

Adriana Demmer da Silva Schramm

**SÍNTESE DE DISPOSITIVOS MOLECULARES E  
SUPRAMOLECULARES CROMOGÊNICOS PARA A  
APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE DETECÇÃO DE ANALITOS  
ANIÔNICOS EM MEIO ORGÂNICO E AQUOSO**

Tese submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei  
Gageiro Machado

Florianópolis  
2017

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

Schramm, Adriana Demmer da Silva  
Síntese de dispositivos moleculares e  
supramoleculares cromogênicos para aplicação em  
sistemas de detecção de analitos aniônicos em meio  
orgânico e aquoso / Adriana Demmer da Silva Schramm  
; orientador, Vanderlei Gageiro Machado - SC, 2017.  
221 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Quimiossensores. 3.  
Quimiossimetres. 4. Detecção de ânions. I. Machado,  
Vanderlei Gageiro . II. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química.  
III. Título.

Adriana Demmer da Silva Schramm

**SÍNTESE DE DISPOSITIVOS MOLECULARES E SUPRAMOLECULARES  
CROMOGENICOS PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE DETECÇÃO DE  
ANALITOS ANIÔNICOS EM MEIO ORGÂNICO E AQUOSO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutora e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 04 de abril de 2017.


  
Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.  
Coordenador do Curso

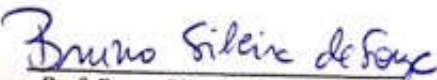
**Banca Examinadora:**

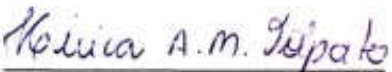
  
Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.  
Orientador

  
Prof. Maysa Furlan, Dra.  
Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho - UNESP/Araraquara

  
Prof. Iêda Maria Begnini, Dra.  
Universidade Regional de Blumenau

  
Prof. Fábio Zazyki Galetto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

  
Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

  
Prof. Hérica A. M. Volpato, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Dom da Vida, determinação e força em todos os momentos;

Ao meu marido Douglas, pelo companheirismo, paciência, apoio e incentivo sempre;

Aos meus pais, Sérgio e Viviani e meus irmãos Vicente, Murilo e Rodrigo por todo apoio e conforto;

A toda minha família que sempre me incentivou, especialmente aos meus primos de coração Mônica e André;

Ao meu orientador Vanderlei Gageiro Machado pela orientação, atenção, dedicação e oportunidade de trabalho;

Aos meus colegas e amigos de laboratório pela amizade e troca de conhecimentos: Juliana Dreyer, Vanderléia, Alexandra, Juliana Santos, Carlos, Leandro, Jonatan, Eduardo, Renata, Letícia, Samira; e especialmente ao Celso e à Rafaela por toda amizade e também colaboração na execução deste trabalho;

Aos colegas e professores do Laboratório de Catálise Biomimética (Lacbio), Laboratório de Metodologia e Síntese Orgânica (MESOLab) e Laboratório de Síntese de Derivados de Selênio e Telúrio (LabSelen) pela parceria;

Ao Departamento de Química, aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, e aos funcionários, entre eles Graça e Jadir, por todo o auxílio;

À Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME), em especial à Elis Amaral Rosa pelo auxílio nas análises por espectrometria de massas;

Ao professor Adailton Bortoluzzi e à técnica Renata Heying pelas análises de raios X;

Aos funcionários da Central de Análises, pela realização das análises;

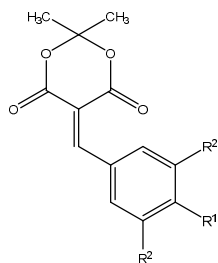
A CAPES pelo auxílio financeiro e à UFSC pela estrutura disponibilizada.

“As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas; elas sabem fazer o melhor das oportunidades que aparecem em seus caminhos.” (Clarice Lispector)

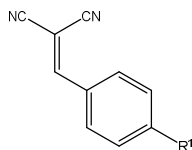
## RESUMO

Cinco derivados do ácido de Meldrum (**1a-4a** e **5**) foram sintetizados e caracterizados. Os fenóis foram usados numa estratégia ácido-base para a detecção colorimétrica de espécies aniônicas. Três compostos da série são incolores em acetonitrila, mas suas soluções se tornam coloridas na presença de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ou  $\text{F}^-$ , pois nessas condições estes ânions são suficientemente básicos para abstrair o próton da porção fenólica da molécula. Com a adição de água ao meio, os sistemas de **1a** e **2a** se tornam altamente seletivos para  $\text{CN}^-$ . O composto **3a** pode ser usado para detectar  $\text{CN}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , devido à acidez do fenol. O composto **4a**, com grupos bromo ligados a sua estrutura molecular, possui acidez suficiente para ser desprotonado numa mistura acetonitrila-água. Isso permite a sua utilização como um dispositivo óptico para a detecção de  $\text{HSO}_4^-$  e sulfeto de duas formas distintas. O quimiodosímetro **5** é altamente seletivo para detectar sulfeto em meio aquoso tamponado com MES, em pH 6,0. Foram sintetizados dois derivados da malononitrila com diferentes substituintes na posição *para* no anel aromático. Um deles, o composto **6a**, possui um grupo fenólico na molécula, o que leva o composto a ser estudado como um quimiossensor utilizando uma estratégia ácido-base. O outro derivado, o composto **7**, foi planejado para atuar como um quimiodosímetro e possui em sua estrutura o grupo dimetilamino, que é um grupo doador de elétrons, o que faz com que ocorra transferência de elétrons deste grupo para a parte aceitadora de elétrons da molécula, o grupo dicianovinil. Os dois compostos **6a** e **7** foram aplicados em duas diferentes estratégias para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água. Os estilbenofenóis **8a** e **9a** e os estilbenofenóis sililados **10-12** foram sintetizados e caracterizados. As estruturas químicas tridimensionais dos compostos **10** e **11** foram resolvidas utilizando cristalografia de raios X. Os compostos **8a** e **9a** foram usados numa estratégia ácido-base para a detecção de  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  em acetonitrila. Com a adição de pequenas quantidades de água, o sistema foi capaz de detectar somente  $\text{CN}^-$ . Compostos **8a** e **9a** detectam seletivamente  $\text{CN}^-$  em água pura, na presença de CTAB. Os compostos **10** e **11** foram usados como quimiodosímetros seletivos para a detecção de  $\text{F}^-$  em acetonitrila. O  $\text{F}^-$  ataca o centro de silício em **10** e **11** por uma substituição nucleofílica ao centro de silício ( $\text{S}_{\text{N}}2@(\text{Si})$ ) e seus correspondentes fenolatos coloridos são imediatamente liberados como grupos de saída. Foram preparadas tiras de papel contendo os compostos **8a** e **9a**, e em ensaios com soluções aquosas de diferentes ânions, verificou-se que apenas  $\text{CN}^-$

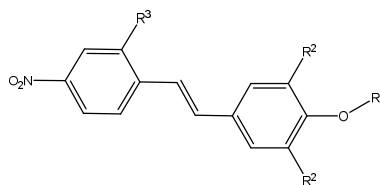
altera a cor do papel modificado. Por fim, desenvolveu-se uma estratégia simples e eficiente com base no quimiodosímetro **12**, para a detecção altamente seletiva de  $\text{CN}^-$  em um sistema micelar de CTAB aquoso, baseada na clivagem da ligação Si-O. Os estudos efetuados mostram que modificações muito simples na estrutura molecular dos compostos estudados podem alterar suas propriedades físico-químicas e isso pode ser importante no desenvolvimento de estratégias para a análise de diversos analitos de forma simultânea.



- 1a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$   
**2a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$   
**3a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$   
**4a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Br}$   
**5:**  $\text{R}^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$



- 6a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$   
**7:**  $\text{R}^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$



- 8a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$   
**9a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{NO}_2$   
**10:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$   
**11:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{NO}_2$   
**12:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Br}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$

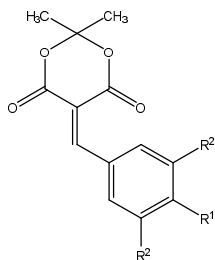
**Palavras-chave:** Quimiodosímetros. Quimiossensores cromogênicos. Detecção visual. Dispositivos ópticos de detecção. Ânions. Cianeto. Fluoreto. Sulfeto. Sistema micelar. Ligação Si-O.



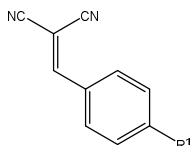
## ABSTRACT

Five Meldrum's acid derivatives (**1a-4a** and **5**) were synthesized and characterized. The phenols were used in an acid–base strategy for the colorimetric detection of anionic species. Three compounds of the series were colorless in acetonitrile, but their solutions became colored in the presence of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , or  $\text{F}^-$ , because under these conditions these anions are sufficiently basic to abstract protons from the phenols. With the addition of water to the medium the systems of **1a** and **2a** became highly selective for  $\text{CN}^-$ . Compound **3a** is able to detect  $\text{CN}^-$  and  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , because of the acidity of the phenol. Compound **4a**, with bromine groups on its phenolic moiety, has sufficient acidity to be deprotonated in an acetonitrile–water mixture. This enables its use as an optical device for the detection of  $\text{HSO}_4^-$  and sulfide under two different conditions. Chemodosimeter **5** is highly selective for the detection of sulfide in aqueous medium buffered with MES, at pH 6.0. Two malononitrile derivatives were synthesized, presenting different substituents on the *para* position in the aromatic ring. One of them, compound **6a**, possesses a phenolic group in the molecule, leading the compound to be studied as a chemosensor through an acid-base strategy. The other derivative, compound **7**, was designed to act as a chemodosimeter and has in its structure an electron-donating dimethylamino substituent, which enables the electron transfer to the electron-withdrawing moiety of the molecule, the dicyanovinyl group. Compounds **6a** and **7** were applied in two different strategies for the detection of  $\text{CN}^-$  in water. Five stilbene derivatives, phenols, **8a** and **9a**, and the silylated stilbenephenols **10-12**, were synthesized and characterized. The three-dimensional molecular structures of compounds **10** and **11** were solved using X ray crystallography. Compounds **8a** and **9a** were used in an acid-base strategy for the detection of  $\text{F}^-$  and  $\text{CN}^-$  in acetonitrile. With the addition of small amounts of water the systems were able to detect only  $\text{CN}^-$ . Compounds **8a** and **9a** were also able to selectively detect  $\text{CN}^-$  in pure water, in the presence of a micellar concentration of CTAB. Compounds **10** and **11** were used in a chemodosimeter approach for the selective detection of  $\text{F}^-$  in acetonitrile.  $\text{F}^-$  attacks the silicon centers of **10** and **11** and through a nucleophilic substitution at the silicon ( $\text{S}_{\text{N}}2@(\text{Si})$ ) their corresponding colored phenolate species are immediately released as leaving groups. Paper test strips were prepared, containing compounds **8a** and **9a**, and in tests with aqueous solutions of different anions it was verified that only  $\text{CN}^-$  changes the color of the modified paper. Finally,

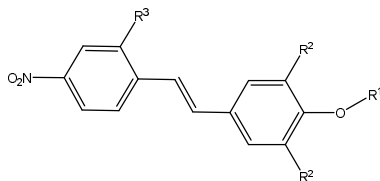
a simple and efficient strategy was developed based on the chemodosimeter **12**, for the highly selective detection of  $\text{CN}^-$  in an aqueous CTAB micellar system, based on the Si-O bond cleavage. This study shows that very simple modifications in the molecular structure of the compounds studied can alter their physicochemical properties and this can be of importance in the development of strategies for multianalyte analysis.



- 1a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$   
**2a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$   
**3a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$   
**4a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Br}$   
**5:**  $\text{R}^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$



- 6a:**  $\text{R}^1 = \text{OH}$   
**7:**  $\text{R}^1 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$



- 8a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$   
**9a:**  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{NO}_2$   
**10:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$   
**11:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{NO}_2$   
**12:**  $\text{R}^1 = \text{TIPS}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Br}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$

**Keywords:** Chemodosimeter. Chromogenic chemosensors. Naked-eye detection. Optical detection devices. Anions. Cyanide. Fluoride. Sulfide. Micellar system. Si-O bond.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Compostos sintetizados para o estudo como dispositivos de detecção.....	30
<b>Figura 2</b> – Representação para o funcionamento de um quimiossensor cromogênico ou fluorogênico.....	31
<b>Figura 3</b> – Representação geral das possíveis interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por LH.....	32
<b>Figura 4</b> – Interações entre <b>13a</b> e os ânions em acetonitrila.....	33
<b>Figura 5</b> - Proposta de interação de <b>14a</b> com o ânion F <sup>-</sup> em DMSO. ...	34
<b>Figura 6</b> – Proposta de mecanismo de detecção entre <b>15a</b> e o ânion CN <sup>-</sup> .....	34
<b>Figura 7</b> – Ilustração das três estratégias ópticas de detecção baseadas em quimiodosímetros.....	35
<b>Figura 8</b> – Interação de <b>16</b> com o ânion CN <sup>-</sup> em acetonitrila. ....	36
<b>Figura 9</b> – Proposta de mecanismo para a detecção seletiva de CN <sup>-</sup> para o quimiodosímetro <b>17</b> em H <sub>2</sub> O/DMSO (1:1, v/v). ....	37
<b>Figura 10</b> – Reação do quimiodosímetro <b>18</b> com CN <sup>-</sup> em DMSO. ....	37
<b>Figura 11</b> – Mecanismo da reação do quimiodosímetro <b>19</b> com o ânion CN <sup>-</sup> em H <sub>2</sub> O/DMSO (4:1, v/v).....	38
<b>Figura 12</b> – Clivagem do composto <b>20</b> pela adição de F <sup>-</sup> , com mudança de coloração. ....	39
<b>Figura 13</b> – Reação do quimiodosímetro <b>22</b> com o ânion CN <sup>-</sup> .....	39
<b>Figura 14</b> – Representação do mecanismo da reação de substituição nucleofílica bimolecular ao centro de silício (S <sub>N</sub> 2@Si).....	44
<b>Figura 15</b> – (A) Estrutura molecular geral de um surfactante. (B) Estrutura molecular do CTAB.....	45
<b>Figura 16</b> – Formação do agregado micelar em água.....	46
<b>Figura 17</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz) do composto <b>2a</b> . ....	73
<b>Figura 18</b> – Espectro de massas de alta resolução do composto <b>2a</b> , utilizando fonte ESI(-).....	74
<b>Figura 19</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> , 400 MHz) do composto <b>4a</b> . ....	75
<b>Figura 20</b> – Espectro de massas de alta resolução do composto <b>4a</b> , utilizando fonte ESI(-).....	76
<b>Figura 21</b> – Soluções de <b>1a-4a</b> na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. A concentração de cada ânion foi de 6,0×10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> e de <b>1a-4a</b> foram de 1,0×10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	78

<b>Figura 22</b> – Espectros de UV-vis para as soluções de (A) <b>1a</b> , (B) <b>2a</b> (C) <b>3a</b> e (D) <b>4a</b> na ausência e na presença de ânions, como sais de tetra- <i>n</i> -butilamônio em acetonitrila pura. A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para os compostos foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	79
<b>Figura 23</b> – Soluções de <b>1a</b> ou <b>2a</b> e <b>1b</b> ou <b>2b</b> , e <b>1a</b> ou <b>2a</b> na presença de ânions em água:acetonitrila (1:1; v/v). A concentração de cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e de <b>1a</b> e <b>2a</b> foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	80
<b>Figura 24</b> – Soluções para <b>1a</b> e <b>2a</b> em água na presença de $\text{CN}^-$ e sulfeto seguido da adição de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a fim de tornar o sistema seletivo para $\text{CN}^-$ devido a precipitação de $\text{PbS}$ . A concentração para os compostos foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ enquanto a concentração de cada ânion e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ foi $6,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.....	81
<b>Figura 25</b> – Espectros de UV-vis para (A) <b>1a</b> e (B) <b>2a</b> na ausência e na presença dos ânions estudados em água:acetonitrila (1:1). Absorbâncias relativas para (C) <b>1a</b> e (D) <b>2a</b> na ausência e na presença de $\text{CN}^-$ , sulfeto e $\text{N}_3^-$ . A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para os compostos foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	82
<b>Figura 26</b> – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para <b>3a</b> e <b>3b</b> na presença de ânions em água:acetonitrila (1:1). A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para <b>3a</b> foi $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	83
<b>Figura 27</b> – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para <b>4a</b> e <b>4b</b> na presença de ânions em água:acetonitrila (1:1).A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e para <b>4a</b> foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	84
<b>Figura 28</b> – (A) Influência da adição de quantidades de $\text{CN}^-$ sobre o espectro de UV-vis para <b>1a</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorbância em 444 nm de <b>1a</b> com a adição de quantidades crescentes de $\text{CN}^-$ . O inserto mostra a interação de <b>1a</b> com o $\text{CN}^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da <b>Equação 3</b> .....	85
<b>Figura 29</b> – (A) Influência da adição de quantidades de $\text{CN}^-$ sobre o espectro de UV-vis para <b>2a</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorbância em 460 nm de <b>2a</b> com a adição de quantidades crescentes de $\text{CN}^-$ . O inserto mostra a interação de <b>2a</b> com o $\text{CN}^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da <b>Equação 3</b> .....	86
<b>Figura 30</b> – (A) Influência da adição de quantidades de $\text{HSO}_4^-$ sobre o espectro de UV-vis para <b>4b</b> ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorbância em 450 nm de <b>4b</b> com a adição de quantidades crescentes de $\text{HSO}_4^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da <b>Equação 3</b> .....	87

<b>Figura 31 – (A)</b> Influência da adição de quantidades de sulfeto sobre o espectro de UV–vis para <b>4b</b> ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). <b>(B)</b> Curva de variação da absorvância em 450 nm de <b>4b</b> com a adição de quantidades crescentes de sulfeto.....	88
<b>Figura 32 –</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) em CD <sub>3</sub> CN para <b>1a</b> , na ausência e na presença de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> .....	89
<b>Figura 33 –</b> Soluções de <b>1a</b> em CD <sub>3</sub> CN, na ausência e na presença de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> .....	89
<b>Figura 34 – (A)</b> Soluções de <b>5</b> na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. <b>(B)</b> Espectros de UV–vis para <b>5</b> na presença de ânions em acetonitrila. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e para <b>5</b> foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	90
<b>Figura 35 – (A)</b> Soluções de <b>5</b> na ausência e na presença de ânions em solução aquosa (tampão MES; pH 6,0). <b>(B)</b> Espectros de UV–vis para <b>5</b> na presença de ânions em solução aquosa MES. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e para <b>5</b> foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . A concentração de MES utilizada foi de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em pH=6,0. ...	91
<b>Figura 36 –</b> Curvas cinéticas obtidas para o composto <b>5</b> na ausência ( <b>▲</b> ) e na presença de CN <sup>-</sup> ( <b>●</b> ) e sulfeto ( <b>◆</b> ) em solução aquosa com MES a 25 °C. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e para <b>5</b> foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . A concentração de MES utilizada foi de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em pH=6,0.....	92
<b>Figura 37 – (A)</b> Influência da adição de quantidades de sulfeto sobre o espectro de UV–vis para <b>5</b> ( $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em solução aquosa MES ( $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> em pH=6,0). <b>(B)</b> Curva de variação da absorvância em 470 nm de <b>5</b> com a adição de quantidades crescentes de sulfeto. ...	93
<b>Figura 38 –</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (acetona-d <sub>6</sub> , 400 MHz) do composto <b>6a</b> .....	96
<b>Figura 39 –</b> Espectro de massas de alta resolução do composto <b>6a</b> , utilizando fonte ESI <sup>(-)</sup> .....	97
<b>Figura 40 –</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (acetona-d <sub>6</sub> , 400 MHz) do composto <b>7</b> .....	98
<b>Figura 41 –</b> Espectro de massas de alta resolução do composto <b>7</b> , utilizando fonte ESI <sup>(+)</sup> .....	98
<b>Figura 42 – (A)</b> Soluções e <b>(B)</b> espectros de UV–vis para <b>6a</b> e <b>6b</b> na presença de ânions em acetonitrila pura. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e para <b>6a</b> foi $1,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	99
<b>Figura 43 –</b> Soluções em água pura para o composto <b>6a</b> na ausência e na presença de ânions. O estudo foi realizado <b>(A)</b> na ausência e <b>(B)</b> na presença de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). Para comparação, em <b>(C)</b> as mesmas soluções de <b>6a</b> com os ânions são mostrados após a	

centrifugação do frasco contendo sulfeto e  $\text{Pb}^{2+}$ . A concentração de **6a** foi de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 100

**Figura 44** – Soluções de **6a** em água pura (pH = 5,0) na presença de  $\text{CN}^-$  e sulfeto seguido da adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a fim de tornar o sistema seletivo para  $\text{CN}^-$  devido a precipitação de  $\text{PbS}$ . A concentração de **6a** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  enquanto as concentrações de cada ânion e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foram  $6,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. .... 101

**Figura 45** – (A) Espectros de UV-vis em água pura para **6a** na ausência e na presença de ânions. A concentração de **6a** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e a concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Absorbância relativa para **6a** em água com vários ânions na ausência (barra amarela) e na presença (barra vermelha) de  $\text{CN}^-$ . A barra azul mostra a absorbância relativa verificada para o experimento em que  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionado, seguido de centrifugação e sendo lida a absorbância da solução resultante. .... 103

**Figura 46** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **6a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água pura. (B) Curva de variação da absorbância em 416 nm de **6a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . O inserto apresenta o gráfico de Job para o sistema. .... 103

**Figura 47** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para **6a** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . .... 105

**Figura 48** – Soluções em água com CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para **7** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença de ânions. O estudo foi realizado (A) na ausência e (B) na presença de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (C) Experimento realizado com a adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a mistura de  $\text{CN}^-$  e sulfeto em água antes da adição de **7** e CTAB, seguido da centrifugação da amostra e adição de **7** e CTAB. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . .... 106

**Figura 49** – (A) Espectros de UV-vis para soluções em água com CTAB para **7** na ausência e na presença de vários ânions. A concentração para **7** foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e para o CTAB foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Espectros de UV-vis para as soluções do experimento apresentado na Figura 48(C). (C) Absorbância relativa para **7** em sistema de água/CTAB com vários ânions na ausência (barra amarela) e na presença (barra vermelha) de  $\text{CN}^-$ . .... 107

**Figura 50** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **7** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com CTAB

( $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). (B) Curva de variação da absorvância em 438 nm de <b>7</b> com a adição de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> .....	108
<b>Figura 51</b> – Espectros de RMN de <sup>1</sup> H (em CD <sub>3</sub> CN) para <b>7</b> , na ausência e na presença de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> .....	109
<b>Figura 52</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto <b>10</b> .....	112
<b>Figura 53</b> – Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) do composto <b>11</b> .....	113
<b>Figura 54</b> – Estruturas moleculares para os compostos <b>10</b> e <b>11</b> . Os elipsoides de deslocamento são desenhados ao nível de probabilidade de 40%. .....	114
<b>Figura 55</b> – Soluções de <b>8a</b> ou <b>9a</b> e <b>8b</b> ou <b>9b</b> , na presença de ânions: (A) <b>8a</b> em acetonitrila pura, (B) <b>8a</b> em acetonitrila com 3,0% de água, (C) <b>9a</b> em acetonitrila pura, (D) <b>9a</b> em acetonitrila com 3,0% de água, (E) <b>8a</b> em sistema aquoso micelar de CTAB, e (F) <b>9a</b> em sistema aquoso micelar de CTAB. A concentração de cada ânion foi de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> e de CTAB foi de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> . A concentração dos compostos em acetonitrila foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e em sistema aquoso micelar de CTAB foi de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . .....	116
<b>Figura 56</b> – Espectros de UV-vis para as soluções de <b>8a</b> ou <b>9a</b> e <b>8b</b> ou <b>9b</b> , na presença de ânions, como sais de tetra- <i>n</i> -butilamônio para <b>8a</b> (A) e <b>9a</b> (B) em acetonitrila pura e para <b>8a</b> (C) e <b>9a</b> (D) em sistema aquoso micelar de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). A concentração para os compostos em acetonitrila foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e em sistema aquoso micelar de CTAB foi de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . .....	118
<b>Figura 57</b> – (A) Influência da adição de quantidades de CN <sup>-</sup> sobre o espectro de UV-vis para <b>8a</b> ( $3,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em água com CTAB ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). (B) Curva de variação da absorvância em 456 nm de <b>8a</b> com a adição de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> . O inserto mostra o gráfico de Job para a interação de <b>8a</b> com CN <sup>-</sup> .....	119
<b>Figura 58</b> – (A) Influência da adição de quantidades de CN <sup>-</sup> sobre o espectro de UV-vis para <b>9a</b> ( $3,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em água com CTAB ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). (B) Curva de variação da absorvância em 512 nm de <b>9a</b> com a adição de quantidades crescentes de CN <sup>-</sup> . O inserto mostra o gráfico de Job para a interação de <b>9a</b> com CN <sup>-</sup> .....	120
<b>Figura 59</b> – Soluções de <b>10</b> (A) e <b>11</b> (B) na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. As soluções de <b>10</b> e <b>11</b> 30 min após a adição de ânions são apresentadas em (C) e (D), respectivamente. A concentração para cada ânion foi de $2,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> e para <b>10</b> e <b>11</b> foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	121

<b>Figura 60</b> – Espectros de UV-vis para as soluções de <b>10 (A)</b> e <b>11 (B)</b> na ausência e imediatamente após a adição de ânions em acetonitrila. A concentração para cada ânion foi de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para os compostos <b>10</b> e <b>11</b> foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	122
<b>Figura 61</b> – Curvas cinéticas obtidas para os compostos <b>10 (A)</b> e <b>11 (B)</b> na ausência ( <b>▲</b> ) e na presença de $\text{F}^-$ ( <b>■</b> ) e $\text{CN}^-$ ( <b>●</b> ) em acetonitrila a 25 °C. Dados experimentais obtidos em 550 nm e em 650 nm para os compostos <b>10</b> e <b>11</b> , respectivamente. Absorbâncias relativas para <b>10 (C)</b> e <b>11 (D)</b> após a adição de $\text{F}^-$ e $\text{CN}^-$ a 1,5, 15 e 30 min são apresentadas. A concentração para os compostos <b>10</b> e <b>11</b> foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ enquanto que a concentração para cada ânion foi de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . .....	123
<b>Figura 62</b> – Espectros de UV-vis para soluções de <b>(A) 10</b> e <b>(C) 11</b> , na ausência e na presença de ânions e após a adição de $\text{CN}^-$ e $\text{F}^-$ em acetonitrila. Absorbâncias relativas para <b>(B) 10</b> a 550 nm e <b>(D) 11</b> a 650 nm, imediatamente após a adição de cada ânion e após 30 min e 60 min. $c$ ( <b>10</b> ) e <b>(11)</b> = $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; $c$ (ânion) = $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	124
<b>Figura 63</b> – Influência da adição de quantidades de $\text{F}^-$ sobre o espectro de UV-vis para <b>10 (A)</b> e para <b>11 (B)</b> em acetonitrila. Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de $\text{F}^-$ para <b>10 (C)</b> em 546 nm e para <b>11 (D)</b> em 650 nm. A concentração dos compostos foi de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . .....	125
<b>Figura 64</b> – Espectros de RMN de $^1\text{H}$ parciais (200 MHz) para o composto <b>10</b> em $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de $\text{F}^-$ . Dados são comparados com o espectro de <b>8a</b> na presença de $\text{F}^-$ . .	126
<b>Figura 65</b> – Espectros de RMN de $^1\text{H}$ parciais (200 MHz) para o composto <b>10</b> em $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de $\text{F}^-$ .....	126
<b>Figura 66</b> – Espectro de massas de alta resolução para o composto <b>10</b> na ausência <b>(A)</b> e presença de $\text{F}^-$ <b>(B)</b> e para o composto <b>8b (C)</b> .....	127
<b>Figura 67</b> – <b>(A)</b> Espectros de UV-vis e <b>(B)</b> respectivas fotografias para soluções de <b>9a</b> na ausência e na presença de $\text{CN}^-$ , como sal de potássio, em água da torneira. Em todos os experimentos, a concentração de <b>9a</b> e CTAB foi de $3,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O pH medido da água da torneira era de 5,7. ....	129
<b>Figura 68</b> – <b>(A)</b> Espectros de UV-vis e <b>(B)</b> respectivas fotografias para soluções de <b>8a</b> na ausência e na presença de $\text{CN}^-$ , como sal de potássio, em água da torneira. Em todos os experimentos, a concentração de <b>8a</b> e CTAB foi de $3,0 \times 10^{-5}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O pH medido da água da torneira era de 5,7. ....	129



<b>Figura 69</b> – Fotografias dos testes de papel para <b>(A) 8a</b> e <b>(B) 9a</b> na presença de soluções aquosas de diferentes ânions ( $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).	130
<b>Figura 70</b> – Fotografias dos testes de papel para <b>8a</b> e <b>9a</b> ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). <b>(A)</b> Tira de papel com o composto, <b>(B)</b> após adição de $\text{CN}^-$ e <b>(C)</b> após lavar com solução de HCl 3%. Após seco ao ar, e retornado a cor original <b>(A)</b> o papel exibiu a cor novamente <b>(B)</b> na adição de $\text{CN}^-$ .	131
<b>Figura 71</b> – Fotografias dos testes de papel para <b>(A) 8a</b> e <b>(B) 9a</b> na presença de $\text{CN}^-$ em diferentes concentrações: <b>(a)</b> $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(b)</b> $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(c)</b> $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(d)</b> $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(e)</b> $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(f)</b> $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(g)</b> $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; <b>(h)</b> $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .	131
<b>Figura 72</b> – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto <b>12</b> .	135
<b>Figura 73</b> – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto <b>12</b> .	135
<b>Figura 74</b> – Soluções do composto <b>12</b> ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença de ânions como sais de tetra- <i>n</i> -butilamônio. Os experimentos foram feitos em: <b>(A)</b> acetonitrila pura e <b>(B)</b> em acetonitrila com 1,5 % de água. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .	136
<b>Figura 75</b> – Espectros de UV-vis para <b>12</b> ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em <b>(A)</b> acetonitrila pura e <b>(B)</b> em acetonitrila com 1,5% de água na ausência e na presença de diferentes ânions. A concentração para cada ânion foi de $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .	137
<b>Figura 76</b> – <b>(A)</b> Soluções e <b>(B)</b> espectros de UV-vis para <b>12</b> na presença de ânions em meio aquoso micelar de CTAB. <b>(C)</b> Curvas cinéticas obtidas para o composto <b>12</b> na presença de: $\text{CN}^-$ (●), $\text{F}^-$ (■) e $\text{N}_3^-$ (▲) em água com CTAB a 25 °C. Dados experimentais foram obtidos em 450 nm. A concentração para <b>12</b> foi de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e para o CTAB foi de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	138
<b>Figura 77</b> – Espectros de UV-vis para <b>29a</b> em <b>(A)</b> acetonitrila pura e <b>(B)</b> em meio aquoso micelar de CTAB. A concentração para <b>29a</b> foi de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e para o CTAB foi de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	139
<b>Figura 78</b> – Influência da adição de quantidades de <b>(A) <math>\text{CN}^-</math></b> e <b>(B) <math>\text{F}^-</math></b> sobre o espectro de UV-vis para <b>12</b> em acetonitrila. Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de <b>(C) <math>\text{CN}^-</math></b> e <b>(D) <math>\text{F}^-</math></b> para <b>12</b> em 496 nm. A concentração de <b>12</b> foi de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .	140

**Figura 79** – (A) Influência da adição de quantidades  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **12** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio aquoso com CTAB ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (B) Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  para **12** em 450 nm. .... 141

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> – Obtenção do ácido de Meldrum a partir do ácido malônico.....	72
<b>Esquema 2</b> – Rota sintética para a preparação dos derivados do ácido de Meldrum por condensação de Knoevenagel.....	72
<b>Esquema 3</b> – Desprotonação dos compostos <b>1a-4a</b> .....	78
<b>Esquema 4</b> – Rota sintética para a preparação dos compostos <b>6a</b> e <b>7</b> ..	96
<b>Esquema 5</b> – Desprotonação do composto <b>6a</b> .....	100
<b>Esquema 6</b> – Reação do composto <b>7</b> com $\text{CN}^-$ ou sulfeto.....	109
<b>Esquema 7</b> – Rota sintética para a preparação dos estilbenos.....	112
<b>Esquema 8</b> – Desprotonação dos compostos <b>8a</b> e <b>9a</b> com $\text{CN}^-$ ou $\text{F}^-$ para gerar as espécies <b>8b</b> e <b>9b</b> .....	117
<b>Esquema 9</b> – Reação dos compostos <b>10</b> e <b>11</b> com $\text{F}^-$ para gerar as espécies <b>8b</b> e <b>9b</b> .....	128
<b>Esquema 10</b> – Síntese do quimiodosímetro <b>12</b> .....	134
<b>Esquema 11</b> – Reação do composto <b>12</b> com $\text{CN}^-$ .....	138



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dados de cristais e refinamento estrutural para os compostos <b>10</b> e <b>11</b> .....	65
<b>Tabela 2</b> – Valores de $pK_a$ para os compostos <b>1a–4a</b> a 25,0 °C. ....	77



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $Abs$  = valor de absorvância após cada adição do ânion  
 $Abs_0$  = absorvância inicial sem ânion adicionado  
 $Abs_{11}$ ,  $Abs_{12}$  = valor da absorvância máxima obtido pela adição do ânion considerando as estequiometrias sistema de detecção:ânion 1:1, 1:2, respectivamente  
 $b$  = caminho óptico da cubeta  
 $c()$  = concentração de uma determinada espécie em mol L<sup>-1</sup>  
 $c(A^-)$  = concentração do ânion em cada adição  
CH<sub>3</sub>CN = acetonitrila  
CMC = concentração micelar crítica  
CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente  
CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio  
 $d$  = duplete  
ESI(+) = Electrospray Ionization (ionização por *electrospray* em modo positivo)  
ESI(-) = Electrospray Ionization (ionização por *electrospray* em modo negativo)  
HRMS = High-Resolution Mass Spectrometry (espectrometria de massas de alta resolução)  
Hz = Hertz  
IV = infravermelho  
 $J$  = constante de acoplamento  
 $K_{11}$  = constante de equilíbrio para um processo com estequiometria sistema de detecção:ânion igual a 1:1  
 $K_{12}$  = constante de equilíbrio para um processo com estequiometria sistema de detecção:ânion igual a 1:2  
LD = limite de detecção  
LH = ligação de hidrogênio  
LQ = limite de quantificação  
 $m$  = multiplete  
MES = ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico  
NBS = *N*-bromossuccinimida  
nm = nanômetro ( $1 \times 10^{-9}$  m)  
OMS = Organização Mundial da Saúde  
p.f. = ponto de fusão  
pH = potencial de hidrogênio  
ppm = parte por milhão  
Rf = fator de retenção  
RMN de <sup>13</sup>C = ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C

RMN de  $^1\text{H}$  = ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$

$s$  = simpleto

S.D. = desvio padrão

$\text{SN2@Si}$  = substituição nucleofílica bimolecular ao centro de silício

$\text{SN2}$  = substituição nucleofílica bimolecular

t.a. = temperatura ambiente

TBACN = cianeto de tetra-*n*-butilamônio

TBAF = fluoreto de tetra-*n*-butilamônio

TMS = tetrametilsilano

TIPS-Cl = cloreto de triisopropilsilano

TIPS = grupo triisopropilsilil

UV-vis = região do ultravioleta-visível (180 a 780 nm)

$\epsilon$  = absorvidade molar

$\lambda_{\text{max}}$  = comprimento de onda de máxima absorção

$\delta$  = deslocamento químico

$\Delta G^{\circ}_{\text{hidr}}$  = variação da energia de Gibbs de hidratação molar padrão



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR.....	30
<b>1.1.1 Dispositivos ópticos de detecção.....</b>	<b>31</b>
<b>1.1.2 Quimiossensores do tipo ácido-base .....</b>	<b>32</b>
<b>1.1.3 Quimiodosímetros .....</b>	<b>35</b>
<b>1.1.4 Importância das espécies aniônicas .....</b>	<b>39</b>
1.2 SILILAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS .....	43
1.3 SURFACTANTES E MICELAS .....	45
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>49</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	49
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	49
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>51</b>
3.1 REAGENTES E SOLVENTES .....	51
3.2 INSTRUMENTAÇÃO.....	51
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	52
<b>3.3.1 Derivados do ácido de Meldrum .....</b>	<b>52</b>
Ácido de Meldrum ( <b>24</b> ).....	52
4-Hidróxi-3,5-dimetilbenzaldeído ( <b>25</b> ) .....	53
4-Hidroxí-3,5-dibromobenzaldeído ( <b>26</b> ).....	53
5-(4-Hidroxibenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ( <b>1a</b> ) .....	54
5-(4-Hidroxí-3,5-dimetilbenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ( <b>2a</b> ).....	54
5-(4-Hidroxí-3,5-dimetoxibenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ( <b>3a</b> ) .....	55

5-(3,5-Dibromo-4-hidroxilbenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ( <b>4a</b> ) .....	55
5-(4-(Dimetilamino)benzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona ( <b>5</b> ) .....	56
<b>3.3.2 Derivados da malononitrila</b> .....	<b>56</b>
2-(4-Hidroxibenzilideno)malononitrila ( <b>6a</b> ) .....	56
2-[4-(Dimetilamino)benzilideno]malononitrila ( <b>7</b> ) .....	57
<b>3.3.3 Derivados estilbenos</b> .....	<b>57</b>
2,4-Dinitrotolueno ( <b>27</b> ) .....	57
( <i>E</i> )-4-(4-Nitroestiril)fenol ( <b>8a</b> ) .....	58
( <i>E</i> )-4-(2,4-Dinitroestiril)fenol ( <b>9a</b> ) .....	58
( <i>E</i> )-[4-(4-Nitroestiril)fenoxi]triisopropilsilano ( <b>10</b> ) .....	59
( <i>E</i> )-[4-(2,4-Dinitroestiril)fenoxi]triisopropilsilano ( <b>11</b> ) .....	60
Ácido 4-nitrofenil acético ( <b>28</b> ) .....	60
( <i>E</i> )-2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenol ( <b>29a</b> ) .....	61
( <i>E</i> )-(2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenoxi)triisopropilsilano ( <b>12</b> ) .....	61
3.4 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VIS DOS COMPOSTOS COM OS ÂNIONS .....	62
3.5 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS .....	62
3.6 EXPERIMENTOS DE TITULAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE RMN DE <sup>1</sup> H COM OS ÂNIONS .....	63
3.7 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE pKa .....	63
3.8 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ) .....	64
3.9 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA OS CRISTAIS DE <b>10</b> E <b>11</b> .....	64

3.10 TESTES COM PAPÉIS CONTENDO OS COMPOSTOS <b>8a</b> E <b>9a</b> .....	66
3.11 DETECÇÃO DE CIANETO NA ÁGUA DA TORNEIRA USANDO OS COMPOSTOS <b>8a</b> E <b>9a</b> .....	67
3.12 DETERMINAÇÃO DAS ESTEQUIOMETRIAS E CONSTANTES DE LIGAÇÃO .....	67
3.13 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIANETO, SULFETO E AZIDA.....	67
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
4.1 DISPOSITIVOS ÓPTICOS ANIÔNICOS À BASE DO ÁCIDO DE MELDRUM PARA A DETECÇÃO DE CIANETO, SULFATO E SULFETO EM MEIO AQUOSO.....	71
4.1.1 Síntese e caracterização dos derivados do Ácido de Meldrum.....	72
4.1.2 Acidez dos compostos sintetizados.....	76
4.1.3 Estudo dos compostos 1a-4a como quimiossensores ácido-base na detecção de $CN^-$ .....	77
4.1.4 Titulações espectrofotométricas dos compostos 1a-4a com os ânions.....	85
4.1.5 Estudo do composto 5 como um quimiodosímetro na detecção de sulfeto .....	90
4.1.6 Conclusões.....	93
4.2 DISPOSITIVOS CROMOGÊNICOS DERIVADOS DA MALONONITRILA PARA A DETECÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA.....	95
4.2.1 Síntese e caracterização dos derivados da malononitrila.....	95
4.2.2 Estudo do composto 6a como quimiossensor ácido-base para a detecção de $CN^-$ .....	99
4.2.3 Estudo do composto 7 como quimiodosímetro .....	105
4.2.4 Conclusões.....	109

4.3DISPOSITIVOS ÓPTICOS ANIÔNICOS À BASE DE 4-(NITROESTIRIL) FENÓIS PARA A DETECÇÃO SELETIVA DE FLUORETO EM ACETONITRILA E CIANETO EM ÁGUA .....	111
4.3.1 Síntese e caracterização dos compostos 8a, 9a, 10 e 11 .....	111
4.3.2 Estudo dos compostos 8a e 9a como quimiossensores ácido-base.....	115
4.3.3 Compostos 10 e 11 como quimiodosímetros para a detecção de fluoreto.....	120
4.3.4 Aplicações para os compostos 8a e 9a .....	128
4.3.5 Conclusões .....	131
4.4UM QUIMIADOSÍMETRO CROMOGÊNICO PARA A DETECÇÃO SELETIVA DE CIANETO EM ÁGUA BASEADO NA CLIVAGEM Si-O .....	133
4.4.1 Síntese e caracterização do composto 12.....	133
4.4.2 Estudo do composto 12 como quimiodosímetro para a detecção de ânions.. .....	136
4.4.3 Titulações do composto 12 com os ânions .....	139
4.4.4 Conclusões .....	141
5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
APÊNDICE.....	169
APÊNDICE A – ESPECTROS DE IV, RMN DE <sup>1</sup> H E DE <sup>13</sup> C DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS .....	169
APÊNDICE B – ESTUDOS DE pKa DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	191
APÊNDICE C – TITULAÇÃO DOS COMPOSTOS .....	196
APÊNDICE D – ESTUDOS COMPLEMENTARES REALIZADOS COM OS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	201

## 1 INTRODUÇÃO

A química supramolecular, que vem sendo explorada desde o fim da década de sessenta, foi definida por Lehn como a ciência dos sistemas informados (Lehn, 2004; Lehn, 1988), levando-se em consideração que a informação armazenada em moléculas cuidadosamente planejadas, bem como a sua expressão, são peças fundamentais para o desenvolvimento de conceitos amplamente difundidos na área, tais como o reconhecimento molecular, a pré-organização, a automontagem e a auto-organização (Machado *et al.*, 2001).

Dentro da química supramolecular os dispositivos cromogênicos e fluorogênicos têm demonstrado grande importância na detecção qualitativa e quantitativa de espécies aniônicas em diversas áreas do conhecimento como a química, a bioquímica e as ciências ambientais (Anslyn, 2007).

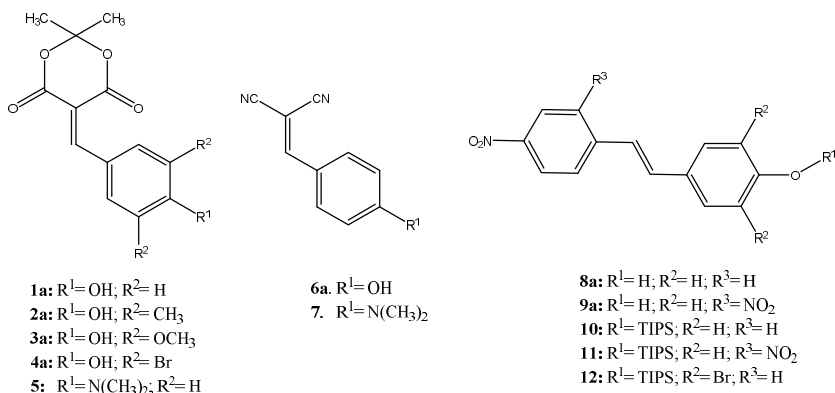
A detecção de espécies químicas através de dispositivos moleculares e supramoleculares vem sendo extremamente explorada no âmbito científico pela simplicidade, precisão, confiabilidade e baixo custo da técnica empregada. Esses analitos desempenham inúmeras funções em processos biológicos, industriais e ambientais. A ampla variedade de estratégias que vêm sendo investigadas tem permitido a detecção de analitos em diferentes situações (Gale *et al.*, 2010).

Esta Tese teve como finalidade o planejamento de moléculas capazes de atuar como quimiossensores ou quimiodosímetros cromogênicos na detecção visual e quantitativa de espécies aniônicas, em especial fluoreto ( $F^-$ ), sulfeto e cianeto ( $CN^-$ ), em meio orgânico, orgânico-aquoso, aquoso e em sistema micelar aquoso. A **Figura 1** apresenta todos os compostos sintetizados nesta Tese que foram estudados como dispositivos de detecção. Foram sintetizados os compostos derivados do ácido de Meldrum **1a-4a** e **5**, os derivados da malononitrila **6a** e **7**, os 4-nitroestilbenofenóis **8a** e **9a** e os derivados sililados **10**, **11** e **12**.

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica com o objetivo de situar o leitor sobre os principais conceitos a serem abordados na presente Tese. Inicialmente, será feita uma explanação sobre os dispositivos ópticos de detecção, com ênfase sobre a detecção aniônica, especialmente com relação aos ânions cianeto, fluoreto e sulfeto. Serão abordados principalmente dois tipos de estratégia de detecção de ânions, as baseadas em reações ácido-base e os quimiodosímetros. Considerando-se que os quimiodosímetros estudados nesta Tese

envolvem a preparação de sistemas sililados, uma subsecção tratará especificamente deste assunto. Finalmente, serão apresentados conceitos relativos à química dos sistemas micelares e de que forma surfactantes podem ser empregados em estratégias de detecção aniônica em meio aquoso.

**Figura 1** – Compostos sintetizados para o estudo como dispositivos de detecção.



## 1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A química supramolecular é um campo científico interdisciplinar e tem por base os estudos inspirados em processos biológicos. A descoberta por Charles Pedersen dos éteres-coroa, na década de sessenta, foi crucial para o desenvolvimento da química supramolecular. O seu trabalho culminou no Prêmio Nobel de Química em 1987, juntamente com os trabalhos de Jean-Marie Lehn e Donald James Cram, pelos estudos realizados sobre os complexos do tipo receptor-substrato (Pedersen, 1988; Sanders, 1995). Desde então essa área vem despontando interesse que envolve a possibilidade de construção de dispositivos moleculares e supramoleculares que apresentem capacidade para desempenhar uma série de funções. A síntese orgânica pode ser empregada como ferramenta para a formação de blocos de construção moleculares que contêm em sua estrutura a informação necessária para o exercício de várias funções integradas, as quais, no que se refere especificamente à química dos dispositivos ópticos de detecção, envolvem não apenas o reconhecimento de uma espécie (ou mesmo o

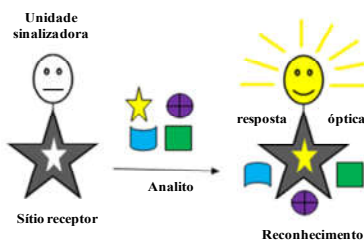
reconhecimento simultâneo de várias espécies), como ainda, em seguida, um evento de sinalização da(s) espécie(s) que se deseja detectar (Anslyn, 2004; Gale, 2000).

Os estudos relacionados com os dispositivos moleculares e supramoleculares são obtidos por meio da integração de componentes específicos, arranjados adequadamente para a realização de uma função bem definida. Os dispositivos moleculares são constituídos por meio de ligações covalentes, enquanto os dispositivos supramoleculares são planejados pela utilização de interações intermoleculares na integração dos seus componentes. Assim, os quimiossensores e os quimiodosímetros são dispositivos ópticos de detecção capazes de interagir com a matéria ou a energia, transmitindo como resposta um sinal que pode ser medido (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

### 1.1.1 Dispositivos ópticos de detecção

Os dispositivos ópticos de detecção são sistemas constituídos por uma unidade de sinalização ligada a um sítio receptor. A associação do analito ao sítio de ligação provoca uma perturbação no microambiente do sensor, que se traduz em mudanças nas propriedades da unidade de sinalização, o que provoca uma resposta óptica diferente da inicial. Se a unidade de sinalização for um grupo cromóforo, a alteração é indicada pela mudança de coloração da solução, permitindo a detecção visual e seletiva de ânions. Já se a unidade de sinalização for um grupo fluoróforo, as mudanças serão associadas às suas propriedades fotofísicas, tais como o rendimento quântico e o espectro de emissão de fluorescência (Santos-Figueroa *et al.*, 2013; Wiskur *et al.*, 2001). A **Figura 2** ilustra de maneira geral o princípio de operação de um dispositivo óptico de detecção.

**Figura 2** – Representação para o funcionamento de um quimiossensor cromogênico ou fluorogênico.



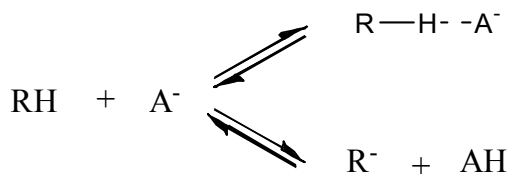
Fonte: (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

Diferentes estratégias são utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos cromogênicos e/ou fluorogênicos para a detecção de espécies aniônicas (Martinez-Manez *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2015b; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008), como os quimiossensores baseados em reações ácido-base e/ou em interações por ligação de hidrogênio (LH) (Gale *et al.*, 2015; Moragues *et al.*, 2011; Wenzel *et al.*, 2012) e os quimiodosímetros (Du *et al.*, 2012; Kaur *et al.*, 2012).

### 1.1.2 Quimiossensores do tipo ácido-base

A estratégia dos sistemas de detecção baseados em reações do tipo ácido-base envolve as interações por LH entre a unidade receptora no quimiossensor e a espécie aniônica. Esses quimiossensores apresentam em sua estrutura grupos doadores de prótons como OH, NH e SH, com os quais os ânions podem interagir fortemente, por transferência completa de próton, ou mais fracamente, por meio de LH, conforme ilustrado por Boiocchi e colaboradores (Boiocchi *et al.*, 2004) na **Figura 3**.

**Figura 3** – Representação geral das possíveis interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por LH.



Fonte: (Boiocchi *et al.*, 2004).

Em ambas as situações, a interação quimiossensor-ânion provoca mudanças de coloração ou de fluorescência que sinalizam a presença do analito. O tipo de interação depende da acidez do quimiossensor e da basicidade da espécie aniônica. Caso o quimiossensor seja suficientemente ácido, poderá ceder seu próton para o ânion suficientemente básico. No entanto, se a acidez do quimiossensor não é adequada, ou o ânion não é suficientemente básico para abstrair o próton, torna-se possível a sua interação com o quimiossensor por meio de LHs, levando também a alterações no espectro de UV-vis e/ou de fluorescência (Moragues *et al.*, 2011; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

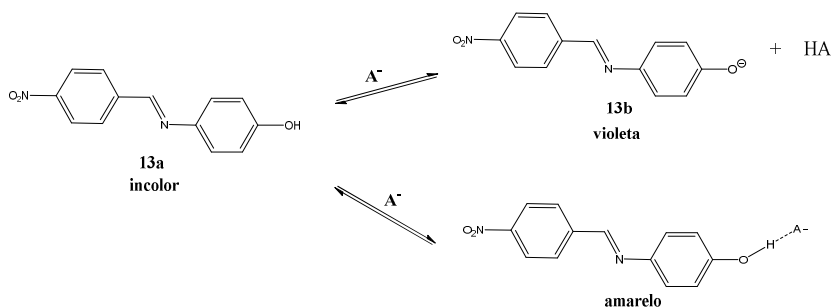


Os fenóis são grupos funcionais comumente usados na estrutura de um quimiossensor. A ligação de um grupo doador de um fenol a um grupo aceitador através de uma ponte conjugada cria uma característica de interesse, uma vez que a desprotonação do composto gera uma base conjugada (Reis *et al.*, 2006; Tong *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2007; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009b).

Existem diversos quimiossensores na literatura que fazem uso da estratégia ácido-base (Esteban-Gómez *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2011; Moragues *et al.*, 2012; Ros-Lis *et al.*, 2007; Roychowdhury *et al.*, 2014; Zimmermann-Dimer *et al.*, 2009a).

Como um exemplo, pode-se citar o composto **13a** (Figura 4), sintetizado por Nicoletti e colaboradores (Nicoletti *et al.*, 2012). Soluções do quimiossensor são incolores e tornam-se violetas em consequência da desprotonação usando-se hidróxido de tetra-*n*-butilamônio. Quando vários ânions são adicionados individualmente nas soluções de **13a**, somente os ânions  $F^-$  e  $CN^-$  foram responsáveis pelo aparecimento da cor violeta, sendo assim suficientemente básicos para desprotonarem o composto e para gerar o fenolato, **13b**. Além disso,  $CH_3COO^-$  e em menor intensidade  $H_2PO_4^-$  causam mudança na cor para amarela, sugerindo que estes ânions menos básicos interagem com **13a** por ligação de hidrogênio (LH). A detecção seletiva de  $CN^-$  sobre  $F^-$  foi obtida adicionando-se 1,4% de água ao sistema: a água solvata preferencialmente o  $F^-$ , enquanto o  $CN^-$  fica relativamente livre para desprotonar o composto fenólico.

**Figura 4** – Interações entre **13a** e os ânions em acetonitrila.

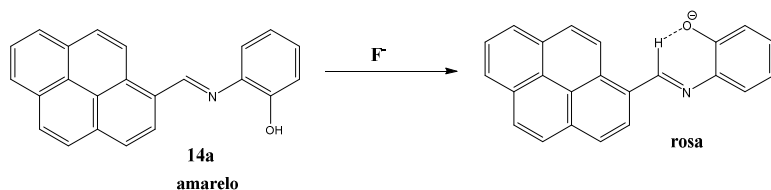


Fonte: (Nicoletti *et al.*, 2012).

Em outro exemplo, Zang e colaboradores (Zang *et al.*, 2012) sintetizaram o quimiossensor **14a**, baseado em uma imina possuindo um

grupo pirenil. O composto mostrou-se seletivo para o ânion  $F^-$  em DMSO, por meio de um processo de desprotonação do grupo fenol (Figura 5).

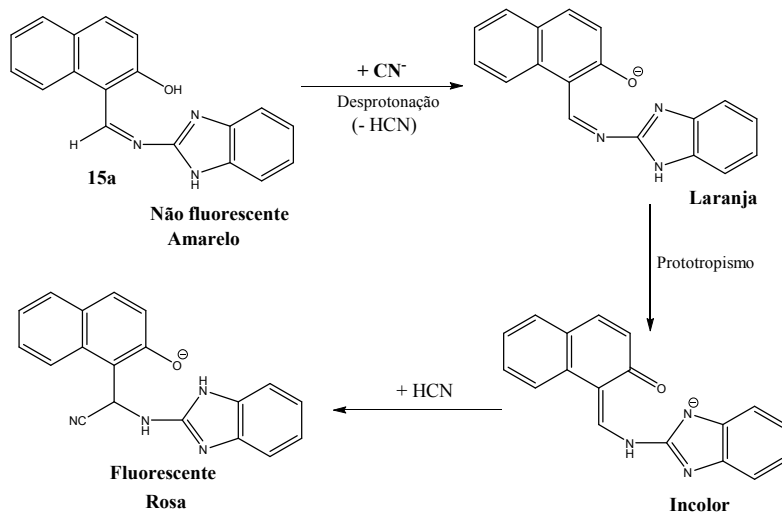
Figura 5 - Proposta de interação de 14a com o ânion  $F^-$  em DMSO.



Fonte: (Zang *et al.*, 2012).

Um quimiossensor baseado nos grupos naftol e imina foi sintetizado por Zhang e colaboradores (Zhang *et al.*, 2013). O composto 15a apresentou resposta colorimétrica e fluorescente para  $CN^-$  em solução de  $H_2O/DMSO$  (4:1, v/v). A sonda mostra uma mudança visível imediata na cor de amarela para laranja, que se torna incolor seguido por uma mudança final para rosa, quando o  $CN^-$  é adicionado.

Figura 6 – Proposta de mecanismo de detecção entre 15a e o ânion  $CN^-$ .



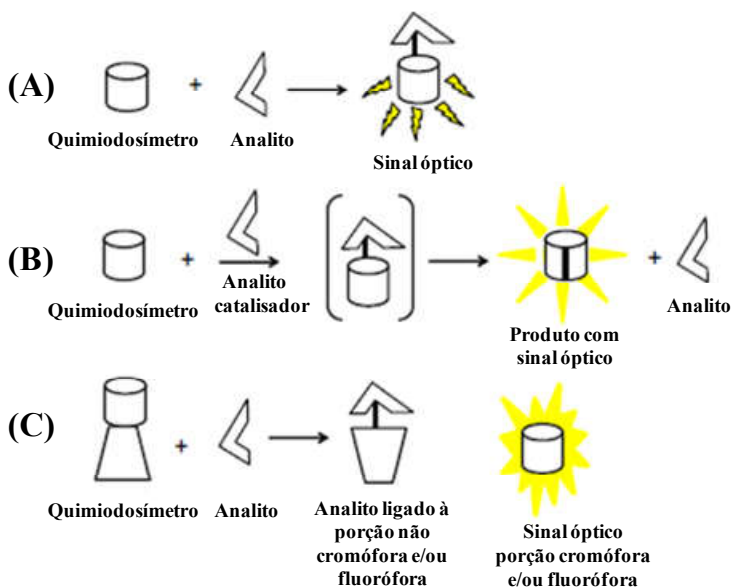
Fonte: (Zhang *et al.*, 2013).

### 1.1.3 Quimiodosímetros

A estratégia para a detecção de espécies aniônicas baseada nos quimiodosímetros envolve a formação de ligações covalentes irreversíveis. A ideia fundamenta-se na reação química irreversível de um ânion com alta nucleofilicidade, tal como o  $\text{CN}^-$  e o  $\text{F}^-$ , a uma molécula ou sistema supramolecular que apresente um sítio de ligação eletrofilico. O fator determinante para o monitoramento de tal processo são as mudanças ópticas do sistema, de coloração ou de emissão de fluorescência (Martinez-Manez *et al.*, 2003).

Três tipos de quimiodosímetros podem ser estabelecidos conforme a interação do ânion com o dispositivo: **(A)** o analito pode se ligar covalentemente ao quimiodosímetro cromogênico ou fluorogênico, levando a uma variação na coloração ou na banda de emissão; **(B)** o analito interage com o quimiodosímetro, catalisando uma reação química que conduz à variação espectral e **(C)** o analito reage com o quimiodosímetro liberando um grupo de saída cromogênico e/ou fluorogênico (**Figura 7**) (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

**Figura 7** – Ilustração das três estratégias ópticas de detecção baseadas em quimiodosímetros.

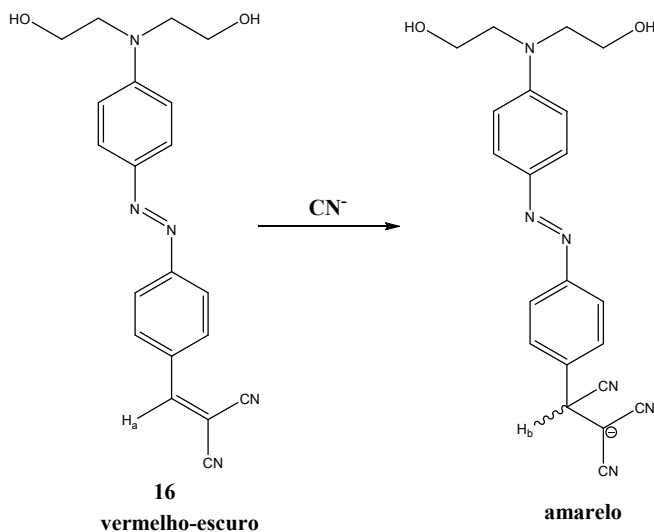


Fonte: Adaptada da literatura (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008).

Trabalhos da literatura apontam a potencialidade dos quimiossímios cromogênicos e/ou fluorogênicos para analisar de forma qualitativa e quantitativa analitos em amostras biológicas, industriais e ambientalmente relevantes (Du *et al.*, 2012; Guerra *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2012b).

Entre os diversos quimiossímios da literatura, pode-se citar o azobenzeno **16** (Figura 8), sintetizado por Cheng e colaboradores (Cheng *et al.*, 2012) e utilizado para detectar seletivamente  $\text{CN}^-$  em acetonitrila. A solução absorve na região do visível, apresentando uma coloração vermelho-escuro, com máximo de absorção em 515 nm, correspondente ao seu caráter de transferência de carga intramolecular devido ao efeito *push-pull*. Com a adição do ânion  $\text{CN}^-$ , a solução passa a apresentar uma coloração amarela, com um máximo de 435 nm.

**Figura 8** – Interação de **16** com o ânion  $\text{CN}^-$  em acetonitrila.

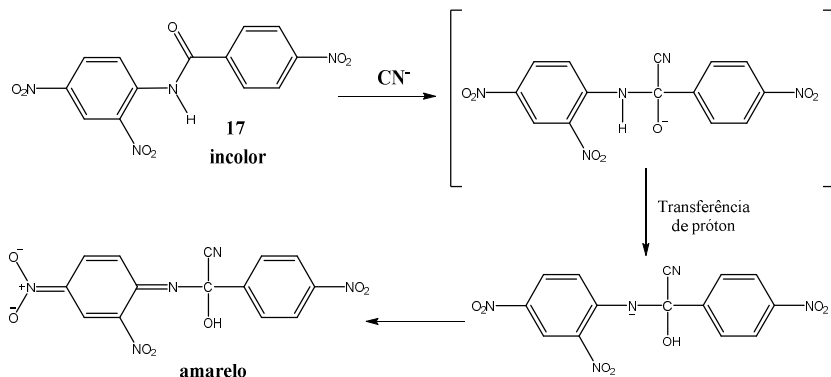


Fonte (Cheng *et al.*, 2012).

Em outro exemplo, Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2009) sintetizaram derivados de nitroanilidas, sendo que o composto **17** mostrou elevada seletividade para  $\text{CN}^-$  em  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (1:1, v/v). Soluções do composto são incolores e apenas com a adição do  $\text{CN}^-$  ocorreu mudança de coloração para amarelo. A elevada afinidade do  $\text{CN}^-$  pelo grupo carbonila resultou em uma reação de adição

nucleofílica, seguida de transferência de próton intramolecular (**Figura 9**).

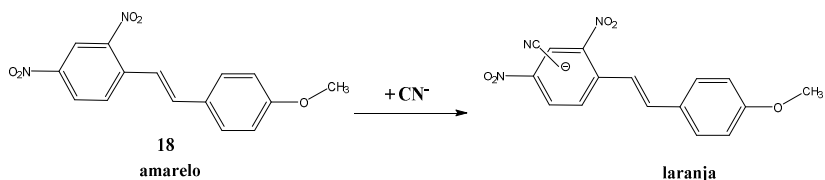
**Figura 9** – Proposta de mecanismo para a detecção seletiva de  $\text{CN}^-$  para o quimiossímulo **17** em  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (1:1, v/v).



Fonte: (Sun *et al.*, 2009).

Heying e colaboradores (Heying *et al.*, 2015) sintetizaram o estilbeno **18**, que apresentou seletividade apenas para o  $\text{CN}^-$  em DMSO entre diferentes ânions estudados. O sistema apresenta mudança de coloração devido ao ataque do ânion ao grupo 2,4-dinitrofenil (**Figura 10**).

**Figura 10** – Reação do quimiossímulo **18** com  $\text{CN}^-$  em DMSO.

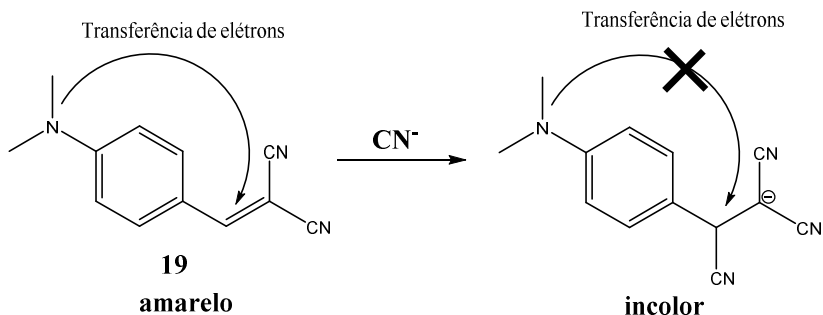


Fonte: (Heying *et al.*, 2015).

Recentemente, Li e colaboradores (Li *et al.*, 2015c) apresentaram o quimiossímulo **19**, derivado da malononitrila. Em solução de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (4:1, v/v), o composto apresenta coloração amarela, tornando-se incolor com a adição de  $\text{CN}^-$ . O mecanismo proposto inclui

a ligação do ânion ao centro eletrofílico do receptor, quebrando a conjugação do sistema e levando à perda de coloração (**Figura 11**).

**Figura 11** – Mecanismo da reação do quimiodosímetro **19** com o ânion  $\text{CN}^-$  em  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (4:1, v/v).

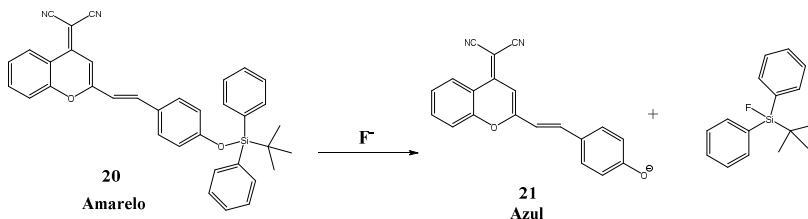


Fonte: (Li *et al.*, 2015c).

Recentemente, o planejamento de quimiodosímetros fundamentados na ligação silil-éter, partindo do uso clássico de agentes de proteção utilizados em síntese orgânica (Wuts *et al.*, 2006a), vem apresentando um importante papel para a detecção seletiva de  $\text{F}^-$  (Zhou *et al.*, 2014).

Como um exemplo para a detecção de  $\text{F}^-$ , Cao e colaboradores (Cao *et al.*, 2012) sintetizaram o quimiodosímetro **20** (**Figura 12**). O composto foi utilizado em uma mistura  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  (95:5, v/v). A solução do composto **20** absorve na região do visível, apresentando uma coloração amarelada, com comprimento de onda máximo em 447 nm. Com a adição de diferentes ânions, apenas o  $\text{F}^-$  causa uma mudança na coloração da solução, tornando-a azul, com máximo em 645 nm. Isto ocorre pela quebra da ligação Si-O, liberando o fenolato **21**, que é um doador de elétrons mais eficiente que o grupo sililado. Para a reação com  $\text{F}^-$  ocorre a formação de **21**, com mudança de coloração e realce na fluorescência com máximo em 718 nm.

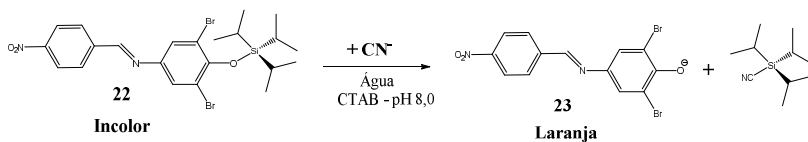
**Figura 12** – Clivagem do composto **20** pela adição de  $F^-$ , com mudança de coloração.



Fonte: (Cao *et al.*, 2012).

Recentemente, Nicoleti e colaboradores (Nicoleti *et al.*, 2015) sintetizaram uma imina sililada **22** capaz de atuar como quimiossímulo para a detecção seletiva de  $CN^-$  em meio aquoso, com o sistema agindo por meio da quebra da ligação Si-O (**Figura 13**). O composto foi utilizado em água na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) acima de sua concentração micelar crítica (CMC, ver subseção 1.3) e em pH 8,0. A solução do composto **22** apresenta-se incolor, com comprimento de onda máximo em 368 nm. Com a adição de diferentes ânions, apenas o  $CN^-$  quebrou a ligação Si-O, provocando uma alteração na coloração. Formou-se então o derivado fenolato **23**, que apresentou um máximo de absorvância em 474 nm. O sistema demonstrou ser capaz de realizar a detecção do ânion com alta sensibilidade e especificidade.

**Figura 13** – Reação do quimiossímulo **22** com o ânion  $CN^-$ .



Fonte: (Nicoleti *et al.*, 2015).

### 1.1.4 Importância das espécies aniônicas

Entre os diversos analitos para os quais os métodos de análise fundamentados em dispositivos ópticos de detecção têm sido planejados, merecem destaque as espécies aniônicas (Busschaert *et al.*, 2015; Evans *et al.*, 2014; Lou *et al.*, 2012; Männel-Croisé *et al.*, 2010; Santos-

Figuroa *et al.*, 2013). O desafio em se sintetizar receptores para o reconhecimento aniônico está relacionado à característica desses íons. Os ânions são carregados negativamente e apresentam uma maior variedade de formas geométricas em comparação com os cátions, sendo que os ânions com geometria esférica, por apresentarem raios iônicos maiores que seus cátions isoeletrônicos, exigem receptores apresentando sítios de reconhecimento com tamanho maior que os receptores catiônicos (Beer *et al.*, 2001; Suksai *et al.*, 2003). Deve ainda ser considerado que a existência de muitos desses ânions depende do pH do meio em que se encontram (Gale *et al.*, 2006; Schmidtchen, 2010).

Os ânions possuem intrinsecamente uma grande variedade de funções em processos biológicos, ambientais e industriais (Rhee *et al.*, 2009; Schmidtchen, 2006). Grande parte dos substratos e cofatores em processos biológicos são espécies carregadas negativamente, como é o caso do papel essencial do cloreto que mantém o equilíbrio osmótico celular e regula o pH dos fluidos corporais. Na bioquímica, por exemplo, os ânions estão envolvidos em diversos tipos de interações moleculares, desde interações com espécies inorgânicas simples até interações com moléculas orgânicas complexas, tais como o DNA e o RNA (Grueso *et al.*, 2005).

O sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ocorre em altas concentrações no plasma sanguíneo de pacientes submetidos a sessões de hemodiálise devido ao catabolismo de metionina e cisteína e em grandes doses pode ter um efeito laxante, o que leva à diarreia (Bhardwaj *et al.*, 2013; Brunetti *et al.*, 2000). Este ânion ocorre em mais de uma forma (estados de carga diferentes) em meio aquoso dependendo do pH do meio em que se encontra (Ravikumar *et al.*, 2012). O hidrogenossulfato ( $\text{HSO}_4^-$ ) é um analito particularmente interessante devido ao seu papel em eventos biológicos e químicos (Kumar *et al.*, 2012). Esta espécie aniônica é geralmente necessária para manter o nível de cálcio dissolvido em água fervente, uma vez que ajuda a evitar a perda de cálcio por precipitação (Saluja *et al.*, 2012). Este ânion sofre ionização em pH elevado, com a formação de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que provoca irritação da pele e dos olhos, paralisia respiratória e mesmo a morte (Jalava *et al.*, 2008; Moyer *et al.*, 2006). A capacidade dos quimiossensores ópticos para detectar  $\text{HSO}_4^-$  é usualmente diminuída em solventes doadores de ligações de hidrogênio, tais como água, metanol e etanol (Chang *et al.*, 2013; Fegade *et al.*, 2014; Kaur *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014c), devido ao elevado nível de energia de hidratação ( $-1080 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Marcus, 1991) dessas espécies. Por estas razões, as estratégias melhoradas para a detecção do íon  $\text{HSO}_4^-$  com alta seletividade são de grande interesse no campo da investigação

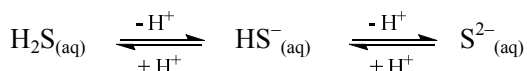


de dispositivos ópticos de detecção (Kim *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2012; Mallick *et al.*, 2011; Rull-Barrull *et al.*, 2016; Saluja *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2016; Xue *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2012a).

O sulfeto é um ânion importante do ponto de vista biológico e ambiental por ser amplamente utilizado em processos industriais para a produção de enxofre, ácido sulfúrico, corantes, cosméticos, etc. Ele também pode ser incluído nos biosistemas devido à redução microbiana de sulfato por bactérias anaeróbias ou formado a partir de aminoácidos contendo enxofre em proteínas (Jiménez *et al.*, 2003; Sulfide, 1981).

A exposição, a longo prazo, a baixas concentrações de sulfeto provoca doenças crônicas e doenças do trato respiratório, sangue, olhos, pele e sistema digestivo. Entretanto, também podem ocorrer dores de cabeça, vertigem, deficiência auditiva e disfunção autonômica (Titova *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2014b). As formas protonadas  $\text{HS}^-$  ou  $\text{H}_2\text{S}$  são mais tóxicas do que o próprio sulfeto. Em baixa concentração, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode provocar tonturas, enquanto que a uma concentração mais elevada ocorre perda de consciência, dano permanente de tecidos cerebrais, ou até mesmo a morte por sufocação (Kolluru *et al.*, 2013). O sulfeto protonado também pode contribuir para a obesidade e doenças como o mal de Parkinson e de Alzheimer (Eto *et al.*, 2002; Paul *et al.*, 2012).

O comportamento do sulfeto varia conforme o pH do meio.  $\text{H}_2\text{S}$  é um ácido fraco, que em solução aquosa possui os ânions  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  em equilíbrio, segundo a equação apresentada a seguir:



Os valores de  $\text{p}K_a$  variam com a temperatura, pressão e a força iônica. Segundo a literatura, a 25 °C, os valores de  $\text{p}K_a$  para o  $\text{H}_2\text{S}$  variam de 6,97 a 7,06 e para o  $\text{HS}^-$  variam de 12,35 a 15 (Li *et al.*, 2013; Nagy *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015a).

A literatura apresenta diferentes métodos de detecção de sulfeto (Cheng *et al.*, 2016; Cui *et al.*, 2013; Lawrence *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2015a; Wang *et al.*, 2015b), porém métodos mais sensíveis para a detecção deste ânion em meio aquoso e em sistemas biológicos são de grande interesse.

Dentre os haletos, o íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ) apresenta grande interesse por ter um impacto significativo sobre a saúde humana. Este íon está presente em produtos dentais, alimentos e na água potável, devido a sua importância no tratamento clínico da osteoporose e na prevenção de cáries dentárias (Arruda *et al.*, 2012; Jagtap *et al.*, 2012; Ozsvath, 2009).

Entretanto, níveis elevados de  $F^-$  causam efeitos prejudiciais, como a fluorose dental e esquelética, que causam efeitos adversos no metabolismo, nas funções das células e nos neurotransmissores (Shivarajashankara *et al.*, 2012). Existem estudos sobre os efeitos carcinogênicos do  $F^-$  em humanos e relatos de overdose por  $F^-$ , levando a sintomas como: vômitos, parada cardíaca e casos que levaram à morte (Agalakova *et al.*, 2011; Ozsvath, 2009). Estudos realizados na China, nos últimos 20 anos, sugerem que crianças que vivem em áreas com alta fluoretação de água possuem probabilidade cinco vezes maior de desenvolver um menor quociente de inteligência do que outras que não vivem naquelas regiões (Choi *et al.*, 2015; Tang *et al.*, 2008).

A concentração máxima permitida de  $F^-$  em água potável estabelecida pela Organização Mundial de Saúde (OMS) é de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  (World Health Organization, 2008). Já o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece a concentração máxima permitida de  $1,4 \text{ mg L}^{-1}$  (Conama, 2005).

O íon  $CN^-$  é um ânion bastante reconhecido por ser extremamente tóxico. Trata-se de um agente químico bastante empregado pelos vilões em livros de literatura policial, além de compor o cenário de capítulos trágicos da História, tais como durante a Segunda Guerra Mundial, quando foi empregado nos assassinatos em campos de concentração. Encontra-se presente em muitos dramas pessoais, em casos de morte por homicídio e suicídio (Marini *et al.*, 2010a).

Muitas empresas utilizam o  $CN^-$  como matéria-prima, entre outras aplicações em galvanoplastia, na mineração do ouro, na obtenção de plásticos, fibras, detergentes, fármacos, pesticidas e herbicidas (Ma *et al.*, 2010; Schnepf, 2006). O  $CN^-$  é encontrado em diferentes fontes, inclusive domésticas, como no tabaco, que pode levar a altos níveis de  $CN^-$  no sangue e também na queima de plásticos que geram poliuretano e acrilonitrila (Akhgari *et al.*, 2016; De Rosa *et al.*, 1991; Rutkowski *et al.*, 1986). Está presente em sementes e raízes como na linhaça, batata doce, e principalmente na mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) (Bolarinwa *et al.*, 2014). A mandioca é largamente conhecida por apresentar raízes comestíveis, sendo uma planta originária da América do Sul, largamente cultivada no Brasil e em países africanos, sendo que a mesma é considerada o vegetal que apresenta a maior concentração de glicosídeos cianogênicos (Furtado *et al.*, 2007; Tivana *et al.*, 2014; Zelder *et al.*, 2015).

A razão para a toxidez do  $CN^-$  se deve ao fato de que ele forma complexos com íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) presente no sítio ativo de enzimas, sendo uma dessas enzimas de vital importância, a citocromo-oxidase. A

ligação do  $\text{CN}^-$  com o sítio da enzima interrompe a cadeia de transporte de elétrons, o que interfere na capacidade dos tecidos de utilizar oxigênio, resultando em disfunção celular e morte. A versatilidade do ânion  $\text{CN}^-$  está relacionada com o fato de que é uma base forte e também uma espécie nucleofílica muito eficiente (Donato *et al.*, 2007; Hamel, 2011; Nelson, 2006).

Recentemente, o  $\text{CN}^-$  foi um dos responsáveis pela tragédia que chocou o Brasil, em que centenas de pessoas morreram devido a um incêndio ocorrido no interior da boate Kiss em Santa Maria, Rio Grande do Sul. Muitas delas morreram intoxicadas pela queima da espuma de poliuretano (Ferrari *et al.*, 2001) que revestia o interior da boate através da liberação de gases tóxicos, como o monóxido de carbono e o cianeto de hidrogênio (Ceretta, 2013).

O limite de detecção estabelecido pela OMS é de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  no abastecimento de água potável (World Health Organization, 2008). Pelo CONAMA o limite é de  $0,022 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$  em água potável (Conama, 2005).

De acordo com a OMS, os dispositivos de diagnóstico em países em desenvolvimento devem ser sensíveis, acessíveis, específicos, rápidos, robustos e simples. Testes dessa magnitude estão cada vez mais requisitados em diagnósticos clínicos, análises ambientais e geoquímicas, farmacêuticas e alimentícias (Martinez *et al.*, 2009).

Assim, a utilização da química analítica supramolecular (Anslyn, 2007) como ferramenta para a detecção aniônica por meio de dispositivos ópticos de detecção vem sendo largamente utilizada devido à simplicidade, confiabilidade e baixo custo da técnica empregada. Essas aplicações tornam essas estratégias, do ponto de vista econômico e social, de grande importância, fazendo com que a demanda para o desenvolvimento das mesmas cresça ainda mais.

A literatura registra uma variedade de dispositivos ópticos para a detecção de  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  (Pati, 2016; Udhayakumari *et al.*, 2015; Wade *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014a; Xu *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2014). O grande desafio é o desenvolvimento de dispositivos cada vez mais eficazes, simples e de fácil acesso, bem como o seu uso em meio aquoso.

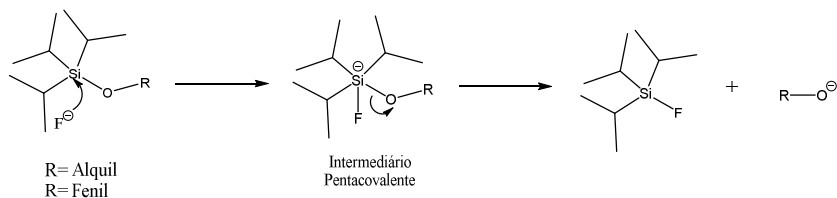
## 1.2 SILILAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

O átomo de silício encontra-se na mesma família do carbono na tabela periódica e estes elementos possuem em seu nível de valência 4 elétrons, característica que os habilita a formar compostos apresentando

geometria tetraédrica. No entanto, existem importantes diferenças na química do carbono e do silício, principalmente em termos de energia de ligação. O átomo de silício é menos eletronegativo (1,8) do que o carbono (2,5) e isso faz com que elementos eletronegativos formem ligações mais fortes com átomos de silício. Através da energia média das ligações, pode-se perceber que a ligação entre o átomo de silício e o átomo de flúor é bastante forte: o valor é de  $582 \text{ kJ mol}^{-1}$  em comparação com aquela entre o carbono e o flúor, que é de  $485 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Clayden *et al.*, 2012).

Uma classe de compostos organo-silício, denominada silil éter, é amplamente utilizada principalmente como grupo protetor de álcoois e fenóis em diversas reações orgânicas. Dentre os grupos protetores, o mais estável é o triisopropilsilil (TIPS), por possuir três substituintes alquila ramificados, que protegem o átomo central de silício do ataque de nucleófilos (Clayden *et al.*, 2012; Wuts *et al.*, 2006b). O nucleófilo mais efetivo para a clivagem da ligação silil éter é o fluoreto na forma de sal de tetra-*n*-butilamônio (TBAF), que é solúvel em solventes orgânicos. O mecanismo desta reação difere em alguns aspectos da reação clássica que ocorre por meio de mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular ( $S_N2$ ), como por exemplo, a ligação entre o silício e o carbono é longa e atenua o efeito estérico, o orbital d do silício fornece um alvo para o nucleófilo e não tem a mesma restrição geométrica. O ataque do  $F^-$  ao orbital d conduz a um intermediário que é formado lentamente e se decompõe rapidamente. Este intermediário possui uma geometria bipirâmide trigonal, apresentando-se pentacoordenado e sendo carregado negativamente, causando a clivagem da ligação oxigênio-silício (Bento *et al.*, 2007; Corriu *et al.*, 1975; Pierrefixe *et al.*, 2008a).

**Figura 14** – Representação do mecanismo da reação de substituição nucleofílica bimolecular ao centro de silício ( $S_N2@Si$ ).



Fonte: (Clayden *et al.*, 2012).

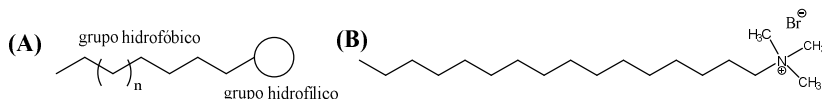
### 1.3 SURFACTANTES E MICELAS

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

Os surfactantes, também conhecidos como agentes tensoativos, são moléculas anfífilas que têm a propriedade de adsorver sobre as superfícies (ou interfaces quando duas fases imiscíveis estão presentes) da solução reduzindo a tensão superficial ou interfacial (Daltin, 2011).

Os surfactantes possuem uma estrutura molecular bastante peculiar, sendo constituídos por um grupo hidrofóbico, formado por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, contendo ou não grupos aromáticos, e um grupo hidrofílico que é altamente polar, determinante da solubilidade do agente tensoativo em água. Dependendo do grupo que constitui a região hidrofílica, o surfactante pode ser classificado como não iônico, catiônico, aniônico ou anfótero, de acordo com a carga presente nessa região (Rossi *et al.*, 2006). O CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) é um exemplo de surfactante catiônico de fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  (**Figura 15**) (Maniasso, 2001).

**Figura 15** – (A) Estrutura molecular geral de um surfactante. (B) Estrutura molecular do CTAB.

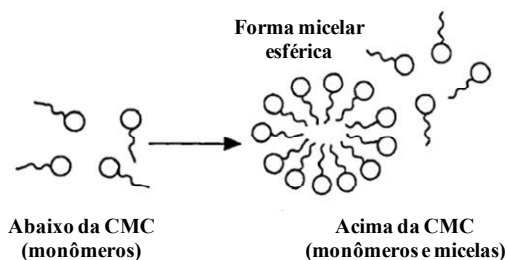


Fonte: (Rossi *et al.*, 2006).

Os tensoativos representam uma classe de compostos de uso amplamente versátil, sendo utilizados em muitos processos tecnológicos, em diferentes funções, tais como: emulsificantes, agentes de suspensão, de dispersão de fases, lubrificantes, agentes farmacêuticos, cosméticos, plásticos, inibidores de corrosão, indústria petroquímica, extração de metais e coletores de flotação, dentre outras aplicações (Dantas *et al.*, 2002; Dantas *et al.*, 2003). Em sistemas biológicos, os surfactantes participam de vários processos fundamentais, como na solubilização de componentes hidrofóbicos no sangue pelos sais biliares (Maldonado-Valderrama *et al.*, 2011).

As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se autoassociam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração, denominada como concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; em concentrações acima da CMC, as moléculas estão presentes na forma de agregados num processo de formação conhecido como micelização (**Figura 16**). A CMC depende da estrutura molecular do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, sendo destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (Maniasso, 2001; Rossi *et al.*, 2006).

**Figura 16** – Formação do agregado micelar em água.



Fonte: (Maniasso, 2001).

O meio micelar é empregado para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional e a posição do equilíbrio das reações químicas, dependendo da natureza da reação, do tipo de reagente e do tipo e forma da micela. Para várias reações, aspectos eletrostáticos simples podem ser considerados ao se explicar os efeitos de catálise que ocorrem no meio micelar. Isso é esperado porque a velocidade da reação nucleofílica que envolve um substrato neutro solubilizado e um nucleófilo pode ser acelerada por uma micela catiônica e inibida por uma micela aniônica. Um efeito micelar oposto pode ser esperado para uma reação eletrofílica envolvendo um substrato neutro e um eletrófilo (Bunton *et al.*, 1991; Maniasso, 2001; Orekhov *et al.*, 2014).

A incorporação de dispositivos ópticos em micelas tem se tornado uma estratégia bastante atrativa nos últimos anos, principalmente para a detecção e quantificação de espécies aniônicas, catiônicas e neutras em meio aquoso, no que se refere à melhoria da sensibilidade e/ou seletividade das propriedades espectroscópicas (Mallick *et al.*, 2006; Niikura *et al.*, 2003). Trabalhos foram realizados na área de detecção aniônica em meio aquoso com a aplicação de micelas como um meio para estabilizar em água dispositivos pouco solúveis em meio aquoso (Ábalos *et al.*, 2009; Moragues *et al.*, 2011).

Efeitos micelares sobre a reatividade e o equilíbrio têm sido explorados para modificar e melhorar uma variedade de métodos analíticos importantes, como no caso da solubilização de dispositivos de detecção aniônicos por utilização de surfactantes catiônicos. Os surfactantes catiônicos favorecem a detecção aniônica, pois sua parte hidrofílica positivamente carregada atrai eletrostaticamente os ânions que são carregados negativamente, tornando assim facilitada a interação do ânion com o quimiossensor (Elsayed *et al.*, 2013; Tehrani-Bagha *et al.*, 2013).

Nesse contexto, a literatura retrata poucos estudos de quimiossensores ou quimiodosímetros cromogênicos e/ou fluorogênicos em meio micelar utilizados para a detecção de espécies aniônicas (Ábalos *et al.*, 2009; Buske *et al.*, 2015; Calderón-Ortiz *et al.*, 2012; Druzhinin *et al.*, 2010; Elsayed *et al.*, 2013; Jamkratoke *et al.*, 2011; Kumari *et al.*, 2014; Niamnont *et al.*, 2014; Nicoletti *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2013a; Tian *et al.*, 2013b).

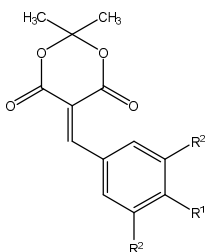




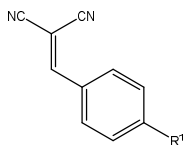
## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

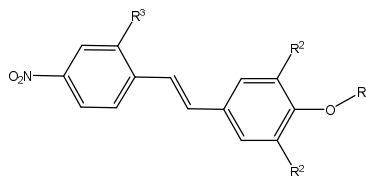
A presente Tese tem como objetivo geral desenvolver estratégias moleculares e supramoleculares para a detecção de analitos aniônicos utilizando os compostos **1a-12** como dispositivos ópticos para a detecção em meio orgânico, orgânico-aquoso, aquoso e sistema aquoso micelar.



**1a:** R<sup>1</sup>=OH; R<sup>2</sup>=H  
**2a:** R<sup>1</sup>=OH; R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>  
**3a:** R<sup>1</sup>=OH; R<sup>2</sup>=OCH<sub>3</sub>  
**4a:** R<sup>1</sup>=OH; R<sup>2</sup>=Br  
**5:** R<sup>1</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>2</sup>=H



**6a:** R<sup>1</sup>=OH  
**7:** R<sup>1</sup>=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**8a:** R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=H  
**9a:** R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=NO<sub>2</sub>  
**10:** R<sup>1</sup>=TIPS; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=H  
**11:** R<sup>1</sup>=TIPS; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=NO<sub>2</sub>  
**12:** R<sup>1</sup>=TIPS; R<sup>2</sup>=Br; R<sup>3</sup>=H

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar derivados do ácido de Meldrum através da reação de Knoevenagel;
- Sintetizar derivados da malononitrila;
- Sintetizar estilbenos nitrossubstituídos fenólicos e sililados;
- Caracterizar os compostos sintetizados, utilizando as técnicas de espectrometria de IV, RMN de <sup>1</sup>H, RMN de <sup>13</sup>C e HRMS;
- Investigar o potencial dos compostos **1a-4a** para atuarem como quimiossensores cromogênicos através da estratégia ácido-base para a detecção do ânion CN<sup>-</sup> em CH<sub>3</sub>CN e mistura de CH<sub>3</sub>CN com água;
- Investigar o potencial do composto **5** como um quimiodosímetro cromogênico para a detecção de ânions em CH<sub>3</sub>CN e para a detecção seletiva de sulfeto em meio aquoso;
- Verificar o potencial dos derivados da malononitrila, **6a** e **7**, para atuarem como um quimiossensor e um quimiodosímetro

cromogênico, respectivamente, na detecção seletiva de  $\text{CN}^-$  em meio aquoso e meio aquoso micelar;

- Investigar o potencial dos estilbenos fenólicos **8a** e **9a** como quimiossensores cromogênicos para a detecção do ânion  $\text{CN}^-$  meio aquoso micelar;
- Verificar o potencial dos estilbenos sililados **10** e **11** para atuarem como quimiodosímetros na detecção seletiva de  $\text{F}^-$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ ;
- Investigar o potencial do composto **12** como um quimiodosímetro seletivo para o ânion  $\text{CN}^-$  em meio aquoso micelar;
- Determinar a estequiometria da interação quimiossensor:analito e quimiodosímetro:analito para as estratégias estudadas;
- Estudar os sistemas para possíveis aplicações de detecção em amostras reais;
- Obter sistemas seletivos para a detecção de ânions em meio orgânico e aquoso.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os solventes e reagentes empregados nas sínteses, purificações e caracterizações foram de pureza analítica e foram adquiridos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Vetec e Synth). CH<sub>3</sub>CN (Sigma-Aldrich, grau HPLC), etanol (Vetec) e acetona (Synth) foram purificados de acordo com o procedimento descrito na literatura e armazenados em peneira molecular (4Å, Sigma-Aldrich) (Vogel *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 2010).

Os ânions estudados (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) foram usados na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio com uma pureza superior a 95-99%. Os sais foram adquiridos da Fluka (Cl<sup>-</sup>, > 98%; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, > 97%;), Vetec (Br<sup>-</sup>, > 99%; I<sup>-</sup>, > 99%; HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, > 99%) e Sigma-Aldrich (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, > 99%; CN<sup>-</sup>, > 95%; CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, > 97%; F<sup>-</sup>, > 98%). Estes foram armazenados em dessecador a vácuo, na presença de pentóxido de fósforo. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, > 99%; Na<sub>2</sub>S (nona-hidratado, > 98%) e NaN<sub>3</sub>, > 99%; foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A água deionizada usada nos testes foi fervida e mantida em uma atmosfera de nitrogênio para evitar a presença de gás carbônico.

Para o acompanhamento das reações foram utilizadas placas de cromatografia em camada delgada (CCD) (Macherey-Nagel) e uma lâmpada de UV para a revelação. Para purificação por coluna cromatográfica foi utilizada sílica gel 60 (70-230 mesh – Macherey-Nagel).

#### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As medidas de UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-vis de arranjo de diodo da Hewlett Packard, modelo 8452A e um espectrofotômetro Cary 60 da Agilent Technologies. A termostatização das cubetas foi feita usando-se um banho de água termostaticado Micro Química MQBTC 99-29. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, fechadas com septo de borracha para evitar a volatilização do solvente.

Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho de medição de ponto de fusão da marca Didática SP (modelo MQAPF-302) e não foram corrigidos.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram realizados na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC em um espectrômetro modelo Varian NMR AS-400 MHz, marca Varian e NMR 200 MHz, modelo AC-200, marca Bruker Avance a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , em um tubo de 5mm. Os deslocamentos químicos são expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS, sendo as constantes de acoplamento ( $J$ ) apresentadas em Hertz (Hz).

Os espectros no IV também foram obtidos junto à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC em um espectrofotômetro ABB FTLA 2000 da marca ABB, e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

As análises de HRMS foram realizadas no aparelho MicroTOF-QII 10243, Bruker, equipado com fonte de ionização por electrospray (ESI) e analisador quadrupolo-tempo de voo, localizado no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME).

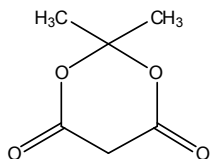
As medidas de  $\text{p}K_a$  foram realizadas a  $25,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$  usando um pHmetro Beckman modelo  $\phi$  71, com um eletrodo de vidro combinado. O pHmetro foi calibrado previamente com soluções padrões com  $\text{pH} = 7,0$ ,  $\text{pH} = 4,0$  e  $\text{pH} = 10,0$ .

Todas as reações feitas com o uso de micro-ondas (MW) foram realizadas em tubos selados de 10 mL num reator monomodo comercialmente disponível (CEM Discover) com monitoramento com IV e um transdutor de pressão não invasivo.

### 3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1 Derivados do ácido de Meldrum

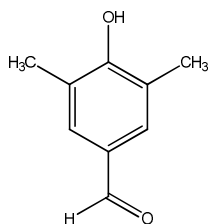
##### Ácido de Meldrum (**24**)



Em uma suspensão de ácido malônico (10,0 g; 0,0961 mol) em anidrido acético (11,0 mL; 0,1165 mol) e sob agitação adicionou-se ácido sulfúrico (0,3 mL). A solução foi resfriada em banho de água-gelo, e adicionou-se acetona gota-a-gota (7,6 mL; 0,1035 mol) numa razão em que a temperatura da mistura reacional não excedesse  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Após a adição da acetona, a solução final foi agitada por 30 min, e depois mantida em um refrigerador por 24 h. O sólido formado foi filtrado por sucção em funil de Büchner, lavado com água gelada e recristalizado em acetona (15 mL) e água destilada (30 mL), sendo a solução deixada em um

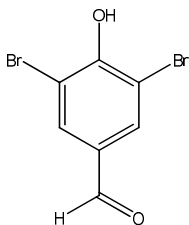
refrigerador durante 24 h. Os cristais transparentes foram filtrados por sucção em funil de Büchner e lavados com água gelada. O produto obtido foi seco em um dessecador sob vácuo. O produto foi obtido com 31% de rendimento; p.f. obtido: 95-96 °C; p.f. da literatura: 94-95 °C (Davidson *et al.*, 1948).

#### 4-Hidróxi-3,5-dimetilbenzaldeído (**25**)



Em um balão foram adicionados 2,6-dimetilfenol (1,5 g, 12 mmol), hexametenotetramina (1,7 g, 12 mmol) e ácido trifluoroacético (18 mL, 24 mmol). A reação ficou sob refluxo (83-90 °C), agitação magnética e em atmosfera de argônio por 6 h. Após este período, foi retirado o refluxo permitindo que evaporasse o ácido restante e foram acrescentados 75 mL de água gelada, deixando-se em agitação por 15 min. A solução foi basificada com carbonato de cálcio e foi extraída com diclorometano. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (7:3 v/v) como eluente. O produto é um sólido bege com 80 % de rendimento; p.f. obtido: 112-114 °C; p.f. da literatura: 111-112 °C (Smith, 1972); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3231 (O-H), 2955, 2841, 1624, 1595, 1489, 1436, 1387, 1320, 1252, 1207, 1136, 1028, 942, 687. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 9,79 (*s*, 1H); 7,53 (*s*, 2H); 5,47 (*s*, 1H); 2,30 (*s*, 6H).

#### 4-Hidroxí-3,5-dibromobenzaldeído (**26**)

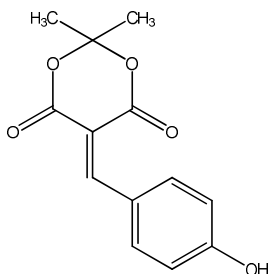


Aqueceram-se 8 mL de água a 40 °C e adicionaram-se *p*-hidroxibenzaldeído (6 g, 49,1 mmol), brometo de potássio (17,53 g, 147,3 mmol), ácido *p*-toluenosulfônico (16,91 g, 98,2 mmol) e por último *N*-bromossuccinimida (17,48 g, 98,2 mmol). Deixou-se reagir por 2 h e esperou-se formar o precipitado branco. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente *n*-hexano/acetato de etila (7:3). O composto foi filtrado a vácuo, lavado com solução de metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 10%) e recristalizado em mistura de água/etanol. O produto é um sólido branco com 60% de rendimento; p.f. obtido: 181 °C; p.f. da literatura: 183 °C (Kumar *et al.*, 2011); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3201 (O-H), 3065, 2846,

1673, 1579, 1476, 1380, 1302, 1199, 1119, 881, 740, 656. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,77 (s, 1H); 8,06 (s, 2H).

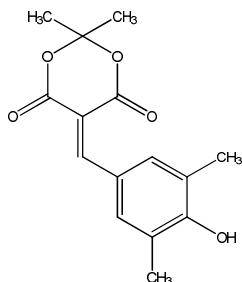
Os derivados **1a-4a** foram sintetizados segundo a metodologia descrita por Sandhu e colaboradores (Sandhu *et al.*, 2010), com algumas modificações.

#### 5-(4-Hidroxibenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (**1a**)



Ácido de Meldrum (0,72 g; 5 mmol) e 4-hidroxibenzaldeído (0,61 g; 5 mmol) foram misturados em etanol à temperatura ambiente por 30 min. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em água/acetona. O produto é um sólido amarelo com rendimento de 94%; p.f. obtido: 192-193 °C; p.f. da literatura: 193 °C (Cunha *et al.*, 2012); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3271 (O-H), 3000, 1748 e 1697 (C=O), 1574, 1517, 1450 e 1393 (C=C), 1279, 1199, 1171, 932. RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,81 (s, 1H); 8,26 (s, 1H); 8,23 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz); 6,97 (d, 2H,  $J = 8,8$  Hz); 1,75 (s, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ /ppm: 164,60; 164,43; 161,42; 158,07; 139,07; 125,28; 116,97; 112,23; 104,99; 27,80. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5$ , teórico  $m/z = 247,0601$ ; exp.  $m/z = 247,0605$  [M-H] $^-$ .

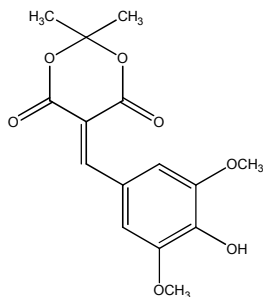
#### 5-(4-Hidroxi-3,5-dimetilbenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (**2a**)



Ácido de Meldrum (96 mg; 0,66 mmol) e 4-hidroxi-3,5-dimetilbenzilideno (0,1 g; 0,66 mmol) foram misturados em etanol à temperatura ambiente por 30 min. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em água/acetona. O produto é um sólido amarelo com rendimento de 97%; p.f. obtido: 217-218 °C; IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3361 (O-H), 1746 e 1695 (C=O), 1546 e 1419 (C=C), 1295, 1277, 1219, 1152, 1028, 930. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,83 (s, 1H); 8,16 (s, 1H); 7,93 (s, 2H); 2,18 (s, 6H); 1,70 (s, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ /ppm:

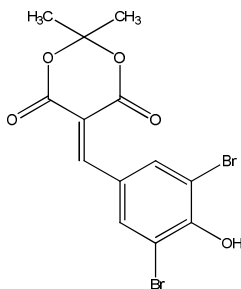
160,14; 157,19; 136,33; 124,39; 122,98; 109,61; 103,81; 26,84; 16,55. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $C_{15}H_{15}O_5$ , teórico  $m/z = 275,0914$ ; exp.  $m/z = 275,0916$   $[M-H]^-$ . **Composto inédito.**

5-(4-Hidroxi-3,5-dimetoxibenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (**3a**)



Ácido de Meldrum (0,8 g; 5,5 mmol) e 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (1 g; 5,5 mmol) foram misturados em etanol à temperatura ambiente por 1 h. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em água/acetona. O produto é um sólido amarelo com rendimento de 75%; p.f. obtido: 148-149 °C; p.f. da literatura: 152-153 °C (Le *et al.*, 2013); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3322 (O-H), 2983, 2947, 1729 e 1705 (C=O), 1562 e 1505 (C=C), 1276, 1160, 1111, 1013, 932. RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,26 (*s*, 1H); 7,87 (*s*, 2H); 3,89 (*s*, 6H); 1,75 (*s*, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 158,87; 148,75; 144,21; 124,31; 114,66; 112,31; 105,05; 57,15; 27,87. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $C_{15}H_{15}O_7$ , teórico  $m/z = 307,0812$ ; exp.  $m/z = 307,0815$   $[M-H]^-$ .

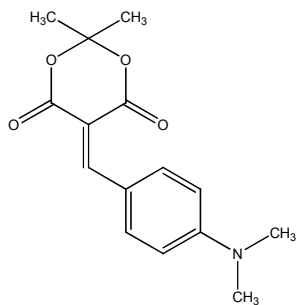
5-(3,5-Dibromo-4-hidroxiilbenzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (**4a**)



Ácido de Meldrum (0,2 g; 1,42 mmol) e 4-hidroxi-3,5-dibromobenzaldeído (0,4 g; 1,42 mmol) foram misturados em etanol à temperatura ambiente por 1 h. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em água/acetona. O produto é um sólido branco com rendimento de 86%; p.f. obtido: 235-236 °C; IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (O-H), 3112, 2998, 1752 e 1703 (C=O), 1558 e 1417 (C=C), 1293, 1185, 1158, 1040, 944. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,46 (*s*, 2H); 8,21 (*s*, 1H); 1,72 (*s*, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 162,63; 159,95; 155,72; 153,73; 138,23; 125,57; 113,25; 111,11; 104,47; 27,01. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $C_{13}H_9Br_2O_5$ ,

teórico  $m/z = 404,8792$ ; exp.  $m/z = 404,8789$   $[M-H]^-$ . **Composto inédito.**

### 5-(4-(Dimetilamino)benzilideno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona (5)

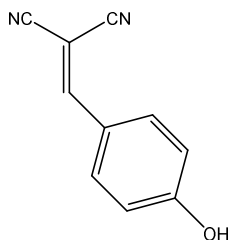


Ácido de Meldrum (0,19 g; 1,34 mmol) e 4-(dimetilamino)benzaldeído (0,2 g; 1,34 mmol) foram misturados em etanol à temperatura ambiente por 15 min. Após o fim da reação, o solvente foi evaporado. O sólido obtido foi recristalizado em etanol. O produto é um sólido laranja com rendimento de 80%; p.f. obtido: 167-168 °C; p.f. da literatura: 165 °C (Cunha *et al.*, 2012); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 2979, 1699 (C=O), 1611, 1540, 1505, 1399, 1370, 1289, 1160, 1130, 936. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,26 (s, 1H); 8,21 (d, 2H,  $J = 9,2$  Hz); 6,65 (d, 2H,  $J = 9,2$  Hz); 3,11 (s, 6H); 1,73 (s, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 165,14; 161,36; 157,93; 154,44; 138,87; 119,99; 111,13; 104,76; 103,31; 40,00; 27,20. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_4$ , teórico  $m/z = 275,1152$ ; exp.  $m/z = 275,1148$   $[M]^+$ .

### 3.3.2 Derivados da malononitrila

Os derivados **6a** e **7** foram sintetizados segundo a metodologia descrita por Sheibani e Saljoogi (Sheibani *et al.*, 2012).

#### 2-(4-Hidroxibenzilideno)malononitrila (6a)

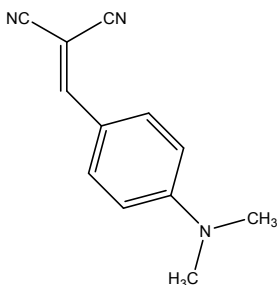


Uma mistura de malononitrila (240 mg; 3,63 mmol) e 4-hidroxibenzaldeído (440 mg; 3,63 mmol) com NaOH (5 mg) em água:etanol (4:1) foi agitada a 50 °C por 30 min. Ao fim da reação, o precipitado foi filtrado e seco e o sólido obtido foi recristalizado em água:etanol (3:1). O produto é um sólido amarelo com rendimento de 80 %; p.f. obtido: 186 °C; p.f. da literatura: 188 °C (Sheibani *et al.*, 2012); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3353 (C-OH), 3028 (C-H), 2227 (CN), 1566 (C=C), 838 (C=C). RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 9,84 (OH, s, 1H); 8,10 (s, 1H); 7,97 (d, 2H,  $J = 8,9$  Hz);



7,06 (*d*, 2H,  $J = 8,9$  Hz). RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 164,55; 160,80; 134,90; 124,73; 117,64; 115,72; 114,84. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ , teórico  $m/z = 169,0395$ ; exp.  $m/z = 169,0414$   $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

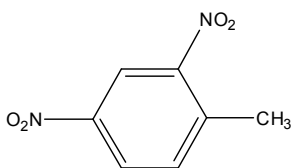
## 2-[4-(Dimetilamino)benzilideno]malononitrila (7)



Malononitrila (0,56 g; 8,48 mmol) e 4-(dimetilamino)benzaldeído (1,26 g; 8,48 mmol) foram misturados com NaOH (9 mg) em água:etanol a 50 °C por 30 min. Ao fim da reação, o precipitado foi filtrado e seco; e o sólido obtido foi recristalizado em etanol. O produto é um sólido laranja com 90 % de rendimento; p.f. obtido: 178–180 °C; p.f. da literatura: 182 °C (Sheibani *et al.*, 2012); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2918 (C–H), 2857 (C–H), 2208 (CN), 1615 (C=C), 1178 (C–N), 815 (C–H), 601 (C=C). RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 7,89 (*d*, 2H,  $J = 9,2$  Hz); 7,81 (*s*, 1H); 6,85 (*d*, 2H,  $J = 9,2$  Hz); 3,17 (*s*, 6H). RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 159,08; 155,29; 134,29; 119,88; 116,51; 115,78; 112,35; 39,90. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , teórico  $m/z = 197,0947$ ; exp.  $m/z = 197,0949$   $[\text{M}]^+$ .

### 3.3.3 Derivados estilbenos

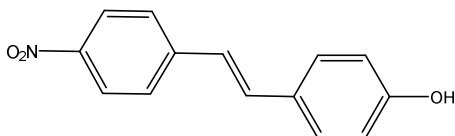
#### 2,4-Dinitrotolueno (27)



Em um balão foi adicionado *p*-nitrotolueno (1,4 g, 10 mmol), o qual foi solubilizado em ácido sulfúrico (1,65 mL, 31 mmol). Em seguida ácido nítrico 65% (1,2 mL, 26 mmol) foi adicionado gota a gota à solução, em banho de gelo, verificando-se a temperatura periodicamente para que não ultrapassasse 50 °C. Foi formado um sólido de cor creme. A reação foi então refluxada a 90 °C por 30 min e acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente clorofórmio/*n*-hexano (9:1), apresentando fator de retenção ( $R_f$ ) de 0,88. O composto foi filtrado a vácuo e lavado com metanol gelado. O sólido foi recristalizado em metanol. O produto é um sólido amarelo pálido com 57 % de rendimento; p.f. obtido: 69-70 °C;

p.f. da literatura: 70 °C (Vogel, 1996); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3104, 2998, 2868, 1607, 1530, 1348, 1152, 914, 732. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,81 (*d*, 1H,  $J = 2,0$  Hz); 8,35 (*dd*, 1H,  $J = 2,0$  Hz e  $J = 9,0$  Hz); 7,58 (*d*, 1H,  $J = 8,0$  Hz); 2,72 (*s*, 3H).

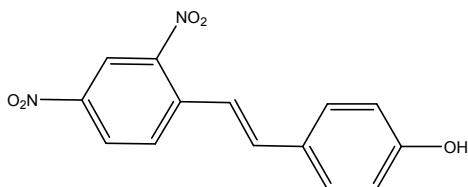
(*E*)-4-(4-Nitroestiril)fenol (**8a**)



A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita na literatura (Nandi *et al.*, 2015). Uma mistura de 4-nitrotolueno (1,00 g; 7,3

mmol), 4-hidroxibenzaldeído (0,89 g; 7,3 mmol) e pirrolidina (1,5 mL; 18,3 mmol) foi refluxada a 70-75 °C, sob agitação magnética por 38 h. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (2:3 v/v) como eluente e recristalizado em acetato de etila. O produto é um sólido laranja claro com 19 % de rendimento; p.f. obtido: 204-206 °C; p.f. da literatura: 206 °C (Diemer *et al.*, 2007); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3418 (O–H), 1584, 1501, 1437 (C=C), 1337 (N=O). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 9,77 (*s*, 1H); 8,18 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,77 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,50 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,42 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 7,16 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 6,80 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz). Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3$ , teórico  $m/z = 240,0655$ ; exp.  $m/z = 240,0654$  [ $\text{M-H}$ ] $^-$ .

(*E*)-4-(2,4-Dinitroestiril)fenol (**9a**)



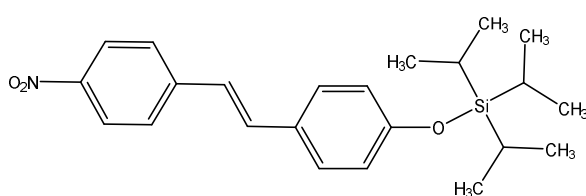
A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita na literatura (Saravanan *et al.*, 2001) com algumas modificações. Uma mistura de 2,4-

dinitrotolueno (1,00 g; 5,5 mmol), 4-hidroxibenzaldeído (0,67 g; 5,5 mmol) e pirrolidina (360  $\mu\text{L}$ ; 4,4 mmol) foi refluxada a 90 °C, sob agitação magnética por 4 h. O produto foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de metanol/clorofórmio (1:1 v/v) como eluente e recristalizado em metanol. O produto é um sólido laranja com 32 % de rendimento; p.f. obtido: 177-179 °C; p.f. da literatura: 178-180 °C (Diemer *et al.*, 2007); IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3408 (O–H), 3073, 1586, 1513, 1439 (C=C), 1333 (N=O); ). RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,

400 MHz)  $\delta$ /ppm: 9,95 (*s*, 1H); 8,70 (*d*, 1H,  $J = 2,0$  Hz); 8,43 (*dd*, 2H,  $J = 2,0$  e 8,0 Hz); 8,21 (*d*, 1H,  $J = 8,0$  Hz); 7,54 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 7,51 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,27 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 6,81 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz). Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $C_{14}H_9N_2O_5$ , teórico  $m/z = 285,0506$ ; exp.  $m/z = 285,0501$   $[M-H]^-$ .

Os derivados **10** e **11** foram sintetizados segundo a metodologia descrita por Ischay e colaboradores (Ischay *et al.*, 2010), com algumas modificações.

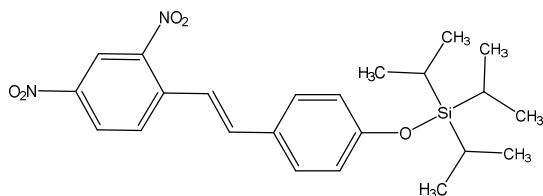
(*E*)-[4-(4-Nitroestiril)fenoxi]triisopropilsilano (**10**)



Imidazol (0,188 g; 2,77 mmol) e cloreto de triisopropilsilano (TIPS-Cl; 445  $\mu$ L; 0,40 g; 2,08 mmol) foram

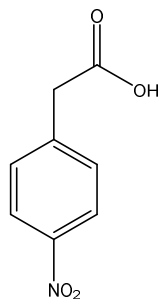
adicionados a uma solução de **8a** (0,167 g; 0,69 mmol) em DMF seco (3 mL). A mistura foi irradiada sob micro-ondas (150 W e 50 psi) por 25 min a 25 °C. Ao fim da reação, adicionou-se água e a fase aquosa foi extraída duas vezes com *n*-hexano. A combinação de fases orgânicas foi seca com  $MgSO_4$  anidro e filtrada. O solvente foi removido utilizando-se um evaporador rotatório e o sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de clorofórmio/ciclohexano (2:3 v/v) como eluente. O produto é um sólido amarelo com 52% de rendimento; p.f. obtido: 85-86 °C; IV (KBr,  $\bar{\nu}_{max}/cm^{-1}$ ): 2943, 2865 (C-H), 1589, 1509 (C=C), 1462, 1338 (N=O), 1272, 1170, 907 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ /ppm: 8,19 (*d*, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,58 (*d*, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,42 (*d*, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 7,20 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 6,98 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 6,89 (*d*, 2H,  $J = 8,6$  Hz); 1,22-1,31 (*m*, 3H); 1,11 (*d*, 18H,  $J = 7,4$  Hz). RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ /ppm: 190,81; 157,31; 146,66; 144,62; 123,32; 128,65; 126,76; 124,42; 120,65; 18,19; 12,97. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF),  $C_{23}H_{32}NO_3Si$ , teórico  $m/z = 398,2146$ ; exp.  $m/z = 398,2147$   $[M + H]^+$ .

**Composto inédito.**

*(E)*-[4-(2,4-Dinitroestiril)fenoxi]trisopropilsilano (**11**)

A uma solução de **9a** (0,25 g; 0,87 mmol) em DMF seco (3 mL), foi adicionado imidazol (0,179 g; 2,63 mmol) e TIPS-Cl (263  $\mu$ L; 0,24 g; 1,23

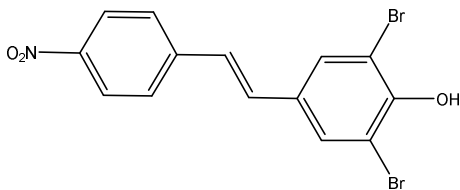
mmol). A mistura foi irradiada sob micro-ondas (150 W e 50 psi) por 20 min a 25 °C. Ao fim da reação, adicionou-se água e a fase aquosa foi extraída duas vezes com *n*-hexano. A combinação de fases orgânicas foi seca com MgSO<sub>4</sub> anidro e filtrada. O solvente foi removido utilizando-se um evaporador rotatório e o sólido foi purificado por coluna cromatográfica utilizando uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (9/1 v/v) como eluente. O produto é um sólido laranja com 55% de rendimento; p.f. obtido: 117-119 °C; IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2943 (C-H), 2867, 1593, 1509 (C=C), 1437, 1348 (N=O), 1170, 903 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>). RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ /ppm: 8,78 (*d*, 1H, *J* = 2,3 Hz); 8,38 (*dd*, 1H, *J* = 2,3 e *J* = 8,6 Hz); 7,95 (*d*, 1H, *J* = 8,0 Hz); 7,48 (*d*, 1H, *J* = 16,0 Hz); 7,45 (*d*, 2H, *J* = 8,0 Hz); 7,25 (*d*, 1H, *J* = 16,0 Hz); 6,91 (*d*, 2H, *J* = 8,0 Hz); 1,22-1,31 (*m*, 3H); 1,10 (*d*, 18H, *J* = 8,0 Hz). RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ /ppm: 158,29; 139,42; 138,34; 129,49; 128,70; 127,21; 121,09; 120,80; 118,96; 18,16; 12,97. Espectro de massa: HRMS (ESI, TOF), C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si, teórico *m/z* = 443,1997; exp. *m/z* = 443,1999 [M + H]<sup>+</sup>. **Composto inédito.**

Ácido 4-nitrofenil acético (**28**)

A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita por Padalkar e Sekar (Padalkar *et al.*, 2012). Ácido sulfúrico concentrado (3 mL) foi adicionado à água (3 mL) e a esta mistura adicionou-se 4-nitrofenil acetonitrila (1 g; 6,17 mmol). A reação foi refluxada por 30 min. Após, adicionaram-se 3 mL de água e resfriou-se a mistura a 0 °C. O sólido formado foi filtrado e lavado com água gelada. O produto é um sólido branco com 85 % de rendimento; p.f. obtido: 148 °C; p.f. da literatura: 150 °C (Padalkar *et al.*, 2012);

IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3439 (O–H), 3114, 3086, 1709, 1511, 1344, 1252, 820, 710. RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,21 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,62 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 3,85 (*s*, 2H).

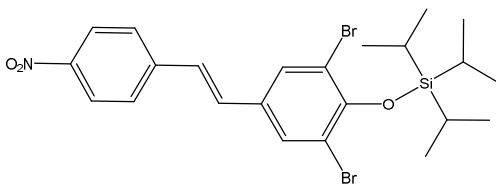
(*E*)-2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenol (**29a**)



A síntese foi realizada segundo a metodologia descrita na literatura (Diemer *et al.*, 2007) com algumas modificações. Uma mistura de ácido 4-nitrofenil acético (0,15 g; 0,8 mmol),

3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (0,16 g; 0,6 mmol) e piperidina (40  $\mu\text{L}$ ) foi refluxada a 130-140  $^{\circ}\text{C}$  por 30 min, sob atmosfera de argônio. Formou-se um precipitado preto, que foi macerado e colocado em refluxo em etanol: $\text{H}_2\text{O}$  (3:1, 1,2 mL) com ácido acético (30  $\mu\text{L}$ ). A mistura permaneceu em refluxo a 100-110  $^{\circ}\text{C}$  por 1,5 h. O sólido formado foi filtrado e lavado com etanol gelado. O produto é um sólido amarelo com 73 % de rendimento; p.f. obtido: 235  $^{\circ}\text{C}$ ; p.f. da literatura: 235-237  $^{\circ}\text{C}$ . IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3467 (O–H), 3414, 1595, 1507 e 1473 (C=C), 1324, 1108, 863. RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 10,23 (*s*, 1H); 8,23 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,88 (*s*, 2H); 7,78 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,39 (*s*, 2H).

(*E*)-(2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenoxi)trisiopropilsilano (**12**)



O derivado **12** foi sintetizado segundo a metodologia descrita por Ischay e colaboradores (Ischay *et al.*, 2010), com algumas modificações. A

uma solução de **29a** (0,30 g; 0,75 mmol) em DMF seco (3 mL), foi adicionado imidazol (0,179 g; 2,63 mmol) e TIPS-Cl (177  $\mu\text{L}$ ; 0,16 g; 0,83 mmol). A mistura foi irradiada sob micro-ondas (150 W e 50 psi) por 10 min a 25  $^{\circ}\text{C}$ . Ao fim da reação, adicionou-se água e a fase aquosa foi extraída com *n*-hexano. A combinação de fases orgânicas foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro e filtrada. O solvente foi removido utilizando-se um evaporador rotatório e o produto foi recristalizado em etanol. O produto é um sólido amarelo claro com 60 % de rendimento; p.f. obtido: 199-

201 °C; IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 2941, 2864, 1597, 1517, 1462, 1338, 1109, 885, 865. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 8,29 (*s*, 2H); 8,17 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,74 (*d*, 2H,  $J = 8,0$  Hz); 7,27 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 7,10 (*d*, 1H,  $J = 16,0$  Hz); 1,18-1,25 (*m*, 3H); 1,14 (*d*, 18H,  $J = 8,0$  Hz). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 151,42; 146,70; 142,94; 131,25; 130,76; 129,71; 126,53; 126,49; 123,87; 115,97; 17,71; 14,16.

### Composto inédito.

## 3.4 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VIS DOS COMPOSTOS COM OS ÂNIONS

Foi preparada uma solução estoque para cada composto na concentração de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Para os compostos **1a**, **2a** e **3a**, utilizou-se acetonitrila seca como solvente, e para os demais compostos estudados foi utilizado acetona seca. Foi coletada com uma microsseringa uma alíquota da solução estoque, suficiente para se obter a concentração desejada para o estudo de detecção para cada composto, e colocada num frasco. Após a evaporação do solvente, adicionou-se o solvente que seria utilizado no estudo. Esta solução foi usada para preparar a solução de cada ânion na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio em  $\text{CH}_3\text{CN}$  ou sais de sódio e potássio para o meio aquoso e micelar ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  e sulfeto) numa concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Foi verificado primeiramente através da detecção visual qual ânion provocou alguma mudança perceptível de coloração na solução de cada composto. Após, fotografias digitais foram tiradas e os espectros de UV-vis a 25 °C foram registrados para cada solução e os valores de absorbância foram anotados nos valores de  $\lambda_{\max}$ .

## 3.5 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Os experimentos de titulação foram realizados para os ânions que mudaram a cor da solução do composto no solvente usado no estudo. As soluções foram preparadas conforme a seção 3.4. A solução do composto foi usada para preparar 1 mL de solução estoque do ânion ( $0,1$  mol  $\text{L}^{-1}$ ), em um frasco de vidro pequeno fechado com tampa de borracha e vedado com parafilme. A partir desta solução, preparou-se a solução titulante do ânion na concentração desejada dependendo de cada estudo e cada composto. Após, adicionou-se uma alíquota (1,2 mL) da solução do composto numa cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, sendo fechada com septo de borracha e vedada com parafilme. A

primeira leitura foi realizada para a solução a ser titulada, sem adição de ânion e após, por meio de uma microsseringa, foram adicionadas alíquotas da solução titulante do ânion à solução na cubeta. Os espectros de UV-vis a 25 °C foram obtidos e os valores de absorbância foram coletados para os respectivos valores de  $\lambda_{\text{max}}$  de cada composto. Os dados coletados serviram para a construção das curvas de titulações com absorbância em função da concentração do ânion.

### 3.6 EXPERIMENTOS DE TITULAÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE RMN DE $^1\text{H}$ COM OS ÂNIONS

Para as titulações usando espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$ , mediuse a massa do composto (6 mg) em tubo de RMN e adicionou-se  $\text{CD}_3\text{CN}$  (0,6 mL), sendo a concentração final calculada para cada composto. Foi preparada a solução do ânion,  $\text{CN}^-$  ou  $\text{F}^-$  (como sais de tetra-*n*-butilamônio), em  $\text{CD}_3\text{CN}$  e alíquotas dessa solução foram adicionadas ao tubo de RMN contendo o composto e os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos à temperatura ambiente.

### 3.7 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE $\text{pK}_a$

Para os compostos **1a-4a**, **6a** e **29a** o experimento de determinação do  $\text{pK}_a$  foi feito da seguinte maneira: preparou-se uma solução estoque para cada composto na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Para os compostos **1a**, **2a** e **3a**, foi utilizado acetonitrila seca como solvente, e para **4a**, **6a** e **29a**, foi utilizado acetona seca. Alíquotas dessas soluções foram retiradas e adicionadas em frascos de vidro, sendo uma quantidade suficiente para se obter a concentração final desejada no estudo para cada composto. Após a evaporação do solvente, adicionou-se água destilada aos frascos com diferentes valores de pH, ajustados com  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou  $\text{HCl}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), numa faixa em torno de 2-14. Os espectros de UV-vis foram registrados para cada solução e os valores de absorbância foram anotados nos respectivos valores de  $\lambda_{\text{max}}$  de cada composto, sendo estes valores graficados como uma função do pH. Os dados foram ajustados usando uma equação sigmoideal e os valores de  $\text{pK}_a$  foram estimados para cada composto.

Para a determinação do  $\text{pK}_a$  de **29a** em meio aquoso micelar de CTAB, usou-se uma solução aquosa contendo o surfactante na concentração de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para os compostos **8a** e **9a** o experimento foi feito desta forma: a partir de uma solução estoque de cada composto em acetona seca, numa

concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , foi retirada uma alíquota suficiente para obter a concentração final desejada para cada composto e colocada em dois diferentes frascos de vidro. Após a evaporação do solvente, foi adicionada água a pH 5,01 (ajustado com HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) em um dos frascos e ao outro foi colocada água a pH 13,9 (ajustado com NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). O espectro de UV-vis para a solução dos compostos em pH 5,01 foi obtido a 25 °C. O pH da solução foi medido e o espectro de UV-vis foi obtido para cada adição de uma pequena quantidade da solução com pH 13,9, até o pH ficar acima de 12. Para a determinação em meio micelar de CTAB, usou-se uma solução aquosa contendo o surfactante na concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.8 DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O segmento linear da curva de titulação normalizada foi utilizado para calcular os valores de LD e LQ. Após o ajuste linear dos dados experimentais, LD e LQ foram obtidos de acordo com o procedimento descrito na literatura (Isaad *et al.*, 2013; Skoog *et al.*, 1982; Zhu *et al.*, 2008), usando-se as **Equações (1) e (2)**, sendo  $Sb_1$  o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração e  $S$  o coeficiente angular da curva de calibração.

$$LD = 3 \times Sb_1 / S \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times Sb_1 / S \quad (2)$$

### 3.9 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA OS CRISTAIS DE 10 E 11

As análises por difratometria de raios X foram realizadas pelo professor Adailton Bortoluzzi e pela técnica Renata Heying na Central de Análises. Os dados de difração de raios X foram registrados em um difratômetro Bruker APX-II DUO equipado com um detector de área APEX II CCD utilizando grafite-monocromado Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). A temperatura foi ajustada para 200 K para os compostos **10** e **11**. Os quadros foram registrados por varredura por  $\omega$  e  $\phi$  utilizando APEX2 (**Bruker. SADABS, APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA**; , 2009) e o procedimento de integração foi realizado utilizando os programas SAINT e SADABS (**Bruker. SADABS,**



**APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA;** , 2009). As estruturas foram resolvidas e refinadas com os programas de software SHELXS97 e SHELXL2013 (Sheldrick, 2008), respectivamente. Todos os átomos sem hidrogênio foram refinados anisotropicamente. Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de C foram colocados nas suas posições idealizadas utilizando critérios geométricos padrão. O gráfico ORTEP foi obtido com o software PLATON (Spek, 2003). Para o composto **11**, um átomo de oxigênio do grupo nitro estava desordenado em duas posições alternativas, com fatores de ocupação do local refinados de 0,59 (8) e 0,41 (8). A unidade assimétrica do composto **10** consiste em duas moléculas independentes, uma delas sendo desordenada na ponte C=C. Esta desordem pode ser modelada com duas posições alternativas para cada um dos átomos desordenados com fatores de ocupação do local refinados de 0,63 (7) e 0,37 (7). Outras informações cristalográficas são apresentadas na **Tabela 1**. Os dados cristalográficos (incluindo fatores de estrutura) para as estruturas investigadas nesta Tese foram depositados no Cambridge Crystallographic Data Center como publicação suplementar nos. CCDC 1063457-1063458. Podem ser obtidas cópias dos dados gratuitamente, mediante pedido para CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, (fax: +44-(0)1223-336033 ou e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

**Tabela 1** – Dados de cristais e refinamento estrutural para os compostos **10** e **11**.

Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub> Si( <b>10</b> )	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Si( <b>11</b> )
Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	397,58	442,58
Temperatura	200(2) K	200(2) K
Comprimento de onda		
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P 2 <sub>1</sub> /c
Dimensões da cela unitária	a = 8,7424(8) Å α = 93,189(3)° b = 14,2331(12) Å β = 100,489(3)° c = 18,8908(17) Å γ = 103,275(3)°	a = 7,6013(3) Å α = 90° b = 45,9686(15) Å β = 107,7500(10)° c = 7,1274(2) Å γ = 90°
Volume	2237,9(3) Å <sup>3</sup>	2371,91(14) Å <sup>3</sup>
Z	4	4

Densidade (calculada)	1,180 Mg/m <sup>3</sup>	1,239 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0,127 mm <sup>-1</sup>	0,134 mm <sup>-1</sup>
F(000)	856	944
Dimensões do cristal	0,44×0,28×0,06 mm <sup>3</sup>	0,38×0,30×0,10 mm <sup>3</sup>
Intervalos para coleta de dados	1,48 a 28,04°	1,77 a 30,15°
Intervalos de índice	-11≤h≤11 -18≤k≤18 -24≤l≤24	-10≤k≤10 -64≤k≤61 -9≤k≤10
Reflexões coletadas	50851	37139
Reflexões independentes	10780 [R(int)=0,0197]	7000 [R(int)=0,0252]
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão Max. e min.	0,9924 e 0,9462	0,9867 e 0,9508
Método de refinamento	Mínimo quadrados com matriz completa em F <sup>2</sup>	Mínimo quadrados com matriz completa em F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	10780 / 61 / 536	7000 / 0 / 290
Goodness-of-fit em F <sup>2</sup>	1,022	1,138
Índice R final [I>2sigma(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0497 wR <sub>2</sub> = 0,1228	R <sub>1</sub> = 0,0546 wR <sub>2</sub> = 0,1270
Índice R(todos os dados)	R <sub>1</sub> = 0,0719 wR <sub>2</sub> = 0,1387	R <sub>1</sub> = 0,0656 wR <sub>2</sub> = 0,1323

### 3.10 TESTES COM PAPÉIS CONTENDO OS COMPOSTOS **8a** E **9a**

Os testes com papéis foram preparados através da imersão de papéis de filtro tipo Whatman® em solução aquosa de CTAB (1,0×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) com **8a** e **9a** (1,0×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>). Após a imersão, os papéis foram secos ao ar e soluções aquosas dos ânions (1,0×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) foram gotejadas sobre as tiras e foram observadas as mudanças de cor.

A reutilização das tiras foi feita através da imersão do papel numa solução aquosa de HCl 3 %, seguida da lavagem com água destilada e seca ao ar. A seguir, foi gotejada novamente a solução contendo o ânion.

### 3.11 DETECÇÃO DE CIANETO NA ÁGUA DA TORNEIRA USANDO OS COMPOSTOS **8a** E **9a**

Uma solução do composto em água da torneira (pH 5,7), com CTAB adicionado, foi preparada na concentração de  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Em outros frascos, alíquotas de uma solução estoque de KCN foram adicionadas à água da torneira, seguido pela adição do composto e CTAB. A seguir, os espectros de UV-vis foram obtidos.

### 3.12 DETERMINAÇÃO DAS ESTEQUIOMETRIAS E CONSTANTES DE LIGAÇÃO

Os experimentos para determinação da estequiometria foram realizados pelo método da variação contínua (método de Job) (Schalley, 2012) e pelo método da razão molar. Para a determinação das constantes de equilíbrio, os dados foram ajustados a modelos matemáticos, com o uso do software ORIGIN 6.1®, com o intuito de se obter as constantes de equilíbrio do ânion com cada composto. Os modelos matemáticos foram baseados nos tratamentos de Connors (Connors, 1987).

### 3.13 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIANETO, SULFETO E AZIDA

Os resíduos contendo CN<sup>-</sup> e sulfeto foram tratados conforme procedimento disponível na literatura, adicionando-se ao resíduo NaOH a 10% ( $2,5$  mol L<sup>-1</sup>) e alvejante doméstico (Armour, 2003).

Para os resíduos de azida, foi adicionado cuidadosamente nitrato cérico amoniacal 5,5% (pelo menos quatro vezes o volume da solução de azida) e agitado durante uma hora. A solução foi então descartada com pelo menos 50 vezes seu volume de água (Armour, 2003).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo a seguir busca apresentar de maneira organizada os principais resultados obtidos ao longo do trabalho de Tese. A fim de tornar a apresentação dos resultados mais didática, quatro seções foram organizadas. A primeira delas trata da síntese dos derivados do ácido de Meldrum e suas aplicações como quimiossensores cromogênicos e em uma estratégia quimiodosimétrica para a detecção aniônica. A seção seguinte aborda a síntese de compostos derivados da malononitrila e suas aplicações como dispositivos ópticos para a detecção de espécies aniônicas. A terceira seção trata da síntese de dois nitroestilbenos hidroxilados e seus correspondentes análogos sililados e sua aplicação como dispositivos de detecção de ânions. Finalmente, a última seção abordará os resultados obtidos para um quimiodosímetro especialmente planejado para ser utilizado em meio aquoso.



#### 4.1 DISPOSITIVOS ÓPTICOS ANIÔNICOS À BASE DO ÁCIDO DE MELDRUM PARA A DETECÇÃO DE CIANETO, SULFATO E SULFETO EM MEIO AQUOSO

O ácido de Meldrum é usado como precursor para muitos compostos em síntese orgânica e seus derivados são amplamente utilizados em estudos de compostos com funções biológicas e catalíticas (Caruana *et al.*, 2015; Janković *et al.*, 2016; Pair *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2015a). Derivados do ácido de Meldrum foram utilizados como corantes solvatocrômicos. Rezende e colaboradores (Flores *et al.*, 2004) em 2004 sintetizaram um corante solvatocrômico por meio da condensação do ácido de Meldrum com 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldeído. Em 2009, Wang e Kim (Wang *et al.*, 2009) obtiveram sinteticamente um corante derivado do ácido de Meldrum e contendo em sua estrutura molecular um grupo dialquilaminoestiril. Em ambos os casos, a coloração nos sistemas em solução deve-se à transição eletrônica do tipo  $\pi$ - $\pi^*$  envolvendo o grupo dialquilaminofenil doador de elétrons e o grupo 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,-6-diona elétron-aceitador.

Entretanto não há na literatura relatos do uso de derivados do ácido de Meldrum como dispositivos ópticos de detecção. O ácido de Meldrum apresenta em sua estrutura molecular dois grupos carboxilados elétron-aceitadores, o que o torna um sistema interessante para ser conectado a uma porção doadora de elétrons. Derivados do ácido de Meldrum podem ser facilmente obtidos através de uma reação de condensação envolvendo o ácido de Meldrum e um aldeído.

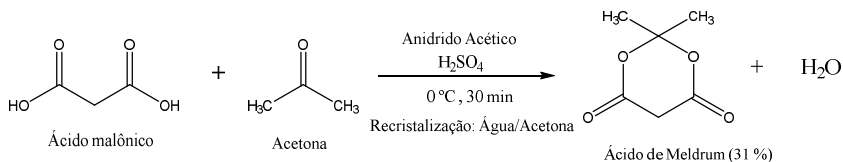
Assim, buscou-se sintetizar compostos derivados do ácido de Meldrum de uma forma simples e investigar o potencial para estes compostos atuarem como dispositivos de detecção aniônica. Neste trabalho foram sintetizados cinco derivados do ácido de Meldrum através da metodologia descrita por Sandhu e colaboradores (Sandhu *et al.*, 2010), com algumas modificações, conforme mostrado a seguir. Quatro deles são fenóis, **1a-4a**, que foram utilizados como quimiossensores numa estratégia ácido-base para a detecção colorimétrica de espécies aniônicas, uma vez que após a desprotonação ocorre uma forte conjugação entre o grupo fenolato doador de elétrons e o aceitador de elétrons 2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,-6-diona. Além disso, a utilização de substituintes apropriados nas posições 2 e 6 na fração fenólica das moléculas deve provocar alterações significativas na acidez da parte fenólica. O derivado **5** apresenta em sua estrutura uma porção doadora de elétrons, o substituinte dimetilamino na posição *para* do anel, e uma porção aceitadora de elétrons, derivada do ácido de

Meldrum. Assim, o composto **5** foi estudado como um quimiosímetro para a detecção aniônica em água.

#### 4.1.1 Síntese e caracterização dos derivados do Ácido de Meldrum

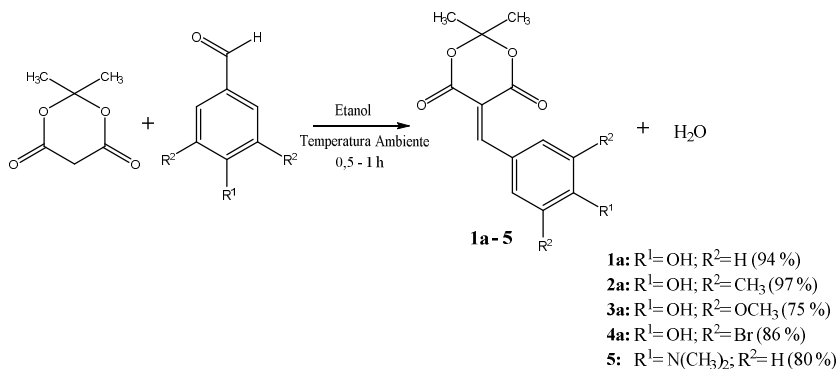
Inicialmente o ácido de Meldrum foi preparado a partir do ácido malônico, conforme representado no **Esquema 1**. O produto é um sólido branco com ponto de fusão de 95-96 °C, apresentando pureza adequada conforme a literatura (Davidson *et al.*, 1948).

**Esquema 1** – Obtenção do ácido de Meldrum a partir do ácido malônico.



Os dispositivos químicos derivados do ácido de Meldrum foram obtidos a partir de uma condensação de Knoevenagel, pela reação do ácido de Meldrum com diferentes aldeídos, em etanol à temperatura ambiente, por um curto período de tempo (0,5-1,0 h), conforme o **Esquema 2**.

**Esquema 2** – Rota sintética para a preparação dos derivados do ácido de Meldrum por condensação de Knoevenagel.

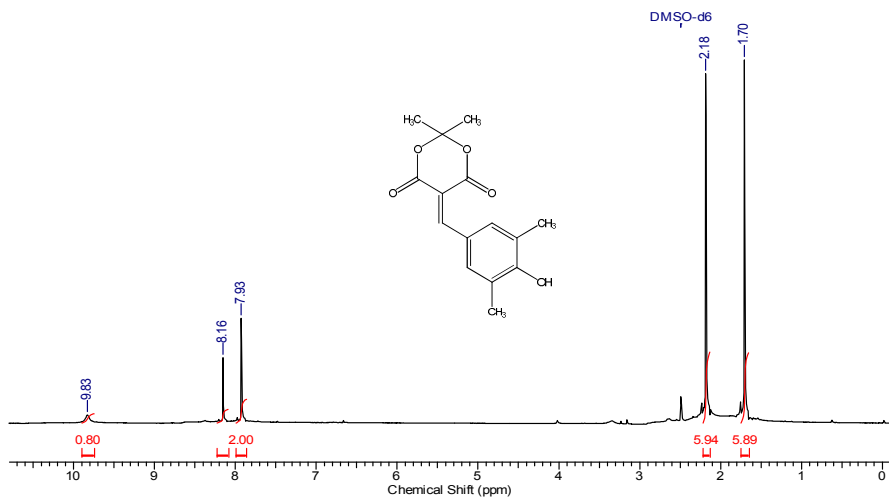




Os compostos foram obtidos com altos rendimentos (75-97 %) e todos foram caracterizados por espectros no IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e HRMS (Apêndice A). Os derivados **2a** e **4a** são inéditos.

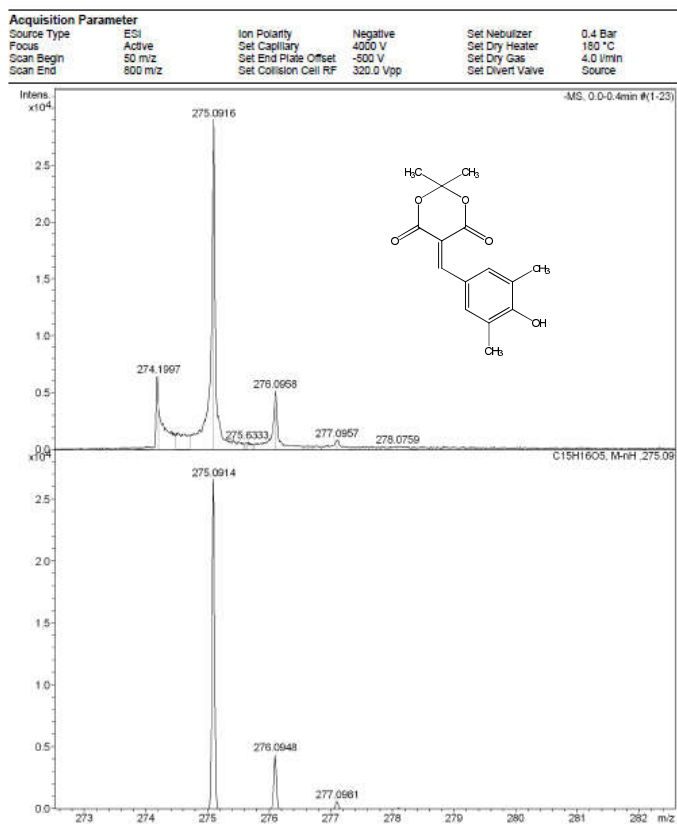
O composto **2a** é um sólido amarelo e apresenta p.f. de 217-218 °C. A **Figura 17** mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em DMSO- $d_6$  como solvente, que confirma a estrutura do composto. O espectro apresenta em  $\delta$  9,83 ppm um simpleto referente ao hidrogênio do grupo fenol e em  $\delta$  8,16 ppm um simpleto referente ao hidrogênio da ponte HC=C. Em  $\delta$  7,93 ppm encontra-se um simpleto referente aos dois hidrogênios do anel benzênico. Além disso, pode-se verificar os sinais em  $\delta$  2,18 ppm correspondentes às metilas ligadas ao anel e em  $\delta$  1,70 as pertencentes ao grupo oriundo do ácido de Meldrum.

**Figura 17** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) do composto **2a**.



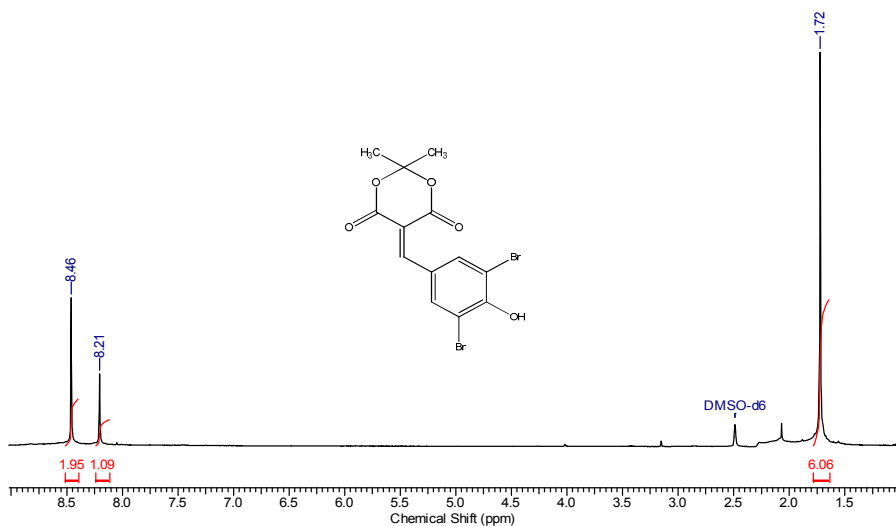
Com a finalidade de se confirmar a massa molecular do composto **2a**, foi realizada uma análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), utilizando fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI $^-$ ) (**Figura 18**), observando-se o valor do pico da massa do composto **2a** com a perda de um próton  $[\text{M}-\text{H}]^-$  m/z: 275,0916, sendo este valor aproximado ao calculado  $[\text{M}-\text{H}]^-$  m/z: 275,0914.

**Figura 18** – Espectro de massas de alta resolução do composto **2a**, utilizando fonte ESI(-).



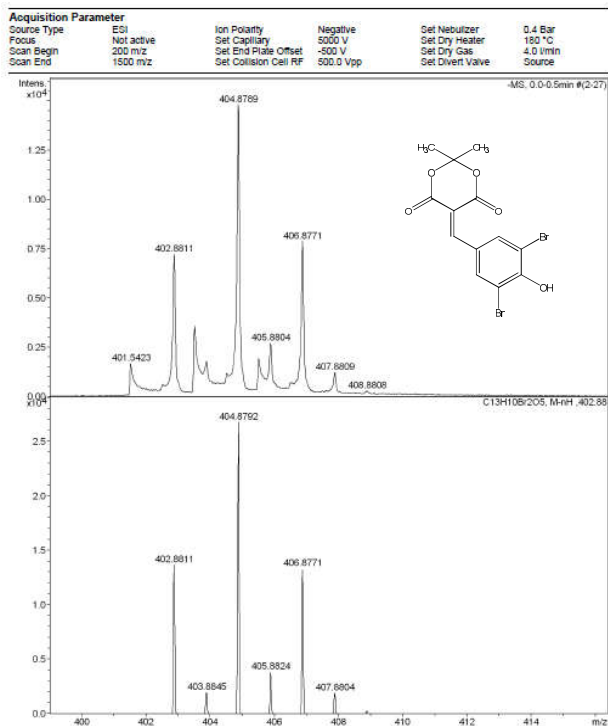
O composto **4a** é um sólido branco e apresenta p.f. de 235-236 °C. A **Figura 19** mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em DMSO- $d_6$  como solvente, que confirma a estrutura do composto. O espectro apresenta em  $\delta$  8,46 ppm um simpleto referente aos dois hidrogênios do anel benzênico e em  $\delta$  8,21 ppm um simpleto referente ao hidrogênio da ponte HC=C. Em  $\delta$  1,72 ppm pode-se verificar os sinais correspondentes às metilas pertencentes ao grupo oriundo do ácido de Meldrum.

**Figura 19** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) do composto **4a**.



Com a finalidade de se confirmar a massa molecular do composto **4a**, foi realizada uma análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), utilizando fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI $^-$ ) (**Figura 20**), observando-se o valor do pico da massa do composto **4a** com a perda de um próton  $[\text{M}-\text{H}]^-m/z$ : 404,8789, sendo este valor aproximado ao calculado  $[\text{M}-\text{H}]^-m/z$ : 404,8792.

**Figura 20** – Espectro de massas de alta resolução do composto **4a**, utilizando fonte ESI( ).



#### 4.1.2 Acidez dos compostos sintetizados

A **Tabela 2** mostra os valores de  $pK_a$  para **1a-4a** em água (Apêndice B) a 25 °C. O valor de  $pK_a$  obtido para o composto **1a** é 6,95, enquanto que para **2a**, que possui grupos metilas na estrutura, é 7,52. O efeito indutivo elétron-doador dos grupos metilas faz com que o composto **2a** seja menos ácido que **1a**. Os valores de  $pK_a$  para os compostos **3a** e **4a** foram estimados em 5,79 e 3,27, respectivamente. Este resultado era esperado, pois os grupos metóxi e bromo atuam com efeito indutivo elétron-retirador, fazendo com que os seus correspondentes fenolatos sejam bases conjugadas mais fracas que para o composto **1a**. Com base nestes dados, espera-se que em meios puramente aquosos e sob condições de pH neutro, os compostos **1a** e **2a**

estejam nas suas formas parcialmente protonadas, enquanto que os compostos **3a** e **4a** serão completamente desprotonados.

**Tabela 2** – Valores de  $pK_a$  para os compostos **1a–4a** a 25,0 °C.

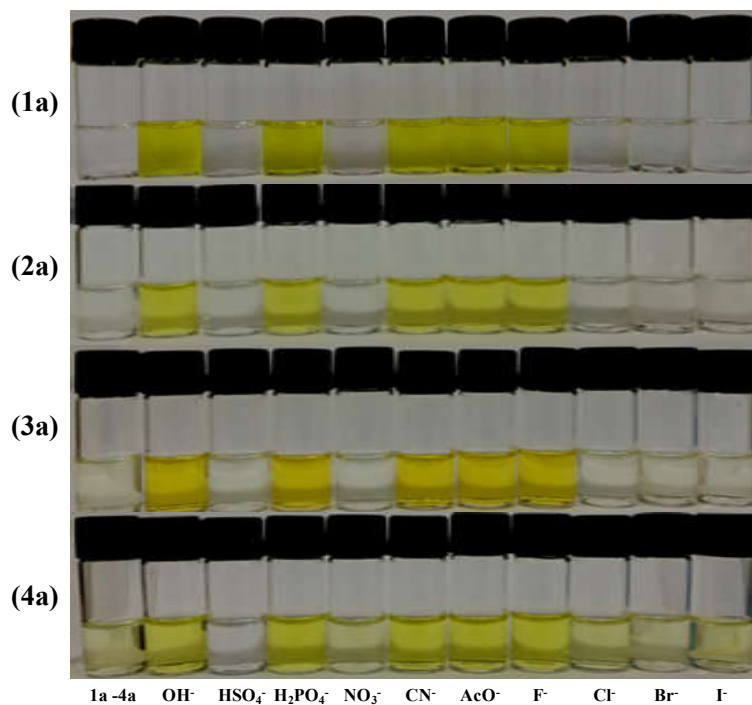
Composto	$pK_a$	$r^2$
<b>1a</b>	6,95	0,9964
<b>2a</b>	7,52	0,9994
<b>3a</b>	5,79	0,9939
<b>4a</b>	3,27	0,9901

Uma vez que os valores de  $pK_a$  para HCN e  $\text{HSO}_4^-$  em água a 25 °C são 9,21 (Bordwell, 1988) e 1,99 (Wang et al., 2014c), respectivamente, espera-se que o  $\text{CN}^-$  seja uma base suficientemente forte para desprotonar os compostos **1a** e **2a** em água, enquanto que  $\text{HSO}_4^-$  é um ácido suficientemente forte para protonar as bases conjugadas de **3a** e **4a** nas mesmas condições.

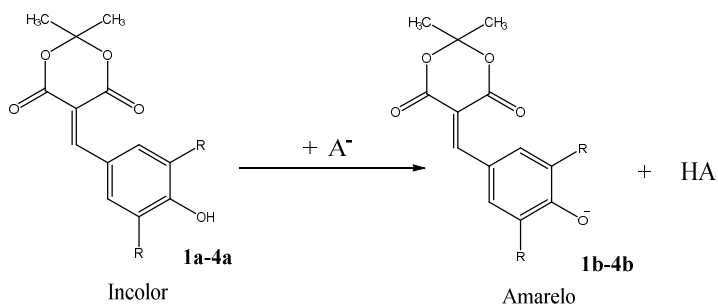
#### 4.1.3 Estudo dos compostos **1a-4a** como quimiossensores ácido-base na detecção de $\text{CN}^-$

Os compostos **1a-4a** foram estudados em acetonitrila. A **Figura 21** apresenta as soluções dos compostos na ausência e na presença de várias espécies aniônicas. As soluções de **1a-4a** são incolores, mas com a adição de hidróxido se tornam amarelas, devido à desprotonação do quimiossensor, com a geração dos correspondentes fenolatos (**1b-4b**), conforme ilustrado no **Esquema 3**. No que diz respeito à presença de diferentes ânions ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ), como sais de tetra-*n*-butilamônio,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  mudaram a cor da solução para amarelo no caso destes compostos.

**Figura 21** – Soluções de **1a-4a** na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. A concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e de **1a-4a** foram de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

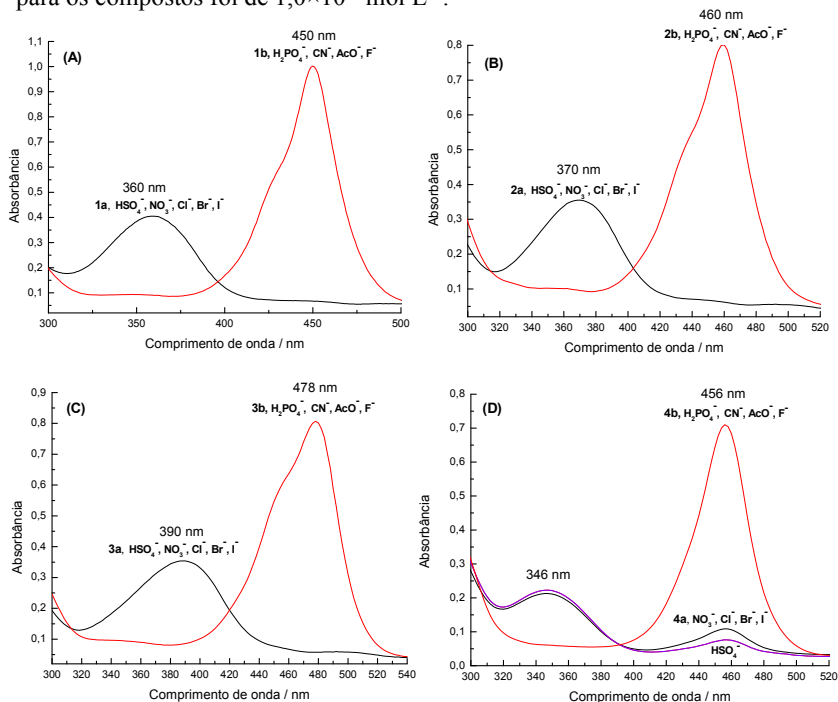


**Esquema 3** – Desprotonação dos compostos **1a-4a**.



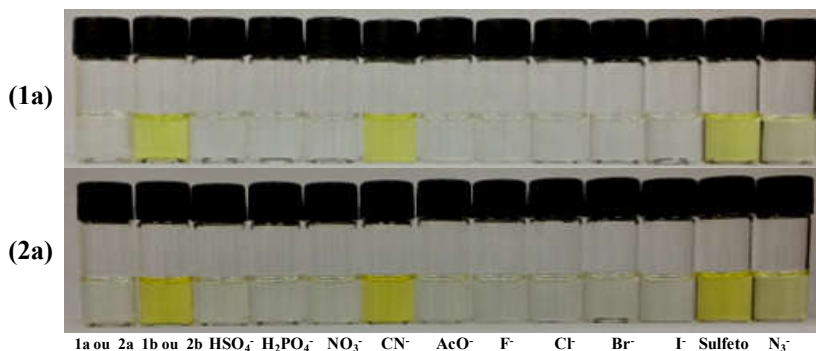
A **Figura 22** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **1a-4a** na ausência e na presença dos ânions estudados. Os compostos **1a** e **2a** em acetonitrila possuem uma banda com o máximo em 360 nm e 370 nm, respectivamente. A adição de hidróxido causa o desaparecimento desta banda simultaneamente com o aparecimento de outra banda, com máximo em 450 nm para **1b** e 460 nm para **2b** (**Figura 22A e 22B**). No caso dos compostos **3a** e **4a**, estes possuem uma banda com máximo em 390 nm e 346 nm, respectivamente. A adição de hidróxido causa o desaparecimento desta banda simultaneamente com o aparecimento de outra banda, com máximo em 478 nm para **3b** e 456 nm para **4b** (**Figura 22C e 22D**). A mesma banda é obtida se os compostos forem colocados em contato com  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou  $\text{F}^-$ .

**Figura 22** – Espectros de UV-vis para as soluções de (A) **1a**, (B) **2a** (C) **3a** e (D) **4a** na ausência e na presença de ânions, como sais de tetra-*n*-butilamônio em acetonitrila pura. A concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para os compostos foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Os quimiossensores cromogênicos baseados na estratégia ácido-base podem se tornar seletivos para o ânion  $\text{CN}^-$  com a adição de água a solventes orgânicos (Hu *et al.*, 2015; Kumar *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2015b; Marini *et al.*, 2010b; Sun *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2016). Os compostos não são estáveis em água pura, por isso, fez-se um estudo utilizando uma mistura de água:acetoneitrila na proporção de 1:1 (v/v). A **Figura 23** mostra as soluções dos compostos **1a** e **2a** em água:acetoneitrila (1:1), na ausência e na presença de vários ânions. Soluções de **1a** e **2a** são incolores, mas com a adição de hidróxido elas se tornam amarelas (**1b** e **2b**) devido à desprotonação do quimiossensor.

**Figura 23** – Soluções de **1a** ou **2a** e **1b** ou **2b**, e **1a** ou **2a** na presença de ânions em água:acetoneitrila (1:1; v/v). A concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e de **1a** e **2a** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Para os ânions estudados, somente  $\text{CN}^-$  e sulfeto alteraram a cor da solução para amarelo no caso dos compostos **1a** e **2a**. A determinação seletiva de  $\text{CN}^-$  em uma mistura destes ânions pode ser realizada com a remoção do sulfeto por meio de precipitação com o uso de  $\text{Pb}^{2+}$  (Amine *et al.*, 1995; Attar *et al.*, 2015).

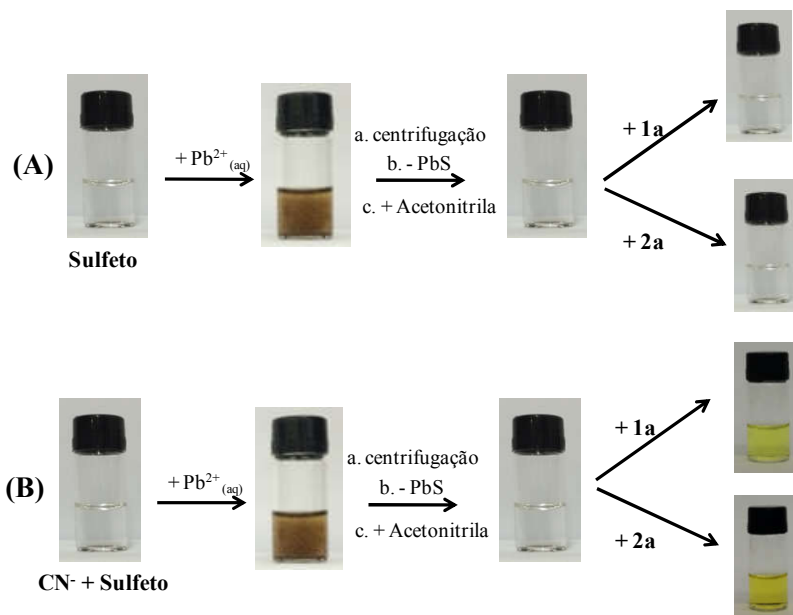
Em soluções contendo sulfeto, com a adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ocorre a formação de  $\text{PbS}$  como um precipitado marrom. Assim, foi realizado um estudo pela adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  em dois frascos contendo sulfeto. O primeiro frasco continha solução aquosa somente com sulfeto e o segundo frasco continha uma mistura de  $\text{CN}^-$  e sulfeto. Nas duas situações a reação ocorreu com a formação de  $\text{PbS}$  como precipitado.

O conteúdo dos frascos foi centrifugado, e depois de removido o precipitado, acetoneitrila e os compostos foram adicionados. Após a adição, no frasco que continha somente sulfeto, verificou-se que a



solução é incolor (**Figura 24A**). No frasco que havia  $\text{CN}^-$  e sulfeto, a solução resultante foi amarela (**Figura 24B**), sugerindo que esta estratégia pode ser usada para a detecção seletiva de  $\text{CN}^-$  sobre sulfeto numa mistura contendo estas duas espécies.

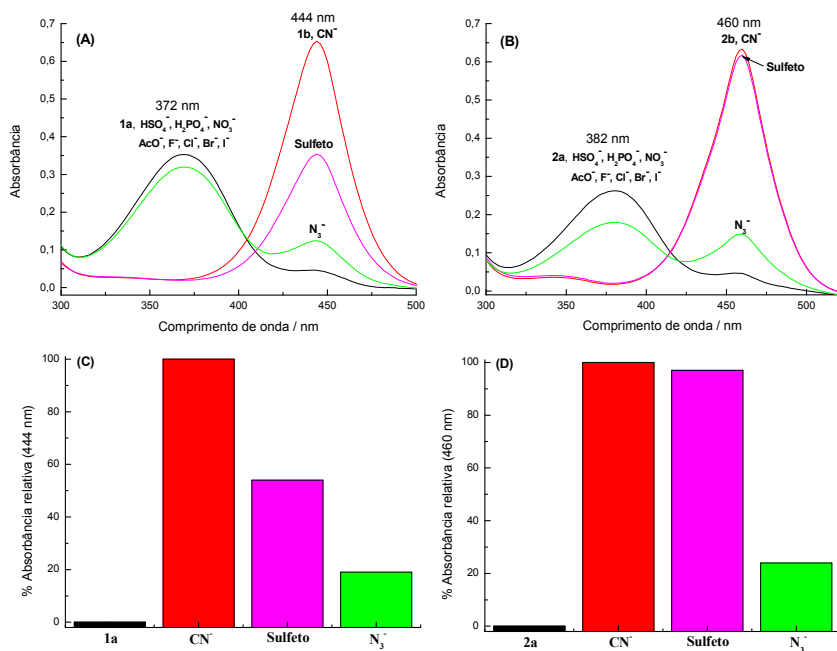
**Figura 24** – Soluções para **1a** e **2a** em água na presença de  $\text{CN}^-$  e sulfeto seguido da adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a fim de tornar o sistema seletivo para  $\text{CN}^-$  devido a precipitação de  $\text{PbS}$ . A concentração para os compostos foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  enquanto a concentração de cada ânion e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foi  $6,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.



As **Figuras 25A** e **25B** apresentam os espectros de UV-vis para as soluções de **1a** e **2a** na ausência e na presença dos ânions estudados em água:acetonitrila (1:1; v/v). As bandas de **1a** (com máximo em 372 nm) e **2a** (com máximo em 382 nm) desaparecem com a adição de  $\text{CN}^-$  ao mesmo tempo em que aparecem outras bandas na região do visível (com  $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$  para **1b** e com  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$  para **2b**). O valor de  $\text{p}K_a$  para **1a** foi estimado em  $6,95 \pm 0,02$  (Apêndice B) e para **2a** foi  $7,52 \pm 0,02$  (Apêndice B). O  $\text{p}K_a$  do HCN a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  é 9,21 (Bordwell, 1988), enquanto que os valores de  $\text{p}K_a$  para  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  são 7,24 e 14,92 (Nagy *et al.*, 2014), respectivamente. As bases conjugadas destes ânions são suficientemente fortes para abstrair o próton de **1a**, diferentemente

dos outros ânions estudados (valores de  $pK_a$  a 25 °C para  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HN_3$  e  $HF$  são 2,12, 4,75, 4,73, e 3,14, respectivamente) (Bordwell, 1988; Bräse *et al.*, 2015; Bruice, 2006).

**Figura 25** – Espectros de UV-vis para (A) **1a** e (B) **2a** na ausência e na presença dos ânions estudados em água:acetonitrila (1:1). Absorbâncias relativas para (C) **1a** e (D) **2a** na ausência e na presença de  $CN^-$ , sulfeto e  $N_3^-$ . A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para os compostos foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

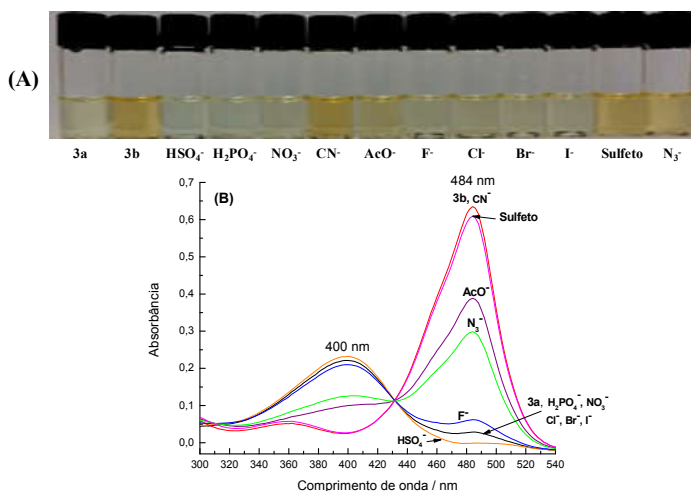


Gráficos de barras são apresentados nas **Figuras 25C** e **25D** para ilustrar o comportamento dos compostos na presença dos ânions  $CN^-$ , sulfeto e  $N_3^-$ . Os dados mostram que o ânion azida causa mudanças no espectro para **1a** e **2a**, o que é inesperado considerando o valor de  $pK_a$  do seu ácido conjugado em água. Uma possível explicação para a aparente anomalia verificada diz respeito ao fato de que o estudo foi realizado em uma mistura de água e acetonitrila na proporção de 1:1, podendo haver mudanças nos valores de  $pK_a$  para os ânions e os compostos neste meio, em comparação com os valores obtidos em água pura.

No caso do sulfeto, além de atuar como base, ele pode atuar como um nucleófilo e se ligar à ponte C=C da molécula. Isto pode ser verificado no espectro de UV-vis para **1a** (**Figura 25A**), pois após desprotonar o composto, a absorvância diminui na região de 444 nm sem o reaparecimento da banda com máximo em 372 nm relativa ao composto protonado. Os dados assim sugerem que uma fração do ânion em solução agiu como nucleófilo atacando a dupla ligação e quebrando a conjugação existente.

Diferentemente dos sistemas estudados em água:acetonitrila para **1a** e **2a**, no caso do composto **3a** os ânions  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , sulfeto e  $\text{N}_3^-$  podem ser detectados. A **Figura 26A** mostra as soluções de **3a** em água:acetonitrila (1:1; v/v), na ausência e na presença de vários ânions. Com a adição de água o composto torna-se mais ácido. Se adicionar água em proporções acima de 50 % (v/v) o composto estará presente em sua forma desprotonada em solução e perde sua habilidade para detectar ânions. A **Figura 26B** mostra os espectros de UV-vis para as soluções em água:acetonitrila (1:1; v/v), na ausência e na presença dos ânions estudados. O composto **3a** possui uma banda com um máximo em 390 nm. A adição de hidróxido causa o desaparecimento desta banda simultaneamente ao aparecimento de outra banda, com máximo em 478 nm, correspondente ao aparecimento de **3b**. Dos ânions adicionados,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , sulfeto e  $\text{N}_3^-$  causam mudanças no espectro, levando ao aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm.

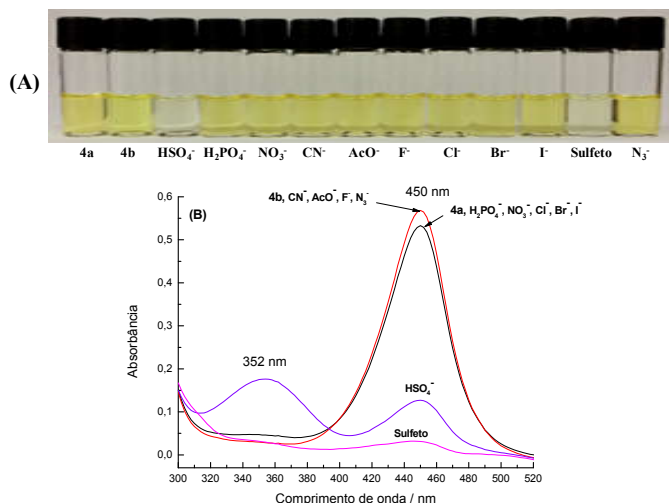
**Figura 26** – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para **3a** e **3b** na presença de ânions em água:acetonitrila (1:1). A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **3a** foi  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



Na mistura água:acetonitrila (1:1; v/v), a solução do composto **4a** é amarela, o que mostra que ele já está em sua forma desprotonada (**4b**). A **Figura 27A** mostra as soluções do composto **4a** em água:acetonitrila (1:1; v/v), na ausência e na presença de vários ânions. A adição dos ânions mostra que  $\text{HSO}_4^-$  e sulfeto causam uma alteração da cor de amarelo para incolor.

A **Figura 27B** mostra os espectros de UV-vis para as soluções de **4a** em água:acetonitrila (1:1; v/v), na ausência e na presença dos ânions estudados. Uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$  é verificada em água:acetonitrila (1:1; v/v), e somente  $\text{HSO}_4^-$  e sulfeto causam a diminuição da intensidade desta banda. Para o ânion  $\text{HSO}_4^-$ , ocorre concomitantemente o aparecimento de outra banda com  $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ , típica de **4a**, evidenciando que ocorre a protonação do composto. A adição de sulfeto causa uma diminuição na intensidade da banda com máximo em 450 nm sem o aparecimento simultâneo da banda com máximo em 350 nm. A ação destes ânions para a mudança de coloração ocorre de formas distintas. O ânion  $\text{HSO}_4^-$  é suficientemente ácido para transferir seu próton para **4b**, protonando a molécula e gerando **4a**. No caso do sulfeto, como o composto já está desprotonado em solução, este ânion age como um nucleófilo e ataca a ponte  $\text{HC}=\text{C}$  presente na molécula, se ligando ao sítio eletrofílico e quebrando a conjugação existente, tornando a solução incolor.

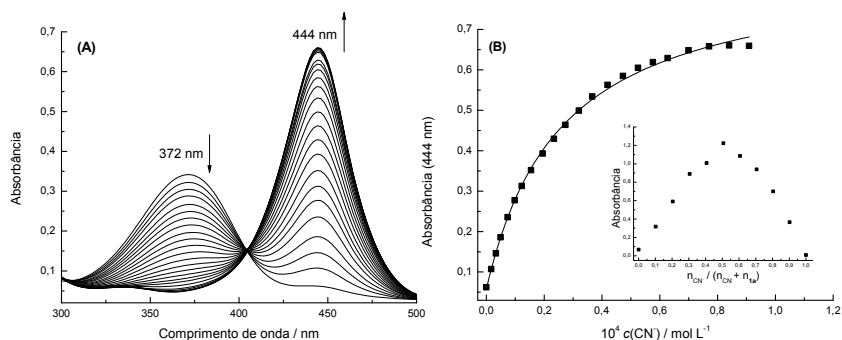
**Figura 27** – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para **4a** e **4b** na presença de ânions em água:acetonitrila (1:1). A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **4a** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



#### 4.1.4 Titulações espectrofotométricas dos compostos **1a-4a** com os ânions

Foram realizadas titulações dos compostos **1a-4a** em acetonitrila e os experimentos encontram-se no Apêndice C deste trabalho. A **Figura 28A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **1a** em água:acetonitrila (1:1; v/v) com crescentes quantidades de  $\text{CN}^-$ . Com a adição do ânion, a banda com  $\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$  relativa ao composto **1a** apresentou uma redução na absorbância, simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$ , devido ao aparecimento de **1b**. A correspondente curva de titulação obtida com os dados experimentais para a absorbância em 444 nm é mostrada na **Figura 28B**. Um gráfico de Job foi feito (inserto na **Figura 28B**), o qual mostrou que ocorre uma estequiometria quimiossensor:ânion de 1:1.

**Figura 28** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **1a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorbância em 444 nm de **1a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . O inserto mostra a interação de **1a** com o  $\text{CN}^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da **Equação 3**.



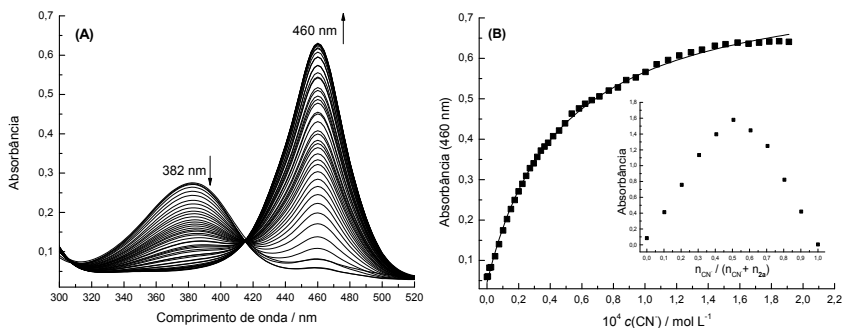
As curvas de titulação foram ajustadas usando a **Equação (3)**, de acordo com uma estequiometria de 1:1 quimiossensor:ânion. Nesta equação,  $Abs$  é o valor da absorbância após cada adição do ânion,  $Abs_0$  é a absorbância inicial sem adição de ânion,  $Abs_{11}$  é o valor máximo de absorbância obtido com a adição de ânion considerando uma estequiometria 1:1,  $C_{A^-}$  é a concentração de ânion para cada adição, e  $K_{11}$  é a constante de equilíbrio.

$$Abs = [Abs_0 + Abs_{11}K_{11}C_{A-}] / [1 + K_{11}C_{A-}] \quad (3)$$

Os dados experimentais foram ajustados usando a **Equação (3)**, fornecendo um valor de  $K_{11} = (3,84 \pm 0,17) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  (S.D. =  $8,2 \times 10^{-3}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo iguais a  $4,23 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. A titulação em acetonitrila também confirmou a estequiometria 1:1 (ver Apêndice C).

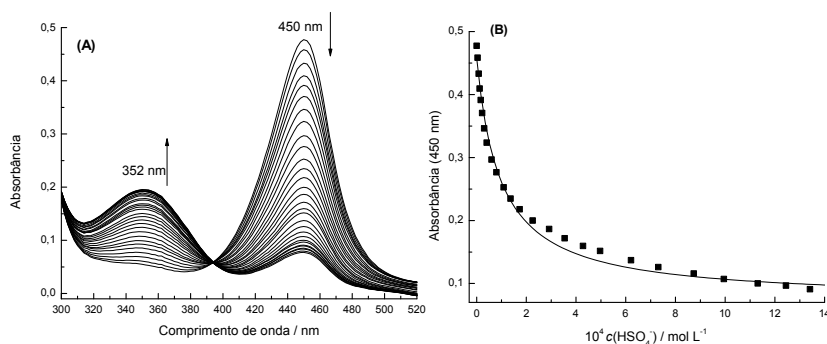
A **Figura 29A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **2a** em água:acetonitrila (1:1; v/v) com crescentes quantidades de  $\text{CN}^-$ . Com a adição do ânion, a banda com  $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$  relativa ao composto **2a** apresentou uma redução na absorvância, simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ , devido ao aparecimento de **2b**. A correspondente curva de titulação obtida com os dados experimentais para a absorvância em  $460 \text{ nm}$  é mostrada na **Figura 29B**. Os dados experimentais foram ajustados usando a **Equação (3)**, fornecendo um valor de  $K_{11} = (2,14 \pm 0,06) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  (S.D. =  $7,3 \times 10^{-3}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo iguais a  $4,28 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 29** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **2a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorvância em  $460 \text{ nm}$  de **2a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . O inserto mostra a interação de **2a** com o  $\text{CN}^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da **Equação 3**.



Para o composto **4a**, foram realizadas as titulações do correspondente fenolato **4b** com os ânions  $\text{HSO}_4^-$  e sulfeto, em água:acetonitrila (1:1; v/v). A **Figura 30A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **4b** em água:acetonitrila (1:1; v/v) com crescentes quantidades de  $\text{HSO}_4^-$ . Com a adição do ânion, a banda visível com  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ , correspondente a **4b**, apresentou uma redução simultaneamente com o aparecimento de uma outra banda com máximo em 352 nm, correspondente à formação de **4a**. Foi verificado um ponto isobéstico em 394 nm, devido ao equilíbrio das espécies químicas em solução. Os dados experimentais foram coletados em 450 nm e usados para traçar uma curva de titulação mostrada na **Figura 30B**. Uma adaptação dos dados experimentais com a **Equação (3)** forneceu  $K_{11} = (1,04 \pm 0,09) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  (S.D. =  $1,3 \times 10^{-2}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados, sendo iguais a  $9,80 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3,27 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

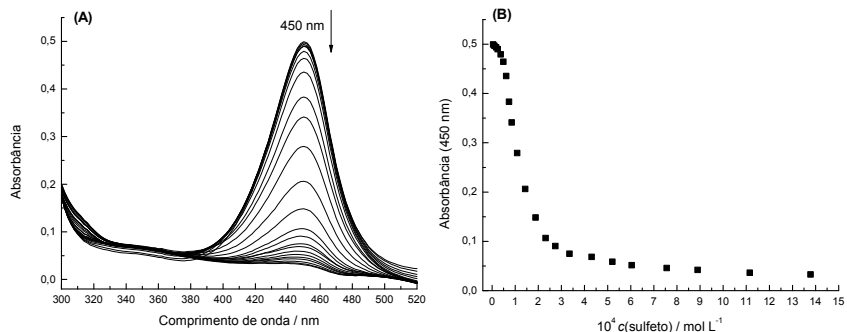
**Figura 30** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{HSO}_4^-$  sobre o espectro de UV-vis para **4b** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorbância em 450 nm de **4b** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{HSO}_4^-$ . Os dados experimentais foram ajustados à curva teórica traçada por meio do uso da **Equação 3**.



A **Figura 31A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **4b** em água:acetonitrila (1:1; v/v) com quantidades crescentes de sulfeto. Com a adição do ânion, a banda visível com  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ , correspondente a **4b**, apresentou uma redução no valor de absorbância e não ocorreu o aparecimento de outra banda correspondente à espécie **4a**. Isto evidencia que no caso do sulfeto não ocorre a protonação do

corante. Os dados experimentais foram coletados em 450 nm e usados para traçar uma curva de titulação mostrada na **Figura 31B**.

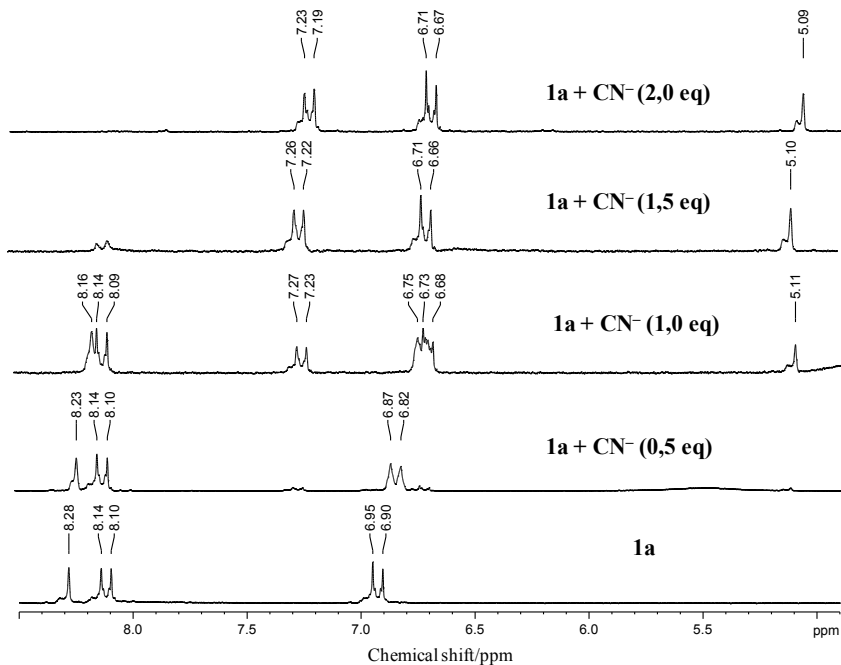
**Figura 31** – (A) Influência da adição de quantidades de sulfeto sobre o espectro de UV-vis para **4b** ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em água:acetonitrila (1:1; v/v). (B) Curva de variação da absorvância em 450 nm de **4b** com a adição de quantidades crescentes de sulfeto.



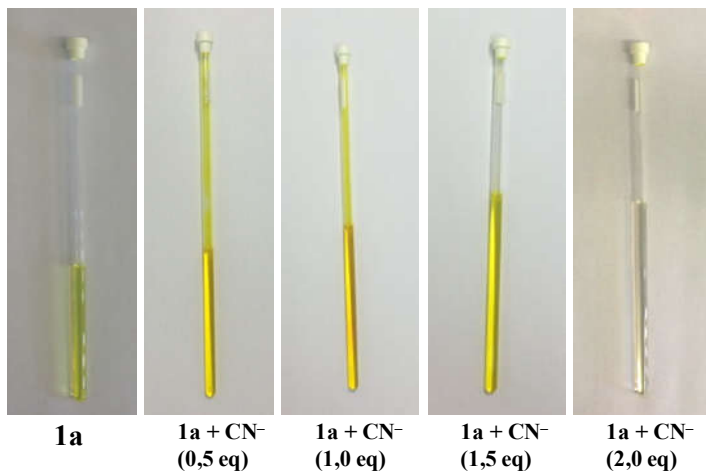
Foram realizados experimentos de titulação por meio da técnica de RMN de <sup>1</sup>H. A **Figura 32** apresenta o espectro de RMN de <sup>1</sup>H para **1a** em CD<sub>3</sub>CN na ausência e na presença de diferentes quantidades de CN<sup>-</sup>. O simpleto em  $\delta$  8,28 ppm do CH da ligação dupla e o duplete em  $\delta$  6,92 ppm (relativo aos hidrogênios aromáticos) são deslocados para  $\delta$  8,23 e 6,84 ppm, respectivamente, com a adição de 0,5 equivalentes. Com a adição de um equivalente de ânion, a cor da solução no tubo de RMN muda para amarela (**Figura 33**) e os sinais iniciais desaparecem, porém aparecem sinais adicionais, um simpleto em  $\delta$  5,11 ppm e um duplete em  $\delta$  7,25 ppm. Com a adição de dois equivalentes de CN<sup>-</sup>, o espectro é completamente alterado, com a presença de um simpleto em  $\delta$  5,09 ppm e dois dupletos em  $\delta$  6,69 e 7,21 ppm. Simultaneamente, a solução no tubo de RMN se torna incolor. Estes resultados podem ser interpretados pelo fato de que primeiramente o ânion abstrai o próton fenólico de **1a**, gerando **1b**, e depois o ânion age como um nucleófilo, atacando a ligação dupla HC=C e quebrando a conjugação eletrônica entre as porções elétron-doadora e elétron-aceitadora da molécula. Resultados similares foram obtidos com o composto **1a** em CD<sub>3</sub>CN:D<sub>2</sub>O (1:1 v/v; Apêndice D).



**Figura 32** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) em  $\text{CD}_3\text{CN}$  para **1a**, na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



**Figura 33** – Soluções de **1a** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .

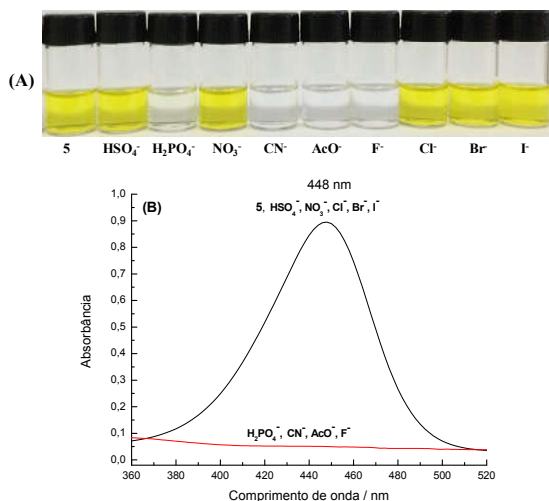


#### 4.1.5 Estudo do composto **5** como um quimiodosímetro na detecção de sulfeto

O derivado do ácido de Meldrum **5** apresenta em sua molécula uma transferência de elétrons devido à presença em sua estrutura de um grupo doador de elétrons, o grupo dimetilamino, e um grupo aceitador, a parte do ácido de Meldrum. Assim, as soluções do composto **5** em acetonitrila são amarelas, devido justamente a essa conjugação eletrônica presente na molécula. A **Figura 34A** apresenta as soluções do composto **5** em acetonitrila na ausência e na presença de várias espécies aniônicas. Com a adição de alguns ânions, as soluções de **5** que são amarelas se tornam incolores. Isto acontece quando o ânion é um nucleófilo suficientemente forte para atacar a dupla ligação do HC=C, o que acarreta na quebra da conjugação não havendo mais a transferência de elétrons que dava a cor ao sistema. No que se diz respeito à presença de diferentes ânions ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ), como sais de tetra-*n*-butilamônio, os ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  mudaram a cor da solução.

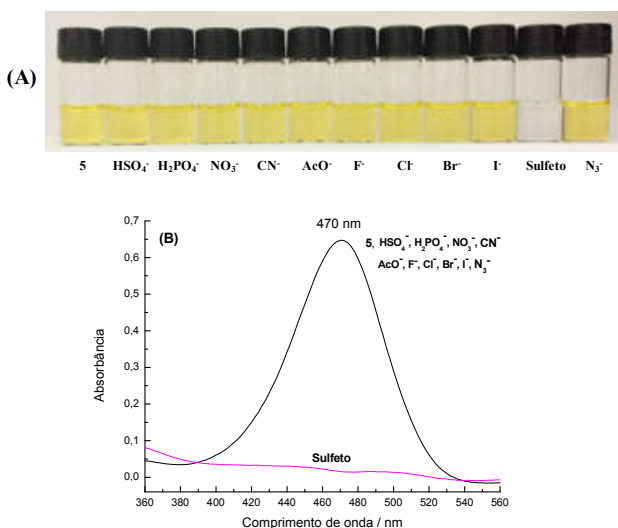
A **Figura 34B** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **5** na ausência e na presença dos ânions estudados. O composto em acetonitrila possui uma banda com o máximo em 448 nm. A adição de alguns ânions causa o desaparecimento desta banda.

**Figura 34** – (A) Soluções de **5** na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. (B) Espectros de UV-vis para **5** na presença de ânions em acetonitrila. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **5** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



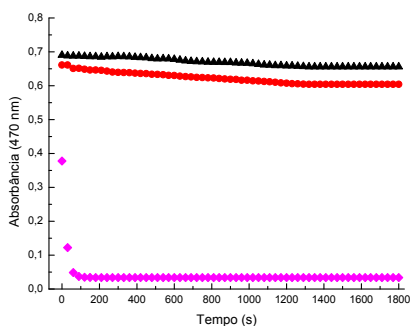
O composto **5** foi também estudado em meio aquoso. Foi utilizada uma solução aquosa tamponada com MES (ácido 2-(*N*-morfolino)etanossulfônico), em pH 6,0. O estudo mostrou que para estas condições, o único ânion capaz de atacar a molécula foi o sulfeto. Assim, foi obtido um sistema altamente seletivo para o ânion sulfeto. A **Figura 35A** apresenta as soluções do composto **5** em solução aquosa, contendo tampão MES em pH = 6,0, na presença e ausência de várias espécies aniônicas. As soluções do composto **5** são amarelas, e apenas com a adição de sulfeto a solução se torna incolor. O sulfeto é o único ânion capaz de atacar a ligação dupla da molécula e quebrar a conjugação existente. O cianeto não é capaz de agir devido ao pH, pois em pH 6,0 o ânion encontra-se na sua forma protonada, impedindo que possa atuar como nucleófilo. A **Figura 35B** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **5** na ausência e na presença dos ânions estudados em solução aquosa (tampão MES). O composto possui uma banda com o máximo em 470 nm e apenas a adição de sulfeto causa o desaparecimento desta banda.

**Figura 35** – (A) Soluções de **5** na ausência e na presença de ânions em solução aquosa (tampão MES; pH 6,0). (B) Espectros de UV-vis para **5** na presença de ânions em solução aquosa MES. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **5** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração de MES utilizada foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em pH=6,0.



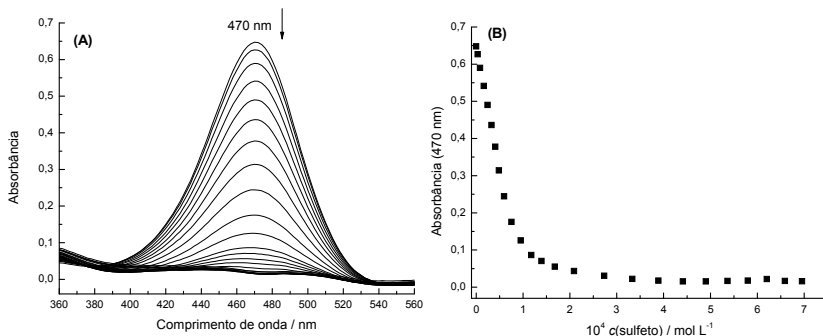
Fez-se um estudo cinético simples para se verificar o tempo de reação dos ânions  $\text{CN}^-$  e sulfeto para o sistema, a fim de comprovar que apenas o sulfeto interage com a molécula num tempo muito rápido e mesmo depois de um longo período de tempo. O gráfico da **Figura 36** mostra as curvas cinéticas para o estudo realizado. O composto se mostrou estável em meio aquoso com MES no intervalo de tempo de 1800 s. O sulfeto reagiu completamente com o composto em apenas 90 s, enquanto que para o cianeto apenas 8 % do composto reagiu após 1800 s.

**Figura 36** – Curvas cinéticas obtidas para o composto **5** na ausência ( $\blacktriangle$ ) e na presença de  $\text{CN}^-$  ( $\bullet$ ) e sulfeto ( $\blacklozenge$ ) em solução aquosa com MES a 25 °C. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **5** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração de MES utilizada foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH}=6,0$ .



A **Figura 37A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **5** em solução aquosa MES com crescentes quantidades de sulfeto. Com a adição do ânion, a banda com  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$  relativa ao composto **5** desaparece. A correspondente curva de titulação obtida com os dados experimentais para a absorbância em 470 nm é mostrada na **Figura 37B**. Os limites de detecção e quantificação foram determinados para a parte linear da curva, sendo iguais a  $8,74 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,91 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 37** – (A) Influência da adição de quantidades de sulfeto sobre o espectro de UV-vis para **5** ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em solução aquosa MES ( $2,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em pH=6,0). (B) Curva de variação da absorbância em 470 nm de **5** com a adição de quantidades crescentes de sulfeto.



#### 4.1.6 Conclusões

Os derivados do ácido de Meldrum **1a–4a** foram sintetizados e estudados como quimiossensores ópticos de detecção de ânions, utilizando uma estratégia ácido-base e o derivado **5** estudado como quimiodosímetro. A modulação das suas propriedades como ácidos foi demonstrada, pelo uso de substituintes nas posições 2 e 6 na porção fenólica das moléculas.

Os compostos **1a** e **2a** são incolores em acetonitrila, mas suas soluções se tornam amarelas na presença de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$ , pois nestas condições estes ânions têm a basicidade para abstrair os prótons dos fenóis. A adição de água ao meio tornou esses sistemas altamente seletivos ao  $\text{CN}^-$ , devido ao fato de que a água solvata fortemente as outras espécies aniônicas, dificultando sua ação como bases.

O composto **3a** mostrou comportamento similar, porém em misturas acetonitrila-água o sistema é capaz de detectar  $\text{CN}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , uma vez que o fenol é suficientemente ácido. O composto **4a** é suficientemente ácido para se encontrar na forma desprotonada numa mistura de acetonitrila-água. Isto permite a sua utilização como um dispositivo óptico *on-off* para a detecção de  $\text{HSO}_4^-$  e sulfeto de duas formas distintas.

O derivado **5** mostrou-se um quimiodosímetro altamente seletivo para sulfeto em sistema aquoso tamponado com MES (pH=6,0). As

soluções do composto **5** são amarelas, e apenas com a adição de sulfeto se torna incolor, pois o sulfeto é o único ânion capaz de atacar a ligação dupla da molécula e quebrar a conjugação existente.

Este estudo mostra que modificações muito simples na estrutura molecular dos dispositivos estudados, os quais podem ser facilmente obtidos por uma reação orgânica de condensação simples, causam alterações importantes em sua acidez. A combinação de diversos sistemas com diferentes propriedades do tipo ácido-base pode ser de grande utilidade no desenvolvimento de estratégias para análises simultâneas de diferentes analitos.

## 4.2 DISPOSITIVOS CROMOGÊNICOS DERIVADOS DA MALONONITRILA PARA A DETECÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA

A malononitrila é um reagente que é comumente usado na síntese orgânica para a formação de ligações C–C (Fatiadi, 1978a; b; Hassan *et al.*, 2015). Este reagente pode ser utilizado na condensação de Knoevenagel por reação com aldeídos na presença de piperidina ou hidróxido como base (Heravi *et al.*, 2006; Jones, 1967; Bigi, 2000; Pasha *et al.*, 2011). Recentemente, alguns derivados de malononitrila com aldeídos têm sido utilizados para a obtenção de quimiossímetros para a detecção de  $\text{CN}^-$  (Cheng *et al.*, 2012; Fillaut *et al.*, 2013; Konidena *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Lin *et al.*, 2013a; Lin *et al.*, 2013b; Qu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Zheng *et al.*, 2014).

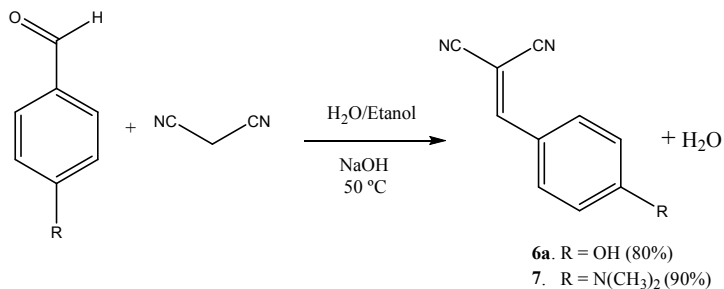
Foram sintetizados dois derivados da malononitrila com diferentes substituintes na posição *para* no anel aromático. Um deles, o composto **6a**, possui um grupo fenólico na molécula, o que leva o composto a ser estudado como um quimiossensor através de uma estratégia ácido-base.

O outro derivado, o composto **7**, foi planejado para atuar como um quimiossímtero e possui em sua estrutura o grupo dimetilamino, que é um grupo doador de elétrons, o que faz com que ocorra transferência de elétrons deste grupo para a parte aceitadora de elétrons da molécula, o grupo dicianovinil. O ataque de um ânion nucleofílico sobre o grupo dicianovinil deveria, em princípio, causar a interrupção da transferência de carga intramolecular na molécula, o que poderia ser utilizado para a detecção seletiva daquele ânion. Li e colaboradores (Li *et al.*, 2015c) estudaram o composto **7** em solução de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (4:1, v/v) para a detecção de  $\text{CN}^-$ . Para estabelecer uma distinção, buscamos realizar o estudo em água e foram testados os ânions sulfeto e azida para avaliar suas interferências, o que não tinha sido realizado por Li e colaboradores.

### 4.2.1 Síntese e caracterização dos derivados da malononitrila

Os derivados **6a** e **7** foram preparados de acordo com o **Esquema 4**, como descrito na literatura por Sheibani e Saljoogi (Sheibani *et al.*, 2012), através da condensação do aldeído correspondente com a malononitrila na presença de NaOH como base, em uma mistura de água:etanol (4:1; v/v) a 50 °C.

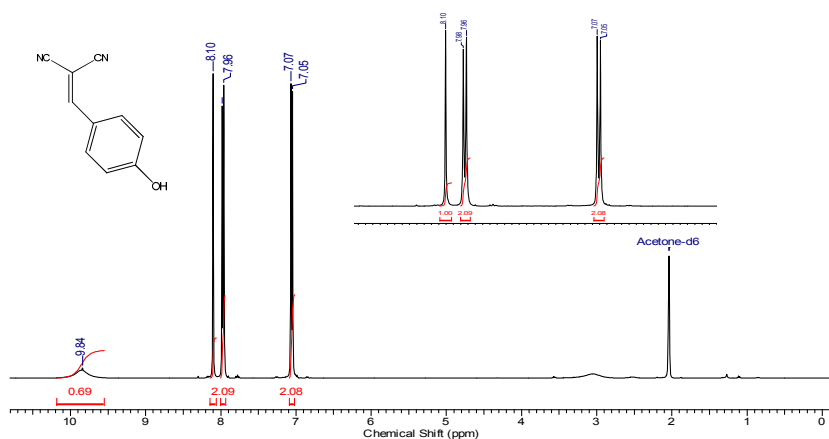
**Esquema 4** – Rota sintética para a preparação dos compostos **6a** e **7**.



Os produtos **6a** e **7** foram obtidos com rendimentos de 80 e 90%, respectivamente e foram caracterizados por espectros IV, RMN de <sup>1</sup>H, RMN de <sup>13</sup>C e HRMS (Apêndice A).

A **Figura 38** mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H, em acetona-d<sub>6</sub> como solvente, que confirma a estrutura do composto **6a**. O espectro apresenta em  $\delta$  9,84 ppm um simpleto referente ao hidrogênio do grupo fenol e em  $\delta$  8,10 ppm um simpleto referente ao hidrogênio da ponte HC=C. Em  $\delta$  7,97 ppm ( $J = 8,9$  Hz) e  $\delta$  7,06 ppm ( $J = 8,9$  Hz) encontram-se dois dupletos referentes aos hidrogênios do anel aromático.

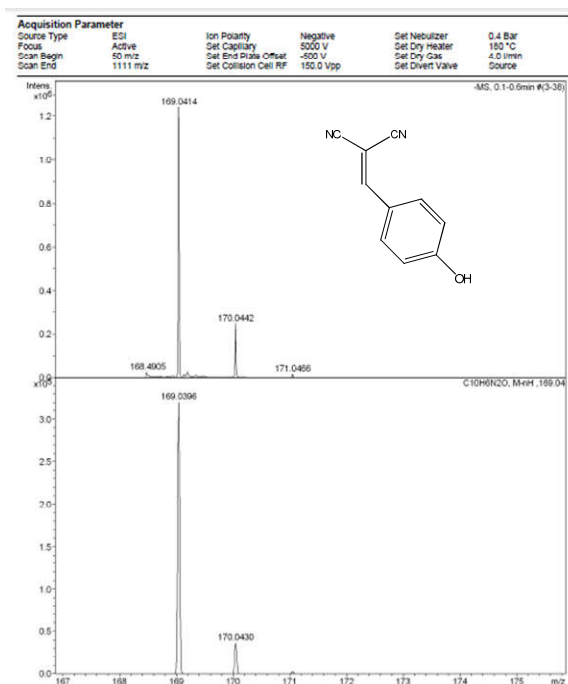
**Figura 38** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (acetona-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **6a**.





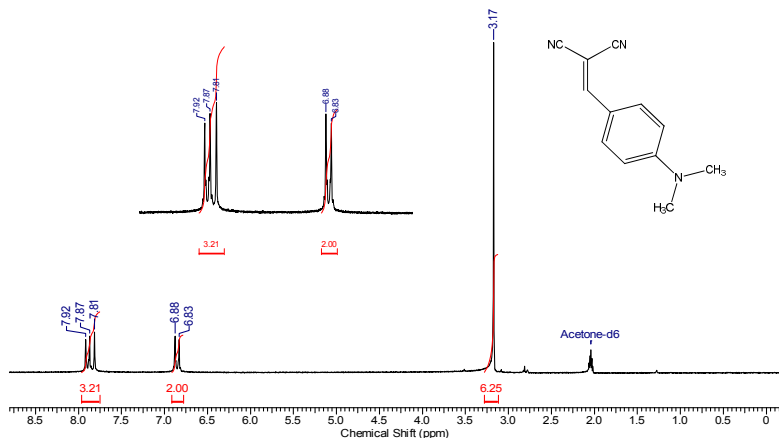
A massa molecular do composto **6a** foi confirmada por uma análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), utilizando fonte de ionização por electrospray em modo negativo (ESI<sup>-</sup>) (**Figura 39**), observando-se o valor do pico da massa do composto **6a** com a perda de um próton  $[M-H]^-$   $m/z$ : 169,0414, sendo este valor aproximado ao calculado  $[M-H]^-$   $m/z$ : 169,0395.

**Figura 39** – Espectro de massas de alta resolução do composto **6a**, utilizando fonte ESI<sup>-</sup>.



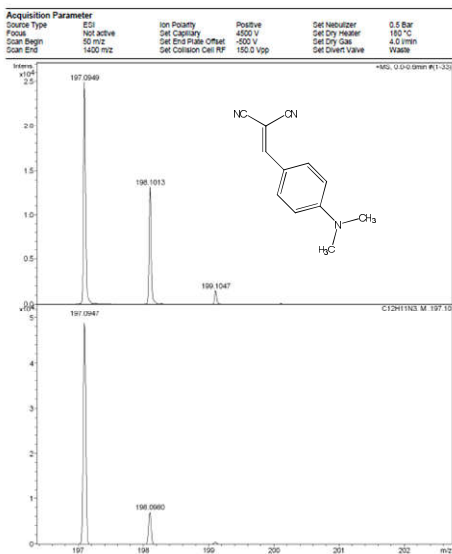
A **Figura 40** mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H, em acetona-d<sub>6</sub> como solvente, que confirma a estrutura do composto **7**. O espectro apresenta em  $\delta$  7,81 ppm um simpleto referente ao hidrogênio da ponte HC=C e em  $\delta$  7,89 ppm ( $J = 9,2$  Hz) e  $\delta$  6,85 ppm ( $J = 9,2$  Hz) encontram-se dois dupletos referentes aos hidrogênios do anel aromático. Além disso, pode-se verificar um simpleto em  $\delta$  3,17 ppm correspondente à metila pertencente ao grupo dimetilamino.

**Figura 40** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz) do composto 7.



A massa molecular do composto **7** foi confirmada com uma análise de espectrometria de massas de alta resolução (HRMS), utilizando fonte de ionização por electrospray em modo positivo ( $\text{ESI}^+$ ) (**Figura 41**), observando-se o valor do pico da massa do composto **7** com o ganho de um próton  $[\text{M}]^+ m/z$ : 197,0949, sendo este valor aproximado ao calculado  $[\text{M}]^+ m/z$ : 197,0947.

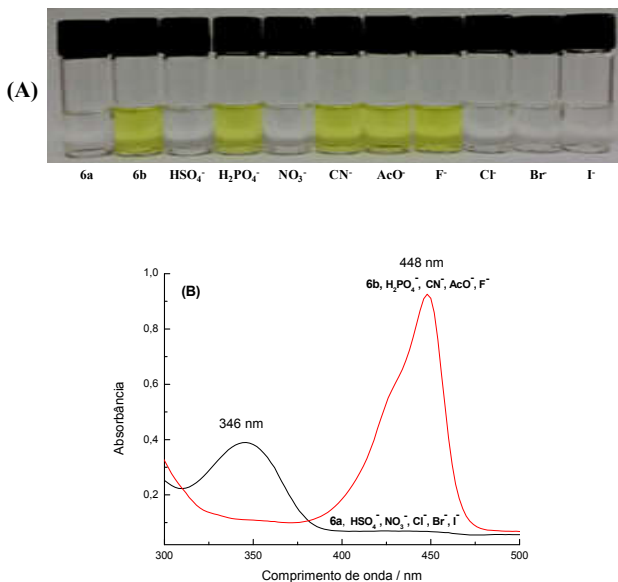
**Figura 41** – Espectro de massas de alta resolução do composto **7**, utilizando fonte  $\text{ESI}^+$ .



#### 4.2.2 Estudo do composto **6a** como quimiossensor ácido-base para a detecção de $\text{CN}^-$

A **Figura 42A** apresenta as soluções do composto **6a** em acetonitrila pura na ausência e na presença de várias espécies aniônicas. A solução do composto **6a** é incolor, mas se torna amarela quando  $\text{HO}^-$  é adicionado. Isto ocorre devido ao fato do hidróxido abstrair um próton da porção fenólica da molécula, gerando a base conjugada **6b**. Dos ânions estudados  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  são capazes de mudar a cor da solução. O espectro de UV-vis do composto **6a** (**Figura 42B**) em acetonitrila apresenta uma banda em 346 nm, que desaparece com a adição de  $\text{HO}^-$  no meio, simultaneamente aparece outra banda com máximo em 448 nm. A mesma banda é obtida quando o composto é colocado em contato com  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou  $\text{F}^-$ .

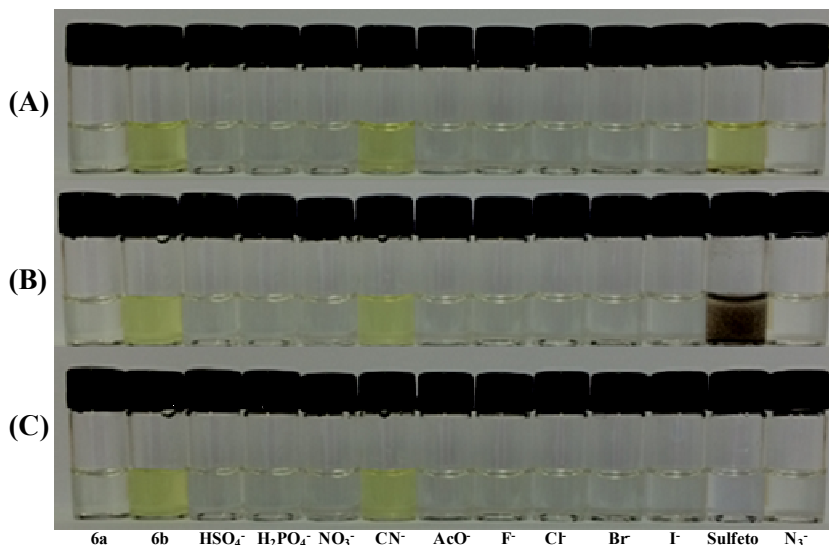
**Figura 42** – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para **6a** e **6b** na presença de ânions em acetonitrila pura. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para **6a** foi  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



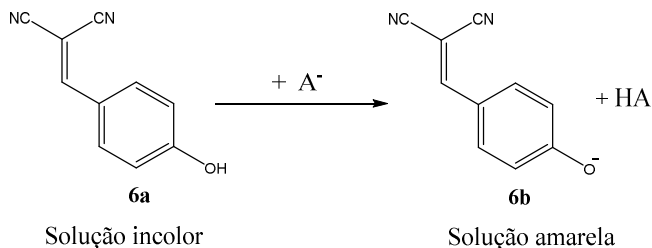
A **Figura 43A** apresenta as soluções do composto **6a** em água pura (pH = 5,0) na ausência e na presença de várias espécies aniônicas.

A solução do composto **6a** é incolor, mas se torna amarela quando  $\text{HO}^-$  é adicionado ao meio. Dos ânions estudados, somente  $\text{CN}^-$  e sulfeto causam a desprotonação de **6a**, gerando a base conjugada **6b** (**Esquema 5**).

**Figura 43** – Soluções em água pura para o composto **6a** na ausência e na presença de ânions. O estudo foi realizado (A) na ausência e (B) na presença de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Para comparação, em (C) as mesmas soluções de **6a** com os ânions são mostrados após a centrifugação do frasco contendo sulfeto e  $\text{Pb}^{2+}$ . A concentração de **6a** foi de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

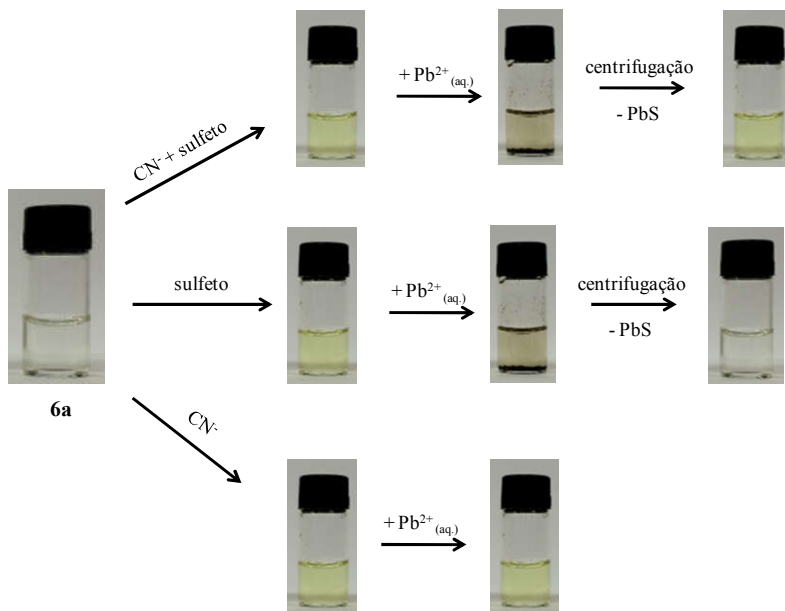


**Esquema 5** – Desprotonação do composto **6a**.



A determinação seletiva de  $\text{CN}^-$  em uma mistura contendo sulfeto pode ser realizada com a remoção do sulfeto do meio através da sua precipitação com  $\text{Pb}^{2+}$  (Amine *et al.*, 1995; Attar *et al.*, 2015). A **Figura 43B** mostra a influência do  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na solução de **6a** com os ânions utilizados no estudo. Somente a solução contendo sulfeto mudou seu aspecto visual, com o aparecimento de um precipitado marrom de  $\text{PbS}$ . O conteúdo deste frasco foi centrifugado e a solução resultante foi incolor (**Figura 43C**). Se **6a** for colocado em contato com uma solução de  $\text{CN}^-$  e sulfeto, com a adição de  $\text{Pb}^{2+}$  à mistura, sendo depois centrifugada, a solução resultante é amarela (**Figura 44**). Isto evidencia que esta estratégia pode ser usada para a discriminação visual de  $\text{CN}^-$  sobre sulfeto numa mistura contendo estas espécies. Nestas condições experimentais, os dados mostram que não ocorreu qualquer reação entre  $\text{CN}^-$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Figura 44** – Soluções de **6a** em água pura (pH = 5,0) na presença de  $\text{CN}^-$  e sulfeto seguido da adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a fim de tornar o sistema seletivo para  $\text{CN}^-$  devido a precipitação de  $\text{PbS}$ . A concentração de **6a** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  enquanto as concentrações de cada ânion e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  foram  $6,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

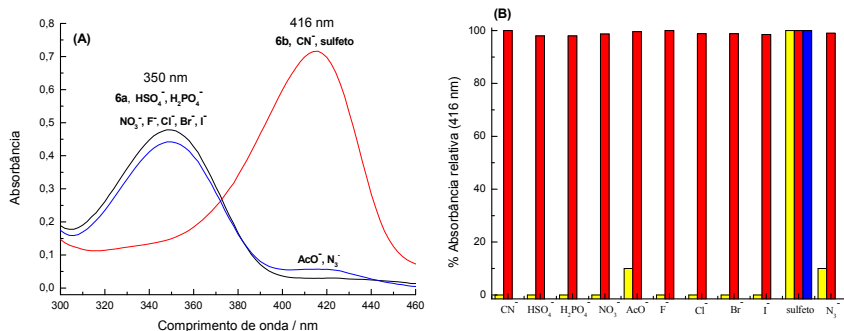


Soluções aquosas tamponadas provaram ser um meio não adequado a ser utilizado nesta estratégia. Se o tampão é utilizado para manter o pH acima do  $pK_a$  do quimiossensor, o composto está na sua forma desprotonada e é incapaz de detectar ânions. Por outro lado, se o tampão é usado em valores de pH abaixo do  $pK_a$  de **6a**, o ânion é encontrado na sua forma protonada, sendo incapaz de agir como base. Em meio tamponado são necessárias grandes quantidades crescentes do ânion para romper o tampão e então ter espécies aniônicas no meio para abstrair o próton de **6a** (Apêndice D).

O espectro de UV-vis em água (**Figura 45A**) mostra que a banda de **6a** com  $\lambda_{max} = 350$  nm é substituída por outra banda com um máximo em 416 nm na presença de  $CN^-$  e sulfeto. Este espectro é o mesmo que o obtido na presença de  $HO^-$  e típico da formação de **6b**. Os dados também mostram uma pequena influência dos íons azida e acetato sobre o espectro de **6a**. O valor de  $pK_a$  para **6a** foi estimado em  $7,08 \pm 0,02$  (Apêndice B). O  $pK_a$  do HCN a  $25^\circ C$  é 9,21 (Bordwell, 1988), enquanto que os valores de  $pK_a$  para o  $H_2S$  e  $HS^-$  são 7,24 e 14,92 (Nagy *et al.*, 2014), respectivamente. Suas bases conjugadas são suficientemente fortes para abstrair o próton de **6a**, em contraste com os outros ânions (valores de  $pK_a$  a  $25^\circ C$  do  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HN_3$  e  $HF$  são 2,12, 4,75, 4,73 e 3,14, respectivamente) (Bordwell, 1988; Bräse *et al.*, 2015; Bruice, 2016).

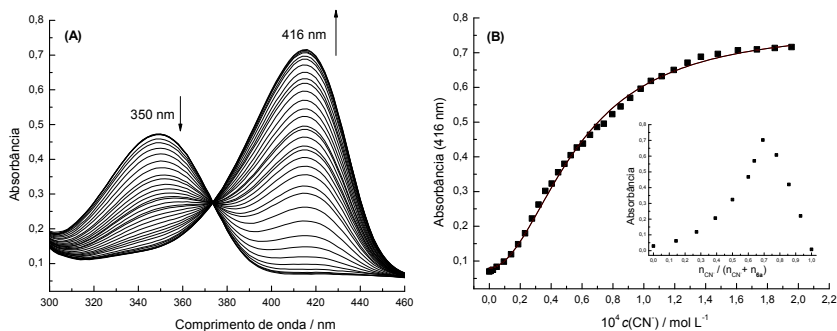
A **Figura 45B** mostra as absorbâncias relativas para **6a** em água com os ânions estudados na ausência e na presença de  $CN^-$ . Os dados mostram que em água, **6a** se comporta como um dispositivo óptico, em geral, altamente seletivo para  $CN^-$ . O uso de  $Pb(NO_3)_2$  em amostras contendo uma mistura de  $CN^-$  e sulfeto, revelou-se uma estratégia interessante para tornar o sistema capaz de detectar apenas  $CN^-$ .

**Figura 45 – (A)** Espectros de UV-vis em água pura para **6a** na ausência e na presença de ânions. A concentração de **6a** foi de  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e a concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. **(B)** Absorbância relativa para **6a** em água com vários ânions na ausência (barra amarela) e na presença (barra vermelha) de CN<sup>-</sup>. A barra azul mostra a absorbância relativa verificada para o experimento em que Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) foi adicionado, seguido de centrifugação e sendo lida a absorbância da solução resultante.



A **Figura 46A** mostra a influência de quantidades crescentes de CN<sup>-</sup> sobre o espectro de UV-vis para **6a** em água. Com a adição do ânion, a absorbância da banda correspondente a **6a**, com máximo em 350 nm diminui com o aparecimento simultâneo de outra banda relacionada a **6b**, com máximo em 416 nm. Um ponto isobéstico foi verificado em 374 nm, o que sugere que **6a** e **6b** estão em equilíbrio em solução. A curva de titulação correspondente é mostrada na **Figura 46B**.

**Figura 46 – (A)** Influência da adição de quantidades de CN<sup>-</sup> sobre o espectro de UV-vis para **6a** ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) em água pura. **(B)** Curva de variação da absorbância em 416 nm de **6a** com a adição de quantidades crescentes de CN<sup>-</sup>. O inserto apresenta o gráfico de Job para o sistema.



Ocorre um aumento linear da absorvância em 416 nm com a adição de  $\text{CN}^-$  até uma estequiometria de 1:2 **6a**: $\text{CN}^-$  e após isso a absorvância permanece constante com um aumento na concentração do ânion. Foi feito um gráfico de Job (inserto da **Figura 46B**) e o resultado obtido também sugeriu uma estequiometria 1:2 **6a**: $\text{CN}^-$ . Os resultados para uma relação quimiossensor:ânion de 1:2 sugerem que a **Equação (4)** poderia ser usada para ajustar os dados experimentais.

$$Abs = [Abs_0 + Abs_{12}K_{12}C_{A^-}^2] / [1 + K_{12}C_{A^-}^2] \quad (4)$$

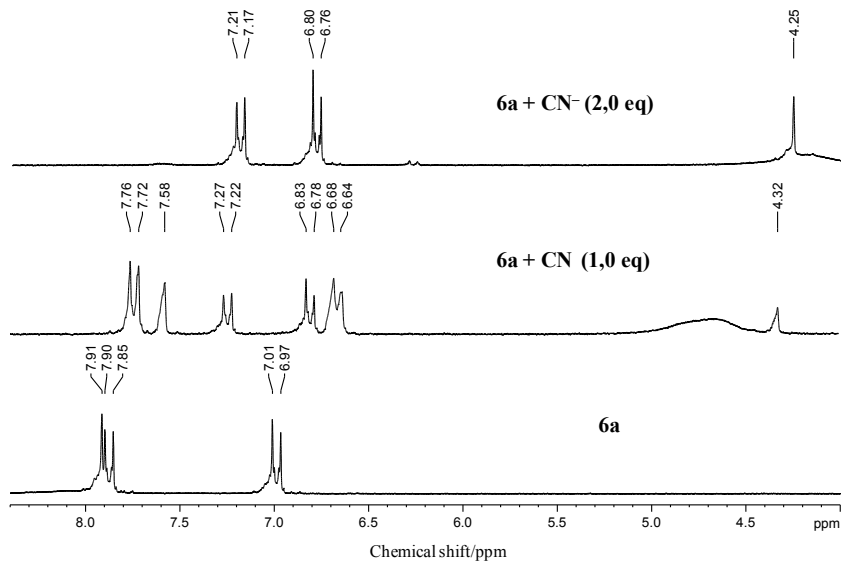
Nesta equação,  $Abs$  é a absorvância após cada adição do ânion,  $Abs_0$  é a absorvância inicial sem adição de ânion,  $Abs_{12}$  é o valor máximo de absorvância obtido com a adição de ânion considerando uma estequiometria 1:2 **6a**:ânion,  $C_{A^-}$  é a concentração de ânion para cada adição e  $K_{12}$  é a constante de equilíbrio.

Os dados experimentais foram ajustados usando a **Equação (4)**, fornecendo um valor de  $K_{12} = (3,08 \pm 0,1) \times 10^8 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$  (S.D. =  $1,05 \times 10^{-2}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados sendo  $6,17 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,06 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. A titulação para **6a** com  $\text{CN}^-$  foi realizada também em acetonitrila (Apêndice C) e também proporcionou uma estequiometria 1:2 **6a**:ânion e o valor de  $K_{12}$  foi  $(1,13 \pm 0,2) \times 10^{11} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$  (S.D. =  $7,8 \times 10^{-2}$ ).

A **Figura 47** apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **6a** em  $\text{CD}_3\text{CN}$  na ausência e na presença de diferentes equivalentes de  $\text{CN}^-$ . Com a adição de um equivalente de ânion, o simpleto em  $\delta$  7,91 ppm da ligação dupla  $\text{HC}=\text{C}$  foi deslocado para  $\delta$  7,58 ppm e os dupletos centrados em  $\delta$  7,87 e 6,99 ppm (relativos aos hidrogênios aromáticos) foram deslocados para  $\delta$  7,74 e 6,66 ppm. Além disso, a solução no tubo de RMN mudou de incolor para amarelo (Apêndice D). Estes dados são consistentes com os resultados anteriores que indicaram que o ânion desprotona **6a** gerando **6b**. Foi também observado que a solução torna-se incolor novamente quando dois equivalentes de  $\text{CN}^-$  são adicionados ao composto. A análise do espectro final de RMN mostra que o simpleto em  $\delta$  7,58 ppm desapareceu, sendo deslocado para  $\delta$  4,25 ppm. Além disso, os dupletos em  $\delta$  7,74 e 6,66 ppm foram substituídos por outros dois dupletos em  $\delta$  7,19 e 6,78 ppm. Estes dados sugerem que depois de ter atuado na formação de **6b**, o ânion presente em excesso atua como um nucleófilo.  $\text{CN}^-$  ataca a ligação dupla  $\text{HC}=\text{C}$  e interrompe a conjugação eletrônica entre as partes doadora e aceitadora de elétrons de **6b**, que determina a cor da solução.



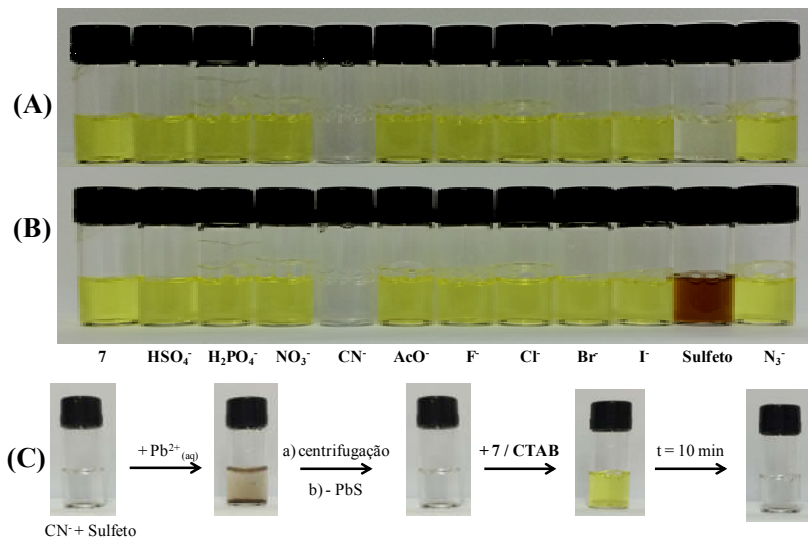
**Figura 47** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para **6a** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



### 4.2.3 Estudo do composto **7** como quimiodosímetro

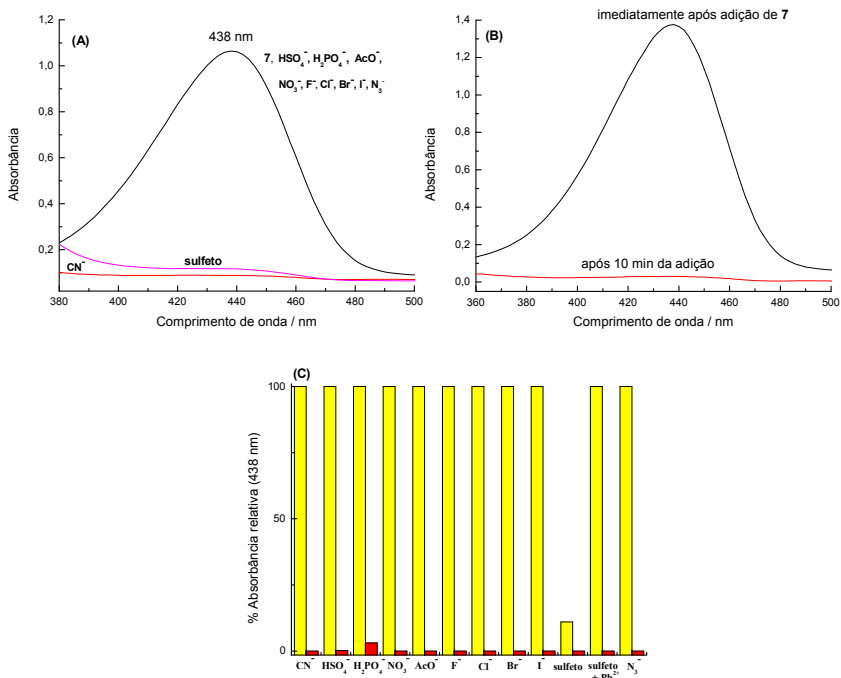
O composto **7** não é solúvel em água, mas verificou-se que o corante pode ser solubilizado quando CTAB está presente no meio numa concentração acima da sua CMC. A **Figura 48A** mostra que, dos ânions testados, as soluções amarelas de **7** são alteradas para incolores apenas na adição de  $\text{CN}^-$  e sulfeto. A adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  em cada frasco revela que somente a solução contendo sulfeto é alterada para cor castanha (**Figura 48B**) e, diferentemente dos ensaios feitos com **6a**, o  $\text{PbS}$  formado não pode ser removido por centrifugação. Então, um estudo foi realizado adicionando-se  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  numa solução aquosa contendo  $\text{CN}^-$  e sulfeto, mas sem a presença de **7** e CTAB. Nesta situação, ocorreu uma reação com formação de  $\text{PbS}$  como precipitado. Após a centrifugação do  $\text{PbS}$  formado, foram adicionados o composto **7** e CTAB ao meio, verificando-se que o  $\text{CN}^-$  poderia tornar incolor a solução (**Figura 48C**). Assim, os resultados mostraram que o  $\text{CN}^-$  pode ser detectado de uma forma seletiva.

**Figura 48** – Soluções em água com CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) para **7** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença de ânions. O estudo foi realizado **(A)** na ausência e **(B)** na presença de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). **(C)** Experimento realizado com a adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a mistura de  $\text{CN}^-$  e sulfeto em água antes da adição de **7** e CTAB, seguido da centrifugação da amostra e adição de **7** e CTAB. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



O espectro de UV-vis para **7** em meio aquoso com CTAB apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ , que desaparece apenas na presença de  $\text{CN}^-$  e sulfeto (**Figura 49A**). A **Figura 49B** mostra os espectros de UV-vis para as soluções da **Figura 48C**, o que reforça o fato de que o uso da estratégia com  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  torna o composto **7** seletivo para a detecção de  $\text{CN}^-$ . As absorvâncias relativas do corante **7** em água com vários ânions na ausência e na presença de  $\text{CN}^-$  estão ilustradas na **Figura 49C**, que demonstra a detecção altamente seletiva nestas condições experimentais.

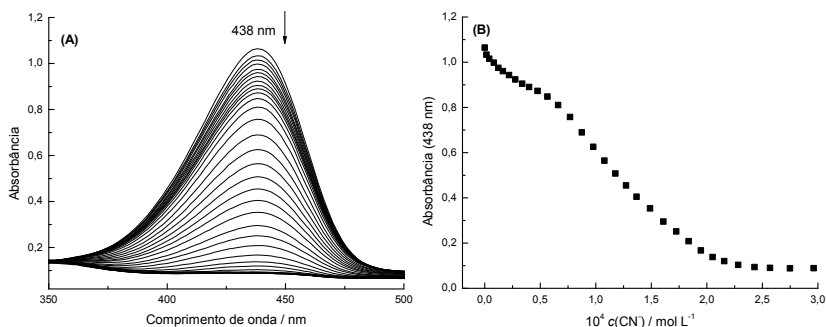
**Figura 49** – (A) Espectros de UV-vis para soluções em água com CTAB para **7** na ausência e na presença de vários ânions. A concentração para **7** foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e para o CTAB foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Espectros de UV-vis para as soluções do experimento apresentado na Figura 48(C). (C) Absorbância relativa para **7** em sistema de água/CTAB com vários ânions na ausência (barra amarela) e na presença (barra vermelha) de  $\text{CN}^-$ .



Foram realizadas titulações espectrofotométricas do composto **7** com  $\text{CN}^-$  em acetonitrila e em água/CTAB. A titulação em acetonitrila mostra que uma banda com máximo em 430 nm, correspondente a **7**, diminui com a adição do ânion e um desaparecimento completo da banda foi verificado para uma estequiometria 1:1 ânion:**7** (Apêndice C). A **Figura 50A** mostra o conjunto de espectros de UV-vis para a titulação de **7** em água/CTAB com  $\text{CN}^-$ . A absorbância da banda na região do visível diminui com a adição do ânion até o desaparecimento completo da banda. A **Figura 50B** mostra a curva de titulação correspondente, que foi construída a partir dos valores de absorbância em 438 nm em função de  $c(\text{CN}^-)$ . A curva tem uma inflexão em ca.

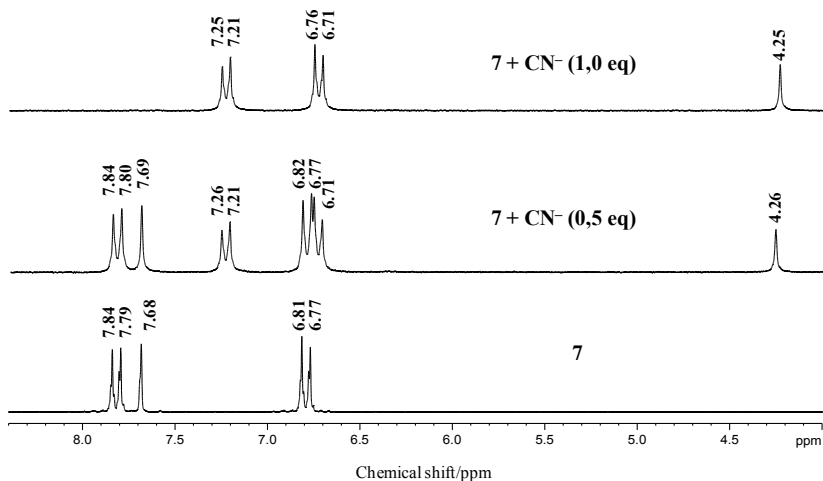
$5,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do ânion e após este ponto uma diminuição quase linear ocorre até  $c(\text{CN}^-) = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A inflexão sugere que algum evento ocorre simultaneamente com a reação de **7** com  $\text{CN}^-$ , o que poderia ser a interação do ânion com o hidrogênio de  $\text{HC}=\text{C}$  do corante, antes do ataque à ligação dupla.

**Figura 50** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **7** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (B) Curva de variação da absorbância em 438 nm de **7** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .

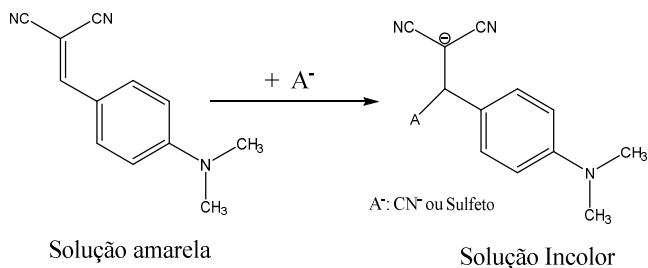


A **Figura 51** mostra a influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o corante **7** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Com a adição de um equivalente de ânion o simpleto em  $\delta$  7,68 ppm do HC da ligação dupla foi deslocado para  $\delta$  4,25 ppm e os dupletos centrados em  $\delta$  7,82 e 6,79 ppm (relacionados aos hidrogênios aromáticos) foram deslocados para  $\delta$  7,23 e 6,74 ppm. A cor da solução no tubo de RMN mudou de amarelo para incolor (Apêndice D). Não foi possível obter evidências da interação do ânion com o composto antes do ataque nucleofílico, em contraste com as observações nas titulações de UV-vis. Utilizando a técnica de RMN, os dados demonstram que o ânion atua de uma forma semelhante à observada para **6b** na presença de um excesso de  $\text{CN}^-$ . É importante notar que uma comparação dos dois espectros finais (**Figura 47** e **51**) mostra que o simpleto correspondente ao CH nos produtos, originário da ligação dupla, aparece exatamente na mesma posição ( $\delta$  4,25 ppm). Assim, a descoloração da solução na presença do ânion é um resultado do ataque nucleofílico do  $\text{CN}^-$  à ligação dupla  $\text{HC}=\text{C}$  (**Esquema 6**).

**Figura 51** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (em  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) para **7**, na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



**Esquema 6** – Reação do composto **7** com  $\text{CN}^-$  ou sulfeto.



#### 4.2.4 Conclusões

Os compostos **6a** e **7** foram sintetizados e aplicados em duas diferentes estratégias para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água. O composto **6a** foi utilizado numa estratégia de ácido-base *off-on*, na qual o fenol é incolor em solução, mas torna-se amarelo devido à desprotonação do composto, gerando o seu correspondente fenolato (**6b**) como corante. A alta seletividade do sistema foi demonstrada e explicada considerando a basicidade das espécies aniônicas em meio aquoso. Adicionalmente, o

composto **6a** mostrou limites de detecção e de quantificação de  $6,17 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,06 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Uma estratégia quimiodosimétrica pode ser aplicada para o composto **7** na detecção altamente seletiva de  $\text{CN}^-$  em água, com o uso de CTAB acima da sua CMC como agente para solubilizar o corante. As soluções de **7** são amarelas, mas foram substituídas por incolores com a adição do ânion. Isto pode ser explicado pelo  $\text{CN}^-$  agindo como um nucleófilo, atacando a ligação dupla  $\text{HC}=\text{C}$  no composto e rompendo a conjugação eletrônica entre as partes doadora e aceitadora de elétrons do corante. Este sistema é também altamente seletivo para a detecção de pequenas quantidades de  $\text{CN}^-$  em água e a explicação é semelhante à proposta para a ação de **6a**, isto é, poderia estar relacionada com as diferenças nas energias de hidratação dos ânions estudados. Assim, com a adição de  $\text{CN}^-$  ao meio, o composto **7** funciona como um quimiodosímetro *on-off*.

### 4.3 DISPOSITIVOS ÓPTICOS ANIÔNICOS À BASE DE 4-(NITROESTIRIL) FENÓIS PARA A DETECÇÃO SELETIVA DE FLUORETO EM ACETONITRILA E CIANETO EM ÁGUA

Diversos sistemas imínicos baseados em grupos fenólicos têm sido estudados por nosso grupo de pesquisa para a detecção de  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$  (Heying *et al.*, 2015; Marini *et al.*, 2010c; Nicoletti *et al.*, 2015; Nicoletti *et al.*, 2012). A maior dificuldade envolvendo a aplicação desses sistemas é o seu uso em meio aquoso. Assim a síntese de compostos análogos tendo uma ligação  $\text{C}=\text{C}$  em vez de  $\text{C}=\text{N}$  pode levar a novos sistemas que exibem uma estabilidade melhorada para ser utilizada em água pura.

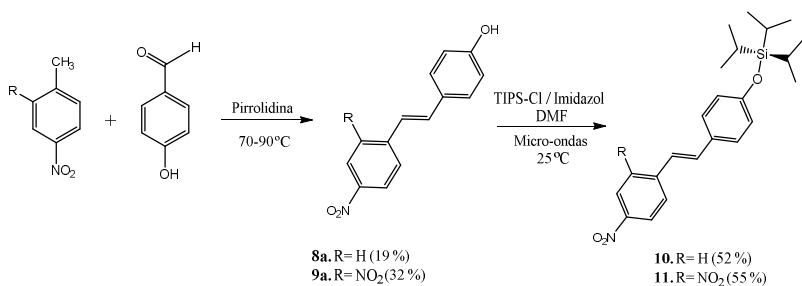
Foram sintetizados quatro derivados de estilbenos para o estudo como dispositivos na detecção de ânions. Os fenóis **8a** e **9a** foram usados numa estratégia ácido-base para a detecção colorimétrica para  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  em acetonitrila. Estes sistemas tornaram-se altamente seletivos para  $\text{CN}^-$  em água pura na presença de CTAB, na sua concentração micelar.

Seus derivados sililados **10** e **11** foram explorados como quimiossímios cromogênicos para a detecção seletiva de  $\text{F}^-$  em acetonitrila. A estratégia de síntese é baseada na forte afinidade entre  $\text{F}^-$  e Si, o que já vem sendo investigado por muitos grupos de pesquisa (Sokkalingam *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2014).

#### 4.3.1 Síntese e caracterização dos compostos **8a**, **9a**, **10** e **11**

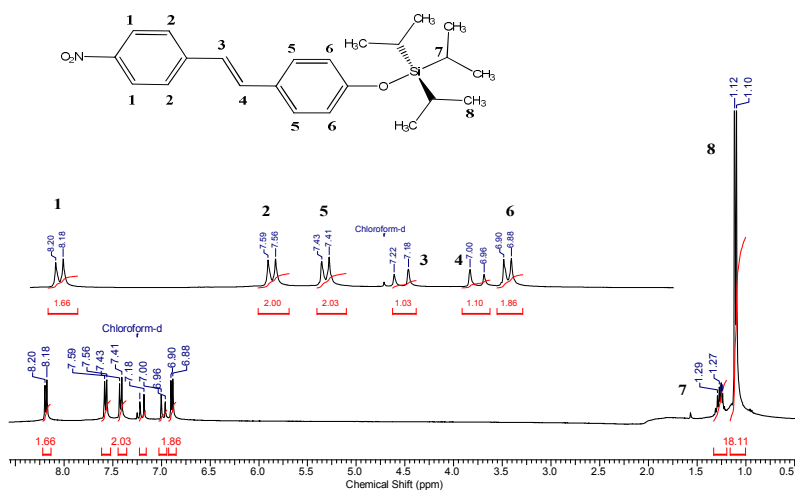
Os compostos foram sintetizados de acordo com o procedimento ilustrado no **Esquema 7**. Primeiramente, os estilbenos **8a** e **9a** foram preparados através da condensação do 4-hidrobenzaldeído com 4-nitrotolueno ou 2,4-dinitrotolueno sob refluxo utilizando pirrolidina como base, de acordo com a metodologia descrita na literatura (Nandi *et al.*, 2015; Saravanan *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2014). Na sequência, os fenóis obtidos foram sililados para formar os compostos **10** e **11**, seguindo um procedimento adaptado da literatura (Ischay *et al.*, 2010), com TIPS-Cl em *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente, fazendo uso de um forno de micro-ondas (MW). Todos os compostos foram caracterizados e apresentaram pureza adequada para os estudos.

**Esquema 7** – Rota sintética para a preparação dos estilbenos.



Os compostos **10** e **11** são inéditos na literatura. O composto **10** é um sólido amarelo e apresenta ponto de fusão de 85-86 °C. A **Figura 52** mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H, em CDCl<sub>3</sub> como solvente, que confirma a estrutura do composto. O espectro apresenta quatro dupletos ( $J = 8,6$  Hz) referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos presentes na molécula. Em  $\delta$  7,20 ppm ( $J = 16,0$  Hz) e  $\delta$  6,98 ppm ( $J = 16,0$  Hz) encontram-se dois dupletos referentes aos hidrogênios da ligação C=C. Os sinais dos hidrogênios mais protegidos do espectro correspondem aos três grupos isopropil, na forma de um multipletto em  $\delta$  1,22-1,31 ppm integrando 3 hidrogênios e um dupletto em  $\delta$  1,11 ppm ( $J = 7,4$  Hz) referente a 18 hidrogênios.

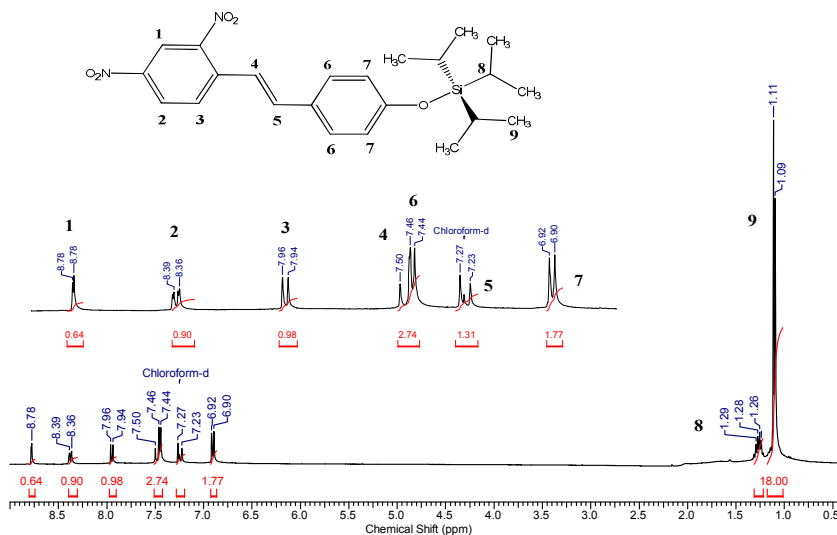
**Figura 52** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **10**.





O composto **11** é um sólido laranja e apresenta ponto de fusão de 117-119 °C. A **Figura 53** mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, que confirma a estrutura do composto. O espectro apresenta três dupletos ( $J = 8,0$  Hz) referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos e em  $\delta$  8,38 ppm um duplo duplete ( $J = 2,3$  Hz e  $J = 8,6$  Hz). Em  $\delta$  7,48 ppm ( $J = 16,0$  Hz) e  $\delta$  7,25 ppm ( $J = 16,0$  Hz) encontram-se dois dupletos referentes aos hidrogênios da ligação C=C. Os sinais dos hidrogênios mais protegidos do espectro correspondem aos três grupos isopropil, na forma de um multipletto em  $\delta$  1,22-1,31 ppm integrando 3 hidrogênios e um dupteto em  $\delta$  1,10 ppm ( $J = 8,0$  Hz) referente a 18 hidrogênios.

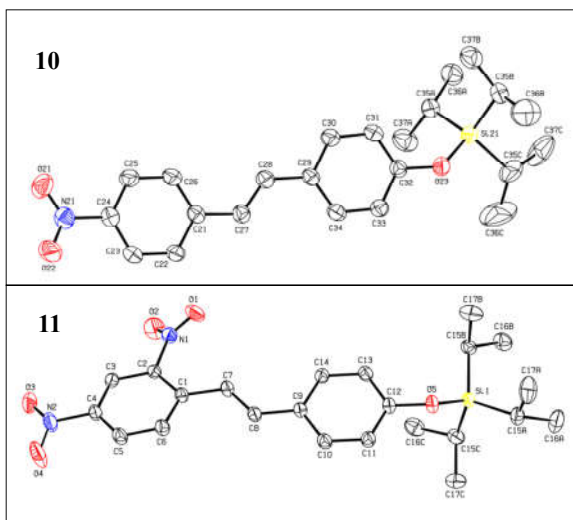
**Figura 53** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **11**.



Foram obtidos cristais dos compostos **10** e **11** através da recristalização destes compostos em álcool isopropílico. Após a recristalização, deixou-se o solvente evaporar lentamente e os cristais formados foram coletados. A **Figura 54** mostra as estruturas moleculares dos compostos **10** e **11**. O composto **10** cristalizou no modo triclinico (grupo espacial P-1) enquanto que o composto **11** cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial P 21/c. Os dados cristalográficos mostram que os compostos têm uma configuração *E*. A análise dos dados mostra que o comprimento da ligação C=C nos dois

compostos analisados é compatível com os dos sistemas conjugados em que os grupos aromáticos estão ligados através de uma ponte C=C (Allen *et al.*, 1987). Foram encontradas duas moléculas independentes para o composto **10** na unidade assimétrica, mostrando uma ligeira variação em suas conformações, que são evidentes a partir dos diferentes ângulos interplanares do grupo nitro com o anel aceitador aromático, que são  $10,3(2)^\circ$  e  $13,4(2)^\circ$ . Uma comparação dos átomos equivalentes para as duas conformações mostra que os comprimentos e os ângulos da ligação são muito similares. O composto **10** exibe ângulos interplanares entre os anéis de  $5,9(1)^\circ$  e  $10,0(1)^\circ$ , em comparação com  $15,27(6)^\circ$  para o composto **11**.

**Figura 54** – Estruturas moleculares para os compostos **10** e **11**. Os elipsoides de deslocamento são desenhados ao nível de probabilidade de 40%.

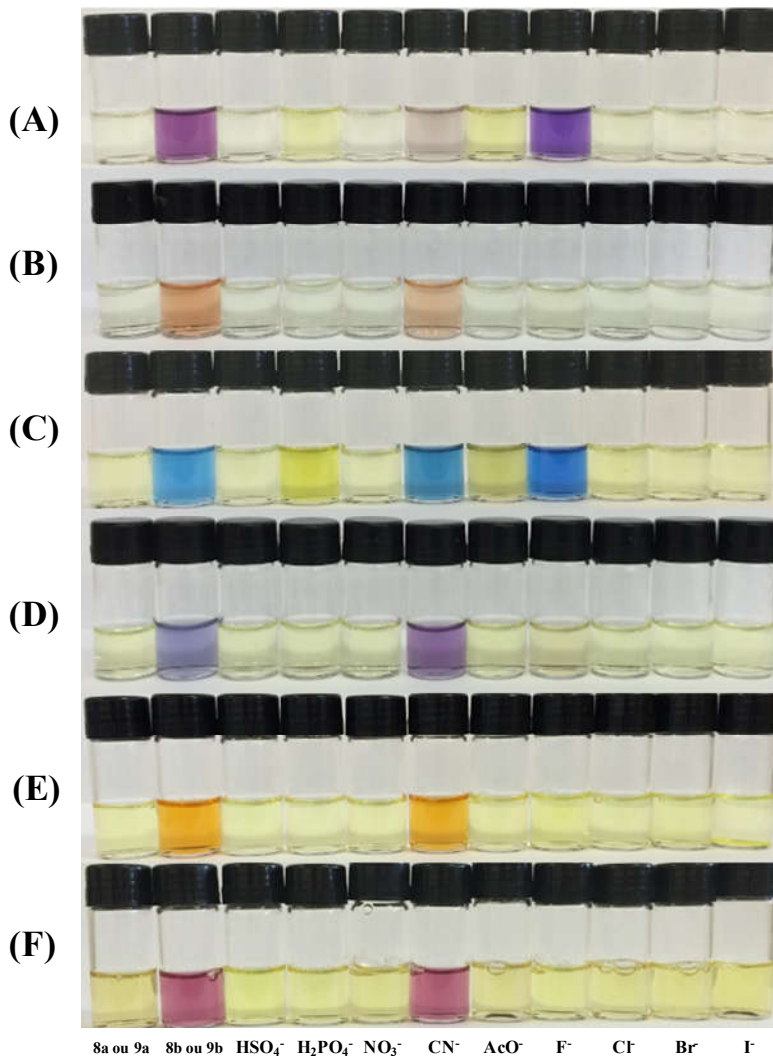


### 4.3.2 Estudo dos compostos **8a** e **9a** como quimiossensores ácido-base

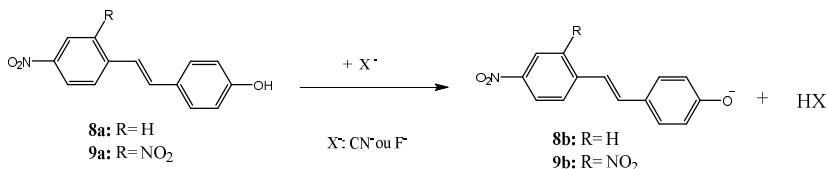
A **Figura 55** mostra as soluções dos compostos **8a** e **9a** em acetonitrila e água na presença de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e na ausência e na presença de alguns ânions. Soluções de **8a** e **9a** em acetonitrila são incolores, mas com a adição de hidróxido se tornam violeta (**8b**) e azul (**9b**) devido à desprotonação do quimiossensor. Na presença de diferentes ânions ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\Gamma$ ), como sais de tetra-*n*-butilamônio, somente  $\text{F}^-$  e, em menor grau,  $\text{CN}^-$  são capazes de causar uma mudança imediata na cor da solução para violeta para o composto **8a** (**Figura 55A**). Os dados disponíveis na literatura fornecem uma estimativa para os valores de  $\text{p}K_a$  para HF e HCN em acetonitrila de 25,2 e 23,1 (Nicoletti *et al.*, 2012), respectivamente, corroborando os resultados obtidos. Para o composto **9a**, mais ácido que **8a**,  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  mudam imediatamente a cor da solução para azul (**Figura 55C**). A adição de água a solventes orgânicos pode tornar os quimiossensores cromogênicos seletivos em relação ao  $\text{CN}^-$  em comparação com outros ânions, como já demonstrado na literatura (Marini *et al.*, 2010b; Ros-Lis *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2009; Tomasulo *et al.*, 2005).

As **Figuras 55B** e **55D** mostram que na presença de 3% de água (v/v) as soluções de **8a** e **9a** mudam a cor da solução apenas no caso do ânion  $\text{CN}^-$ . Isso pode ser explicado considerando-se que a energia de hidratação do  $\text{F}^-$  ( $-465 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) é alta em comparação com a do  $\text{CN}^-$  ( $-295 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Zhan *et al.*, 2004).  $\text{CN}^-$  é menos hidratado com a adição de água, sendo uma espécie mais básica em comparação com os outros ânions e, portanto, mais eficaz para abstrair prótons de **8a** e **9a**. O **Esquema 8** detalha a reação de desprotonação das soluções incolores de **8a** e **9a** pelos ânions básicos  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$ , gerando as espécies coloridas **8b** e **9b** em solução.

**Figura 55** – Soluções de **8a** ou **9a** e **8b** ou **9b**, na presença de ânions: (A) **8a** em acetonitrila pura, (B) **8a** em acetonitrila com 3,0% de água, (C) **9a** em acetonitrila pura, (D) **9a** em acetonitrila com 3,0% de água, (E) **8a** em sistema aquoso micelar de CTAB, e (F) **9a** em sistema aquoso micelar de CTAB. A concentração de cada ânion foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e de CTAB foi de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração dos compostos em acetonitrila foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em sistema aquoso micelar de CTAB foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Esquema 8** – Desprotonação dos compostos **8a** e **9a** com  $\text{CN}^-$  ou  $\text{F}^-$  para gerar as espécies **8b** e **9b**.



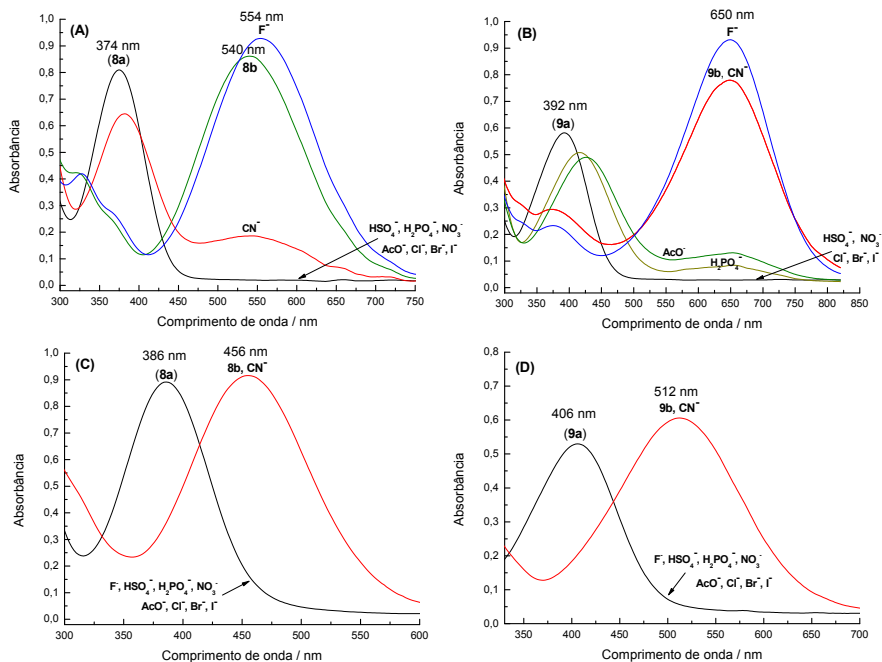
Realizou-se uma tentativa de utilização de **8a** e **9a** para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água, porém a solubilidade dos compostos neste solvente foi muito baixa. Uma vez que **8a** e **9a** são espécies lipofílicas, a sua solubilidade em água deve, em princípio, ser melhorada com a utilização de um agente tensoativo (Tehrani-Bagha *et al.*, 2013). Esta estratégia tem sido utilizada nos últimos anos no desenvolvimento de dispositivos ópticos para a detecção de espécies aniônicas, tais como  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  em água (Buske *et al.*; Cheng *et al.*, 2014; Ke *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2007; Nicoletti *et al.*, 2015). Assim, foi utilizado CTAB em água acima da sua concentração micelar crítica ( $\text{CMC} = 9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) (Li *et al.*, 2006), e observou-se que a solubilidade dos compostos melhorou consideravelmente. As **Figuras 55E** e **55F** mostram as soluções de **8a** e **9a** em sistema aquoso micelar de CTAB. Nestas condições, pode-se observar que somente  $\text{CN}^-$  é suficientemente básico para causar uma alteração na cor da solução, de incolor a laranja para **8a** e ao vermelho bordô para **9a**.

A utilização de soluções aquosas tamponadas foi considerada inadequada nesta estratégia. Quando se utiliza um tampão para manter o pH acima do  $\text{pK}_a$  do quimiossensor, o composto está na sua forma desprotonada e não pode ser utilizado para a detecção do ânion. Por outro lado, quando se utiliza um tampão em valores de pH abaixo do  $\text{pK}_a$  de **8a** ou **9a**, o ânion está presente na sua forma protonada e não pode atuar como uma base. Além disso, em meios tamponados, são necessárias quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  para "romper" o tampão e permitir que as espécies aniônicas no meio abstraíam o próton de **8a** ou **9a** (Apêndice D).

A **Figura 56** mostra os espectros de UV-vis para as soluções de **8a** e **9a** na ausência e na presença dos ânions estudados. Os compostos **8a** e **9a** em acetonitrila (**Figuras 56A** e **56B**) possuem bandas com valores máximos em 374 nm e 392 nm, respectivamente. A adição de hidróxido causa o desaparecimento dessas bandas simultaneamente com o aparecimento de outras bandas com valores máximos em 540 nm para

**8b** e 650 nm para **9b**. Os dados mostram que na adição de  $F^-$  o espectro de UV-vis é o mesmo que na adição de hidróxido.

**Figura 56** – Espectros de UV-vis para as soluções de **8a** ou **9a** e **8b** ou **9b**, na presença de ânions, como sais de tetra-*n*-butilamônio para **8a** (A) e **9a** (B) em acetonitrila pura e para **8a** (C) e **9a** (D) em sistema aquoso micelar de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>). A concentração para os compostos em acetonitrila foi de  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e em sistema aquoso micelar de CTAB foi de  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



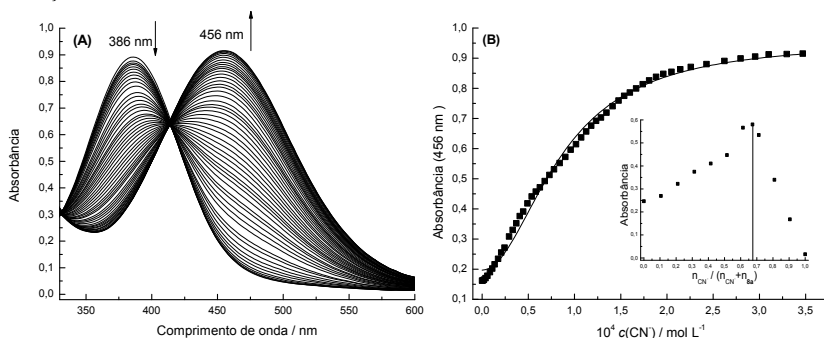
As **Figuras 56C** e **56D** mostram os espectros de UV-vis para os compostos **8a** e **9a** em água com CTAB. Com a adição de  $CN^-$  as bandas de **8a** (com um máximo em 386 nm) e **9a** (com um máximo em 406 nm) são substituídas por outras bandas na região do visível com  $\lambda_{max} = 456$  nm para **8a** e  $\lambda_{max} = 512$  nm para **9a**. O valor de  $pK_a$  para **8a** em água é de  $10,79 \pm 0,02$  (Apêndice B), enquanto que em meio micelar o  $pK_a$  é reduzido para  $7,83 \pm 0,02$ . O valor de  $pK_a$  para **9a** é  $9,38 \pm 0,02$  em água e em meio micelar é reduzido para  $7,59 \pm 0,02$ . Uma vez que os valores de  $pK_a$  para o HCN e HF em água são 9,21 e 3,18, respectivamente (Bordwell, 1988), suas bases conjugadas não são

suficientemente fortes para desprotonar os compostos em água, mas os dados mostram que em meio micelar apenas o  $\text{CN}^-$  é suficientemente básico para abstrair o próton da porção fenólica nos quimiossensores.

Os compostos **8a** e **9a** foram titulados com  $\text{CN}^-$  em acetonitrila bem como em água na presença de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os valores de absorvância para as bandas de **8b** a 456 nm e **9b** a 512 nm foram graficados como uma função da concentração do ânion adicionado, em solução aquosa. Os dados experimentais foram ajustados com o uso da **Equação (4)** (ver seção 4.2.2), que está relacionada com a estequiometria 1:2 quimiossensor:ânion.

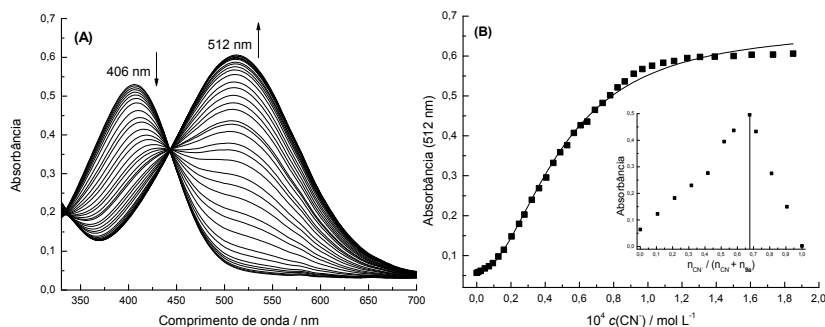
A **Figura 57A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **8a** em água na presença de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) com quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . Com a adição do ânion a banda com  $\lambda_{\text{max}} = 386 \text{ nm}$  relacionada ao composto **8a** apresentou uma redução na absorvância, simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$ , devido à formação de **8b**. A curva de titulação correspondente foi obtida com os valores de absorvância em 456 nm e é mostrada na **Figura 57B**. Um gráfico de Job também foi realizado para a interação de **8a** com  $\text{CN}^-$  (inserto na **Figura 57B**), o que indica claramente uma estequiometria 1:2 **8a**:ânion. Os dados experimentais foram ajustados usando a **Equação (4)**, fornecendo o valor de  $K_{12} = (1,36 \pm 0,06) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$  (S.D. =  $2,0 \times 10^{-2}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados como  $1,31 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,36 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 57** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **8a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (B) Curva de variação da absorvância em 456 nm de **8a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . O inserto mostra o gráfico de Job para a interação de **8a** com  $\text{CN}^-$ .



A **Figura 58A** mostra a influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre os espectros de UV-vis de **9a** em água contendo CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Com a adição do ânion a banda com um valor de  $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$  relacionada ao composto **9a** apresentou uma redução na absorvância, simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ , devido à formação de **9b**. Ocorre um ponto isobéstico em  $444 \text{ nm}$ , o que sugere a presença de duas espécies (**9a** e **9b**) em equilíbrio. A **Figura 58B** mostra a curva de titulação correspondente, cuja forma sugere uma estequiometria 1:2 **9a**:ânion, o qual foi corroborado com o gráfico de Job obtido (inserto na **Figura 58B**). O uso da **Equação (4)** para ajustar os dados experimentais forneceu o valor de  $K_{12} = (4,17 \pm 0,16) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}$  (S.D. =  $1,0 \times 10^{-2}$ ). Os limites de detecção e quantificação foram determinados como  $2,37 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $7,91 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 58** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **9a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (B) Curva de variação da absorvância em  $512 \text{ nm}$  de **9a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . O inserto mostra o gráfico de Job para a interação de **9a** com  $\text{CN}^-$ .



### 4.3.3 Compostos **10** e **11** como quimiossímios para a detecção de fluoreto

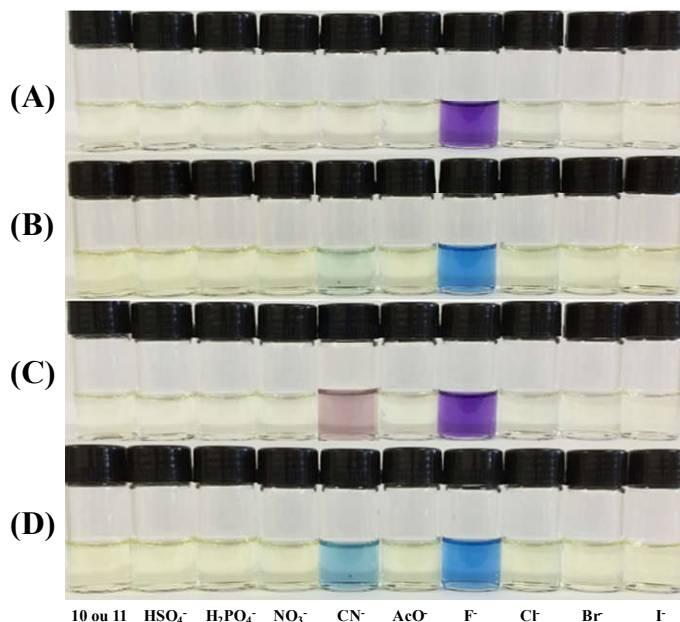
A **Figura 59** apresenta as soluções dos compostos **10** e **11** em acetonitrila, que são incolores, e na presença de diferentes ânions como sais de tetra-*n*-butilamônio. No caso do composto **10** (**Figura 59A**), somente  $\text{F}^-$  é capaz de mudar imediatamente a cor da solução para violeta. De maneira similar, para o composto **11** (**Figura 59B**), somente  $\text{F}^-$  e, em menor grau,  $\text{CN}^-$  causam uma mudança imediata na cor da



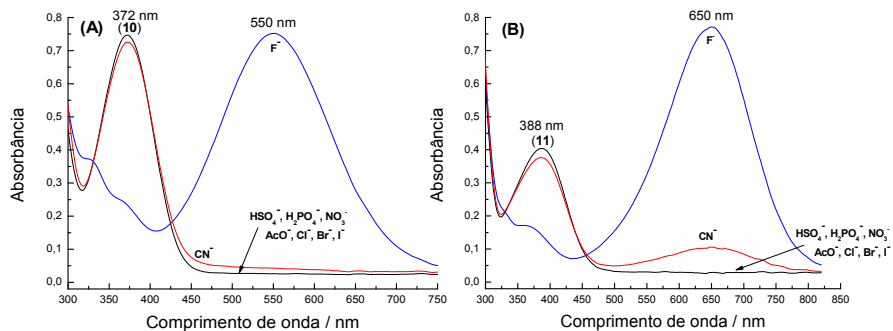
solução para azul. A **Figura 60A** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **10** na ausência e na presença dos ânions. O espectro de **10** mostra uma banda com um máximo em 372 nm, que desaparece imediatamente com a adição de  $F^-$ , com o aparecimento simultâneo de outra banda a  $\lambda_{max} = 550$  nm. Os demais ânions estudados não causaram a mudança imediata no espectro.

O espectro de UV-vis para **10** na presença de  $F^-$  é essencialmente o mesmo para a forma desprotonada do composto **8a** (fenolato **8b**). Isto sugere que o ânion quebra a ligação Si-O e libera **8b** como grupo de saída. Uma observação similar foi feita para os espectros de UV-vis para o composto **11** (**Figura 60B**). Neste caso, a banda do composto, com máximo em 388 nm, desaparece imediatamente com a adição de  $F^-$ . Simultaneamente, outra banda com um máximo em  $\lambda_{max} = 650$  nm aparece, o qual corresponde exatamente à mesma banda verificada quando o composto **9a** é desprotonado, com a formação de **9b**.

**Figura 59** – Soluções de **10** (A) e **11** (B) na ausência e na presença de ânions em acetonitrila. As soluções de **10** e **11** 30 min após a adição de ânions são apresentadas em (C) e (D), respectivamente. A concentração para cada ânion foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e para **10** e **11** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

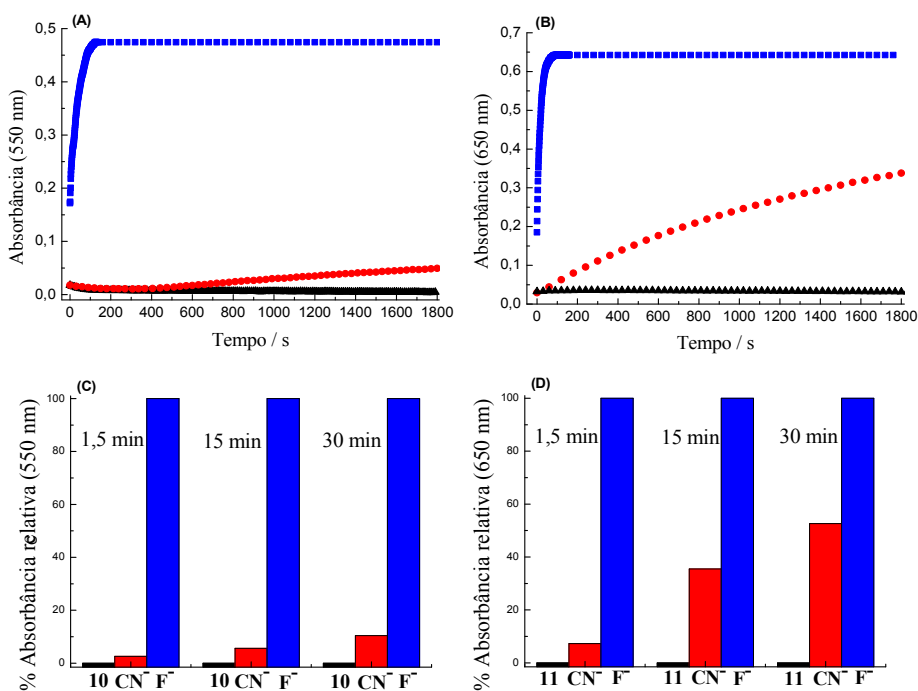


**Figura 60** – Espectros de UV-vis para as soluções de **10** (A) e **11** (B) na ausência e imediatamente após a adição de ânions em acetonitrila. A concentração para cada ânion foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e para os compostos **10** e **11** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

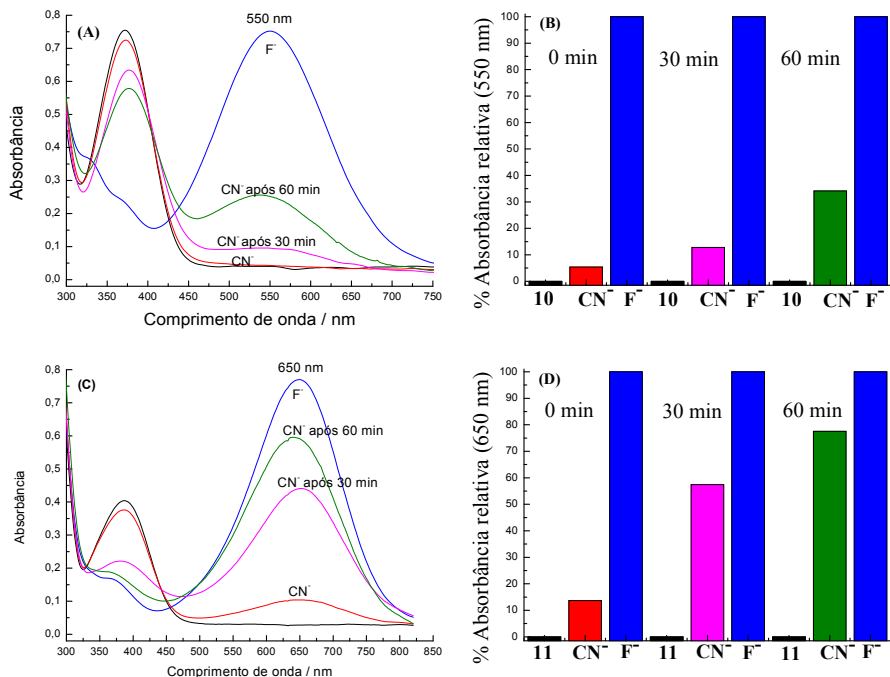


Foram feitas curvas cinéticas para os compostos **10** e **11** em acetonitrila na ausência e na presença de  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  (**Figura 61A, B**). Dos ânions estudados e após 1,5 min de reação, apenas no caso do  $\text{F}^-$  há 100 % de reação para os compostos **10** e **11** (**Figura 61C,D**). O espectro para os compostos após a adição de  $\text{F}^-$  coincide com os espectros correspondentes aos fenolatos **8b** e **9b** em acetonitrila e nas mesmas concentrações de **10** e **11** (**Figura 62**). Com relação aos outros ânions estudados, somente  $\text{CN}^-$  causa alterações no espectro de UV-vis para os compostos.

**Figura 61** – Curvas cinéticas obtidas para os compostos **10** (A) e **11** (B) na ausência (▲) e na presença de  $F^-$  (■) e  $CN^-$  (●) em acetonitrila a 25 °C. Dados experimentais obtidos em 550 nm e em 650 nm para os compostos **10** e **11**, respectivamente. Absorbâncias relativas para **10** (C) e **11** (D) após a adição de  $F^-$  e  $CN^-$  a 1,5, 15 e 30 min são apresentadas. A concentração para os compostos **10** e **11** foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  enquanto que a concentração para cada ânion foi de  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 62** – Espectros de UV-vis para soluções de (A) **10** e (C) **11**, na ausência e na presença de ânions e após a adição de  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$  em acetonitrila. Absorbâncias relativas para (B) **10** a 550 nm e (D) **11** a 650 nm, imediatamente após a adição de cada ânion e após 30 min e 60 min.  $c$  (**10**) e (**11**) =  $2,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $c$  (ânion) =  $2,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

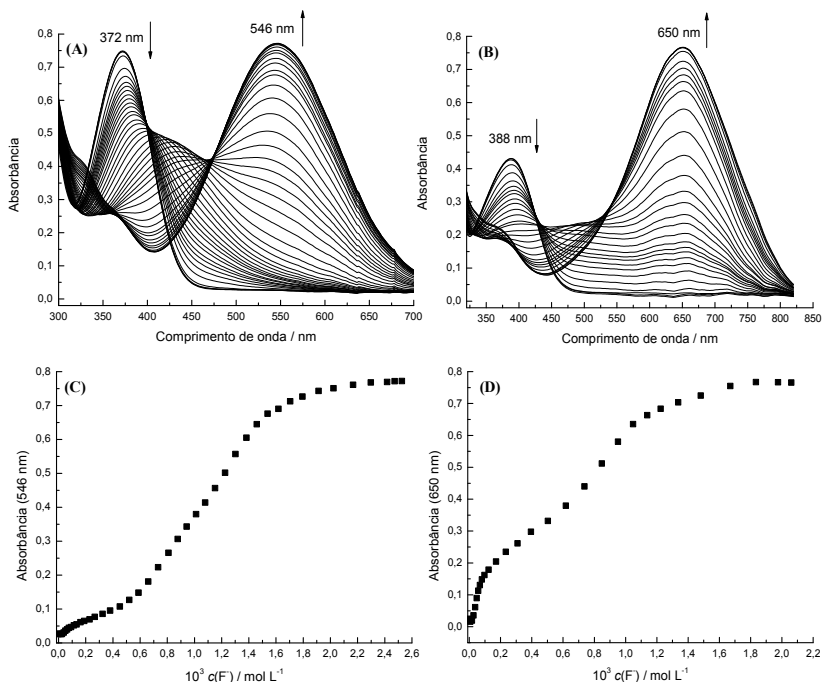


Dos demais ânions estudados, somente  $\text{CN}^-$  causa alterações no espectro de UV-vis para os compostos (**Figuras 61C, D** e **Figura 62**). Após 1,5 min da adição do  $\text{CN}^-$ , 2,6 % de reação ocorre para o composto **10** e 7,3 % para o composto **11**. Para o caso dos sistemas na presença de  $\text{F}^-$ , após 30 min de reação (**Figura 62**) o espectro de UV-vis para as soluções dos produtos **8b** e **9b** permaneceu inalterado, mostrando que os compostos formados (**8b** e **9b**) são estáveis nestas condições experimentais. Além disso, as soluções de **10** e **11** na presença de  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  permaneceram inalteradas. Contudo, o  $\text{CN}^-$  continuou a reagir com os compostos (5,6% e 35,5% de reação ocorreram após 15 min para os compostos **10** e **11**, respectivamente). Após 30 min houve 52,6 % de reação para o composto **11**, mas somente 10,4% para **10**. Os dados obtidos mostram

que na presença de um grupo nitro adicional, o composto se torna mais reativo em relação ao  $\text{CN}^-$ , uma vez que **9b** se torna um melhor grupo de saída em comparação com **8b**.

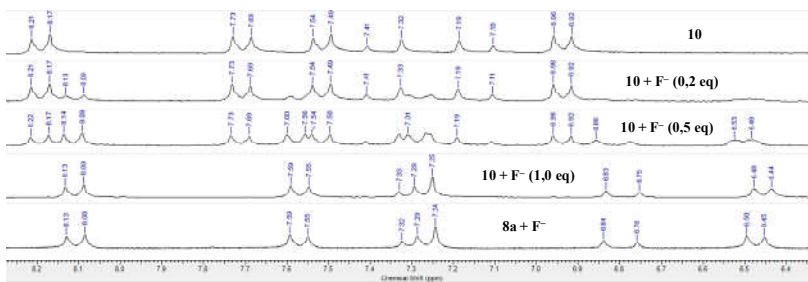
Foram realizadas titulações espectrofotométricas dos compostos **10** e **11** com quantidades crescentes de  $\text{F}^-$  em acetonitrila. A **Figura 63A** mostra os espectros de UV-vis para a titulação de **10** que apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$  que desaparece simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ , devido à formação de **8b**. Para o composto **11**, a titulação mostra o aparecimento de uma banda com um máximo em 650 nm ao tempo que a banda em 388 nm desaparece (**Figura 63B**). As curvas de titulação correspondentes foram obtidas com os dados experimentais para a absorbância em 546 nm para **10** e em 650 nm para **11** e os dados são mostrados nas **Figuras 63C e 63D**.

**Figura 63** – Influência da adição de quantidades de  $\text{F}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **10** (A) e para **11** (B) em acetonitrila. Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de  $\text{F}^-$  para **10** (C) em 546 nm e para **11** (D) em 650 nm. A concentração dos compostos foi de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

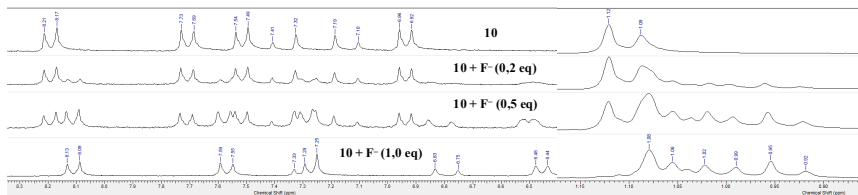


A **Figura 64** apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para **10** em  $\text{CD}_3\text{CN}$  na ausência e na presença de diferentes equivalentes de  $\text{F}^-$ . Uma comparação dos espectros revela que com a adição de 1 equivalente de  $\text{F}^-$  todos os sinais na região aromática são alterados. Por exemplo, os dupletos centrados em  $\delta$  8,19 e 6,94 ppm são deslocados para  $\delta$  8,11 e 6,46 ppm. Também são verificadas alterações correspondentes ao grupo triisopropilsilil (**Figura 65**), uma vez que o duplete em  $\delta$  1,11 ppm se desloca para  $\delta$  1,07 ppm. O espectro final coincide com o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **8a** na presença de  $\text{F}^-$  em excesso, revelando que a mesma espécie (**8b**) é formada nos dois casos. Observações semelhantes foram feitas na análise do composto **11** (Apêndice D).

**Figura 64** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  parciais (200 MHz) para o composto **10** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ . Dados são comparados com o espectro de **8a** na presença de  $\text{F}^-$ .

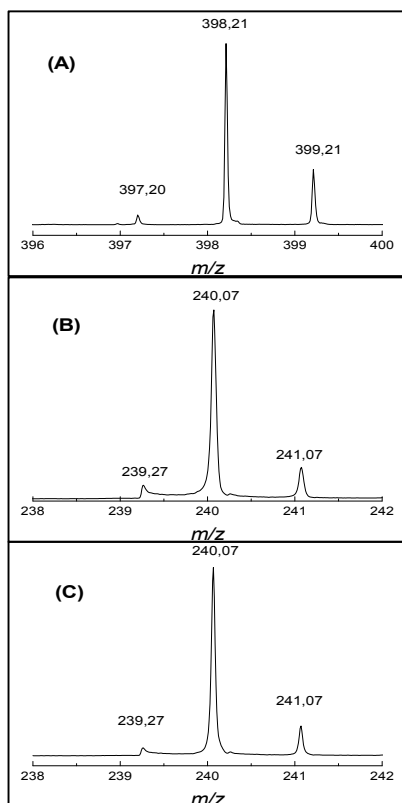


**Figura 65** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  parciais (200 MHz) para o composto **10** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ .



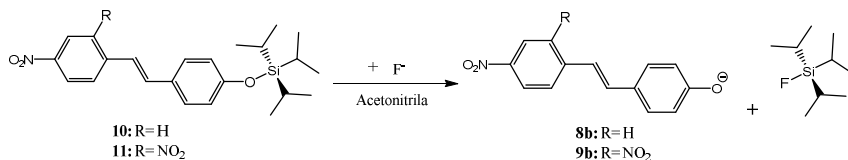
Outras evidências foram fornecidas pela técnica de espectrometria de massas de alta resolução (**Figura 66**). O composto **10** apresenta  $[M+H]^+$  a 398,2147 enquanto que o composto **8b** apresenta  $[M]^-$  a 240,0654. A adição de  $F^-$  a solução de **10** em acetonitrila leva ao desaparecimento do pico inicial com o aparecimento de um pico a 240,0703, que corresponde ao do composto **8b**. Realizou-se um ensaio similar para o composto **11** (Apêndice D). Neste caso, os compostos **11** e **9b** apresentam picos em 443,2001 e 285,0501, respectivamente. A adição de  $F^-$  à solução de **11** leva ao desaparecimento do pico correspondente a **11** e ao aparecimento de um pico em 285,0516 relacionado à formação da espécie **9b**. A reação do composto **11** com  $CN^-$  forneceu resultados semelhantes.

**Figura 66** – Espectro de massas de alta resolução para o composto **10** na ausência (A) e presença de  $F^-$  (B) e para o composto **8b** (C).



O **Esquema 9** resume a estratégia para a detecção aniônica baseada nos compostos **10** e **11**. Devido ao ataque nucleofílico das espécies aniônicas ao centro de silício, através de uma substituição nucleofílica no silício (SN2 @Si) (Clayden, 2012; Pierrefixe *et al.*, 2008b), as espécies **8b** e **9b** coloridas são liberadas como grupos de saída. Este processo é eficaz para a detecção de F<sup>-</sup>, que em acetonitrila anidra comporta-se como um nucleófilo forte.

**Esquema 9** – Reação dos compostos **10** e **11** com F<sup>-</sup> para gerar as espécies **8b** e **9b**.

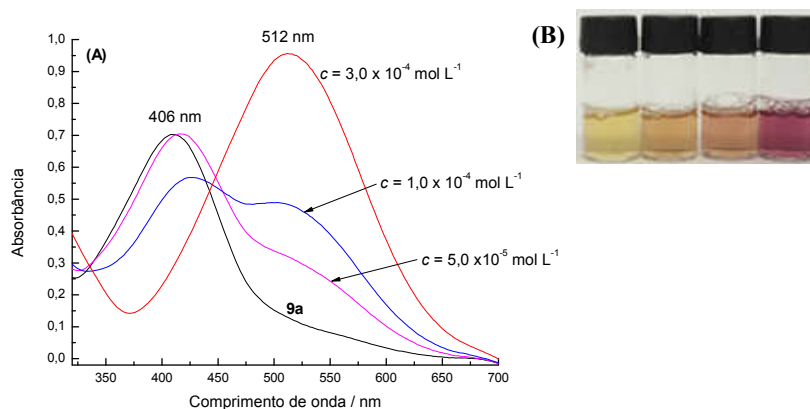


#### 4.3.4 Aplicações para os compostos **8a** e **9a**

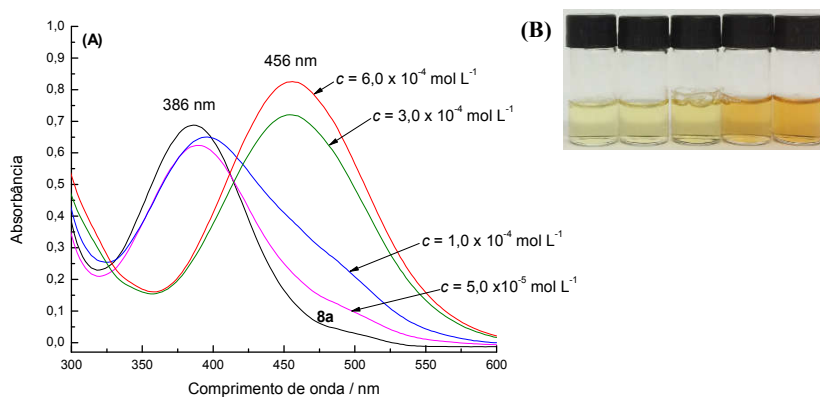
A **Figura 67A** apresenta o composto **9a** em água da torneira na ausência e na presença de várias concentrações de CN<sup>-</sup>. O pH da água da torneira era de 5,7 e com a adição de **9a**/CTAB foi possível verificar um máximo de 406 nm. Com CN<sup>-</sup> adicionado à água, sob a forma de sal de potássio, seguido pela adição de **9a** e CTAB, verificou-se o aparecimento da banda com máximo a 512 nm, típico da formação de **9b**. Foram usadas três concentrações de CN<sup>-</sup>, 5,0×10<sup>-5</sup>, 1,0×10<sup>-4</sup> e 3,0×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e com todas obteve-se resultados positivos, e também a detecção visual (**Figura 67B**). Os resultados não puderam ser comparados com os da curva de titulação correspondente em água pura (**Figura 58**), provavelmente devido ao fato de que a água da torneira tem sais dissolvidos, o que ocasionou pequenas alterações no espectro do corante. Assim, a aplicação numa situação real exigirá uma curva de calibração utilizando água da torneira. Foram obtidos resultados similares para o composto **8a** (**Figura 68**).



**Figura 67** – (A) Espectros de UV-vis e (B) respectivas fotografias para soluções de **9a** na ausência e na presença de  $\text{CN}^-$ , como sal de potássio, em água da torneira. Em todos os experimentos, a concentração de **9a** e CTAB foi de  $3,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , respectivamente. O pH medido da água da torneira era de 5,7.

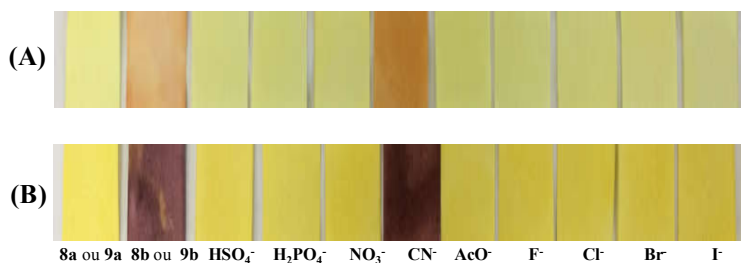


**Figura 68** – (A) Espectros de UV-vis e (B) respectivas fotografias para soluções de **8a** na ausência e na presença de  $\text{CN}^-$ , como sal de potássio, em água da torneira. Em todos os experimentos, a concentração de **8a** e CTAB foi de  $3,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , respectivamente. O pH medido da água da torneira era de 5,7.



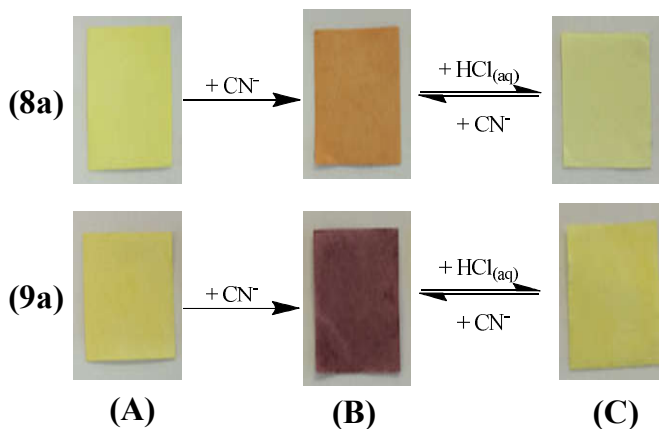
Para avaliar o potencial para a sua aplicação prática na detecção de  $\text{CN}^-$  em água, foram preparados tiras para testes de papel por imersão de papel de filtro Whatman® em soluções aquosas de CTAB contendo os compostos **8a** e **9a**. A **Figura 69** mostra a influência de diferentes soluções aniônicas adicionadas aos kits de teste, permitindo a verificação de que apenas a solução aquosa de  $\text{CN}^-$ , como o sal de tetra-*n*-butilamônio ou de potássio, provoca alterações na cor do papel modificado (de um amarelo pálido à laranja no caso de **8a** e de um amarelo a bordô escuro para **9a**).

**Figura 69** – Fotografias dos testes de papel para (A) **8a** e (B) **9a** na presença de soluções aquosas de diferentes ânions ( $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).

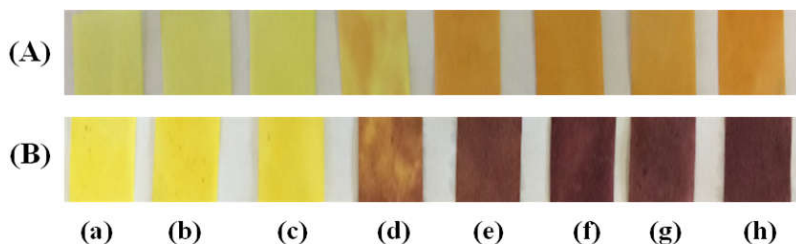


A reutilização das tiras de teste de papel também foi verificada (Dalapati *et al.*, 2012). As experiências foram realizadas por imersão dos sistemas alternadamente em soluções aquosas de  $\text{CN}^-$  e em ácido, sendo reutilizadas até cinco vezes, ilustrado na **Figura 70**. Com a reutilização contínua do teste de papel ocorreu uma lixiviação dos compostos da superfície do papel para a solução. Outra limitação da metodologia testada relaciona-se com o fato de apenas concentrações de ânions superiores a  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  terem proporcionado resultados satisfatórios; diferentes concentrações do ânion foram testadas, verificando-se que a concentração mínima necessária para a detecção seria de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , conforme a **Figura 71**. Fazendo uma comparação com outros trabalhos recentes (Bejoymohandas *et al.*, 2016; Hao *et al.*, 2014; Hu *et al.*, 2016; Konidena *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2014; Peng *et al.*, 2013) sobre o desenvolvimento de testes de papel usando outros sistemas de detecção de  $\text{CN}^-$  em água, os mesmos mostram que o  $\text{CN}^-$  pode ser detectado usando testes de papel na faixa de  $2,0 \times 10^{-5}$  a  $8,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 70** – Fotografias dos testes de papel para **8a** e **9a** ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). **(A)** Tira de papel com o composto, **(B)** após adição de  $\text{CN}^-$  e **(C)** após lavar com solução de  $\text{HCl}$  3%. Após seco ao ar, e retornado a cor original **(A)** o papel exibiu a cor novamente **(B)** na adição de  $\text{CN}^-$ .



**Figura 71** – Fotografias dos testes de papel para **(A) 8a** e **(B) 9a** na presença de  $\text{CN}^-$  em diferentes concentrações: **(a)**  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(b)**  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(c)**  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(d)**  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(e)**  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(f)**  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(g)**  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(h)**  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



#### 4.3.5 Conclusões

Os fenóis **8a** e **9a** e seus sililados correspondentes **10** e **11** foram preparados através de um procedimento simples e caracterizados. Os compostos **8a** e **9a** foram usados numa estratégia ácido-base para a detecção de  $\text{F}^-$  e  $\text{CN}^-$  em acetonitrila. Com a adição de água ao meio, o sistema é capaz de detectar seletivamente o ânion  $\text{CN}^-$  em comparação com os outros ânions estudados. Os compostos **8a** e **9a** puderam ser

solubilizados em água com a presença de CTAB. Este meio fornece as condições necessárias para a detecção seletiva de  $\text{CN}^-$  através de dois efeitos combinados: (a) a água solvata fortemente o  $\text{F}^-$  e impede a ação deste último como uma base, proporcionando as condições para a seletividade observada para  $\text{CN}^-$  no meio aquoso; e (b) a adição do tensoativo na sua concentração micelar diminui o  $\text{p}K_a$  dos fenóis para valores adequados para desprotonação seletiva de  $\text{CN}^-$  em comparação com os outros ânions estudados.

Os compostos **8a** e **9a** foram usados em experimentos para a detecção de  $\text{CN}^-$  na água da torneira. Em princípio, podem ser detectadas concentrações de  $\text{CN}^-$  na ordem de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  utilizando esta técnica, mas a análise requer cautela, uma vez que esta metodologia é muito sensível ao pH, o que poderia levar a falsos positivos. Assim, estes ensaios podem ser válidos se forem seguidos por outro ensaio, por exemplo, com base numa abordagem quimiodosimétrica.

Preparou-se um kit de teste simples, com base nos compostos **8a** e **9a** adsorvidos em tiras de papel, para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água. Embora o kit de teste seja reutilizável, é necessário um estudo envolvendo novos compostos relacionados para melhorar o desempenho do sistema.

Os compostos **10** e **11** foram estudados como quimiodosímetros para a detecção de  $\text{F}^-$ . Evidências experimentais mostram que o  $\text{F}^-$  ataca nucleofilicamente o centro de silício, conduzindo a quebra da ligação Si-O e a liberação do corante como grupo de saída.

#### 4.4 UM QUIMIADOSÍMETRO CROMOGÊNICO PARA A DETECÇÃO SELETIVA DE CIANETO EM ÁGUA BASEADO NA CLIVAGEM Si-O

Como já visto anteriormente, a forte afinidade entre  $F^-$  e Si tem sido investigada para o planejamento de quimiodosímetros para a detecção de  $F^-$ . Muitos estudos têm sido desenvolvidos para a detecção de  $F^-$  em solventes aquosos, mas é necessário um longo tempo de detecção, devido ao fato da nucleofilicidade de  $F^-$  ser reduzida na presença de água, por apresentar uma alta energia de hidratação (Zhan *et al.*, 2004).

Como exemplificado na Introdução (seção 1.1.3) Nicoletti e colaboradores (Nicoletti *et al.*, 2015) sintetizaram uma imina sililada **22** capaz de atuar como quimiodosímetro para a detecção seletiva de  $CN^-$  em meio aquoso, com o sistema agindo por meio da quebra da ligação Si-O (**Figura 13**). O composto foi utilizado em água na presença CTAB acima de sua concentração micelar crítica. O sistema demonstrou ser capaz de realizar a detecção do ânion com alta sensibilidade e especificidade.

Assim, com base nos resultados obtidos por Nicoletti e colaboradores (Nicoletti *et al.*, 2015), aliado aos trabalhos desenvolvidos com os estilbenos apresentados na seção 4.3, foi planejada a síntese do composto **12** a fim de estudá-lo como um quimiodosímetro na detecção de  $CN^-$  em meio aquoso através da clivagem da ligação Si-O. Por se tratar de um estilbeno sililado com grupos bromo ligados a sua estrutura molecular, poderia apresentar aspectos interessantes visando sua aplicação, como uma estabilidade maior em sistemas aquosos em comparação com as iminas, utilização em água, limite de detecção menor e uma maior versatilidade.

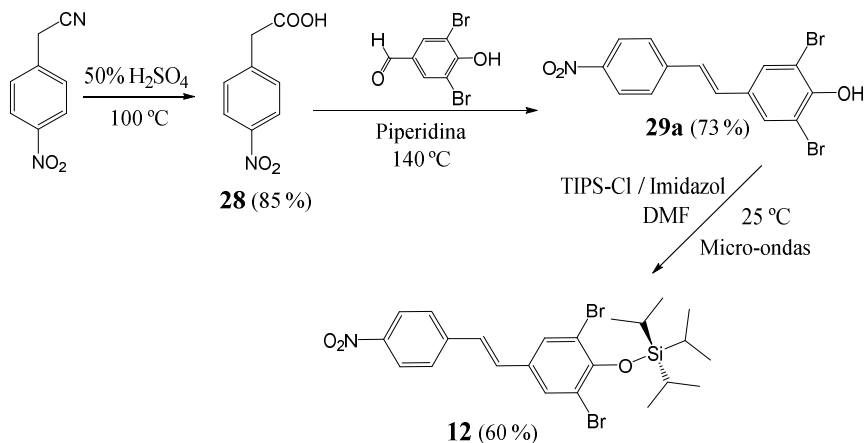
##### 4.4.1 Síntese e caracterização do composto 12

A síntese do composto **12** está ilustrada no **Esquema 10**. Primeiramente foi obtido o ácido 4-nitrofenil acético a partir do 4-nitrofenilacetoneitrila. Através de uma reação de condensação entre o ácido e o 3,5-dibromo-4-hidróxi-benzaldeído, obteve-se o fenol correspondente **29a**, de acordo com o procedimento descrito por Diemer e colaboradores (Diemer *et al.*, 2007).

O derivado **12** foi sintetizado segundo um procedimento adaptado da literatura (Ischay *et al.*, 2010), com TIPS-Cl em *N,N*-

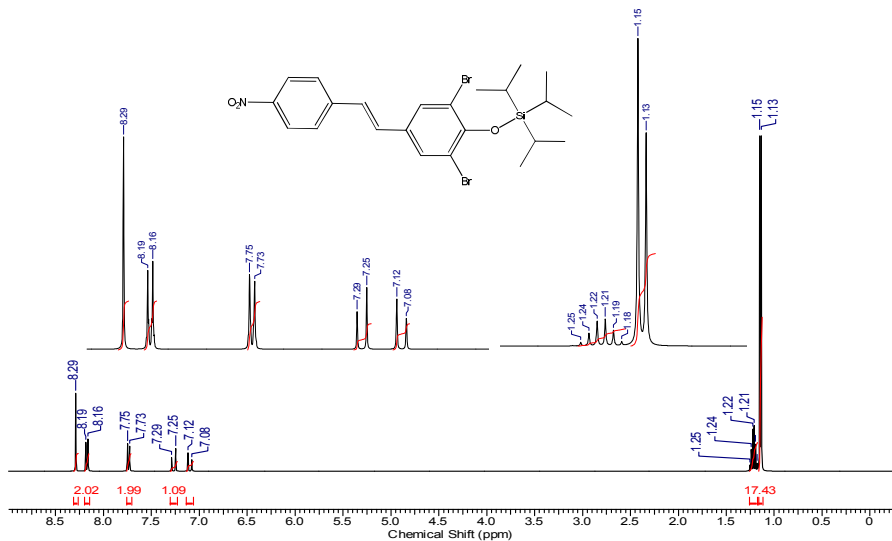
dimetilformamida (DMF) como solvente, fazendo uso de um micro-ondas (MW).

**Esquema 10** – Síntese do quimiossímulo **12**.



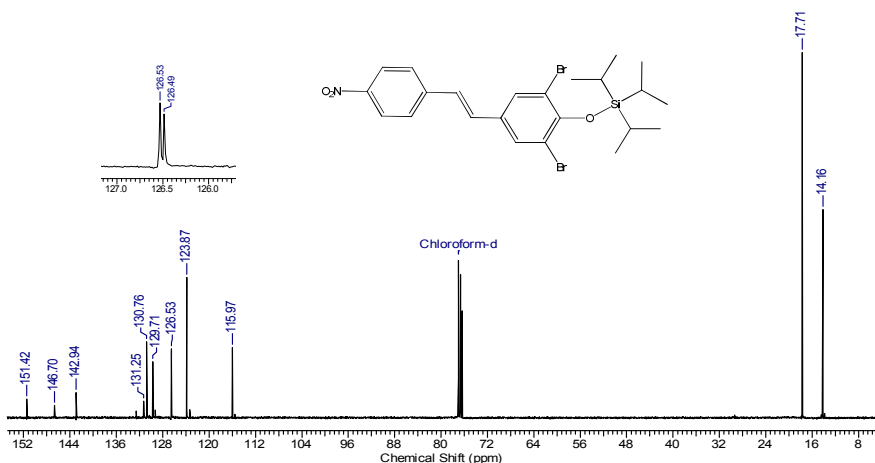
O composto **12** é inédito na literatura, sendo um sólido amarelo claro e apresenta ponto de fusão de 199-201 °C. A **Figura 72** mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, que confirma a estrutura molecular do composto. O espectro apresenta um simpleto e dois dupletos ( $J = 8,0$  Hz) referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos presentes na molécula. Em  $\delta$  7,27 ppm ( $J = 16,0$  Hz) e  $\delta$  7,10 ppm ( $J = 16,0$  Hz) encontram-se dois dupletos referentes aos hidrogênios da ligação C=C. Os sinais dos hidrogênios mais protegidos do espectro correspondem aos três grupos isopropil, na forma de um multipletto em  $\delta$  1,18-1,25 ppm integrando 3 hidrogênios e um dupletto em  $\delta$  1,14 ppm ( $J = 8,0$  Hz) referente a 18 hidrogênios.

**Figura 72** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **12**.



O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em  $\text{CDCl}_3$  como solvente, também confirma a estrutura do composto, por apresentar 12 sinais correspondentes aos carbonos presentes na molécula (**Figura 73**).

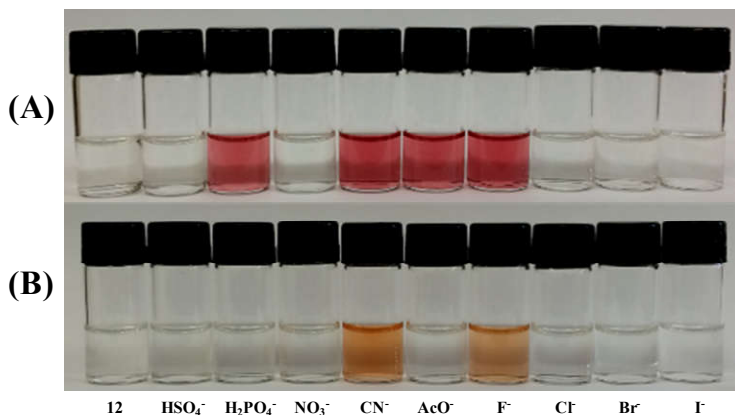
**Figura 73** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **12**.



#### 4.4.2 Estudo do composto **12** como quimiodosímetro para a detecção de ânions

A **Figura 74** apresenta as soluções para o composto **12** em acetonitrila, que são incolores, e na presença de diferentes ânions como sais de tetra-*n*-butilamônio. No que diz respeito à presença dos ânions,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  mudaram a cor da solução para rosa no caso deste composto. A adição de água em solventes orgânicos faz com que alguns ânions fiquem solvatados e aumenta a seletividade para o ânion  $\text{CN}^-$ . Com adição de 1,5 % de água, somente  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$  alteram a cor da solução para laranja, mostrando que ainda ocorre reação para o ânion  $\text{F}^-$ .

**Figura 74** – Soluções do composto **12** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência e na presença de ânions como sais de tetra-*n*-butilamônio. Os experimentos foram feitos em: (A) acetonitrila pura e (B) em acetonitrila com 1,5 % de água. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

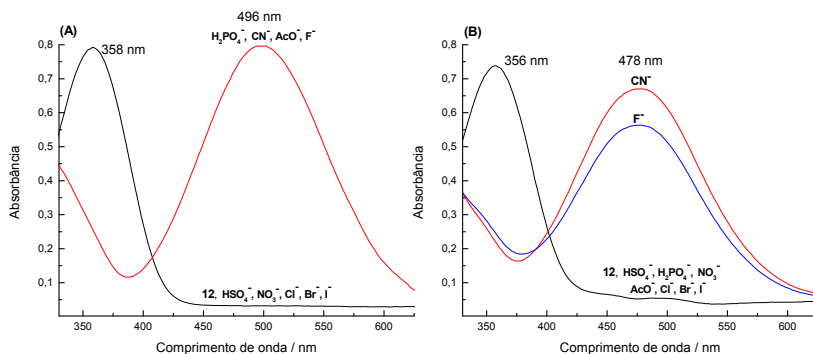


A **Figura 75** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **12** em acetonitrila pura e na presença de 1,5% de água no meio. O espectro em acetonitrila mostra uma banda com um máximo em 358 nm, que desaparece imediatamente com a adição de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$ , com o aparecimento simultâneo de outra banda a  $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$ . O espectro que mostra adição de 1,5% de água ao meio, **Figura 75B**, apresenta uma banda com máximo em 356 nm para o composto e com a adição de  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$  ocorre o aparecimento de outra banda com



máximo em 478 nm, com uma absorbância maior para o ânion  $\text{CN}^-$ . Os demais ânions estudados não causam mudança no espectro.

**Figura 75** – Espectros de UV-vis para **12** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em (A) acetonitrila pura e (B) em acetonitrila com 1,5% de água na ausência e na presença de diferentes ânions. A concentração para cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

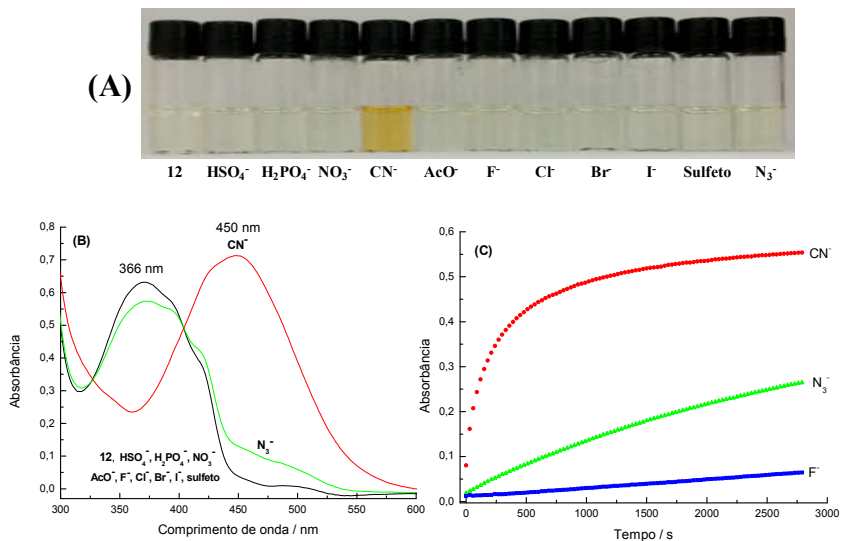


A fim de se obter um sistema seletivo para o ânion  $\text{CN}^-$ , procurou-se fazer seu estudo em meio aquoso, porém o composto **12** não é solúvel em água pura, mas verificou-se que o corante pode ser solubilizado quando CTAB está presente no meio numa concentração acima da sua CMC.

A **Figura 76A** mostra as soluções para o composto **12** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio aquoso micelar de CTAB ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). As soluções são incolores e somente o ânion  $\text{CN}^-$  altera a cor para amarelo. A **Figura 76B** apresenta os espectros de UV-vis para as soluções de **12** na ausência e na presença dos ânions estudados em meio aquoso micelar de CTAB. A banda de **12** com máximo em 366 nm desaparece com a adição de  $\text{CN}^-$ , ao mesmo tempo em que aparece outra banda na região do visível com  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ .

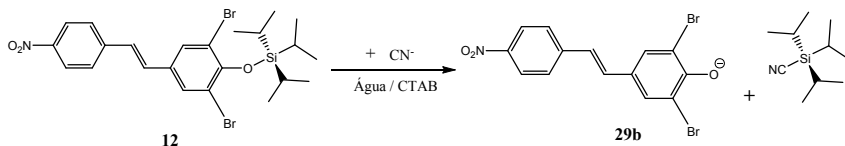
Para estabelecer uma comparação quanto à reatividade dos ânions  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{N}_3^-$ , foram feitas curvas cinéticas para o composto **12** no meio água/CTAB (**Figura 76C**). O gráfico mostra que o composto reage completamente com  $\text{CN}^-$  em torno de 2000 s e nesse tempo os ânions  $\text{F}^-$  e  $\text{N}_3^-$  não demonstram reação significativa.

**Figura 76** – (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis para **12** na presença de ânions em meio aquoso micelar de CTAB. (C) Curvas cinéticas obtidas para o composto **12** na presença de:  $\text{CN}^-$  (●),  $\text{F}^-$  (■) e  $\text{N}_3^-$  (▲) em água com CTAB a 25 °C. Dados experimentais foram obtidos em 450 nm. A concentração para **12** foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e para o CTAB foi de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



A estratégia do quimiossímio **12** se dá pelo ataque nucleofílico do ânion  $\text{CN}^-$  ao centro de silício, liberando a espécie **29b** como grupo de saída, conforme ilustrado no **Esquema 11**.

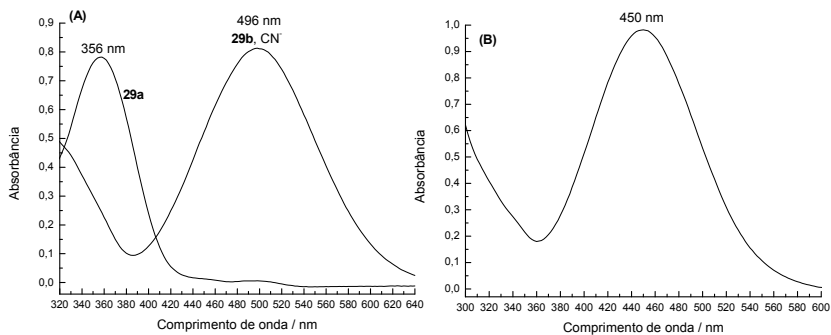
**Esquema 11** – Reação do composto **12** com  $\text{CN}^-$ .



A fim de se confirmar que a espécie gerada como grupo de saída era mesmo o composto **29b**, foi realizado um estudo utilizando o composto **29a** em acetonitrila e em meio aquoso com CTAB. A **Figura 77A** mostra o experimento para **29a** em acetonitrila na presença de hidróxido, o que causa a desprotonação do composto. O espectro apresenta uma banda com máximo em 356 nm e com adição de hidróxido, ocorre o aparecimento de outra banda com máximo em 496 nm, referente à formação de **29b**, comprovando ser a mesma espécie gerada para a reação do composto **12** com o ânion, conforme mostrado na **Figura 75**.

Para o caso do estudo em meio aquoso com CTAB, o composto **29a** já desprotona no meio sem adição de base, porém é possível observar que a banda gerada possui um máximo em 450 nm, o mesmo observado para a reação de **12** com  $\text{CN}^-$  em água com CTAB, conforme a **Figura 76B**.

**Figura 77** – Espectros de UV-vis para **29a** em (A) acetonitrila pura e (B) em meio aquoso micelar de CTAB. A concentração para **29a** foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e para o CTAB foi de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

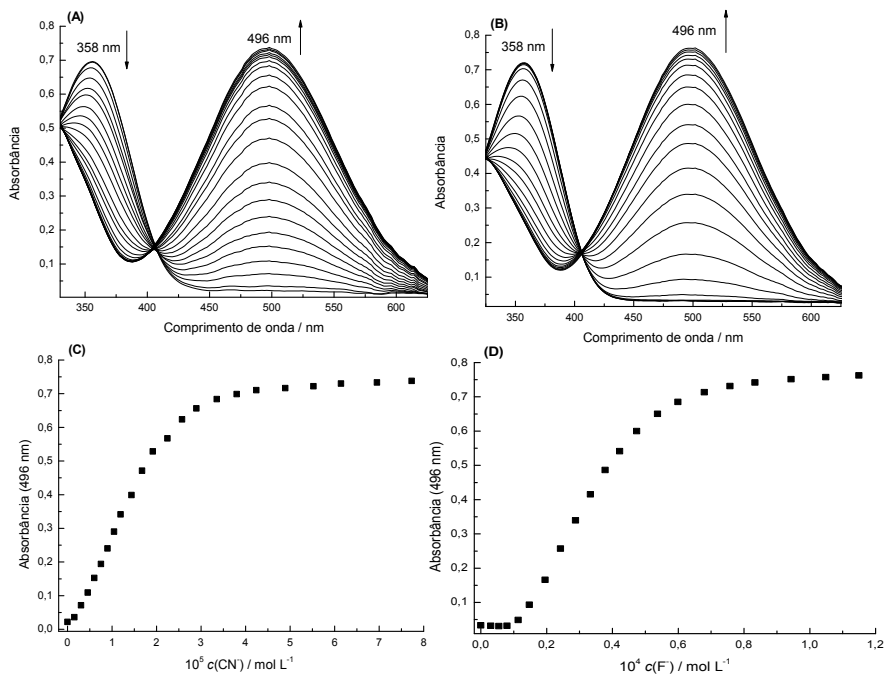


#### 4.4.3 Titulações do composto **12** com os ânions

Foram realizadas titulações espectrofotométricas para o composto **12** em acetonitrila para os ânions  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$ . As **Figuras 78A** e **78B** mostram os espectros de UV-vis para as titulações de **12** com quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  e  $\text{F}^-$ , respectivamente, os quais apresentam uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ nm}$  que desaparece

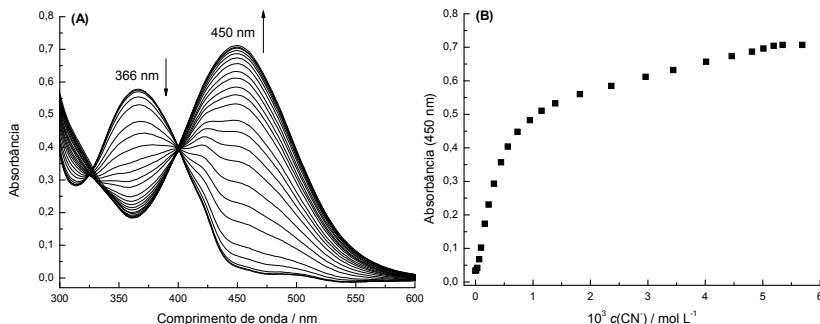
simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 496 \text{ nm}$ . As curvas de titulação correspondentes obtidas com os dados experimentais para a absorvância em 496 nm são mostradas nas **Figuras 78C e 78D**.

**Figura 78** – Influência da adição de quantidades de **(A)**  $\text{CN}^-$  e **(B)**  $\text{F}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **12** em acetonitrila. Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de **(C)**  $\text{CN}^-$  e **(D)**  $\text{F}^-$  para **12** em 496 nm. A concentração de **12** foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



A **Figura 79A** mostra a influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre os espectros de UV-vis para **12** em água contendo CTAB ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Com a adição do ânion a banda com um valor de  $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$  relacionada ao composto **12** apresentou uma redução na absorvância, simultaneamente com o aparecimento de uma banda com  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ , devido à formação de **29b**. A **Figura 79B** mostra a curva de titulação correspondente. Os limites de detecção e quantificação foram determinados como  $2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $6,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 79** – (A) Influência da adição de quantidades  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **12** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio aquoso com CTAB ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). (B) Correspondente curva de titulação com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  para **12** em 450 nm.



#### 4.4.4 Conclusões

O composto **12** foi preparado através de um procedimento simples e foi caracterizado.

O quimiodosímetro estudado é seletivo para  $\text{CN}^-$  em meio aquoso na presença de CTAB e sua estratégia de detecção se dá pela clivagem da ligação Si-O e a liberação do corante como grupo de saída.

A imina **22** estudada por Nicoletti e colaboradores (Nicoletti *et al.*, 2015) apresentou limites de detecção e quantificação de  $1,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Para o estilbeno **12** os limites de detecção e quantificação foram determinados como  $2,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $6,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Isto mostra que a mudança na ponte conjugada não apresentou melhorias para esta estratégia de detecção. No entanto, o sistema estudado apresenta como vantagem o fato de apresentar em sua estrutura molecular uma ponte conjugada estável, que não pode ser degradada em meio aquoso.



## 5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Os compostos planejados **1a-12** foram sintetizados e devidamente caracterizados. As estratégias estudadas demonstram a versatilidade dos compostos sintetizados que se apresentam como quimiossensores e quimiodosímetros cromogênicos capazes de detectar seletivamente diferentes ânions em meios orgânicos e aquosos. As mudanças nas estruturas moleculares dos compostos foram de suma importância para melhorar a eficiência dos dispositivos ópticos de detecção.

Os ânions sulfeto e azida foram introduzidos na série de ânions estudada e demonstraram ser interferentes importantes a serem analisados. O sulfeto, por apresentar características semelhantes ao  $\text{CN}^-$ , é um interferente que precisa ser removido para se obter uma detecção seletiva apenas de  $\text{CN}^-$ . Em solução aquosa, foi possível a utilização de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , removendo o sulfeto através da formação de  $\text{PbS}$  como precipitado.

No caso do composto **5**, obteve-se um sistema seletivo para o sulfeto utilizando uma solução tamponada com MES a pH 6,0. Nestas condições, o ânion  $\text{CN}^-$  não é capaz de atuar, pois se encontra em sua forma protonada. Torna-se assim interessante realizar posteriormente estudos utilizando diferentes soluções-tampão em diferentes valores de pH, a fim de avaliar a influência desses meios sobre a interação dos ânions sulfeto e  $\text{CN}^-$  sobre o composto **5**.

O trabalho apresentou várias estratégias que funcionam em meio aquoso, aprimorando a pesquisa de novos dispositivos que atuam em água pura.

Os compostos **8a** e **9a** foram usados em experimentos para a detecção de  $\text{CN}^-$  na água da torneira e em testes simples, utilizando tiras de papel para a detecção de  $\text{CN}^-$  em água. Os experimentos se mostraram interessantes, pois apresentaram a detecção aniônica em amostras reais. Entretanto, as análises requerem cautela, uma vez que a metodologia para a água da torneira é muito sensível ao pH, o que poderia levar a falsos positivos e o kit apresentado requer melhorias no seu desempenho, principalmente no que diz respeito à concentração de  $\text{CN}^-$  necessária para ser detectada.

Os compostos apresentados nesta Tese atuam como dispositivos cromogênicos na detecção aniônica e, como perspectiva, seria interessante a introdução em suas estruturas de grupos fluoróforos como pirenil, naftil, antracênil ou cumaril, que apresentam fluorescência, a fim de se verificar a possibilidade de atuarem também como dispositivos fluorogênicos. Outra perspectiva interessante seria o uso dos sistemas

estudados de maneira combinada, com o objetivo de serem empregados em sistemas combinatórios para a detecção de diversos analitos de forma simultânea em solução aquosa. Para esta finalidade, torna-se importante aliar os estudos aqui realizados ao uso de técnicas quimiométricas.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ÁBALOS, T. et al. Surfactant-assisted chromogenic sensing of cyanide in water. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 8, p. 1641-1645, 2009.

AGALAKOVA, N.; GUSEV, G. Effect of inorganic fluoride on living organisms of different phylogenetic level. **Journal of Evolutionary Biochemistry and Physiology**, v. 47, n. 5, p. 393-406, 2011.

AKHGARI, M.; BAGHDADI, F.; KADKHODAEI, A. Cyanide poisoning related deaths, a four-year experience and review of the literature. **Australian Journal of Forensic Sciences**, v. 48, n. 2, p. 186-194, 2016.

ALLEN, F. H. et al. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part I. Bond Lengths in Organic Compounds. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, S1-S19, 1987.

AMINE, A. et al. Cyanide determination using an amperometric biosensor based on cytochrome oxidase inhibition. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 17, p. 2822-2827, 1995.

ANSLYN, E. V. Synthetic receptors as sensors. **Tetrahedron**, v. 60, n. 49, p. 11055-11056, 2004.

ANSLYN, E. V. Supramolecular analytical chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 687-699, 2007.

ARMOUR, M. A. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide, Third Edition**. Taylor & Francis, 2003. ISBN 9781566705677. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=geK5gjEn3hkC> >. Acesso em: 16 jan. 2017.

ARRUDA, A. O. et al. Effect of 5% fluoride varnish application on caries among school children in rural Brazil: a randomized controlled trial. **Community Dentistry and Oral Epidemiology**, v. 40, n. 3, p. 267-276, 2012.

ATTAR, A. et al. Amperometric inhibition biosensors based on horseradish peroxidase and gold sononanoparticles immobilized onto different electrodes for cyanide measurements. **Bioelectrochemistry**, v. 101, p. 84-91, 2015.

BEER, P. D.; GALE, P. A. Anion recognition and sensing: the state of the art and future perspectives. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 3, p. 486-516, 2001.

BEJOYMOHANDAS, K. et al. A Highly Selective Chemosensor for Cyanide Derived from a Formyl-Functionalized Phosphorescent Iridium (III) Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 3448-3461, 2016.

BENTO, A. P.; BICKELHAUPT, F. M. Nucleophilic substitution at silicon ( $S_N2@Si$ ) via a central reaction barrier. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 6, p. 2201-2207, 2007.

BHARDWAJ, V. K. et al. Benzthiazole-based multifunctional chemosensor: fluorescent recognition of  $Fe^{3+}$  and chromogenic recognition of  $HSO_4^-$ . **Tetrahedron**, v. 69, n. 5, p. 1606-1610, 2013.

BIGI, F. et al. Clean synthesis in water: uncatalysed preparation of ylidenemalononitriles. **Green Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 101-103, 2000.

BOIOCCHI, M. et al. Nature of urea-fluoride interaction: incipient and definitive proton transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 50, p. 16507-16514, 2004.

BOLARINWA, I. F.; ORFILA, C.; MORGAN, M. R. Amygdalin content of seeds, kernels and food products commercially-available in the UK. **Food Chemistry**, v. 152, p. 133-139, 2014.

BORDWELL, F. G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. **Accounts of Chemical Research**, v. 21, n. 12, p. 456-463, 1988.

BRÄSE, S. et al. Hydrazoic Acid and Azides. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2015.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4ª Edição. Vol 1. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

**Bruker. SADABS, APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; . 2009**

BRUNETTI, M. et al. Plasma sulfate concentration and hyperhomocysteinemia in hemodialysis patients. **Journal of Nephrology**, v. 14, n. 1, p. 27-31, 2000.

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

BUSKE, J. L. et al. 4-(Pyren-1-ylimino) methylphenol and its Silylated Derivative as Chromogenic Chemosensors Highly Selective for Fluoride or Cyanide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2507-2519, 2015.

BUSSCHAERT, N. et al. Applications of supramolecular anion recognition. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p. 8038-8155, 2015.

CALDERÓN-ORTIZ, L. K. et al. Hydroxythiazole-Based Fluorescent Probes for Fluoride Ion Detection. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2012, n. 13, p. 2535-2541, 2012.

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

CARUANA, L. et al. Catalytic Asymmetric Addition of Meldrum's Acid, Malononitrile, and 1, 3-Dicarbonyls to ortho-Quinone Methides Generated In Situ Under Basic Conditions. **Chemistry–A European Journal**, v. 21, n. 16, p. 6037-6041, 2015.

CERETTA, C. **Perícia confirma que espuma da Kiss liberou cianeto durante incêndio**. Globo, 2013. Disponível em: <<http://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/2013/03/pericia-confirma-que-espuma-da-kiss-liberou-cianeto-durante-incendio.html>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

CHANG, J. et al. Efficient fluorescent chemosensors for  $\text{HSO}_4^-$  based on a strategy of anion-induced rotation-displaced H-aggregates. **Chemical Communications**, v. 49, n. 56, p. 6259-6261, 2013.

CHENG, F. et al. A porphyrin-based near-infrared fluorescent sensor for sulfur ion detection and its application in living cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 673-678, 2016.

CHENG, X. et al. Reaction-based colorimetric cyanide chemosensors: rapid naked-eye detection and high selectivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 4, p. 2133-2138, 2012.

CHENG, X. et al. "Reactive" probe for fluoride: "Turn-on" fluorescent sensing in aqueous solution and bioimaging in living cells. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 199, p. 54-61, 2014.

CHOI, A. L. et al. Association of lifetime exposure to fluoride and cognitive functions in Chinese children: A pilot study. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 47, p. 96-101, 2015.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2<sup>a</sup> Edição: Oxford University Press. UK 2012.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. 2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

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

CORRIU, R. J.; HENNER, B. J. Mechanism of nucleophilic substitution at silicon: kinetic evidence on the slow formation of a pentacoordinate silicon intermediate. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 102, n. 4, p. 407-416, 1975.

- CUI, M.-L. et al. A promising gold nanocluster fluorescent sensor for the highly sensitive and selective detection of  $S^{2-}$ . **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 53-58, 2013.
- CUNHA, S.; SANTANA, L. L. B. D. Condensação de Knoevenagel de aldeídos aromáticos com o ácido de Meldrum em água: uma aula experimental de Química Orgânica Verde. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 642-647, 2012.
- DALAPATI, S. et al. Reusable anion detection kit: An aqueous medium anion detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 57-62, 2012.
- DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.
- DANTAS, T. C. et al. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, n. 1, p. 243-252, 2002.
- DANTAS, T. C. et al. Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 225, n. 1, p. 129-135, 2003.
- DAVIDSON, D.; BERNHARD, S. A. The structure of Meldrum's supposed  $\beta$ -lactonic acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 10, p. 3426-3428, 1948.
- DE ROSA, M. I.; LITTON, C. D. **Hydrogen cyanide and smoke particle characteristics during combustion of polyurethane foams and other nitrogen-containing materials: development of a test parameter**. US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1991.
- DIEMER, V. et al. Synthesis of alkoxyrostilbenes as chromophores for nonlinear optical materials. **Synthesis**, v. 2007, n. 21, p. 3333-3338, 2007.
- DONATO, D. et al. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. **Environment International**, v. 33, n. 7, p. 974-984, 2007.

DRUZHININ, A. et al. Spectrophotometric determination of cyanide by chromogenic disulfide in water using micellar catalysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, n. 7, p. 704-706, 2010.

DU, J. et al. Fluorescent chemodosimeters using “mild” chemical events for the detection of small anions and cations in biological and environmental media. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 12, p. 4511-4535, 2012.

ELSAYED, S. et al. An instantaneous and highly selective chromofluorogenic chemodosimeter for fluoride anion detection in pure water. **Chemistry Open**, v. 2, n. 2, p. 58-62, 2013.

ESTEBAN-GÓMEZ, D. et al. A two-channel chemosensor for the optical detection of carboxylic acids, including cholic acid. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 27-28, p. 2670-2675, 2005.

ETO, K. et al. Brain hydrogen sulfide is severely decreased in Alzheimer's disease. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 293, n. 5, p. 1485-1488, 2002.

EVANS, N. H.; BEER, P. D. Advances in anion supramolecular chemistry: From recognition to chemical applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 44, p. 11716-11754, 2014.

FATIADI, A. J. New applications of malononitrile in organic chemistry-Part II. **Synthesis**, v. 1978, n. 04, p. 241-282, 1978a.

FEGADE, U. et al. A selective and discriminating noncyclic receptor for  $\text{HSO}_4^-$  ion recognition. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15288-15292, 2014.

FERRARI, L. A. et al. Hydrogen cyanide and carbon monoxide in blood of convicted dead in a polyurethane combustion: a proposition for the data analysis. **Forensic Science International**, v. 121, n. 1, p. 140-143, 2001.

FILLAUT, J.-L. et al. Switching of reverse charge transfers for a rational design of an OFF-ON phosphorescent chemodosimeter of cyanide anions. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 9, p. 4890-4897, 2013.

FLORES, P.; REZENDE, M. C.; JARA, F. A solvatochromic derivative of Meldrum's acid. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 277-281, 2004.

FURTADO, J. L. B. et al. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 694-700, 2007.

GALE, P. A. Supramolecular chemistry: from complexes to complexity. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 358, n. 1766, p. 431-453, 2000.

GALE, P. A.; QUESADA, R. Anion coordination and anion-templated assembly: Highlights from 2002 to 2004. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23, p. 3219-3244, 2006.

GALE, P. A.; GUNNLAUGSSON, T. Preface: supramolecular chemistry of anionic species themed issue. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 10, p. 3595-3596, 2010.

GALE, P. A.; CALTAGIRONE, C. Anion sensing by small molecules and molecular ensembles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 13, p. 4212-4227, 2015.

GRUESO, E. et al. DNA effects upon the reaction between acetonitrile pentacyanoferrate (II) and ruthenium pentammine pyrazine: Kinetic and thermodynamic evidence of the interaction of DNA with anionic species. **Chemical Physics**, v. 314, n. 1, p. 101-107, 2005.

GUERRA, J. P. et al. Synthesis of anionic chemodosimeters based on silylated pyridinium *N*-phenolate betaine dyes. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 33, p. 4733-4736, 2015.

HAMEL, J. A review of acute cyanide poisoning with a treatment update. **Critical Care Nurse**, v. 31, n. 1, p. 72-82, 2011.

HAO, Y. et al. A naphthalimide-based azo colorimetric and ratiometric probe: synthesis and its application in rapid detection of cyanide anions. **Analytical Methods**, v. 6, n. 8, p. 2478-2483, 2014.

HASSAN, E. A.; ELMAGHRABY, A. M. The Chemistry of Malononitrile and its derivatives. **International Journal of Innovation and Scientific Research**, v. 16, n. 1, p. 11-46, 2015.

HERAVI, M. M. et al. " On Water": Rapid Knoevenagel Condensation Using Sodium Pyruvate. **Letters in Organic Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 297-299, 2006.

HEYING, R. S. et al. A novel strategy for chromogenic chemosensors highly selective toward cyanide based on its reaction with 4-(2, 4-dinitrobenzylideneamino) benzenes or 2, 4-dinitrostilbenes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1491-1499, 2015.

HU, J.-W. et al. An indanedione-based chemodosimeter for selective naked-eye and fluorogenic detection of cyanide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 233, p. 510-519, 2016.

HU, J. et al. Selective colorimetric and "turn-on" fluorimetric detection of cyanide using an acylhydrazone sensor in aqueous media. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 4041-4046, 2015.

HUANG, W. et al. A novel acetate selective chromogenic chemosensor based on phenanthroline. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 3, p. 471-475, 2011.

ISAAD, J.; EL ACHARI, A.; MALEK, F. Bio-polymer starch thin film sensors for low concentration detection of cyanide anions in water. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 134-140, 2013.

ISCHAY, M. A.; LU, Z.; YOON, T. P. [2+ 2] Cycloadditions by oxidative visible light photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 25, p. 8572-8574, 2010.

JAGTAP, S. et al. Fluoride in drinking water and defluoridation of water. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2454-2466, 2012.

JALAVA, P. I. et al. Effects of solubility of urban air fine and coarse particles on cytotoxic and inflammatory responses in RAW 264.7 macrophage cell line. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 229, n. 2, p. 146-160, 2008.



JAMKRATOKE, M. et al. A selective spectrofluorometric determination of micromolar level of cyanide in water using naphthoquinone imidazole boronic-based sensors and a surfactant cationic CTAB micellar system. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 3, p. 1179-1187, 2011.

JANKOVIĆ, N. et al. Solvent-free synthesis of novel vanillidene derivatives of Meldrum's acid: biological evaluation, DNA and BSA binding study. **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 39452-39459, 2016.

JIMÉNEZ, D. et al. A new chromo-chemodosimeter selective for sulfide anion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 30, p. 9000-9001, 2003.

JONES, G. **The Knoevenagel condensation**. Organic reactions, 1967.

KAUR, K. et al. Chemodosimeters: an approach for detection and estimation of biologically and medically relevant metal ions, anions and thiols. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 17, p. 1992-2028, 2012.

KAUR, P.; KAUR, H.; SINGH, K. A 'turn-off' emission based chemosensor for  $\text{HSO}_4^-$  – formation of a hydrogen-bonded complex. **Analyst**, v. 138, n. 2, p. 425-428, 2013.

KE, B. et al. A fluorescent probe for rapid aqueous fluoride detection and cell imaging. **Chemical Communications**, v. 49, n. 25, p. 2494-2496, 2013.

KIM, H. J. et al. Fluorescence turn-on sensors for  $\text{HSO}_4^-$ . **Chemical Communications**, n. 46, p. 7128-7130, 2009.

KIM, S. Y.; HONG, J.-I. Chromogenic and fluorescent chemodosimeter for detection of fluoride in aqueous solution. **Organic Letters**, v. 9, n. 16, p. 3109-3112, 2007.

KOLLURU, G. K. et al. Hydrogen sulfide chemical biology: pathophysiological roles and detection. **Nitric Oxide**, v. 35, p. 5-20, 2013.

KONIDENA, R. K.; THOMAS, K. J. Selective naked-eye cyanide detection in aqueous media using a carbazole-derived fluorescent dye. **RSC Advances**, v. 4, n. 44, p. 22902-22910, 2014.

KUMAR, L.; MAHAJAN, T.; AGARWAL, D. An instant and facile bromination of industrially-important aromatic compounds in water using recyclable  $\text{CaBr}_2\text{-Br}_2$  system. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2187-2196, 2011.

KUMAR, V. et al. Uncovering the true mechanism of optical detection of  $\text{HSO}_4^-$  in water by Schiff-base receptors—hydrolysis vs. hydrogen bonding. **Chemical Communications**, v. 48, n. 76, p. 9540-9542, 2012.

KUMAR, V. et al. Thiourea based novel chromogenic sensor for selective detection of fluoride and cyanide anions in organic and aqueous media. **Analytica Chimica Acta**, v. 663, n. 1, p. 77-84, 2010.

KUMARI, N.; JHA, S.; BHATTACHARYA, S. An Efficient Probe for Rapid Detection of Cyanide in Water at Parts per Billion Levels and Naked-Eye Detection of Endogenous Cyanide. **Chemistry—An Asian Journal**, v. 9, n. 3, p. 830-837, 2014.

LAWRENCE, N. S.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. **Talanta**, v. 52, n. 5, p. 771-784, 2000.

LE, W.-J. et al. Synthesis of a new urea derivative: a dual-functional organocatalyst for Knoevenagel condensation in water. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 39, p. 5370-5373, 2013.

LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter. **Reports on Progress in Physics**, v. 67, n. 3, p. 249-265, 2004.

LEHN, J. M. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 1, p. 89-112, 1988.

LI, J.-J. et al. Rational design, synthesis of reaction-based dual-channel cyanide sensor in aqueous solution. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 288-293, 2016.

LI, J.; YIN, C.; HUO, F. Chromogenic and fluorogenic chemosensors for hydrogen sulfide: review of detection mechanisms since the year 2009. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2191-2206, 2015a.

LI, J. et al. A “donor-two-acceptor” sensor for cyanide detection in aqueous solution. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 986-991, 2015b.

LI, P. et al. A novel colorimetric  $\text{HSO}_4^-$  sensor in aqueous media. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 90, p. 152-157, 2012.

LI, Q.; LANCASTER, J. R. Chemical foundations of hydrogen sulfide biology. **Nitric Oxide**, v. 35, p. 21-34, 2013.

LI, Q. et al. A colorimetric and fluorescent cyanide chemosensor based on dicyanovinyl derivatives: Utilization of the mechanism of intramolecular charge transfer blocking. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1047-1051, 2015c.

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

LIN, Q. et al. Rational design, green synthesis of reaction-based dual-channel chemosensors for cyanide anion. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 37, p. 5031-5034, 2013a.

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

LIN, W.-C. et al. Ratiometric fluorescent/colorimetric cyanide-selective sensor based on excited-state intramolecular charge transfer– excited-state intramolecular proton transfer switching. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 4648-4652, 2014.

LOU, X. et al. An indirect approach for anion detection: the displacement strategy and its application. **Chemical Communications**, v. 48, n. 68, p. 8462-8477, 2012.

MA, J.; DASGUPTA, P. K. Recent developments in cyanide detection: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 673, n. 2, p. 117-125, 2010.

MACHADO, V. G.; BAXTER, P. N.; LEHN, J.-M. Self-assembly in self-organized inorganic systems: a view of programmed metallosupramolecular architectures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 431-462, 2001.

MALDONADO-VALDERRAMA, J. et al. The role of bile salts in digestion. **Advances in Colloid and Interface science**, v. 165, n. 1, p. 36-46, 2011.

MALLICK, A. et al. Norharmane: Old yet highly selective dual channel ratiometric fluoride and hydrogen sulfate ion sensor. **Analyst**, v. 136, n. 2, p. 275-277, 2011.

MALLICK, A. et al. Surfactant-induced modulation of fluorosensor activity: a simple way to maximize the sensor efficiency. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 10, p. 3126-3127, 2006.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MÄNNEL-CROISÉ, C.; MEISTER, C.; ZELDER, F. "Naked-Eye" Screening of Metal-Based Chemosensors for Biologically Important Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 22, p. 10220-10222, 2010.

MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991.

MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; MACHADO, V. G. Ensaios analíticos baseados em quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de cianeto. **Orbital—The Electronic Journal of Chemistry**, v. 2, n. 1, 2010a.

MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; MACHADO, V. G. A simple and efficient anionic chromogenic chemosensor based on 2, 4-dinitrodiphenylamine in dimethyl sulfoxide and in dimethyl sulfoxide–water mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 2, p. 799-806, 2010b.

MARINI, V. G. et al. An anionic chromogenic chemosensor based on 4-(4-nitrobenzylideneamine)-2, 6-diphenylphenol for selective detection of cyanide in acetonitrile–water mixtures. **Arkivoc**, xi, p. 146-162, 2010c.

MARTINEZ-MANEZ, R.; SANCENÓN, F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 11, p. 4419-4476, 2003.

MARTINEZ, A. W. et al. Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 3-10, 2009.

MORAGUES, M. E.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2593-2643, 2011.

MORAGUES, M. E. et al. Synthesis of a new tripodal chemosensor based on 2, 4, 6-triethyl-1, 3, 5-trimethylbenzene scaffolding bearing thiourea and fluorescein for the chromo-fluorogenic detection of anions. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 38, p. 5110-5113, 2012.

MOYER, B. A. et al. Supramolecular chemistry of environmentally relevant anions. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 59, p. 175-204, 2006.

NAGY, P. et al. Chemical aspects of hydrogen sulfide measurements in physiological samples. **Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects**, v. 1840, n. 2, p. 876-891, 2014.

NANDI, L. G. et al. A simple protocol for the visual discrimination of natural cyclodextrins in aqueous solution using perichromic probes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1600-1606, 2015.

NELSON, L. Acute cyanide toxicity: mechanisms and manifestations. **Journal of Emergency Nursing**, v. 32, n. 4, p. S8-S11, 2006.

NIAMNONT, N. et al. Novel salicylaldehyde derivatives as fluorescence turn-on sensors for cyanide ion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 458-463, 2014.

NICOLETI, C. R.; NANDI, L. G.; MACHADO, V. G. Chromogenic chemodosimeter for highly selective detection of cyanide in water and blood plasma based on Si–O cleavage in the micellar system. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 362-366, 2015.

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

NIKURA, K.; ANSLYN, E. V. Triton X-100 enhances ion-pair-driven molecular recognition in aqueous media. Further work on a chemosensor for inositol trisphosphate. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 26, p. 10156-10157, 2003.

OREKHOV, D. et al. Synthesis of sodium allyl sulfonate in an aqueous medium by micellar catalysis with methoxy polyethylene glycol methacrylates. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 7, p. 881-886, 2014.

OZSVATH, D. L. Fluoride and environmental health: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 8, n. 1, p. 59-79, 2009.

PADALKAR, V.; SEKAR, N. Synthesis and characterization of novel 4-(1-(4-(4-(4-aminophenyl)-1H-pyrazol-1-yl)-6-(4-(diethylamino) phenyl)-1, 3, 5-triazin-2-yl)-1H-pyrazol-4-yl) benzenamine fluorescent dye for protein binding. **Current Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2012.

PAIR, E. et al. Organocatalysed multicomponent synthesis of pyrazolidinones: Meldrum's acid approach. **Chemical Communications**, v. 50, n. 71, p. 10218-10221, 2014.

PASHA, M. A.; MANJULA, K. Lithium hydroxide: A simple and an efficient catalyst for Knoevenagel condensation under solvent-free grindstone method. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 283-286, 2011.

PATI, P. B. Organic chemodosimeter for cyanide: A nucleophilic approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 374-390, 2016.

PAUL, B. D.; SNYDER, S. H. H<sub>2</sub>S signalling through protein sulfhydration and beyond. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 13, n. 8, p. 499-507, 2012.

PEDERSEN, C. J. The discovery of crown ethers (Noble Lecture). **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 27, n. 8, p. 1021-1027, 1988.

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

PIERREFIXE, S. C.; FONSECA GUERRA, C.; BICKELHAUPT, F. M. Hypervalent Silicon versus Carbon: Ball-in-a-Box Model. **Chemistry—A European Journal**, v. 14, n. 3, p. 819-828, 2008a.

PIERREFIXE, S. C. A. H.; FONSECA GUERRA, C.; BICKELHAUPT, F. M. Hypervalent Silicon versus Carbon: Ball-in-a-Box Model. **Chemistry – A European Journal**, v. 14, n. 3, p. 819-828, 2008b.

QU, Y. et al. A new triphenylamine fluorescent dye for sensing of cyanide anion in living cell. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 36, p. 4942-4944, 2013.

RAVIKUMAR, I.; GHOSH, P. Recognition and separation of sulfate anions. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 8, p. 3077-3098, 2012.

REIS, D. C.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. An anionic chromogenic sensor based on protonated Reichardt's

pyridiniophenolate. **Tetrahedron Letters**, v. 47, n. 52, p. 9339-9342, 2006.

RHEE, H.-W. et al. A bifunctional molecule as an artificial flavin mononucleotide cyclase and a chemosensor for selective fluorescent detection of flavins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 29, p. 10107-10112, 2009.

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

ROS-LIS, J. V. et al. Signalling Mechanisms in Anion-Responsive Push-Pull Chromophores: The Hydrogen-Bonding, Deprotonation and Anion-Exchange Chemistry of Functionalized Azo Dyes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2007, n. 15, p. 2449-2458, 2007.

ROSSI, C. et al. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

ROYCHOWDHURY, A. et al. Exploratory studies towards various anion recognition chemistry by two different sized cleft shaped organic ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 492-499, 2014.

RULL-BARRULL, J. et al. Chemically-modified cellulose paper as smart sensor device for colorimetric and optical detection of hydrogen sulfate in water. **Chemical Communications**, v. 52, n. 12, p. 2525-2528, 2016.

RUTKOWSKI, J. V.; LEVIN, B. C. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature. **Fire and Materials**, v. 10, n. 3-4, p. 93-105, 1986.

SALUJA, P. et al. Benzimidazole-based fluorescent sensors for  $\text{Cr}^{3+}$  and their resultant complexes for sensing  $\text{HSO}_4^-$  and  $\text{F}^-$ . **Tetrahedron**, v. 68, n. 41, p. 8551-8556, 2012.



SANDERS, J. K. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. Von J.-M. Lehn. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 271 S., geb. 128.00 DM/Broschur 58.00 DM.-ISBN 3-527-29312-4/3-527-29311-6. **Angewandte Chemie**, v. 107, n. 21, p. 2617-2617, 1995.

SANDHU, H. S. et al. Synthesis and biological evaluation of arylidene analogues of Meldrum's acid as a new class of antimalarial and antioxidant agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 15, p. 5626-5633, 2010.

SANTOS-FIGUEROA, L. E. et al. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the years 2010–2011. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 8, p. 3489-3613, 2013.

SARAVANAN, S.; SRINIVASAN, P. Microwave-Induced Synthesis of Nitrostilbenes Under Neat Condition. **Synthetic Communications**, v. 31, n. 6, p. 823-826, 2001.

SCHALLEY, C. A. **Analytical Methods in Supramolecular Chemistry**. Wiley, 2012. ISBN 9783527644148. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=DbrtDLXC-FMC> >.

SCHMIDTCHEN, F. P. Reflections on the construction of anion receptors: Is there a sign to resign from design? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 23, p. 2918-2928, 2006.

SCHMIDTCHEN, F. P. Hosting anions. The energetic perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 10, p. 3916-3935, 2010.

SCHNEPP, R. Cyanide: sources, perceptions, and risks. **Journal of Emergency Nursing**, v. 32, n. 4, p. S3-S7, 2006.

SHEIBANI, H.; SALJOOGI, A. S. A high-speed and eco-friendly catalytic system for knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethylcyanoacetate in aqueous media. **Heteroletters**, v. 2, n. 4, p. 389-393, 2012.

- SHELDRIK, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.
- SHIVARAJASHANKARA, Y.; SHIVASHANKARA, A. Neurotoxic effects of fluoride in endemic skeletal fluorosis and in experimental chronic fluoride toxicity. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**, p. 740-744, 2012.
- SKOOG, D. et al. Precipitation Titrations. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 4ª Edição, CBS College Publishing, New York, p. 178-194, 1982.
- SMITH, W. E. Formylation of aromatic compounds with hexamethylenetetramine and trifluoroacetic acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 24, p. 3972-3973, 1972.
- SOKKALINGAM, P.; LEE, C.-H. Highly sensitive fluorescence “turn-on” indicator for fluoride anion with remarkable selectivity in organic and aqueous media. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 10, p. 3820-3828, 2011.
- SPEK, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 1, p. 7-13, 2003.
- SUKSAI, C.; TUNTULANI, T. Chromogenic anion sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 32, n. 4, p. 192-202, 2003.
- SULFIDE, H. Environmental health criteria 19. **World Health Organization: Geneva**, 1981.
- SUN, Y.; WANG, G.; GUO, W. Colorimetric detection of cyanide with *N*-nitrophenyl benzamide derivatives. **Tetrahedron**, v. 65, n. 17, p. 3480-3485, 2009.
- TANG, Q.-Q. et al. Fluoride and children’s intelligence: a meta-analysis. **Biological Trace Element Research**, v. 126, n. 1-3, p. 115-120, 2008.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; HOLMBERG, K. Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions. **Materials**, v. 6, n. 2, p. 580-608, 2013.

TIAN, H. et al. Colorimetric and ratiometric fluorescent detection of sulfite in water via cationic surfactant-promoted addition of sulfite to  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone. **Analytica Chimica Acta**, v. 788, p. 165-170, 2013a.

TIAN, H. et al. Micelle-induced multiple performance improvement of fluorescent probes for H<sub>2</sub>S detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 768, p. 136-142, 2013b.

TITOVA, T.; BORISOVA, N.; ZAKHARCHUK, N. Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration. **Analytica Chimica Acta**, v. 653, n. 2, p. 154-160, 2009.

TIVANA, L. D. et al. Straightforward rapid spectrophotometric quantification of total cyanogenic glycosides in fresh and processed cassava products. **Food Chemistry**, v. 158, p. 20-27, 2014.

TOMASULO, M.; RAYMO, F. M. Colorimetric detection of cyanide with a chromogenic oxazine. **Organic Letters**, v. 7, n. 21, p. 4633-4636, 2005.

TONG, H. et al. Novel highly selective anion chemosensors based on 2, 5-bis (2-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole. **Tetrahedron Letters**, v. 44, n. 1, p. 131-134, 2003.

UDHAYAKUMARI, D.; VELMATHI, S.; BOOBALAN, M. S. Novel chemosensor for multiple target anions: The detection of F<sup>-</sup> and CN<sup>-</sup> ion via different approach. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 175, p. 180-184, 2015.

VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. Longman, 1989.

WADE, C. R. et al. Fluoride ion complexation and sensing using organoboron compounds. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 7, p. 3958-3984, 2010.

WANG, F. et al. Recent progress in the development of fluorometric and colorimetric chemosensors for detection of cyanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 13, p. 4312-4324, 2014a.

WANG, J.-F. et al. Role of hydrogen sulfide in secondary neuronal injury. **Neurochemistry International**, v. 64, p. 37-47, 2014b.

WANG, J. et al. A BODIPY-based turn-on fluorescent probe for the selective detection of hydrogen sulfide in solution and in cells. **Talanta**, v. 144, p. 763-768, 2015a.

WANG, L.; YANG, L.; CAO, D. Detection of  $\text{HSO}_4^-$  Ion Based on the Hydrolysis of Diketopyrrolopyrrole-derived Schiff Base with Chromogenic and Fluorogenic Dual Signals. **Journal of Fluorescence**, v. 24, n. 4, p. 1347-1355, 2014c.

WANG, L. et al. A fluorescent turn-on probe for detection of  $\text{HSO}_4^-$  ion based on hydrolysis of BODIPY-derived Schiff base with chromogenic and fluorogenic dual signals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 1184-1192, 2016.

WANG, S.; KIM, S.-H. New solvatochromic merocyanine dyes based on barbituric acid and Meldrum's acid. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 3, p. 314-320, 2009.

WANG, S. et al. A Fluorescent Chemodosimeter for Live-Cell Monitoring of Aqueous Sulfides. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 1434-1439, 2015b.

WENZEL, M.; HISCOCK, J. R.; GALE, P. A. Anion receptor chemistry: highlights from 2010. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 480-520, 2012.

WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M. Drying of organic solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 75, n. 24, p. 8351-8354, 2010.

WISKUR, S. L. et al. Teaching old indicators new tricks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 12, p. 963-972, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 3ª Edição, 2008. Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/fulltext.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf). Acesso em: 10 jan. 2017.

WU, J. et al. Utilization of a Meldrum's acid towards functionalized fluoropolymers possessing dual reactivity for thermal crosslinking and post-polymerization modification. **Chemical Communications**, v. 51, n. 44, p. 9220-9222, 2015a.

WU, J. et al. Chromogenic/Fluorogenic ensemble chemosensing systems. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p. 7893-7943, 2015b.

WUTS, P. G.; GREENE, T. W. The Role of Protective Groups in Organic Synthesis. **Greene's Protective Groups in Organic Synthesis**, 4ª Edição, p. 1-15, 2006a.

WUTS, P. G. et al. **Greene's protective groups in organic synthesis**. John Wiley & Sons, 2006b.

XU, J. et al. A novel "Turn-On" fluorescent probe for F<sup>-</sup> detection in aqueous solution and its application in live-cell imaging. **Analytica Chimica Acta**, v. 849, p. 36-42, 2014.

XU, Z. et al. Sensors for the optical detection of cyanide ion. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 127-137, 2010.

XUE, W. et al. Novel furo [2, 3-d] pyrimidine derivative as fluorescent chemosensor for HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. **Talanta**, v. 88, p. 734-738, 2012.

YANG, S.-T. et al. A fluorescence enhancement-based sensor for hydrogen sulfate ion. **Analyst**, v. 137, n. 7, p. 1553-1555, 2012a.

YANG, Y. et al. Luminescent chemodosimeters for bioimaging. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 1, p. 192-270, 2012b.

ZANG, L. et al. A phenolic Schiff base for highly selective sensing of fluoride and cyanide via different channels. **Tetrahedron**, v. 68, n. 2, p. 636-641, 2012.

ZELDER, F.; TIVANA, L. Corrin-based chemosensors for the ASSURED detection of endogenous cyanide. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 14-17, 2015.

ZHAN, C.-G.; DIXON, D. A. Hydration of the fluoride anion: structures and absolute hydration free energy from first-principles electronic structure calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 11, p. 2020-2029, 2004.

ZHANG, P. et al. A naphtholic Schiff base for highly selective sensing of cyanide via different channels in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 99, n. 3, p. 857-862, 2013.

ZHANG, Q. et al. A novel colorimetric and fluorescent sensor for cyanide anions detection based on triphenylamine and benzothiadiazole. **Tetrahedron**, 2016.

ZHANG, X.; SHIRAISHI, Y.; HIRAI, T. Unmodified fluorescein as a fluorescent chemosensor for fluoride ion detection. **Tetrahedron Letters**, v. 48, n. 50, p. 8803-8806, 2007.

ZHANG, Y. et al. Solvatochromic AIE luminogens as supersensitive water detectors in organic solvents and highly efficient cyanide chemosensors in water. **Chemical Science**, v. 5, n. 7, p. 2710-2716, 2014.

ZHENG, W. et al. Colorimetric fluorescent cyanide chemodosimeter based on triphenylimidazole derivative. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 124, p. 97-101, 2014.

ZHOU, Y.; ZHANG, J. F.; YOON, J. Fluorescence and colorimetric chemosensors for fluoride-ion detection. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 10, p. 5511-5571, 2014.

ZHU, M. et al. Visible near-infrared chemosensor for mercury ion. **Organic Letters**, v. 10, n. 7, p. 1481-1484, 2008.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2134-2146, 2008.

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

ZIMMERMANN-DIMER, L. M. et al. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes in trichloromethane and in trichloromethane–water biphasic system. **Tetrahedron**, v. 65, n. 21, p. 4239-4248, 2009b.

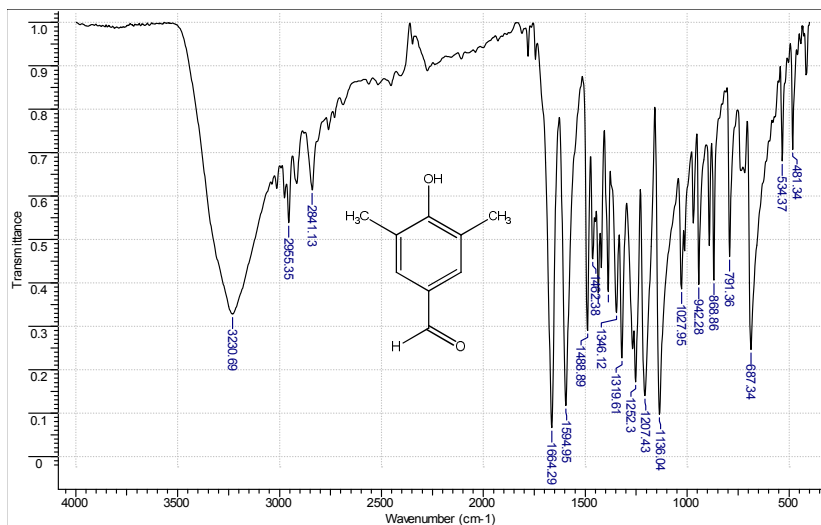




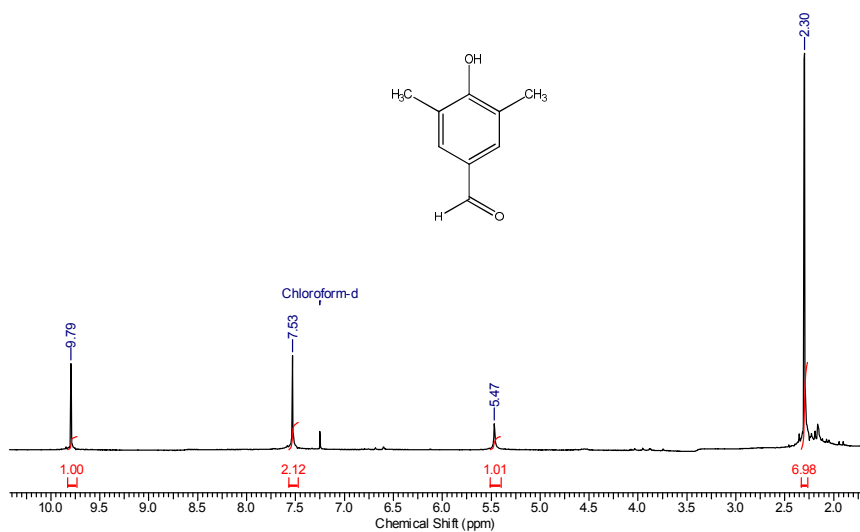
## APÊNDICE

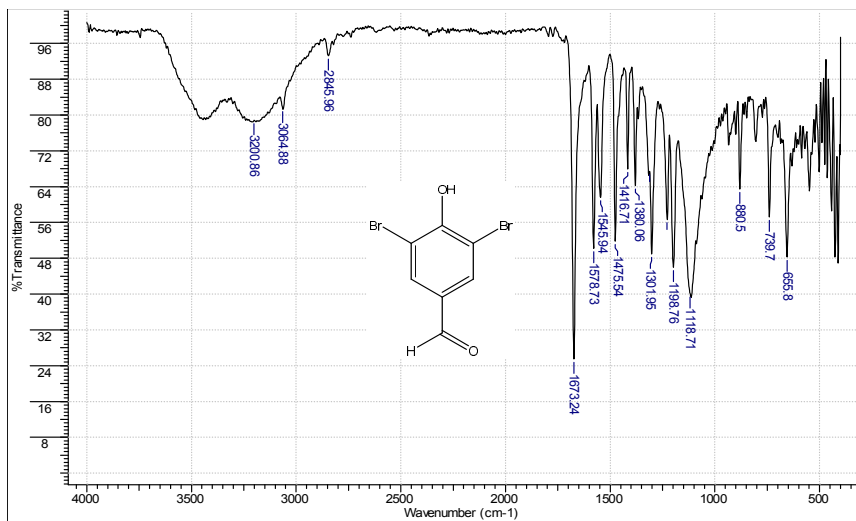
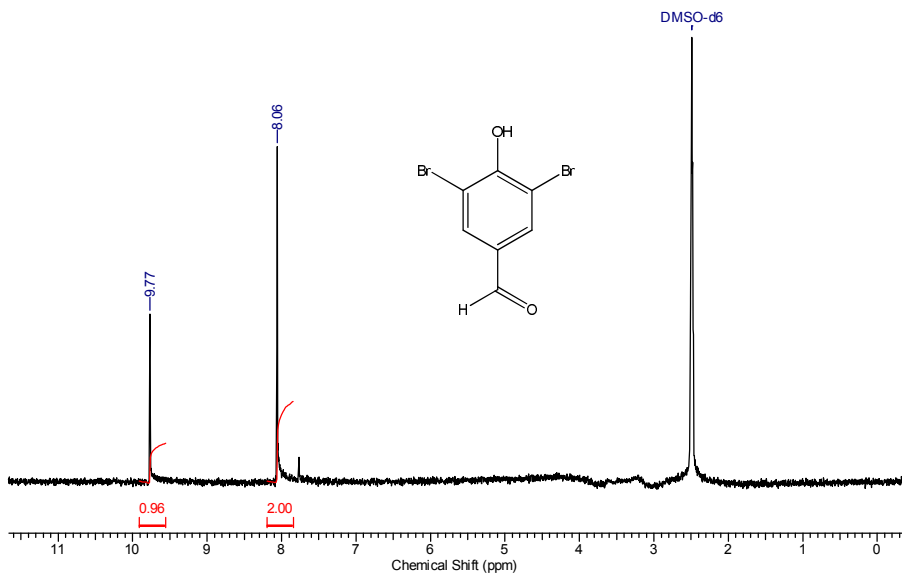
### APÊNDICE A – ESPECTROS DE IV, RMN DE $^1\text{H}$ E DE $^{13}\text{C}$ DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

**Figura A1** – Espectro no IV do composto **25**, em pastilha de KBr.

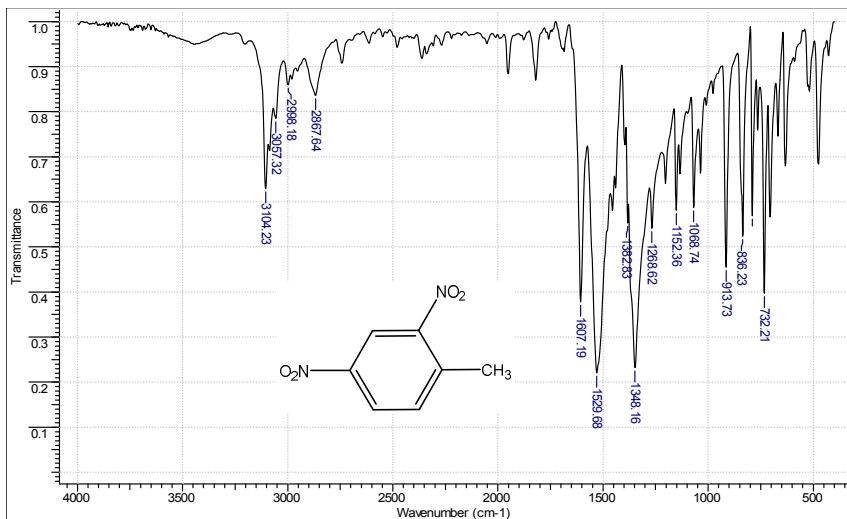


**Figura A2** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) do composto **25**.

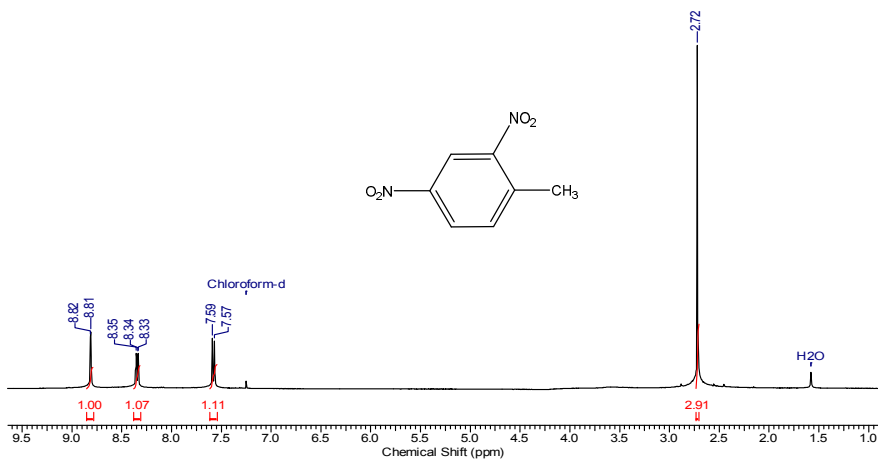


**Figura A3** – Espectro no IV do composto **26**, em pastilha de KBr.**Figura A4** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **26**.

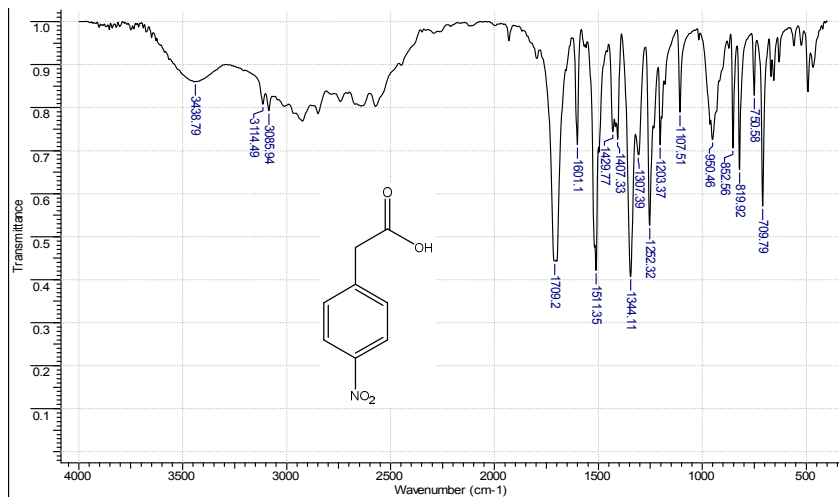
**Figura A5** – Espectro no IV do composto **27**, em pastilha de KBr.



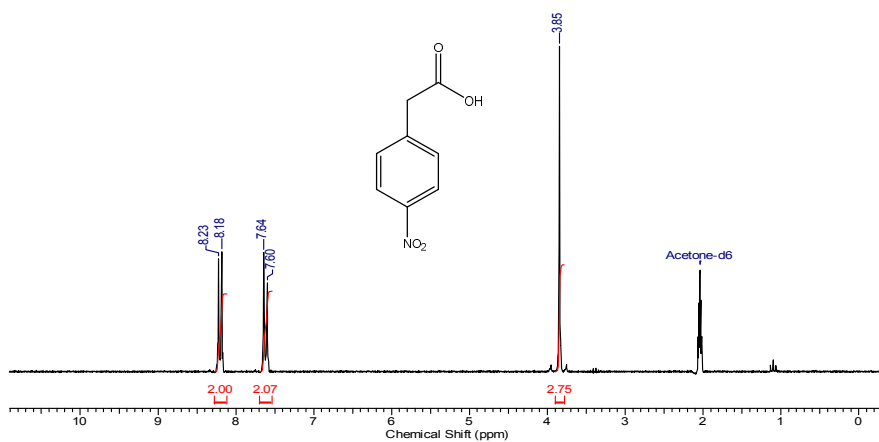
**Figura A6** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **27**.



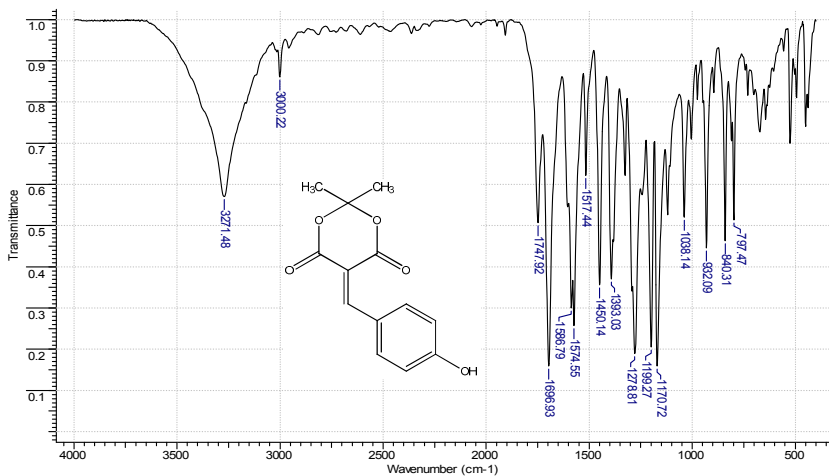
**Figura A7** – Espectro no IV do composto **28**, em pastilha de KBr.



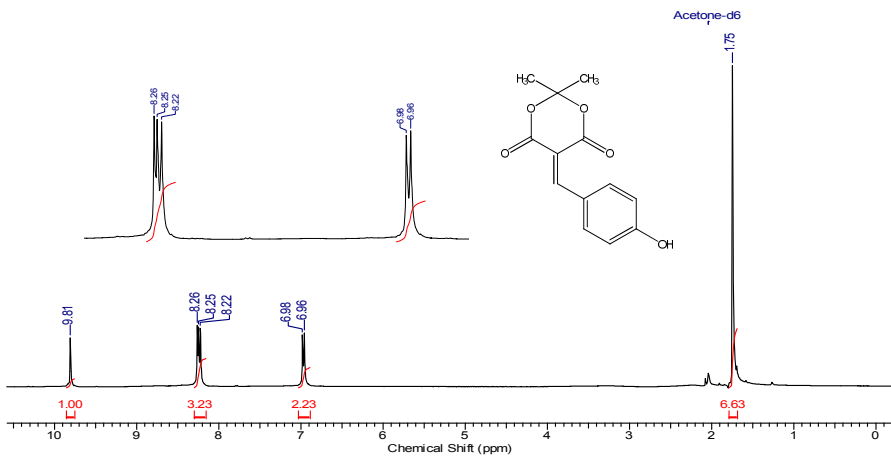
**Figura A8** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (acetona- $d_6$ , 400 MHz) do composto **28**.



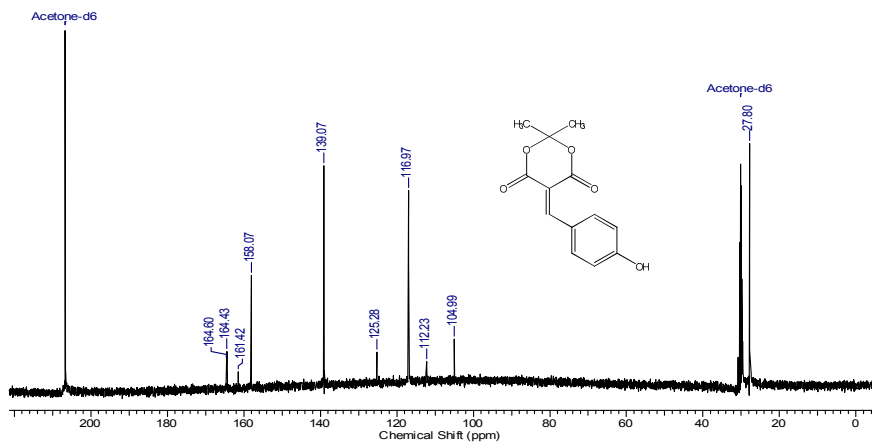
**Figura A9** – Espectro no IV do composto **1a**, em pastilha de KBr.



**Figura A10** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (acetona-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **1a**.



**Figura A11** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $\text{d}_6$ , 100 MHz) do composto **1a**.



**Figura A12** – Espectro de massas de alta resolução do composto **1a** utilizando fonte ESI $^{-}$ .

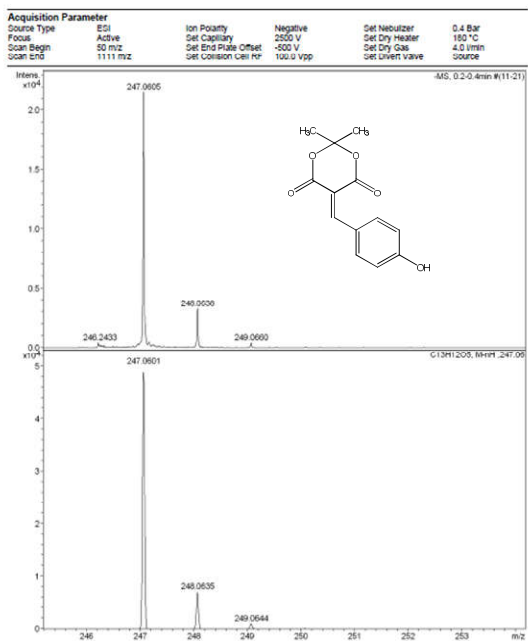


Figura A13 – Espectro no IV do composto **2a**, em pastilha de KBr.

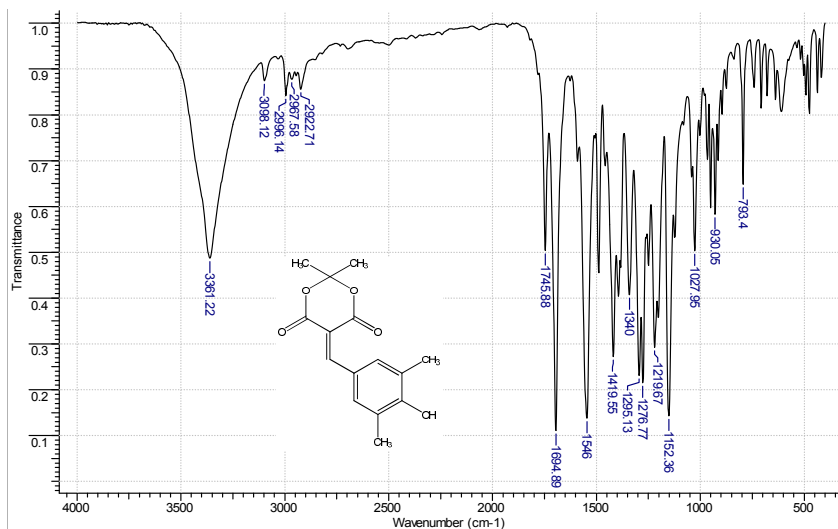
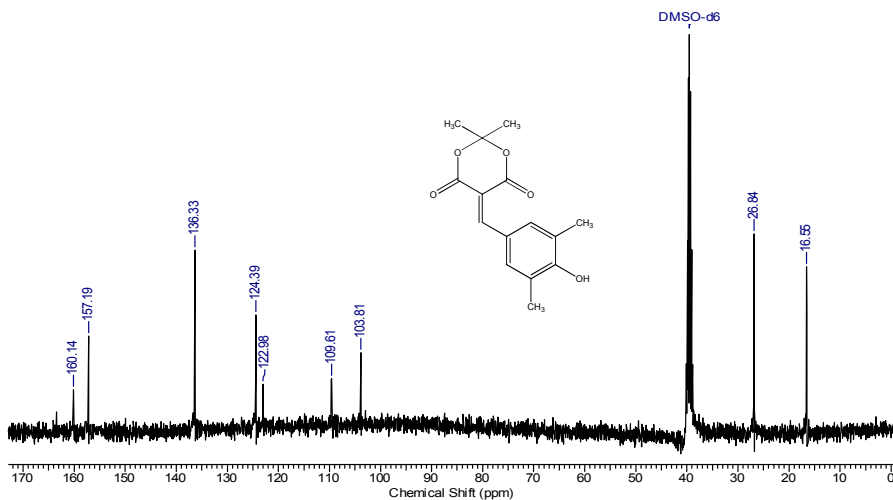
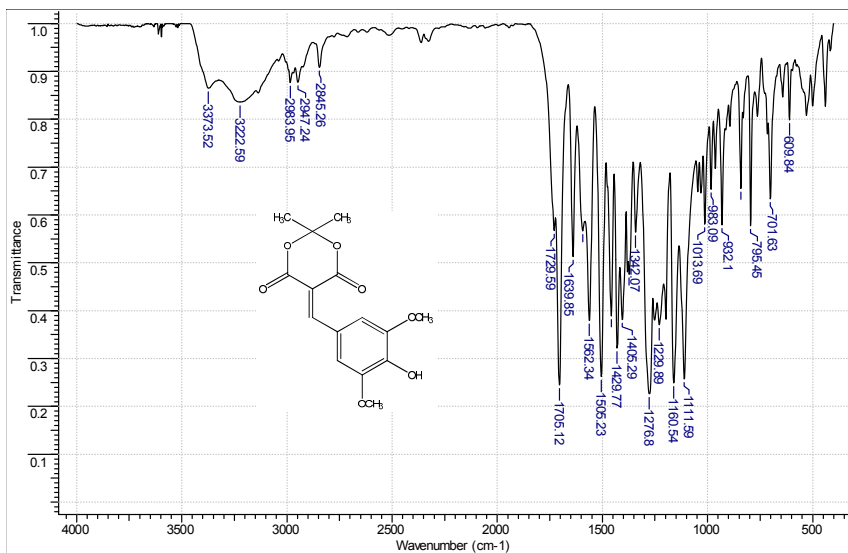


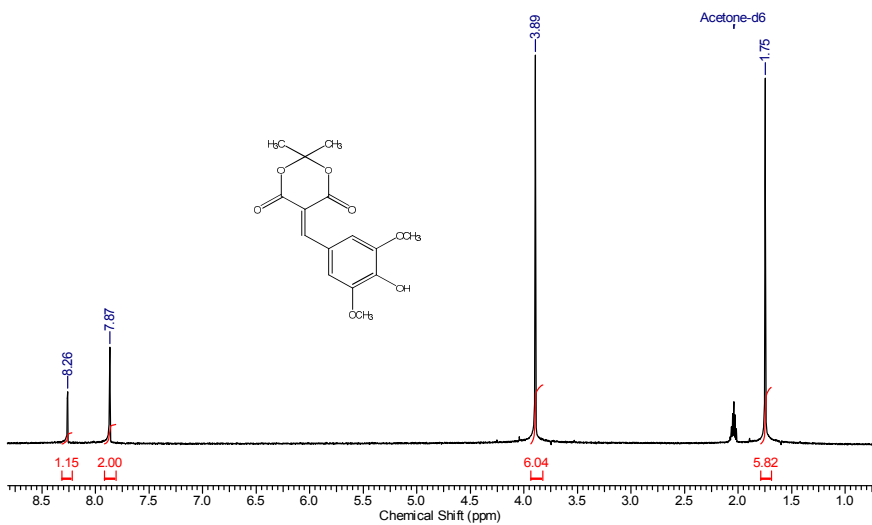
Figura A14 – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto **2a**.



**Figura A15** – Espectro no IV do composto **3a**, em pastilha de KBr.

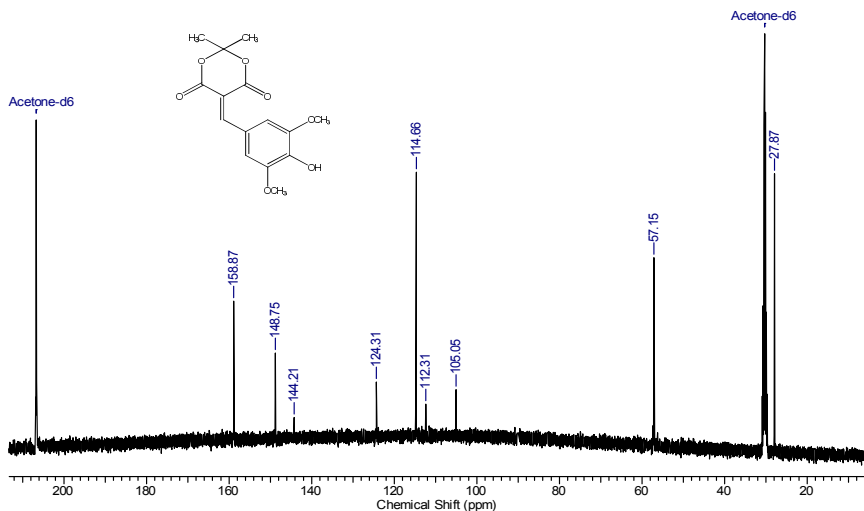


**Figura A16** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (acetona-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **3a**.

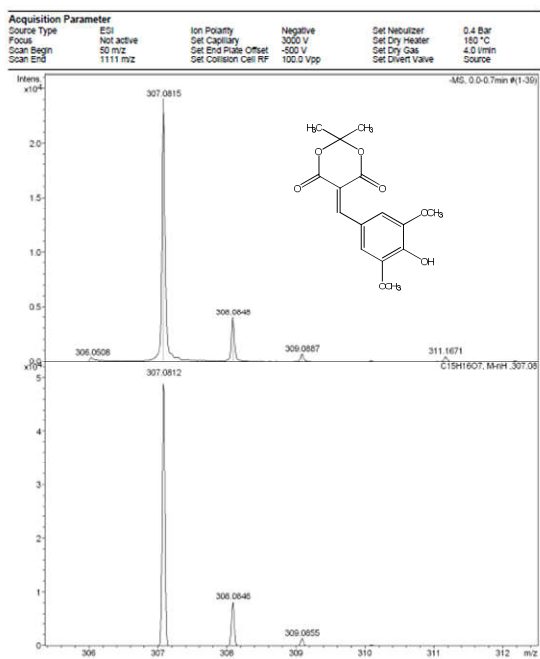




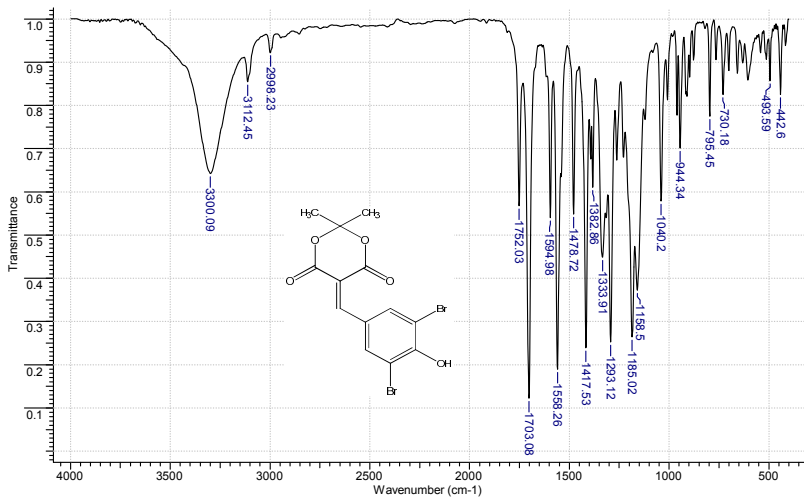
**Figura A17** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (acetona- $d_6$ , 100 MHz) do composto **3a**.



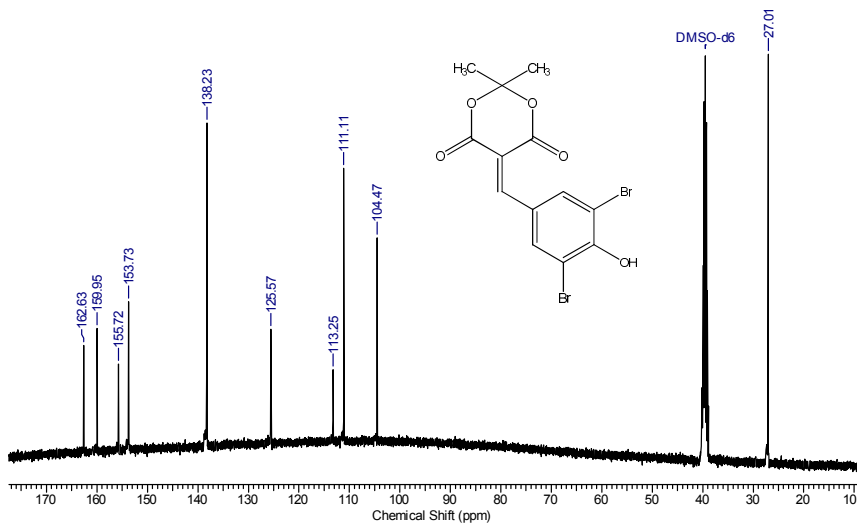
**Figura A18** – Espectro de massas de alta resolução do composto **3a** utilizando fonte ESI(-).



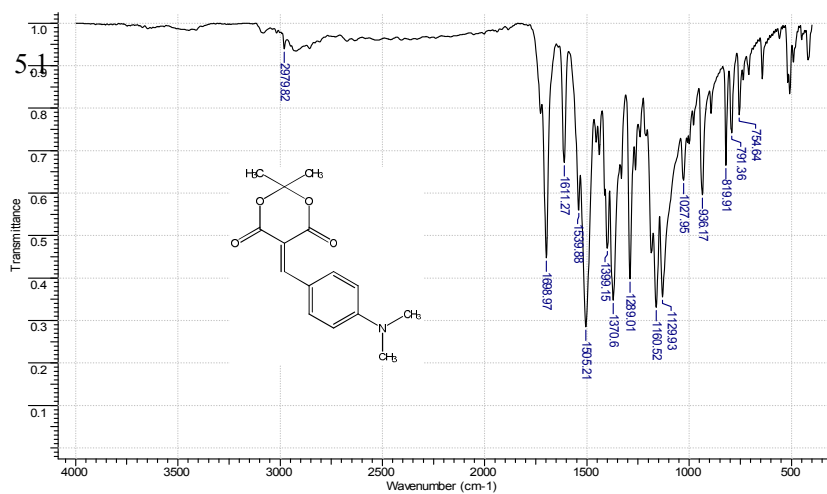
**Figura A19** – Espectro no IV do composto **4a**, em pastilha de KBr.



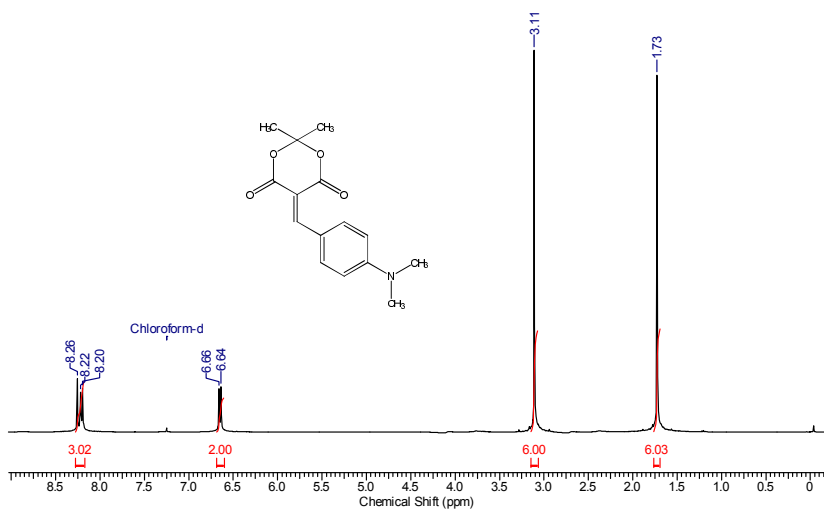
**Figura A20** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto **4a**.



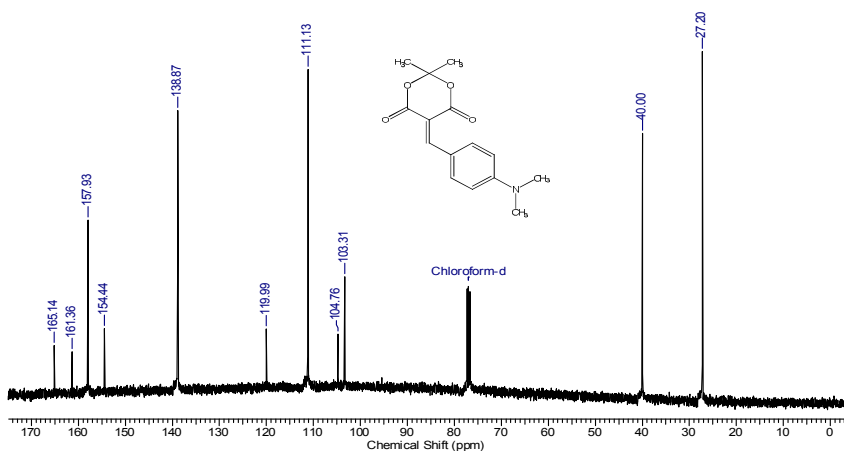
**Figura A21** – Espectro no IV do composto **5**, em pastilha de KBr.



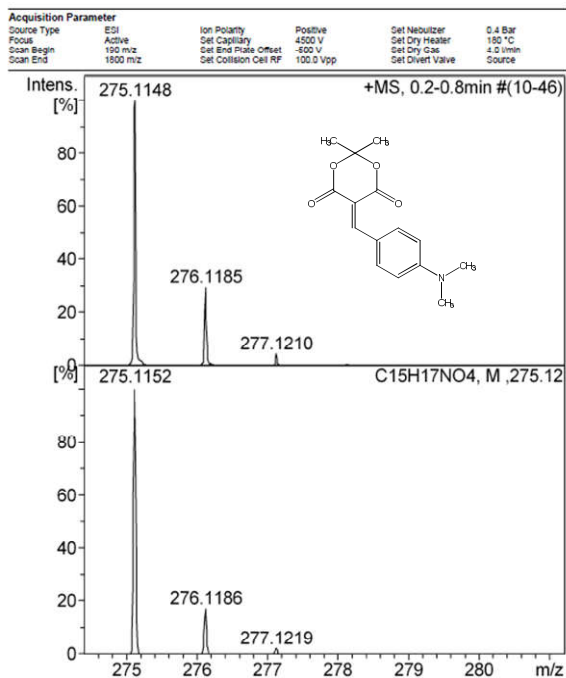
**Figura A22** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) do composto **5**.



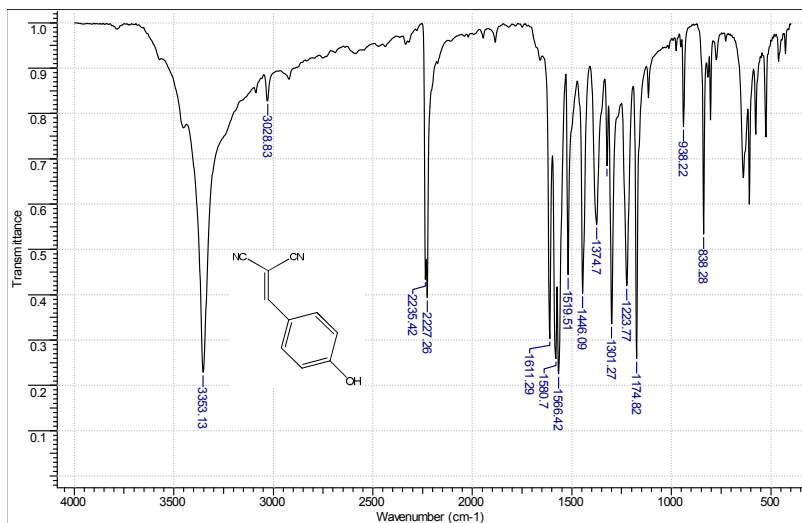
**Figura A23** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto 5.



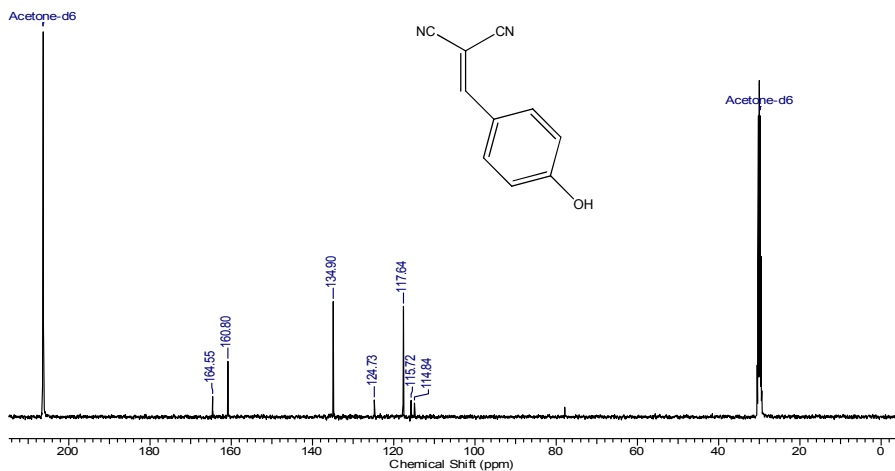
**Figura A24** – Espectro de massas de alta resolução do composto 5 utilizando fonte ESI $^{+}$ .



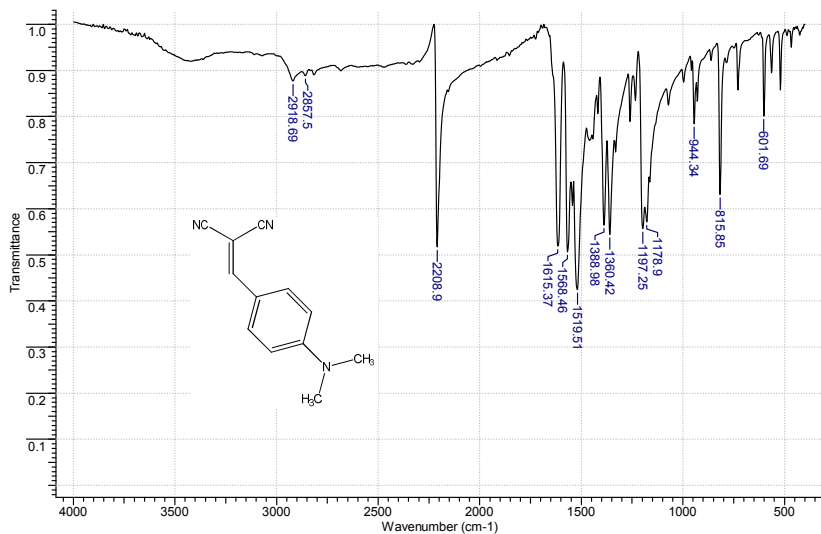
**Figura A25** – Espectro no IV do composto **6a**, em pastilha de KBr.



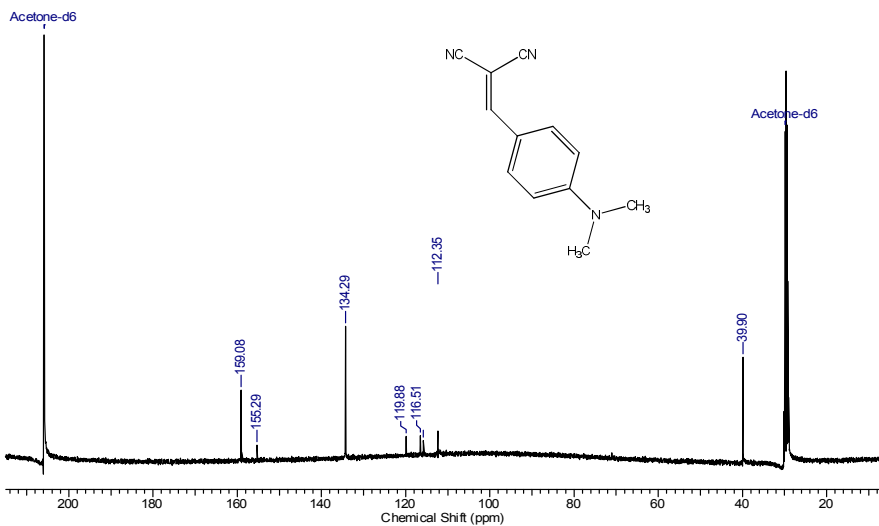
**Figura A26** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (acetona-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto **6a**.



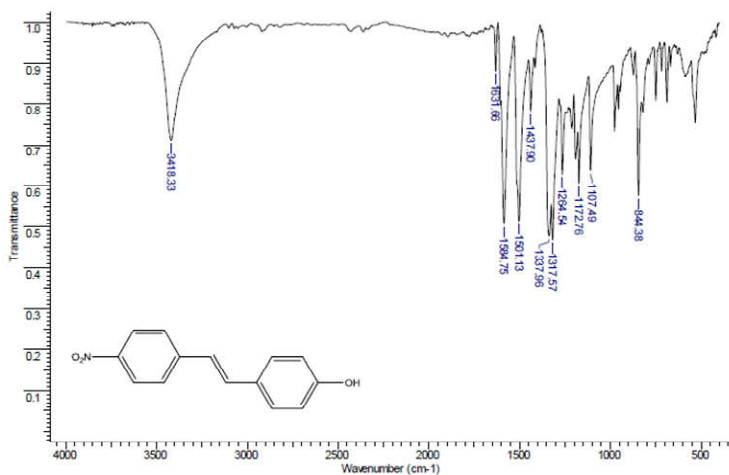
**Figura A27** – Espectro no IV do composto **7**, em pastilha de KBr.



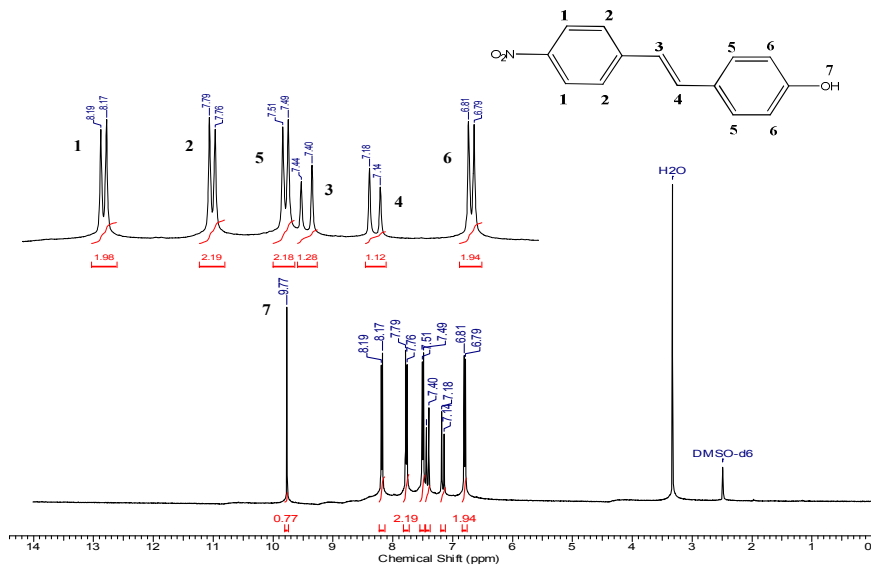
**Figura A28** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (acetona-d<sub>6</sub>, 100 MHz) do composto **7**.



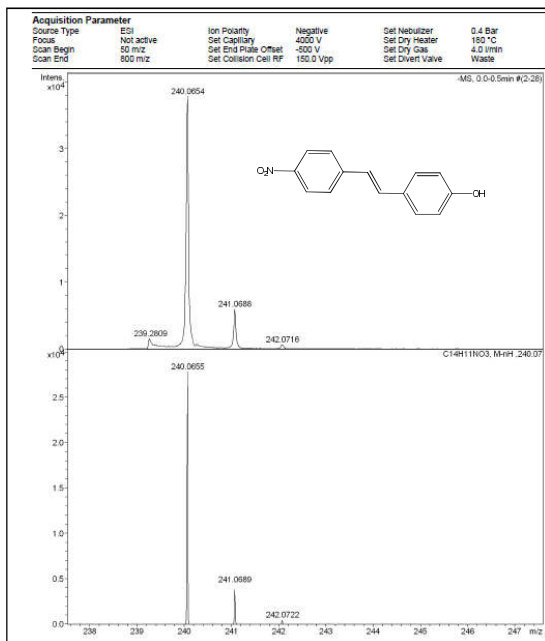
**Figura A29** – Espectro no IV do composto **8a**, em pastilha de KBr.



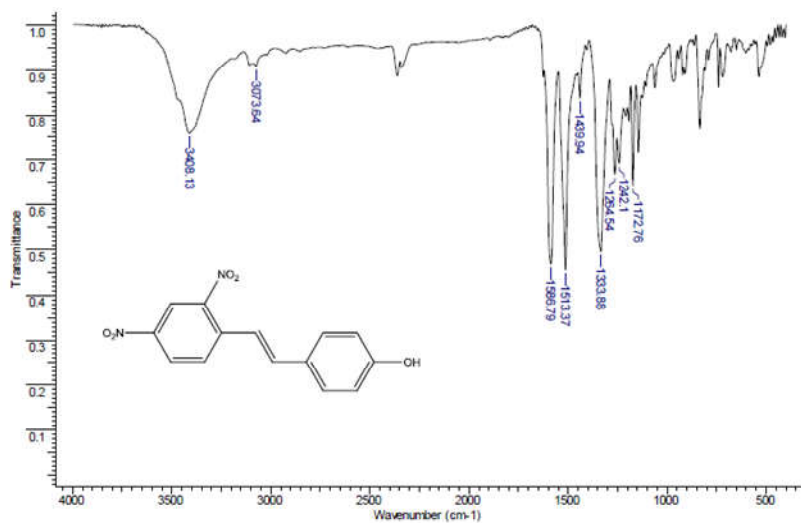
**Figura A30** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) do composto **8a**.



**Figura A31** – Espectro de massas de alta resolução do composto **8a** utilizando fonte ESI(−).

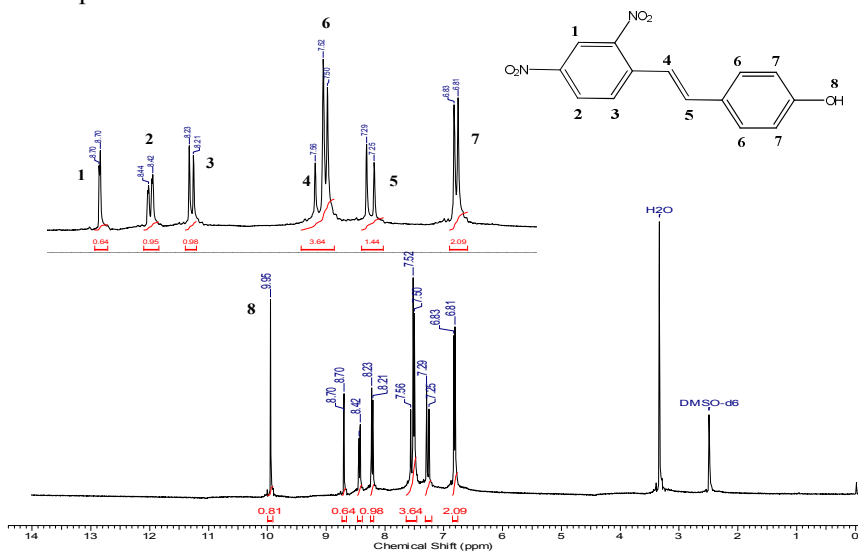


**Figura A32** – Espectro no IV do composto **9a**, em pastilha de KBr.

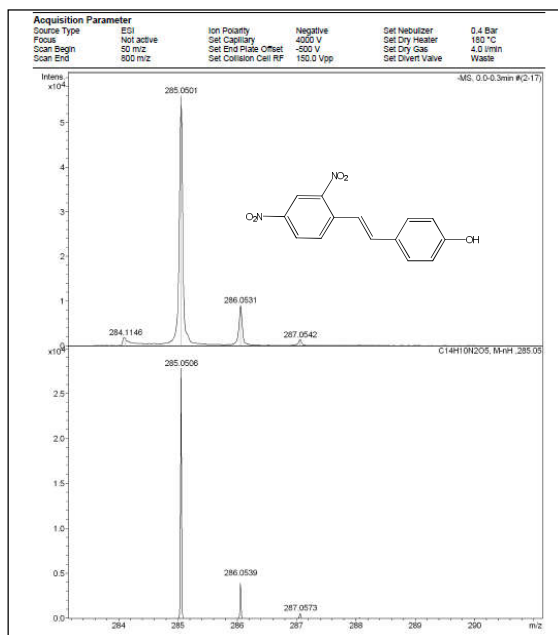




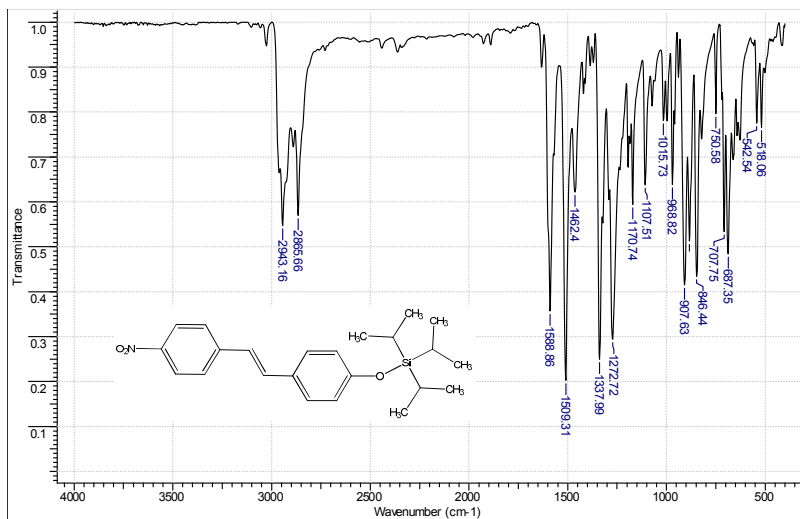
**Figura A33** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) do composto **9a**.



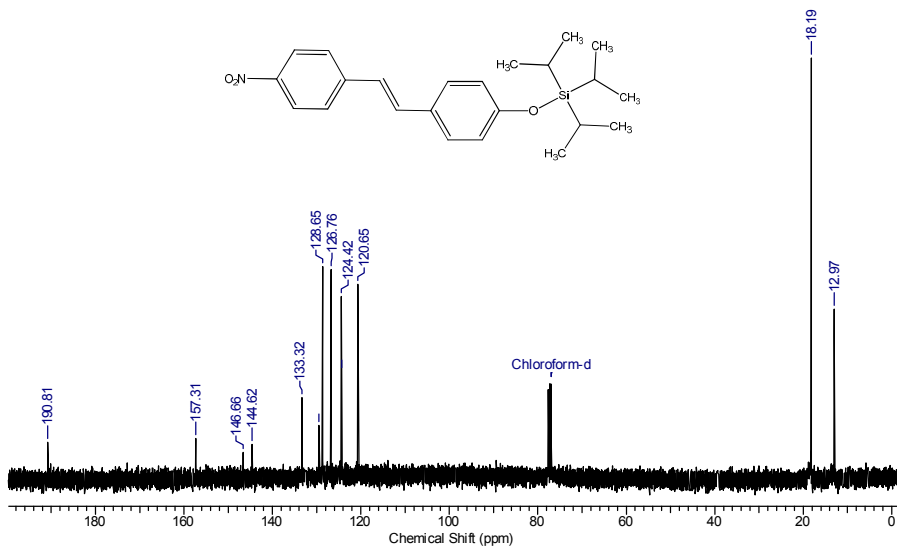
**Figura A34** – Espectro de massas de alta resolução do composto **9a** utilizando fonte ESI(-).



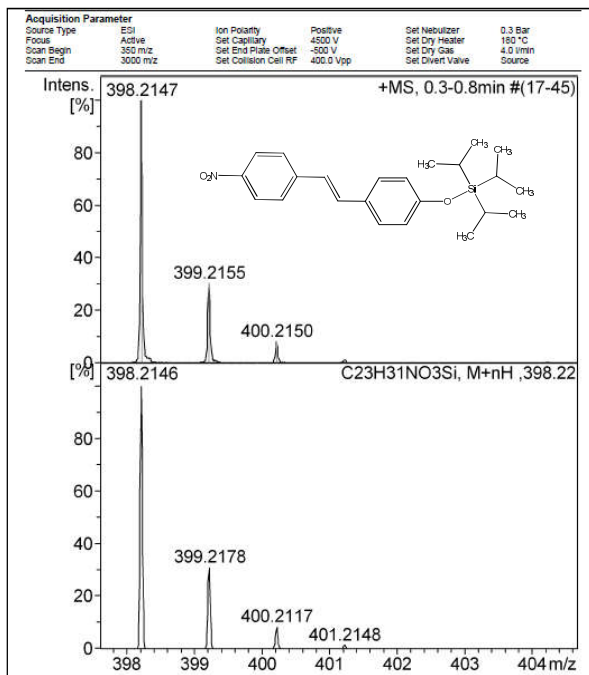
**Figura A35** – Espectro no IV do composto **10**, em pastilha de KBr.



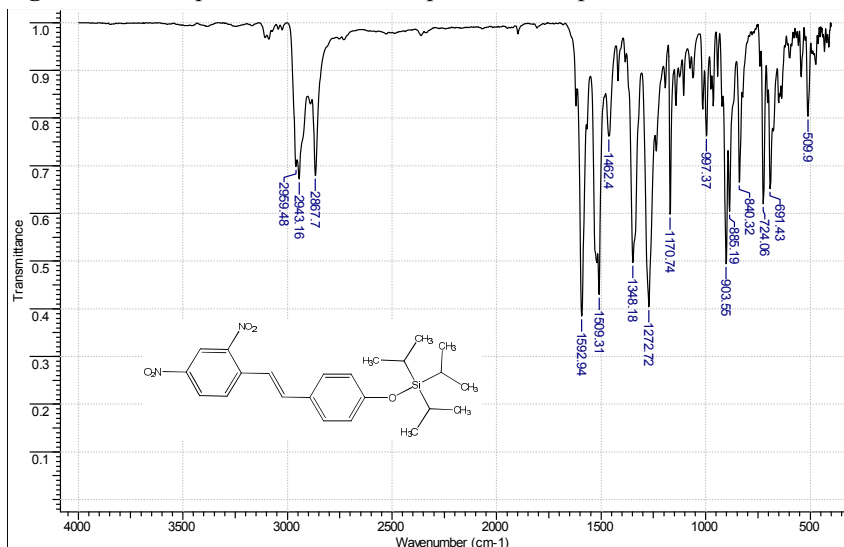
**Figura A36** – Espectro de RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) do composto **10**.



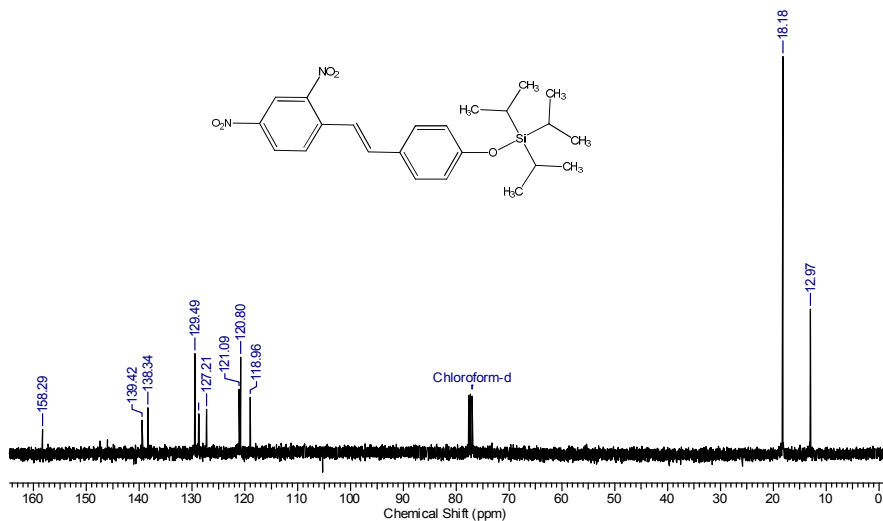
**Figura A37** – Espectro de massas de alta resolução do composto **10** utilizando fonte ESI(+).



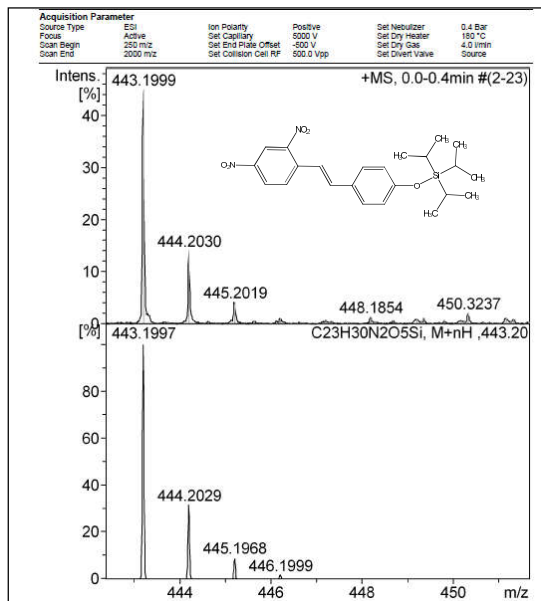
**Figura A38** – Espectro no IV do composto **11**, em pastilha de KBr.



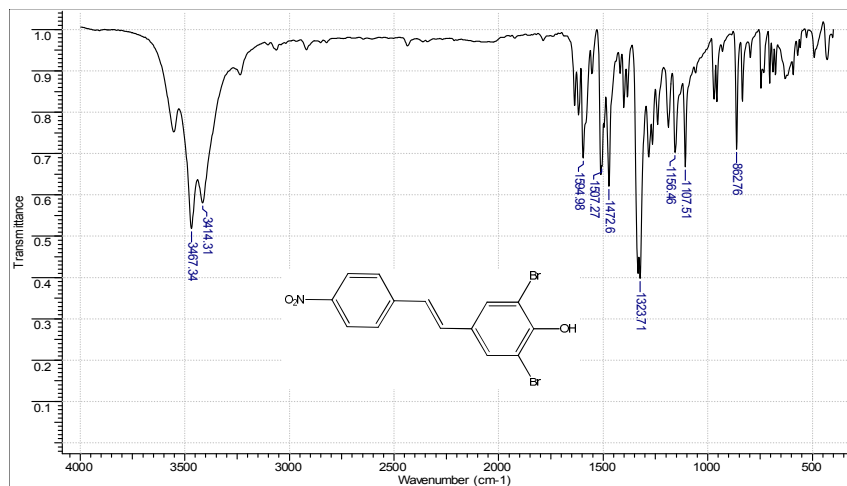
**Figura A39** – Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) do composto **11**.



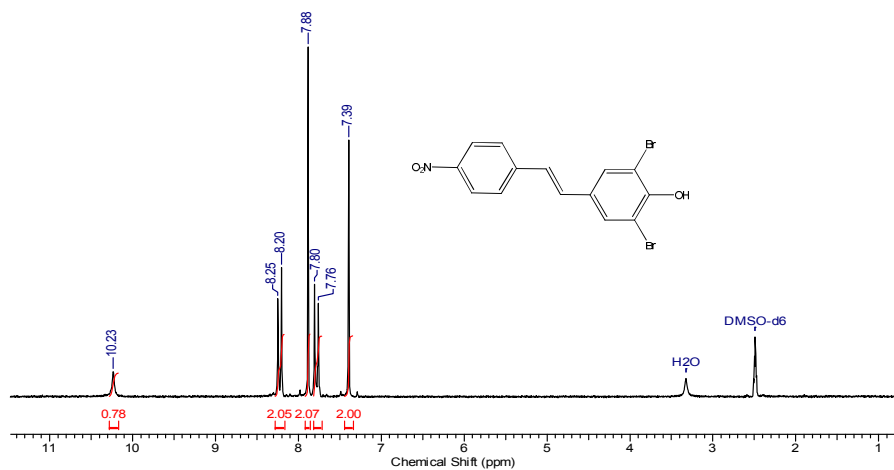
**Figura A40** – Espectro de massas de alta resolução do composto **11** utilizando fonte  $\text{ESI}^+$ .

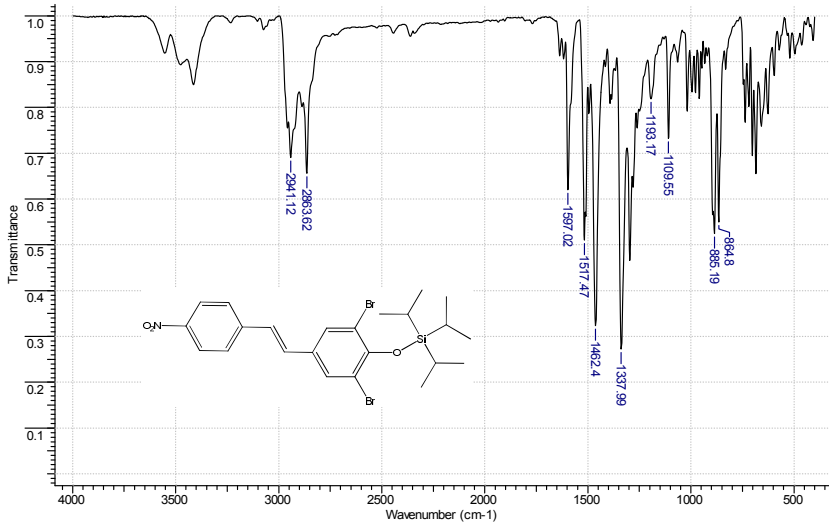


**Figura A41** – Espectro no IV do composto **29a**, em pastilha de KBr.



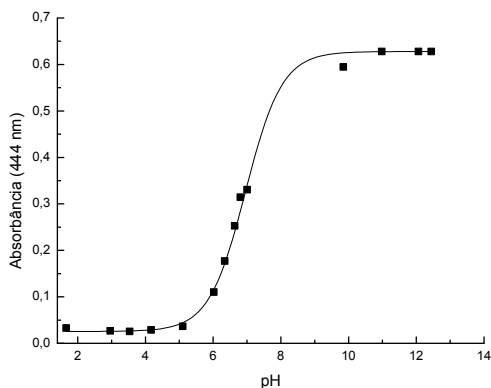
**Figura A42** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) do composto **29a**.



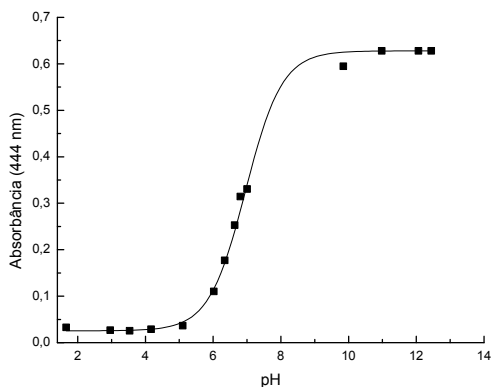
**Figura A43** – Espectro no IV do composto **12**, em pastilha de KBr.

## APÊNDICE B – ESTUDOS DE $pK_a$ DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

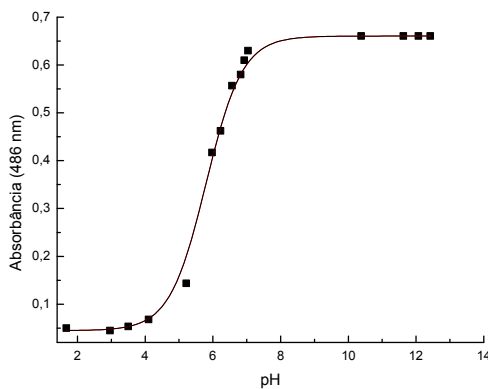
**Figura B1** – Valores de absorvância para **1a** em 444 nm como uma função do pH. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $6,95 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9964$ ).



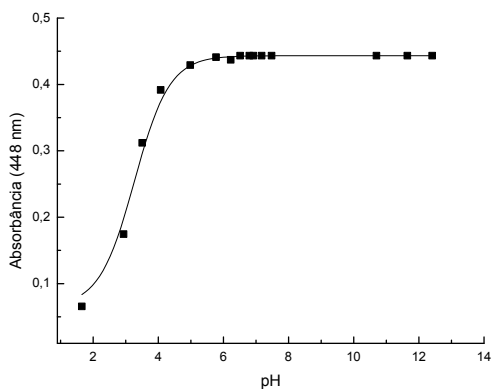
**Figura B2** – Valores de absorvância para **2a** em 460 nm como uma função do pH. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $7,52 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9994$ ).



**Figura B3** – Valores de absorvância para **3a** em 486 nm como uma função do pH. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $5,79 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9939$ ).

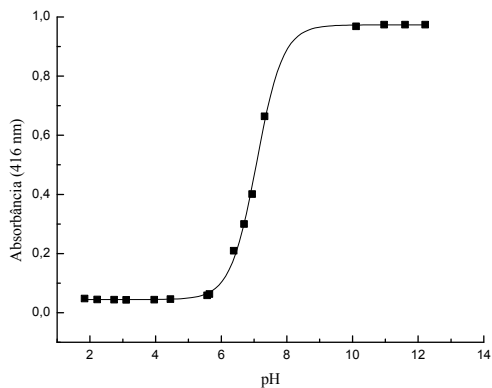


**Figura B4** – Valores de absorvância para **4a** em 448 nm como uma função do pH. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $3,27 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9901$ ).

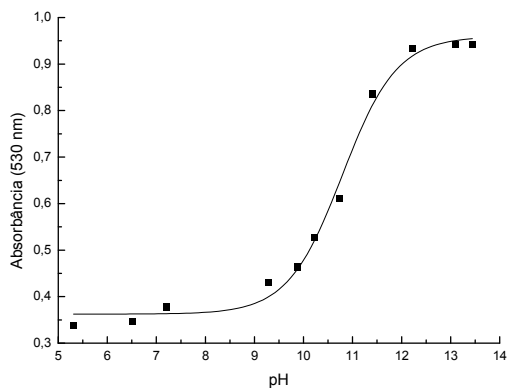




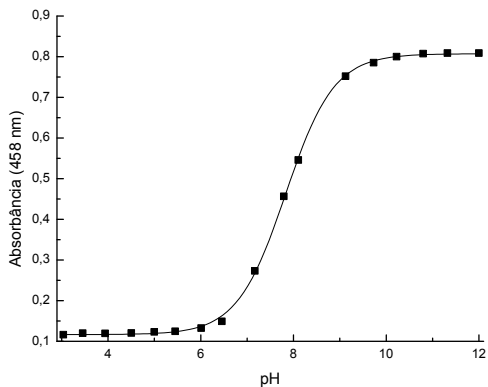
**Figura B5** – Valores de absorvância para **6a** em 416 nm como uma função do pH. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $7,08 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9989$ ).



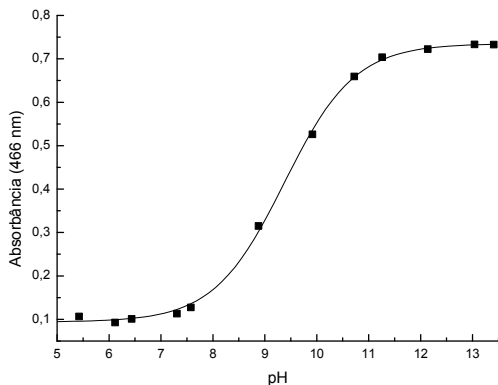
**Figura B6** – Valores de absorvância para **8a** em 530 nm como uma função do pH em água. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $10,79 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9903$ ).



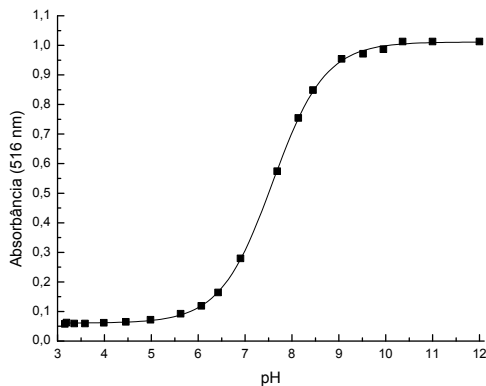
**Figura B7** – Valores de absorvância para **8a** em 458 nm como uma função do pH em sistema aquoso micelar de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $7,83 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9997$ ).



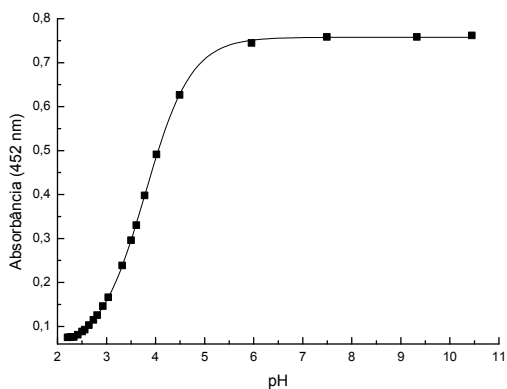
**Figura B8** – Valores de absorvância para **9a** em 466 nm como uma função do pH em água. Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoidal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $9,38 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9991$ ).



**Figura B9** – Valores de absorvância para **9a** em 516 nm como uma função do pH em sistema aquoso micelar de CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoideal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $7,59 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9998$ ).

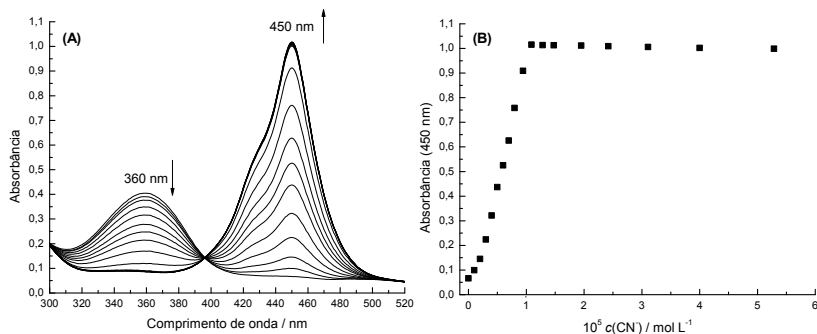


**Figura B10** – Valores de absorvância para **29a** em 452 nm como uma função do pH em sistema aquoso micelar de CTAB ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). Os dados foram ajustados utilizando uma equação sigmoideal para estimar o valor de  $pK_a$  de  $3,79 \pm 0,005$  ( $r^2 = 0,9998$ ).

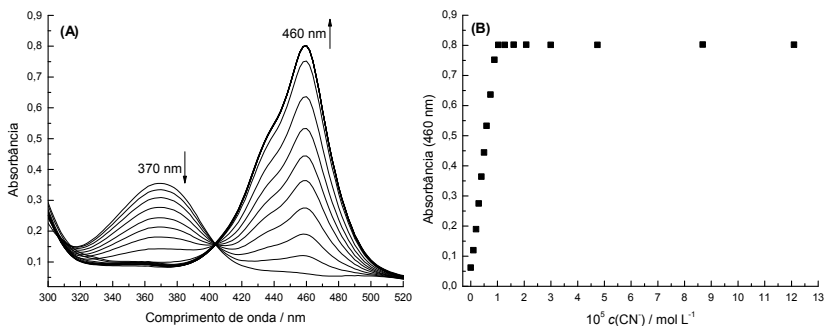


## APÊNDICE C – TITULAÇÃO DOS COMPOSTOS

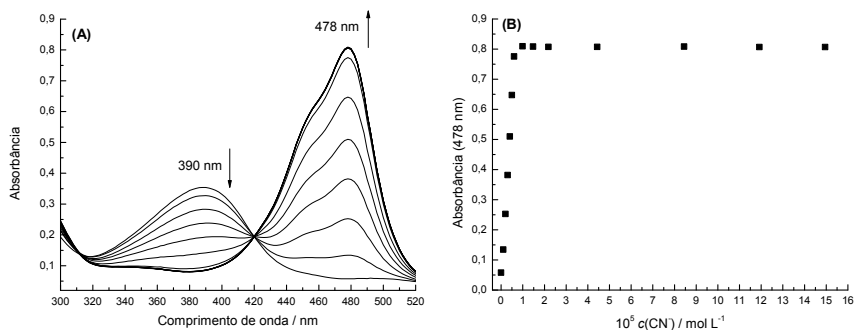
**Figura C1** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **1a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorvância em 450 nm de **1a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



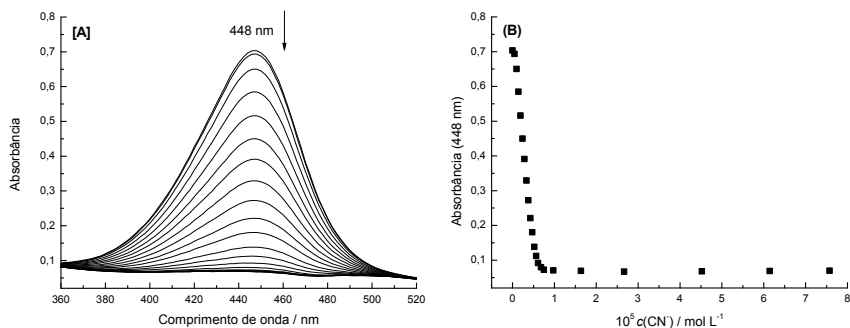
**Figura C2** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **2a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorvância em 460 nm de **2a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



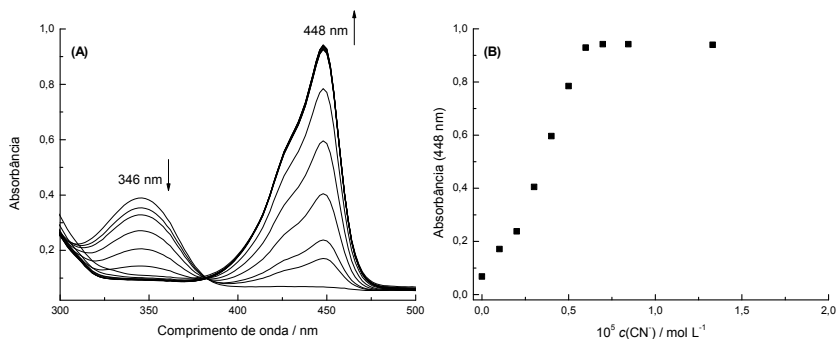
**Figura C3** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **3a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorbância em 478 nm de **3a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



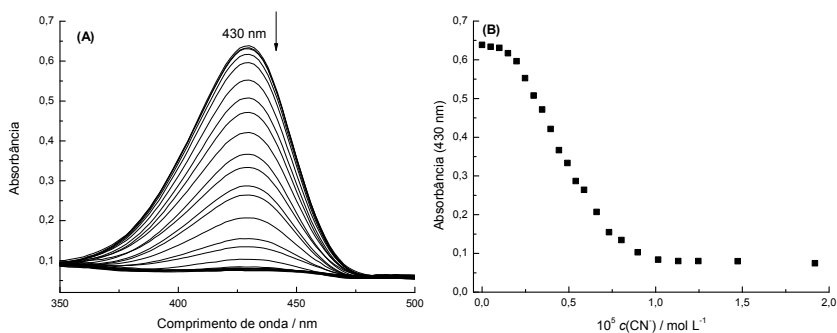
**Figura C4** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **5** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorbância em 448 nm de **5** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



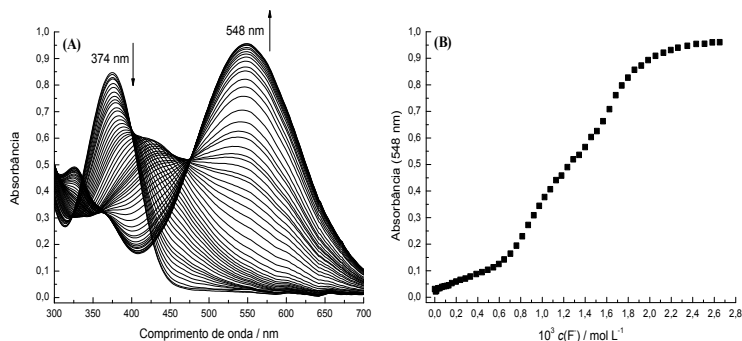
**Figura C5 – (A)** Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **6a** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. **(B)** Curva de variação da absorbância em 448 nm de **6a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



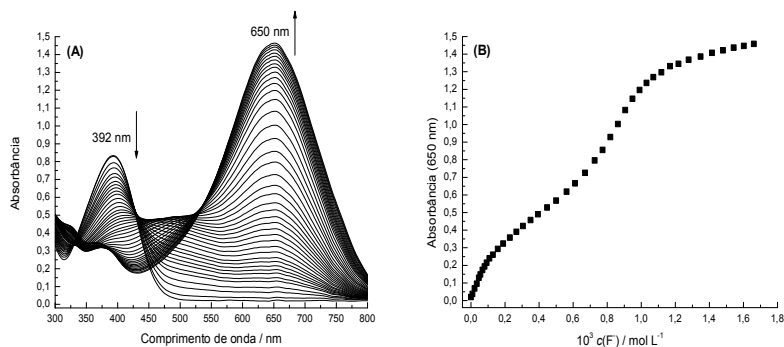
**Figura C6 – (A)** Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **7** ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. **(B)** Curva de variação da absorbância em 430 nm de **7** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



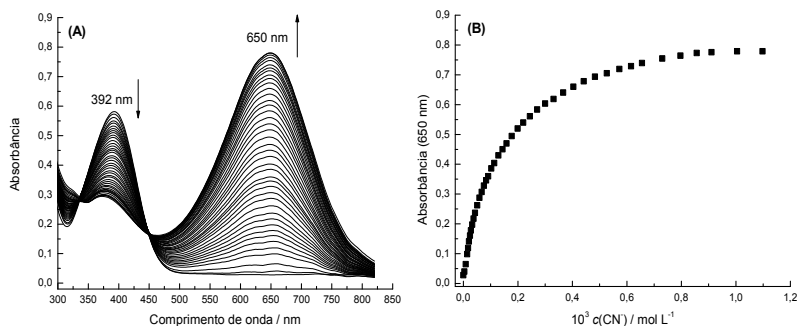
**Figura C7** – (A) Influência da adição de quantidades de  $F^-$  sobre o espectro de UV-vis para **8a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorbância em 548 nm de **8a** com a adição de quantidades crescentes de  $F^-$ .



**Figura C8** – (A) Influência da adição de quantidades de  $F^-$  sobre o espectro de UV-vis para **9a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorbância em 650 nm de **9a** com a adição de quantidades crescentes de  $F^-$ .



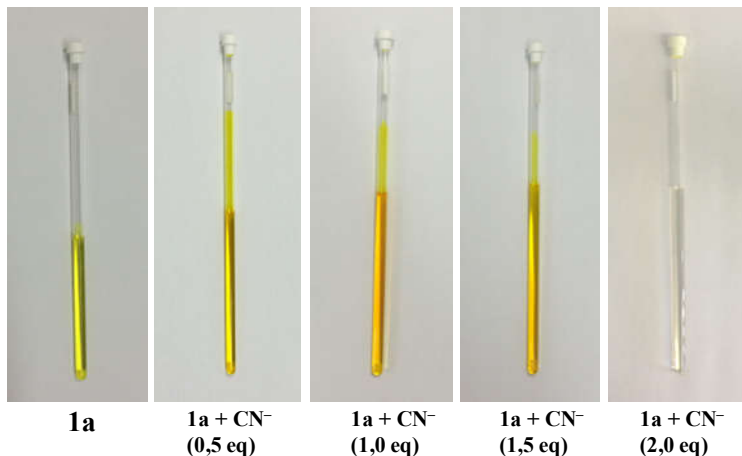
**Figura C9** – (A) Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **9a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em acetonitrila. (B) Curva de variação da absorvância em 650 nm de **9a** com a adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



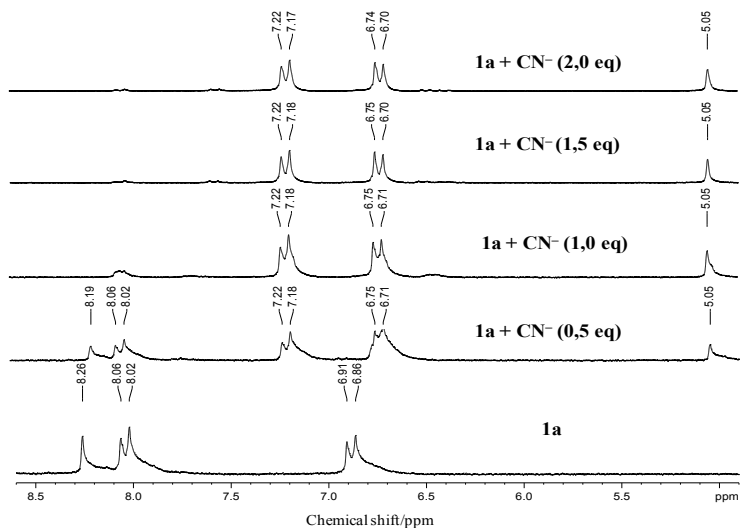


## APÊNDICE D – ESTUDOS COMPLEMENTARES REALIZADOS COM OS COMPOSTOS ESTUDADOS

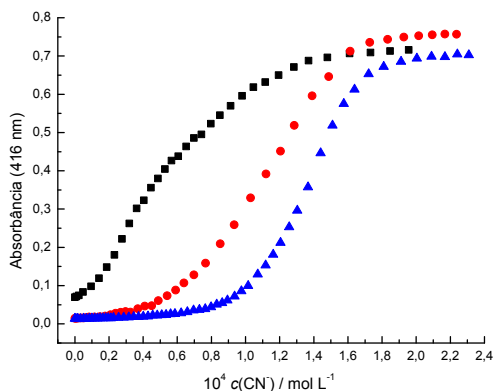
**Figura D1** – Soluções de **1a** em  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{D}_2\text{O}$  (1:1, v/v), na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



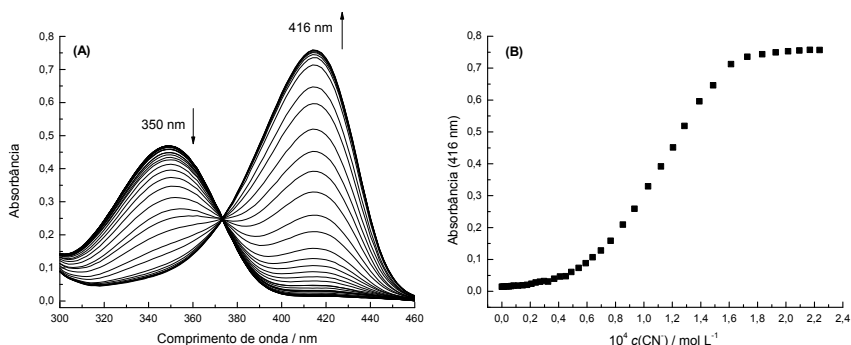
**Figura D2** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CD}_3\text{CN}:\text{D}_2\text{O}$  (1:1, v/v), para **1a**, na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



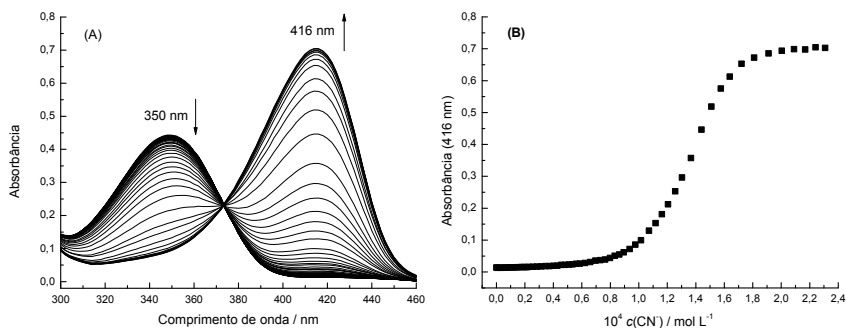
**Figura D3** – Curvas de titulação para **6a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) com  $\text{CN}^-$  em água, na ausência ( $\blacksquare$ ) e na presença de solução tampão de acetato nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\bullet$ ) e  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ ). Todos os experimentos foram realizados em  $\text{pH}=5,0$ .



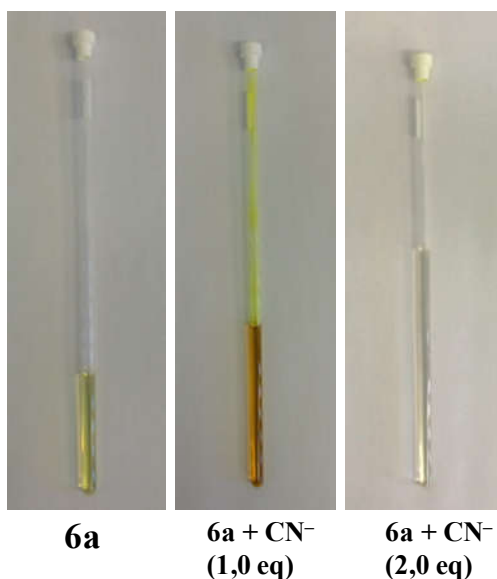
**Figura D4** – (A) Influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **6a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com solução tampão de acetato ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH } 5,0$ ). (B) Curva mostrando a variação da absorvância em 416 nm para **6a** com a adição de quantidades de  $\text{CN}^-$ .



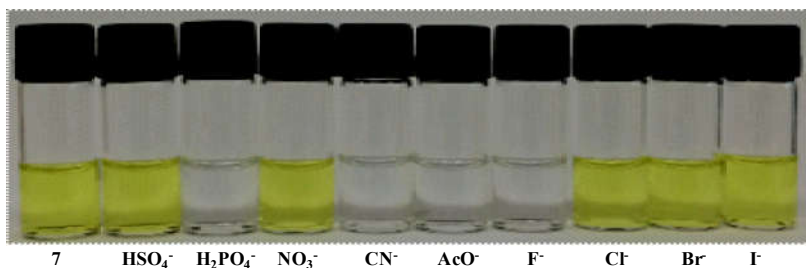
**Figura D5** – (A) Influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **6a** ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água com solução tampão de acetato ( $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,0). (B) Curva mostrando a variação da absorbância em 416 nm para **6a** com a adição de quantidades de  $\text{CN}^-$ .



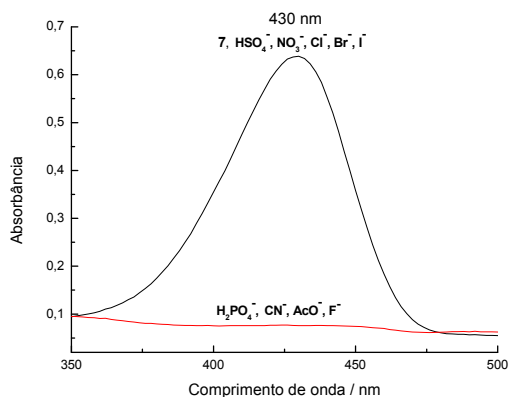
**Figura D6** – Soluções de **6a** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



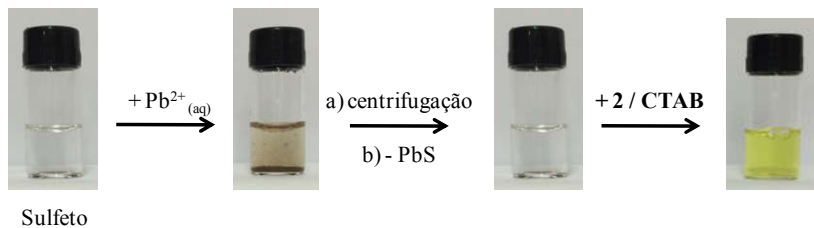
**Figura D7** – Soluções de **7** em acetonitrila pura na ausência e na presença de ânions. A concentração de **7** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e a concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



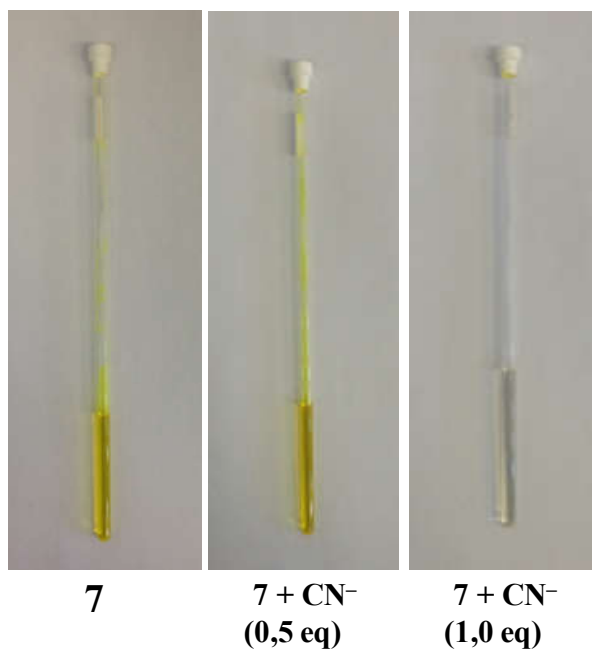
**Figura D8** – Espectros de UV-vis para as soluções de **7** em acetonitrila pura na ausência e na presença de ânions. A concentração de **7** foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A concentração de CTAB foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto a concentração de cada ânion foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



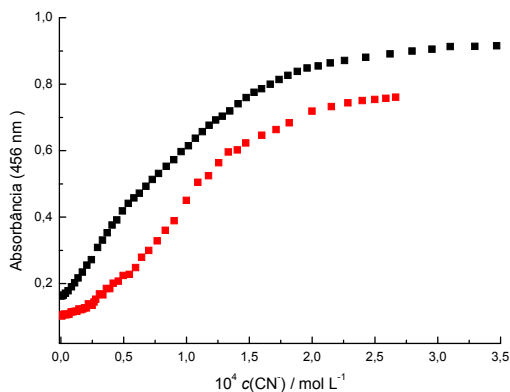
**Figura D9** – Experimento realizado com a adição de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) ao sulfeto ( $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água antes da adição de **7** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), seguido da centrifugação da amostra e futura adição de **7** e CTAB. A concentração de sulfeto foi de  $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .



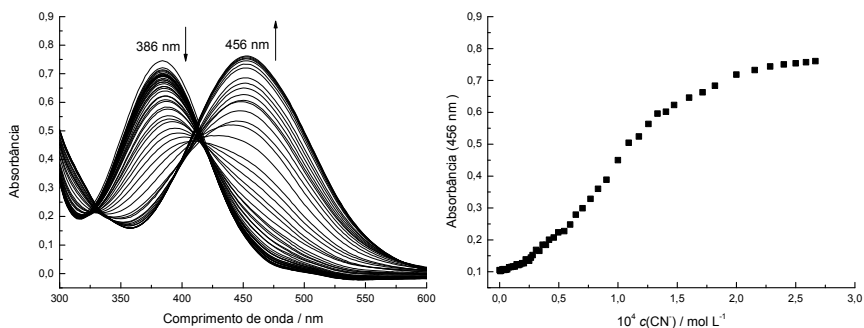
**Figura D10** – Soluções de **7** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ .



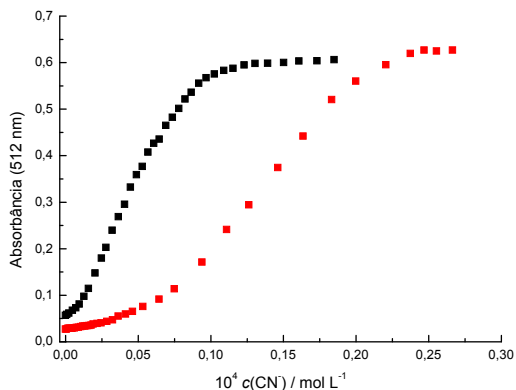
**Figura D11** – Curvas de titulação para **8a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) com  $\text{CN}^-$  em água/CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência (■) e na presença de solução tampão de acetato na concentração de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (■). Todos os experimentos foram realizados em  $\text{pH}=5,5$ .



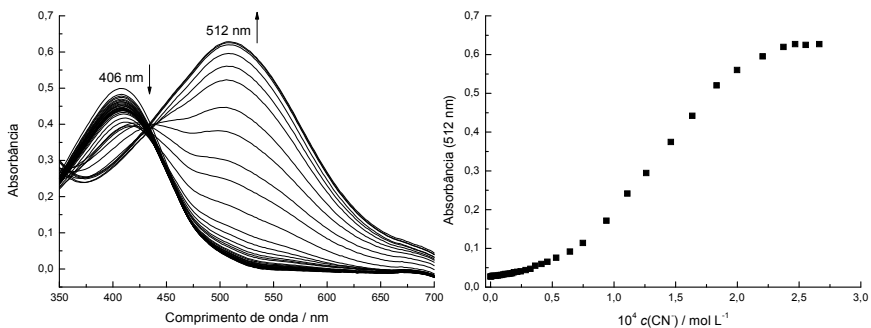
**Figura D12** – Influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **8a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água/CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) com solução tampão de acetato ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} 5,5$ ). **(B)** Curva mostrando a variação da absorvância em 456 nm para **8a** com a adição de quantidades de  $\text{CN}^-$ .



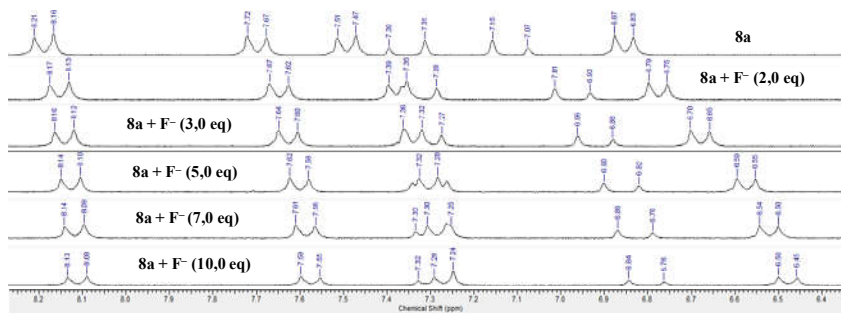
**Figura D13** – Curvas de titulação para **9a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) com  $\text{CN}^-$  em água/CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) na ausência (■) e na presença de solução tampão de acetato na concentração de  $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (■). Todos os experimentos foram realizados em  $\text{pH}=5,5$ .



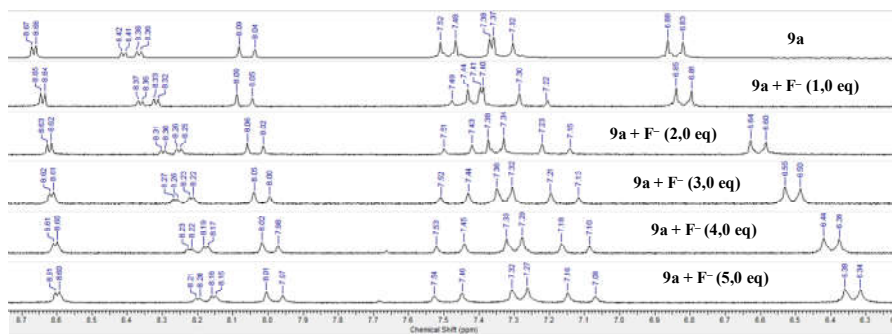
**Figura D14** – Influência da adição de quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis para **9a** ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água/CTAB ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) com solução tampão de acetato ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{pH } 5,5$ ). **(B)** Curva mostrando a variação da absorvância em 456 nm para **9a** com a adição de quantidades de  $\text{CN}^-$ .



**Figura D15** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para **8a**, realizados em  $\text{CD}_3\text{CN}$  na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ .

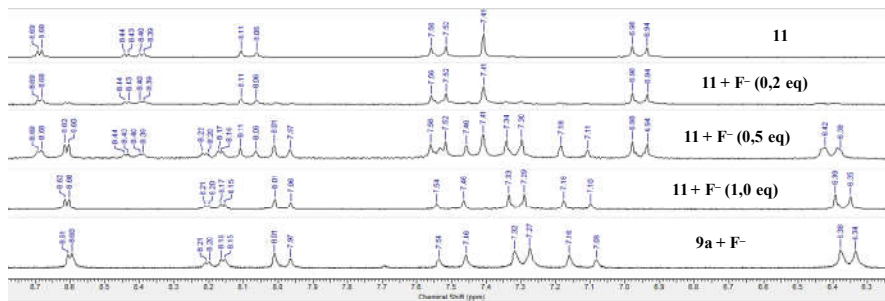


**Figura D16** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) para **9a**, realizados em  $\text{CD}_3\text{CN}$  na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ .

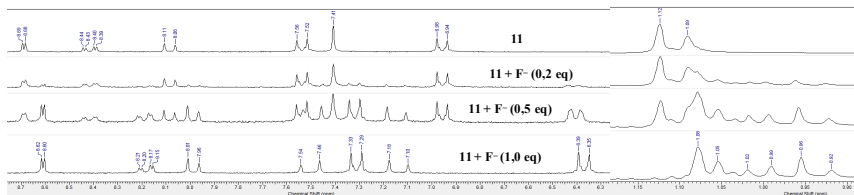




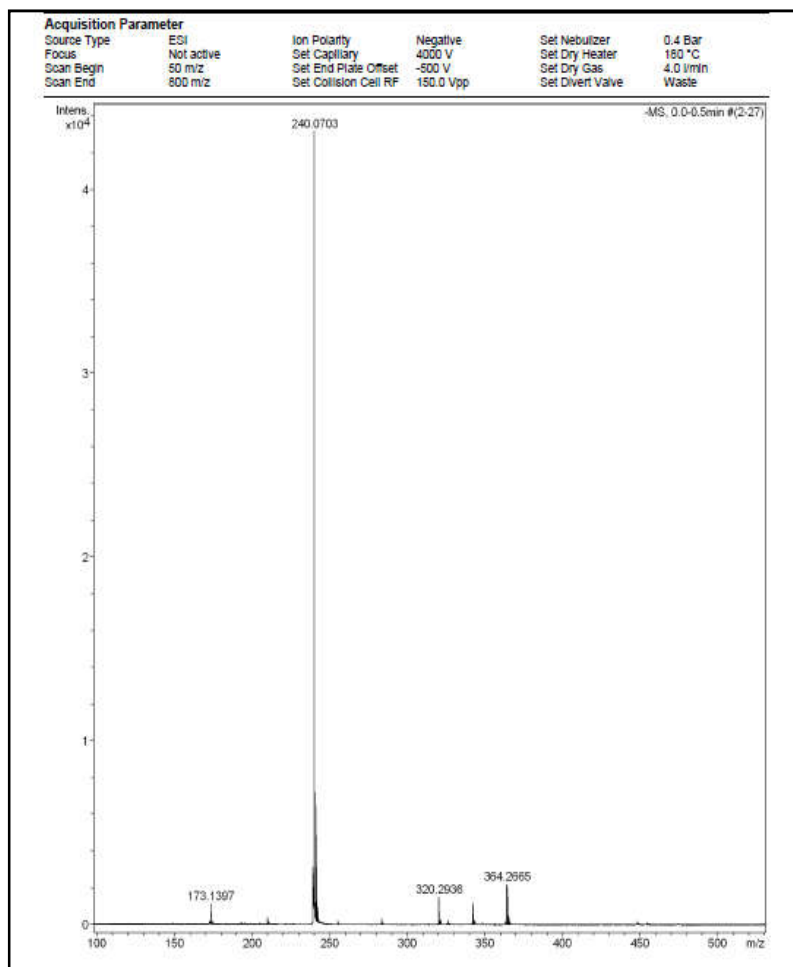
**Figura D17** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  parcial (200 MHz) para o composto **11** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ . Os dados são comparados com o espectro de **9a** na presença de  $\text{F}^-$ .



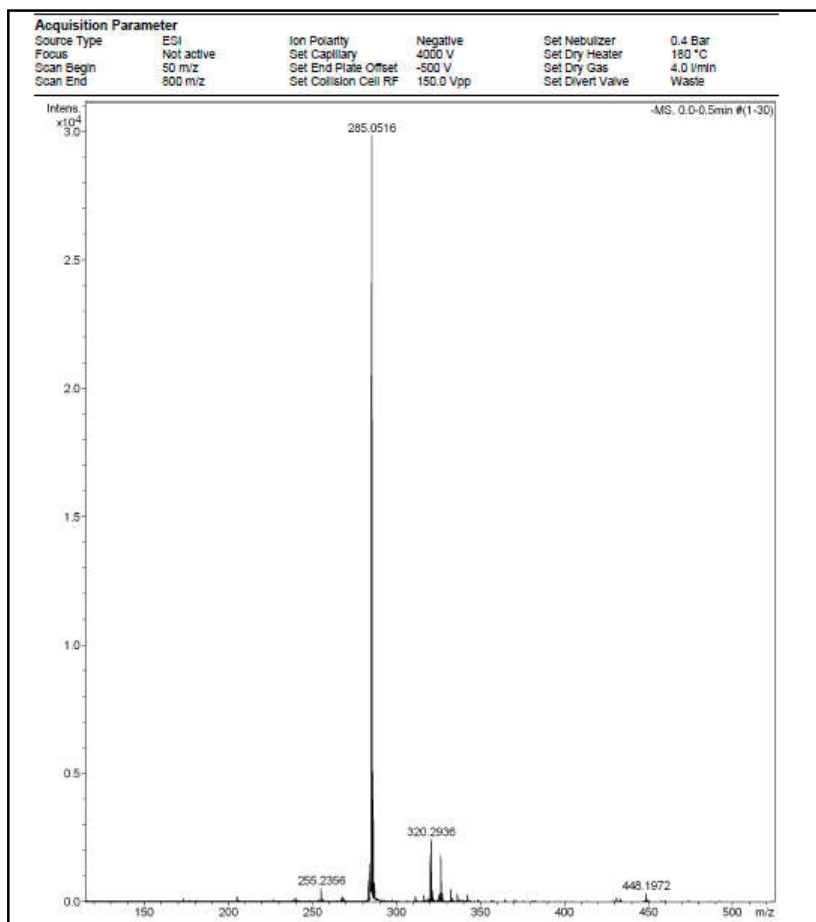
**Figura D18** – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  parcial (200 MHz) para o composto **11** em  $\text{CD}_3\text{CN}$ , na ausência e na presença de quantidades de  $\text{F}^-$ .



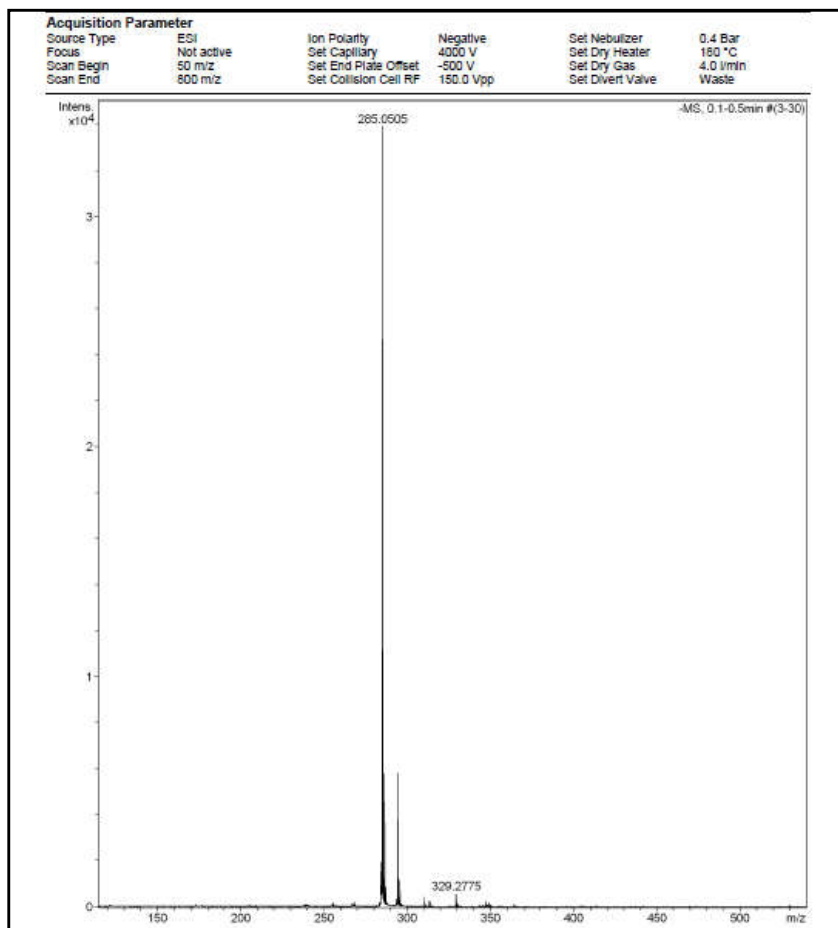
**Figura D19** – Espectro de massas de alta resolução para o composto **10** na presença de  $F^-$ .



**Figura D20** – Espectro de massas de alta resolução para o composto **11** na presença de F<sup>-</sup>.



**Figura D21** – Espectro de massas de alta resolução para o composto **11** na presença de  $\text{CN}^-$ .



**Tabela D1** – Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o composto **10**.

Si1-O3	1,6692	C2-C3	1,379(3)
Si1-C15A	1,8781(18)	C3-C4	1,369(3)
Si1-C15B	1,8790(17)	C4-C5	1,375(3)
Si1-C15C	1,8815(18)	C4-N1	1,462(3)
Si21-O23	1,6720(14)	C17C-C15C	1,538(3)
Si21-C35C	1,876(2)	C15C-C16C	1,528(3)
Si21-C35B	1,877(2)	C15B-C17B	1,536(2)
Si21-C35A	1,882(2)	C15B-C16B	1,537(2)
O3-C12	1,362(2)	C13-C14	1,365(3)
O1-N1	1,201(3)	C5-C6	1,372(3)
O2-N1	1,236(3)	C37A-C35A	1,534(3)
O23-C32	1,363(2)	C35A-C36A	1,536(3)
O22-N21	1,222(2)	C32-C31	1,385(3)
O21-N21	1,221(2)	C32-C33	1,395(2)
C7-C8	1,325(6)	C33-C34	1,379(3)
C7-C1	1,521(4)	C34-C29	1,401(3)
C27-C28	1,337(2)	C29-C30	1,395(2)
C27-C21	1,463(2)	C29-C28	1,461(2)
C17A-C15A	1,532(3)	C21-C22	1,401(2)
C15A-C16A	1,529(3)	C21-C26	1,402(3)
C12-C11	1,375(3)	C22-C23	1,384(3)
C12-C13	1,390(3)	C23-C24	1,377(3)
C11-C10	1,392(3)	C24-C25	1,383(2)
C10-C9	1,401(4)	C24-N21	1,461(2)
C9-C14	1,365(4)	C35C-C36C	1,427(4)
C9-C8	1,484(4)	C35C-C37C	1,504(4)
C9-C8'	1,631(7)	C31-C30	1,383(3)
C7'-C8'	1,337(10)	C26-C25	1,374(3)
C7'-C1	1,492(6)	C35B-C37B	1,524(3)
C1-C6	1,371(3)	C35B-C36B	1,535(3)
C1-C2	1,382(3)		
O3-Si1-C15A	102,00	O3-Si1-C15C	110,51(8)
O3-Si1-C15B	109,10(7)	C15A-Si1-C15C	108,08(9)
C15A-Si1-C15B	116,11	C15B-Si1-C15C	110,70(9)
O23-Si121-C35C	102,85(10)	C16C-C15C-Si1	115,63(14)

O23-Si121- C35B	109,54(9)	C17C-C15C-Si1	111,07(17)
C35C-Si21- C35B	108,31(12)	C17B-C15B-C16B	109,86(16)
O23-Si21- C35A	109,48(8)	C17B-C15B-Si1	113,27(12)
C35C-Si21- C35A	115,82(12)	C16B-C15B-Si1	113,17(12)
C35B-Si21- C35A	110,50(9)	C14-C13-C12	120,5(2)
C12-O3-Si1	133,70(12)	C13-C14-C9	122,1(2)
C32-O23-Si21	134,04(12)	C6-C5-C4	118,97(19)
C8-C7-C1	120,3(3)	C1-C6-C5	121,7(2)
C28-C27-C21	125,59(17)	C37A-C35A-C36A	110,12(18)
C16A-C15A- C17A	110,75(18)	C37A-C35A-Si21	113,14(14)
C16A-C15A- Si1	114,96(14)	C36A-C35A-Si21	113,96(14)
C17A-C15A- Si1	114,20(14)	O23-C32-C31	122,91(16)
O3-C12-C11	122,97(17)	O23-C32-C33	118,09(16)
O3-C12-C13	117,85(18)	C31-C32-C33	118,96(16)
C11-C12-C13	119,15(18)	C34-C33-C32	120,57(17)
C12-C11-C10	119,5(2)	C33-C34-C29	121,28(16)
C11-C10-C9	121,4(2)	C30-C29-C34	117,13(16)
C14-C9-C10	117,4(2)	C30-C29-C28	119,14(16)
C14-C9-C8	109,9(3)	C34-C29-C28	123,73(16)
C10-C9-C8	132,7(3)	C27-C28-C29	128,16(17)
C14-C9-C8 <sup>+</sup>	146,5(3)	C22-C21-C26	117,66(16)
C10-C9-C8 <sup>+</sup>	96,2(3)	C22-C21-C27	119,95(16)
C8 <sup>+</sup> -C7 <sup>-</sup> -C1	114,5(6)	C26-C21-C27	122,38(16)
C6-C1-C2	117,87(19)	C23-C22-C21	121,55(17)
C6-C1-C7 <sup>+</sup>	143,9(3)	C24-C23-C22	118,56(16)
C2-C1-C7 <sup>+</sup>	98,1(3)	C23-C24-C25	121,76(17)
C6-C1-C7	109,4(2)	C23-C24-N21	119,38(16)
C2-C1-C7	132,8(3)	C25-C24-N21	118,85(17)
C3-C2-C1	121,8(2)	O21-N21-O22	123,24(18)
C4-C3-C2	118,3(2)	O21-N21-C24	118,58(16)
C3-C4-C5	121,30(18)	O22-N21-C24	118,18(17)
C3-C4-N1	119,8(2)	C36C-C35C-C37C	118,1(3)

C5-C4-N1	118,9(2)	C36C-C35C-Si21	117,8(2)
O1-N1-O2	124,2(2)	C37C-C35C-Si21	114,14(19)
O1-N1-C4	118,42(2)	C30-C31-C32	120,08(16)
O2-N1-C4	117,4(3)	C31-C30-C29	121,96(17)
C16C-C15C- C17C	109,68(19)	C25-C26-C21	121,32(17)
C26-C25-C24	119,13(17)	C36B-C35B-Si21	112,70(17)
C37B-C35B- C36B	109,42(2)	C7-C8-C9	120,9(4)
C37B-C35B- Si21	115,32(14)	C7'-C8'-C9	112,3(5)

**Tabela D2** – Ângulos de torção [°] para o composto **10**.

C15A-Si1-O3- C12	150,45(16)	C2-C3-C4-C5	1,5(3)
C15B-Si1-O3- C12	27,10(18)	C2-C3-C4-N1	-179,99(19)
C15C-Si1-O3- C12	-94,83(17)	C3-C4-N1-O1	170,1(2)
C35C-Si21- O23-C32	-145,0(2)	C5-C4-N1-O1	-11,3(3)
C35B-Si21- O23-C32	99,95(19)	C3-C4-N1-O2	-8,9(3)
C35A-Si21- O23-C32	-21,4(2)	C5-C4-N1-O2	169,7(2)
O3-Si1-C15A- C16A	-53,76(16)	O3-Si1-C15C- C16C	79,29(18)
C15B-Si1- C15A-C16A	64,71(17)	C15A-Si1-C15C- C16C	-169,88(16)
C15C-Si1- C15A-C16A	-170,26(16)	C15B-Si1-C15C- C16C	-41,69(19)
O3-Si1-C15A- C17A	176,63(15)	O3-Si1-C15C- C17C	-46,5(2)
C15B-Si1- C15A-C17A	-64,90(17)	C15A-Si1-C15C- C17C	64,3(2)
C15C-Si1- C15A-C17A	60,13(17)	C15B-Si1-C15C- C17C	-167,50(18)
Si1-O3-C12-	47,0(2)	O3-Si1-C15B-	-178,46(13)

C11		C17B	
Si1-O3-C12-C13	-135,05(16)	C15A-Si1-C15B-C17B	67,03(15)
O3-C12-C11-C10	178,24(17)	C15C-Si1-C15B-C17B	-56,65(16)
C13-C12-C11-C10	0,3(3)	O3-Si1-C15B-C16B	55,64(15)
C12-C11-C10-C9	-0,3(3)	C15A-Si1-C15B-C16B	-58,86(16)
C11-C10-C9-C14	0,3(3)	C15C-Si1-C15B-C16B	177,46(14)
C11-C10-C9-C8	-178,6(2)	O3-C12-C13-C14	-178,27(17)
C11-C10-C9-C8'	179,8(2)	C11-C12-C13-C14	-0,2(3)
C8'-C7'-C1-C6	-8,0(7)	C12-C13-C14-C9	0,2(3)
C8'-C7'-C1-C2	176,2(4)	C10-C9-C14-C13	-0,2(3)
C8'-C7'-C1-C7	2,4(3)	C8-C9-C14-C13	179,0(2)
C8-C7-C1-C6	170,3(2)	C8'-C9-C14-C13	-179,3(4)
C8-C7-C1-C2	-11,6(4)	C3-C4-C5-C6	-0,9(3)
C8-C7-C1-C7'	-3,1(4)	N1-C4-C5-C6	-179,49(17)
C6-C1-C2-C3	-1,1(3)	C2-C1-C6-C5	1,6(3)
C7'-C1-C2-C3	176,1(3)	C7'-C1-C5-C5	-173,7(4)
C7-C1-C2-C3	-179,0(2)	C7-C1-C6-C5	-180,0(2)
C1-C2-C3-C4	-0,5(4)	C4-C5-C6-C1	-0,7(3)
O23-Si21-C35A-C37A	-59,60(17)	C35A-Si21-C35C-C36C	-85,5(3)
C35C-Si21-C25A-C37A	56,07(19)	O23-Si21-C35C-C37C	178,9(2)
C35B-Si21-C35A-C37A	179,68(16)	C35B-Si21-C35C-C37C	-65,2(3)
O23-Si21-C35A-C36A	173,59(14)	C35A-Si21-C35C-C37C	59,6(3)
C35C-Si21-C35A-C36A	-70,74(19)	O23-C32-C31-C30	-179,08(17)
C35B-Si21-C35A-C36A	52,87(18)	C33-C32-C31-C30	-1,5(3)
Si21-O23-C32-	-41,8(3)	C32-C31-C30-	1,6(3)



C31		C29	
Si21-O23-C32-C33	140,53(16)	C34-C29-C30-C31	-0,5(3)
O23-C32-C33-C34	177,98(16)	C28-C29-C30-C31	178,93(17)
C31-C32-C33-C34	0,3(3)	C22-C21-C26-C25	-1,1(3)
C32-C33-C34-C29	0,9(3)	C27-C21-C26-C25	179,39(17)
C33-C34-C29-C30	-0,8(3)	C21-C26-C25-C24	0,4(3)
C33-C34-C29-C28	179,85(17)	C23-C24-C25-C26	0,7(3)
C21-C27-C28-C29	178,09(16)	N21-C24-C25-C26	-178,07(17)
C30-C29-C28-C27	-176,75(18)	O23-Si21-C35B-C37B	-76,81(18)
C34-C29-C28-C27	2,6(3)	C35C-Si21-C35B-C37B	171,72(19)
C28-C27-C21-C22	-176,29(17)	C35A-Si21-C35B-C37B	43,9(2)
C28-C27-C21-C26	3,2(3)	O23-Si21-C35B-C36B	49,8(2)
C26-C21-C22-C23	0,7(3)	C35C-Si21-C35B-C36B	-61,7(2)
C27-C21-C22-C23	-179,73(16)	C35A-Si21-C35B-C36B	170,5(2)
C21-C22-C23-C24	0,3(3)	C1-C7-C8-C9	-179,9(2)
C22-C23-C24-C25	-1,0(3)	C14-C9-C8-C7	-179,2(2)
C22-C23-C24-N21	177,72(16)	C10-C9-C8-C7	-0,2(4)
C23-C24-N21-O21	-166,45(19)	C8'-C9-C8-C7	2,4(3)
C25-C24-N21-O21	12,3(3)	C1-C7'-C8'-C9	179,4(3)
C23-C24-N21-O22	14,2(3)	C14-C9-C8'-C7'	-5,4(7)
C25-C24-N21-	-166,98(19)	C10-C9-C8'-C7'	175,4(4)

O22			
O23-Si21- C35C-C36C	33,9(3)	C8-C9-C8'-C7'	-2,7(3)
C35B-Si21- C35C-C36C	149,8(3)		

**Tabela D3** – Comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] para o composto **11**

C1-C6	1,408(2)	C13-C14	1,381(2)
C1-C2	1,408(2)	C15A-C17A	1,522(3)
C1-C7	1,462(2)	C15A-C16A	1,530(3)
C2-C3	1,383(2)	C15A-Si1	1,8788(16)
C2-N1	1,4746(19)	C15B-C17B	1,527(3)
C3-C4	1,371(2)	C15B-C16B	1,541(2)
C4-C5	1,384(2)	C15B-Si1	1,8791(16)
C4-N2	1,469(2)	C15C-C17C	1,534(3)
C5-C6	1,375(2)	C15C-C16C	1,535(3)
C7-C8	1,335(2)	C15C-Si1	1,8724(18)
C8-C9	1,458(2)	N1-O2	1,222(2)
C9-C14	1,401(2)	N1-O1	1,227(2)
C9-C10	1,401(2)	N2-O3	1,203(2)
C10-C11	1,385(2)	N2-O4	1,225(15)
C11-C12	1,389(2)	N2-O4'	1,28(2)
C12-O5	1,3631(17)	O4'-O4	0,645(17)
C12-C13	1,392(2)	O5-Si1	1,6760(11)
C6-C1-C2	115,02(13)	C16A-C15A- Si1	114,03(13)
C6-C1-C7	120,69(14)	C17B-C15B- C16B	110,66(15)
C2-C1-C7	124,22(13)	C17B-C15B- Si1	114,90(12)
C3-C2-C1	123,92(13)	C16B-C15B- Si1	112,59(12)
C3-C2-N1	114,78(13)	C17C-C15C- C16C	109,91(15)
C1-C2-N1	121,30(13)	C17C-C15C- Si1	112,67(14)

C4-C3-C2	117,52(14)	C16C-C15C-Si1	113,57(13)
C3-C4-C5	121,96(14)	O2-N1-O1	123,76(15)
C3-C4-N2	118,63(14)	O2-N1-C2	117,55(14)
C5-C4-N2	119,41(14)	O1-N1-C2	118,66(14)
C6-C5-C4	119,09(15)	O3-N2-O4	122,8(4)
C5-C6-C1	122,43(15)	O3-N2-O4	122,9(6)
C8-C7-C1	124,64(14)	O4-N2-O4	29,7(10)
C7-C8-C9	126,62(15)	O3-N2-C4	119,00(15)
C14-C9-C10	117,42(14)	O4-N2-C4	116,4(7)
C14-C9-C8	123,26(14)	O4'-N2-C4	115,3(10)
C10-C9-C8	119,31(14)	O4-O4'-N2	70(3)
C11-C10-C9	121,56(14)	C12-O5-Si1	130,69(10)
C10-C11-C12	119,94(14)	O5-Si1-C15C	109,49(7)
O5-C12-C11	118,92(14)	O5-Si1-C15A	100,87(7)
O5-C12-C13	121,62(13)	C15C-Si1-C15A	110,52(9)
C11-C12-C13	119,43(14)	O5-Si1-C15B	110,98(7)
C14-C13-C12	120,30(14)	C15C-Si1-C15B	108,30(8)
C13-C14-C9	121,31(14)	C15A-Si1-C15B	116,42(8)
C17A-C15A-C16A	110,74(17)	O4'-O4-N2	80(4)
C17A-C15A-Si1	114,54(14)		

**Tabela D4** – Ângulos de torção [°] para o composto **11**.

C6-C1-C2-C3	-3,0(2)	C1-C2-C3-C4	2,5(2)
C7-C1-C2-C3	173,90(15)	N1-C2-C3-C4	-176,80(14)
C6-C1-C2-N1	176,32(15)	C2-C3-C4-C5	-0,1(3)
C7-C1-C2-N1	-6,8(2)	C2-C3-C4-N2	179,61(15)

C3-C4-C5-C6	-1,6(3)	C5-C4-N2-O4'	22,2(19)
N2-C4-C5-C6	178,64(17)	O3-N2-O4'-O4	99,8(17)
C4-C5-C6-C1	1,1(3)	C4-N2-O4'-O4	-99(3)
C2-C1-C6-C5	1,1(2)	C11-C12-O5-Si1	120,91(15)
C7-C1-C6-C5	-175,91(17)	C13-C12-O5-Si1	-61,2(2)
C6-C1-C7-C8	7,5(3)	C12-O5-Si1-C15C	-47,13(16)
C2-C1-C7-C8	-169,21(16)	C12-O5-Si1-C15A	-163,65(14)
C1-C7-C8-C9	177,12(15)	C12-O5-Si1-C15B	72,37(15)
C7-C8-C9-C14	4,7(3)	C17C-C15C-Si1-O5	-59,93(15)
C7-C8-C9-C10	-174,67(17)	C16C-C15C-Si1-O5	65,86(14)
C14-C9-C10-C11	-1,5(3)	C17C-C15C-Si1-C15A	50,31(15)
C8-C9-C10-C11	177,84(16)	C16C-C15C-Si1-C15A	176,11(12)
C9-C10-C11-C12	0,5(3)	C17C-C15C-Si1-C15B	178,94(13)
C10-C11-C12-O5	179,21(15)	C16C-C15C-Si1-C15B	-55,27(14)
C10-C11-C12-C13	1,3(2)	C17A-C15A-Si1-O5	-59,12(16)

O5-C12-C13-C14	-179,82(15)	C16A-C15A-Si1-O5	171,84(15)
C11-C12-C13-C14	-2,0(2)	C17A-C15A-Si1-C15C	-174,88(15)
C12-C13-C14-C9	0,9(3)	C16A-C15A-Si1-C15C	56,08(17)
C10-C9-C14-C13	0,8(2)	C17A-C15A-Si1-C15B	61,04(17)
C8-C9-C14-C13	-178,49(16)	C16A-C15A-Si1-C15B	-68,00(18)
C3-C2-N1-O2	-37,2(2)	C17B-C15B-Si1-O5	50,19(15)
C1-C2-N1-O2	143,46(17)	C16B-C15B-Si1-O5	178,10(11)
C3-C2-N1-O1	141,06(16)	C17B-C15B-Si1-C15C	170,40(14)
C1-C2-N1-O1	-38,3(2)	C16B-C15B-Si1-C15C	-61,69(14)
C3-C4-N2-O3	4,0(3)	C17B-C15B-Si1-C15A	-64,39(16)
C5-C4-N2-O3	-176,25(19)	C16B-C15B-Si1-C15A	63,52(15)
C3-C4-N2-O4	169(3)	O3-N2-O4-O4'	-99,9(17)
C5-C4-N2-O4	-11(3)	C4-N2-O4-O4'	95(3)
C3-C4-N2-O4'	-157,6(19)		