PD)	99	Aldrich
Cloreto de Dansila (DsCl)	99	Sigma
Ácido Clorídrico (HCl)	P.A.	Synth
Ácido <i>p</i> -toluenosulfônico (APTS)	98,5	Sigma Aldrich
Ácido Acético Glacial	P.A.	Vetec
Acetato de Sódio	P.A.	Acros Organics
Fosfato Monopotássico	99	Aldrich
Fosfato Dissódico	99	Synth
Dodecil Sulfato de Sódio	99	Sigma Aldrich
Ácido Nítrico	68-70	Alphatec
Dimetilformamida	P.A.	Vetec
Clorofórmio	P.A.	Dinâmica

Trietilamina	99,5	Sigma
Acetona	P.A.	Dinâmica
Acetato de Etila	P.A.	Dinâmica
Metanol	P.A.	Dinâmica
Etanol	P.A.	Dinâmica
Diclorometano	P.A.	Vetec
Acetonitrila Anidra	P.A.	Synth
Nitrato de Cálcio Tetrahidratado	99,95	Merck
Nitrato de Cobalto (II) Hexahidratado	99	Merck
Nitrato de Potássio	99	Merck
Nitrato de Sódio	99,5	Merck
Nitrato de Prata	99,8	Vetec
Nitrato de Níquel (II)	99	Vetec
Nitrato de Estrôncio	99	Synth
Nitrato de Bário	99	Merck
Nitrato de Magnésio	99	Vetec
Nitrato de Cério	99	Vetec
Nitrato de Alumínio	99	Vetec
Benzeno	P.A.	Synth
Hexano	P.A.	Dinâmica
Sulfato de Sódio Anidro	P.A.	Êxodo Científica

Fonte: Autora, 2019

### **3.2. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e em Coluna**

As reações foram acompanhadas por CCD, utilizando placas cromatográficas (Merck do tipo AL TLC 20x20 cm Sílica-gel 60 F254) eluídas com Hexano, Acetato de Etila, Benzeno e Metanol, ou misturas destes em diferentes proporções. A purificação dos

produtos foi realizada em colunas cromatográficas (Merck Sílica-gel 60-240 Mesh) sob pressão atmosférica, usando mesmos solventes que as CCD.

### 3.3. Métodos Espectroscópicos

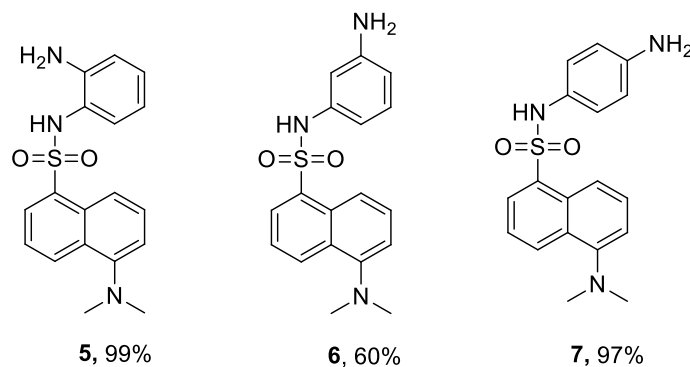
Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) utilizando a técnica DEPT Q e DEPT 90 foram obtidos em solução de Clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) em equipamento Bruker Avance 400 (400 MHz para  $^1\text{H}$  e 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) da UFAL. O deslocamento químico ( $\delta$ ) foi expresso em ppm, usando Tetrametilsilano (TMS) ou Hidrogênio residual do  $\text{CDCl}_3$  como padrão interno.

As análises de fluorescência para o efeito solvatocrômico foram realizadas no espectrofluorímetro modelo RF-5301 PC, Shimadzu (Tóquio, Japão), disponível na Central Analítica da UFAL. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1,0 cm (caminho óptico) com janela de excitação (*slit*) e emissão ajustados entre 2 e 5 nm.

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em equipamento da Shimadzu, modelo IR PRESTIGE – 21 com reflexão total atenuada (ATR) da Pike com cristal de ZnSe, disponível na Central Analítica da UFAL.

As análises de espectrometria de absorção (UV-Vis) foram realizadas em Espectrofotômetro UV-vis-NIR da Shimadzu, modelo UV-3600, disponível no Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR) da UFAL.

### 3.4. Síntese da *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o*, *m* e *p*-PDDS) (5, 6 e 7)



Em um balão bitubulado de 50 mL foram 107,9 mg (0,4 mmol) de cloreto de dansila ( $\text{DsCl}$ ), 43,25 mg (0,4 mmol) de *o*, *m* e *p*-fenildiamina (*o*, *m* e *p*-PD) e 10 mL de

clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). Posteriormente, foram adicionados 0,1 mL (0,4mmol) de trietilamina gota-a-gota. A reação foi mantida em refluxo (~80 °C externo) por 7 horas. A fase orgânica foi extraída com 3 frações de 10 mL de Acetato de Etila, e lavada com 3 frações de 10 mL de água destilada. A solução foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, filtrada e concentrada em rota-evaporador. Todos foram purificados em coluna cromatográfica.

A *o*-PDDS (**5**), após purificada com mistura Benzeno/Metanol (95:5) como eluente, foi obtida como sólido amarelo com 99% de rendimento (183,55 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 2,91 (s, 6H), 6,23 (dd, 1H, *J* = 1,4 e 7,8 Hz), 6,34 (m, 1H), 6,65 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 8,0 Hz), 6,94 (t, 1H, *J* = 7,76 Hz), 7,21 (d, 1H, *J* = 7,7 Hz), 7,42 (dd, 1H, *J* = 7,4 e 8,4 Hz), 7,60 (t, 1H, *J* = 8,5 Hz), 8,10 (dd, 1H, *J* = 1,1 e 7,3 Hz), 8,38 (d, 1H, *J* = 8,6 Hz) e 8,53 (d, 1H, *J* = 8,5 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (Técnica DEPT Q, 100 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 45,4; 115,2; 116,8; 118,3; 118,5; 121,0; 123,2; 128,4; 128,7; 128,8; 129,6; 129,7; 130,8; 130,9; 144,5 e 152,2.

**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 750 e 785 (νC-S), 916 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1141 e 1305 (ν<sub>s</sub> e ν<sub>as</sub>S=O), 1454 (δC-H (CH<sub>3</sub>)), 1496, 1570 e 1614 (νC=C Aromático), 2787, 2848 e 2918 (ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 3298 e 3346 (νN-H (NH<sub>2</sub>)) e 3429 (νN-H (NH)).

Após purificação da *m*-PDDS (**6**) com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foram obtidos um material viscoso de coloração amarela com 60% de rendimento (111,24 mg) referente ao produto desejado e um sólido amarelo com 40% de rendimento (74,16 mg) caracterizado por RMN <sup>1</sup>H como o bidansilado (*m*-PDDSDS).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 2,91 (s, 6H), 6,22 (ddd, 1H, *J* = 2,4; 2,0 e 9,2 Hz), 6,33 (ddd, 1H, *J* = 0,7; 2,3 e 4,9 Hz), 6,38 (t, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,86 (t, 1H, *J* = 8,0 Hz), 7,18 (d, 1H, *J* = 7,5 Hz), 7,43 (dd, 1H, *J* = 7,4 e 8,5 Hz), 7,57 (dd, 1H, *J* = 7,6 e 8,6 Hz), 8,17 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,32 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz) e 8,53 (d, 1H, 8,6 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (Técnica DEPT 90, 100 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 45,4; 113,0; 115,3; 116,9; 118,3; 123,12; 128,6; 129,7; 130,4; 130,9.

**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 788 (νC-S), 947 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1141 e 1309 (ν<sub>s</sub> e ν<sub>as</sub>S=O), 1456 (δC-H (CH<sub>3</sub>)), 1496, 1575 e 1606 (νC=C Aromático), 2779, 2831 e 2912 (ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 3253 e 3361 (νN-H (NH<sub>2</sub>)) e 3450 (νN-H (NH)).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) – *m*-PDDSDS:** 2,86 (s, 12H), 6,51 (d, 1H, *J* = 2,1 Hz), 6,53 (d, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,74 (t, 1H, *J* = 2,0 Hz), 6,82 (t, 1H, *J* = 8,1 Hz), 7,18 (d, 2H, *J* = 7,3 Hz), 7,34 (dd, 2H, *J* = 7,4 e 8,5 Hz), 7,51 (dd, 2H, *J* = 7,6 e 8,5 Hz), 8,01 (dd, 2H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,32 (d, 2H, *J* = 8,7 Hz) e 8,47 (d, 2H, 8,5 Hz).

A *p*-PDDS (**7**), após purificada com mistura com mistura Hexano/Acetato de Etila (7:3) como eluente, foi obtida como sólido amarelo em 97% de rendimento (179 mg).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 2,89 (s, 6H), 6,40 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz), 6,63 (d, 2H, *J* = 8,6 Hz), 7,20 (d, 1H, *J* = 7,5 Hz), 7,38 (dd, 1H, *J* = 7,5 e 8,4 Hz), 7,58 (dd, 1H, *J* = 7,7 e 8,5 Hz), 8,03 (dd, 1H, *J* = 1,2 e 7,3 Hz), 8,34 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz) e 8,48 (d, 1H, *J* = 8,5 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (Técnica DEPT Q, 100 MHz, CHCl<sub>3</sub>, δ (ppm)):** 45,4; 115,09; 118,3; 118,7; 122,8; 123,1; 126,4; 126,5; 128,4; 128,5; 129,7; 130,4; 130,8; 134,2; 145,1 e 152,0.

**FTIR (cm<sup>-1</sup>):** 783 (νC-S), 912 (δC-H Aromático (fora do plano)), 1134 e 1305 (ν<sub>s</sub> e ν<sub>as</sub>S=O), 1456 (δC-H (CH<sub>3</sub>)), 1510, 1577 e 1616 (νC=C Aromático), 2781, 2839 e 2922 (ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> e ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>), 3238 e 3331 (νN-H (NH<sub>2</sub>)) e 3412 (νN-H (NH)).

### **3.5. Análise de emissão de fluorescência em diferentes solventes (Efeito de Solvatocromismo)**

A avaliação do perfil fluorescente dos derivados *o,m* e *p*-PDDS (**5**, **6** e **7**) foi realizada, inicialmente, mediante adição de uma massa aleatória de cada composto em 100 μL de solvente. Foram avaliados diclorometano, clorofórmio, acetonitrila, acetona, acetato de etila, éter etílico e hexano. Cada solução foi exposta à incidência de uma lâmpada UV manual (365 nm).

Com base nos dados iniciais, foi realizada a varredura espectral da solução de cada derivado em cada solvente por espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS com o intuito de estabelecer os comprimentos de onda de excitação (λ<sub>exc</sub>) que seriam empregados em testes posteriores de espectrofluorimetria.

Em seguida, foram preparadas soluções dos derivados *o,m* e *p*-PDDS (**5**, **6** e **7**) na concentração de 10 μmol.L<sup>-1</sup> em acetonitrila, acetona, etanol, metanol e água, com

posterior análise por espectrofluorimetria nos comprimentos de onda expressos na Tabela 3.

**Tabela 3:** Comprimentos de onda de excitação e emissão dos compostos avaliados por espectrofluorimetria em diferentes solventes

<b>Derivado</b>	<b>Solvente</b>	<b>(<math>\lambda_{exc}</math>) (nm)</b>	<b>(<math>\lambda_{em}</math>) (nm)</b>
<b><i>o</i>-PDDS</b>	Acetona	336	516
	Acetonitrila	336	524
	Etanol	310	519
	Metanol	310	515
	Água	300	471
<b><i>m</i>-PDDS</b>	Acetona	336	512
	Acetonitrila	342	523
	Etanol	335	518
	Metanol	336	521
	Água	300	506
<b><i>p</i>-PDDS</b>	Acetona	336	515
	Acetonitrila	336	515
	Etanol	310	511
	Metanol	334	520
	Água	327	533

Fonte: Autora, 2019

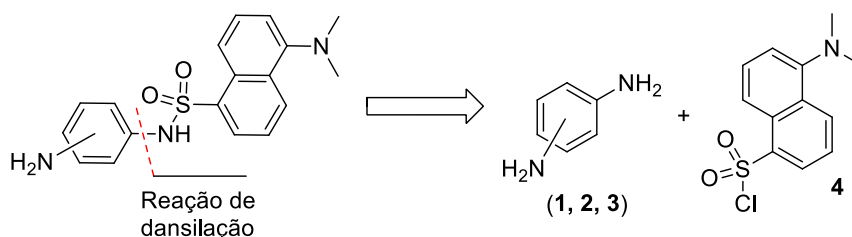


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Planejamento sintético para obtenção dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o,m* e *p*-PDDS) (5, 6 e 7)

A análise retrossintética para os derivados de fenildiamina dansilados mostra que estes podem ser obtidos a partir da reação de dansilação entre a *o*, *m* e *p*-fenildiamina (**1**, **2** e **3**) e cloreto de dansila (**4**) (Esquema 11).

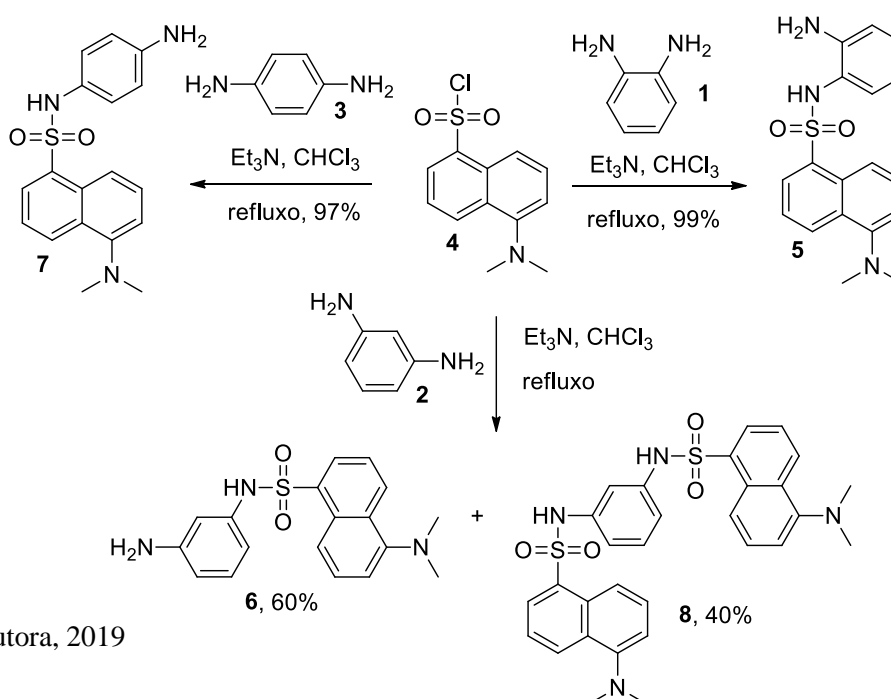
**Esquema 11:** Retrossíntese dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o,m* e *p*-PDDS) (**5,6** e **7**)



Fonte: Autora, 2019

A síntese dos derivados pela reação substituição nucleofílica acílica entre a *o*, *m* e *p*-fenildiamina (**1**, **2** e **3**) e o cloreto de dansila (**4**) na presença de trietilamina em clorofórmio conduziu após purificação por coluna cromatográfica *o*-PDDS (**5**) em 99% de rendimento, o *m*-PDDS (**6**) em 60% de rendimento e o sub-produto *m*-fenildiamina bidansilado (**8**) em 40% de rendimento e o *p*-PDDS (**7**) em 97% de rendimento (Esquema 12).

**Esquema 12:** Síntese dos derivado *o*, *m* e *p*-PDDS



Fonte: Autora, 2019

#### 4.2. Caracterização dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila (*o*, *m* e *p*-PDDS) (5,6 e 7)

Os derivados dansilados foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e Carbono ( $^{13}\text{C}$ ) pela técnica DEPT Q, e por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

##### 4.2.1. Caracterização do *o*-fenildiaminadansila (5)

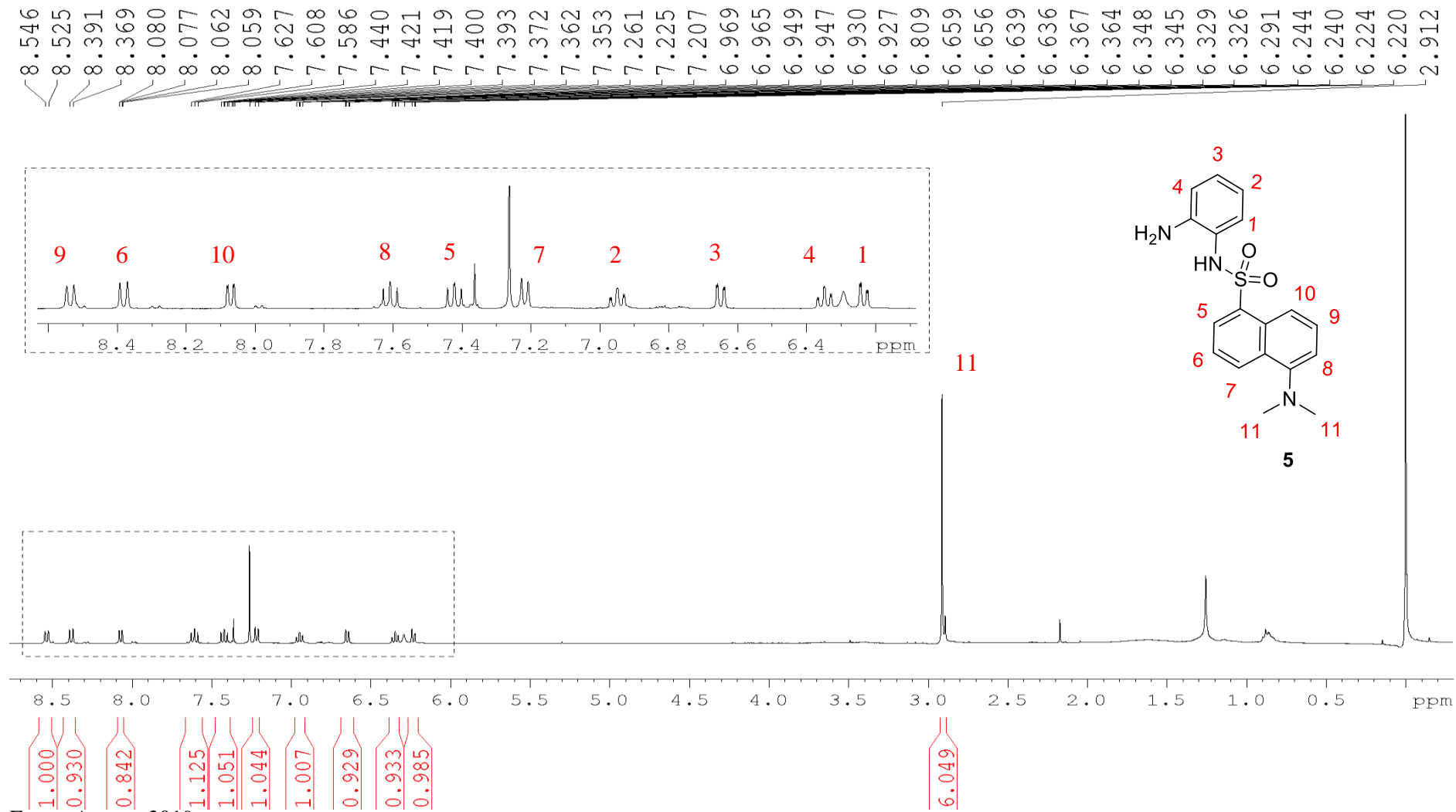
O espectro de RMN  $^1\text{H}$  da *o*-PDDS obtido a 400 MHz (Figura 10, Tabela 4) permitiu reconhecer a presença de vários sinais na região de 6,23 a 8,53 ppm referentes aos dez hidrogênios aromáticos, em que os seis hidrogênios mais desblindados correspondem ao hidrogênios da dansila (7,21 a 8,53 ppm) e o singlete em 2,91 ppm referente as metilas do grupo dimetil amino os quais foram confirmados pelos RMN bidimensionais (anexos).

**Tabela 4:** Dados do espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) da *o*-PDDS (5)

Atribuição	$\delta$ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento $J$ (Hz)	Integração do sinal
9	8,53	Dubleto	8,5	1H
6	8,38	Dubleto	8,6	1H
10	8,10	Duplo Dupleto	1,1 e 7,3	1H
8	7,60	Tripleto	8,5	1H
5	7,42	Duplo Dupleto	7,4 e 8,4	1H
7	7,21	Dupleto	7,7	1H
2	6,94	Tripleto	7,76	1H
3	6,65	Duplo Dupleto	1,2 e 8,0	1H
4	6,34	Multipleto	--	1H
1	6,23	Duplo Dupleto	1,4 e 7,8	1H
<b>11</b>	2,91	Singlete	--	6H

Fonte: Autora, 2019

Figura 10: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da *o*-PDDS



Fonte: Autora, 2019

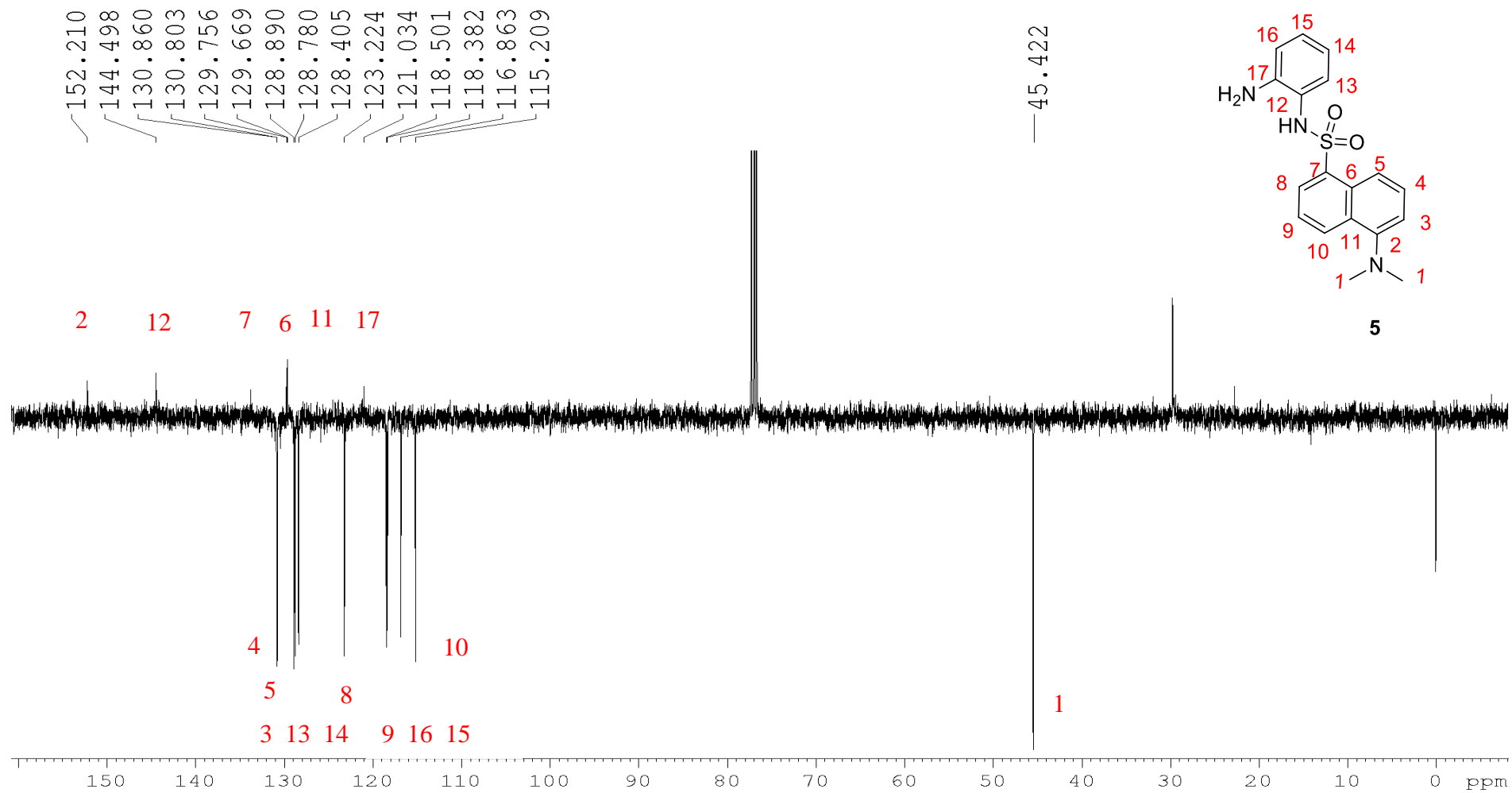
A análise dos dados obtidos do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *o*-PDDS (Figura 11, Tabela 5) pela técnica DEPT Q, em que os carbonos em fase negativa são referentes aos carbonos monohidrogenados (CH) e trihidrogenados ( $\text{CH}_3$ ) e os de fase positiva são referentes aos carbonos não hidrogenados e aos dihidrogenados ( $\text{CH}_2$ ), evidenciou a presença de seis carbonos não hidrogenados, dez carbonos monohidrogenados e dois carbonos trihidrogenados.

**Tabela 5:** Dados do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *o*-PDDS

Atribuição	$\delta$ (ppm)
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
6 e 11	129,6
3	128,8
13	128,7
14	128,4
8	123,2
<b>17</b>	121,0
<b>9</b>	118,5
<b>16</b>	118,3
<b>15</b>	116,8
<b>10</b>	115,2
<b>1</b>	45,4

Fonte: Autora, 2019

Figura 11: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *o*-PDDS



Fonte: Autora, 2019

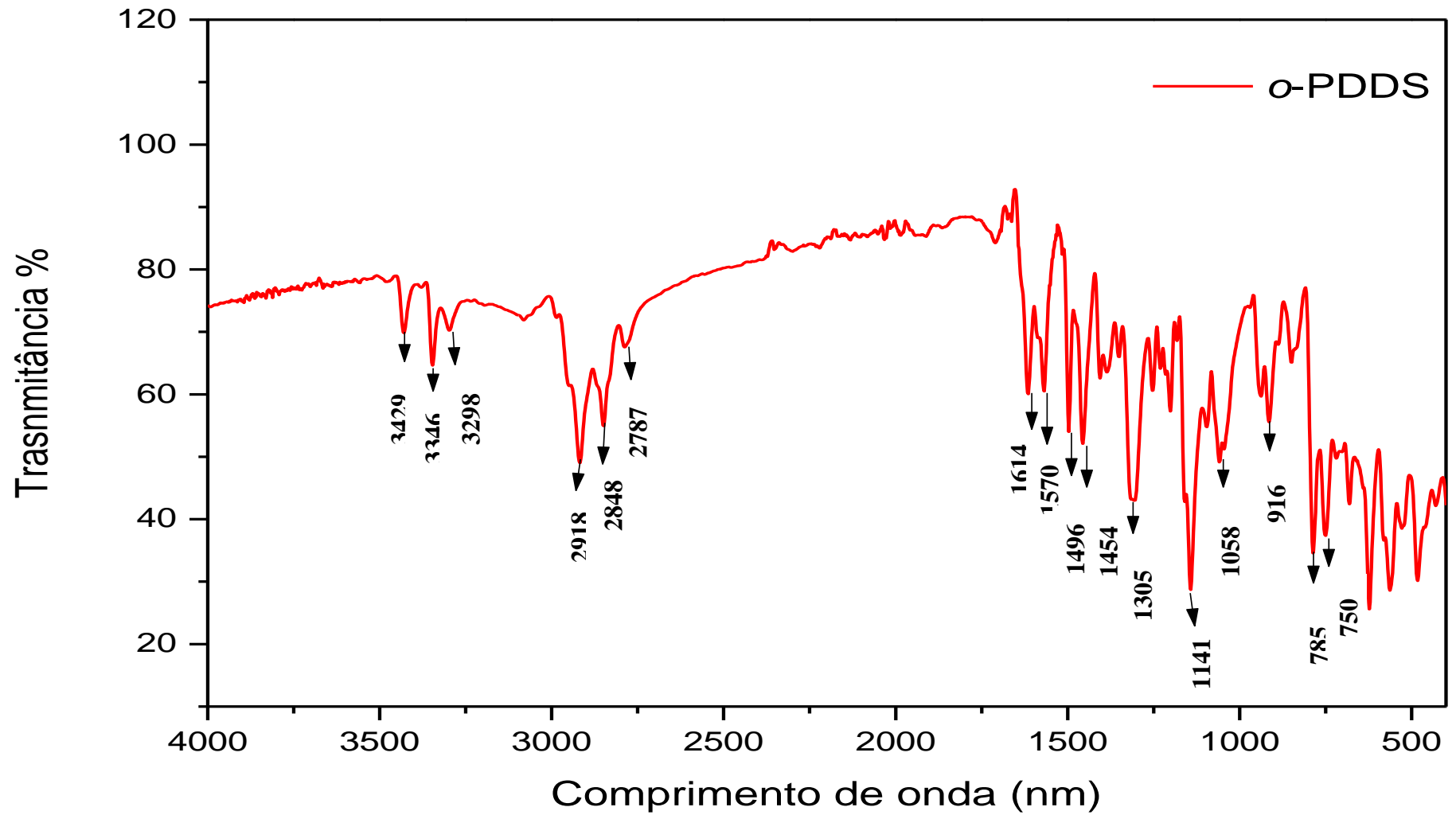
O espectro de FTIR da *o*-PDDS, apresentado na Figura 12 e os seus dados na Tabela 6, mostra as principais bandas que caracterizam o produto. As bandas em 3429  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento ( $\nu$ ) N-H de amina secundária, em 3346 e 3298  $\text{cm}^{-1}$  ao  $\nu$ N-H de amina primária, em 1614, 1570 e 1496  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$ C=C da região aromática, em 1305 e 1141  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos assimétricos ( $\nu_{as}$ ) e simétricos ( $\nu_s$ ) da ligação S=O, respectivamente.

**Tabela 6:** Dados do espectro de FTIR da *o*-PDDS

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3429	$\nu$ N-H (NH)
3346	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
3298	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
2918	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2848	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2787	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
1614	$\nu$ C=C Aromático
1570	$\nu$ C=C Aromático
1496	$\nu$ C=C Aromático
1454	$\delta$ C-H (CH <sub>3</sub> )
1305	$\nu_{as}$ S=O
1141	$\nu_s$ S=O
916	$\delta$ C-H Aromático (fora do plano)
785	$\nu$ C-S
750	$\nu$ C-S

Fonte: Autora, 2019

Figura 12: Espectro de FTIR da *o*-PDDS



Fonte: Autora, 2019

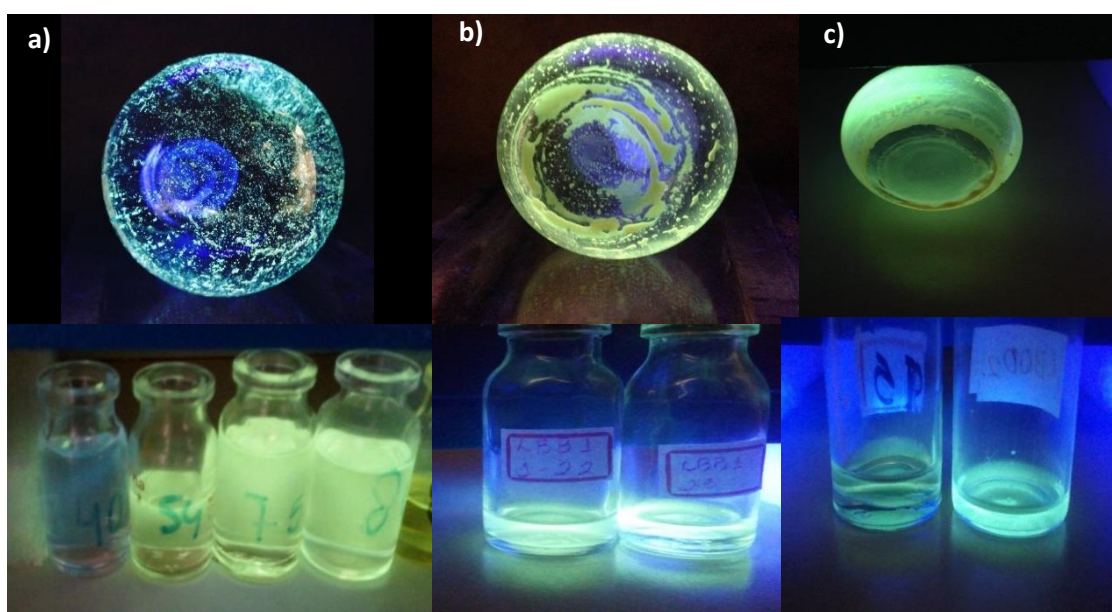
Para os demais derivados, os seus dados espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e FTIR são similares aos da *o*-PDDS uma vez que suas estruturas diferenciam somente na posição do grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) (Ver em anexo).

Diante dos resultados observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  com técnica DEPT Q e FTIR, foi possível confirmar a formação dos derivados *o*, *m* e *p*-fenildiaminadansila desejados. Estes foram submetidos a testes de emissão de fluorescência em diferentes solventes, sendo *o*-PDDS testado como uma possível sonda fluorescente para detecção de íons metálicos. Além disso, os derivados *o* e *m*-PDDS foram submetidos à eletropolimerização e o *p*-PDDS utilizado como precursor na síntese de C-dots.

#### 4.3. Análise de emissão de fluorescência em diferentes solventes (Efeito de Solvatocromismo)

A análise de fluorescência dos derivados de fenildiamina dansilados demonstrou emissão de fluorescência tanto no estado sólido quanto dissolvido em solventes (clorofórmio e hexano/acetato de etila). Ao serem expostos à radiação UV na frequência de 365 nm, apresentaram emissão em diferentes comprimentos de onda e intensidades de fluorescência, indicando influência da polaridade do solvente, o chamado efeito solvatocrômico (Figura 13).

**Figura 13:** Comportamento da a) *o*-PDDS (5), b) *m*-PDDS (6) e c) *p*-PDDS (7) quando exposto a luz UV 365 nm



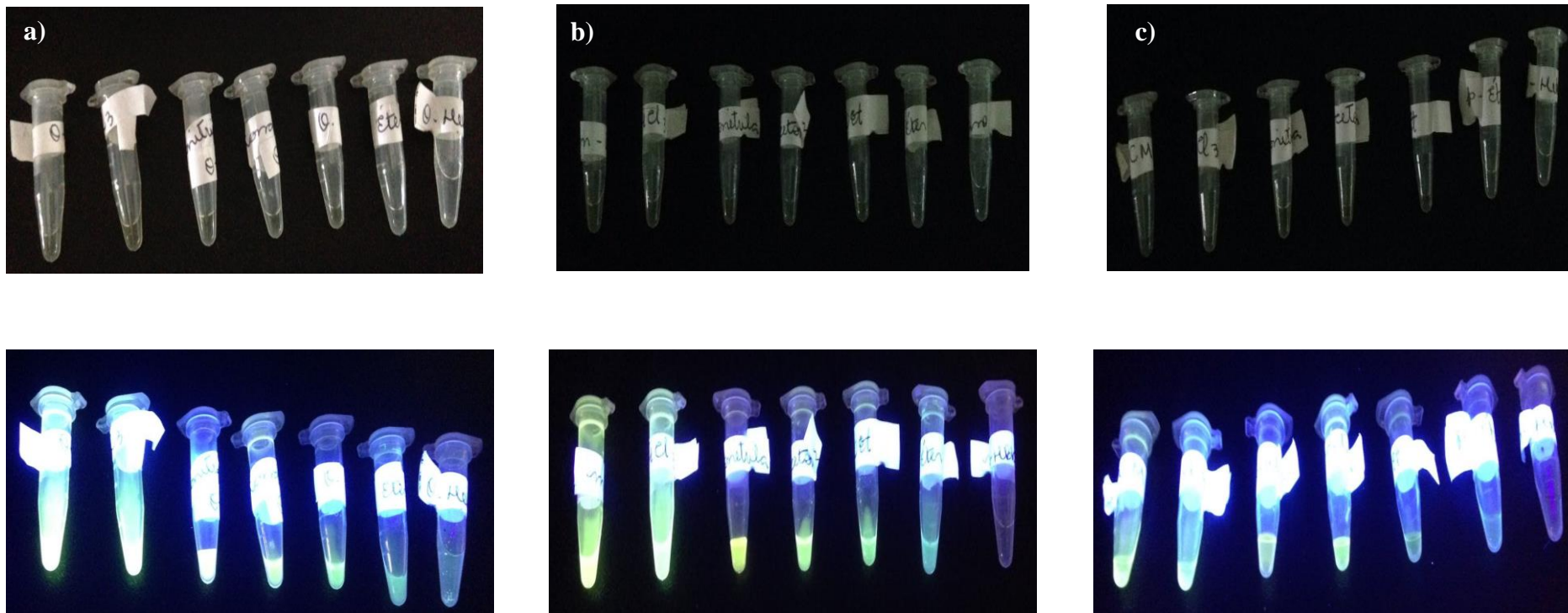
Fonte: Autora, 2019



A emissão de fluorescência dos derivados dansilados é explicada pela presença do marcador fluorescente dansila o qual exibe o fenômeno chamado de Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT). Este comportamento está relacionado ao isômero rotacional estabilizado em meio polar, por isso as emissões em diferentes comprimentos de onda é influenciada pela polaridade do solvente. No estado fundamental a molécula se encontra plana, ao ser excitada é rotacionada, e ao relaxar retorna a geometria plana, apresentando duas bandas de fluorescência, uma devido ao TICT em maiores comprimentos de onda e outra pela parte sem transferência de carga. Este fenômeno acontece quando derivados dansilados são excitados em um único comprimento de onda (FERNÁNDEZ, 2014).

Como testes preliminares para avaliar o efeito solvatocrômico os derivados dansilados foram dissolvidos em diferentes solventes e expostos na luz UV a 365 nm (Figura 14). Nas imagens foram observadas de forma qualitativa emissões mais pronunciadas de fluorescência para os derivados *o* e *p*-PDDS, evidenciando a influência da estrutura do composto. De acordo com Tobita e colaboradores (2005) a emissão de fluorescência depende da posição em que se encontra o grupo amino (NH<sub>2</sub>) e o substituinte (dansila), e que a posição *meta* apresenta uma menor emissão, devido ao efeito doador de elétrons não ser efetivo nessa posição.


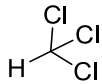
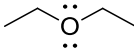
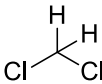
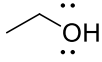
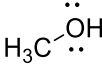
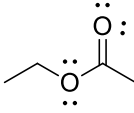
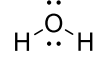

**Figura 14:** Comportamento da a) *o*-PDDS (5), b) *m*-PDDS (6) e c) *p*-PDDS (7) quando exposto a luz UV 365 nm em diferentes solventes: Diclorometano, Clorofórmio, Acetonitrila, Acetona, Acetato de Etila, Éter e Hexano, respectivamente.



Fonte: Autora, 2019

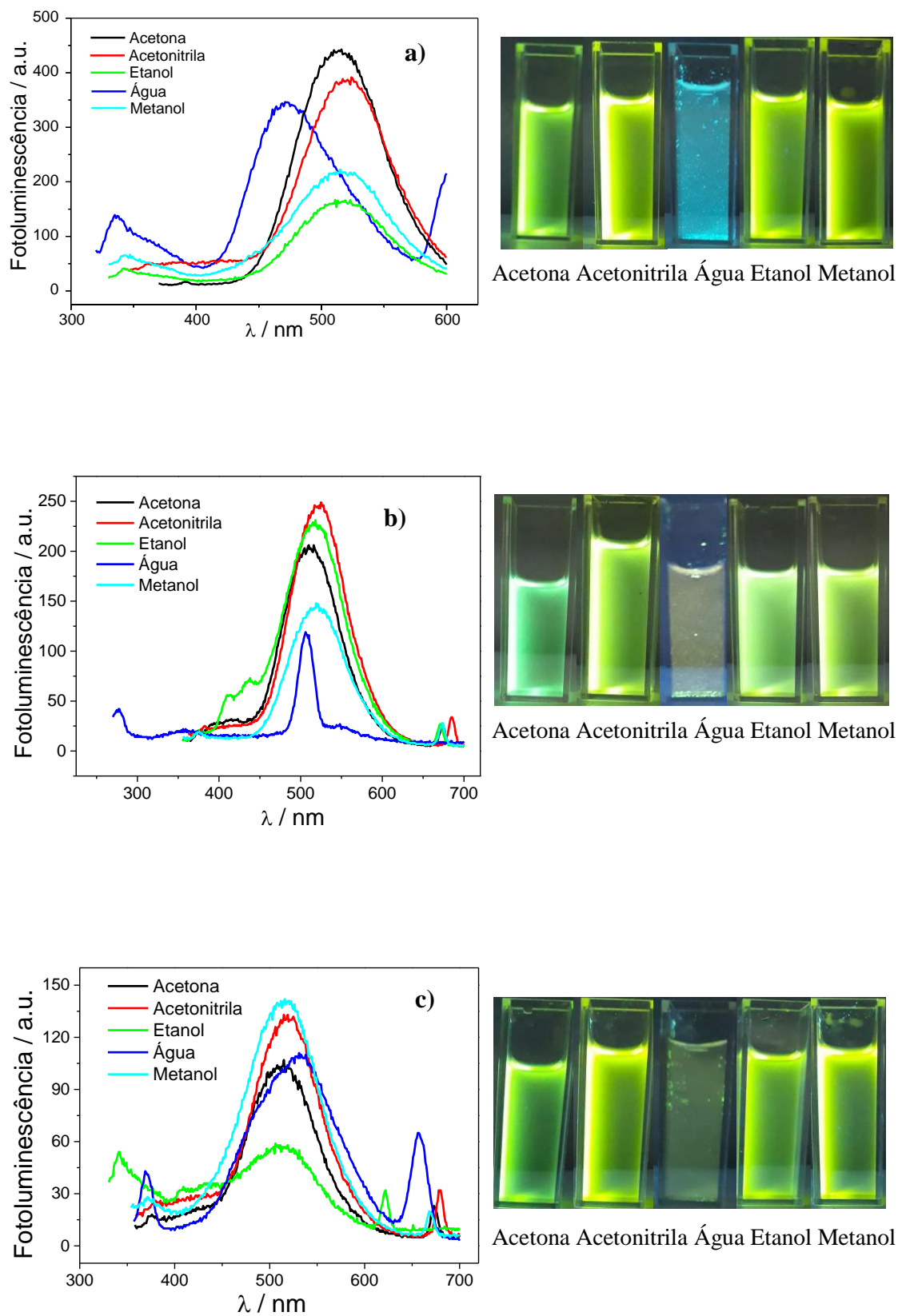
Com o intuito de um estudo mais preciso do efeito solvatocrômico na fluorescência dos compostos e visando a melhor resposta para aplicação em provável sonda fluorescente de íons, foi realizada uma análise com tais solventes: acetona, acetonitrila, etanol, metanol e água, em que suas especificações estão descritas na Tabela 7. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 15, os quais demonstraram influência direta da polaridade, viscosidade e posição do grupo amino e substituinte.

**Tabela 7:** Dados dos solventes utilizados no estudo do efeito solvatocrômico

Solvente	Estrutura	Momento Dipolo (D)	Constante Dielétrica ( $\epsilon$ )	Viscosidade ( $\mu 10^6$ Pa.S)
Hexano		0	1,88	320
Clorofórmio		1,04	4,81	562
Éter dietílico		1,15	4,30	230
Diclorometano		1,60	9,10	430
Etanol		1,69	30,0	1194
Metanol		1,70	33,0	593
Acetato de etila		1,78	6,02	440
Água		1,85	80,0	1000
Acetona		2,88	21,0	330
Acetonitrila	$:N\equiv C-CH_3$	3,92	37,5	340

Fonte: Autora, 2019

**Figura 15:** Espectro de emissão de fluorescência da a) *o*-PDDS (5), b) *m*-PDDS (6) e c) *p*-PDDS (7) em diferentes solventes.



Fonte: Autora, 2019

No espectro de emissão de fluorescência referente a *o*-PDDS, foi observada uma influência direta da polaridade do solvente na intensidade de fluorescência, uma vez que a ordem crescente da emissão de fluorescência seguiu a ordem crescente de polaridade dos solventes, onde a menor emissão foi observada para o etanol e a maior para acetona, com pouca diferença em relação acetonitrila (Figura 15.a). Pela maior polaridade da acetonitrila, era esperado uma fluorescência mais pronunciada, uma vez que solventes polares estabilizam o estado torcido presente em derivados de dansila. Porém, tal efeito não foi observado o que pode ser justificado pela interação estrutural entre acetonitrila e os compostos. Em comparação com a acetona, é observada uma maior facilidade desta formar ligações de hidrogênio, uma vez que os pares isolados do átomo de oxigênio estão mais disponíveis que os do átomo de nitrogênio presente na acetonitrila, além da menor viscosidade da acetona, o que facilita a rotação no estado excitado e uma maior emissão de fluorescência.

Para a *m*-PDDS foi observada uma menor intensidade de emissão quando comparada ao derivado *orto*, o que pode ser explicado pela interação com o solvente através da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares (Figura 15.b). No derivado *o*-PDDS ocorre a formação de fortes ligações intramoleculares devido ao caráter vicinal dos grupos amino, o que dificulta a interação intermolecular por ligações de hidrogênio. Segundo estudos de Tobita e colaboradores em 2005, os derivados de aminas aromáticas sofrem o efeito de *quenching* em água, devido às fortes ligações de hidrogênio formadas entre a amina e a água, sendo o mesmo efeito observado para os derivados de dansila. Esse efeito foi verificado para o derivado *m*-PDDS, em que apresentou menor emissão em água. Além disso, não foi observada a influência da polaridade para esse derivado, uma vez que as maiores intensidades de fluorescência foram observadas para acetonitrila, solvente mais polar, seguido do etanol, solvente de menor polaridade.

O derivado *p*-PDDS apresentou menor emissão de fluorescência em relação aos outros compostos, o que pode ser explicado pela forte interação com os solventes através da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares o que dificulta a rotação do estado excitado do dansila (Figura 15.c) (VALEUR, 2005).

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A síntese de dois novos derivados ancorados ao marcador fluorescente dansila (*m*-PDDS e *p*-PDDS) e do derivado *o*-PDDS foi realizada com sucesso, obtendo ótimos rendimentos de 60, 97 e 99%, respectivamente. Os produtos formados apresentaram fluorescência no estado sólido e suas estruturas foram confirmadas por técnicas espectroscópicas de RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C e FTIR.

Os derivados *o*, *m* e *p*-PDDS apresentaram emissão de fluorescência em diferentes solventes, destacando o derivado *o*-PDDS em que demonstrou maior intensidade de emissão quando comparado com os demais. A emissão de fluorescência tem influência da polaridade e viscosidade desses solventes, coerente com o esperado para moléculas dansiladas devido ao fenômeno TICT. Dentre todos os solventes testados, a acetonitrila apresentou uma maior emissão devido a sua alta polaridade o qual estabiliza o estado torcido do dansila.

Diante dessas caracterizações, cada derivado pode ser designado para uma determinada aplicação. O derivado *o*-PDDS será submetido a estudo como sonda fluorescente para detecção de íons metálicos, os *m* e *o*-PDDS serão utilizados como precursores de polímeros e o *p*-PDDS para síntese de *Carbon Dots*.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACUNA, A.U., AMAT-GUERRI, F., Early history of solution fluorescence: the Lignum nephiticum of Nicolás Monardes. In: Fluorescence of Supermolecules, Polymers, and Nanosystems. **Springer Berlin Heidelberg**, p. 3-20, 2008.
- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados electrocromáticos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- ANGULO, G., GRAMPP, G., GRILJ, J., JACQUES, P., LANDGRAF, S., & ROSSPEINTNER, A. Spectroscopic characteristics of a novel highly fluorescent p-phenylenediamine: Tetracyano-p-phenylenediamine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, nº 2–3, p. 204–210, 2008.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KCSTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods of COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, p. 35-43, 2004.
- BEYER E WALTER, 1987 – BEYER, H.; WALTER, W., *Manual de Química Orgânica*. 19. ed. Barcelona: Editorial Reverté. cap. VI. p. 852, 1987.
- BRUICE, P.Y. **Química orgânica**. v.1. 4. ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006.
- BRUICE, P.Y. **Química orgânica**. v.2. 4. ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2006.
- CAREY, F.A. **Química Orgânica**. v.2. 7. ed. AMGH, Porto Alegre, 2011.
- CAREY, F.A., SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms**. 5. ed. LLC, 233 Spring Street, New York, 2007.
- CORRÊA, L.A. **Síntese, caracterização e estudos luminescentes de novos híbridos orgânico inorgânicos: complexos de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com ligantes 1,3-dicarbonílicos não usuais**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- DE OLIVEIRA, R. A., ZANONI, T. B., BESSEGATO, G. G., OLIVEIRA, D. P., UMBUZEIRO, G. A., & ZANONI, M. V. B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, p. 1037-1046, 2014.
- ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Y., Rare earths: jewels for functional materials of the future, **New Journal of Chemistry**, v. 6, p. 1165, 2011.

FERNÁNDEZ, S.M. **Polímeros hiperramificados fluorescentes: síntesis, propiedades y aplicaciones como sensores**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, Madrid.

GEDDES, C.D., Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications—a review. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n° 9, p. R53, 2001.

GHOSH, K., SAHA, I., & PATRA, A. Design and synthesis of an ortho-phenylenediamine-based open cleft: a selective fluorescent chemosensor for dihydrogen phosphate. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n° 20, p. 2392–2397, 2009.

GINSBURG, D. **Concerning Amines: Their properties, preparation and reactions**. 5. ed. Pergamon Press, Oxford, 1967.

KALYANI, N. T.; DHOBLE, S., Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n° 5, p. 2696-2723, 2012.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials, **Chemical Reviews**, v. 102, n° 6, p. 2357-2368, 2002.

KUMAR, A., & KIM, H.-S. N-(3-imidazolyl)propyl dansylamide as a selective Hg<sup>2+</sup> sensor in aqueous media through electron transfer. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 250–254, 2015.

LAKOWICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3.ed. New York: Springer, 2006.

LU, B., ZHEN, S., ZHAO, L., ZHANG, G., MO, D., & XU, J. A novel solution-processable amino-group-substituted oligopyrene: Synthesis, electropolymerization, properties, and application in fluorescent chemosensor. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 155–160, 2014.

NEDER, E. E., & DE SALLES LEAL FILHO, L. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **HOLOS**, v. 1, p. 53-75, 2006.

PINHEIRO, H. M., TOURAUD, E., & THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n° 2, p. 121–139, 2004.

PLATER, M. J., GREIG, I., HELFRICH, M. H., & RALSTON, S. H. The synthesis and evaluation of o-phenylenediamine derivatives as fluorescent probes for nitric oxide



detection. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*. v. 1, n° 20, p. 2553-2559, 2001.

REZENDE, L.C.D. **Síntese caracterização e aplicações de fluoróforos derivados do BODIPY**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

SALI, S.; GUITTONNEAU, S.; GRABCHEV, I., A novel blue fluorescent chemosensor for metal cations and protons, based on 1,8-naphthalimide and its copolymer with styrene. **Polymers for advanced technologies**, v. 17, p. 180-185, 2006

SANTOS, V. M. C. D. **Degradação electroquímica de corantes e amins aromáticas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

SANTOS, V., **Degradação electroquímica de amins aromáticas. Projecto de Investigação**, UBI, 2007.

SHIZUKA, H.; TOBITA, S. Proton transfer reactions in the excited states. In: **Organic Photochemistry and Photophysics**. CRC Press, p. 49-86, 2005.

SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., **Química Inorgânica**. 3. ed. São Paulo: Bookman, 2003.

SILVA, A.J.C. **Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros electrocrômicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos electrocrômicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6.ed. Bookman, São Paulo, 2009.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. v.1. 7. ed. LTC, Rio de Janeiro, 2001.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. v.2. 7. ed. LTC, Rio de Janeiro, 2001.

STANEVA, D.; GRABCHEV, I.; SOUMILLION, J.-P.; BOJINOV, V., A new fluorosensor based on bis-1,8- naphthalimide for metal cations and protons. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 189 (2-3), p. 192-197, 2007.

STEJSKAL, J. Polymers of phenylenediamines. **Progress in Polymer Science**, v. 41, p. 1–31, 2015.

VALEUR, B., SANTOS, M.N.B. **Molecular Fluorescence – Principles and Applications**, 2. ed. WileyVCH, Weinheim, Alemanha, 2005.

WANG, M., ZHANG, H., WANG, C., HU, X., & WANG, G. Direct electrosynthesis of poly-o-phenylenediamine bulk materials for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 144–151, 2013.

XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H. J., GEARHEART, L., RAKER, K., & SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n° 40, p. 12736–12737, 2004.

YANG, M., SUN, M., ZHANG, Z., & WANG, S. A novel dansyl-based fluorescent probe for highly selective detection of ferric ions. **Talanta**, v. 105, p. 34–39, 2013.

ZAHID, M., ROSSPEINTNER, A., ANGULO, G., GRAMPP, G., JACQUES, P., & MANSHA, A. Synthesis and photophysical properties of 2,6-dicyano-p-phenylenediamine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 220, n° 1, p. 54–63, 2011.

ZHOU, M., WANG, X., HUANG, K., HUANG, Y., HU, S., & ZENG, W. A fast, highly selective and sensitive dansyl-based fluorescent sensor for copper (II) ions and its imaging application in living cells. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n° 10, p. 991–994, 2017.

## **CAPÍTULO 2**

**DESEMPENHO DE *o*-PDDS (5) COMO  
SONDA FLUORESCENTE PARA ÍONS  
METÁLICOS.**

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Sondas Luminescentes

O estudo crescente de moléculas fluorescentes tornou atraente o uso dessas para determinação de parâmetros analíticos na forma de sondas fluorescentes. O primeiro fluoróforo quimicamente definido foi o sulfato de quinona, que foi extraído naturalmente da Cinchona no século XIX e estudado por Stokes e Herschel. Hoje em dia, existem diversos materiais que apresentam fluorescência sendo denominados como marcadores fluorescentes que ligados à moléculas orgânicas podem ser aplicados como sondas luminescentes (AYRANCI, 2017; FERNÁNDEZ, 2014; REZENDE, 2016).

Sondas luminescentes são moléculas fluorescentes que quando inseridas em um sistema permite obter informações a respeito deste. Essas moléculas são capazes de sofrer alterações em suas estruturas por interação iônica ou ligação covalente com os analitos do meio, influenciando suas emissões de fluorescência, que também pode ser afetada por variação de pH, temperatura, polaridade, viscosidade, pressão, potencial elétrico, entre outros fatores físicos e químicos. As mudanças ocorridas na emissão de fluorescência pode ser sua supressão (*quenching*), aumento da emissão, desvios no espectro ou tempo de vida. Devido essas características, são aplicadas para investigação em sistemas físico-químicos, biológicos, analíticos e ambientais (FERNÁNDEZ, 2014; KAUFMAN et al., 2005).

As sondas são classificadas de acordo com o estímulo necessário para causar influência na emissão de sua fluorescência, existindo então diversos tipos de sondas, como as sondas de transferências eletrônicas e as sondas de Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT) (ALIBERTI et al., 2017; REZENDE, 2016; ZHOU et al., 2015).

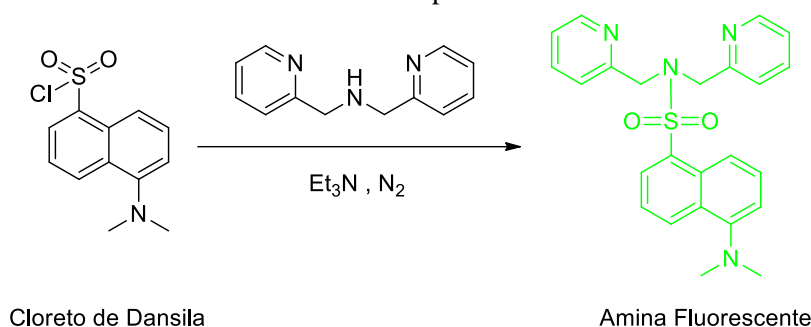
O estudo na detecção de íons metálicos vem recebendo atenção nos últimos anos, em especial os cátions bivalentes e trivalentes devido seus impactos ao meio ambiente e a saúde. Diversos métodos de detecção são existentes, porém apresentam a desvantagem de serem demorados, terem custo elevado, pré-processamento da amostra e destruição de células ou tecidos, delimitando assim sua aplicação na área biológica, por exemplo. Já as sondas fluorescentes são altamente sensíveis, rápidas e não destrutivas *in vivo*, porém apresentam sensibilidade a mudanças bruscas de pH e podem apresentar resultados cruzados para determinados íons, sendo necessários ainda estudos mais profundos para

aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas sondas mais específicas (FERNÁNDEZ, 2014; KAUFMAN et al., 2005; REZENDE, 2016; ZHOU et al., 2017).

Dentre as moléculas orgânicas fluorescentes usadas como sondas luminescentes, destacam-se as aminas que utilizam fluoróforo a base de dansila, que vêm sendo utilizadas, em exemplos já mencionados, como detectores de íons  $Hg^{2+}$  (KUMAR e KIM, 2015) e de íons  $Cu^{2+}$  (ZHOU et al., 2017). Devido essas moléculas terem em sua estrutura o grupo sulfonamida, que é capaz de reconhecer alguns íons metálicos, e pela presença do TICT envolvendo os grupos dimetilamino e sulfonamida, são sensíveis ao microambiente e íons metálicos específicos.

Diversos estudos com aminas dansiladas vêm sendo desenvolvidos em busca de um sensor mais seletivo e ambientalmente corretos (YANG et al., 2011). Em 2013, Yang e colaboradores desenvolveram um sensor para íon  $Fe^{3+}$  em meio 100% aquoso com uma amina ancorada ao marcador fluorescente dansila (Esquema 1).

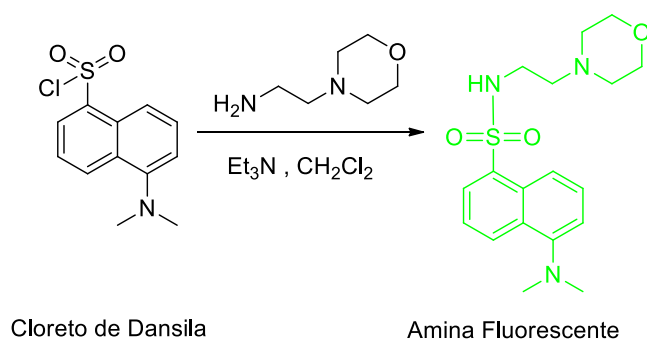
**Esquema 1:** Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para  $Fe^{3+}$



Fonte: Adaptado de YANG et al, 2013

Em 2015, Zhou e colaboradores fizeram uso de amina com dansila para detecção de  $Hg^{2+}$ , para aplicação em amostras de ambientes complicados (Esquema 2).

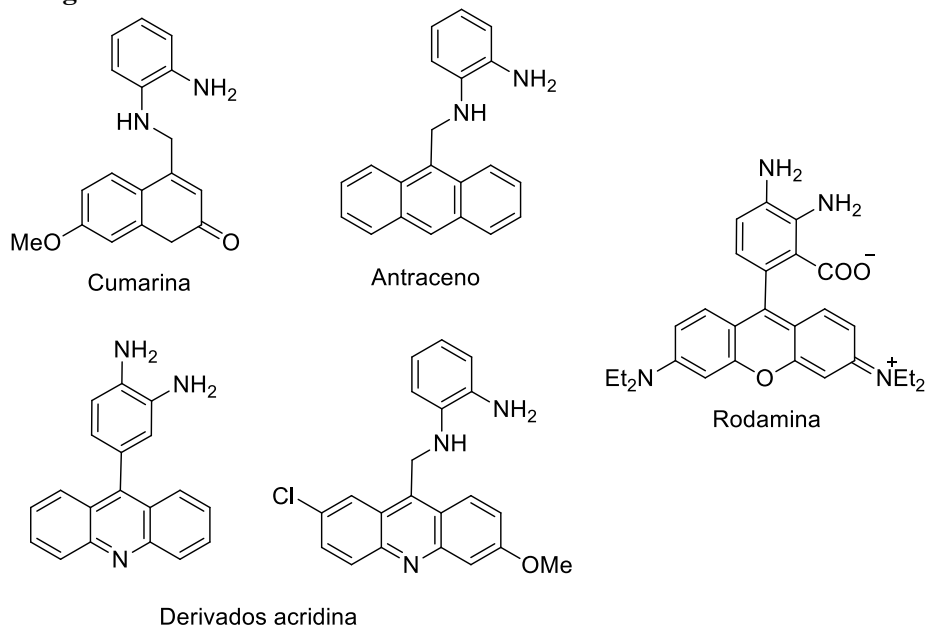
**Esquema 2:** Síntese de amina ancorada ao marcador fluorescente dansila como sonda fluorescente para  $Hg^{2+}$



Fonte: Adaptado de ZHOU et al, 2015

Os derivados fluorescentes de *o*-fenildiamina são utilizados como sondas fluorescentes para detecção de peróxido de nitrito. Em 2001, Plater e colaboradores relataram a evolução dessas sondas, com a *o*-fenildiamina ancorada a diversos marcadores fluorescentes (Figura 1).

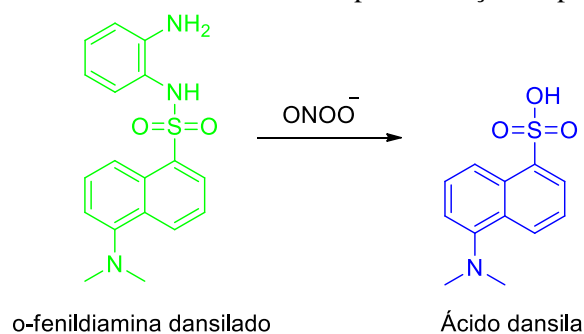
**Figura 1:** *o*-fenildiamina ancorada a diferentes marcadores fluorescentes.



Fonte: Adaptado de PLATER et al., 2001

Já em 2013, Wang e colaboradores sintetizaram derivados da *o*-fenildiamina com marcador fluorescente dansila para detecção de peróxido de nitrito, que se mostrou de mais alta eficiência em comparação aos descritos por Plater et al. em 2011 com um aumento da intensidade de emissão de fluorescência na presença do analito (Esquema 3).

**Esquema 3:** *o*-fenildiamina dansilado usado para detecção de peróxido de nitrito



Fonte: Adaptado de WANG et al., 2013

## 2. OBJETIVO

- ✓ Avaliar o derivado *o*-fenildiaminadansila como sonda fluorescente para detecção de íons metálicos,
- ✓ Avaliar a intensidade de fluorescência da *o*-fenildiaminadansila com diferentes concentrações para os íons que demonstrarem melhor *quenching*,
- ✓ Realizar um estudo cinético da fluorescência da *o*-fenildiaminadansila e do mesmo na presença dos íons,
- ✓ Realizar um estudo de competição da *o*-fenildiaminadansila frente aos íons e outros de mesma valência.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Métodos Espectroscópicos

As análises de fluorescência foram realizadas em equipamento da Horiba, modelo Fluorog 3-22, disponível no Instituto de Física (IF) da UFAL. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1,0 cm (caminho óptico) com janela de excitação (*slit*) e emissão ajustados entre 2 e 5 nm.

#### 3.2. Estudo preliminar do desempenho da *o*-PDDS (5) como sonda fluorescente para íons metálicos

O perfil espectral da *o*-PDDS (5) ao interagir com diferentes íons metálicos, foi verificado a partir de curvas analíticas dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , preparadas individualmente. Tais curvas foram preparadas com os íons na concentração de  $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$  mediante adição de uma alíquota de uma solução estoque do íon e avolumadas para 10 mL com uma solução do composto orgânico na concentração de  $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$  em água. Os padrões foram analisados por espectrofluorimetria nas condições expostas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Condições das análises no fluorímetro

<b>Comprimento de onda de excitação (<math>\lambda_{\text{exc}}</math>)</b>	<b>Faixa de Emissão</b>	<b><i>Slit</i></b>	<b>Incremento</b>
330 nm	350 – 720 nm	3 e 3 nm	1 nm

Fonte: Autora, 2019

#### 3.3. Desempenho da *o*-PDDS (5) como sonda fluorescente para detecção de $\text{Al}^{3+}$

Uma curva analítica foi preparada, a partir da titulação do  $\text{Al}^{3+}$ , com 9 pontos numa faixa de 0 a  $133,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$  mediante adição de alíquotas de uma solução estoque do íon  $\text{Al}^{3+}$  e avolumadas para 3 mL com da *o*-PDDS (5) na concentração de  $10 \mu\text{mol/L}$



em água. Cada padrão foi analisado em espectrofluorímetro nas condições descritas na Tabela 1.

#### **3.4. Estudo cinético da fluorescência da *o*-PDDS (5) e da mesma na presença do Al<sup>3+</sup>**

Duas soluções padrões foram preparadas em água, uma somente com *o*-PDDS (5) na concentração de 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , e outra contendo, além da *o*-PDDS (5), o íon Al<sup>3+</sup> na mesma concentração. As soluções foram analisadas no espectrofluorímetro, nas condições descrita na Tabela 1, de 0 minutos à 5 horas, com intervalos de 10 e 30 minutos.

#### **3.5. Análise da fluorescência da *o*-PDDS (5) com o efeito de competição do íon Al<sup>3+</sup> frente a outros íons 3+.**

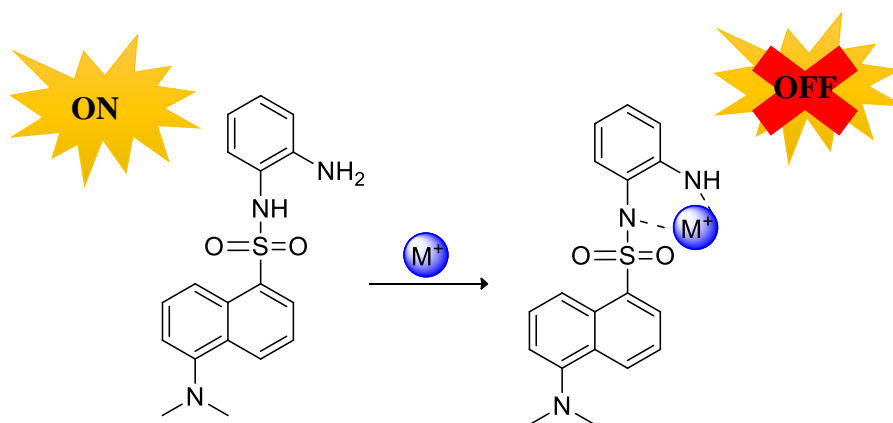
Diferentes soluções dos íons Al<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, isolados e combinados, foram preparadas nas concentrações 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , todas contendo a *o*-PDDS (5) na mesma concentração. As soluções foram analisadas no espectrofluorímetro, nas condições descrita na Tabela 1.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estudo preliminar do desempenho da *o*-PDDS (5) como sonda fluorescente para íons metálicos

Dentre os três derivados *o*, *m*, e *p*-fenildiaminadansila (5,6 e 7), a *o*-PDDS (5) apresenta maior potencial para ser aplicada como sonda fluorescente, uma vez que possui os grupos amino (NH<sub>2</sub>) vicinais, o que permite os metais quelarem com eles a partir da doação dos elétrons livres do nitrogênio, impedindo a transferência de elétrons na molécula ocorrendo o fenômeno de *quenching* (Esquema 4) (VALEUR, 2005).

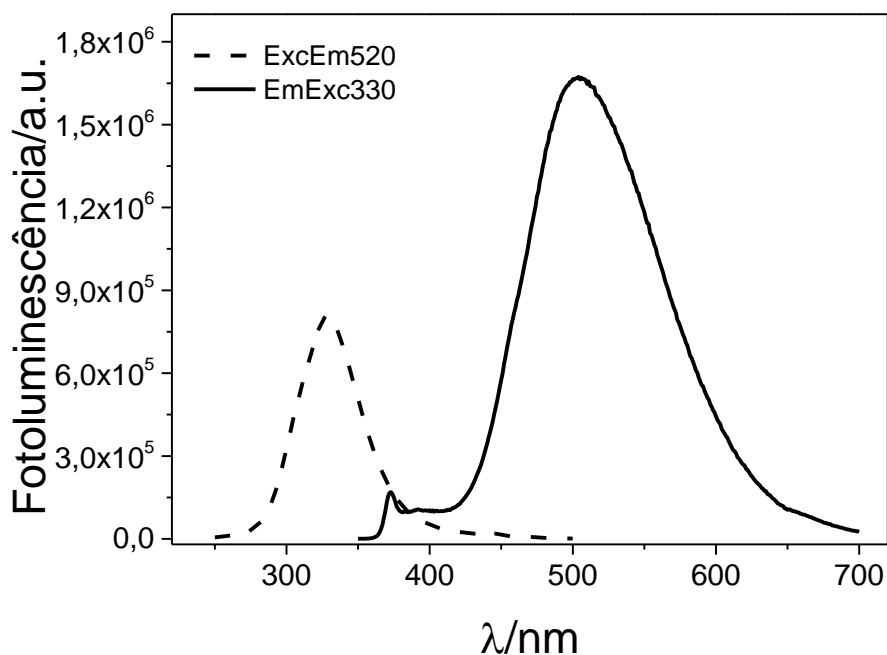
**Esquema 4:** Proposta de mecanismo do comportamento da *o*-PDDS (5) na presença de íons metálicos.



Fonte: Autora, 2019

Uma vez verificada a emissão de fluorescência do derivado em todos os solventes testados, optou-se por selecionar água, devido sua intensidade de emissão satisfatória, com o objetivo de diminuir o impacto ambiental decorrente do uso de solventes com maior potencial tóxico mantendo a qualidade analítica dos sinais de fluorescência para aplicações futuras. Foram realizadas análises da *o*-PDDS (5) em água, na concentração de 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  o qual foi denominado branco, de excitação e emissão de fluorescência (Figura 2). Foi observado uma banda de emissão máxima em 520 nm quando excitado em 330 nm com *slit* 3, o que definiu as condições das análises para estudo da sonda.

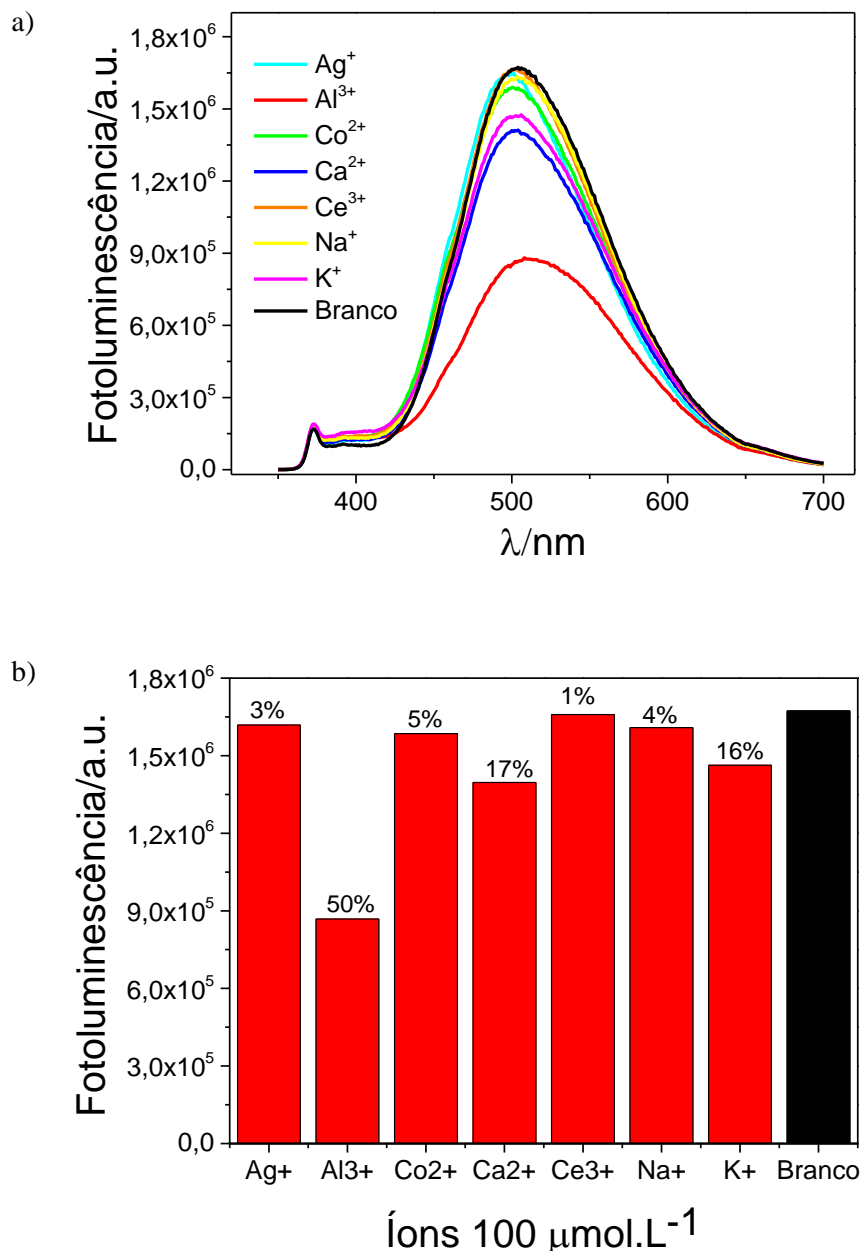
**Figura 2:** Espectros de excitação e emissão de fluorescência da o-PDDS (10  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em água.



Fonte: Autora, 2019

Os íons analisados foram usados na forma de nitratos, devido à elevada solubilidade dos mesmos, com concentração de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . De acordo com a Figura 3.a, foi possível observar uma diminuição na intensidade da emissão de fluorescência dos padrões contendo os íons quando comparado com o branco. Esta diminuição na intensidade de fluorescência está de acordo com os dados da literatura para amins dansiladas na presença de íons metálicos, em que cátions se ligam ao grupo doador de elétrons (grupos amino vicinais) impedindo a doação de elétrons para o grupo dansila o que perturba o estado excitado e evita assim a rotação desse proporcionando o efeito *quenching* esperado (VALEUR, 2005).

**Figura 3:** Espectro dos íons avaliados ( $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) evidenciando supressão(a) e gráfico da sensibilidade em barras (b) da fluorescência da solução da *o*-PDDS (5) ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).



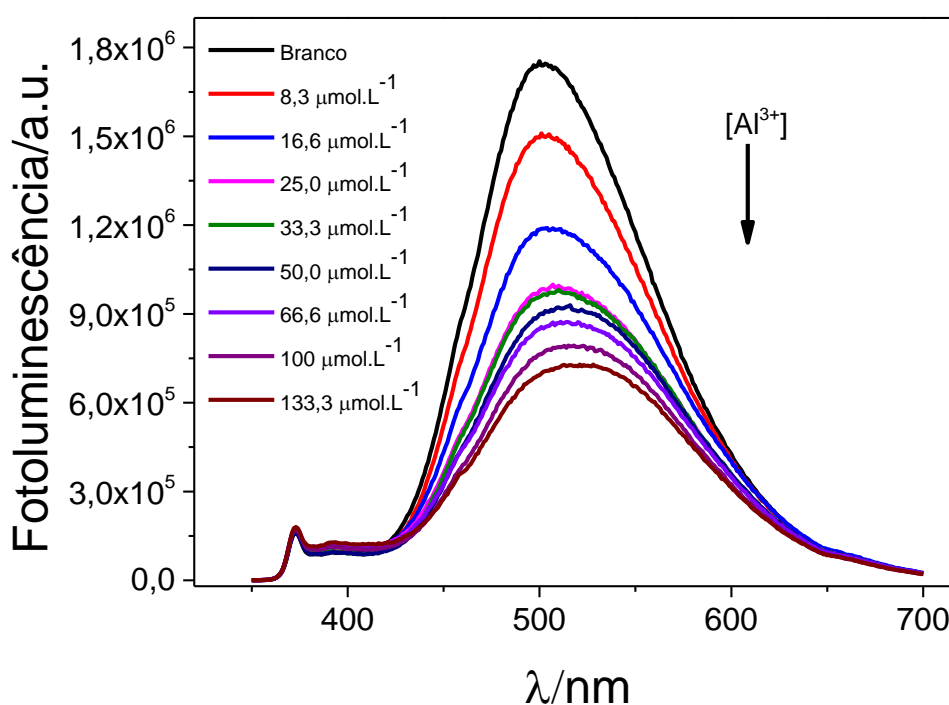
Fonte: Autora, 2019

Ao analisar a gráfico em barras da Figura 3.b é observado um menor *quenching* para o íon  $\text{Ce}^{3+}$  e uma maior redução da intensidade de emissão de fluorescência para o íon  $\text{Al}^{3+}$ , de 50% em relação ao branco, o que caracteriza a *o*-PDDS (5) como sonda do tipo *on-off* para detecção do íon  $\text{Al}^{3+}$ .

#### 4.2. Desempenho da *o*-PDDS (5) como sonda fluorescente para detecção de $\text{Al}^{3+}$

Após observada a alta seletividade para detecção de íons  $\text{Al}^{3+}$ , foi realizada uma titulação do mesmo afim de obter mais informações da sonda. A curva de titulação demonstrada na Figura 4 foi obtida a partir de 9 pontos, branco ( $0 \mu\text{mol L}^{-1}$  do íon) à  $133,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em que na Figura 4 é observada a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência na banda em 520 gradativamente conforme aumenta-se a concentração do íon, evidenciando sua influência no fenômeno de *quenching*.

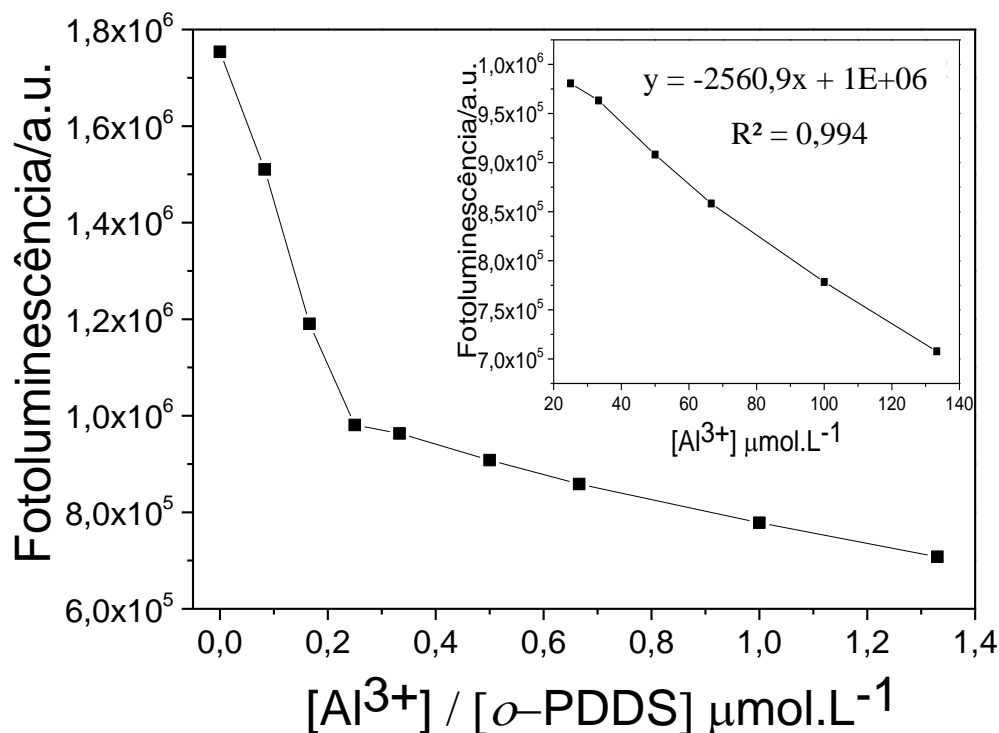
**Figura 4:** Espectro da emissão de fluorescência da titulação do  $\text{Al}^{3+}$



Fonte: Autora, 2019

O gráfico da Figura 5 demonstra a curva de titulação do  $\text{Al}^{3+}$ , em que existe uma boa correlação linear ( $R^2 = 0,994$ ) entre a intensidade de emissão de fluorescência e a concentração do  $\text{Al}^{3+}$  na faixa de  $25,0$  à  $133,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

**Figura 5:** Gráfico da curva de titulação do  $\text{Al}^{3+}$  concentração do  $\text{Al}^{3+}$  pela intensidade de fluorescência.

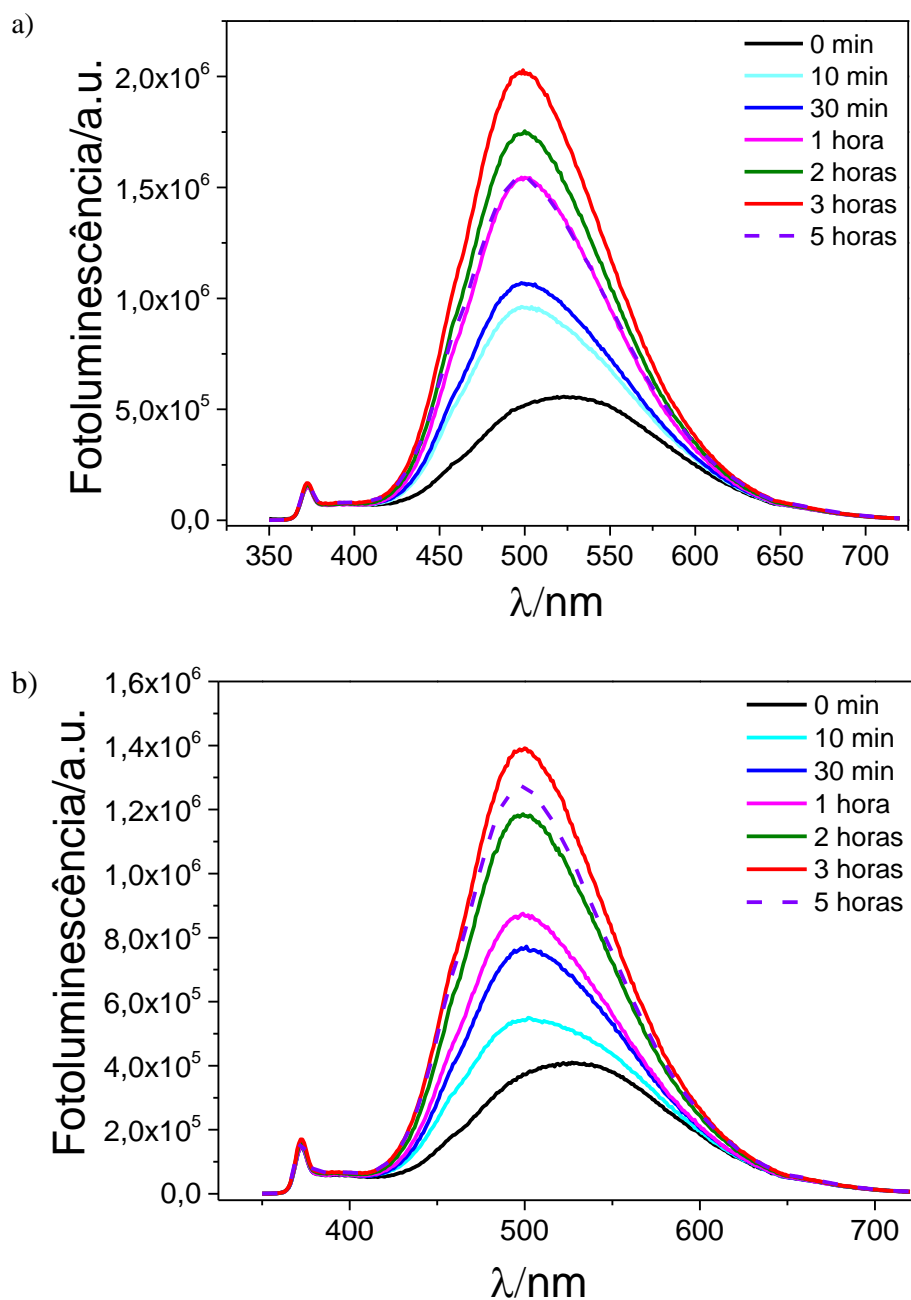


Fonte: Autora, 2019

#### 4.3 Estudo cinético da fluorescência da *o*-PDDS (5) e da mesma na presença do $\text{Al}^{3+}$

Uma molécula em solução interage com o solvente o que interfere diretamente na intensidade da emissão de fluorescência até chegar ao ponto de equilíbrio. Diante disso, foi realizado um estudo cinético da emissão de fluorescência da *o*-PDDS (5) em água e da mesma na presença do íon  $\text{Al}^{3+}$ . Ao observar os espectros da Figura 6 foi observado um aumento gradativo da intensidade de emissão tanto para a solução do branco (Figura 6.a) como para o branco com o  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 6.b), sendo analisado que entre 3 e 5 horas, ocorre uma diminuição na intensidade de emissão, evidenciando que o melhor tempo para realizar a análise é 3 horas após a solução preparada, em que ocorre o máximo de intensidade e entende-se como ponto de equilíbrio.

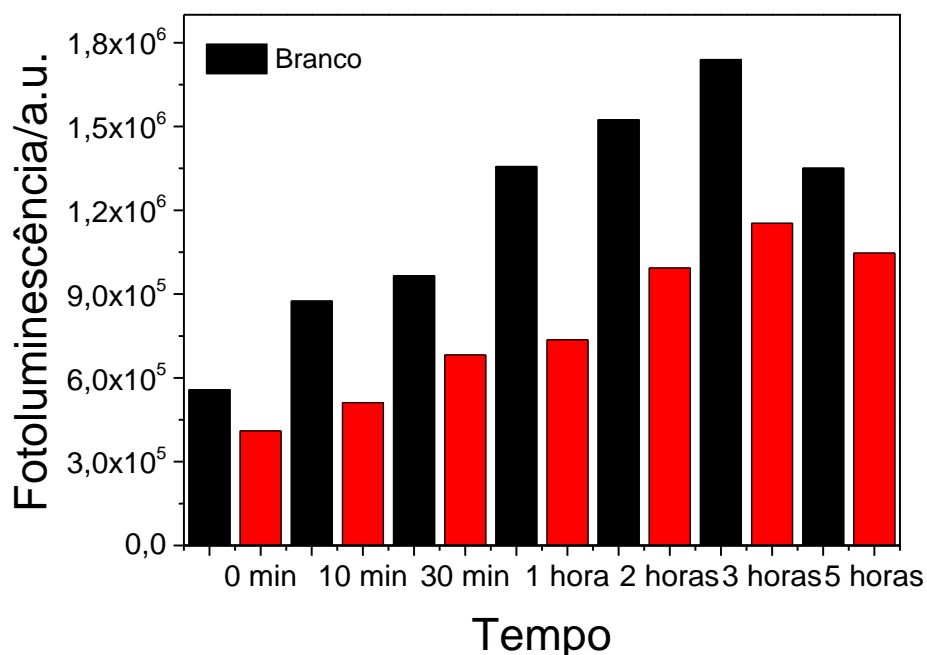
**Figura 6:** Espectro de emissão de fluorescência de acordo com o tempo: a) Branco e b)  $\text{Al}^{3+}$ .



Fonte: Autora, 2019

A Figura 7 demonstra o aumento da intensidade de emissão do branco e do  $\text{Al}^{3+}$  até 3 horas após preparo das soluções, além de ser observado que os padrões com o  $\text{Al}^{3+}$  retêm o aumento da emissão em comparação dos padrões somente com a *o*-PDDS. No intervalo de 0 a 3 horas, o branco aumentou a emissão em 33%, enquanto as soluções com  $\text{Al}^{3+}$  ocorreu aumento em 30%, sendo evidenciado que em 3 horas ocorre o máximo de *quenching*, sendo a sonda mais eficiente na detecção do íon.

**Figura 7:** Gráfico em barras da emissão de fluorescência de acordo com o tempo.



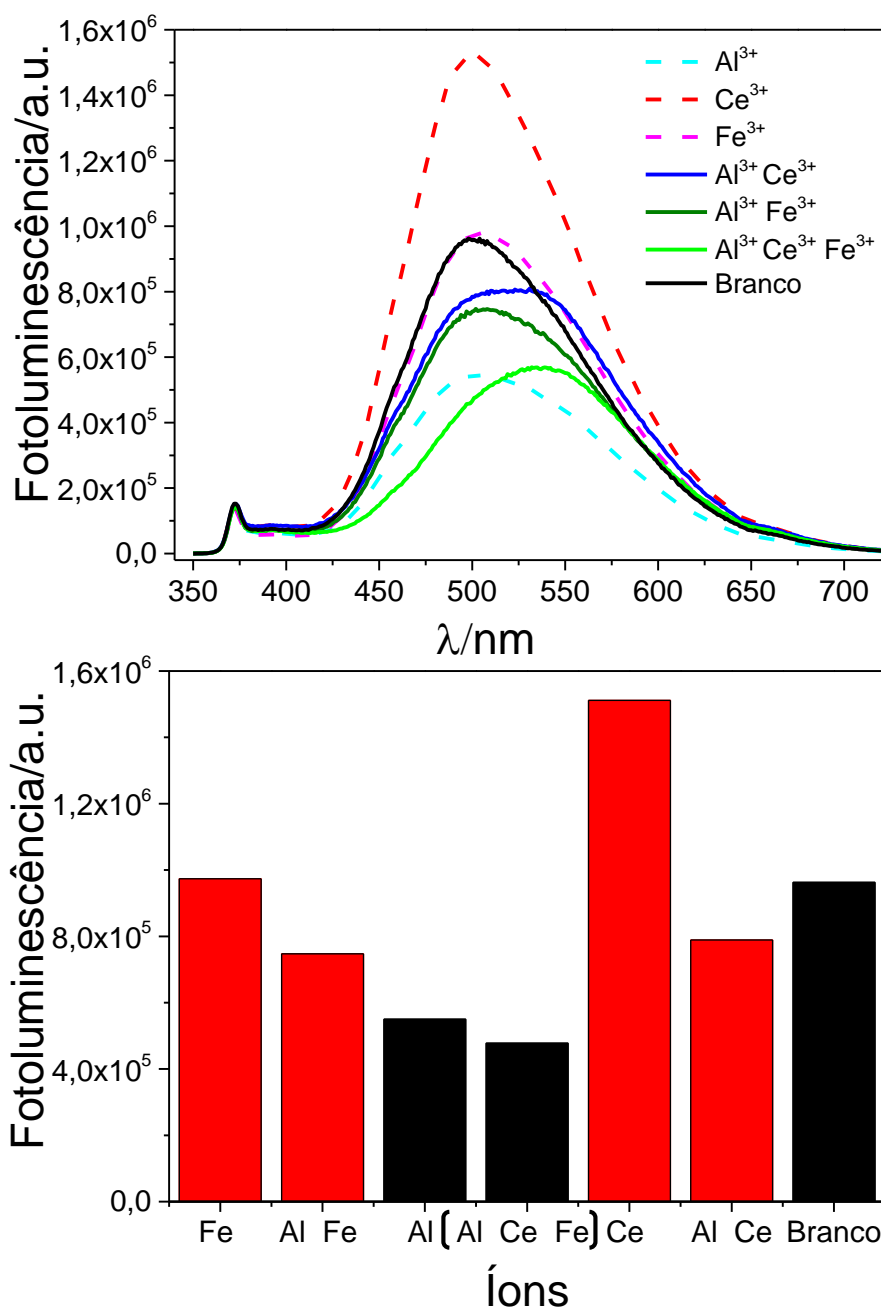
Fonte: Autora, 2019

#### **4.4. Análise da fluorescência da *o*-PDDS (5) com o efeito de competição do íon Al<sup>3+</sup> frente a outros íons trivalentes.**

Uma propriedade importante das sondas fluorescentes é sua alta seletividade ao analito em relação a outros íons metálicos competitivos (ZHOU et al., 2017). Diante disso, foi realizada a análise de competição do Al<sup>3+</sup> com os íons Ce<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> coexistindo no sistema ao mesmo tempo. Ao analisar o espectro de emissão e o gráfico em barras da Figura 8, observa-se que os íons Ce e Fe<sup>3+</sup> não afetam a intensidade da emissão de fluorescência, uma vez que a emissão do padrão com Al<sup>3+</sup> é de igual intensidade do padrão contendo os 3 íons. Na solução contendo somente o íon Ce<sup>3+</sup> é observado um aumento da intensidade de emissão, porém ao adicionar Al<sup>3+</sup> na solução ocorre uma diminuição da emissão, evidenciando a não influência desses na detecção do analito desejado, o mesmo ocorre com o íon Fe<sup>3+</sup>.



**Figura 8:** a) Espectro de emissão de fluorescência e b) Gráfico em barras do estudo de competição.



Fonte: Autora, 2019

Diante disso, a *o*-PDDS pode ser aplicada como sonda fluorescente seletiva para íons Al<sup>3+</sup> do tipo *on-off*, uma vez que não apresenta influência de outros íons 3+, sendo necessários estudos posteriores com amostras reais.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A *o*-PDDS (5) demonstrou potencial para sonda detectora do tipo *on-off* para íons metálicos, uma vez que apresentou o efeito de *quenching*, sendo mais evidenciado para íons  $\text{Al}^{3+}$ , em que através da curva de titulação foi observado uma diminuição gradual da intensidade de emissão de fluorescência diretamente proporcional ao aumento da concentração de  $\text{Al}^{3+}$ . A sonda apresentou alta seletividade para o íon  $\text{Al}^{3+}$ , que atinge seu máximo 3 horas após o preparo da solução e não é afetada por outros íons competindo no mesmo sistema.

Estudos posteriores são necessários, afim de elucidar o mecanismo de interação entre a *o*-PDDS (5) e o íon  $\text{Al}^{3+}$ . A realização de estudos da sonda fluorescente frente à amostras reais é necessária, para analisar influências de outros íons, pH, verificando seu desempenho em rios, lagoas, lagoas, etc.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIBERTI, A., VAIANO, P., CAPORALE, A., CONSALES, M., RUVO, M., & CUSANO, A. Fluorescent chemosensors for Hg 2+ detection in aqueous environment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 247, p. 727–735, 2017.
- AYRANCI, R., VARGÜN, E., & AK, M. Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted carbazole: investigation of electrochromic and ion sensitivity performance. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n° 5, p. 211-216, 2017.
- FERNÁNDEZ, S.M. **Polímeros hiperramificados fluorescentes: síntesis, propiedades y aplicaciones como sensores**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Macromolecular Aplicada, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, Madrid.
- KAUFMAN, T.S.; RUVEDA, E.A. The quest for quinine: those who the battles and those who won the war. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 6, p. 854-885, 2005.
- KUMAR, A., & KIM, H.-S. N-(3-imidazolyl)propyl dansylamide as a selective Hg2+ sensor in aqueous media through electron transfer. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 250–254, 2015.
- PLATER, M. J., GREIG, I., HELFRICH, M. H., & RALSTON, S. H. The synthesis and evaluation of o-phenylenediamine derivatives as fluorescent probes for nitric oxide detection. *Journal of the Chemical Society*, **Perkin Transactions**. v. 1, n° 20, p. 2553-2559, 2001.
- REZENDE, L.C.D. **Síntese caracterização e aplicações de fluoróforos derivados do BODIPY**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- VALEUR, B., SANTOS, M.N.B. **Molecular Fluorescence – Principles and Applications**, 2. ed. WileyVCH, Weinheim, Alemanha, 2005.
- WANG, M., ZHANG, H., WANG, C., HU, X., & WANG, G. Direct electrosynthesis of poly-o-phenylenediamine bulk materials for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 144–151, 2013.
- WANG, M.-Q., LIU, S., TANG, C.-P., RAZA, A., LI, S., GAO, L.-X., SUN, J., ET AL. Flexible amine-functionalized triphenylamine derivative as a fluorescent “light-up” probe for G-quadruplex DNA. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 78–84, 2017.

YANG, M., SUN, M., ZHANG, Z., & WANG, S. A novel dansyl-based fluorescent probe for highly selective detection of ferric ions. **Talanta**, v. 105, p. 34–39, 2013.

YANG, M.-H., LOHANI, C. R., CHO, H., & LEE, K.-H. A methionine-based turn-on chemical sensor for selectively monitoring Hg<sup>2+</sup> ions in 100% aqueous solution. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 9, n° 7, p. 2350, 2011.

ZHOU, M., WANG, X., HUANG, K., HUANG, Y., HU, S., & ZENG, W. A fast, highly selective and sensitive dansyl-based fluorescent sensor for copper (II) ions and its imaging application in living cells. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n° 10, p. 991–994, 2017.

ZHOU, S., ZHOU, Z.-Q., ZHAO, X.-X., XIAO, Y.-H., XI, G., LIU, J.-T., & ZHAO, B.-X. A dansyl based fluorescence chemosensor for Hg<sup>2+</sup> and its application in the complicated environment samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 348–354, 2015.

## **CAPÍTULO 3**

ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS  
DERIVADOS *o*-PDDS (5) E *m*-PDDS (6).

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Polímeros Conjugados

Em meados da década de 70, no Instituto Tecnológico de Tóquio, o aluno do professor Shirakawa, tentando obter o poliacetileno, observou a formação de um filme prateado em vez de um pó preto e quando analisou a metodologia descobriu que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior (SHIRAKAWA, et al., 1977). Alguns anos mais tarde, em 1977, os pesquisadores Heeger e MacDiarmid se juntaram ao professor Shirakawa para estudos mais profundos do poliacetileno, o qual foi obtido na sua forma altamente condutora ( $10^5$  S/cm) quando expostos a vapores de bromo, iodo e cloro, e foi então confirmada a descoberta dos polímeros conjugados. Por suas descobertas e estudos, os pesquisadores e professores Shirakawa, Heeger e MacDiarmid ganharam o Prêmio Nobel de Química em 2000 (MA et al., 2010; MEDEIROS et al., 2012; SILVA, 2016).

Os polímeros conjugados são materiais de cadeias longas com ligações simples e duplas alternadas, que ao sofrerem reação redox apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais, além de possuírem as boas propriedades mecânicas e bom processamento dos polímeros não conjugados. As ligações  $\pi$  conjugadas permitem a mobilidade dos elétrons  $\pi$ , por isso são ditos como materiais condutores (JANÁKY e RAJESHWAR, 2015; MEDEIROS et al., 2012).

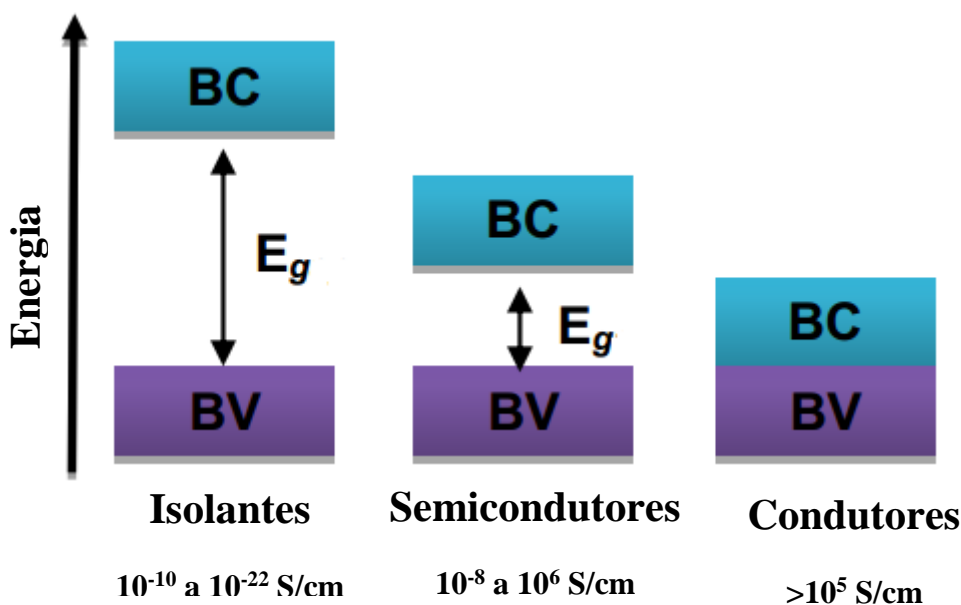
A deslocalização dos elétrons  $\pi$  ocorre por meio de uma perturbação da ligação dupla por meio de inserção de elétrons (redução) ou remoção de elétrons (oxidação), o processo chamado oxido-redução ou dopagem. A condutividade dos polímeros conjugados é explicada pela teoria do orbital molecular aliada a teoria das bandas, onde os orbitais de mais alta energia ocupados (HOMO) são a banda de valência (BV) e os orbitais de mais baixa energia desocupados (LUMO) são a banda de condução (BC) que são separadas por uma barreira energética (Energia de *Gap* –  $E_g$ ) (Figura 1) (ALMEIDA, 2016; SHRIVER e ATKINS, 2008; SILVA, 2016).

Os materiais são classificados em isolantes, semicondutores e condutores de acordo com a diferença energética entre os orbitais. Ao receber um estímulo os elétrons da BV é promovido energeticamente e salta para a BC ocorrendo então a condução. Nos materiais isolantes a energia de *gap* é muito grande, de forma que a transição eletrônica entre as bandas de valência e condução não é possível, enquanto nos condutores as bandas

estão sobrepostas ocorrendo livremente a condução de elétrons entre as bandas. Os polímeros conjugados são classificados como materiais semicondutores, com uma barreira energética pequena o suficiente para que ao sofrerem uma reação redox pelo processo de dopagem passem de materiais neutros a materiais condutores (MEDEIROS et al., 2012; SHRIVER e ATKINS, 2008 JANÁKY e RAJESHWAR, 2015).

O processo de dopagem é reversível e os dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que formam íons, compostos orgânicos ou poliméricos. Quando é usado um agente redutor tem-se um dopante tipo n e um agente oxidante tem-se um dopante tipo p (JANÁKY e RAJESHWAR, 2015; MEDEIROS et al., 2012).

**Figura 1:** Bandas energéticas para materiais isolantes, semicondutores e condutores com suas respectivas condutividades

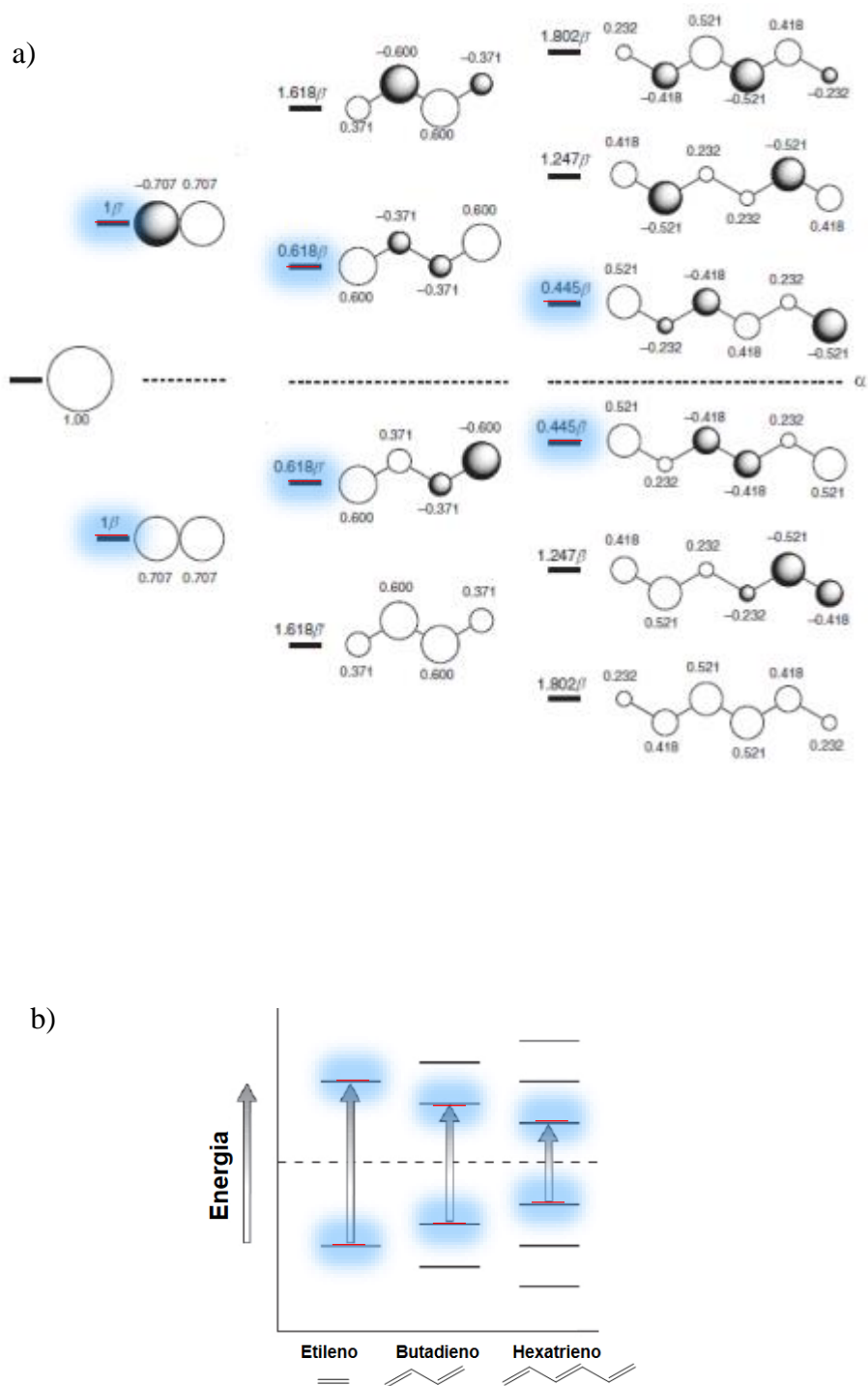


Fonte: Adaptado de SILVA, 2013 e MEDEIROS et al., 2012

O aumento no sistema conjugado, acarreta no maior número de orbitais moleculares e conseqüentemente uma proximidade entre os orbitais HOMO e LUMO, ou seja, quanto maior o sistema conjugado, maior a energia do HOMO e menor a Energia do LUMO, então menor a energia de *gap* (CAREY, 2007). A diminuição da barreira energética entre os orbitais facilita as propriedades ópticas, luminescentes e elétricas, uma vez que as transições eletrônicas ocorrem mais facilmente. A Figura 2.a mostra os valores energéticos dos orbitais moleculares desde um orbital  $P_z$  ao sistema com 6 elétrons  $\pi$  (hexatrieno), analisando os orbitais é observado o aumento e diminuição na energia desses quando ocorre um aumento na conjugação, ocasionando a diminuição da energia entre os

orbitais HOMO e LUMO mostrada na Figura 2.b, onde o hexatrieno apresenta menor energia de *gap* que o eteno (CAREY, 2007; FLEMING, 2010; JANÁKY e RAJESHWAR, 2015).

**Figura 2:** Comparação energética dos orbitais moleculares: a) dos sistemas  $\pi$  conjugados simples e b) das transições HOMO-LUMO

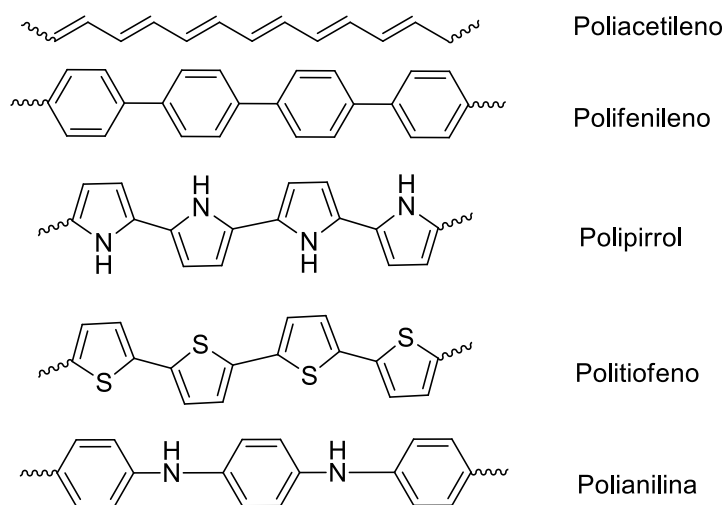


Fonte: Adaptado de FLEMING, 2010 e CAREY, 2007



Desde a descoberta dos polímeros conjugados, diversos novos polímeros foram desenvolvidos com diferentes estruturas, alguns poliaromáticos de 6 membros, outros heterocíclicos de 5 e 6 membros com nitrogênio, oxigênio e enxofre em suas estruturas, por exemplo. Dentre os polímeros conjugados mais estudados e aplicados estão o poliacetileno, polifenileno, polianilina, polipirrol e politiofeno (Figura 3) (ALMEIDA, 2016; MEDEIROS et al., 2012; SILVA, 2013).

**Figura 3:** Principais polímeros conjugados estudados e aplicados



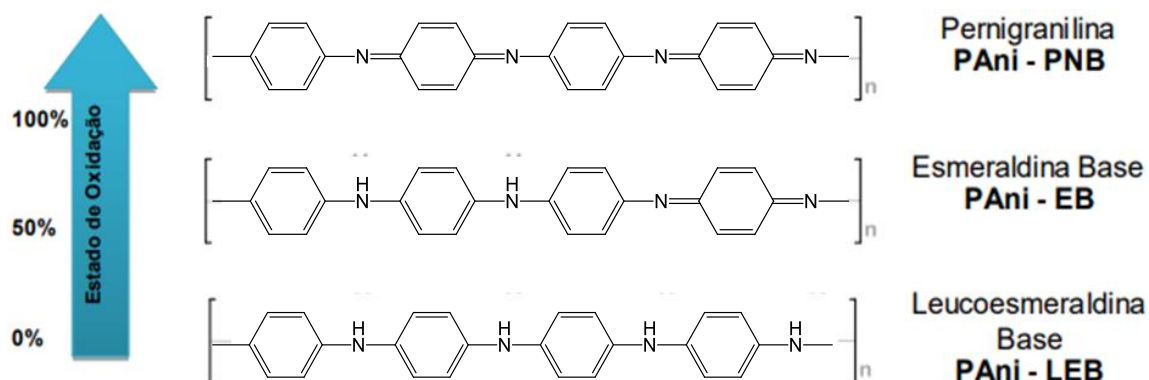
Fonte: Adaptado de SILVA, 2013

A polianilina (PAni) é uma classe de polímeros que apresenta em sua estrutura centros básicos (nitrogênios amina e imina), caracterizada por unidades repetitivas formadas por anéis separados por átomos de nitrogênios em uma cadeia *para*, que apresenta três estados de oxidação diferentes e bem definidos. A PAni pode apresentar a forma completamente reduzida com nitrogênios amina, chamada de leucoesmeraldina (LEB), a forma parcialmente oxidada com nitrogênios amina e imina, nomeada de esmeraldina (EB) e a forma totalmente oxidada com nitrogênios imina, chamada de pernigranilina (PNB) (Figura 4). A PAni sal esmeraldina é a única que apresenta alta condutividade quando tratadas com ácidos fortes (JANÁKY e RAJESHWAR, 2015; MEDEIROS et al., 2012; STEJSKAL, 2015).

A PAni foi obtida pela primeira vez em 1862 por Lethby por oxidação eletroquímica da anilina em ácido sulfúrico. Desde então, a PAni vem sendo estudada e desenvolvida pela oxidação da anilina em meio ácido, tanto química quanto eletroquimicamente, apresentando um fácil preparo, alta condutividade, propriedades

eletrocromicas e estabilidade em temperatura ambiente. Porém, apresentam uma limitada solubilidade e dificuldade em formar filmes finos, de forma que a síntese de derivados modificados da PANi são de grande importância para obtenção de materiais com melhores propriedades (MA et al., 2010; MEDEIROS et al., 2012; NOGUEIRA, 2014; STEJSKAL, 2015).

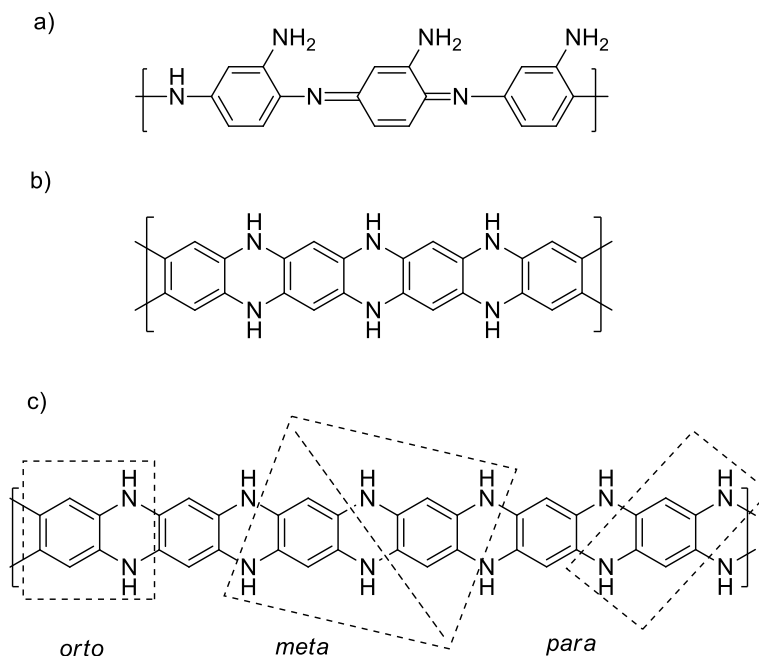
**Figura 4:** Estruturas PANi base com respectivos estados de oxidação



Fonte: Adaptado de SILVA, 2013

As polifenildiaminas vêm sendo estudadas como derivados da PANi, apresentando uma menor condutividade. São obtidas de igual modo que a PANi, em soluções ácidas ou meios tamponados com disponibilidade de prótons. Suas estruturas são propostas na literatura como a da polianilina ou na forma de escada semelhante a fenazina (Figura 5.a e b). A estrutura escada é a mais aceita, pois pode ser formada por qualquer isômero de fenildiamina (Figura 5.c).

**Figura 5:** Propostas das estruturas das polifenildiaminas: a) poli *o*-fenildiamina, b) poli *p*-fenildiamina ambos grupos aminos oxidados e c) forma escada dos derivados da polifenildiamina



Fonte: Adaptado de SAYYAH et al., 2008 e STEJSKAL, 2015

Devido a presença de dois grupos amino em sua estrutura, as fenildiaminas permitem a inserção de marcadores fluorescentes em um grupo amino, corantes azo, entre outros, deixando livre o outro grupo amino como sítio de polimerização, possibilitando a síntese de novos polímeros com diferentes propriedades como fluorescência e eletrocromismo para diversas aplicações como dispositivos eletrocromicos e OLEDs (LI et al., 2002; LOSITO, 2003; SAYYAH et al., 2008; STEJSKAL, 2015).

## 2. OBJETIVO

- ✓ Polimerizar química e eletroquimicamente os derivados *o* e *m*-fenildiaminadansila e caracterizar os polímeros obtidos,
- ✓ Caracterizar os polímeros obtidos por espectroeletroquímica,
- ✓ Aplicar os polímeros obtidos na montagem de OLEDs e impressão de digital latentes.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Estudo eletroquímico dos derivados *o*-PDDS (5) e *m*-PDDS (6)

##### 3.1.1. Limpeza dos ITOs

Os eletrodos transparentes ITO (*índium Tin Oxide*, 8-10 $\Omega$ , área 1,0 cm<sup>2</sup>, Delta Technologies) foram imersos em uma solução 10 % de *Extran* e mantidos na solução por 30 minutos. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e deixados imersos na mesma por mais 30 minutos. Posteriormente, os eletrodos foram lavados novamente com água destilada e imersos em álcool isopropílico por mais 30 minutos. Decorrido esse tempo, os eletrodos foram secos em temperatura ambiente. Após a secagem, foi utilizado um multímetro para identificar a superfície condutora do eletrodo, que foi delimitada em uma área de 1,0 cm<sup>2</sup>, usando uma fita adesiva. Os eletrodos foram então armazenados em dessecador a vácuo.

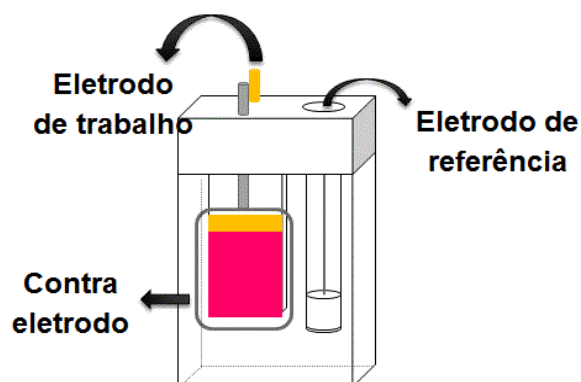
##### 3.1.2. Limpeza dos eletrodos de referência e do contra-eletrodo

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi polido com um feltro umedecido com alumina, o eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foi limpo com uma lixa d'água e o eletrodo de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) e em seguida seco com lenços de papel.

##### 3.1.3. Montagem da cela eletroquímica e tentativa de eletropolimerização

A cela eletroquímica (Figura 6) utilizada nos experimentos de eletrodeposição foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 cm x 3,0 cm com tampa de teflon. O eletro de trabalho (ITO) foi colocado paralelo a uma distância fixa do contra-eletrodo (placa de platina) e o eletrodo de referência Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em CH<sub>3</sub>CN foi fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho.

**Figura 6:** Esquema de montagem da cela eletroquímica para eletropolimerização



Fonte: ALMEIDA, 2016

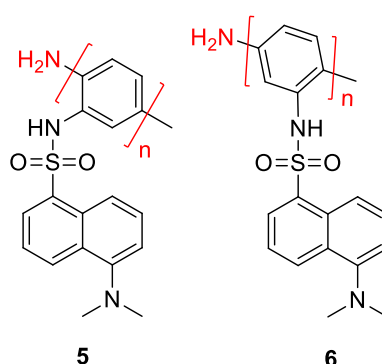
As tentativas de eletrodeposição foram realizadas variando as concentrações dos monômeros, os eletrólitos. Em diversos balões volumétricos de 5 mL foram adicionadas massas equivalentes da *o*-PD, *o*-PDDS (5), *m*-PD e *m*-PDDS (6) nas diferentes concentrações 0,003; 0,05 e 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, em seguida os volumes foram aferidos com soluções de HCl e APTS 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, usados como eletrólitos suporte. Em alguns balões foram utilizados como eletrólitos as soluções tampão acetato pH 5,2 e tampão fosfato pH 7,2. As soluções foram transferidas para a cela eletroquímica e estudadas pelo método eletroquímico voltametria cíclica na faixa de potencial entre  $-0,2 \leq E \leq 1,1$  V vs. Ag/AgCl com velocidade de varredura ( $v$ ) de 20,0 mV s<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estudo eletroquímico dos derivados *o*-PDDS (5) e *m*-PDDS (6)

Os derivados *m* e *o*-PDDS forma selecionados para o estudo de polimerização por apresentarem o sítio polimérico livre de substituinte na posição *para* ao grupo amino (NH<sub>2</sub>), demonstrados em vermelho na Figura 7.

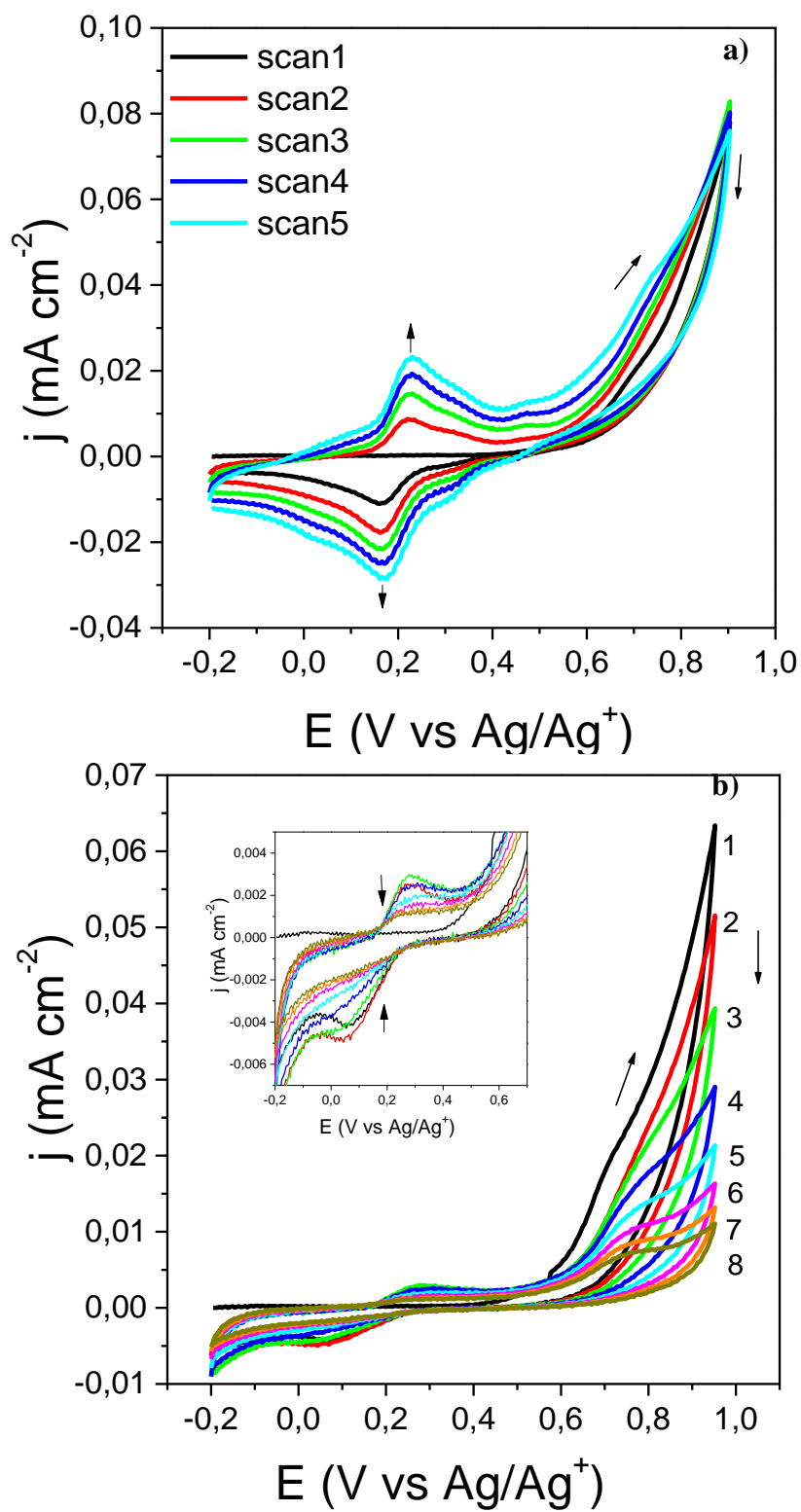
**Figura 7:** Estruturas da *o* e *m*-PDDS (5 e 6) demonstrando sítio de polimerização em vermelho.



Fonte: Autora, 2019

Inicialmente, foi realizado o estudo eletroquímico do *o*-PDDS por voltametria cíclica (VC) em superfície de ITO, usando solução de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito e monômero na concentração de 0,003 mol.L<sup>-1</sup>. Tais condições experimentais foram utilizadas a partir de trabalhos anteriores do grupo baseados em síntese de polianilina (SILVA, 2013). Foi realizada uma varredura de potencial de  $-0,2 \leq E \leq 1,1$  V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>, porém não foi observado *loop* de nucleação (HEINZE et al. 2007) característico de formação de filmes (Figura 8.a), entretanto existem trabalhos na literatura em que o *loop nucleação* não foi verificado. Foi realizado a tentativa de preparação de um co-polímero com anilina na proporção 1:3 (*o*-PDDS:anilina) e também não foi verificada a formação de filme polimérico, nem mesmo deposição da anilina (Figura 8.b).

**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos em ITO obtidos durante as tentativas de eletropolimerização em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  para: a) *o*-PDDS e b) co-polímero *o*-PDDS:anilina (1:3).

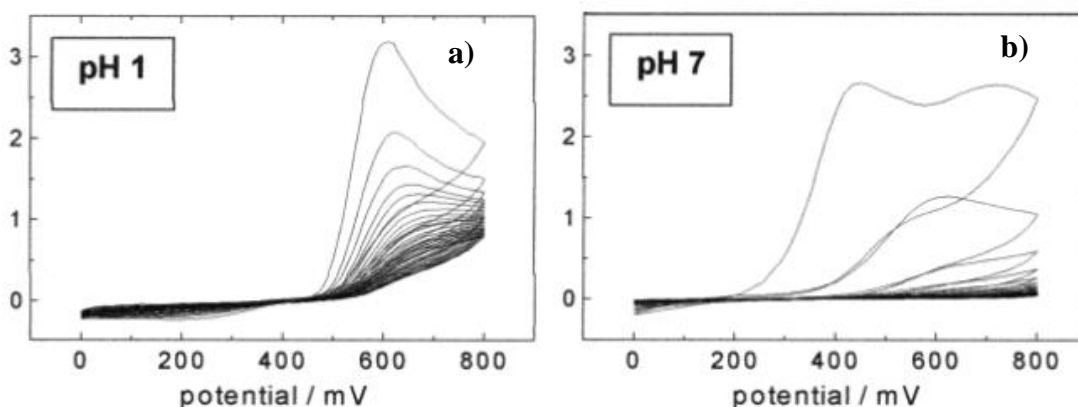


Fonte: Autora, 2019



Além de não ser verificado a formação de filmes poliméricos, ao ser exposto a solução ácida, o composto perdeu a fluorescência e a solução apresentou uma coloração rosa, demonstrando que a *o*-PDDS é sensível a baixos valores de pH. A perda da fluorescência pode ser explicada pela protonação dos grupo amino, o que ocasiona um impedimento na doação de elétrons desse grupo e uma quebra na conjugação da estrutura. Em 2003, Losito e colaboradores realizaram estudos sobre a dependência do pH e potencial para eletropolimerização da *o*-fenildiamina. Foi verificado que a oxidação irreversível da *o*-fenildiamina é sempre observada e sua continuidade dificultada, confirmada pela diminuição da corrente do pico. Em valores de pH baixos (pH 1) foi observado a formação de tetrâmeros, porém muitos grupos NH<sub>2</sub> estavam presentes na estrutura desses tetrâmeros (Figura 9.a). No pH 7 foi verificada uma perda da eletroatividade com a conversão desses tetrâmeros à dímeros e um aumento na quantidade de grupos NH<sub>2</sub> presentes na superfície (Figura 9.b). Dessa forma, esses autores concluíram que para formação do polímero *o*-fenildiamina é necessário um controle do pH. Ao comparar os voltamogramas obtidos por Losito com o obtido para a *o*-fenildiaminadansila investigada neste trabalho, é observado o mesmo comportamento da diminuição da corrente, sugerindo que também há influência do pH no processo de deposição.

**Figura 9:** Comportamento da *o*-fenildiamina quando eletropolimerizada em ITO com varredura de potencial de  $0 \leq E \leq 0,8$  V vs. Ag/Ag<sup>+</sup> em a) pH 1 e b) pH 7.



Fonte: Adaptado de LOSITO et al, 2003

Com o propósito de preparar o polímero a partir de outras metodologias de síntese, foram realizadas diversas tentativas de eletropolimerização em diferentes condições com a *o*-PDDS e a *o*-fenildiamina, utilizando soluções Tampão (Tabela 1).

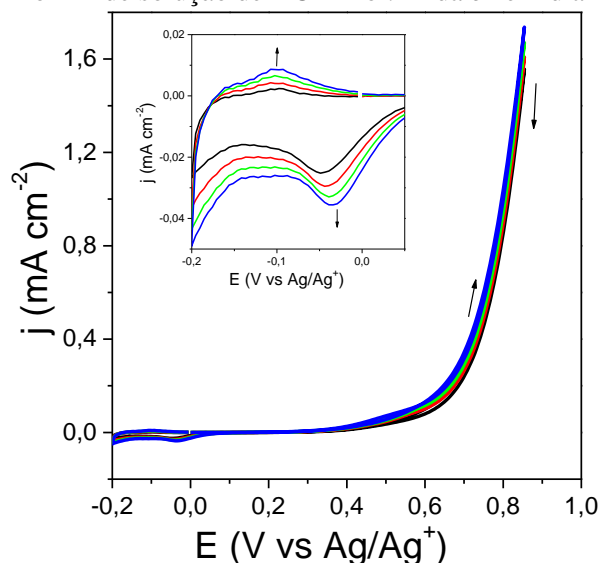
**Tabela 1:** Condições experimentais utilizada nas tentativas de eletrodeposição da *o*-PDDS e *o*-fenildiamina em ITO

<b>Concentração do monômero</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Potencial (V<sub>vs.</sub> Ag/Ag<sup>+</sup>)</b>
0,003 mol L <sup>-1</sup>	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	-2 ≤ Eλ ≤ 1,1
0,05 mol L <sup>-1</sup>	HCl 1,0 mol L <sup>-1</sup>	-2 ≤ Eλ ≤ 0,85
0,05 mol L <sup>-1</sup>	APTS 1,0 mol L <sup>-1</sup>	-2 ≤ Eλ ≤ 0,85
0,01 mol L <sup>-1</sup>	Tampão Acetato pH 5,2	0 ≤ Eλ ≤ 1,1
0,01 mol L <sup>-1</sup>	Tampão Fosfato pH 7,2	0 ≤ Eλ ≤ 1,1

Fonte: Autora, 2019

Em todas as tentativas não foi observado a formação de polímero para a *o*-PDDS, nem mudança na coloração e nem perda de emissão de fluorescência quando utilizado Tampão em pH 5,2 e 7,2, comprovando a sensibilidade do composto ao meio ácido, porém foi verificado uma baixa solubilidade do composto nessas soluções Tampão. Como já foram reportados trabalhos na literatura envolvendo o estudo eletroquímico da *o*-fenildiamina, foi realizado um estudo desta amina, sob as mesmas condições com o propósito de investigar o seu comportamento eletroquímico e compará-lo ao da *o*-PDDS. Neste caso, ocorreu a formação de oligômeros solúveis de coloração amarela que migrou do eletrodo para a solução. No voltamograma cíclico o *loop* de nucleação não estava presente como demonstrado na Figura 10.

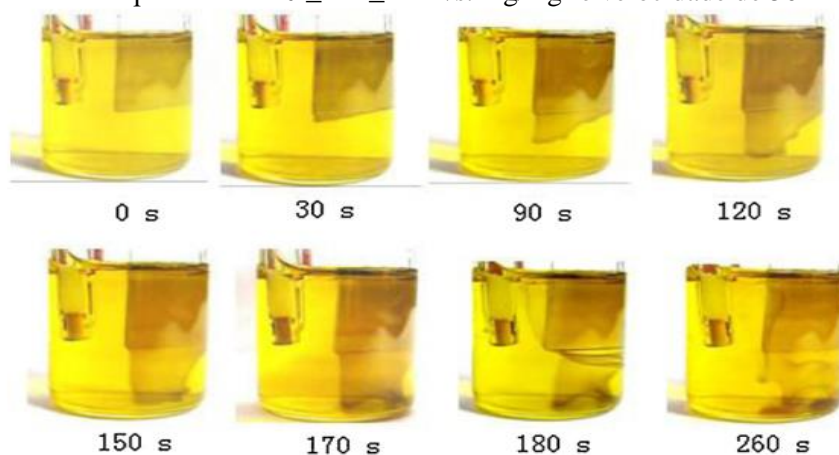
**Figura 10:** Voltamograma cíclico em ITO obtido durante a tentativa de eletropolimerização em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  da *o*-fenildiamina.



Fonte: Autora, 2019

Em diversos trabalhos é encontrado um estudo do comportamento eletroquímico da *o*-fenildiamina (LOSITO et al., 2003; MU, 2011; PISAREVSKAYA et al., 2010; SAYYAH et al., 2008) em que todos observaram a formação de oligômeros solúveis e dificuldade de aderência na superfície do ITO. Em 2013, Hu e colaboradores demonstraram a formação desses oligômeros solúveis se desprendendo da superfície do ITO com o passar do tempo (Figura 11). Para evitar esse desprendimento, foi proposto o uso de surfactantes ou eletrodos com maior área superficial, como o eletrodo de carbono vítreo. Diante disso, foi realizada uma tentativa de polimerização em eletrodo de carbono vítreo, em que foi verificado o mesmo comportamento que na superfície de ITO, a *o*-fenildiamina formou oligômeros solúveis e nenhum filme foi observada da *o*-PDDs.

**Figura 11:** Comportamento da *o*-fenildiamina quando eletropolimerizada em ITO com varredura de potencial de  $0 \leq E \leq 1 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  e velocidade de  $50 \text{ mVs}^{-1}$



Fonte: Adaptado de HU et al., 2013

Os derivados *m*-PDDS e *m*-fenildiamina foram submetidos as mesmas tentativas de eletropolimerização que os derivados *orto*, e se comportaram da mesma maneira, não formando filme e oligômeros solúveis, respectivamente. Porém, para a *m*-PDDS não foi observada mudança da coloração da solução para o rosa e nem perda de fluorescência em pH baixo, o que é explicado devido o grupo amino na posição *meta* não contribuir com doação de elétrons para a ressonância.

Após os estudos, não foi observada formação de filme polimérico, sendo necessária busca por novas metodologias com superfícies mais porosas para fixar os oligômeros e um controle do pH.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos eletroquímicos da *o* e *m*-PDDS não demonstraram formação de filmes poliméricos, somente de oligômeros solúveis, necessitando de mais estudos afim de otimizar a superfície, utilizando surfactantes ou eletrodos porosos para uma fixação desses oligômeros. Ao ser submetido a pH baixos, foi verificado uma mudança de coloração e perda de emissão de fluorescência da *o*-PDDS, sendo observada uma necessidade de controle de pH. Além da realização da polimerização química.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, A. K. A. **Síntese e caracterização espectroeletróquímica de derivados electrocrômicos e fluorescentes de polipirrol e politiofeno**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- CAREY, F.A., SUNDBERG, R.J. **Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms**. 5. ed. LLC, 233 Spring Street, New York, 2007.
- FLEMING, I.; **Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2010.
- HEINZE, J. et al. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*. v. 111, p. 989, 2007.
- HU, X, WANG, M.; ZHANG, H.; WANG, C.; WANG, G. Direct electrosynthesis of poly-o-phenylenediamine bulk materials for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 144–151, 2013.
- LI, X.-G., HUANG, M.-R., DUAN, W., & YANG, Y.-L. Novel multifunctional polymers from aromatic diamines by oxidative polymerizations. **Chemical Reviews**, v. 102, nº 9, p. 2925–3030, 2002.
- LOSITO, I., PALMISANO, F., & ZAMBONIN, P. G. o -phenylenediamine electropolymerization by cyclic voltammetry combined with electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 75, nº 19, p. 4988–4995, 2003.
- MA, X., GAO, M., HE, X., & LI, G. Morphology tailoring of nano/micro-structured conductive polymers, composites and their applications in chemical sensors. **Recent patents on nanotechnology**, v. 4, nº 3, p. 150-163, 2010.
- MEDEIROS, E. S., OLIVEIRA, J. E., CONSOLIN-FILHO, N., PATERNO, L. G., & MATTOSO, L. H. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, nº 2, p. 62-77, 2012.
- MU, S. The electrocatalytic oxidative polymerization of o-phenylenediamine by reduced graphene oxide and properties of poly(O-phenylenediamine). **Electrochimica Acta**, v. 56, nº 11, p. 3764–3772, 2011.

- NOGUEIRA, F.A.R. **Síntese e caracterização eletroquímica de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletrocromicos e capacitores**. 2014. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- PISAREVSKAYA, E. Y., SERDYUK, T. M., OVSYANNIKOVA, E. V., BURYAK, A. K., & ALPATOVA, N. M. Electropolymerization features of o-phenylenediamine on carbon electrode with developed surface. **Synthetic Metals**, v. 160, nº 21–22, p. 2366–2370, 2010.
- SAMU, G. F., PENCZ, K., JANÁKY, C., & RAJESHWAR, K. On the electrochemical synthesis and charge storage properties of WO<sub>3</sub>/polyaniline hybrid nanostructures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 19, n. 9, p. 2741-2751, 2015.
- SAYYAH, S. M., EL-DEEB, M. M., KAMAL, S. M., & AZOOZ, R. E. Electropolymerization of o -phenylenediamine on Pt-electrode from aqueous acidic solution: Kinetic, mechanism, electrochemical studies and characterization of the polymer obtained. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, nº 6, p. 3695–3706, 2009.
- SHIRAKAWA, H. et al., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**. p. 578, 1977.
- SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., **Química Inorgânica**. 3. ed. São Paulo: Bookman, 2003.
- SILVA, A.J.C. **Preparação e caracterização espectroscópica de copolímeros eletrocromicos e fluorescentes derivados de pirrol e oligômeros de tiofeno para aplicação em dispositivos eletrocromicos e diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)**. 2016. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- SILVA, R.C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (pani), biopolímero e nanocargas minerais**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- STEJSKAL, J. Polymers of phenylenediamines. **Progress in Polymer Science**, v. 41, p. 1–31, 2015.
- STEJSKAL, J., & GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (Iupac technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, nº 5, p. 857–867, 2002.

# CAPÍTULO 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS C-DOTS A PARTIR DA *p*-PDDS (7) E SEUS PRECURSORES.



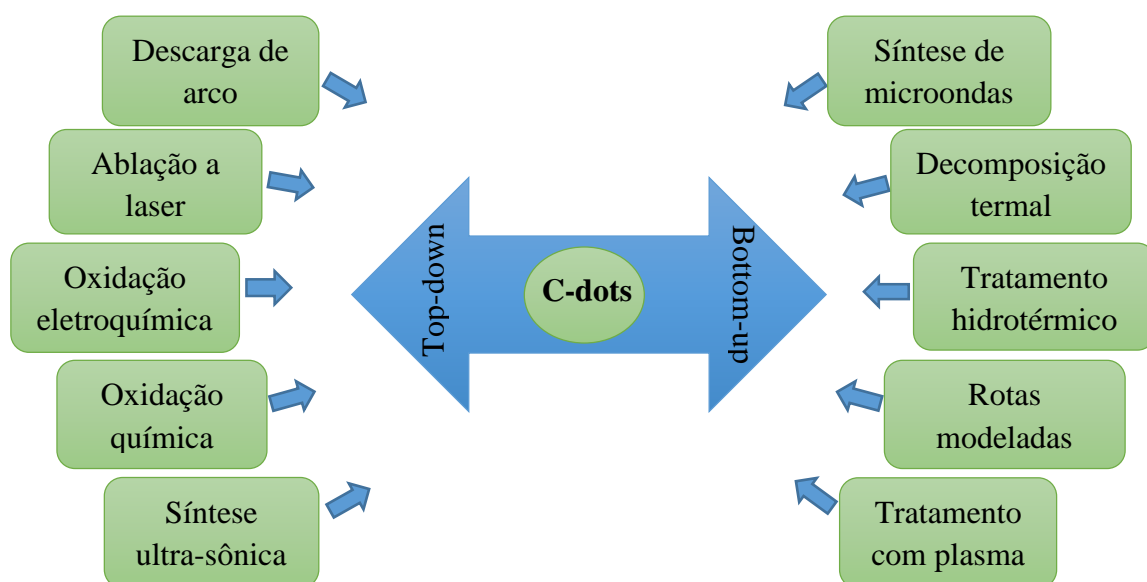
# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. Carbon Dots (C-dots)

*Carbon dots* são nanopartículas de carbonos fluorescentes que foram descobertas acidentalmente por Xu et al., em 2004, durante a purificação eletrosférica de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) através de descarga em arco. A partir de sua descoberta, as nanopartículas fluorescentes vêm chamando atenção por suas propriedades de alta luminescência, de serem quimicamente inertes, baixo custo, abundância de matéria-prima, excelente biocompatibilidade e suas diversas aplicações como sondas luminescentes e polímeros fluorescentes (WU et al., 2017).

Existem várias metodologias para síntese dessas nanopartículas de carbono como aplicando arco de descarga, síntese eletroquímica, tratamento com plasma, combustão, entre outros (Figura 1). Porém, grande parte desses métodos exigem um longo período de síntese e/ou envolvem um processo complexo, como alternativa surgiu a hidrotermal ou solvotermal, que consiste num método simples com uso de equipamentos baratos, baixo consumo energético, de fácil manejo e boa seletividade (SONG et al., 2017; WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

**Figura 1:** Diferentes métodos de síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”

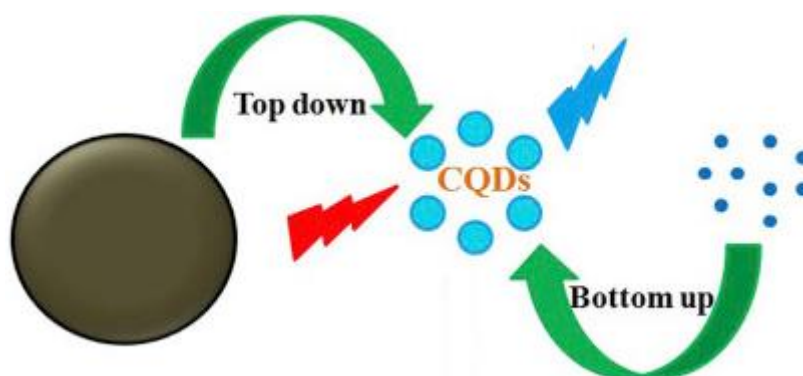


Fonte: Adaptado de TANG et al., 2017

As rotas sintéticas são classificadas de acordo com a fonte de carbono em “*top-down*” e “*bottom-up*” (Figura 2). A rota “*top-down*” decompõe macro-carbono em

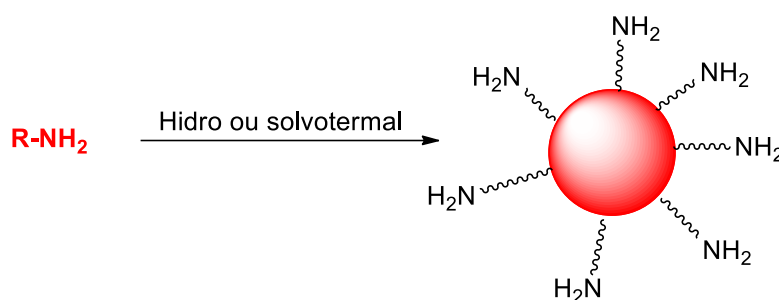
nanopartículas, já a rota “*bottom-up*” cria quimicamente os C-dots por reações de automontagem de vários reagentes moleculares pequenos, tratando-se de uma síntese mais controlada. A síntese via top-down apresenta algumas desvantagens como o não controle estrutural dos carbon dots obtidos. Em contrapartida, usando pequenas moléculas como os compostos orgânicos aromáticos contendo grupos, por exemplo, amino e carbóxico, leva à formação de C-dots com empilhamento  $\pi$ - $\pi$  do anel aromático e grupos amino e/ou carbóxico distribuídos na superfície das nanopartículas tornando-as funcionalizadas (Esquema 1) (TANG et al., 2017; WU et al., 2017; ZHAN et al., 2017).

**Figura 2:** Síntese de C-dots pelas rotas “Bottom-up” e “Top-down”



Fonte: Adaptado de TANG et al., 2017

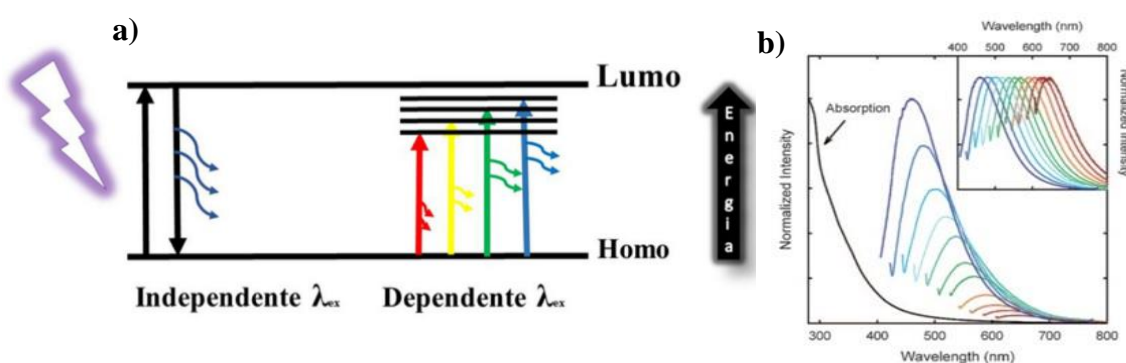
**Esquema 1:** Estrutura C-dots com grupos funcionais na superfície



Fonte: Adaptado de WU et al., 2017

A presença desses grupos funcionais na superfície dos C-dots são responsáveis pela sua emissão. Esses grupos são ditos como defeitos, e esses defeitos criam estados emissores (Figura 3.a), que garantem uma emissão dependente do comprimento de onda de excitação, que irão levar à uma banda larga de emissão, ou seja podendo ter emissão em diversos comprimentos de onda (desde o azul ao vermelho) (Figura 3.b). A utilização de moléculas orgânicas torna possível um controle da superfície formada, obtendo um C-dot com emissão desejada. (SONG et al., 2017; VAZ et al., 2015; ZHAN et al., 2017).

**Figura 3:** Emissão dos *Carbon dots*.

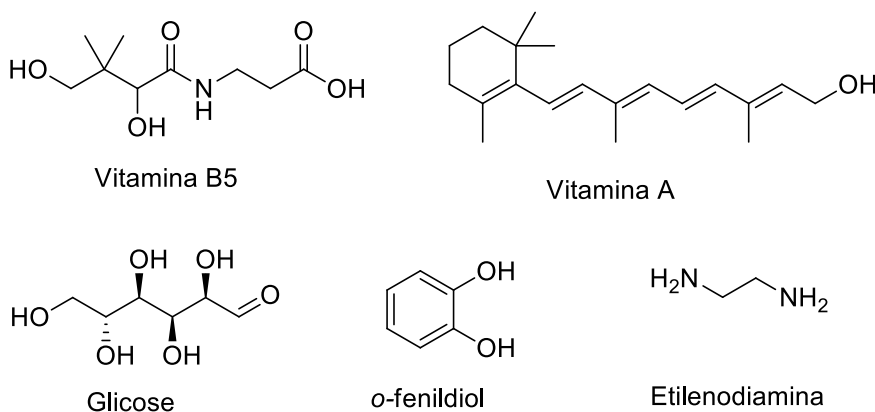


Fonte: Adaptado de VAZ et al., 2015

A principal rota de preparo dos C-dots tem sido a “*Top-down*”, em que diversos materiais são utilizados para obtenção dos chamados C-dots verdes, uma vez que são de fontes alternativas, a exemplo de sucos e bagaços de laranjas e limão, ovos, alface, leite, alho, entre outras. As nanopartículas de carbono obtidas por essas fontes apresentam alta intensidade de fluorescência e estão sendo aplicadas como sondas e sensores luminescentes para bioimagem (SHARMA et al., 2017).

Na literatura, raros são os trabalhos encontrados com moléculas orgânicas complexas e sintetizadas em laboratório. E as que existem, são preparadas por rota “*Bottom-up*” utilizando moléculas orgânicas simples, muitas das vezes adquiridas comercialmente (Figura 4).

**Figura 4:** Exemplos de moléculas orgânicas precursoras de C-dots

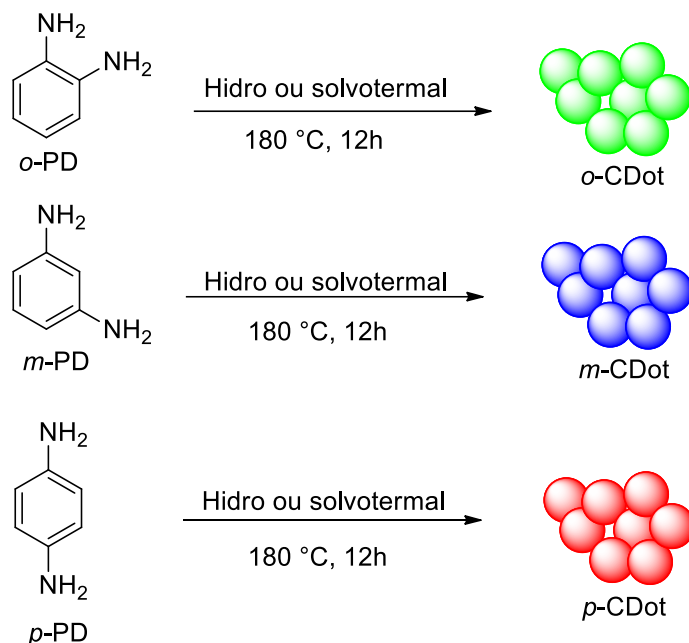


Fonte: Adaptado de WU et al., 2017

A literatura reporta diversos estudos com os derivados de fenildiaminas que foram decompostos a C-dots por métodos hidro e solvotermal, para aplicação em sondas fluorescentes (CHANG et al., 2014; SONG et al., 2017; ZHAN et al., 2017). Os C-dots obtidos desses derivados apresentam tamanho em torno de 10 nm, e exibem diferentes comprimentos de onda de emissão de fluorescência, demonstrando que a estrutura

molecular influencia diretamente nas propriedades dos C-dots, uma vez que a *p*-fenildiamina, *m*-fenildiamina e *o*-fenildiamina apresentam emissão de fluorescência no vermelho, azul e no verde do espectro visível, respectivamente (Esquema 2) (WU et al., 2017).

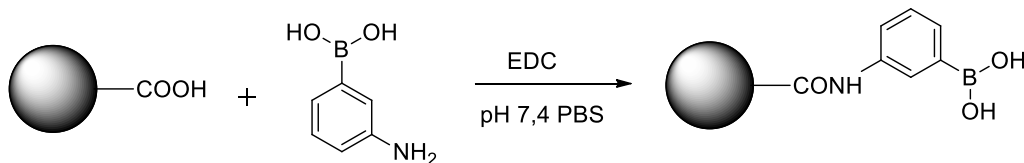
**Esquema 2:** C-dots de derivados de fenildiaminas



Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2015

Além da estrutura molecular, a presença ou a funcionalização de alguns grupos funcionais a exemplo do fósforo (P), boro (B), enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O) permitem aplicações mais seletivas, como demonstrado no trabalho de Qu e colaboradores em 2013, em que funcionalizaram os carbon dots, obtidos a partir do óxido de grafeno, com ácido borônico, tornando as nanopartículas sensores sensíveis à glicose *in vivo* (Esquema 3).

**Esquema 3:** C-dots funcionalizados com boro.

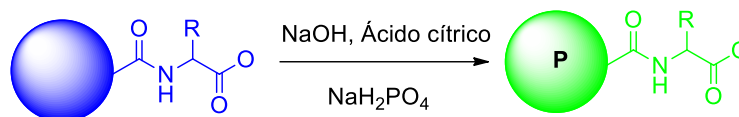


Fonte: Adaptado de QU et al., 2013

C-dots funcionalizados promovem reações com outras moléculas, tornando-os seletivos à aplicações desejadas. Sakar e colaboradores em 2015 obtiveram nanopartículas de carbono por reação hidrotérmica do ácido cítrico e alguns aminoácidos

as mesmas foram funcionalizadas com átomos de fósforo, o que promoveu um aumento da intensidade de fluorescência e mudança da emissão de azul para verde, o que aliado a sua estabilidade foi imprescindível para sua aplicação em bioimagem de células (Esquema 4).

**Esquema 4:** C-dots funcionalizados com fósforo.



R = Isoleucina, valina e glicina.

Fonte: Adaptado de SAKAR et al., 2015

Diante desse panorama, os C-dots são estruturas versáteis e promissoras em diversas aplicações. De modo que, promover novas rotas sintéticas e precursores permitem obter C-dots com novas funcionalidades e propriedades.

## 2. OBJETIVO

- ✓ Sintetizar C-dots a partir dos derivados *p*-fenildiaminadansila e seus precursores em HNO<sub>3</sub>, DMF e água;
- ✓ Caracterizar os C-Dots obtidos através de UV-Vis, DLS, FTIR e fluorescência;
- ✓ Obter coordenadas de cores CIE dos C-Dots.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Métodos Espectroscópicos

As análises de fluorescência foram realizadas em equipamento da Horiba, modelo Fluorog 3-22, disponível no Instituto de Física (IF) da UFAL. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1,0 cm (caminho óptico) com janela de excitação (*slit*) e emissão ajustados entre 2 e 5 nm.

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em equipamento da Shimadzu, modelo IR PRESTIGE – 21 com reflexão total atenuada (ATR) da Pike com cristal de ZnSe, disponível na Central Analítica da UFAL.

#### 3.2. Análise DLS (espalhamento de luz dinâmico)

As análises dos diâmetros das nanopartículas de carbono (C-dots) foram realizadas em equipamento Analisador de tamanho de partícula e potencial zeta (Microtrac Zetatrac, modelo NPA 151-31A 10M).

#### 3.3. Síntese dos Carbon dots (C-dots) a partir da *p*-PDDS (7) e seus precursores.

##### 3.3.1. Síntese dos C-dots em ácido nítrico

Em três diferentes reatores de teflon foram adicionados 21,62 mg (0,199 mmol) da *p*-fenildiamina (*p*-PD), 10 mg (0,032 mmol) da *p*-PDDS (7) e 10 mg (0,037 mmol) do cloreto de dansila (DsCl), juntamente com 10 mL de ácido nítrico 0,37 mol.L<sup>-1</sup>. Os reatores foram deixados em estufa à 180 °C por 2 horas. Os produtos foram lavados com hexano, centrifugados 14000 rpm por 30 minutos para retirar partículas grandes, posteriormente foram filtrados em membrana de 20 µm. Foram obtidas nanopartículas vermelhas (4,94 nm) referentes aos C-dots da *p*-PD, vinho (5,01 nm) do cloreto de dansila e amarelas (6,40 nm) da *p*-PDDS (7).

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) *p*-PD:** 522 ( $\delta$ N-H Aromático (fora do plano)), 3282 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) DsCl:** 640 ( $\nu$ C-S), 1029 e 1386 ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$ S=O), 1190 ( $\nu$ S=O (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)), 3400 e 3211 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) *p*-PDDS:** 624 ( $\nu$ C-S), 1037 e 1480 ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$ S=O), 1190 ( $\nu$ S=O (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)), 3446 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

### 3.3.2. Síntese dos C-dots em Dimetilformamida e em água

Em três diferentes reatores de teflon foram adicionados 21,62 mg (0,199 mmol) da *p*-fenildiamina, 10 mg (0,032 mmol) da *p*-PDDS (**7**) e 10 mg (0,037 mmol) do cloreto de dansila, juntamente com 10 mL dimetilformamida (DMF) ou água. Os reatores foram deixados em estufa à 200 °C por 4 horas. Os produtos foram centrifugados 13000 rpm por 10 minutos para retirar partículas grandes, posteriormente foram filtrados em membrana de 20  $\mu$ m. Foram obtidas nanopartículas vermelhas (4,69 nm/5,80 nm) referentes aos C-dots da *p*-PD, amarelas (4,70 nm/ 5,58 nm) do cloreto de dansila e alaranjadas (5,35 nm/ 3,82 nm) da *p*-PDDS (**7**) em DMF/ água.

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) *p*-PD:** 522 ( $\delta$ N-H Aromático (fora do plano)), 3282 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) DsCl:** 640 ( $\nu$ C-S), 1029 e 1386 ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$ S=O), 1190 ( $\nu$ S=O (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)), 3400 e 3211 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

**FTIR (cm<sup>-1</sup>) *p*-PDDS:** 624 ( $\nu$ C-S), 1037 e 1480 ( $\nu_s$  e  $\nu_{as}$ S=O), 1190 ( $\nu$ S=O (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)), 3446 ( $\nu$ N-H (NH e NH<sub>2</sub>)).

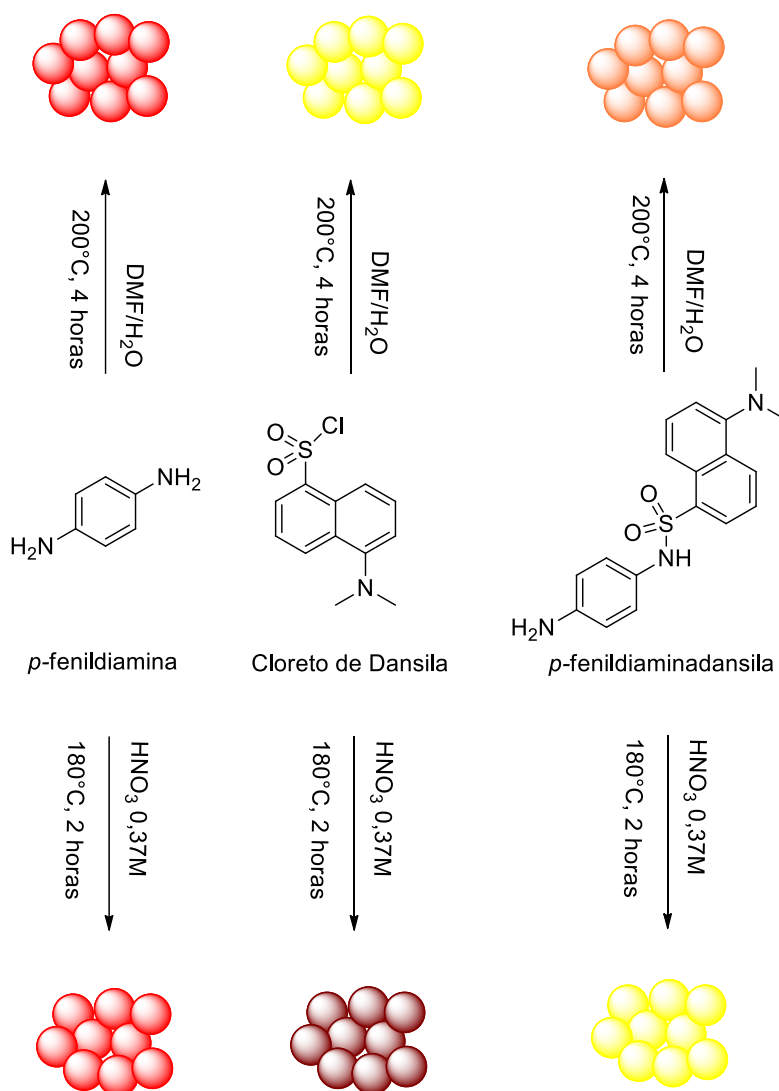


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Síntese e caracterização dos C-dots a partir da *p*-PDDS (7) e seus precursores.

Os carbono dots (C-dots) foram obtidos pela rota “*bottom-up*”, adaptado da metodologia descrita na literatura (ZHAN et al., 2017; ZHANG et al., 2017). As moléculas orgânicas *p*-fenildiamina (*p*-PD), cloreto de dansila (DsCl), *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS), descritas acima, foram convertidas em C-dots após reação hidrotermal em ácido nítrico e água, e reação solvotermal em dimetilformamida (DMF) (Esquema 5).

**Esquema 5:** Síntese de *p*-fenildiaminadansila e preparo dos C-dots



Fonte: Autora, 2019

De posse dos C-dots sintetizados, estes foram submetidos a caracterização pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS), também chamada de espectroscopia de correlação de fótons. Esta técnica consiste na estimativa do tamanho dos diâmetros das nanopartículas solvatadas através do espalhamento da luz, uma vez que ao ser atingido por esta, os elétrons do material sofrem uma polarização oscilante em função do campo elétrico da luz, e quando o dipolo muda, a energia é irradiada, e com isso ele passa a ser uma fonte secundária de luz, espalhando luz em todas as direções, que ocorre de forma dependente do tamanho e formato do material (HOO et al., 2008). Ao analisar os histogramas do DLS (em anexo), foi organizada a Tabela 1 com os dados, em que foram observadas partículas com máxima distribuição de tamanhos de diâmetros entre 3,62 e 6,40 nm. Não ocorreu diferenças significativas no diâmetro dos C-dots ao variar o solvente de síntese, somente para os obtidos a partir da *p*-PDDS foi observado que as nanopartículas sintetizados em água são menores que às obtidas em  $\text{HNO}_3$  e DMF, respectivamente. O tamanho das nanopartículas de carbono sintetizadas estão de acordo com a literatura (ZHANG et al., 2017).

**Tabela 1:** Dados dos Histogramas (DLS) dos C-dots obtidos

C-dots	Tamanho (nm) ( $\text{HNO}_3$ )	Tamanho (nm) (DMF)	Tamanho (nm) (água)
DsCl	5,01	4,70	3,62
<i>p</i> -PD	4,94	4,69	5,80
<i>p</i> -PDDS	6,40	5,35	3,82

Fonte: Autora, 2019

Além do tamanho das nanopartículas de carbono é importante identificar a presença de grupos funcionais em sua estrutura. A técnica de FTIR auxilia na confirmação desses grupos, uma vez que os precursores dos C-dots deste trabalho apresentam estruturas e grupos funcionais bem definidos, os quais promovem uma funcionalização superficial nos C-dots (WU et al., 2017). Diante disso, os C-dots sintetizados pela via hidrotermal foram submetidos a análises de FTIR (Figura 5 e Tabela 2).

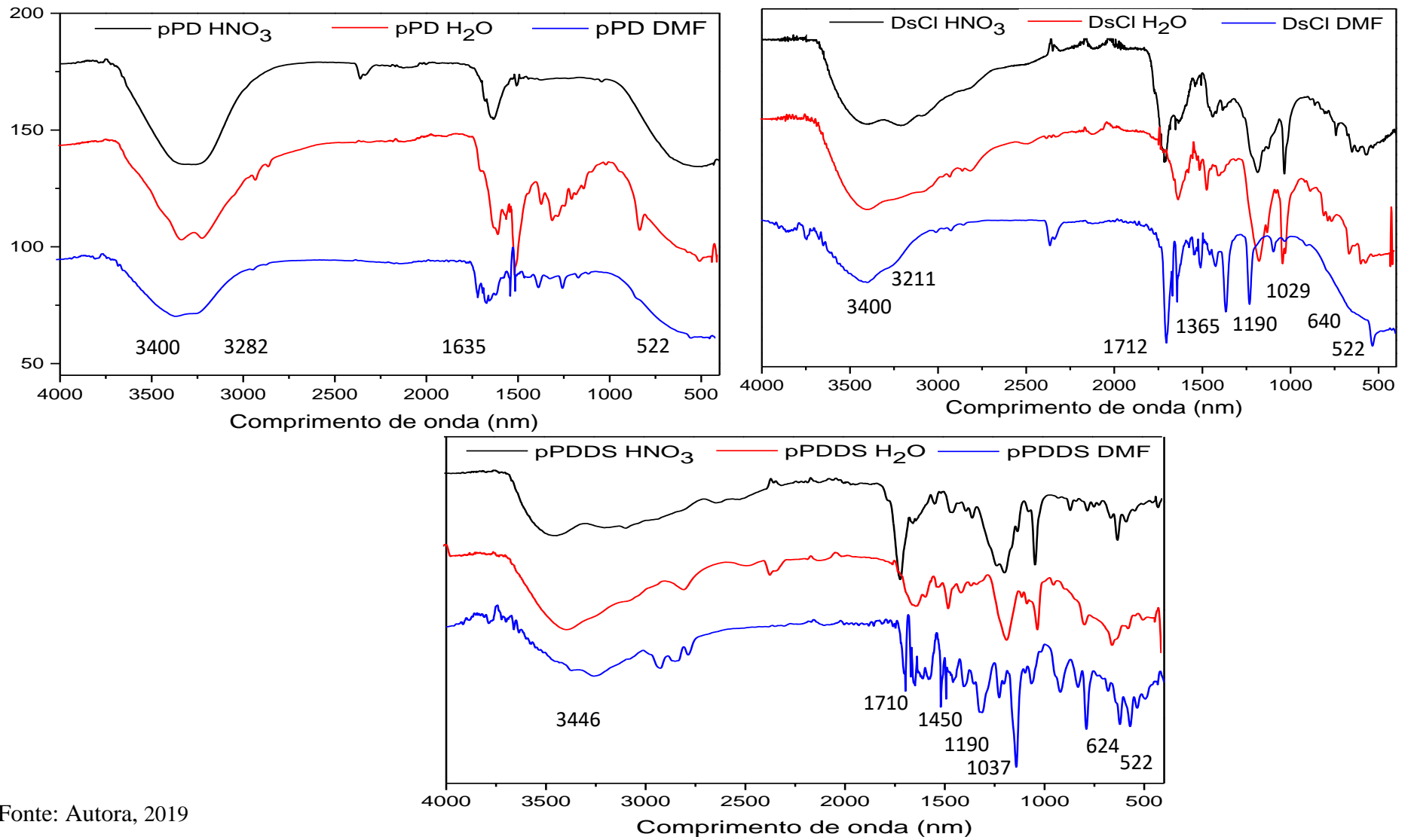
**Tabela 2:** Dados do espectro de FTIR dos C-dots preparados em ácido nítrico, DMF e água

Frequência (cm <sup>-1</sup> )			Atribuição
<i>p</i> -PD	DsCl	<i>p</i> -PDDS	$\nu$ N-H (NH)
3400 e 3282	3400 e 3211	3446	$\nu$ N-H (NH e NH <sub>2</sub> )
1635	1712	1710	$\nu$ C=O (acetona)
—	1386	1480	$\nu_{as}$ S=O
—	1190	1190	$\nu$ S=O (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )
—	1029	1037	$\nu_s$ S=O
—	640	624	$\nu$ C-S
522	522	522	$\delta$ N-H (fora do plano)

Fonte: Autora, 2019

No espectro das nanopartículas formadas a partir da *p*-PD foram observadas as bandas de estiramentos (3282 cm<sup>-1</sup>) e desdobramento fora do plano (522 cm<sup>-1</sup>) da ligação N-H, confirmando a funcionalização dos C-dots com aminas em sua superfície, enquanto nos espectros das nanopartículas obtidas por DsCl e *p*-PDDS apresentaram as bandas características do grupo SO<sub>2</sub>, com estiramentos assimétricos (1386 e 1480 cm<sup>-1</sup>) e simétricos (1029 e 1037 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), além das bandas de estiramentos de ligações N-H (3400, 3211 e 3446 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) (Figura 5). Não foram observadas diferenças entre os espectros das nanopartículas formadas em diferentes solventes, ou seja, não houve influência do solvente na superfície dos C-Dots.

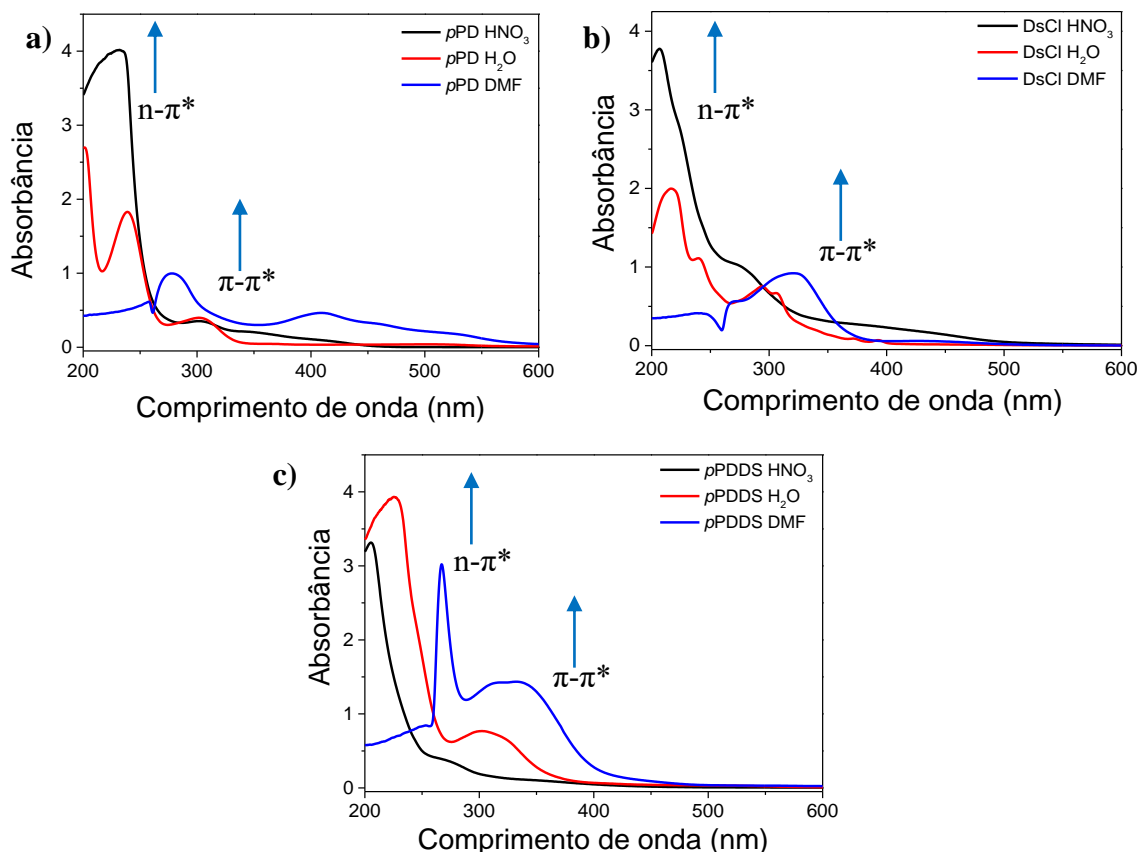
Figura 5: Espectro de FTIR dos C-dots



Fonte: Autora, 2019

As propriedades ópticas dos C-dots sintetizados também foram investigadas através das técnicas de espectroscopia de absorção (UV-Vis) e emissão (PL). Os C-dots geralmente exibem duas bandas características no espectro UV-Vis, uma entre 220-280 nm, atribuídas às transições  $n-\pi^*$  e outra entre 300-360 nm, referentes às transições  $\pi-\pi^*$  (ENAM et al., 2017). Dessa forma, foram observadas nos espectros de UV-Vis (Figura 6), bandas intensas em torno de 235, 220 e 225 nm (*p*PD, DsCl e *p*PDDS, respectivamente), que podem ser referentes às ligações C=C e C-C aromáticas e C=N do núcleo grafitizado com hibridização  $sp^2$ , e bandas de baixa intensidade em torno de 310, 325 e 330 nm (*p*PD, DsCl e *p*PDDS, respectivamente) que são associadas a grupos funcionais de superfície (C=O, C-N, N-H, S=O) provenientes das aminas e sulfonamidas presentes nas moléculas precursoras.

**Figura 6:** Espectros de UV-Vis dos C-dots: a) *p*PD, b) DsCl e c) *p*PDDS

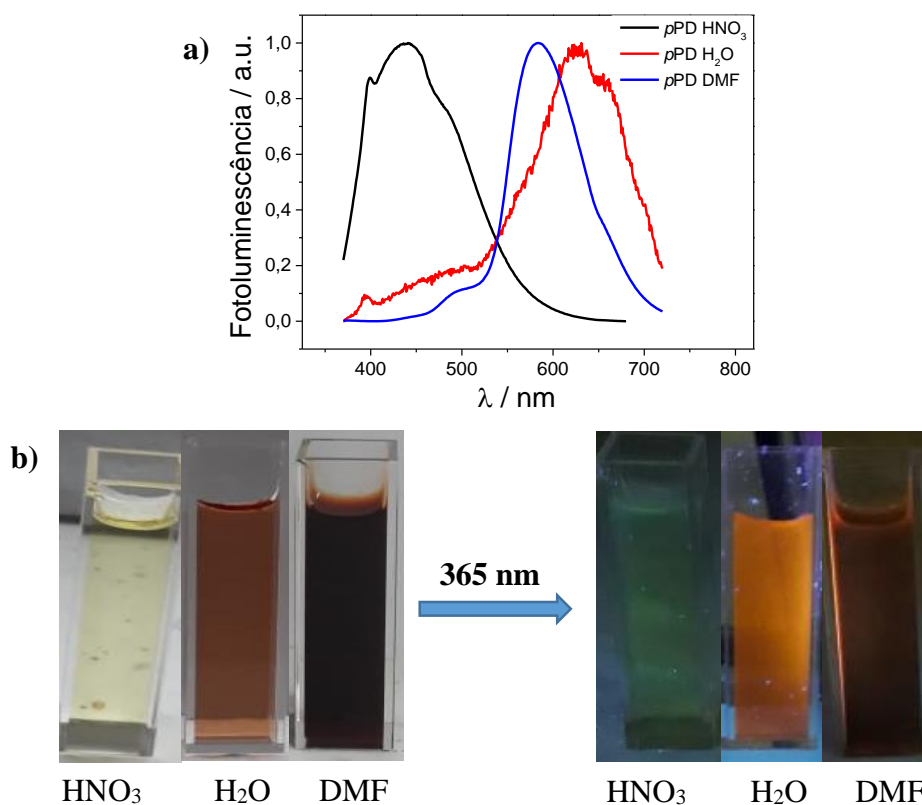


Fonte: Autora, 2019

As emissões dos C-dots foram analisadas, de posse dos espectros foram montados diagramas cromatográficos CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) no software *v.2.0 Beta SpectraLux* ® afim de verificar a cor da emissão. A emissão de todos os C-dots apresentaram influência dos solventes em que foram preparados, os C-dots obtidos

a partir da *p*-fenildiamina (*p*PD) demonstraram uma fluorescência mais próximo do verde ao ser sintetizado em ácido nítrico, enquanto que em DMF e água apresentou emissão mais próximo do vermelho, sendo os preparados em água emitindo em maiores comprimentos (Figura 7).

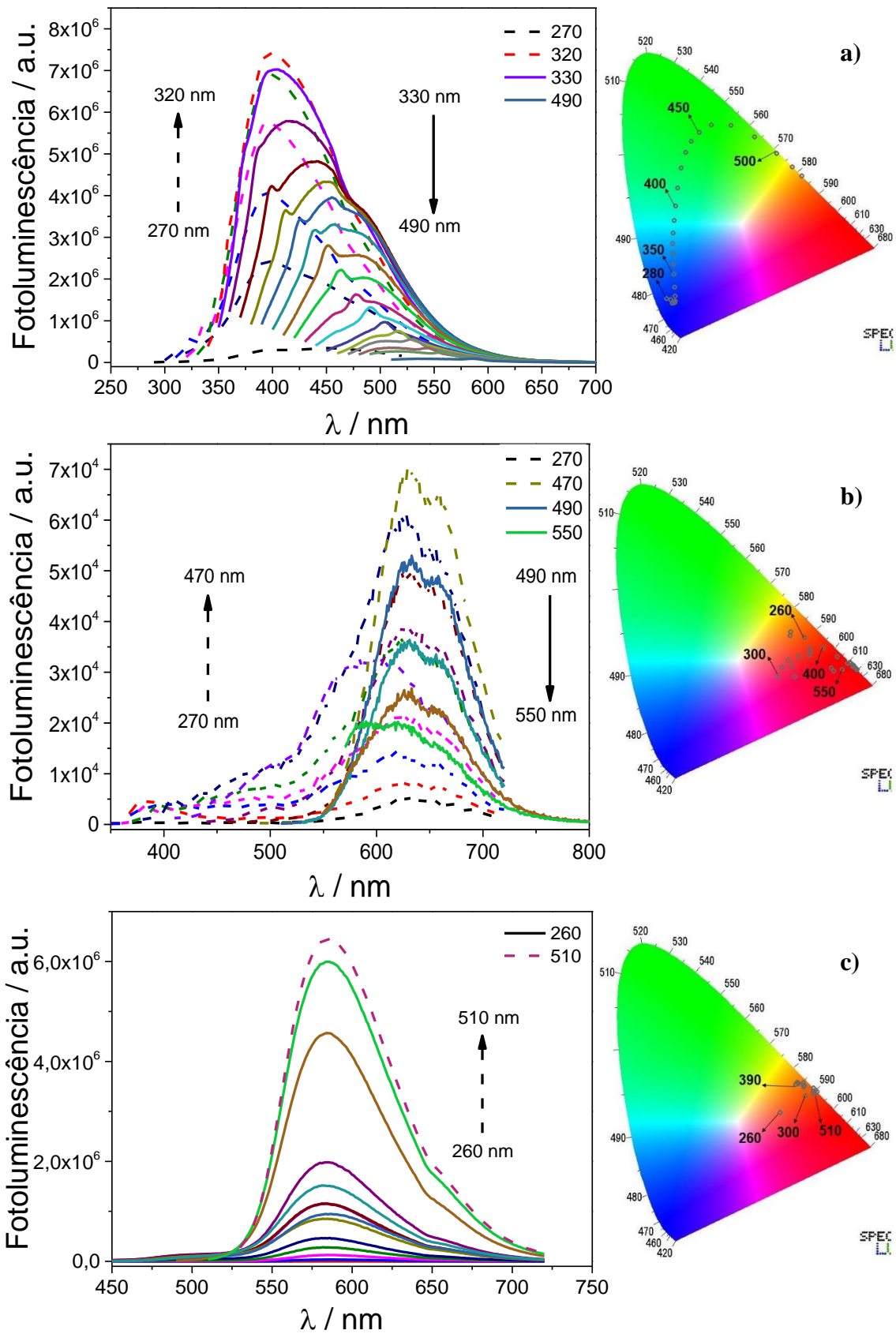
**Figura 7:** a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots *p*PD expostos a luz UV 365 nm.



Fonte: Autora, 2019

No espectro de fluorescência dos C-dots *p*PD obtidos em ácido nítrico é observado um comportamento dependente do comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ), uma vez que excitando em diferentes comprimentos são observadas emissões em diferentes comprimentos de onda, sendo possível um deslocamento do azul ao vermelho conforme é excitado em maiores comprimentos, demonstrado claramente no diagrama de cores (Figura 8.a). Os C-dots *p*PD obtidos em DMF e água, apresentaram comportamento independente do  $\lambda_{exc}$  com emissão no vermelho independente da excitação (Figura 8.b e c). Essa diferença observada em relação aos solventes em que foram sintetizados, demonstram uma influência do solvente, que no caso do ácido nítrico, ao ser evaporado pode ter ocasionado uma variação na estrutura dos C-dots levando à uma emissão diferente do vermelho.

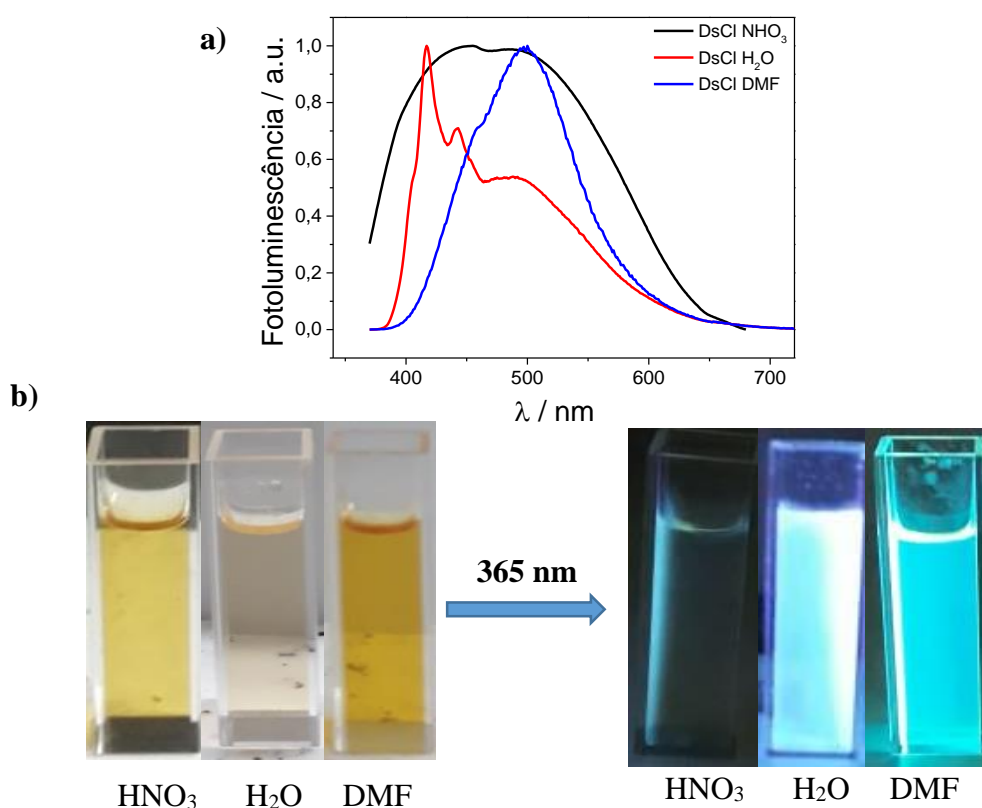
**Figura 8:** Espectros de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots *p*PD: a) HNO<sub>3</sub>, b) H<sub>2</sub>O e c) DMF



FONTE: Autora, 2019

Os C-dots sintetizados a partir do cloreto de dansila (DsCl) apresentaram pouca influência dos solventes, no espectro de emissão com excitação em 350 nm normalizado é observado uma banda larga de emissão para os obtidos em ácido nítrico e bandas estreitas para DMF e água, sendo que em água apresentaram deslocamento mais para o azul e em DMF para o amarelo (Figura 9.a). Quando expostos à luz UV 365 nm os três solventes demonstraram uma coloração de emissão azul, variando somente na intensidade (Figura 9.b).

**Figura 9:** a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots DsCl expostos a luz UV 365 nm

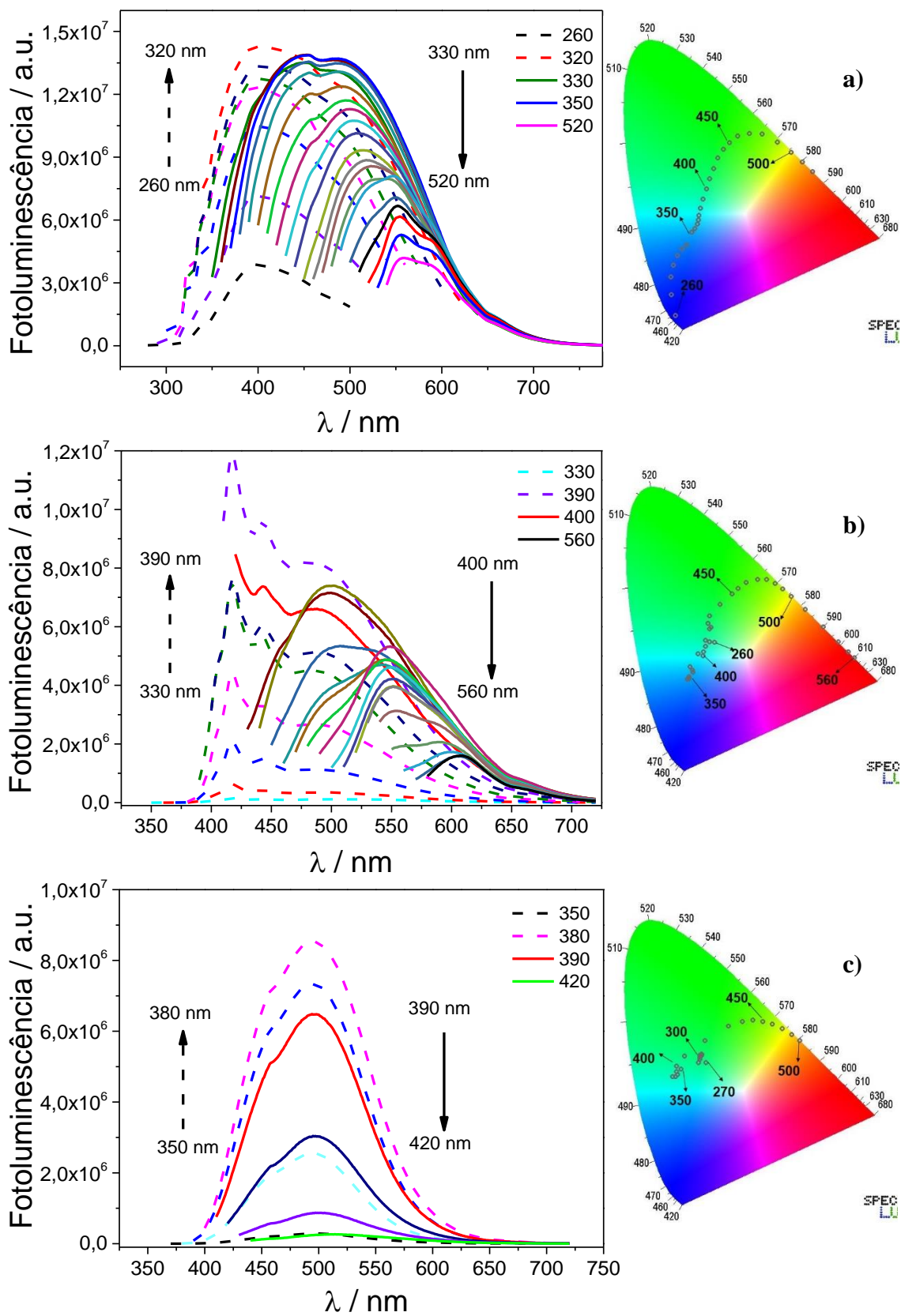


FONTE: Autora, 2019

Nos espectros de fluorescência dos C-dots DsCl foi observado um comportamento dependente do  $\lambda_{exc}$ , com um deslocamento do azul ao vermelho conforme é excitado em maiores comprimentos, demonstrado claramente no diagrama de cores (Figura 10). Para os C-dots obtidos em ácido nítrico esse perfil dependente é mais evidente no diagrama e espectro com os menores comprimentos no azul (Figura 10.a), porém para os sintetizados em água e DMF é apresentada emissão a partir do verde azulado, passando pelo azul e depois vermelho, conforme aumenta o  $\lambda_{exc}$  (Figura 10.b e c).



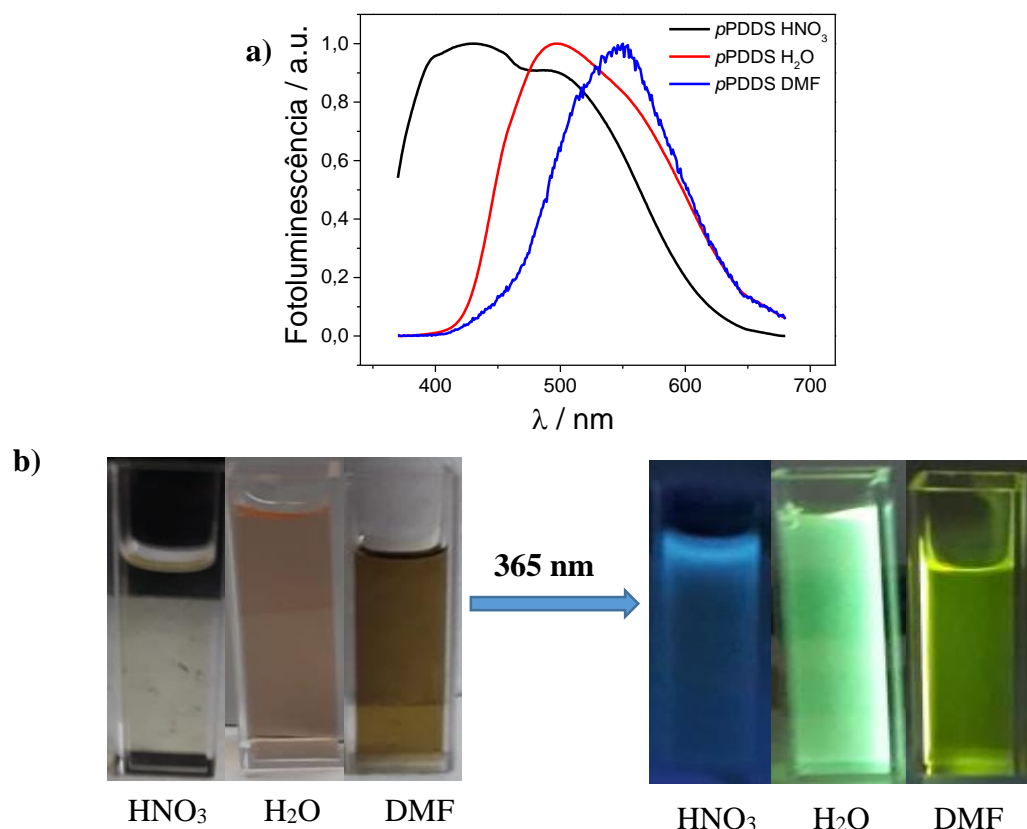
**Figura 10:** Espectros de de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots DsCl: a) HNO<sub>3</sub>, b) H<sub>2</sub>O e c) DMF



FONTE: Autora, 2019

Os C-dots sintetizados a partir do *p*-fenildiaminadansila (*p*-PDDS) apresentaram influência dos solventes, no espectro de emissão com excitação em 350 nm normalizado foi observado um deslocamento do azul ao amarelo quando obtido por ácido nítrico, água e DMF, respectivamente (Figura 11.a). Esse comportamento foi demonstrado a partir da coloração da emissão quando os C-dots foram expostos a luz UV 365 nm (Figura 11.b).

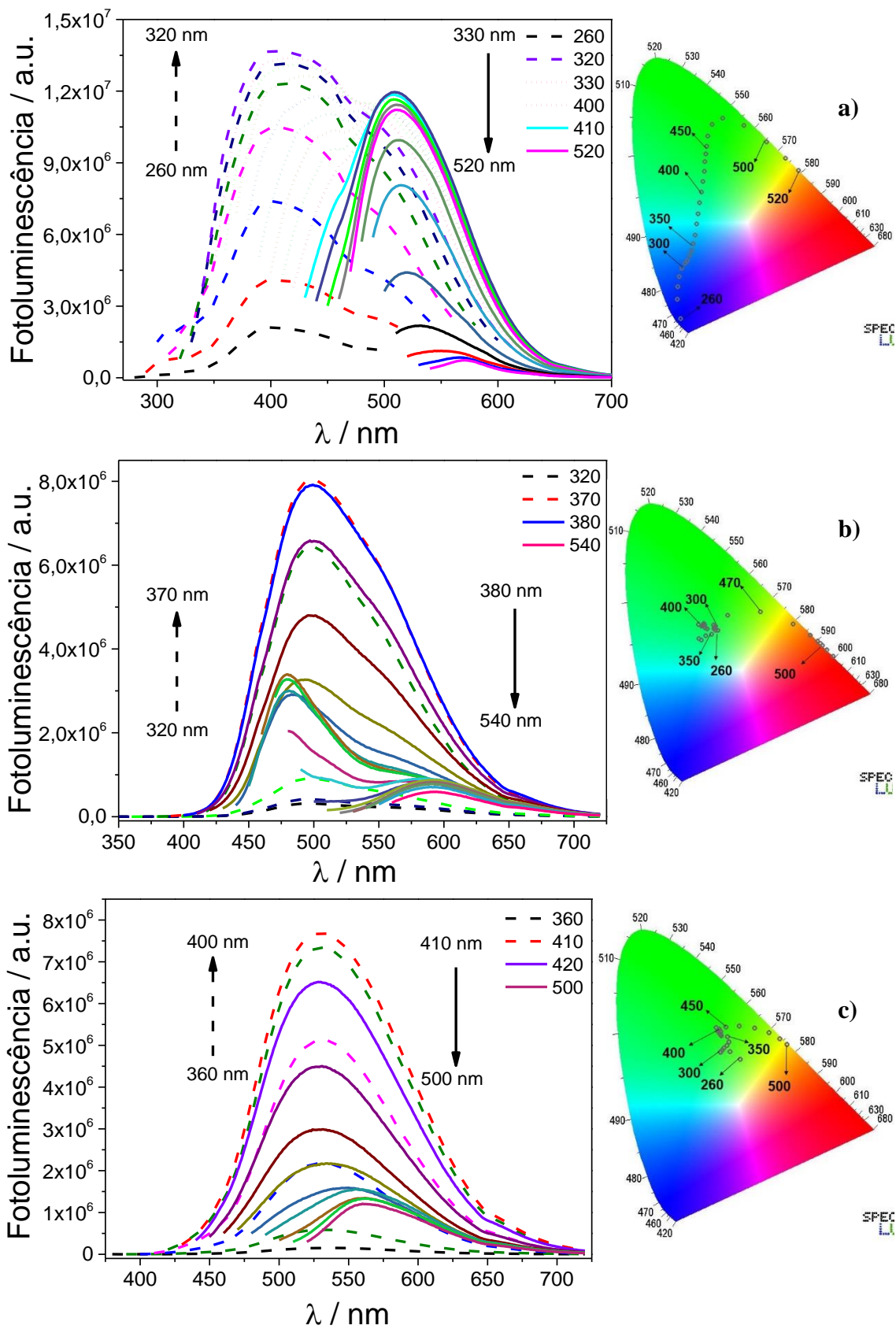
**Figura 11:** a) Espectros de emissão de fluorescência 350 nm normalizado, e b) C-dots *p*-PDDS expostos a luz UV 365 nm



FONTE: Autora, 2019

No espectro de fluorescência dos C-dots *p*-PDDS obtidos em ácido nítrico é observado um comportamento dependente do comprimento de onda de excitação, sendo possível um deslocamento do azul ao vermelho conforme é excitado em maiores comprimentos, demonstrado claramente no diagrama de cores (Figura 12.a). Porém para os C-dots obtidos em água e DMF é observado uma emissão mais pontual no verde e amarelo, indo para o vermelho somente com excitação em altos comprimentos de onda (Figura 12.b e c).

**Figura 12:** Espectros de de emissão de fluorescência e diagrama CIE dos C-dots *p*-PDDS: a) HNO<sub>3</sub>, b) H<sub>2</sub>O e c) DMF



FONTE: Autora, 2019

Diante das caracterizações dos C-dots, é possível sua aplicação na construção de WLEDs (Diodos Emissores de Luz Branca), os quais atraíram atenção considerável devido à sua notável capacidade de conservação de energia. Em que na combinação de de C-dots azuis com C-dots amarelos e vermelhos nas proporções corretas obtém-se um sistema RGB (red, green e blue) levando a emissão de luz branca (LIN et al., 2017). A montagem de WLEDs com C-dots é viável uma vez que trata-se de materiais biocompatíveis, de modo que os obtidos em água são de grande interesse para a indústria e raros são os relatos na literatura (AHMAD et al., 2018).

Vale destacar que as moléculas orgânicas *p*-fenildiamina e cloreto de dansila não apresentam fotoluminescência, enquanto que a *p*-fenildiaminadansila exibe emissão em apenas um comprimento de onda específico, independente do comprimento de onda de excitação, o que evidencia o sucesso da formação dos C-Dots a partir dessas moléculas.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os Carbon dots foram obtidos a partir da *p*-PDDS, cloreto de dansila e *p*-fenildimina em meio ácido (ácido nítrico 0,37 mol.L<sup>-1</sup>), em dimetilformamida e em água com sucesso. Esses foram caracterizados por FTIR, confirmando os grupos funcionais em sua superfície, por DLS, em que foram observados nanopartículas de diâmetros inferiores a 6 nm, por UV-Vis e fluorescência, onde foi possível verificar as diferentes emissões dos C-dots formados, o que comprova a formação destes uma vez que os precursores não apresentam emissão. Os C-dots obtidos serão submetidos à análise por MET para confirmação das suas estruturas e serão aplicados para obtenção de WLEDs a partir do sistema RGB.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, K., PAL, A., PAN, ONU, CHATTOPADHYAY, A., & PAUL, A. Synthesis of single-particle level white-light-emitting carbon dots via a one-step microwave method. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, p. 6691-6697, 2018.

CHANG, H.-T., PERIASAMY, A. P., WANG, C.-W., TSENG, Y.-T., HO, L.-C., SHIH, C.-C.;VEDAMALAI, M. Carbon nanodots prepared from o-phenylenediamine for sensing of Cu<sup>2+</sup> ions in cells. **Nanoscale**, v. 6, n° 21, p. 13119–13125, 2014.

EMAM, A. N., LOUTFY, S. A., MOSTAFA, A. A., AWAD, H., & MOHAMED, M. B. Cyto-toxicity, biocompatibility and cellular response of carbon dots–plasmonic based nano-hybrids for bioimaging. **RSC Advances**, v. 7, n° 38, p. 23502–23514, 2017.

HOO, C. M., STAROSTIN, N., WEST, P., & MECARTNEY, M. L. A comparison of atomic force microscopy (Afm) and dynamic light scattering (Dls) methods to characterize nanoparticle size distributions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n° S1, p. 89–96, 2008.

LIN, K.-K., WU, S.-C., HSU, K.-M., HUNG, C.-H., LIAW, W.-F., & WANG, Y.-M. A n-(2-aminophenyl)-5-(Dimethylamino)-1-naphthalenesulfonic amide (Ds-dab) based fluorescent chemosensor for peroxyxynitrite. **Organic Letters**, v. 15, n° 16, p. 4242–4245, 2013.

LIN, S., LIN, C., ELE, M., YUAN, R., ZHANG, Y., ZHOU, Y., & LIANG, X. Solvatochromism of bright carbon dots with tunable long-wavelength emission from green to red and their application as solid-state materials for warm WLEDs. **RSC Advances**, v. 7, n° 66, p. 41552-41560, 2017.

QU, Z., ZHOU, X., GU, L., LAN, R., SUN, D., YU, D., & SHI, G. Boronic acid functionalized graphene quantum dots as a fluorescent probe for selective and sensitive glucose determination in microdialysate. **Chemical Communications**, v. 49, n° 84, p. 9830, 2013.

SARKAR, S., DAS, K., GHOSH, M., & DAS, P. K. Amino acid functionalized blue and phosphorous-doped green fluorescent carbon dots as bioimaging probe. **RSC Advances**, v. 5, n° 81, p. 65913–65921, 2015.

SHARMA, V., TIWARI, P., & MOBIN, S. M. Sustainable carbon-dots: recent advances in green carbon dots for sensing and bioimaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n° 45, p. 8904–8924, 2017.

TANG, Z.-R.; WANG, R.; LU, K.-Q.; XU, Y.-J. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 8, p. 3717–3734, 2017.

VAZ, R., VIEIRA, K. O., MACHADO, C. E., FERRARI, J. L., & SCHIAVON, M. A. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na GRADUAÇÃO. *QUIM. NOVA*, v. 38, n.10, p. 1366-1373, 2015.

WU, Z. L., LIU, Z. X., & YUAN, Y. H. Carbon dots: materials, synthesis, properties and approaches to long-wavelength and multicolor emission. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 5, n° 21, p. 3794–3809, 2017.

XU, X., RAY, R., GU, Y., PLOEHN, H. J., GEARHEART, L., RAKER, K., & SCRIVENS, W. A. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n° 40, p. 12736–12737, 2004.

ZHAN, Q.; TAN, C.; SU, X.; ZHOU, C.; WANG, B.; HE, S. Acid-assisted hydrothermal synthesis of red fluorescent carbon dots for sensitive detection of Fe( iii ). *RSC Advances*, v. 7, n. 65, p. 40952–40956, 2017.

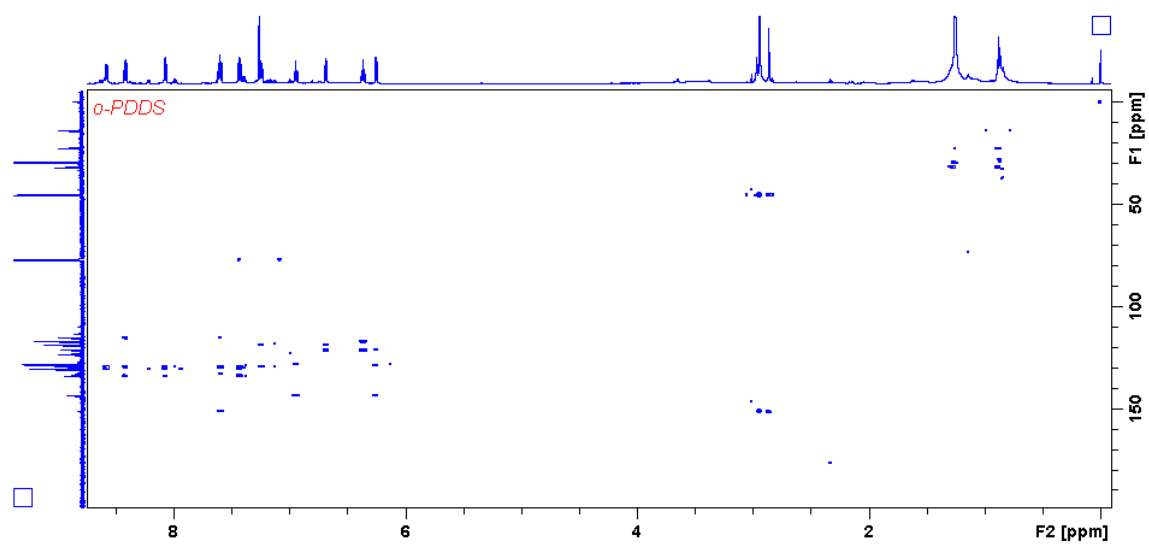
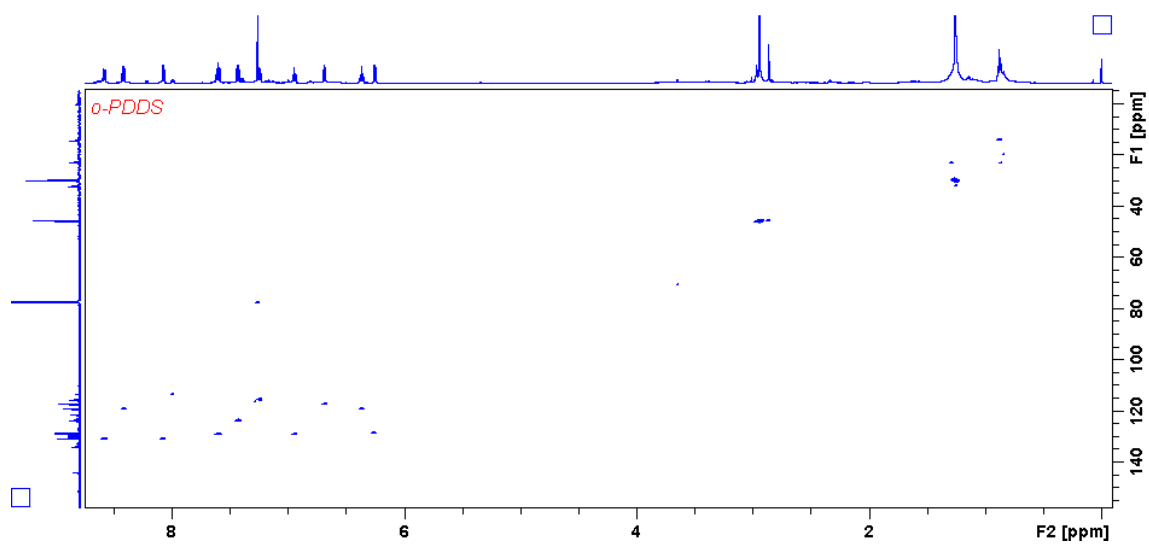
ZHANG, L.; JIANG, K.; SUN, S.; LU, Y.; WU, A.; CAI, C.; LIN, H. Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 18, p. 5360–5363, 2015.

ZHANG, T., ZHU, J., ZHAI, Y., WANG, H., BAI, X., DONG, B. & SONG, H. A novel mechanism for red emission carbon dots: hydrogen bond dominated molecular states emission. *Nanoscale*, v. 9, n° 35, p. 13042-13051, 2017.

# **ANEXOS**

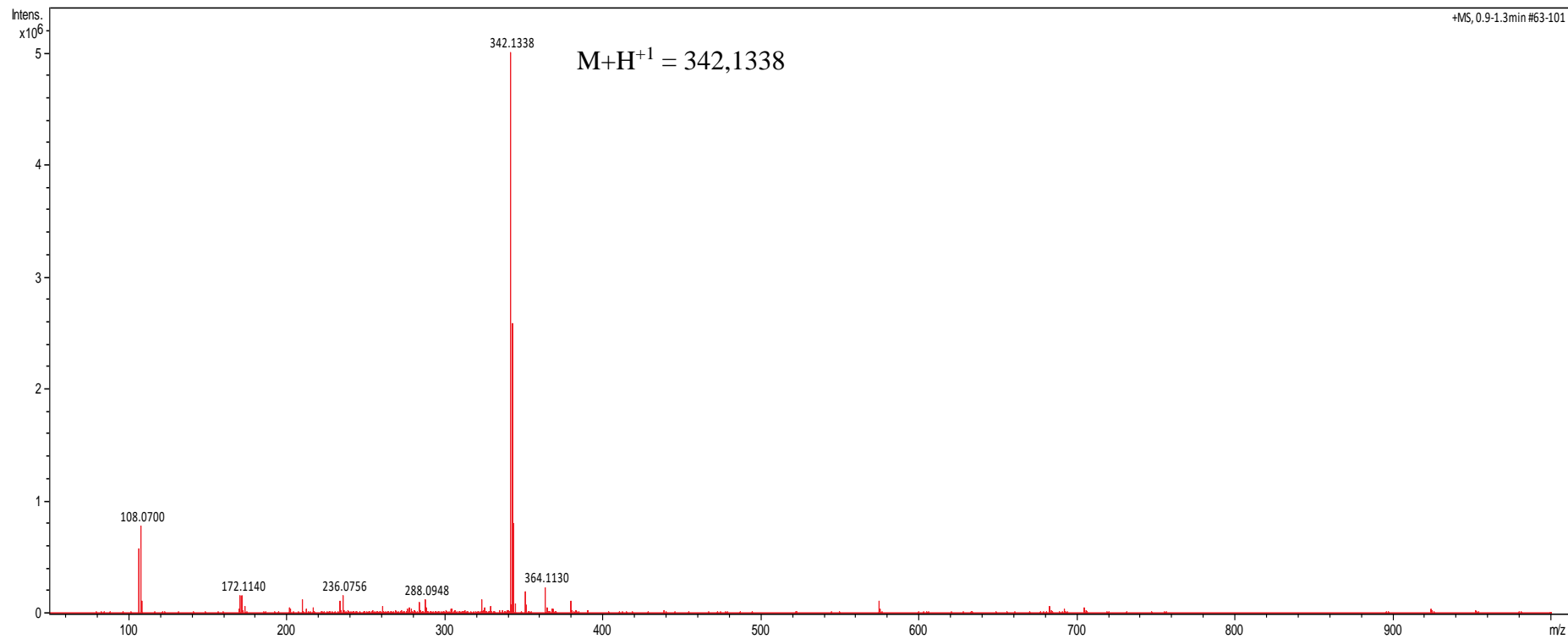


Espectro de HSQC e HMBC da *o*-PDDS (5)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *o*-PDDS (5)



Fonte: Autora, 2019

Dados RMN <sup>1</sup>H da *m*-PDDS (6)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento <i>J</i> (Hz)	Integração do sinal
9	8,53	Dubleto	8,6	1H
6	8,32	Dubleto	8,7	1H
10	8,17	Duplo Dupleto	1,2 e 7,3	1H
8	7,57	Duplo Dupleto	7,6 e 8,6	1H
5	7,43	Duplo Dupleto	7,4 e 8,5	1H
7	7,18	Dupleto	7,5	1H
3	6,86	Tripleto	8,0	1H
2	6,38	Tripleto	2,0	1H
4	6,33	D.D. Dupleto	0,7; 2,3 e 4,9	1H
1	6,22	D.D. Dupleto	2,4; 2,0 e 9,2	1H
<b>11</b>	2,91	Singleto	--	6H

Fonte: Autora, 2019

Dados do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *m*-PDDS (6)

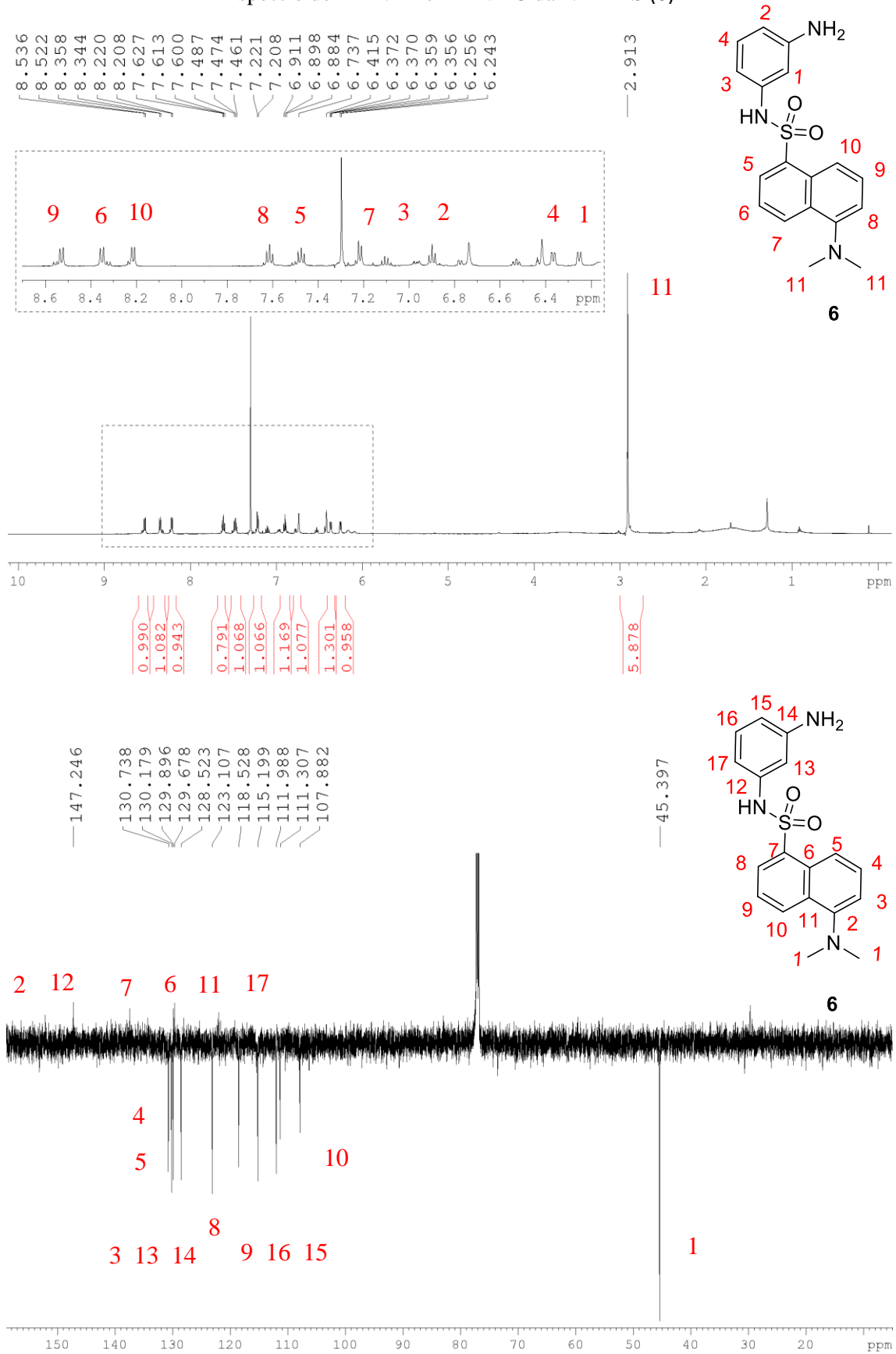
---

<b>Atribuição</b>	<b><math>\delta</math> (ppm)</b>
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
3	129,6
13	128,8
17	128,7
6 e 11	128,4
8	123,2
9	121,0
14	118,5
16	118,3
15	116,8
10	115,2
<b>1</b>	<b>45,4</b>

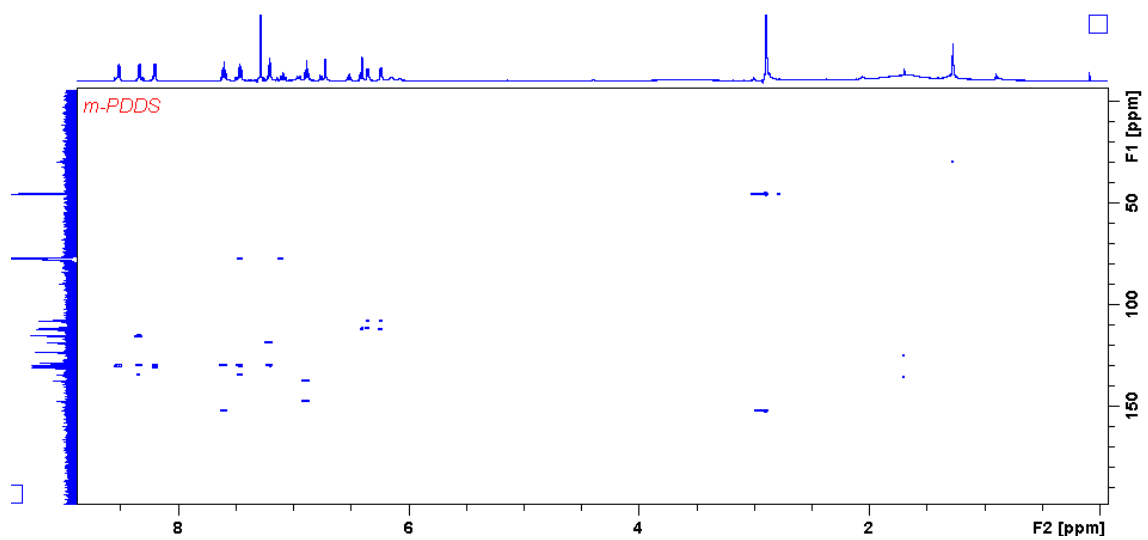
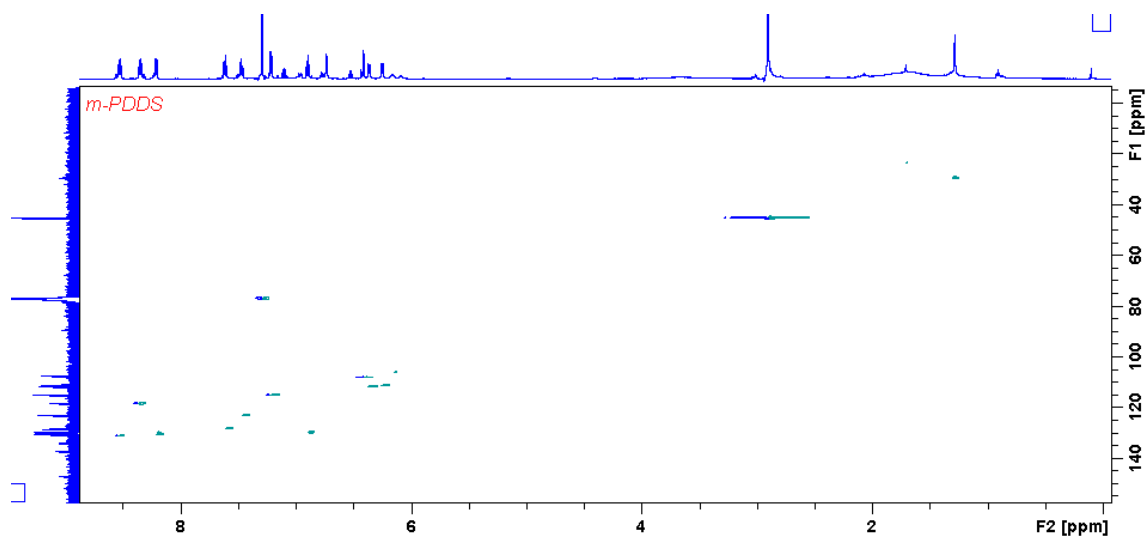
---

Fonte: Autora, 2019

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  da *m*-PDDS (6)

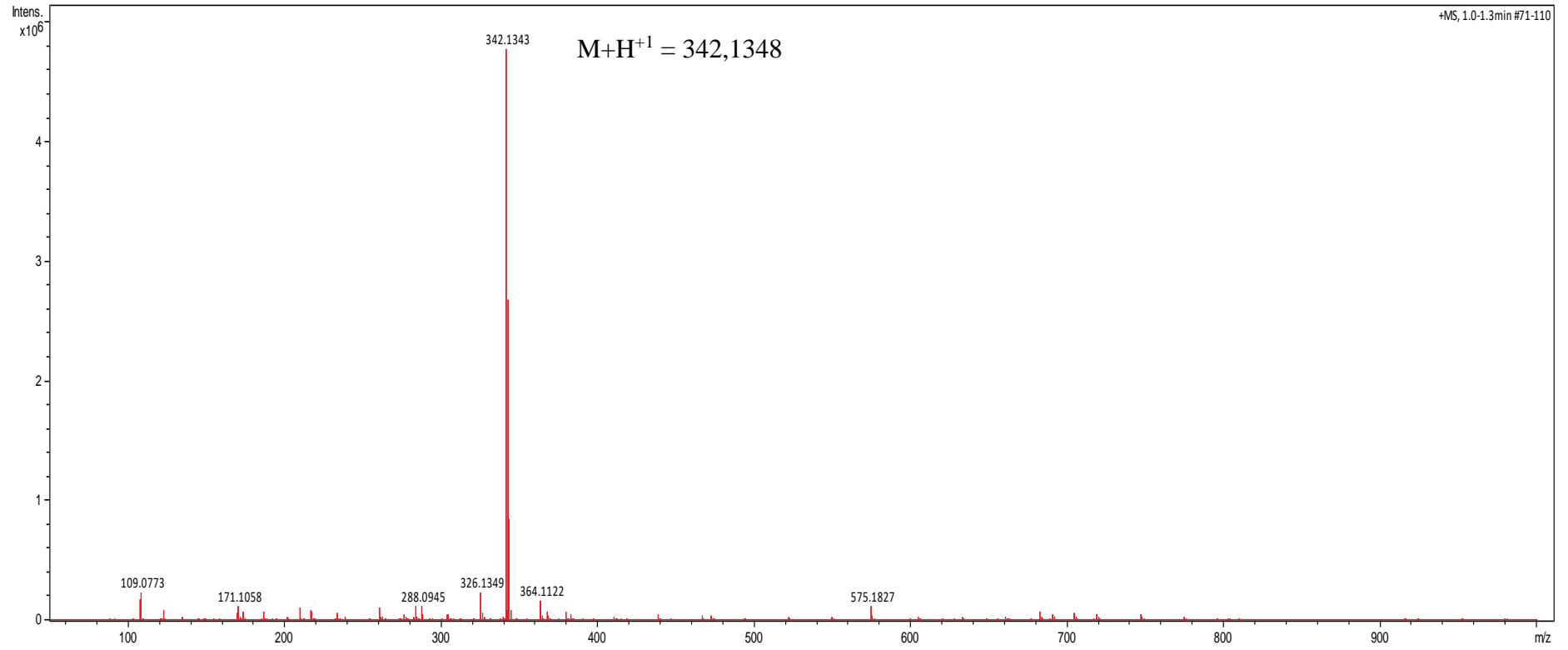


Espectro de HSQC e HMBC da *m*-PDDS (6)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *m*-PDDS (6)



Fonte: Autora, 2019

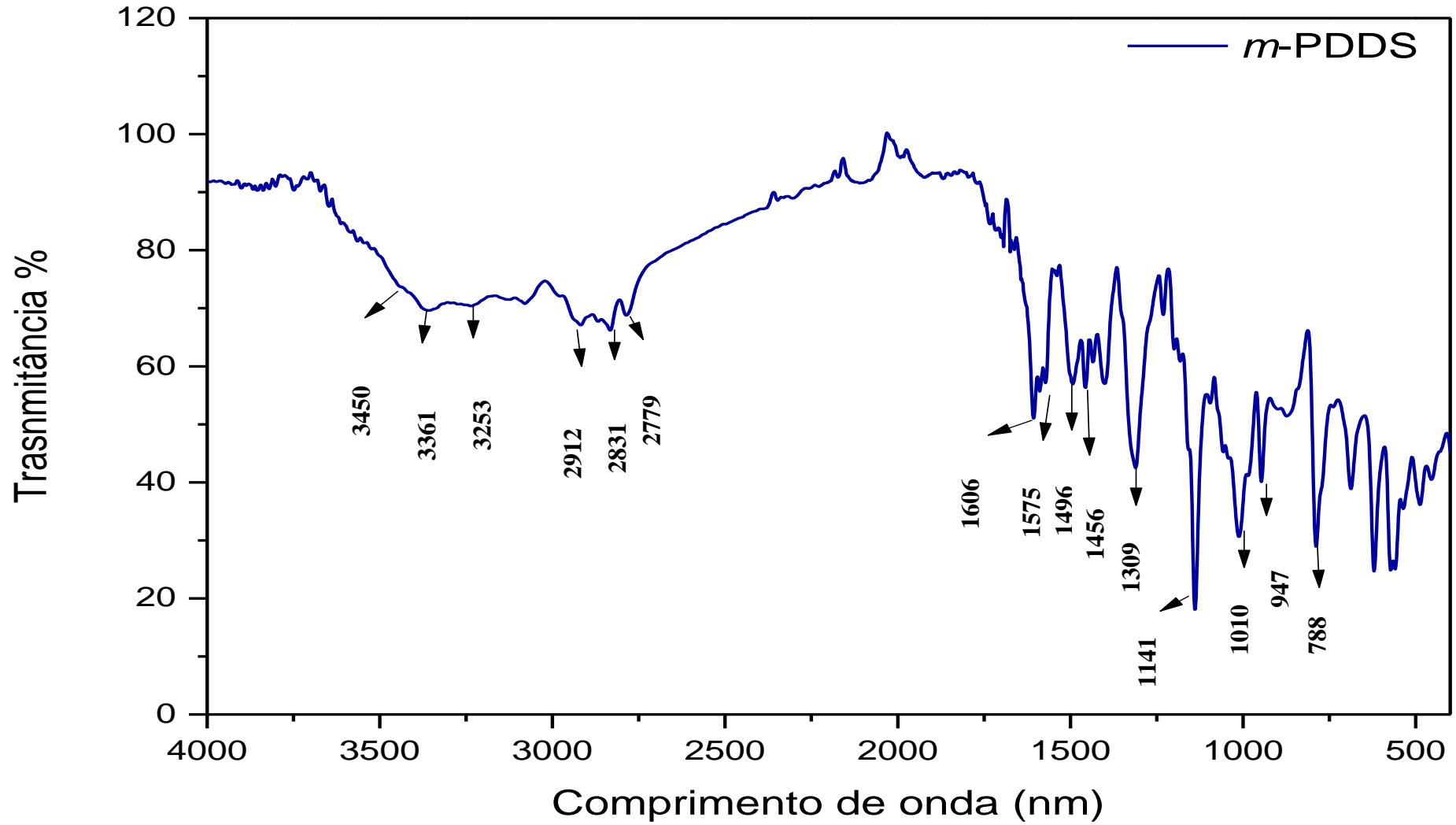
Dados do espectro de FTIR da *m*-PDDS(6)

<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
3450	$\nu$ N-H (NH)
3361	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
3253	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
2912	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2831	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2779	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
1606	$\nu$ C=C Aromático
1575	$\nu$ C=C Aromático
1496	$\nu$ C=C Aromático
1456	$\delta$ C-H (CH <sub>3</sub> )
1309	$\nu_{as}$ S=O
1141	$\nu_s$ S=O
947	$\delta$ C-H Aromático (fora do plano)
788	$\nu$ C-S

Fonte: Autora, 2019



Espectro de FTIR da *m*-PDDS (6)

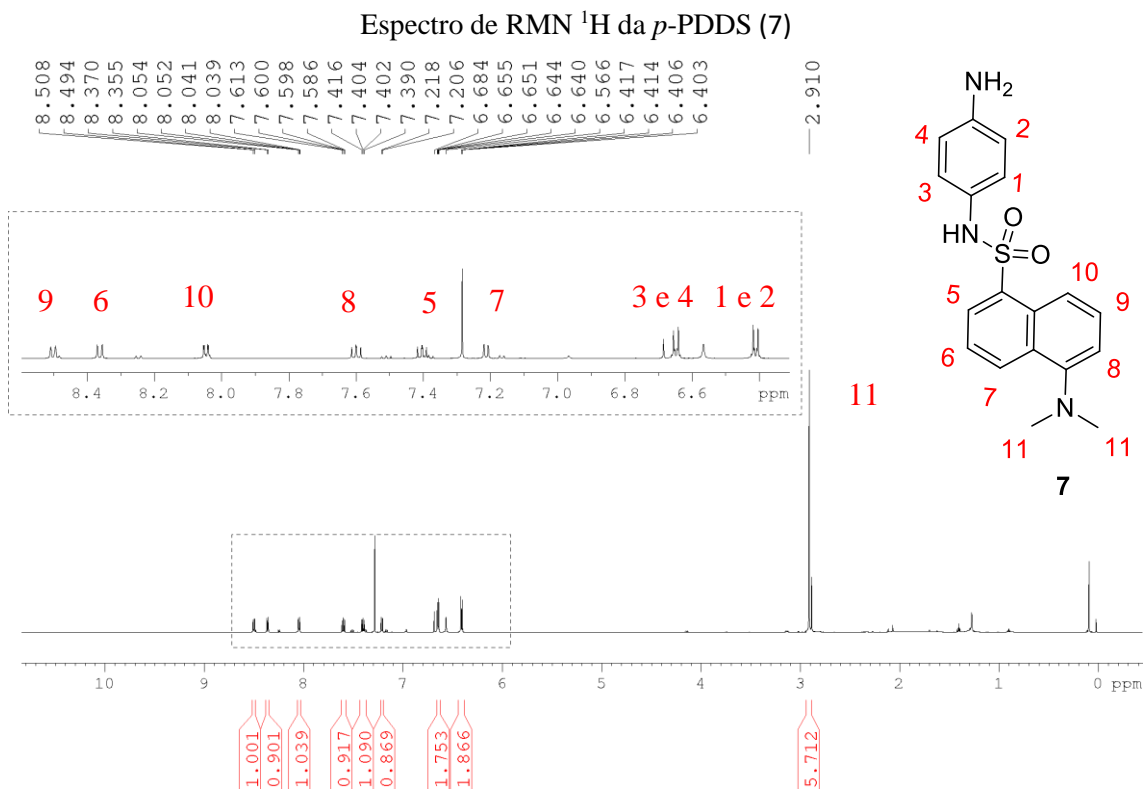


Fonte: Autora, 2019

Dados RMN <sup>1</sup>H da *p*-PDDS (7)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	Constante de acoplamento <i>J</i> (Hz)	Integração do sinal
9	8,48	Dublete	8,5	1H
6	8,34	Dublete	8,7	1H
10	8,03	Duplo Duplete	1,2 e 7,3	1H
8	7,58	Duplo Duplete	7,7 e 8,5	1H
5	7,38	Duplo Duplete	7,5 e 8,4	1H
7	7,20	Duplete	7,5	1H
1 e 3	6,63	Duplete	8,6	2H
2 e 4	6,40	Duplete	8,6	2H
<b>11</b>	2,89	Singlete	--	6H

Fonte: Autora, 2019



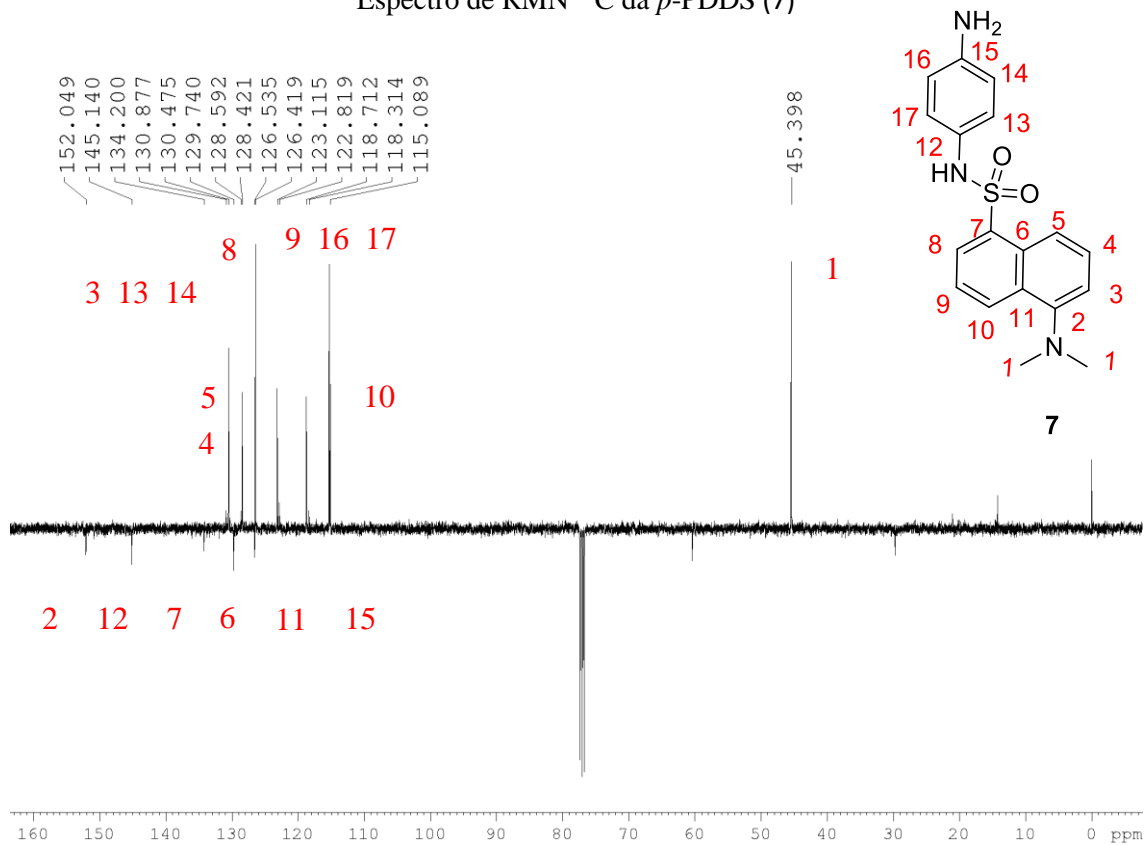
Fonte: Autora, 2019

Dados RMN  $^{13}\text{C}$  da *p*-PDDS (7)

Atribuição	$\delta$ (ppm)
2	152,2
12	144,5
7	130,9
4	130,8
5	129,7
3	129,6
13	128,8
17	128,7
6 e 11	128,4
8	123,2
9	121,0
14	118,5
16	118,3
15	116,8
10	115,2
<b>1</b>	<b>45,4</b>

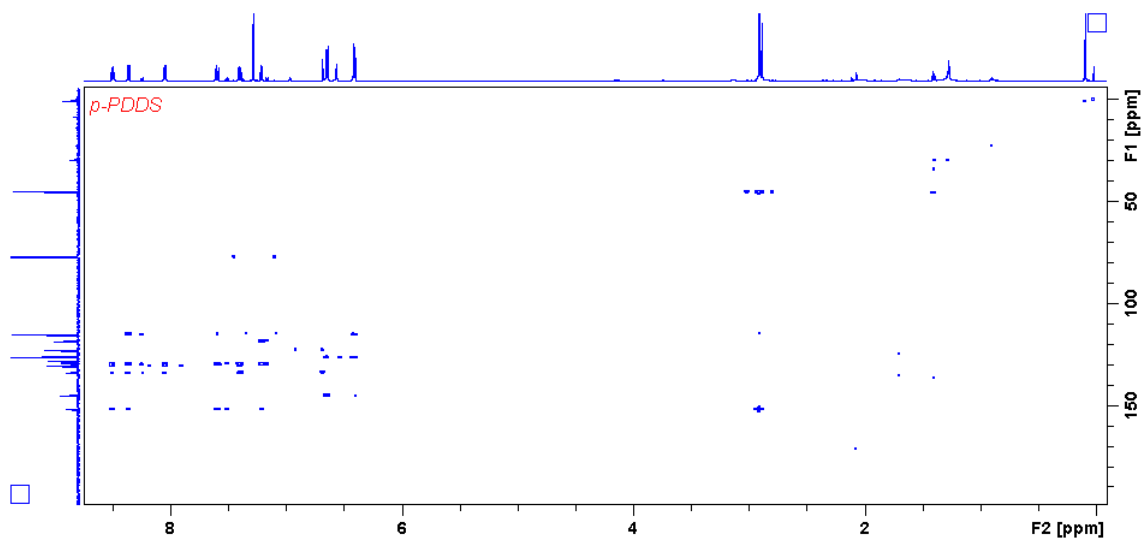
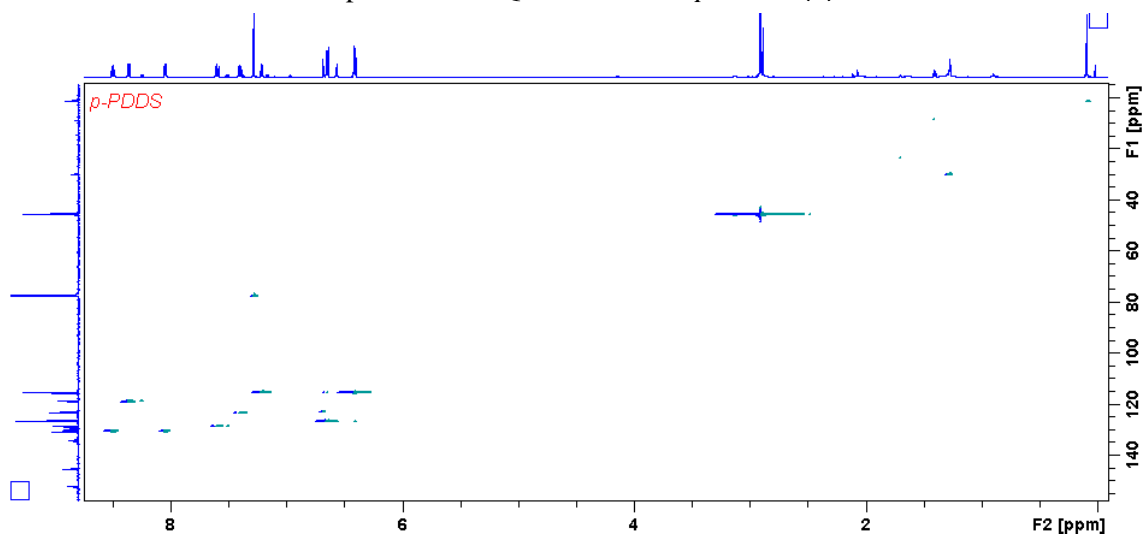
Fonte: Autora, 2019

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da *p*-PDDS (7)



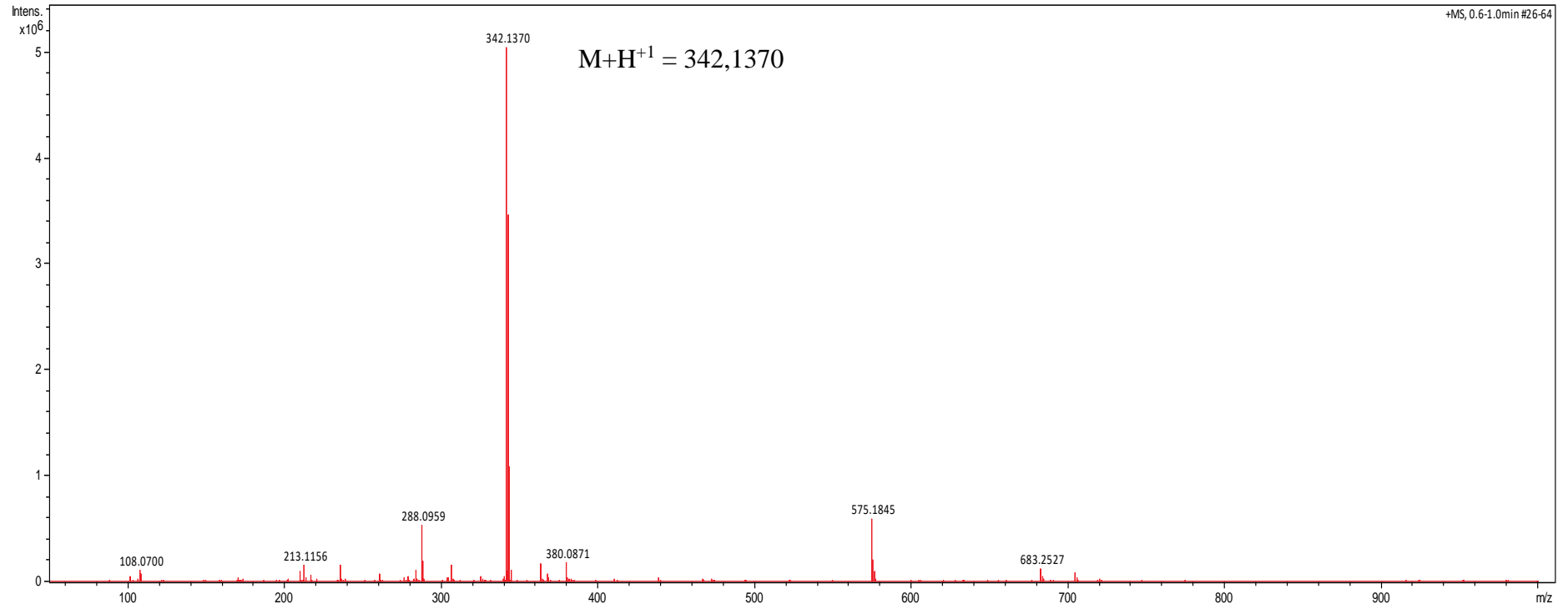
Fonte: Autora, 2019

Espectro de HSQC e HMBC da *p*-PDDS (7)



Fonte: Autora, 2019

Espectro de massa da *p*-PDDS (7)



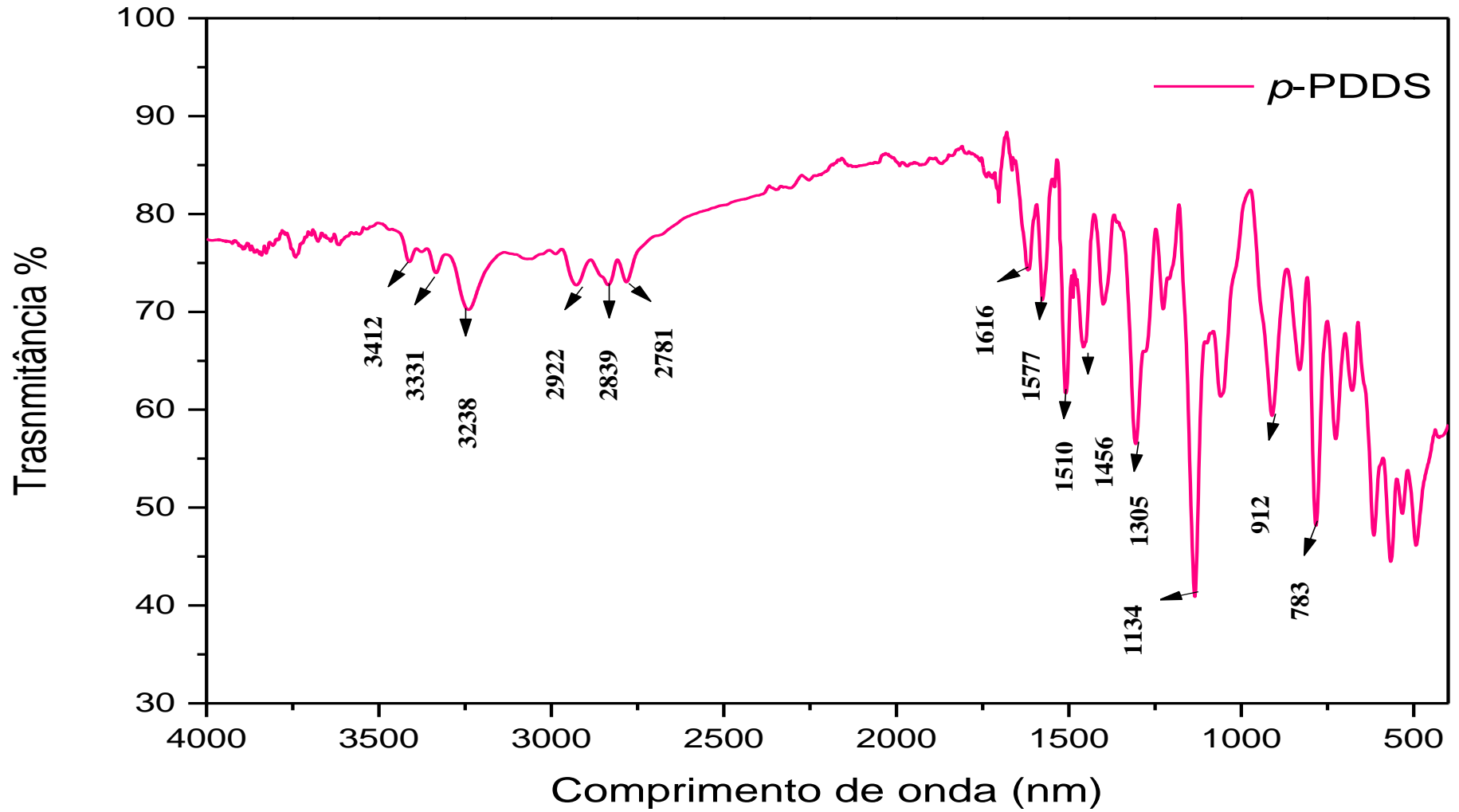
Fonte: Autora, 2019

Dados do espectro de FTIR da *p*-PDDS (7)

<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
3412	$\nu$ N-H (NH)
3331	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
3238	$\nu$ N-H (NH <sub>2</sub> )
2922	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2839	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
2781	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> e $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>
1616	$\nu$ C=C Aromático
1577	$\nu$ C=C Aromático
1510	$\nu$ C=C Aromático
1456	$\delta$ C-H (CH <sub>3</sub> )
1305	$\nu_{as}$ S=O
1134	$\nu_s$ S=O
912	$\delta$ C-H Aromático (fora do plano)
783	$\nu$ C-S

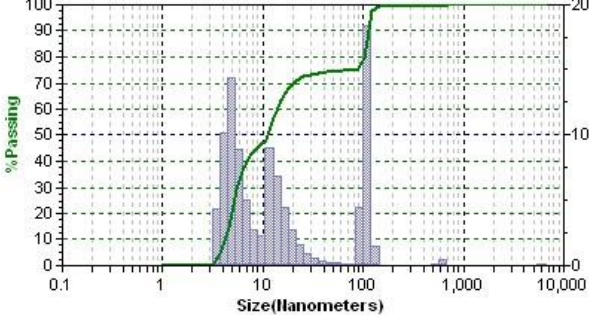
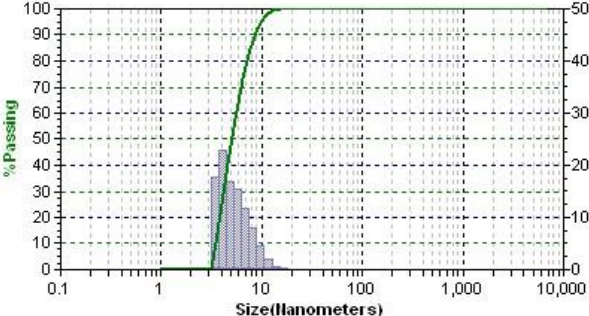
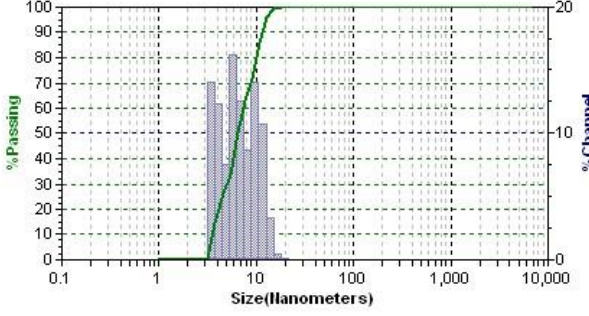
Fonte: Autora, 2019

Espectro de FTIR da *p*-PDDS (7)



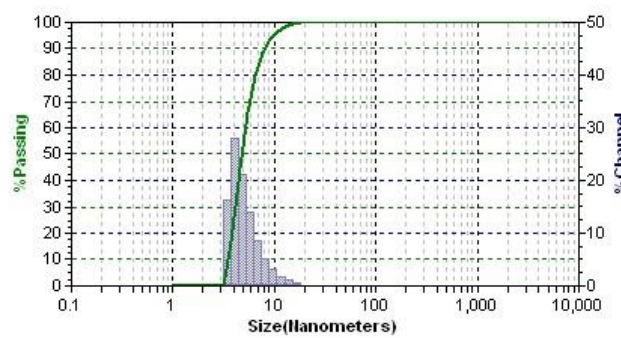
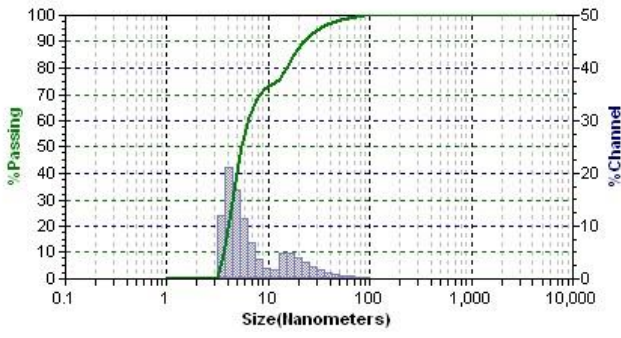
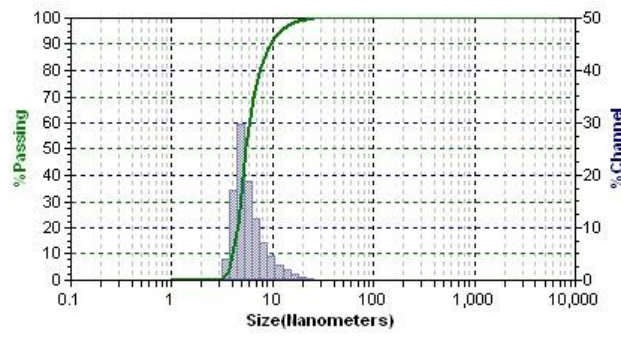


Dados da análise DLS para C-dots preparados em ácido nítrico

C-dots	Histograma (DLS)	Diâmetro (nm)
DsCl		<p><b>109,8</b> (25,8%)</p> <p><b>13,93</b> (27,4%)</p> <p><b>5,01</b> (46,8%)</p>
<i>p</i> -PD		<p><b>4,94</b> (100%)</p>
<i>p</i> -PDDS		<p><b>10,62</b> (31%)</p> <p><b>6,40</b> (37%)</p> <p><b>3,88</b> (31,6%)</p>

Fonte: Autora, 2019

Dados da análise DLS para C-dots preparados em DMF

C-dots	Histograma (DLS)	Diâmetro (nm)
DsCl		<b>4,70 (100%)</b>
<i>p</i> -PD		<b>19,77 (25,4%)</b> <b>4,69 (74,6%)</b>
<i>p</i> -PDDS		<b>5,35 (100%)</b>

Fonte: Autora, 2019

Dados da análise DLS para C-dots preparados em água

C-dots	Histograma (DLS)	Diâmetro (nm)
DsCl		<b>3,62 (100%)</b>
<i>p</i> -PD		<b>5,80 (100%)</b>
<i>p</i> -PDDS		<b>21,83 (25%)</b> <b>3,82 (75%)</b>

Fonte: Autora, 2019