



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

**FILMES E MICRO/NANOFIBRAS DE
CALIX[4]ARENO-CARBAZÓIS NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS**
AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE MATRIZ E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO NO
DESEMPENHO DOS SENSORES

JOANA MARIA DUARTE CALMEIRO

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Professor Doutor José Virgílio Prata

Doutor João Paulo Canejo

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Silva João

Vogais: Professora Doutora Patrícia Barata

Professor Doutor José Virgílio Prata

Lisboa

Dezembro de 2016

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

**FILMES E MICRO/NANOFIBRAS DE
CALIX[4]ARENO-CARBAZÓIS NA DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS
AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE MATRIZ E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO NO
DESEMPENHO DOS SENSORES**

Por

Joana Maria Duarte Calmeiro

Orientadores: Professor Doutor José Virgílio Prata
Doutor João Paulo Canejo

Lisboa

Dezembro de 2016

Agradecimentos

Ao professor Doutor José Virgílio Prata, meu orientador, expresso o meu profundo agradecimento pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso e pelo apoio, orientação, incentivo e paciência demonstrados no decurso deste trabalho.

Ao Doutor João Canejo, meu orientador, expresso o meu profundo agradecimento por toda a disponibilidade, boa disposição e transmissão de conhecimentos no decorrer deste trabalho.

À professora Doutora Alexandra Costa, expresso o meu profundo agradecimento por toda a disponibilidade, paciência, transmissão de conhecimentos e incentivo demonstrados no decurso deste trabalho tendo sido como uma orientadora.

À professora Doutora Patrícia Barata, agradeço toda a disponibilidade demonstrada no decurso do trabalho.

Às técnicas Maria João e Paula, agradeço a disponibilidade demonstrada no decorrer deste trabalho.

À Marta Alexandre, companheira de laboratório, agradeço toda a sua paciência, incentivo, apoio, bom ambiente no laboratório e grande amizade demonstrada ao longo do curso e em especial no decorrer deste trabalho.

Ao Jerson Veiga, Luís Marques e Luís Silva agradeço toda a amizade, os bons momentos de descontração, trabalho e incentivo ao longo deste trabalho e durante o mestrado.

À Cátia Lucas, Oriana Magalhães, Cláudia Muiambo, Ayewa Agognon, Marta Catarino, Ana Almeida, Cláudia Carvalho, Vanmira Van-Dúnem, Diane Dias, Vanessa Lourenço, Filipa Caeiro, Luísa Ferreira, Iolanda Santos e Luís Gomes, agradeço todo o apoio e incentivo ao longo dos últimos anos bem como a grande amizade.

À Inês Matias, Inês Andrade, Catarina Domingos, Débora Almeida e Aurelia Miculescu, agradeço todo o vosso companheirismo, conselhos, grande amizade e incentivo nestes últimos anos.

Aos meus pais, agradeço tudo o que me têm proporcionado ao longo da vida, pela paciência e motivação transmitidos não só durante a realização deste trabalho bem como em todas as actividades que tenho participado e pelo exemplo que representam para mim.

Ao meu irmão, agradeço todos os momentos passados assim como a paciência e apoio.

Resumo

O principal objectivo desta dissertação foi a preparação de filmes e micro/nanofibras utilizando calix[4]areno-carbazóis como sensores tendo em vista o aumento da capacidade sensorial de nitroaromáticos explosivos e nitroanilinas na fase de vapor.

Os materiais sensores foram sintetizados recorrendo a procedimentos anteriormente desenvolvidos pelo grupo de investigação onde o presente trabalho foi realizado, tendo sido analisados e caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de protão (RMN ^1H).

A deposição dos materiais foi realizada por *spin-coating* e *electrospinning*, quer isolados quer incorporados em matrizes poliméricas, nomeadamente acetato de celulose e poliestireno, tendo sido avaliado o efeito destes parâmetros no desempenho dos sensores para os diferentes analitos estudados.

A natureza das micro/nanofibras foi avaliada por microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Foram obtidas respostas mais relevantes a TNT e DNT nos filmes obtidos por *spin-coating* na ausência de qualquer matriz polimérica.

Palavras-chave: Calix[4]areno-carbazóis, Sensores, *Spin-coating*, *Electrospinning*, Nitroaromáticos; Nitroanilinas; Detecção no estado sólido

Abstract

The main goal of this work was the preparation of films and micro/nanofibers using calix[4]arene-carbazoles as sensors in view of an increased sensory ability toward nitroaromatic explosives and nitroanilines in vapor phase.

These sensing materials were synthesized using procedures previously described by this research group and were analyzed and characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR).

The sensor deposition was performed by spin-coating and electrospinning, either alone or incorporated into polymeric matrices, which included cellulose acetate and polystyrene, being the effect of these parameters evaluated on the sensors performance for the different analytes studied.

The nature of micro/nanofibers quality was evaluated by scanning electron microscopy (SEM).

The more relevant responses were obtained to TNT and DNT in films prepared by spin-coating in the absence of any polymeric matrix.

Keywords: Calix[4]arene-carbazoles, Sensors, *Spin-coating*, *Electrospinning*, Nitroaromatics, Nitroanilines, Solid-phase detection.

Divulgação Científica

No âmbito da tese de mestrado agora apresentada resultaram as seguintes publicações:

Comunicações em Conferências

Calmeiro, J. M., Costa, A. I., Prata, J. V., “Derivados de Carbazole Baseados em Calix[4]areno na Detecção de 2,4-Dinitrotolueno na Fase de Vapor.”, iFEQB’16, Lisboa, 18 a 19 Maio 2016

Calmeiro, J. M., Prata, J. V., Costa, A. I., “*Detection of explosives by Calix[4]arene-carbazole thin films: Matrix and Deposition Method Effects*”, Analítica – 2016, 8º Encontro da Divisão de Química Analítica, Lisboa, 6 a 7 Junho 2016

Glossário e Abreviaturas

A	Absorvância
abs	Absorção
AC	Acetato de celulose
Ac ₂ O	Anidrido acético
Acet	Acetona
AcOH	Ácido acético
AE	Agente de extinção
A _{x0}	Absorção do fluoróforo ao comprimento de onda de excitação
A _{xi}	Absorção do fluoróforo e AE ao comprimento de onda de excitação
A _{y0}	Absorção do fluoróforo ao comprimento de onda de emissão
A _{yi}	Absorção do fluoróforo e AE ao comprimento de onda de emissão
[AE]	Concentração do agente de extinção
[F]	Concentração do fluoróforo não complexado
[F-AE]	Concentração do complexo
c.c.	Cromatografia em coluna
c.c.f.	Cromatografia em camada fina
CBZ	Carbazole
d	Dupleto
dd	Duplo de Dupleto
dl	Dupleto Largo
D	Doador
DMAc	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DNT	2,4 – Dinitrotolueno
9,10-DPA	9,10 – Difenilantraceno
Dr	<i>Drawing</i>

E_g	Energia do Intervalo entre Bandas
EFI	Efeito de Filtro Interno
EtOH	Etanol
Eq.	Equação
f	Frequência de absorção de intensidade <u>f</u> orte no IV
fr	Frequência de absorção de intensidade <u>f</u> raca no IV
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
Hex	Hexano
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular ocupada de maior energia)
I	Intensidade de fluorescência na presença de AE
I_0	Intensidade de fluorescência na ausência de AE
K_D	Constante de Stern-Volmer dinâmica
K_E	Constante de Stern-Volmer estática
k_q	Constante de extinção bimolecular
K_{SV}	Constante de Stern-Volmer
lit.	Literatura
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular desocupada de menor energia)
m	Multiplete
m.p.	Material de partida
m.r.	Mistura reaccional
m	Frequência de absorção de intensidade <u>m</u> édia no IV
MeOH	Metanol
NA	<i>Nitroaniline</i> (nitroanilina)

NAC	<i>Nitroaromatic Compound</i> (composto nitroaromático)
<i>p.f.</i>	Ponto de fusão
PA	<i>Picric Acid</i> (Ácido pícrico)
PET	<i>Photoinduced Electron Transfer</i> (transferência de electrão fotoinduzida)
PPE	poli(fenileno-etileno)
PPV	poli(fenilenovinileno)
PS	Poliestireno
Ps	<i>Phase Separation</i>
RET	<i>Resonance Energy Transfer</i> (transferência de energia por ressonância)
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de protão
s	Singuleto
SA	<i>Self-Assembly</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscopia electrónica de varrimento)
sl	Singuleto Largo
t	Tripleto
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetra-hidrofurano
TNT	2,4,6 – Trinitrotolueno
TS	<i>Template Synthesis</i>
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
τ_0	Tempo de vida do fluoróforo na ausência de AE
ϵ	Coeficiente de absorção molar ou absortividade molar

λ	Comprimento de onda
$\lambda_{máx,em}$	Comprimento de onda máximo de emissão
$\lambda_{máx,exc}$	Comprimento de onda máximo de excitação
δ	Desvio química
ν	Frequência
Φ_F	Rendimento Quântico de fluorescência

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Glossário e Abreviaturas.....	xi
ÍNDICE	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE TABELAS	xxiii
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – PREÂMBULO	3
I.2 – Calixarenos	4
I.3 – Sensores químicos	6
I.3.1 – Aplicação de Sensores na Detecção de Explosivos.....	7
I.3.1.1 – Calixarenos na Detecção de Explosivos.....	8
I.3.1.2 – Fibras obtidas por <i>Electrospinning</i>	9
I.3.2 – Detecção de nitroanilinas.....	12
I.4 – Técnicas e Metodologias na obtenção de Micro/Nanofibras	13
I.4.1 – <i>Electrospinning</i>	13
I.4.1.1 – Processo de <i>Electrospinning</i> : parâmetros que o influenciam.....	15
I.4.1.1.1 – Parâmetros de solução	15
I.4.1.1.2 – Parâmetros de processo	16
I.4.1.1.3 – Parâmetros Ambientais.....	17
I.4.1.2 – Aplicações.....	17
II – RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
II.1 – PREÂMBULO	21
II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE BIS-CALIX[4]ARENO	22
II.2.1 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (4).....	22

II.2.2	–	1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tri((metoxycarbonil)metoxi)- <i>p</i> -terc-butylcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (7)	23
II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE DERIVADOS DE CARBAZOLE MONOSUBSTITUÍDOS 25			
II.3.1	–	2-Etínil-9-propil-9 <i>H</i> -carbazole	25
II.3.2	–	3-Etínil-9-propil-9 <i>H</i> -carbazole	26
II.4 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE CALIXARENO-CARBAZÓIS CONJUGADOS 28			
II.4.1	–	Calix-CO ₂ Me-CBZs	29
II.4.2	–	Calix-CO ₂ H-CBZs	31
II.4.3	–	Propriedades Fotofísicas	33
II.5 – ELECTROSPINNING: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO/NANOFIBRAS 36			
II.5.1	–	Fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em Acetato de Celulose	39
II.5.2	–	Caracterização por SEM das micro/nanofibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em Acetato de Celulose	42
II.5.3	–	Fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em Poliestireno	44
II.5.4	–	Caracterização por SEM das micro/nanofibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em Poliestireno	45
II.6 – Estudo de Potenciais Aplicações dos Calixareno-carbazóis 47			
II.6.1	–	Estudos de Extinção de Fluorescência	48
II.6.1.1	–	Extinção de Fluorescência em Solução	51
II.6.1.1.1	–	Detecção de Nitroanilinas	52
II.6.1.1.2	–	Detecção de Nitroaromáticos	54
II.6.1.2	–	Extinção de Fluorescência no Estado Sólido	56
II.6.1.2.1	–	Filmes de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20)	57
II.6.1.2.1.1	–	Deposição por <i>Spin-coating</i>	57
II.6.1.2.1.2	–	Deposição por <i>Electrospinning</i>	61
II.6.1.2.2	–	Filmes preparados a partir de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18)	62
II.6.1.2.2.1	–	Deposição por <i>spin-coating</i>	62

II.6.1.2.2.2 - Deposição por <i>Electrospinning</i>	66
II.7 – Conclusões	68
III – PARTE EXPERIMENTAL	69
III.1 – PREÂMBULO	71
III.2 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS	72
III.2.1 – Reagentes e solventes.....	72
III.2.2 – Equipamentos e procedimentos	72
III.3 – Síntese de Precursores: derivados de carbazole e calixareno	75
III.3.1 – 1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (1)	75
III.3.2 – 2,5-Diiodo-1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (2).....	75
III.3.3 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno (3).....	76
III.3.4 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (4)	76
III.3.5 – 4-Bromo-2'-nitrofenil (8).....	76
III.3.6 – 2-Bromo-9 <i>H</i> -carbazole (9).....	77
III.3.7 – 2-Bromo-9 <i>H</i> -propilcarbazole (10)	77
III.3.8 – 9-Propil-2-((trimetilsilil)etnil)-9 <i>H</i> -carbazole (11)	78
III.3.9 – 2-Etnil-9-Propil-9 <i>H</i> -carbazole (12)	78
III.3.10 – 3-Iodo-9 <i>H</i> -carbazole (13)	79
III.3.11 – 3-Iodo-9-Propil-9 <i>H</i> -carbazole (14).....	79
III.3.12 – 9-Propil-3-((trimetilsilil)etnil)-9 <i>H</i> -carbazole (15)	79
III.3.13 – 3-Etnil-9-Propil-9 <i>H</i> -carbazole (16)	80
III.3.14 – 25,26,27-tri((metoxicarbonil)metoxi)-28-hidroxi- <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno (6) ...	81
III.3.15 – 1,4-Bis-25-oximetil-26,27,28-tri((metoxicarbonil)metoxi)- <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (7)	81
III.4 – Síntese de Calixareno-carbazóis conjugados	82
III.4.1 – Calix-CO ₂ Me-2-CBZ (17)	82
III.4.2 – Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18)	83
III.4.3 – Calix-CO ₂ H-2-CBZ (19).....	84

III.4.4 – Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20).....	85
IV – PERSPECTIVAS FUTURAS	87
V – BIBLIOGRAFIA.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 – Representação das conformações do calix[4]areno.	5
Figura I.2 – Mecanismo de extinção de fluorescência representando a detecção por parte de fluoróforos simples (A) e poliméricos (B).	8
Figura I.3 - Representação dos calixarenos sintetizados por Prata e colaboradores.”	9
Figura I.4 – Representação dos polímeros e monómeros aplicados em fibras.	11
Figura I.5 – Representação do derivado de carbazole (D) e porfirina (E) aplicado em fibras.	12
Figura I.6 - <i>Set-up</i> típico de ES (A) e imagem exibindo a instabilidade do jacto (B).	15
Figura II.1 – Bis-calix[4]areno (7).	22
Figura II.2 – Unidades de carbazole monosubstituídas.	25
Figura II.3 – Unidades de Calix[4]areno-carbazóis.	28
Figura II.4 - Espectros de absorção e fluorescência normalizados ($\lambda_{exc} = 360$ nm) em solução de Calix-CO ₂ Me-CBZ (17 e 18) (A) e Calix-CO ₂ H-CBZ (19 e 20) (B) (CHCl ₃ , 1.0x10 ⁻⁵ M e 6.0x10 ⁻⁵ M, respectivamente).	33
Figura II.5 - Espectros de absorção (A) e fluorescência (B) normalizados ($\lambda_{exc} = 360$ nm) em solução (linha a cheio; CHCl ₃ , 1.0x10 ⁻⁵ M e 6x10 ⁻⁵ M respectivamente) (A), filmes em <i>spin-coating</i> (linhas a tracejado) de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) e filme em <i>electrospinning</i> (linha picotada) de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC.	36
Figura II.6 - Fotografias das fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC (5% mássico) obtidas no microscópio óptico onde A a C estão representadas fibras depositadas em lamela de quartzo e G fibras depositadas em lamela de vidro.	39
Figura II.7 - Fotografias das fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC (20% mássico) obtidas no microscópio óptico onde em G1 está representada a ampliação de um defeito da fibra.	41
Figura II.8 - Fotografias (H-K) das fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC (5% mássico) e AC (L) obtidas por SEM.	43
Figura II.9 - Fotografias das fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em PS (5% mássico) obtidas no microscópio óptico.	44

Figura II.10 - Fotografias das fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em PS (5% mássico) (P , R e Q) e fibras de PS (S) obtidas por SEM.....	46
Figura II.11 – Representação esquemática do mecanismo de PET.	50
Figura II.12 - Espectros de absorção das NAs (A) e das NACs (B) em CHCl ₃	51
Figura II.13 – Espectro de fluorescência de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (6x10 ⁻⁷ M) e respectiva eficiência de extinção com <i>p</i> -NA; λ_{exc} = 360 nm.	52
Figura II.14 – Espectro de fluorescência de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) (6x10 ⁻⁷ M) e respectiva eficiência de extinção com <i>p</i> -NA; λ_{exc} = 360 nm.	52
Figura II.15 - Diagrama das energias das HOMO e LUMO dos compostos Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) e Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) e as energias LUMO dos analitos.	54
Figura II.16 - Espectro de fluorescência de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (6x10 ⁻⁷ M) e respectiva eficiência de extinção com PA; λ_{exc} = 360 nm.	54
Figura II.17 - Espectro de fluorescência de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) (6x10 ⁻⁷ M) e respectiva eficiência de extinção com PA; λ_{exc} = 360 nm.	55
Figura II.18 - Diagrama das energias das HOMO e LUMO dos compostos Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) e Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) e as energias LUMO dos analitos.	56
Figura II.19 - Espectros de fluorescência de filme de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) obtido de CHCl ₃ (2x10 ⁻³ M, λ_{exc} = 360 nm), após exposição a DNT, a 25°C.....	58
Figura II.20 – Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) (2x10 ⁻³ M, λ_{exc} = 360 nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	58
Figura II.21 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) em matriz de AC (A) e PS (B) (λ_{exc} = 360 nm), após contacto com vapores de DNT e TNT, a 25°C.....	60
Figura II.22 - Espectros de fluorescência de fibras de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20) em matriz de AC (λ_{exc} = 360 nm), após exposição a DNT, a 25°C.	61
Figura II.23 - Espectros de fluorescência de fibras Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20), após irradiação contínua em meio aquoso, a 25°C e espectros de fluorescência da água, antes e após irradiação contínua das fibras (λ_{exc} = 360 nm).	62
Figura II.24 - Espectros de fluorescência de filme puro de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) obtido de tolueno (λ_{exc} = 360 nm), após exposição a DNT, a 25°C.....	63
Figura II.25 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (λ_{exc} = 360 nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.	63

Figura II.26 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em diferentes matrizes ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	64
Figura II.27 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC (A) e em PS (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	65
Figura II.28 - Espectros de fluorescência de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (20% molar) (A) e curva de eficiência de extinção de fluorescência de filme de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	66
Figura II.29 - Espectros de fluorescência de fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (20% mássico) em AC ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após exposição a DNT, a 25°C.	67
Figura II.30 - Curva de eficiência de extinção de fluorescência de filme de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em AC ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	67
Figura II.31 – Espectro de fluorescência de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (5% massa) (A) e curva de eficiência de extinção de fluorescência de fibras de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em PS (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Caracterização dos compostos 1-4	23
Tabela II.2 – Caracterização dos compostos 5-7	24
Tabela II.3 – Caracterização dos compostos 8-12	26
Tabela II.4 – Caracterização dos compostos 13-16	27
Tabela II.5 - Caracterização dos compostos 17 e 18	30
Tabela II.6 - Caracterização dos compostos 19 e 20	32
Tabela II.7 - Propriedades Fotofísicas dos Calix[4]areno-carbazóis.	35
Tabela II.8 - Composição das matrizes e Condições de <i>Electrospinning</i>	38
Tabela II.9 - Diâmetro das Fibras AC/Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (5% mássico).	40
Tabela II.10 – Diâmetro das Fibras AC/Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (20% mássico).	42
Tabela II.11 - Diâmetro das Fibras PS/Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) (5% mássico).	45
Tabela II.12 – Pressão de vapor de alguns explosivos.	47
Tabela II.13 - Constantes de Stern-Volmer para NAs.	53
Tabela II.14 – Constantes de Stern-Volmer para NACs.....	55
Tabela II.15 – Extinção de fluorescência (%) de Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20), após 60s de exposição a vapores de DNT.....	59
Tabela II.16 – Eficiência da extinção de fluorescência ao fim de 60s após exposição a DNT e TNT.	60
Tabela II.17 – Extinção de fluorescência (%) de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18), após 60s de exposição a vapores de DNT.....	64
Tabela II.18 – Extinção de fluorescência (%) de Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18) em matriz polimérica, após 60s de exposição a vapores de DNT.....	65

I – INTRODUÇÃO

I.1 – PREÂMBULO

Como consequência da crescente preocupação que envolve a temática da detecção de explosivos, tem surgido um aumento do desenvolvimento de sensores que possam ser aplicados em campo com características como elevada sensibilidade e selectividade. Como resposta a este desafio, surge o desenvolvimento de novas entidades moleculares e/ou a sua aplicação em novos suportes para posterior desenvolvimento do sensor como um dispositivo portátil e de fácil aplicação. Neste âmbito, surge o presente trabalho o qual pretende estudar a aplicabilidade dos calix[4]arenos-carbazóis incorporados em diferentes matrizes para produção de filmes criados por diferentes métodos.

Devido às características estruturais e à capacidade de modificação do esqueleto dos calixarenos estes têm sido estudados no sentido de desenvolvimento da sua aplicação na detecção de espécies iónicas e moleculares atendendo à sua capacidade de formação de complexos.

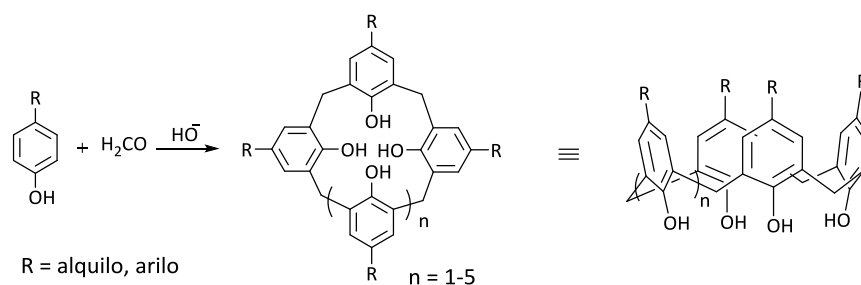
Neste capítulo, será abordada a importância e a dificuldade na detecção de explosivos na fase de vapor, dando-se ênfase à aplicação de sensores fluorescentes e à sua incorporação em fibras produzidas por *electrospinning*.

I.2 – Calixarenos

O conceito de química supramolecular, foi introduzido por Lehn¹ em 1978, sendo definida como uma entidade complexa criada pela associação de duas ou mais espécies químicas por forças intermoleculares permitindo que as suas propriedades sejam diferentes (normalmente melhores) que a soma das propriedades de cada um dos seus componentes.¹

A química supramolecular tem como base o reconhecimento molecular, pelo que também pode ser referida como a química do receptor-substrato (*host-guest chemistry*) devido à presença de uma espécie química (receptor) que vai reconhecer outra molécula (substrato) de forma selectiva e eficiente. Neste âmbito, foram estudadas várias moléculas como por exemplo: éteres-coroas, ciclodextrinas e calixarenos. Estes últimos, surgem no fim do século XIX quando Adolf von Baeyer observou a formação de um produto resinoso e duro durante o aquecimento de formaldeído com fenol. No entanto, a sua identificação só se concretizou posteriormente por Alois Zinke e seus colaboradores² que atribuíram uma estrutura cíclica tetramérica aos compostos obtidos por acoplamento de *p*-nitrofenóis com formaldeído em meio básico a altas temperaturas. Já no fim da década de 70, David Gutsche² conclui que esta classe de compostos, é formada por oligómeros cíclicos em forma de “cesto”/cálice (dada a semelhança encontrada no formato de um vaso grego (*calix crater*) e o modelo molecular de um dos conformeros do tetrâmero cíclico), sugerindo a designação de “calixarenos” para estes compostos. A exploração destes compostos é então acelerada devido ao fácil acesso dos seus materiais de partida. Assim, surge uma grande variedade de compostos que em geral, apresentam como propriedades físicas, um elevado ponto de fusão e baixa solubilidade em solventes orgânicos.^{1,2}

Os calixarenos, apresentam uma cavidade tridimensional possuindo um bordo superior contendo os substituintes *para*, um anel central (constituído pelos grupos arilo unidos por pontes metilénicas e que conferem à cavidade central hidrofobicidade) e um bordo inferior possuindo os grupos hidroxilo (Esquema I.1).²



Esquema I.1 – Síntese e representação geral da estrutura dos calix[n]arenos.

Uma propriedade muito interessante e largamente explorada nos calixarenos é a sua mobilidade conformacional, sendo esta tanto maior, quanto maior o número de unidades que integram o anel, ocorrendo uma mobilidade interna e simultaneamente a rotação das unidades fenólicas em torno das ligações σ das pontes metilénicas entre as unidades arílicas.² No caso particular dos calix[4]arenos, as quatro conformações que estes podem adoptar, são designadas de cone, cone parcial, 1,2-alternada e 1,3-alternada (Figura I.1). É, no entanto, de referir que conforme o número de grupos arilo presentes no calixareno aumenta, aumenta também o número de conformações possíveis.^{1,2}

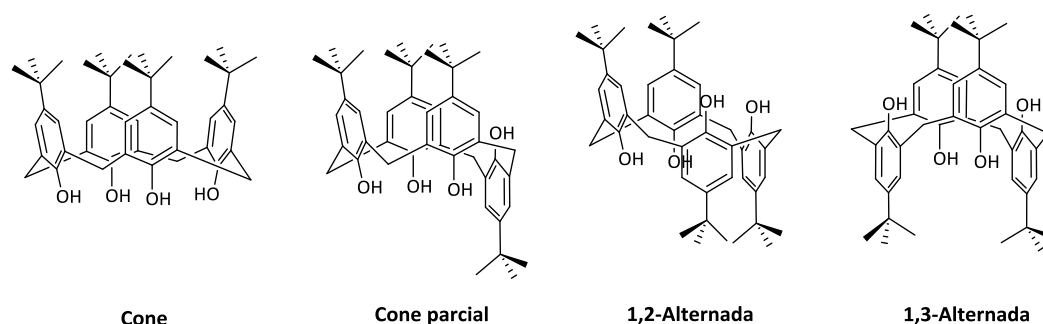


Figura I.1 – Representação das conformações do calix[4]areno.²

Uma grande versatilidade destes compostos, é a possibilidade de funcionalização selectiva quer do bordo inferior, quer do bordo superior, potenciando as mais diversificadas aplicações, nomeadamente em áreas como catálise, separação/purificação de compostos, sensores fluorescentes, entre outras.^{3,4,5,6,7}

Da possibilidade de alteração da estrutura dos calixarenos, surge a hipótese de ligação de duas ou mais unidades, através de reacções com reagentes polifuncionais que vão estabelecer uma ponte entre as unidades de calixareno. Assim, são desenhadas estruturas mais elaboradas pertencentes à família de calix[n]arenos múltiplos que apresentam propriedades distintas das unidades mais simples. Os bis-calixarenos, também designados calixarenos duplos, são obtidos da união de duas moléculas de calixareno ligadas entre si por espaçadores específicos; essa ligação pode ocorrer via bordo superior e/ou bordo inferior.^{8,9,10}

I.3 – Sensores químicos

O desenvolvimento de sensores aptos à detecção de espécies químicas e bioquímicas tem sido uma temática de crescente interesse por parte da comunidade científica nas últimas décadas.

O termo sensor começou a ganhar relevância nos anos 70, motivado pelo desenvolvimento tecnológico então existente e cujo crescimento se tem mantido até aos dias de hoje. Tem vindo a verificar-se uma tendência de miniaturização tecnológica que tem evoluído para a construção de dispositivos de menores dimensões compostos essencialmente por dois componentes: o receptor (responsável pelo reconhecimento do analito pretendido) e o transdutor (responsável pela transformação do sinal obtido pelo receptor num sinal eléctrico).^{11,12}

Neste contexto, surge a definição de sensor químico como um dispositivo que transforma a informação química de um componente, ou grupo de componentes, num sinal analítico.^{11,13} Em geral, procura-se que estes apresentem elevada selectividade e sensibilidade para um determinado analito ou grupo de analitos; sejam de fácil transporte, baratos, tenham respostas rápidas e a sua actividade seja mantida durante longos períodos de tempo.^{11,14}

A classificação dos sensores químicos foi estabelecida de acordo com o mecanismo de transdução de sinal, estando agrupados como: electroquímicos (potenciométricos, voltamétricos, condutimétricos), ópticos (sendo a absorvância e a fluorescência técnicas espectroscópicas empregues na detecção) e de massa (piezoeléctricos).^{11,13}

A procura de sensores químicos para aplicação em diversas áreas tem motivado o seu desenvolvimento, procurando alternativas aos métodos que actualmente existem como por exemplo espectrometria de mobilidade iónica e cromatografia gasosa com detector de captura de electrões, já que a sua utilização requer instrumentação sofisticada, dispendiosa e de baixa portabilidade.¹⁵ Neste contexto surgem como alternativa técnicas baseadas na detecção óptica como a fluorescência, sendo das mais utilizadas devido à sua elevada sensibilidade, fácil utilização e baixo tempo de resposta.¹⁶

No entanto, apenas alguns sensores estão disponíveis para o seu uso corrente devido à dificuldade na implementação da espécie química que interage com o analito em dispositivos sem perda de sensibilidade. No sentido de melhorar este tipo de sensores, tem-se optado quer pelo desenvolvimento de novos fluoróforos quer pelo desenvolvimento de novos substratos nanoestruturados para o suporte desses fluoróforos. A aplicação de nanoestruturas tem vindo a suscitar grande interesse nomeadamente por possibilitar a

diminuição do tamanho do sensor e elevada área superficial, factor determinante para o reconhecimento molecular.¹³

I.3.1 – Aplicação de Sensores na Detecção de Explosivos

Um explosivo, é um material que pode ser iniciado de modo a gerar uma reacção de decomposição e propagação muito rápida resultando numa libertação de calor ou desenvolvimento repentino de pressão.¹⁷ Actualmente, há uma grande variedade de explosivos que podem ser classificados como explosivos baixos, que queimam a taxas relativamente baixas (na ordem dos cm s^{-1}), como a pólvora, e que são usados em pirotecnia. Outra classe são os altos explosivos que detonam a velocidades na ordem dos km s^{-1} e que estão divididos em duas classes, os primários que são utilizados como iniciadores dos secundários. Estes últimos são usados como carga principal ou reforço devido à sua formulação para detonarem em circunstâncias específicas, sendo mais utilizados para fins militares.¹⁷

A composição destes materiais é muito vasta, englobando uma grande variedade de compostos designados de nitroalifáticos, nitroaromáticos, nitroaminas e peróxidos.¹⁷

O interesse na detecção destes compostos tem vindo a aumentar quer pela preocupação que estes levantam em termos de risco para a saúde provocado pela sua presença no meio ambiente, quer pela ameaça do seu uso ilegal em actividades terroristas.¹⁷ Assim, a sua detecção, carece do desenvolvimento de sensores que actuem de forma rápida, selectiva, sensível e de fácil transporte.¹⁸

A detecção na fase de vapor destes compostos, levanta vários desafios devido à sua baixa concentração provocada pela baixa volatilidade destes compostos que pode variar devido à influência de parâmetros como a temperatura, humidade e pressão, às diferentes propriedades físicas de cada classe e a interferências causadas por substâncias químicas de uso diário.^{16,19,20}

No entanto, a sua detecção tem sido conseguida por aplicação de técnicas como a cromatografia gasosa, espectroscopia de Raman, de massa e de mobilidade iónica, que apesar de apresentarem uma elevada eficiência têm como desvantagem o custo que lhes está associado e uma portabilidade limitada. Outro método recorre à utilização de cães pisteiros que apesar de conseguirem detectar a presença de explosivos têm como desvantagem o custo que está associado ao seu treino e a fadiga dos animais em situação

de campo.²¹ Como referido anteriormente, têm-se procurado substituir estas técnicas por técnicas que sejam portáteis. Neste campo, a detecção de explosivos por técnicas fluorescentes têm tido um peso importante surgindo o desenvolvimento de novos fluoróforos simples ou poliméricos que têm sido aplicados em filmes puros ou incorporados numa matriz (sendo as mais usuais as matrizes poliméricas), visando melhorar o seu desempenho (maior área superficial e, conseqüentemente, mais locais de interação fluoróforo-analito).¹⁴ Nesta área, há um exemplo de uma implementação bem sucedida com aplicação comercial da implementação de polímeros em dispositivos portáteis como o Fido.²²

Os fluoróforos simples foram desenvolvidos inicialmente para a detecção de explosivos devido à possibilidade de diferentes processos de extinção (apresentando uma extinção estequiométrica), capacidade de detecção de uma grande variedade de explosivos e à sua síntese simples quando comparada com os polímeros conjugados. Estes últimos apresentam um mecanismo de extinção estático e uma elevada sensibilidade devido à extinção de uma cadeia de polímero pela interação com uma molécula de analito.¹⁴

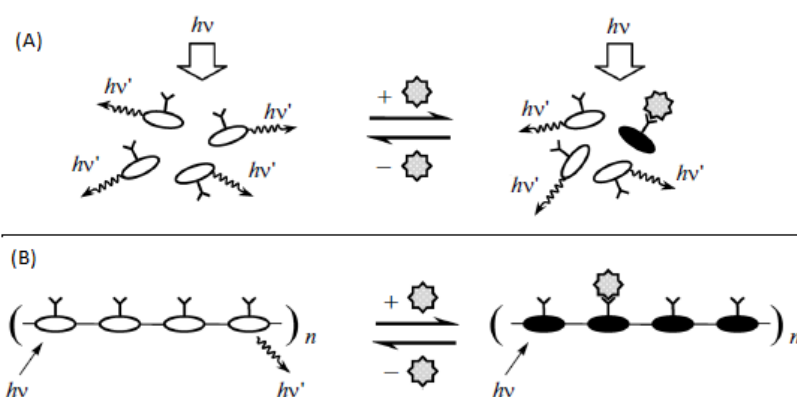


Figura I.2 – Mecanismo de extinção de fluorescência representando a detecção por parte de fluoróforos simples (A) e poliméricos (B).¹⁴

I.3.1.1 – Calixarenos na Detecção de Explosivos

Os calixarenos quando funcionalizados de forma apropriada podem actuar como um bom receptor devido à presença da sua cavidade. Prata e colaboradores,^{23,24,25} têm desenvolvido derivados de calix[4]arenos para a detecção de explosivos nitrados. A incorporação do calixareno como substituinte de um polímero previne o empilhamento π - π no estado sólido preservando as propriedades ópticas do material, bem como a criação de poros nos filmes

preparados permitindo uma maior difusão dos analitos. Um exemplo é a incorporação de calixarenos na estrutura de polifenilenoetilenos presentes na Figura I.3. Após a exposição dos filmes preparados a vapor de TNT, o grupo obteve 54% de extinção para **Calix-*p*-PPE** ao fim de 10s e 45% para o **Calix-*p*-PPE-OC₆**.²³

Outro exemplo do trabalho desenvolvido, consiste na síntese de calixareno-carbazóis apresentados na Figura I.3. Para os polímeros, o grupo preparou filmes com 20 nm de espessura, os quais foram expostos a nitrometano resultando eficiências de extinção superiores a 50% para o **Calix-3,6-CBZ** e de 38% para o **Calix-2,7-CBZ** ao fim de 10s. Ao fim de 900s de exposição, os filmes preparados atingiram 75% de extinção para **Calix-3,6-CBZ** e 46% para **Calix-2,7-CBZ**. Para as unidades não poliméricas, o grupo preparou filmes com 1.8 nm de espessura que foram expostos a TNT obtendo 53% de extinção após 60s para o **Calix-2,7-CBZ** e 78% ao fim de 30s quando a exposição a DNT. Neste último caso, ao fim de 60s o filme atingiu 90% de extinção.^{24, 25}

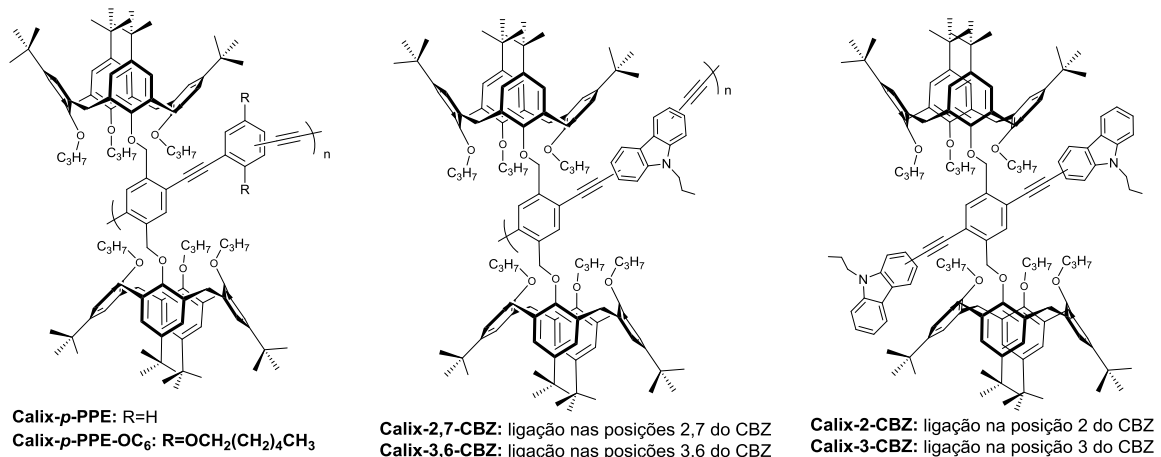


Figura I.3 - Representação dos calixarenos sintetizados por Prata e colaboradores.^{23,24,25}

Outros trabalhos desenvolvidos para a aplicação de calixarenos na detecção de explosivos podem ser encontrados na literatura.²⁶

I.3.1.2 – Fibras obtidas por *Electrospinning*

Os sensores nanoestruturados de uma dimensão, têm ganho atenção devido à sua elevada razão área / volume o que permite a absorção de um determinado analito em elevadas

quantidades tendo como resultado uma melhoria da sensibilidade e selectividade do sensor.²⁷

Jian Pei e colaboradores^{28,29} desenvolveram sensores através da incorporação dos polímeros **A** e **B** (Figura I.4) em poliestireno, preparando filmes via *spin-coating* e *electrospinning*. As fibras obtidas para o polímero **A** com um diâmetro de 350-600 nm foram expostas a vapor de DNT resultando 20% de extinção após 10min de exposição, atingindo 50% ao fim de 1h, o que contrasta com os 5% ao fim de 1h obtidos pelo filme de *spin-coating*. Mais tarde, o mesmo grupo alterou a morfologia das fibras através da introdução de poros o que permitiu melhorar a sua resposta atingindo aproximadamente 40% ao fim de 10min e 75% ao fim de 1h. A diferença da resposta obtida entre os dois filmes foi atribuída, pelos autores, à diminuição do empilhamento π - π das cadeias do polímero devido à maior velocidade de solidificação da solução aquando da preparação das fibras permitindo também uma maior dispersão do polímero ao longo da matriz.²⁸ Por sua vez, as fibras obtidas para o polímero **B** apresentam diâmetros de 400-500 nm e 800-1000 nm. Aquando a exposição das fibras a vapores de DNT o grupo obteve uma extinção de 93% ao fim de 20min para as fibras de menor diâmetro e 77% para as mais espessas. Novamente quando comparado com o filme obtido por *spin-coating*, a extinção obtida neste procedimento foi inferior a 6%. Neste caso, os autores atribuíram a resposta mais elevada das fibras com um menor diâmetro, a uma maior interacção entre o fluoróforo e o analito na superfície da fibra.²⁹

Contrastando com os exemplos indicados anteriormente, nos estudos realizados por Kuman *et al.*³⁰ os resultados obtidos através da preparação de filmes a partir do polímero **C** (Figura I.4) pelos mesmos métodos, evidenciam uma resposta mais elevada para o filme preparado por *spin-coating* que após exposição a DNT, atingiu uma extinção de fluorescência de 90% ao fim de 300s contrastando com os 10% de extinção obtidos pelas fibras. Neste caso, o grupo colocou a hipótese da diferença da resposta obtida pode ser justificada pela maior dificuldade do DNT permear pelas fibras dificultando assim a sua interacção com o polímero **C**.³⁰

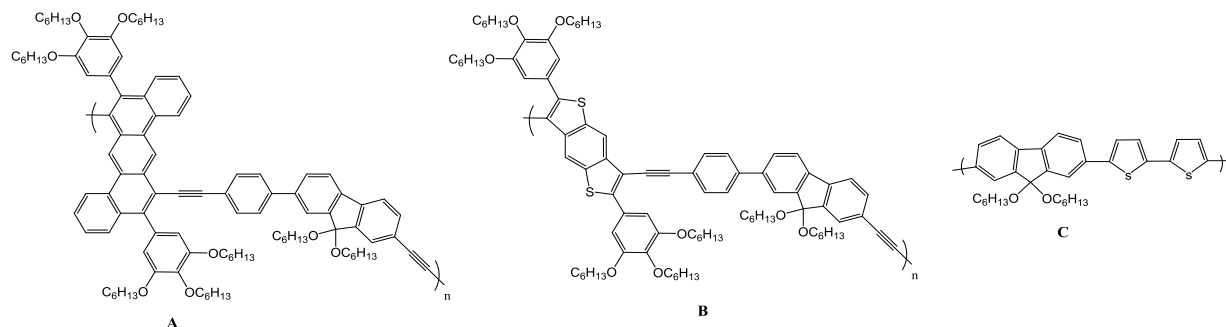


Figura I.4 – Representação dos polímeros e monómeros aplicados em fibras.

Redmond *et al.*³¹ prepararam fibras a partir do poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) com um diâmetro de 208 ± 30 nm. Após exposição a vapores de DNT, o grupo obteve para o filme preparado por *spin-coating* uma eficiência de extinção que atingiu os 48% ao fim de 10s de exposição, atingindo 59% ao fim de 60s. O filme obtido por *electrospinning* apresentou uma resposta muito inferior para o mesmo tempo de contacto com o analito (13%), não ultrapassando os 30% aos 60s. À semelhança do caso exposto anteriormente, o grupo colocou a hipótese de uma maior dificuldade de difusão nas fibras como explicação para o comportamento verificado.³³

Nesse sentido Redmond *et al.*³¹ estudaram o efeito da diluição da solução empregue na obtenção das fibras, utilizando uma solução 4x mais diluída. Nestas condições, a extinção de fluorescência nas fibras obtidas atingiu os 53% ao fim de 10s, atingindo 69% aos 60s.

Através da incorporação de um derivado de carbazole (**D**, Figura I.5) em óxido de polietileno, Huang *et al.*³² prepararam fibras por *electrospinning* com diâmetro de 0.8–1.6 μ m e filmes obtidos por *spin-coating*. A avaliação do seu espectro de emissão mostrou um significativo abaixamento da fluorescência, permitindo ao grupo inferir a eventual formação de agregados por esta técnica. Já o espectro de emissão das fibras obtidas por *electrospinning* mostrou um perfil de intensidade de emissão similar ao respectivo espectro em solução.

Após exposição a vapores de DNT Haung *et al.*³² uma extinção de 24% ao fim de 5min que atingiu os 73% ao fim de 2h, valor muito superior ao observado para o filme obtido por *spin-coating* que atingiu 58% ao fim de 2h.³²

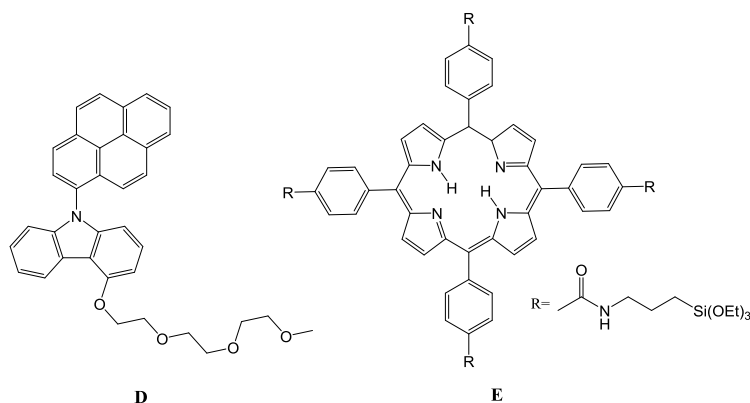


Figura I.5 – Representação do derivado de carbazole (**D**) e porfirina (**E**) aplicado em fibras.

Li *et al.*³³ prepararam fibras de sílica gel dopada com um derivado de porfirina (**E**, Figura I.5). Após a exposição das fibras a vapores de TNT, o grupo observou que as fibras de menor dimensão (diâmetro de 580 nm) apresentaram uma resposta mais elevada que as restantes obtendo uma extinção de fluorescência de 5% ao fim de 60s que atingiu os 40% ao fim de 1h. A maior resposta das fibras de menor diâmetro foi atribuída pelo grupo a uma maior concentração do fluoróforo na superfície das fibras, uma vez que as fibras obtidas de diferentes diâmetros apresentaram um valor de área superficial muito aproximado entre si.

Numa tentativa de melhorar a resposta das fibras à exposição de TNT, o mesmo grupo criou fibras com a presença de poros, obtendo uma extinção de fluorescência de 20% ao fim de 60s que atingiu 80% ao fim de 1h. Os valores de extinção obtidos para as fibras preparadas foram sempre superiores ao filme preparado para comparação obtido por *spin-coating* que atingiu uma extinção inferior a 10% ao longo da sua exposição a vapores de TNT.³³

I.3.2 – Detecção de nitroanilinas

As nitroanilinas são compostos usados em vários processos industriais, como por exemplo na produção de pesticidas, medicamentos, fotoestabilizadores, representando um elevado perigo de contaminação dos ecossistemas terrestres e aquáticos.³⁴

Dentro das nitroanilinas, a *p*-nitroanilina é a que levanta uma maior preocupação devido ao seu uso mais alargado e elevada toxicidade sendo urgente a criação de métodos de detecção de fácil implementação.³⁵ Neste sentido, os métodos de detecção colorimétricos e por fluorescência têm sido investigados como alternativa aos métodos de cromatografia

gasosa e líquida de alta eficiência que acarretam um elevado custo e têm associado uma difícil mobilidade devido aos equipamentos envolvidos.^{35,36}

I.4 – Técnicas e Metodologias na obtenção de Micro/Nanofibras

Nesta Secção irão ser descritos os métodos de obtenção de nanofibras, dando-se especial ênfase ao *electrospinning*, técnica empregue na preparação dos filmes dos fluoróforos sintetizados e incorporados em matrizes poliméricas, para ulterior aplicação na detecção de NACs e NAs.

As várias técnicas de obtenção de micro/nanofibras visam reduzir o diâmetro das fibras obtidas por métodos convencionais, melhorando as suas características, nomeadamente o aumento da área superficial e a redução da dimensão dos poros, contribuindo para a melhoria da *performance* dos materiais em diversas áreas, como a filtração e os sensores.³⁷

Actualmente existem vários métodos para a produção de nanofibras como *Template Synthesis* (TS), *Drawing* (Dr), *Sel-Assembly* (SA), *Phase Separation* (Ps) e *Electrospinning* (ES). Destes métodos, os mais utilizados são Ps, SA e ES uma vez que o processo de TS não permite a obtenção de fibras de modo contínuo e o processo de Dr apenas permite o uso de materiais viscoelásticos que consigam resistir às tensões aplicadas.³⁸ Contudo, o ES, é o método mais utilizado no meio académico devido à sua simplicidade, baixo custo e à grande diversidade de materiais que podem ser utilizados para produzir micro/nanofibras por esta técnica. No entanto, a sua aplicação à escala industrial é menos promissora, pois acarreta elevados custos de produção e levanta preocupações relativamente à segurança dos operadores.^{38,39,40}

I.4.1 – *Electrospinning*

A primeira descrição do processo de *electrospinning* surge no ano de 1902, com o lançamento de uma patente por Cooley e Morton⁴² onde é demonstrada a deposição de uma solução viscosa de polímero num eléctrodo carregado positivamente, o qual é mantido perto de um eléctrodo de carga oposta. Decorrido um ano, Cooley lança uma outra patente muito semelhante, com especial realce da importância da viscosidade da solução utilizada.^{40,41,42}

Em 1934, Anton Formhals⁴² patenteia uma versão melhorada quer do processo quer do equipamento utilizado, reconhecendo a importância de uma secagem adequada das fibras

após a sua deposição. No início da década de 60, Sir Geoffrey Taylor⁴² dá o seu contributo para o desenvolvimento deste processo através da descrição do efeito do campo eléctrico sobre a gotícula de um fluido.⁴²

Nos anos de 1970, Sims *et al.*⁴³, patenteia a produção de fibras com diâmetro inferior a 1 μm . A partir do ano 1980 e até aos dias de hoje, o interesse no processo de *electrospinning* tem aumentado, motivado pelo grande desenvolvimento de áreas como a nanotecnologia.

Actualmente, o *set-up* típico deste processo, é composto por três componentes principais: fonte de alimentação de corrente alternada, uma seringa e um colector. Durante o processo de *electrospinning*, é aplicada uma voltagem (10–30 kV) à solução polimérica que está a ser bombeada a um determinado caudal. Da aplicação da diferença de potencial entre a agulha da seringa (onde está contida a solução) e o alvo, é promovida a formação de cargas electrostáticas do mesmo sinal que se repelem e que deformam a gota de solução que passa de uma forma esférica a uma forma cónica (cone de Taylor). O número de cargas electrostáticas aumenta com o aumento da diferença de potencial e, acima de um valor de voltagem crítica, a força de repulsão electrostática supera a tensão superficial da solução permitindo a formação de um jacto de solução que acelera em direcção ao colector. Enquanto o jacto então formado se encontra na proximidade da ponta da seringa, está numa zona de estabilidade onde a trajectória do jacto é praticamente linear; no entanto, ao afastar-se progressivamente em direcção ao colector entra numa zona de instabilidade causada pelas interacções electroestáticas entre o campo eléctrico e a superfície carregada do jacto à medida que o solvente evapora. Nesta zona, a trajectória do jacto é aleatória.^{40,42,43,44} Durante o percurso do jacto até ao colector (distância pré-estabelecida e dependente do tipo de polímero e solvente utilizados), a solução polimérica vai solidificando por evaporação do solvente permitindo assim a recolha de fibras sólidas e capazes de suportar o próprio peso no colector. Este último é um bom condutor eléctrico permitindo o descarregar das cargas eléctricas das fibras recolhidas.⁴⁵

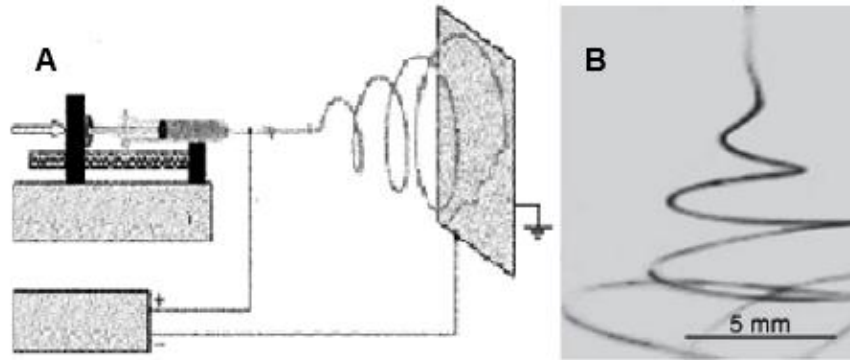


Figura I.6 -Set-up típico de ES (A) e imagem exibindo a instabilidade do jacto (B).⁴³

O set-up apresentado acima tem sofrido algumas alterações quer no colector (por exemplo, utilizando um colector dinâmico), quer na manipulação do campo eléctrico ou na ponta da seringa, de forma a obter fibras com diferentes estruturas.^{40,44} Por vezes, as fibras obtidas podem apresentar defeitos e variações no diâmetro. Estas alterações na morfologia da fibra podem ser provocadas por diversos factores que serão enunciados de seguida.

I.4.1.1 – Processo de *Electrospinning*: parâmetros que o influenciam

A qualidade das fibras obtidas por *electrospinning* é influenciada por vários factores que podem ser divididos em parâmetros: 1) De solução (concentração, peso molecular do polímero, viscosidade, tensão superficial e condutividade), 2) De processo (voltagem, caudal de alimentação, colector e distância entre o colector e a seringa) e ainda 3) Ambientais (temperatura e humidade).^{41,42,45}

I.4.1.1.1 – Parâmetros de solução

A concentração da solução é o parâmetro determinante quer no diâmetro, quer na morfologia da fibra obtida. Em vários estudos realizados, verificou-se a existência de um valor de concentração óptimo (viscosidade óptima) para o qual se obtêm fibras isentas de defeitos. Contudo, para valores superiores ao valor óptimo, as fibras obtidas começam a apresentar defeitos; por outro lado, valores de concentração muito baixos, apresentam baixas viscosidades podendo ocorrer *electrospray* e conduzir à deposição de micro/nano gotas. A obtenção destas gotas resulta da quebra do jacto da solução utilizada devido à baixa viscosidade e elevada tensão de superfície da solução. Neste contexto, verifica-se então uma relação entre a concentração, viscosidade e tensão superficial.^{42,45}

Alterações na composição dos solventes utilizados na preparação da solução é uma alternativa para obter variações na viscosidade. A sua escolha vai influenciar a conformação das cadeias poliméricas e a coesão da solução devido às forças de tensão superficial e à velocidade de solidificação do jacto, dependendo da volatilidade do solvente. Assim, as propriedades do solvente com maior impacto para o *electrospinning* são a volatilidade, a condutividade e a tensão superficial. A condutividade da solução para além de estar dependente do(s) solvente(s) utilizado(s) também depende do tipo de polímero utilizado.^{42,45}

A influência do polímero pode ser verificada quando estes apresentam propriedades iónicas dado que aquando a sua dissolução há alteração da condutividade esperada. A adição de sais orgânicos ou inorgânicos contribui para o aumento da condutividade pois aumentam o valor de densidade de carga na superfície do jacto, contribuindo para uma melhoria na extensão da fibra.^{42,45}

Promovendo a redução da tensão de superfície é possível a obtenção de fibras com ausência de defeitos. Esta redução da tensão de superfície é conseguida por alteração do(s) solvente(s) ou pela adição de surfactantes em baixas concentrações. Este parâmetro faz-se sentir principalmente na zona de instabilidade do jacto no qual é possível estabelecer um balanço entre tensão de superfície e repulsão electroestática.^{42,45}

O peso molecular do polímero tem influência na morfologia das fibras obtidas. Verificou-se que mantendo a concentração constante e diminuindo o peso molecular do polímero são obtidas fibras com defeito, mas utilizando polímeros de peso molecular mais elevado é possível obter fibras com ausência destes.^{42,45}

1.4.1.1.2 – Parâmetros de processo

No processo de *electrospinning* a voltagem aplicada representa um parâmetro crucial para a formação das fibras uma vez que só se obtém um jacto de solução quando é ultrapassado o valor crítico de voltagem. No entanto, o efeito deste parâmetro nas fibras obtidas tem sido controverso uma vez que existem estudos que relevam que o aumento do seu valor permite a diminuição do diâmetro de fibra ao passo que noutros casos se verifica o contrário. Por esta razão, é possível afirmar que a voltagem influencia o diâmetro das fibras obtidas, no entanto, o efeito provocado por esta depende da solução em estudo e da distância entre o colector e a seringa. A distância entre o colector e a seringa tem influência quer no diâmetro de fibra obtida quer na sua morfologia. A distância estabelecida, define a força do campo eléctrico, uma vez que o campo eléctrico é definido em V/m, bem como o tempo de

evaporação do solvente, de modo a que ocorra a solidificação da solução minimizando a fusão das fibras produzidas durante a sua deposição no colector.^{42,45}

O tipo de colector utilizado pode ser estático ou dinâmico e apresentar diferentes formas influenciando o padrão de deposição, sendo o alumínio o colector mais comum.^{42,45}

O caudal de alimentação deve ser definido de forma a compensar a velocidade de remoção de solução da ponta da seringa. Se o caudal usado for muito pequeno, o processo de *electrospinning* pode ser intermitente, ou seja, não são obtidas fibras de forma contínua; caudais demasiado elevados podem induzir a formação de defeitos ao longo da fibra.^{42,45}

I.4.1.1.3 – Parâmetros Ambientais

Os parâmetros ambientais, influenciam o diâmetro e a morfologia da fibra obtida. Por exemplo, com o aumento da temperatura pode ser possível a diminuição do diâmetro da fibra, enquanto que humidade elevada contribui para a obtenção de diâmetros maiores. No entanto, as variações feitas nestes parâmetros têm influência na velocidade de evaporação do solvente, o que pode conduzir aos problemas anteriormente enunciados.^{42,45}

I.4.1.2 – Aplicações

A grande variedade de materiais disponíveis para obtenção de fibras por ES bem como a vasta diversidade de arquitecturas conseguidas, torna este método muito vantajoso para aplicações nas mais variadas áreas como na obtenção de fibras de reforço, em filtração, em catálise, no fabrico de baterias de lítio, em dispositivos electrónicos e no campo da biomédica (como por exemplo na reparação e regeneração de tecidos, implantes).^{46,47,48}

II – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.1 – PREÂMBULO

O aumento da preocupação em torno da segurança da população, conduziu à procura da melhoria da eficiência dos sistemas de detecção de explosivos através do desenvolvimento de novos materiais ou através da implementação destes em materiais nano/microestruturados.

O principal objectivo do estudo apresentado envolveu a aplicação de calix[4]areno-carbazóis em fibras obtidas por *electrospinning* sendo esperado que esta aplicação conduzisse a uma melhoria da resposta obtida devido à elevada área superficial inerente às fibras produzidas.

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses dos calix[4]arenos-carbazóis a utilizar como sensores. A sua caracterização estrutural foi realizada recorrendo a FTIR e ressonância magnética nuclear.

Sendo o principal objectivo deste trabalho a utilização destes materiais como sensores no estado sólido, foram avaliadas as suas propriedades fotofísicas e obtidas imagens dos filmes por microscopia óptica e microscopia electrónica de varrimento (SEM). Os estudos de avaliação sensorial foram realizados em solução e no estado sólido (filmes e micro/nanofibras) com NACs e NAs.

II.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE BIS-CALIX[4]ARENO

Na presente Secção, serão descritas as linhas sintéticas para a preparação da unidade de bis-calix[4]areno (**7**) (Figura II.1) e a sua posterior utilização na obtenção do sistema fluorescente do tipo fenilenoetnileno incorporando unidades de carbazole.

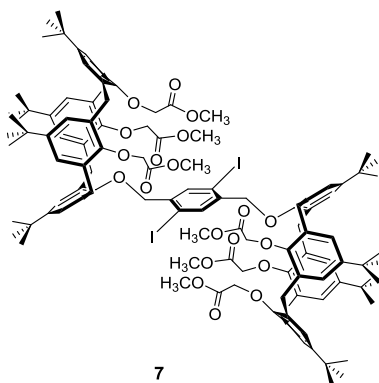
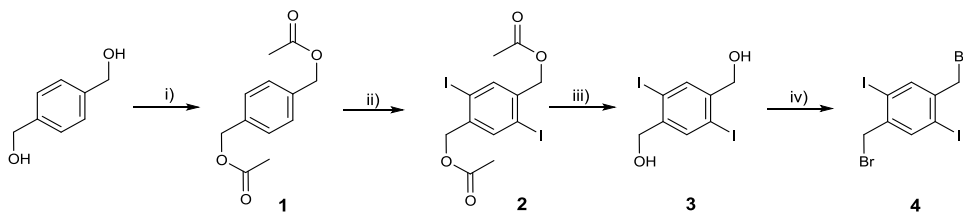


Figura II.1 – Bis-calix[4]areno (**7**).⁴⁹

Serão de seguida apresentados os procedimentos experimentais empregues e a caracterização estrutural dos respectivos precursores.

II.2.1 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (**4**)

O composto **4** foi obtido a partir de 1,4-benzenodimetanol segundo procedimento descrito na literatura (Esquema II.1).⁵⁰



Reagentes e condições: i) Ac_2O , Piridina, THF, t.a., 16h.; ii) AcOH , H_2O , CCl_4 , H_2SO_4 , HIO_3 , I_2 , refluxo, 16h; iii) MeOH , NaOH , refluxo, 16h; iv) THF, PPh_3 , CBr_4 , t.a., 16h.

Esquema II.1 – Síntese de 2,5-diiodo-1,4-bis((bromometil)benzeno) (**4**).⁵⁰

A obtenção de **1** foi realizada em condições anidras sob atmosfera inerte e agitação durante 16h à t.a., obtendo-se um sólido branco cristalino em 84%. Os compostos **2** e **3** foram obtidos após 16h sob refluxo e atmosfera inerte, tendo sido isolados em 30% e 86%, respectivamente. O composto **4** foi obtido à t.a. após 16 h sob atmosfera inerte e agitação, obtendo-se como um sólido bege em 64%.

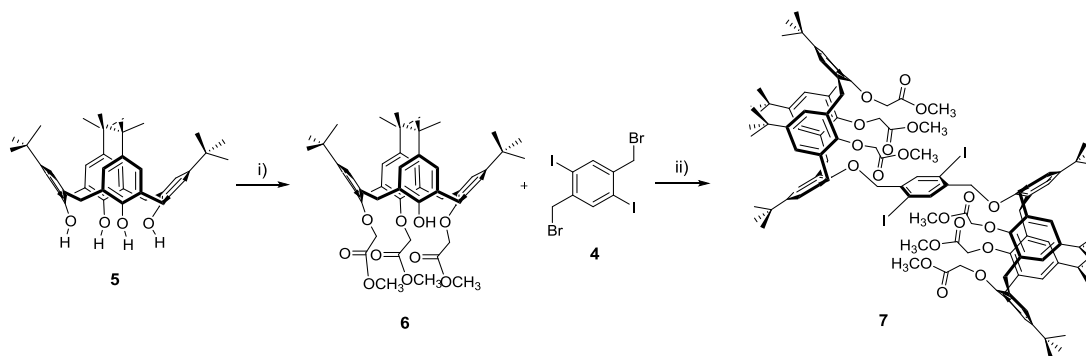
A caracterização dos compostos por FTIR encontra-se na Tabela II.1.

Tabela II.1 – Caracterização dos compostos **1-4**.

Composto	$\nu_{\text{máx}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$
1	1726 (f, <u>C=O</u>), 1250 (f, <u>C-O-C</u>), 1081, 961, 879 (fr, <u>=C-H</u>)
2	1731 (f, <u>C=O</u>), 1245 (f, <u>C-O-C</u>), 1042 (m, <u>C-I</u>), 880 (fr, <u>=C-H</u>)
3	3302 (m, <u>O-H</u>), 1028 (f, <u>C-I</u>), 881 (f, <u>=CH</u>)
4	1216 (f, <u>C-Br</u>), 1051 (f, <u>C-I</u>), 879, 773, 668 (m, <u>=CH</u>)

II.2.2 – 1,4-Bis-25-(oximetil)-26,27,28-tri((metoxicarbonil)metoxi)-*p*-terc-butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (**7**)

O composto **7** foi obtido a partir de *p*-terc-butilcalix[4]areno (**5**)⁵¹ seguindo os procedimentos descritos na literatura de acordo com o Esquema II.2.⁴⁹



Reagentes e condições: i) $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, K_2CO_3 , acetona, refluxo, 84 h; ii) CH_3CN , K_2CO_3 , refluxo, 96h.

Esquema II.2 - Síntese do derivado bis-calix[4]areno (**7**).⁴⁹

O derivado 25,26,27-tri(metoxicarbonil)metoxi)-28-hidroxi-*p*-terc-butilcalix[4]areno (**6**), foi obtido através da reacção de **5** com bromoacetato de metilo em acetona usando K_2CO_3 como base, sendo isolado como um sólido branco em 21% após purificação por c.c. [CH_2Cl_2 :MeOH (96:4); UV].⁵² A obtenção do composto **7**, decorreu em atmosfera inerte sob refluxo durante 96h, obtendo-se um sólido de cor branca em 45%.⁴⁹

Na Tabela II.2 apresenta-se a caracterização por FTIR dos compostos.

Tabela II.2 – Caracterização dos compostos 5-7.

Composto	$\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/ cm^{-1}
5	3151 (f, <u>O-H</u>), 2955 (f, <u>C-H</u> , <u>CH₃</u>), 2906, 2868 (m, <u>=C-H</u>), 1483 (f, <u>=C-H</u>)
6	3451 (fr, <u>O-H</u>), 2956 (f, <u>C-H</u> , <u>CH₃</u>), 2907, 2869 (ombros, <u>=C-H</u>), 1760 (f, <u>C=O</u>), 1480 (f, <u>C-H</u> , <u>CH₂</u>), 873 (fr, <u>=C-H</u>)
7	3447 (fr, <u>O-H</u>), 2956 (f, <u>C-H</u> , <u>CH₃</u>), 2907, 2866 (ombros, <u>=C-H</u>), 1763 (f, <u>C=O</u>), 1481 (f, <u>C-H</u> , <u>CH₂</u>), 873 (fr, <u>=C-H</u>)

II.3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE DERIVADOS DE CARBAZOLE MONOSUBSTITUÍDOS

Na presente Secção, serão descritas as linhas sintéticas para preparação de unidades etínicas de carbazole (CBZ) com diferentes padrões de substituição (Figura II.2) para ulterior aplicação na obtenção de compostos fluorescentes de bis-calix[4]areno integrando estes derivados.

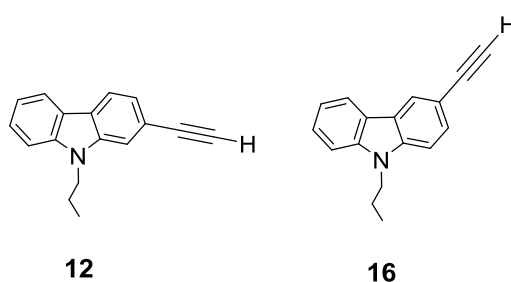
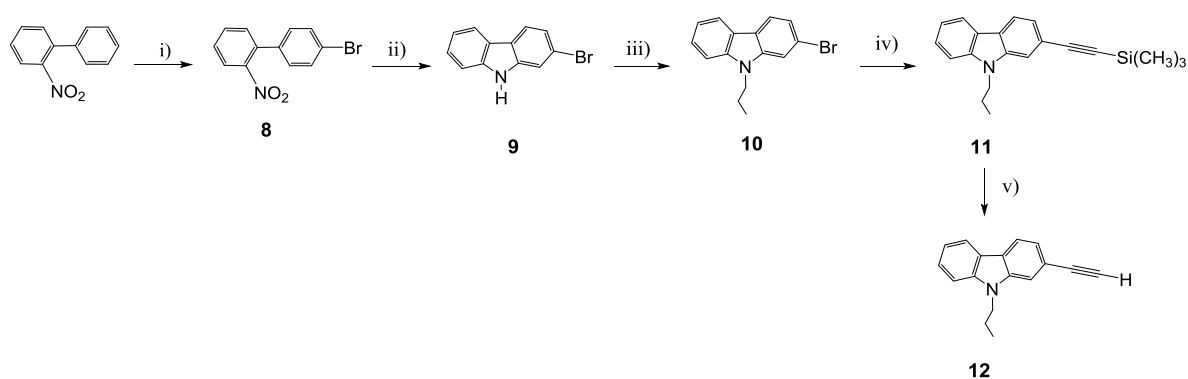


Figura II.2 – Unidades de carbazole monosubstituídas.⁵⁴

II.3.1 – 2-Etínil-9-propil-9H-carbazole

O composto **12** foi obtido a partir do 2-nitrobifenilo, seguindo a linha sintética do Esquema II.3 através de procedimentos descritos na literatura.^{24,53}



Reagentes e condições: i) FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, Br_2 , H_2O , 40°C , 22 h; ii) Trietilfosfito, refluxo, 24h; iii) K_2CO_3 , 1-bromopropano, DMF, 60°C , 24 h; iv) $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$, CuI, $\text{HCCSi}(\text{CH}_3)_3$, Et_3N , 130°C , 2h; v) TBAF, THF, t.a., 45 min.

Esquema II.3 - Síntese de 2-etínil-9-propil-9H-carbazole.⁵⁴

O 4-bromo-2'-nitrobifenil (**8**), foi obtido por bromação do 2-nitrobifenilo, tendo sido isolado um sólido amarelo esverdeado em 62% após recristalização de EtOH. O composto **9** resultou da ciclização do composto anterior na presença de trietilfosfito, isolado como um

sólido de cor pérola em 37%, que após alquilação originou **10** em 77%. O 2-bromo-9*H*-propilcarbazole (**10**) foi sujeito a etinilação, resultando na obtenção do derivado sililado **11**. O processamento da m.r. (lavagem com CH₂Cl₂ por c.c.) conduziu à obtenção de um sólido amarelo claro com rendimento quantitativo. O 2-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**12**) foi obtido por desprotecção de **11** sob condições básicas durante 45 min à t.a., isolando-se um óleo amarelo em 89% após purificação por c.c. [CHCl₃:Hex (1:4); UV].

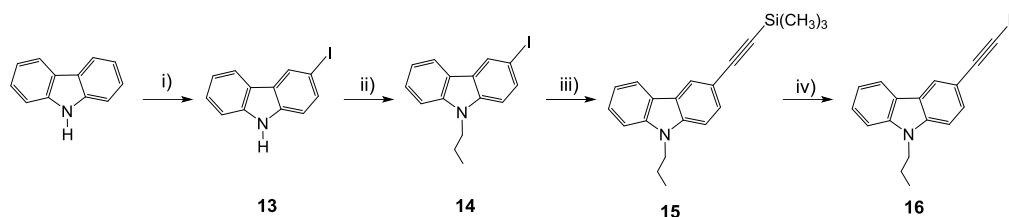
A caracterização dos compostos por FTIR encontra-se na Tabela II.3.

Tabela II.3 – Caracterização dos compostos **8-12**.

Composto	$\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/cm ⁻¹
8	3066 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 1528 (f, C-NO_2)
9	3995 (f, N-H), 3076, 3052 (fr, $\equiv\text{C-H}$)
10	3059 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2958, 2934, 2926 (fr, -C-H)
11	3051 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2961 (fr, -C-H), 2157 (f, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1251 (m, $\text{Si(CH}_3)_3$)
12	3288 (m, $\equiv\text{C-H}$), 3065 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2996, 2929, 2874 (fr, -C-H), 2101 (fr, $\text{C}\equiv\text{C}$)

II.3.2 – 3-Etinil-9-propil-9*H*-carbazole

O composto **16** foi obtido a partir de carbazole seguindo a linha sintética descrita na literatura e apresentada no Esquema II.4.⁵⁴



Reagentes e condições: i) AcOH, KI, KIO₃, refluxo; ii) K₂CO₃, 1-iodopropano, DMF, 40-60°C, 24h; iii) Pd(Ph₃P)₂Cl₂, CuI, HCCSi(CH₃)₃, Et₃N, 30 °C, 5h; iv) TBAF, THF, t.a., 45 min.

Esquema II.4 - Síntese de 3-etinil-9-propil-9*H*-carbazole.⁵⁴

O 3-iodo-9*H*-carbazole (**13**), foi obtido por iodação do carbazole, sendo isolado como um sólido castanho em 37% após recristalização de AcOH. A alquilação de **13** conduziu à obtenção do 3-iodo-9-propil-9*H*-carbazole (**14**) isolado como um óleo castanho-avermelhado. Da adição de AcOEt e hexano ao óleo, resultou a precipitação de um sólido laranja em 46%. O 9-propil-3-((trimetilsilil)etinil)-9*H*-carbazole (**15**) foi obtido da etinilação de **14** por acoplamento cruzado de Sonogashira. O processamento da m.r. (lavagens com soluções aquosas de NaHSO₃ 0.1 M e de NH₄SCN 10%) conduziu à obtenção de um sólido castanho com rendimento quantitativo. O 3-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**16**), foi obtido por desprotecção do composto **15** sob condições básicas durante 45 min à t.a., isolando-se um óleo castanho escuro em 74% após purificação por c.c. [CH₂Cl₂].

A caracterização dos compostos por FTIR é apresentada na Tabela II.4.

Tabela II.4 – Caracterização dos compostos **13-16**.

Composto	$\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/cm ⁻¹
13	3050 (fr, $\underline{=C-H}$), 3407 (f, $\underline{N-H}$)
14	3050 (fr, $\underline{=C-H}$), 2964, 2943, 2926 (fr, $\underline{-C-H}$)
15	3053 (fr, $\underline{=C-H}$), 2957, 2944, 2928 (fr, $\underline{-C-H}$), 2155 (f, $\underline{C\equiv C}$), 1251 (m, $\underline{-SiC(CH_3)_3}$)
16	3297 (fr, $\underline{\equiv C-H}$), 3050 (fr, $\underline{=C-H}$), 2966, 2934, 2878 (fr, $\underline{-C-H}$), 2103 (m, $\underline{C\equiv C}$)

II.4 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE CALIXARENO-CARBAZÓIS CONJUGADOS

Na presente Secção, serão descritas as linhas sintéticas para preparação de compostos fluorescentes contendo bis-calixarenos e unidades de carbazóis conjugadas como representado na Figura II.3, para ulterior aplicação como sensor na detecção de NACs e NAs.

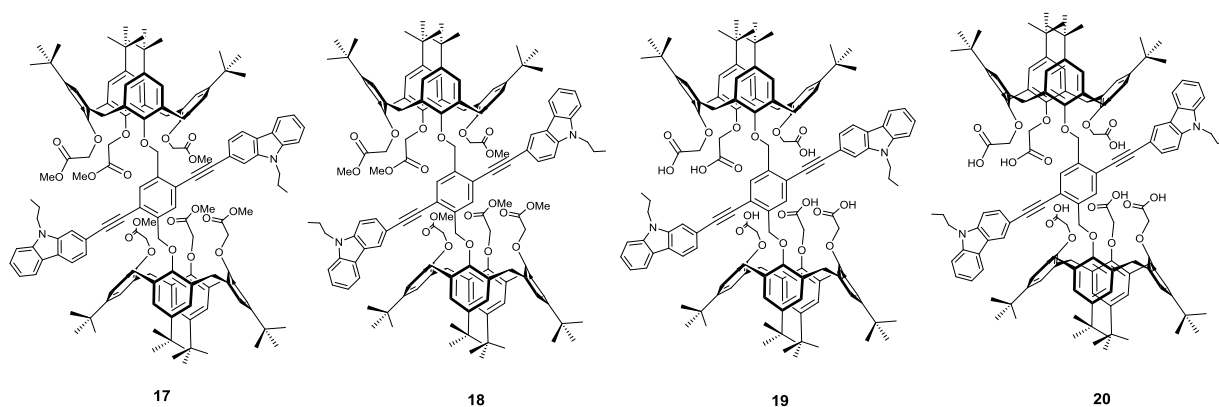
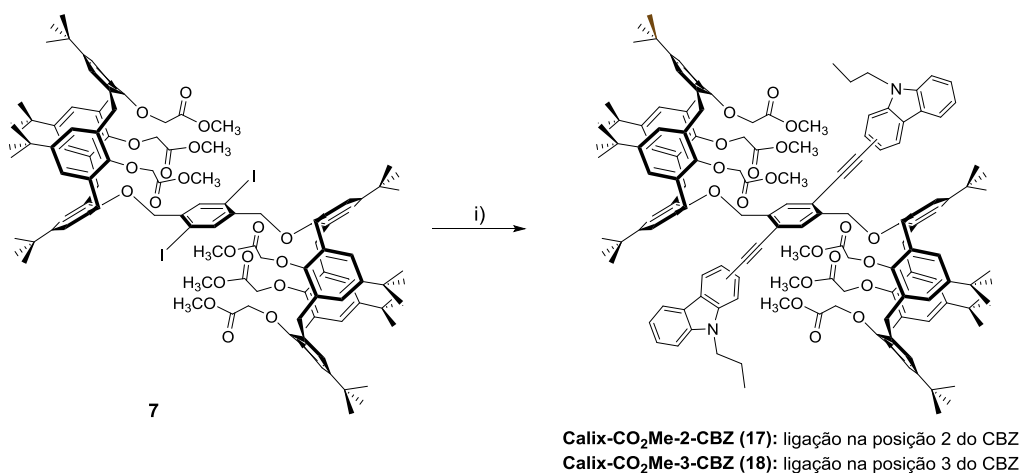


Figura II.3 – Unidades de Calix[4]areno-carbazóis.⁵⁴

II.4.1 – Calix-CO₂Me-CBZs

Os compostos **17** e **18** foram obtidos a partir do composto **7** seguindo a linha sintética descrita na literatura e apresentada no Esquema II.5.⁵⁴



Reagentes e condições: i) 2-CBZ (**12**) ou 3-CBZ (**16**), Pd(Ph₃P)₂Cl₂, Cul, tolueno, Et₃N, 35°C, 115h

Esquema II.5 – Síntese de Calix-CO₂Me-CBZs.⁵⁴

Os compostos Calix-CO₂Me-2-CBZ (**17**) e Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) foram obtidos por reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira do bis-calixareno **7** com unidades mono substituídas de 2-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**12**) e 3-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**16**), respectivamente. O produto **17** foi isolado após processamento da m.r. (lavagens com água acidulada, água, sol. aq. NH₄SCN a 10%, sol. aq. NaHSO₃ 0.1 M e água) obtendo-se um sólido castanho que foi purificado por c.c. [CH₂Cl₂:MeOH (95:5)] do qual resultou um sólido amarelo em 51%. O produto **18** foi isolado após processamento da m.r. (lavagens com água acidulada, água, sol. aq. NH₄SCN a 10%, sol. aq. NaHSO₃ 0.1 M e água) obtendo-se um sólido laranja que foi purificado por recristalização CH₂Cl₂:MeOH do qual resultou um sólido amarelo esverdeado em 35%.

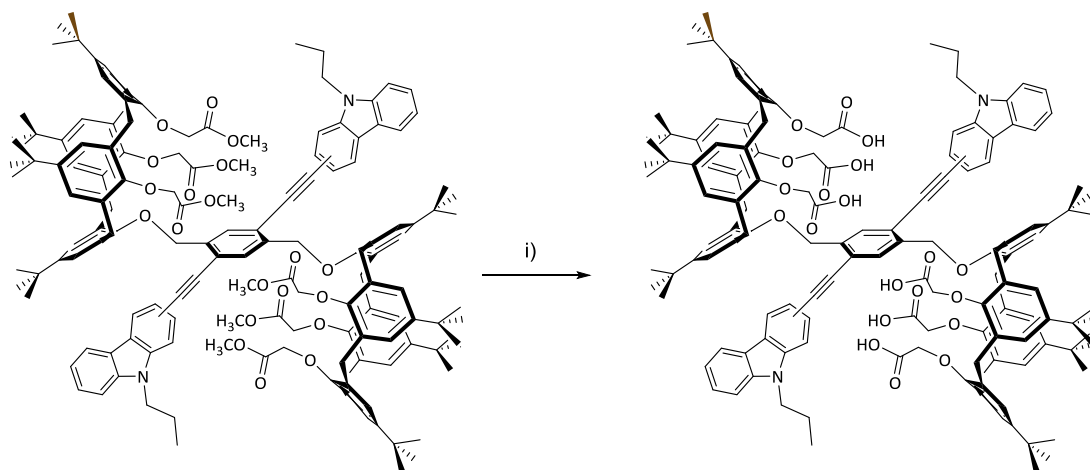
A caracterização dos compostos por FTIR e RMN ¹H encontra-se na Tabela II.5.

Tabela II.5 - Caracterização dos compostos 17 e 18.

Composto	$\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/ cm^{-1}	δ_{H} /ppm, CDCl_3
17	2959 (f, $\underline{\text{-CH}}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 2905, 2870 (m, $\underline{\equiv\text{CH}}$), 2205 (fr, $\underline{\text{C}=\text{C}}$), 1763 (f, $\underline{\text{C}=\text{O}}$)	0.88 (18H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.98 (18H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.99 (6H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=7.5$ Hz; parcialmente sobreposto), 1.17 (36H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.85-2.02 (4H, m, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.17 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.8$ Hz), 3.19 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=13.0$ Hz), 3.52 (12H, s, -OCH_3), 3.67 (6H, s, -OCH_3), 4.30 (4H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=6.6$ Hz), 4.67 (4H, s, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.79 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=13.2$ Hz), 4.85 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=13.1$ Hz), 4.94 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=17.4$ Hz), 5.01 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=17.2$ Hz), 5.32 (4H, s, ArOCH_2Ar), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 6.65 (4H, s, calix-ArH), 6.91 (8H, s, calix-ArH), 7.20-7.26 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz)); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl_3), 7.37 (2H, d, $\text{ArC}_{(3)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 7.42 (2H, d, $\text{ArC}_{(8)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 7.43-7.52 (2H, m, $\text{ArC}_{(7)}\text{H}$ (cbz)), 7.64 (2H, s, $\text{ArC}_{(1)}\text{H}$ (cbz)), 8.02 (2H, s, $\text{H-Ar}(\text{-C}\equiv\text{C-})_2\text{-H}$), 8.04 (2H, d, $\text{ArC}_{(4)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 8.08 (2H, d, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz), $J=7.7$ Hz)
18	2958 (f, $\underline{\text{-CH}}$, $\underline{\text{CH}_3}$), 2928, 2869 (m, $\underline{\equiv\text{CH}}$), 2206 (fr, $\underline{\text{C}=\text{C}}$), 2058, 2089 (fr, $\underline{\text{C}=\text{C}}$), 1759 (f, $\underline{\text{C}=\text{O}}$)	0.87 (18H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.97 (18H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 0.99 (6H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=7.6$ Hz; parcialmente sobreposto), 1.17 (36H, s, $\text{-C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 1.87-1.99 (4H, m, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.19 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.7$ Hz), 3.20 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.8$ Hz), 3.53 (12H, s, -OCH_3), 3.68 (6H, s, -OCH_3), 4.29 (4H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=7.1$ Hz), 4.68 (4H, s, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.80 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.9$ Hz), 4.88 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.8$ Hz), 4.96 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=16.6$ Hz), 5.04 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=16.5$ Hz), 5.33 (4H, s, ArOCH_2Ar), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 6.65 (4H, s, calix-ArH), 6.92 (8H, sl, calix-ArH), 7.22-7.30 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz)); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl_3), 7.36 (2H, d, $\text{ArC}_{(1)}\text{H}$ (cbz), $J=8.5$ Hz), 7.42 (2H, d, $\text{ArC}_{(8)}\text{H}$ (cbz), $J=8.1$ Hz), 7.45-7.53 (2H, m, $\text{ArC}_{(7)}\text{H}$ (cbz)), 7.59 (2H, dd, $\text{ArC}_{(2)}\text{H}$ (cbz), $J=8.5$ Hz, $J_m=1.3$ Hz), 7.98 (2H, s, $\text{H-Ar}(\text{-C}\equiv\text{C-})_2\text{-H}$), 8.13 (2H, d, $\text{ArC}_{(5)}\text{H}$ (cbz), $J=7.8$ Hz), 8.27 (2H, d, $\text{ArC}_{(4)}\text{H}$ (cbz), $J=1.2$ Hz);

II.4.2 – Calix-CO₂H-CBZs

Os compostos **19** e **20** foram obtidos a partir dos compostos **17** e **18** respectivamente, seguindo a linha sintética descrita na literatura e apresentada no Esquema II.6.⁵⁴



Calix-CO₂Me-2-CBZ (17): ligação na posição 2 do CBZ
Calix-CO₂Me-3-CBZ (18): ligação na posição 3 do CBZ

Calix-CO₂H-2-CBZ (19): ligação na posição 2 do CBZ
Calix-CO₂H-3-CBZ (20): ligação na posição 3 do CBZ

Reagentes e condições: i) NMe₄OHaq./THF, refluxo, 24h

Esquema II.6 – Síntese de Calix-CO₂H-CBZs.⁵⁴

Ambos os compostos **17** e **18** foram sujeitos a hidrólise em meio básico resultando na obtenção dos respectivos ácidos, Calix-CO₂H-2-CBZ (**19**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**). Após processamento da m.r. com sol. aq. HCl a 10% e isolamento, os materiais foram obtidos como sólidos amarelos em 88% e 90%, respectivamente.

A caracterização dos compostos encontra-se na Tabela II.6.

Tabela II.6 - Caracterização dos compostos 19 e 20.

Composto	$\nu_{\text{máx}}$ (KBr)/ cm^{-1}	δ_{H} /ppm, CDCl_3
19	3407 (f, <u>COOH</u>) 2964 (f, <u>=CH</u>), 2869 (fr, <u>-C-H</u>), 2205 (fr, <u>C=C</u>), 1749 (f, <u>C=O</u>)	0.81 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.91 (6H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.4$ Hz), 1.28 (36H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.76-1.87 (4H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.23 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.7$ Hz), 3.35 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.3$ Hz), 4.21 (4H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.2$ Hz), 4.34 (4H, s, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 4.40 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.7$ Hz), 4.72 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $J=16.6$ Hz), 4.83-5.27 (12H, m, ArCH_2Ar (4H), $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (4H) e ArOCH_2Ar (4H)), 6.56 (4H, s, calix-ArH), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 7.09 (4H, s, calix-ArH), 7.12 (4H, s, calix-ArH), 7.19- 7.26 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl_3), 7.34-7.52 (6H, m, $\text{ArC}_{(3,7,8)}\text{H}$ (cbz)), 7.67 (2H, s, $\text{ArC}_{(1)}\text{H}$ (cbz)), 7.93-8.15 (6H, m, $\text{H}-\text{Ar}(-\text{C}\equiv\text{C}-)_2-\text{H}$, $\text{ArC}_{(4,5)}\text{H}$ (cbz)). Os sinais correspondentes aos prótons ácidos dos grupos carboxílicos não foram observáveis no espectro.
20	3420 (f, <u>COOH</u>) 2960 (f, <u>=CH</u>), 2872 (fr, <u>-C-H</u>), 2206 (fr, <u>C=C</u>), 1752 (f, <u>C=O</u>)	0.82 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.87 (18H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.96 (6H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.4$ Hz), 1.29 (36H, s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.84-1.95 (4H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.22 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.9$ Hz), 3.41 (4H, dl, ArCH_2Ar , $J=12.4$ Hz), 4.25 (4H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.0$ Hz), 4.33 (4H, sl, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 4.37 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.6$ Hz), 4.65 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $J=15.8$ Hz), 5.00-5.12 (8H, m, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (4H) e ArOCH_2Ar (4H)), 5.16 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.6$ Hz), 6.54 (4H, s, calix-ArH), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 7.11 (4H, s, calix-ArH), 7.13 (4H, s, calix-ArH), 7.22-7.30 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl_3), 7.33 (2H, d, $\text{ArC}_{(1)}\text{H}$ (cbz), $J=8.3$ Hz), 7.39 (2H, d, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz), $J=8.4$ Hz), 7.44-7.50 (2H, m, $\text{ArC}_{(7)}\text{H}$ (cbz)), 7.70 (2H, d, $\text{ArC}_{(2)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 8.00 (2H, s, $\text{H}-\text{Ar}(-\text{C}\equiv\text{C}-)_2-\text{H}$), 8.08 (2H, d, $\text{ArC}_{(5)}\text{H}$ (cbz), $J=7.9$ Hz), 8.33 (2H, s, $\text{ArC}_{(4)}\text{H}$ (cbz)). Os sinais correspondentes aos prótons ácidos dos grupos carboxílicos não foram observáveis no espectro.

II.4.3 – Propriedades Fotofísicas

Com o objectivo do estudo das potenciais aplicações sensoriais dos calix[4]areno-carbazóis face a analitos específicos, foram avaliadas as suas propriedades fotofísicas, realizando os espectros de absorção no estado fundamental (UV-Vis) e os espectros de fluorescência de estado estacionário, em solução (CHCl_3) e em filme.

Para a obtenção dos espectros, as soluções utilizadas foram sempre recém-preparadas em CHCl_3 cuja concentração será indicada para cada caso, sendo as medições feitas à t.a. em células de quartzo de 1 cm.

A obtenção dos espectros de fluorescência em solução foi realizada ao comprimento de onda de excitação de 360 nm com geometria a 90° , utilizando sempre que necessário filtro de densidade neutra.

Os espectros de absorção e fluorescência normalizados para Calix- CO_2Me -CBZs (**17** e **18**) e Calix- CO_2H -CBZs (**19** e **20**) são apresentados na Figura II.4.

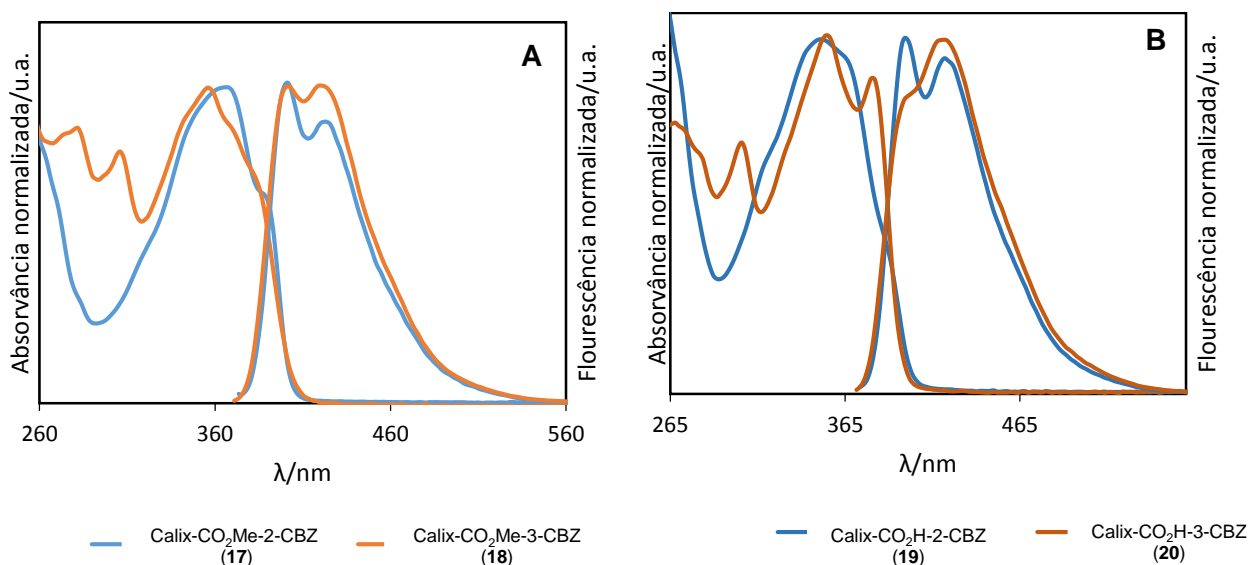


Figura II.4 - Espectros de absorção e fluorescência normalizados ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm) em solução de Calix- CO_2Me -CBZ (**17** e **18**) (A) e Calix- CO_2H -CBZ (**19** e **20**) (CHCl_3 , 1.0×10^{-5} M e 6.0×10^{-5} M, respectivamente).

O Calix- CO_2Me -3-CBZ (**18**) apresenta um máximo de absorção a 358 nm que corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema conjugado; no Calix- CO_2Me -2-CBZ (**17**) ocorre com um ligeiro desvio batocrómico (367 nm) no seu máximo de absorção. Relativamente aos

Calix-CO₂H-CBZs (**19** e **20**) verifica-se a ocorrência de máximos de absorção respectivamente a 361 nm e 354 nm. Os espectros de fluorescência são similares entre si para os respectivos compostos.

Uma outra propriedade não menos importante é o rendimento quântico dos materiais, sendo este definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por uma dada molécula (fluoróforo). A determinação desta propriedade requer o cumprimento de alguns parâmetros, nomeadamente a utilização de soluções diluídas de modo a minimizar ou mesmo excluir fenómenos de auto-absorção e de auto-extinção colisional.^{55,56} Assim, as soluções utilizadas devem exibir ao comprimento de onda de excitação uma densidade óptica igual ou inferior a 0.05.⁵⁵

Foi utilizado 9,10-difenilantraceno (9,10-DPA) como padrão em EtOH e soluções dos fluoróforos em CHCl₃.

Todos os materiais se revelaram fotoestáveis sob condições de irradiação contínua em solução ($\lambda_{exc} = 360$ nm), característica determinante destes materiais face às aplicações pretendidas.

Na Tabela II.7. são apresentadas as propriedades fotofísicas dos compostos objecto de estudo como sensores.

Tabela II.7 - Propriedades Fotofísicas dos Calix[4]areno-carbazóis.

Composto	E_g (eV) ^a	$\lambda_{m\acute{a}x,abs} / nm$ (CHCl ₃) ($\epsilon_{m\acute{a}x} \times 10^{-4} M^{-1} cm^{-1}$)	$\lambda_{m\acute{a}x,abs} / nm$ (CHCl ₃)	Desvio de Stokes/nm ^d	Φ_F (CHCl ₃)
Calix-CO ₂ Me-2-CBZ (17)	3.07	318 ombro (3.9) 367 (8.7) 389 ombro (5.6)	401 ^b 425 ^c	34	0.86
Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18)	3.06	281 (3.5) 306 (3.2) 358 (4.0) 381 ombro (3.0)	401 ^b 419 ^c	61	0.83
Calix-CO ₂ H-2-CBZ (19)	3.12	361 (6.3) 389 (2.8)	400 ^b 420 ^c	39	0.77
Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20)	3.08	268 (3.3) 283 ombro (2.9) 306 (3.0) 354 (4.3) 381 (3.8)	400 ^b 423 ^c	69	0.75

^a O intervalo-entre-bandas (E_g) foi calculado a partir do *onset* das bandas de absorção a mais baixa energia; ^b Máximo da primeira banda (0-0); ^c Máximo da segunda banda (0-1); ^d Desvio de Stokes foi calculado a partir de $\lambda_{m\acute{a}x,em} - \lambda_{m\acute{a}x,abs}$

Devido à vantagem de utilizar materiais fluorescentes como sensores no estado sólido, foi igualmente avaliada a capacidade de formação de filmes finos do Calix-CO₂Me-3-CBZ (18). Assim, recorrendo a deposição por *spin-coating*, a partir de soluções de CHCl₃, DMAc e tolueno foram obtidos filmes transparentes e traçados os respectivos espectros de absorção e emissão presentes na Figura II.5.

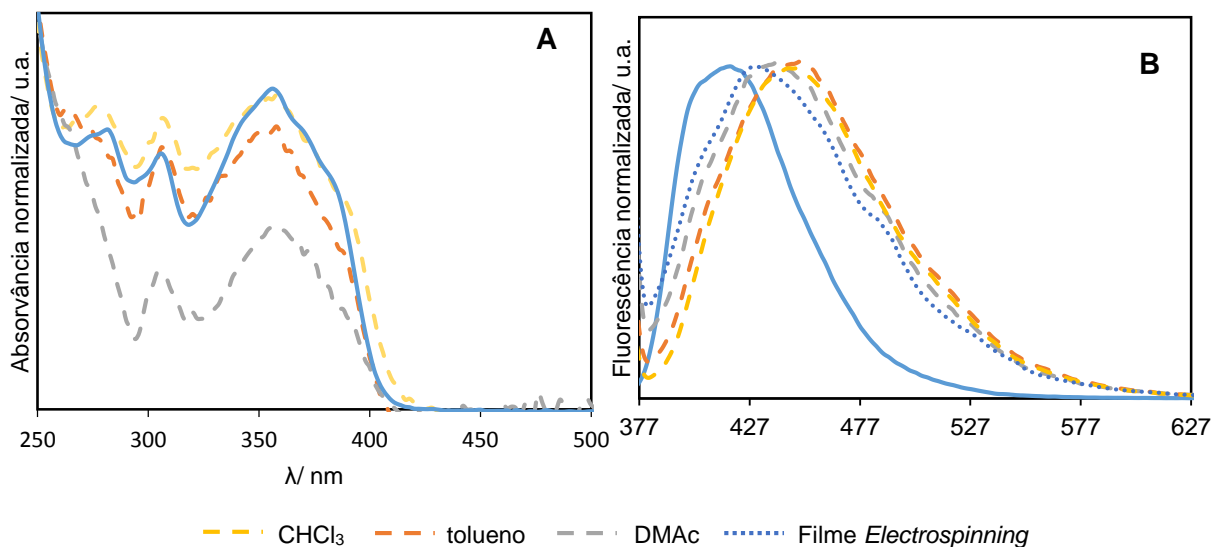


Figura II.5 - Espectros de absorção (A) e fluorescência (B) normalizados ($\lambda_{exc} = 360$ nm) em solução (linha a cheio; CHCl₃, 1.0×10^{-5} M e 6×10^{-5} M respectivamente) (A), filmes em *spin-coating* (linhas a tracejado) de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) e filme em *electrospinning* (linha picotada) de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) em AC.

Da comparação dos espectros de absorção em solução verifica-se que os espectros correspondentes no estado sólido apresentam desvios batocrômicos não muito significativos, o que poderá indicar a ocorrência pouco significativa da formação de agregados. Este facto resulta da presença de unidades de calix[4]areno nas cadeias laterais dos fluoróforos, inibidoras da ocorrência de interações π - π intermoleculares.²³

Os espectros de fluorescência, tanto em solução como em filme preparado por *spin-coating*, revelaram ser semelhantes entre si relativamente ao seu perfil, registando-se entre ambos um desvio batocrômico (ca. 27 nm). Relativamente ao filme preparado por *electrospinning*, observa-se uma maior semelhança entre este e o filme obtido em solução registando-se um desvio batocrômico ca. 19 nm.

II.5 – ELECTROSPINNING: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICRO/NANOFIBRAS

O *electrospinning* tem-se revelado uma técnica simples e versátil na preparação de micro/nanofibras permitindo a obtenção de fibras de forma contínua. As fibras obtidas por este método podem apresentar uma grande variedade de morfologias que, quando

associadas à elevada área superficial e volume das fibras, leva a que lhes seja atribuído um elevado potencial para a melhoria da resposta de sensores, motivando desta forma a aplicação de calix[4]areno-carbazóis para a detecção de NACs e NAs.

Na presente Secção, será descrita a metodologia empregue na obtenção das micro/nanofibras por *electrospinning*, assim como a composição das soluções (relação matriz/fluoróforo) utilizadas.

Relativamente ao processo de *electrospinning* e SEM estes encontram-se descritos na Secção III.1.1.

A Tabela II.8 reúne as condições aplicadas na obtenção das micro/nanofibras. A temperatura ambiente durante a deposição por *electrospinning* foi mantida entre os 22 e os 25°C e o fluoróforo foi depositado em lamelas de *quartzo* ou folha de alumínio.

Tabela II.8 - Composição das matrizes e Condições de *Electrospinning*.

Solução polimérica			Condições de <i>electrospinning</i>			
Polímero	Solvente	% mássica	Caudal de alimentação (mL/h)	Voltagem (kV)	Distância entre a agulha e colector (cm)	Humidade (%)
Acetato de celulose (AC) (Mw: 50 000 Da)	Acet:DMAc	12 % AC 66 % Acet 22 % DMAc	0.2	20	15	45 - 50
Poliestireno (PS) (Mw: 350 000 Da)	DMF	20 % PS 80% DMF	1	15	25	32 - 33

II.5.1 – Fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) em Acetato de Celulose

Foram preparadas fibras por *electrospinning* nas condições anteriormente descritas para Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) (5% ou 20% mássico) usando como matriz AC e lamelas de quartzo como colector. Inicialmente, a escolha do AC como matriz polimérica recaiu na possibilidade de obtenção de sensores com um baixo custo de produção devido ao baixo custo do AC e à possível vantagem de utilização de um recurso natural biodegradável.

Após deposição, as fibras obtidas foram visualizadas num microscópio óptico e adquirida a respectiva imagem recorrendo à câmara fotográfica acoplada (Figura II.6). As fibras presentes de A a C foram obtidas por deposição em lamela de quartzo, enquanto que em D foi utilizado uma lamela de vidro.

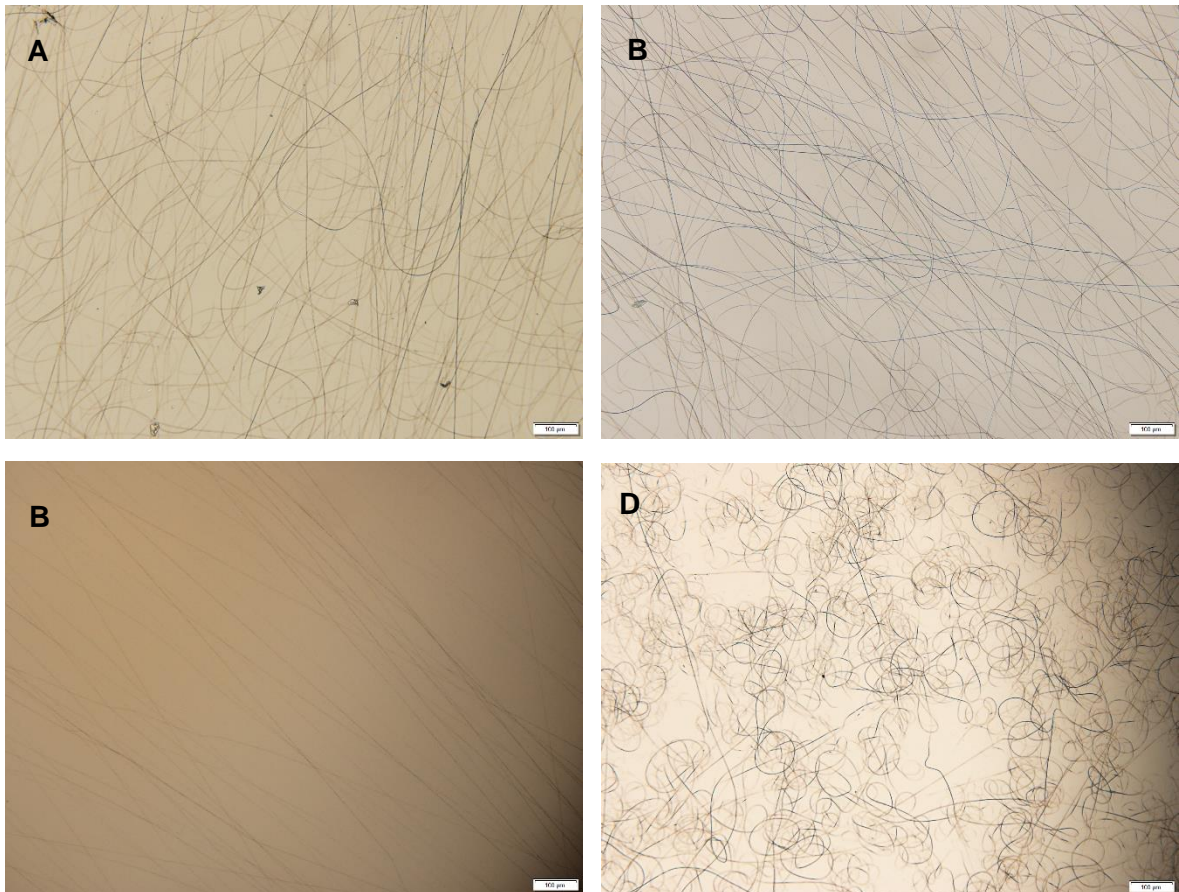


Figura II.6 - Fotografias das fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) em AC (5% mássico) obtidas no microscópio óptico onde A a C estão representadas fibras depositadas em lamela de quartzo e G fibras depositadas em lamela de vidro.

Foram depositadas membranas não-tecidas com diferentes espessuras (no caso presente, decrescente de **A** para **C**), variando o tempo de deposição, tendo como premissa vir a obter diferenciação na resposta sensorial aos diferentes analitos objecto de estudo.

Da observação das imagens foi possível inferir das diferentes espessuras conseguidas (**A>B>C**). A observação das fibras obtidas numa lamela de vidro, por forma a imitar as fibras depositadas num colector de alumínio, parece mostrar uma maior aleatoriedade das mesmas, não sendo perceptível uma orientação preferencial.

Este efeito poderá ter como razão a dimensão do colector de lamela de quartzo de reduzidas dimensões comparativamente à lamela de vidro (2X7 cm), promovendo a criação de uma orientação preferencial das fibras devido à configuração do campo eléctrico junto ao alvo. As fibras não evidenciam em nenhum dos casos a presença de defeitos significativos tais como a presença de pérolas ou fibras não-contínuas.

O diâmetro médio das fibras em cada um dos filmes (**A** a **D**) foi igualmente determinado (Tabela II.9).

Tabela II.9 - Diâmetro das Fibras AC/Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% mássico).

Fibras	Diâmetro das Fibras (µm)	Desvio Padrão
A	2.041	0.349
B	2.834	0.569
C	3.345	0.683
D	1.026	0.235

Procedimento idêntico foi realizado para a obtenção de fibras com 5% massa de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em AC.

Face à baixa resposta obtida para os estudos de avaliação sensorial com as fibras contendo 5% em massa de fluoróforo, foram preparadas novas fibras contendo 20% em massa de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC. O procedimento de preparação foi idêntico ao anteriormente descrito. Na figura seguinte (Figura II.7) encontram-se representadas as imagens referentes a estas fibras depositadas em lamelas de quartzo.

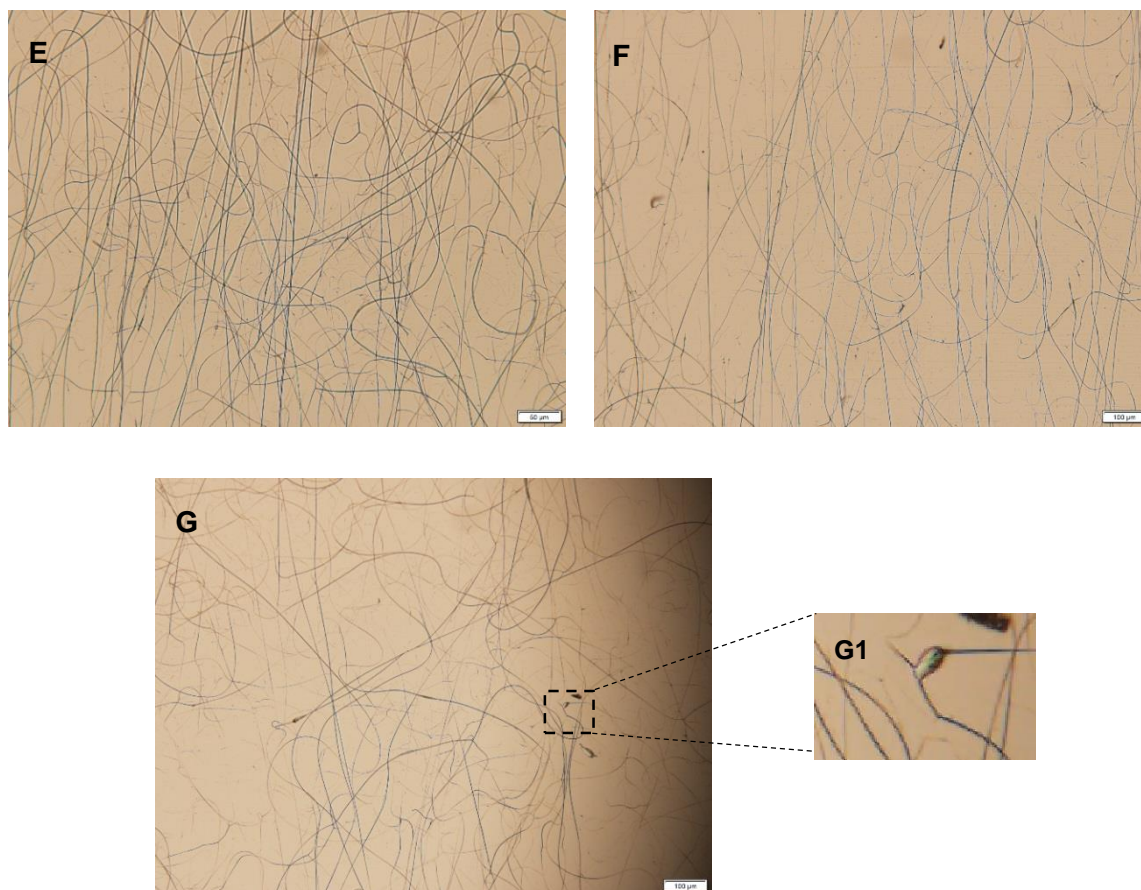


Figura II.7 - Fotografias das fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC (20% mássico) obtidas no microscópio óptico onde em **G1** está representada a ampliação de um defeito da fibra.

Da observação das fotografias **E** e **F** pode inferir-se a ausência de defeitos na estrutura das micro/nanofibras (ausência das designadas “pérolas”); contudo, a amostra **G** já evidencia o surgimento de algumas irregularidades, conforme apresentado na ampliação (**G1**).

A ocorrência destes defeitos pode ter origem em alterações na velocidade de evaporação do solvente presente na solução da amostra a depositar, decorrente de variações momentâneas da t.a e da humidade durante o processo de *electrospinning*.

O diâmetro médio das fibras obtidas (**E** a **G**) estão indicados na Tabela II.10 tendo sido determinados recorrendo a *software* adequado.⁵⁷

Tabela II.10 – Diâmetro das Fibras AC/Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (20% mássico).

Fibras	Diâmetro das Fibras (µm)	Desvio Padrão
E	2.505	0.479
F	1.824	0.398
G	2.706	0.498

II.5.2 – Caracterização por SEM das micro/nanofibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em Acetato de Celulose

Após o procedimento de *sputtering* nas fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% mássico) em matriz de AC, foram adquiridas as imagens de SEM (Figura II.8).

Da avaliação da imagem **H** foi possível confirmar a ausência de defeitos ao longo das fibras, aspecto anteriormente enunciado das observações obtidas no microscópio óptico.

A imagem **I** apresenta zonas diferenciadas (escuro/claro) na fibra, o que não se verifica em fibras obtidas exclusivamente da matriz de AC (imagem **L**). Desta observação, é possível inferir da presença do fluoróforo em locais distintos das fibras. Na imagem **J** observa-se um defeito na fibra, enquanto que na imagem **K** é possível distinguir zonas que se apresentam “*enrugadas*”, podendo ser causadas pela presença do Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) na solução de AC. Verifica-se ainda que as fibras obtidas (**K**) possuem diversas espessuras, variando de 350-1300 nm.

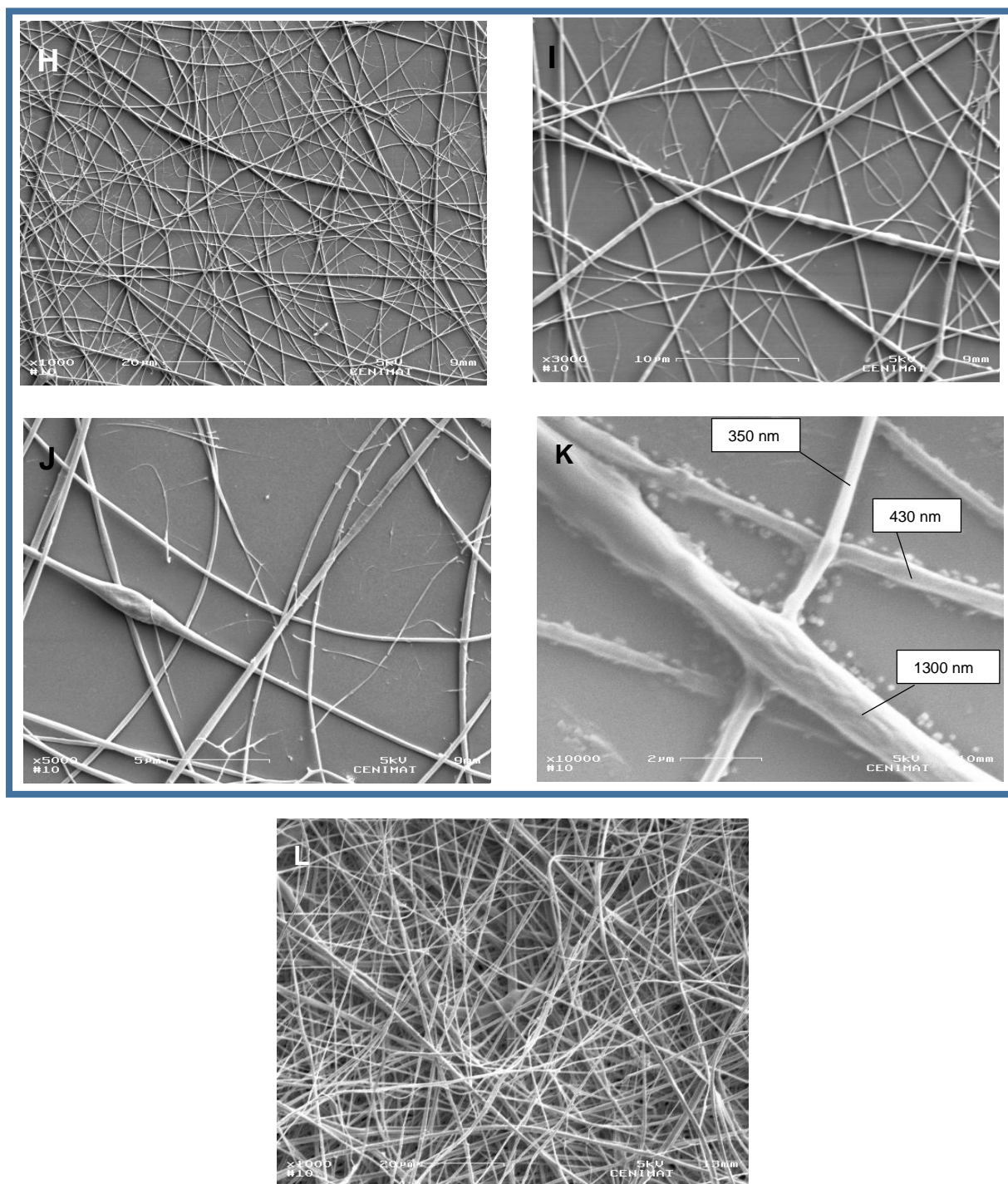


Figura II.8 - Fotografias (H-K) das fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC (5% mássico) e AC (L) obtidas por SEM.

II.5.3 – Fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) em Poliestireno

Tendo em vista os resultados obtidos na secção II.6.1.2 não serem os esperados (baixa velocidade de resposta do sensor) optou-se pela utilização de PS como matriz. As micro/nanofibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) (5% massa) em PS foram obtidas mantendo a metodologia anteriormente enunciada na obtenção de fibras em AC.

Na figura seguinte são apresentadas as imagens de microscópio óptico das fibras (M a O) obtidas.

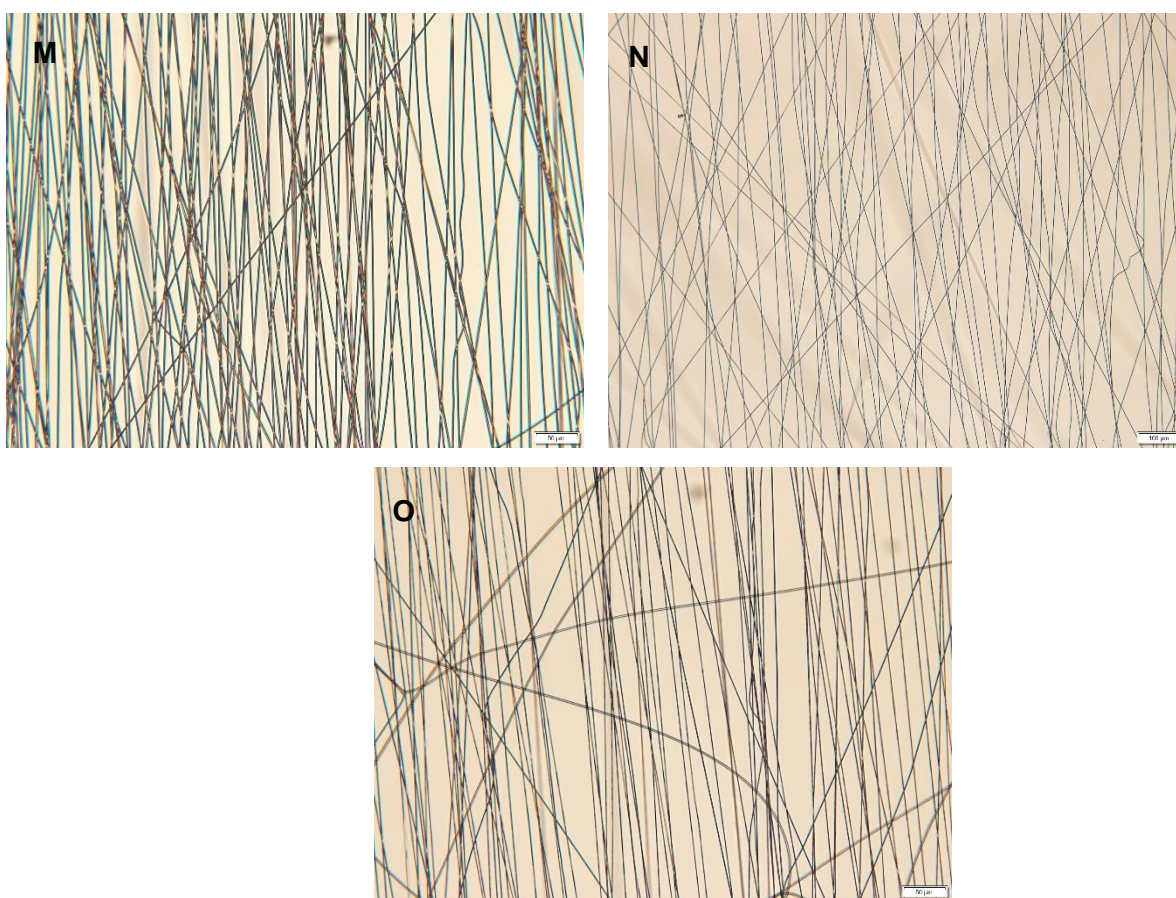


Figura II.9 - Fotografias das fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18) em PS (5% mássico) obtidas no microscópio óptico.

Mantendo a metodologia anterior, foi igualmente variado o tempo de deposição na obtenção de micro/nanofibras deste fluoróforo em matriz de PS, visando a obtenção de fibras com deposição diferenciada (M>N>O). Todas as fibras obtidas nesta matriz parecem mostrar

ausência de defeitos ao longo das fibras, exibindo na sua maioria um alinhamento das mesmas.

O diâmetro médio das fibras são indicados na Tabela II.11.

Tabela II.11 - Diâmetro das Fibras PS/Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% mássico).

Fibras	Diâmetro das Fibras (μm)	Desvio Padrão
M	1.295	0.352
N	1.338	0.183
O	1.545	0.401

II.5.4 – Caracterização por SEM das micro/nanofibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (18**) em Poliestireno**

Após o procedimento de *sputtering* nas fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% mássico) em matriz de PS e em fibras de PS virgem (**S**), foram adquiridas as imagens de SEM (Figura II.10).

As imagens parecem comprovar a ausência de defeitos na superfície das fibras. Por outro lado, a imagem **R** exibe zonas de diferente diâmetro ao longo das fibras, sendo este efeito mais perceptível na imagem com maior ampliação dessa zona (**Q**), com espessuras a variar entre 360 e 1900 nm. Mais uma vez, e dado que nas fibras de PS virgem não se observa este efeito (imagem **S**), admite-se que o mesmo seja proveniente da presença de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) na solução de PS.

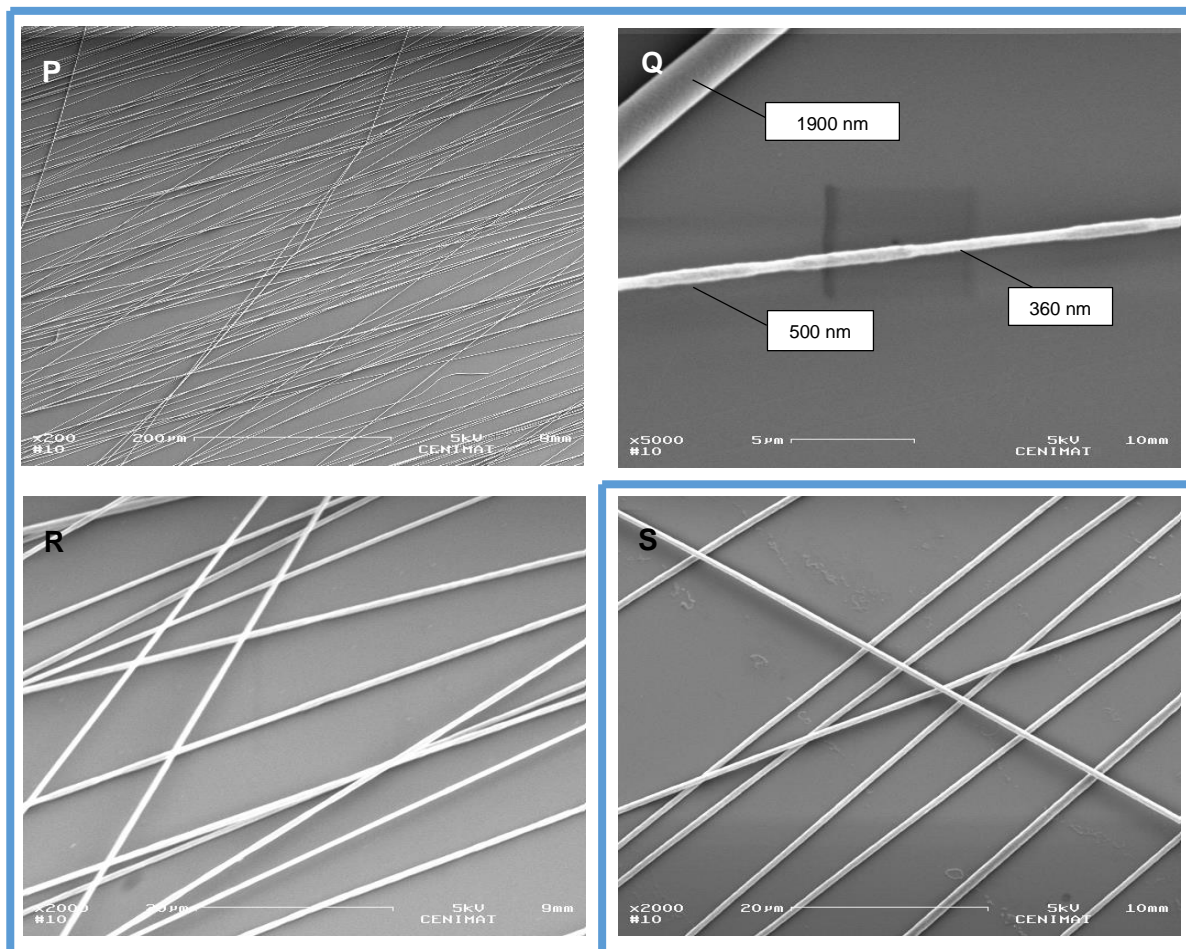


Figura II.10 - Fotografias das fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em PS (5% mássico) (**P**, **R** e **Q**) e fibras de PS (**S**) obtidas por SEM.

II.6 – Estudo de Potenciais Aplicações dos Calixareno-carbazóis

Neste subcapítulo serão descritos os resultados obtidos nos estudos de fluorescência em solução do Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e do derivado homólogo (**20**) na presença de NACs e NAs, nomeadamente DNT, TNT, PA, anilina, *o*-NA, *m*-NA e *p*-NA.

Sendo a obtenção de micro/nanofibras destes materiais por *electrospinning* um dos principais objectivos deste trabalho, a resposta sensorial foi estudada no estado sólido para Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) na presença de DNT.

Como já sobejamente referido, a utilização de sensores fluorescentes de elevada sensibilidade/selectividade na detecção de explosivos e poluentes ambientais por técnicas de fluorescência tem-se tornado cada vez mais importante devido à crescente preocupação que os envolve motivada pelo perigo que representam em termos de segurança devido ao seu uso ilegal e pela sua presença no meio ambiente devido à toxicidade que lhes está associada.^{16,17} Na detecção destes compostos na fase de vapor há um factor que se destaca, as baixas pressões de vapor que estes apresentam, o que torna a sua detecção mais complicada. Na Tabela II.12 são indicados alguns desses valores.

Tabela II.12 – Pressão de vapor de alguns explosivos.⁵⁸

Explosivo	P_{vap} , 25 °C/torr
DNT	2.63×10^{-4}
TNT	5.50×10^{-6}
PA	5.80×10^{-9}

Nos estudos realizados no estado sólido, procurou-se avaliar a diferenciação do desempenho sensorial dos materiais sensores obtidos por metodologias distintas (*spin-coating vs electrospinning*), perspectivando uma superior sensibilidade por parte das fibras obtidas por *electrospinning*, resultado de estas possuírem uma maior área superficial e reduzidas dimensões, facilitando essa morfologia a difusão do analito no interior das fibras.^{28,29}

Refira-se ainda que a natureza estrutural destes materiais (presença das unidades de calixareno) inviabilizam/minimizam as interações π - π intermoleculares, o que desde logo contribui fortemente para criar espaços “vazios”, facilitando a mobilidade do vapor de analito.²³

II.6.1 – Estudos de Extinção de Fluorescência

A extinção de fluorescência é definida como qualquer processo que diminui a intensidade de fluorescência de uma determinada amostra. Esta extinção pode ser provocada por uma grande variedade de substâncias (designado de agente de extinção (AE) ou analito) cujas interações moleculares dependem das propriedades químicas de cada molécula envolvida e podem variar entre reacções no estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexos no estado fundamental e extinção colisional.⁵⁵

No presente trabalho, o processo de extinção de fluorescência, poderá ser dinâmico (ou colisional) ou estático, sendo que em ambos os casos, ocorre o contacto entre o fluoróforo e o agente de extinção. A extinção dinâmica resulta da difusão do AE até este se encontrar com o fluoróforo durante o seu tempo de vida de excitação. Após o contacto entre ambos, o fluoróforo retorna ao estado fundamental sem que ocorra a emissão de fóton. No caso da extinção estática, é formado um complexo entre o fluoróforo e o AE no estado fundamental sem que ocorra a emissão de fluorescência.⁵⁵

O processo dinâmico pode ser descrito pela equação de Stern-Volmer:⁵⁵

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [AE] = 1 + K_D [AE] \quad \text{Eq. II.1}$$

sendo

I_0 – Intensidade de fluorescência na ausência do AE

I – Intensidade de fluorescência na presença do AE

k_q – Constante de extinção bimolecular

τ_0 – Tempo de vida do estado excitado do fluoróforo na ausência do AE

$[AE]$ – Concentração do AE

K_D – Constante de Stern-Volmer dinâmica

Sendo esperada uma relação linear entre a intensidade de fluorescência observada e a [AE] os valores obtidos nos ensaios, são representados graficamente por I_0/I em função da [AE]. No entanto, a confirmação da relação linear entre ambos não significa que tenha ocorrido extinção dinâmica uma vez que a extinção estática também é representada pela equação de Stern-Volmer. Ambas podem ser distinguidas pela sua dependência da temperatura e da viscosidade ou preferencialmente por meio de medições do tempo de vida do estado excitado. Com o aumento da temperatura para o caso da extinção dinâmica verifica-se um aumento do valor da constante de Stern-Volmer devido ao aumento da difusão; já para o caso da extinção estática, ocorre uma diminuição devido ao enfraquecimento das interações entre o par complexado.⁵⁵

No caso da extinção estática, a constante de formação do complexo é dada por:⁵⁵

$$K_E = \frac{[F - AE]}{[F][AE]} \quad \text{Eq. II.2}$$

sendo,

K_E – Constante de formação do complexo

$[F - AE]$ – Concentração do complexo

$[F]$ – Concentração do fluoróforo não complexado

que coincide com a constante de Stern-Volmer estática, que pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_E[AE] \quad \text{Eq. II.3}$$

Dado não ter sido determinado qual dos mecanismos (estático ou dinâmico) opera nas condições experimentais dos ensaios realizados, utilizar-se-á a designação K_{SV} para caracterizar os processos de extinção.

O mecanismo de transferência de electrão fotoinduzida (PET) é descrito como sendo o mais eficiente na detecção de explosivos.⁵⁹ Na Figura II.11, encontra-se representado o diagrama do mecanismo PET. Neste mecanismo, quando ambas as moléculas estão no estado fundamental, não ocorre transferência electrónica. Contudo, quando o fluoróforo (doador – D), após irradiação, passa para um estado excitado, um dos electrões transita para a sua orbital desocupada de menor energia (LUMO) que apresenta uma energia muito maior que a LUMO do AE permitindo assim que ocorra transferência de electrão entre

ambos. Posteriormente, ocorre a transferência de electrão para a orbital ocupada de menor energia (HOMO) do fluoróforo por um processo não radiativo.^{55,59}

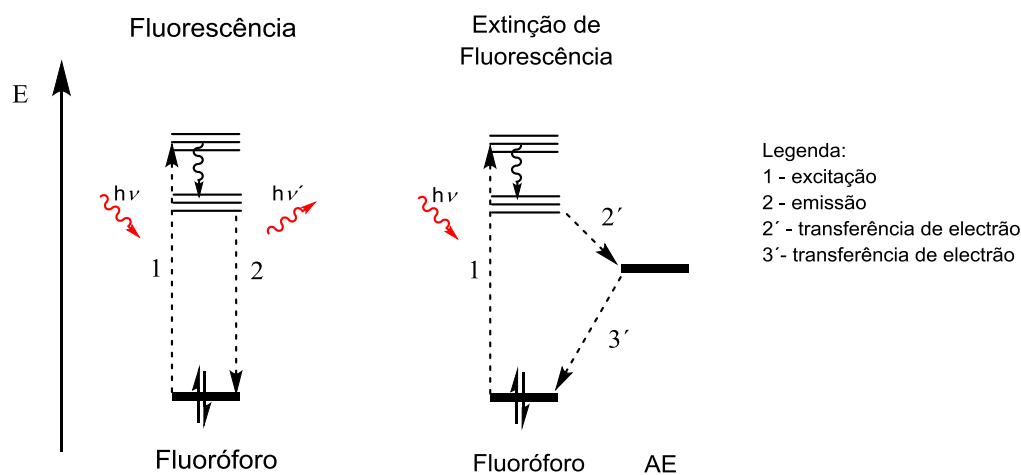


Figura II.11 – Representação esquemática do mecanismo de PET.

Um dos obstáculos dos métodos de fluorescência tem origem na relação não linear da intensidade da fluorescência com o incremento da concentração do fluoróforo. Este efeito é conhecido como efeito de filtro interno (EFI) o qual se reflecte nos valores de K_{SV} obtidos, resultando no seu incremento.⁵⁵ Este efeito tem diferentes origens: um efeito de filtro interno primário, causado pela absorção da radiação incidente e um efeito de filtro interno secundário provocado pela reabsorção da radiação.⁶⁰

Quando o efeito de filtro interno é provocado pela reabsorção de radiação ao comprimento de onda de excitação e emissão por parte do AE, o factor de correcção é dado pela expressão:⁶¹

$$Y = \frac{A_{x0}A_{y0}(1 - 10^{-A_{xi}})(1 - 10^{-A_{yi}})}{A_{xi}A_{yi}(1 - 10^{-A_{x0}})(1 - 10^{-A_{y0}})} \quad \text{Eq. II.4}$$

sendo

A_{x0} – Absorção do fluoróforo ao comprimento de onda de excitação

A_{y0} – Absorção do fluoróforo ao comprimento de onda de emissão

A_{xi} – Absorção do fluoróforo e AE ao comprimento de onda de excitação

A_{yi} – Absorção do fluoróforo e AE ao comprimento de onda de emissão

De forma a corrigir os valores de K_{SV} obtidos, o factor de correcção é aplicado à equação de Stern-Volmer do seguinte modo:⁵⁵

$$\frac{I_0}{I} Y = 1 + k_{SV} [AE] \quad \text{Eq. II.5}$$

II.6.1.1 – Extinção de Fluorescência em Solução

Foram realizados ensaios de extinção em solução de forma a rastrear a resposta sensorial dos materiais preparados para ulterior aplicação no estado sólido.

Os espectros de emissão em solução de CHCl_3 foram obtidos mantendo a concentração do fluoróforo constante ao longo das sucessivas adições de analito. Trabalhos recentes deste grupo de investigação indicaram como gama de concentração adequada para NAs e PA de 1.49×10^{-5} a 1.61×10^{-4} M e de 1.49×10^{-4} a 1.61×10^{-3} M para DNT e TNT.

A comprovada ocorrência de fenómenos de absorção da radiação por parte dos analitos estudados ao λ_{exc} e λ_{em} (Figura II.12) obrigou à correcção da intensidade de fluorescência observada recorrendo à expressão anteriormente enunciada.

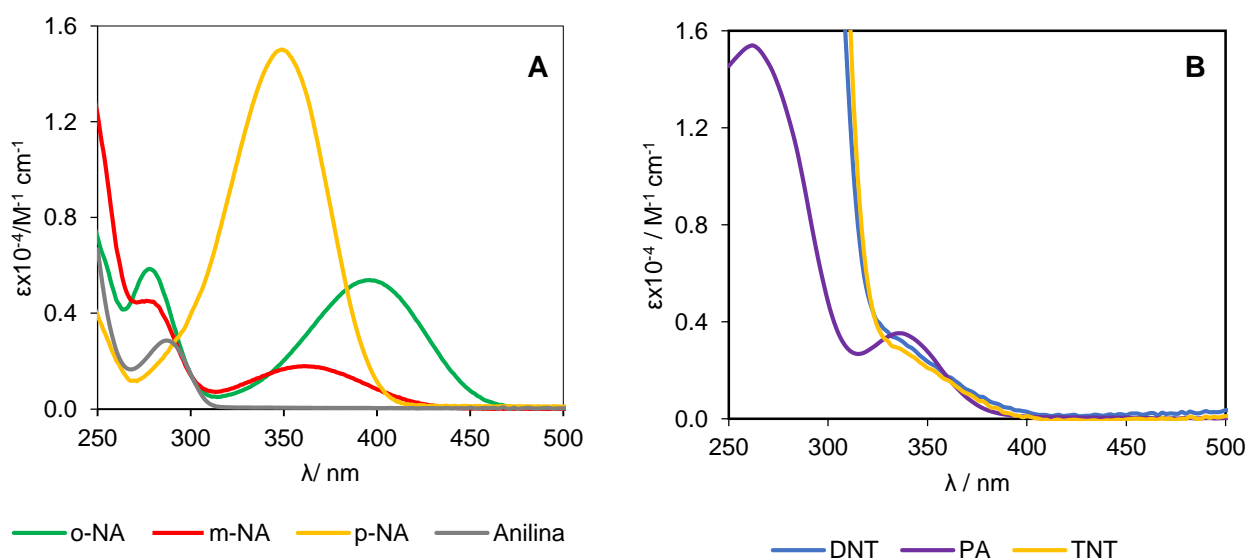


Figura II.12 - Espectros de absorção das NAs (A) e das NACs (B) em CHCl_3 .

II.6.1.1.1 – Detecção de Nitroanilinas

Na Figura II.13 e Figura II.14 encontram-se apresentados os espectros de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) na presença de *p*-NA (*inset*: curva de Stern-Volmer).

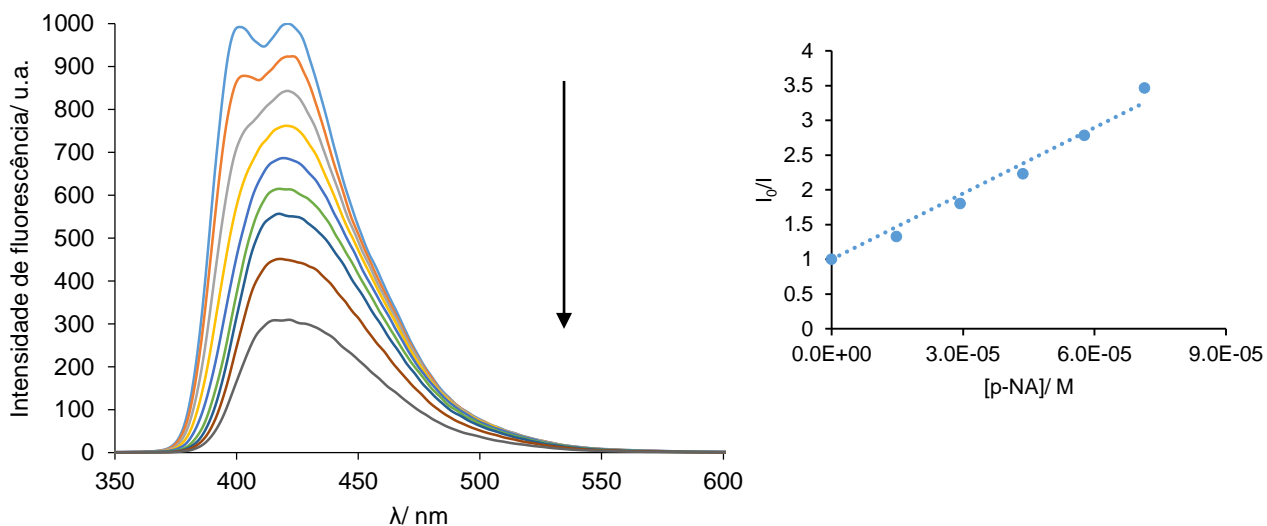


Figura II.13 – Espectro de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (6×10^{-7} M) e respectiva eficiência de extinção com *p*-NA; $\lambda_{exc} = 360$ nm.

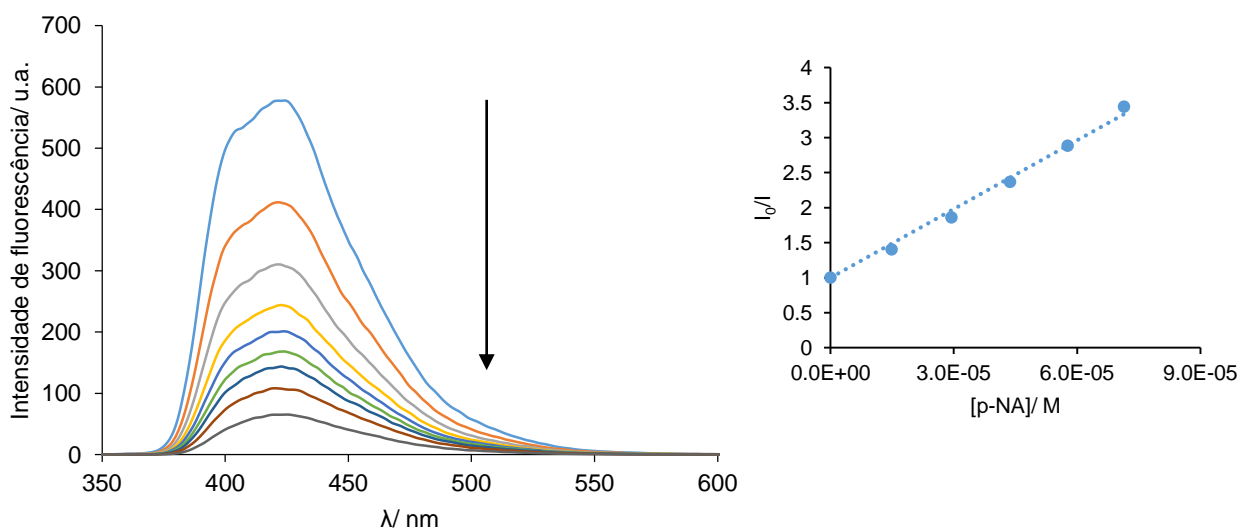


Figura II.14 – Espectro de fluorescência de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) (6×10^{-7} M) e respectiva eficiência de extinção com *p*-NA; $\lambda_{exc} = 360$ nm.

Os valores das constantes de Stern-Volmer referente às restantes nitroanilinas para Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) estão compilados Tabela II.13.

Tabela II.13 - Constantes de Stern-Volmer para NAs.

	Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18)		Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20)	
	K_{sv}	K_{sv} corr	K_{sv}	K_{sv} corr
<i>o</i> -NA	1.80x10 ⁴	6.28x10 ³	1.84x10 ⁴	8.30x10 ³
<i>m</i> -NA	4.38x10 ³	1.67x10 ³	5.49x10 ³	2.55x10 ³
<i>p</i> -NA	3.16x10 ⁴	6.24x10 ³	3.27x10 ⁴	7.84x10 ³
Anilina	Sem resposta		1.94x10 ³	1.92x10 ³

Embora as energias de LUMO exibidas pelos fluoróforos em estudo ($E_{LUMO(18)} = -1.54$ eV, $E_{LUMO(20)} = -1.52$ eV)⁶² se encontrem devidamente posicionadas para serem envolvidas num processo PET com as nitroanilinas (Figura II.15), verifica-se que a eficiência de extinção de fluorescência segue a ordem *o*-NA > *p*-NA > *m*-NA, o que não se correlaciona com a electroafinidade das nitroanilinas ($E_{LUMO(o-NA)} = -2.17$ eV, $E_{LUMO(p-NA)} = -1.96$ eV, $E_{LUMO(m-NA)} = -2.24$ eV).⁶² Relativamente à anilina ($E_{LUMO} = 0.25$ eV),⁶² apenas foi obtida resposta por parte do composto **20**. Dado que a transferência electrónica fotoinduzida não é possível entre os fluoróforos usados e a anilina, poderia admitir-se que a redução na emissão observada se devesse a processos de transferência de energia (RET), para os quais as interacções electroestáticas entre a anilina e as unidades ácidas dos calixarenos desempenhariam um papel importante. No entanto, o integral de sobreposição, crucial para a ocorrência de RET, entre o espectro de emissão de **20** e o de absorção da anilina deverá ser muito reduzido pelo que os processos de RET não deverão ser de grande extensão. Não é possível neste momento, com os dados disponíveis, apontar para um mecanismo provável.

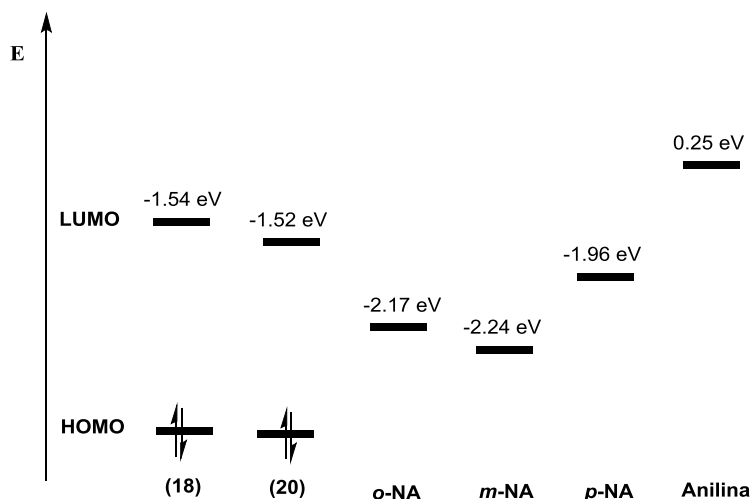


Figura II.15 - Diagrama das energias das HOMO e LUMO dos compostos Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) e as energias LUMO dos analitos.

II.6.1.1.2 – Detecção de Nitroaromáticos

A Figura II.16 e Figura II.17 apresentam os perfis de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) na presença de PA (*insets*: curvas de Stern-Volmer).

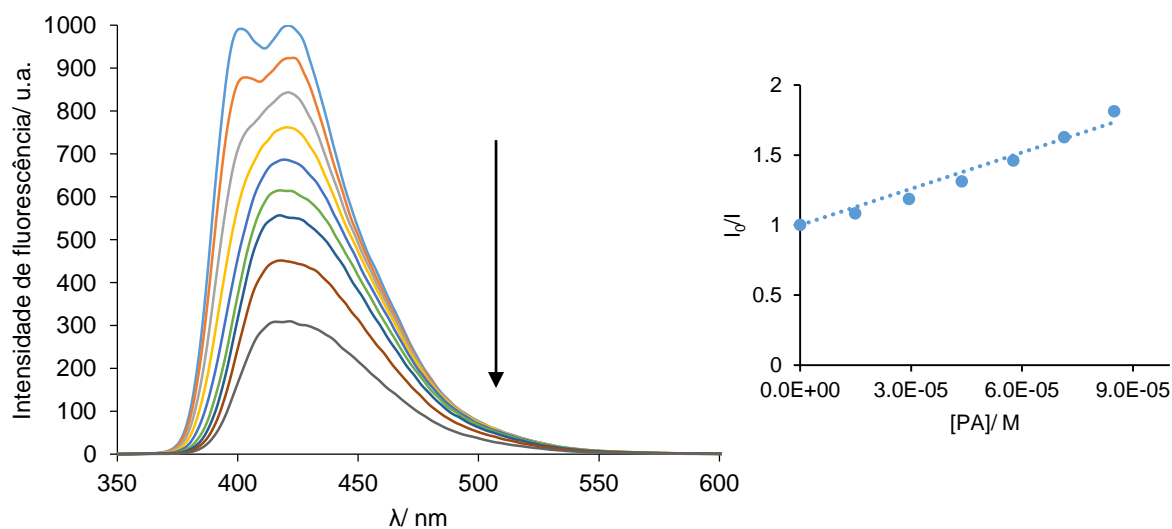


Figura II.16 - Espectro de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (6×10^{-7} M) e respectiva eficiência de extinção com PA; $\lambda_{exc} = 360$ nm.

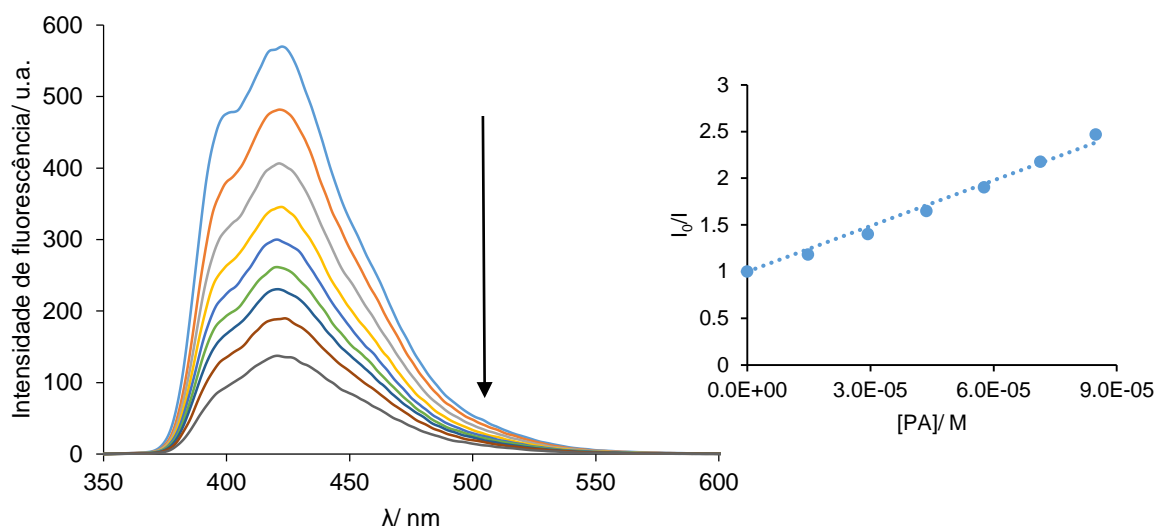


Figura II.17 - Espectro de fluorescência de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) (6×10^{-7} M) e respectiva eficiência de extinção com PA; $\lambda_{exc} = 360$ nm.

Os valores das constantes de Stern-Volmer para todos os compostos nitroaromáticos encontram-se resumidos na Tabela II.14.

Tabela II.14 – Constantes de Stern-Volmer para NACs.

	Calix-CO ₂ Me-3-CBZ (18)		Calix-CO ₂ H-3-CBZ (20)	
	K_{sv}	K_{sv} corr	K_{sv}	K_{sv} corr
PA ^{a)}	1.15×10^4	6.64×10^3	1.82×10^4	1.15×10^4
TNT ^{b)}	9.69×10^2	3.20×10^2	1.07×10^3	5.15×10^2
DNT ^{b)}	7.15×10^2	2.48×10^2	7.25×10^2	2.80×10^2

a) Gama 1.49×10^{-5} a 1.61×10^{-4} M; b) Gama 1.49×10^{-4} a 1.61×10^{-3} M

Contrariamente ao resultado obtido pelos materiais objecto de estudo na detecção de NACs, verifica-se que neste caso a resposta (PA > TNT > DNT) segue a electroafinidade destes

analitos ($E_{\text{LUMO}(\text{PA})} = -3.90 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}(\text{TNT})} = -3.49 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}(\text{DNT})} = -2.98 \text{ eV}$)⁶² que, face aos valores apresentados pelos fluoróforos ($E_{\text{LUMO}(\text{18})} = -1.54 \text{ eV}$, $E_{\text{LUMO}(\text{20})} = -1.52 \text{ eV}$)⁶² sugere que o mecanismo de extinção dominante será por PET (Figura II.18).

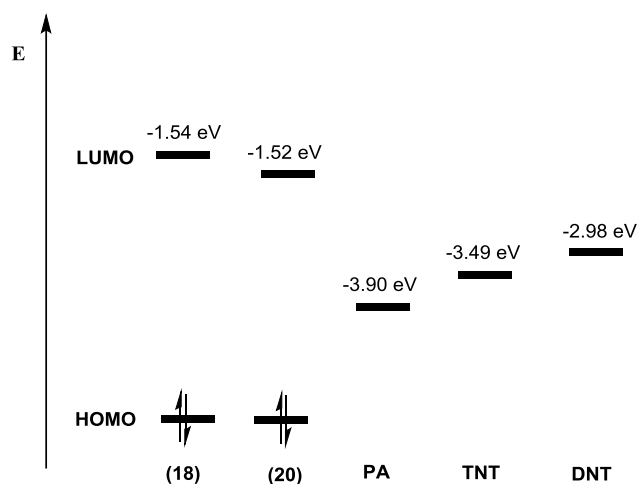


Figura II.18 - Diagrama das energias das HOMO e LUMO dos compostos Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) e Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) e as energias LUMO dos analitos.

Os valores de K_{sv} obtidos para os NACs, revelam uma notável sensibilidade e uma capacidade superior de detecção de PA. Em particular, a resposta do Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) a PA revela-se muito superior às restantes. O estabelecimento de interações por pontes de hidrogénio entre este e o analito podem justificar a maior sensibilidade/selectividade observada.

II.6.1.2 – Extinção de Fluorescência no Estado Sólido

Os espectros de emissão no estado sólido foram obtidos após preparação e secagem dos materiais preparados em lamelas de quartzo por *spin-coating* e *electrospinning*.

Os filmes puros (sem a presença de matriz polimérica) preparados por *spin-coating* foram obtidos a partir de soluções com concentração $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ em diferentes solventes. Os filmes obtidos com o fluoróforo incorporado na matriz polimérica preparados por *spin-coating* foram obtidos a partir de uma solução de AC idêntica à preparada na Tabela II.8, usando o AC em 2.8% (viscosidade adaptada para aplicação por *spin-coating*) e as percentagens de solventes ajustadas; no caso do PS foi utilizada uma solução $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ em tolueno.

A concentração das soluções empregues para obtenção das fibras por *electrospinning* foram anteriormente descritas (Tabela II.8). As percentagens mássicas de fluoróforo serão indicadas caso a caso.

Os ensaios de extinção de fluorescência no estado sólido foram realizados após prévia saturação da câmara contendo o analito de interesse (ca. 12h a 25°C). O decréscimo da intensidade de fluorescência foi então registado para tempos de exposição previamente definidos (10s, 30s, 60s, 120s, 300s, 600s) tendo sido registados em geometria *Front Face*. No método utilizado, a fluorescência inicial do filme foi registada e de seguida este foi transferido para a câmara saturada e mantido na mesma durante períodos pré-estabelecidos, sendo entre cada um deles, registado o respectivo espectro de fluorescência.

II.6.1.2.1 – Filmes de Calix-CO₂H-3-CBZ (20)

II.6.1.2.1.1 - Deposição por *Spin-coating*

Foram preparados filmes puros de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) por *spin-coating* a partir de soluções 2×10^{-3} M preparadas em diferentes solventes (CHCl₃, DMAc e tolueno); os filmes foram secos sob vácuo durante 1h30min a 60°C, período ao fim do qual se realizaram os ensaios de extinção na presença de DNT (analito com maior pressão de vapor de entre os NACs estudados).

De forma a excluir a eventual contribuição na resposta de processos de fotodegradação, foram preparados filmes que se sujeitaram a condições de irradiação idênticas às aplicadas nos ensaios de extinção. Verificou-se que a fotodegradação é reduzida nos filmes obtidos de DMAc (< 1%) sendo para filmes de CHCl₃ e tolueno ca. 5%.

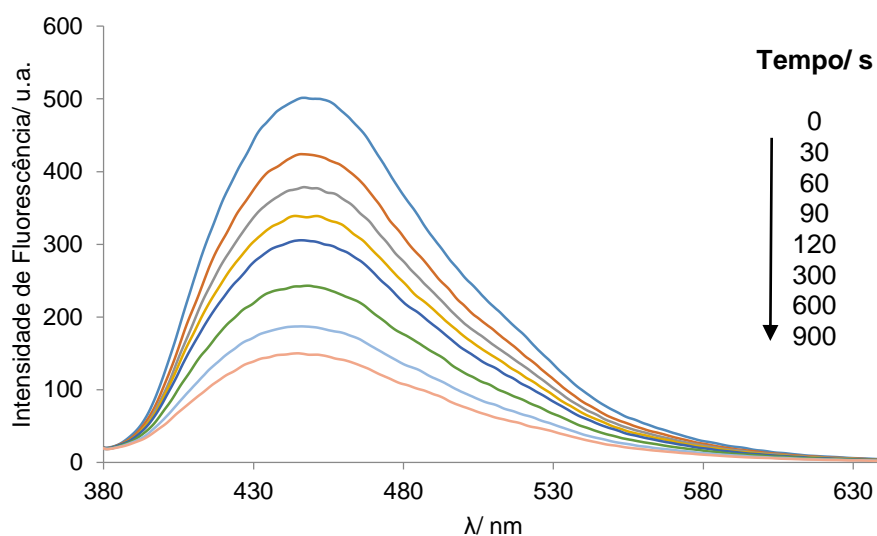


Figura II.19 - Espectros de fluorescência de filme de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) obtido de CHCl₃ (2×10^{-3} M, $\lambda_{exc} = 360$ nm), após exposição a DNT, a 25°C.

Apresentam-se na figura seguinte as curvas de eficiência de extinção para os filmes de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) obtidos a partir de soluções preparadas em solventes distintos, na presença de DNT.

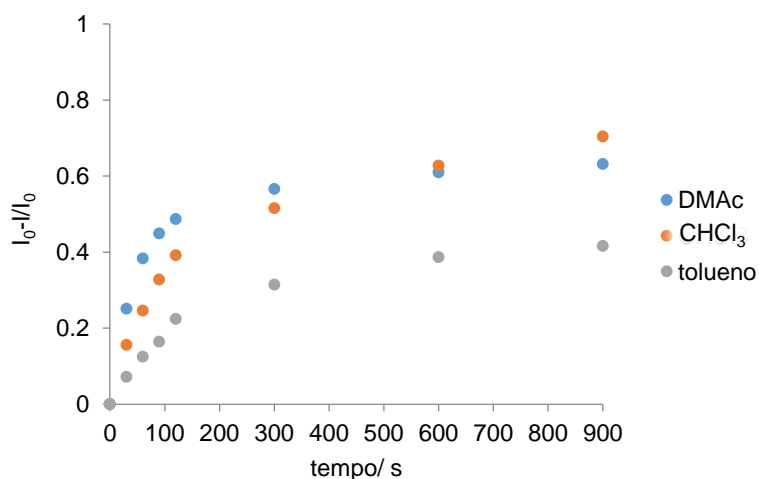


Figura II.20 – Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) (2×10^{-3} M, $\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.

Verifica-se que a resposta inicial a DNT é mais relevante para o filme obtido a partir da solução do fluoróforo em DMAc; contudo, os filmes obtidos de CHCl_3 , para tempos de exposição superiores acabam por acompanhar o comportamento do filme de DMAc. Diferente organização estrutural decorrente da utilização de diferentes solventes poderá ser a razão apontada para os resultados observados.

As eficiências de extinção de fluorescência ao fim de 60s nos diferentes solventes são apresentadas na Tabela II.15.

Tabela II.15 – Extinção de fluorescência (%) de Calix- CO_2H -3-CBZ (**20**), após 60s de exposição a vapores de DNT.

Solvente	Eficiência de extinção de fluorescência (%)
DMAc	38
CHCl_3	24
Tolueno	12

Foram igualmente preparados filmes por *spin-coating* de Calix- CO_2H -3-CBZ (**20**) incorporado numa matriz polimérica de origem natural (AC) e numa matriz sintética (PS). A percentagem mássica de fluoróforo incorporada na matriz foi de 5%.

Os filmes foram secos sob vácuo durante 1h30min a 60°C e avaliada a resposta sensorial a DNT e TNT aplicando o procedimento anteriormente descrito para os filmes puros.

À semelhança dos filmes puros, foi avaliada a eventual fotodegradação dos filmes obtidos nas diferentes matrizes poliméricas em condições de irradiação contínua. Verificou-se uma fotodegradação ca. 1% nos filmes de AC e, nos filmes em PS, a fotodegradação atingiu os 6%.

Na Figura II.21 são apresentadas as curvas de eficiência de extinção para os filmes de Calix- CO_2H -3-CBZ (**20**) em matriz de AC e PS na presença de DNT e TNT, na qual se verifica uma maior resposta a DNT comparativamente a TNT, o que poderá ser explicado pela maior pressão de vapor desse analito.

Por outro lado, os filmes preparados em matriz de AC (Figura II.21 (A)) não mostraram uma sensibilidade tão elevada face aos analitos objecto de estudo comparativamente aos filmes em PS (Figura II.21 (B)) apresentando uma resposta inferior. Este resultado parece indiciar uma maior dificuldade (menor permeabilidade) na difusão do analito no seio da matriz.

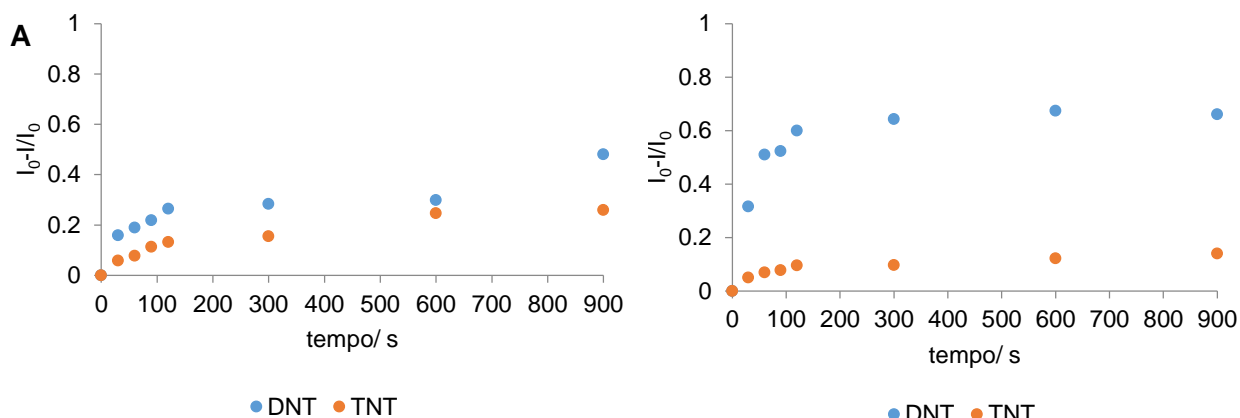


Figura II.21 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em matriz de AC (A) e PS (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT e TNT, a 25°C.

Na Tabela II.16 apresentam-se os valores de extinção de fluorescência após 60s de exposição Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em matriz de AC e de PS a DNT e TNT.

Tabela II.16 – Eficiência da extinção de fluorescência ao fim de 60s após exposição a DNT e TNT.

Filmes	AE	Eficiência de extinção de fluorescência (%)
AC	DNT	19
	TNT	7.7
PS	DNT	51
	TNT	6.9

O filme em PS mostrou muito baixa (ou mesmo nula) sensibilidade a TNT, considerando que a fotodegradação do fluoróforo nesta matriz se aproximou de 6%.

Da comparação entre os filmes puros e os obtidos com o fluoróforo incorporado numa matriz polimérica, verifica-se uma maior resposta para os filmes de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em matriz de PS.

Já a eficiência de extinção nos filmes de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em matriz de AC quando comparada à registada nos filmes puros (*vide* Tabela II.15) em DMAc é inferior o que pode indicar uma maior dificuldade de permeação dos analitos pela matriz.

II.6.1.2.1.2 - Deposição por *Electrospinning*

As fibras obtidas por *electrospinning* foram preparadas a partir de soluções de fluoróforo (5% mássico) de AC conforme descrito na Tabela II.8. As curvas de fluorescência após exposição de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em AC a DNT é apresentada na figura seguinte.

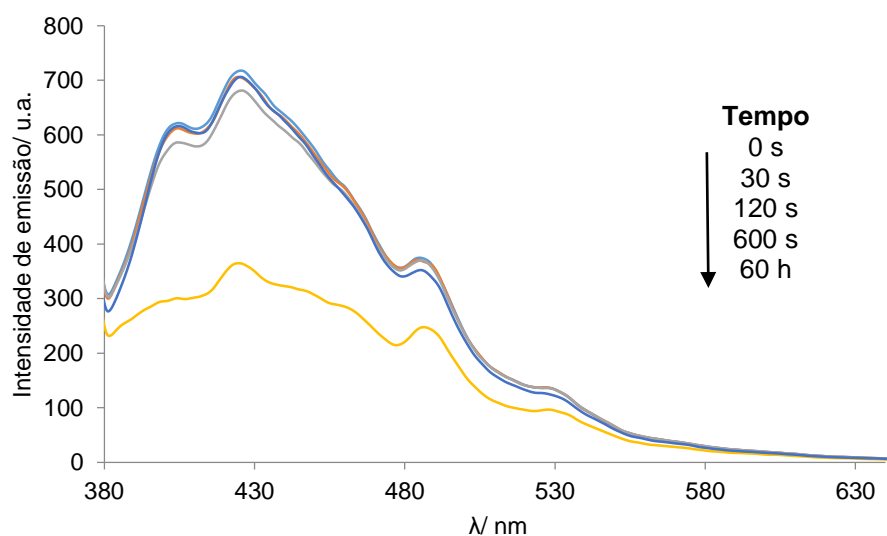


Figura II.22 - Espectros de fluorescência de fibras de Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) em matriz de AC ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após exposição a DNT, a 25°C.

O resultado obtido indicou uma muito reduzida sensibilidade do fluoróforo à presença de DNT. Por esta razão, os ensaios seguintes (*vide adiante*) foram realizados com derivados de éster.

Paralelamente perspectivou-se avaliar a resposta das fibras em meio aquoso com a adição sucessiva de tomas de analito.

Assim, foi previamente avaliada a fotoestabilidade das fibras nesse meio e rastreada a sua aderência/permanência na superfície da lamela de quartzo durante o período de irradiação. Aparentemente, os espectros da Figura II.23 (A) seguinte pareciam comprovar a ausência de fotodegradação, contudo, após remoção da lamela da célula e aquisição do espectro de fluorescência da água, verificou-se um aumento significativo da intensidade de emissão Figura II.23 (B).

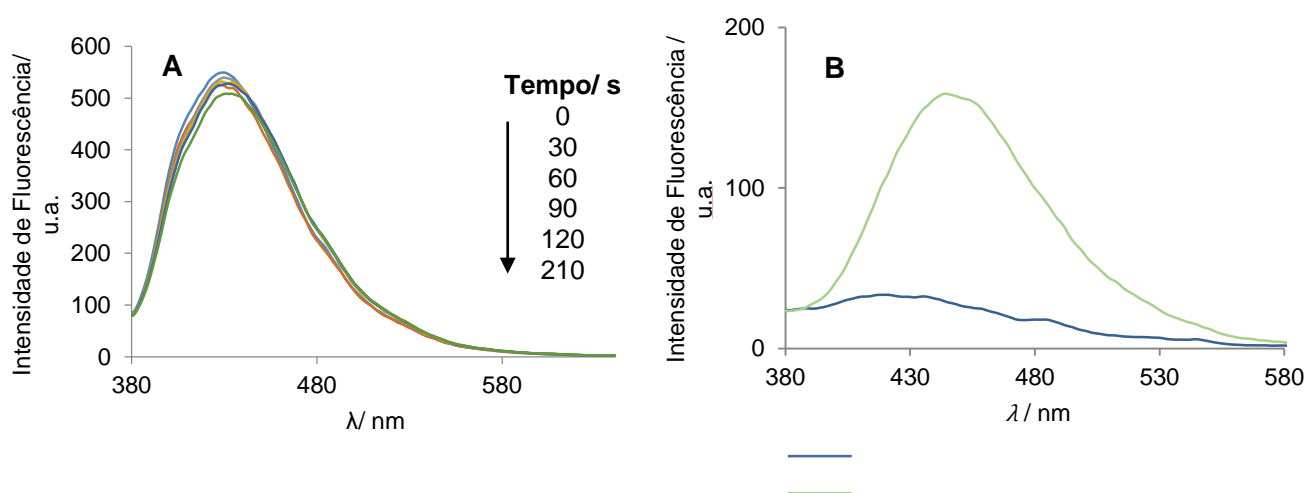


Figura II.23 - Espectros de fluorescência de fibras Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**), após irradiação contínua em meio aquoso, a 25°C e espectros de fluorescência da água, antes e após irradiação contínua das fibras ($\lambda_{exc} = 360$ nm).

II.6.1.2.2 – Filmes preparados a partir de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**)

II.6.1.2.2.1 - Deposição por *spin-coating*

Realizando um procedimento análogo, foram preparados filmes do éster homólogo (Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**)) e avaliada a sua fotoestabilidade sob condições de irradiação contínua. Verificou-se que a fotodegradação varia entre 3% a 7%.

Há semelhança do anteriormente realizado para o fluoróforo (**20**) (*vide* 2.6.1.2.1.1), foram preparados filmes por SC utilizando diferentes solventes (tolueno, DMAc e CHCl₃).

Na Figura II.24 são apresentadas as curvas de fluorescência do filme obtido a partir de tolueno na presença de DNT.

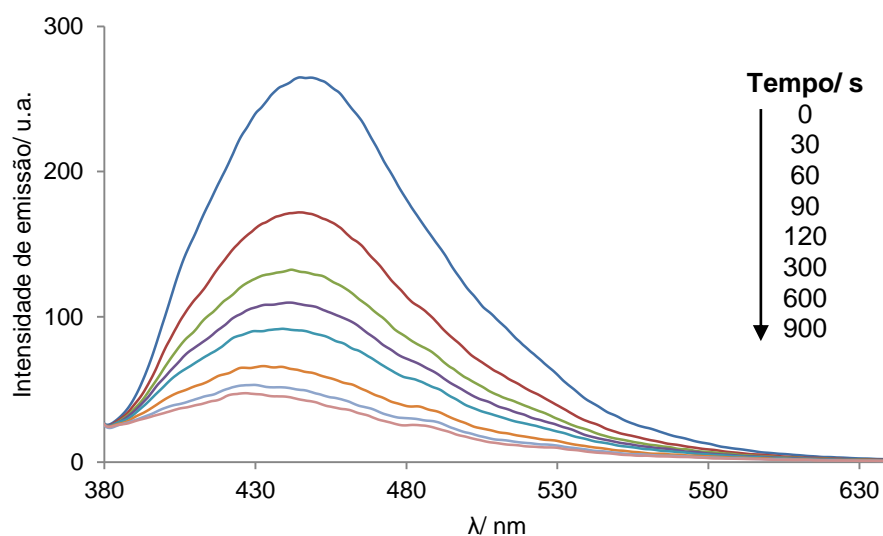


Figura II.24 - Espectros de fluorescência de filme puro de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) obtido de tolueno ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após exposição a DNT, a 25°C.

A figura seguinte ilustra a eficiência de extinção dos filmes obtidos a partir dos diferentes solventes usados na preparação das soluções de fluoróforo, na presença de DNT.

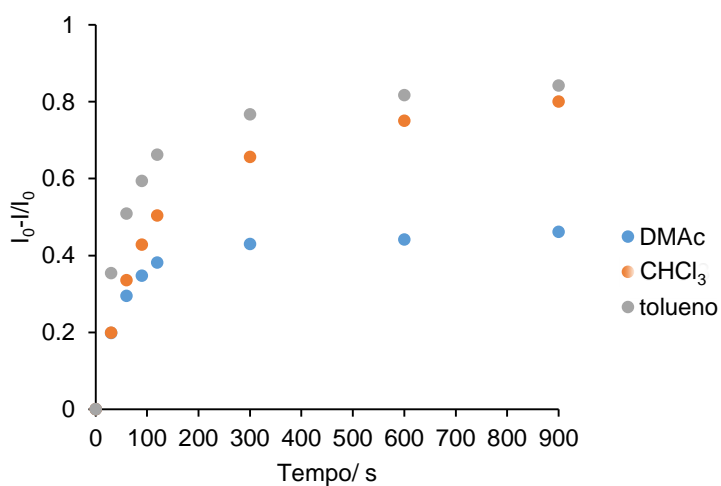


Figura II.25 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.

Os filmes obtidos a partir de soluções de fluoróforo em tolueno são que apresentam maior eficiência de extinção.

Dos resultados obtidos (Tabela II.17) para Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) verifica-se um melhor desempenho deste sensor quando comparado com o seu homólogo ácido (**20**) (Tabela II.15).

Tabela II.17 – Extinção de fluorescência (%) de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**), após 60s de exposição a vapores de DNT.

Eficiência de extinção de fluorescência (%)	
DMAc	29
CHCl ₃	34
Tolueno	51

Foram igualmente obtidos filmes de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% mássico) incorporado em matrizes poliméricas (AC e PS). As curvas de eficiência de extinção na presença de DNT são apresentadas na Figura II.26.

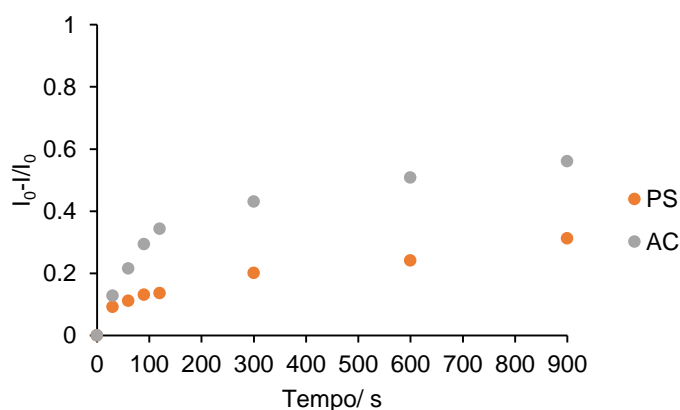


Figura II.26 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em diferentes matrizes ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.

Os resultados (ao fim de 60s de exposição a DNT) apresentados na tabela seguinte e a comparação destes com as eficiências de extinção registadas para os filmes puros depositados por *spin-coating*, permitem concluir da inferior sensibilidade destes últimos ao analito. Resultado contrário foi observado no homólogo Calix-CO₂H-3-CBZ (**20**) incorporado numa matriz, onde a presença desta parece melhorar o desempenho do sensor.

Tabela II.18 – Extinção de fluorescência (%) de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em matriz polimérica, após 60s de exposição a vapores de DNT.

Eficiência de extinção de fluorescência (%)	
AC	21
PS	11

Estudou-se o efeito da % mássica de fluoróforo (Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**)) nas matrizes (AC e PS) na sensibilidade a DNT (Figura II.27).

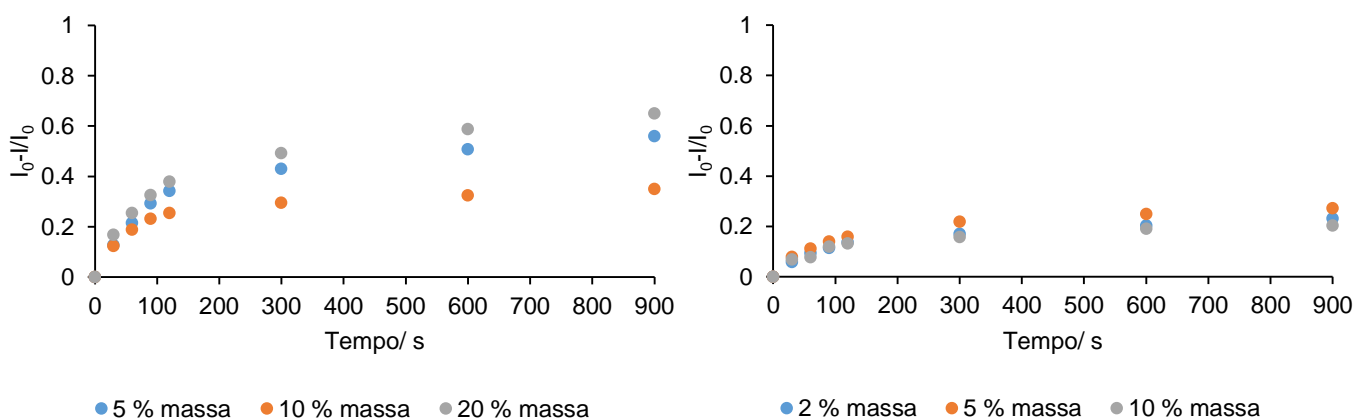


Figura II.27 - Curvas de eficiência de extinção de fluorescência de filmes de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC (**A**) e em PS (**B**) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.

Nos filmes de AC observa-se uma tendência idêntica para 5% e 20%, sendo a resposta ligeiramente inferior para o filme com % intermédia.

Nos filmes de PS a variação da carga de fluoróforo não se reflecte na resposta do sensor.

Face ao baixo desempenho observado, avaliou-se ainda o efeito do tempo e da temperatura (110°C) de secagem na remoção de algum solvente residual que pudesse retardar a difusão do analito e a consequente interacção com o fluoróforo.

Verificou-se que tempos mais prolongados não produziram uma melhoria relevante, mas a temperatura de 110°C revelou-se mais eficaz (74% e 67% para tempos de secagem de 6h e 12h, respectivamente, contrastando com os 29% obtidos com secagem durante 6h a 60°C).

Adoptou-se assim como metodologia, realizar a secagem dos filmes durante 6h a 110°C sob vácuo.

A preparação de filmes com relações molares de fluoróforo/matriz polimérica (AC) foi também testada. A figura seguinte (B) mostra que essa alternativa não se reflectiu no desempenho dos sensores na detecção de DNT (Figura II.28).

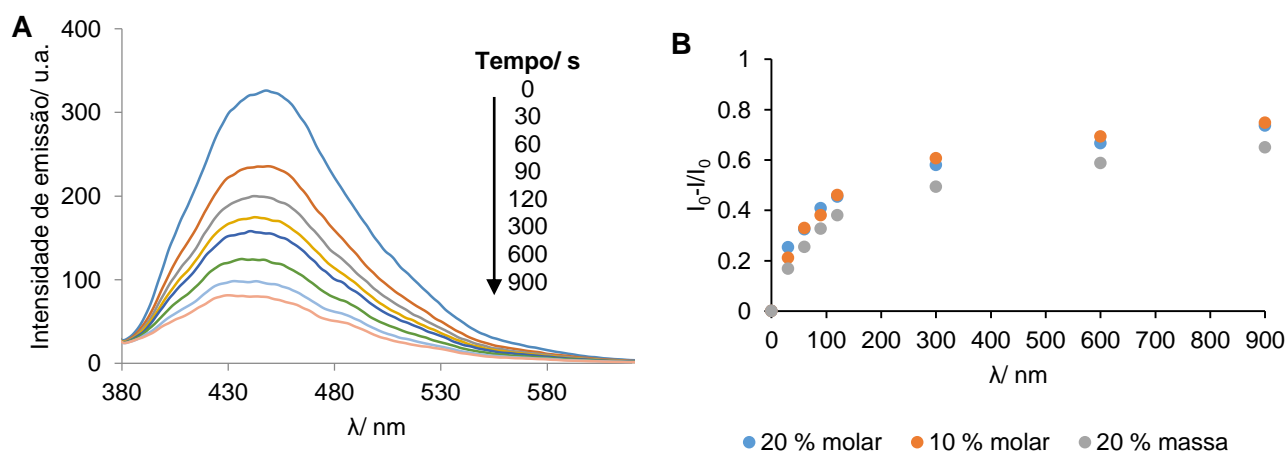


Figura II.28 - Espectros de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (20% molar) (A) e curva de eficiência de extinção de fluorescência de filme de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C.

II.6.1.2.2.2 - Deposição por *Electrospinning*

O desempenho sensorial das fibras obtidas de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (20% mássico) em AC por *electrospinning* foi também avaliada.

Da exposição destas a DNT foram registados os espectros de fluorescência (Figura II.29).

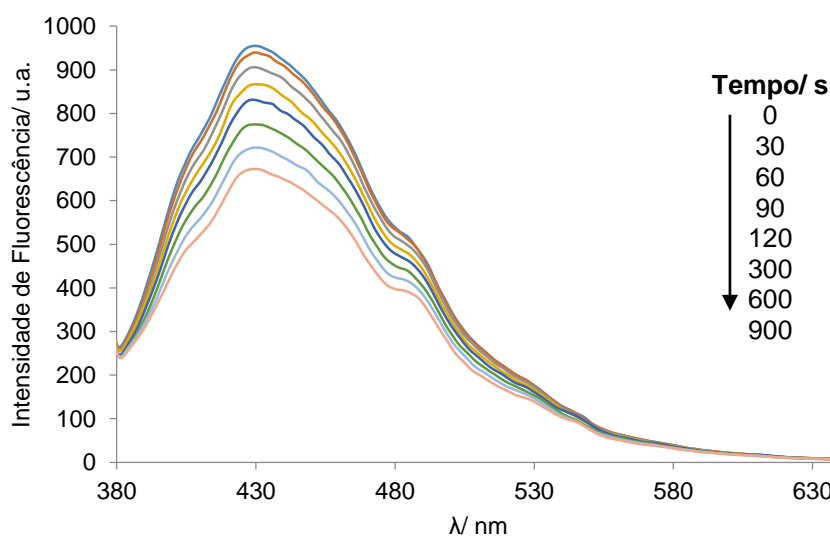


Figura II.29 - Espectros de fluorescência de fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (20% mássico) em AC ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após exposição a DNT, a 25°C.

Foram também preparados filmes de fibras (5% mássico em AC) obtidos com diferentes tempos de deposição (originando espessuras de filme distintas). Contudo, após exposição a DNT não se observaram respostas diferenciadas.

Da comparação do desempenho dos filmes (5% mássico em AC) obtidos por *spin-coating* e das fibras por *electrospinning* na detecção de DNT, conclui-se haver uma maior resposta inicial aos filmes obtidos por *spin-coating*, mas que com o decorrer do tempo de exposição, as fibras obtidas por *electrospinning* revelam-se mais eficazes no processo de detecção (Figura II.30).

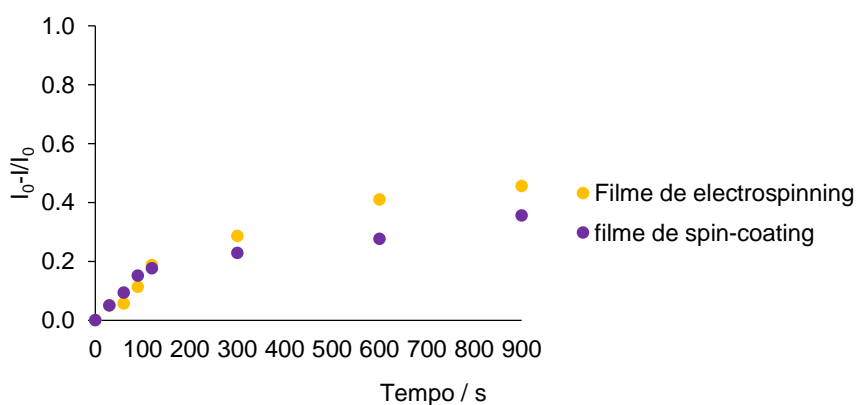


Figura II.30 - Curva de eficiência de extinção de fluorescência de filme de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em AC ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C

Procedimento análogo foi aplicado na obtenção de filmes de fibras em PS de diferentes espessuras ($F1 > F2 > F3$). A fotodegradação não ultrapassou os 6% após irradiação contínua.

A resposta a DNT é apresentada na figura seguinte (A) para o filme de fibra de maior espessura (F1), observando-se na figura (B) que o efeito da espessura não se revelou uma mais valia no desempenho do sensor, sendo a resposta semelhante para as diferentes espessuras testadas. No entanto, contrariamente ao sucedido para o ensaio em AC, foi possível preparar um filme por *spin-coating* com a mesma solução utilizada em *electrospinning* verificando-se uma resposta superior por parte das fibras obtidas por *electrospinning*.

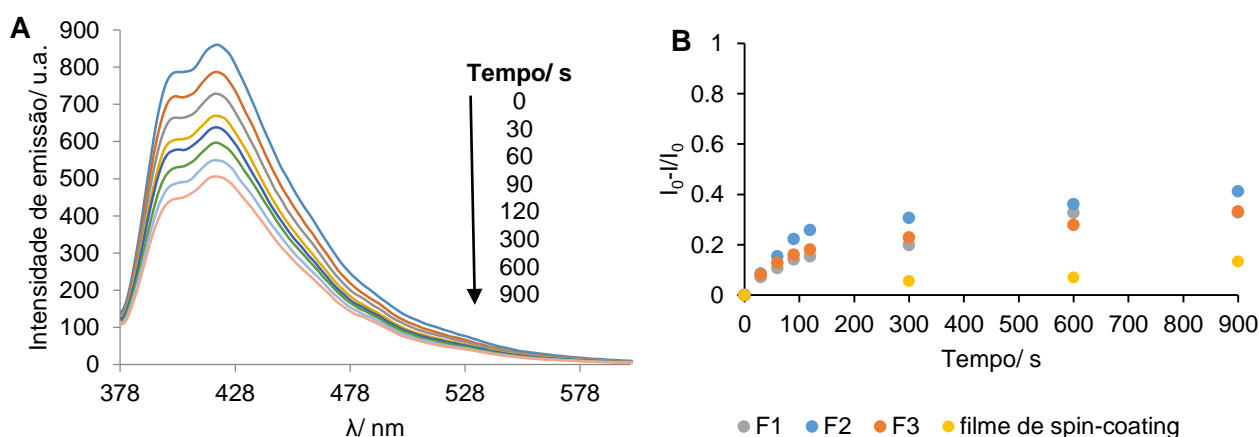


Figura II.31 – Espectro de fluorescência de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) (5% massa) (A) e curva de eficiência de extinção de fluorescência de fibras de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em PS (B) ($\lambda_{exc} = 360$ nm), após contacto com vapores de DNT, a 25°C

II.7 – Conclusões

Foram obtidos sistemas não poliméricos conjugados hidrofílicos baseados em calix[4]areno-Carbazóis (Calix-CO₂H-CBZ (**19** e **20**)), através de acoplamento cruzado de Sonogashira com bons rendimentos.

A sua incorporação em matrizes poliméricas diferenciadas (AC e PS) para a produção de micro/nanofibras através de *electrospinning* foi realizada com sucesso.

Foi comprovada a sua potencial aplicação na detecção de NACs, destacando-se a resposta de fibras preparadas por *electrospinning* de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) em PS na presença de DNT, sendo esta sempre superior ao filme preparado por *spin-coating*.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – PREÂMBULO

A parte experimental integra as seguintes Secções:

III.2 – Reagentes, Equipamentos e Procedimentos

III.3 – Síntese de precursores: derivados de carbazole e calixareno

III.4 – Síntese de Calixareno-carbazóis conjugados

Em cada Secção serão descritas as sínteses e os procedimentos gerais aplicados.

III.2 – MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

III.2.1 – Reagentes e solventes

Os solventes e reagentes utilizados foram purificados e secos, sempre que necessário, por métodos referenciados na literatura.⁶³ O tetra-hidrofurano (THF) pró-análise utilizado foi sujeito a uma pré-secagem sobre sódio e retificado sobre este na presença de benzofenona sob atmosfera inerte. O tolueno pró-análise foi seco sobre sódio e destilado sempre que necessário. A trietilamina usada foi destilada e seca sobre peneiros moleculares 4 Å.

O PS (Aldrich) e AC (Aldrich) foram utilizados conforme recebidos.

A amostra de TNT foi cedida pela Prof. Alexandra Costa. O DNT e o PA foram recristalizados de acetona e clorofórmio, respectivamente. A *o*-NA (Acros Organics 98%), a *m*-NA (Acros Organics 99%) e a *p*-NA (Merck, 98%) foram utilizadas conforme recebidas.

Em espectroscopia de RMN foi utilizado solvente deuterado (CDCl₃) da marca Aldrich.

III.2.2 – Equipamentos e procedimentos

O controlo das reacções foi realizado por cromatografia em camada fina (c.c.f.) utilizando placas de sílica gel 60 F₂₅₄ Macherey-Nagel com 0.2 mm de espessura, sendo os sistemas eluentes utilizados, bem como a sua proporção volumétrica, referidos caso a caso. Após eluição, as placas foram visualizadas à luz ultravioleta (254 ou 366 nm).

A realização de cromatografia em coluna (c.c.) utilizou sílica gel 60 (Acros Organics) de granulometria 0.035-0.07 mm, sendo o sistema eluente referido para cada caso.

Os pontos de fusão (*p.f.*) foram determinados em capilar fechado num aparelho de pontos de fusão Büchi 530 e não foram corrigidos.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram traçados num espectrofotómetro Brüker Vertex 70 com uma resolução de 2 cm⁻¹. Na descrição de cada espectro, os dados serão indicados do seguinte modo: $\nu_{\text{máx}}$ (estado da amostra: pastilha de KBr (pastilha de brometo de potássio); filme (aplicação em discos de NaCl); n^o de onda (cm⁻¹) correspondente à frequência do máximo de absorção de uma banda, característica da

banda (f, forte; m, média; fr, fraca; l, larga), atribuição de vibração a um agrupamento molecular.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (RMN ^1H) foram realizados em espectrometros Brüker AVANCE II⁺ (300.130 e 400.130 MHz), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Na descrição de cada espectro, os dados serão apresentados na seguinte forma: δ (solvente), desvio químico em relação ao TMS (δ , em ppm), intensidade relativa (nH, n^o de protões), multiplicidade do sinal [s (singuleto), sl (singuleto largo), d (duplete), dd (duplo de duplete), t (triplete), m (multiplete)], atribuição do protão na molécula, constante de acoplamento (J , em Hz).

Os espectros de ultravioleta-visível (UV-Vis) foram traçados num espectrofotómetro Jasco J-815 e os espectros de fluorescência de estado estacionário num espectrofluorímetro Perkin Elmer, modelo LS 45, usando geometria a 90^o ou geometria em ângulo frontal (orientação de ca. 30^o em relação ao feixe incidente). As condições de realização dos ensaios serão indicadas caso a caso.

Para a obtenção das micro/nanofibras por *electrospinning*, a solução do fluoróforo na respectiva matriz (acetato de celulose ou poliestireno) foi introduzida numa seringa de 5 mL com agulha de calibre 23 Gauge sendo esta adaptada numa bomba de seringa infusora KDS 100. A ponta da agulha foi mantida no centro de um anel condutor com 15 cm de diâmetro, colocado em modo co-axial. De seguida, a agulha e o anel foram ligados à saída positiva de uma fonte de alta tensão (Glassman EL 30 kV). Após a aplicação do potencial eléctrico iniciou-se o fornecimento da solução a depositar a um caudal constante sendo as fibras progressivamente depositadas em lamelas de quartzo, previamente colocadas no alvo (superfície de alumínio) colector. A intensidade da voltagem aplicada, bem como a distância a que se encontra o alvo e a concentração das soluções, serão indicadas caso a caso.

As fibras obtidas foram visualizadas e fotografadas num microscópio Olympus BH equipado com câmara, em modo de reflexão e transmissão.

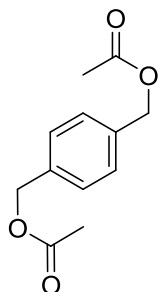
A morfologia das micro/nanofibras obtidas pela utilização da técnica de *electrospinning*, foram observadas com recurso a microscopia electrónica de varrimento (SEM). O equipamento utilizado foi um microscópio electrónico de varrimento da Zeiss, modelo DSM962.

Uma vez que as fibras depositadas não são condutoras de corrente eléctrica, as amostras a observar foram previamente cobertas com uma fina camada de ouro, utilizando um aparelho

de *sputtering*, antes de serem colocadas no porta-amostras do microscópio. Após o processo de deposição da camada de ouro (30s com uma taxa de deposição de 3 Å/s), as fibras estavam aptas para utilização da técnica de SEM. A tensão aplicada para a aceleração do feixe de electrões foi de 5 kV.

III.3 – Síntese de Precursores: derivados de carbazole e calixareno

III.3.1 – 1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (1)⁵⁰

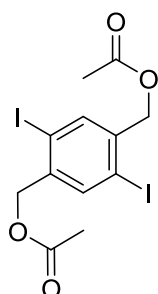


Num balão contendo 4.0 g (28.96 mmol) de 1,4-benzenodimetanol em 6.0 mL de THF, adicionaram-se 8.21 mL de Ac₂O obtendo-se uma suspensão branca. De seguida, adicionou-se lentamente 7.0 mL de piridina (ocorreu libertação de calor). A m.r. passou de uma suspensão branca para uma solução incolor. Deixou-se a m.r. em agitação sob azoto à t.a. durante 16 horas. Decorrido esse período, o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (4:1); UV] mostrou o consumo do m.p. tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada.

Adicionaram-se 8 mL de água e deixou-se em agitação ca. 1 hora seguida de extracção com Et₂O. Lavou-se a fase orgânica com água, solução aquosa AcOH (10%), solução aquosa NaOH (10%) e solução saturada de NaCl. Secou-se com MgSO₄ e levou-se à secura.

Obteve-se um sólido branco cristalino em 84%; *p.f.* 47–49°C (*p.f.* lit.⁵⁰ 48-49°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 1726 (f, C=O), 1250 (f, C-O-C), 1081, 961, 879 (fr, =C-H).

III.3.2 – 2,5-Diiodo-1,4-Bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (2)⁵⁰



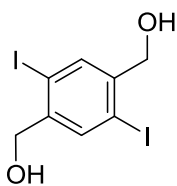
Num balão contendo 5.36 g (24.13 mmol) de 1,4-bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (1) em 13.4 mL de AcOH adicionou-se 1.34 mL de água, 1.9 mL de CCl₄ e 1.34 mL de H₂SO₄ obtendo-se uma solução límpida. De seguida adicionaram-se 1.88 g de HIO₃ (observando-se a formação de uma suspensão amarelada) e 4.96 g de I₂ (a m.r. tornou-se roxa). A m.r. foi deixada sob refluxo e atmosfera de azoto durante 16 horas. Ao fim desse período, o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (4:1); UV] mostrou ausência do m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Deixou-se a m.r. arrefecer à t.a., adicionaram-se 6 mL de solução saturada de Na₂S₂O₃ e 23 mL de água obtendo-se um precipitado castanho numa solução amarelada. A m.r. foi deixada em agitação durante 1 hora seguida de repouso.

O líquido sobrenadante foi decantado e o sólido suspenso em MeOH. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com MeOH, água e novamente com MeOH.

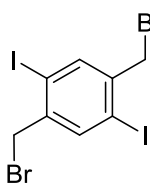
Obteve-se um sólido bege em 31%; *p.f.* 202°C (*p.f.* lit.⁵⁰ 202°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 1731 (f, C=O), 1245 (f, C-O-C), 1042 (m, C-I), 880 (fr, =C-H).

III.3.3 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno (3)⁵⁰



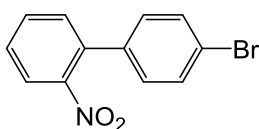
Num balão contendo 3.49 g (7.36 mmol) de 2,5-diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno-diacetato (2) em 39 mL de MeOH foram adicionados 5.8 mL de solução aquosa de NaOH a 10%, formando-se uma suspensão castanha clara/bege. A m.r. foi deixada em refluxo sob azoto durante 16 horas. Ao fim desse período do controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (95:5); UV] verificou-se o consumo do m.p. tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada. Após arrefecimento, filtrou-se a m.r. sob vácuo e lavou-se abundantemente com MeOH. Obteve-se um sólido bege em 86%; *p.f.* 214-215°C (*p.f.* lit.:⁵⁰ 211-212°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3302 (m, OH), 1028 (f, C-I), 881 (f, =CH).

III.3.4 – 2,5-Diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (4)⁵⁰



Num balão contendo 2.47 g (6.33 mmol) de 2,5-Diiodo-1,4-bis(hidroximetil)benzeno (3) em 51.26 mL de THF, adicionaram-se 4.13 g (15.76 mmol) de PPh₃ recristalizada de Hex e 5.2 g (15.76 mmol) de CBr₄. Deixou-se em agitação sob azoto durante 16 horas. Ao fim desse período fez-se controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (99:1); UV], verificando-se o consumo de m.p.. A reacção foi interrompida e a m.r. processada. Adicionou-se 25 mL MeOH ao balão, filtrou-se sob vácuo e lavou-se com MeOH. Obteve-se um sólido bege em 65%; *p.f.* 220-221°C (*p.f.* lit.:⁵⁰ 221°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 1216 (f, C-Br), 1051 (f, C-I), 879, 773, 668 (m, =CH).

III.3.5 – 4-Bromo-2'-nitrofenil (8)⁵⁴



Num balão de três tubuladoras equipado com termómetro, ampola isobárica e refrigerante de Liebig, contendo 10.0 g (50.2 mmol) de 2-nitrobisfenil em 12 mL de água, foram adicionados 788.3 mg de FeCl₃.6H₂O (2.9 mmol). De seguida, a m.r. foi aquecida até 40°C, adicionando-se 3.55 mL de Br₂ (69.0 mmol) gota-a-gota resultando numa m.r. alaranjada. Decorridas 22 horas aumentou-se a temperatura da m.r. para ca. 110°C, sendo mantida a essa temperatura e sob atmosfera de azoto durante 7 horas. Decorrido esse período, a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

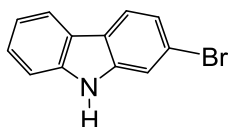
Após arrefecimento, efectuou-se uma extracção com éter dietílico. Lavou-se a fase orgânica com solução aquosa de Na₂CO₃ 10% (2 x 30 mL), solução aquosa Na₂S₂O₃ 10% (2x30 mL),

solução saturada NaCl (2x30 mL) e água (2x30 mL). Secou-se com MgSO₄ e levou-se à secura.

Obteve-se um resíduo oleoso alaranjado que foi purificado com uma lavagem em c.c. com Et₂O, obtendo-se um resíduo oleoso amarelo-esverdeado. Secou-se o resíduo oleoso sendo obtido um produto cristalino que se recristalizou de EtOH.

Obteve-se um sólido amarelo esverdeado oleoso em 61.5 %; $\nu_{\text{máx}}/\text{nm}$ (KBr): 3066 (fr, =C-H), 1528 (f, C-NO₂).

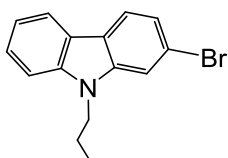
III.3.6 – 2-Bromo-9H-carbazole (9)⁵⁴



Num balão de 2 tubuladuras contendo 8.20 g (29.50 mmol) de 4-bromo-2'-nitofenil (**8**) foram adicionados 12.4 mL de trietilfosfito (70.80 mmol) obtendo-se uma solução límpida de cor verde. De seguida, foi adaptado um termómetro e um condensador e a mistura foi deixada em refluxo sob atmosfera inerte durante 18 horas, observando-se o surgimento de uma coloração laranja-acastanhada na m.r. Ao fim de 24h, o controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:Hex(1:1); UV] mostrou o consumo do m.p. e a reacção foi interrompida e a m.r. processada.

Após arrefecimento, a m.r. foi vertida sobre ca. 330 mL de MeOH:H₂O (10:1) ocorrendo a precipitação de um sólido pérola isolado em 37%; *p.f.* >200°C (*p.f.* lit.:⁶⁴ 249-250 °C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3995 (f, N-H), 3076, 3052 (fr, =C-H).

III.3.7 – 2-Bromo-9H-propilcarbazole (10)⁵⁴



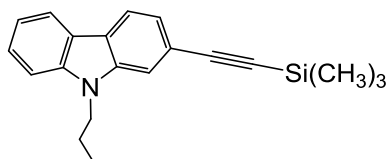
Num balão contendo 1.0 g (4.1 mmol) de 2-bromo-9H-carbazole (**9**) em 6.79 mL de DMF, foram adicionados 1.71 g K₂CO₃ flamejado (12.40 mmol) e 1.13 mL de 1-bromopropano (12.40 mmol). Colocou-se a m.r. em banho de óleo pré-aquecido a 60°C. Deixou-se em agitação sob azoto durante 24 horas. Decorrido esse período, o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (1:1); UV] mostrou o consumo do m.p. tendo a reacção sido interrompida e a m.r. processada.

Verteu-se a m.r. sobre 250 mL de água seguida de extracção com CH₂Cl₂ (2x75 mL). Lavou-se a fase orgânica com água, secou-se com MgSO₄ e levou-se à secura.

O sólido obtido foi purificado com uma lavagem em c.c. [CHCl₃:Hex (1:3); UV].

Obteve-se um sólido branco em 77%; *p.f.* 62-63°C (*p.f.* lit.:⁵⁴ 60-62°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3059 (fr, =C-H), 2958, 2934, 2926 (fr, -C-H).

III.3.8 – 9-Propil-2-((trimetilsilil)etnil)-9H-carbazole (11)⁵⁴

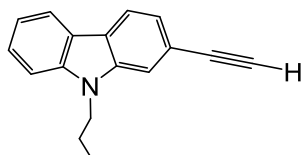


Num tubo contendo 100 mg (0.347 mmol) de 2-bromo-9H-propilcarbazole (**10**) foram adicionados 1.49 mL de tolueno e 4.5 mL de Et₃N obtendo-se uma solução incolor. A solução foi desarejada e foram adicionados 12.18 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.017 mmol), 6.61 mg de CuI (0.035 mmol) e 9.10 mg de PPh₃ (0.035 mmol) resultando numa suspensão amarelada. De seguida, a m.r. foi cuidadosamente desarejada, adicionando-se 144.2 μ L de etniltrimetilsilano. O tubo foi selado com septo de *teflon* e imerso em banho de óleo pré-aquecido a 130°C, sendo mantido a essa temperatura durante 2 horas. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (1:2); UV] mostrou o consumo do m.p. sendo a reacção interrompida e a mistura reaccional processada.

Os conteúdos dos tubos foram recolhidos e lavados com CH₂Cl₂. Levou-se à secura. O óleo obtido, foi lavado com uma coluna cromatográfica [CH₂Cl₂].

Obteve-se um sólido amarelo claro com rendimento quantitativo que foi utilizado no passo seguinte sem purificação adicional; $\nu_{m\acute{a}x}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3051 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2961 (fr, $-\text{C-H}$), 2157 (f, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1251 (m, Si(CH₃)₃).

III.3.9 – 2-Etnil-9-Propil-9H-carbazole (12)⁵⁴

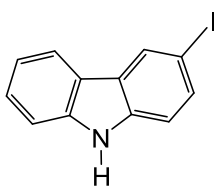


Num balão contendo 216 mg (0.7071 mmol) de 9-propil-2-((trimetilsilil)etnil)-carbazole (**11**) foram adicionados 27 mL de THF obtendo-se uma solução alaranjada. De seguida, foram adicionados 207.5 mg de TBAF observando-se o escurecimento da m.r. que foi deixada sob agitação à t.a. durante 45 minutos sob atmosfera de azoto. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CHCl₃:Hex (1:3); UV] mostrou o consumo do m.p., sendo a reacção interrompida e a mistura reaccional processada.

Levou-se o conteúdo do balão à secura, obtendo-se um óleo castanho que foi dissolvido em CH₂Cl₂ e lavado com uma solução aquosa de HCl a 10% e água até pH neutro. Secou-se com MgSO₄ e levou-se à secura.

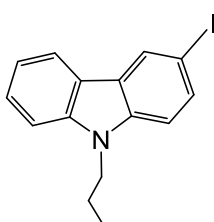
O óleo obtido foi purificado por c.c. [CHCl₃:Hex (1:4); UV] tendo sido isolado um óleo amarelo em 89%; $\nu_{m\acute{a}x}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3288 (m, $\equiv\text{C-H}$), 3065 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2996, 2929, 2874 (fr, $-\text{C-H}$), 2101 (fr, $\text{C}\equiv\text{C}$).

III.3.10 – 3-Iodo-9H-carbazole (13)⁵⁴



Num balão de duas tubuladuras contendo 16.7 g (99.87 mmol) de carbazole foram adicionados 250 mL de ácido acético glacial observando-se a formação de uma suspensão que após refluxo durante 10 min se tornou uma solução castanha. Adicionaram-se 11.02 g de KI (66.26 mmol) resultando numa suspensão da mesma cor. Após arrefecimento até ca. 70°C, foram adicionados 16.03 g de KIO₃ (74.77 mmol), sujeitando-se novamente a m.r. a refluxo sob atmosfera de azoto durante 20 minutos. A m.r. foi filtrada a quente e o filtrado arrefecido a 45°C foi isolado como um sólido castanho (c.c.f. [AcOEt:Hex (1:3); UV]). O produto foi recristalizado de AcOH tendo sido isolado como um sólido castanho em 37%; *p.f.* 193-194°C (*p.f.* lit.:⁵⁴ 192-194°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3050 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 3407 (f, N-H).

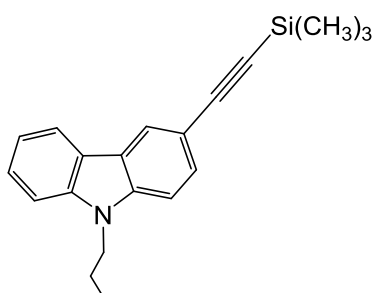
III.3.11 – 3-Iodo-9-Propil-9H-carbazole (14)⁵⁴



Num balão contendo 5.0 g (17.06 mmol) de 3-iodo-9H-carbazole (13) foram adicionados 45 mL de DMF observando-se a formação de uma solução laranja-acastanhada. De seguida, foram adicionados 2.35 mL de 1-bromopropano (25.247 mmol), 8.0 g de K₂CO₃ (58 mmol) havendo a formação de uma suspensão. A m.r. foi deixada sob agitação a 30°C durante 14 horas sob atmosfera inerte. Ao fim desse período, aumentou-se a temperatura para 50-60°C durante 10 horas. O controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (1:3); UV] mostrou o consumo do m.p., a reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Verteu-se a m.r. sobre 200 mL de H₂O, observando-se a formação de uma suspensão com a precipitação de um sólido castanho e extraiu-se com 150 mL de CH₂Cl₂. Lavou-se a fase orgânica de cor laranja com água, secou-se com Na₂SO₄ e evaporou-se o solvente, obtendo-se um óleo castanho-avermelhado. O óleo foi mantido 12 horas a ca. -15°C tendo sido isolado um sólido laranja em 46%; *p.f.* 72-73°C (*p.f.* lit.:⁶⁵ 64-65°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3050 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2964, 2943, 2926 (fr, -C-H).

III.3.12 – 9-Propil-3-((trimetilsilil)etnil)-9H-carbazole (15)⁵⁴

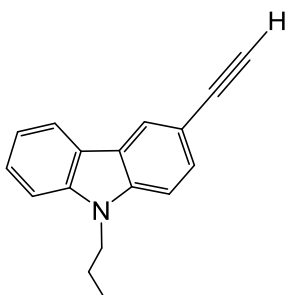


Num balão contendo 1.98 g (5.9192 mmol) de 3-iodo-9-propil-9H-carbazole (14) foram adicionados 22.11 mL de Et₃N sob aquecimento e agitação até se verificar a dissolução do sólido resultando numa solução castanha clara. De seguida, foram adicionados 73.12 mg de PdCl₂(PPh₃)₂

(0.104 mmol), 36.07 mg de CuI (0.1894 mmol) e 1.01 mL de etinilmetsilano apresentando-se a m.r. como uma suspensão esverdeada. A m.r. foi protegida da luz e deixada sob agitação e atmosfera inerte durante 5 horas. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (1:4); UV] mostrou o consumo do m.p., sendo a reacção interrompida e a mistura reaccional processada.

A m.r. foi filtrada e evaporada, obtendo-se um óleo castanho escuro. O óleo foi dissolvido em CH₂Cl₂ e lavado com água acidulada, água, solução aquosa de NaHSO₃ 0.1 M, solução aquosa de NH₄SCN 10% e água. Secou-se com MgSO₄ e isolou-se um sólido castanho com rendimento quantitativo que foi utilizado no passo seguinte sem purificação adicional; $\nu_{m\acute{a}x}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3053 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2957, 2944, 2928 (fr, $-\text{C-H}$), 2155 (f, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1251 (m, $-\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$).

III.3.13 – 3-Etil-9-Propil-9H-carbazole (16)⁵⁴

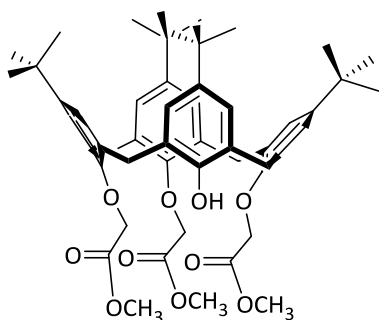


Num balão contendo 1.76 g (5.77 mmol) de 9-propil-3-((trimetilsilil)etnil)-9H-carbazole (**15**) foram adicionados 1.5 mL de THF obtendo-se uma solução castanha. De seguida foram adicionados 1.71 g de TBAF (6.34 mmol) e 1.5 mL de THF. A m.r. foi deixada sob agitação à t.a. durante 45 min sob atmosfera de azoto. Ao fim desse período, o controlo por c.c.f. [AcOEt:Hex (3:1); UV] mostrou o consumo do m.p; a reacção foi interrompida e a

mistura reaccional processada.

A m.r. foi evaporada obtendo-se um resíduo oleoso castanho que foi solubilizado em CH₂Cl₂. A fase orgânica foi lavada com água acidulada, água, solução aquosa de NaHSO₃ 0.1 M, solução aquosa de NH₄SCN 10 % e água. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e evaporou-se. O óleo obtido foi purificado por c.c. [CH₂Cl₂] tendo sido isolado como um óleo castanho escuro em 74%; $\nu_{m\acute{a}x}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3297 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 3050 (fr, $\equiv\text{C-H}$), 2966, 2934, 2878 (fr, $-\text{C-H}$), 2103 (m, $\text{C}\equiv\text{C}$).

III.3.14 – 25,26,27-tri((metoxicarbonil)metoxi)-28-hidroxi-*p*-*terc*-butilcalix[4]areno (6)⁵²

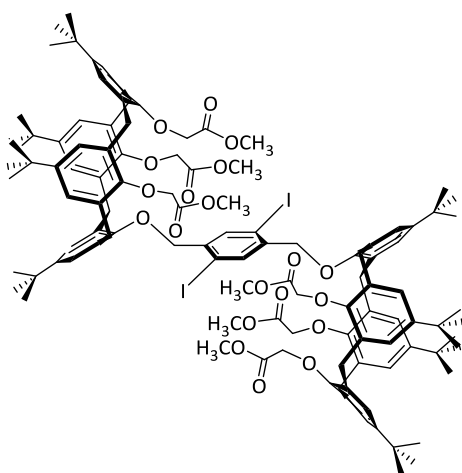


Num balão contendo 5.09 g (6.87 mmol) de *p*-*terc*-butilcalix[4]areno (5) foram adicionados 309 mL de acetona, obtendo-se uma suspensão branca que ficou sob agitação e atmosfera de azoto 20 min à t.a.. De seguida, foram adicionados 1.16 g de K₂CO₃ (8.42 mmol) e a m.r. foi deixada sob agitação e atmosfera de azoto durante 1 hora. Ao fim desse período, foram adicionados 1.62 mL de BrCH₂CO₂Me (16.56 mmol) e a m.r. foi mantida sob refluxo, agitação e atmosfera de azoto durante 24 horas. Decorrido esse período foram adicionados 1.42 g de K₂CO₃ (10.30 mmol) e 0.67 mL de BrCH₂CO₂Me (6.87 mmol). A m.r. foi deixada sob agitação e atmosfera de azoto durante 60 horas. O controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (95:5); UV] mostrou o consumo do m.p., a reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Levou-se a m.r. à secura obtendo-se um sólido branco ao qual foi adicionado CH₂Cl₂ (formação de uma suspensão) e uma solução aquosa de HCl 10 % até pH 2, ocorrendo a dissolução do sólido e formação de uma solução amarelada. As duas fases foram separadas, a fase orgânica foi concentrada e adicionado MeOH até ocorrer precipitação. O precipitado foi filtrado e lavado com MeOH gelado. O sólido foi recristalizado de CH₂Cl₂ e MeOH tendo sido isolado um sólido branco que foi adicionalmente purificado por c.c. [CH₂Cl₂:MeOH (96:4); UV].

O produto foi obtido como um sólido branco em 21%; *p.f.* 119-120°C (*p.f.* lit.:⁵² 118-119°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3451 (fr, O-H), 2956 (f, C-H, CH₃), 2907, 2869 (ombros, =C-H), 1760 (f, C=O), 1480 (f, C-H, CH₂), 873 (fr, =C-H).

III.3.15 – 1,4-Bis-25-oximetil-26,27,28-tri((metoxicarbonil)metoxi)-*p*-*terc*-butilcalix[4]areno-2,5-diiodo-benzeno (7)⁴⁹



Num balão contendo 425.8 mg (0.492 mmol) de trimetil éster de *p*-*terc*-butilcalix[4]areno (6) foram adicionados 37 mL de CH₃CN, obtendo-se uma solução incolor. De seguida, foram adicionados 258.6 mg de K₂CO₃ (1.87 mmol) e 126.9 mg de 2,5-diiodo-1,4-bis(bromometil)benzeno (4) ocorrendo a formação de uma suspensão branca. A m.r. foi

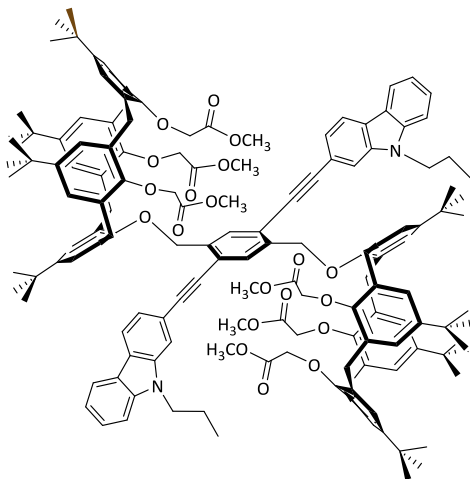
deixada sob agitação, atmosfera inerte e refluxo durante 96 horas. Ao fim desse período, o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (90:10); UV] mostrou o consumo do m.p., pelo que a reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Levou-se a m.r. à secura obtendo-se um sólido branco ao qual se adicionou água acidulada seguida de extracção com CH_2Cl_2 . A fase orgânica foi lavada com H_2O até pH neutro, seca com MgSO_4 e evaporada à secura.

Obteve-se um sólido branco em 45%; *p.f.* 234-235°C (*p.f.* lit.:⁵⁴ >220°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3447 (fr, O-H), 2956 (f, C-H, CH_3), 2907, 2866 (ombros, =C-H), 1763 (f, C=O), 1481 (f, C-H, CH_2), 873 (fr, =C-H).

III.4 – Síntese de Calixareno-carbazóis conjugados

III.4.1 – Calix-CO₂Me-2-CBZ (17)⁵⁴



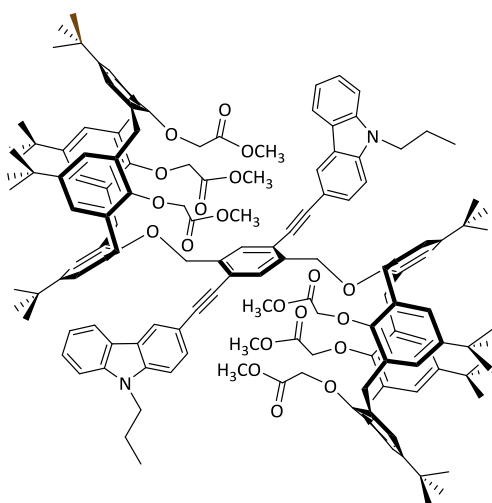
Num balão contendo 175 mg (83.9 mol) de Bis-calix-triester-di-iodo (**7**) foram adicionados 3.36 mL de Et_3N e 2 mL de tolueno, obtendo-se uma suspensão branca. De seguida, sob desarejamento, foram adicionados 4.13 mg de $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3)_2$ (5.88 mol) e 1.12 mg de CuI (5.88 mol) e colocada uma suba no balão. Paralelamente, preparou-se num *politop* uma solução contendo 78.36 mg de 2-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**12**) (0.336 mmol) e 1 mL de tolueno. Ambas as soluções foram sujeitas a 3 ciclos de *freeze-pump-thaw*. De seguida, via

seringa, adicionou-se a solução de 2-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (**12**) à solução de bis-calix-triéster-diiodo (**7**). Da adição de ambas as soluções, obteve-se uma m.r. esverdeada a qual foi sujeita a 2 ciclos de *freeze-pump-thaw*. A m.r. foi introduzida num banho pré-aquecido a $35 \pm 5^\circ\text{C}$ com agitação durante 115 horas. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (90:10); UV] mostrou o consumo do m.p.. A reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Levou-se a m.r. à secura obtendo-se um óleo alaranjado. Adicionou-se CH_2Cl_2 e lavou-se a fase orgânica com água acidulada, H_2O , solução aquosa de NaHSO_3 0.1 M, solução aquosa de NH_4SCN 10% e H_2O . Secou-se com MgSO_4 e levou-se à secura obtendo-se um sólido laranja. O sólido resultante foi purificado por recristalizações sucessivas de CH_2Cl_2 :MeOH.

Obeve-se um sólido amarelo em 51%; *p.f.*: > 200°C; (*p.f.lit.*:⁵⁴ > 200°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 2959 (f, -CH,CH_3), 2905, 2870 (m, =CH), 2205 (fr, C=C), 1763 (f, C=O); δ_{H} (CDCl_3): 0.88 (18H, s, $\text{-C(CH}_3)_3$), 0.98 (18H, s, $\text{-C(CH}_3)_3$), 0.99 (6H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=7.5$ Hz; parcialmente sobreposto), 1.17 (36H, s, $\text{-C(CH}_3)_3$), 1.85-2.02 (4H, m, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.17 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=12.8$ Hz), 3.19 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=13.0$ Hz), 3.52 (12H, s, -OCH_3), 3.67 (6H, s, -OCH_3), 4.30 (4H, t, $\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, $J=6.6$ Hz), 4.67 (4H, s, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.79 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=13.2$ Hz), 4.85 (4H, d, ArCH_2Ar , $J=13.1$ Hz), 4.94 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=17.4$ Hz), 5.01 (4H, d, $\text{ArOCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=17.2$ Hz), 5.32 (4H, s, ArOCH_2Ar), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 6.65 (4H, s, calix-ArH), 6.91 (8H, s, calix-ArH), 7.20-7.26 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\text{H}$ (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl_3), 7.37 (2H, d, $\text{ArC}_{(3)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 7.42 (2H, d, $\text{ArC}_{(8)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 7.43-7.52 (2H, m, $\text{ArC}_{(7)}\text{H}$ (cbz)), 7.64 (2H, s, $\text{ArC}_{(1)}\text{H}$ (cbz)), 8.02 (2H, s, $\text{H-Ar(-C}\equiv\text{C-)}_2\text{-H}$), 8.04 (2H, d, $\text{ArC}_{(4)}\text{H}$ (cbz), $J=8.0$ Hz), 8.08 (2H, d, $\text{ArC}_{(5)}\text{H}$ (cbz), $J=7.7$ Hz);

III.4.2 – Calix-CO₂Me-3-CBZ (18)⁵⁴



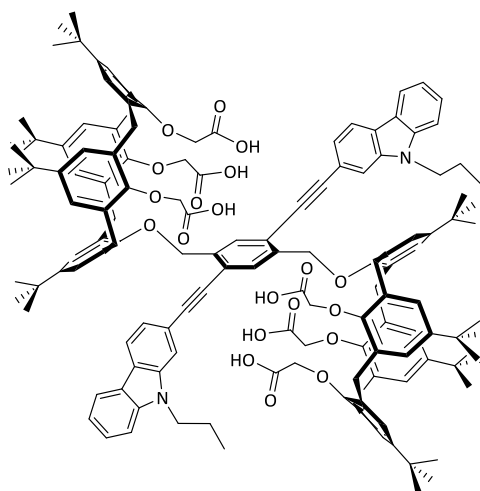
Num balão contendo 180 mg (86.4 mol) de Bis-calix-triéster-di-iodo (7) foram adicionados 3.45 mL de Et_3N e 2 mL de tolueno, obtendo-se uma suspensão branca. De seguida, sob atmosfera de azoto, foram adicionados 4.24 mg de $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3)_2$ (6.05 mol) e 1.15 mg de CuI (6.05 mol). Por fim, foram adicionados 80.6 mg de 3-etinil-9-propil-9*H*-carbazole (16) (0.346 mmol) em 1.45 mL de tolueno; obtendo-se uma suspensão castanha. Desarejou-se a suspensão e colocou-se

uma suba tendo a m.r. sido introduzida em banho pré-aquecido a $35\pm 5^\circ\text{C}$ com agitação durante 115 horas. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:MeOH}$ (90:10); UV] mostrou o consumo do m.p.. A reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Levou-se a m.r. à secura obtendo-se um óleo castanho que posteriormente foi dissolvido em CH_2Cl_2 , seguido de lavagem com água acidulada, H_2O , solução aquosa de NaHSO_3 0.1 M, solução aquosa de NH_4SCN 10% e H_2O . Secou-se com MgSO_4 e levou-se à secura obtendo-se um sólido castanho. O sólido resultante foi purificado por c.c. [$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:MeOH}$ (95:5); UV] tendo sido isolado o produto como um sólido amarelo esverdeado em 35%; *p.f.*: 120-123°C; (*p.f. lit.*:⁵⁴ 150-153°C); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 2958 (f, -CH,CH_3), 2928, 2869 (m, =CH),

2206 (fr, $\underline{\text{C}=\text{C}}$), 2058, 2089 (fr, $\underline{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1759 (f, $\underline{\text{C}=\text{O}}$); δ_{H} (CDCl_3): 0.87 (18H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.97 (18H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.99 (6H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $J=7.6$ Hz; parcialmente sobreposto), 1.17 (36H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.87-1.99 (4H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 3.19 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.7$ Hz), 3.20 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.8$ Hz), 3.53 (12H, s, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 3.68 (6H, s, $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 4.29 (4H, t, $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.1$ Hz), 4.68 (4H, s, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{Me}$), 4.80 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.9$ Hz), 4.88 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.8$ Hz), 4.96 (4H, d, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=16.6$ Hz), 5.04 (4H, d, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $J=16.5$ Hz), 5.33 (4H, s, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 6.65 (4H, s, calix-ArH), 6.92 (8H, sl, calix-ArH), 7.22-7.30 (2H, m, $\text{ArC}_{(6)}\underline{\text{H}}$ (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do $\underline{\text{C}}\text{HCl}_3$), 7.36 (2H, d, $\text{ArC}_{(1)}\underline{\text{H}}$ (cbz), $J=8.5$ Hz), 7.42 (2H, d, $\text{ArC}_{(8)}\underline{\text{H}}$ (cbz), $J=8.1$ Hz), 7.45-7.53 (2H, m, $\text{ArC}_{(7)}\underline{\text{H}}$ (cbz)), 7.59 (2H, dd, $\text{ArC}_{(2)}\underline{\text{H}}$ (cbz), $J_o=8.5$ Hz, $J_m=1.3$ Hz), 7.98 (2H, s, $\text{H}-\text{Ar}-(\underline{\text{C}\equiv\text{C}})_2-\underline{\text{H}}$), 8.13 (2H, d, $\text{ArC}_{(5)}\underline{\text{H}}$ (cbz), $J=7.8$ Hz), 8.27 (2H, d, $\text{ArC}_{(4)}\underline{\text{H}}$ (cbz), $J=1.2$ Hz);

III.4.3 – Calix-CO₂H-2-CBZ (19)⁵⁴



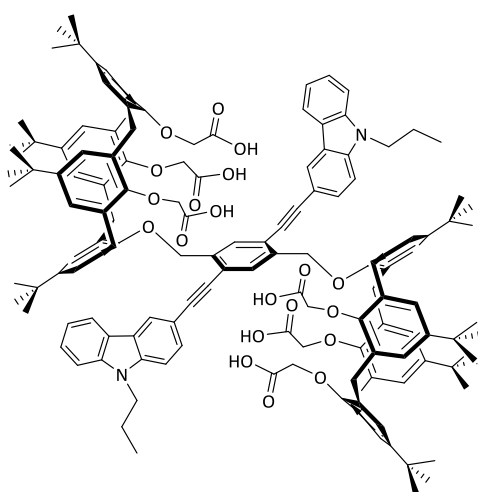
Num balão contendo 50 mg (0.022 mmol) de Calix-CO₂Me-2-CBZ (17) foram adicionados 1.1 mL de THF. À solução resultante adicionaram-se 950 μL de solução aquosa de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 10 %, obtendo-se uma suspensão amarela. A m.r. foi deixada sob agitação em atmosfera inerte e refluxo durante 24 horas. Ao fim desse período, o controlo por c.c.f. [CH_2Cl_2 :MeOH (95:5); UV] mostrou o consumo do m.p.. A reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Acidificou-se a m.r. com uma solução aquosa de HCl 10 % ficando sob agitação durante a noite sob atmosfera inerte. O sólido resultante foi filtrado e lavado abundantemente com H_2O até pH neutro.

Obteve-se um sólido amarelo em 88%; *p.f.*: $> 200^\circ\text{C}$; (*p.f. lit.*:⁵⁴ $>200^\circ\text{C}$); $\nu_{\text{máx}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3407 (f, $\underline{\text{COOH}}$), 2964 (f, $\underline{=\text{CH}}$), 2869 (fr, $-\underline{\text{C}}-\text{H}$), 2205 (fr, $\underline{\text{C}=\text{C}}$), 1749 (f, $\underline{\text{C}=\text{O}}$); δ_{H} (CDCl_3): 0.81 (18H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.87 (18H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 0.91 (6H, t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $J=7.4$ Hz), 1.28 (36H, s, $-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.76-1.87 (4H, m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$), 3.23 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.7$ Hz), 3.35 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.3$ Hz), 4.21 (4H, t, $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J=7.2$ Hz), 4.34 (4H, s, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$), 4.40 (4H, d, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$, $J=12.7$ Hz), 4.72 (4H, d, $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$, $J=16.6$ Hz), 4.83-5.27 (12H, m, $\text{Ar}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$ (4H), $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ (4H) e $\text{ArO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ar}$ (4H)), 6.56 (4H, s, calix-

ArH), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 7.09 (4H, s, calix-ArH), 7.12 (4H, s, calix-ArH), 7.19- 7.26 (2H, m, ArC₍₆₎H (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl₃), 7.34-7.52 (6H, m, ArC_(3,7,8)H (cbz)), 7.67 (2H, s, ArC₍₁₎H (cbz)), 7.93-8.15 (6H, m, H-Ar(-C≡C)-₂-H, ArC_(4,5)H (cbz)). Os sinais correspondentes aos prótons ácidos dos grupos carboxílicos não foram observáveis no espectro.

III.4.4 – Calix-CO₂H-3-CBZ (20)⁵⁴



Num balão contendo 40 mg (0.017 mmol) de Calix-CO₂Me-3-CBZ (**18**) foram adicionados 870 μ L de THF resultando uma solução acastanhada. A esta solução, foram adicionados 870 μ L solução aquosa de N(CH₃)₄OH 10%, obtendo-se uma suspensão bege. A m.r. foi deixada sob agitação em atmosfera inerte e refluxo durante 24 horas. Ao fim desse período o controlo por c.c.f. [CH₂Cl₂:MeOH (95:5); UV] mostrou o consumo do m.p.. A reacção foi interrompida e a mistura reaccional processada.

Acidificou-se a m.r. com uma solução aquosa de HCl 10% ficando sob agitação durante a noite sob atmosfera inerte. O sólido resultante foi filtrado e lavado abundantemente com H₂O até pH neutro.

Obteve-se um sólido amarelo em 90 %; *p.f.*: > 200°C; (*p.f. lit.*:⁵⁴ > 200 °C); $\nu_{m\acute{a}x}/\text{cm}^{-1}\text{m}$ (KBr): 3420 (f, CO₂H), 2960 (f, =CH), 2872 (fr, -C-H), 2206 (fr, C=C), 1752 (f, C=O); δ_{H} (CDCl₃): 0.82 (18H, s, -C(CH₃)₃), 0.87 (18H, s, -C(CH₃)₃), 0.96 (6H, t, -N-CH₂-CH₂-CH₃, *J*=7.4 Hz), 1.29 (36H, s, -C(CH₃)₃), 1.84-1.95 (4H, m, -N-CH₂-CH₂-CH₃), 3.22 (4H, d, ArCH₂Ar, *J*=12.9 Hz), 3.41 (4H, dl, ArCH₂Ar, *J*=12.4 Hz), 4.25 (4H, t, -N-CH₂-CH₂-CH₃, *J*=7.0 Hz), 4.33 (4H, sl, ArOCH₂CO₂H), 4.37 (4H, d, ArCH₂Ar, *J*=12.6 Hz), 4.65 (4H, d, ArOCH₂CO₂H, *J*=15.8 Hz), 5.00-5.12 (8H, m, ArOCH₂CO₂H (4H) e ArOCH₂Ar (4H)), 5.16 (4H, d, ArCH₂Ar, *J*=12.6 Hz), 6.54 (4H, s, calix-ArH), 6.59 (4H, s, calix-ArH), 7.11 (4H, s, calix-ArH), 7.13 (4H, s, calix-ArH), 7.22-7.30 (2H, m, ArC₍₆₎H (cbz); parcialmente sobreposto com o sinal do CHCl₃), 7.33 (2H, d, ArC₍₁₎H (cbz), *J*=8.3 Hz), 7.39 (2H, d, ArC₍₈₎H (cbz), *J*=8.4 Hz), 7.44-7.50 (2H, m, ArC₍₇₎H (cbz)), 7.70 (2H, d, ArC₍₂₎H (cbz), *J*=8.0 Hz), 8.00 (2H, s, H-Ar(-C≡C)-₂-H), 8.08 (2H, d, ArC₍₅₎H (cbz), *J*=7.9 Hz), 8.33 (2H, s, ArC₍₄₎H (cbz)). Os sinais correspondentes aos prótons ácidos dos grupos carboxílicos não foram observáveis no espectro.

IV – PERSPECTIVAS FUTURAS

Apesar da aplicação do *electrospinning* para a produção de fibras com a incorporação dos calixarenos estudados ter sido feita com sucesso, estas não apresentaram a resposta esperada nos ensaios de fluorescência, ocorrendo sempre respostas mais baixas que os filmes preparados por *spin-coating* apenas na presença de calixareno.

No entanto, o campo de preparação de fibras pelo método de *electrospinning* ainda permite a exploração de preparação de fibras com diferentes morfologias como por exemplo a preparação de fibras com poros ou a procura de diferentes polímeros para produção de fibras de modo a tentar aumentar a resposta destas aquando a sua exposição a nitroaromáticos. Uma outra hipótese que poderia ser estudada seria a tentativa de alteração da concentração das soluções poliméricas usadas e posterior optimização das condições de *electrospinning* de modo a tentar obter fibras que não apresentem uma dificuldade tão elevada de permeação dos analitos como as que são apresentadas neste trabalho.

V – BIBLIOGRAFIA

- ¹ Asfari Z., Böhmer V., Harrowfield J., Vicens J., *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- ² Gutsche, C.D., *Calixarenes - An Introduction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- ³ Lhoták, P., Shinkai, S., *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **1995**, 53, 963.
- ⁴ Agrawal, Y. K., Pancholi, J. P., Vyas, J. M., *J. Sci. Ind. Res.*, **2009**, 68, 745.
- ⁵ Diamond, D., McKervey, M. A., *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, 25, 15.
- ⁶ Sharma, K., Cragg, P. J., *Chem. Sens.*, **2011**, 1, 1.
- ⁷ Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2011**, 69, 1.
- ⁸ Arduini, A., McGregor, W. M., Paganuzzi, D., Pochini, A., Secchi, A., Ugozzoli, F., Ungaro, R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 839.
- ⁹ Luo, J., Shen, L., Chung, W., *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 464.
- ¹⁰ Morales-Sanfrutos, J., Ortega-Muñoz, M., Lopez-Jaramillo, J., Hernandez-Mateo, F., Santoyo-Gonzalez, F., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 7768.
- ¹¹ Gundler, P., *Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers*, Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- ¹² Dickert, F. L., Haunschild, A., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 887.
- ¹³ Patra, M. K., Manzoor, k., Manoth, M., Negi, S.C., Vadera, S.R., Kumar, N., *Def. Sci. J.*, **2008**, 58, 636.
- ¹⁴ Buryakov, I. A., Buryakov, T. I., Matsaev, V. T., *J. Anal. Chem.*, **2014**, 69, 616.
- ¹⁵ Germain, M. E., Knapp, M. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2543.
- ¹⁶ Basabe-Desmonts, L., Reinhoudt, D. N., Crego-Calama, M., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 993.

-
- ¹⁷ Singh, S., *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 144, 15.
- ¹⁸ Moore, D.S., *Ver. Sci. Instrum.*, **2004**, 75, 2499.
- ¹⁹ Toal, S. J., Trogler, W. C., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2871.
- ²⁰ Salinas, Y., Martínez-Máñez, R., Marcos, M. D., Sancenón, F., Costero, A. M., Parra, M., Gil, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1261.
- ²¹ Anzenbacher, P., Mosca, L., Palacios, M. A., Zyryanov, G. V., Koutrik, P., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 12712.
- ²² Cumming, C. J., Aker, C., Fisher, M., Fox, M., Grone, M. J., Reust, D., Rockley, M. G., Swager, T. M., Towers, E., Williams, V., *IEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, **2001**, 39, 1119.
- ²³ Costa, A. I., Pinto, H. D., Ferreira, L. F. V., Prata, J. V., *Sens. Actuators, B*, **2012**, 161, 702.
- ²⁴ Barata, P.D.; Prata, J.V.; *Supramolecular Chemistry*, **2013**, 25, 782.
- ²⁵ Barata, P. D., Prata, J. V., *Chempluschem*, **2014**, 79, 83.
- ²⁶ Lee, Y. H., Liu, H., Lee, J. Y., Kim, S. H., Sessler, J. C., Kim, Y., Kim, J. S., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 5895.
- ²⁷ Macagnano, A., Zampetti, E., Kny, E., *Electrospinning for high performance sensors*, Springer, New York, 2015.
- ²⁸ Long, Y., Chen, H., Wang, H., Peng, Z., Yang, Y., Zhang, G., Li, N., Liu, F., Pei, J., *Macromolecules*, **2009**, 42, 6501.
- ²⁹ Long, Y., Chen, H., Wang, H., Peng, Z., Yang, Y., Zhang, G., Li, N., Liu, F., Pei, J., *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 744, 82.
- ³⁰ Kumar, A., Robinson, A., Kumar, J., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2014**, 14, 6781.
- ³¹ Wade, A., Lovera, P., O'Carroll, D., Doyle, H., Redmond, G., *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 4421.
- ³² Xue, W., Zhang, Y., Duan, J., Liu, D., Ma, Y., Shi, N., Chen, S., Xie, L., Qian, Y., Wei, H., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 8193.
- ³³ Tao, S., Li, G., Yin, J., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2730.

-
- ³⁴ Deshmukh, A., Bandyopadhyay, S., James, A., Prata, A., *J. Mater. Chem. C.*, **2016**, 4, 4427.
- ³⁵ Yuan, H., Li, D., Liu, Y., Xu, X., Xiong, C., *Analyst*, **2015**, 140, 1428.
- ³⁶ Hang, C., Zeng, L., Li, H., Xie, G., *Sens. Actuators, B*, **2009**, 137, 704.
- ³⁷ Eatemadi, A., Daraee, H., Zarghami, N., Yan, H. M., Akbanzadh, A., *Nanomedicine and biotechnology*, **2014**, 1, 111.
- ³⁸ Zhang, X., Lu, Y., *Polymer Reviews*, **2014**, 54, 677.
- ³⁹ Luo, C. J., Stoyanov, S. D., Stride, E., Pelan, E. Edirisinghe, M., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 4708.
- ⁴⁰ Teo, W., Ramakrishna, S., *Nanotechnology*, **2006**, 17, R89.
- ⁴¹ Bhardwaj, N., Kundu, S. C., *Biotechnology Advances*, **2010**, 28, 325.
- ⁴² Andrady, A. L., *Science and technology of polymer nanofibers*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- ⁴³ Greiner, A., Wendorff, J. H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 5670.
- ⁴⁴ Li, D., Xia, Y., *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1151.
- ⁴⁵ Li, Z., Wang, C., *One-Dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*, Springer, New York, 2013.
- ⁴⁶ Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Yong, T., Ma, Z., Ramaseshan, R., *Materials Today*, **2006**, 9, 40.
- ⁴⁷ Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J., Sun, G., *Materials Today*, **2010**, 13, 16.
- ⁴⁸ Chigome, S., Torto, N., *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 706, 25.
- ⁴⁹ Prata, J.V., Barata, P. D., *Macromol. Symp.*, 2015, 352, 87.
- ⁵⁰ Gaefke, G., Enkelmann, V., Höger, S., *Synthesis*, **2006**, 2971.
- ⁵¹ Gutsche, C. D., Iqbal, M., *Org. Synth.*, **1990**, 68, 234.

-
- ⁵² Abidi, R., Oueslati, I., Amri, H., Thuery, P., Nierlich, M., Asfari, Z. Vicens, J., *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 1685.
- ⁵³ Percec, V., Obata, M., Rudich, J. G., De, B. B., Glodde, M., Berc, T. K., Magonev, S. N., Balagurusamy, V. S. K., Heiney, P. A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 3509.
- ⁵⁴ Barata P. D., *Novos Sensores baseados em Calixarenos: Síntese, Propriedades e Aplicações*, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.
- ⁵⁵ Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, 2006.
- ⁵⁶ Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- ⁵⁷ Programa ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*; <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>).
- ⁵⁸ Sun, X., Wang, Y., Lei, Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8019.
- ⁵⁹ Thomas, S. W., Swager, T. M., *Aspects of Explosives Detection*, Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2009.
- ⁶⁰ Fonin, A. V., Sulatskaya, A. I., Kuznatsova, I. M., Turoverov, K. K., *PLoSone*, **2014**, 9, e103878.
- ⁶¹ Borissevitch, I. E., *J. Lumin.*, **1999**, 81, 219.
- ⁶² Os valores das energias das orbitais LUMO (eV) dos vários analitos e fluoróforos, calculados por DFT/B3LYP/6-31G* são os seguintes: DNT (-2.98), TNT (-3.49), PA (-3.90), *p*-NA (-1.96), *o*-NA (-2.17), *m*-NA (-2.24), anilina (0.25), Calix-CO₂Me-3-CBZ (-1.54), Calix-CO₂H-3-CBZ (-1.52) . Valores disponibilizados pelo Professor J. V. Prata.
- ⁶³ Perrin, D., Armarego, W. L. F., Perrin, D. R., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 3rd ed., 1988.
- ⁶⁴ Percec, V., Obata, M., Rudick, J.G., De, B. B., Glodde, M., Bera, T.K., Magonov, S.N., Balagurusamy, V. S. K., Heiney, P. A., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2002**, 40, 3509.
- ⁶⁵ Tucker, S. H., *J. Chem. Soc.*, **1926**, 546.