



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SOLVATOCROMISMO REVERSO EM CORANTES CONTENDO
GRUPOS DIÁLQUILAMINO ELÉTRON-DOADORES**

KAMILLA KRETZER

Prof. Dr. VANDERLEI GAGEIRO MACHADO

Florianópolis
Novembro/2018
Kamilla Kretzer

Kamilla Kretzer

**SOLVATOCROMISMO REVERSO EM CORANTES CONTENDO
GRUPOS DIALQUILAMINO ELÉTRON-DOADORES**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.

Carlos Eduardo Albino de Melo

Florianópolis
Novembro/2018

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ATR	reflectância total atenuada (do inglês: <i>attenuated total reflectance</i>)
c	constante de velocidade da luz no vácuo
CR	corante de Reichardt
$E_T(30)$	energia de transição molar da escala de polaridade de Reichardt
$E_T(\text{corante})$	energia de transição de um composto
h	constante de Planck
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
IV	infravermelho
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MB	merocianina de Brooker
N_A	constante de Avogadro
R	coeficiente de correlação
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SA	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
SB	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
S.D.	desvio padrão
SdP	parâmetro de polaridade do solvente segundo a estratégia de Catalán
SP	parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
α	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de KAT
β	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de KAT
ε	coeficiente de absorção molar
δ	parâmetro de correção do solvente na estratégia de KAT
λ_{max}	comprimento de onda de absorção máxima

π^*	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de KAT
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMA	<i>N,N-Dimetilacetamida</i>
DMF	<i>N,N-Dimetilformamida</i>
THF	Tetraidrofurano
UV-VIS	Região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
log <i>P</i>	Parâmetro de lipofilicidade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular dos compostos 1-4.....	2
Figura 2. Tipos de transições eletrônicas.....	6
Figura 3. Diagrama de energia potencial em função diagrama da energia potencial com transições eletrônicas verticais (princípio de Franck-Condon); abaixo: forma das bandas de absorção (linhas tracejadas, observadas em vapor; linhas contínuas, espectro alargado esperado em solução.	7
Figura 4. Formas zwitteriônica (a) e quinoidal (b) do piridínio- <i>N</i> -fenolato de Reichardt.	8
Figura 5. Estrutura genérica da cianina (a) e (b) da merocianina.	10
Figura 6. Estruturas moleculares do corante de Reichardt, do 4-dimetilamino-4'-nitro-2,2-ditiênil e da merocianina de Brooker.	11
Figura 7. (A) Estrutura molecular do composto 2. (B) Valores de $E_T(2)$ como uma função de $E_T(30)$. O gráfico foi adaptado de Melo <i>et al</i> , 2015.	12
Figura 8. Compostos 1-4 em solventes com diferentes polaridades.	21
Figura 9. Espectros de UV-VIS para os compostos 1-4.....	22
Figura 10. Valores de $E_T(30)$ como função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1-4	23
Figura 11: Valores de absorbância como uma função da concentração do composto 1 em (a) DMF e (b) metanol.....	25
Figura 12: Valores de absorbância como uma função da concentração do composto 2 em (a) DMF e (b) acetato de etila.....	26
Figura 13: Valores de absorbância como uma função da concentração do composto 3 em (a) metanol e (b) acetato de etila.....	26
Figura 14: Valores de absorbância como uma função da concentração do composto 4 em (a) DMF e (b) metanol.....	27

LISTAS DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema para o funcionamento de um composto solvatocrômico.....	8
Esquema 2. Representação da reação de preparação do composto 3	19
Esquema 3. Representação da reação de preparação do composto 4	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os corantes 1-4 em solventes diversos.....	24
Tabela 2: Valores de coeficiente de absorção molar para os compostos 1-4 em seus respectivos solventes.....	28
Tabela 3. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT.....	29
Tabela 4. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán.....	29
Tabela 5: Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT incluindo o parâmetro $\log P$	31
Tabela 6. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán incluindo o parâmetro $\log P$	31

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Energia livre de solvatação.....	3
2.2. Transições eletrônicas.....	5
2.3. Sondas Solvatocrômicas.....	7
2.4. Solvatocromismo.....	10
2.5. Equações multiparamétricas Kamlet-Abboud-Taft e Catalán.....	12
3. OBJETIVOS.....	14
3.1. Objetivo Geral.....	14
3.2. Objetivos específicos.....	14
4. METODOLOGIA.....	15
4.1. Materiais e Métodos.....	15
4.2. Síntese dos estilbenos.....	15
4.2.1. Preparação do iodeto de 1-metil-4-[(E)-2-(2,3,6,7-tetraidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)vinil]piridínio (3).....	16
4.2.2. Preparação do 9-[(E)-2-(4-nitrofenil)vinil]-2,3,6,7-tetraidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolina (4).....	16
4.3. Estudos por meio da espectrofotometria de UV-VIS.....	17
4.4. Aplicações das estratégias multiparamétricas.....	17
4.5. Estudo da influência da concentração dos corantes.....	18
4.6. Tratamento dos resíduos.....	18

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. Sínteses dos compostos.....	19
5.2. Influência do solvente nos espectros de UV-VIS	20
5.3. Estudos da influência da concentração.....	25
5.4. Aplicações das estratégias multiparamétricas.....	28
6. CONCLUSÕES	33
7. REFERÊNCIAS.....	35
8. ANEXOS.....	38

Agradecimentos

Ao professor Dr. Vanderlei Gageiro Machado pela orientação, paciência e por todos os ensinamentos durante o período de iniciação científica e nesses meses do trabalho de conclusão de curso.

Aos meus amigos do grupo POLISSOL por tornar esta caminhada mais divertida e prazerosa, em especial ao Carlos Eduardo Albino de Melo.

A todos os professores que fizeram parte da minha história desde a graduação, a todos os funcionários do Departamento de Química e da Central de Análises, muito obrigado por tudo.

À UFSC, ao CNPQ, à CAPES e à FAPESC, pelo apoio financeiro e estrutural. Muito obrigado a todos que de alguma forma participaram desta conquista.

RESUMO

A síntese de novas classes de corantes representa uma área de grande interesse na atualidade devido a seu imenso potencial de aplicações. O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de uma série de quatro compostos capazes de atuar como sondas solvatocrômicas, as quais tiveram suas potencialidades comparadas entre si. Os compostos apresentam ponte conjugada do tipo CH=CH entre as porções elétron-doadora do tipo alquilamino e elétron-aceitadora do tipo 4-nitrofenil ou 4-metilpiridínio. As variações estruturais nos compostos permitiram avaliar a influência dos grupos aceptores e doadores de elétrons sobre o tipo de solvatocromismo apresentado em 29 solventes puros. Para tal estudo foi necessária a utilização da técnica de espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-VIS). A partir dos espectros obtiveram-se os comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{\max}) e puderam-se determinar as energias de transição molar (E_T), que foram estudadas em função da escala de polaridade de Reichardt [$E_T(30)$]. Também foram aplicadas as estratégias multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán, a fim de descobrir a magnitude da contribuição de parâmetros do solvente, como a acidez, a basicidade e a dipolaridade/polarizabilidade, no solvatocromismo exibido pelas sondas. Os compostos apresentaram o chamado solvatocromismo reverso, onde os solventes mais polares são capazes de estabilizar melhor a forma dipolar do corante, a qual possui uma maior contribuição para estabilização do estado fundamental do que a forma quinoidal, sendo responsáveis pelo solvatocromismo negativo. Em solventes menos polares, a estrutura de ressonância quinoidal contribui mais para o estado fundamental, causando a reversão e levando a sonda a exibir *solvatocromismo positivo*. Se a polaridade do meio aumenta, a diferença entre os estados fundamental e excitado é reduzida. Os dados sugeriram que os compostos investigados apresentam potencial para serem empregados como sondas para a avaliação da polarizabilidade em solventes puros e em misturas de solventes. Os resultados obtidos podem servir como inspiração para o planejamento de sistemas similares para atuarem exclusivamente como sondas pericrômicas para a investigação da polarizabilidade de diferentes meios.

Palavras-chave: solvatocromismo, corantes solvatocrômicos, solvatocromismo reverso.

1. JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, diversas famílias de corantes solvatocrômicos vêm sendo sintetizadas e as energias de transição molares desses compostos em solventes puros têm sido empregadas na montagem de escalas empíricas de polaridade, as quais têm sido usadas na compreensão de diversos processos físico-químico-orgânicos em solução. A natureza da absorção de energia por parte dos corantes solvatocrômicos, tais como os piridínio-*N*-fenolatos, tem motivado uma série de estudos experimentais e teóricos, os quais têm por sua vez inspirado o planejamento de diversas outras classes de corantes. Estes novos sistemas visam assim melhorar o desempenho dos corantes classicamente investigados, aperfeiçoar as escalas de polaridade já existentes e impulsionar a busca por novas aplicações.

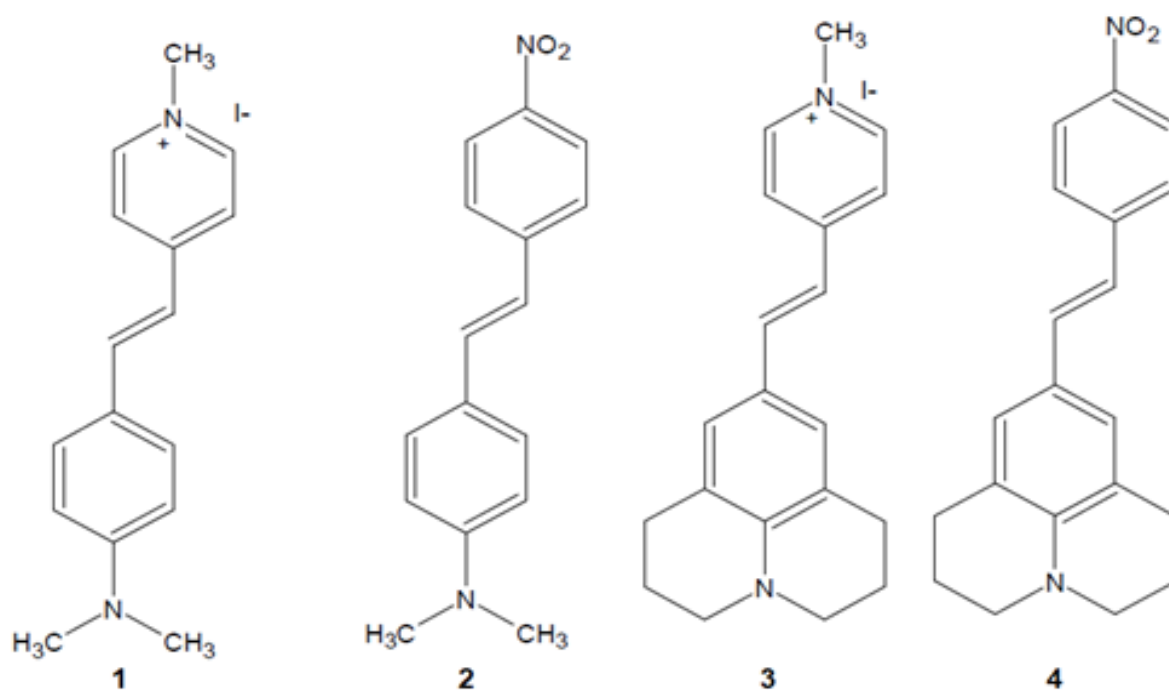
Na pesquisa por novos compostos são planejadas classes de corantes em que são variados os grupos elétron-doadores, elétron-aceitadores e as pontes conjugadas que separam os dois grupos, além de modificações sintéticas que façam os compostos serem mais lipofílicos ou hidrofílicos, a depender da aplicação requerida.

O solvatocromismo reverso encontra-se entre as questões mais intrigantes relativas aos compostos solvatocrômicos. O estudo de novas classes de compostos solvatocrômicos sem dúvida auxilia o melhor entendimento deste fenômeno. Há bastante interesse em se verificar qual a influência que o grupo elétron-retirador tem sobre a natureza do solvatocromismo exibido pelos corantes. Outras questões interessantes referem-se ao planejamento de corantes solvatocrômicos suficientemente lipofílicos para a realização de medidas de polaridade de solventes muito pouco polares e de corantes contendo grupos elétron-doadores muito pouco básicos, que possam ser utilizados para a medida da polaridade de solventes ácidos.

Diante disso, no presente trabalho tem-se como objetivo a síntese, caracterização e estudos da influência de solventes puros sobre o espectro de absorção dos compostos **1-4 (Figura 1)** contendo diferentes grupos doadores e aceitadores de elétrons e que disponham de uma ponte conjugada do tipo CH=CH.

A seguir, apresenta-se uma revisão da literatura sobre os temas principais deste trabalho, para melhor compreensão quanto ao assunto a ser estudado.

Figura 1. Estrutura molecular dos compostos 1-4.



2. REVISÃO DA LITERATURA

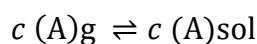
Além da importância prática dos líquidos como meio para muitas reações, o papel do solvente como mediador de vários processos físico-químicos constitui uma área complexa e de importante interesse científico. Isso se deve ao fato de que os solventes têm a capacidade de influenciar a velocidade e a posição de equilíbrio de muitas reações, assim como a posição e intensidade de bandas espectrais.¹

2.1. Energia livre de solvatação

O termo solvatação refere-se ao processo em que as moléculas do solvente envolvem o microambiente do soluto. A solvatação é chamada mais especificamente de hidratação para o processo de solvatação em soluções aquosas.

Ao se estudar a solvatação, primeiramente é preciso definir de maneira formal o que é a solvatação, para assim se descrever o efeito do solvente e se definir um parâmetro que represente o grau de interação soluto-solvente. Com isso, é necessário que esta propriedade se relacione de forma clara com o potencial químico do soluto.

Existem diversas maneiras de se definir as propriedades relacionadas à solvatação. Ainda assim, tem-se que a melhor definição que descreve a interação soluto-solvente foi proposta por Ben-Naim,² sendo chamada simplesmente de energia livre de solvatação e representada como $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$. Esta propriedade termodinâmica pode ser definida por uma expressão algébrica simples. Para isto, imagine-se que o soluto se encontra em equilíbrio entre as fases gasosa e líquida, ou seja, o soluto A tem uma concentração $c(A)_g$ em fase gasosa e $c(A)_{\text{sol}}$ em fase líquida (solução). Neste caso, pode-se escrever a **Equação 1**, a qual por sua vez leva à **Equação 2**. Nesta equação, R é a constante dos gases ideais e T (Kelvin) é a temperatura termodinâmica.



Equação 1

$$\frac{c(A)g}{c(A)sol} = e^{-\Delta G^{\circ} solv/RT}$$

Equação 2

A **Equação 2** define ainda ΔG°_{solv} , que vem a ser a energia livre padrão de solvatação, que é uma medida da afinidade do soluto com o solvente e pode ser determinada diretamente por medidas experimentais para espécies neutras.²

O processo de solvatação é descrito termodinamicamente pelo grau de interação do soluto com o solvente e é representado matematicamente pelo valor de ΔG°_{solv} , sendo este último determinado pela diferença entre a energia livre padrão da solução (ΔG°_{sol}) e a energia livre padrão da rede cristalina (ΔG°_{crist}), como demonstra a **Equação 3**.³

$$\Delta G^{\circ}_{solv} = \Delta G^{\circ}_{sol} - \Delta G^{\circ}_{crist}$$

Equação 3

É necessário que as barreiras de energia de interação soluto-soluto e solvente-solvente sejam superadas para que uma molécula ou íon seja dissolvido. Com isso, pode-se dizer que é fundamental, para que a solvatação ocorra, que a interação soluto-solvente seja energeticamente favorável.^{2,3}

Os fatores que levam à solvatação do soluto são ligados à capacidade das moléculas do solvente para interagirem com elas mesmas e com o soluto, por meio de interações intermoleculares, as quais podem ser específicas ou não específicas. As interações não específicas são aquelas que envolvem forças direcionais, de indução e de dispersão que, de maneira geral, estão relacionadas com o movimento constante de elétrons, como por exemplo, forças de van der Waals, íon/dipolo, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido.⁴ Já as interações específicas são os efeitos

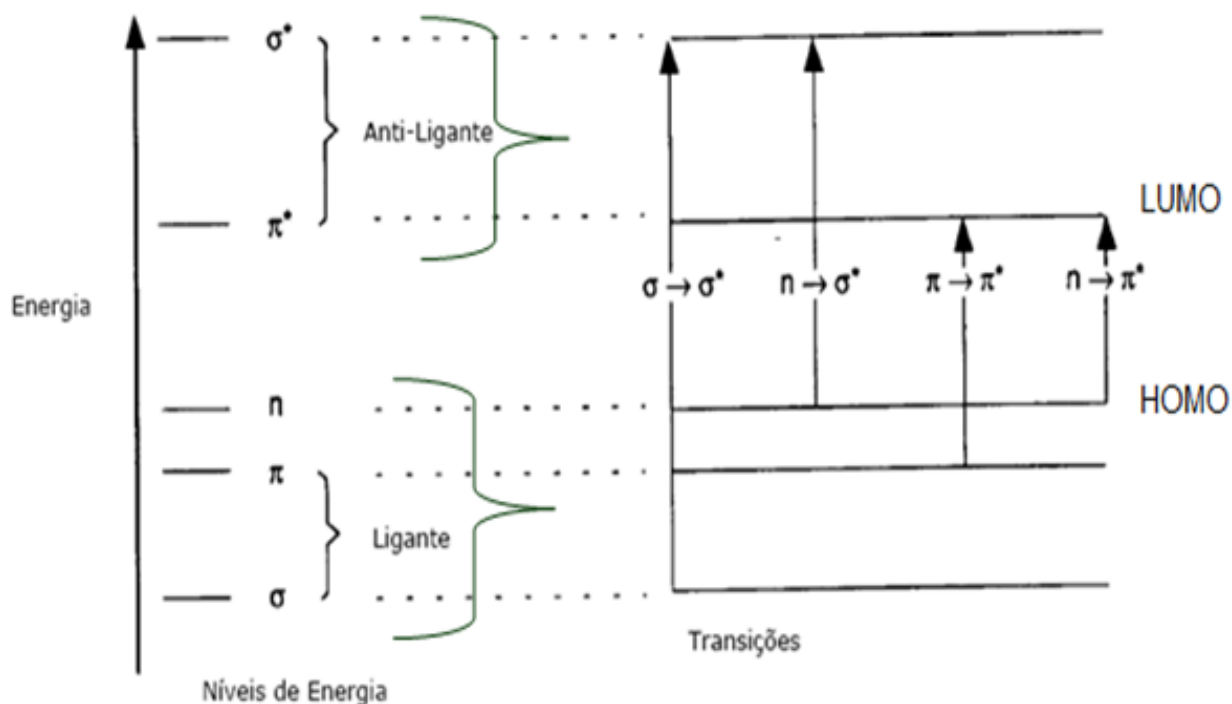
solvofóbicos, ligações de hidrogênio e aquelas que envolvem grupos doadores de par de elétrons (EPD) e aceitadores de par de elétrons (EPA).^{3,4}

Considerando-se que a grande maioria das reações químicas é realizada em solução consegue-se assim entender que o fenômeno da solvatação é extremamente importante para compreender o que de fato ocorre em diversos processos. O solvente atua diretamente em uma reação química, seja transferindo calor ou como um agente de transferência de massa, em processos de protonação e desprotonação, além de estabilizar possíveis intermediários (como, por exemplo, em reações que seguem mecanismo do tipo S_N1).

2.2. Transições eletrônicas

As transições eletrônicas ocorrem quando elétrons de um átomo ou molécula recebem energia suficiente para serem promovidos de um nível eletrônico para outro com maior energia, concebendo um estado excitado. Essa promoção acontece do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), mas isso não é necessariamente uma regra.^{3,5} As transições eletrônicas mais favorecidas são aquelas que requerem uma menor energia, como quando um elétron do HOMO é promovido para o LUMO.¹ Os principais tipos de transições eletrônicas são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e as absorções de transferência de carga (**Figura 2**).

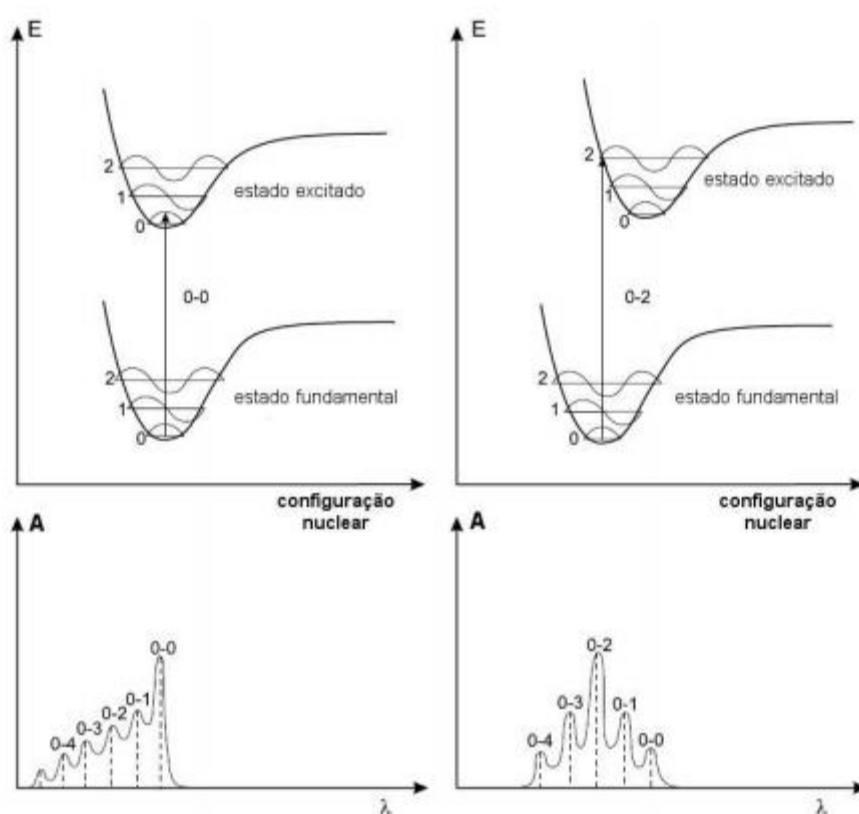
Figura 2. Tipos de transições eletrônicas.



Fonte: Figura adaptada de (VALEUR, 2001).

Muitos modelos foram criados para tentar interpretar e entender as transições eletrônicas, dentre eles tem-se o princípio de Franck-Condon e a aproximação de Born-Oppenheimer.³ Temos então que o princípio de Franck-Condon afirma que a posição relativa e o momento de um átomo são preservados durante uma transição eletrônica e que transições com a maior probabilidade de acontecer são aquelas em que as configurações nucleares nos estados fundamental e excitado sejam iguais ou muito parecidas.^{6,7,8} No diagrama de energia potencial como uma função da distância internuclear as transições mais prováveis de acontecer são representadas pelas transições verticais, outras transições vibrônicas cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma das curvas de energia potencial como mostra a **Figura 3.**⁹

Figura 3. Diagrama de energia potencial em função da energia potencial com transições eletrônicas verticais (princípio de Franck-Condon); abaixo: forma das bandas de absorção (linhas tracejadas, observadas em vapor; linhas contínuas, espectro alargado esperado em solução).

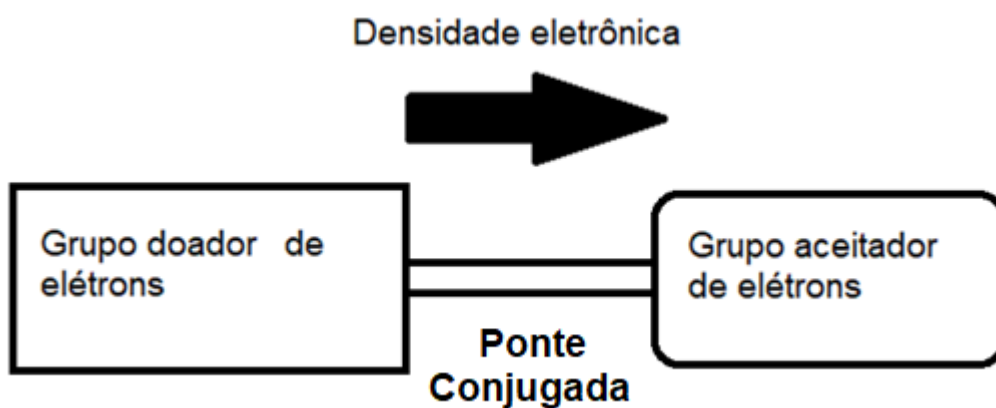


Fonte: Figura adaptada de Valeur, 2001.⁹

Sabendo um pouco das transições eletrônicas, conseguimos observar se o composto pode ter a função de sondas solvatocrômica.

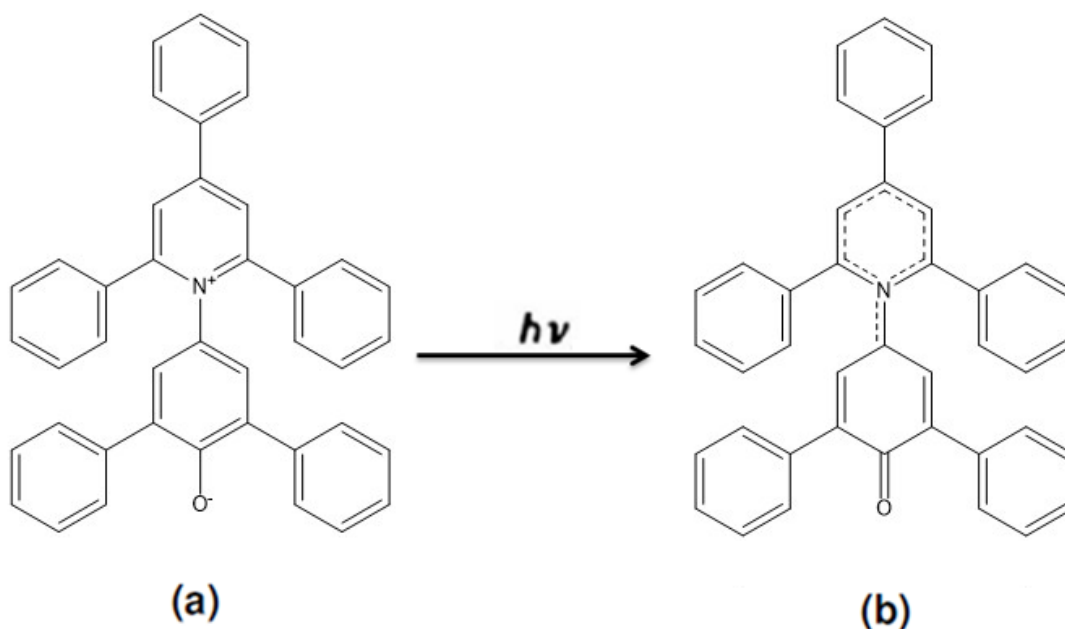
2.3. Sondas solvatocrômicas

Grande parte das sondas solvatocrômicas possuem grupos doadores e grupos aceptores de elétrons ligados por uma ponte conjugada, embora esta não seja uma condição necessária (**Esquema 1**). De uma forma ampla, os compostos solvatocrômicos podem ser descritos por dois principais contribuintes de ressonância, as formas *quinoidal* e *zwitteriônica* (**Figura 4**). A forma quinoidal (ou quinonoide), geralmente, é não aromática e não polarizada, enquanto que a forma zwitteriônica (ou benzenoide ou dipolar) é totalmente aromática e polarizada.^{3,10}



Esquema 1. Esquema para o funcionamento de um composto solvatocrômico.

Figura 4. Formas zwitteriônica (a) e quinoidal (b) do piridínio-*N*-fenolato de Reichardt.



Os compostos solvatocrômicos são comumente estudados para investigar a polaridade dos solventes.^{4,11} No entanto, observamos que pesquisas recentes apontam que o solvatocromismo não necessariamente envolve mudanças de dipolo magnético, e sim que alguns compostos apresentam apenas mudança na polarizabilidade. As transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ gerando uma deslocalização de elétrons no estado excitado aumentando a polarizabilidade do sistema.¹²

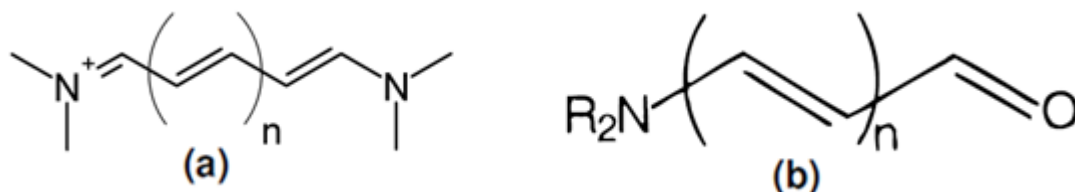
A utilização de sondas solvatocrômicas representa uma maneira simples e fácil de determinar propriedades do solvente como polaridade, polarizabilidade, e a capacidade do mesmo para formar ligações de hidrogênio. Estas sondas moleculares mostram alteração na posição de suas bandas na região visível do espectro eletromagnético, ou em outras palavras, mudam de coloração dependendo do meio em que se encontram.⁴ Com isso, a polaridade do meio provoca alterações nos espectros tanto de absorção, quanto no de emissão de muitos corantes orgânicos.⁴

Entre as diversas categorias de corantes, as cianinas e as merocianinas compreendem uma classe de compostos que têm sido amplamente estudados devido ao grande número de aplicações em potencial que apresentam.¹³ Os corantes cianínicos provocam interesse principalmente por causa de sua capacidade inigualável de transmitir luz para a sensibilização das emulsões de haleto de prata em uma região do espectro em que o haleto de prata é normalmente não sensível.¹³ Outras aplicações envolvem materiais semicondutores inorgânicos de grande abertura de banda, em discos ópticos para gravação de mídia, em tintas industriais, para aprisionamento de energia solar, como materiais de laser, em sistemas que buscam mimetizar a fotossíntese, como materiais fotorrefrativos, como agentes antitumorais e como sondas para sistemas biológicos.¹³

Os corantes genéricos cianínicos consistem em dois centros de nitrogênio, um dos quais é carregado positivamente, sendo ligado um ao outro por uma cadeia conjugada contendo um número ímpar de átomos de carbono (**Figura 5**). Já as merocianinas são compostos orgânicos de estrutura assimétrica, formados por dois grupos laterais, um heterocíclico nitrogenado doador de elétrons e um grupo aceptor de elétrons, normalmente oxigenado, que são separados por uma cadeia polimetínica com número par de átomos de carbono. A estrutura eletrônica dessa

classe de corante é fortemente influenciada por fatores estruturais e físico-químicos do meio, podendo assumir configurações neutras ou carregadas.¹³

Figura 5. Estrutura genérica da cianina **(a)** e da merocianina **(b)**.



A aplicação desses sistemas como sondas solvatocrômicas na investigação de propriedades dos solventes merece destaque entre as potenciais aplicações,⁴ pois as bandas na região visível do espectro eletrônico dos corantes merocianínicos exibem extrema sensibilidade ao meio.

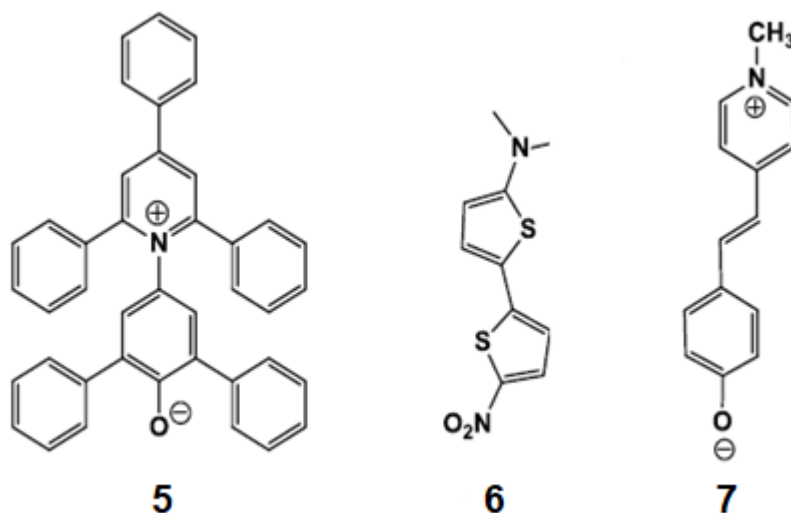
2.4. Solvatocromismo

Observa-se nos estudos de solvatocromismo que pode ocorrer um deslocamento da banda correspondente à transição eletrônica do corante em direção ao azul (hipsocrômico) com o aumento da polaridade do solvente, situação essa que caracteriza um *solvatocromismo negativo*. Um exemplo importante de corante solvatocrômico que apresenta solvatocromismo negativo é proporcionado pelo piridíniofenolato de Reichardt, 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato (**5**; **Figura 6**), que é um dos compostos solvatocrômicos mais comumente empregados em estudos em solução.¹¹

Por outro lado, o 4-dimetilamino-4'-nitro-2,2-ditienil (**6**), que é conhecido como corante de Effenberger, apresenta solvatocromismo positivo, que é o deslocamento para comprimentos de onda maiores, ou seja, em direção ao vermelho (batocrômico) acompanhando um aumento da polaridade do solvente.¹⁴

Outro composto solvatocrômico bastante conhecido é a merocianina de Brooker (**7**; **MB**). Estes corantes têm sido usados em anos recentes em diversos estudos relacionados ao solvatocromismo, halocromismo, solventes misturados⁴ e micro-heterogeneidade em solução.¹⁴

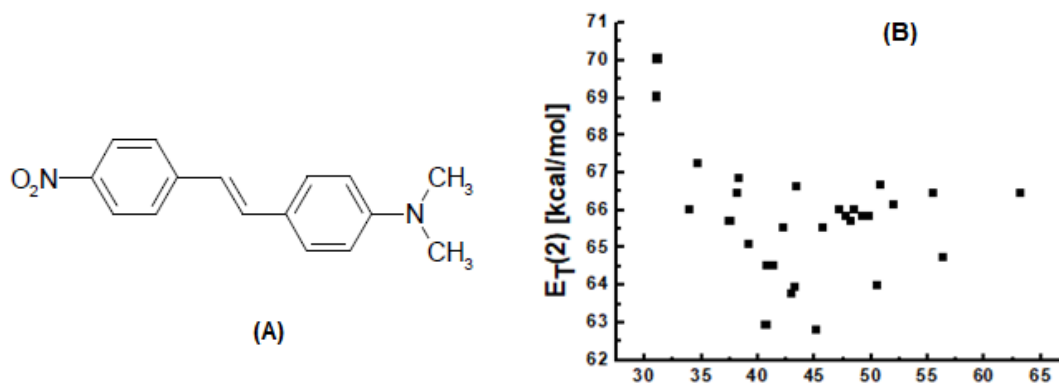
Figura 6. Estruturas moleculares do corante de Reichardt (**5**), do 4-dimetilamino-4'-nitro-2,2-ditienil (**6**) e da merocianina de Brooker (**7**).



As moléculas de corantes com uma grande mudança em seu momento de dipolo sob excitação eletrônica exibem um forte solvatocromismo. Dependendo da polaridade do meio ao qual estão submetidos, alguns corantes podem também mudar seu comportamento solvatocrômico, sendo este fenômeno conhecido como solvatocromismo reverso.¹⁴ Neste caso, observa-se, na região de polaridades menores dos solventes, um deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente e, conforme aumenta ainda mais a polaridade, o deslocamento da banda se inverte, passando a apresentar comportamento hipsocrômico. O solvatocromismo reverso pode ser racionalizado em termos da capacidade diferenciada que o solvente apresenta para solvatar os híbridos de ressonância do corante em seus estados fundamental e excitado.^{3,7,15}

Diversos corantes solvatocrômicos apresentam em sua estrutura molecular grupos dialquilamino como substituintes elétron-doadores, como é o caso, por exemplo, do composto **2** (**Figura 7A**),¹⁶ que exhibe solvatocromismo reverso (**Figura 7B**).

Figura 7. (A) Estrutura molecular do composto **2**. **(B)** Valores de $E_T(2)$ como uma função de $E_T(30)$. O gráfico foi adaptado de Melo *et al*, 2015.



2.5. Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e Catalán

A escala de polaridade de Reichardt apresenta limitações, pois leva em consideração apenas um parâmetro para quantificar a polaridade do meio. Assim, foi necessário introduzir as equações multiparamétricas, que englobam mais parâmetros de interações soluto-solvente. Essas equações podem analisar parâmetros como acidez, relacionada à capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio; basicidade, pertinente à capacidade do solvente receber ligações de hidrogênio; polaridade/polarizabilidade que quantifica a capacidade do solvente de estabilizar uma carga do soluto.¹¹

Na década de 1970 e 1980, foi obtido, através de estudos espectrométricos de interações intermoleculares realizados por Kamlet, Abboud, Abraham e Taft, um conjunto de parâmetros solvatocrômicos (**Equação 4**).¹⁷ Os parâmetros considerados são a acidez (α), a basicidade (β) e a dipolaridade/polarizabilidade (π^*) do meio. Já os coeficientes a , b e s são responsáveis por caracterizar a sensibilidade do sistema frente às propriedades do soluto junto ao solvente.³

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad \text{Equação 4}$$

Outra estratégia multiparamétrica que vem sendo bastante empregada é representada por meio da **Equação 5**, a qual engloba os parâmetros de Catalán, que consistem em acidez (*SA*), basicidade (*SB*), dipolaridade (*SdP*) e polarizabilidade (*SP*) do meio. Os coeficientes a, b, c e d são responsáveis por definir a sensibilidade do soluto junto ao solvente.¹²

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP \quad \text{Equação 5}$$

Ocasionalmente pode ser adicionado às equações multiparamétricas o parâmetro de lipofilicidade do meio de Hansch ($\log P$),¹⁹ o que leva às **Equações 6 e 7**.^{16,18,19} O $\log P$ é o logaritmo da razão das concentrações de um soluto em um sistema saturado de octan-1-ol e água a 25 °C.¹⁹ Assim, o coeficiente p define a sensibilidade da sonda junto ao solvente no que se refere à lipofilicidade do meio. Devido à complexidade dos efeitos do solvente, esta propriedade ao ser adicionada às estratégias multiparamétricas pode ajudar a refletir bem o conjunto das interações intermoleculares em meios condensados.¹⁶

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) + p(\log P) \quad \text{Equação 6}$$

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP + p(\log P) \quad \text{Equação 7}$$

Há a necessidade de aplicar as estratégias multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán a fim de se descobrir a magnitude das contribuições de parâmetros do solvente, como a acidez, a basicidade, a dipolaridade e polarizabilidade sobre o solvatocromismo das sondas.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este projeto tem como objetivo geral estudar o solvatocromismo de uma família de quatro corantes em solventes puros. Os compostos apresentam ponte conjugada do tipo CH=CH entre as porções elétron-doadora do tipo alquilamino e elétron-aceitadora do tipo 4-nitrofenil ou 4-metilpiridínio.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os compostos **3** e **4** (**Figura 1**);
- Estudar o comportamento espectroscópico dos corantes **1-4** em solventes puros usando a técnica de UV-VIS;
- Ajustar os dados espectrais obtidos a modelos matemáticos baseados em um parâmetro (escala $E_T(30)$ de Reichardt) e a escalas multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e Catalán;
- Comparar o solvatocromismo dos quatro corantes sintetizados entre si;
- Interpretar o solvatocromismo dos corantes à luz das teorias recentemente estabelecidas sobre a questão.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e Métodos

Todos os reagentes e solventes que serão utilizados neste trabalho são obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec e Synth) e que foram purificados. Havendo a necessidade de secagem dos solventes com peneiras moleculares. Para as sínteses orgânicas foi utilizado o Laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC e as análises espectrofotométricas foram realizadas no Laboratório 205, utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo Agilent Technologies Cary 60. Para a caracterização dos compostos, foi feito uso dos seguintes instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC: espectrômetro de RMN 200 MHz, Brucker AC-200F; espectrofotômetro de IV, FT Varian 3100 (utilizando-se a técnica de ATR, reflectância total atenuada). Os pontos de fusão foram obtidos utilizando-se um aparelho Didática SP (modelo MQAPF-302) e não foram corrigidos.

Os compostos **1** e **2** encontravam-se disponíveis no laboratório, tendo sido utilizados previamente em outros trabalhos.³ Composto **1** foi sintetizado pelo prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado²⁰, já o composto **2** foi sintetizado por Carlos Eduardo Albino de Melo.¹⁶ Os compostos **3** e **4** foram sintetizados conforme descrição feita logo abaixo.

4.2. Síntese dos estilbenos 3 e 4

O iodeto de 1,4-dimetilpiridínio foi preparado por meio da metilação da 4-metilpiridina.²¹ O precursor 9-julolidinacarboxaldeído foi preparado por meio da reação de formilação da julolidina.²²

4.2.1 Preparação do iodeto de 1-metil-4-[(E)-2-(2,3,6,7-tetraidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)vinil]piridínio (3)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,05 g (0,248 mmol) de 9-julolidinacarboxaldeído, 4 mL de etanol, 0,09 g (0,832 mmol) de iodeto de 1,4-dimetilpiridínio e duas gotas de piperidina. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 78 °C por 2 h. Após o procedimento o líquido já foi filtrado, pois já havia a formação do precipitado. Obtiveram-se 0,052 g (0,178 mmol) de um sólido vermelho escuro (rendimento de 72%). p.f. obtido: 240,5-245,4 °C; p.f. da literatura:²³ 251 °C. IV ($\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1640 (C=C); 1362 (C-N); 2932 (C-H). RMN de ¹H (CD₃CN, 200 MHz) δ /ppm: 8,02 (*d*, 2H, *J* = 6,6 Hz); 7,55 (*d*, 2H, *J* = 7,0 Hz); 7,42 (*d*, 2H, *J* = 16,1 Hz); 6,93 (*s*, 2H); 6,72 (*d*, 2H, *J* = 15,9 Hz); 3,87 (*s*, 3H); 3,07 (*t*, 4H, *J* = 5,6 Hz); 2,52 (*t*, 4H, *J* = 6,4 Hz); 1,71 (*m*, 4H).

4.2.2 Preparação do 9-[(E)-2-(4-nitrofenil)vinil]-2,3,6,7-tetraidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolina (4)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados uma mistura de 0,054g (0,248 mmol) ácido 4-nitrofenil acético, 0,05 g (0,298 mmol) de 9-julolidinacarboxialdeído e 15 μ L (0,15 mmol) de piperidina, foi refluxada a 130-140 °C por 30 min, sob atmosfera de argônio. Formou-se um precipitado preto, que foi macerado e colocado em refluxo em etanol:H₂O (16:1, 2,55 mL) com 15 μ L de ácido acético. A mistura permaneceu em refluxo a 100 °C por 1,5 h. O sólido formado foi filtrado e lavado com etanol gelado. O produto é um sólido preto com 15% de rendimento; p.f. obtido: 157,6–162,2 °C; p.f. da literatura:²⁶ 164-165 °C. IV ($\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1304 (N-C); 1578 (N=O); 2849 (C-H). RMN de ¹H (CD₃CN, 200 MHz) δ /ppm: 8,14 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,61 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,21 (*d*, 2H, *J* = 16,3 Hz); 7,02 (*s*, 2H); 6,93 (*d*, 1H, *J* = 16,1 Hz); 3,20 (*t*, 4H, *J* = 5,6 Hz); 2,73 (*t*, 4H, *J* = 6,4 Hz); 1,94 (*m*, 4H).

4.3. Estudos por meio da espectrofotometria de UV-VIS

Foram preparadas soluções estoques de concentração aproximada $7,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de cada corante em metanol para os compostos **1** e **3**, clorofórmio para o composto **2** e acetona para o composto **4**. Uma alíquota da solução estoque foi adicionada em recipientes adequados, esperou-se que o solvente evaporasse, então os solventes foram adicionados e foram feitas as leituras. As concentrações das soluções que foram feitas as leituras foram otimizadas de acordo com os espectros de UV-VIS. Para todos os compostos foram utilizados uma concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A partir dos espectros de UV-VIS, foram extraídos os comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{max}) para as bandas solvatocrômicas dos corantes, a partir dos quais foram calculadas as energias de transição molar dos compostos em cada solvente, usando-se a **Equação 8**, sendo h a constante de Planck, c a constante de velocidade da luz no vácuo e N_A a constante de Avogadro.^{4,7,10}

$$E_T(kcal\ mol^{-1}) = \frac{h\ c\ N_A}{\lambda_{max}} = \frac{28591}{\lambda_{max}} \quad \text{Equação 8}$$

4.4. Aplicações das estratégias multiparamétricas

Os dados obtidos foram confrontados com os correspondentes valores de $E_T(30)$ em cada solvente, a fim de se buscar alguma correlação que pudesse esclarecer a natureza do solvatocromismo dos compostos analisados. A seguir, os dados das energias de transição para cada corante nos solventes foram correlacionados com as equações multiparamétricas de Catalán e de KAT a fim de se avaliar o grau de contribuição das interações específicas (caráter doador e aceitador de ligações de hidrogênio) e não específicas (dipolaridade/polarizabilidade) sobre o nível de solvatocromismo apresentado pelos corantes.

4.5. Estudo da influência da concentração dos corantes

A fim de se investigar se os sistemas em questão ofereciam respostas lineares das absorvâncias obtidas em função da concentração do corante para a faixa de concentração dos corantes que foi empregada nos estudos, realizaram-se adições de alíquotas conhecidas seguidas de leituras em UV-VIS. Em outras palavras, desejava-se investigar se havia somente interações entre soluto e solvente e não ocorria agregação do soluto.

Foram preparadas soluções estoques com concentração de aproximadamente $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, que variaram de acordo com a sonda solvatocrômica, em solventes selecionados. Adicionou-se o solvente em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Em seguida, alíquotas da solução estoque foram adicionadas com auxílio de uma micropipeta à cubeta de quartzo com o solvente. Posteriormente a cada adição a leitura em UV-VIS foi realizada. Sabendo-se as absorvâncias e as concentrações em cada leitura, através de um gráfico foi possível verificar a linearidade do sistema através de uma regressão linear. Fazendo uso da lei de Lambert-Beer (**Equação 9**), também foi possível determinar o coeficiente de absorção molar (ϵ) de cada sonda solvatocrômica, sendo que **A** é a absorvância, ϵ é coeficiente de absorção molar em $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, **b** é o caminho óptico em cm e **c** é a concentração da solução em mol L^{-1} .

$$A = \epsilon \times b \times c$$

Equação 9

4.6. Tratamento dos resíduos

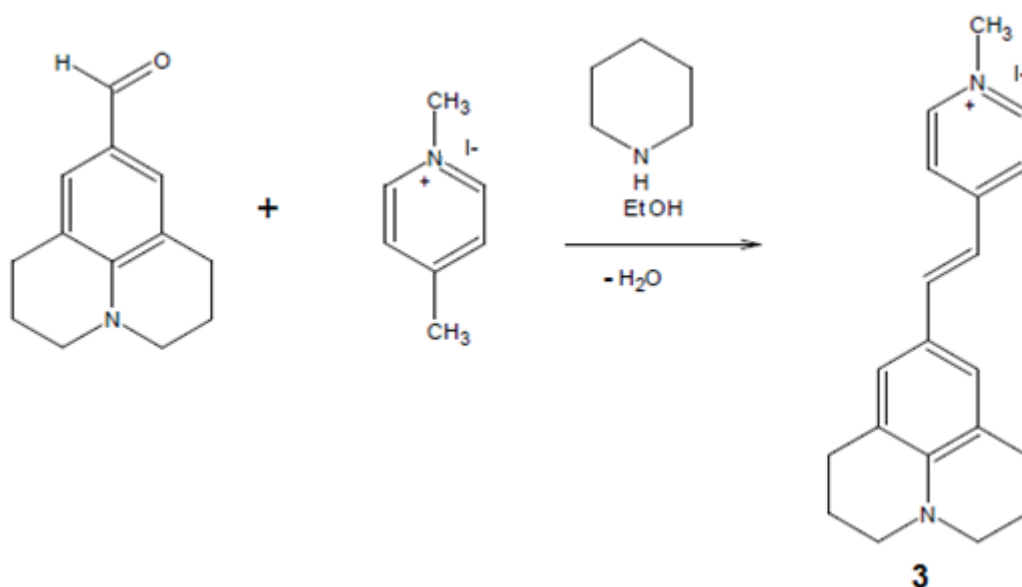
Um critério que é bem importante e que tem que levar sempre em consideração em qualquer atividade no laboratório é a produção e o tratamento adequado dos resíduos. É importante ter consciência de que qualquer resíduo gerado deve ter uma destinação adequada. Uma política do laboratório 305 é a de racionalizar o uso de reagentes e solventes para usar as menores quantidades possíveis, isso é uma maneira de evitar o acúmulo de resíduos. Quando se tem quantidades maiores de um determinado solvente o mesmo é reunido em um recipiente para ser destilado e

reutilizado. No caso dos solventes usados em quantidades menores os mesmos são acondicionados em bombonas para serem posteriormente descartados por meio de empresa terceirizada, que providenciará o tratamento adequado dos resíduos químicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

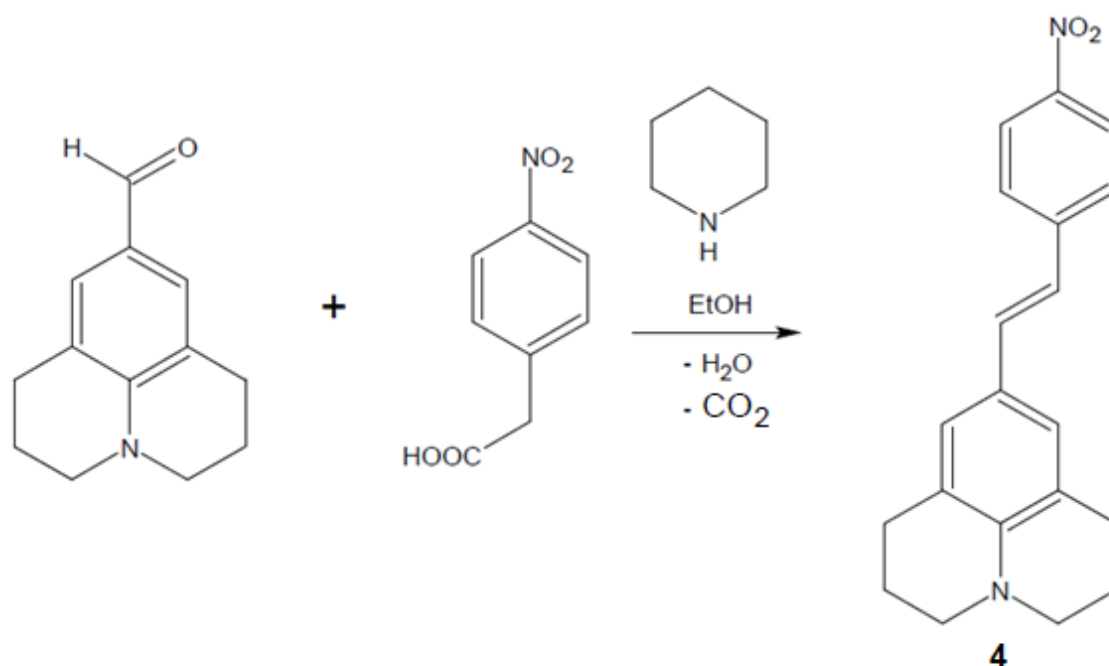
5.1 Sínteses dos compostos

A metodologia utilizada na síntese do composto **3** já encontrava-se descrita na literatura.²² A obtenção do estilbeno foi realizada por meio de uma reação de condensação, conforme o **Esquema 2**, misturando-se 9-julolidinacarboxaldeído com o iodeto de 4-metilpiridínio em meio básico. O uso da piperidina como base foi necessário para a abstração do próton da metila do sistema picolínico, para gerar o nucleófilo a ser adicionado à carbonila do aldeído, com a ocorrência posterior da eliminação de água e formação do produto.



Esquema 2. Representação da reação de preparação do composto **3**.

A metodologia utilizada na síntese do composto **4** já se encontrava descrita na literatura ²⁴⁻²⁶ com algumas modificações e o composto foi preparado conforme reação mostrada no **Esquema 3**.



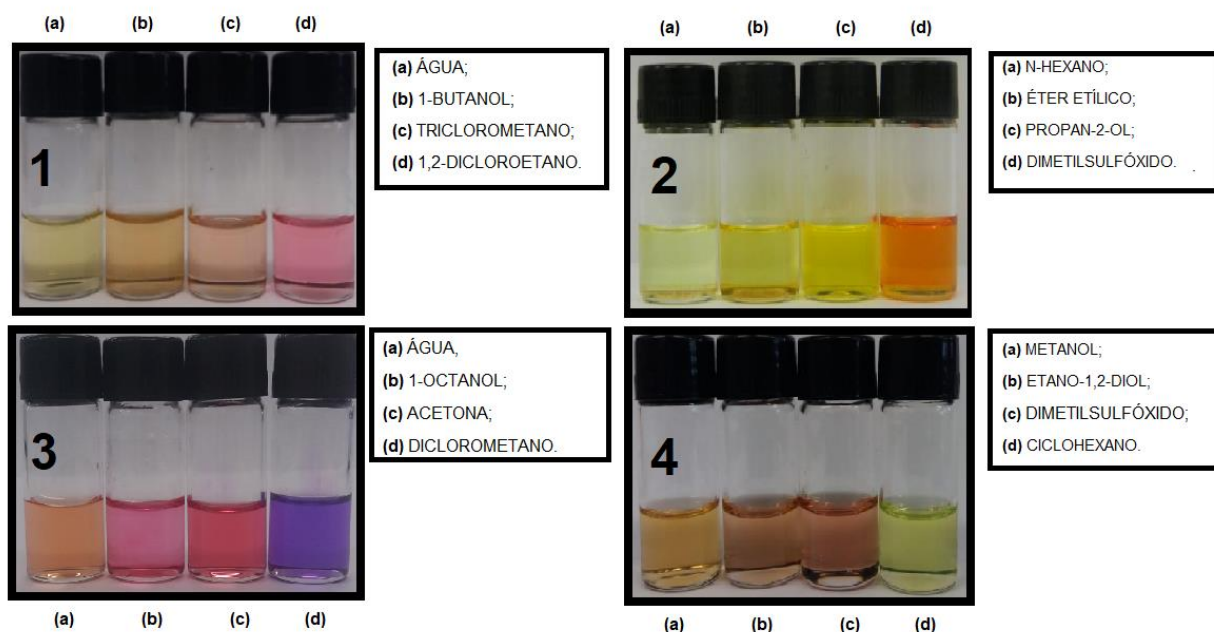
Esquema 3. Representação da reação de preparação do composto **4**.

Em ambos os casos não foram utilizadas técnicas para purificação do produto, além de lavagem com solvente adequado, pois se verificou em um primeiro momento através de cromatografia de camada delgada de sílica, utilizando metanol como solvente e posteriormente através de espectrometria de RMN de ¹H que eles apresentavam pureza adequada para os estudos que viriam a seguir.

5.2. Influência do solvente nos espectros de UV-VIS

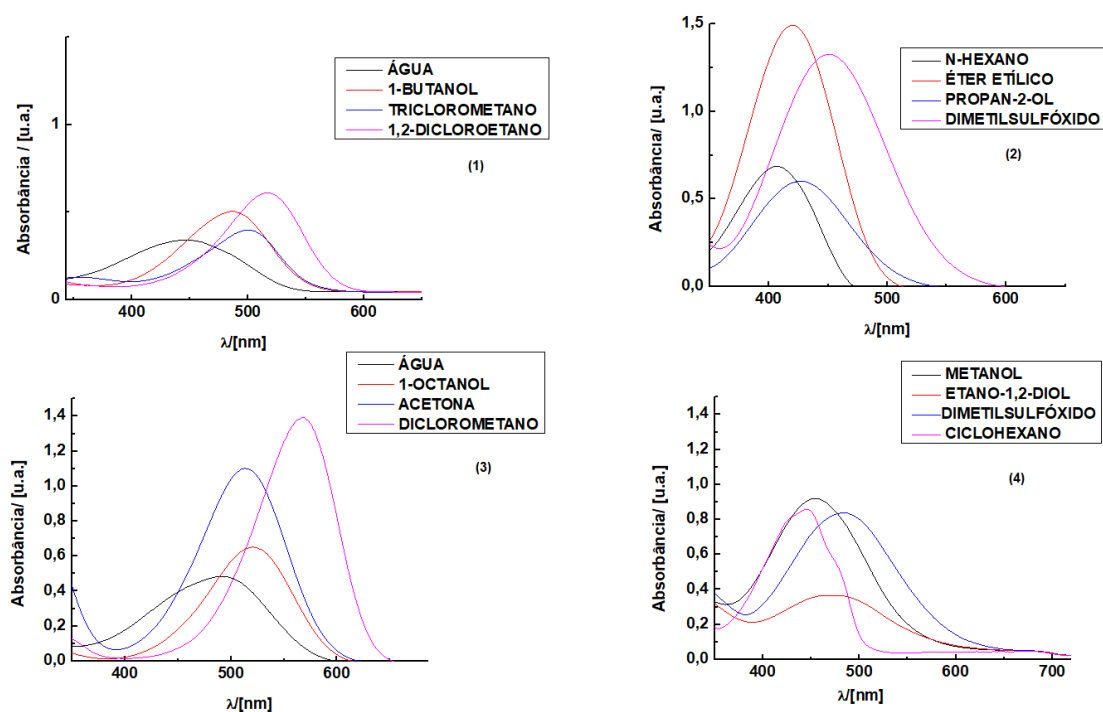
Os compostos **1-4** são solvatocrômicos e apresentam grande variedade de cores quando dispostos em solventes com diferentes polaridades (**Figura 8**). Como um exemplo, o corante **3** apresenta em água coloração alaranjada, em 1-octanol cor rosa, em acetona tom de rosa avermelhado e cor roxa em diclorometano.

Figura 8. Compostos 1-4 em solventes com diferentes polaridades.



A **Figura 9** apresenta espectros de UV-VIS para os corantes 1-4 em alguns solventes, que mostram que a posição dos máximos dos comprimentos de onda para as bandas na região visível de cada corante varia se a polaridade do meio é alterada. O solvatocromismo dos compostos estudados pode ser quantificado através das variações observadas nos comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{\max}). Observa-se, por exemplo, para o composto **3**, que em água há uma banda solvatocrômica com máximo em 490 nm. Em octan-1-ol, a banda é deslocada para 520 nm, enquanto que em acetona para 513 nm. Por último, em diclorometano, ela aparece em 567 nm. A banda de absorção solvatocrômica observada em cada espectro é decorrente de uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, que acontece devido a uma transferência de carga intramolecular que ocorre do grupo doador de elétrons para o grupo aceitador de elétrons da molécula.

Figura 9. Espectros de UV-vis para os compostos 1-4 em solventes selecionados.



Através dos comprimentos de onda de absorção máxima e utilizando a **Equação 6**, é possível determinar a energia de transição de cada corante nos diversos solventes. Os dados obtidos para os compostos 1-4 estão dispostos na **Tabela 1**, assim como os gráficos da energia de transição de cada corante como uma função de $E_T(30)$ estão representados na **Figura 10**. Assim, pôde-se determinar a natureza do solvatocromismo exibido pelos compostos. Os compostos estudados apresentaram em maior ou menor grau características de solvatocromismo reverso (**Figura 10**), ou seja, ao se aumentar a polaridade do meio, inicialmente, observa-se o solvatocromismo positivo (deslocamento batocrômico), seguido de um solvatocromismo negativo (deslocamento hipsocrômico), o qual foi discutido na revisão da literatura. Outro aspecto que se verifica, do ponto de vista qualitativo, considerando a distribuição dos pontos experimentais, ao se compararem os gráficos da **Figura 10**, é que os compostos 1 e 3 assemelham-se entre si quanto ao seu comportamento solvatocrômico. Da mesma forma, os compostos 2 e 4 também

se assemelham no que se refere ao solvatocromismo por eles apresentado. Isso não é inesperado se as estruturas moleculares dos corantes **1** e **3** são comparadas a dos compostos **2** e **4**.

Figura 10. Valores de $E_T(30)$ como função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1-4**.

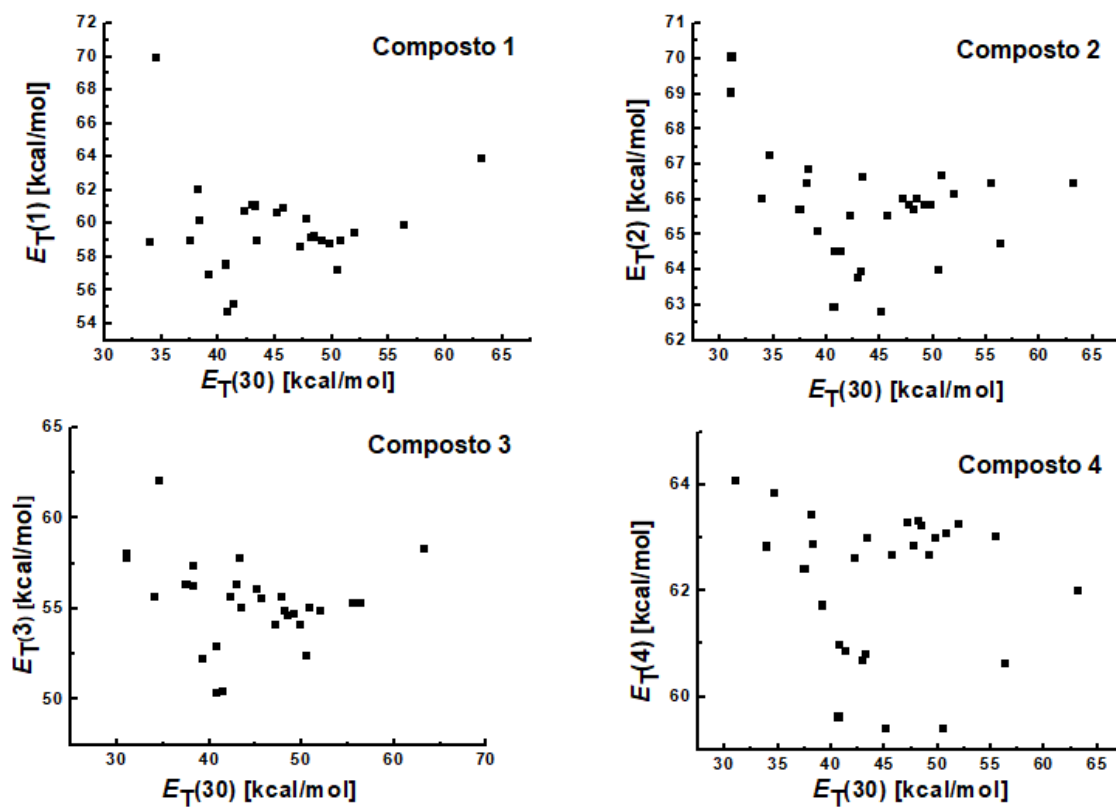


Tabela 1. Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os corantes **1-4** em solventes diversos.

Solvente	$E_T(30)^{a,b}$	$E_T(1)^b$	$E_T(2)^b$	$E_T(3)^b$	$E_T(4)^b$
Ciclo-hexano	30,9	--	69,0	57,9	64,1
n-Hexano	31,0	--	70,1	57,4	--
Tolueno	33,9	58,9	66,0	55,7	63,0
Éter etílico	34,5	69,9	67,2	62,2	63,9
THF	37,4	59,0	65,7	56,4	62,4
Acetato de etila	38,1	62,1	66,5	57,4	63,4
Dimetoxietano	38,2	60,2	66,8	56,3	62,9
Triclorometano	39,1	57,0	65,1	52,3	61,7
Acetofenona	40,6	57,6	63,0	52,9	59,6
Diclorometano	40,7	54,7	64,5	50,4	61,0
1,2-Dicloroetano	41,3	55,2	64,5	50,5	60,9
Acetona	42,2	60,7	65,6	55,7	62,6
DMA	42,9	61,2	63,8	56,4	60,7
DMF	43,2	61,1	63,9	57,9	60,8
2-Metilpropan-2-ol	43,3	59,0	66,6	55,1	63,0
DMSO	45,1	60,7	62,8	56,2	59,4
Acetonitrila	45,6	61,0	65,6	55,6	62,7
Butan-2-ol	47,1	58,6	66,0	54,1	63,3
Decan-1-ol	47,7	60,3	65,9	55,7	62,9
Octan-1-ol	48,1	59,2	65,7	55,0	63,3
Propan-2-ol	48,4	59,2	66,0	54,7	63,2
Pentan-1-ol	49,1	59,1	65,9	54,8	62,7
Butan-1-ol	49,7	58,8	65,9	54,1	63,0
Álcool benzílico	50,4	57,2	64,0	52,5	59,4
Propan-1-ol	50,7	59,0	66,7	55,1	63,1
Etanol	51,9	59,5	66,2	55,0	63,3
Metanol	55,4	60,2	66,5	55,4	63,0
Etano-1,2-diol	56,3	59,5	64,7	55,4	60,6
Água	63,1	64,0	66,5	58,3	62,0

^a Valores obtidos de Reichardt, 1994 (Reichardt, 1994). ^b em kcal mol⁻¹.

5.3. Estudos da influência da concentração

Foram realizados estudos da influência da concentração dos corantes **1-4** sobre os valores das absorvâncias para verificar se não estaria ocorrendo agregação na faixa de absorvâncias em que os dados espectrais foram coletados. Em outras palavras, desejou-se verificar se os sistemas apresentam comportamento linear considerando-se a influência da concentração sobre as absorvâncias do corante em seu λ_{\max} e, conseqüentemente, se não ocorre agregação entre soluto e soluto.

Os estudos foram realizados para os compostos **1** e **4** em DMF e metanol. Já com o composto **2** foram utilizados DMF e acetato de etila, enquanto para o corante **3** foram utilizados metanol e acetato de etila. As **Figuras 11-14** mostram os gráficos das absorvâncias como uma função da concentração do corante, os quais seguem a lei de Lambert-Beer. Para todos os compostos estudados, e para dois solventes, observou-se que os gráficos apresentam comportamento linear, o que aponta para a não ocorrência, nas condições estudadas, de agregação soluto-soluto. Com isso, o efeito do solvatocromismo reverso não pode ser devido a fenômenos de agregação, mas sim se deve à solvatação diferencial do meio sobre as estruturas de ressonância dos compostos.

Figura 11: Valores de absorvância como uma função da concentração para o composto **1** em **(a)** DMF e em **(b)** metanol.

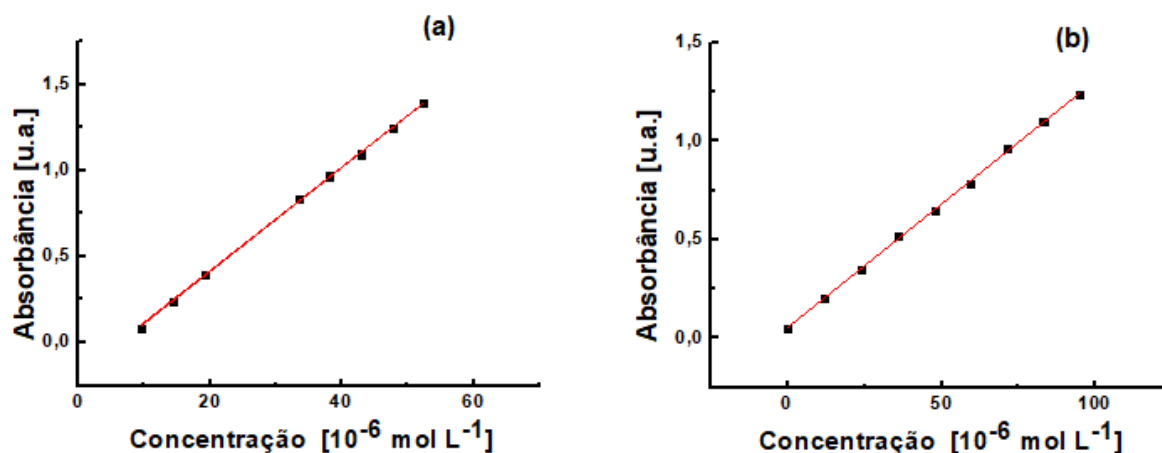


Figura 12: Valores de absorbância como uma função da concentração para o composto **2** em **(a)** DMF e em **(b)** acetato de etila.

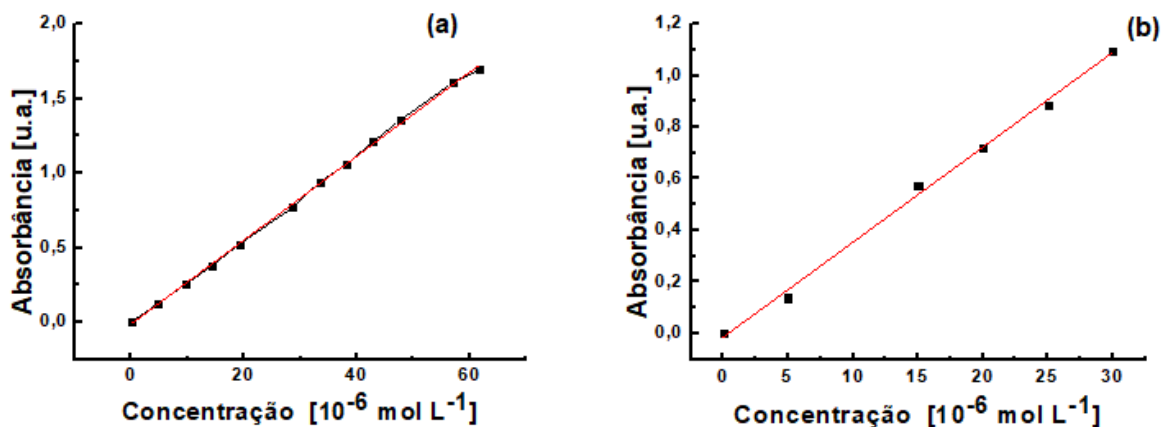


Figura 13: Valores de absorbância como uma função da concentração para o composto **3** em **(a)** metanol e em **(b)** acetato de etila.

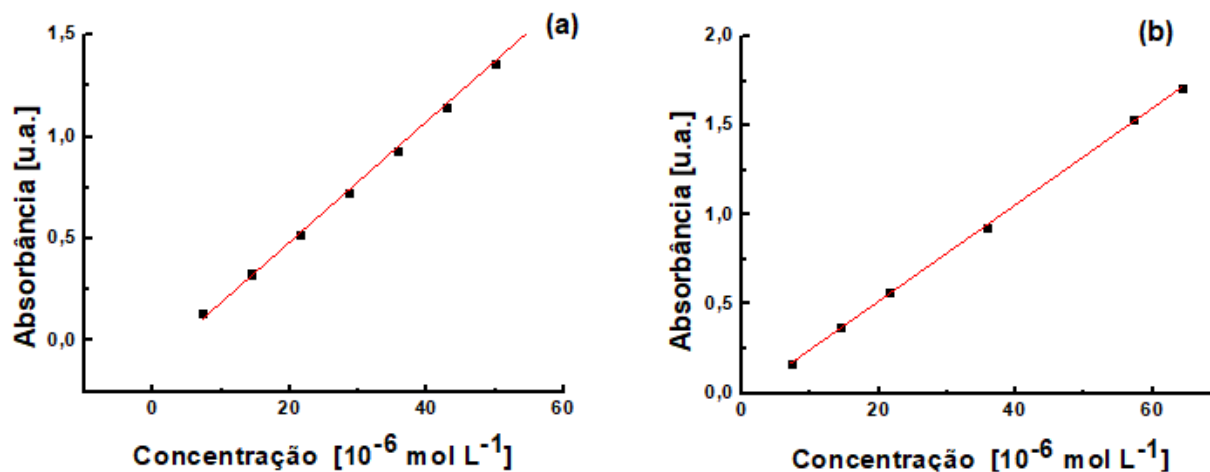
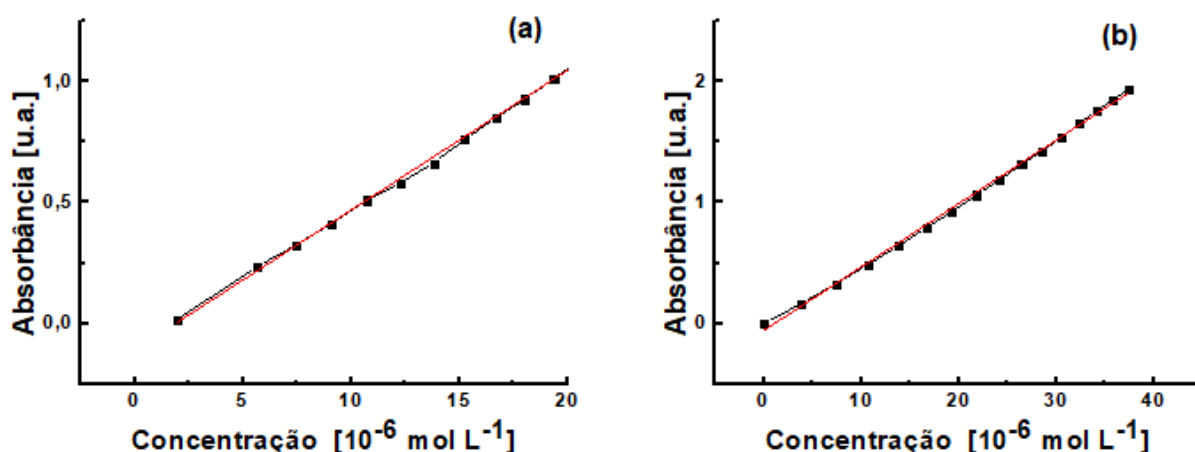


Figura 14: Valores de absorvância como uma função da concentração para o composto **4** em **(a)** DMF e em **(b)** metanol.



A partir dos gráficos, utilizando a lei de Lambert-Beer (**Equação 7**), foi possível determinar as absorvidades molares dos compostos (ϵ_{\max}), que se encontram listadas na **Tabela 2**. O coeficiente de absorção molar é definida como sendo a capacidade que um mol de substância em atenuar luz incidida em um dado comprimento de onda conhecido. Ela está relacionada à probabilidade de que uma transição eletrônica, no presente caso de natureza de transferência de carga, ocorra. Este tipo de transição eletrônica geralmente está ligada à planaridade do sistema. Sistemas mais planos, em geral, apresentam orbitais moleculares alinhados, e, portanto, a probabilidade de que ocorra uma transferência de carga é maior.³ Os dados da **Tabela 2** também evidenciam a influência do solvente sobre a transferência de carga intramolecular, uma vez que, quando utilizado o metanol, valores de coeficientes de absorção molar menores são obtidos para quase todos os compostos. Isso acontece, pois solventes doadores de ligação de hidrogênio são capazes de estabilizar a carga negativa. Assim a transferência de carga para os grupos aceptadores de elétrons é dificultada, levando a uma diminuição do valor de ϵ_{\max} .

Tabela 2: Valores de coeficiente de absorção molar para os compostos **1-4** em seus respectivos solventes.

Corante	Solvente	ϵ_{\max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R
1	metanol	12549	0,9997
	DMF	30207	0,9998
2	acetato de etila	36797	0,9985
	DMF	28109	0,9995
3	acetato de etila	27086	0,9998
	metanol	29583	0,9989
4	Metanol	52459	0,9991
	DMF	57857	0,9994

5.4. Aplicações das estratégias multiparamétricas

A escala de polaridade de Reichardt [$E_T(30)$] tem bastante importância, pois é ela quem evidencia o comportamento solvatocrômico exibido pelo composto de interesse. Entretanto, ela é considerada uma escala relativamente simples, já que leva em consideração apenas um parâmetro para justificar a polaridade dos solventes. Assim, faz-se necessário a aplicação de equações mais complexas com o propósito de avaliar quais parâmetros dos solventes afetam diretamente a solvatação do soluto em questão. Desta forma, são aplicadas equações multiparamétricas que levam em consideração os parâmetros de acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade dos solventes e qual (ou quais) destes parâmetros atuam mais efetivamente na solvatação do soluto. Neste trabalho, foram aplicadas as equações multiparamétricas de KAT (**Equação 4**) e de Catalán (**Equação 5**). As contribuições das propriedades dos solventes usando essas equações multiparamétricas estão listadas nas **Tabelas 3 e 4**, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	R	S.D.
1	59,72	-1,25	2,78	-1,61	26	0,29	2,93
2	68,96	1,33	-1,61	-4,62	29	0,88	0,76
3	56,64	-1,42	2,17	-3,01	29	0,41	2,29
4	64,83	0,90	-0,12	-4,53	28	0,86	0,73

Tabela 4. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	A	b	c	d	N	R	S.D.
1	73,45	0,83	-0,65	-18,40	-0,46	26	0,45	2,79
2	78,30	0,99	-1,01	-13,97	-3,42	29	0,97	0,38
3	66,18	0,17	-0,11	-13,63	-1,62	29	0,49	2,25
4	74,86	0,10	0,05	-15,22	-2,67	28	0,97	0,30

Com os valores obtidos, nota-se que a equação de Catalán descreve melhor os sistemas, pois apresenta valores de correlação linear (R) mais elevados e valores de desvio padrão (S.D.) menores, quando comparados aos obtidos para a equação de KAT. Assim, foram considerados para comparação apenas os valores obtidos por meio da estratégia de Catalán. Os dados obtidos para os quatro corantes mostram que eles são muito pouco sensíveis à acidez e à basicidade do meio. Dentre eles, o composto **4** é o menos sensível à acidez e à basicidade do meio ($a = 0,10$ e $b = 0,05$). Os quatro compostos são muito mais sensíveis à polarizabilidade do meio em comparação com a dipolaridade do meio. Uma análise da razão dos coeficientes c e d mostra para **1** $c/d = 40$, para **2** $c/d = 4,1$, para **3** $c/d = 8,4$ e para o corante **4** $c/d = 5,7$. Isso permite pensar que estes compostos possam ser empregados como sondas para avaliação da polarizabilidade em solventes puros e em misturas de solventes.

A polarizabilidade está associada à capacidade de distorção da nuvem eletrônica de uma espécie química (átomo, íon ou molécula). Quanto maior o tamanho da nuvem eletrônica (raio atômico, raio covalente ou raio de van der

Waals), mais polarizável será a espécie. Quanto mais polarizável for à espécie, mais facilmente são formados os dipolos induzidos. Dessa forma, o aumento na polarizabilidade aumenta o caráter polar da espécie, aumentando a força de interação por forças de London.²⁷ Já as ligações químicas polares apresentam um momento dipolar associado. O momento dipolar de uma ligação química entre dois átomos depende da sua diferença de eletronegatividade e do comprimento da ligação. Quanto maior for essa diferença e o comprimento de ligação, maior é o momento dipolar dessa mesma ligação. Numa ligação química, ao átomo mais eletronegativo é atribuída uma maior densidade eletrônica (δ^-) e ao outro átomo é atribuída menor densidade (δ^+). O momento dipolar da ligação é $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{x}$ em que \vec{x} é o vetor de magnitude igual ao comprimento da ligação e sentido da carga negativa para a carga positiva. Numa molécula, o momento dipolar $\vec{\mu}$ é igual à soma dos momentos dipolares de todas as ligações químicas entre os átomos que a constituem e depende da sua geometria. Se todas as ligações químicas forem apolares, então a molécula resultante é apolar ($\vec{\mu}$ é nulo). Se a molécula contém ligações polares, então ela pode ser polar ou apolar. Uma molécula que contém ligações polares é apolar quando a sua geometria é tal que a resultante dos momentos dipolares de todas as ligações é nula.²⁷⁻²⁸

Os corantes **1** e **3**, que contêm o grupo 4-metilpiridínio em suas estruturas moleculares, são mais sensíveis à polarizabilidade do meio em comparação com a dipolaridade que os corantes **2** e **4**. No entanto, outro aspecto que chama a atenção é que justamente os compostos **1** e **3** não forneceram correlações com a equação de Catalán tão boas quanto aquelas obtidas com os corantes **2** e **4**. Foi verificado que mesmo ao se retirar das correlações o solvente menos polar (éter etílico), o mais polar (água) ou ambos os solventes, não ocorreu melhoria nos valores de R e S.D.: pelo contrário, as correlações pioraram. Assim, resolveu-se incluir na estratégia multiparamétrica o parâmetro $\log P$ (lipofilicidade).^{16,18-19} Isto é de se esperar pelo fato de os compostos apresentarem o grupo dimetilamino em sua estrutura, o que garante certo caráter lipofílico ao sistema. Em outras palavras, a substância dita lipofílica é a que tem afinidade e é solúvel em lipídios e em solventes não polares como os hidrocarbonetos, tais como o n -hexano ou tolueno. Estes solventes não polares são eles próprios lipofílicos.^{16,18-19} Os dados foram assim tratados usando-se as **Equações 6 e 7**, nas quais o coeficiente p relaciona-se a sensibilidade

do corante à lipofilicidade do meio. Os dados encontram-se apresentados nas **Tabelas 5 e 6**.

Tabela 5. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT incluindo o parâmetro $\log P$.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	A	b	S	p	N	R	S.D.
1	63,53	-0,91	0,72	-4,78	-0,55	26	0,52	2,66
2	69,89	1,35	-2,09	-5,4	-0,24	29	0,91	0,7
3	59,77	-1,36	0,55	-5,60	-0,80	29	0,60	2,06
4	65,51	0,92	-0,47	-5,1	-0,17	28	0,87	0,71

Tabela 6. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán incluindo o parâmetro $\log P$.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	A	b	C	d	p	N	R	S.D.
1	75,86	-0,13	-0,96	-11,4	-1,46	-0,92	26	0,66	2,4
2	78,46	0,89	-1,01	-13,15	-4,28	-0,16	29	0,98	0,35
3	67,62	-0,74	-0,10	-6,20	-9,30	-1,26	29	0,74	1,76
4	74,85	0,11	0,05	-15,25	-2,67	0,01	28	0,98	0,3

Podemos observar que se obteve o maior valor de correlação linear (R) e o menor valor de desvio padrão (S.D.) ao incluir o parâmetro de lipofilicidade aos compostos **1** e **3**, enquanto uma ligeira melhora nas correlações foi alcançada pra os compostos **2** e **4**. Ainda assim, os coeficientes de correlação ficaram bastante baixos para os corantes **1** e **3**, o que sugere que os dados experimentais devam refletir a complexidade dos sistemas estudados no que tange às interações dos solutos com o meio que os cerca. Assim, estudos mais aprofundados tornam-se necessários para entender a maneira como aqueles compostos interagem com os diferentes solventes. No que se refere aos compostos **2** e **4**, os altos coeficientes de correlação obtidos na ausência do parâmetro $\log P$ e a melhora muito pequena alcançada com

a adição do parâmetro à correlação mostram que a **Equação 5** é bastante adequada para explicar os dados experimentais obtidos para aqueles compostos. É preciso ainda ressaltar aqui os resultados alcançados para o corante **4**, os quais mostram que a sonda é muito pouco sensível à acidez, à basicidade e à lipofilicidade do meio, sendo bastante sensível à polarizabilidade em comparação com a dipolaridade do meio. Assim, os dados apontam para o fato de que sondas similares possam vir a ser planejadas com o objetivo de se alcançar sistemas que possam ser empregadas para atuarem exclusivamente como sondas de polarizabilidade dos solventes.

6. CONCLUSÃO

O solvatocromismo de quatro sondas (corantes **1-4**) foi investigado em solventes de diferentes polaridades. Observou-se que, de fato, os compostos são solvatocrômicos e, portanto, podem ser usados como sondas para elucidar propriedades físico-químicas do meio. Verificou-se que os compostos estudados não apresentam autoagregação nas faixas de concentração trabalhadas. O solvatocromismo apresentado pelos compostos estudados é do tipo reverso, onde os solventes mais polares são capazes de estabilizar melhor a forma dipolar do corante, a qual possui uma maior contribuição para estabilização do estado fundamental do que a forma quinoidal, sendo responsáveis pelo solvatocromismo negativo. Em solventes menos polares, a estrutura de ressonância quinoidal contribui mais para o estado fundamental, causando a reversão e levando a sonda a exibir solvatocromismo positivo. Se a polaridade do meio aumenta, a diferença entre os estados fundamental e excitado é reduzida.

As aplicações de estratégias multiparamétricas mostraram que a equação de Catalán é mais aplicável aos compostos estudados, em decorrência dos valores de correlação linear mais elevado. A acidez não um foi o parâmetro do solvente que mais influencia na solvatação dos compostos, mas sim a polarizabilidade demonstrou ser o parâmetro que teve maior influência. Esta propriedade encontra-se associada à capacidade de distorção da nuvem eletrônica de uma espécie química da molécula. Quanto maior o tamanho da nuvem eletrônica (raio atômico, raio covalente ou raio de van der Waals), mais polarizável será a espécie. Quanto mais polarizável for a espécie, mais facilmente são formados os dipolos induzidos. Pode ser justificado que com o aumento na polarizabilidade aumenta o caráter polar da espécie, aumentando a força de interação do tipo forças de London.

Outro parâmetro que precisou ser considerado nas correlações para os compostos estudados foi o parâmetro de lipofilicidade, considerando-se que os dados experimentais para os compostos **1** e **3** apresentaram correlações bastante baixas nas estratégias multiparamétricas empregadas. Verificou-se que embora tenham melhorado as correlações, ainda assim ficaram bastante baixas para os corantes **1** e **3**. Isso sugere que os dados experimentais devam refletir a complexidade dos sistemas estudados no que tange às interações dos solutos com o meio que os cerca. Assim, estudos mais aprofundados tornam-se necessários

para entender a maneira como aqueles compostos interagem com os diferentes solventes.

No que se refere aos compostos **2** e **4**, altos coeficientes de correlação foram obtidos sem o uso do parâmetro $\log P$ e uma melhora muito pequena ocorreu com a adição do parâmetro. O corante **4** apresenta grande potencial para ser aplicado como sonda de polarizabilidade do meio. Assim, os dados apontam para o fato de que sondas similares possam vir a ser planejadas com o objetivo de se alcançar sistemas que possam ser empregadas para atuarem exclusivamente como sondas de polarizabilidade dos solventes.

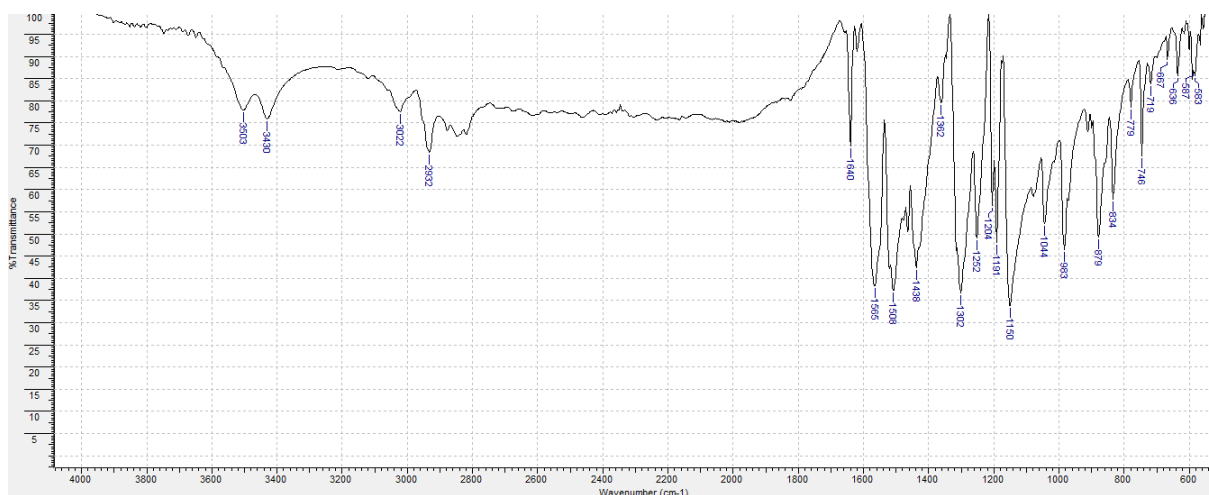
7. REFERÊNCIAS

- ¹DAMASCENO, M. V. A. **Estudos teóricos de efeitos de solvente no espectro eletrônico de absorção de molécula óxido mesitol.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – Instituto de Física, São Paulo, SP, p.1-6, 2009.
- ²PLIEGO JR., J. R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos. **Modelos contínuos do solvente: fundamentos**, Quim. Nova, v. 29, n.3, p. 535-542, 2006.
- ³MELO, C. E. A. **Síntese e avaliação do solvatocromismo de iminas contendo um grupo fenolato elétron-doador e grupos 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, Florianópolis, SC, 2016.
- ⁴REICHARDT, C. & WELTON, T. ***Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry***. VCH: Weinheim, 2011.
- ⁵VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH: Verlag GmbH, 2001.
- ⁶CONDON, E. U. **A Theory of Intensity Distribution in Band Systems**. Physical Review, v. 28, n.6, p.1182-1201,1926.
- ⁷CONDON, E. U. **Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules**. Physical Review, v. 32, n. 6, p. 858-872, 1928.
- ⁸FRANCK, J.; DYMOND, E. G. **Elementary processes of photochemical reactions**. Transactions of the Faraday Society, v. 21, n. February, p. 536-542, 1926.
- ⁹VALEUR, B. **Absorption of UV-Visible Light**. In: (Ed.). Molecular Fluorescence: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. p.20-33.
- ¹⁰BUNCEL, E.; RAJAGOPAL, S. **Solvatochromism and solvent polarity scales**. Accounts Of Chemical Research,[s.l.], v. 23, p.226-231,1990.
- ¹¹MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. **Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes**. Chemical Reviews, v. 114, p.10429-10475, 2014.

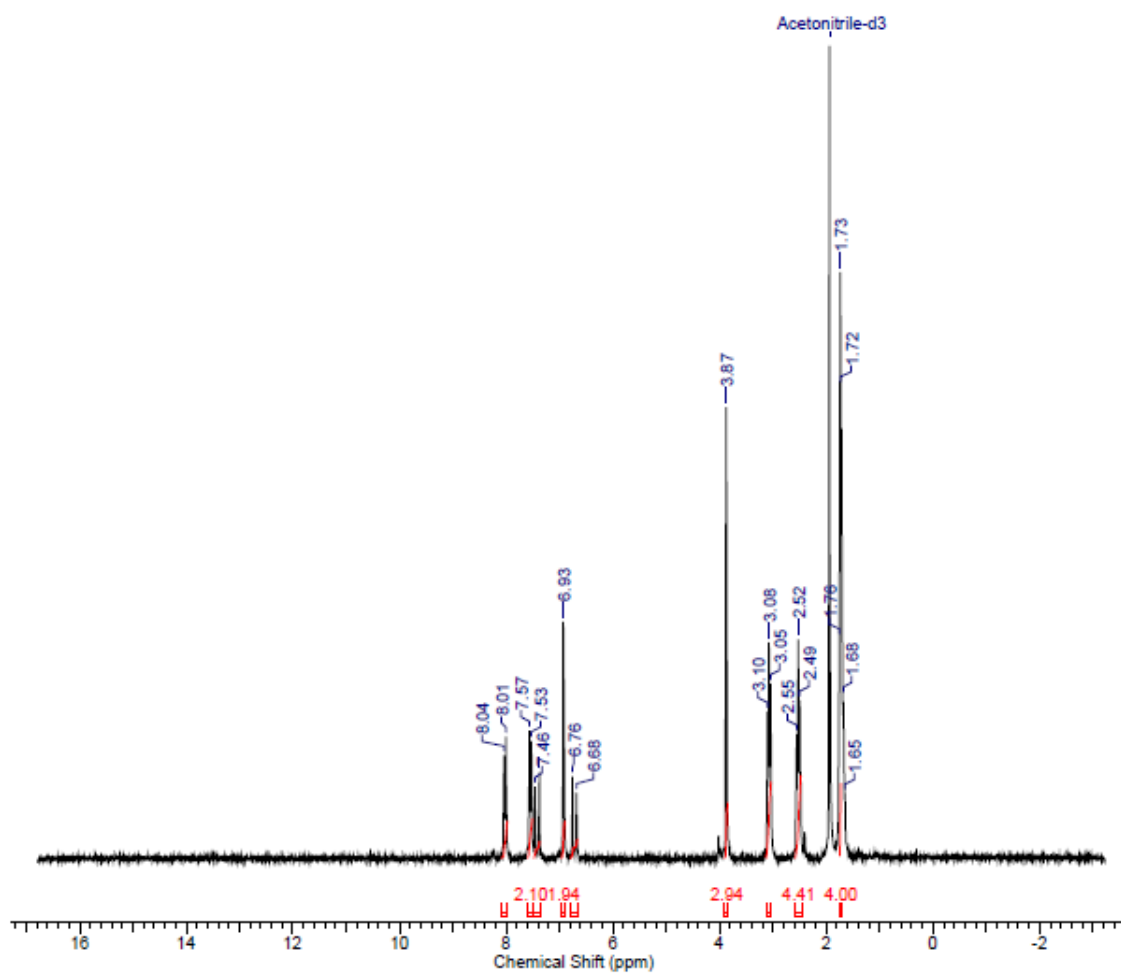
- ¹²CATALÁN, J. **Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 5951-5960, 2009.
- ¹³MISHRA, A.; BEHERA, R. K.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B. et al. **Cyanines during the 1990s: A Review.** *Chem. Rev.*, p. 1973-2011, 2000.
- ¹⁴VENTURINI, C. G. **Estudos do comportamento de corantes solvatocrômicos em soluções de ciclodextrinas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau–FURB, Blumenau, SC, 2005.
- ¹⁵REICHARDT, C. **Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators.** *Chemical Reviews*, v. 94, p. 2319-2358, 1994.
- ¹⁶MELO, C. E. A.; NANDI, L. G.; DOMÍNGUEZ, M.; REZENDE, M. C.; MACHADO, V. G. **Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure.** *J. Phys. Org. Chem.*, v.28, p. 250–260, 2015.
- ¹⁷KAMLET, M. J. et al. Linear solvation energy relationships. **A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation.** *The Journal of Organic Chemistry*, v. 48, n. 17, p. 2877-2887, ago. 1983.
- ¹⁸MARTINS, C. T.; LIMA, M. S.; EL SEOUD, Omar A. **Thermosolvatochromism of Merocyanine Polarity Indicators in Pure and Aqueous Solvents: Relevance of Solvent Lipophilicity.** *J. Org. Chem.*, v.71, p.9068–9079, 2006.
- ¹⁹ALBERT, L.; HANSCH, C.; ELKINS, D. **Partition coefficients and their uses.** *Chemical Reviews*, v.71, p.525-616, 1971.
- ²⁰BEVILAQUA, T.; GONÇALVES, T. F.; VENTURINI, C. G.; MACHADO, V. G. **Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures.** *Spectrochim. Acta*, v.65, p.535, 2006.

- ²¹HAIDEKKER, M. A.; LING, T.; ANGLO, M.; STEVENS, H. Y.; FRANGOS, J. A.; THEODORAKIS, E. A. **New fluorescent probes for the measurement of cell membrane viscosity**. *Chemistry & Biology*, ed.8, p.123-131, 2001.
- ²²HARNYING, W.; NEUDÖRFL, J.-M.; BERKESSEL, A. **Catalytic Prins Reaction Effected by Molecular Iodine in the Presence of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Salts**. *Synthesis*, v. 49, p.269–274, 2017.
- ²³SMITH, P. A. S.; YU, T. **Preparation and properties of some substituted julolidines**. p.1-7, 1952.
- ²⁴SCHRAMM, A. D. S. **Síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares cromogênicos para a aplicação em sistemas de detecção de analitos aniônicos em meio orgânico e aquoso**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, Florianópolis, SC, 2017.
- ²⁵DIEMER, V. et al. **Synthesis of alkoxy-nitrostilbenes as chromophores for nonlinear optical materials**. *Synthesis*, n. 21, p. 3333-3338, 2007.
- ²⁶BECKERBAUER, R.; DONALD, D. S.; TAM, W.; ZUMSTEG, F. C. ,inventor; E I du Pont de Nemours and Co.,cessionário. **Nonlinear optical materials**. United States patent US5312565A. 1994 May 17.
- ²⁷CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. D. **Organic Chemistry**. Inglaterra: Oxford University Press, 2001.
- ²⁸HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, vol 4; 2009

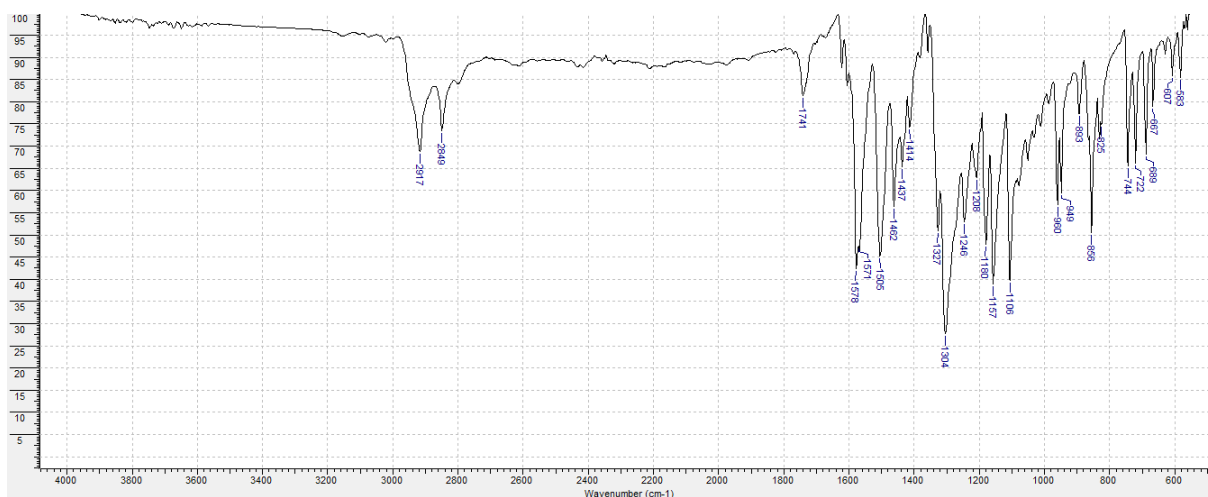
8. ANEXOS



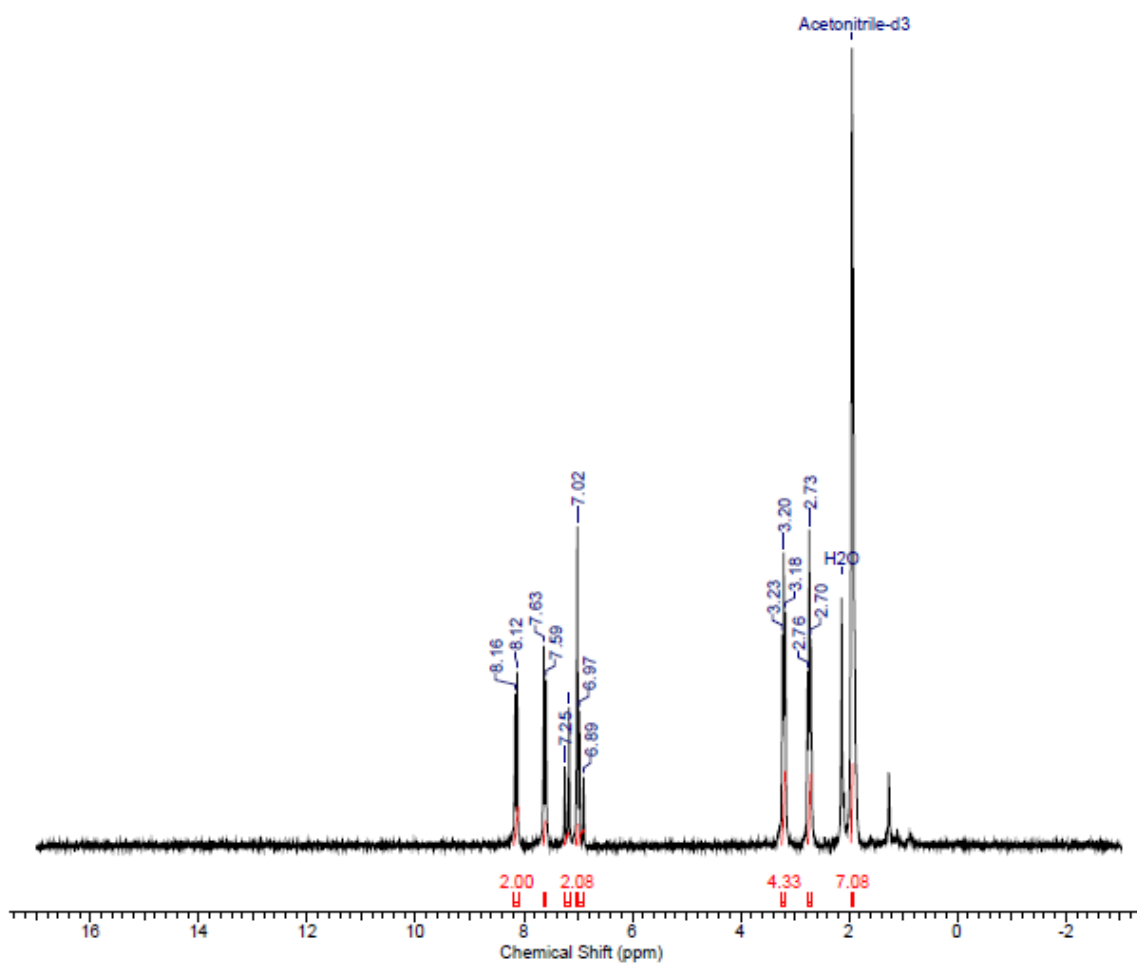
Anexo 1: Espectro de IV para o composto **3**, com o uso da técnica de ATR.



Anexo 2: Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) para o composto **3** em CD₃CN.



Anexo 3: Espectro de IV para o composto **4**, com o uso da técnica de ATR.



Anexo 4: Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) para o composto **4** em CD_3CN .