B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20235

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas de
Derivados de Naftol e Quinolina
Um Estudo de Fotoácido e Fotobase Como
Possíveis Fios Moleculares***

Chien Tai Chang

Tese de Doutorado

ORIENTADOR: Prof. Dr. Mário José Politi

**SÃO PAULO
2002**

(Nota da BCQ: Não foi possível capturar fielmente a imagem das figuras desta tese)

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005926

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Chien, Tai Chang
C533p Propriedades fotofísicas e fotoquímicas de derivados de naftol
e quinolina um estudo de fotoácido e fotobase como possíveis
fios moleculares / Tai Chang Chien. -- São Paulo, 2002.
198p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Politi, Mário José

1. Fotoquímica : Físico-química : Orgânica 2. Quinolina
3. Fluorescência : Físico-química I. T. II. Politi, Mário José,
orientador.

547.135 CDD

Rec. 23/07/04

kanine

in lilas

**"Propriedades Fotofísicas e Fotoquímicas de
Derivados de Naftol e Quinolina. Um Estudo de
Fotoácido e Fotobase como Possíveis Fios
Moleculares"**

Dedalus: 1385

DBDQ: 2649

Terminal 0

CHIEN TAI CHANG

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Química Orgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. MÁRIO JOSÉ POLITI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JOÃO PEDRO SIMON FARAH
IQ - USP

Prof. Dr. ANTONIO CLAUDIO TEDESCO
FFCL - RP - USP

Profa. Dra. LAURA TIEMI OKANO
FFCL - RP - USP

Prof. Dr. IVAN PÉRSIO DE ARRUDA CAMPOS
UNIP

SÃO PAULO
06 DE DEZEMBRO 2002.

À minha mãe, Lo, pelo amor, paciência e apoio.

Ao meu irmão, Tai-jung, e à minha cunhada,
Yu-lan, pelo apoio e carinho.

À minha irmã, Christin Hui-yun, pelo amor e
companheirismo.

Ao meu cunhado, Mário Lee, pela ajuda e traduções.

À minha irmã, Hui-yuan, e ao meu outro cunhado,
Chung-cheng, pelo apoio e compreensão.

Aos meus amigos taiwanêses no Brasil, sem a ajuda dos
quais eu não conseguiria ter meu doutorado.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Politi, pela orientação e discussões, por ter me ensinado muito do pouco que sei sobre química e pela paciência e ajuda experimental e teórica no transcorrer de meu trabalho e pela ajuda em todos os momentos que foi preciso.

A todos os professores do grupo do B10 e do B12. Em especial ao Prof. Hernan por assistir minha apresentação, à Iolanda pela simpatia e disponibilidade com que sempre me ajudou, ao Willi pelas discussões sobre fotoquímica, ao Lique pela ajuda no início do meu doutorado, ao Ivan e à Daisy pelas discussões em espectroscopia RMN, ao Farah pelo interesse acerca de modelagem molecular durante minha qualificação e ao Maurício pela colaboração.

Ao Dr. Luís, ao Guilherme e ao Erick pelas ajudas em cálculos, à Dra. Teresa Cristina pela correção do meu português e pela gentileza, ao Dr. Sérgio pela discussão acerca dos mecanismos fotoquímicos envolvidos na tese, aos Dr. Valdecir e Dr. Carlos meus amigos, pela amizade e consultas no lab, à Dra. Magali pela ajuda e amizades, ao Dr. Marcos e ao Emiliano pelas conversas animadoras, ao Dr. Greg e Tiago por ajudar em informática e pela amizade; ao David pela “organização” do seminário e aos amigos de trabalho, Fábio, Idécio, Frávio, Alexandre, Lolo, Abacaxi, Lillian, Patrícia, Paula, Sandra, Carla, Fátima e Mara pelo companheirismo e amizade.

À Silvia, à Bete e à Márcia (B10-I) pela gentileza com que sempre me ajudaram. Ao Décio pela ajuda no laboratório, aos alunos de iniciação científica que eu supervisionei, Osmário e Lúcia, por me terem dado a possibilidade de falar mais português e às belas meninas do laboratório do Maurício pelo carinho e simpatia.

Ao pessoal da Central Analítica, da seção de pós-graduação, ao Fernando e à Alessandra pela ajuda no RMN, ao Márcio e ao Alfred no CG-Massa e IV e ao Antônio no Raios-X, que foram muito importantes no meu doutorado.

Finalmente à CAPES pela bolsa concedida e a todos aqueles de que eventualmente eu me esqueci.

Índice	páginas
Agradecimentos.....	i
Índice.....	ii
Índice de Espectros	iii
Índice de Esquemas	iv
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
1. Introdução.....	1
1-1. Luz, matéria e radiação	1
1-2. Fotoquímica e exemplos.....	2
1-3. Os princípios teóricos de fotofísica.....	5
1-4. Fotoácido e fotobase.....	14
1-5. Os estudos de Intra- e Inter-transferência de H^+ e suas aplicações.....	16
1-6. As propriedades fotofísicas de β -Naftol	29
1-7. Os estudos anteriores de Quinolina.....	41
2. Objetivos.....	49
3. Experimental.....	51
3-1. Parte de sínteses.....	51
3-1-1. Preparação do O-aminobenzaldeído (OAB)	51
3-1-2. Preparação do 2-Quinolil-Naftol (2QN)	52
3-1-3. Preparação do Iodeto de N-metil-Quinolil-Naftol ($2QNCH_3^+I^-$).....	53
3-1-4. Preparação do Iodeto de N,O-metileno-Quinolil-Naftol ($2QNCH_2^+I^-$).....	54
3-1-5. Fotólise do 2QN.....	55
3-1-6. Tentativas de sínteses de precursor para polímeros de 2QN.....	56
I. Método de Rearranjo de “Claisen”	56

Monômero de 3-propenil-1-quinolil-2-naftol (PQN)	56
a. Propenil 1-acetil-2-naftol éter (PANE).....	56
b. 3-propenil-1-acetil-2-naftol (PAN).....	57
c. proteção do propenil 1-acetil-2-naftol éter.....	58
d. Propenil 1-quinolil-2-naftol éter (PQNE).....	59
e. 3-propenil-1-quinolil-2-naftol (PQN).....	60
II. Método de acilação de Freidel-Crafts	61
Monômero de etileno-2QN (E2QN)	62
a. Preparação de 6-bromo-1-acetil-2-naftol (BrAN)	62
b. Preparação do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol (BrQN)	63
c. Preparação das várias bases em solventes diferentes.....	64
d. Proteção do grupamento -OH do 6-bromo-2-naftol.....	66
Preparação do éter composto (6)	67
Preparação do 6-bromo-(1-quinolil) -2-naftol éter.....	68
3-1-7. Processo de substituição vinílica.....	68
a. Preparação do catalisador Pd(PPh ₃) ₄	69
b. Preparação do tributilestanho de etila (Bu ₃ Sn-CH=CH ₂)	70
3-1-8. Sínteses de precursor Br-2QN.....	71
(a) Preparação de solução de AlH ₃	71
(b) Síntese de 4-bromo-2-amino-1-benzaldeído (BrOAB)	72
(c) Preparação de Br-2QN.....	73
3-2. Determinações Fotofísicas.....	74
3-3. Aparentagem.....	76
4. Resultados.....	79
4-1. Caracterização do 2QN.....	79
4-1-1. Resultados de CG-Massa.....	79
4-1-2. Resultados de análise elementar.....	81
4-1-3. Resultados dos espectros de RMN	82
4-1-4. Resultados de difração de Raios-X e por cálculo.....	85
4-2. Caracterização do 2QN por Espectrometria.....	90

4-2-1. Efeito de pH.....	90
4-2-2. Determinação de pKa's e detalhamento espectral.....	92
Condição ácida.....	92
Condição básica.....	92
pKa ₁	93
pKa ₂	95
Coeficientes de absorção molar (ϵ 's) das espécies do 2QN.....	97
4-2-3. Efeito de EtOH	98
4-2-4. Outros solventes.....	100
4-2-5. Fluorescência e luminescência.....	101
meio aquoso	101
em Hexano	105
em CH ₃ CN e EtOH.....	106
em Glicerol.....	107
em EP e EPA.....	108
em estado sólido.....	110
4-2-6. Determinação de processo fotoquímico do 2QN em meio alcóolico.....	111
4-2-7. Emissão de fosforescência.....	113
em EP.....	113
4-2-8. Determinação de Infravermelho.....	114
4-3. Caracterização do 2QNCH₃⁺I⁻.....	116
4-3-1. Resultados dos espectros de RMN.....	116
4-3-2. Absorção do 2QNCH ₃ ⁺ I ⁻	116
4-3-3. Emissão de fluorescência.....	117
em H ₂ O.....	117
4-4. Caracterização do 2QNCH₂⁺I⁻.....	118
4-4-1. Resultados dos espectros de RMN ¹ H e ¹³ C.....	118
4-4-2. Absorção do 2QNCH ₂ ⁺ I ⁻	119
4-4-3. Emissão de fluorescência.....	119
4-4-4. Transferência de carga.....	120

4-5. Caraterização do Fotoproduto de fotoquímica do 2QN	121
4-5-1. Reações de fotoquímica de 2QN em solvente alcoólico.....	121
4-5-2. Resultados dos espectros de RMN e Infravermelho.....	122
5. Discussão	125
5-1. Parte sintética	125
5-1-1. Preparação do o-aminobenzaldeído (OAB)	125
5-1-2. 1-(2-Quinolil)-2-Naftol (2QN)	126
5-1-3. Discussão da síntese do 3-propenila-1-quinolil-2-naftol (PQN)	127
5-1-4. Preparação de precursor Br-2QN.....	128
5-2. Estudos fotofísicos do 2QN	131
Efeito de H ⁺ (ligação de próton intramolecular)	135
5-3. Transferência intramolecular de H⁺ do 2QN	136
5-4. Modelos de 2QN por INDO/S-CIS – Transição de naftol (Homo) → quinolina (Lumo)	137
5-5. Uma possível mecanismo de fotoquímica de 2QN em solvente alcoólico via SN₁Ar	140
5-6. Abstração de próton de 2QN por UV	143
5-7. Comparação entre 2QN, 2QNCH₃⁺ e 2QNCH₂⁺	144
5-8. Atribuição de deslocamento químico (δ_{RMN}) do Fotoproduto	147
6. Conclusão	149
7. Referências Bibliográficas	150
8. Anexos	163
9. Curriculum Vitae	197

ÍNDICE DE ESPECTROS

páginas

Espectro-1: espectro de Massa do 2QN.....	79
Espectro-2: espectro de RMN de ^1H do 2QN.....	82
Espectro-3: espectros de UV-Vis do 2QN nos vários pH's em H_2O	90
Espectro-4: espectro de absorção do 2QN em condição ácida (pH 1,24~pH 7,33)	92
Espectro-5: espectro de absorção do 2QN em condição básica (pH 8~pH 12)	93
Espectro-6: espectro de absorção do 2QN em solução mistura de água e EtOH em condição ácida (0,1M HClO_4)	98
Espectro-7: espectro de absorção do 2QN em solução mistura de água e EtOH em condição básica (0,01M NaOH)	99
Espectro-8: os espectros de UV-Vis do 2QN em vários solventes.....	100
Espectro-9: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em meio alcalino (pH 12) $\lambda_{\text{exc}}=304\text{nm}$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.	101
Espectro-10: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em meio H_2O $\lambda_{\text{exc}}=304\text{nm}$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.	101
Espectro-11: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em meio ácido $\lambda_{\text{exc}}=304\text{nm}$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.....	102
Espectro-12: espectros normalizados de emissão de fluorescência dos 2QN^- , 2QN e 2QNH^+ em meio aquoso.....	103
Espectro-13: espectro de emissão de fluorescência do 2QN em solução ácida de varias pH's.....	103
Espectro-14: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em função da temperatura em meio ácido pH2.....	104

Espectro-15: espectro de emissão de fluorescência do 2QN em solvente hexano	105
Espectro-16: espectros de emissão de fluorescência do 2QN (1) em meio EtOH, (2) em meio solvente CH ₃ CN.....	106
Espectro-17: (a) espectro de emissão de fluorescência de 2QN (10 ⁻⁵ M) em glicerol de 25 a -35°C (de baixo para cima, cada espectro corresponde a uma diminuição de 5°C na temperatura) (b) espectro do 2QN (10 ⁻⁵ M) em glicerol a 77k.....	107
Espectro-18: espectros de emissão do 2QN em solventes EP e EPA.....	108
Espectro-19: espectros de emissão de fluorescência do 2QN com 50µL de EtOH adicionado em temperatura ambiente.....	109
Espectro-20: espectro de emissão de fluorescência do 2QN em estado sólido.....	110
Espectro-21: espectros de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em EtOH. λ_{exc} =304nm, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal. Cada espectro leva cerca de 2mins de duração.....	111
Espectro-22: espectros de emissão de fluorescência do 2QN em EtOH em diferentes tempos de escuro condições instrumentais idêntica as da figura-1. a)espectro 9º da figura-1; b)20mins de escuro; c)30mins de escuro; d)1hora de escuro; e)2 horas de escuro e f)espectro após 6 dias de escuro.....	112
Espectro-23: espectros de emissão de fosforescência do Bz e 2QN em EP; — de Bz e — de 2QN	113
Espectro-24: espectros de infravermelho do 2QN nos solventes CH ₃ CN, CHCl ₃ e em estado sólido	114
Espectro-25: espectros de absorção UV-VIS do 2QNCH ₃ ⁺ I ⁻ a vários pH's em H ₂ O.....	116
Espectro-26: espectros de emissão de fluorescência do 2QNCH ₃ ⁺ I ⁻ a vários pH's	117
Espectro-27: o espectro de massa do 2QNCH ₂ ⁺ I ⁻	118
Espectro-28: espectro de UV-VIS do 2QNCH ₂ ⁺ I ⁻ em pH7.....	119

Espectro-29: espectros de (a) absorção e de (b) emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_2^+\text{I}^-$ em pH7 (H_2O)	120
Espectro-30: espectro de emissão de fluorescência do 2QN após a fotólise em CH_3CN	122
Espectro-31: espectro de RMN ^1H do fotoproduto em CDCl_3	123
Espectro-32: espectro de RMN Dept do fotoproduto em CDCl_3	124
Espectro-33: espectro de IV do fotoproduto em KBr.....	124
Espectro-34: espectros de absorção dos 2-Naftol e Quinolina em — 95% etanol, — N/100 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, e — .. —. 10% $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	131
Espectro-35: espectros de misturas de 2-Naftol e Quinolina em meios ácido, neutro e alcalino.....	133
Espectro-36: formação da ligação de H^+ na mistura de 2-naftol e quinolina.....	134
Espectro-37: 2QN em mistura água e EtOH com H^+ , mostrando efeito hipsocrômico	135
Espectro-38: espectros de emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ em H_2O	145
Espectro-39: espectros de emissão de fluorescência dos 2QN e $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ em estado sólido sem e com correção de branco — de 2QN sem correção, — de 2QN com correção; — de $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ sem correção, — de $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ com correção.....	146
Espectro-40: espectro de RMN de ^1H do 2-Naftol em CDCl_3	163
Espectro-41: espectro de RMN de ^{13}C do 2-Naftol em CDCl_3	164
Espectro-42: espectro de Infravermelho do 2-Naftol em CCl_4	165
Espectro-43: espectro de Infravermelho do 2-Naftol em fase sólida com KBr.....	166
Espectro-44: espectro de Massa do 2-Naftol.....	167

Espectro-45: a emissão de fluorescência de (1) 2-naftol em meio alcalino e (2) 2-naftolato em meio ácido.....	168
Espectro-46: espectro de RMN de ^1H do Quinolina em CDCl_3	169
Espectro-47: espectro de RMN de ^{13}C do Quinolina em CDCl_3	170
Espectro-48: espectro de Infravermelho do Quinolina em CCl_4	171
Espectro-49: espectro de Massa do Quinolina.....	172
Espectro-50: a emissão fluorescência da quinolina em meio alcalino.....	173
Espectro-51: a emissão de fluorescência da quinolina em meio ácido.....	174
Espectro-52: espectro de RMN de ^1H do OAB.....	175
Espectro-53: espectro de RMN de ^{13}C do OAB.....	176
Espectro-54: espectro de RMN de ^1H do 2QN em Acetona- d_6	177
Espectro-55: (a) espectro de RMN de ^{13}C do 2QN (b) uma ampliação da região 123-133ppm.....	178
Espectro-56: espectro de RMN de COSY do 2QN.....	179
Espectro-57: espectro de RMN de Hetcor do 2QN.....	180
Espectro-58: espectro de RMN de ^1H do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ em CDCl_3	181
Espectro-59: espectro de RMN ^1H do $2\text{QNCH}_2^+\text{I}^-$ em CDCl_3	182
Espectro-60: (a) espectro de RMN de ^{13}C do fotoproduto (b) uma ampliação da região 116-144ppm.....	183
Espectro-61: espectro de RMN de COSY do fotoproduto.....	184
Espectro-62: espectro de RMN de Hetcor do fotoproduto.....	185

Espectro-63: espectro de Massa do fotoproduto.....	186
Espectro-64: espectro de RMN de ^1H do PANE em CDCl_3	187
Espectro-65: (a) uma ampliação da região aromática mostrando 6 H (b) espectro de RMN ^1H do produto após reação para preparação do PAN.....	188
Espectro-66: espectro de RMN ^1H do PQNE em CDCl_3	189
Espectro-67: espectro de RMN de ^1H do 6-bromo-1-acetil-2-naftol em CDCl_3	190
Espectro-68: espectro de RMN de ^1H do composto (6) em CDCl_3	191
Espectro-69: espectro de RMN ^1H do tributilestanho de etila em CDCl_3	192
Espectro-70: espectro de RMN de ^1H do Br-OAB em CDCl_3	193
Espectro-71: espectro de Massa do Br-OAB.....	194
Espectro-72: espectro de RMN de ^1H do Br-2QN em CDCl_3	195
Espectro-73: (a) um pico em CG-Massa (b) espectro de Massa do Br-2QN.....	196

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	páginas
Esquema-1: rotas fotoquímicas.....	3
Esquema-2: representação de transição eletrônica segundo o princípio de Franck-Condon	5
Esquema-3: diagrama de Fluorescência e Fosforescência.....	7
Esquema-4: diagrama de Jablonski.....	8
Esquema-5: processo de supressão de fluorescência da espécie E pelo supressor Q...	13
Esquema-6: o ciclo de Förster.....	17
Esquema-7: as curvas de energia potencial para os estados envolvidos em ação de laser a quarto nível em espectroscopia de transferência de próton de 3-hidroxiflavona.....	28
Esquema-8: efeito de piridina sobre as propriedades de relaxação do 2-naftol.....	32
Esquema-9: supressão de 2-naftol via transferência de próton e de elétron.....	34
Esquema-10: esquema da reação para a “flash” fotólise de 2-naftol	35
Esquema-11: o comportamento pK típico do estado excitado de 3-hidroxi-quinolina.....	44
Esquema-12: a diagrama simplificada da esquema usando uma aproximação de quatro estados (E^* , S'_2 , $S'_2(h)$ e $S'_1(c)$)	48
Esquema-13: o esquema da pesquisa.....	49
Esquema-14: formação de o-amino-benzaldeído (OAB)	51
Esquema-15: a rota de formação de 2QN.....	52
Esquema-16: formação de Iodeto de $2QNCH_3^+I^-$	53
Esquema-17: reação de Iodeto de $2QNCH_2^+I^-$	54

Esquema-18: a rota de método de Rearranjo de “Claisen”	56
Esquema-19: formação do PANE.....	57
Esquema-20: formação do PAN.....	58
Esquema-21: proteção do PANE.....	59
Esquema-22: formação do PQNE.....	60
Esquema-23: formação do PQN.....	61
Esquema-24: a rota de preparação do monômero de Etileno-2QN	61
Esquema-25: preparação de base LDA.....	65
Esquema-26: rota de preparação de Etileno-2QN com proteção do grupo –OH.....	66
Esquema-27: formação de tributilestanho de etila.....	70
Esquema-28: a síntese de 4-bromo-2-amino-1-benzaldeído.....	72
Esquema-29: formação de Br-2QN.....	73
Esquema-30: possível mecanismo de fragmentação do 2QN.....	80
Esquema-31: mecanismo da formação de propenila-pentanona.....	127
Esquema-32: mecanismo possível da ciclização do 6-bromo-1-acetil-2-naftol.....	130
Esquema-33: três vias de reações possíveis do 2QN com luz em solvente alcoólico....	142
Esquema-34: o processo de desenvolvimento do 2QN através da irradiação UV.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

páginas

Figura-1: tropolona (TRP).....	26
Figura-2: curva de energia potencial com dois mínimos	26
Figura-3: curvas de energia potencial de único mínimo para transferência de próton intramolecular. N e T representa configuração normal e tautômero, espectralmente.....	27
Figura-4: 2-Naftol.....	29
Figura-5: esquema representando às mudanças de estados na presença de ciclodextrina com variações termodinâmicas e espectroscópicas.....	36
Figura-6: quinolina.....	41
Figura-7: síntese de Skraup.....	42
Figura-8: as estruturas de (a) 7HQ, (b) HBQ (a espécie normal); (b') HBQ (a espécie tautômera) e (c) 2-(2'-piridil)fenol.....	47
Figura-9: desenho do aparelhagem da reação fotoquímica de 2QN.....	55
Figura-10: aparelhagem da reação de proteção.....	59
Figura-11: estrutura 2QN para espectrometria RMN.....	84
Figura-12: estrutura cristal à difração de Raio-X do 2QN.....	85
Figura-13: energia conformacional calculada do 2QN em molécula neutra, protonada (2QNH ⁺) e deprotonada (2QN ⁻).....	87
Figura-14: a geometria de estrutura do 2QN.....	87
Figura-15: gráfico de pH v.s A*100% de UV-VIS do 2QN em condição ácida.....	95
Figura-16: gráfico de pH v.s A*100% de UV-VIS do 2QN em condição básica.....	96

Índice de Figuras

Figura-17: gráfico dos estados moleculares do 2QN em vários pH's.....	97
Figura-18: as conformações de <i>cis</i> -, <i>trans</i> - e com ligação de H ⁺ do 2QN	115
Figura-19: a ilustração de TLC após de reação fotoquímica do 2QN.....	121
Figura-20: as 3 possíveis estruturas de fotoproduto.....	122
Figura-21: representação da transição orbitalar HOMO e LUMO do 2QN.....	138
Figura-22: transição n- π^* do 2QN.....	139
Figura-23: processo rotacional no estado excitado do HPIP.....	140
Figura-24: diagramas de energia potencial dos tipos de SN ₂ e SN ₁	140
Figura-25: indicação de diagrama energia potencial da reação fotoquímica de 2QN em meio alcoólico.....	141
Figura-26: duas conformações do 2QNCH ₃ ⁺ em meios ácido e básico.....	144
Figura-27: os valores de ¹³ C RMN do derivado furano.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

páginas

Tabela-1: aproximação da medida de quanta	2
Tabela-2: valores dos $\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$, $\varepsilon^{\text{máx}}$ e pK_a dos 2-Naftol e 2-Naftolato em meio aquoso..	29
Tabela-3: valores experimentais do pK dos estados fundamental e excitado para diferentes ciano-naftóis em água.....	37
Tabela-4: valores dos $\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$, $\varepsilon^{\text{máx}}$ e pK_a dos Quinolina e Quinolínio em meio H_2O	41
Tabela-5: propriedades fotofísicas no estado estacionário de HBQ em vários solventes	47
Tabela-6: resultados de Microanálise do 2QN.....	81
Tabela-7: o valor (δ) de próton de hidroxila do 2QN variando a polaridade de solventes	83
Tabela-8: os valores de deslocamentos químicos entre 2QN, 2-naftol e quinolina	84
Tabela-9: dados cristalográficos de cristal 2QN.....	86
Tabela-10: distâncias de ligações entre C, O e N do 2QN por Raio-X e cálculo <i>ab initio</i>	89
Tabela-11: valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$ e $\varepsilon^{\text{máx}}$ do 2QN.....	91
Tabela-12: valores de absorbância em $\lambda_{\text{ab}}=388\text{nm}$ em função do pH.....	94
Tabela-13: valores de absorbância em $\lambda_{\text{ab}}=360\text{nm}$ em função do pH.....	95
Tabela-14: os valores de pK_a 's de 2-naftol, quinolina e, 2QN.....	96
Tabela-15: valores de ε das espécies de 2QN nos máximos (λ_{ab}) de absorção	97
Tabela-16: valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$, $\varepsilon^{\text{máx}}$ e $\lambda_{\text{em}}^{\text{máx}}$ do 2QN.....	100

Índice de Tabelas

Tabela-17: máximos de emissão de fluorescência ($\lambda_{em}^{máx}$) de 2-naftol, 2-naftolato, quinolina e quinolínio em H ₂ O.....	102
Tabela-18: valores dos $\lambda_{em}^{máx}$ e ϕ_{flu} do 2QN em H ₂ O, MeOH, EtOH, CH ₃ CN e Hexano	106
Tabela-19: métodos de preparar OAB descritos na literatura.....	125
Tabela-20: três diferentes condições de trocarem-se o solvente e a base.....	127
Tabela-21: as bases e os solventes da reação de ciclização na preparação do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol e seus rendimentos.....	129
Tabela-22: os valores de $\lambda_{abs}^{máx}$, $\epsilon^{máx}$ e pK _a de 2-Naftol ^(a) , Quinolina ^(a) e 2QN em meio H ₂ O sob condições básica e ácida.....	132
Tabela-23: a regra de deslocamentos químicos dos átomos de carbono de benzenos monossustituíntes.....	147
Tabela-24: os deslocamentos químicos (δ_{RMN}) dos 2QN e fotoproduto.....	148

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotoquímicas e fotofísicas do composto bi-cromofórico 1-(2-quinolil)-2-naftol (2QN). Este composto reúne dois sistemas prototrópicos de estado excitado intermoleculares bem conhecidos (2-naftol, fotoácido e quinolina, fotobase) para um sistema intramolecular. Esta escolha deveu-se à conveniência dos pK_a 's e pK_a^* 's e tempos de vida de estado excitado do 2-naftol (2N) da quinolina (Q), os quais, em princípio, permitem reações prototrópicas de estado excitado em solução neutra. Desta transformação de sistema inter para intramolecular especula-se obter um “precursor” para obtenção de polímeros condutores de prótons.

Através dos espectros de absorção e fluorescência, verificou-se que os dois cromóforos do 2QN se comportam independentemente, porém os rendimentos quânticos de fluorescência (ϕ_f) em toda faixa de pH e em vários solventes orgânicos são muito menores que aqueles dos compostos isolados. Esta diminuição de ϕ_f é atribuída ao efeito supressivo do cromóforo vicinal. Através dos espectros de fluorescência em solventes orgânicos (Acetonitrila, Hexano e EtOH) sugere-se a ocorrência de transferência de próton intramolecular.

Calculou-se via *ab initio* pelo método restrito Hartree-Fock (RHF) utilizando-se o programa Gaussian a estrutura do 2QN e obteve-se um ângulo diedro de $\sim 42^\circ$ entre dois cromóforos que impede a rotação livre dos mesmos. Resultado este em boa concordância aos de difração de R-X ($\sim 39^\circ$).

Observou-se a reação fotoquímica induzida por UV do 2QN em solventes alcoólicos (EtOH, MeOH). O fotoproduto foi caracterizado por espectroscopia de RMN (1H , ^{13}C , Dept, COSY e Hetcor), CG-Massa e Infra-vermelho. O fotoproduto principal obtido sugere um mecanismo de reação via SN_1Ar intramolecular pelo ataque do átomo de oxigênio do naftolato ao grupo quinolínico.

Além do 2QN preparou-se os derivados $2\text{QNCH}_2^+\text{T}^-$ e $2\text{QNCH}_3^+\text{T}^-$ (compostos inéditos) para auxiliar as atribuições acima. Em matrizes vítreas orgânicas observa-se um drástico aumento em ϕ_f e de fosforescência atribuídos ao decréscimo do grau de liberdade rotacional dos rotâmeros do 2QN.

Finalmente pelo espectro de luminescência em fase sólida sugere-se a transferência de próton intra- e intermolecular o que ressalta a interesse do 2QN tanto de suas propriedades intrínsecas prototrópicas, quanto como precursor para um sistema supramolecular fotoativado de transferência de prótons.

ABSTRACT

In this work the photochemical and photophysical properties of the bi-chromophore 1-(2-Quinolyl)-2-Naphthol (2QN) were studied. This compound associates two well known excited stated intermolecular prototropic systems (2-Naphthol, photoacid and Quinoline, photobase) into an intramolecular system. The convenience of the pK_a 's, pK_a^* 's and excited state lifetimes of 2-Naphthol and of Quinoline allows in principle excited state prototropic reactions in neutral solutions. From this transformation of an intermolecular to an intramolecular system it is speculated to obtain a precursor for a proton conductor polymer.

The two chromophores of 2QN were found to behave independently by absorption and fluorescence analysis, however, the fluorescence quantum efficiency (ϕ_F) at all pH's as well in various organic solvents is much smaller than that of isolated compounds. The decrease in ϕ_F is attributed to the quencher effect of the vicinal chromophore. From the fluorescence spectra in organic solvents (Acetonitrile, Hexane and EtOH), the occurrence of intramolecular proton transfer is suggested.

Ab initio calculations by the restricted Hartree-Fock (RHF) using Gaussian program modeled the structure of 2QN with a dihedral angle $\sim 42^\circ$ between two chromophore planes that hinders the free rotation. A result in good agreement with that found by X-ray diffraction ($\sim 39^\circ$).

A UV induced photochemical reaction at 2QN in alcoholic solvents (EtOH, MeOH) is observed. The photoproduct was characterized by NMR (1H , ^{13}C , Dept, COSY and Hetcor), GC-mass and IR spectroscopy. The main photoproduct suggests a SN_1Ar reaction mechanism by the attack of the naphtholate oxygen on quinolinium.

Besides 2QN, two new derivatives $2\text{QNCH}_2^+\text{I}^-$ and $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ (new compounds) were prepared in order to better establish the attributions above. In organic glassy matrixes a drastic increase of ϕ_F and of phosphorescence attributed to the decrease in rotational (librational) mobility of 2QN's is observed.

Finally, from the luminescence spectra in solid phase both intra- and intermolecular proton transfer is suggested, pointing out the interest in the study of 2QN to generate a proton transfer supramolecular photoinduced system.

1-INTRODUÇÃO

1-1. LUZ, MATÉRIA E RADIAÇÃO

A energia da luz visível e ultravioleta do Sol promove alguns processos que não só permitem a existência continuada de organismos vivos mas muito provavelmente levam ao desenvolvimento e evolução de vida na Terra. Em última análise, a energia solar é o combustível que torna possível todas as formas de vida em nosso planeta. É realmente interessante imaginar que a energia que gastamos nos movimentando, ou até mesmo pensando, provém dessa radiação eletromagnética extraterrestre, captada pelos vegetais e transformada em carboidratos dos quais nos alimentamos. A “máquina” existente nos seres autotróficos, capaz de absorver e transformar esta energia em energia potencial química, é conhecido como processo fotossintético.[*Lehninger, 1976*] No fenômeno de luminescência, emissão de luz por matéria, observa-se o processo inverso, ou seja, a transformação de energia química em energia eletromagnética.

De acordo com a teoria eletromagnética de Maxwell, o deslocamento das ondas são realizadas pelas oscilações elétricas e magnéticas realizando-se em direções normais uma à outra e no sentido da direção de propagação. As interações da luz com a matéria são interpretadas em termo das interações entre oscilações elétricas da onda e os elétrons do átomo. As propriedades da onda são características de uma frequência ν e um comprimento de onda λ que são expressos pela equação:

$$\lambda \nu = c \tag{1}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^{10} cm/s).

O processo descrito envolve a absorção e emissão da luz sendo necessária a utilização da Teoria Quântica, o princípio é que a energia irradiante somente pode ser absorvida em unidades definidas, ou quantas. A energia, E , transportada por um quantum é proporcional à frequência de oscilação, isto é:

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (2)$$

onde h é constante de Planck ($6,624 \times 10^{-27}$ ergs). A característica de uma radiação monocromática pode ser ainda expressado não somente o comprimento de onda ou frequência, mas também pela medida de quantum.

Em consequência da relação de Planck (equação-2) a medida em einsteins (1 einstein = 6,023 quanta = $Nh\nu$) varia enormemente de um e outro extremo do espectro eletromagnético, como indicado na Tabela-1.

Tabela-1: Aproximação da medida de quanta [Parker, 1968]

Radiação	λ (cm) (valores típicos)	Número de onda (μm^{-1})	Medida de quantum (eV)	Medida de einstein (Kcal)	Absorção ou emissão envolvidas
Raio- γ	10^{-10}	10^6	1.2×10^6	2.9×10^7	Reações nucleares
Raio-X	10^{-8}	10^4	1.2×10^4	2.9×10^5	Transições de elétrons internos
Ultravioleta	10^{-5}	10^1	1.2×10^1	2.9×10^2	Transição de elétrons externos
Visível	4×10^{-5} 8×10^{-5}	2.5 1.25	3.1 1.6	7.1×10^1 3.6×10^1	
Infravermelho	10^{-3}	10^{-1}	1.2×10^{-1}	2.9	Vibrações moleculares
Infravermelho distante	10^{-2}	10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.9×10^{-1}	Rotações moleculares
Radar	10^1	10^{-5}	1.2×10^{-5}	2.9×10^{-4}	Oscilação de elétrons livres ou móveis
Onda de rádio longa	10^5	10^{-9}	1.2×10^{-9}	2.9×10^{-8}	

1-2. FOTOQUÍMICA E EXEMPLOS

O estudo quantitativo de reações fotoquímicas teve início com a formulação de Grotthuss (1817) que pode ser considerado como a primeira lei da fotoquímica, que é “*Somente aquela luz que é absorvida pelo sistema é que pode causar a mudança química*”. A segunda lei de fotoquímica foi primeiramente apresentada por Stark (1908) e mais tarde por Einstein (1912). Onde se afirma que “*Um quantum de luz é absorvido pela molécula da substância que absorve e reage a qual desaparece*”.

A região do ultravioleta e a região do visível do espectro eletromagnético são as de maior interesse para os fotoquímicos. Absorções nestas regiões causam a excitação dos elétrons mais distante da molécula, isto é, aquelas responsáveis pela ligação química, e desde então, pode conduzir à mudança química.

A absorção de radiação pelo átomo ou molécula pode levar à produção de espécies eletronicamente excitadas que pode apresentar novas rotas de reação. Há vários caminhos em que as espécies excitadas podem decair alguns dos caminhos mais importantes estão representados no esquema-1. [Wayne, C.E. & Wayne, R.P., 1996]

Esquema-1: Rotas fotoquímicas

Os vários caminhos para perder a excitação eletrônica. O uso dos símbolos *, + e $\neq$ é somente destinado para ilustra a presença de excitação eletrônica e não necessariamente diferenças em estados. Um ou ambos dos produtos de processos (i)-(iii) pode ser excitado. [Wayne, 1996]

As rotas estritamente químicas são (i), (ii) e (iii). A primeira destas dissociações, leva a uma fragmentação de uma espécie molecular. A energia do fóton, assim, é suficiente para ruptura da ligação. A rota (ii) representa a situação em que a excitação é usada para promover a reação (também superando a barreira de ativação ou como a consequência do novo rearranjo eletrônico) que é impossível para o estado eletrônico fundamental. Este processo é um processo intermolecular, em que a molécula excitada reage com

outra molécula. Processos intramoleculares são também conhecidos em que uma parte de uma molécula excitada ataca outra parte da mesma molécula. Este tipo de processo intramolecular leva a isomerizações ou rearranjos, como apresentado na rota (iii). Um exemplo deste tipo de via é fornecido pela isomerização E-Z (cis-trans) em que uma ligação dupla no estado fundamental se torna essencialmente em uma ligação simples permitindo a rotação no estado eletrônico excitado. O caminho (viii) é similar em conceito ao passo de dissociação (i), porém com a formação de dois fragmentos distintos neutros. Processos de ionização são consideravelmente importante em muitos aspectos de fotoquímica. Na fase gasosa, por exemplo, eles são geralmente de alta energia e requerem a radiação de comprimento de onda curta; muitos íons e elétrons presente na atmosfera da Terra são formadas como resultado de fotoionização.

Os processos mostrados nos caminhos (iv) e (v) geram estados eletrônicos excitados distintos do grupo onde ocorreu a transição eletrônica. Estes dois caminhos intermolecular (caminho (iv)) e intramolecular (caminho (v)). Seguindo estes passos de transferência de energia, as novas espécies excitadas ou estados podem decair segundo os processos do diagrama.

Emissão de radiação que corresponde a perda de energia na forma radiativa é mostrado no caminho (vi). O termo geral para o processo é luminescência. Em particular são descritos como fluorescência ou fosforescência em função da multiplicidade do spin (singleto e tripleto respectivamente). Se a espécie AB^* é proveniente de uma reação química o processo de emissão é chamado de quimiluminescência.

O caminho (vii) representa a supressão física ou desativação. É um processo de colisão em que energia eletrônica é convertida em excitação translacional ou vibração de M.

Os caminhos esboçados no esquema-1 são processos primários. Se novos produtos são formados nestas vias, podem ocorrer reações adicionais que são consideradas fotoquímicas se levarem a novas espécies excitadas, caso contrário processos térmicos usuais sucedem.

1-3. PRINCÍPIOS DE FOTOFÍSICA

Absorção

A transição entre estados eletrônicos denominada de absorção é tratada quantitativamente usando a Lei de Lambert-Beer. Esta lei relaciona a fração da luz transmitida através de um sistema contendo um cromóforo sendo expressada através da relação

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon cd} \quad (3)$$

onde I_t e I_0 são intensidades da luz transmitida e incidente, c é a concentração da espécie absorvente (usualmente M^{-1}) e d é o caminho óptico. ε é a absortividade molar ou coeficiente de extinção molar.

A absorção de fótons é tratada pelo princípio de Franck e Condon que trata este fenômeno com uma transição vertical entre estados. Este princípio é baseado no fato que a absorção da luz ocorre aproximadamente entre 10^{-15} segundos. Durante esse tempo, os átomos não sofrem mudanças apreciáveis de suas posições e momentos, portanto, a configuração nuclear e movimentos relativos no estado excitado imediatamente após a absorção são idênticas àquelas antes da absorção da luz.

Esquema-2: Representação de transição eletrônica segundo o princípio de Franck-Condon

Emissão

A espectroscopia de fluorescência é uma metodologia poderosa para a investigação das propriedades dinâmicas de soluções. Essa potencialidade é primariamente uma consequência dos tempos de vida dos estados excitados. Os parâmetros obtidos da espectroscopia de fluorescência são sensíveis a todos os processos que ocorrem durante o tempo de vida do estado excitado (colisões com supressores, formação de complexos com solventes ou solutos, etc.) e podem alterar os rendimentos quânticos de fluorescência, os tempos de vida e os espectros de emissão. Como consequência, as características espectrais dos fluoróforos podem fornecer uma grande quantidade de informações sobre os processos dinâmicos que ocorrem no tempo de escala da emissão da fluorescência (10^{-9} a 10^{-6} s). [Lakowicz, 1983]

Uma molécula no estado excitado é menos estável energeticamente que quando no estado fundamental. A energia de um estado eletronicamente excitado pode ser perdida de vários modos (vide esquema-3 e esquema-4). O processo de decaimento radiativo é o processo no qual a molécula descarrega sua energia de excitação sob a forma de fótons (inclui-se aqui a fluorescência e a fosforescência). O destino mais comum entretanto, é o decaimento não radiativo no qual o excesso de energia é transferido para moléculas vizinhas sob forma de vibração, rotação e translação (aqui se incluem os processos de relaxamento vibracional, cruzamento intersistema e conversão interna).

Essa degradação térmica converte a energia da excitação em movimento térmico do ambiente, isto é, em calor. Uma molécula excitada também pode tomar parte de uma reação química e pode ainda sofrer processos de supressão bi- ou tri-moleculares, com transferência de energia da molécula excitada para outras moleculares [Atkins, 1994]. Esses processos competem uns com os outros pela desativação do estado excitado e a magnitude relativa das constantes de velocidade é que vai determinar a contribuição dada por cada um em particular [Baltrop & Coyle, 1978].

Esquema-3: Diagrama de Fluorescência e Fosforescência
 para A emissão de luz via fluorescência; para B emissão via fosforescência.
 S^0 : estado fundamental singlete, S^1 : estado excitado singlete, T^1 : estado excitado tripleto.

Processos radiativos e não radiativos para moléculas orgânicas podem ser representados pelo Diagrama de Jablonski (esquema-4). Neste diagrama aparecem em linhas horizontais o estado fundamental (S_0) e os estados excitados singlete (S_1 , S_2 e S_3) e tripleto (T_1 , T_2 e T_3) com seus correspondentes níveis vibracionais. Os processos de absorção, fluorescência e fosforescência são apresentados por linhas retas; a conversão interna (IC) e a perda de energia vibracional e o cruzamento intersistema (ISC) são linhas sinuosas (transições não radiativas).

A partir do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado, a molécula pode retornar a qualquer um dos níveis vibracional-rotacional do estado fundamental por emissão de fluorescência (escala de tempo de $\approx 10^{-9}$ a 10^{-6} s). Se todas as moléculas que originariamente absorveram a luz retornarem ao estado fundamental desse modo, a solução irá fluorescer com uma eficiência quântica unitária. Uma determinada proporção das moléculas excitadas pode entretanto, retornar ao estado fundamental por outros mecanismos, por exemplo por conversão interna, por conversão ao estado tripleto (cruzamento intersistema) ou ainda algumas podem sofrer reações fotoquímicas tanto no

primeiro estado excitado ou em níveis mais energéticos. Nesses casos a eficiência quântica diminuirá [Parker, 1968].

S_n, S_n^v : estados energéticos singlete e estados excitados vibracionais
 T_n, T_n^v : estados energéticos tripleto e estados excitados vibracionais
IC : conversão interna **ISC** : cruzamento intersistema
F : emissão de fluorescência **P** : emissão de fosforescência
 $\longrightarrow$: transições radiativas $\rightsquigarrow$: transições não radiativas
 $-\rightarrow$: transição proibida

Esquema-4: Diagrama de Jablonski

Durante as transições não radiativas ocorre a conversão de um estado quântico a outro sem emissão de radiação e isso ocorre entre estados quânticos de mesma energia ou de energia muito próxima. Processos de conversão interna se passam entre estados de mesma multiplicidade de spin ($S \rightarrow S$ e $T \rightarrow T$) e de cruzamento intersistemas entre estados de multiplicidade diferentes ($S \rightarrow T$). Pelo cruzamento desse estado perder sua energia vibracional até atingir o nível vibracional mais baixo do primeiro estado tripleto. A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida por spin mas ela ocorre de uma maneira lenta e pode continuar por um período longo após o estado excitado original ter sido formado. O processo é conhecido como fosforescência e ocorre numa escala de 10^{-3} a 10^{-1} s [Atkins, 1994; Rohatgi-Mukherjee, 1978].

Fosforescência é luminescência de uma emissão proibida, e para muitas moléculas orgânicas com multiplicidade de estado singlete no estado fundamental, esta emissão é proveniente do estado tripleto. Por causa da meia-vida longa radiativa de transições fosforescentes, desativação por colisão compete efetivamente com radiação, e fosforescência visível não é normalmente observada a menos que a razão de colisão desativadora é suficientemente reduzida. Em meios rígidos, espécies são incapazes de difundir um para cada outro, e a desativação bimolecular é lenta. Desta forma o uso das denominadas matrizes vítreas e baixas temperaturas são frequentemente utilizados em estudos de fosforescência.

Algumas substâncias podem sofrer reações fotoquímicas quando se encontram em estados excitados, mas os processos que levam a tais reações (por exemplo dissociação) precisam ocorrer rapidamente para competir com a conversão interna e perda de energia vibracional por colisões.

A desativação de estados excitados pode ocorrer pela transferência de energia para outra molécula (um supressor) e o processo é conhecido como supressão de fluorescência. O processo de supressão é definido como aquele que compete com o processo de emissão espontânea e portanto, encurta o tempo de vida médio da molécula emissora. Basicamente essas reações de supressão envolvem a transferência de energia ou processos de transferência eletrônica. Em alguns casos a formação de um complexo transiente no estado excitado pode estar envolvida (formação de exciplexo). Esses compostos no estado excitado podem ou não emitir sua própria emissão característica que é via de regra diferente daquela da molécula original.

A supressão colisional ou dinâmica é resultante do encontro colisional entre o fluoróforo e o supressor enquanto que a supressão estática ocorre devido à formação de um complexo no estado fundamental. Na supressão colisional o supressor tem que difundir para o fluoróforo durante o tempo de vida do estado excitado e com o contato, o fluoróforo retorna ao estado fundamental sem a emissão de um fóton na mesma frequência que o fluoróforo isolado. Já na estática esse complexo é formado entre o fluoróforo e o supressor portanto, não

afeta o tempo de vida médio do estado excitado do fluoróforo. Em ambos os casos, supressor e fluoróforo precisam estar em contacto e essa é a premissa básica que resulta em numerosas aplicações da supressão.

Para o tratamento analítico destes processos é comum utilizar condições de estado estacionário. Neste caso sob iluminação constante, a razão de formação de uma molécula excitada, E^* , é igual à de desativação e a concentração de E^* permanecerá constante:

$$\frac{d[E^*]}{dt} = 0 \quad (4)$$

A concentração de E^* na ausência de qualquer processo de supressão bimolecular é dada por:

$$[E^*]^0 = \frac{F_a}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} = \frac{F_a}{k_f + \Sigma k_{nr}} \quad (5)$$

onde,

F_a : é proporcional à razão de absorção ou taxa de formação de moléculas ativadas.

k_f : é a constante de velocidade de fluorescência.

Σk_{nr} : é a somatória das constantes de velocidade para todos os passos desativadores unimoleculares como conversão interna (k_{ic}) e conversão intersistema (k_{isc}).

Se outra molécula Q é adicionada à solução que suprime a fluorescência por supressão bimolecular então,

e a concentração do fluoróforo E^* em estado estacionário na presença do supressor é dada por:

$$[E^*] = \frac{F_a}{k_f + \Sigma k_{nr} + k_q[Q]} \quad (7)$$

Se $[E^*]^0$ e $[E^*]$ são as concentrações do fluoróforo na ausência e na presença do supressor, os rendimentos quânticos respectivos são ϕ_f^0 :

$$\phi_f^0 = \frac{k_f [E^*]^0}{F_a} \quad (8)$$

substituindo o valor de $[E^*]^0$,

$$\phi_f^0 = \frac{k_f}{k_f + \Sigma k_{nr}} \quad (9)$$

e ϕ_f :

$$\phi_f = \frac{k_f [E^*]}{F_a} \quad (10)$$

substituindo o valor de $[E^*]$,

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + \Sigma k_{nr} + k_q[Q]} \quad (11)$$

A relação entre os rendimentos fica (9÷11) :

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f} = 1 + \frac{k_q[Q]}{k_f + \Sigma k_{nr}} = 1 + k_q \tau [Q] \quad (12)$$

onde τ_0 é o tempo de vida do fluoróforo e K_{sv} a constante de Stern-Volmer:

$$K_{sv} = k_q \times \tau \quad (13)$$

a equação (12) fica :

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f} = 1 + K_{sv} \times [Q] \quad (14)$$

Na prática é usual fazer a seguinte aproximação ;

$$\frac{\phi_f^0}{\phi_f} \approx \frac{I_0}{I} \quad (15)$$

onde, I_0 e I são as intensidades de emissão de fluorescência na ausência e na presença do supressor, respectivamente.

A constante K_{sv} representa a relação entre a constante de supressão bimolecular e o tempo de vida de decaimento unimolecular e tem a dimensão de (M^{-1}). Ela implica numa competição entre os dois caminhos de decaimento e tem caráter de uma constante de equilíbrio. A expressão de Stern-Volmer é linear na concentração do supressor e K_{sv} pode ser obtida inclinação do gráfico de ϕ_f^0/ϕ_f em função da $[Q]$. O tempo de vida real da molécula fluorófora na ausência da supressão bimolecular (τ_0) é expresso como:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + \Sigma k_{nr}} \quad (16)$$

Se τ_0 é medido independentemente, então, a partir do conhecimento do K_{sv} a constante de velocidade k_q para o passo de supressão bimolecular pode ser determinada. Desvios da relação de Stern-Volmer podem surgir devido à presença da supressão estática. A supressão dinâmica e estática podem ser melhor representadas pelo seguinte esquema:

Esquema-5: Processo de supressão de fluorescência da espécie E pelo supressor Q

Na esquema-5 o fluoróforo E após absorção de luz transfere energia através de encontros colisionais para o supressor Q formando o complexo $(EQ)^*$ que é não fluorescente. Desse modo Q rouba a energia de E e uma diminuição na intensidade de emissão de E^* pode ser observada. No estado fundamental pode também haver a formação de um complexo entre fluoróforo e supressor e, da mesma maneira, o resultado é uma diminuição da intensidade de emissão de fluorescência observada da espécie E^* . Em determinados sistemas ocorrem os dois processos competitivamente o que causa um desvio na equação de Stern-Volmer.

A equação de Stern-Volmer modificada é de segunda ordem em $[Q]$ e o comportamento característico do gráfico de Stern-Volmer nessas situações é uma curva côncava frente ao eixo y. Nesse caso a fluorescência remanescente é dada pelo produto da fração não complexada e a fração não suprimida por encontros colisionais (equação-17)

$$\frac{I_0}{I} = (1 + k_q [Q]) \times (1 + k_s [Q]) \quad (17)$$

A porção dinâmica e estática podem ser determinadas pela linearização da equação (17) o que permite uma separação gráfica de k_s e k_q (equação-18):

$$\frac{\frac{I_0}{I} - 1}{[Q]} = (k_q + k_s) + k_q k_s [Q] \quad (18)$$

O gráfico de $(I_0/I-1)/[Q]$ em função de $[Q]$ fornecerá uma reta com intercepto de $k_q + k_s$ e coeficiente angular $k_q \times k_s$ e os valores destas constantes podem ser obtidos a partir de um simples sistema de equações.

1-4. FOTOÁCIDO E FOTOBASE

Weber[1931] observou a emissão de fluorescência da base conjugada quando um ácido era excitado no seu comprimento de onda de absorção. Em 1949 a observação de Weber foi interpretada corretamente por Förster considerando a possibilidade das constantes de equilíbrio ácido-base serem diferentes nos estados fundamental e excitado [Förster, 1949; 1950].

Conforme o surgimento da emissão de fluorescência da base ou do ácido conjugado (ou seja, um ácido ou uma base mais forte no estado excitado) essas substâncias passaram a ser conhecidas como fotoácidos e fotobases, respectivamente [Ireland & Wyatt, 1976; Parker, 1968; Eigen et al., 1964; Weller, 1961; Gutman et al., 1981; Schulman, 1977].

Uma molécula no estado excitado pode ser considerada como um isômero metaestável da mesma molécula no estado fundamental, uma vez que as propriedades físicas e químicas são determinadas pelo arranjo orbital dos elétrons. Essa nova molécula pode exibir reações não mostradas no estado fundamental (as reações fotoquímicas) e ainda pode tomar parte em reações análogas àsquelas do estado fundamental. Entre estas estão as reações denominadas de prototrópicas (prototropismo = dissociação e associação de prótons) [Parker, 1968].

Dependendo das escalas de tempo envolvidas entre o processo prototrópico no estado excitado (P) e o decaimento de fluorescência (D), e considerando-se fotoácidos, existem três casos possíveis para o equilíbrio de protonação no estado singlete.

- (i) P é muito mais lento que D;
- (ii) P é muito mais rápido que D;
- (iii) P é competitivo com D.

No caso (i) prevalece a fluorescência, e não ocorre o processo de transferência de próton ou seja a forma ácida quando excitada irá fluorescer antes de ser convertida na base conjugada. A fluorescência observada vai ser devida à forma que for levada ao estado excitado (ácido ou base). Substâncias que se comportam desta maneira são ótimas sondas para determinar o pH, uma vez que a técnica fluorimétrica apresenta maior sensibilidade em relação à técnica espectrofotométrica. Os casos (ii) e (iii) podem ser explicados considerando um equilíbrio entre o ácido excitado BH^{+*} e sua base conjugada B^* ($pK_a^* \ll pK_a$) e ambas espécies fluorescem. Em solução alcalina, a população do estado fundamental consiste de B e com a excitação luminosa será observado o seguinte processo:

onde, h é a constante de Planck e $h\nu$ é a frequência de emissão de B. Em meio fortemente ácido, BH^+ será a espécie predominante e a emissão de fluorescência corresponderá a:

onde, ν é a frequência de emissão de BH^+ .

Num pH intermediário ($pK_a^* < pH < pK_a - 1$) BH^+ será a espécie presente no estado fundamental mas, sob excitação luminosa, uma parcela dissociar-se-á aparecendo a emissão devida a B^* .

Se o prototropismo no estado excitado é muito mais rápido que o decaimento por fluorescência (caso (ii)), ocorre o processo de transferência de próton no estado excitado sendo que a quantidade das formas excitadas ácida e básica presentes no estado excitado dependerão da magnitude das constantes

envolvidas; no caso (iii) atinge-se um estado de quasi-equilíbrio, onde ocorre o processo de transferência de próton mas o equilíbrio não é totalmente estabelecido, uma vez que os processos de decaimento e de transferência de próton são competitivos.

1-5. OS ESTUDOS DE INTER- E INTRA-TRANSFERÊNCIA DE H^+ E SUAS APLICAÇÕES

Transferência de próton é um processo químico dos mais importantes na química, facilmente encontrado em moléculas bioquimicamente ativas, como por exemplo em sulfonamidas [Paradies, 1986]. Neste caso, esse fenômeno contribui para o aumento da eficiência catalítica no transporte de substâncias nas membranas onde as sulfonamidas estão localizadas, além disso, quase todas as reações enzimáticas empregam prótons como reagentes. A transferência de carga ou energia, também é a base para os chamados polímeros condutores, nos quais é possível esse tipo de transferência ao longo da cadeia [Rây et. al., 1933]. Outra utilização desse processo, são os polieletrólitos, nos quais a transferência de prótons induz uma mudança de conformação, produzindo sítios hidrofóbicos que promovem a dissolução de compostos orgânicos pouco solúveis em água [Nowakowaka et. al., 1992], além disso a introdução de determinados grupos na cadeia do polímero, permite que diversas reações sejam catalisadas pela transferência de próton, como por exemplo a oxidação de compostos aromáticos polinucleares [Jenny, 1954].

Reações de transferência de prótons estão entre os mais comuns e importantes processos químicos que ocorrem em soluções aquosas na biosfera [Bell, 1973]. Tratam-se também de reações extremamente rápidas, da ordem de 10^{10} a $2 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Gutman, 1986]. Quase todas as reações enzimáticas empregam um próton como um reagente, produto ou intermediário [Gutman & Nachliel, 1990]. Muito do que se conhece a respeito de equilíbrio químico, cinética química, efeitos isotópicos, transporte de massa em solução, relações de energia livre e reatividade química é derivado do estudo de reações de transferência de prótons [Huppert et al., 1981].

Termodinâmica

O estudo da transferência de próton no estado excitado, foi iniciado por Förster [Förster, 1949], ao estudar a variação no comprimento de onda de fluorescência do 1-naftilamina-4-sulfonato com a mudança de pH, em relação ao espectro de absorção. Até a década passada, a cinética de transferência de próton no estado singleto, era usualmente estudada pelo método do estado estacionário, proposto inicialmente por Weller [Weller, 1952], no qual a dependência dos rendimentos quânticos de fluorescência dos ácidos e bases conjugados no estado singleto de menor energia, com o pH, é relacionada à competição entre a transferência de prótons e a desativação fotofísica.

Atualmente, está bem consolidado o conceito de que com a fotoexcitação, os grupos funcionais R-OH, R-NH₂ e R-NH₃⁺ tornam-se ácidos mais fortes (bases mais fracas), enquanto que os grupos R₂C=OH⁺, R-CO₂H, R-CO₂H₂⁺, R-SO₃H₂⁺, R-PO₃H₃⁺, R-AsO₃H₃⁺ e R-NO₂H tornam-se bases mais fortes (ácidos mais fracos) [Formosinho & Arnaut, 1993]. Também é um fato bastante

conhecido que o efeito da excitação eletrônica sobre esses grupos, é bastante significativo: ele pode elevar a acidez de alguns ácido orgânicos em até 32 unidades de pKa [Budac & Wan, 1992] e aumenta a taxa de protonação em até 14 ordens de magnitude [Wan, Culshaw, Yates, 1982].

As mudanças na força de ácidos e bases com a excitação podem ser representadas considerando-se o seguinte equilíbrio:

Supondo que BH⁺ absorva à uma frequência maior que B, em uma solução com o pH igual ao pKa do estado fundamental, ou seja [BH⁺]=[B], então após a

Esquema-6: O ciclo de Förster

excitação BH^{+*} encontrar-se-á em um nível energético mais elevado que B^* e portanto tenderá a se desprotonar para transformar-se em B^* , ou seja, tornar-se-á um ácido mais forte. Caso B, absorva em uma frequência maior que BH^+ , então B irá se tornar uma base mais forte com a excitação [Ireland & Wyatt, 1976]. Este ciclo, denominado de ciclo de Förster é representado no esquema-6.

Baseados nas relações de energia apresentadas no esquema, pode se escrever:

$$\Delta H^* - \Delta H = N_A h(\nu_B + \nu_{BH^+})$$

onde ΔH^* e ΔH são as variações de entalpia no estado excitado e no fundamental, ν representa as frequências de absorção das bandas mais baixas de B e BH^+ , h é a constante de Planck e N_A é o número de Avogadro. Se assumirmos que o processo é adiabático, podemos escrever:

$$\Delta H^* - \Delta H \approx \Delta G^{*o} - \Delta G^o$$

de maneira que podemos obter

$$\Delta pK = N_A h(\nu_B + \nu_{BH^+}) / 2,303RT$$

Embora o ciclo de Förster seja extremamente útil para a previsão de pKs no estado excitado, ele apresenta algumas limitações: [Formosinho & Arnaut, 1993]

(a) As soluções devem estar diluídas o suficiente para que os valores de ΔH sejam os mesmos que para o estado padrão;

(b) A entropia de protonação, ΔS_0 , deve ser a mesma para o estado fundamental e para o excitação;

(c) A banda 0-0 da absorção e da emissão, devem ser precisamente conhecidas;

(d) As bandas de emissão ou absorção do par conjugado ácido-base, devem pertencer à configuração eletrônica e a mesma representação irreprodutível do maior subgrupo comum.

Da análise das condições especificadas acima, nota-se que quando as interações com o solvente, e a relaxação de comprimento e ângulos de ligações ocorrem, deve aparecer discordância entre os pKas medidos, por exemplo através de titulação fluorescência, e os previstos pelo ciclo de Förster.

Cinéticas

Na química clássica de soluções aquosas, a dissociação de prótons é tratada como uma simples reação de primeira ordem. Na verdade trata-se de uma reação bastante complexa envolvendo mais de uma etapa [Huppert et al., 1982].

O esquema atualmente aceito para a transferência de próton é como em (I) [Huppert et al., 1981]:

onde, k_a e k_{-a} representam os processos de encontro e separação dos reagentes; k_p e k_d descrevem a transformação química e k_s e k_{-s} a separação e o encontro dos produtos.

Essa reação pode ser dividida em três partes: a difusão dos reagentes para o raio da atmosfera iônica; difusão acelerada até a distância de encontro e subsequente conversão do complexo de encontro até os produtos. Em reações onde o equilíbrio é estabelecido rapidamente com o complexo de encontro, as equações de velocidade são dominadas por processos de difusão. Isso resulta na perda da informação sobre a dinâmica do complexo de encontro. O solvente exerce papel fundamental nessa reação.

Pelo uso de fotoácido, o processo de dissociação total após o pulso de laser, pode ser subdividido em dois passos consecutivos de reação e difusão. No estágio reativo, ocorre uma rápida separação de carga e forma-se um par iônico pelo estiramento da ligação do doador de próton que é estabilizado pelo solvente. O tempo de vida desse estado transiente é muito curto, comparável com o tempo da vibração. Para uma ligação OH esse tempo é de 30fs. Compostos com baixo valor de pK_a irão atingir o estado $[RO^{\cdot-} \cdots H^+]$ numa frequência alta enquanto aqueles com alto pK_a irão atravessar muitas vibrações até que a energia de estiramento supere o limiar para formar o par iônico *[Gutman, 1984; Pines & Huppert, 1986; Pines et al., 1988]*. O estado $[RO^{\cdot-} \cdots H^+]$ é muito instável, estando sujeito a uma enorme atração eletrostática. Sendo assim, não ocorre dissociação sem que haja assistência do solvente. O próton carregado positivamente interage com o dipolo das moléculas de água circunvizinhas e a camada de hidratação é formada num domínio de tempo de 20 a 50fs *[Rao & Berne, 1981; Warshel, 1982]*. O próton estabilizado pode assim difundir (segundo estágio) da sua base conjugada devido a movimentos randômicos térmicos, mas essa difusão ainda dentro do raio formado pela gaiola coulômbica (ver adiante), está sujeita a forças eletrostáticas.

O processo reverso é a recombinação geminada (neutralização) dos dois íons separados, tanto por colapso direto do par iônico, ou pelo reencontro geminado dos íons “livres” solvatados (II).

Uma descrição simples e direta desse processo foi apresentada por Eigen *[Eigen, 1964; Eigen et al., 1964]*:

onde R é o radical orgânico e $[RO^{\cdot-} \cdots H^+]$ é o par iônico formado entre o ânion molecular $RO^{\cdot-}$ e o próton H^+ . k_D e k_{-D} são as constantes de velocidade direta e reversa, que podem ser obtidas da solução da equação de Debye-

Smoluchowski (equação-19) de estado estacionário. k_2 e k_1 são as constantes de velocidade de recombinação e dissociação molecular do par iônico.

$$k = \left[\frac{4\pi N R_0 \Sigma D}{1000} \right] \times \left[\frac{\delta}{e^\delta - 1} \right] \times \left[e^\delta (R_0 k_D / (1 + R_0 k_{-D})) \right] \quad (19)$$

A equação-19 fornece a constante de velocidade controlada por difusão. O primeiro termo da equação define a velocidade de colisão entre os reagentes na interações eletrostáticas. Os parâmetros que aparecem no primeiro termo são N (número de Avogadro), R_0 (distância de colisão) e ΣD (a soma dos coeficientes de difusão dos reagentes). Como o coeficiente de difusão do próton é muito maior que de qualquer outro espécie, pode-se aproximar $\Sigma D \sim D_{H^+}$ onde, $D_{H^+} = 9,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sendo assim, para um próton difundindo livremente e com $R_0 \approx 6 \text{ \AA}$, a velocidade resultante do encontro entre H^+ e uma espécie não carregada é aproximadamente $4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os outros termos na equação-19 levam em conta a interação eletrostática entre H^+ e o acceptor. A intensidade de interação é expressa pelo termo δ que é a razão entre o raio da gaiola coulômbica (ou o raio de Debye R_D) e R_0 . O R_D é a distância na qual a interação eletrostática, tanto atrativa como repulsiva entre os reagentes, se iguala à energia térmica (e_0 é a carga eletrônica e k_B a constante de Boltzmann). (equação-20)

$$R_D = |Z_1 Z_2| e_0^2 / \epsilon k_B T \quad (20)$$

Por definição R_D é sempre positivo. Em solução aquosa a temperatura ambiente e para $|Z_1 Z_2| = 1$ o valor de $R_D = 7 \text{ \AA}$.

A natureza da interação eletrostática é dada pelo sinal de δ que corresponde ao produto ($Z_1 Z_2$), e reflete se o próton dentro da distância R_D será atraído pelo ânion ou repelido pelo cátion. Interações atrativas terão um valor negativo de δ enquanto forças repulsivas tem um valor positivo de δ .

Uma vez que o próton (ou outra partícula carregada) penetra a gaiola coulômbica sua difusão é dificultada pela interação eletrostática. Se a interação

é atrativa ($\delta < 0$) os íons irão colidir em menos de 1ns. Interações repulsivas ($\delta > 0$) causarão um desvio da partícula e a probabilidade do encontro irá diminuir. A relação entre δ e a velocidade da reação é dada pelo segundo termo $[\delta/(e^\delta - 1)]$ da equação (19). Um potencial fortemente repulsivo, $\delta > 1$ faz reduzir a expressão muito rapidamente. Por outro lado, para potencial atrativo, a expressão se aproxima da linearidade para $\delta < -3$. Assim, um acceptor muito positivo pode efetivamente evitar a protonação enquanto cargas negativas não conseguem aumentar a velocidade de protonação mesmo que por um fator de 10.

O último termo na equação-19 leva em conta o efeito da força iônica na velocidade da reação entre partículas carregadas. Ele combina δ , o comprimento de Debye ($k=3,3 \times 10^{-7} \times \sqrt{\mu}$ (cm⁻¹)) e o raio de encontro (R_0) numa expressão que suprime a intensidade da interação eletrostática. Quanto maior a carga do acceptor mais susceptível ele será aos efeitos dos íons em solução. Sob condições fisiológicas, um ânion carregado com uma única carga irá reagir com um próton numa velocidade de aproximadamente $2-4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Constantes de velocidade menores que esse valor sugerem algumas peculiaridades no sítio da ligação do próton [Gutman & Nachliel, 1995].

A aplicabilidade da equação-19 para cálculo do coeficiente de difusão de um par próton-ânion foi demonstrada por Pines & Huppert [1983]. No momento ela é uma ferramenta útil para calcular o coeficiente de difusão do próton em espaços microscópicos onde outros métodos não podem ser empregados [Gutman et al., 1989].

Resumidamente, a equação de Debye-Smoluchowski descreve a busca mútua entre os reagentes até que a distância entre eles seja igual ao raio de Debye (R_0). Assim que o próton penetra na superfície da esfera limitada pelo raio de Debye, também denominada como gaiola coulômbica, a velocidade dos eventos é altamente acelerada pela forte atração eletrostática. Em uma fração de nanossegundos o próton se aproximará da distância de contacto (R_0) e a formação da ligação covalente irá se processar. Em comparação com a busca

mútua que é relativamente longa, os eventos dentro da gaiola coulômbica são ignorados.

Longe do limite da difusão controlado, relação linear de energia livre são frequentemente empregado para reações fundamentais de transferência de próton (PT). O mais popular é a relação de Brönsted. [Kresge, 1973]

$$k_p = G_p K_a^\alpha \quad \text{ou} \quad k_d = G_d K_a^{-\beta} \quad (21)$$

onde K_a é a constante de equilíbrio do catalisador, G_p e G_d são constantes que dependem da temperatura, pressão, meio e substrato e α e β , que são independentes da natureza do substrato, tem valores constantes para ácidos do mesmo tipo e usualmente entre 0 e 1. Estas relações exigem $\alpha + \beta = 1$.

Aplicação da relação de Brönsted para ESPT é limitada pelo controle da difusão da protonação do ácido fraco e ácido moderadamente forte, que leva ao resultado trivial de $\beta = 1$. Todavia, o limite superior para a velocidade de fotohidração é de 2 a 3 ordens de magnitude mais baixo que o limite do controle da difusão para PTs térmico em solução aquosa envolvendo átomos de oxigênio.

O mecanismo proposto pelo Eigen para reações gerais ácido-base supõem um passo anterior de associação antes do passo de PT, que é então seguido pela separação do par ácido-base pelo solvente.

Este modelo conduz às seguintes fórmulas para as velocidade de ida (k_f) e volta (k_r) para o processo global

$$k_f = k_a k_p k_s / (k_p k_s + k_{-a} k_{-s} + k_d k_{-a}) \quad (22)$$

$$k_r = k_{-a} k_d k_{-s} / (k_p k_s + k_{-a} k_{-s} + k_d k_{-a}) \quad (23)$$

o qual tem uma energia livre dado por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = RT \ln(2)(pK_{AH} - pK_{BH}) \quad (24)$$

onde $K_{eq} = k_f / k_r$.

Para este modelo, segue-se que $\alpha=1$ para a desprotonação endotérmica e $\alpha=0$ para a desprotonação exotérmica. Diagramas tipo Eigen tem sido particularmente útil para racionalizar PTs envolvendo ácidos contendo oxigênio e nitrogênio. [Eigen, 1964]

Marcus [Cohen & Marcus, 1968] adaptou para o caso de transferência de próton, a teoria por ele derivada para reações de fraca transferência de elétron. Embora a suposição de fraca interação não é esperada em reações do tipo PT, a teoria de Marcus foi aplicada com sucesso. [Marcus, 1975] De acordo com esta teoria, a relação entre a barreira de energia livre para uma PT em solução ($\Delta G^\ddagger$) e a energia livre padrão para a reação na temperatura e condição de eletrólito dadas (ΔG_0) é

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= w_r + \Delta G_0^\ddagger [1 + (\Delta G^0 + w_p - w_r) / (4\Delta G_0^\ddagger)]^2 \\ &= [w_r + \Delta G_0^\ddagger + \frac{1}{2}(w_p - w_r) + (w_p - w_r)^2 / (16\Delta G_0^\ddagger)] \\ &\quad + [\frac{1}{2} + (w_p - w_r) / 8\Delta G_0^\ddagger] \Delta G^0 + (16\Delta G_0^\ddagger)^{-1} (\Delta G^0)^2 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} |\Delta G^0 + w_p - w_r| &\leq 4\Delta G_0^\ddagger \\ \Delta G = w_r \quad \Delta G^0 + w_p - w_r &\leq -4\Delta G_0^\ddagger \\ \Delta G^\ddagger = \Delta G^0 + w_p \quad \Delta G^0 + w_p - w_r &\geq 4\Delta G_0^\ddagger \end{aligned}$$

onde $\Delta G_0^\ddagger$ é o valor de $\Delta G^\ddagger$ em $\Delta G^0=0$ e w_r (ou w_p) é o trabalho requerido para trazer os reagentes (ou produtos) juntos à distância média de separação do complexo ativado. ΔG^0 pode ser substituído por

$$\Delta G^{0'} = \Delta G^0 + RT \ln(s^r / s^p) \quad (26)$$

para incluir os fatores estatísticos s^r e s^p . Marcus e Cohen aplicaram a equação (25) para muitos PTs sem considerações explícitas do termo de trabalho. [Cohen *et. al.*, 1968] Eles calcularam a velocidade de PT usando

$$k_M = Zs^r \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (27)$$

onde Z é um número de colisão em solução $\approx 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Uma revisão recente apresenta o estado da arte em tratamentos de reações do tipo ESPT [Arnaut & Formosinho, 1993].

Kasha identificou 4 classes mecanísticas de reações: (i) aqueles em que há um hidrogênio ligado entre o átomo de hidrogênio do grupo doador e aceptor (transferência intramolecular intrínseca); (ii) aqueles em que o próton está longe do aceptor e requer um mediador (conjunto de transferência biprotônico); (iii) catálise estática e dinâmica de PT e (iv) retransferência de próton. Uma extensão desta classificação também tem sido apresentado. [Kasha *et. al.*, 1989] Estritamente falando, somente o processo intrínseco é uma ESIPPT real; todos os outros são variedades da transferência de próton intermolecular no estado excitado (ESIPPT) dentro dos grupos de microssolvente.

Em geral, ESIPPTs são convenientemente seguidos pelo aumento e decaimento da fluorescência dos tautômeros. Na maioria dos casos, a fluorescência da forma excitada primária não aparece. A dinâmica da formação dos tautômeros abrange uma grande extensão de domínios temporais, variando de femto a microssegundos, sendo usual processos no domínio de picossegundos.

A transferência de um próton entre dois grupos de uma molécula aromática causa grande rearranjo eletrônico e estrutural, que estão associados com troca significativa em momentos de dipolo e geometria molecular e grandes deslocamentos de máximos de fluorescência ($\leq 1000 \text{ cm}^{-1}$). Em consequência, a dinâmica de tais processos pode ser fortemente dependente sobre a natureza do solvente, principalmente com o respeito à formação de ligações de hidrogênio. Em muitos casos, seguindo o decaimento radiativo ou não radiativo do

tautômero excitado, há uma isomerização reversa sobre a superfície do estado fundamental, assim que o processo inteiro é cíclico.

Para visualizar processos tipo ESraPT vamos considerar duas possíveis formas estruturais de uma molécula como a tropolona (TRP) (figura-1) [Rossetti & Brus, 1980; Itoh et. al., 1983], surgindo da transferência de um átomo de hidrogênio entre os dois átomos de oxigênio (estruturas II_a e II_b). Estas estruturas são idênticas, e não há propriedade física que permita monitorar em tempo real a transferência do átomo de hidrogênio. Todavia, separações por tunelamento são observados no espectro molecular indicando a ocorrência de um processo químico.

Figura-1: Tropolona (TRP)

A isomerização pode ser representada por uma curva de energia potencial com dois mínimos (figura-2). Num potencial simétrico haverá dois níveis sem estrutura vibracional, 0⁺ e 0⁻, o último aparecendo como a banda mais externa (HOMO) da absorção. No caso de assimétrico a curva de energia potencial apresenta esta deformação. Na figura-2 estão apresentadas curvas de energia potencial para reação de transferência de próton intramolecular no estado fundamental e eletrônico excitado, com desdobramento de níveis para os casos de potencial simétrico e assimétricos [Barbara et. al., 1989].

Figura-2: curva de energia potencial com dois mínimos

Outra questão básica em ESraPT é a existência de um duplo ou único mínimo em função da superfície de energia potencial do estado excitado. Se a última situação predomina, a isomerização é simplesmente abrangida no processo de relaxação e redistribuição vibracional. A ausência de uma barreira de energia poderia conduzir as velocidades de transferências de próton ou átomo de hidrogênio na região subpicossegundo. Tunelamento de hidrogênio através de uma pequena barreira ($\sim 4\text{KJmol}^{-1}$) poderia também conduzir ao mesmo efeito. Numa situação extrema, curvas de energia potencial de um único mínimo pode ocorrer para ambos estados S_0 e S_1 (figura-3), e espectros de absorção e emissão sem estrutura e largos devem ser observados.

Figura-3:

Curvas de energia potencial de único mínimo para transferência de próton intramolecular. N e T representa configuração normal e tautômero, respectivamente.

A transferência de prótons no estado fundamental e excitado é uma componente fundamental na compreensão de diversos fenômenos fotoquímicos, e é parte integrante dos mecanismos de diversas aplicações tecnológicas e científicas, como por exemplo, a fotolitografia [Costela *et. al.*, 1989], o estudo do microambiente na circunvizinhança de proteínas [Gutman *et. al.*, 1982], macromoléculas [Gutman, 1984], micelas [Politi & Chaimovich, 1986], micelas reversas [Bardez *et. al.*, 1985], ciclodextrinas [Hansen *et. al.*, 1992] e filmes [Il'ichev *et. al.*, 1992].

Aplicação - “Lasers”

A ocorrência de prototropismo de estado excitado conduz a emissão diferenciada entre o ácido e base conjugados com potenciais aplicações como fonte de luz, como de lasers. O termo laser é um acrônimo para ampliação da luz pela emissão de radiação estimulada, e como o nome sugere, a operação de laser é função da produção de emissão estimulada.

A geração de emissão amplificada espontânea em 3-hidroxiflavona e soluções de p-dioxano a 293K foi estudada (Esquema-7). Esta aplicação de tautomerização de transferência de próton (ESIrPT) no estado excitado se aproxima de um sistema de laser ideal envolvendo 4 diferentes estados eletrônicos e constitui-se em um laser químico fotoinduzido, no qual o ganho encontrado foi de 10 à 15 vezes [Kasha; Chou; McMorro; Aartsma, 1984].

Esquema-7:

As curvas de energia potencial para os estados envolvidos em ação de laser a quarto nível em espectroscopia de transferência de próton de 3-hidroxiflavona.

1-6. AS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE 2-NAFTOL

O 2-naftol é um composto derivado do naftaleno, tendo sido extensivamente estudado por suas propriedades fotoácidas, principalmente após Weber e Förster [Weber, 1931; Förster, 1949]. Na Tabela-2 estão apresentadas algumas propriedades fotofísicas de 2-naftol de relevância.

Figura-4: 2-Naftol

Tabela-2: Valores de $\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$, $\epsilon^{m\acute{a}x}$, $\lambda_{emi}^{m\acute{a}x}$ e pK_a de 2-Naftol e 2-Naftolato em meio aquoso

	$\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$ (nm)	$\epsilon^{m\acute{a}x}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\lambda_{emi}^{m\acute{a}x}$ (nm)	pK_a	pK_a^*	τ_F (ns)	ϕ_F
2-Naftol	230	57000	352	9.50	2.80	7.5	0.20
	275	4200					
	325	2100					
2-Naftolato	245	59000	416	—	—	9.0	0.26
	281	6500					
	348	3000					

(a) GALEN W. EWING and EDGAR A. STECK *J. AM. SOC. CHEM.* (1946)

(b) Gottfried Köhler *J. OF PHYSICAL CHEMISTRY, VOL.98,P6158-6166 (1994)*

Observa-se que o 2-Naftol é um fotoácido já que o pK_a^* é cerca de seis unidades menor que aquele do estado fundamental. Observa-se ainda que os tempos de vida das espécies ácido e base conjugadas são longos o suficiente para permitir a condição de quasi equilíbrio. Várias outras propriedades como posição de máximos de absorção e emissão confirmam propriedades citadas anteriormente relativas à processos prtotrópicos de estado excitado (Tabela-2).

Nagakura e Gouterman [1957] estudaram o efeito da ligação de hidrogênio sobre o espectro de absorção eletrônica de α - e β -naftóis e obteve o resultado que a ligação de hidrogênio tem o caráter de transferência de carga até certo ponto. Förster [1950] encontrou formação de par iônico no estado excitado de β -naftol e outros compostos através da transferência de próton. Weller et al. [1955, 1957, 1958, 1965] e Stryer [1966] estudaram a reação de transferência de próton no estado excitado de β -naftol em solução aquosa pela medida da

fluorescência e obteve constantes cinéticas e termodinâmicas (Tabela-2). *Mataga et al.* [1962, 1963, 1964] obtiveram o espectro de fluorescência de soluções ternária contendo β -naftol ou outros doares de próton e aceptores em solvente orgânicos. Constatou-se a existência de complexo envolvendo ponte de H e pares iônicos no estado excitado do sistema contendo β -naftol e trietilamina em benzeno. Estes estudos foram feitos principalmente pela medida de espectros de fluorescências, espectros de depolarização de excitação e rendimentos de luminescência, isto é em condições de estado estacionário. Mais estudos com técnicas de cinética rápida tem sido aplicados para o estado da transferência de próton no estado excitado. O estado da dinâmica e do mecanismo transferência de prótons em sistemas macromoleculares, tem sido facilitado pela utilização de diversas técnicas como:

- a. variação de pressão (“*P-jump*”) e variação de temperatura (“*T-jump*”), que permite estudar fenômenos que ocorrem na faixa de microssegundos [*Knoche et. al.*, 1973].
- b. variação de pH (“*pH-jump*” ou “*pOH-jump*”), induzida por pulsos de laser, a qual permite o estudo de fenômenos que ocorrem na faixa de dezenas de nanossegundos [*Gutman et. al.*, 1979, 1981, 1985; *Pines et. al.*, 1985; *Nachliel*, 1987].

Supressão de fluorescência entre 2-naftol e piridina

A equação [*Miwa & Koizumi*, 1963] que relaciona a supressão de fluorescência do 2-naftol (doador D) pela piridina (aceptor A) pode ser obtida do esquema abaixo assumindo-se a não emissividade das espécies ligadas por ponte de hidrogênio.

A constante de equilíbrio é derivada das seguintes equações:

$$\frac{F_0 / F - 1}{[A]} = \left(k_q \tau_0 + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} K_{eq} \right) + k_q \tau_0 \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} K_{eq} [A]$$

$$\frac{d^{\lambda} - d_0^{\pi}}{[A]} = \varepsilon'^{\lambda} K_{eq} [D_0] - K_{eq} d^{\lambda}$$

$$K_{eq} = \frac{[A](d_0^{\lambda} - d'^{\lambda}) + [A'](d^{\lambda} - d_0^{\lambda})}{[A][A'](d'^{\lambda} - d^{\lambda})}$$

onde os termos $[A]$ ou $[A']$ e $[D_0]$ notados são respectivamente, a concentração total de supressor e a concentração total de fluorescente, onde d^{λ} ou d_0^{λ} e d'^{λ} são as densidades ópticas no comprimento de onda (λ) na presença e na ausência de um supressor respectivamente, e onde ε'^{λ} é o coeficiente molar de extinção do complexo ligado por ponte de hidrogênio em λ .

Assim [Miwa & Koizumi, 1963] a supressão colisional (vii) é sobreposta à supressão estática (i) e (iii). Em um estudo anterior, foi assumido simplesmente que o processo (vii) consiste na formação de ligação

de hidrogênio no estado excitado seguido de uma rápida degradação de energia eletrônica.

Reação entre tripleto do 2-naftol e piridina

Primeiramente foram investigados a interação entre tripleto do naftol e piridina em baixas concentrações de piridina. Abaixo de $10^{-4}M$ da piridina, a formação das espécies de hidrogênio ligados no estado fundamental e a supressão dinâmica do singleto excitado do naftol pode ser negligenciado segundo os valores de K_{eq} , τ_o e k_q obtidos acima.

Acima desta região de concentração de piridina observa-se a formação de uma nova espécie, denominada R. De fato, foi observado que acima de $10^{-4} M$ de piridina, o decaimento do tripleto é acompanhado pelo acúmulo de R. Conforme esquema.

Estes estudos permitiram estabelecer um quadro geral para o comportamento do naftol frente a piridina como apresentado no esquema-8 [Koizumi; Kikuchi; Watarai, 1973].

Esquema-8: Efeito de piridina sobre as propriedades de relaxação do 2-naftol

O tripleto do naftol é desativado pela piridina com uma constante de velocidade de $1.5 - 2.9 \times 10^9 M^{-1}sec^{-1}$, produzindo o radical naftoxila. Com $\sim 10^{-4}$

M de piridina, o tripleto do naftol é completamente transformado em radical naftoxila. Acima de 10^{-1} M a complexação entre piridina/naftol é praticamente 100% e o complexo não é fotoativo. Entre $10^{-4} - 10^{-1}$ M de piridina, o singlete excitado do naftol sofre colisão de desativação com constante de velocidade de $1.2 - 14 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$. Ao mesmo tempo o radical naftoxila é também produzido com aproximadamente mesma constante de velocidade daquela do estado tripleto. O resultado sugere fortemente que o mecanismo para a conversão interna do estado singlete excitado via ligação de hidrogênio é via uma transferência transitória do átomo de hidrogênio.

Tolbert & Nesselroth [1991] estudaram a supressão de fluorescência de naftóis por aminas via transferência de carga que pode ocorrer via transferência de prótons ou de elétrons. Para investigar o mecanismo da supressão de 2-naftol (N2) na presença de uma trialkilamina foi comparada à do 2-metóxinaftaleno (N2M) e de um equivalente intramolecular o 1-[(dimetilamino)-metil]-2-naftol (1DMN2). Para manter analogia estrutural a dimetilbenzilamina (DMBA) foi usada como o supressor. Comparação de dados de estado estacionário e resolvidos no tempo tanto para casos inter- e intramoleculares conduziram a conclusão que o caminho principal de desativação envolve a transferência de próton.

Uma possível distinção entre os dois mecanismos é o requerimento do íon naftolato como intermediário obrigatório seguindo a transferência de próton. Desta forma, a presença de emissão devida ao naftolato pode prover um método para discernir a interveniência da transferência de próton. Deste estudo concluiu-se pela inequívoca transferência de próton como evento primário seguido da reação de volta (“back proton transfer”) conforme esboçado no esquema-9 [*Martyunov et. al., 1977*]

Esquema-9: supressão de 2-naftol via transferência de próton e de elétron

O contraste de comportamento entre N2M, para o qual somente a transferência de elétron é viável, e 1DMN2 para o qual a transferência de prótons domina, evidência que a supressão de N2 envolve a volta de transferência de próton dentro de um par íon de uma dada geometria.

Flash fotólise condutométrica de β -naftol

Depois de “flash” fotólise de uma solução aquosa de β -naftol, um aumento da condutividade é observado, que decai em dois passos para o valor pré-flash. As reações são devido à fotoionização de β -naftol (esquema-10). [Strehlow et. al., 1984]

Esquema-10: esquema da reação para a “flash” fotólise de 2-naftol

No esquema-10 os parênteses indicam reação geminada e as setas os passos determinantes da reação. Este mecanismo permite compreender as etapas lentas observadas.

2-Naftol como Sonda

Estudos de β -naftol como uma sonda em sistemas macromoleculares por exemplo com ciclodextrinas e polímeros foram feitos. O sistema macromolecular no qual as sondas foram incorporadas, foram as ciclodextrinas (CD), que são oligossacarídeos cíclicos com unidades de glicose dispostas ao redor de uma cavidade relativamente apolar na qual é possível a inclusão de diversos compostos em função do tamanho da cavidade da CD. No ambiente da cavidade das ciclodextrinas pode ser descrito como similar ao metanol ou etanol, dependendo das sondas utilizadas.

As propriedades ácido-base no estado fundamental e excitado de β -naftol incluída em complexos com α -, β - e mesmo CD's modificadas foram estudados. [Köhler et. al., 1994] Observa-se que para complexos 1:1 ocorre uma diminuição da acidez tanto do estado fundamental como excitado. No caso de α -ciclodextrina como anfitrião, e complexos 1:2 a dissociação de estado excitado não ocorre.

Figura-5: esquema representando às mudanças de estados na presença de ciclodextrina com variações termodinâmicas e espectroscópicas

Em outro estudo associou-se o 2-naftol polímeros tipo poliacrilamida que separa de fase (de forma reversa) em meio aquoso em função da temperatura. Como o β -naftol sofre transferência de próton no estado excitado

(ESPT) numa velocidade que é dependente sobre a concentração de água em sistemas de solventes aquosos, a conversão para estado de fase separada resulta na diminuição de transferência de prótons no estado excitado [Tolbert & Linares-Samaniego, 1996].

Reações de transferência de prótons de estado excitado (ESPT) de β -naftol e derivados de cadeia longa (6-hexadecil-2-naftol e 1-octadecil-2-naftol) foram investigados em soluções micelares de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e em soluções de etanol. Significativo decréscimo (por um fator de 5 a 8) da fotodissociação de β -naftol contendo grupos alquila em comparação com β -naftol não substituído foi observado em CTAB, ao contrário à soluções de etanol onde a constante de velocidade das reações ESPT com o ânion acetato para β -naftol e estes derivados da longa cadeia da alquila foram similares.

Os resultados experimentais foram racionalizados em termos do efeito da localização específica dos grupos naftol e naftolatos de diferentes hidrofobicidades e da relação entre a cinética e parâmetros termodinâmicas de ESPT. [Solntsev, 1994]

Efeito de Substituinte – “**Super**” Fotoácido [Agmon et. al., 2002]

Hidroxiarilas tornam-se ácidos mais fortes em seu estado de singleto excitado (S_1) [Förster, 1950; Weller, 1961]. Por exemplo, a pK_a de 2-naftol no seu estado fundamental é 9,5, baixando $pK^*=2,8$ em S_1 , uma mudança de ~ 7 ordens de magnitude. Uma explicação comum para este efeito é a transferência de carga intramolecular (ICT) no estado excitado (ES) do ácido, do oxigênio hidroxílico para o anel aromático [Weller, 1952; Jackson et. al., 1961; Baba & Suzuki, 1961; Kimura & Tsubomura, 1966]. Foi subsequente realizado que o efeito ICT

Tabela-3: valores experimentais do pK dos estados fundamental e excitado para diferentes ciano-naftóis em água

molécula	pK_a	pK_a^*
2OH	9.50	2.80
5CN	8.75	- 0.75
6CN	8.40	- 0.40
7CN	8.75	- 0.20
8CN	8.35	- 0.75
5,8DCN	7.80	- 4.50

deve ser grande na base aniônica conjugada. Desta forma, é a estabilização da base aniônica excitada que faz a reação de desprotonação no ES mais exotérmica, conduzindo ao aumento de força ácida [Schulman, 1973].

Esta modificação de ICT “ansatz” tem sido confirmada teoricamente por Granucci et al. [2000], que tem realizado extensos cálculos *ab initio* em fenol e cianofenóis. Observaram que o momento de dipolo de vários fenóis varia pouco entre S_0 e S_1 para a forma ácida mas muito mais para a base.

Para estudar a migração de carga do átomo de oxigênio, é usual considerar a carga de Mülliken neste átomo [Baba & Suzuki, 1961], e incluir também o comprimento do grupo CO. Estes atributos são apresentados abaixo por cálculos usando métodos semi-empíricos (AM1) para 2-naftol.

A distribuição da carga eletrônica no anel dentado do ânion concorda com a ordem de acidez experimental em ambos S_0 e S_1 . A excitação, aumenta predominantemente a densidade eletrônica nas posições 3-, 5- e 8-. O efeito de substituintes proporciona uma investigação adicional para o ICT “ansatz” uma vez que substituintes receptores de elétrons (tais como o grupo CN) devem promover uma ajuda na migração de carga, desta forma aumentando a fotoacidez [Tolbert & Haubrich, 1990 e 1994; Huppert et. al., 1997]. De acordo com cálculos, 1-ciano-2-naftol (1CN) deveria ser um ácido ligeiramente forte no estado fundamental, e mais interessante, 3-ciano-2-naftol (3CN) deveria ser um fotoácido forte, como sugerido pelo aumento da carga negativa na posição 3- do 2OH excitado. Subseqüentemente, 3-,5-,8-triciano-2-naftol pode ser um superfotoácido desta família.

O efeito para o aumento da acidez de hidroxiarenos com a fotoexcitação pode ser mais claramente visto utilizando-se a teoria de orbital molecular de Hückel aplicado à base conjugada. Em sua forma mais simples a base conjugada de um hidroxiareno pode ser interpretada como um derivado de um ânion hidrocarbono, que tem um Orbital Molecular Não Ligante (NBMO) com um grande coeficiente sobre oxigênio. Na representação de um elétron, a fotoexcitação remove um elétron do NBMO e posições do Orbital Molecular Não Ocupado (LUMO) mais baixo, que, em geral, não estará localizado no

oxigênio. Esta redistribuição de carga tem dois efeitos imediatos. Primeiro, a basicidade em oxigênio é reduzida, ou equivalente, a acidez do ácido conjugado é aumentada, formando um estado de transferência de carga intramolecular. Segundo, a basicidade em carbonos que tem altos coeficientes LUMO será aumentada. O grau que estes dois efeitos terão sobre a fotofísica depende da natureza do LUMO.

O naftaleno tem dois estados eletrônicos excitados, L_a e L_b , que são degenerados no nível de Hückel. A adição de oxigênio a este sistema polariza a densidade eletrônica no estado fundamental em direção a oxigênio e a densidade eletrônica no estado excitado em direção ao anel dentado diminuindo a densidade eletrônica no oxigênio e, portanto, a basicidade do oxigênio. A polarização da carga depende da substituição do sítio de oxigênio. A comparação entre 1-naftol e 2-naftol é particularmente instrutiva. Primeiro, o 1-naftol tem um estado excitado que é mais ácido em água em ca. de 2 unidades de pK_a mais do que 2-naftol. Segundo, a base conjugada de 1-naftol sofre rápida supressão de próton, aparentemente pela protonação em posições 5- e 8- [Webb, 1986]. O aumento da acidez do 1-naftol relativo ao 2-naftol, como também quanto ao comportamento de supressão, tem sido associada com as energias relativas do estado L_a e L_b . O estado L_a é de menor energia no caso de 1-naftol, e o estado L_b é mais baixo no caso de 2-naftol. O estado L_a é um estado mais difuso, que é demonstrado por ambos a diminuição de acidez e supressão de próton reduzida para 2-naftol.

O conhecimento da estrutura eletrônica do estado excitado de ácidos tem sido usado para desenhar moléculas que apresentem aumento da acidez no estado excitado. Tais “super” fotoácidos são os fotoácidos mais forte conhecidos e permite a análise temporal da evolução de transferência de próton numa ampla variedade de solventes orgânicos. Estes estudos incluem dissociação e formação do hidrogênio ligado em centenas de femtossegundos, reorientação e relaxação do solvente em picossegundos, dissociação de próton e, finalmente, difusão e recombinação geminada do próton dissociado em nanossegundos [Tolbert & Solntsev, 2002].

Efeito de Solvente

Numa série de artigos, *Weller* [1961] estudou cinéticas de reações de transferência de próton no estado excitado por medidas [Weller, 1952;1955] de fluorescência. Foi determinado constantes de velocidade de ida e de volta para a reação (2^{*}).

Uma minuciosa examinação da reação em água entre a dissociação e reassociação entre as espécies do 2-naftol em água foi feita por *Weller* [1961]. Ele calculou o limite de velocidade esperado para esta reação levando em conta que esta é controlada por difusão e considerando que a velocidade de reação é função de três fatores. O primeiro é um fator eletrostático $\delta/(e^{\delta}-1)$ para levar em conta o efeito de cargas iônicas. O segundo, σ , leva em conta a probabilidade da obtenção de configuração efetiva dos reatantes; valores recomendados para a reação de transferência de prótons é apresentado por *Weller* [1955;1959]. O terceiro fator, ρ , é a probabilidade de encontro do complexo resultar na transferência. Estes fatores incluem portanto os fatores estéricos, o valor experimental da constante de equilíbrio, os coeficientes de difusão dos reatantes e dos produtos e os fatores eletrostáticos de ambos.

O espectro de excitação e de emissão de fluorescência de β -naftol e 2-metóxinaftaleno foram medidas numa série de solventes puros. [Solntsev & Huppert, 1998] O deslocamento espectral foram correlacionados pelos parâmetros Kamlet-Taft (π^* , β e α). Como obtido da dependência de π^* , ambas moléculas tem um pequeno momento de dipolo no estado eletrônico fundamental, que aumenta no estado excitado (S_1). Todavia, a maioria do deslocamento é devido ao ligante de hidrogênio. Pela comparação dos deslocamentos para os dois compostos

Kamlet-Taft

$$\nu_{(2OH)} = \nu_o + p\pi^* + b\beta + a\alpha$$

π^* : efeito de polaridade de solvente

β : efeito de basicidade de solvente

α : efeito de acidez de solvente

p : efeito de polaridade de soluto

b : efeito de basicidade de soluto

a : efeito de acidez de soluto

obteve-se que o termo β para o 2-naftol é devido a exclusivamente a ligação de um doador de hidrogênio para o solvente hidroxílico. Esta ligação torna-se forte com a excitação e, portanto, produz um deslocamento batocrômico. Foram encontrados valores de α dependentes somente no espectro de excitação, indicando que solventes próticos estabilizam o estado fundamental pela doação de hidrogênio para o oxigênio hidroxílico. Esta ligação rompe-se após a excitação a S_1 , mas reforma-se seguindo a transferência de próton.

1-7. ESTUDOS DE QUINOLINA

Quinolina e seus derivados são de grande interesse devido ao seu emprego como drogas antimalária [Katzung, 1989]. A quinolina é também usada em larga escala em química analítica [Akyüz et. al., 2001]. Na Tabela-4 estão reunidos dados de quinolina e de seu ácido conjugado de relevância para o presente trabalho.

Figura-6: Quinolína

Tabela-4: Valores^(a,b,c) de $\lambda_{abs}^{máx}$, $\epsilon^{máx}$ e pK_a de Quinolína e Quinolínio em H_2O

	Meio	$\lambda_{abs}^{máx}$ (nm)	$\epsilon^{máx}$ ($M^{-1}cm^{-1}$)	pKa	pKa*	$\phi_{Flu.}$	$\phi_{Fos.}$	ϕ_{ISC}	$\tau_{Fos.}$ (sec)
Quinolína	H_2O (NaOH 0.01M)	230	36000	—	—	0.05	0.10	0.16	1.4
		275	3600						
		313	4500						
Quinolínio	H_2O (HCl 0.01M)	235	37500	5.10	~12.0	0.06	—	—	—
		313	7100						

(a) Galen W. Ewing e Edgar A. Steck, *J. AM. SOC. CHEM.* (1946)

(b) "PHOTOCHEMISTRY" de Calvert e Pitts, *John Wiley & Sons* (1966)

(c) F. W. Schneider, *J. AM. SOC. CHEM.* (1979)

Zdenko Hans Skraup da universidade de Viena trabalhou principalmente no campo de substâncias de origem vegetal com alcalóides de quinchona e obteve a quinolina em 1880 numa síntese que é denominado síntese de **Skraup**.

Figura-7: Síntese de Skraup

A Quinolina difere dos naftóis uma vez que os espectros eletrônicos apresentam um deslocamento inverso àquele dos naftóis ou seja as espécies ácidas encontram-se em geral deslocados ao vermelho. A estrutura da quinolina pode ser formulada por um híbrida de ressonância entre as estruturas representativas de I à V. As contribuições das estruturas como II à V, são menos importantes por conta da separação de cargas que é envolvido na sua formação.

Em solução ácida, a quinolina associa um próton para formar o íon quinolínio que é positivamente carregado. Este íon pode ser representado pelas estruturas de ressonância como VI a X.

A carga positiva pode ser imaginada como uma carga dispersa em volta de uma molécula em qualquer um dos átomos de carbono. Como isto não implica em uma separação de cargas, estas formas são contribuintes relativamente fortes para a ressonância, e portanto um deslocamento batocrômico ocorre com a acidificação. [Ewing & Steck, 1946]

Segundo a terminologia de *Braude* o espectro da quinolina deve ser designado como **B** para a primeira banda e E_2 para a segunda [1951]. A banda **B** é proibida numa molécula simétrica mas uma fraca absorção é encontrado devido às vibrações não-simétricas no plano do anel. A banda E_2 vem da migração de elétrons π de tal forma que dois elétrons são colocados sobre um átomo do anel. A banda E_2 corresponde a transição $N \rightarrow V$ de *Mülliken* [1939].

A banda **B** da quinolina torna-se uma transição permitida $N \rightarrow V$ de forma análoga e $\epsilon_{\text{máx}}$ mostra um aumento dez vezes relativo àquele do naftaleno. As formas iônicas de quinolina contribuem para a banda E_2 como mostra a figura ao lado. Estas formas aparecem da migração de elétrons π para o átomo de nitrogênio. O nitrogênio não pode doar elétrons para o anel desde que os elétrons livres são somente os elétrons não-ligantes 2S. Eles não têm nodos no plano do anel e, portanto, não interagem com o plano do anel, a menos que sejam excitados ao estado sp. Esta hibridização realiza-se somente no nitrogênio em moléculas como a de amônia [Knight et. al., 1954].

O nitrogênio no anel produz um efeito estabilizante para as estruturas mostradas na figura acima sobre as outras formas. Estas estruturas devem ser a forma principal de contribuição de quinolina para a transição $N \rightarrow V$. Em naftaleno, não há estabilização e o aumento de ressonância de todas as formas contribuem para a absorção, com o resultado que $\epsilon_{\text{máx}}$ para naftaleno é mais forte do que para quinolina.

Embora muitos trabalhos tem estudado o efeito de substituintes sobre a basicidade do hidrogênio em quinolina [Albert et. al., 1948; Miller et. al., 1950; Baciocchi & Illuminati, 1957], poucos trabalhos tem sido relatados sobre a transmissão de efeito de substituintes para reações em outros sítios de reação da quinolina. Estudo realizado por Illuminati e co-autores [Illuminati & Marino, 1958; 1963], investigou a velocidade de decloração de metóxi 2,4-cloraquinolinas com substituintes em várias posições em ambos anéis. Já que

esta reação envolve ataque nucleofílico diretamente sobre o anel, as constantes de Hammett aplicáveis são valores σ^- [Donaldson & Joullié, 1967].

Quinolinas substituídas

O comportamento pK do estado excitado dos derivados de hidroxiquinolína tem recebido considerável atenção. O átomo de nitrogênio heterocíclico de quinolína é esperado torna-se uma base mais forte no estado excitado enquanto a acidez de hidroxilas ou substituintes amino aumentam, diferente sequências de ionização pode ser obtido nos estados S_0 e S_1 . 3-hidroxiquinolína é um exemplo típico deste comportamento como mostrado no esquema-11 [Haylock et al., 1963; Mason et al., 1968].

A espectrometria de fotoluminescência de heteroaromáticos de nitrogênio é consideravelmente diferente dos hidrocarbonetos aromáticos próximos, principalmente devido a presença de LUMO (n, π^*) na quinolína. Uma vez que as energias relativas de excitado singlete (n, π^*) (π, π^*) em N-heteroaromáticos são função de polaridade e capacidade de ligação hidrogênio de solventes, espectros e rendimentos quântico de fluorescência são freqüentemente bastante dependentes do ambiente molecular [Goldman & Wehry, 1970].

Esquema-11: o comportamento pK típico do estado excitado de 3-hidroxiquinolína [Ireland & Wyatt, 1976]

A fotoluminescência de 5- e 8-hidroxiquinolína em vários solventes foi investigada em temperatura ambiente e a 77K. Nem fosforescência nem cruzamento intersistema pode ser detectado para ambos compostos em meio

hidrocarbônico ou etanólico, sugerindo que a localização do LUMO (n, π^*) não é um fator determinante das propriedades de fotoluminescência. A principal influência de solvente e a temperatura sobre a fluorescência de 5-hidroxiquinolina envolvem o aumento da velocidade de conversão interna do estado excitado singlete a estado fundamental por ligação de hidrogênio intermolecular envolvendo a hidroxila fenólica. Influências similares ocorrem na fluorescência de 8-hidroxiquinolina. É provável que equilíbrio ácido-base de estado excitado não afete significativamente a fluorescência de 5- ou 8-hidroxiquinolina em qualquer meio. [Schulman & Fernando, 1968].

Fluorescência resolvido no tempo de soluções de 7-hidroxiquinolina em álcoois revelou dois diferentes processos de tautomerização de estado excitado. Há um processo rápido e único que é observado em solução em ciclohexano contendo uma pequena quantidade de álcool. Este rápido processo ocorre entre complexos 1:2 soluto-álcool. O processo lento é associado com a tautomerização em complexo excitado soluto-álcool que contenham mais de 2 moléculas de solvente. O tamanho da molécula de álcool determina a importância relativa dos dois processos na fototautomerização [Varma et. al., 1989].

Moléculas bifuncionais possuindo grupos doador e aceptor de prótons são susceptíveis a vários interessantes processos fotoinduzidos [Kasha, 1986; McMorro & Kasha, 1984; Ingham et. al., 1971; Thistlethwaite & Corkill, 1982; Ito, 1983; Kasha, 1986].

Entre moléculas bifuncionais, hidroxiquinolinas e seus derivados merecem atenção especial tanto do ponto de vista fundamental como prático. Em

particular, a 8-hidroxiquinolina e muitos dos seus derivados tem sido estudado extensivamente sua atividade como agente quelante e como reagentes fluorogênicos usados em química analítica [Soroka *et. al.*, 1987]. Outra característica interessante é a expectativa de exibir propriedades de óptica não linear por alguns derivados da 8-hidroxiquinolina [Bader *et. al.*, 1992]. A 7-hidroxiquinolina tem sido também objeto de interesse devido sua propriedade de tautomerização fotoinduzido [Konijnenberg *et. al.*, 1989; Bardez *et. al.*, 1992].

Vamos considerar hidroxiquinolinas possuindo o grupo hidroxila sobre o anel adjacente ao anel piridínico i.e. 5-,6-, 7-, e 8-hidroquinolinas. Sabe-se que estes quatro compostos exibem propriedades semelhantes, isto é, [Popovych & Rogers, 1959; Goldman & Wehry, 1970; Mason *et. al.*, 1968; Ballard & Edwards, 1964; Schulman & Fernando, 1968] fluorescência intensa em ácidos concentrados que é suprimido pela adição de pequena de água. A única diferença é a faixa de acidez onde a intensidade de fluorescência decresce, e a eficiência de supressão; esta série de acidez expressada em termos da função de acidez de Hammett é: (i) $H_0 \approx -10$ a -6 para 5- e 8-QH, com supressão total; (ii) $H_0 \approx -5$ a -2 para 6-HQ, com o aparecimento concomitante fraca fluorescência no verde; (iii) $H_0 \approx -4$ a 0 para 7-HQ; com acentuada fluorescência no verde. Muitas explicações foram propostas para racionalizar estas observações, incluindo a existência de LUMO (n, π^*) ou (π, π^*) dependendo de interações de ligação de hidrogênio sobre o comportamento de fluorescência. A explicação mais convincente entretanto é a ocorrência de reações prototrópicas acopladas a de elétrons.

O processo de ESIPT (transferência de próton intramolecular no estado excitado) envolve a transferência de um próton hidroxila (ou amino) [Simth *et. al.*, 1991] para um aceptor tal como o átomo de nitrogênio no estado excitado, resultando na emissão do tautômero com grande deslocamento de Stokes.

A ocorrência da transferência do próton no estado excitado entre o grupo hidroxila e o átomo de nitrogênio em anéis aromáticos separados foi reportada somente para alguns casos. Um caso interessante é o da 7-HQ em que transferência de prótons realiza-se através da assistência de solventes próticos.

Como na formação de um complexo 2:1 metanol / 7-HQ como precursor para a transferência de próton no estado excitado [Thistlethwaite, 1983; Itoh et. al., 1984; Konijnenberg et. al., 1989].

Um estudo de RMN de HBQ (vide figura-8) em CDCl_3 mostra que o pico do próton da hidroxila é deslocado 14,9 ppm para campo baixo, que indica ligação de hidrogênio intramolecular forte comparado ao 2-(2'-piridil)-fenol (figura-8c, $\delta = 12.0\text{ppm}$) [Chou et. al.,

Figura-8: as estruturas de (a) 7HQ, (b) HBQ (a espécie normal) (b') HBQ (a espécie tautômera) e (c) 2-(2'-piridil)fenol

1992]. Este resultado é consistente com cálculos semi-empíricos usando o método AM1 em que a energia de ligação de hidrogênio em HBQ é determinado ser 2,2kcal/mol mais alto quando em 2-(2'-piridil)fenol.

Na Tabela-5 estão apresentados os resultados da fotofísica de estado estacionário de HBQ em vários solventes

Tabela-5: Propriedades fotofísicas no estado estacionário de HBQ em vários solventes.

	$\lambda_{abs}^{máx}$ (nm)	$\lambda_{abs}^{máx}$ (nm)	k_r (s ⁻¹)	$\phi_{enól}^b$	ϕ_{keto}^c
ciclohexano	380	412(E) 635(T)	8.5x10 ⁷	8.66x10 ⁻⁶	0.0021
benzeno	377	410(E) 630(T)	7.8x10 ⁷	1.40x10 ⁻⁵	0.0025
acetonitrila	370	408(E) 625(T)	7.0x10 ⁷	1.50x10 ⁻⁵	0.003

^aE: a forma normal de Enol; T: a forma cetotautômero. ^bO rendimento quantum ϕ_o : medido pela emissão da intensidade relativa a 7MPP debaixo da mesma absorbância (0,2) em 355nm. ^cO rendimento quantum foi determinado assumindo da velocidade dominante de ESIPT.

Estes dados em combinação com de decaimento de fluorescência conclui que para HBQ a formação de um cetotautômero no estado excitado é o processo

dominante em amplo faixa de pH, independente do HBQ estar nas formas neutra, protonada ou desprotonada. Este processo é somente limitado pela velocidade de doadoras ou aceptoras da água livre, que compete com a não transferência de próton no estado excitado. O resultado indica também que o efeito da ligação de hidrogênio intramolecular em HBQ não é um fator chave para a reação de ESPT em água. Em vez disso, a troca de carga no estado excitado entre o oxigênio da hidroxila e nitrogênio benzoquinolínico, resulta em sítios extremamente ácidos e bases fortes agindo simultaneamente atua como a força dirigente para a reação [Chou & Wei, 1996].

No esquema-12 está apresentado um diagrama simplificado usando uma aproximação de quatro estados (E^* , S'_2 , $S'_2(h)$ e $S'_1(c)$) para representar o mecanismo de ESIPT acoplado à conversão interna e relaxação vibracional dinâmica do HBQ. A dinâmica intramolecular do estado excitado do tautomerismo da transferência de próton cetona-enol em 10-hidroxi-benzoquinolina (HBQ) e seu análogo deuterado (DBQ) foi investigado em modo de estado estacionário por espectroscopia de absorção e fluorescência e fluorescência em femtossegundos em combinação com experimentos tipo “pump-probe” transientes em solventes não polares. [Chou et. al., 2001].

Esquema-12: a diagrama simplificada da esquema usando uma aproximação de quatro estados (E^* , S'_2 , $S'_2(h)$ e $S'_1(c)$)

2-OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo semelhantemente a condutividade elétrica observada em polienos conjugados é sintetizar compostos de pares ácido-base (fotoácidos (FA) e fotobases (FB)) para investigar a possibilidade de transferência de H^+/OH^- ao longo da cadeia polimérica conforme esboçado no esquema-14 [Lakowicz, 1983; Atkins, 1994]. O estudo envolve (esquema-13): i) sínteses e caracterizações de pares ácido-base derivados de quinolina e 2-naftol; ii) determinação das propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos compostos; iii) estudo de transferência de próton por técnicas de fluorescência de estado estacionário e resolvidas no tempo; e iv) síntese de precursor (Br-2QN) para polímero ramificado e/ou copolímero alternante.

Esquema-13: o esquema da pesquisa

Entre as propriedades de interesse na seleção de compostos para o desenvolvimento da química de novos materiais estão aquelas advindas das mudanças de propriedades físico-químicas resultantes de fotoexcitação. Nesta situação a simples irradiação luminosa pode conferir ao composto, por exemplo, uma variação nas propriedades óxido-redutoras [Ulman, 1991] ou de condução e conseqüentemente permitir uma modulação fotodirigida das propriedades do material.

Neste contexto o papel de fotoácidos e fotobases apresenta-se como ferramenta de escolha pois pode-se gerar em situ tais espécies por pulso luminoso. Uma propriedade valiosa do ponto de vista de foto-modulação e possível condução de carga que até o presente praticamente não foi investigada do ponto de vista de novos materiais. Esta propriedade referida via de regra como processos prototrópicos de estado excitado advém da mudança de configuração eletrônica resultante da fotoexcitação gerando “isômeros” mais ácidos ou básicos, na concepção de Brønsted e Lowry, que o estado fundamental. Para a manifestação desta propriedade é mister que a velocidade da reação de dissociação ou protólise da H_2O seja mais rápida ou competitiva com o tempo de decaimento do estado excitado [Ireland & Wyatt, 1976; Schulman, 1971; Schulman et. al., 1971; Formosinho & Arnaut, 1993]. Vale citar ainda que do ponto de vista de reações prototrópicas [Parker, 1968] de estado excitado os sistemas de maior interesse são aqueles relativos à moléculas orgânicas no estado singleto excitado uma vez que para moléculas no estado tripleto o passo determinante de velocidade usualmente refere-se à conversão intersistemas e desta forma as reações de transferência [Tocanne & Teissié, 1990] de H^+ e OH^- deixam de ter importantes informações cinéticas.

3-EXPERIMENTAL

3-1. PARTE DE SÍNTESES

3-1-1. Preparação do o-aminobenzaldeído (OAB)

Reagentes e Solventes

Água: destilada no laboratório

Ácido clóridico (HCl) : concentração 37% em água. (*Merck*)

Cloreto de sódio (NaCl) : P.A. (*Cinética Química Ltda*)

Hidróxido de amônia (NH₄OH): concentração 25% em água. (*Merck*)

O-nitrobenzaldeído (ONB): (*Fluka AG. Buchs SG.*)

Sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O): (*Cinética Química Ltda*)

Método

Esquema-14: Formação de o-amino-benzaldeído (OAB)

Uma vez que o o-aminobenzaldeído (OAB) é instável formando facilmente polímeros por ação de luz e calor, e será preparado e usado “in situ”. O OAB será sintetizado a partir do o-nitrobenzaldeído conforme apresentado no esquema-14.

O preparação foi feita de maneira que o produto da reação seja rapidamente destilado com arraste de vapor previamente montado. O composto obtido sob formada do cristal amarelo, possui ponto de fusão de 40°C e o rendimento obtido de 75%, como descrito na literatura. [*Opie, 1955*]

Os sinais obtidos pela RMN ¹H e ¹³C foram coincidentes as apresentadas pela literatura [*Shapiro, 1977*]. Os picos característicos deste composto correspondem respectivamente aos seguintes sinais $\delta_{\text{C-N}} = 149,92 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C=O}} =$

194,14 ppm que comprovam a formação do OAB (análise completa da RMN ^1H e ^{13}C). (vide espectros-51 pág.174 e -52 pág.175 em anexo)

3-1-2. Preparação de 2-Quinolil-Naftol (2QN)

Reagentes e Solventes

2-hidroxiaceto-1-naftona (2HOAN): com alta pureza de 98%. (*Aldrich*)

Água: destilada no laboratório

Ácido clóridico (HCl) : concentração 37% em água. (*Merck*)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

O-aminobenzaldeído (OAB) : preparado no laboratório (cristal-puro)

Sódio metálico ($\text{Na}_{(s)}$)

Método

Esquema-15: A rota de formação de 2QN

O método utilizado para preparação de 2QN é o mesmo sugerido pelas literaturas [Rây , 1933 ; Jenny, 1954 e Badr , 1972]. Este método sugere um ataque da base (EtO^-Na^+) ao próton metilênico, a fim de gerar o carbânion, a espécie gerada ataca a carbonila do o-aminobenzaldeído levando a formação do quinolil-naftol. Brevemente o processo consiste em (esquema-15):

- (i) reação do OAB com 2-hidroxiacetonaftona na presença de EtONa em EtOH absoluto (T= ambiente) por cerca de 4 horas,
- (ii) neutralização do 2QN com $\text{HCl}_{(\text{aq.})}$, e
- (iii) recristalização com H_2O .

O rendimento total foi 80%. O ponto de fusão esta na faixa de 138~140°C. A caracterização foi determinada por RMN de ^1H (Espectro-2 pág.82), ^{13}C (Espectro-54 pág.177), Dept (Espectro-55 pág.178) COSY (Espectro-56 pág.179) e Hetcor (Espectro-57 pág.180) e por CG-Massa (Espectro-1 pág.79).

3-1-3. Preparação do Iodeto de N-metil-Quinolil-Naftol ($2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$)

Reagentes e Solventes

2QN: preparado no laboratório (cristal-puro)

Acetonitrila (CH_3CN): puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

Iodometano : 99% (*Aldrich*)

Método

Esquema-16: Formação de Iodeto de $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$

O Iodeto de 2QNCH_3^+ foi sintetizado pelo método comum [*Brochsztain, 1995*] pela reação do átomo nitrogênio com derivados iodoorgânicos. Reagiu-se 10^{-4} moles (0,0271g) de 2QN com 0,6mL de CH_3I em 5mL de acetonitrila. Deixou-se a temperatura ambiente até aparecer cristais de cor alaranjada. O rendimento total foi alto que quase 100%. O RMN de ^1H está apresentado no

Espectro-58 (pág.181) em anexo. O ponto de fusão esta na faixa de 265~268°C (composto inédito).

3-1-4.Preparação do Iodeto de N,O-metileno-Quinolil-Naftol(2QNCH₂⁺I⁻)

Reagentes e Materiais

2QN: preparado no laboratório (cristal-puro)

Acetonitrila (CH₃CN): puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

Diiodometano : 99% (*Aldrich*)

Hidróxido de sódio (NaOH): (*Cinética Química Ltda*)

Hexano: grau espectroscópico (*Aldrich*)

Método

Esquema-17: reação de iodeto de 2QNCH₂⁺I⁻

Antes de sintetizar o 2QNCH₂⁺I⁻, tratou-se 2QN (0,1g) com a base (NaOH 0,02g) em água até dissolver totalmente e evaporou-se a água. Após adicionou-se sob agitação 50μL de diiodometano dissolvido em 12mL de acetonitrila. Deixou-se à temperatura ambiente sob agitação magnética. A reação foi acompanhada por TLC (silica-Merck, eluente Hexano e Acetona V_{hexano}:V_{acetona} 5:2). Após um dia de reação observou-se o aparecimento de nova mancha próxima à origem com fluorescência característica verde. Separou-se o produto em um aparelho de cromatografia circular (Chromatotron) após 15 dias de reação. Obteve-se ~5mg do 2QNCH₂⁺I⁻. No espectro de CG-Massa (Espectro-

27 pág.118) obteve-se $m/e=284$ do $2QNCH_2^+I^-$ e outro $m/e=127$ do I^- . O RMN de 1H está apresentado no Espectro-59 (pág.182) em anexo. (composto inédito).

3-1-5. Fotólise do 2QN

Reagentes e Materiais

2QN: preparado no laboratório (cristal-puro)

Acetona: (*Cinética Química Ltda*)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

Hexano: grau espectroscópico (*Aldrich*)

Gás de Nitrogênio

Lâmpada de UV-254nm (Mercúrio em alta pressão)

Aparelhagem

Figura-9: desenho do aparelhagem da reação fotoquímica de 2QN

Método

Adicionou-se 0,1355g (5×10^{-4} mol) de 2QN em 25mL de etanol e irradiou-se por 100 horas. (figura-9) Durante as primeiras 6 horas de reação, retirou-se várias alíquotas da solução e mediu-se a emissão de fluorescência em

acetonitrila. O comprimento de onda (λ_{exc}) de excitação foi de 304nm com fendas de excitação 1mm e 1mm e fendas de emissão 2mm e 2mm com face frontal. Acompanhou-se a reação por cromatografia de gás (CG) e TLC. O eluente de TLC foi Hexano e Acetona. ($V_{hexano}:V_{acetona}=5:1$) O rendimento foi ~9%. A caracterização foi determinada por RMN de 1H (Espectro-31 pág.123), ^{13}C (Espectro-60 pág.183), Dept (Espectro-32 pág.124) COSY (Espectro-61 pág.184) e Hetcor (Espectro-62 pág.185) e por CG-Massa (Espectro-63 pág.186) e Infravermelho (Espectro-33 pág.124).

3-1-6. Tentativas de sínteses de precursor para polímeros de 2QN

I. Método de Rearranjo de “Claisen”

Esquema-18: A rota de método de Rearranjo de “Claisen”

Monômero de 3-propenil-1-quinolil-2-naftol (PQN)

a. Propenil 1-acetil-2-naftol éter (PANE)

Reagentes e Materiais

1-acetil-naftol (AN) : cristal 99,9% (H-9779, *Sigma*)

Acetona: (*Cinética Química Ltda*)

Brometo de alila : 99% (A2,958-5, *Aldrich*)

Carbonato de Potássio (K_2CO_3): (*Cinética Química Ltda*)

Hexano: grau espectroscópico (*Aldrich*)

Método

Esquema-19: Formação do PANE

Para preparar o propenil-1-acetil-2-naftola éter, adicionou-se 4,65g (0,025moles) de 1-acetil-2-naftol e excesso (3mL) de brometo de propenil ($CH_2=CH-CH_2-Br$) e 3,45g de K_2CO_3 com 25~30mL de acetona num balão de 3 bocas de fundo redondo com barra magnética para agitação. A solução foi aquecida a temperatura de refluxo durante 3 a 4 horas. Após evaporou-se o solvente e extraiu-se três vezes com éter e $NaOH_{(aq)}$. Recuperou-se a alíquota orgânica e evaporou-se o éter. Posteriormente colocou-se o composto líquido a baixa temperatura para cristalização. O rendimento total foi 95mol%. O RMN de 1H está apresentado no Espectro-64 (pág.187) em anexo.

b. 3-propenil-1-acetil-2-naftol (PAN)

Reagentes e Materiais

Acetona: (*Cinética Química Ltda*)

Ácido clorídico (HCl) : concentração 37% em água. (*Merck*)

Propenil 1-acetil-2-naftol éter (PANE): preparado no laboratório
(sólido branco em pó)

Hidróxido de sódio (NaOH): (*Cinética Química Ltda*)

Éter etílico: (*Cinética Química Ltda*)

Método

Esquema-20: Formação do PAN

Pretendeu-se a partir do aquecimento do 3-propenil-1-acetil-2-naftol obter o propenil-1-acetil-2-naftol éter a temperatura de 200°C em querosene via rearranjo de Claisen. Adicionou-se 1g de propenil-1-acetil-2-naftol éter em querosene num balão. Depois de 45 a 60 minutos de reação, extraiu-se três vezes com solução éter/ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Recuperou-se alíquota inorgânica e adicionou-se ácido $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$ até formar um produto viscoso. Extraíu-se com éter para retirar o produto. Evaporou-se o éter obtendo um produto final de cor castanha. O RMN de ^1H (Espectro-65(a,b) pág.188 em anexo) mostra que a parte aromática do produto obtido tem seis prótons que não é o 3-propenila-1-acetil-2-naftol.

c. Proteção de propenil 1-acetil-2-naftol éter [Dauben et. al, 1986]

Reagentes e Materiais

Ácido p-toluene sulfônico (TsOH): (Art.822308, Merck)

Benzeno: grau espectroscópico (Merck)

Etileno glicol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) analítico (Caal)

Propenil 1-acetil-2-naftol éter (PANE) : preparado no laboratório
(sólido branco em pó)

Método

Esquema-21: Proteção do PANE

Para proteger o grupamento C=O do propenil-1-acetil-2-naftol éter, partiu-se de 1,0g ($4,43 \times 10^{-3}$ mole) e adicionou-se 0,722g ($1,16 \times 10^{-2}$ mol) de HO-CH₂CH₂-OH e 0,063g de ácido p-toluene sulfônico (TsOH) com 15~20mL de benzeno num balão de 3 bocas de fundo redondo com um “trap” de Dean-Stark. (figura-10) A solução foi aquecida a temperatura de refluxo durante 27 horas. O rendimento total por TLC foi de 10~15mol%. Após a reação, adicionou-se 10% em massa de Na₂CO₃ para neutralizar o TsOH e Na₂SO₄ anidro para retirar água. Após este tratamento o rendimento foi baixo.

Figura-10: Aparelhagem da reação de proteção

d. Propenil 1-quinolil-2-naftol éter (PQNE)

Reagentes e Materiais

Ácido clóridico (HCl) : concentração 37% em água. (Merck)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (Merck)

O-aminobenzaldeído (OAB): preparado no laboratório (cristal-puro)

Sódio metálico (Na_(s))

Propenil 1-acetil-2-naftol éter (PANE): preparado no laboratório
(sólido branco em pó)

Método

Esquema-22: Formação do PQNE

O processo para preparação do propenil-1-quinolil-2-naftol éter é o igual a do 2QN. Adicionou-se 0,5g de propenil-1-acetil-2-naftol éter, 0,3g de o-aminobenzaldeído, 4mL de EtONa e 12mL de etanol destilado. Deixou-se refluxar por 3 horas, observou-se a formação de solução vermelho escura. Separou-se o produto por cromatografia circular (Chromatotron). O rendimento foi ~40mol%. O RMN de ^1H esta apresentado no Espectro-66 (pág.189) em anexo.

e. 3-propenil-1-quinolil-2-naftol (PQN)

Reagentes e Materiais

Propenil 1-quinolil-2-naftol éter (PQNE): preparado no laboratório
(sólido branco em pó)

Acetona: (*Cinética Química Ltda*)

Método

Esquema-23: Formação do PQN

O processo da preparação do 3-propenil-1-quinolil-2-naftol é igual a do 3-propenil-1-acetil-2-naftol. Deixou-se a temperatura 200°C por 6 horas. O resultado de RMN de ^1H deu o composto de partida.

II. Método de acilação de Freidel-Crafts

Esquema-24: A rota de preparação do monômero de Etileno-2QN

Monômero de etileno-2QN (E2QN)

Em vista do insucesso na preparação o 3-propenila-1-quinolil-2-naftol (PQN) via o método de Claisen rearranjo, tentou-se fazer outros caminhos para sintetizar EQN. Esquema-24, uma rota para a preparação do etileno-2QN tem três etapas contendo a) acilação, b) ciclização e c) substituição vinílica esta apresentada.

a) acilação

Primeiramente, pretende-se introduzir um grupamento acetato para ciclar o 2QN e um grupamento brometo para depois substituir com grupo vinila no 2QN. Então, parte-se o reagente comercial 6-bromo-2-naftol, com este reagente faz-se a acilação com reagente acetato de cloreto e catalisador AlCl_3 para preparar 6-bromo-1-acetil-2-naftol.

b) ciclização

A partir do composto 6-bromo-1-acetil-2-naftol, pretende-se fechar o anel com reagente OAB em condição básica.

c) substituição vinílica

A partir do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol, pretende-se introduzir um grupo vinílico através de uma substituição nucleofílica aromática [Mitchell, 1992, Kurt, 1993], substituindo-se o bromo da posição 6 do anel do naftol, constituindo-se este em um sítio de polimerização radicalar.

a. Preparação de 6-bromo-1-acetil-2-naftol (BrAN)

Reagentes e Materiais

6-bromo-2-naftol: preparado no laboratório (cristal-puro)

Acetonitrila: grau espectroscópico (*Merck*)

Acetona: 99% (*Aldrich*)

Água: destilada no laboratório

Cloreto de acetato ($\text{CH}_3\text{-CO-Cl}$): com alta pureza de 98%. (*Aldrich*)

Éter etílico: (*Cinética Química Ltda*)

Sódio metálico ($\text{Na}_{(s)}$)

Método

Para preparar o 6-bromo-1-acetil-2-naftol (BrAN), adicionou-se 2,0g (8,93mmol) de 6-bromo-2-naftol e excesso (1,5 mL) de cloreto de acetila ($\text{CH}_3\text{-CO-Cl}$) seco e catalisador 0,6g de AlCl_3 (~4,6mmol) com solvente ~10 mL de acetonitrila (CH_3CN) num balão de 3 bocas de fundo redondo com barra magnética para agitação. A solução foi aquecida a temperatura de refluxo (70 °C) durante 4 a 5 horas. Após extraiu-se três vezes com éter e água, evaporou-se o solvente. Colocou-se solvente acetona e precipitou-se em água. O rendimento total foi 95%. Este resultado foi obtido por RMN no Espectro-67 (pág.190) e microanálise.

b. Preparação do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol (BrQN)

Reagentes e Materiais

6-bromo-1-acetil-2-naftol (BrAN): preparado no laboratório

Acetonitrila: grau espectroscópico (*Merck*)

Ácido clorídico (HCl): concentração 37% em água. (*Merck*)

Água: destilada no laboratório

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

O-aminobenzaldeído (OAB): preparado no laboratório (cristal-puro)

2-Metilpropanol ($(\text{CH}_3)_3\text{COH}$): 99,3% (B8,592-7, *Aldrich*)

Sódio metálico ($\text{Na}_{(s)}$)

THF seco-99% (*Aldrich*): preparado no laboratório

Método

Preparou-se várias bases e pesou-se 0,57 gramas de 6-bromo-1-acetil-2-naftol, que foram transferidas para um balão de 3 bocas de fundo redondo. Através de um funil de adição de ~10mL de solvente (ex.: EtOH, $(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, CH_3CN ou THF seco) e excesso de base (ex.: NaH, Ph_3CH , EtONa, $(\text{CH}_3)_3\text{OK}$ ou LDA). Depois colocou-se o balão em um banho de óleo, e aqueceu-se em

T~70°C por 1 hora sob agitação. Em sequência, adicionou-se 0,3g de OAB e deixou-se refluxar durante 2~3 horas. Depois, desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se em repouso durante 12 horas. Acrescentou-se HCl_(aq) diluído, e um produto marrom claro precipitou-se em água com rendimento alto. O resultado mostra o retorno reagente de partida o 6-bromo-2-naftol por determinação de RMN e Massa.

c. Preparação das várias bases em solventes diferentes

Reagentes e Materiais

Acetonitrila (CH₃CN): grau espectroscópico (*Merck*)

Diisopropilamina: 99,5% (38,646-4, *Aldrich*)

Etanol: puro com 99,9% para análise de espectro. (*Merck*)

Hidreto de sólido (NaH): 60% dispersão (19,923-0, *Merck*)

n-Butil lítio (n-BuLi): 0,0023mmol.

Potássio metálico (K_(s))

Sódio metálico (Na_(s))

THF seco-99% (*Aldrich*): preparado no laboratório

t-Tributil metanol: (*Merck*)

Trifenil metano (Ph₃CH): (*Merck*)

Método

NaH / CH₃CN

Pesou-se o hidreto de sólido (NaH) uma quantidade certa (25%v/v) e adicionou-se diretamente em solvente CH₃CN com reagente 6-bromo-2-naftol no balão de 3 bocas.

Ph₃CH / THF

Pesou-se o trifenil metano (Ph₃CH) (25%v/v) e adicionou-se diretamente em solvente THF seco com reagente 6-bromo-2-naftol no balão de 3 bocas.

EtONa / EtOH

Preparou-se etóxido de sódio (EtONa) a partir de sódio metálico em solvente EtOH até Na_(s) não dissolver-se mais e, depois adicionou-se alíquota da solução básica ao balão de reação para a concentração de 25%v/v.

(CH₃)₃COK / t-BuOH

Para preparar a base tert-butano de potássio (t-BuOK), colocou-se potássio metálico em solvente t-BuOH até K_(s) não dissolver-se mais e, depois adicionou-se alíquota da solução básica ao balão de reação para a concentração de 25%v/v.

LDA / THF

Num balão seco com septo de látex e sob nitrogênio, foi adicionado 0,22g (0,0022mmol) de diisopropilamina em solvente THF, a temperatura do sistema foi mantida a 0°C e então adicionou-se, gota-a-gota, uma solução de n-BuLi (0,0023mmol). A mistura obtida foi agitação por 1h a 0°C para a obtenção do LDA.

Esquema-25: preparação de base LDA

d. Proteção do grupamento -OH do 6-bromo-2-naftol

Uma vez que a rota de reação sugerida no esquema-24 (pág.61) não funcionou, supôs-se que os grupamentos bromo ou hidróxido impediam ao processo de ciclização do 2QN. Portanto, primeiramente, ponderou-se fazer a proteção do grupamento hidróxido do 6-bromo-2-naftol com o reagente de $\text{Cl-CH}_2\text{-S-CH}_3$ (esquema-26) ao composto éter 5.

Esquema-26: Rota de preparação de Etileno-2QN com proteção do grupo -OH

Reagentes e Materiais

6-bromo-2-naftol: 97% B7,340-6 (Aldrich)

Água: destilada no laboratório

Cloro-metil metil sulfeto ($\text{Cl-CH}_2\text{-S-CH}_3$): (C5,400-7, Merck)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (Merck)

Sódio metálico ($\text{Na}_{(s)}$)

Método

Para proteger o grupamento hidroxílico (-OH) do 6-bromo-2-naftol, partiu-se de 2,24g (10mmol) e, primeiramente, refluxou-se em solução de NaOEt por meia hora. A solução de NaOEt (~10mL) foi preparada com sódio Na e EtOH absoluto (grau HPLC) até Na_(s) desaparecer completamente. Depois adicionou-se excesso de Cl-CH₂-S-CH₃ (15mmol) e aqueceu-se em refluxo durante 4~6 horas. Após a reação, adicionou-se excesso de água (50mL) e aqueceu-se até dissolver todo o precipitado. Deixou-se em repouso até a precipitação do produto. O rendimento total foi 65%. O resultado foi obtido por RMN.

Preparação do éter composto (6)

Reagentes e Materiais

Acetonitrila: grau espectroscópico (*Merck*)

Água: destilada no laboratório

Cloreto de acetato (CH₃-CO-Cl): com alta pureza de 98%. (*Aldrich*)

composto 5

Éter etílico: (*Cinética Química Ltda*)

Método

Para preparar o **composto 6**, adicionou-se 0,284g (1mmol) de **composto 5** e excesso (1,5 mL) de cloreto de acetato (CH₃-CO-Cl) seco (0,2mL) e catalisador 0,1g de AlCl₃ (~0,5mmol) com ~10 mL de acetonitrila (CH₃CN) como solvente num balão de 3 bocas de fundo redondo com barra magnética para agitação. A solução foi aquecida a temperatura de refluxo (70 °C) durante 4 a 5 horas. Após extraiu-se três vezes com éter e água, evaporou-se o solvente. Colocou-se solvente acetona e precipitou-se de água. O rendimento total foi 85mol%. O resultado foi obtido por RMN no Espectro-68 (pág.191) e microanálise.

Preparação do 6-bromo-(1-quinolil) -2-naftol éter

Reagentes e Materiais

Água: destilada no laboratório

Ácido clorídico (HCl) : concentração 37% em água. (*Merck*)

Composto 6

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

O-aminobenzaldeído (OAB) : preparado no laboratório (cristal-puro)

Sódio metálico (Na_(s))

Método

Preparou-se várias bases pesou-se 0,163 gramas de **composto 6**, que foram transferidas para um balão de 3 bocas de fundo redondo. Através de um funil de adição de ~10mL de solvente EtOH e excesso de base EtONa. Depois colocou-se o balão em um banho de óleo, e aqueceu-se em T~70°C por 1 hora sob agitação. Em sequência, adicionou-se 0,06g de OAB e deixou-se refluxar durante 2~3 horas. Depois, desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se em repouso durante 12 horas. Acrescentou-se HCl_(aq) diluído, e um produto marrom claro precipitou-se em água com rendimento alto. O resultado mostrou a volta ao reagente de partida **composto 5** por determinação de RMN e Massa.

3-1-7. Processo de substituição vinílica

Para colocar o substituinte vinílico (CH₂=CH-) na molécula 2QN, precisa-se usar outros reagentes, como catalisador Pd(PPh₃)₄ e o composto tributilestano de etila (Bu₃Sn-CH=CH₂).

a. Preparação do catalisador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [Barbiéri, 1991]

Reagentes e Materiais

Água: destilada no laboratório

Cloreto de sódio (NaCl) : P.A. (*Cinética Química Ltda*)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

Cloreto de paládio(II) (PdCl_2): (32,337-3, *Aldrich*)

Trifenilfósforo (PPh_3): (*Merck*)

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Método

a) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$

Adicionou-se 0,1985 (3,4mmol) de NaCl à suspensão de 0,301g (1,7mmol) de PdCl_2 em 2,5mL de H_2O , num Béquer de 100mL. Aqueceu-se a mistura resultante de forma "foute" e colocou-se em chapa de aquecimento, sob agitação constante, até a mistura fique quase seca. Resfriou-se o mistura, e em seguida, adicionou-se 2,5mL de H_2O e repetiu-se a operação até a mistura fique totalmente seca.

b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$

Colocou-se 50mL de EtOH no sólido formado na etapa anterior, aqueceu-se a 60-65°C e adicionou-se 2,5g (10,2mmol) de PPh_3 . Desligou-se o aquecimento e adicionou-se cerca de 0,25mL de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Depois de 2-3 minutos de agitação, filtrou-se o sólido levemente esverdeado, lavou-se com 2 porções de 5,0mL de éter etílico e deixou-se passar o ar através do sólido, durante 1-2 minutos para sua secagem. O rendimento da reação foi de aproximadamente 100%.

b. Preparação do tributilestanho de vinila ($\text{Bu}_3\text{Sn-CH=CH}_2$) [Sevferth & Stone, 1957]

Reagentes e Materiais

Água: destilada no laboratório

Brometo de etila (Br-CH=CH_2): 98% (V190-2, Aldrich)

Cloreto de tributilestanho (Bu_3SnCl): (Merck)

Éter etílico: (Cinética Química Ltda)

Magnésio metálico (Mg)

Cloreto de amônio ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$): (Merck)

Sulfato de Magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): (Merck)

THF seco-99% (Aldrich): preparado no laboratório

Método

Esquema-27: Formação de tributilestanho de vinila

Para preparar o tributilestanho de etila ($\text{Bu}_3\text{Sn-CH=CH}_2$), primeiramente, montou-se o sistema com um balão de três bocas de fundo redondo com barra magnética, adaptados com um condensador, uma agulha para a entrada de gás nitrogênio e finalmente um bico com agulha para a de gás no cilindro contendo o reagente brometo de etila. Colocou-se o THF seco (~10mL) e magnésio metálico (Mg) em ligeiro excesso ao reagente Brometo de etila e borbulha-se reagente Brometo de etila no THF até a quantidade certa para sintetizar reagente de Grignard brometo de vinilmagnésio. Finalmente aqueceu-se a solução sob refluxo durante 2 horas.

Preparou-se em outro balão de três bocas de fundo redondo com barra magnética para agitação. Adicionou-se reagente Bu_3SnCl com solvente THF

seco e filtrou-se a mistura de reagente Grignard através de uma bureta com pedaço de algodão no sistema. Deixou-se reagir por 20 horas sob refluxo. Em seguida, desligou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se em repouso até atingir a temperatura ambiente. Acrescentou-se a solução de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ saturado para eliminar o reagente Bu_3SnCl o restante da solução. Extraíu-se três vezes com éter e água, a fase orgânica foi seca com MgSO_4 . Evaporou-se o solvente orgânico e obteve-se o produto final. O rendimento total foi de ~82% determinado por HPLC. O produto foi caracterizado pela espectroscopia de RMN (Espectro-69 pág.192).

3-1-8. Sínteses de precursor Br-2QN

(a) Preparação de solução de AlH_3 [Brown & Weissman, 1966]

Reagentes e Materiais

8-hidroxi-1-quinolina (8-HQ): (H-6878, *Sigma*)

Água: destilada no laboratório

Ácido acetado: (*Merck*)

Ácido sulfúrico fumegante (H_2SO_4)

Gás de Nitrogênio N_2

Hidreto de lítio alumínio (LiAlH_4): em pó (19,987-7, *Aldrich*)

THF seco-99% (*Aldrich*): preparado no laboratório

Método

Adicionou-se 4,60g de LiAlH_4 com 100mL de THF no balão de 3 bocas e jogando-se ácido sulfúrico fumegante (H_2SO_4) 6mL gota-a-gota na reação, deixando-se reagindo por 4-6 horas com N_2 passando. Após a reação, deixou-se precipitado até ficar-se duas fases. A solução clara de cima foi a de AlH_3 . A concentração [Furman, 1962, Kolthoff & Sandell, 1956] foi titulada com solução 8-hidroxi-1-quinolina em 5% de ácido acetado em 100mL de água. A concentração da solução foi de ~1,0 M.

(b) Síntese de 4-bromo-2-amino-1-benzaldeído (BrOAB)

Reagentes e Materiais

4-bromo-2-amino-1-benzoico ácido: cristal 99,9% (H-9779, *Sigma*)

Acetona: 99% (*Aldrich*)

Morfolina: analítico (*Caal*)

Metanol: 99% (A2,958-5, *Aldrich*)

Solução AlH_3 : preparado no laboratório (solução amarela leve)

THF seco-99% (*Aldrich*): preparado no laboratório

Método

Esquema-28: A síntese de 4-bromo-2-amino-1-benzaldeído

Adicionou-se um volume certo de solução AlH_3 e morfolina (0,87mL) em 25mL de THF durante 15 minutos e deixou-se reagindo por 2 horas em temperatura ambiente. O reagente do composto comercial 4-bromo-2-amino-1-benzoico ácido (2,16g) foi colocando depois e refluxou-se no banho de óleo por 1 dia. O produto foi separado com separador “Cromatotron”. O eluente para Cromatotron foi Metanol e Acetona ($V_{\text{metanol}}:V_{\text{acetona}}=1:10$). A caracterização do produto foi determinada com RMN de ^1H e Massa (Espectros-70 pág.192 e –71 pág.194). O resultado de massa deu um pico de 199. O rendimento foi ~30%.

(c) Preparação de Br-2QN

Reagentes e Materiais

2-hidroxiaceto-1-naftona (AN): com alta pureza de 98%. (*Aldrich*)

4-bromo-2-amino-1-benzaldeído: preparado no laboratório

Água: destilada no laboratório

Ácido clóridico (HCl) : concentração 37% em água. (*Merck*)

Etanol: puro com 99.9% para análise de espectro. (*Merck*)

Sódio metálico (Na_(s))

Método

Esquema-29: Formação de Br-2QN

Esta reação baseia-se na condensação do 2-(1-acetil)-naftol com o 4-bromo-2-amino-1-benzaldeído como a do 2QN.[*Badr & Alv, 1972*] A caracterização do produto foi determinada com RMN de ¹H e Massa (Espectros-72 pág.195 e -73 pág.196). O resultado de massa deu um pico de 350. O rendimento foi ~72%.

3-2. DETERMINAÇÕES FOTOFÍSICAS

Amostras

2QN: A solução estoque do 2QN na forma cristalina na concentração de 10^{-2} M foi preparada em acetonitrila destilada e armazenada na geladeira. Alíquotas desta solução foram adicionadas nos vários tampões para as concentrações finais de 10^{-5} M e 5×10^{-5} M.

2QNCH₃⁺T⁻: A solução estoque do 2QNCH₃⁺T⁻ na forma cristalina na concentração de $1,69 \times 10^{-3}$ M foi preparada em 5 mL de água bi-destilada com 50 μ L de DMF destilada e armazenada na geladeira.

2QNCH₂⁺T⁻: A solução estoque do 2QNCH₂⁺T⁻ na forma sólida na concentração de $\sim 4.8 \times 10^{-3}$ M foi preparada em ~ 1 mL de clorofôrmio destilado e armazenada na geladeira.

Reagentes

Ácido Perclórico (HClO₄): concentração 70 v/v % em água. (*Merck*)

Hidróxido de Sódio (NaOH) : P.A. (*Cinética Química Ltda*).

Acetato de Sódio: (*Cinética Química Ltda*)

Fosfato de Potássio dibásico (K₂HPO₄): P.A.-ACS (*Synth.*).

Fosfato de Potássio Monobásico (KH₂PO₄): P.A.-ACS (*Synth.*).

Borax de Sódio deca-hidratado (Na₂B₄O₇.10H₂O): (*Cinética Química Ltda*)

Solventes

Acetona: (*Cinética Química Ltda*)

Acetonitrila: grau espectroscópico (*Merck*)

Água: bi-destilada no laboratório.

Benzeno: grau espectroscópico (*Merck*)

DMF: destilado.

Etanol: puro com 99.9% grau espectroscópico (*Merck*)

Éter etílico: (*Cinética Química Ltda*)

Hexano: grau espectroscópico (*Aldrich*)

Metanol: puro com 99.9% grau espectroscópico (*Merck*)

EP: Éter etílico, isopentano ($V_{\text{éter}}:V_{\text{isopentano}} 1:1$)

EPA: Éter etílico, isopentano e etanol ($V_{\text{éter}}:V_{\text{isopentano}}:V_{\text{alcool}} 5:5:1$)

Soluções

pH 1 – pH 3: HClO_4 em água..

pH 3,5 – pH 5,5: Usou-se o tampão ácido acético/ acetato em água.
(conc. 10^{-2} M)

pH 6 – pH 7,5: Usou-se o tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4/ \text{K}_2\text{HPO}_4$ em água. (conc. 10^{-2} M)

pH 8 – pH 9: Usou-se o tampão $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/ \text{HClO}_4$ em água. (conc. 10^{-2} M)

pH 9,2 – pH 10,6: Usou-se o tampão $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/ \text{NaOH}$ em água. (conc. 10^{-2} M)

pH 11 – pH 13: NaOH em água.

3-3. APARELHAGEM

pH-mêtro

ORION modelo 370 e eletrodo combinado de vidro.

UV-VIS

As medidas espectrofotométricas UV-VIS foram efetuadas em um espectrofotômetro **Hitachi modelo U-2000** de feixe duplo interfaceado com PC 386, usando-se celas de quartzo com 1 cm ou 5 cm de caminho ótico.

Espectrofluorômetro

Os espectros de fluorescência em estado estacionário foram obtidos em um espectrofluorômetro **Spex FluoroLog modelo DM 3000F** interfaceado com PC 386. **Programa** : Os espectros foram tratados no programa **Grams-386** (Galatic Industries Corporation).

Infravermelho

Foram registradas as bandas correspondentes à vibração de grupo hidroxila (-OH) no intervalo de frequência de 4000 a 3000 cm^{-1} do 2QN em estado sólido, solventes clorofôrmio e acetonitrila. Os espectros foram coletados no **espectrofotômetro FT-IR da Nicolet, modelo Magna IR 550**, com resolução de 1 cm^{-1} e acumulou-se 256 varreduras. Usou-se uma cela de cloreto de sódio de 0,5mm de espessura. Registrou-se o espectro dos compostos em solventes de polaridade crescente em solução de concentração próxima a $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$. Todos os espectros foram determinados à temperatura ambiente.

GC-Massa

Hewlett Packard model 5890 com o detetor de refratômetro diferencial e ligado com o aparelho Massa de **Hewlett Packard modelo 5988-A**.

Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram registrados num espectrômetro **Varian de 300** ou **Brüker 500 MHz**.

Difratômetro de Raios-X

Fui utilizado o difratômetro **CAD-4 Mach3** da **Enraf-Nonius**, instalado no Instituto de Química da USP – São Paulo. Este difratômetro consiste de um goniômetro com três graus de liberdade (goniômetro Kappa), mais um quarto grau de liberdade para a posição do detetor. Os cálculos dos mapas de Patterson para a resolução das estruturas foram gerado utilizando SHLXS86 [Sheldrick, 1990]. O refinamento foi feito utilizando SHELXL97 [Sheldrick, 1997] e os desenhos das moléculas e empacotamentos foram feitos com o programa ZORTEP [Zsolnai, 1995]. O cálculo de interações, geometria e preparação do material foi feito utilizando PARST95 [Nardelli, 1995].

Modelos Teóricos

Energia Potencial de Superfície (PES)

Cálculos de *ab initio* foram feitos para investigar as energias de conformação de 2QN nos estados de diferente protonação. Geometria da fase gasosa dos confôrmeros foram completamente otimizados pela gradiente do método analítico na teoria de nível de restrito Hartree-Fack (RHF) usando o padrão “basis set” 6-31G* somente frequências reais foram encontradas nos cálculos de frequência vibracional da conformação mínima no mesmo nível da teoria. Apenas os dois ângulos diedros livres

em 2QN e 2QNH⁺ (a torção da ligação do carbono-carbono entre os dois anéis e a ligação de oxigênio-carbono no anel de naftol) e apenas o ângulo do diedro em 2QN⁻ (a torção da ligação carbono-carbono entre os dois anéis) foram explorados numa superfície rígida de energia potencial (PES) pesquisando no mesmo nível de teoria. Todos os cálculos *ab initio* foram realizados com o programa Gaussian [Frisch, 1998].

Espectro de absorção óptica

A conformação mínima encontrada para o 2QN neutro e 2QNH⁺ protonado foi usado para cálculos fixos de geometrias de ponto único no vácuo usando o método semi-empírico INDO/S-CIS [Ridley & Zerner, 1973] efetivado no programa GEOMOP [Rinaldi *et. al.*, 1989, 2001; Reuter *et. al.*, 1997] para determinar energias de transição vertical e forças de osciladores. Todas configurações excitadas singularmente com energia menor que duas vezes, a configuração do estado excitado mais baixo foi usado nos cálculos INDO/S-CIS. Uma vez que não estamos usando configurações excitadas duplas, é desnecessário incluir excitação simples com energia maior daquela do duplo da excitação singular.

4-RESULTADOS

4-1. CARATERIZAÇÃO DO 2QN

4-1-1. Resultados de CG-Massa

Na determinação por CG-Massa, observa-se 1 pico de absorção que é compatível com o peso molecular do 2QN⁺ ($m/z = 270$) (Espectro-1).

Espectro-1: espectro de Massa do 2QN

As demais bandas do espectro de massa (Espectro-1) confirmam ser o 2QN segundo o mecanismo abaixo de fragmentação (Esquema-31). O aparecimento do pico principal no espectro-1 massa da principal molécula ($m/z=270$) do 2QN desprotonado, em seguida, fragmenta-se o -CO e -CH=CH- produzindo os fragmentos da molécula ($m/z=254$ e $m/z=215$), estas estruturas dos fragmentos são parecidas com as do naftol isolado (vide Espectro-44 pág.167).

Além disso, observamos também poucos fragmentos característicos da Quinolina (-C=N- e -CH=CH-), incluindo ($m/z=102$ e $m/z=77$) (vide Espectro-49 pág.172), estes, provavelmente vem do fragmento da molécula ($m/z=254$), através da quebra da ligação sigma produzindo o radical quinolina. Através deste espectro de fragmentos, pode-se perceber o caráter independente do naftol

e quinolina em 2QN, isto é a ligação entre esses dois grupos é lábil e aponta a uma pequena interação entre os grupos.

Esquema-30: possível mecanismo de fragmentação do 2QN

4-1-2. Resultados de análise elementar

Os resultados obtidos e teóricos estão mostrados na Tabela-6. Os valores obtidos da análise elementar mostram a alta pureza do produto na forma cristalina. Adiciona-se a este fato a faixa estreita de temperatura na medida do ponto de fusão, mp= 138-140°C.

Tabela-6: Resultados de Microanálise do 2QN

Átomo	Obtido (%)	Teórico (%)
C	84.3	84,11
H	4.86	4,83
N	5.36	5,16
O	—	5,90

4-1-3. Resultados dos espectros de RMN

RMN ^1H e ^{13}C

O espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 300MHz) (Espectro-2) que tem picos em δ 7.31 (d, $J=8.91$ Hz, 1H), δ 7.36 (ddd, $J=8.00$, 6.95, 1.12 Hz, 1H), δ 7.48 (ddd, $J=8.46$, 6.89, 1.43 Hz, 1H), δ 7.60 (ddd, $J=8.07$, 6.99, 1.14 Hz, 1H), δ 7.78 (ddd, $J=8.43$, 6.97, 1.41 Hz, 1H), δ 7.853 (d, $J=9.32$ Hz, 1H), δ 7.84 (d, $J=9.32$ Hz, 1H), δ 7.88 (dd, $J=8.18$, 0.99 Hz, 1H), δ 8.05 (d, $J=8.74$ Hz, 1H), δ 8.11 (d, $J=8.35$ Hz, 1H), δ 8.23 (d, $J=8.32$ Hz, 1H), δ 8.29 (d, $J=8.68$ Hz, 1H), δ 13.35 (s(alargado), 1H). (Tabela-8)

O espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 300MHz) (Espectro-54 pág.177) é também mostrado na Tabela-8.

Resultados de RMN ^1H e ^{13}C mostraram a presença dos dois anéis aromáticos (naftol e quinolina) na região compreendida entre 7,3 a 8,4 ppm (^1H) e 114 a 158 ppm (^{13}C). Estes resultados estão de acordo aos dados da literatura para os anéis de quinolina e naftol (vide espectros-40 pág.163, -41 pág.164 e -46 pág.169, -47 pág.170) [Sadler-6683M, 4683C, Stanley & Richard, 1976 e Dudek, 1963]. A presença do grupo hidroxila pode ser constatado na região de 13,25ppm (^1H) em solvente CDCl_3 na região de 157,538ppm (^{13}C) ambos em campo baixo.

Espectro-2: Espectro de RMN de ^1H do 2QN

O valor alto do hidrogênio do grupo hidroxila (13,25ppm) mostra que o 2QN apresenta forte interação de ligação de Hidrogênio intramolecular, isto é o hidrogênio apresenta-se bastante desblindado. Além disso, variando-se a polaridade do solvente (Acetona-d₆, DMSO-d₆), observamos o deslocamento químico deste átomo para campo alto, a faixa de absorção torna-se cada vez mais estreito (Espectro-53 pág.176). Este fato pode ser explicado pela diminuição da atração da ligação de hidrogênio intramolecular com o aumento da polaridade do meio desta forma o hidrogênio do –OH permanece mais próximo do O e aumenta a blindagem do H.

Tabela-7: O valor (δ) de próton de hidroxila do 2QN variando a polaridade de solventes

solvente	-OH _{2QN} (ppm)
CDCl ₃	13,25
Acetona-d ₆	11,19
DMSO-d ₆	10,25

Considerando-se as técnicas da análise de RMN, via ¹H e ¹³C (Espectro-54 pág.177), incluindo Dept (1D, ¹³C-H) (Espectro-55 pág.178), COSY (2D, ¹H-¹H) (Espectro-56 pág.179) e Hetcor (2D, ¹H-¹³C) (Espectro-57 pág.180) podemos atribuir todos os deslocamentos químicos (situação de blindagem) dos átomos de Hidrogênio e Carbono em CDCl₃ (figura-11 e Tabela-8). Comparando-se estes dados com os do 2-Naftol e Quinolina isolados em CDCl₃, observa-se que os dois cromóforos têm efeito de atrator de elétrons, implicando que a maioria do deslocamento químico do H e C para o campo mais baixo, sendo que para H₆ e H₇ observa-se o maior deslocamento químico (~0,7ppm). Portanto, estes dois átomos de H além do efeito de atraente de elétrons, devem ter o maior efeito cônico (efeito de desblindagem) e portanto o maior deslocamento.

Figura-11: estrutura 2QN para espectrometria RMN

Tabela-8: os valores de deslocamentos químicos entre 2QN, 2-naftol e quinolina

	2QN (ppm)		Quinolina (ppm)		Naftol (ppm)	
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
1	7,312	119,647	—	—	7,089	117,72
2	7,840	132,249	—	—	7,74	129,87
3	7,846	128,951	—	—	7,75	127,77
4	7,364	123,263	—	—	7,321	123,66
5	7,478	127,110	—	—	7,417	126,54
6	8,226	123,798	—	—	7,655	126,39
7	8,050	123,815	7,349	120,59	—	—
8	8,293	136,726	8,123	135,90	—	—
9	7,881	127,622	7,816	127,72	—	—
10	7,598	126,898	—	126,43	—	—
11	7,775	130,421	7,721	129,35	—	—
12	8,114	127,862	8,153	—	—	—
13	13,25	157,538	—	—	5,19	153,22
14	—	114,535	—	—	7,122	109,57
15	—	131,593	—	—	—	134,58
16	—	129,089	—	—	—	128,98
17	—	156,881	8,923	150,26	—	—
18	—	145,953	—	148,24	—	—
19	—	129,090	—	128,22	—	—

4-1-4. Resultados de Difração de Raios-X e por Cálculos

Figura-12: estrutura cristal à difração de Raios-X do 2QN

A partir dos dados cristalográficos por difração de raios-X (Tabela-9) foi obtida a estrutura do cristal do 2QN (figura-12). A estrutura indica que os dois planos dos cromóforos (Naftol e Quinolina) formam um ângulo diedro ($C_9-C_{10}-C_{11}-C_{12}$) de $38^\circ 51'$, e mostra ainda que a ligação que reúne os dois cromóforos tem distância de $1.496\text{\AA}$. distância esta é uma característica de ligação sigma (vide figura ao lado). Além disso, através da difração de Raio-X não observou-se o H do grupo $-\text{OH}$ em posição

etano

benzeno

eteno

etino

fixa, sugerindo que este Hidrogênio tem maior espaço de movimento livre não permitindo sua observação. Este resultado corrobora os dados de RMN onde o Hidrogênio do grupo –OH do 2QN apresenta alto efeito de desblindagem (Tabela-8).

Tabela-9: dados cristalográficos de cristal 2QN

DADOS CRISTALOGRAFICOS	
Fórmula Empírica	C₁₉H₁₃N₁O₁
Peso Molecular	271,32
Temperatura	293K
λ (Mok_{α})	0,71073 (nm)
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2 / c
A	22,554 (4) Å
B	7,101 (8) Å
C	18,116 (10) Å
α , γ , β	106,319 (0,06)
Volume	2784,26 Å³
Z	8
Densidade Calculada	1,290 Mg/m³
Coefficiente de absorção (μ)	0,08 mm⁻¹
F (000)	1128

Calculou-se pelo método Hartree-Fock restrito (RHF) utilizando o programa Gaussian o mínimo conformacional *ab initio* para o 2QN e suas espécies protonada (2QNH^+) e desprotonada (2QN^-) (figura-13). A energia zero para cada curva corresponde ao conformero mais estável e o ângulo diedro entre os anéis é definido como o diedro C(naftol)-C(naftol)-C(quinolina)-C(quinolina).

Figura-13: energia conformacional calculada do 2QN em molécula neutra, protonada (2QNH^+) e desprotonada (2QN^-)

Para 2QN neutro, o mínimo global, isto é, o conformero mais estável, é localizado em ângulo diedro de $42^\circ 44'$ entre os dois anéis (figura-14). Há outro menos estável em 282° que é $5,7\text{kcal/mol}$ mais energético. As barreiras para inter-conversão conformacional está cerca de 25kcal/mol , dos mais estáveis para o segundo mínimo, e cerca de 33kcal/mol , do segundo mínimo para o outro mais estável (com relação à direção de aumento do valor do ângulo diedro). A torção da ligação

Figura-14: a geometria de estrutura do 2QN

oxigênio-carbono no anel de naftol (dados não mostrados) resulta em estruturas estáveis mais alta em energia exceto no ângulo diedro de cerca de 160° . Nesta região, próximo a barreira entre as duas mínimas, a estrutura de mais baixa energia com torção da ligação oxigênio-carbono é 5,4 kcal/mol menor que a energia mostrada na figura-13 para o 2QN.

Para o 2QNH^+ protonado, há também duas mínimas e o mínimo global é localizado em ângulo diedro de 305° . O segundo mínimo tem 5,0 kcal/mol a mais e é localizado em 112° . Todavia, há barreiras de cerca de 32 kcal/mol e 58 kcal/mol separando os dois mínimas. A torção da ligação oxigênio-carbono no anel de naftol resulta numa energia de superfície potencial (PES) parcialmente estável em energia mais alta (dados não mostrados).

O 2QN^- ionizado tem somente um mínimo em 145° e uma barreira para a torção carbono-carbono de 26 kcal/mol. Deve-se notar que as barreiras calculadas representam cálculos do PES rígido.

A Tabela-10 apresenta os valores do comprimento da ligação para 2QN obtidos por Raio-X e por cálculo via RHF. Os resultado do cálculo teórico estão muito próximos ao valor real.

Tabela-10: Distâncias de ligação entre C, O e N do 2QN por Raio-X e cálculo *ab initio*

d_{2QN}	Raio-X	Cálculo
O ₁ C ₁	1,375	1,3381
C ₁ C ₂	1,417	1,4198
C ₂ C ₃	1,355	1,3491
C ₃ C ₄	1,390	1,4222
C ₄ C ₅	1,393	1,4156
C ₅ C ₆	1,311	1,3591
C ₆ C ₇	1,456	1,4096
C ₇ C ₈	1,347	1,3619
C ₈ C ₉	1,390	1,4219
C ₉ C ₁₀	1,422	1,4407
C ₁₀ C ₁	1,386	1,3748
C ₄ C ₉	1,447	1,4097
C ₁₀ C ₁₁	1,496	1,4921
C ₁₁ C ₁₂	1,418	1,4293
C ₁₂ C ₁₃	1,359	1,3529
C ₁₃ C ₁₄	1,359	1,4187
C ₁₄ C ₁₅	1,439	1,4162
C ₁₅ C ₁₆	1,352	1,3594
C ₁₆ C ₁₇	1,384	1,4153
C ₁₇ C ₁₈	1,411	1,3599
C ₁₈ C ₁₉	1,396	1,4169
C ₁₉ N	1,385	1,3579
NC ₁₁	1,293	1,3006
C ₁₄ C ₁₉	1,437	1,4021

4-2. FOTOFÍSICA DO 2QN POR ESPECTROMETRIA

4-2-1. Efeito de pH

No Espectro-3 os espectros de UV-Vis do 2QN a vários pH's estão apresentados. Pode-se observar claras diferenças espectrais nas condições ácidas e básicas. Em condição ácida, observa-se duas bandas alargadas de absorção com máximos nos comprimentos 312nm e 388nm. Em condição básica, observa-se também duas bandas alargadas de absorção com máximos a 275nm e 360nm e mais uma banda estreita a 312nm. Em condição neutra, observa-se quatro bandas pequenas a 277nm, 289nm, 315nm e 335nm.

Espectro-3: Espectros UV-Vis do 2QN a vários pH's

A partir da variação de pH pode-se atribuir as variações espectrais às seguintes transições. Variando-se o pH entre 1,5 a 4,5 observa-se o desaparecimento das bandas a 388nm e 312nm. Tendo em vista os valores de pKa do 2QN esta transição é portanto devido ao grupo quinolínio do 2QN. Por outro lado de pH 9 a 12 observa-se o aparecimento do grupo naftolato.

Comparando-se os máximos de absorção (λ_{abs}^{max}) do 2QN com os dados da literatura *Ewing [1946]* da quinolina e do 2-naftol, Espectro-34 (pág.131), pode-se sugerir a seguinte atribuição para as principais transições do 2QN. A banda estreita a 312nm é atribuída à quinolina e as bandas a 275nm e 360nm alargadas são atribuídos ao 2-naftolato em meio alcalino. As transições a 277nm, 289nm e 335nm são atribuídos ao 2-naftol e a transição a 315nm à

quinolina em H₂O. Nos comprimentos de onda 275nm e 289nm as bandas estreitas são atribuídos ao 2-naftol e no comprimento de onda 312nm é atribuída ao quinolínio em meio ácido. Diferentemente do grupo quinolínio isolado a banda a 388nm sugere uma interação com o grupo naftólico por esta transição estar muito deslocada para o vermelho. A partir das considerações acima construiu-se os dados da Tabela-11.

Tabela-11: valores de $\lambda_{abs}^{máx}$ e $\epsilon^{máx}$ do 2QN

Solvente	$\lambda_{abs}^{máx}$ (nm)	$\epsilon^{máx}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Estado de protonação
H ₂ O (pH12)	280nm(a)	8740	2QN ⁻
	312nm(a)	7360	
	360nm(a)	5160	
H ₂ O (pH7~8)	277nm(e)	7200	2QN
	315nm(e)	5520	
	335nm(e)	2890	
H ₂ O (pH~2)	275nm(e)	5800	2QNH ⁺
	312nm(a)	6900	
	388nm(a)	5360	

Obs.: “a” apresnta-se o pico alargado e “e” apresenta-se o pico estreito.

4-2-2. Determinação de pKa's e detalhamento espectral

Condição ácida

Os espectros de absorção em pH's entre 1,24 e 7,33 estão apresentados no Espectro-4. Observa-se a diminuição das bandas em 388nm e 312 e concomitante o aumento da transição em 275nm com o aumento de pH. Observa-se ainda um ponto isobéstico aparente em 292nm. Estas variações estão de acordo com a deprotonação do anel quinolínico (λ 's 312nm e 275nm) e rompimento da estrutura conjugada (λ_{ab} 388nm).

Espectro-4: espectro de absorção do 2QN em condição ácida (pH 1,24~pH7,33)

Condição básica

Em condição básica (pH8~pH12), o espectro de absorção apresenta aumento das bandas a 360nm e 275nm e diminuição a 325nm, com a presença de dois pontos isobésticos a 340nm e 304nm. Estas variações estão novamente de acordo com a reação de deprotonação do anel naftólico.

Espectro-5: espectro de absorção do 2QN em condição básica (pH 8~pH 12)

pKa₁

Determinou-se o pKa₁ (pKa do grupo quinolíneo) pela variação de absorbância a 388nm em função do pH segundo as equações abaixo

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][2\text{QN}]}{[2\text{QNH}^+]}$$

$$-\log K_a = -\log \text{H}^+ - \log \frac{[2\text{QN}]}{[2\text{QNH}^+]}$$

$$\text{p} K_a = \text{p} H - \log \frac{[2\text{QN}]}{[2\text{QNH}^+]}$$

$$\text{quando } [2\text{QN}] = [2\text{QNH}^+] = 50\%$$

$$\text{p} K_a = \text{p} H$$

Resultados

Assim, a partir das porcentagens de absorbância relativa (Tabela-12) constrói-se um gráfico de pH v.s $A \times 100\%$ para determinação do pK_{a1} . Pela figura-15, o valor de pK_{a1} obtido foi de 4,55.

Tabela-12: valores de absorbância em $\lambda_{ab}=388\text{nm}$ em função do pH

pH	A(abs)	$A^a \times 100\%$
1,24	0,268	100
2,17	0,254	94,24
3,30	0,241	88,94
3,68	0,229	83,97
3,81	0,222	81,11
4,05	0,210	76,17
4,43	0,166	58,04
4,59	0,130	43,42
4,95	0,099	30,45
5,17	0,069	18,16
5,50	0,048	9,513
5,84	0,030	2,12
6,35	0,030	2,11
6,89	0,025	0
7,33	0,025	0

a: porcentagens de absorbância considerando-se os valores extremos como 100% de $2QNH^+$ (pH 1,24) e 100% de $2QN$ (pH 7,33)

Figura-15: gráfico de pH v.s A x 100% de UV-VIS do 2QN em condição ácida

pKa₂

Da mesma maneira pode-se utilizar a variação de absorvância a 360nm para determinação do pKa₂ (Tabela-13). A partir do gráfico A x 100% em função de pH (figura-16) obteve-se o valor de 9,30.

Tabela-13: valores de absorvância em $\lambda_{ab}=360\text{nm}$ em função do pH

pH	A(abs)	A ^a x 100%
8,06	0,102	0,00
8,37	0,108	3,89
8,85	0,130	17,98
9,25	0,175	46,74
9,74	0,201	63,39
10,5	0,236	85,94
12	0,258	100,00

a: porcentagens de absorvância considerando-se os valores extremos como 100% de 2QN⁻ (pH 12) e 100% de 2QN (pH 8,06)

Figura-16: gráfico de pH v.s A x 100% de UV-VIS do 2QN em condição básica

Os valores de pKa's do 2QN, do 2-naftol e da quinolina estão mostrados na Tabela-14. Observa-se que as porções do 2-naftol e da quinolina no 2QN tem maior acidez do que o 2-naftol e a quinolina puros. Este efeito é esperado devido ao efeito sacador de elétrons do 2-naftol como substituínte da quinolina, ou da quinolina como substituínte do 2-naftol.

Tabela-14: os valores de pKa's de 2-naftol, quinolina e, 2QN

Composto	pKa _{quinolina}	pKa _{naftol}
2-naftol^a	---	9,50
Quinolina^a	5,10	---
2QN	4,55	9,30

a:dados de Ireland e Wyatt

Coefficientes de absorção molar (ϵ 's) das espécies do 2QN

A partir das valores de pK_a 's obtidos do 2QN pode-se estabelecer as várias espécies ácido-base de 2QN presentes em solução e portanto determinar os ϵ 's das várias formas. Na figura-17, está esboçado uma gráfico de titulação do 2QN para facilitar a visualização dos pH's utilizados para determinação dos vários ϵ 's. (Tabela-15). Pelos valores de ϵ 's as transições eletrônicas apresentam carácter π - π^* [Jones, 1945; Hearn et. al., 1951].

Figura-17: gráfico dos estados moleculares do 2QN em vários pH's

Tabela-15: Valores de ϵ das espécies de 2QN nos máximos (λ_{abs}) de absorção

	λ_{abs}	pH	A(abs)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
2QNH⁺	312nm	1,24	0,345	6900
2QNH⁺	388nm	1,24	0,268	5360
2QN	277nm	7,33	0.383	7200
2QN	335nm	8,06	0.268	2890
2QN⁻	280nm	12	0,557	8740
2QN⁻	360nm	12	0,258	5160

4-2-3. Efeito de EtOH

Determinou-se o efeito de EtOH nas transições eletrônicas do 2QNH^+ e 2QN^- utilizando-se as seguintes proporções em volume de $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 5:0, 9:5, 6:5, 5:3, 5:6, 5:9, 3:5, 0:5$ em $0,1\text{M HClO}_4$ (Espectro-6) e em $0,01\text{M NaOH}$ (Espectro-7).

Pela Espectro-6, observa-se que a introdução de EtOH conduz a um aumento na absorbância na região de 270nm , a qual pode ser devida ao aumento de ϵ 's da 2QNH^+ e do 2-naftol. Entretanto como a linha base e mesmo as transições abaixo de 250nm não estão claras, um estudo mais detalhado deve ser feito. A banda relativa à estrutura conjugada ($\lambda_{\text{abs}}=388\text{nm}$) desloca-se para o vermelho sem variação de ϵ podendo ser atribuída a uma maior facilidade de formação de ponte de H intramolecular (Quinolínio-Naftol) em EtOH.

Espectro-6: espectro de absorção do 2QNH^+ em misturas água e EtOH em condição ácida ($0,1\text{M HClO}_4$)

Em meio alcalino (Espectro-7) observa-se comportamento semelhante, na região de 280nm , isto é, aumento de ϵ 's com o aumento de EtOH. Observa-se ainda o aparecimento de uma nova transição na região de 400nm .

Espectro-7: espectro de absorção do 2QN⁻ em misturas água e EtOH em condição básica (0,01M NaOH)

4-2-4. Outros solventes

No Espectro-8 estão apresentados os espectros de absorção do 2QN em função de polaridade de solvente ($H_2O > MeOH > EtOH > CH_3CN > Hexano$). Observa-se o aumento da banda centrada a $\sim 380nm$ com a diminuição de polaridade. Ao mesmo tempo, estas transições sofrem alterações que indicam a existência da forma de conjugação aromática, isto é observa-se uma maior contribuição de transições relativas ao grupo naftolato e ao grupo quinolíno. Os valores de $\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$ e $\epsilon^{m\acute{a}x}$ de absorção do 2QN em vários solventes estão apresentados na Tabela-16.

Espectro-8: espectros de UV-Vis do 2QN em vários solventes

Tabela-16: valores de $\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$, $\epsilon^{m\acute{a}x}$ e $\lambda_{emi}^{m\acute{a}x}$ do 2QN

Solvente	$\lambda_{abs}^{m\acute{a}x}$ (nm)	$\epsilon^{m\acute{a}x}(M^{-1}cm^{-1})$	$\lambda_{emi}^{m\acute{a}x}$ (nm) ^(a)
MeOH	339nm	6690	422nm
EtOH	366nm	5120	418nm
CH₃CN	369nm	12570	415nm
Hexano	378nm	13820	414nm

(a) os espectros de emissão de fluorescência estão apresentados no Capítulo 4-2-6

4-2-5. Fluorescência e luminescência

Meio Aquoso

Nos Espectros-9 a -11 estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência do 2QN em meios alcalino, neutro e ácido. Em meio alcalino observa-se uma banda de emissão de fluorescência com máximo em 409nm. Em meio neutro observa-se uma banda com máximo em 439nm. Em meio ácido observa-se uma banda de emissão de fluorescência com máximo em 490nm.

Espectro-9: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em

meio alcalino (pH 12) $\lambda_{exc}=304nm$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.

Espectro-10: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em meio H₂O $\lambda_{exc}=304nm$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.

Espectro-11: espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em meio ácido $\lambda_{exc}=304\text{nm}$, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal.

Tabela-17: máximos de emissão de fluorescência ($\lambda_{emi}^{máx}$) de 2-naftol, 2-naftolato, quinolina e quinolínio em H₂O

Compostos	$\lambda_{emi}^{máx}$
2-naftol	352nm
2-naftolato	416nm
Quinolina	384nm
Quinolínio	440nm

Na Tabela-17 apresenta-se os valores de máximo de emissão de fluorescência de 2-naftol, 2-naftolato, quinolina e quinolínio em H₂O obtidos no laboratório e que são equivalentes aos da literatura [Stryer, 1966; Tolbert, *et. al.*, 1990; 1993] (vide em Anexo Espectros-45 e -50). Comparando-se os dados de 2QN aos das espécies separadas sugere-se que o máximo de emissão de fluorescência de comprimento de onda a 409nm é devido ao 2-naftolato em meio alcalino; o máximo de comprimento de onda a 439nm é devido ao quinolínio em meio neutro. Deve-se notar entretanto que o 2QN é muito pouco

emissivo comparado ao naftol ou à quinolina isolados. Os espectros normalizados das espécies de 2QN estão apresentados no espectro-12.

Espectro-12: espectros normalizados de emissão de fluorescência dos 2QN⁻, 2QN e 2QNH⁺ em meio aquoso

No Espectro-13 apresenta-se os espectros de emissão do 2QN a vários pH's (1 à 4,7). Pode ser constatado claramente a titulação do grupo 2QNH⁺ com a diminuição da emissão a 496nm.

Espectro-13: espectro de emissão de fluorescência do 2QN em solução ácida a vários pH's

Um efeito interessante na transição a 496nm é observado variando-se a temperatura. No Espectro-14 apresenta-se o espectro de emissão do 2QNH⁺ a pH2 em função da temperatura. Observa-se a diminuição de intensidade de fluorescência com o aumento de temperatura. Este resultado aponta para a perda de energia de excitação por conversão interna entre os grupamentos de 2-naftol e quinolina.

Espectro-14: Espectro de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em função da temperatura em meio ácido pH 2

em Hexano

No Espectro-15 apresenta o espectro de emissão do 2QN em hexano onde se observam duas transições a 390nm e 414nm. A transição a 390nm é o banda Raman do solvente Hexano e à 414nm atribuída a transferência intramolecular de próton gerando o ânion 2-naftolato. Nota-se entretanto o rendimento quântico de fluorescência bastante reduzido.

Espectro-15: espectro de emissão de fluorescência do 2QN em solvente hexano

em CH₃CN e EtOH

No Espectro-16 apresenta-se os espectros de emissão de fluorescência do 2QN nos meios polares, contendo EtOH (solvente prótico) e CH₃CN (solvente aprótico). Observa-se uma banda de emissão de fluorescência parecida ao ânion naftolato em meio alcalino ($\lambda_{\text{emi}} \approx 409\text{nm}$), sugestiva da ocorrência de transferência de H⁺ intramolecular do 2QN.

Espectro-16: espectros de emissão de fluorescência do 2QN (1) em EtOH, (2) em CH₃CN

Com os dados apresentados na Tabela-18, mostra-se que os valores de ϕ_{flu} do 2QN nos vários solventes em temperatura ambiente são menores que os ϕ_{flu} do 2-naftol e da quinolina isolados.

Tabela-18: valores dos $\lambda_{\text{emi}}^{\text{máx}}$ e ϕ_{flu} do 2QN em H₂O, MeOH, EtOH, CH₃CN e Hexano

composto	meio	$\lambda_{\text{emi}}^{\text{máx}}$ (nm)	ϕ_{flu}
2QN	H ₂ O (pH1)	496	0.0011
	H ₂ O (pH~7)	439	0.0035
	H ₂ O (pH12)	409	0.0120
	MeOH	422	0.0025
	EtOH	418	0.0038
	CH ₃ CN	415	0.0019
	Hexano	414	< 0.001

em Glicerol

Para se reduzir os efeitos dos movimentos intermoleculares e de libração entre os cromóforos foi estudado o comportamento do 2QN em meio viscoso como por exemplo em glicerol. No Espectro-17(a) esta apresentado o espectro de emissão de fluorescência de 2QN em glicerol à várias temperaturas. Observa-se um deslocamento de fluorescência para frequência menores com a diminuição de temperatura e o aumento do rendimento de emissão. O efeito de deslocamento de máximo é atribuído à variação de polaridade do meio e a resposta do naftolato à este parâmetro. O aumento de intensidade de emissão é atribuído à menor libração entre os cromóforos.

**Espectro-17: (a) espectro de emissão de fluorescência de 2QN (10^{-5} M) em glicerol de 25 a -35°C (de baixo para cima, cada espectro corresponde a uma diminuição de 5°C na temperatura)
(b) espectro do 2QN (10^{-5} M) em glicerol a 77k**

Para se aumentar ainda mais a viscosidade do meio o sistema foi congelado com o uso de nitrogênio líquido formando uma matriz rígida, apareceram bandas na região de 450 a 550 nm, além daquelas atribuídas ao grupo naftolato (Espectro-17b). Deve-se observar que o glicerol a 77K não formou um vidro transparente mas congelou-se partindo-se em pedaços o que contribuiu muito para a baixa qualidade do espectro. A seguir o estudo de 2QN em outras matrizes vítreas esta apresentada.

em EP e EPA

No Espectro-18 apresenta-se os espectros de emissão do 2QN em solução de EP e EPA como matrizes vítreas à 77K. Observa-se a existência de transições características de naftolato e quinolínio nos $\lambda_{\text{máx}}$'s de 417nm e 438nm, e mais três bandas centradas em $\lambda_{\text{máx}}$'s de 497nm, 533nm e 573nm em o EPA (linha vermelha). Em EP, todas as transições estão deslocados para comprimentos de onda menores (linha preta).

Espectro-18: Espectros de emissão do 2QN em solventes EP e EPA

Nestes solventes a emissão diminui drasticamente com o aumento de temperatura (espectros não apresentados). No solvente EPA que contém etanol, a exposição contínua à luz do fluorímetro (Xe~450W) resulta em reações fotoquímicas do 2QN. No Espectro-19 estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência do 2QN em solução EP com a adição de pequeno volume (50 μ L) de EtOH na cubeta em temperatura ambiente em função do tempo de exposição à luz. Pode-se observar o aparecimento das três bandas na região de 400nm a 600nm devido à fotólise do 2QN.

Espectro-19: Espectros de emissão de fluorescência do 2QN com 50 μ L de EtOH adicionado em temperatura ambiente λ_{exc} = 304 nm.

em estado sólido

No Espectro-20 apresenta-se o espectro de emissão de fluorescência do 2QN em estado sólido obtido pelo prensamento de cristais do composto entre lâminas de quartzo e observados em modo de face frontal. Observa-se uma banda alargada centrada em 680nm. Esta emissão é atribuída à transferência de H^+ entre o grupo naftol e quinolina o que resultaria numa estrutura planar entre os anéis aromáticos. Esta proposição é suportada por dados de Raio-X e infravermelho.

Espectro-20: Espectro de emissão de fluorescência de 2QN em estado sólido

4-2-6. Determinação de processo fotoquímico do 2QN em meio alcóolico

No Espectro-21 apresenta-se espectros de fluorescência do 2QN em EtOH a tempos crescentes. Observa-se claramente um aumento na emissão a 417nm e o aparecimento de banda com resolução vibrônica na região de ~530nm. Deve-se notar que a solução do 2QN foi submetida à irradiação pela lâmpada de excitação do fluorímetro (Xe~450W, $\lambda_{exc}=304$ nm) somente durante a varredura do monocromador de emissão.

Espectro-21: Espectros de emissão corrigida de fluorescência do 2QN em EtOH. $\lambda_{exc}=304$ nm, fendas de excitação 1/1 mm; fendas de emissão 2/2 mm. Face frontal. Cada espectro leva cerca de 2mins de duração.

No Espectro-22 apresenta-se os espectros de fluorescência do 2QN da partir da condição 9 do Espectro-21. Nestes espectros a variação foi o tempo de escuro para a tomada de novo espectro. Observa-se uma mudança gradual da banda a ~417nm para 441nm com uma pequena variação da banda estruturada a ~530nm. Deve-se notar que a banda a ~417nm esta se sobrepondo àquela a ~530nm. Os espectros de absorção e excitação destas soluções entretanto não apresentaram variações significativas. A partir destes dados (Espectro-21 e -22) torna-se evidente a existência de um processo fotoquímico em EtOH, o qual

será apresentado em detalhes mais à frente. Observa-se o mesmo processo em MeOH (dados não mostrados)

Espectro-22: Espectros de emissão de fluorescência do 2QN em EtOH em diferentes tempos de escuro condições instrumentais idêntica às da figura-1. a)espectro 9° da figura-21; b)20mins de escuro; c)30mins de escuro; d)1hora de escuro; e)2 horas de escuro e f)espectro após 6 dias de escuro.

4-2-7. Emissão de fosforescência

em EP

No Espectro-23 apresentam-se os espectros de emissão de fosforescência do 2QN e de benzofenona (Bz) em matriz vítrea de EP ($[2QN]=[Bz]=2 \times 10^{-5} M$ $\lambda_{exc.} = 260$ nm, tempo de “delay” (0,04ms) e “Sample Window” (100ms), temperatura 77K). Pode ser observado uma banda fosforescente para o 2QN centrada a ~ 530 nm com intensidade cerca 10x menor que a Bz. Comparativamente à emissão observada à figura 7 onde se observa duas bandas centradas em 417nm e 530nm pode-se concluir que esta última é derivada do estado tripleto o qual deve permitir a “planarização” entre os anéis aromáticos e transferência de próton intramolecular.

Espectro-23: Espectros de emissão de fosforescência do Bz e 2QN em EP; — de Bz e - - de 2QN

4-2-8. Determinações de Infravermelho

As conformações do 2QN

No Espectro-24 os espectros de infravermelho do 2QN em CH_3CN , CHCl_3 e estado sólido relativos às frequências de estiramento do grupo hidroxila ($-\text{OH}$) estão apresentados. Compostos tipo fenol orto substituídos apresentam na região de 3500cm^{-1} a 3800cm^{-1} , que correspondem ao estiramento do OH, a ocorrência de uma banda intensa dupla que é assinalada aos dois isômeros conformacionais (cis e trans) [Carlson, 1972; Carlson & Fateley, 1973]. Dependendo da intensidade relativa destas bandas pode-se inferir sobre a conformação preferencial deste tipo de compostos.

Espectro-24: Espectros de infravermelho do 2QN nos solventes CH_3CN , CHCl_3 e em estado sólido

No presente caso o substituinte orto é um grupo quinolil, o que resulta em transição “*cis*” mais intensa (3626cm^{-1}) e a banda a 3541cm^{-1} da forma “*trans*” em CH_3CN . Pode-se estimar em cerca de 60% de preferência pela forma *cis*. Em CHCl_3 , por outro lado, além do deslocamento destas transições para (3685 e 3607 cm^{-1} , respectivamente) observa-se preferência acentuada pela forma *cis* (Espectro-24).

No espectro de infravermelho do 2QN em estado sólido observa-se uma banda em 3309cm^{-1} , que não está associada nem a forma *cis* nem a *trans* do grupo $-\text{OH}$. Esta banda aparece na região característica de $-\text{NH}$ ($\nu_{\text{NH}} \sim 3200\text{cm}^{-1}$), sendo atribuída à transferência parcial do próton para o nitrogênio quinolínico (Espectro-24). Ensaio de irradiação do 2QN durante as medidas de infravermelho, que poderiam induzir a migração do H^+ ainda não puderam ser realizados devidos a não disponibilidade de equipamento. Desta forma estes dados ainda apresentam um caráter indicativo. Na figura-18 está esboçado uma visualização das formas *cis*, *trans* e a ligação de próton sobre o azo grupo da quinolina.

Figura-18: As conformações de *cis*-, *trans*- e com ligação de H^+ do 2QN

4-3. CARACTERIZAÇÃO DO $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$

4-3-1. Resultados do espectro de RMN de ^1H

^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) no espectro-58 (pág.181) δ 7.30-7.36 (m, 1H), δ 7.42-7.52 (m, 3H), δ 7.99-8.45 (m, 1H), δ 8.11 (d, $J=7.50$ Hz, 1H), δ 8.17 (d, $J=8.70$ Hz, 2H), δ 8.34 (ddd, $J=8.85$, 7.20, 1.50 Hz, 1H), δ 8.57 (d, $J=8.10$ Hz, 1H), δ 8.66 (d, $J=9.00$ Hz, 1H), δ 9.31 (d, $J=8.40$ Hz, 1H), δ 11.11 (s, 1H). O rendimento foi quase 100% mp:265~268°C.

4-3-2. Absorção do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$

No Espectro-25 os espectros de UV-VIS do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ a vários pH's estão apresentados. Pode-se observar claras diferenças espectrais nas condições ácidas e básicas devido a dissociação do grupamento naftol. Em condição básica, observa-se duas bandas de absorção com máximos nos comprimentos de ondas 278nm e 466nm. Em condição ácida, observa-se só uma banda alargada com máximo a 388nm. Destes espectros observa-se também um ponto isobéstico no comprimento de onda 425nm e ainda uma banda absorção com máximo em 320nm devido ao N-metil-quinolínio.

Espectro-25: Espectros de absorção UV-VIS do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ a vários pH's em H_2O

4-3-3. Emissão de fluorescência

em H₂O

No Espectro-26 os espectros de emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ a vários pH's estão apresentados. Observa-se claras diferenças espectrais na condição ácida e básica. Em condição básica, observa-se uma banda de emissão de fluorescência com máximo no comprimento de onda 390nm (espectros em pH13 e pH9). Em condição ácida, observa-se banda de emissão de fluorescência com máximo a 390nm e aparece mais uma banda no máximo comprimento de onda 417nm (espectros em pH1, pH4,5 e pH7). Deve-se ressaltar que os rendimentos de fluorescência nas condições apresentadas à Espectro-26 são muito pequenos.

Espectro-26: Espectros de emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ a vários pH's

4-4. CARACTERIZAÇÃO DO 2QNCH₂⁺T

4-4-1. Resultados dos espectros de CG-Massa e de RMN ¹H

O espectro de massa é apresentado no Espectro-27 observa-se picos principais de m/z (intensidade relativa) em 127.15 (11, I), 270.20(100), 284.20(20, M⁺). O espectro de ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) (Espectro-59 pág.182) que tem δ6.89 (s, 2H), δ7.42 (d, J=9.0 Hz, 1H), δ7.67 (m, 1H), δ7.86 (m, 1H), δ7.94 (m, 1H), δ8.01 (d, J=8.10 Hz, 1H), δ8.23 (d, J=9.00 Hz, 1H), δ 8.27 (m, 1H), δ8.53 (d, J=9.00 Hz, 1H), δ8.58 (d, J=8.70 Hz, 1H), δ8.68 (d, J=9.30 Hz, 1H), δ8.95 (d, J=9.30 Hz, 1H).

Espectro-27: o espectro de massa do 2QNCH₂⁺T

4-4-2. Absorção do $2\text{QNCH}_2^+\text{T}^-$

No Espectro-28 o espectro de UV-VIS do $2\text{QNCH}_2^+\text{T}^-$ a pH7 está apresentado. Pode-se observar duas bandas de absorção com máximos nos comprimentos de ondas 262nm e 421nm. Em condições ácidas e básicas o espectro não apresenta mudanças. A banda alargada de absorção a 421nm é atribuída a forma de planar do composto e interação eletrônica entre os dois grupos cromofóricos.

Espectro-28: Espectro de UV-VIS do $2\text{QNCH}_2^+\text{T}^-$ em pH7

4-4-3. Emissão de fluorescência

No Espectro-29(b), o espectro de emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_2^+\text{T}^-$ a pH7 está apresentado. Observa-se uma banda alargada de fluorescência com máximo no comprimento de onda 530nm. O rendimento de emissão comparativamente à 2QN é várias ordens de magnitude maior.

Espectro-29: Espectros de (a) absorção e de (b) emissão de fluorescência do 2QNCH₂⁺I⁻ em pH7 (H₂O)

4-4-4. Transferência de carga

Para tentar evidenciar a transferência de carga do I⁻ ao grupo quinolínico do I⁻ estudou-se a dependência de solvente. Adicionou-se o 2QNCH₂⁺I⁻ em solvente polar como DMSO ou DMF e observou-se a formação de tonalidade amarela leve, a qual mudou para castanha escura quando em solvente non-polar como hexano ou clorofôrmio. O mesmo fenômeno foi observado para o 2QNCH₃⁺I⁻.

4-5. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOPRODUTO DE FOTOQUÍMICA DO 2QN

4-5-1. Reações de fotoquímica de 2QN em solvente alcoólico

Estudou-se a reação fotoquímica do 2QN em EtOH com luz mais potente em 254nm. Acompanhou-se a reação por CG, fluorometria e por TLC. Através de CG, observou-se uma nova banda além do material de partida, por TLC observou-se três novas manchas reveladas por luz UV, sendo uma verde bem forte e outras duas azuis. (figura-19)

Figura-19: A ilustração de TLC após reação fotoquímica do 2QN

Fez-se outra corrida em TLC de amostras de naftol e quinolina com o mesmo eluente e constatou-se que as manchas de cor azul apresentam mesmo RF que naftol e quinolina. Pelo espectro de emissão após a fotólise (Espectro-30), observa-se na região de 350nm a 470nm bandas devidas ao naftolato (409nm) e à quinolinio (440nm). Na região de 470nm a 600nm apareceram as três bandas de emissão de relacionadas a emissão de cor verde observada em TLC.

Espectro-30: Espectro de emissão de fluorescência do 2QN após a fotólise em CH₃CN

4-5-2. Resultados dos espectros de RMN e Infravermelho

Através da reação fotoquímica do 2QN em EtOH obteve-se aproximadamente 12mg de fotoproducto. Efetuou-se análises incluindo a espectrofotometria de RMN de ¹H (Espectro-31), ¹³C (Espectro-60 pág.183), Dept (Espectro-32), COSY (Espectro-61 pág.184), Hetcor (Espectro-62 pág.185) e espectrofotometria de massa (Espectro-63 pág.186) e Infravermelho (Espectro-33). Através da CG-Massa obtivemos Mn⁺=269 (Espectro-63 pág.186). Destes resultados foram considerados 3 tipos possíveis de reação fotoquímica levando aos produtos **A**, **B** e **C**. (figura-20)

Figura-20: As 3 possíveis estruturas de fotoproducto

Na espectrofotometria de RMN de ^1H do fotoproduto (Espectro-31), pode-se observar onze (11) hidrogênios e não identificou-se o H característico de grupo $-\text{OH}$, portanto, a estrutura **B** é mais próxima da estrutura do fotoproduto.

Espectro-31: Espectro de RMN ^1H do fotoproduto em CDCl_3

Com o espectro de RMN do tipo Dept (Espectro-32) pode-se confirmar os carbonos primários e terciários. As estruturas **A** e **C**, onde existem dez (10) e doze (12) picos de carbono terciário, respectivamente, enquanto a estrutura **B** contém (11) carbonos terciários.

Por outro lado, o espectro de Infravermelho (Espectro-33) não apresenta banda característica do grupo $-\text{OH}$, portanto, pode-se concluir que a estrutura do fotoproduto é aquela indicada por **B**.

Espectro-32: Espectro de RMN Dept do fotoproduto em CDCl_3

Espectro-33: Espectro de Infravermelho do fotoproduto em KBr

5-DISCUSSÃO

5-1. PARTE SINTÉTICA

5-1-1. Preparação do o-amino-benzaldeído (OAB)

Estabilidade

O o-amino-benzaldeído é instável nas condições ambientes, os elétrons do grupo amino do OAB atacam o grupo de aldeído de outro OAB, gerando assim polímeros sob ação de luz e calor. Conseqüentemente sua preparação deve ser feita de maneira que o produto da reação seja rapidamente destilado com arraste de vapor previamente montado, a fim de evitar a polimerização do OAB e usado prontamente. [Opie, 1955]

Métodos de preparação

A preparação de OAB já descrita por Gabriel em 1882. Após este, encontra-se vários métodos de preparar OAB (Tabela-19). Utilizou-se apenas um mesmo tipo de reação que é de óxido-redução trocando-se os vários materiais de

Tabela-19: Métodos de preparar OAB descritos na literatura

Ano	Autor	Material inicial	Reagentes
1882	Gabriel	o-aminobenzaloxima	FeCl ₂
1883	Friedländer	ácido o-nitrobenzelico	FeSO ₄ + NH ₄ OH
1899	patentes-alemãs	ácido 2-nitro-benzil-N-sulfanílico	S or SR ₂
1900	patentes-alemãs	álcool o-aminobenzeno	Na ₂ S
1903	Friedländer	álcool o-aminobenzenco	Zn + álcali
1935	Ruggli & Schmidt	o-nitrobenzaldeído	redutor e catalisador
1943	Borsche & Ried	o-nitrobenzaldeído	redutor e catalisador
1955	Opie	o-nitrobenzaldeído	FeSO ₄ + NH ₄ OH

partida.

Inicialmente a maioria dos métodos de preparar OAB empregou-se a reação de oxidação para formar o grupo de aldeído, porém o problema encontrado foi o controle das condições para parar em grupo aldeído.

Após 1935, obteve-se o OAB por redução, Ruggli e Borsche tentaram a reação com catalisador, porém com pouco rendimento. Opie entretanto pode obter cerca de 75% de produto pela redução sem catalisador.

5-1-2. 1-(2-Quinolil)-2-Naftol (2QN)

Encontra-se na literatura somente uma citação relativa a preparação do 2-(1-Quinolil)Naftol (2QN) devida a *Badr [1972]* e duas relativas ao isômero 1-(2-Quinolil)Naftol (1QN) [*Rây, 1933 ; Jenny, 1954*]. Estas reações baseiam-se na condensação do 2-(1-acetil)naftol ou seu isômero o 1-(2-acetil)naftol com o OAB.

Mecanismo de reação

O mecanismo de reação seja para o 2QN ou 1QN é de condensação aldólica. Sob a influência de ácido ou álcalis em solução diluída, duas moléculas do aldeído, ou uma de acetona, podem combinar-se com formação de β -hidroxialdeído, ou uma β -hidroxicetona.

O quinolil-naftol prepara-se de uma naftil-metilacetona (acetil-naftol) e o-aminobenzaldeído com base. A base vai retirar o próton metílico do acetil-naftol e o íon metílico atacará o grupo aldeído do OAB para formação de β -hidroxicetona e, depois por simples desidratação, obtem-se os produtos intermediários. A presença do grupo amino do OAB permite o ataque ao grupo carbonila da quinolina, levando a ciclização a qual por desidratação conduz ao produto QN.

5-1-3. Discussão da síntese do 3-propenil-1-quinolil-2-naftol (PQN)

Utilizou-se três diferentes condições conforme apresentados na Tabela-20 com o método de rearranjo Claisen (vide esquema-20 pág.58) através dos reagentes de partida 2QN e brometo de propenila para preparação do PQN.

Tabela-20: três diferentes condições de preparo de PQN

NO	SOLVENTE	BASE	TEMPERATURA	TEMPO	REM. ^(A)
1	Acetona	K ₂ CO ₃	Refluxo	4 dias	<20%
2	3-Pentanona	KOH	Refluxo	2 dias	Não reagiu
3	3-Pentanona	K ₂ CO ₃	Refluxo	2 dias	≈50%

(A).REM. representa-se que o rendimento foi determinado por TLC.

Na primeira condição, utilizou-se o solvente e a base comum como acetona e K₂CO₃ com a temperatura de refluxo e o tempo 4 dias, e obteve-se um produto inicial (ainda não identificado) com rendimento de cerca de 20% pela observação por TLC.

Considerado-se que a temperatura de refluxo é muito baixa e a base não é muito forte, então, substitui-se o solvente acetona para 3-pentanona e a base K₂CO₃ para KOH, mas não ocorreu reação.

Esquema-31: mecanismo da formação de propenila-pentanona

Possivelmente a base KOH nesta condição sendo muito forte a reação deu-se com a 3-propenona e não com o 2QN segundo o mecanismo apresentado no esquema-31.

Na terceira condição, considerou-se voltar à K_2CO_3 para abaixar a basicidade. Observa-se um aumento da velocidade da reação e também do rendimento de produtos pela técnica de TLC a qual apresentou três manchas.

Nestas misturas finais, não conseguiu-se fazer separação das misturas por coluna, mas pode-se separar as misturas com o uso da placa preparativa de TLC de sílica. O eluente foi hexano, metanol e clorofórmio (17:0.5:1.5 de v:v:v). Extraíu-se a mancha com maior possibilidade de ser o produto procurado, porém o resultado de RMN ainda não está pronto.

5-1-4. Preparação de precursor Br-2QN

O efeito do bromo

Na preparação de 6-bromo-1-quinolil-2-naftol ou o derivado composto 7 foram utilizados várias bases (vide Tabela-21) na tentativa de prepará-los, onde para cada tipo diferente de base foi utilizada um tipo de solvente diferente sendo polar prótico ou apolar, tais como THF, CH_3CN , EtOH e t-BuOH (Tabela 20). O principal produto resultante da solução foi o 6-bromo-2-naftol. Então, determinou-se que o grupamento bromo exerce maior efeito do que sem o grupamento bromo.

Porém quando as reações foram realizadas em sistemas alcoólicos há formação da ligação de ponte de hidrogênio, então existe um outro produto formado que é 6-bromo-1-quinolil-2-naftol de baixo rendimento baixo (ex.: EtOH ou t-BuOH). Embora as condições das outras reações com bases fortes ou com efeitos estéricos ou em solvente mais polar, por exemplo, a base Ph_3C^- tem maior efeito estérico, ou seja possui menor capacidade de ataque e, conseqüentemente, é mais básico do que a $(CH_3)_3CO^-$, então o produto 6-bromo-1-quinolil-2-naftol nem se formou na reação. Fez-se uma comparação entre os dois sistemas de solventes EtOH e t-BuOH, onde uma base possui

maior efeito estérico, possui a melhor condição de formar o 6-bromo-1-quinolil-2-naftol.

Portanto, concluiu-se que o bromo exerce um efeito de fragmentação na reação de ciclização de 6-bromo-1-quinolil-2-naftol com reagente OAB. Pois o bromo exerce uma influência na posição 1 da molécula de 6-bromo-1-acetil-2-naftol mesmo com o composto éter **6** protegido pela reação de proteção do grupo hidroxila leva ao o mesmo resultado. Enquanto no sistema da reação é realizada o solvente polar com prótico, a reação em si tem pouca chance de fechamento de anel, e enquanto a base do sistema onde tem maior impedimento estérico será também melhor à formação do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol.

Tabela-21: as bases e os solventes da reação de ciclização na preparação do 6-bromo-1-quinolil-2-naftol e seus rendimentos

Reação	Base	Solvente	O rendimento do Produto de ciclização
1	EtONa (pKa≈16)	EtOH	≈ 5%
2	(CH ₃) ₃ COK(pKa≈18)	t-BuOH	≈ 10-15%
3	Ph ₃ Cna (pKa≈31,4)	THF	—
4	NaH (pKa≈35)	CH ₃ CN	—
5	LDA (pKa≈38)	THF	—

Mecanismo possível

Na ciclização do composto 6-bromo-1-quinolil-2-naftol, através de bases com diferentes ordens de basicidade ou tipos diferentes de solventes, o produto principal obtido foi o retorno ao composto de partida 6-bromo-2-naftol pela fragmentação do grupamento de acetato na posição 1 da molécula 6-bromo-1-acetil-2-naftol. Um mecanismo possível pode-se ser visto a seguir:

Esquema-32: mecanismo possível da ciclização do 6-bromo-1-acetil-2-naftol

Devido ao átomo de bromo na posição 6 da molécula 6-bromo-1-acetil-2-naftol, ocorre um efeito estérico no carbono 1, onde está o grupamento acetato favorecendo seu rompimento. Assim, a base age como um nucleófilo para atacar o acetato e fragmentar-se uma molécula de acetona e reobter o reagente de partida 6-bromo-2-naftol. Mas quando existe um solvente que pode formar a ligação de pontes hidrogênio, pode estabilizar a molécula de 6-bromo-1-acetato-2-naftol, para atacar o composto OAB e permitir a reação de ciclização para formar o 6-bromo-1-quinolil-2-naftol.

5-2. ESTUDOS FOTOFÍSICOS DO 2QN

O espectro UV-Vis de 2QN em meio aquoso em função de pH é apresentado nos Espectros-4 (pág.92) e -5 (pág.93) (meio ácido e básico). A transição do 2QN monoprotonado (quinolínio), para o neutro (quinolilnaftol), e para o monoânion (naftolato) pode ser facilmente observado. Um ponto isobéstico é observado em $\sim 343\text{nm}$. Em meio ácido duas principais transições eletrônicas são observadas em $\sim 312\text{nm}$ e 388nm . Em condições básicas as principais transições aparecem em 275nm e 360nm (transições abaixo de 240nm não foram analisadas). Estes espectros podem decompor-se como a soma da contribuição individual dos grupos quinolina e naftol (Tabela-22). Por conseguinte, o espectro de UV-Vis de uma mistura (na mesma concentração) de quinolina e 2-naftol é comparável ao da 2QN e mostra o comportamento independente dos dois anéis cromofóricos em 2QN, exceto para a transição em

Espectro-34: espectros de absorção dos 2-Naftol e Quinolina em — 95% etanol, ----- N/100 HCl_(aq), e -.-.- 10% NaOH_(aq)

388nm em condição ácida (Espectro-35 e Tabela-22). Em outras palavras a transição eletrônica devidas ao naftol e à quinolina aparecem isolados ou somando-se no espectro de 2QN. Desta forma mudando-se o pH, a resposta espectral é a titulação dos anéis individuais. Assim com o aumento de pH o espectro de absorção de naftolato ($2QN^-$) fica evidenciado (Espectro-35), e com a diminuição do pH, a parte quinolínio ($2QNH^+$) aparece. Esta explicação é também consistente quando a absorvidade molar (ϵ 's) mostrado na Tabela-22 são considerados. Levando, por exemplo, o ϵ em 277nm para 2QN em pH7 que é $\sim 7200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, este pode ser decomposto na contribuição da transição de quinolina ($\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) mais do grupo naftol ($\epsilon = 4200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Tabela-22: Os valores de $\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$, $\epsilon^{\text{máx}}$ e pK_a de 2-Naftol^(a), Quinolina^(a) e 2QN em meio H_2O sob condições básica e ácida

Espécie	Meio	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon^{\text{máx}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Espécie	Meio	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon^{\text{máx(b)}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$2QN^-$	H_2O (pH12)	280	8740	2-Naftolato (N^-)	H_2O (NaOH 0.01M)	245	59000
		312	7360			281	6500
		360	5160			348	3000
2QN	H_2O (pH7~8)	277	7200	Quinolina (Q)	H_2O (NaOH 0.01M)	230	36000
		315	5520			275	3600
		335	2890			313	4500
				2-Naftol (N)	H_2O (HCl 0.01M)	230	57000
$2QNH^+$	H_2O (pH~2)	276	5800			275	4200
		312	6900			325	2100
		388	5360	Quinolínio (QH^+)	H_2O (HCl 0.01M)	238	37500
						313	7100

(a) [GALEN W. EWING e EDGAR A. STECK, 1946]

(b) os valores de $\epsilon^{\text{máx}}$ são aproximados

Dos dados na Tabela-14 (pág.96), a determinação de pKa é simples. Os valores de pKa de 4,55 e 9,30 para as partes da quinolina e 2-naftol, respectivamente, são próximos para os valores dos compostos de origem (5,10 e 9,50) e mostra o efeito sacador de elétrons de um anel sobre o outro. Na Tabela-22, os dados do espectro para 2QN são resumidos.

Espectro-35: espectros de misturas de 2-Naftol e Quinolina em meios ácido, neutro e alcalino

O espectro da 2QN em meio ácido revela uma transição distinta centralizada em 388nm que pode ser atribuído ao anel da quinolina protonado. O grande deslocamento na absorção de comprimento de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) comparado com o quinolíneo puro ($\lambda_{\text{máx}}=310\text{nm}$) é atribuído ao efeito de estabilização pelo grupo OH vicinal do anel naftol. Este efeito é também observado no espectro de absorbância de 2QN em meio orgânico apróticos (Hexano, CH_3CN) mostrado no Espectro-8 (pág.100), porém que não aparece em solventes próticos (EtOH, MeOH, H_2O). Este efeito pode ser relacionado ao estudo de *Magata [1963]*, que observou a formação de complexo entre naftol e quinolina com banda de absorção centralizada em 335nm e sendo devida à formação de ponte de hidrogênio entre o OH do naftol e o N da quinolina (Espectro-36).

Espectro-36: formação da ligação de H⁺ na mistura de 2-naftol e quinolina

No caso da 2QN indo de soluções aquosas neutro para MeOH, EtOH, CH_3CN e Hexano a banda em $\sim 380\text{nm}$ fica evidenciada (Espectro-8). Esta transição é atribuída a ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo N (quinolina) e o -HO (naftol), que é altamente favorecido em meio orgânico não prótico. O aparecimento do pico de -OH do 2QN em campo mais baixo no RMN em solventes diferentes (CDCl_3 , Acetona- d_6 e DMSO-d_6) pode corroborar este fato.

Efeito de H^+ (ligação de próton intramolecular)

Em meio prótico como em água e em álcoois de baixo peso molecular, ligação de hidrogênio de cada grupo 2QN, N e OH com o solvente é dominante. O efeito pode ser mais explorado pelo espectro mostrado no Espectro-37. Neste experimento o efeito de EtOH no espectro de absorção de $2QNH^+$ é mostrado. Quando adiciona-se a mistura de solventes próticos (Água + EtOH) em meio ácido pode-se observar o aparecimento do fenômeno e o pico de absorção desloca-se na direção do comprimento de onda mais curto (efeito hipsocrômico) com o aumento do constante dielétrica do solvente. Nota-se que esta transição é para o 2QN protonado, que apresenta uma configuração especial entre os dois anéis aromáticos numa geometria particular onde a ligação de hidrogênio entre o átomo de nitrogênio protonado e vizinho a O-H permite a existência de uma transição tendo um valor típico ϵ de $\pi-\pi^*$. Esta transição, todavia, como será mostrado mais à frente, é atribuído para uma $n-\pi^*$. Aparentemente, o alto valor de ϵ surge da transição de um anel para o outro, decorrente de uma geometria apropriada entre os dois anéis. O elétron n do oxigênio do naftol encontra um “overlap” com orbital π^* do anel da quinolina resultando em uma transição favorável. Maiores detalhes serão discutidos à luz do modelo obtido por cálculos e por dados fotoquímicos apresentados em capítulos mais à frente.

Espectro-37: 2QN em mistura água e EtOH com H^+ , mostrando efeito hipsocrômico

5-3. TRANSFERÊNCIA INTRAMOLECULAR DE H^+ EM 2QN

A análise de fluorescência do 2-Naftol em solventes orgânicos (ex. CH_3CN , EtOH, Hexano) revela somente o espectro característico do Naftol não ocorrendo o fenômeno da transferência de prótons nestes solventes. Para 2QN em solventes orgânicos observa-se claramente observar a emissão característica do Naftolato, mostrando a ocorrência do fenômeno de transferência de H^+ intramolecular. Esta reação é devido a existência de fotoácido (Naftol) e da base (fotobase) (Quinolina) numa mesma molécula, portanto, quando em solventes orgânicos o 2QN é irradiados pela luz ocorre o estado excitado, onde o Naftol tem tendência de doar o próton e existe também um forte receptor de prótons (Quinolina) ocorrendo assim, a rápida transferência de próton.

A intensidade do espectro (ou $\phi_{F(2QN)}$) de 2QN em solventes orgânicos a temperatura ambiente é bastante reduzida porém para baixas temperaturas e/ou em matrizes vítreas $\phi_{F(2QN)}$ tem grande aumento, este fato aponta ao caráter σ da ligação, e faz com que em alta temperatura tem maior libração com liberação de energia (não radiativo), e em baixas temperaturas diminui-se esta libração e que resulta no aumento da intensidade de fluorescência.

5-4. MODELOS DE 2QN POR INDO/S-CIS

– TRANSIÇÃO DE NAFTOL (HOMO) → QUINOLINA (LUMO)

Espectro de absorção óptica

Os cálculos de INDO/S-CIS em vácuo resultaram em duas linhas de absorção em comprimento mais alto que 250nm e com forças de oscilador mais alta que 0,07 para conformero mínimo 2QN e 2QNH⁺.

Para o 2QN há uma linha de transição em 321nm (força de oscilador 0,21) com maior contribuição (CI expoente -0,7311) de uma excitação do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) para o segundo orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO+1). Há uma outra linha de absorção para 2QN em 296nm (força de oscilador 0,31), com maior contribuição (CI expoente -0,7012) de uma excitação do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO).

Para 2QNH⁺ há uma linha de transição em 396nm (força de oscilador 0,18), com maior contribuição (CI expoente -0,9176) de uma excitação do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO). Há uma outra linha de absorção em 317nm (força de oscilador 0,21), com maior contribuição (CI expoente 0,7724) de uma excitação do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o segundo orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO+1).

Análise populacional de Mülliken para ambas densidades eletrônicas do estado fundamental e excitado foi realizada e a diferença entre cálculos sobre as cargas atômicas os dois diferentes anéis para cada estado foi computado.

Para 2QN, a primeira transição (321nm, HOMO→LUMO+1) apresenta uma pequena diminuição de 0,07e (carga de elétron) no anel de naftol e uma resultante aparece com mesma carga no anel de quinolina. A segunda excitação (296nm, HOMO→LUMO) leva um pequeno aparecimento de 0,21e no anel de naftol.

Para 2QNH^+ , a primeira transição (396nm, HOMO $\rightarrow$ LUMO) apresenta uma grande diminuição de 0,82e no anel de naftol, e a segunda excitação (317, HOMO $\rightarrow$ LUMO+1) tem uma diminuição de 0,61e no anel naftol.

A excitação de HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 em torno de 320nm é claramente conservado entre os dois estados de protonação de 2QN. Para o cátion protonado 2QNH^+ há uma troca na ordem das excitações. A transição HOMO $\rightarrow$ LUMO em 396nm resulta numa grande realocização de carga entre os anéis e daqui em frente e portanto uma grande troca de dipolo.

Figura-21: representação da transição orbitalar HOMO e LUMO do 2QN

Com o cálculo teórico INDO/S-CIS, observa-se que a absorção da luz do 2QN (HOMO para o LUMO) é caracterizada pela absorção do grupo Naftol ao Quinolina. A figura-21 mostra a localização da nuvem eletrônica. Este fato explica a absorção do 2QN com característica de $n\rightarrow\pi^*$ de alta absortividade molar ($\epsilon_{2\text{QN}}^{\text{máx}}=13829\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em Hexano) (figura-22). Observa-se no Espectro-8 (vide pág.100), do 2QN em solvente prótico que a banda de absorção centrada em 380nm praticamente não aparece. Neste caso a formação de ponte de Hidrogênio com o solvente é favorecida (figura-22).

Figura-22: transição $n-\pi^*$ do 2QN

5-5. UMA POSSÍVEL MECANISMO DE FOTOQUÍMICA DE 2QN EM SOLVENTE ALCOÓLICO VIA SN_1Ar

A análise da fluorescência de 2QN em solventes alcoólicos (EtOH, MeOH), além de conter os fenômenos fotofísicos citados acima, revelou a ocorrência de reação fotoquímica comprovada por espectroscopia de RMN, CG-Massa e IV .

Em 1998, *Douhal* publicou um artigo relacionado com HPIP (conforme figura-23) a qual no estado excitado, HPIP* produzirá transferência de próton intramolecular, e ao mesmo tempo apresenta um processo rotacional

Figura-23: processo rotacional no estado excitado do HPIP

da molécula levando à separação da carga. Este fenômeno foi comprovado tanto na teoria como na prática. O 2QN apresenta também o fenômeno de rotação, observado primeiramente através do espectro de fluorescência característica do fotoproduto e do 2QN característico da luminescência e fosforescência em EP (77k). Estas observações indicam que o 2QN após a excitação, é seguido de rotação e transferência de H^+ , levando à separação das cargas e à diminuição de energia do sistema. Esta estrutura conduz à reação do tipo SN_1 (figura-24), em solventes próticos que têm o efeito da função estabilizador da estrutura com separação da carga.

Em EPA à temperatura de 77K não se observa reação fotoquímica

Figura-24: diagramas de energia potencial dos tipos de SN_2 e SN_1

(espectro-21, pág.111) porém o aumento de temperatura à 300K conduz ao pela diminuição da energia de barreira de estado de transição (figura-25). Conclui-se a reação fotoquímica do 2QN em solventes alcoólicos ocorra via SN_1Ar intramolecular.

Figura-25: indicação de diagrama energia potenciada da reação fotoquímica de 2QN em meio alcoólico

Vale lembrar associado ao mecanismo (SN_1Ar) da formação do fotoproduto, o resultado do cálculo teórico (INDO/S-CIS), onde atribuiu-se que em solvente aquoso ácido ou solvente orgânico aprótico, o 2QN apresenta banda em $\sim 380\text{nm}$ de alta absorvidade molar ($\sim 5600 \text{ M}^{-1}\text{L}^{-1}$), um caráter do $n \rightarrow \pi^*$, através do Naftol (HOMO) $\rightarrow$ Quinolina (LUMO). Através das informações de emissão da reação fotoquímica do 2QN e da caracterização do fotoproduto, pode-se conjecturar a ocorrência de três reações. A primeira parte seria a decomposição na ligação entre o naftol e a quinolina. A segunda via seria a formação de ponte etilênica, conforme proposto no esquema-33. Estas duas vias são dependentes de calor e tempo. A terceira via seria uma reação fotoquímica principal que produz um composto planarizado de alto poder emissivo (emissão no verde) e dependente somente de luz.

Esquema-33: três vias de reações possíveis do 2QN com luz em solvente alcoólico

5-6. ABSTRAÇÃO DE PRÓTON DO 2QN POR UV

O resultado e a discussão relatados anteriormente onde 2QN for irradiados com a luz deve mostrar o percurso da vida conforme o esquema-35(a), e o caminho do (b) é devido à existência ao mesmo tempo do fotoácido (N) e fotobase (Q) intramolecular do 2QN, portanto, não importando em que meio, deve ocorrer a transferência de próton intramolecular, contudo, depois da irradiação não haverá resíduo de Naftol e Quinolina relaxando pelo caminho (b).

Esquema-34: o processo de desenvolvimento do 2QN através da irradiação UV

Em relação ao caminho (c), quando realizou-se a espectrofotometria de RMN de 2QN em CDCl_3 observou-se a formação de precipitados. Foi realizado portanto o teste simples da reação fotoquímica com uma série de solventes orgânicos (DMSO, Acetona, Acetonitrila, CHCl_3 e CCl_4), e observou-se que em solventes contendo o cloro (por exemplo: CHCl_3 e CCl_4) ocorre outra reação fotoquímica. A análise por TLC mostrou que há no mínimo vários fotoprodutos. Por CG-Massa observa-se pico principal em $M=341$ ($2\text{QNCI}_2=340$), portanto, propõe-se que nesses solventes, o 2QN quando irradiado também ocorre o fenômeno da transferência de elétrons conforme (c) e produz o fotoproduto dicloro-2QN.

5-7. COMPARAÇÃO ENTRE 2QN, 2QNCH₃⁺ E 2QNCH₂⁺

Além dos estudos do 2QN, foram sintetizados dois derivados do 2QN, o 2QNCH₂⁺T⁻ e o 2QNCH₃⁺T⁻ para auxiliar os estudos. O 2QNCH₂⁺ é um 2QN ligado por -CH₂- entre Nitrogênio e Oxigênio próximo da molécula planar. Este já perdeu o próton do -OH e par de elétrons livre do nitrogênio. A análise de fluorescência mostra uma forte de emissão centrada em 530nm, este fato indica que esta molécula apresenta extensa conjugação.

Por outro lado, o 2QNCH₃⁺T⁻ pode ser observado que o N tem uma ligação -CH₃ a mais, e próton do -OH ainda existe (comprovado por RMN) (Espectro-58 pág.181). Deve haver fortes impedimentos entre os dois anéis gerando uma estrutura ortogonal.

Figura-26: duas conformações do 2QNCH₃⁺ em meios ácido e básico

O 2QNCH₃⁺ apresenta equilíbrio ácido-base (Espectro-25 pág.116) que é função somente do grupo naftol. Deve-se notar que em meio alcalino uma forma possível do 2QNCH₃⁺ é aquela onde ocorre a neutralização de cargas (figura-26). O espectro de emissão de fluorescência está centrado em $\lambda_{\text{máx}} \sim 510\text{nm}$ sendo o rendimento quântico bastante reduzido (Espectro-38).

Espectro-38: Espectro de emissão de fluorescência do $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ em alcalino

No espectro-39 os espectros de emissão de fluorescência do 2QN e $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ em estado sólido estão apresentados. Observa-se no espectro do 2QN a presença de bandas características dos naftolato e quinolínio nos $\lambda_{\text{máx}}$ de 417nm e 465nm. A banda com máximo no comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ 680nm é atribuída a transferência de H^+ a partir do estado tripleto. No $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ não pode ocorrer transferência intramolecular de próton, a banda com máximo em 547nm é atribuída à emissão do sólido $2\text{QNCH}_3^+\text{I}^-$ comparável àquela do espectro-38.

Espectro-39: Espectros de emissão de fluorescência dos 2QN e 2QNCH₃⁺I⁻ em estado sólido sem e com correção de branco
 ---- de 2QN sem correção, ---- de 2QN com correção;
 ---- de 2QNCH₃⁺I⁻ sem correção, ---- de 2QNCH₃⁺I⁻ com correção.

5-8. ATRIBUIÇÃO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (δ_{RMN}) DO FOTOPRODUTO

Para atribuição dos carbonos quaternários do fotoproduto, a comparação direta com o 2QN (como feita para H's e outros carbonos) não é factível pois a estrutura do fotoproduto é significativamente distinto em termos de C quaternário. Desta forma empregou-se a regra apresentada à Tabela-23 para fazer as atribuições integrantes da Tabela-24.

Tabela-23: A regra de deslocamentos químicos dos átomos de carbono de benzenos monossustituíntes

(ppm a partir do benzeno em 128,5 ppm;
+, para campo baixo; -, para campo alto)

Substituinte	C1 (ponte de ligação)	C2	C3	C4
-OH	+26,6	-12,7	+1,6	-7,3
-OC ₆ H ₅	+29,0	-9,4	+1,6	-5,3

Primeiramente, sabe-se que a fotorreação está relacionada ao naftol, e portanto deve implicar em alguma mudanças para os C₁, C₁₃ e C₁₄ (C₁=119,6_{2QN}ppm→133,1_{fotoprduto}ppm, C₁₃=157,5_{2QN}ppm→179,5_{fotoproduto}ppm e C₁₄=114,39_{2QN}ppm→124,39_{fotoprduto}ppm) (Tabela-24), ou seja esta mudança é devida a troca de -OH (2QN) para -O-Φ (fotoproduto). Note que pela regra C₁ tem 3,3ppm a mais e C₁₃ tem 2,2ppm a mais (Tabela-23).

As atribuições feitas na Tabela-23 estão de acordo à estrutura do fotoproduto estrutura pode-se observar que C₁₄-C₁₃-O-C₇-C₁₇ é uma estrutura tipo furano (figura-27) e apresenta deslocamentos próximos aos descritos [Silverstein, 1994(pág.228)].

Figura-27: os valores de ¹³C RMN do derivado furano

2QN (ppm)	Fotoproducto
-----------	--------------

The chemical structure represents a photoproduct, specifically a complex polycyclic aromatic hydrocarbon. It features a central benzene ring fused to a pyridine ring, which is further fused to a five-membered ring containing an oxygen atom. The structure is highly symmetrical and includes several hydrogen atoms. The atoms are numbered 1 through 19, with some numbers appearing in red and others in blue. The overall structure is a complex polycyclic aromatic system.

6-CONCLUSÃO

- A. Os cromóforos quinolina e 2-naftol comportam-se independentemente em solventes próticos. Apresenta $pK_{a1}=4,55$ e $pK_{a2}=9,30$. Em meio ácido e solventes apróticos aparece uma transição centrada em $\sim 380\text{nm}$ devida ao acoplamento dos anéis via ponte de hidrogênio.
- B. A banda de absorção no comprimento de onda $\sim 380\text{nm}$ do 2QN, apesar do alto valor de coeficiente de absorção molar (ϵ) ($\epsilon=13820\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em Hexano) é devida a transição de $n-\pi^*$. Confirmada pelo efeito hipsocrômico de solventes e, ainda, por os cálculos teóricos de INDO/S-CIS. Os rendimentos de emissão de fluorescência são bastante reduzidos, e os de fosforescência são cerca de 10% daquele da Benzofenona ($\phi_{\text{phosp}}=1$).
- C. Ocorre transferência de H^+ intramolecular em meio orgânico e sugere-se a transferência de H^+ intra- e/ou intermolecular em estado sólido.
- D. Em solventes alcoólicos (EtOH e MeOH) ocorre reação fotoquímica. O fotoproduto formado é um derivado tipo furano pelo ataque do O o grupo quinolínico via SN_1Ar .

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agmon**, N.; Rettig, W.; Groth, C. (2002) "Electronic Determinants of Photoacidity in Cyanonaphthols", *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1089-1096.
- Akyüz**, S.; Özel, A.E.; Büyükmurat, Y. (2001) "Infraed-spectra and normal-coordinate analysis of quinoline and quinoline complexes", *J. Mol. Structure*, 565-566, 455-462.
- Albert**, A.; Goldacre, R.J.; Philips, J. (1948) *J. Chem. Soc.*, 2240.
- Atkins**, P.W. (1994) "*Physical Chemistry*", Oxford University Press, 5th ed., Oxford.
- Baba**, H. & Suzuki, S. (1961) *J. Chem. Phys.*, 35, 1118.
- Baciocchi**, E. & Illuminati, G. (1957) *Gazz. Chim. Ital.*, 87, 981.
- Bader**, M.M.; Hamada, T.; Kakuta, A. (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6475.
- Badr**, M.Z.A. & Alv. M.M. (1972) "Molecular Rearrangements-II The Pyrolysis of Benzyl- β -Naphthyl Ether", *Tetrahedron*, Vol.28, 3401-3406
- Ballard**, R.E. & Edwards, J.W. (1964) *J. Chem. Soc.*, 1964, 4868.
- Baltrp**, J.A. & Coyle, J.D. (1978) "*Principles of Photochemistry*", John Wiley and Sons, Chichester, Great Britain.
- Barbara**, P.F.; Walsh, P.K.; Brus, L.E. (1989) *J. Phys. Chem.*, 93, 29.
- Barbiéri**, R.S. (1991) *Química Nova*, 14(3), 212-215.
- Bardez**, A.; Monnier, E.; Valeur, B. (1985) *J. Phys. Chem.*, 89, 5031.
- Bardez**, A.; Boutin, P.; Valeur, B. (1992) *Chem. Phys. Lett.*, 191, 142.
- Bell**, R.P. (1973) "*The proton in chemistry*", 2nd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York.

- Braude, E.A. (1951)** “*Chemistry of Carbon Compounds*”, edited by Rodd, Elsevier Publishing Co.. Amsterdam, Holland, I, pt. A. Chap.7, pp.71.
- Brown, H.C. & Weissman, P.M. (1966)** *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1464.
- Brochsztain, S. (1995)** A tese “New bimane derivatives and their use as platforms for ‘V stacking’ a new concept in the design of conducting organic materials”, parte B, pp.228-244.
- Budac, D. & Wan, P. (1992)** *J. Org. Chem.*, 57, 887.
- Carvert, J.G. & Pitts, J.N. (1966)** “*PhotoChemistry*”, John Wiley & Sons, Inc. 2nd ed.
- Carlson, G.L.; Fateley, W.G.; Manocha, A.S.; Bentley, F.F. (1972)** *J. Phys. Chem.*, Vol.76, No.11, pp.1553-1557.
- Carlson, G.L. & Fateley, W.G. (1973)** *J. Phys. Chem.*, Vol.77, No.9, pp.1157-1163.
- Chou, P.T.; Martinez, M.L.; Cooper, W.C. (1992)** “A novel excited-state intramolecular proton transfer molecule, 10-hydroxybenzo[*h*]quinoline”, *Chem. Phys. Lett.*, 193, 151-154.
- Chou, P.T. & Wei, C.Y. (1996)** “Photophysics of 10-Hydroxybenzo[*h*]quinoline in Aqueous Solution”, *J. Phys. Chem.*, 100, 17059-17066.
- Chou, P.T.; Chen, Y.C.; Yu, W.S.; Chou, Y.H.; Wei, C.Y.; Cheng, Y.M. (2001)** “Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 10-Hydroxybenzo[*h*]-quinoline”, *J. Phys. Chem. A.*, 105, 1731-1740.
- Cohen, A.O. & Marcus, R.A. (1968)** *J. Phys. Chem.*, 72, 4249.
- Costela, A.; Muñoz, J.M.; Douhal, A.; Figuera, J.M.; Acuña, A.U.; (1989)** *Appl. Phys. B*, B49, 545.

- Dauben**, W.G., Gerdes J.M., Look G.C. (1986) *J. Org. Chem.*, Vol.51, 4964-4970.
- Donaldson**, C.W. & Joullié, M.M. (1967) "Transmission of Substituent Effects in Quinoline", *J. Org. Chem.*, Vol. 33, N°. 4, 1504-1506
- Douhal**, A.. (1998) "The Involvement of Rotational Processes in the Intramolecular Proton-Transfer Cycle", *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.*, Vol. 102, N°. 3, 448-451
- Eigen**, M. (1964) "Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 1-72.
- Eigen**, M.; Kruse, W.; Maass, G.; DeMeyer, L. (1964) "Rate constants of protolytic reactions in aqueous solution", *Prog. React. Kinect.*, 2, 285-318.
- Ewing**, G.W. & Steck E.A. (1946) "Absorption Spectra of Heterocyclic Compounds. I. Quinolinols and Isoquinolinols", *J. AM. SOC. CHEM.*, 68, 2181-2187.
- Formosinho**, S.J. & Arnaut, L.G. (1993) *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 75, 1-20.
- Formosinho**, S.J. & Arnaut, L.G. (1993) *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 75, 21-48.
- Förster**, T. (1949) *Z. Naturwissen.*, 36, 186.
- Förster**, T. (1950) "Elektrolytische Dissoziation Angeregter Moleküle", *Z. Electrochem.*, 54, 42-46.
- Frisch**, M.J. (1998) *Gaussian 98 Rev. A.9*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, USA.

- Furman, N.H. (1962)** “*Scott’s Standard methods of Chemical Analysis*,” 6th ed, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N. J., Vol.I, p1011.
- Goldman, M. & Wehry, E.L. (1970)** “Environmental Effects upon Fluorescence”, *Analytical Chemistry*, Vol. 42, N^o.11, 1178-1185.
- Granucci, G.; Hynes, J.T.; Millié, P.; Tran-Thi, T.H. (2000)** *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12243.
- Gutman, M. & Huppert, D (1979)** *J. Biochem. Biophys. Methods*, 1, 9.
- Gutman, M. & Huppert, D (1981)** *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3709.
- Gutman, M.; Nachliel, E.; Huppert, D (1982)** *Eur. V. Biochem.*, 125, 175.
- Gutman, M. (1984)** “The pH jump: probing of macromolecules and solutions by a laser-induced, ultrashort proton pulse – Theory and applications in biochemistry”, *Methods Biochem. Anal.*, 30, 1-103.
- Gutman, M.; Nachliel, E.; Gershon, E. (1985)** *Biochemistry*, 24, 2937-2941.
- Gutman, M. & Nachiel, E. (1985)** “Kinetic analysis of protonation of a specific sit on a buffered surface of a macromolecular body”, *Biochemistry*, 24, 2941-2946.
- Gutman, M. (1986)** “Application of the laser-induced protein pulse for measuring the protonation rate constants of specific sites on proteins and membrane”, *Methods Enzymol.*, 127, 522-538.
- Gutman, M.; Nachiel, E.; Moshiaich, S. (1989)** “Dynamics of proton diffusion within the hydration layer of phospholipid membrane”, *Biochemistry*, 28, 2936-2940.
- Gutman, M. & Nachiel, E. (1990)** “The dynamic aspects of proton transfer processes”, *Biochim. Biophys. Acta*, 1015, 391-414.

- Gutman, M. & Nachiel, E. (1995)** “The dynamics of proton exchange between bulk and surface groups”, *Biochim. Biophys. Acta*, 1231, 123-138.
- Hansen, J.E.; Pines, E.; Fleming G.R. (1992)** *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6904.
- Haylock, J.C.; Mason, S.F.; Smith, B.E. (1963)** *J. Chem. Soc.*, 4897.
- Hearn, J. M.; Morton, R. A.; Simpson, J. C. E. (1951)** *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.19, 3318-3329.
- Huppert, D. & Kolodney, E. (1981)** “Picosecond proton transfer studies in water-alcohols solutions”, *Chem. Phys.*, 63, 401-410.
- Huppert, D.; Gutman, M.; Kaufmann, K.J. (1981)** “Laser studies of proton transfer”, *Adv. Chem. Phys.*, 47, 643-679.
- Huppert, D. & Kolodney, E. (1981)** “Picosecond proton transfer studies in water-alcohols solutions”, *Chem. Phys.*, 63, 401-410.
- Huppert, D.; Kolodney, E.; Gutman, M.; Nachliel, E. (1982)** “Effect of water activity on the rate of proton dissociation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6949-6953.
- Huppert, D.; Tolbert, L.M.; Linares-Samaniego, S. (1997)** *J. Phys. Chem. A*, 101, 4602.
- Ilichev, Y.V.; Solntsev, K.M.; Demyashkevich, A.B. (1992)** *Chem. Phys. Lett.*, 193, 128.
- Illuminati, G. & Marino, G. (1958)** *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1421.
- Illuminati, G. & Marino, G. (1963)** *Tetrahedron*, 19, 345.
- Ingham, K.C.; Abu-Elgheit, M.; El-Bayoumi, M.A. (1971)** *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5023.

Ireland, J.F. & Wyatt, P.A.H. (1976) “Electronic Spectra of Tropolone In a Supersonic Free Jet. Proton Tunneling In the S₁ State”, *J. Phys. Chem.*, 87, 4401-4405.

Itoh, M.; Adachi, T.; Tokumura, K. (1983) *J. Am. Chem. Soc.*, 105(14), 4828.

Itoh, M.; Tomloka, Y.; Mikaml, N. (1983) “Acid-base properties of electronically excited states of organic molecules”, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 12, 131-221.

Jackson, G. & Porter, G. (1961) *Proc. R. Soc. London A*, 260, 13.

Jenny, W. (1954) “Über eine einfache Merocyanine aus enolisierbaren 1,3-Diketonen”, *Helv. Chim. Acta.*, 23(61/62), 539-554.

Jones, (1945) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, 2127.

Kasha, M.; Chou, P.; McMorow, T.; Aartsma, J. (1984) “The Proton-Transfer Laser. Gain Spectrum and Amplification of Spontaneous Emission of 3-Hydroxyflavone”, *J. Phys. Chem.*, 88, 4596-4599.

Kasha, M. (1986) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82, 2379.

Kasha, M.; Heldt, J.; Gormin, D. (1989) *Chem. Phys.*, 136, 321.

Katzung, B.G. (1989) “*Basic and clinical pharmacology*”, Appleton and Lange, Prentice-Hall, Lebanon.

Kimura, K. & Tsubomura, H. (1966) *Mol. Phys.*, 11, 349.

Knight, S.B.; Wallick, R.H.; Bowen, J. (1954) “The Ultraviolet Absorption Spectra and Dissociation Constants of the Monobromoquinolines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3780-3783.

Knoche, W. (1973) “*Techniques in Chemistry*”, 7(2), Willey, New York.

- Koizumi, M.; Kikuchi, K.; Watarai, H. (1973) "Interaction between Excited β -Naphthol and Pyridine. Hydrogen-bond Formation in S* and H-Transfer Reaction in T", *Bulletim Chem. Soc. Japan*, 46, 749-754.
- Köhler, G.; Park, H-R.; Mayer, B.; Wolschann, P. (1994) "excited-State Proton transfer of 2-Naphthol Inclusion Complexes with Cyclodextrins", *J. Phys. Chem.*, 98, 6158-6166.
- Kolthoff, I.M. & Sandell, E.B. (1956) "*Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*" 3rd ed, The Macmillan Co., New York, N. Y., p321.
- Konijnenberg, J.; Ekelmans, G.B.; Huizer, A.H.; Varma, C.A.G.O. (1989) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 85, 39.
- Kresge, A.J. (1973) *Chem. Soc. Rev.*, 2, 475.
- Kurt, R. (1993) *Synthesis*, 735.
- Lakowicz, J.R. (1983) "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", Plenum Press, New York.
- Lehninger, A.L. (1976) *Bioquímica*, Edgard Blücher LTDA, São Paulo.
- McMorrow, D. & Kasha, M. (1984) *J. Phys. Chem.*, 88, 2235.
- Marcus, R.A. (1975) *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 10, 60.
- Martyunov, I.U.; Uzhinov, B.M.; Kuz'min, M.G. (1977) *Khim. Vys. Energ.*, 11, 50.
- Mason, S.F.; Philp, J.; Smith, S.E. (1968) *J. Chem. Soc.*, A, 3051.
- Mataga, N.; Torihashi, Y.; Kaifu, Y. (1962) *Z. Phys. Chem. N. F.*, 34, 377.
- Mataga, N.; Kaifu, Y. (1962) *J. Chem. Phys.*, 36, 2804.
- Mataga, N.; Kaifu, Y. (1963) *Mol. Phys.*, 7, 137.

- Mataga, N.; Kawasaki, Y.; Torihashi, Y. (1964)** *Theoret. Chim. Acta*, 2, 168.
- Miller, W.K.; Knight, S.B.; Roe, A. (1950)** *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4763.
- Mitchell, T.N. (1992)** *Synthesis*, 803.
- Miwa, T. & Koizumi, M. (1963)** *Bulletim Chem. Soc. Japan*, 36, 1619.
- Mulliken, R.S. (1939)** *J. Chem. Phys.*, 7, 20.
- Naarman, H. & Strohriegl, P. (1992)** “Handbook of Polymer Synthesis”, Part B, H.R. Kricheldorf (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1353-1435.
- Nachilel, E.; Ophir, Z; Gutman, M. (1987)** *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1342-1345.
- Nagakura, S. & Gouterman, M (1957)** *J. Chem. Phys.*, 26, 881.
- Nalwa, H.S. (1997)** “Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.I”, John Wiley & Sons Ltd.
- Nardelli, M. (1995)** *J. Appl. Cryst.*, 28, 659.
- Nowakowaka, M.; White, B.; Vagt, S.; Guillet, J.E. (1992)** *J. Pol. Sci. Pol. Chem. Edition*, 30, 271-277.
- Opie J.W. & Lee Irvin Smith (1955)** *Org. Synth. Vol.3* , 56-58.
- Paradies, H.H. (1986)** *J. Phys. Chem.*, 90, 5956-5959.
- Parker, C.A. (1968)** “*Photoluminescence of Solutions*”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Pfister, G. & Griffith, C. (1978)** *Phys. Ver. Lett.*, 40, 659.
- Pines, E. & Huppert, D. (1983)** “pH jump: a relaxational approach”, *J. Phys. Chem.*, 87, 4471-4478.

- Pines, E.; Huppert, D.; Gutman, M.; Nachliel, E; Fishman, M. (1985)** *J. Phys. Chem.*, 90, 6366-6370.
- Pines, E. & Huppert, D. (1986)** “Geminate recombination proton-transfer reactions”, *Chem. Phys. Lett.*, 126(1), 88-91.
- Pines, E.; Huppert, D.; Agmon, N. (1988)** “Geminate recombination in excited-state transfer reactions: numerical solution of the Debye-Smoluchowski equation with backreaction and comparison with experimental results”, *J. Chem. Phys.*, 88(9), 5620-5630.
- Politi, M.J. & Chaimovich, H. (1986)** *J. Phys. Chem.*, 90, 282.
- Popovych, O. & Rogers, L.B. (1959)** *Spectrochim. Acta*, 15, 584.
- Rao, M. & Berne, J.B. (1981)** “Molecular dynamic simulation of the structure of water in the vicinity of a solvated ion”, *J. Phys. Chem.*, 85, 1498-1505.
- Rây, J.N.; Ahluwalia, G.S.; Kochnar, B.D. (1933)** “Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria”, *J. für Prakt. Chem.*, 136, 117-119.
- Reuter, N.; Loos, M.; Monard, G.; Cartier, A.; Maigret, B.; Rivail, J.L. (1997)** *Mol. Engineering*, 7, 349-365.
- Ridley, J.E. & Zerner, M.C. (1973)** *Theor. Chim. Acta*, 32, 111.
- Rinaldi, D.;Hoggan, P.E.; Cartier, A.; Baka, K.; Monard, G.; Loos, M.; Mokrane, A.; Dillet, V.; Thery; V. (1989)** *GEOMOSP: Semi-Empirical Computational Package (2001)*, based on Rinaldi, D.; Hoggan, P.E. and Cartier, A.; *QCPE Bull.*
- Rohatgi-Mukherjee, K.K. (1978)** “*Fundamentals of Photochemistry*”, Wiley Eastern, New Delhi.

- Rossetti, R. & Brus, L.E. (1980)** “Proton tunneling dynamics and na isotopically dependent equilibrium geometry in the lowest excited π - π^* singlet state of tropolone”, *J. Chem. Phys.*, 73(4), 1546-1550.
- Schneider, F. W.; Chao, S. C.; Tretzel, J. (1979)** “Excited State Adduct Formation between Excited Substituted Quinolinium Cations and Specific Inorganic Anions”, *Journal Am. Chem. Soc.*, 101, 134-139.
- Schulman, S. G. (1971)** *Rev. Anal. Chem.*, 1, 85.
- Schulman, S.G.; Tidwell, P.T.; Cetorelli, J.J.; Winefordner, J.D. (1971)** *Journal Am. Chem. Soc.*, 93, 3179.
- Schulman, S.G. (1973)** *Spectrosc. Lett.*, 6, 197.
- Schulman, S.G. (1977)** “*Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*”, Pergamom Press, New York.
- Schulman, S. & Fernando, Q. (1968)** “Excited State Prototropic Equilibria of Some Quinilins”, *Tetrahedron*, 24, 1777-1783.
- SDBS(web) = <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html> (2002)**
- Sevferth, D. & Stone F.G.A. (1957)** *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.79, 515.
- Shapiro B.L. & Mohrmann L.E. (1977)** *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.6, No.3.
- Sheldrick, G.M. (1990)** “*SHELXS86 Program for the solution of crystal structures*”, Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997)** “*SHELXL97 Program for the refinement of crystal structures*”, Univ. of Gottingen, Germany.
- Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. (1994)** “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, John Wiley & Sons, Inc.

- Smith, T.P.; Zaklika, K.A.; Thakur, K.; Barbara, P.F. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4035.
- Solntsev, K.M.; Il'ichev, Y.V.; Demyashkevich, A.B.; Kuzmin, M.G. (1994) "Excited-state, proton-transfer reactions of substituted naphthols in micelles. Comparative study of reactions of 2-naphthol and its longchain alkyl derivatives in micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 78, 39-48.
- Solntsev, K.M. & Huppert, D. (1998) "Solvatochromism of β -Naphthol", *J. Phys. Chem. A*, 102, 9599-9606.
- Soroka, K.; Vithanage, R.S.; Phillips, D.A.; Walker, B.; Dasgupta, P.K. (1987) *Anal. Chem.*, 59, 629.
- Strehlow, H.; Wagner, I.; Kalarickal, S. (1984) *J. Phys. Chem.*, 88, 5296-5300.
- Stryer, L. (1966) *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5708.
- Thistlethwaite, P.J. & Corkill, P.J. (1982) *J. Chem. Phys. Lett.*, 85, 317.
- Tocanne, J.F. & Teissié (1990) *J. Biochim. Biophys. Acta.*, 1031, 111-142.
- Tolbert, L.M. & Nesselroth, S.M. (1991) "Proton Transfer in the Inter vs Intramolecular Quenching of Naphthol Fluorescence by Amines", *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 10331-10336.
- Tolbert, L.M. & Haubrich, J.E. (1990) *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8163.
- Tolbert, L. M.; Harvey, L. C.; Lum, R. C. (1993) *J. Phys. Chem.*, Vol.97, 13335-13340.
- Tolbert, L.M. & Haubrich, J.E. (1994) *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10593.

- Tolbert, L.M. & Linares-Samaniego, S. (1996)** “A Proton-Transfer Probe of a Polymer-Water Interface. 2-Naphthol-Labeled Poly(isopropyl) acrylamide”, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9974-9979.
- Tolbert, L.M. & Solntsev, K.M. (2002)** “Excited-State Proton Transfer: From Constrained Systems to “Super” Photoacids to Superfast Proton Transfer”, *Acc. Chem. Res.*, 35, 19-27.
- Ulman A. (1991)** “*An Introduction to UltraThin Organic Films*”, Academic Press: San Diego.
- Varma, C.A.G.O.; Konijnenberg, J.; Ekelmans, G.B.; Huizer, A.H. (1989)** “Mechanism and Solvent Dependence of Solvent-catalysed Pseudo-intramolecular Proton Transfer of 7-Hydroxyquinoline in the First Electronically Excited Singlet State and in the Ground State of its Tautomer”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 85(1), 39-51.
- Wan, P.; Culshaw, S.; Yates, K. (1982)** *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2509.
- Warshel, A. (1982)** “Dynamics of reactions in polar solvents. Semiclassical trajectory studies of electron transfer and proton transfer reactions”, *J. Phys. Chem.*, 86, 2218-2224.
- Wayne, C.E. & Wayne, R.P. (1996)** “*Photochemistry*”, Oxford University Press Inc., New York.
- Webb, S.P.; Philips, L.^a; Yeh, S.W.; Tolbert, L.M.; Clark, J.H. (1986)** *J. Phys. Chem.*, 90, 154.
- Weber, K. (1931)** “Über die enge Beziehung der Fluoreszenzauslöschung zur Hemmung photochemischer Reaktionen”, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, *B15*, 18-44
- Weller, A. (1952)** *Z. Elektrochem*, 56, 662.
- Weller, A. (1955)** *Z. Phys. Chem. N. F.*, 3, 238.

Weller, A. (1957) *Z. Elektrochem*, 64, 55.

Weller, A. (1958) *Z. Phys. Chem. N. F.*, 17, 224.

Weller, A. (1959) *Discussions Faraday Soc.*, 27, 28.

Weller, A. (1961) "Fast reactions of excited molecules", *Prog. Reaction Kinect.*, 1, 189-214.

Weller, A.; Beens, H.; Grellmann, K.H.; Gurr, M. (1965) *Discuss. Faraday Soc.*, 39, 186.

Zsolnai, L. (1995) "ZORTEP. Na interactive Molecular Graphics Program.", Univ. of Heidelberg, Germany.

8-ANEXOS

SDBS-¹H NMR SDBS No. 2555HSP-40-229

C₁₀H₈O

2-naphthol

399.65 MHz

20.1 mg : 0.5 ml CDCl₃

Assign.	Shift (ppm)
A	7.75
B	7.74
C	7.655
D	7.417
E	7.321
F	7.122
G	7.089
J	5.19

J (F, G) = 2.6 Hz. J (B, G) = 8.6 Hz.

SDBS No. 2555HSP-40-229

Espectro-40: espectro de RMN de ¹H do 2-Naftol em CDCl₃

SDBS-¹³C NMR SDBS No. 2555CDS-04-077
 $C_{10}H_8O$
2-naphthol

25.16 MHz
 saturated in $CDCl_3$

ppm	Int.	Assign.
153.22	593	1
134.58	407	2
129.87	827	3
128.98	426	4
127.77	846	5
126.54	1000	6
126.39	963	7
123.66	951	8
117.72	889	9
109.57	815	10

SDBS No. 2555CDS-04-077

Espectro-41: espectro de RMN de ¹³C do 2-Naftol em $CDCl_3$

Espectro-42: espectro de Infravermelho do 2-Naftol em CCl₄

Espectro-43: espectro de Infravermelho do 2-Naftol em fase sólida com KBr

SDBS-Mass

MS-NW-1515

SDBS NO. 2555

2-NAPHTHOL

C₁₀H₈O

(Mass of molecular ion: 144)

27.0	1	76.0	1
38.0	2	77.0	1
39.0	6	86.0	2
50.0	4	87.0	3
51.0	4	88.0	2
53.0	1	89.0	10
57.0	1	90.0	1
57.5	2	113.0	2
58.0	1	114.0	3
61.0	1	115.0	70
62.0	5	116.0	24
63.0	11	117.0	1
64.0	2	126.0	1
65.0	4	143.0	1
72.0	3	144.0	100
74.0	3	145.0	10
75.0	2

MS-NW-1515 SDBS NO. 2555

Espectro-44: espectro de Massa do 2-Naftol

Espectro-45: a emissão de fluorescência de (1) 2-naftol em meio alcalino e (2) 2-naftolato em meio ácido

SDBS-¹H NMR SDBS No. 804HSP-40-216
 C_9H_7N
Quinoline

399.65 MHz
 21.1 mg : 0.5 ml $CDCl_3$

Assign.	Shift (ppm)
A	8.923
B	8.153
C	8.123
D	7.816
E	7.721
F	7.548
G	7.394

ASSIGNED BY H-H, C-H COSY.

SDBS No. 804HSP-40-216

Espectro-46: espectro de RMN de ¹H do Quinolina em $CDCl_3$

SDBS- ^{13}C NMR SDBS No. 804CDS-00-323
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$
quinoline

25.16 MHz
16.0 % in CDCl_3

ppm	Int.	Assign.
150.26	398	9
148.24	189	8
135.90	592	7
129.35	1000	6
		5
128.22	164	4
127.72	587	3
126.43	632	2
120.95	428	1

SDBS No. 804CDS-00-323

Espectro-47: espectro de RMN de ^{13}C do Quinolina em CDCl_3

Espectro-48: espectro de Infravermelho do Quinolina em CCl₄

SDBS-Mass

MS-NW-8684 SDBS NO. 804
 QUINOLINE
 C₉H₇N (Mass of molecular ion: 129)

39.0	1
50.0	5
51.0	10
52.0	2
62.0	1
63.0	2
64.0	1
64.5	3
74.0	2
75.0	4
76.0	7
77.0	2
78.0	2
101.0	5
102.0	21
103.0	6
128.0	17
129.0	100
130.0	10

MS-NW-8684 SDBS NO. 804

Espectro-49: espectro de Massa do Quinolina

**Espectro-50: (1) a emissão fluorescência da quinolina em meio alcalino
(2) a emissão de fluorescência da quinolina em meio ácido**

Espectro-51: espectro de RMN de ^1H do OAB

CHIEN CHIEN-05 (TEMPO DE AQUISIÇÃO: 4H 4MIN.) 06/08/97

Espectro-52: espectro de RMN de ^{13}C do OAB

Espectro-53: espectro de RMN de ^1H do 2QN em Acetona- d_6

**Espectro-54: (a) espectro de RMN de ^{13}C do 2QN
(b) uma ampliação da região 123-133ppm**

Espectro-55: espectro de RMN de Dept do 2QN mostrando 12 picos

Espectro-56: espectro de RMN de COSY do 2QN

Espectro-57: espectro de RMN de Hetcor do 2QN

Espectro-58: espectro de RMN de ¹H do 2QNCH₃⁺I⁻ em CDCl₃

Espectro-59: espectro de RMN ¹H do 2QNCH₂⁺I⁻ em CDCl₃

**Espectro-60: (a) espectro de RMN de ^{13}C do fotoproduto
(b) uma ampliação da região 116-144ppm**

Espectro-61: espectro de RMN de COSY do fotoproduto

Espectro-62: espectro de RMN de Hetcor do fotoproduto

Scan # : 301
Mass Peak #: 453 Ref. Time: 3.000
Base Peak : 269.15 (11855155)

Espectro-63: espectro de Massa do fotoproducto

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Espectro-64: espectro de RMN de ^1H do PANE em CDCl_3

Espectro-65: (b) espectro de RMN ^1H do produto após reação para preparação do PAN
(a) uma ampliação da região aromática mostrando 6 H

Espectro-66: espectro de RMN ^1H do PQNE em CDCl_3

Espectro-67: espectro de RMN de ^1H do 6-bromo-1-acetato-2-naftol (BrAN) em CDCl_3

Espectro-68: espectro de RMN de ^1H do composto (6) em CDCl_3

(CH3-CH2-CH2-CH2)3-Sn-CH=CH2
 Pulse Sequence: s2pul
 Solvent: CDCl3
 Ambient Temperature
 TPCSA-308 "novel"
 PULSE SEQUENCE
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 45.0 degree
 Acq. time 3.734 sec
 Width 4597.0 Hz
 32 repetitions
 OBSERVE H1 299.9468517 MHz
 DATA PROCESSING
 FT ALSO 2PCSA
 Total time 2 min, 41 sec

Espectro-69: espectro de RMN ^1H do tributilestanho de etila em CDCl_3

Espectro-70: espectro de RMN de ¹H do Br-OAB em CDCl₃

Espectro-71: espectro de Massa do Br-OAB

Espectro-72: espectro de RMN de ^1H do Br-2QN em CDCl_3

**Espectro-73: (a) um pico em CG-Massa
(b) espectro de Massa do Br-2QN**