



**Universidade Federal de Santa Catarina**  
**Centro de Ciências Físicas e Matemáticas**  
**Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE DE NOVAS FAMÍLIAS DE CORANTES PERICRÔMICOS E  
SUA APLICAÇÃO COMO SONDAS DE POLARIDADE EM  
SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES**

**CARLOS EDUARDO ALBINO DE MELO**

**ORIENTADOR**

**Prof. Dr. VANDERLEI GAGEIRO MACHADO**

Florianópolis

2020

Carlos Eduardo Albino de Melo

**SÍNTESE DE NOVAS FAMÍLIAS DE CORANTES PERICRÔMICOS E  
SUA APLICAÇÃO COMO SONDAS DE POLARIDADE EM  
SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES**

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

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado.

Florianópolis

2020

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

de Melo, Carlos Eduardo Albino

Síntese de novas famílias de corantes pericrômicos e sua aplicação como sondas de polaridade em solventes puros e em misturas binárias de solventes / Carlos Eduardo Albino de Melo ; orientador, Vanderlei Gageiro Machado, 2020.

294 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Solvatocromismo. 3. Solvatocromismo reverso. 4. Corantes. 5. Misturas binárias. I. Gageiro Machado, Vanderlei. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Carlos Eduardo Albino de Melo

**SÍNTESE DE NOVAS FAMÍLIAS DE CORANTES PERICRÔMICOS E  
SUA APLICAÇÃO COMO SONDAS DE POLARIDADE EM  
SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Erick Leite Bastos, Dr.  
Universidade de São Paulo

Prof. Clodoaldo Machado, Dr.  
Instituto Federal de Santa Catarina

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Miguel Soriano Balparda Caro, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado  
adequado para obtenção do título de doutor em química.

---

Prof. Dr. Marcus César Mandolesi Sá  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Orientador

Florianópolis, 21 de março de 2020.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me proporcionar saúde para que eu possa correr atrás dos meus sonhos e objetivos.

À minha família, em especial aos meus pais José Carlos de Melo e Marli Terezinha Albino de Melo e ao meu irmão Williann Albino de Melo, por todo apoio, suporte, ensinamentos sobre o mundo e a vida. Com toda certeza, sem eles eu não conseguiria alcançar esta conquista. Muito obrigado por tudo!

À minha namorada Barbara da Silva Vieira pelo companheirismo, paciência e ajuda em todas as horas, por todo o carinho e amor. A vida é muito melhor ao compartilhá-la com você.

À todos os meus tios e tias, primos e primas, à minha sogra Luciana Sueli da Silva e meus cunhados Jessica da Silva Vieira e João Victor da Silva Vieira e a todos os meus amigos, sem o apoio de vocês tudo seria mais difícil.

Ao Prof. Vanderlei Gageiro Machado pelo empenho de tornar seus alunos melhores químicos e melhores pessoas, pelos ensinamentos, pela paciência e por toda ajuda durante praticamente toda a minha vida acadêmica. Muito obrigado.

Aos amigos dos grupos SOLVUNTUR e POLISSOL, em especial ao Leandro Guarezi Nandi e ao Celso Rodrigo Nicoleti, por todas as histórias que vivemos dentro do laboratório. Aos professores Marcos Caroli Rezende, Giovanni Finotto Caramori, Robson da Silva Oliboni, Misael Ferreira, Adailton João Bortoluzzi e Renata da Silva Heying, muito obrigado pelas contribuições e parceria.

Ao Prof. Erick Bastos por ter aceitado ser relator da presente Tese e por todas as contribuições. Aos demais membros da banca examinadora, Prof. Clodoaldo Machado, Prof. Giovanni Finotto Caramori e Prof. Miguel Soriano Balparda Caro, pelas contribuições para melhoria do trabalho.

A todos os professores e funcionários que fizeram parte da minha história dentro do Departamento de Química da UFSC desde a graduação. Aos funcionários da Central de Análises do Departamento de Química e do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, aos funcionários do Laboratório Central de Biologia Molecular (CEBIME), 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 influência que o solvente exerce sobre muitos processos representa um importante campo de investigação. Uma das abordagens empregadas para se compreender o papel desempenhado pelo meio envolve o uso de corantes pericrômicos. No entanto, verifica-se que embora muitos trabalhos já tenham sido executados, há ainda a necessidade de se planejar novas sondas pericrômicas para melhorar a compreensão sobre a complexidade que cerca os eventos ligados à polaridade de ambientes e espécies químicas. Nesta tese, foram preparados sistemas pericrômicos com comportamento similar a sistemas cianínicos e merocianínicos, contendo em sua estrutura molecular grupos nitro como aceitadores de elétrons e o grupo fenolato como doador de elétrons. Esses sistemas foram utilizados para determinar a polaridades de solventes puros e de misturas binárias de solventes, encontrando assim um sentido mais restrito e sendo chamados de sondas solvatocrômicas. As influências da adição de pontes conjugadas distintas foram avaliadas, bem como de diferentes grupos substituintes nas posições *orto* em relação ao oxigênio negativamente carregado, para o solvatocromismo dos corantes. Além disso, a importância da adição de grupos heteroaromáticos à estrutura molecular dos compostos foi investigada. Compostos que tiveram como fonte de inspiração o corante de Effenberger (CE) foram também preparados, para analisar a influência de diferentes grupos elétron-doadores (dimetilamino, metoxi e tiometoxi) além de grupos elétron-aceitadores (5-nitrotiofen-2-il e 5-nitrofurano-2-il). Os compostos foram completamente caracterizados. Todos os corantes sintetizados são solvatocrômicos. Os sistemas híbridos que contêm grupos nitro e o grupo fenolato exibem solvatocromismo reverso, possuindo características distintas com relação às estruturas majoritárias para o híbrido de ressonância no estado fundamental, de outros grupos de corantes solvatocrômicos, o que sugere que esses sistemas pertencem a uma nova classe de corantes, denominados como **Classe III**. Os compostos inspirados no CE foram classificados em dois grupos: os corantes que apresentam solvatocromismo positivo e os corantes que atuam quase exclusivamente como sondas da polarizabilidade do meio. Foram também aplicadas as equações multiparamétricas, foram executados estudos computacionais e foram estudadas misturas binárias de solventes. Por fim, foram comparados os dados com a literatura e, tendo como alicerce a Teoria do Solvatocromismo Geral, as sondas foram enquadradas em seis tipos diferentes de solvatocromismo: positivo, positivo de fronteira, negativo, negativo de fronteira, reverso e no vértice da curva parabólica que representa o solvatocromismo geral.

**Palavras-chave:** solvatocromismo, solvatocromismo reverso, pericromismo, corantes, sondas solvatocrômicas, misturas binárias.

## ABSTRACT

The influence of the solvent on many processes represents an important field of investigation. One of the approaches employed to understand the role played by the solvent involves the use of perichromic dyes. However, although much work has already been done, there is still a need to design novel perichromic probes to improve understanding about the complexity surrounding the events related to polarities of chemical environment and chemical species. In this Thesis, systems with perichromic behavior similar to related cyanine and merocyanine systems were prepared, containing in their molecular structure nitro as electron acceptor and phenolate as electron donor group. These systems were used to determine the polarity of pure solvents and binary solvent mixtures, thus finding a more restricted definition, being called solvatochromic probes. The influence of the addition of distinct conjugate bridges were evaluated, as well as of different substituent groups in the *ortho* positions in relation to negatively charged oxygen, for the solvatochromism exhibited by the dye. In addition, the importance of adding heteroaromatic groups to the molecular structure of the compounds was investigated. Compounds inspired in Effenberger dye (CE) were also prepared to analyze the influence of different electron-donor groups (dimethylamino, methoxy and thiomethoxy) as well as electron-acceptor groups (5-nitrothiophen-2-yl and 5-nitrofuran-2-yl). The compounds were fully characterized. All synthesized dyes were solvatochromic. Hybrid systems containing nitro and phenolate groups exhibited reverse solvatochromism, having distinct characteristics with respect to the majority structures for the ground state resonance hybrid of other solvatochromic dye groups, suggesting that these systems belong to a new class of dyes, referred to as Class III. The compounds inspired in EC were classified into two groups: dyes that have positive solvatochromism and dyes that act almost exclusively as probes of the medium polarizability. The multiparametric equations were also applied, computational studies were performed and binary solvent mixtures were studied. Finally, the data were compared with the literature and, based on the General Solvatochromism Theory, the probes were classified in six different types of solvatochromism: positive, borderline positive, negative, borderline negative, reverse and at the vertex of the parabolic curve that represents the general solvatochromism.

**Keywords:** solvatochromism, reverse solvatochromism, perichromism, dyes, solvatochromic probes, binary mixtures.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Presença de diferentes corantes e pigmentos na história de diferentes civilizações ancestrais. ....	24
<b>Figura 2.</b> Pau-brasil e estrutura molecular da brasilina e da brasileína. ....	25
<b>Figura 3.</b> Histórico de publicações utilizando o termo solvatocromismo. ....	26
<b>Figura 4.</b> Estrutura molecular do ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol). ....	28
<b>Figura 5.</b> (A) Químico inglês William Henry Perkin. (B) Estrutura molecular da mauveína. ....	29
<b>Figura 6.</b> Estrutura molecular dos corantes orgânicos clássicos. ....	30
<b>Figura 7.</b> Representação geral do solvatocromismo negativo. ....	32
<b>Figura 8.</b> (A) Estrutura molecular do corante de Reichardt (3). (B) Valores de $E_T(3)$ como uma função de $E_T^N$ . ....	32
<b>Figura 9.</b> Representação geral do solvatocromismo positivo. ....	33
<b>Figura 10.</b> (A) Estrutura molecular do corante de Effenberger (4). (B) Valores de $E_T(4)$ como uma função de $E_T^N$ . ....	33
<b>Figura 11.</b> Representação geral do solvatocromismo reverso. ....	34
<b>Figura 12.</b> (A) Estrutura molecular da merocianina de Brooker (1). (B) Valores de $E_T(1)$ como uma função de $E_T^N$ . ....	35
<b>Figura 13.</b> (A) Estrutura molecular do composto 5b. (B) Valores de $E_T(5b)$ como uma função de $E_T^N$ . ....	35
<b>Figura 14.</b> (A) Estrutura molecular do composto 6b. (B) Valores de $E_T(6b)$ como uma função de $E_T^N$ . ....	36
<b>Figura 15.</b> Representação da teoria da tríade proposta por Dähne (Dähne e Leupold, 1966; Dähne, 1978). ....	37
<b>Figura 16.</b> Esquema geral para o modelo limite cianínico. ....	42
<b>Figura 17.</b> Representação das estruturas neutra (N) e zwitteriônica (Z) para os compostos das Classes I e II, bem representação baseada no modelo birradicaloide. ....	44
<b>Figura 18.</b> Representação do modelo de reversão generalizada. As curvas representam (A) uma reversão real, (B) solvatocromismo positivo com a reversão ocorrendo fora da faixa de polaridade obtidas experimentalmente, (C) solvatocromismo negativo com a reversão ocorrendo fora da faixa de polaridade obtidas experimentalmente e (D) solvatocromismo negativo de fronteira com a reversão acontecendo fora, mas próxima à faixa de polaridades obtidas experimentalmente. ....	46

<b>Figura 19.</b> Esquema geral para o modelo limite-cianínico; alterações na estrutura do composto e/ou na polaridade do meio afetam a polaridade do estado fundamental dos compostos. ....	47
<b>Figura 20.</b> Fenômenos de solvatação em misturas binárias. <b>(A)</b> Solvatação em misturas binárias ideais – mesma quantidades de moléculas dos solventes 1 e 2 solvatando o soluto. <b>(B)</b> Solvente 1 solvatando preferencialmente o soluto. <b>(C)</b> Solvente 2 solvatando preferencialmente o soluto. <b>(D)</b> Formação de complexos associados entre os solventes 1 e 2. Os complexos associados resultantes solvatom o soluto. ....	50
<b>Figura 21.</b> Gráfico da energia de transição molar para um corante solvatocrômico em misturas binárias como uma função da fração em mol do componente mais polar para um sistema em que não ocorre solvatação preferencial. ....	51
<b>Figura 22.</b> Curvas gerais mais comumente obtidas através de estudos de misturas binárias com sondas solvatocrômicas. ....	51
<b>Figura 23.</b> Estrutura geral das famílias de compostos estudadas pelo nosso grupo de pesquisas. ....	54
<b>Figura 24.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>7a,b-15a,b</b> . ....	55
<b>Figura 25.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>16a,b-20a,b</b> . ....	56
<b>Figura 26.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>21a,b-22a,b</b> . ....	56
<b>Figura 27.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>23a,b-30a,b</b> . ....	57
<b>Figura 28.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>31-36</b> . ....	58
<b>Figura 29.</b> Procedimento experimental para os estudos em espectrofotômetro de UV-vis. ....	76
<b>Figura 30.</b> Procedimento experimental para os estudos de influência da concentração sobre os espectros de UV-vis. ....	77
<b>Figura 31.</b> Estrutura do azocomposto <b>7a</b> e dos compostos estudados por Nicoletti ( <b>5a</b> ) e Schramm ( <b>6a</b> ). ....	83
<b>Figura 32.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>7a,b-15a,b</b> . ....	84
<b>Figura 33.</b> Soluções dos compostos <b>7b-15b</b> em <b>(a)</b> metanol, <b>(b)</b> tolueno, <b>(c)</b> 1,2-dimetoxietano e <b>(d)</b> acetofenona. ....	85
<b>Figura 34.</b> Espectros de UV-vis dos compostos <b>7b-15b</b> em <b>(a)</b> metanol, <b>(b)</b> tolueno, <b>(c)</b> 1,2-dimetoxietano e <b>(d)</b> acetofenona. ....	85
<b>Figura 35.</b> Valores de $E_T(30)$ como uma função de $E_T(\text{corante})$ para os corantes <b>7b-15b</b> . ....	87
<b>Figura 36.</b> Influência da temperatura sobre o espectro de UV-vis do composto <b>14b</b> . ....	88
<b>Figura 37.</b> Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto <b>14b</b> em metanol e acetato de etila. ....	89

<b>Figura 38.</b> Espectros de UV-vis do composto <b>14b</b> em tolueno ( $4,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) coletado na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra- <i>n</i> -butilamônio (TBAI) até concentração de $1,9 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> à temperatura ambiente (concentração da solução estoque de TBAI = $8,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> ). .....	91
<b>Figura 39.</b> Espectros de UV-vis do composto <b>7b</b> em tolueno ( $3,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e (b) KOH ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ), (c) seguido da adição de 18-coroa-6 ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ). .....	91
<b>Figura 40.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>4b</b> , <b>35b</b> e <b>36b</b> . .....	96
<b>Figura 41.</b> Espectros do corante <b>7b</b> calculados em água e <i>n</i> -hexano. Ainda, são mostradas as transições mais significativas. ....	96
<b>Figura 42.</b> Fotos de simulações de dinâmica molecular enfatizando as duas camadas de solvatação das moléculas de água ao redor dos compostos <b>5b</b> , <b>6b</b> e <b>7b</b> . .....	99
<b>Figura 43.</b> Funções de distribuição radial (RDFs) para a solvatação de (A) e (B) oxigênio do fenolato, (C) e (D) oxigênio do grupo nitro e (E) e (F) átomos da ponte conjugado para os compostos <b>5b</b> , <b>6b</b> e <b>7b</b> em água (esquerda) e DMF (direita). Átomos HW e OW denotam hidrogênio e oxigênio da água, respectivamente, OH denota o oxigênio do grupo fenolato, ON denota oxigênio do grupo nitro, CM o carbono <i>sp</i> <sup>2</sup> da ponte do tipo CH=CH e NC o nitrogênio das pontes azo e imínica, enquanto que N e O representam os heteroátomos do DMF.....	100
<b>Figura 44.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>16a,b-22a,b</b> . .....	104
<b>Figura 45.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>16a,b-22a,b</b> . .....	104
<b>Figura 46.</b> Soluções dos compostos <b>16b-22b</b> em (a) etanol, (b) 1,2-dimetoxietano, (c) acetona e (d) acetato de etila. ....	105
<b>Figura 47.</b> Espectros de UV-vis dos compostos <b>16b-22b</b> em (a) etanol, (b) 1,2-dimetoxietano, (c) acetona e (d) acetato de etila. ....	105
<b>Figura 48.</b> Valores de $E_T(30)$ como uma função de $E_T(\text{corante})$ para os corantes <b>16b-22b</b> . .....	107
<b>Figura 49.</b> Influência da temperatura sobre o espectro de UV-vis do composto <b>16b</b> . .....	108
<b>Figura 50.</b> Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto <b>22b</b> 1,2-DME e etanol. ....	109
<b>Figura 51.</b> Espectros de UV-vis do composto <b>16b</b> em acetonitrila ( $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) e (b) KOH ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ). .....	111

<b>Figura 52.</b> Influência de (A) etanol, (B) butan-1-ol, (C) propan-2-ol e (D) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de $E_T$ dos compostos 16b e 21b em DMSO. (- -) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a <b>Equação 12</b> .....	115
<b>Figura 53.</b> Influência de (A) etanol, (B) butan-1-ol, (C) propan-2-ol e (D) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de $E_T$ dos compostos 16b e 21b em acetonitrila. (- -) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a <b>Equação 12</b> .....	117
<b>Figura 54.</b> Influência de etanol sobre os valores de $E_T$ dos compostos (A) 16b, (B) 17b e (C) 18b em DMSO.....	118
<b>Figura 55.</b> Projeções ORTEP dos iminofenóis 23a, 24a, 26a, 27a, 29a e 30a.....	123
<b>Figura 56.</b> Arranjos cristalinos supramoleculares formados pelos compostos 29a (A) e 30a (B).....	123
<b>Figura 57.</b> Estrutura molecular dos compostos 23a,b-30a,b.....	124
<b>Figura 58.</b> Soluções dos compostos 23b-30b em (a) água, (b) metanol, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetona. ....	125
<b>Figura 59.</b> Espectros de UV-vis dos compostos 23b-30b em (a) água, (b) metanol, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetona. ....	126
<b>Figura 60.</b> Valores de $E_T(30)$ como uma função de $E_T(\text{corante})$ para os corantes 23b-30b. ....	127
<b>Figura 61.</b> Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto 27b em etanol e 1,2-DME.....	130
<b>Figura 62.</b> Espectros de UV-vis do composto 23b em tolueno ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) coletado na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra- <i>n</i> -butilamônio (TBAI) até concentração de $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente (concentração da solução estoque de TBAI = $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). ....	131
<b>Figura 63.</b> Espectros de UV-vis do composto 23b em tolueno ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio ( $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e (b) KOH ( $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), (c) seguido da adição de 18-coroa-6 ( $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).....	132
<b>Figura 64.</b> Gráficos de contorno e energias (eV) dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para os compostos (a) 23a,b e (b) 27a,b.....	133
<b>Figura 65.</b> Funções de distribuição radial para a solvatação do (A) oxigênio do fenolato, (B) oxigênio do grupo nitro, (C) heteroátomo dos anéis tiofenil e furanil e (D) nitrogênio da ponte imínica dos compostos 23b e 27b em água. As denotações HW e OW representam os átomos de hidrogênio e oxigênio da água, respectivamente; (OH) representa o átomo de oxigênio do grupo fenolato; (ON) representa os oxigênios do grupo nitro, os dois oxigênios do grupo	

apresentaram padrão de solvatação similar; (S) e (O) representam os heteroátomos dos anéis tiofenil ( <b>23b</b> ) e furanil ( <b>27b</b> ), respectivamente. ....	134
<b>Figura 66.</b> Foto instantânea da simulação de dinâmica molecular enfatizando as duas camadas de solvatação de moléculas de água ao redor do composto <b>27b</b> . ....	135
<b>Figura 67.</b> Efeitos opostos provocados pela adição de um cossolvente mais polar à solução de <b>23b</b> em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : (●) Deslocamento batocrômico (diminuição da energia de transição) causado pela adição de DMF; (■) Deslocamento hipsocrômico (aumento da energia de transição) causado pela adição de tetrafenilborato de sódio. ....	139
<b>Figura 68.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>4</b> , <b>31</b> e <b>32</b> , enfatizando a familiaridade estrutural. ....	142
<b>Figura 69.</b> Estrutura molecular dos compostos <b>31-36</b> . ....	144
<b>Figura 70.</b> Soluções dos compostos <b>31-36</b> em (a) <i>n</i> -hexano, (b) éter etílico, (c) etanol e (d) dimetilsulfóxido. ....	144
<b>Figura 71.</b> Espectros de UV-VIS dos compostos <b>31-36</b> em (a) <i>n</i> -hexano, (b) éter etílico, (c) etanol e (d) dimetilsulfóxido. ....	145
<b>Figura 72.</b> Valores de $E_T(30)$ como uma função de $E_T(\text{corante})$ para os corantes <b>31-36</b> . ....	146
<b>Figura 73.</b> Valores de $E_T(30)$ vs $E_T(\text{corante})$ para os corantes <b>4</b> , <b>31</b> e <b>32</b> , considerando os mesmo solventes. ....	148
<b>Figura 74.</b> Influência de (A) H <sub>2</sub> O, (B) metanol, (C) etanol, (D) propan-2-ol e (E) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de $E_T$ dos compostos <b>31</b> e <b>36</b> em DMSO. (- -) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a <b>Equação 12</b> . ....	153
<b>Figura 75.</b> Formas gerais dos possíveis tipos de solvatocromismo: (A) solvatocromismo reverso bem definido; (B) solvatocromismo positivo; (C) solvatocromismo negativo; (D) solvatocromismo positivo de fronteira; (E) solvatocromismo negativo de fronteira; (F) solvatocromismo na região próxima ao vértice da curva parabólica. ....	156
<b>Figura 76.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos clássicos que exibem solvatocromismo negativo. ....	157
<b>Figura 77.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para corantes piridínio <i>N</i> -fenolato <b>37</b> (A), <b>38</b> (B), <b>39</b> (C), <b>40</b> (D), <b>41</b> (E), <b>42</b> (F). Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Dimroth e Reichardt, 1969; Kessler e Wolfbeis, 1989; Paley <i>et al.</i> , 1989; Takeshita <i>et al.</i> , 1991; Langhals <i>et al.</i> , 2013) ....	158
<b>Figura 78.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para corantes <b>43</b> (A), <b>44</b> (B), <b>45</b> (C), <b>46</b> (D) e <b>47</b> (E). Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Novaki e El Seoud, 1996; Pires <i>et al.</i> , 2019) ....	159

<b>Figura 79.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos clássicos que exibem solvatocromismo negativo de fronteira. ....	160
<b>Figura 80.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para (A) merocianina de Brooker 1 e (B) iodeto de <i>N</i> -metil piridínio 2. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker <i>et al.</i> , 1951; Kosower, 1958; Griffiths e Pugh, 1979; Jacques, 1986; Cavalli <i>et al.</i> , 2006). ....	161
<b>Figura 81.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para os corantes (A) 48 e (B) 49. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Abdel-Halim, 1993; Reissig e Domínguez, 2016). ....	162
<b>Figura 82.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos clássicos que exibem solvatocromismo positivo. ....	163
<b>Figura 83.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para (A) corante de Effenberger 4 e (B) composto 35. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Effenberger e Würthner, 1993) ....	164
<b>Figura 84.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para (B) cetona de Michler 50, (B) azul de Fenol 51 e (C) vermelho do Nilo 52. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker e Sprague, 1941; Kolling, 1978; 1981; Deye <i>et al.</i> , 1990; Spange e Keutel, 1992). ....	164
<b>Figura 85.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para corante 53. O gráfico foi feito pelo autor utilizando dados da literatura (Cowley, 1975; Richter-Egger <i>et al.</i> , 2001) ..	165
<b>Figura 86.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos clássicos que exibem solvatocromismo positivo de fronteira. ....	166
<b>Figura 87.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para (A) corante 31 e (B) corante 32. ....	166
<b>Figura 88.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para (A) corante 54, (B) corante 55 e (C) corante 56. Os gráficos relativos aos corantes 54 e 55 foram feitos pelo autor em um artigo publicado em 2015 (De Melo <i>et al.</i> , 2015). O gráfico referente ao corante 56 foi construído pelo autor, usando dados da literatura (Pires <i>et al.</i> , 2013). ....	167
<b>Figura 89.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para corante 57. O gráfico foi feito pelo autor utilizando dados da literatura (Rajagopal e Buncel, 1991) ....	167
<b>Figura 90.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos que exibem solvatocromismo no vértice da curva. ....	169

<b>Figura 91.</b> Valores de $E_T(\text{corante})$ como uma função de $E_T^N$ para os corantes (A) <b>33</b> , (B) <b>34</b> , (C) <b>36</b> , (D) <b>58</b> e (E) <b>59</b> . Os gráficos dos corantes <b>58</b> e <b>59</b> foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Li <i>et al.</i> , 2010; Loffredo <i>et al.</i> , 2013).....	170
<b>Figura 92.</b> Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos que exibem solvatocromismo reverso.....	172
<b>Figura 93.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para (A) imina <b>5b</b> e (B) estilbeno <b>6b</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Nandi <i>et al.</i> , 2012; Stock <i>et al.</i> , 2015).....	173
<b>Figura 94.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para (A) imina <b>60</b> e (B) estilbeno <b>61</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Stock <i>et al.</i> , 2015; Stock <i>et al.</i> , 2016).....	173
<b>Figura 95.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para (A) imina <b>62</b> e (B) estilbeno <b>63</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Stock <i>et al.</i> , 2015; Stock <i>et al.</i> , 2016).....	174
<b>Figura 96.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para os azocorantes (A) <b>7b</b> , (B) <b>11b</b> e (C) <b>14b</b> .....	174
<b>Figura 97.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para os azocorantes (A) <b>17b</b> e (B) <b>22b</b> . .....	175
<b>Figura 98.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para os corantes (A) <b>23b</b> , (B) <b>24b</b> , (C) <b>27b</b> e (D) <b>30b</b> . ....	175
<b>Figura 99.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T(6b)$ para (A) corante de Effenberger ( <b>4</b> ), (B) iodeto de <i>N</i> -metilpiridínio ( <b>2</b> ) e (C) imina <b>27b</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Kosower, 1958; Griffiths e Pugh, 1979; Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger <i>et al.</i> , 1995). ....	176
<b>Figura 100.</b> Estrutura molecular dos corantes <b>59</b> , <b>64</b> , <b>65</b> e <b>66</b> . ....	176
<b>Figura 101.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para os corantes (A) <b>5b</b> , (B) <b>64</b> , (C) <b>65</b> e (D) <b>66</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Machado <i>et al.</i> , 1994; Machado <i>et al.</i> , 1997; Nandi <i>et al.</i> , 2012; De Melo <i>et al.</i> , 2015; Nandi <i>et al.</i> , 2017)..	177
<b>Figura 102.</b> Valores de $E_T$ como uma função de $E_T^N$ para os corantes (A) Merocianina de Brooker <b>1</b> , (B) <b>65</b> , (C) <b>57</b> , (D) <b>6b</b> , (E) <b>5b</b> e (F) <b>7b</b> . Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker <i>et al.</i> , 1951; Jacques, 1986; Rajagopal e Buncel, 1991; Machado <i>et al.</i> , 1994; Machado <i>et al.</i> , 1997; Cavalli <i>et al.</i> , 2006; Nandi <i>et al.</i> , 2012; Stock <i>et al.</i> , 2015; Nandi <i>et al.</i> , 2017).....	177

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Estruturas gerais que representam o comportamento próximo do ideal para um sistema meropolimético.....	38
<b>Esquema 2.</b> Estruturas de ressonância majoritárias, neutra ( <b>N</b> ) e zwitteriônica ( <b>Z</b> ).....	39
<b>Esquema 3.</b> Representação esquemática do modelo criticamente heterossimétrico.....	43
<b>Esquema 4.</b> Preparação dos compostos <b>7a-15a</b> .....	83
<b>Esquema 5.</b> Preparação dos compostos <b>16a-22a</b> . ( <b>a</b> ) 1. ácido 4-nitrofenilacético, pirrolidina, 60 min em refluxo. 2. etanol:água (3:1 v/v), ácido acético glacial, 60 min em refluxo. ( <b>b</b> ) 2,4-dinitrotolueno, pirrolidina, 10 min em microondas (80 W de potência, 50 psi de pressão, 112 °C e rampa de aquecimento de 1 min). ( <b>c</b> ) 4-nitrobenzaldeído, etanol, uma gota de ácido acético glacial, 80 °C durante 2 h. ( <b>d</b> ) 4-nitrobenzaldeído, etanol, uma gota de ácido acético glacial, agitação durante 4 h à temperatura ambiente. ( <b>e</b> ) 1. 4-nitroanilina, metanol, HCl concentrado, nitrito de sódio, 0 °C. 2. solução aquosa de NaOH e metanol. ( <b>f</b> ) 1. DMSO, NaOH e agitação por 5 min à temperatura ambiente. 2. 1-fluoro-4-nitrobenzeno, agitação magnética a 90 °C por 22 h. ( <b>g</b> ) 1. DMSO, NaOH e agitação por 5 min à temperatura ambiente. 2. 1-cloro-2,4-nitrobenzeno, agitação magnética a 90 °C por 24 h.....	103
<b>Esquema 6.</b> Preparação dos compostos <b>23a-30a</b> .....	122
<b>Esquema 7.</b> Preparação dos compostos <b>31-36</b> .....	143

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores de pKa dos compostos <b>7a-15a</b> a 25 °C. ....	84
<b>Tabela 2.</b> Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ dos compostos <b>7b-15b</b> em 29 solventes. ....	86
<b>Tabela 3.</b> Valores de $\lambda_{\text{max}}$ para os compostos <b>7b-15b</b> nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$ considerando as regiões de solvatocromismos positivo e negativo. ....	88
<b>Tabela 4.</b> Valores de $\epsilon_{\text{max}}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos <b>7b-15b</b> em metanol e em acetato de etila. ....	90
<b>Tabela 5.</b> Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT ( <b>Equação 6</b> ) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>7b-15b</b> em 29 solventes. ....	93
<b>Tabela 6.</b> Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>7b-15b</b> em 29 solventes. ....	94
<b>Tabela 7.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>7b</b> e <b>12b</b> em 29 solventes. ....	95
<b>Tabela 8.</b> Valores experimentais e teóricos de $\lambda_{\text{max}}$ para os compostos <b>5b</b> , <b>6b</b> e <b>7b</b> . ....	96
<b>Tabela 9.</b> Estados mais significativos associados com as transições da <b>Tabela 8</b> . Os cortes de densidade são 0,03. As deslocalizações mais fortes de cada estrutura estão demonstradas em negrito. ....	97
<b>Tabela 10.</b> Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ dos compostos <b>16b-22b</b> em 29 solventes. ....	106
<b>Tabela 11.</b> Valores de $\lambda_{\text{max}}$ para os compostos <b>16b-22b</b> nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$ considerando os solvatocromismos positivo e negativo. ....	108
<b>Tabela 12.</b> Valores de $\epsilon_{\text{max}}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos <b>16b-22b</b> em vários solventes. ....	110
<b>Tabela 13.</b> Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT ( <b>Equação 6</b> ) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>16b-22b</b> em vários solventes. ....	113
<b>Tabela 14.</b> Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>16b-22b</b> em vários solventes. ....	113

<b>Tabela 15.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>17b</b> e <b>21b</b> em 29 solventes.....	114
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros calculados para os corantes <b>16b</b> e <b>21b</b> em misturas binárias de DMSO com um cossolvente do tipo ROH. ....	116
<b>Tabela 17.</b> Parâmetros calculados para os corantes <b>16b</b> e <b>21b</b> em misturas binárias de acetonitrila com um cossolvente do tipo ROH. ....	117
<b>Tabela 18.</b> Parâmetros calculados para os corantes <b>16b</b> , <b>17b</b> e <b>18b</b> em misturas binárias de DMSO com etanol. ....	119
<b>Tabela 19.</b> Características estruturais dos iminofenóis <b>23a</b> , <b>24a</b> , <b>26a</b> , <b>27a</b> , <b>29a</b> e <b>30a</b> .....	124
<b>Tabela 20.</b> Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ dos compostos <b>23a-30a</b> em 29 solventes. ....	128
<b>Tabela 21.</b> Valores de $\lambda_{\text{max}}$ para os compostos <b>23b-30b</b> nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$ considerando os solvatocromismos positivo e negativo.....	129
<b>Tabela 22.</b> Valores de $\epsilon_{\text{max}}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos <b>23b-30b</b> em metanol e em acetato de etila. ....	131
<b>Tabela 23.</b> Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT ( <b>Equação 6</b> ) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>20b-27b</b> em 29 solventes.....	136
<b>Tabela 24.</b> Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>23b-30b</b> em 29 solventes.....	137
<b>Tabela 25.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>23b</b> e <b>27b</b> em 29 solventes.....	137
<b>Tabela 26.</b> Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ dos compostos <b>31-36</b> em vários solventes.....	147
<b>Tabela 27.</b> Valores de $\lambda_{\text{max}}$ para os compostos <b>31-36</b> nos solventes apresentando o maior valor e o menor valor de máximo de comprimento de onda, bem como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$ .....	148
<b>Tabela 28.</b> Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT ( <b>Equação 6</b> ) através do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>31-36</b> em vários solventes. ....	150
<b>Tabela 29.</b> Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>31-36</b> em vários solventes. ....	150

<b>Tabela 30.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>31, 32 e 35</b> em vários solventes.	151
<b>Tabela 31.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ obtidos experimentalmente para os <b>33, 34 e 36</b> em vários solventes.	152
<b>Tabela 32.</b> Parâmetros calculados para os corantes <b>31 e 35</b> em misturas binárias de DMSO com um cossolvente do tipo ROH.	154
<b>Tabela 33.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>3 e 37-47</b> em vários solventes.	160
<b>Tabela 34.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>1, 2, 48 e 49</b> em vários solventes.	163
<b>Tabela 35.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>34, 50-53</b> em vários solventes.	165
<b>Tabela 36.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>54-57</b> em vários solventes.	168
<b>Tabela 37.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>33, 34, 36, 58 e 59</b> em vários solventes.	171
<b>Tabela 38.</b> Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán ( <b>Equação 7</b> ) por meio do tratamento dos valores de $E_T(\text{corante})$ para os <b>5b-7b, 11b, 14b, 23b, 24b, 27b, 30b e 61-67</b> em vários solventes.	178

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

1,2-DME	1,2-Dimetoxietano
$c$	velocidade da luz no vácuo
<b>CE</b>	corante de Effenberger
<b>CR</b>	corante de Reichardt (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridinio)fenolato)
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
$E_T$	energia de transição molar
$E_T^N$	escala de polaridade de Reichardt normalizada
$E_T(30)$	energia de transição molar do <b>CR</b>
$h$	constante de Planck
IV	Infravermelho
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
<b>MB</b>	merocianina de Brooker (1-metil-4-[(oxociclohexadienilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridina)
$N_A$	constante de Avogadro
nm	nanômetro ( $1 \times 10^{-9}$ m)
RMN de $^1\text{H}$	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de $^{13}\text{C}$	ressonância magnética nuclear de carbono 13
$SA$	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
TBAOH	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
UV-vi	região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
$\alpha$	parâmetro de acidez segundo a estratégia de KAT
$\beta$	parâmetro de basicidade segundo a estratégia de KAT
$\delta$	parâmetro de correção do solvente na estratégia de KAT
$\delta$	deslocamento químico
$\lambda_{\text{max}}$	comprimento de onda de absorção máxima
$\pi^*$	parâmetro de polaridade/polarizabilidade segundo a estratégia de KAT

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	24
CAPÍTULO 1 .....	28
<b>1 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>28</b>
1.1 ESTUDOS DE SOLVATOCROMISMO: UMA LINHA DO TEMPO.....	28
1.2 SOLVATOCROMISMO .....	31
1.3 BUSCA DE EXPLICAÇÕES PARA O FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO .....	36
1.4 TEORIAS USADAS PARA EXPLICAR O FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO.....	40
1.4.1 Teoria do limite cianínico .....	41
1.4.2 Teoria criticamente heterossimétrica .....	42
1.4.3 Teoria do solvatocromismo reverso geral .....	45
1.5 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN.....	47
1.6 SOLVATAÇÃO E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES.....	49
CAPÍTULO 2 .....	54
<b>2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>54</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
CAPÍTULO 3 .....	60
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>60</b>
3.1 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO .....	60
3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....	61
3.2.1 Síntese da família dos azocorantes.....	61
3.2.1.1 Síntese dos compostos <b>7a-10a</b> e <b>12a-15a</b> .....	61
3.2.1.2 Síntese do 2,6-difenil-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol ( <b>11a</b> ) .....	64
3.2.2 Síntese da família dos compostos contendo grupos <i>tert</i> -butil.....	65
3.2.2.1 Síntese do 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-((E)-2-(4-nitrofenil)vinil)fenol ( <b>16a</b> ).....	65
3.2.2.2 Síntese do 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-(((1E)-(4-nitrofenil)metileno)amino)fenol ( <b>17a</b> ) .....	66
3.2.2.3 Síntese do 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol ( <b>18a</b> ).....	66
3.2.2.4 Síntese do 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-((E)-2-(2,4-dinitrofenil)vinil)fenol ( <b>19a</b> ).....	67

3.2.2.5	Síntese do 2,6-di- <i>tert</i> -butil-4-(((1E)-(2,4-dinitrofenil)metileno)amino)fenol (20a) .....	68
3.2.2.6	Síntese do 3,5-di- <i>tert</i> -butil-4-nitro-(1,1'-bifenil)-4-ol (21a) .....	68
3.2.2.7	Síntese do composto 3,5-di- <i>tert</i> -butil-2',4'-dinitrobifenil-4-ol (22a) .....	69
3.2.3	Síntese da família de compostos contendo grupos heteroaromáticos .....	70
3.2.3.1	Síntese dos compostos 23a-30a .....	70
3.2.4	Síntese da família de compostos inspirados no corante de Effenberger .....	73
3.2.4.1	Síntese dos compostos 31-36 .....	73
3.3	ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS .....	75
3.4	ESTUDOS PARA DESCARTAR A POSSIBILIDADE DE TERMO-ISOMERIZAÇÃO DOS AZOCORANTES.....	76
3.5	ESTUDOS DE INFLUÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO SOBRE OS ESPECTROS DE UV-VIS .....	76
3.6	APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN .....	78
3.7	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO DE BRITTON-ROBINSON .....	78
3.8	ESTUDOS DE $pK_a$ COM A FAMÍLIA DOS AZOCORANTES .....	78
3.9	ESTUDOS ENVOLVENDO MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES.....	79
3.10	DETERMINAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS.....	79
3.11	CÁLCULOS COMPUTACIONAIS .....	80
3.11.1	Cálculos computacionais envolvendo os azocorantes.....	80
3.11.2	Cálculos computacionais envolvendo os compostos contendo grupos heteroaromáticos.....	81
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>		<b>82</b>
<b>4</b>	<b>AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DOS COMPOSTOS DA FAMÍLIA DOS AZOCORANTES .....</b>	<b>82</b>
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS 7a-15a .....	82
4.2	ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS 7a-15a .....	84
4.3	APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS.....	92
4.4	ESTUDOS COMPUTACIONAIS.....	95
4.5	CONCLUSÃO .....	101

<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>102</b>
<b>5 AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO E ESTUDOS DE MISTURAS DE SOLVENTES COM OS CORANTES CONTENDO GRUPOS <i>TERT</i>-BUTIL</b> .....	<b>102</b>
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS <b>16a-22a</b> .....	102
5.2 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS <b>16a-22a</b> .....	104
5.3 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS .....	111
5.4 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES .....	114
5.5 CONCLUSÃO .....	119
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>121</b>
<b>6 SOLVATOCROMISMO REVERSO DE CORANTES IMÍNICOS CONTENDO EM SUA ESTRUTURA 5-NITROFURAN-2-IL OU 5-NITROTIOFEN-2-IL COMO ELÉTRON-ACEITADOR E FENOLATO COMO ELÉTRON-DOADOR</b> .....	<b>121</b>
6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS <b>23a-30a</b> .....	121
6.2 ESTRUTURAS DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS <b>23a, 24a, 26a, 27a, 29a e 30a</b> .....	122
6.3 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS <b>23a-30a</b> .....	124
6.4 ESTUDOS COMPUTACIONAIS .....	132
6.5 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS .....	135
6.6 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE NO SOLVATOCROMISMO DOS CORANTES <b>23a-30a</b> .....	138
6.7 CONCLUSÃO .....	140
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>142</b>
<b>7 AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO E ESTUDOS DE MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES COM COMPOSTOS INSPIRADOS NO CORANTE DE EFFENBERGER</b> .....	<b>142</b>
7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS <b>31-36</b> .....	143
7.2 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS <b>31-36</b> .....	143
7.3 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS .....	149
7.4 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES .....	152
7.5 CONCLUSÃO .....	154
<b>CAPÍTULO 8</b> .....	<b>155</b>

<b>8</b>	<b>INTERPRETAÇÃO DO FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO À LUZ DA TEORIA DO SOLVATOCROMISMO REVERSO GERAL E COM O USO DA EQUAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA DE CATALÁN .....</b>	<b>155</b>
8.1	COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO NEGATIVO .....	157
8.2	COMPORTAMENTO SOLVATOCROMICO NEGATIVO DE FRONTEIRA ...	160
8.3	COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO POSITIVO.....	163
8.4	COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO POSITIVO DE FRONTEIRA.....	166
8.5	SOLVATOCROMISMO “NO VÉRTICE” .....	169
8.6	COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO REVERSO.....	171
	<b>CAPÍTULO 9 .....</b>	<b>179</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>179</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>182</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>193</b>

## INTRODUÇÃO

A química das cores está presente na vida dos seres humanos desde o seu princípio. Estima-se que o ser humano faz uso de substâncias que conferem cor desde o período Paleolítico Superior, quando surgiram as primeiras pinturas rupestres. As mais antigas pinturas em rocha já encontradas datam de 70.000 anos antes de Cristo e têm como principal pigmento o óxido de ferro (III), também conhecido como hematita, que concede cor vermelha àquela arte (Lofrumento *et al.*, 2012). Com o desenvolvimento das primeiras civilizações, direta ou indiretamente, novos corantes e pigmentos foram sendo utilizados e descobertos, principalmente através de extrações de plantas, animais e minerais. Chama a atenção, por exemplo, as mais variadas cores que podem ser encontradas em antigas pinturas e hieróglifos egípcios, nas artes e artefatos de civilizações chinesas ancestrais, em marcações e na arquitetura de cidades de povos pré-colombianos na América, ou ainda em tatuagens dos antigos povos Maori e de Samoa na Oceania (**Figura 1**).

**Figura 1.** Presença de diferentes corantes e pigmentos na história de diferentes civilizações ancestrais.



A história do Brasil está estritamente ligada à importância de um corante. Ao aportar no Novo Mundo, as densas florestas chamaram a atenção dos portugueses, que perceberam a semelhança de uma das árvores daqui com uma árvore que eles compravam na Ásia, o *Lignum Sappan* (De Oliveira *et al.*, 2002). A árvore recebeu por parte dos portugueses o nome de *pau-brasil*. Os portugueses estavam certos no diagnóstico, todavia as espécies são

diferentes. A árvore encontrada aqui é da espécie antigamente conhecida como *Caesalpinia echinata* (atualmente *Paubrasilia echinata*) enquanto que a da Ásia é a *Caesalpinia sappan*, contudo o pigmento extraído das duas é o mesmo, a *brasilina*, que, por sua vez, ao ser oxidado gera o corante conhecido como *brasileína* (Dapson e Bain, 2015). (**Figura 2**).

**Figura 2.** Pau-brasil e estrutura molecular da brasilina e da brasileína.



A busca por novos corantes tornou-se cada vez mais importante ao longo dos séculos, principalmente após a revolução industrial com o desenvolvimento das indústrias têxtil, alimentícia e com o surgimento de novas tecnologias, como a fotografia. Essa busca contínua encontra uma importância enorme atualmente, tendo em vista que muitas dessas moléculas são utilizadas no desenvolvimento de telas (televisão, computadores, celulares, tablets, etc), os chamados diodos de emissão de luz (LEDs) (compostos inorgânicos) e LEDs orgânicos (OLEDs).

No contexto da físico-química orgânica, os corantes sempre foram peças fundamentais para a elucidação de diversos fenômenos cinéticos e espectroscópicos, bem como na determinação de constantes de equilíbrio (Reichardt, 1994). Questões como polaridades de solventes e solvatação de espécies químicas sempre foram fontes de discussão, mas hoje há um consenso de que corantes podem ajudar a atravessar barreiras que pareciam intransponíveis no caminho da elucidação de fenômenos como esses. As *sondas pericrômicas* mostraram-se uma ferramenta fundamental para alcançar esses e outros objetivos.

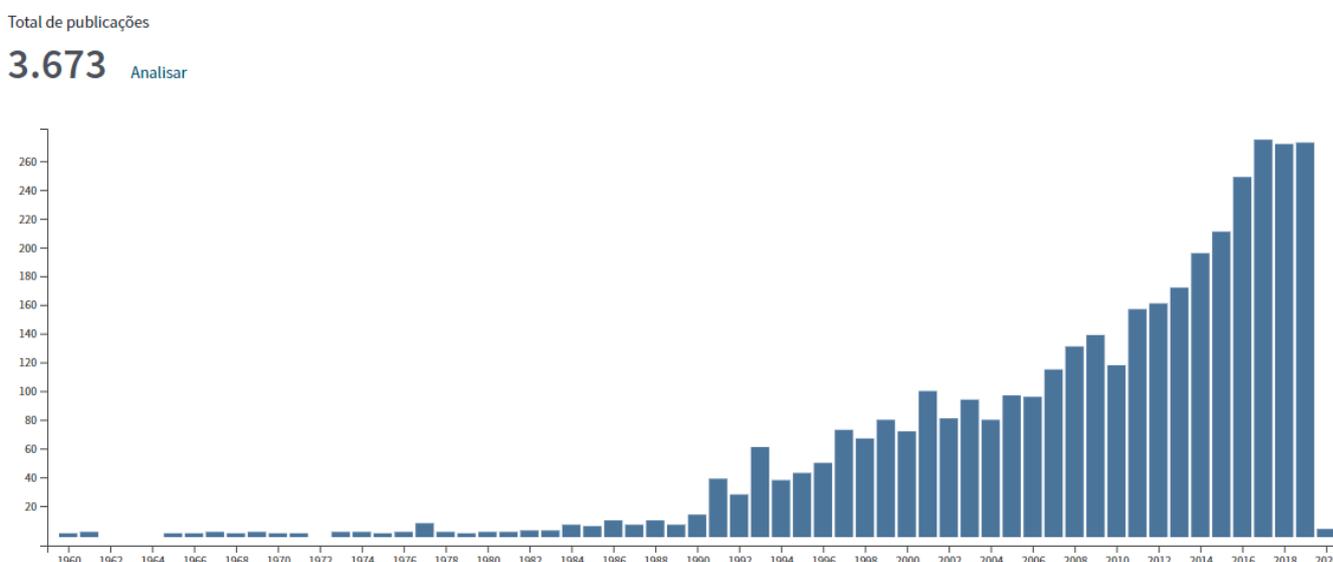
O *pericromismo* é descrito em um contexto mais amplo por uma alteração na posição da banda de absorção máxima e/ou de emissão na região do UV-vis, de acordo com a polaridade do meio, no qual a sonda encontra-se inserida. Moléculas dessa natureza são utilizadas para determinar a micropolaridade de micelas, ciclodextrinas e macrociclos como

calixarenos e a polaridade de superfícies sólidas, misturas de solventes e solventes puros. Ao serem utilizadas para determinar a polaridade de solventes puros e de misturas de solventes, as sondas pericrômicas, em um sentido mais restrito encontram aplicação em estudos de solvatocromismo e recebem a denominação de sondas solvatocrômicas (Reichardt, 1994; Fidale *et al.*, 2013; Machado *et al.*, 2014).

De uma maneira geral, o solvatocromismo pode ser descrito por uma alteração no comprimento de onda de absorção máxima da banda solvatocrômica com a alteração da polaridade do solvente (Reichardt, 1994; Fidale *et al.*, 2013; Machado *et al.*, 2014).

Uma prova da importância fundamental dos estudos envolvendo este fenômeno é o aumento no número de publicações que envolvem o termo nos últimos anos (**Figura 3**).

**Figura 3.** Histórico de publicações utilizando o termo solvatocromismo.



Fonte: Web of Science. Termo procurado: Solvatocromismo. Data da busca: 20/11/2019.

Todavia, apesar do aumento considerável de publicações envolvendo o tema e da existência de escalas bem estabelecidas na literatura, ainda se faz necessária a criação de uma nova escala de polaridades baseada no fenômeno do solvatocromismo, que demonstre de maneira abrangente a polaridade do solvente considerando todas as prováveis interações dele com ele mesmo e dele com um possível soluto. Ainda, é necessário tornar mais clara a classificação de todos os possíveis tipos de solvatocromismo, bem como, esclarecer e buscar padrões ao ponderar estudos envolvendo escalas de polaridade que considerem mais de um parâmetro para mensurar a polaridade de um solvente. Por conta disso, continua-se a busca

incessante por um corante ou grupos de corantes solvatocrômicos que possam ser utilizados para a criação de novas escalas de polaridade que possam encontrar aplicações amplas.

Sabendo disso, a presente tese teve como objetivo a síntese e avaliação do solvatocromismo de novas famílias de corantes solvatocrômicos. Para tal, foram utilizadas metodologias clássicas que já estão bem estabelecidas na literatura (Britton e Robinson, 1931; Stahly, 1985; Rajagopal e Bunzel, 1991; Keil *et al.*, 2000; Saravanan e Srinivasan, 2001; Diemer *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008; Stein *et al.*, 2012; De Melo *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

Na presente Tese, serão apresentados os procedimentos experimentais e os estudos envolvendo sínteses e avaliação do solvatocromismo das novas famílias de corantes solvatocrômicos, bem como uma análise aprofundada de dados descritos na literatura com o objetivo de estabelecer um padrão de comportamento das sondas no cerne do fenômeno do solvatocromismo e da aplicação de equações multiparamétricas. Além disso, as famílias de compostos sintetizados e estudados serão comparadas aos corantes solvatocrômicos que vêm sendo estudados nos últimos anos com o intuito de se tentar estabelecer uma nova classificação para esses corantes que exibem solvatocromismo. A fim de se compreender melhor os estudos que serão apresentados, é feita a seguir uma revisão da literatura acerca do fenômeno do solvatocromismo. Inicialmente, será apresentado um breve histórico sobre a questão. A seguir, serão mostradas as principais teorias que buscam explicar o solvatocromismo. Finalmente, serão demonstrados os conceitos fundamentais com relação ao uso de sondas solvatocrômicas para a investigação de misturas binárias de solventes.

## CAPÍTULO 1

### 1 REVISÃO DA LITERATURA

#### 1.1 ESTUDOS DE SOLVATOCROMISMO: UMA LINHA DO TEMPO

Desde o “nascimento” da Química Orgânica como a conhecemos hoje, em 1826 com os experimentos de Friedrich Wöhler, e até antes disso, um dos fenômenos que ao longo dos anos certamente chamou e chama a atenção dos químicos é o das diferentes cores que determinados compostos apresentam, tanto em solução quanto em fase sólida. A primeira modificação sintética para a obtenção de um corante que se tem notícia ocorreu de maneira acidental, pelo químico irlandês Peter Woulfe, em 1771. Woulfe preparou pela primeira vez o 2,4,6-trinitrofenol, conhecido como ácido pícrico (Holme, 2006) (**Figura 4**). Em um primeiro momento o ácido pícrico foi utilizado como corante amarelo para seda, mas posteriormente foi usado como explosivo e em tratamentos para queimaduras.

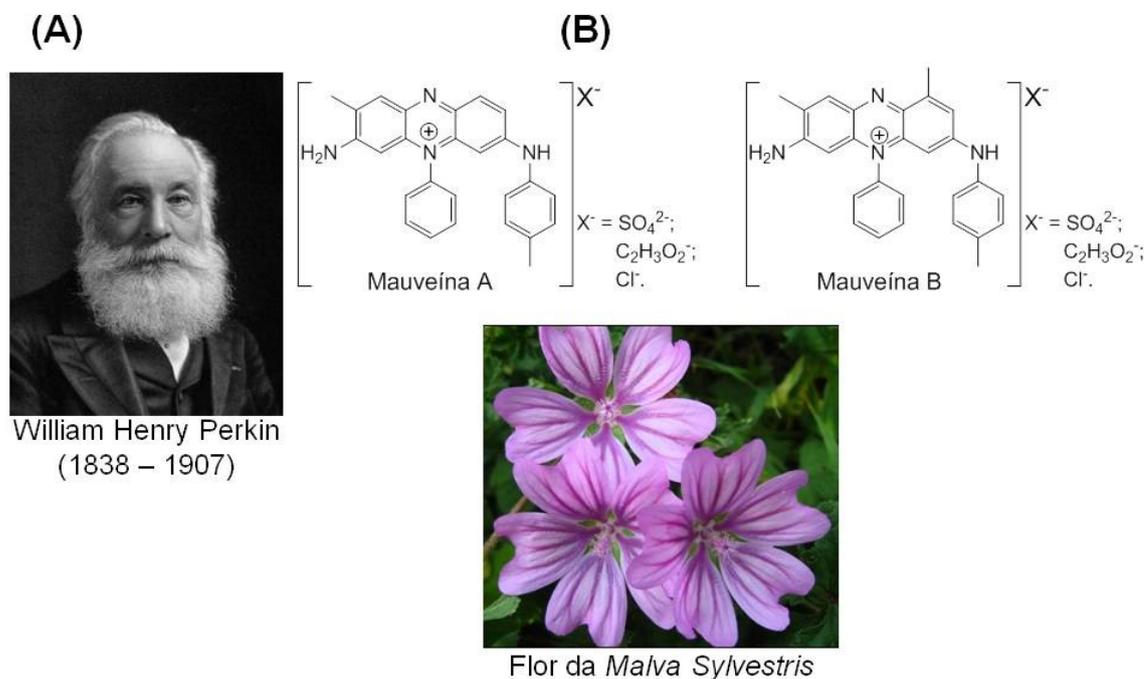
**Figura 4.** Estrutura molecular do ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol).



Mais tarde, em 1856, acidentalmente o químico britânico sir William Henry Perkin (**Figura 5A**) sintetizou um corante que ficou conhecido como mauveína (A título de curiosidade, um dos filhos de Sir William Henry Perkin, William Henry Perkin Jr, ficou bastante conhecido por tentar desvendar a estrutura molecular da brasilina). A mauveína recebeu esse nome, pois em solução e em fase sólida, apresenta uma coloração muito parecida com a da flor de malva (do francês *mauve*) (Holme, 2006). Mais tarde, pesquisadores demonstraram que na verdade Perkin obteve uma mistura de corantes, tendo dois componentes majoritários que ficaram conhecidos como Mauveína A e Mauveína B (Meth-

Cohn e Smith, 1994; Holme, 2006). As estruturas moleculares dos corantes mauveína A e mauveína B estão representadas na **Figura 5B**.

**Figura 5.** (A) Químico inglês William Henry Perkin. (B) Estrutura molecular da mauveína.



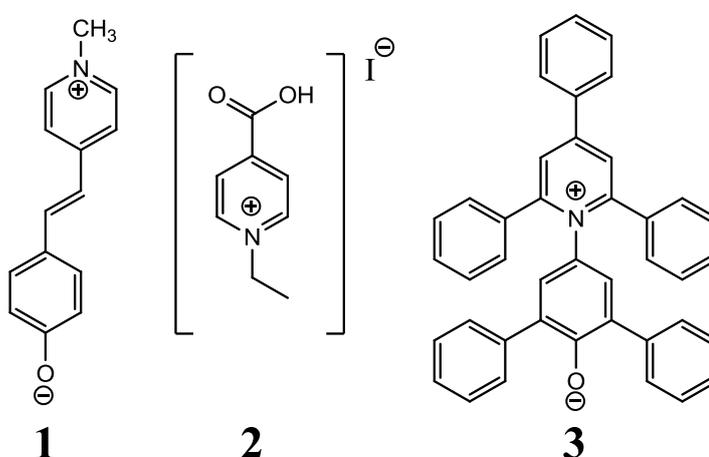
Com o passar dos anos, a química dos corantes se desenvolveu muito, principalmente com o surgimento da tecnologia da fotografia. No âmbito da físico-química orgânica, o primeiro pesquisador que reportou que alguns compostos alteravam sua cor de acordo com o meio que se encontravam foi Arthur Rudolf Hantzsch em 1922 (Hantzsch, 1922). O pesquisador já era conhecido por trabalhos que envolviam halocromismo (alteração da coloração de soluções pela adição de sais), todavia, ele percebeu que certos compostos exibiam cores de soluções diferentes de acordo com a polaridade do meio que ele os colocava. A partir disso, Hantzsch designou que todo processo que envolvesse a alteração de cor de uma solução sem que ligações fossem quebradas ou formadas e sem que houvesse adições de sais deveria ser chamado de *solvatocromismo* (Hantzsch, 1922; Reichardt, 1994).

Um dos primeiros a capitalizar os estudos de Hantzsch para tentar, de fato, aplicar a estudos físico-químicos foi o pesquisador da empresa Kodak, Leslie G. S. Brooker, o qual em 1941 realizou estudos envolvendo corantes bastante conhecidos na época (Brooker e Sprague, 1941). Entretanto, seu trabalho ganhou grande projeção em 1951, quando Brooker sintetizou a molécula que ficou conhecida mundialmente como a merocianina de Brooker (**1**; **Figura 6**) e a utilizou como um indicador de polaridades de diversos solventes (Brooker *et al.*, 1951).

Contudo, o primeiro a criar uma escala de polaridades, baseada no fenômeno do solvatocromismo, foi o químico americano Edward Malcolm Kosower em 1958 (Kosower, 1958). Naquele momento, Kosower afirmava que a ideia de Brooker de utilizar uma merocianina para a criação de uma escala de polaridade não era adequada por dois fatores preponderantes: **1)** moléculas dessa natureza possuem um sistema  $\pi$ -eletrônico muito extenso e isso faria com que elas interagissem por meio de interações específicas com o solvente, principalmente em regiões de baixas polaridades; e **2)** o comprimento de onda de absorção máxima dessas merocianinas altera-se pouco em solventes de diferentes polaridades em comparação com as mudanças espectrais dos iodetos de *N*-alquilpiridínio (Kosower, 1958). Por conta disso, Kosower criou a escala Z de polaridade dos solventes, baseando-se nas respostas espectrais do iodeto de 1-etil-4-(metoxicarbonil)piridínio (**2**; **Figura 6**). A escala foi criada tendo como base o solvatocromismo negativo exibido pelo composto e a polaridade dos solventes foi avaliada quantitativamente através do cálculo das energias de transição da banda solvatocrômica nos diferentes meios, fazendo uso da **Equação 1** (Reichardt, 1965), na qual  $h$  representa a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $N_A$  a constante de Avogadro e  $\lambda_{max}$  o comprimento de onda de absorção máxima.

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

**Figura 6.** Estrutura molecular dos corantes orgânicos clássicos.



Reichardt e colaboradores (Dimroth *et al.*, 1963), partindo do mesmo princípio que Kosower, sintetizaram uma série de corantes betaínicos piridínio-*N*-fenolatos e verificaram que um deles era uma ótima sonda solvatocrômica. Este corante, o 2,6-difenil-4-(2,4,6-

trifenilpiridínio)fenolato (**3**; **Figura 6**), é a base para a construção da tão popular escala de polaridades de Reichardt ou escala de polaridade  $E_T(30)$ . Esta escala foi construída baseando-se no cálculo das energias de transição molar (**Equação 1**) do composto **3** em solventes de polaridades distintas. Fundamentada no solvatocromismo expressivo exibido pelo composto **3**, a escala de polaridade  $E_T(30)$  tornou-se uma ferramenta importantíssima para a definição do tipo de solvatocromismo que os compostos exibem. A escala recebeu este nome, escala  $E_T(30)$ , pois no trabalho original, Reichardt e colaboradores sintetizaram uma série de piridínio-*N*-fenolatos, como explicitado anteriormente, e o corante que mais tarde receberia a alcunha de corante de Reichardt foi o composto de número 30 na sequência montada pelos pesquisadores. Os valores de  $E_T(30)$  foram determinados para mais de 450 solventes e inúmeras misturas binárias (Reichardt, 1994; Machado *et al.*, 2014). Além disso, para evitar o fato de a escala estar em unidades que não condizem com o Sistema Internacional de Unidades, em 1983, Reichardt propôs a escala de polaridade  $E_T(30)$  normalizada, conhecida como *escala*  $E_T^N$  (Reichardt e Harbusch-Görnert, 1983; Machado *et al.*, 2014). Considerando que a água é o solvente mais polar da escala ( $E_T^N = 1,000$ ) e tetrametilsilano (TMS) o mais apolar ( $E_T^N = 0,000$ ), a escala  $E_T^N$  foi desenvolvida utilizando o **Equação 2**.

$$E_T^N = \frac{[E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{TMS})]}{[E_T(\text{água}) - E_T(\text{TMS})]} = \frac{[E_T(\text{solvente}) - 30,7]}{32,4} \quad \text{Equação 2}$$

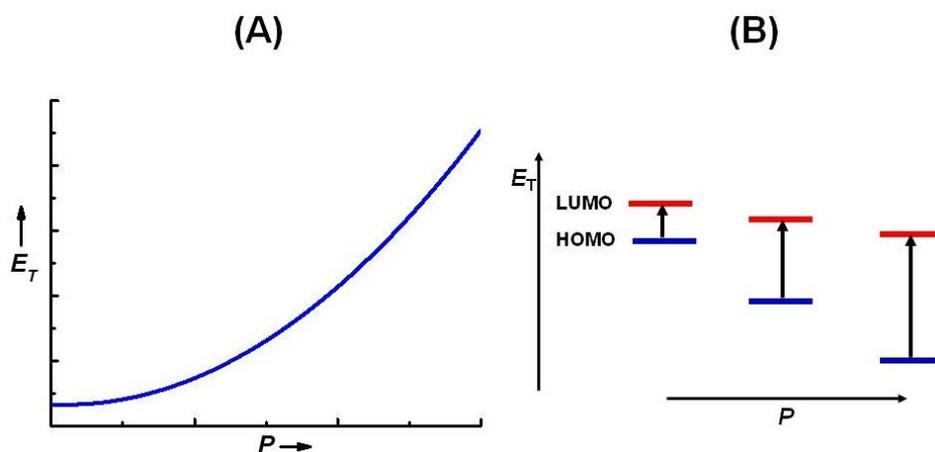
## 1.2 SOLVATOCROMISMO

Atualmente o termo *solvatocromismo* é utilizado para descrever uma alteração acentuada na posição (e eventualmente na intensidade e na forma) da banda de absorção na região do UV-vis, acompanhando uma mudança de polaridade do meio (Buncel e Rajagopal, 1990; Reichardt, 1992; 1994; Nic *et al.*, 2006; Machado *et al.*, 2014). Ele resulta da solvatação diferencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula que absorve luz. Esta solvatação diferencial depende das interações intermoleculares da molécula com o meio em que ela se encontra, sendo que isso tende a alterar a diferença de energia entre o HOMO e LUMO da espécie absorvente (Amos e Burrows, 1973; Botrel *et al.*, 1984; Reichardt, 1994; Rezende *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2014). Três tipos gerais de solvatocromismo são classicamente verificados na literatura, *negativo*, *positivo* e *reverso*.

O solvatocromismo negativo é retratado por um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção (deslocamento para comprimentos de onda menores, ou seja, em direção

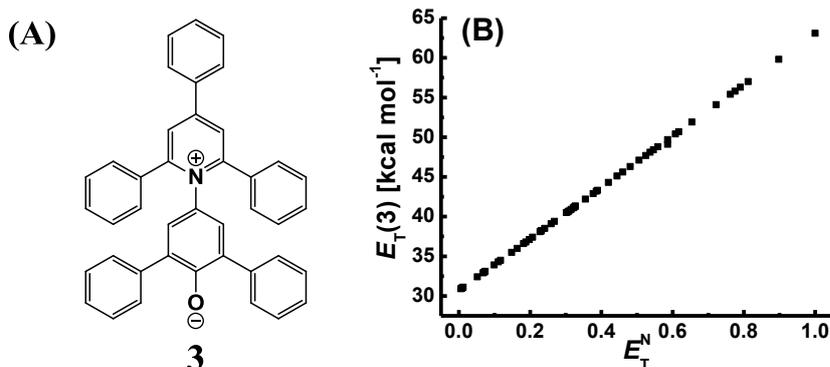
ao azul) à medida que a polaridade do solvente é aumentada (Reichardt, 1994; Machado *et al.*, 2014; Rezende, 2016). Em outras palavras, a energia de transição da banda solvatocrômica sempre aumenta com o aumento da polaridade do meio (Rezende, 2016). Compostos que apresentam esse comportamento, em sua maioria, possuem um caráter zwitteriônico muito acentuado e, conseqüentemente, apresentam a estrutura **Z** como a forma que mais contribui para o híbrido de ressonância no estado fundamental independentemente da polaridade do solvente. De maneira geral, o solvatocromismo negativo pode ser representado como mostrado na **Figura 7**.

**Figura 7.** Representação geral do solvatocromismo negativo.



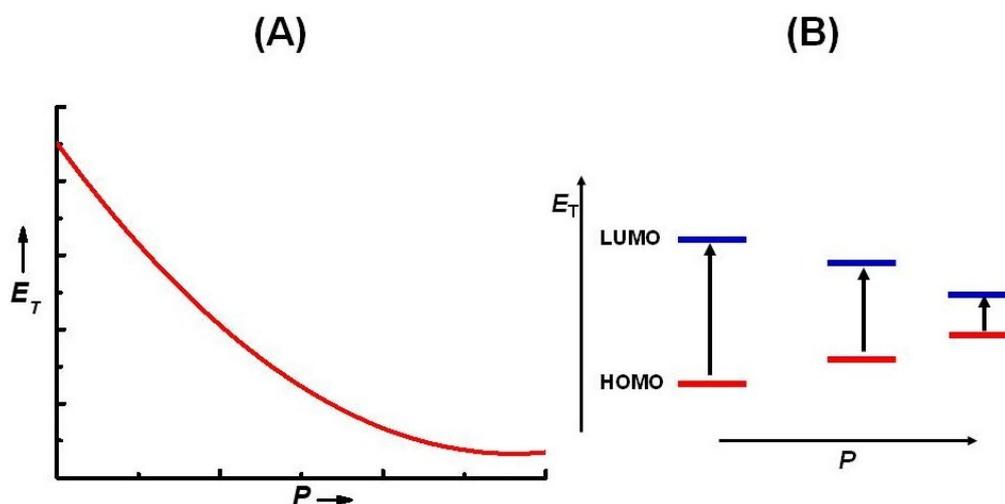
O exemplo mais conhecido de solvatocromismo negativo presente na literatura com toda a certeza é o comportamento apresentado pelo corante de Reichardt (**3**). A estrutura do corante de Reichardt e o típico solvatocromismo negativo estão representados na **Figura 8**.

**Figura 8.** (A) Estrutura molecular do corante de Reichardt (**3**). (B) Valores de  $E_T(3)$  como uma função de  $E_T^N$ .



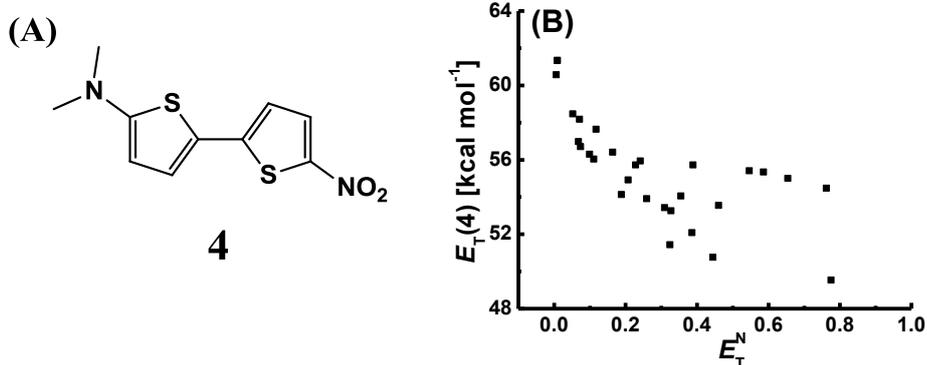
O solvatocromismo positivo é simbolizado por um deslocamento batocrômico da banda de absorção (deslocamento para comprimentos de onda maiores, ou seja, em direção ao vermelho) acompanhando um aumento da polaridade do solvente (Reichardt, 1994; Machado *et al.*, 2014; Rezende, 2016). Assim, a energia de transição da banda solvatocrômica sempre diminui com o aumento da polaridade do meio (Rezende, 2016). Compostos que exibem esse comportamento, em geral, possuem um forte caráter neutro e, como consequência, têm a estrutura N como a forma que contribui majoritariamente para o híbrido de ressonância no estado fundamental independentemente da polaridade do meio. De maneira geral, o solvatocromismo positivo pode ser representado como mostrado na **Figura 9**.

**Figura 9.** Representação geral do solvatocromismo positivo.



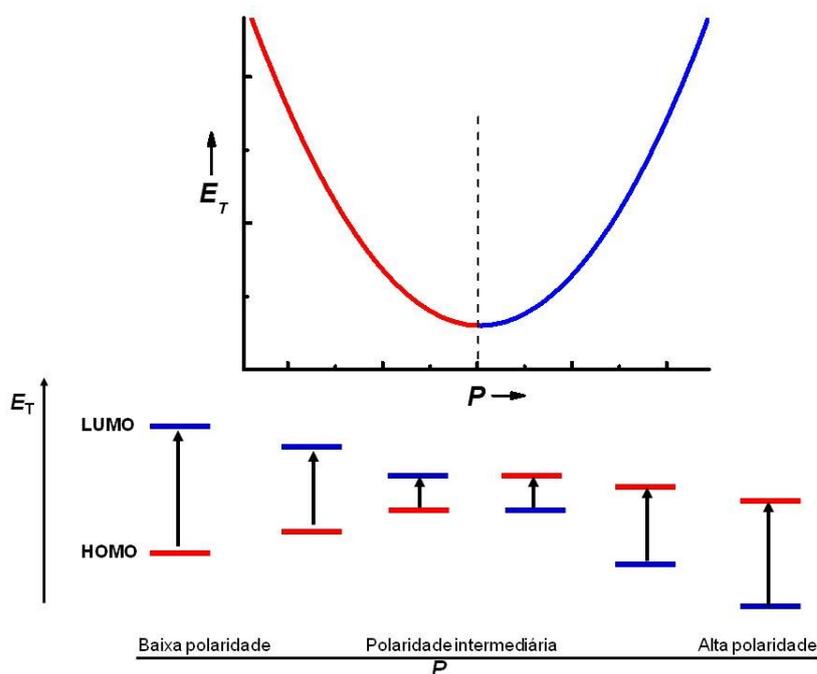
Um clássico exemplo de um corante que apresenta solvatocromismo positivo, descrito na literatura é o composto conhecido como corante de Effenberger (Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995). A estrutura molecular e o comportamento solvatocrômico positivo típico estão representados na **Figura 10**.

**Figura 10.** (A) Estrutura molecular do corante de Effenberger (4). (B) Valores de  $E_T(4)$  como uma função de  $E_T^N$ .



O solvatocromismo reverso acontece quando, primeiramente, observa-se um deslocamento batocrômico, seguido de um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção, acompanhando um aumento da polaridade do meio (Reichardt, 1994; Rezende, 1997; Machado *et al.*, 2014). A mudança de solvatocromismo positivo para negativo (solvatocromismo reverso) vem sendo explicada ao longo dos anos, em termos de mudanças nos pesos das contribuições das estruturas zwitteriônica e neutra para o híbrido de ressonância no estado fundamental, com a mudança de polaridade do solvente. De maneira geral, em solventes apolares os compostos que apresentam esse comportamento devem possuir uma estrutura menos polar como forma que mais contribui para o híbrido de ressonância no estado fundamental e em solventes polares deve possuir uma estrutura mais polar contribuindo majoritariamente para o híbrido de ressonância no estado fundamental, (Amos e Burrows, 1973; Botrel *et al.*, 1984; Jacques, 1986; Reichardt, 1994; Rezende, 1997; Rezende *et al.*, 2011; Machado *et al.*, 2014; De Melo *et al.*, 2015) como mostrado na **Figura 11**.

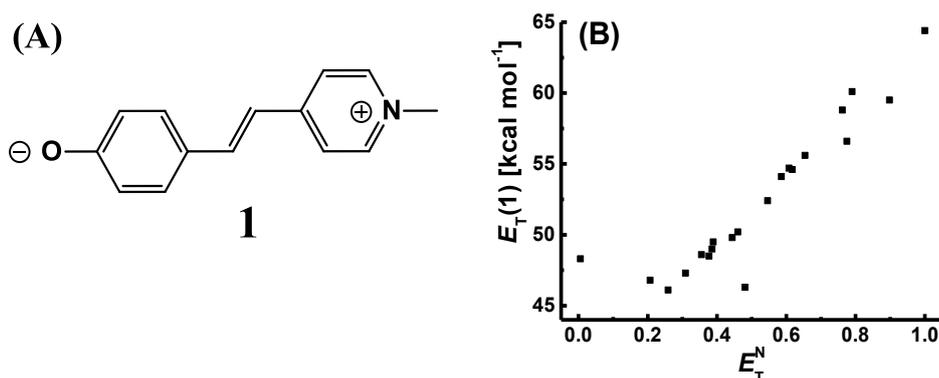
**Figura 11.** Representação geral do solvatocromismo reverso.



O tipo de solvatocromismo demonstrado pela merocianina de Brooker (**1**) por muito tempo foi fonte de longas discussões e sempre gerou muita controvérsia (Brooker *et al.*, 1951; Jacques, 1986; Morley *et al.*, 1998; Cavalli *et al.*, 2006; Murugan *et al.*, 2011; Wada *et al.*, 2014; Manzoni *et al.*, 2016). Inicialmente se pensava que o composto exibia somente solvatocromismo negativo, o que foi posto em discussão pelo trabalho de Jacques em 1986 (Jacques, 1986). Usando uma variedade de solventes que compreendia um alcance maior de

polaridades, Jacques demonstrou que o comportamento do composto **1** sugeria, na verdade, uma reversão, tendo em vista que, ao considerar teóricamente, por extrapolação, solventes de uma faixa de polaridade a qual a Merocianina de Brooker não é solúvel, o gráfico não evidencia um comportamento linear. Com os valores de  $E_T$  da literatura (Brooker *et al.*, 1951; Jacques, 1986; Cavalli *et al.*, 2006) foi possível a construção do gráfico que mostra com clareza que de fato há uma reversão. A estrutura molecular e o comportamento solvatocrômico reverso estão representados na **Figura 12**.

**Figura 12.** (A) Estrutura molecular da merocianina de Brooker (**1**). (B) Valores de  $E_T(1)$  como uma função de  $E_T^N$ .



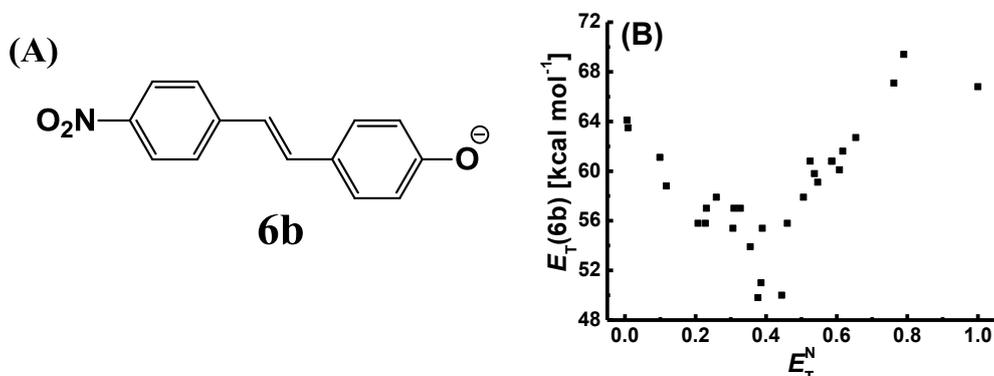
Além da merocianina de Brooker, nos últimos anos vem sendo demonstrado que alguns sistemas híbridos que têm comportamento solvatocrômico similar às cianinas e merocianinas possuem como característica a reversão bem definida do solvatocromismo. Os estudos com esses sistemas híbridos tiveram seu início em 2012 no trabalho de Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012), utilizando a imina **5b**. A **Figura 13** mostra a estrutura molecular do composto **5** e apresenta o comportamento solvatocrômico com uma reversão bem definida.

**Figura 13.** (A) Estrutura molecular do composto **5b**. (B) Valores de  $E_T(5b)$  como uma função de  $E_T^N$ .



Em 2015, Stock e colaboradores mostraram que compostos análogos, mas com ponte conjugada do tipo CH=CH, também demonstram um comportamento solvatocrômico com uma reversão clara. A **Figura 14** mostra o composto **6b**, o qual apresenta com clareza o comportamento solvatocrômico reverso.

**Figura 14.** (A) Estrutura molecular do composto **6b**. (B) Valores de  $E_T(6b)$  como uma função de  $E_T^N$ .



### 1.3 BUSCA DE EXPLICAÇÕES PARA O FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO

Para que um composto orgânico absorva radiação eletromagnética da região visível do espectro, é necessário que este possua elétrons  $\pi$  (Clayden *et al.*, 2012; Bruice, 2013). Assim, para estudos de solvatocromismo faz-se necessário a utilização de moléculas que apresentem um sistema conjugado relativamente extenso (Buncel e Rajagopal, 1990; Reichardt, 1994; Machado *et al.*, 2014; De Melo *et al.*, 2015).

De acordo com a hipótese moderna dos compostos que absorvem luz proposta por Dähne (Dähne, 1965; Dähne e Leupold, 1966; Dähne, 1978), todos os compostos orgânicos que apresentam conjugação podem ser avaliados considerando que são intermediários de três estados ideais: estado aromático, estado poliênico e estado polimetínico, na chamada *teoria da tríade* representada esquematicamente na **Figura 15** (Dähne, 1978; Bach e Dähne, 1991).

Os compostos que apresentam interesse particular são os intermediários que possuem comportamento tanto do estado polimetínico quanto do estado poliênico, que são os chamados corantes *meropolimetínicos* (Dähne, 1965; Fabian e Hartmann, 1980b; Reichardt, 2006).

Figura 15. Representação da teoria da tríade proposta por Dähne (Dähne e Leupold, 1966; Dähne, 1978).

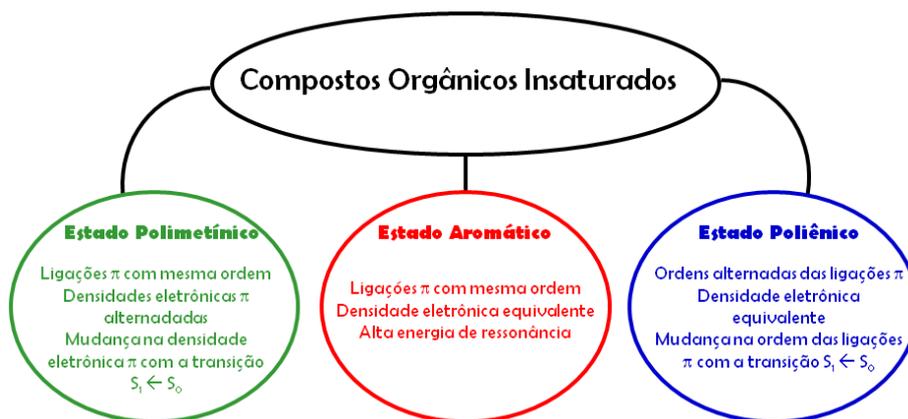


Figura adaptada de Dähne, 1978.

Segundo definido por König em 1926 (König, 1926; Fabian e Hartmann, 1980a), polimetinos são compostos que apresentam cadeias insaturadas de hidrocarbonetos com número ímpar de grupos metino, também conhecidos como metilidino,  $-\text{CH}=\text{}$ , que possuem em suas extremidades elementos dos grupos 14, 15 e/ou 16 da tabela periódica e que dispõem de um elétron  $\pi$  a menos ou um elétron  $\pi$  a mais do que o número de átomos presentes na cadeia (Dähne e Leupold, 1966; Fabian e Hartmann, 1980a). Outra definição de sistemas  $\pi$  polimetínicos foi cunhada por Reichardt em 1995 (Reichardt, 1995) como sendo “sistemas conjugados planos de cadeias abertas (ou eventualmente anéis) de átomos de carbono  $sp^2$ -hibridizados com energia de deslocalização média e polarizabilidade alta, contendo ordens de ligação iguais e densidades eletrônicas diferentes ao longo da cadeia”.

Já os polienos, como definido por Dähne, são compostos que ostentam cadeias hidrocarbônicas lineares insaturadas com número par de grupos metino, contendo ligações duplas e simples alternadas e possuindo grupos alifáticos e/ou aromáticos nas extremidades da cadeia (Dähne, 1978). Assim como para polimetinos, Reichardt em 1995 (Reichardt, 1995) definiu polienos como “sistemas conjugados planos de cadeias abertas (ou anéis) de átomos de carbono  $sp^2$ -hibridizados com energia de deslocalização baixa e polarizabilidade média, contendo ordens de ligação diferentes e densidades eletrônicas praticamente iguais ao longo da cadeia”.

O comportamento, considerado próximo do ideal para ambos os estados, é encontrado nas merocianinas, mais especificamente nas merocianinas assimétricas (Fabian e Hartmann, 1980b; Dähne e Moldenhauer, 2007). Estas são descritas como sendo polimetinos acoplados (moléculas com mais de uma unidade polimetínica) tendo um (ou mais) grupo(s) doador(es) e um (ou mais) grupo(s) aceitador(es) de elétrons nas extremidades da cadeia,

capazes de transferir carga intramolecularmente por meio de um sistema conjugado (Nolte e Dähne, 1977; Kulinich e Aleksandr, 2009). Casualmente os termos *corantes cianínicos*, *corantes merocianínicos*, *corantes polimetínicos* e *meropolimetinos* são usados como sinônimos (Bach e Dähne, 1991; Reichardt, 1995).

Vale ressaltar que há certa confusão em relação ao termo *transferência de carga*. Apesar de ser exaustivamente usado para expressar um desvio na simetria da carga causado pela diferença de eletronegatividade de grupos doadores e aceptores de elétrons presentes em uma molécula (como empregado anteriormente), o termo deveria ser utilizado somente quando se referisse a uma transição eletrônica de um estado para outro de maior energia. Portanto, para evitar possíveis confusões, convencionou-se que quando se referir a uma transição entre estados deve-se falar em uma *transição por transferência de carga* (Jordanov *et al.*, 1989).

O comportamento considerado próximo do ideal pode ser observado no **Esquema 1**.

**Esquema 1.** Estruturas gerais que representam o comportamento próximo do ideal para um sistema meropolimetínico.

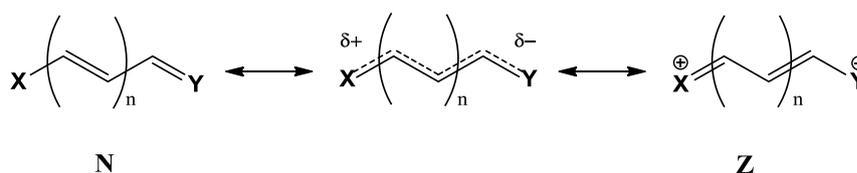


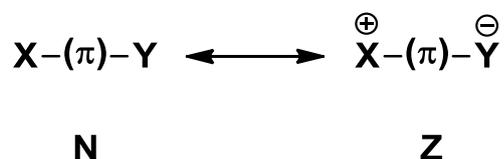
Figura adaptada de Dähne *et al.*, 2007.

É sabido que os meropolimetinos, quando excitados, apresentam variações nos comprimentos das ligações que podem ser negligenciadas, porém, há uma completa reversão da distribuição eletrônica na transição  $S_1 \leftarrow S_0$ . Como consequência, após a excitação é verificada uma grande diferença de dipolo magnético entre o estado fundamental ( $S_0$ ) e o estado excitado ( $S_1$ ) (Dähne, 1978). As moléculas que apresentam essa característica, em sua maioria, exibem comportamento solvatocrômico (Reichardt e Welton, 2010).

Os compostos que apresentam solvatocromismo, de maneira geral, são meropolimetinos que podem ser descritos contendo duas porções “X” e “Y” ligadas por uma cadeia insaturada  $\pi$  (**Esquema 2**), assim como descrito previamente (Stock *et al.*, 2016). As porções representadas pelas letras “X” e “Y” podem atuar tanto como aceptoras quanto como doadoras de densidade eletrônica e essa variação é dependente da polaridade do solvente (Rezende, 2016; Stock *et al.*, 2016). As estruturas moleculares destes compostos

podem ser denotadas por dois contribuintes de ressonância majoritários, referidos como sendo neutro (**N**) e zwitteriônico (**Z**), como explicitado no **Esquema 2** (Rezende, 2016).

**Esquema 2.** Estruturas de ressonância majoritárias, neutra (**N**) e zwitteriônica (**Z**).



Muitos dos compostos presentes na literatura não são representados por essas estruturas, ou seja, eles não são nem neutros e nem zwitteriônicos, mas somente contêm porções com densidades de carga positiva ou negativa. Entretanto, há uma clara distinção entre as eletroafinidades de ambas as porções e, como consequência, verifica-se claramente uma estrutura menos polar (que pode ser representada por **N**) e outra mais polar (que pode ser representada por **Z**) (Jordanov *et al.*, 1989; Rezende, 2016).

O solvatocromismo é resultado de uma transferência eletrônica interna de uma porção da molécula para outra. As eletroafinidades dos grupos “X” e “Y” determinam o fluxo dos elétrons, o qual, por sua vez, é dependente do solvente. Ao alterar a polaridade do meio, alteram-se as eletroafinidades relativas de ambos os fragmentos “X” e “Y”. Em certas polaridades, os valores de eletroafinidades tornam-se iguais e se a polaridade é variada ainda mais na mesma direção, os valores se invertem e, conseqüentemente, o fluxo de elétrons se inverte (Rezende, 2016).

Uma questão sobre a qual a comunidade científica tem se debruçado nas últimas décadas é a busca de explicações envolve o comportamento do solvatocromismo reverso apresentado por muitos corantes solvatocrômicos. Conforme foi comentado anteriormente, a reversão no solvatocromismo é comumente explanada em termos de mudanças nas contribuições das estruturas neutra e dipolar para os estados fundamental e excitado, ao se alterar a polaridade do meio. A teoria que explica o solvatocromismo reverso, segundo Nolte e Dähne, foi desenvolvida por Ismaïlsky em sua tese de doutorado em 1913 e mais tarde, em 1926, foi adaptada por König (König, 1926; Nolte e Dähne, 1977; Reichardt, 1995).

Todavia, na comunidade científica, ainda não há consenso nem um total esclarecimento do que de fato acontece. Porém, se o solvatocromismo é um fenômeno físico-químico, deveria ser uma característica inerente de cada molécula e, assim, seria possível prever teoricamente qual comportamento seria exibido de acordo com as características dos

grupos doadores e aceitadores de elétrons e consonante com a força de interação envolvendo esses grupos (Domínguez e Rezende, 2010).

A clássica explicação de que o solvatocromismo reverso é fruto de uma solvatação diferencial entre os estados fundamental e excitado e que ocorrem mudanças estruturais, de **N** para **Z** e vice-versa, dependendo da polaridade do meio, foi desenvolvida baseando-se em avaliações de dados experimentais. Porém, a maior limitação desta teoria reside no fato de que diferentes interações entre o meio e a sonda levam a mudanças nos pesos das contribuições das formas para o híbrido de ressonância, não só em compostos que exibem o comportamento reverso, mas em todos que exibem qualquer tipo de solvatocromismo (Würthner *et al.*, 2008; Domínguez e Rezende, 2010). Pesquisas recentes mostraram que de fato, os estados fundamental e excitado de uma sonda apresentam contribuições diferentes das estruturas **N** e **Z**, baseando-se na avaliação de seus momentos de dipolo magnético em solventes com polaridades distintas (Jordanov *et al.*, 1989; Würthner *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2014). Contudo, esta diferença está presente tanto em uma sonda que exibe solvatocromismo negativo, quanto em uma que apresenta solvatocromismo reverso e ainda em uma que retrata o comportamento solvatocrômico positivo (Würthner *et al.*, 2008; Machado *et al.*, 2014; Lanke e Sekar, 2016). Portanto, em um primeiro momento, apesar de explicar alguns casos, a teoria não deveria ser aplicada a todos. Assim, o questionamento levantado na comunidade científica foi: Por que dois corantes que apresentam estruturas similares podem um exibir solvatocromismo reverso e o outro não? (Domínguez e Rezende, 2010; Rezende, 2016).

#### 1.4 TEORIAS USADAS PARA EXPLICAR O FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO

Tendo o questionamento feito ao final da última seção em mente, algumas teorias têm sido formuladas na tentativa de explicar o fenômeno de maneira geral, ou seja, avaliando as características dos três tipos de solvatocromismo. Dentre as teorias, destacam-se **(a)** a *teoria do limite-cianínico*, proposta por Dähne em 1970 (Dähne e Radeaglia, 1971); **(b)** a *teoria criticamente heterossimétrica* desenvolvida por Michl e colaboradores em 1987 (Bonačić-Koutecký *et al.*, 1987) e aplicada para compostos solvatocrômicos por Rettig e colaboradores em 2012 (Rettig *et al.*, 2012); e **(c)** a *teoria do solvatocromismo reverso geral*, proposta por Rezende e Domínguez no ano de 2010, a qual foi mais bem desenvolvida e aplicada em 2016 (Domínguez e Rezende, 2010; Rezende, 2016).

### 1.4.1 Teoria do limite cianínico

Uma banda de absorção de um corante solvatocrômico é originada através de uma transição eletrônica do tipo  $S_1 \leftarrow S_0$  do orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO)  $\Psi(S_0)$  para o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO)  $\Psi(S_1)$  (Rezende, 2016). Baseando-se na Teoria da Ligação de Valência, esses orbitais moleculares podem ser descritos como combinações lineares das fórmulas zwitteriônica ( $\Psi_Z$ ) e neutra ( $\Psi_N$ ), estruturas **Z** e **N** respectivamente (**Esquema 2**), como demonstrado nas **Equações 3 e 4** (Letrun *et al.*, 2013; Rezende, 2016).

$$\Psi_{DA}(S_0) = c \Psi_Z + (1 - c^2)^{1/2} \Psi_N \quad \text{Equação 3}$$

Para  $\Psi_{DA}(S_1)$ , as contribuições de  $\Psi_Z$  e  $\Psi_N$  são invertidas, como mostra a **Equação 4**.

$$\Psi_{DA}(S_1) = (1 - c^2)^{1/2} \Psi_Z + c \Psi_N \quad \text{Equação 4}$$

O coeficiente  $c$  é a contribuição relativa das estruturas **Z** e **N** para o estado eletrônico fundamental. Um corante merocianínico com um estado fundamental menos dipolar do que o estado excitado correspondente deve apresentar  $c^2$  com valores  $0 < c^2 < 0,5$ . Já compostos com estado fundamental mais dipolar do que o seu estado excitado correspondente são caracterizados por terem um  $c^2$  com valores compreendidos entre 0,5 e 1 (Rettig *et al.*, 2012; Letrun *et al.*, 2013; Rezende, 2016).

Corantes cianínicos com  $c^2 < 0,5$  são ditos do tipo **Classe I** e apresentam uma diminuição da energia de transição com o aumento da polaridade do solvente, característico de solvatocromismo positivo. Quer dizer, compostos de **Classe I** são os que possuem uma maior contribuição da estrutura **N** para o estado fundamental ( $S_0$ ), enquanto que a estrutura **Z** contribui mais para o estado excitado ( $S_1$ ) (Letrun *et al.*, 2013). Estes compostos, em geral, possuem como característica marcante a chamada *transferência de carga intramolecular de estrutura torcida* (do inglês: *twisted internal charge-transfer*) (Rettig *et al.*, 2012; Letrun *et al.*, 2013).

Corantes cianínicos com  $c^2 > 0,5$  são os do tipo **Classe II** e mostram um aumento da energia de transição com o aumento da polaridade do solvente, característico de solvatocromismo negativo (Letrun *et al.*, 2013; Rezende, 2016). Ou seja, compostos de **Classe II** são os que apresentam maior contribuição da estrutura **Z** para o estado fundamental

( $S_0$ ), ao passo que a estrutura **N** contribui mais para o estado excitado ( $S_1$ ) (Rettig *et al.*, 2012; Letrun *et al.*, 2013). Os piridínio-*N*-fenolatos, em sua maioria, estão compreendidos na **Classe II**.

A **Figura 16** mostra um gráfico de energia de transição como uma função de força de interação doador-aceitador de corantes ( $S_{DA}$ ), com a polaridade do estado fundamental dos compostos sendo aumentada da esquerda para a direita, resultando em uma curva parabólica que tem seu mínimo em  $c^2 = 0,5$ , representando o limite cianínico (Letrun *et al.*, 2013).

**Figura 16.** Esquema geral para o modelo limite cianínico.

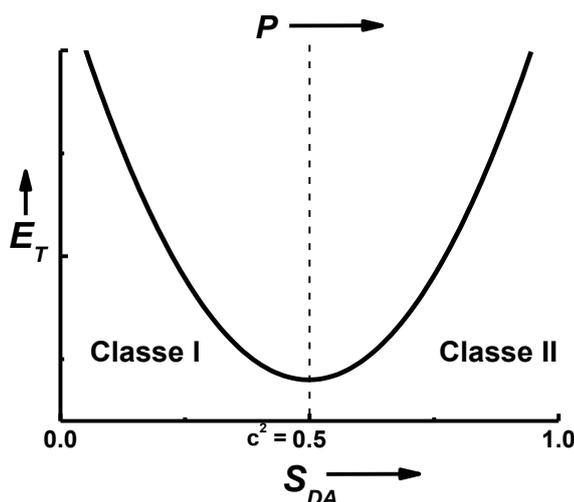


Figura adaptada de Rezende, J. Phys. Org. Chem., 2016.

Espera-se que compostos que apresentem  $c^2$  ligeiramente menor do que 0,5 em solventes de baixa polaridade exibam solvatocromismo reverso (Würthner *et al.*, 2008).

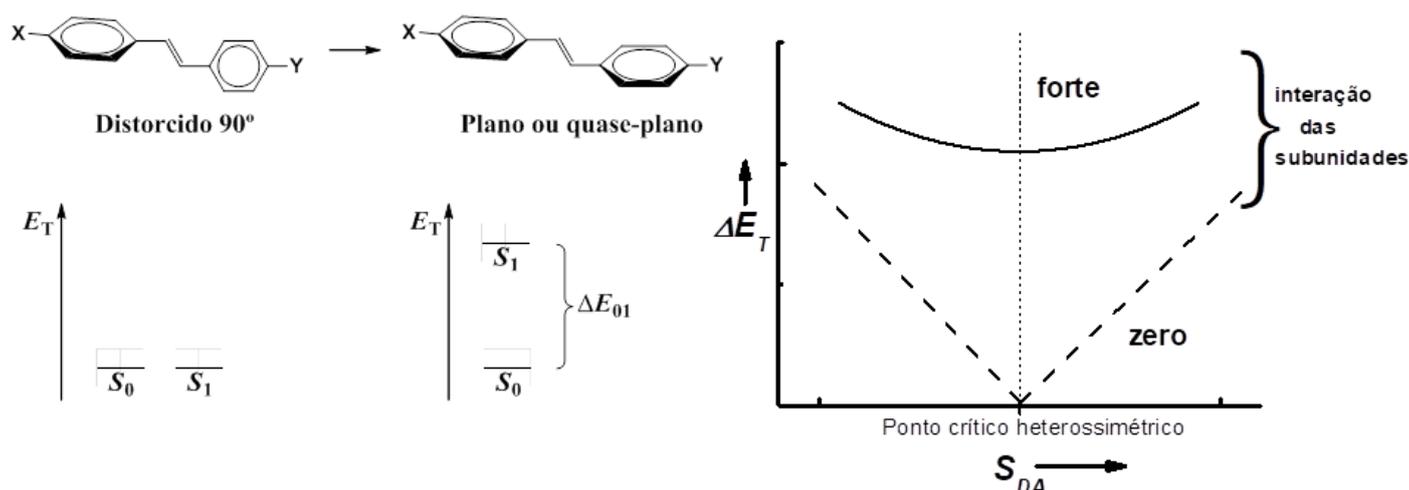
#### 1.4.2 Teoria criticamente heterossimétrica

Rettig e colaboradores (Kharlanov e Rettig, 2009) realizaram estudos utilizando o composto **3** e derivados e consideraram uma transição eletrônica do tipo  $S_1 \leftarrow S_0$  levando em consideração a força de interação doador-aceitador. Utilizando ferramentas da química teórica, como cálculos *ab initio*, pode se chegar a uma situação em que a energia de transição é zero e isto acontece quando o sistema é distorcido para  $90^\circ$ . Esta é uma estratégia que foi desenvolvida por Michl e colaboradores (Bonačić-Koutecký *et al.*, 1987) e é chamada de “Criticamente Heterossimétrica”, a qual é um modelo de estudos equivalente ao “Modelo Limite-Cianínico”. Os estudos se tornam equivalentes quando, em sistemas planos ou quase

planos, há uma ponte ligando as duas subunidades às quais estão conectados os grupos doadores e aceptores de elétrons.

Especificamente para o Modelo Criticamente Heterossimétrico, pensa-se que a interação entre os grupos auxóchromos em um sistema conjugado cria um *gap* de energia entre os estados  $S_0$  e  $S_1$ . Entretanto, para uma determinada força de interação doador-aceitador ( $S_{DA}$ ) esse *gap* torna-se mínimo e este corresponde ao *ponto criticamente heterossimétrico*, como mostra o **Esquema 3**.

**Esquema 3.** Representação esquemática do modelo criticamente heterossimétrico.



Esquema adaptado de Rettig, W. *et al.*, 2012.

Com o intuito de estabelecer uma dependência entre a energia de transição  $\Delta E_{01}$  e a força de interação doador-aceitador ( $S_{DA}$ ), foi definido que esta relação pode ser assumida como sendo a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO considerando-se totalmente separadas as porções doadora e aceitadora de um composto merocianínico. Tendo em vista que a primeira transição eletrônica é fruto de uma transferência de elétrons do doador “X” para o aceitador “Y”, é razoável considerar que a forma e o deslocamento vertical da curva no **Esquema 3** é determinado por esta transferência eletrônica. Contudo, se “X” e “Y” não estão conjugados, a energia de transição  $\Delta E_{01}$  é dada, fundamentalmente, por  $S_{DA}$ . Assim, no gráfico são observadas duas linhas retas com 45° e -45° de inclinação, consonante com os valores  $S_{DA}$  e  $-S_{DA}$ , respectivamente, e que se encontram no “ponto criticamente heterossimétrico”. Interações envolvendo as porções levam a uma diferença de energia entre os orbitais que antes eram degenerados e, conseqüentemente, resultam em um aumento da energia de transição. Quanto mais forte é esta conjugação, maior é o acréscimo na  $\Delta E_{01}$ , para um sistema

que antes estava distorcido em 90°, como mostra o **Esquema 3**. No gráfico do **Esquema 3**, as retas respondem às interações tornando-se suavemente curvadas.

Com base na Teoria de Ligação de Valência e levando-se em consideração duas estruturas majoritárias de ressonância, pode-se separar as merocianinas em duas classes distintas: **Classe I** e **Classe II**, como demonstrado anteriormente.

A **Figura 17** mostra dois compostos que são representativos para as **Classes I e II**. Ela pode ser explicada utilizando como principal ferramenta o Modelo Birradicaloide proposto por Michl e colaboradores (Bonačić-Koutecký *et al.*, 1987). Consideram-se as porções doadora e aceitadora estando totalmente isoladas uma da outra, desconsiderando a ponte  $\pi$  que as conecta, ou torcendo o sistema até 90°. Com isso, têm-se duas situações limitantes de ressonância: uma de camada fechada com elétrons pareados, chamada de “hole-pair (hp)” e outra estrutura que seria birradicalar, chamada de dot-dot (dd), a qual, para os compostos de **Classe II** é neutra (N) e para os compostos de **Classe I**, zwitteriônica (Z). Partindo do pressuposto que as porções “X” e “Y” estão separadas, é possível introduzir interação envolvendo as partes através de uma ponte conjugada, ou rotacionando o sistema gradualmente até a planaridade. Ao considerar somente duas estruturas de ressonância majoritárias (formas *hp* e *dd*) chega-se a uma situação em que ambos os estados fundamental ( $S_0$ ) e excitado ( $S_1$ ) possuem uma mistura dos caracteres *hp* e *dd*. O que faz com que o estado fundamental e o estado excitado tenham maior natureza de uma ou de outra forma é determinado pela diferença de eletronegatividade entre “X” e “Y” (ou seja, determinado por  $S_{DA}$ ) e pela repulsão intereletrônica, sendo que isso poderia explicar o que acontece no solvatocromismo reverso.

**Figura 17.** Representação das estruturas neutra (N) e zwitteriônica (Z) para os compostos das **Classes I e II**, bem representação baseada no modelo birradicaloide.

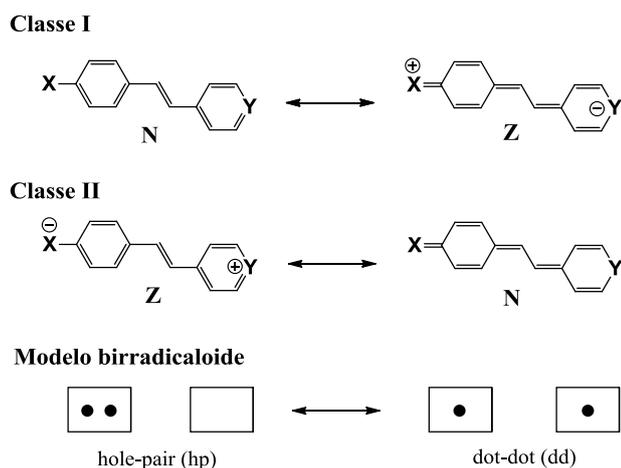


Figura adaptada de Rettig, W. *et al.*, 2012.

A força de interação doador-aceitador,  $S_{DA}$ , é considerada apenas para as formas **N** e **Z** das **Classes I** e **II**, respectivamente. Portanto, elas exibem relações opostas entre  $S_{DA}$  e o momento de dipolo dos estados fundamental e excitado. Para os compostos de **Classe I**, se a  $S_{DA}$  é pequena, o estado fundamental é menos polar do que o estado excitado, ou seja, a forma **N** contribui mais para o estado  $S_0$ . Todavia, para  $S_{DA}$  muito grande, o estado mais polar, com a forma **Z** contribuindo mais, pode se tornar o estado fundamental. Por outro lado, para compostos de **Classe II** com  $S_{DA}$  pequeno, o estado fundamental é mais polar e com porções carregadas. Para valores de  $S_{DA}$  suficientemente grandes, o limite cianínico é atingido e, como consequência, os momentos de dipolo para os estados  $S_0$  e  $S_1$  são iguais. Se  $S_{DA}$  é aumentada ainda mais, a situação se inverte e o estado excitado passa a ter um momento de dipolo maior do que o estado fundamental, o que explicaria o solvatocromismo reverso.

### 1.4.3 Teoria do solvatocromismo reverso geral

A teoria do solvatocromismo reverso geral foi proposta em 2010, por Rezende e Domínguez (Domínguez e Rezende, 2010). O modelo foi construído baseando-se em dados experimentais, que foram compilados e estudados naquele trabalho. Porém, a teoria tomou corpo em um artigo publicado recentemente por Rezende (Rezende, 2016).

De acordo com o modelo proposto, todo tipo de solvatocromismo ao ser expresso na forma de gráficos de energias de transição de um corante como uma função da polaridade do solvente, deveria mostrar um mínimo, o qual pode ocorrer dentro do alcance experimental disponível de polaridades de solventes, caracterizando uma reversão *real*, ou pode ocorrer fora deste alcance levando a uma reversão *imaginária*.

A **Figura 18** descreve o comportamento dessa reversão generalizada para vários corantes solvatocrômicos. A polaridade ( $P$ ) está representada no eixo das abscissas em valores arbitrários; do mesmo modo, no eixo das ordenadas estão representados os valores de energia de transição ( $E_T$ ). As polaridades disponíveis experimentalmente variam de  $P = 0$  (para solventes extremamente apolares) a  $P = 1$  (para solventes extremamente polares). A curva “A” demonstra uma reversão real, as curvas “B”, “C” e “D” evidenciam reversões *imaginárias* ou *virtuais*. As curvas “B” e “C” exibem reversão nas faixas fora do alcance de polaridades experimentais, fazendo com que dentro deste alcance seja verificado apenas o comportamento positivo (curva B) ou negativo (curva C). Já na curva D verifica-se que dentro da faixa experimental não ocorre um comportamento totalmente linear (como nos casos

anteriores) pelo fato de a reversão ocorrer muito próximo das polaridades experimentais. Como a curva denota uma característica limítrofe este comportamento foi denominado como comportamento *borderline* ou de fronteira.

**Figura 18.** Representação do modelo de reversão generalizada. As curvas representam (A) uma reversão real, (B) solvatocromismo positivo com a reversão ocorrendo fora da faixa de polaridade obtidas experimentalmente, (C) solvatocromismo negativo com a reversão ocorrendo fora da faixa de polaridade obtidas experimentalmente e (D) solvatocromismo negativo de fronteira com a reversão acontecendo fora, mas próxima à faixa de polaridades obtidas experimentalmente.

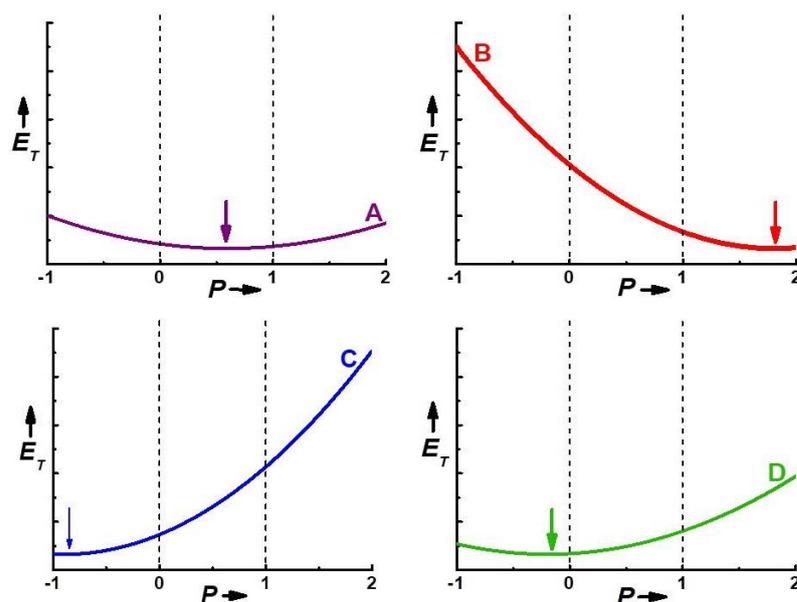


Figura adaptada de Rezende, J. Phys. Org. Chem., 2016.

A **Figura 19** é uma extensão da **Figura 16** (que trata do limite cianínico) e mostra como perturbações na estrutura e/ou na polaridade do meio afetam ambas as **Classes I e II**. No caso de compostos de **Classe I**, aumentando a dipolaridade (do estado fundamental) e **Classe II**, diminuindo a dipolaridade, levará a um deslocamento da sua energia de transição para o mínimo ( $c^2 = 0,5$ ). Esse aumento ou diminuição da dipolaridade do estado fundamental pode ser feito através de mudanças em uma determinada estrutura conjugada, por meio da alteração de grupos doadores e aceitadores de densidade eletrônica, por exemplo.

**Figura 19.** Esquema geral para o modelo limite-cianínico; alterações na estrutura do composto e/ou na polaridade do meio afetam a polaridade do estado fundamental dos compostos.

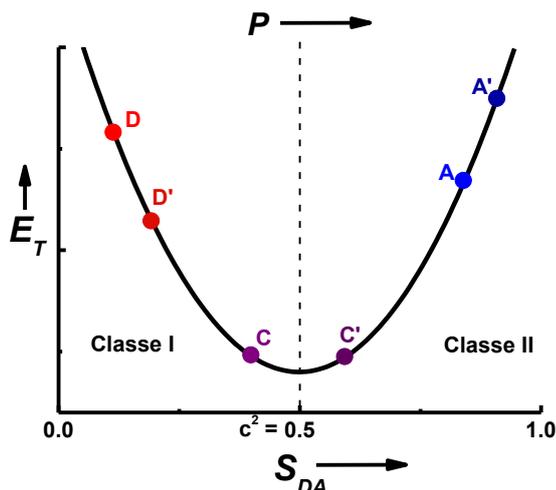


Figura adaptada de Rezende, J. Phys. Org. Chem., 2016.

Então, de acordo com a racionalização efetuada, fica claro que a explicação clássica para o solvatocromismo reverso é válida e deve ocorrer para todos os compostos que exibam comportamento solvatocrômico. Porém, há moléculas que possuem um caráter neutro ou zwitteriônico muito acentuado e que dentro das polaridades que estão disponíveis experimentalmente não é possível observar-se uma alteração na contribuição majoritária das estruturas **N** e **Z** para o estado fundamental. Naquelas situações, portanto, dentro daquela faixa não é observado a reversão do solvatocromismo. Contudo, tendo uma estrutura molecular base e fazendo pequenas alterações estruturais de modo que a conjugação e força de interação entre o grupo doador e o grupo aceitador sejam levemente modificadas, seria possível em princípio alterar o tipo do solvatocromismo de negativo para reverso, reverso para positivo e assim por diante.

## 1.5 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN

As escalas de polaridade como a de Reichardt ou de Kosower consideram apenas um parâmetro para medir a polaridade do meio, o qual engloba todas as possíveis interações soluto-solvente, sejam elas específicas e/ou não específicas. Por essa razão e com o intuito de descrever com maior precisão o comportamento espectroscópico de diferentes solutos em solução, foram desenvolvidas equações multiparamétricas com o propósito de avaliar quais

parâmetros do solvente interferem diretamente na solvatação do soluto em questão. De maneira geral, estas equações multiparamétricas são representadas pela **Equação 5**,

$$XYZ = XYZ_0 + a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C + \dots \quad \text{Equação 5}$$

na qual  $XYZ$ ,  $a$ ,  $b$  e  $c$  são propriedades que dependem do solvente.  $XYZ$  pode ser energia de transição molar, constante de velocidade de uma reação ou ainda o deslocamento químico de um sinal em ressonância magnética nuclear e  $XYZ_0$  é uma dessas propriedades em um solvente inerte (Marcus, 1993).

Um conjunto de parâmetros foi obtido através de estudos espectrométricos de interações intermoleculares, realizados por Kamlet, Abboud, Abraham e Taft entre as décadas de 1970 e 1980 (Kamlet *et al.*, 1983). Esses parâmetros de polaridade estudados foram: (a) polaridade/polarizabilidade ( $\pi^*$ ), que descreve a capacidade do solvente de estabilizar um dipolo ou uma carga e distorcer a nuvem eletrônica do soluto; (b) basicidade ( $\beta$ ), que está relacionada com a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio; e (c) acidez ( $\alpha$ ), que descreve a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993; Jouyban *et al.*, 2011). Usando como base a **Equação 5**, os pesquisadores obtiveram a **Equação 6**,

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

em que  $E_T(\text{corante})_0$  representa o valor de  $E_T(\text{corante})$  em um solvente inerte,  $a$ ,  $b$  e  $s$  são coeficientes característicos do processo e indicativos da sensibilidade do sistema frente às propriedades do solvente e  $\delta$  é um fator de correção do solvente (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993).

Outra estratégia que tem sido extensivamente utilizada foi desenvolvida por Catalán (Catalán, 2009). As contribuições das interações específicas e não específicas são quantitativamente representadas por meio da **Equação 7**.

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a \cdot SA + b \cdot SB + c \cdot SP + d \cdot SdP \quad \text{Equação 7}$$

Os parâmetros de Catalán consistem em acidez ( $SA$ ), basicidade ( $SB$ ), polarizabilidade ( $SP$ ) e dipolaridade ( $SdP$ ), assim como a estratégia de KAT (Catalán, 2009). A acidez ( $SA$ ) denota a capacidade do solvente em doar ligação de hidrogênio, já a basicidade

(SB) traduz a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio. A polarizabilidade (SP) descreve a capacidade do solvente em distorcer a nuvem eletrônica de uma espécie química e a dipolaridade (SdP) está relacionada ao grau de polarização da própria molécula de solvente. Diferentemente da equação de KAT, a equação de Catalán trata os fenômenos de polarizabilidade e dipolaridade de maneira distinta, considerando dois parâmetros independentes entre si. Isso faz com que o processo de solvatação seja mais bem explicado quando se lança mão da equação de Catalán.

Ambas as estratégias foram concebidas e desenvolvidas de maneira semelhante, com a utilização de sondas cuidadosamente escolhidas para interações específicas com o solvente e os dados espectrofotométricos foram registrados e utilizados para a definição das escalas multiparamétricas.

## 1.6 SOLVATAÇÃO E MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

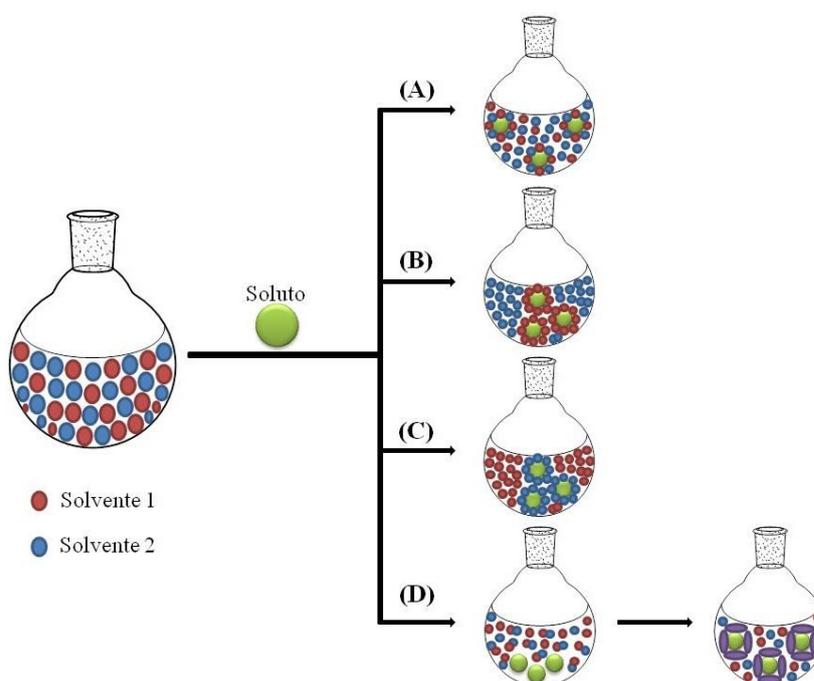
O termo solvatação diz respeito ao processo no qual moléculas do solvente envolvem o microambiente do soluto. O processo de solvatação é descrito pelo grau da interação entre soluto e solvente e é representado matematicamente pela energia livre de solvatação ( $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ ). O  $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$  é representado pela diferença entre a energia livre da solução ( $\Delta G^{\circ}_{\text{sol}}$ ) e a energia da rede cristalina ( $\Delta G^{\circ}_{\text{crist}}$ ), como demonstra a **Equação 8**.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = \Delta G^{\circ}_{\text{sol}} - \Delta G^{\circ}_{\text{crist}} \quad \text{Equação (8)}$$

Para que uma molécula (ou íon) seja dissolvida, ou seja, solvatada, é fundamental que a interação soluto-solvente seja energeticamente favorável (Pliego Jr, 2006; Reichardt, 2006). As moléculas do solvente interagem com elas mesmas e com o soluto por meio de interações intermoleculares, que podem ser específicas ou não específicas. As interações não específicas são as interações que envolvem forças direcionais, de indução e de dispersão que, de maneira geral, estão relacionadas com o constante movimento de elétrons. Forças de van der Waals, íon/dipolo, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido são exemplos clássicos de interações não específicas (Kiselev, 1965; Reichardt, 2006; El Seoud, 2009). As interações específicas são os efeitos solvofóbicos, ligações de hidrogênio e interações que envolvem grupos doadores de par de elétrons (EPD) e aceitadores de par de elétrons (EPA) (Reichardt, 1992; Reichardt, 2006).

As propriedades físico-químicas das interações soluto-solvente são muito mais complexas em misturas de solventes do que em um solvente puro. Em misturas de solventes três fenômenos importantes podem estar acontecendo: 1) a microesfera de solvatação do soluto pode conter exatamente mesma quantidade de moléculas dos dois solventes (**Figura 20A**); 2) o soluto pode ser solvatado preferencialmente por um dos solventes que compõem a mistura (**Figuras 20B e 20C**); 3) as interações solvente-solvente e a formação dos chamados “complexos associados” podem alterar diretamente a solvatação do soluto (**Figura 20D**) (Rosés *et al.*, 1995; Bosch *et al.*, 1996).

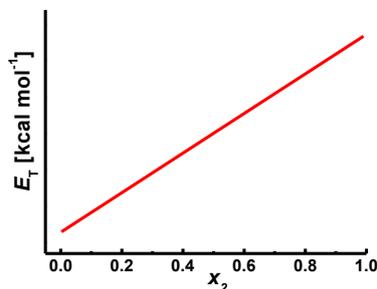
**Figura 20.** Fenômenos de solvatação em misturas binárias. **(A)** Solvatação em misturas binárias ideais – mesma quantidade de moléculas dos solventes 1 e 2 solvatando o soluto. **(B)** Solvente 1 solvatando preferencialmente o soluto. **(C)** Solvente 2 solvatando preferencialmente o soluto. **(D)** Formação de complexos associados entre os solventes 1 e 2. Os complexos associados resultantes solvatam o soluto.



Com o propósito de tentar explicar a existência desses fenômenos, corantes solvatocromáticos são utilizados para descrever misturas binárias com diferentes proporções dos componentes, a partir das alterações nas energias de transição molar em função da fração em mol do solvente mais polar ( $X_2$ ) que compõe a mistura. Em uma mistura binária considerada ideal, a medida que esta torna-se mais rica no solvente mais polar, a energia de transição aproxima-se cada vez mais, de forma linear, da  $E_T$  do solvente puro, indicando que não há a ocorrência de *solvatação preferencial* (**Figura 21**). Este fenômeno acontece somente

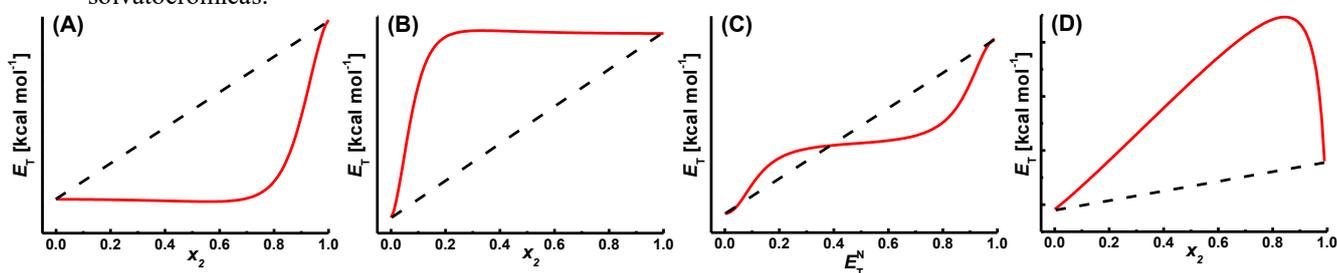
em misturas de solventes semelhantes termodinamicamente, caso de etanol e metanol, por exemplo (Rosés *et al.*, 1995; Nandi, 2015).

**Figura 21.** Gráfico da energia de transição molar para um corante solvatocrômico em misturas binárias como uma função da fração em mol do componente mais polar para um sistema em que não ocorre solvatação preferencial.

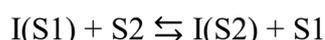


Em misturas não ideais, a solvatação preferencial pode gerar desvios exorbitantes na linearidade e na forma das curvas que traduzem o comportamento de um dos solventes, de ambos os solventes ou dos complexos associados formados, presentes no microambiente da sonda solvatocrômica. A **Figura 22** mostra exemplos de curvas gerais mais comumente encontradas na literatura. A curva **(A)** demonstra um desvio negativo da linearidade, o que indica solvatação preferencial por parte do solvente menos polar. Na curva **(B)** é observado um desvio positivo na linearidade, caso este que ocorre quando o soluto é solvatado preferencialmente pelo solvente mais polar. A curva sigmoidal representada em **(C)** prenuncia que até a proporção molar de 0,5, aproximadamente, o soluto é solvatado preferencialmente pelo componente mais polar da mistura. Aumentando a proporção do solvente mais polar, o soluto passa a ser solvatado preferencialmente pelo solvente menos polar. Em **(D)** os solventes envolvidos na mistura solvatam de maneira sinérgica o soluto. Pensa-se que as moléculas dos solventes interajam entre si através de interações intermoleculares, formando um “terceiro solvente” na forma de complexos associados que, por sua vez, solvatam o soluto em questão (Machado *et al.*, 1997; Nandi *et al.*, 2012; Stock, 2014; Nandi, 2015).

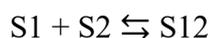
**Figura 22.** Curvas gerais mais comumente obtidas através de estudos de misturas binárias com sondas solvatocrômicas.



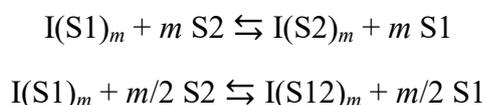
Para descrever a solvatação preferencial e as curvas encontradas nos estudos envolvendo misturas binárias de solventes, modelos matemáticos foram criados, dentre os quais se destaca o modelo de Bosch e colaboradores (Rosés *et al.*, 1995), que foi construído fundamentado no modelo de solvatação preferencial de Skwierczynski e Connors (Skwierczynski e Connors, 1994). Este modelo “estabelece um equilíbrio entre as frações em mol do indicador solvatocrômico (I) solvatado pelo solvente 1 [I(S1)] e pelo solvente 2 [I(S2)]” (Rosés *et al.*, 1995):



O modelo de Skwierczynski e Connors não é capaz de descrever completamente o que acontece em algumas misturas binárias. Por conta disso, estabeleceu-se uma nova relação entre os solventes 1 e 2, a partir da formação de um terceiro solvente, S12 (Rosés *et al.*, 1995):



A partir disso, Bosch e colaboradores criaram um modelo geral denominado *Modelo m* (Rosés *et al.*, 1995). O Modelo *m* estabelece a relação entre os componentes da mistura binária, da maneira subsequente:



As constantes de equilíbrio são definidas pelos parâmetros de solvatação preferencial  $f_{2/1}$  e  $f_{12/1}$ , descritas matematicamente por:

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s/x_1^s}{(x_2^0/x_1^0)^m} \quad \text{Equação 9}$$

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^s/x_1^s}{\sqrt{(x_2^0/x_1^0)^m}} \quad \text{Equação 10}$$

onde  $x_1^s$ ,  $x_2^s$  e  $x_{12}^s$  são as frações em mol de S1, S2 e S12 presentes na microesfera de solvatação do indicador solvatocrômico e  $x_1^0$  e  $x_2^0$  são as frações em mol dos solventes 1 e 2 presentes na mistura como um todo. Vale ressaltar que o somatório das frações em mol deve ser, obrigatoriamente, igual a 1. O coeficiente  $m$  indica o número de moléculas do solvente que se encontram no microambiente do soluto.

A energia de transição molar da mistura é dada pela **Equação 11**:

$$E_T = x_1^s E_{T1} + x_2^s E_{T2} + x_{12}^s E_{T12} \quad \text{Equação 11}$$

Ao substituir as **Equações 9 e 10** na **Equação 11**, com alguns tratamentos matemáticos, tem-se a equação geral (**Equação 12**) que define o Modelo  $m$  de Bosch e colaboradores (Rosés *et al.*, 1995):

$$E_T = E_{T1} + \frac{f_{2/1}(E_{T2} - E_{T1})(x_2^0)^m + f_{12/1}(E_{T12} - E_{T1})\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}}{(1-x_2^0)^m + f_{2/1}(x_2^0)^m + f_{12/1}\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}} \quad \text{Equação 12}$$

Segundo Bosch e colaboradores (Rosés *et al.*, 1995; Bosch *et al.*, 1996) em muitos estudos envolvendo misturas binárias e considerando a **Equação 12**, o valor de  $m$ , que diz respeito ao número de moléculas de solvente presente no microambiente do soluto, é quase sempre muito próximo a 2. Por conta disso, a **Equação 13**, mais simplificada, considerando  $m = 2$  foi proposta.

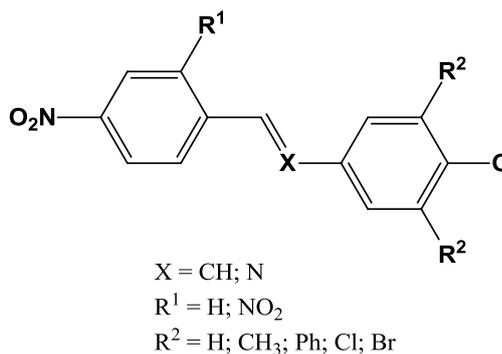
$$E_T = E_{T1} + \frac{f_{2/1}(E_{T2} - E_{T1})(x_2^0)^2 + f_{12/1}(E_{T12} - E_{T1})(1-x_2^0)x_2^0}{(1-x_2^0)^2 + f_{2/1}(x_2^0)^2 + f_{12/1}1-x_2^0)x_2^0} \quad \text{Equação 13}$$

## CAPÍTULO 2

### 2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Para que um composto apresente comportamento solvatocrômico, geralmente é necessário que possua grupos capazes de doar e receber densidade eletrônica, separados por um sistema  $\pi$  conjugado, através do qual os elétrons possam transitar de um grupo para o outro, sendo o fluxo eletrônico dependente das variações de polaridade do meio em que o composto está inserido. Diversas são as famílias de compostos que possuem essas características e que tem sido estudadas e exibidas na literatura (Brooker *et al.*, 1951; Dimroth *et al.*, 1963; Rajagopal e Buncl, 1991; Novaki e El Seoud, 1996; De Melo *et al.*, 2015; Reissig e Domínguez, 2016; Mukhopadhyay *et al.*, 2018). Como demonstrado na Introdução (ver seção 1.2), nosso grupo de pesquisas tem se dedicado a estudar famílias de compostos que possuam grupos nitro ou 2,4-dinitrofenil aceitadores de elétrons e grupos fenolato doadores de elétrons separados por pontes conjugadas do tipo CH=CH e CH=N (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), como mostra a estrutura geral da **Figura 23**.

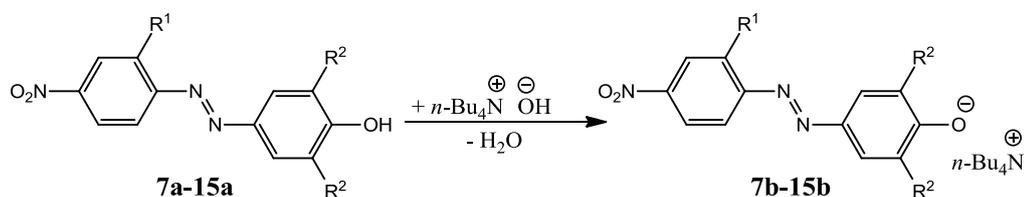
**Figura 23.** Estrutura geral das famílias de compostos estudadas pelo nosso grupo de pesquisas.



Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) e Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2016) demonstraram o solvatocromismo exibido pelos corantes imínicos. Em 2015, Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015) estudaram o solvatocromismo dos estilbenos relacionados (ver seção 1.2). Assim, ficou claro que uma lacuna deveria ser preenchida, a qual envolve um estudo com azocorantes relacionados à estrutura das iminas e estilbenos já estudados. Sabendo disso, o objetivo geral da primeira parte desta Tese foi a síntese e avaliação do solvatocromismo das sondas **7b-15b**, contendo em sua estrutura molecular grupos nitro ou

2,4-dinitrofenil aceptadores de elétrons e grupos fenolato doadores de elétrons separados por uma ponte conjugada do tipo azo (N=N), como mostra a **Figura 24**.

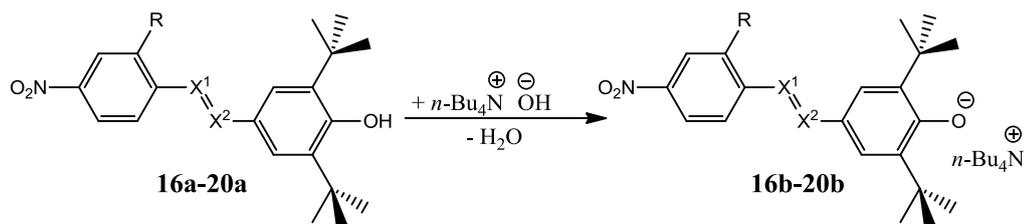
**Figura 24.** Estrutura molecular dos compostos **7a,b-15a,b**.



	7a,b	8a,b	9a,b	10a,b	11a,b	12a,b	13a,b	14a,b	15a,b
R <sup>1</sup>	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	Ph	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br

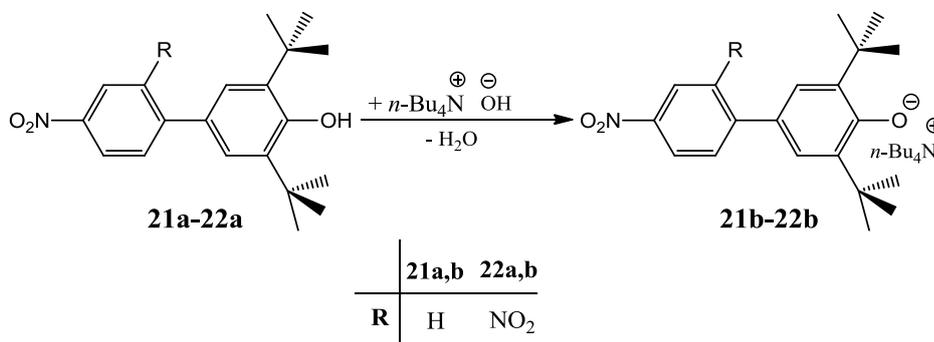
Ao analisar os dados obtidos na primeira parte do presente trabalho, juntamente com os dados descritos na literatura, foi ponderado que um grupo substituinte na porção que continha o fenolato, em tese, poderia trazer resultados diferentes dos que haviam sido obtidos: o grupo *tert*-butila. Sabendo que o *tert*-butil apresenta características interessantes, tendo em vista a capacidade de doação de densidade eletrônica por efeito indutivo e considerando o seu tamanho e volume que eventualmente poderiam causar distorções na geometria das moléculas, devido ao efeito estéreo, a adição desse grupo traz à tona uma possibilidade real da obtenção de resultados diferentes dos que já haviam sido publicados na literatura. Ainda, ao longo do trabalho, foi verificado que haveria uma facilidade para se obter os compostos **21a** e **22a**, que são compostos interessantes para se comparar aos demais para avaliar o efeito da ausência da ponte conjugada sobre o solvatocromismo dos corantes. Portanto, o objetivo geral da segunda parte desta Tese foi a síntese e avaliação do solvatocromismo dos corantes **16b-22b**, contendo grupos nitro ou 2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores e grupos fenolatos com substituintes *tert*-butila nas posições *orto*, avaliando-se as pontes conjugadas do tipo CH=CH, CH=N, N=N (**Figura 25**) e a influência da ausência de uma ponte conjugada, ou seja, baseando-se em uma ligação fenil-fenil (**Figura 26**).

**Figura 25.** Estrutura molecular dos compostos **16a,b-20a,b**.



	16a,b	17a,b	18a,b	19a,b	20a,b
X <sup>1</sup>	CH	CH	N	CH	CH
X <sup>2</sup>	CH	N	N	CH	N
R	H	H	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>

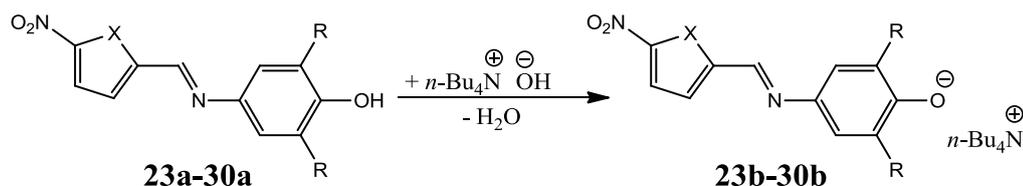
**Figura 26.** Estrutura molecular dos compostos **21a,b-22a,b**.



	21a,b	22a,b
R	H	NO <sub>2</sub>

A presença de grupos heteroaromáticos em estruturas moleculares base podem ter influências no que diz respeito às transferências eletrônicas entre os grupos doador e aceitador de elétrons. Sabe-se, por exemplo, que a existência de átomos eletronegativos como oxigênio ou enxofre em anéis aromáticos, faz com que os elétrons circulem pelo anel com maior dificuldade, tendo em vista que, nesses casos em particular, o efeito indutivo de retirada de elétrons se sobrepõe ao efeito de ressonância de doação de elétrons, diferentemente do que acontece em anéis que contam com a presença de nitrogênio, que é menos eletronegativo (Clayden *et al.*, 2012). A partir deste fato, foi considerada a possibilidade de a presença de grupos heteroaromáticos terem influência sobre o solvatocromismo dos compostos. Por conta disso, o objetivo geral da terceira parte do trabalho foi a síntese e avaliação do solvatocromismo de compostos contendo em sua estrutura molecular grupos 5-nitrotiofen-2-il ou 5-nitrofuran-2-il aceptadores de elétrons e grupos fenolatos doadores de elétrons separados por uma ponte conjugada do tipo CH=N, como mostra a estrutura geral da **Figura 27**.

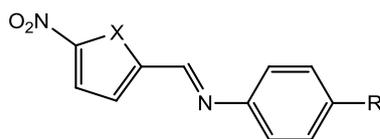
Figura 27. Estrutura molecular dos compostos 23a,b-30a,b.



	23a,b	24a,b	25a,b	26a,b	27a,b	28a,b	29a,b	30a,b
X	S	S	S	S	O	O	O	O
R	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br

A partir da etapa anterior, com os resultados obtidos, foram sintetizados os compostos **31-36** a fim de se estabelecer comparações com o solvatocromismo do corante de Effenberger, que apresenta solvatocromismo positivo (Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995) (**4**) (**Figura 10**). Considerando-se que a porção aceitadora de elétrons é exatamente igual (caso do 5-nitrotiofen-2-il) ou análoga (caso do 5-nitrofurano-2-il) ao do corante de Effenberger, foram feitos estudos para se verificar se os compostos sintetizados seriam solvatocromicos e qual o tipo de solvatocromismo que os compostos exibiriam. Naquele momento da Tese, as seguintes questões foram levantadas: **(a)** ao se manter a estrutura molecular base dos compostos alterando somente o grupo doador de elétrons, dimetilamino [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ao invés de O<sup>-</sup>, o comportamento de solvatocromismo positivo apresentado pelo corante de Effenberger se manteria nos novos compostos ou algo de diferente seria mostrado? **(b)** Não obstante, ao trocar o grupo dimetilamino [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] por um grupo metóxi (OCH<sub>3</sub>), ou um grupo tiometóxi (SCH<sub>3</sub>), o composto continuaria a ser solvatocromico? **(c)** Caso sim, o solvatocromismo positivo continuaria a ser exibido? Tendo em mente essas indagações, o objetivo geral da quarta parte do trabalho foi a síntese e avaliação do solvatocromismo de corantes contendo grupos 5-nitro-2-tiofenil ou 5-nitro-2-furanil aceptadores de elétrons e grupos 4-dimetilaminofenil, 4-metoxifenil ou 4-tiometoxifenil doadores de elétrons, separados por uma ponte conjugada do tipo CH=N (**Figura 28**).

Figura 28. Estrutura molecular dos compostos 31-36.



31-36

	31	32	33	34	35	36
X	S	O	S	O	S	O
R	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>

O fenômeno do solvatocromismo vem sendo estudado há quase um século e, por conta disso, inúmeras revisões e livros a respeito do tema foram publicadas (Reichardt, 1992; 1994; Suppan e Ghoneim, 1997; Mishra *et al.*, 2000; Nigam e Rutan, 2001; Reichardt e Welton, 2011; Machado *et al.*, 2014). Todavia, a grande maioria dessas revisões trata do fenômeno em si, das aplicações do solvatocromismo em diversas áreas da química e na idealização de novos materiais. A partir disso, foi considerada a necessidade da construção de uma base de dados, com enfoque na Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral, que trouxesse de maneira mais clara quais os tipos de solvatocromismo existentes, em todas as suas possíveis variações a partir dos três principais tipos: Positivo, Negativo e Reverso. Além disso, houve a necessidade de buscar elementos que pudessem, de uma maneira geral, prever qual solvatocromismo um composto deve exibir a partir de suas características estruturais.

Não obstante, foi observado que a aplicação de equações multiparamétricas é algo corriqueiro dentro dos estudos que envolvem o fenômeno, entretanto, nunca é explicitado de maneira clara quais informações podem ser obtidas dessas aplicações e se compostos que são classificados dentro de uma mesma classe, segundo a teoria de Dähne, ou que exibam o mesmo tipo de solvatocromismo, segundo a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral, possuem um padrão de comportamento nos dados quando essas equações são aplicadas. Ademais, se seria possível avaliar o tipo de solvatocromismo exibido pelo composto em questão, analisando os dados obtidos a partir dessas equações, comparando-os com os gráficos dos dados de energia de transição do corante em função de  $E_T(30)$  ou  $E_T^N$ .

Desta forma, o objetivo geral da quinta etapa do trabalho foi a compilação de dados de solvatocromismo de merocianinas e corantes que se comportam como merocianinas, obtidos da literatura e da presente Tese, construção dos gráficos de energia de transição dos corantes como uma função de  $E_T^N$ , aplicação da equação multiparamétrica de Catalán e o

agrupamento desses dados de modo que se enquadrassem em um dos possíveis tipos de solvatocromismo, com intuito de tornar mais clara essa classificação.

## 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as quatro famílias de compostos;
- caracterizar os compostos preparados através de espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , IV, espectrometria de massas e (quando possível) pela técnica de cristalografia de raios X;
- realizar estudos de espectrofotometria de UV-VIS com cada composto em 29 solventes de diferentes polaridades;
- interpretar o solvatocromismo observado para cada um dos corantes com base na escala  $E_{\text{T}}(30)$  de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán;
- propor um modelo de solvatocromismo para os sistemas estudados;
- verificar a influência dos grupos doadores e aceitadores de elétrons de cada composto, comparando-os entre si e com compostos da literatura;
- compilar dados da literatura e verificar a possível existência de uma relação entre as estruturas e a teoria do solvatocromismo reverso geral;
- a partir dos dados obtidos da literatura, verificar a possível existência de um padrão de comportamento dos resultados obtidos ao aplicar equações multiparamétricas em cada tipo de solvatocromismo possível.

## CAPÍTULO 3

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO

Todos os reagentes e solventes que foram utilizados neste trabalho são obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec e Synth). Para as sínteses orgânicas foi utilizado o Laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC e o equipamento de irradiação por micro-ondas, reator monomodo, CEM Explorer com sensor de temperatura IV, disponível no laboratório 302. As sínteses dos compostos **16a-22a** foram realizadas juntamente com os doutores em química Celso Rodrigo Nicoletti e Misael Ferreira.

Para a caracterização dos compostos através de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrofotometria de infravermelho (IV) foram utilizados os equipamentos disponíveis na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os espectros de IV foram obtidos fazendo uso de um espectrofotômetro de IV, FT Varian 3100. As análises de RMN foram realizadas em um espectrômetro de RMN 200 MHz, Bruker AC-200F e em um espectrômetro de RMN 400 MHz, NMR AS 400. Os deslocamentos químicos foram obtidos em ppm com a ressonância do solvente como padrão interno e os dados são apresentados da seguinte maneira: deslocamento químico, multiplicidade (*s* = simpleto, *d* = duplete, *t* = tripleto, *dd* = duplo duplete, *m* = multiplete), integração e constante de acoplamento (Hz).

As análises de cristalografia de raios X foram realizadas pelo Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi e pela Profa. Dr. Renata da Silva Heying, utilizando um difratômetro de raios X modelo Cade-4 da marca Enraf-Nonius.

Para obter os pontos de fusão foram utilizados dois aparelhos de calorimetria diferencial de varredura: 1) Perkin-Elmer Jade-DSC, disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC; 2) Shimadzu DSC-50, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Foi também empregado um fusiômetro Didática SP, modelo MQAPF-302.

As análises de espectrometria de massas de alta resolução foram efetuadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) com o equipamento microOTOF-Q II 10243, da marca Bruker, com fonte de ionização electrospray (ESI).

As análises espectrofotométricas foram realizadas no Laboratório 205 do Departamento de Química da UFSC, utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo Agilent Technologies Cary 60.

Os estudos de  $pK_a$  realizados para a família dos azocorantes foram efetuados a 25 °C em tampão Britton-Robinson, utilizando um pHmetro de bancada da marca Kasvi, modelo K39-1014B e o equipamento para leitura no UV-vis supracitado.

Os estudos envolvendo halocromismo e misturas binárias utilizando o composto **23b** foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Marcos Caroli Rezende, da Universidad de Santiago, no Chile.

Os estudos envolvendo química computacional foram realizados pelo Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular (GEEM), sob a supervisão do Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, na UFSC, e pelo o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni, da Universidade Federal de Pelotas, no Rio Grande do Sul.

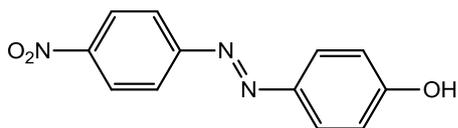
## 3.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

### 3.2.1 Síntese da família dos azocorantes

#### 3.2.1.1 Síntese dos compostos **7a-10a** e **12a-15a**

Os compostos **7a-10a** e **12a-15a** foram sintetizados de acordo com a metodologia adaptada da literatura (Keil *et al.*, 2000). Em um erlenmeyer em banho de gelo (0 °C), foram misturados 0,4 mmol da amina correspondente (4-nitroanilina ou 2,4-dinitroanilina), 7,2 mL de ácido acético glacial e 720  $\mu$ L de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Paralelamente, também em banho de gelo e em outro erlenmeyer, foram misturados 0,4 mmol do fenol correspondente e 5 mL de metanol previamente seco em peneira molecular (4 Å). Posteriormente, uma solução aquosa de nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ; 0,4 mol L<sup>-1</sup>, 1 mL) foi adicionada lentamente e sob agitação magnética à solução da amina. Após 30 min de agitação, a solução resultante foi adicionada lentamente à solução metanólica que continha o respectivo fenol. Depois disso, 50 mL de água destilada foram adicionados ao meio reacional para precipitar o produto que, por sua vez, foi coletado por filtração a vácuo. Os compostos **7a-10a** e **12a-15a** foram recristalizados em uma mistura de água:etanol (1:1 v/v).

**4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (7a).** Composto preparado a partir de 55 mg de 4-



nitroanilina e de 38 mg de fenol. Foram obtidos 40 mg

de um sólido marrom (rendimento: 40%). **p.f. (DSC):**

212,49 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3406 (OH); 1603 e 1584

(C=C aromática); 1505 e 1336 (NO<sub>2</sub>); 1458 (N=N); 1138 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz,**

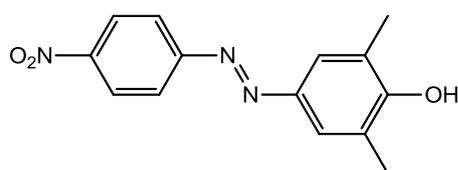
**DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 10,59 (*s*, 1H); 8,41 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 8,00 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,89 (*d*,

2H, *J* = 8,8 Hz); 6,99 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 162,31;

155,51; 147,71; 145,36; 125,75; 124,95; 122,94; 116,19. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 242,0556

[M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, 242,0560.

**2,6-dimetil-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (8a).** Composto preparado a partir de 55 mg



de 4-nitroanilina e de 49 mg de 2,6-dimetilfenol. Foram

obtidos 89 mg de um sólido laranja (rendimento: 82%).

**p.f. (DSC):** 188,04 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3512 (OH);

1591 (C=C aromático); 1519 e 1340 (NO<sub>2</sub>); 1474

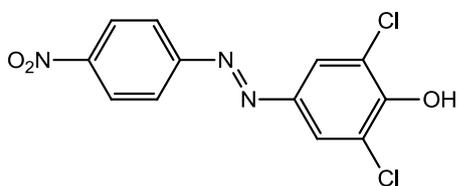
(N=N); 1340 (CH<sub>3</sub>); 1119 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 9,43 (*s*, 1H);

8,40 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,99 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,63 (*s*, 2H); 2,26 (*s*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (50**

**MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 158,44; 147,60; 145,01; 128,09; 124,98; 124,15; 122,80; 16,54.

**HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 270,08726 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, 270,08732.

**2,6-dicloro-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (9a).** Composto preparado a partir de 55 mg



de 4-nitroanilina e de 65 mg de 2,6-diclorofenol. Foram

obtidos 70 mg de um sólido laranja (rendimento: 55%).

**p.f. (DSC):** 199,15 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3416 (OH); 1603

e 1584 (C=C aromático); 1523 e 1342 (NO<sub>2</sub>); 1454

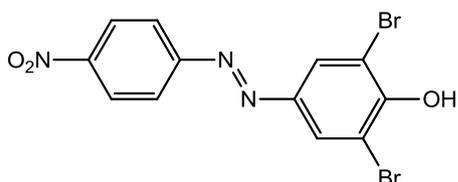
(N=N); 1136 (C-O); 801 (C-Cl). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,32 (*d*, 2H, *J* =

8,6 Hz); 7,87 (*d*, 2H, *J* = 8,6 Hz); 7,83 (*s*, 2H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, acetone-d<sub>6</sub>) δ/ppm:**

156,69; 154,21; 150,39; 146,81; 126,22; 125,22; 124,86; 124,18. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:**

309,9785 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, 309,9781.

**2,6-dibromo-4-((E)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (10a).** Composto preparado a partir de 55

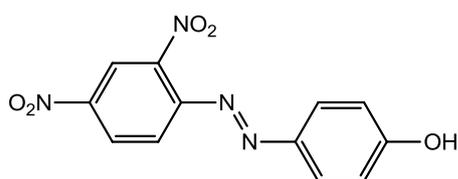


mg de 4-nitroanilina e de 100 mg 2,6-dibromofenol.

Foram obtidos 64 mg de um sólido amarelo escuro

(rendimento: 40%). **p.f. (DSC):** 198,31 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3418 (OH); 1607 e 1582 (C=C aromático); 1521 e 1344 (NO<sub>2</sub>); 1466 (N=N); 1136 (C-O); 740 (C-Br). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,44 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 8,17 (*s*, 2H); 8,04 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 155,66; 154,49; 148,15; 145,18; 127,64; 125,05; 123,10. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 399,8751 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, 399,8750.

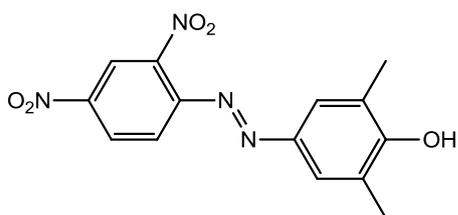
**4-((*E*)-(2,4-dinitrofenil)diazenil)fenol (12a).** Composto preparado a partir de 73 mg de 2,4-



dinitroanilina e de 38 mg de fenol. Foram obtidos 63 mg de um sólido vermelho (rendimento: 55%). **p.f. (DSC):** 191,79 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3471 (OH); 1603 e 1584 (C=C aromático); 1519 e 1342 (NO<sub>2</sub>); 1460

(N=N); 1142 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 10,87 (*s*, 1H); 8,92 (*d*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,3 Hz); 8,61 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,3 Hz and *J*<sub>2</sub> = 8,8 Hz); 7,90 (*t*, 3H, *J*<sub>2</sub> = 8,8 Hz and *J*<sub>3</sub> = 8,8 Hz); 7,01 (*d*, 2H, *J*<sub>3</sub> = 8,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 163,54; 147,58; 146,98; 146,28; 145,60; 128,27; 126,67; 129,13; 119,98; 116,55. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 287,0415 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, 287,0411.

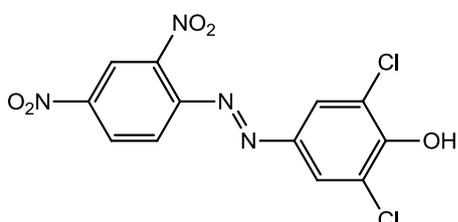
**2,6-dimetil-4-((*E*)-(2,4-dinitrofenil)diazenil)fenol (13a).** Composto preparado a partir de 73



mg de 2,4-dinitroanilina e de 49 mg de 2,6-dimetilfenol. Foram obtidos 57 mg de um sólido amarelo (rendimento: 45%). **p.f. (DSC):** 224,71 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3286 (OH); 1611 e 1595 (C=C aromático); 1511 e 1348 (NO<sub>2</sub>); 1427 (N=N); 1325 (CH<sub>3</sub>); 1136 (C-O).

**RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,90 (*d*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz); 8,60 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz and *J*<sub>2</sub> = 9,0 Hz); 7,87 (*d*, 1H, *J*<sub>2</sub> = 9,0 Hz); 7,57 (*s*, 2H); 2,24 (*s*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 147,57; 146,43; 145,42; 145,13; 128,31; 126,24; 125,07; 120,21; 120,04; 16,63. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 315,0723 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, 315,0724.

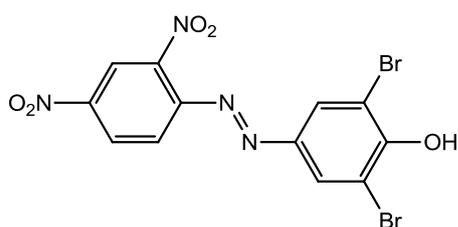
**2,6-dicloro-4-((*E*)-(2,4-dinitrofenil)diazenil)fenol (14a).** Composto preparado a partir 73 mg



de 2,4-dinitroanilina e de 65 mg de 2,6-diclorofenol. Foram obtidos 61 mg de um sólido marrom (rendimento: 43%). **p.f.:** 177,31 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):**

3404 (OH); 1599 e 1562 (C=C aromático); 1527 e 1348 (NO<sub>2</sub>); 1325 (CH<sub>3</sub>); 1474 (N=N); 1148 (C-O); 799 (C-Cl). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,81 (*d*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,3 Hz); 8,52 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,3 Hz and *J*<sub>2</sub> = 8,9 Hz); 8,44 (*d*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz); 8,19 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz and *J*<sub>2</sub> = 8,9 Hz); 8,01 (*s*, 2H); 7,96 (*s*, 2H); 7,80 (*d*, 1H, *J*<sub>2</sub> = 8,9 Hz); 7,77 (*d*, 1H, *J*<sub>2</sub> = 8,9 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub> com gotas de acetona-*d*<sub>6</sub> para máxima solubilização) δ/ppm:** 143,87; 143,64; 129,83; 129,29; 128,04; 127,66; 127,16; 125,89; 124,42; 124,11; 123,84; 123,49; 122,68; 122,62; 122,42; 119,94; 119,04; 118,15; 117,19. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 354,9729 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, 354,9632.

**2,6-dibromo-4-((*E*)-(2,4-dinitrofenil)diazenil)fenol (15a).** Composto preparado a partir de

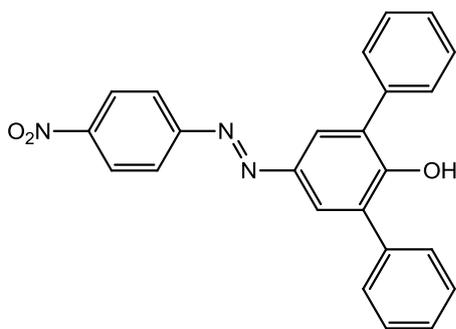


73 mg de 2,4-dinitroanilina e de 100 mg de 2,6-dibromofenol. Foram obtidos 93 mg de um sólido laranja (rendimento: 52%). **p.f. (DSC):** 210,70 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3390 (OH); 1597 (C=C aromático); 1527 e 1344 (NO<sub>2</sub>); 1462 (N=N); 1142 (C-O); 728 (C-Br).

**RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,94 (*d*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz); 8,63 (*dd*, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2,4 Hz and *J*<sub>2</sub> = 8,8 Hz); 8,10 (*s*, 2H); 7,87 (*d*, 1H, *J*<sub>2</sub> = 8,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 149,78; 135,11; 129,29; 128,68; 128,33; 123,36; 120,24; 119,83; 119,75; 113,55. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 444,8604 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, 444,8601.

### 3.2.1.2 Síntese do 2,6-difenil-4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (11a)

O composto **11a** foi sintetizado de acordo com a metodologia adaptada da literatura (Rajagopal e Buncl, 1991). Em um erlenmeyer em banho de gelo (0 °C), foram adicionados 55 mg (0,4 mmol) de 4-nitroanilina e 4 mL de HCl (4 mol L<sup>-1</sup>). Simultaneamente, em outro erlenmeyer em banho de gelo, foram adicionados 98 mg (0,4 mmol) de 2,6-difenilfenol, 10 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å), 114 mg (0,3 mmol) de tetraborato de sódio (borax) e 5 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) (1,7 mol L<sup>-1</sup>). Então, uma solução aquosa de NaNO<sub>2</sub> (0,15 mol L<sup>-1</sup>; 2 mL) foi adicionada lentamente ao erlenmeyer que continha a 4-nitroanilina. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 min, sendo

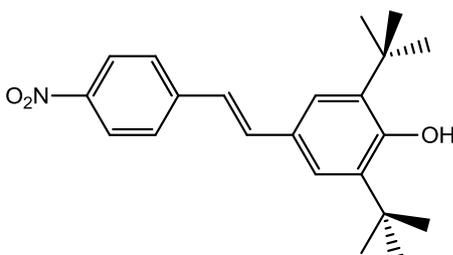


subsequentemente gotejada sobre a solução que continha o 2,6-difenilfenol. Posteriormente o meio foi acidificado até pH 6 e o sólido formado foi coletado por filtração a vácuo. O composto **11a** foi purificado por coluna cromatográfica de sílica, utilizando uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila (9:1 v/v) como eluente. Foram obtidos 31 mg de um sólido vermelho-alaranjado (rendimento: 20%). **p.f. (DSC):** 187,98 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3520 (OH); 1588 (C=C aromático); 1519 e 1331 (NO<sub>2</sub>); 1462 (N=N); 1138 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,45 (*d*, 2H, *J* = 9,1 Hz); 8,12 (*d*, 2H, *J* = 9,1 Hz); 7,95 (*s*, 2H); 7,69 (*m*, 3H); 7,53 (*m*, 3H); 7,46 (*m*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 138,87; 131,36; 130,99; 130,56; 129,79; 129,36; 129,22; 128,51; 126,65; 126,24; 124,61. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 394,1187 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 394,1186.

### 3.2.2 Síntese da família dos compostos contendo grupos *tert*-butil

#### 3.2.2.1 Síntese do 2,6-di-*tert*-butil-4-((*E*)-2-(4-nitrofenil)vinil)fenol (**16a**)

O composto **16a** foi sintetizado de acordo com a metodologia adaptada da literatura (Diemer *et al.*, 2007). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 117 mg (0,5 mmol) de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzaldeído, 127 mg (0,7 mmol) de ácido 4-nitrofenilacético e 33 μL (0,4 mmol) de pirrolidina. A mistura reacional foi mantida em refluxo sob atmosfera de argônio por 60 min. Subsequentemente, a solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e então foram adicionados 2 mL de uma mistura etanol:água (3:1 v/v) e 5 μL de ácido acético glacial. A mistura reacional resultante foi mantida em refluxo por mais 60 min. Ao final desse período, o sólido obtido foi coletado por filtração a vácuo e recristalizado em uma mistura etanol:acetona (3:1 v/v). Foram obtidos 99 mg de um sólido amarelo (rendimento: 56%). **p.f.:** 224,3–224,7 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3620 (OH), 2959 (CH<sub>3</sub>), 1630 (C=C de alceno conjugado), 1601 (C=C aromático), 1507 e 1336 (NO<sub>2</sub>). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,20 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,82 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,50 (*d*, 1H, *J* = 16,3 Hz); 7,51 (*s*, 2H); 7,24 (*d*, 1H, *J* = 16,3 Hz); 6,35 (*s*, 1H); 1,47 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 155,94; 147,18; 146,02; 138,57; 135,55; 129,02; 127,50; 125,08; 124,75; 124,06; 35,23; 30,62. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 352,1908 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 352,1907.



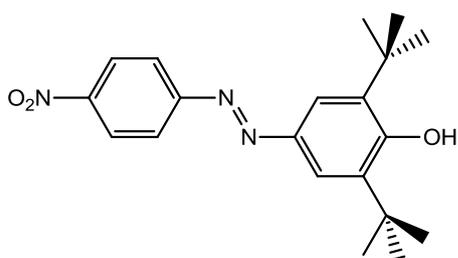
### 3.2.2.2 Síntese do 2,6-di-*tert*-butil-4-(((1*E*)-(4-nitrofenil)metileno)amino)fenol (**17a**)

O composto **17a** foi sintetizado segundo a metodologia adaptada da literatura (De Melo *et al.*, 2015). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 136 mg (0,9 mmol) de 4-nitrobenzaldeído, 221 mg (1,0 mmol) de 4-amino-2,6-di-*tert*-butilfenol, 4 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo (80 °C) por 2 h. Após este período a solução resultante foi concentrada sob pressão reduzida, utilizando um rota-evaporador, o sólido formado foi coletado por filtração a vácuo e recristalizado usando uma mistura de etanol:diclorometano (1:1 v/v). Foram obtidos 242 mg de um sólido amarelo (rendimento: 76%). **p.f.:** 164,0–165,0 °C (**p.f. lit.** (Manda, 1974): 169,0-170,0 °C). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3629 (OH), 2955 (CH<sub>3</sub>), 1626 (C=N), 1601 (C=C aromático), 1517 e 1340 (NO<sub>2</sub>). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 8,58 (*s*, 1H); 8,31 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 8,06 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,20 (*s*, 2H); 5,32 (*s*, 1H); 1,49 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 154,2; 153,8; 149,0; 142,6; 142,3; 137,0; 129,1; 124,1; 118,4; 34,7; 30,4. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 355,20155 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 355,20162.

### 3.2.2.3 Síntese do 2,6-di-*tert*-butil-4-((*E*)-(4-nitrofenil)diazenil)fenol (**18a**)

O composto **18a** foi sintetizado seguindo a metodologia adaptada da literatura (Stein *et al.*, 2012). Em um erlenmeyer em banho de gelo (0 °C), foram adicionados 207 mg (1,5 mmol) da 4-nitroanilina e 3 mL de metanol previamente seco em peneira molecular (4 Å). Em seguida, lentamente e sob agitação magnética, foram adicionados 400 µL de HCl concentrado. Paralelamente, também em banho de gelo e em outro erlenmeyer, foram misturados 309 mg (1,5 mmol) do 2,6-di-*tert*-butilfenol, 1 mL de uma solução aquosa de NaOH (2 mol L<sup>-1</sup>) e 2 mL de metanol previamente seco em peneira molecular (4 Å). Posteriormente, 103 mg (1,5 mmol) de NaNO<sub>2</sub> foram adicionados lentamente e sob agitação magnética à solução da amina. Após 30 min de agitação, a solução resultante foi adicionada lentamente à solução que continha o 2,6-di-*tert*-butilfenol. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética a 0 °C por 60 min. Após este período, 10 mL de água destilada foram adicionados ao meio reacional para precipitar o produto que, por sua vez, foi coletado por filtração a vácuo. O

composto **18a** foi recristalizado 2 vezes em uma mistura de metanol:água (3:1 v/v). Foram



obtidos 213 mg de um sólido laranja (rendimento: 40%).

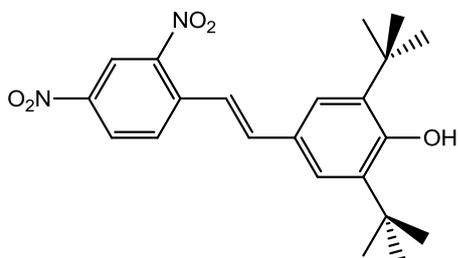
**p.f.:** 189,0-190,0 °C (**p.f. lit.** (Eiichiro, 1971): 191,0-192,5 °C). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3414 (OH); 168 e 1617 (C=C aromático); 1550 e 1385 (NO<sub>2</sub>); 1499 (N=N); 1318 (CH<sub>3</sub>); 1167 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)**

**δ/ppm:** 11,82 (*s*, 1H), 8,25 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz), 7,70 (*s*, 1H), 7,55 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz), 7,06 (*s*, 1H), 1,31 (*s*, 9H), 1,26 (*s*, 9H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 185,84; 150,27; 148,78; 146,70; 141,29; 138,62; 133,31; 125,72; 117,61; 114,20; 35,82; 34,56; 29,47; 29,17.

**HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 354,1810 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 354,1812.

### 3.2.2.4 Síntese do 2,6-di-*tert*-butil-4-((*E*)-2-(2,4-dinitrofenil)vinil)fenol (**19a**)

O composto **19a** foi sintetizado segundo a metodologia adaptada da literatura



(Saravanan e Srinivasan, 2001). Em um tubo para reação em micro-ondas foram adicionados 117 mg (0,5 mmol) de 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzaldeído, 91 mg (0,5 mmol) de 2,4-dinitrotolueno e 8,1 μL (0,1 mmol) de pirrolidina, além de uma barra magnética para agitação.

Posteriormente, o tubo foi selado com uma tampa apropriada e colocado no equipamento de micro-ondas em sistema fechado, sob as seguintes condições: 80 W de potência, 50 psi de pressão, 112 °C de temperatura, 10 min de tempo reacional e rampa de aquecimento de 1 min.

Após o tempo reacional, o sólido formado foi coletado por filtração a vácuo e recristalizado 2 vezes em uma mistura de etanol:acetona (3:1 v/v). Foram obtidos 89 mg de um sólido vermelho (rendimento: 45%). **p.f.:** 244,7 – 245,5 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3610 (OH); 2955 (CH<sub>3</sub>); 1626 (C=C alceno conjugado); 1587 (C=C aromático); 1520 e 1346 (NO<sub>2</sub>).

**RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,75 (*d*, 1H, *J* = 2,5 Hz); 8,48 (*dd*, 1H, *J* = 2,5 Hz and *J* = 8,8 Hz); 8,28 (*d*, 1H, *J* = 8,8 Hz); 7,62 (*d*, 1H, *J* = 16,1 Hz); 7,53 (*s*, 2H); 7,48 (*d*, 1H, *J* = 16,1 Hz); 6,51 (*s*, 1H); 1,47 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 155,87; 147,06; 145,62; 139,45; 139,42; 136,69; 128,35; 127,11; 126,82; 124,94; 120,81; 118,01; 34,40; 30,18.

**HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 397,1759 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>, 397,1758.

3.2.2.5 Síntese do 2,6-di-*tert*-butil-4-(((1*E*)-(2,4-dinitrofenil)metileno)amino)fenol (**20a**)

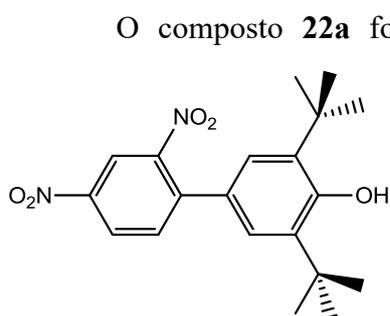
O composto **20a** foi sintetizado segundo a metodologia adaptada da literatura. (De Melo *et al.*, 2015). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 98 mg (0,5 mmol) de 2,4-dinitrobenzaldeído, 155 mg (0,7 mmol) de 4-amino-2,6-di-*tert*-butilfenol, 5 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 4 h. Após este período, o sólido formado foi coletado por filtração a vácuo e recristalizado usando uma mistura de etanol:acetona (3:1 v/v). Foram obtidos 110 mg de um sólido amarelo (rendimento: 55%). **p.f.:** 178,5–179,0 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3604 (OH); 2970 (CH<sub>3</sub>); 1638 (C=C alceno conjugado); 1613 (C=C aromático); 1526 e 1344 (NO<sub>2</sub>). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 9,01 (*s*, 1H); 8,90 (*d*, 1H, *J* = 2,0 Hz); 8,60 (*d*, 1H, *J* = 8,8 Hz); 8,51 (*dd*, 1H, *J* = 2,0 e 8,8 Hz); 7,52 (*s*, 2H); 5,43 (*s*, 1H); 1,58 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>) δ/ppm:** 155,95; 152,10; 150,75; 149,79; 143,87; 139,90; 137,66; 132,42; 128,85; 121,63; 120,20; 35,94; 31,09. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 400,1863 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, 400,1867.

3.2.2.6 Síntese do 3,5-di-*tert*-butil-4-nitro-(1,1'-bifenil)-4-ol (**21a**)

O composto **21a** foi sintetizado segundo a metodologia adaptada da literatura (Stahly, 1985). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 247 mg (1,2 mmol) de 2,6-di-*tert*-butilfenol, 5 mL de DMSO e 48 mg (1,2 mmol) de NaOH. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 5 min. Após este período, foram adicionados 141 mg (1,0 mmol) de 1-fluoro-4-nitrobenzeno e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo (90 °C) durante 22 h. Após o tempo reacional, a solução foi diluída com diclorometano e lavada com ácido clorídrico (1 mol L<sup>-1</sup>), água destilada e *brine*. Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anidro e concentrada em pressão reduzida em um rota-evaporador. O resíduo obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila (9:1 v/v). Foram

obtidos 235 mg de um sólido laranja escuro (rendimento: 72%). **p.f.:** 151,0–153,0 °C (**p.f. lit. (Wright e Jorgensen, 1968):** 155,0–156,0 °C). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3623 (OH); 2957 (CH<sub>3</sub>); 1592 (C=C aromático); 1515 e 1342 (NO<sub>2</sub>); 1141 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 8,25 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,66 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 7,42 (*s*, 2H); 5,42 (*s*, 1H); 1,49 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 154,92; 148,64; 146,36; 136,73; 129,99; 127,25; 124,29; 124,04; 34,51; 30,26. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 326,1747 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>, 326,1751.

### 3.2.2.7 Síntese do composto 3,5-di-*tert*-butil-2',4'-dinitrobifenil-4-ol (**22a**)



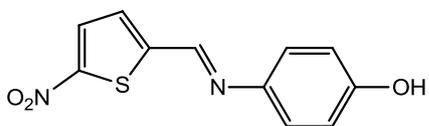
O composto **22a** foi sintetizado segundo a metodologia adaptada da literatura (Stahly, 1985). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 247 mg (1,2 mmol) de 2,6-di-*tert*-butilfenol, 5 mL de DMSO e 48 mg (1,2 mmol) de NaOH. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 5 min. Após este período, foram adicionados 202 mg (1,0 mmol) de 1-cloro-2,4-dinitrobenzeno e a solução resultante foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo (90 °C) durante 24 h. Após o tempo reacional, a solução foi diluída com diclorometano e lavada com ácido clorídrico (1 mol L<sup>-1</sup>), água destilada e *brine*. Em seguida, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anidro e concentrada em pressão reduzida em um rota-evaporador. O resíduo obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila (9:1 v/v). Foram obtidos 246 mg de um sólido amarelo esverdeado (rendimento: 66%). **p.f.:** 167,0–168,0 °C (**p.f. lit. (Stahly, 1985):** 170,0–171,0 °C). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3612 (OH); 2957 (CH<sub>3</sub>); 1602 (C=C aromático); 1526 e 1345 (NO<sub>2</sub>); 1146 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 8,60 (*d*, 1H, *J* = 2,4 Hz); 8,41 (*dd*, 1H, *J* = 2,4 e 8,8 Hz); 7,68 (*d*, 1H, *J* = 8,8 Hz); 7,16 (*s*, 2H); 5,49 (*s*, 1H); 1,46 (*s*, 18H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 155,39; 149,27; 146,05; 142,79; 136,80; 132,80; 126,00; 125,80; 124,86; 119,46; 34,49; 30,15 **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 371,1600 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 371,1601.

### 3.2.3 Síntese da família de compostos contendo grupos heteroaromáticos

#### 3.2.3.1 Síntese dos compostos 23a-30a

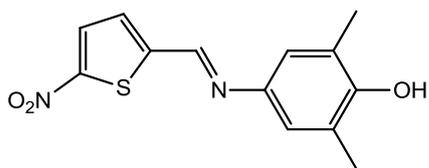
Os compostos **23a-30a** foram sintetizados seguindo a metodologia da literatura (Stock *et al.*, 2016). Em balão de fundo redondo foram adicionados 0,7 mmol do aldeído correspondente (5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído ou 5-nitro-2-furaldeído), 0,7 mmol da amina correspondente, 3 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å) e 3 gotas de ácido acético glacial. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 85 °C por 90 min e em seguida o sólido obtido foi coletado por filtração a vácuo e lavado com etanol gelado. Não foi necessária a aplicação de técnicas para purificação dos compostos.

**(E)-4-(((5-nitrotiofen-2-il)metileno)amino)fenol (23a)**. Composto sintetizado a partir de 110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 76 mg (0,7 mmol) de 4-aminofenol. Foram obtidos 142 mg de cristais vermelhos brilhantes (rendimento: 82%).

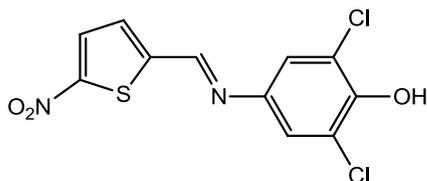


**p.f. (DSC):** 227,57 °C. (**p.f. lit.** (Rezende *et al.*, 2009): 219–220 °C). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3404 (OH); 1615 (C=N); 1570 e 1493 (N=O); 1203 (C–S). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 9,80 (*s*, 1H); 8,84 (*s*, 1H); 8,14 (*d*, 1H, *J* = 4,0 Hz); 7,61 (*d*, 1H, *J* = 4,0 Hz); 7,29 (*d*, 2H, *J* = 8,4 Hz); 6,81 (*d*, 2H, *J* = 8,4 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 157,85; 151,61; 149,61; 149,00; 140,44; 130,42; 130,42; 130,32; 123,33; 115,85. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 247,01722 [M–H]<sup>-</sup> calculado para C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 247,01719.

**(E)-2,6-dimetil-4-(((5-nitrotiofen-2-il)metileno)amino)fenol (24a)**. Composto sintetizado a partir de 110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 96 mg (0,7 mmol) de 2,6-dimetil-4-aminofenol. Foram obtidos 128 mg de cristais vermelhos (rendimento: 65%). **p.f. (DSC):** 185,24 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3395 (OH); 2914 (C–H); 1599 (C=N); 1533 e 1482 (N=O); 1207 (C–S). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,82 (*s*, 1H); 8,04 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,58 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,08 (*d*, 2H, *J* = 0,7 Hz); 2,26 (*d*, 2H, *J* = 0,7 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 153,58; 151,54; 149,80; 148,84; 140,34; 130,38; 130,29; 124,99; 121,96; 16,51. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 275,0488 [M–H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 275,0485.



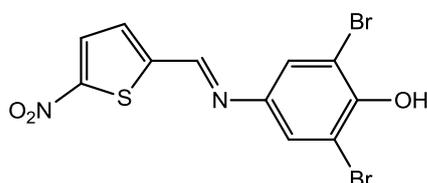
**(E)-2,6-dicloro-4-(((5-nitrotiofen-2-il)metileno)amino)fenol (25a).** Composto sintetizado



a partir de 110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 124 mg (0,7 mmol) de 2,6-dicloro-4-aminofenol. Foram obtidos 111 mg de um sólido amarelo (rendimento: 50%). **p.f. (DSC):** 194,86 °C.

**IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3412 (OH); 1617 (C=N); 1533 e 1482 (N=O); 1205 (C-S); 1131 e 1034 (C-Cl). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,91 (*s*, 1H); 8,07 (*d*, 1H, *J* = 4,1 Hz); 7,68 (*d*, 1H, *J* = 4,1 Hz); 7,45 (*s*, 1H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 152,91; 152,40; 148,87; 148,29; 141,27; 131,70; 130,23; 122,73; 122,17. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 314,9393 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 314,9392.

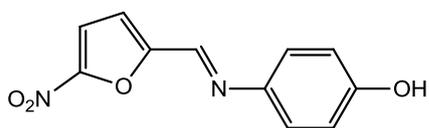
**(E)-2,6-dibromo-4-(((5-nitrotiofen-2-il)metileno)amino)fenol (26a).** Composto



sintetizado a partir de 110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 187 mg (0,7 mmol) de 2,6-dibromo-4-aminofenol. Foram obtidos 250 mg de cristais amarelos escuros (rendimento: 88%). **p.f. (DSC):** 219,51

°C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3487 (OH); 1607 (C=N); 1552 e 1497 (N=O); 1221 (C-S); 1042 (C-Br). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,90 (*s*, 1H); 8,07 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,68 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,64 (*s*, 1H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 153,30; 152,40; 150,18; 148,17; 142,74; 131,82; 130,22; 125,69; 112,13. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 404,8364 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 404,8362.

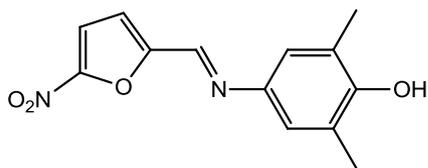
**(E)-4-(((5-nitrofuran-2-il)metileno)amino)fenol (27a).** Composto sintetizado a partir de



98 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-furaldeído e 76 mg (0,7 mmol) de 4-aminofenol. Foram obtidos 117 mg de cristais marrons (rendimento: 72%). **p.f. (DSC):** 183,60 °C

(decomposição). **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3436 (OH); 1623 (C=N); 1580 e 1482 (N=O); 1272 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,66 (*s*, 1H); 8,59 (*s*, 1H); 7,64 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz); 7,38 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,29 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz); 6,93 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 157,84; 153,59; 152,02; 143,60; 140,99; 123,35; 116,42; 115,89; 114,38. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 231,0402 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 231,0400.

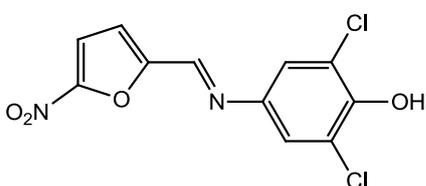
**(E)-2,6-dimetil-4-(((5-nitrofuran-2-il)metileno)amino)fenol (28a).** Composto sintetizado



a partir de 98 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-furaldeído e 96 mg (0,7 mmol) de 2,6-dimetil-4-aminofenol. Foram obtidos 118 mg de um sólido vermelho escuro (rendimento: 65%). **p.f. (DSC):** 176,64 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):**

3528 (OH); 2912 (C-H); 1578 (C=N) 1515 e 1488 (N=O); 1229 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,60 (*s*, 1H); 8,56 (*s*, 1H); 7,79 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz); 7,29 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz); 7,09 (*s*, 1H); 2,18 (*s*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 153,76; 153,65; 151,98; 143,43; 140,86; 124,98; 121,90; 116,33; 114,39; 16,62. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 259,0716 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 259,0713.

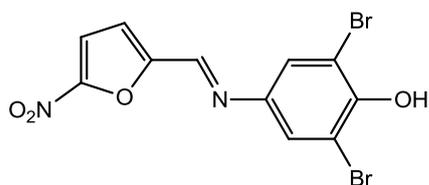
**(E)-2,6-dicloro-4-(((5-nitrofuran-2-il)metileno)amino)fenol (29a).** Composto sintetizado



a partir de 98 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-furaldeído e 124 mg (0,7 mmol) de 2,6-dicloro-4-aminofenol. Foram obtidos 177 mg de cristais marrons (rendimento: 84%). **p.f. (DSC):** 147,41 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3595 (OH); 1650

(C=N); 1519 e 1495 (N=O); 1231 (C-O); 1180 e 1025 (C-Cl). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,65 (*s*, 1H); 7,65 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz); 7,48 (*s*, 1H); 7,38 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 153,63; 153,35; 148,68; 147,70; 142,10; 122,73; 122,16; 118,11; 114,13. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 298,9618 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 298,9621.

**(E)-2,6-dibromo-4-(((5-nitrofuran-2-yl)methylene)amino) phenol (30a).** Composto



sintetizado a partir de 98 (0,7 mmol) mg de 5-nitro-2-furaldeído e 187 mg (0,7 mmol) de 2,6-dibromo-4-aminofenol. Foram obtidos 177 mg de cristais amarelo-escuros (rendimento: 65%). **p.f. (DSC):** 155,90 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3602 (OH); 1648 (C=N); 1515 and 1490 (N=O); 1229 (C-O); 1025 (C-Br).

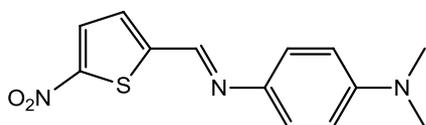
**RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,66 (*s*, 1H); 7,80 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz); 7,67 (*s*, 1H); 7,35 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz). **RMN de <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 152,59; 152,34; 150,39; 147,76; 143,25; 125,69; 118,15; 114,11; 112,25. **HRMS *m/z*:** 388,8594 [M-H]<sup>-</sup>, calculado para C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 388,8591.

### 3.2.4 Síntese da família de compostos inspirados no corante de Effenberger

#### 3.2.4.1 Síntese dos compostos 31-36

Os compostos **31-36** foram sintetizados seguindo a metodologia adaptada da literatura (Stock *et al.*, 2016). Em balão de fundo redondo foram adicionados 0,7 mmol do aldeído correspondente (5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído ou 5-nitro-2-furaldeído), 0,7 mmol da amina correspondente (4-(dimetilamino)anilina, p-anisidina ou 4-(metilmercapto)anilina), 3 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å) e 2 gotas de ácido acético glacial. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 78 °C por 60 min e em seguida o sólido obtido foi coletado por filtração a vácuo. Não foi necessária a aplicação de técnicas para purificação dos compostos.

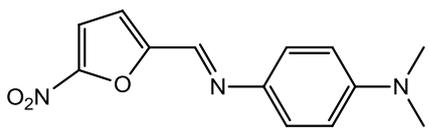
***N,N*-dimetil-*N'*-[(1*E*)-(5-nitro-2-tienil)metileno]benzeno-1,4-diamina (31).** Composto



sintetizado a partir de 110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 95 mg (0,7 mmol) de 4-(dimetilamino)anilina. Sólido vermelho escuro

(rendimento: 73%). **p.f. (DSC):** 199,16 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 2898 (C-H); 1613 (C=N); 1515 e 1493 (N=O); 1323 (CH<sub>3</sub>); 1162 (C-S). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,84 (*s*, 1H); 8,03 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,52 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,37 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz); 6,78 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz); 3,01 (*s*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 150,99; 150,62; 150,35; 146,28; 137,26; 130,63; 129,59; 123,47; 112,25. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 276,0804 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, 276,0801.

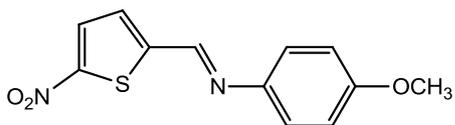
***N,N*-dimetil-*N'*-[(1*E*)-(5-nitro-2-furanil)metileno]benzeno-1,4-diamina (32).** Composto



sintetizado a partir de 100 mg (0,7 mmol) 5-nitro-2-furaldeído e 95 mg (0,7 mmol) de 4-(dimetilamino)anilina. Sólido vermelho escuro

(rendimento: 75%). **p.f. (DSC):** 179,97 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 2900 (C-H); 1619 (C=N); 1507 e 1472 (N=O); 1352 (CH<sub>3</sub>); 1256 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, acetona-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,58 (*s*, 1H); 7,62 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz); 7,40 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz); 7,21 (*d*, 1H, *J* = 3,8 Hz); 6,78 (*d*, 2H, *J* = 8,9 Hz); 3,02 (*s*, 6H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 166,21; 153,88; 150,03; 140,34; 137,41; 128,94; 122,94; 115,09; 114,28; 111,39. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 260,1033 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 260,1030.

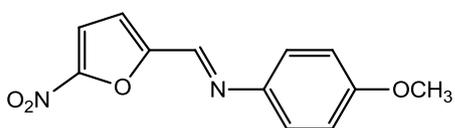
**4-metoxi-*N*-((1*E*)-(5-nitro-2-tienil)metileno)anilina (33).** Composto sintetizado a partir de



110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 86 mg (0,7 mmol) de *p*-anisidina. Foi obtido um sólido vermelho-alaranjado brilhante (rendimento: 87%). **p.f.**

**(DSC):** 155,64 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3422 (ligação de H intramolecular do N da C=N); 3096 (C-H); 1609 (C=N); 1535 e 1493 (N-O); 1329 (CH<sub>3</sub>); 1289 e 1244 (C-O); 1191 (C-S). **RMN de <sup>1</sup>H (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,71 (*s*, 1H); 7,96 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,47 (*d*, 1H, *J* = 4,3 Hz); 7,34 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 6,99 (*d*, 2H, *J* = 9,0 Hz); 3,82 (*s*, 1H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 159,12; 150,48; 149,31; 141,94; 130,98; 130,45; 123,26; 114,60; 55,38; 18,50. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 263,0487 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 263,0485.

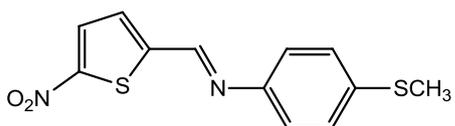
**4-metoxi-*N*-((1*E*)-(5-nitro-2-furanil)metileno)anilina (34).** Composto sintetizado a partir de



100 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-furaldeído e 86 mg (0,7 mmol) de *p*-anisidina. Foram obtidos 139 mg de um sólido amarelo brilhante (rendimento: 80%). **p.f. (DSC):**

123,20 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3424 (ligação de H intramolecular do N da C=N); 3157 (C-H); 1619 (C=N); 1529 e 1501 (N-O); 1354 (CH<sub>3</sub>); 1297 e 1244 (C-O). **RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 8,64 (*s*, 1H); 7,81 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz); 7,42 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 7,35 (*d*, 1H, *J* = 3,9 Hz); 7,01 (*d*, 2H, *J* = 8,8 Hz); 3,79 (*s*, 1H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 159,20; 153,32; 152,11; 144,95; 142,44; 123,15; 116,87; 114,57; 114,28; 55,36. **HRMS (ESI, TOF) *m/z*:** 247,0710 [M+H]<sup>+</sup>, calculado para C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 247,0713.

**4-metiltio-*N*-((1*E*)-(5-nitro-2-tienil)metileno)anilina (35).** Composto sintetizado a partir de

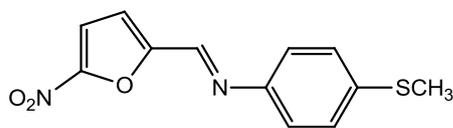


110 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 87 μL (0,7 mmol) de 4-(metilmercapto)anilina. Foram obtidos 150 mg de um sólido vermelho brilhante

(rendimento: 77%). **p.f. (DSC):** 116,65 °C. **IV (KBr/cm<sup>-1</sup>):** 3424 (ligação de H intramolecular do N do C=N); 1605 (C=N); 1537 e 1509 (N-O); 1336 (CH<sub>3</sub>); 1195 (C-S). **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm:** 8,55 (*s*, 1H); 7,90 (*d*, 1H, *J* = 4,2 Hz); 7,35 (*d*, 1H, *J* = 4,2 Hz); 7,28 (*dd*, 2H, *J*<sub>1</sub> = 2,0 Hz e *J*<sub>2</sub> = 8,7 Hz); 7,23 (*dd*, 2H, *J*<sub>1</sub> = 2,2 Hz e *J*<sub>2</sub> = 8,7 Hz); 2,51 (*s*, 3H). **RMN de <sup>13</sup>C (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ/ppm:** 152,16; 148,81; 145,90; 138,00; 131,57; 130,37;

126,53; 122,33; 14,68. **HRMS (ESI, TOF)  $m/z$ :** 279,0259  $[M+H]^+$ , calculado para  $C_{12}H_{10}N_2O_2S_2$ , 279,0256.

**4-metiltio-*N*-((1*E*)-(5-nitro-2-furanil)metileno)anilina (36).** Composto sintetizado a partir

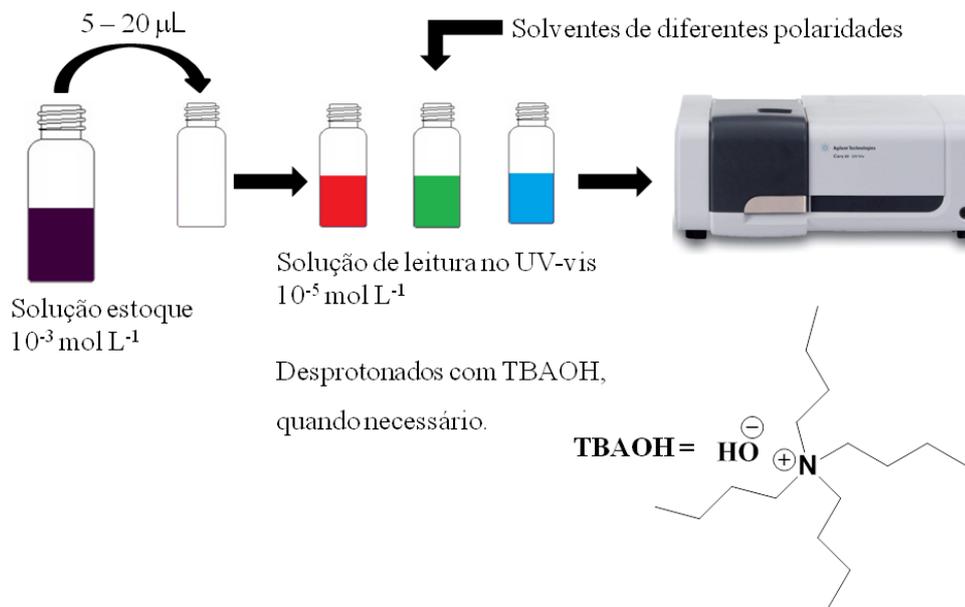


de 100 mg (0,7 mmol) de 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído e 87  $\mu$ L (0,7 mmol) de 4-(metilmercapto)anilina. Foram obtidos 139 mg de um sólido laranja (rendimento: 75%). **p.f. (DSC):** 101,98 °C. **IV ( $KBr/cm^{-1}$ ):** 3424 (ligação de H intramolecular do C=N); 3073 (C-H); 1619 (C=N); 1515 e 1493 (N-O); 1352 ( $CH_3$ ); 1258 (C-S). **RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ :** 8,41 (*s*, 1H); 7,42 (*d*, 1H,  $J = 3,8$  Hz); 7,28 (*d*, 2H,  $J = 9,1$  Hz); 7,22 (*d*, 2H + 1H do  $CDCl_3$ ,  $J = 9,1$  Hz); 7,18 (*d*, 1H,  $J = 3,8$  Hz); 2,51 (*s*, 3H). **RMN de  $^{13}C$  (50 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta/ppm$ :** 152,97; 152,24; 146,61; 146,43; 138,08; 126,56; 122,20; 117,59; 114,57; 14,69. **HRMS (ESI, TOF)  $m/z$ :** 263,0483  $[M+H]^+$ , calculado para  $C_{12}H_{10}N_2O_3S$ , 263,0485.

### 3.3 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS

Foram preparadas soluções estoques de concentração  $7,0 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  para cada corante utilizando acetona como solvente. Alíquotas (3-24  $\mu$ L) da solução estoque foram adicionadas a 29 frascos adequados, foi aguardada a completa evaporação da acetona e, posteriormente, 2 mL de solventes de polaridades distintas foram adicionados aos frascos (cada solvente em cada frasco). Em seguida, para os corantes que necessitaram da desprotonação do grupo OH, 5  $\mu$ L de uma solução básica de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH; 0,1 mol  $L^{-1}$ ) em metanol foram adicionadas. Vale ressaltar que a alíquota de 5  $\mu$ L dessa solução básica não interferiu no comprimento de onda de absorção máxima dos corantes em cada solvente. Subsequentemente, os espectros foram coletados por meio de um espectrofotômetro de UV-vis e as concentrações finais utilizadas para cada corante variaram de  $1 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  a  $5 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ . Elas foram otimizadas de modo que para nenhum dos solventes o corante apresentasse um comprimento de onda de absorção máxima que ultrapassasse 1 de absorbância. O procedimento experimental dos estudos pela técnica de UV-vis está demonstrado de maneira simplificada na **Figura 29**.

**Figura 29.** Procedimento experimental para os estudos em espectrofotômetro de UV-vis.



### 3.4 ESTUDOS PARA DESCARTAR A POSSIBILIDADE DE TERMO-ISOMERIZAÇÃO DOS AZOCORANTES

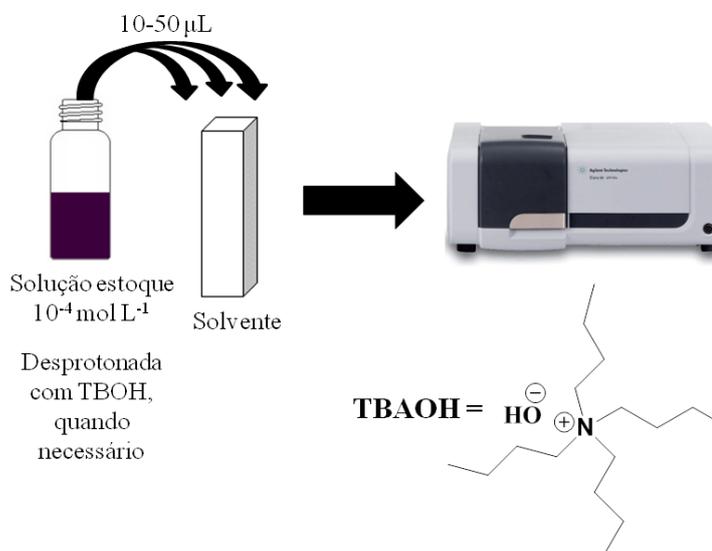
O estudo foi realizado de acordo com a metodologia descrita por El Seoud e colaboradores (Martins *et al.*, 2008). Foi preparada uma solução estoque do corante **11b** com concentração  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando acetona como solvente. Uma alíquota (11  $\mu\text{L}$ ) da solução estoque foi adicionada a um frasco adequado, foi aguardada a completa evaporação da acetona e, posteriormente, 2 mL de tolueno foi adicionado ao frasco. A solução resultante, de concentração  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , foi adicionada a uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e, em seguida, foi realizada a leitura do espectro de UV-vis a 25 °C. Posteriormente, com o auxílio de um banho termostatizado acoplado ao espectrofotômetro de UV-vis, a temperatura foi aumentada até 50 °C e a cada 10 min, durante 60 min, e o espectro de UV-vis foi coletado.

### 3.5 ESTUDOS DE INFLUÊNCIA DE CONCENTRAÇÃO SOBRE OS ESPECTROS DE UV-VIS

Foram preparadas soluções estoques de cada corante com concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em um solvente previamente escolhido. Em seguida, 1 mL do mesmo solvente no qual foi

preparada a solução estoque foi adicionado a uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para os corantes fenólicos, 15-30  $\mu\text{L}$  de uma solução de TBAOH em metanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionados tanto à solução estoque quanto à cubeta que continha o solvente. Posteriormente, alíquotas da solução estoque foram adicionadas sequencialmente à cubeta de quartzo que continha o solvente, de modo que a concentração do corante na cubeta aumentasse gradualmente. A cada adição da alíquota, o espectro de UV-vis foi coletado. Os estudos de influência da concentração foram realizados para todos os compostos utilizando dois solventes de características distintas e este procedimento experimental está demonstrado de maneira simplificada na **Figura 30**.

**Figura 30.** Procedimento experimental para os estudos de influência da concentração sobre os espectros de UV-vis.



Usando como ferramenta a lei de Lambert-Beer (**Equação 14**) foi possível determinar os coeficientes de absorção molar ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) de cada corante nos solventes, os quais foram utilizados nos estudos. Na equação,  $A$  é a absorbância,  $b$  é o caminho óptico em cm e  $c$  a concentração da solução em  $\text{mol L}^{-1}$ .

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

**Equação 14**

### 3.6 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN

As equações multiparamétricas foram calculadas através de regressões não lineares, utilizando o software ORIGIN 8.5 Os parâmetros utilizados para os cálculos das equações de KAT e de Catalán encontram-se na **Tabela A1**.

### 3.7 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO DE BRITTON-ROBINSON

A solução tampão de Britton-Robinson foi preparada de acordo com a metodologia original dos autores que deram nome à solução tampão (Britton e Robinson, 1931). Em um béquer foram adicionados 1,2 g de ácido bórico, 1,2 mL de ácido acético glacial e 1,1 mL de ácido fosfórico. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e, em seguida, foram adicionados 497,7 mL de água destilada. A solução foi preparada de modo que todos os ácidos possuíssem concentração de  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.8 ESTUDOS DE $pK_a$ COM A FAMÍLIA DOS AZOCORANTES

Foram preparadas soluções estoques de concentração  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para cada corante utilizando acetona como solvente. O tampão aquoso de Britton-Robinson foi colocado em um béquer em quantidade suficiente para a realização do estudo e, então, o eletrodo de pH foi submerso. Sob agitação magnética, alíquotas de uma solução aquosa de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram adicionadas com o intuito de ajustar o pH desejado. Quando o pH desejado era alcançado, 1,5 mL da solução eram transferidos para uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, 9  $\mu\text{L}$  da solução estoque eram adicionados para obter uma concentração de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e, em seguida, o espectro de UV-vis era coletado. Tendo os espectros em diferentes pH, os valores de absorbâncias foram coletados nos  $\lambda_{\text{max}}$  correspondentes às espécies desprotonadas e foram feitos o gráficos de pH como uma função de absorbância (**Figura A54**). O valores de  $pK_a$  foram determinados através do ajuste sigmoidal das curvas, utilizando a equação de Boltzmann.

### 3.9 ESTUDOS ENVOLVENDO MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

Os estudos envolvendo misturas binárias de solventes foram realizados para os compostos **16b**, **17b**, **18b**, **21b**, **31** e **36**, utilizando misturas DMSO/ROH e acetonitrila/ROH. Foram preparadas soluções estoques de concentração  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para cada corante utilizando acetona como solvente. Alíquotas (22  $\mu\text{L}$ ) da solução estoque foram adicionadas em 2 frascos adequados, foi aguardada a completa evaporação da acetona e, posteriormente, 4 mL de um solvente A e de um solvente B, previamente escolhidos, foram adicionados aos frascos (cada solvente em cada frasco), de modo que a concentração final das duas soluções fosse de  $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Posteriormente, na primeira etapa do estudo, em uma cubeta de quartzo previamente pesada, foram adicionados 2 mL da solução do corante dissolvido no solvente A. Em seguida, a cubeta foi novamente pesada e a massa obtida foi anotada. A partir disso, alíquotas (100  $\mu\text{L}$ ) da solução do corante dissolvido no solvente B foram adicionadas sequencialmente à cubeta até que esta atingisse seu volume máximo. A cada adição da solução do corante dissolvido no solvente B, a cubeta era pesada, a massa obtida anotada e a leitura do espectro de UV-vis era realizada. Na segunda etapa do estudo, o mesmo procedimento descrito anteriormente foi realizado, mas, desta vez, foi adicionado à cubeta 2 mL da solução do corante dissolvido no solvente B e as alíquotas adicionadas foram da solução do corante dissolvido no solvente A. Em seguida, as energias de transição foram calculadas utilizando a **Equação 1**, a partir dos comprimentos de onda de absorção máxima obtidos, e as frações em mol foram calculadas a partir das massas obtidas após cada adição. Diante disso, foram construídos os gráficos de  $E_T$  como uma função da fração em mol do solvente mais polar utilizado ( $X_2$ ). Assim, os parâmetros  $E_T(\text{corante})_1$ ,  $E_T(\text{corante})_2$ ,  $E_T(\text{corante})_{12}$ ,  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  e  $m$  foram obtidos através do ajuste não linear das curvas, realizados com auxílio do programa Origin 8.5, utilizando a **Equação 12**.

### 3.10 DETERMINAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS

Os dados de difração de raios-X realizados para os compostos **23a**, **24a**, **26a**, **27a**, **29a** e **30a** foram obtidos através de um difratômetro Bruker APX-II DUO equipado com um detector de área APEX II CCD usando grafite monocromático Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). A temperatura foi ajustada em 200 K. Os quadros foram obtidos a partir de varreduras  $\omega$  e  $\phi$  usando o APEX2 (Sadabs *et al.*, 2009) e os procedimentos de integração foram realizados

usando os programas SAINT e SADABS (Sadabs *et al.*, 2009). As estruturas foram resolvidas e refinadas utilizando os programas SHELXS97 e SHELXS2013 (Sheldrick, 2008), respectivamente. Todos os átomos diferentes de hidrogênios foram refinados anisotropicamente, enquanto que os átomos de hidrogênios ligados diretamente aos carbonos foram colocados em posições ideais usando critérios padrões de geometria. Já os hidrogênios pertencentes aos grupos hidroxil foram localizados por diferenças de mapa de Fourier e tratados com aproximação do modelo de equitação. Os gráficos ORTEP e os diagramas de empacotamento parcial foram feitos utilizando os softwares PLATON (Spek, 2003) e MERCURY (Macrae *et al.*, 2008), respectivamente. Outras informações cristalográficas estão demonstradas na **Tabela A6**.

### 3.11 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

#### 3.11.1 Cálculos computacionais envolvendo os azocorantes

As otimizações foram realizadas utilizando o pacote de química quântica ORCA versão 4.1.1 (Neese, 2018) no nível de teoria  $\omega$ B97X-D3/ma-def2-TZVP/SMD (Weigend e Ahlrichs, 2005; Chai e Head-Gordon, 2008; Marenich *et al.*, 2009; Ekström *et al.*, 2010; Grimme *et al.*, 2010; Zheng *et al.*, 2011) com água e *n*-hexano como solventes. A resolução de identidade foi usada ao longo dos cálculos (Weigend, 2006; Neese *et al.*, 2009). Os espectros resolvidos vibracionalmente foram obtidos usando o módulo ESD do ORCA (Souza *et al.*, 2018). As simulações de dinâmica molecular foram realizadas usando o pacote GROMACS (Hess *et al.*, 2008) com o campo de força OPLS-AA (Jorgensen e Tirado-Rives, 1988) e para água o modelo SPC/E (Berendsen *et al.*, 1987). As caixas de simulação contendo os solventes (água, DMF e *n*-hexano) foram aquecidas no conjunto NVT (temperatura 298 K,  $\tau = 0,1$  ps) por 500 ps e equilibradas no conjunto NPT (pressão 1 bar,  $\tau = 0,5$  ps) por 2 ns. As cargas atômicas dos compostos **5b-7b** foram obtidas com o software Ante RED (Dupradeau *et al.*, 2010), com o pacote GAMESS (Schmidt *et al.*, 1993), no nível da teoria HF/6-31G \*\* (Rassolov *et al.*, 1998; Rassolov *et al.*, 2001).

### 3.11.2 Cálculos computacionais envolvendo os compostos contendo grupos heteroaromáticos

As simulações de dinâmica molecular dos compostos foram realizadas utilizando o pacote GROMACS (Hess et al., 2008) usando o campo de força OPLS-AA (Jorgensen e Tirado-Rives, 1988) e o modelo de água SPC/E (Berendsen et al., 1987). As caixas de simulação contendo os solventes (água e n-hexano) foram aquecidas no conjunto NVT (temperatura de 298 K,  $\tau = 0,1$  ps) por 500 ps e equilibradas no conjunto NPT (pressão 1 bar,  $\tau = 0,5$  ps) por 2 ns. Para descrever o composto aniônico pelo método de mecânica molecular (MM), as cargas da molécula foram obtidas pelo método CHelpG (Breneman e Wiberg, 1990) usando o pacote Gaussian 09 (Frisch et al., 2016) no nível de teórico DFT com o conjunto funcional B3LYP (Vosko et al., 1980; Lee et al., 1988; Becke, 1993; Stephens et al., 1994) e 6-31G\*\* (Rassolov et al., 1998; Rassolov et al., 2001).

## CAPÍTULO 4

### 4 AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DOS COMPOSTOS DA FAMÍLIA DOS AZOCORANTES

Desde 2012, sistemas híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas e que apresentam em sua estrutura molecular grupos nitro aceitadores de elétrons e grupos fenolato doadores de elétrons vêm tendo seu comportamento solvatocrômico avaliados. Como explicitado anteriormente (ver seção 1.2), iminas e estilbenos com as características supracitadas já tiveram seus estudos publicados na literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016). Em virtude disso, neste capítulo serão mostrados estudos de solvatocromismo envolvendo azocorantes contendo grupos nitro doadores de elétrons e grupos fenolato aceitadores de elétrons, a avaliação das influências de grupos auxóchromos com diferentes características eletrônicas, bem como a intervenção da própria ponte conjugada N=N. Para tal, foi sintetizada e caracterizada uma família de azocorantes, foram determinados os valores de  $pK_a$  dos compostos em sua forma protonada, foram feitas aplicações das equações multiparamétricas de KAT e Catalán e foram realizados cálculos computacionais.

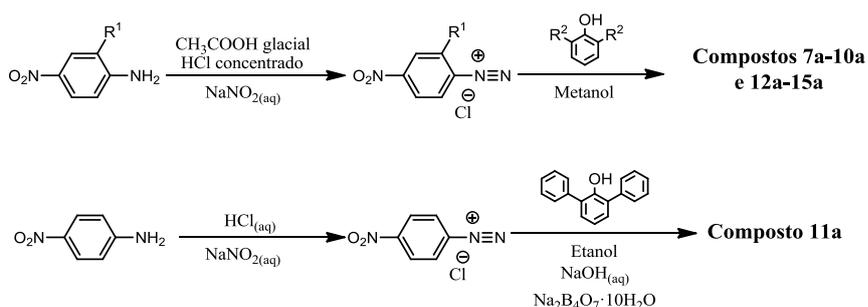
#### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS 7a-15a

As sínteses dos compostos **7a-15a** foram realizadas em duas etapas, seguindo procedimentos adaptados da literatura (Rajagopal e Buncel, 1991; Keil *et al.*, 2000), como mostra o **Esquema 4**. Primeiramente as nitroanilinas reagiram com nitrito de sódio em meio ácido e banho de gelo para formar os respectivos sais de diazônio. Os produtos de reação de condensação foram obtidos através da adição dos fenóis correspondentes em metanol seco (compostos **7a-10a** e **12a-15a**) ou em uma solução etanólica básica de bórax (composto **11a**). Os compostos **7a-10a** e **12a-15a** foram recristalizados em uma mistura de etanol:água (1:1 v/v) e o composto **11a** foi purificado em coluna cromatográfica de sílica usando *n*-hexano:acetato de etila (9:1 v/v) como eluente. Os produtos das reações, após a purificação, foram obtidos com rendimentos entre 20-82%. Os compostos **7a-15a** foram completamente caracterizados através das técnicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , massas de alta resolução e DSC (em anexo) e os resultados mostraram que os compostos foram obtidos com grau de

pureza necessário para que os estudos de espectrofotometria de UV-vis fossem realizados (**Figuras A1-A45**).

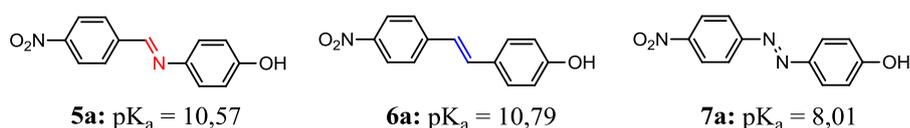
O composto **11a** era inédito na literatura. Os compostos **6a**, **7a**, **14a** e **15a**, estavam presentes em patentes e, portanto, sua caracterização não constava. Os compostos **8a** e **12a** já estavam presentes na literatura, todavia, possuíam somente ponto de fusão e RMN de  $^1\text{H}$ . Os compostos **7a** e **13a** já estavam completamente descritos, mas os estudos de solvatocromismo eram inéditos.

**Esquema 4.** Preparação dos compostos **7a-15a**.



A **Tabela 1** lista os valores de  $\text{pK}_a$  para os compostos **7a-15a** a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , em tampão aquoso Britton-Robinson. De uma maneira geral, os dados mostram que a presença de um segundo grupo nitro na molécula reduz o valor do  $\text{pK}_a$ . Além disso, os grupos elétron-retiradores na porção fenólica são responsáveis por reduzir o valor de  $\text{pK}_a$ , enquanto que os grupos doadores de elétrons (metila e fenila) diminuem a acidez dos compostos. A influência da ponte conjugada na acidez destes nitrofenóis pode ser comparada com os compostos *iso*- $\pi$ -eletrônicos com pontes do tipo  $\text{CH}=\text{N}$  (**5**) e  $\text{CH}=\text{CH}$  (**6**), descritos na literatura primeiramente por Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) e por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015), respectivamente, mas com estudos de  $\text{pK}_a$  realizados por Nicoletti e colaboradores (Nicoletti *et al.*, 2012) e por Schramm e colaboradores (Schramm *et al.*, 2017) (**Figura 31**). Os dados mostram que a ponte azo faz com que os fenóis sejam cerca de 2,5 unidades de  $\text{pK}_a$  mais ácidos, o que demonstra o caráter elétron-retirador de pontes desta natureza. Buncel e Rajagopal já haviam descrito que a ponte azo é um grupo aceitador de elétrons poderoso em corantes merocianínicos (Buncel e Rajagopal, 1990).

**Figura 31.** Estrutura do azocomposto **7a** e dos compostos estudados por Nicoletti (**5a**) e Schramm (**6a**).



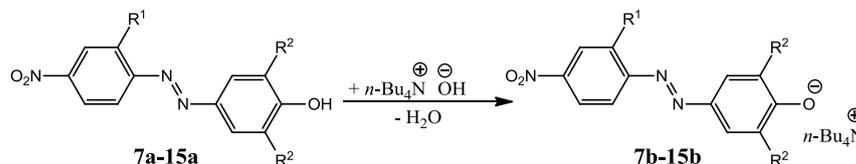
**Tabela 1.** Valores de pKa dos compostos **7a-15a** a 25 °C.

Corante <sup>1</sup>	pK <sub>a</sub> <sup>2</sup>
<b>7a</b>	8,01 ± 0,01
<b>8a</b>	8,83 ± 0,01
<b>9a</b>	5,63 ± 0,04
<b>10a</b>	5,68 ± 0,03
<b>11a</b>	11,43 ± 0,03
<b>12a</b>	7,63 ± 0,03
<b>13a</b>	9,90 ± 0,01
<b>14a</b>	5,28 ± 0,02
<b>15a</b>	5,25 ± 0,03

<sup>1</sup>c (corante) = 4 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.<sup>2</sup>Obtido pelo método espectrofotométrico usando tampão aquoso Britton-Robinson.

#### 4.2 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS **7a-15a**

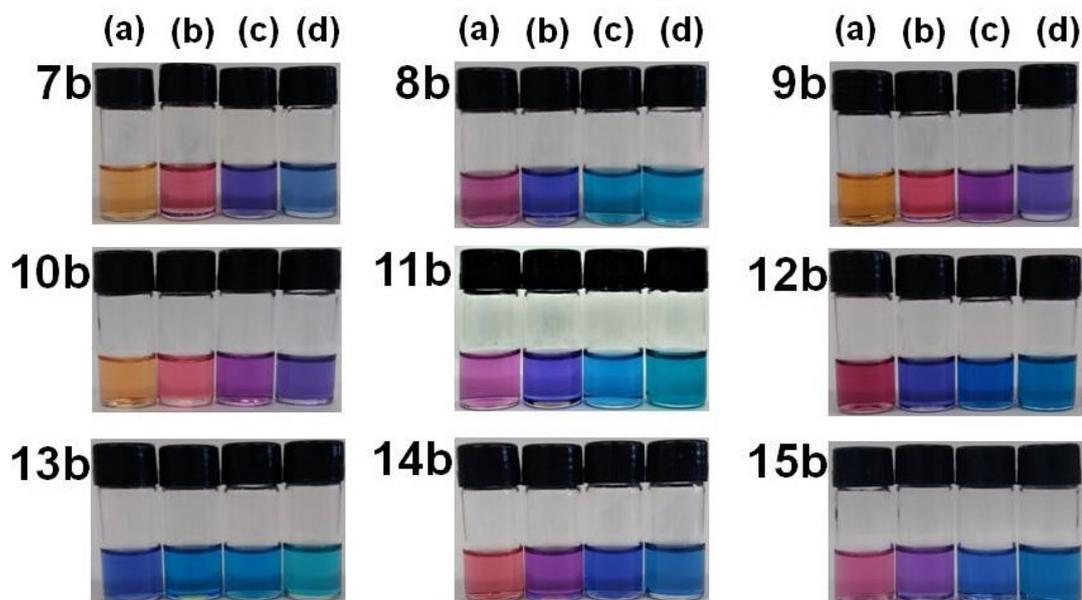
Os estudos de espectrofotometria de UV-vis dos azocorantes foram realizados com as espécies **7b-15b** obtidas por desprotonação com TBAOH, como mostra a **Figura 32**.

**Figura 32.** Estrutura molecular dos compostos **7a,b-15a,b**.

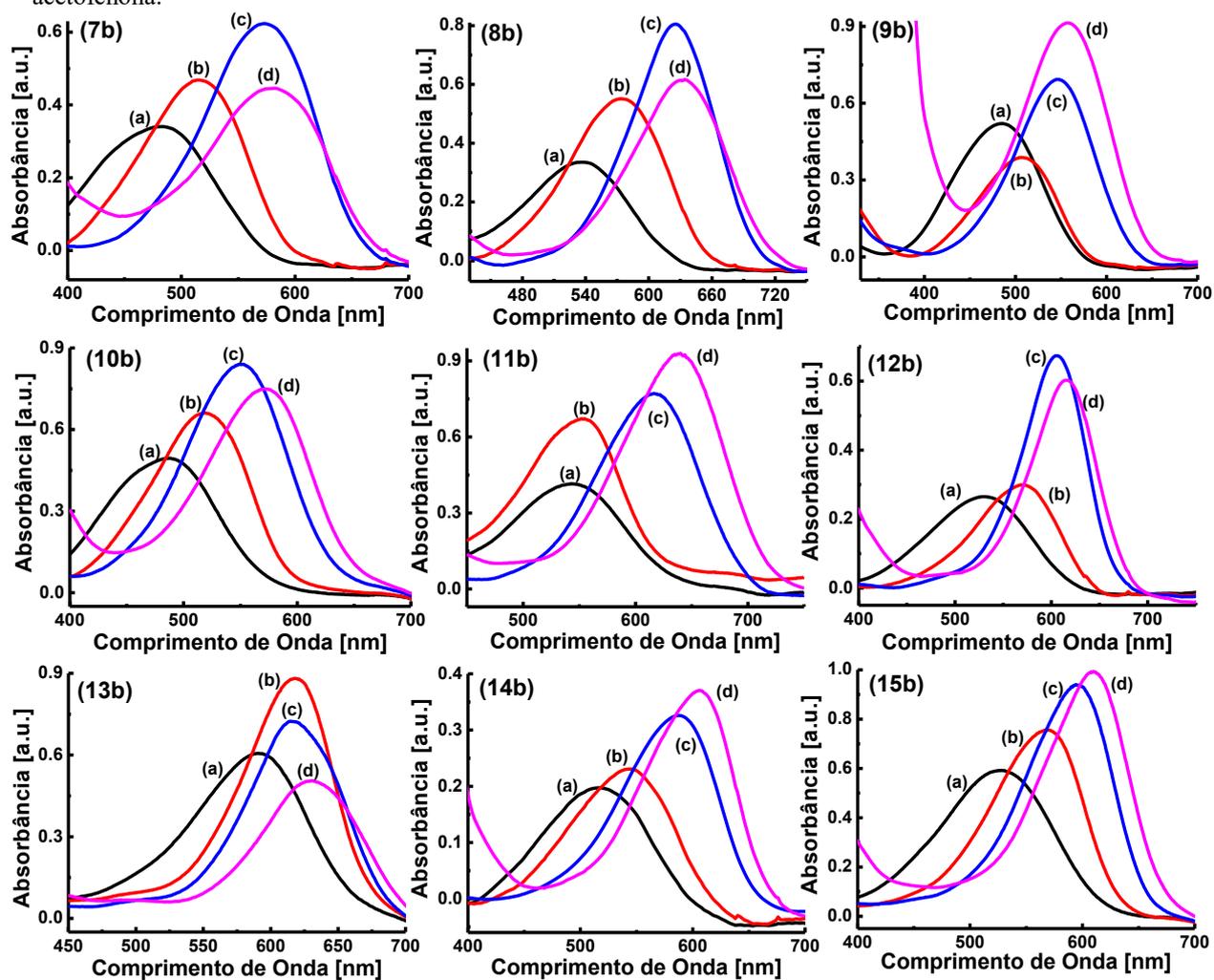
	<b>7a,b</b>	<b>8a,b</b>	<b>9a,b</b>	<b>10a,b</b>	<b>11a,b</b>	<b>12a,b</b>	<b>13a,b</b>	<b>14a,b</b>	<b>15a,b</b>
R <sup>1</sup>	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	Ph	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br

Os compostos **7b-15b**, apresentam diferentes cores em solução de solventes com diferentes polaridades. Portanto, pode-se afirmar que os compostos são solvatocrômicos (**Figura 33**). Tomando como exemplo o composto **10b**, em metanol, o comprimento de onda de absorção máxima é em 486 nm, o qual é alterado para 519 nm em tolueno, enquanto que em 1,2-dimetoxietano e acetofenona o comprimento de onda de absorção máxima é deslocado para 550 e 571 nm, respectivamente (**Figura 34**). Todos os demais azocorantes estudados possuem comportamento similar, tendo sua intensidade de cores como resultado de transições do tipo  $\pi-\pi^*$ , com uma transferência de carga intramolecular do grupo fenolato doador de elétrons para o grupo 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil aceitador de elétrons.

**Figura 33.** Soluções dos compostos **7b-15b** em (a) metanol, (b) tolueno, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetofenona.



**Figura 34.** Espectros de UV-vis dos compostos **7b-15b** em (a) metanol, (b) tolueno, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetofenona.



Os espectros de UV-vis para cada sonda em 29 solventes foram utilizados para obter os valores de comprimentos de onda de absorção máxima das bandas solvatocrômicas, com os quais foram calculadas as energias de transição correspondentes,  $E_T(\text{corante}) = 28591/\lambda_{\text{max}}$ , em kcal mol<sup>-1</sup> (**Tabela 2**).

**Tabela 2.** Valores de  $E_T(30)$  e  $E_T(\text{corante})$  dos compostos **7b-15b** em 29 solventes.

Solvente	$E_T(30)^a$	$E_T(7b)^b$	$E_T(8b)^b$	$E_T(9b)^b$	$E_T(10b)^b$	$E_T(11b)^b$	$E_T(12b)^b$	$E_T(13b)^b$	$E_T(14b)^b$	$E_T(15b)^b$
Ciclohexano	30.9	58.1	52.5	58.0	57.5	51.7	51.8	47.1	52.4	52.0
<i>n</i> -Hexano	31.0	58.3	52.9	58.1	58.2	52.0	52.1	47.3	52.9	52.4
Tolueno	33.9	55.4	49.7	56.3	55.1	49.4	50.2	46.3	51.8	50.4
Éter etílico	34.5	53.3	49.7	54.6	53.7	48.4	48.5	46.9	50.6	49.5
THF	37.4	49.3	45.6	52.1	51.3	45.8	47.1	46.3	50.7	47.5
Acetato de etila	38.1	50.2	46.5	53.1	52.6	46.9	47.5	47.3	48.5	48.7
1,2-Dimetoxietano	38.2	49.9	45.8	52.3	52.0	46.3	47.2	46.4	48.7	48.1
Clorofórmio	39.1	52.3	47.0	54.1	53.1	47.6	47.5	45.9	49.1	48.6
Acetofenona	40.6	49.4	45.2	51.4	50.1	44.8	46.4	45.4	47.0	46.9
Diclorometano	40.7	50.7	46.4	53.5	51.9	46.6	47.2	45.7	47.9	47.8
1,2-Dicloroetano	41.3	50.4	46.3	53.0	51.8	46.3	46.9	45.7	47.9	47.5
Acetona	42.2	49.5	46.1	52.1	51.5	46.1	47.5	46.6	48.4	48.5
DMA	42.9	47.4	45.3	50.5	50.6	45.2	47.0	46.0	47.8	48.1
DMF	43.2	47.7	45.5	51.3	51.1	45.5	47.1	46.1	48.2	48.2
2-Metilpropan-2-ol	43.3	51.5	47.7	53.6	53.8	48.0	48.1	46.0	49.5	49.0
DMSO	45.1	47.8	45.2	51.1	51.1	45.5	46.9	45.7	48.0	48.1
Acetonitrila	45.6	50.6	46.8	53.3	52.9	47.2	48.0	46.8	49.3	49.1
Butan-2-ol	47.1	52.8	49.0	54.0	53.9	48.6	48.4	46.0	50.3	49.4
Decan-1-ol	47.7	55.5	50.2	55.6	55.4	49.6	50.1	46.4	51.2	50.4
Octan-1-ol	48.1	54.5	49.7	55.4	55.5	49.7	50.2	46.4	51.2	50.4
Propan-2-ol	48.4	53.8	46.5	54.7	54.8	49.1	49.1	46.4	50.1	50.0
Pentan-1-ol	49.1	55.2	50.1	55.5	56.0	49.8	49.7	46.6	51.0	50.6
Butan-1-ol	49.7	55.6	50.4	55.8	55.7	49.9	50.0	46.7	51.2	50.9
Álcool Benzílico	50.4	55.5	49.7	55.4	55.5	49.5	49.9	46.0	51.6	50.5
Propan-1-ol	50.7	55.6	50.3	56.1	56.4	50.2	50.4	46.8	50.7	51.2
Etanol	51.9	56.9	51.3	56.7	56.7	50.9	51.2	47.3	52.7	52.0
Metanol	55.4	59.2	53.5	58.9	58.8	52.8	54.0	48.5	54.4	54.3
Etano-1,2-diol	56.3	58.4	53.2	58.9	58.8	52.4	53.2	47.9	54.5	54.7
Água	63.1	59.7	55.3	60.4	61.0	55.1	55.7	49.6	56.8	57.0

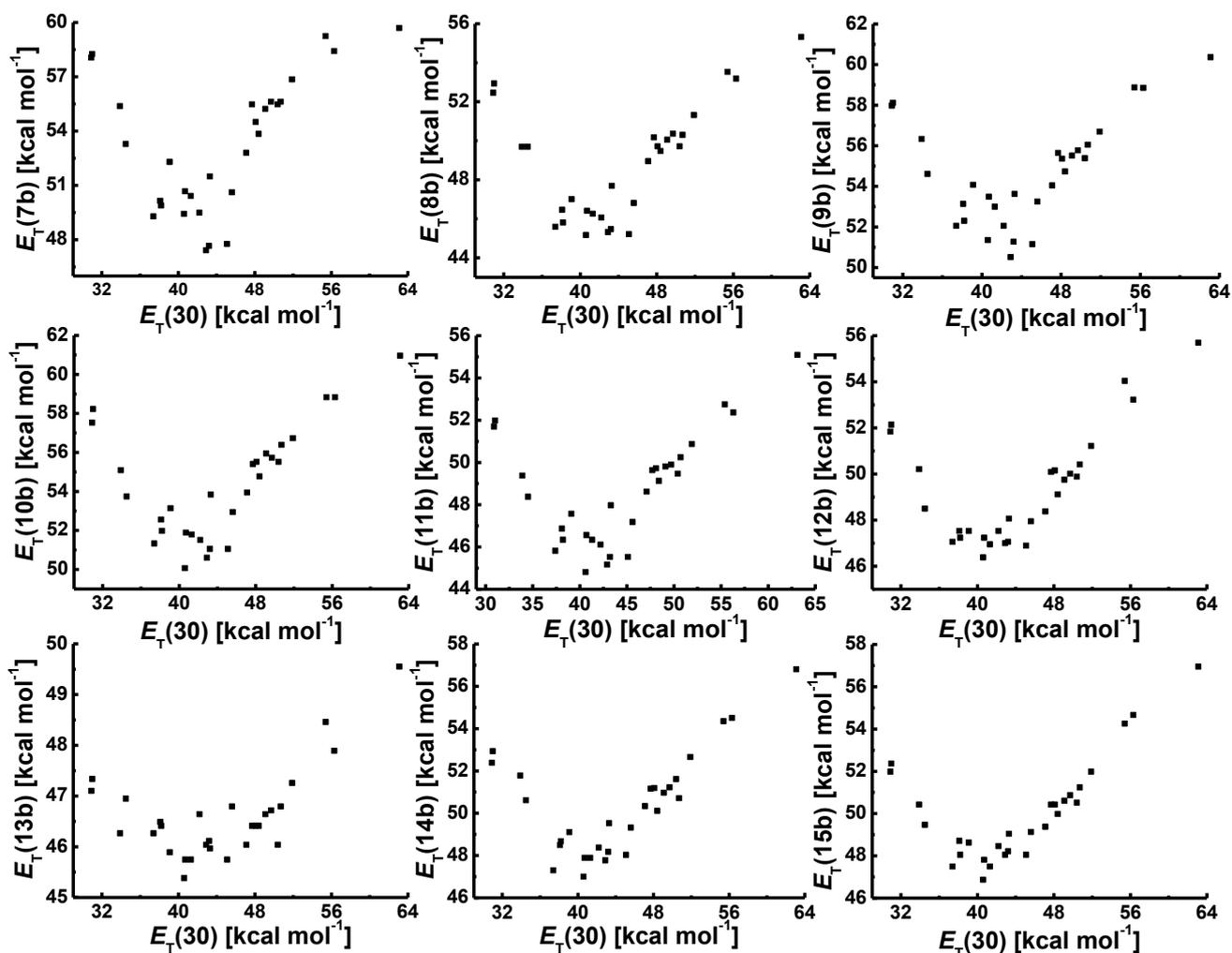
<sup>a</sup> Valores obtidos de Reichardt, 1994. <sup>b</sup> em kcal mol<sup>-1</sup>.

A **Figura 35** mostra gráficos dos valores de  $E_T$  para os corantes **7b-15b** como uma função dos valores de polaridade dos solventes da  $E_T(30)$ . Nos gráficos apresentados, é observado com clareza o comportamento solvatocrômico de reversão. O comportamento reverso e os valores a partir dos quais ocorre a reversão, para os compostos **7a-15a**, foram muito semelhantes aos descritos para os análogos com pontes do tipo CH=N e CH=CH, por

Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) e por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2016), respectivamente.

Como um exemplo, o composto **11b** apresenta uma banda solvatocrômica com máximo de absorção em 519 nm [ $E_T(\mathbf{11b}) = 52,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] em *n*-hexano (solvente menos polar estudado), enquanto que em acetofenona, o  $\lambda_{\text{max}}$  é igual a 638 nm [ $E_T(\mathbf{11b}) = 44,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ]. Esta redução no valor de  $E_T(\mathbf{11b})$  acompanha um aumento na polaridade do meio, levando a uma alteração batocrômica de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = +119 \text{ nm}$ , característico de solvatocromismo positivo. A reversão do solvatocromismo começa na região em que as polaridades são intermediárias e semelhantes à acetofenona. Um pequeno aumento da polaridade do solvente leva a um acréscimo no valor de  $E_T(\mathbf{11b})$ , sendo assim verificado o solvatocromismo negativo. A banda solvatocrômica do composto **11b** em água possui um máximo em 550 nm [ $E_T(\mathbf{11b}) = 55,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ], o qual, ao ser comparado com o mesmo corante em acetofenona, corresponde a um  $\Delta\lambda_{\text{max}} = -88 \text{ nm}$ .

Figura 35. Valores de  $E_T(30)$  como uma função de  $E_T(\text{corante})$  para os corantes **7b-15b**.



A **Tabela 3** resume o comportamento reverso dos corantes **7b-15b** na forma de lista das variações de seus comprimentos de onda de absorção máxima nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, assim como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$  para cada compostos considerando as regiões do solvatocromismo positivo e do solvatocromismo negativo.

**Tabela 3.** Valores de  $\lambda_{\max}$  para os compostos **7b-15b** nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$  considerando as regiões de solvatocromismos positivo e negativo.

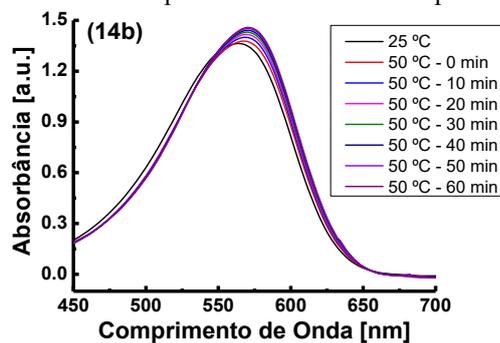
Corante	Mais polar (H <sub>2</sub> O)	Polaridade intermediária	Menos polar (n-hexano)	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^2$ (nm)
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)		
<b>7b</b>	479	602 (DMA)	490	+112	-123
<b>8b</b>	517	633 (acetofenona)	540	+93	-116
<b>9b</b>	474	566 (DMA)	492	+74	-92
<b>10b</b>	469	571 (acetofenona)	491	+80	-102
<b>11b</b>	550	638 (acetofenona)	519	+119	-88
<b>12b</b>	513	616 (acetofenona)	548	+68	-103
<b>13b</b>	577	630 (acetofenona)	604	+26	-53
<b>14b</b>	503	608 (acetofenona)	540	+68	-105
<b>15b</b>	502	610 (acetofenona)	546	+64	-108

<sup>1</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{solvente intermediário}) - \lambda_{\max}(n\text{-hexano})$ . <sup>2</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) - \lambda_{\max}(\text{solvente intermediário})$ .

Foram realizados estudos a fim de comprovar que os resultados verificados devem-se à reversão no solvatocromismo e não como fruto de isomerização cis-trans ou de autoagregação dos compostos.

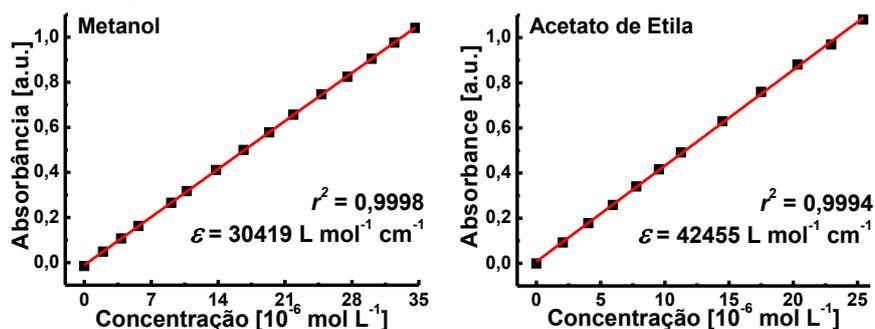
O estudo envolvendo a possibilidade de termoisomerização foi realizado com o composto **14b**, que é representativo para os demais, de acordo com a metodologia de El Seoud e colaboradores (Martins *et al.*, 2008). Não foram observadas mudanças significativas na forma e na posição da banda solvatocrômica, indicando que o solvatocromismo reverso exprimido pelos compostos não é fruto de uma termoisomerização (**Figura 36**).

**Figura 36.** Influência da temperatura sobre o espectro de UV-vis do composto **14b**.



Além disso, os estudos envolvendo a possibilidade de autoagregação foram realizados para os compostos **7b-15b**. Os gráficos de absorvância como uma função da concentração do corante em metanol e acetato de etila, que estão demonstrados na **Figura 37** para o composto **14b** e nas **Figuras A46-A53** para os demais compostos, apresentaram comportamento linear, demonstrando que o solvatocromismo reverso apresentado não é decorrente da autoagregação do soluto.

**Figura 37.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **14b** em metanol e acetato de etila.



Os estudos envolvendo a influência da concentração sobre os espectros de UV-vis dos compostos, além de demonstrar que o solvatocromismo reverso não é fruto de uma autoagregação, também fornecem, através da Lei de Lambert-Beer (**Equação 14**), o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon_{\text{max}}$ ). O  $\epsilon_{\text{max}}$  é definido como sendo a predisposição de um mol de uma determinada substância absorver luz em um comprimento de onda conhecido (Bruce, 2013). Os valores dos coeficientes de absorção molar dos compostos **7b-15b** encontram-se listados na **Tabela 4**.

Os dados de  $\epsilon_{\text{max}}$  obtidos evidenciam que a presença de mais um grupo nitro na estrutura molecular não altera substancialmente a capacidade do sistema em absorver luz. Compostos com apenas um grupo nitro (**7b-11b**) e compostos com dois grupos nitro (**12b-15b**) possuem valores de  $\epsilon_{\text{max}}$  praticamente iguais ou muito próximos, levando-se em consideração o mesmo solvente e os mesmos grupos substituintes nas posições orto em relação ao grupo O<sup>-</sup>. Outra influência estrutural observada foi a de que compostos com grupos retiradores de elétrons na porção fenolato doadora possuem valores menores de  $\epsilon_{\text{max}}$ . Em outros sistemas híbridos que apresentam comportamento semelhante às cianinas e merocianinas e que possuem grupos halogênio retiradores de elétrons, em sua maioria, demonstram  $\epsilon_{\text{max}}$  maiores (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016),

diferentemente do que ocorre para os azocorantes estudados na presente tese. Logo, os dados levam a crer que a ponte conjugada deve estar proporcionando essa diminuição.

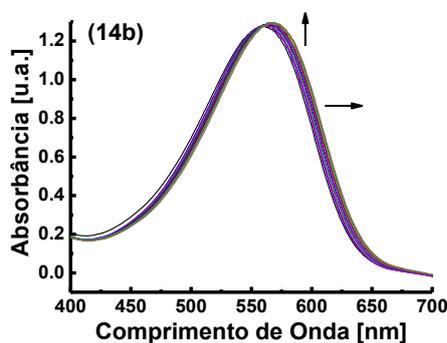
Ao analisar a influência do solvente, observa-se que os valores de  $\epsilon_{\max}$  são maiores quando os compostos estão solúveis em acetato de etila. Com isso, deve-se atentar ao fato de que o metanol é mais polar do que o acetato de etila, logo, o estado fundamental é mais bem estabilizado do que o estado excitado. Esta estabilização do estado fundamental diminui a probabilidade de a absorção ocorrer, levando a uma diminuição do valor de  $\epsilon_{\max}$ .

**Tabela 4.** Valores de  $\epsilon_{\max}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos **7b-15b** em metanol e em acetato de etila.

Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\max}$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$r^2$
<b>7b</b>	Metanol	$4,9 \times 10^{-7}$ - $2,4 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$9,9 \times 10^{-7}$ - $1,9 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^4$	0,9998
<b>8b</b>	Metanol	$1,9 \times 10^{-6}$ - $2,2 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$1,9 \times 10^{-6}$ - $1,7 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^4$	0,9996
<b>9b</b>	Metanol	$1,9 \times 10^{-6}$ - $3,1 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$5,6 \times 10^{-6}$ - $2,7 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^4$	0,9998
<b>10b</b>	Metanol	$4,7 \times 10^{-6}$ - $3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^4$	0,9992
	Acetato de etila	$4,7 \times 10^{-6}$ - $3,5 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^4$	0,9996
<b>11b</b>	Metanol	$6,2 \times 10^{-6}$ - $4,2 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$3,2 \times 10^{-6}$ - $2,7 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^4$	0,9994
<b>12b</b>	Metanol	$9,9 \times 10^{-7}$ - $3,1 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$9,9 \times 10^{-7}$ - $1,3 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^4$	0,9996
<b>13b</b>	Metanol	$7,9 \times 10^{-7}$ - $2,4 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$1,3 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^4$	0,9998
<b>14b</b>	Metanol	$1,9 \times 10^{-6}$ - $3,4 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^4$	0,9998
	Acetato de etila	$2,0 \times 10^{-6}$ - $2,5 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^4$	0,9994
<b>15b</b>	Metanol	$2,4 \times 10^{-6}$ - $3,5 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^4$	0,9992
	Acetato de etila	$2,4 \times 10^{-6}$ - $2,1 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^4$	0,9996

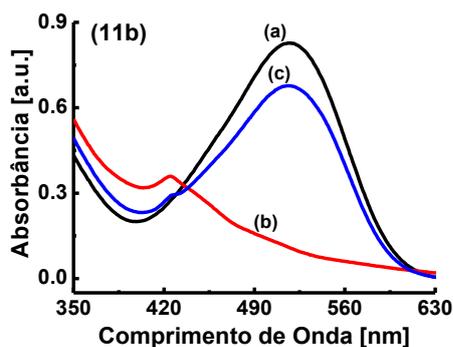
Os compostos **7b-15b** são sais que, em princípio, poderiam formar pares iônicos em solução, especialmente em solventes de baixa polaridade. A formação desses pares iônicos, em teoria, poderia ter influência sobre os espectros de absorção dos compostos. Entretanto, estudos realizados descartaram a possibilidade de formação dos mesmos. A influência de adições sucessivas de iodeto de tetra-*n*-butilamônio sobre o composto **14b** em tolueno, foi avaliada e foi observado que até a concentração de  $1,9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> do sal, não há mudanças significativas na forma e na posição da banda solvatocrômica da sonda (**Figura 38**).

**Figura 38.** Espectros de UV-vis do composto **14b** em tolueno ( $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) coletado na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra-*n*-butilamônio (TBAI) até concentração de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à temperatura ambiente (concentração da solução estoque de TBAI =  $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).



Em outro experimento, o composto **7a** em tolueno foi desprotonado para formar o composto **7b** através da adição de KOH (**Figura 39**). O espectro de UV-vis foi obtido e a banda solvatocrômica apareceu em um comprimento de onda de 424 nm, muito diferente do  $\lambda_{\text{max}}$  obtido quando desprotonado com hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (516 nm). Esta diferença ocorre devido às interações eletrostáticas entre o  $\text{K}^+$  e a porção fenolato do corante. Foi verificado que a adição do éter-coroa 18-coroa-6, o qual é altamente seletivo para  $\text{K}^+$ , leva à obtenção do mesmo espectro observado quando o composto é desprotonado com TBAOH. Assim, este ensaio leva à conclusão de que a presença de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio não altera o comportamento solvatocrômico dos corantes estudados.

**Figura 39.** Espectros de UV-vis do composto **7b** em tolueno ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra-*n*-butilamônio ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e (b) KOH ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), (c) seguido da adição de 18-coroa-6 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).



### 4.3 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS

Os valores experimentais de  $E_T(\text{corante})$  obtidos para os compostos **7b-15b** em solventes puros foram analisados utilizando as equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (**Equação 6**) (Kamlet e Taft, 1976; Kamlet *et al.*, 1983) e de Catalán (**Equação 7**) (Catalán, 2009) (ver item 1.5 da Introdução).

As **Tabelas 5 e 6** mostram as contribuições das propriedades dos solventes nos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os compostos **7b-15b**, através das Equações de KAT e Catalán, respectivamente. Em um primeiro momento, foi observado que a equação de Catalán se aplica melhor aos compostos estudados, tendo vista que com esta equação foram obtidos valores mais altos de coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e valores mais baixos de desvio padrão (S.D.). Sabendo disso, pode se conjecturar que os resultados obtidos através da **Equação 7** traduzem melhor o que pode estar ocorrendo em solução para o conjunto dos corantes estudados.

Os resultados obtidos para ambas as equações foram muito similares aos sistemas análogos que exibem solvatocromismo reverso, estudados por Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) e por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

Ao analisar os valores dos coeficientes foi observado que tanto para KAT quanto para Catalán, a magnitude do valor do coeficiente  $a$ , que corresponde à contribuição de acidez do solvente, ou seja, a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio, é mais alta para todos os corantes (com exceção do corante **13b** na equação de Catalán) quando comparada com os outros coeficientes, indicando que esse deve ser o parâmetro preponderante na solvatação.

Ao ponderar a respeito do coeficiente  $b$ , que traduz a contribuição da basicidade do solvente, em outras palavras, a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio, nota-se que de fato, Catalán deve descrever melhor o que possivelmente está ocorrendo em solução. A equação de KAT fornece valores relativamente altos e relativamente próximos aos que correspondem à acidez do solvente, mostrando que a basicidade, em teoria, deveria contribuir significativamente para a solvatação, diferentemente do que ocorre para a equação de Catalán. Verificando com cuidado a estrutura molecular dos compostos, é notório que a basicidade do solvente não deveria ter tanta influência na solvatação, tendo em vista que nas moléculas não há sítios contendo hidrogênios suficientemente ácidos para doar ligações de hidrogênio ao solvente.

Outra divergência importante entre as duas equações, está na influência dos parâmetros de polarizabilidade/dipolaridade, que corresponde ao coeficiente  $s$  na equação de

KAT, e aos parâmetros de polarizabilidade e dipolaridade, que na equação de Catalán são considerados como dois parâmetros independentes e que correspondem aos coeficientes  $c$  e  $d$ , respectivamente. Os resultados da equação de KAT sugerem que a polarizabilidade/dipolaridade é o fator menos influente para a solvatação dos compostos. Já, a equação de Catalán mostra que em praticamente todos os casos os parâmetros de polarizabilidade e de dipolaridade são o segundo e o terceiro fator em importância para a solvatação dos compostos, corroborando a ideia de que Catalán é melhor aplicável a estes sistemas.

Com relação aos sinais obtidos para cada coeficiente por meio do tratamento dos dados usando a **Equação 7**, foi observado que o coeficiente relacionado com a acidez do solvente é sempre positivo, enquanto que os demais são sempre negativos. Esta é uma característica intrínseca dos dados de compostos que apresentam comportamento solvatocrômico reverso. A partir disso, é notório que a acidez do meio é responsável pelo deslocamento hipsocrômico da banda solvatocrômica, pois apresenta valores positivos dos coeficientes, enquanto que a basicidade, polarizabilidade e dipolaridade do solvente, com todos os valores negativos dos coeficientes, contribuem para um decréscimo da energia de transição, em outras palavras, ao deslocamento batocrômico da banda solvatocrômica.

**Tabela 5.** Relação dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $s$  obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (**Equação 6**) através do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **7b-15b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	$a$	$b$	$s$	$N^a$	$r^2^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>7b</b>	56,4	9,62	-7,05	-4,85	29	0,84	1,50
<b>8b</b>	50,8	7,30	-4,84	-3,53	29	0,77	1,40
<b>9b</b>	56,8	6,73	-5,58	-2,81	29	0,83	1,09
<b>10b</b>	56,0	7,33	-4,81	-3,06	29	0,81	1,31
<b>11b</b>	50,3	6,79	-4,56	-2,87	29	0,81	1,15
<b>12b</b>	50,3	5,97	-4,17	-1,67	29	0,70	1,34
<b>13b</b>	46,8	1,80	-1,32	-0,23	29	0,46	0,67
<b>14b</b>	51,3	6,01	-4,08	-1,70	29	0,72	1,33
<b>15b</b>	50,5	5,87	-3,81	-1,07	29	0,69	1,36

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

**Tabela 6.** Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **7b-15b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2$ <sup>b</sup>	S.D. <sup>c</sup>
<b>7b</b>	62,2	12,9	-1,73	-6,77	-8,62	29	0,92	1,16
<b>8b</b>	57,4	10,3	-1,47	-8,26	-5,87	29	0,92	0,80
<b>9b</b>	62,1	9,04	-2,16	-6,38	-5,29	29	0,94	0,66
<b>10b</b>	62,3	10,2	-1,43	-7,90	-5,40	29	0,94	0,75
<b>11b</b>	56,4	9,42	-1,49	-7,73	-4,94	29	0,94	0,60
<b>12b</b>	55,3	8,71	-1,78	-6,07	-3,71	29	0,92	0,74
<b>13b</b>	50,9	2,57	-1,12	-5,79	-0,19	29	0,86	0,33
<b>14b</b>	56,0	8,77	-1,54	-5,52	-3,87	29	0,90	0,77
<b>15b</b>	55,9	8,66	-1,79	-6,77	-2,79	29	0,92	0,71

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

Com o intuito de confirmar que a acidez do solvente é o fator preponderante na solvatação dos solutos em questão, ambas as equações foram aplicadas excluindo-se um parâmetro de cada vez. Os resultados obtidos para os compostos **7b** e **12b**, que são representativos para os demais, utilizando a equação de Catalán, que é a que se aplica melhor, estão compilados na **Tabela 7**. Os valores verificados para os demais compostos utilizando as equações de KAT e de Catalán estão listados nas **Tabelas A2** e **A3**, respectivamente. Os dados confirmam que a acidez é o parâmetro mais influente para a solvatação dos compostos, haja vista que ao excluí-la do cálculo da equação multiparamétrica obtém-se o menor valor de coeficiente de determinação e o maior valor de desvio padrão. Ademais, fica evidenciado que a dipolaridade do solvente é o segundo fator em importância, pelos mesmos motivos supracitados.

**Tabela 7.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **7b** e **12b** em 29 solventes.

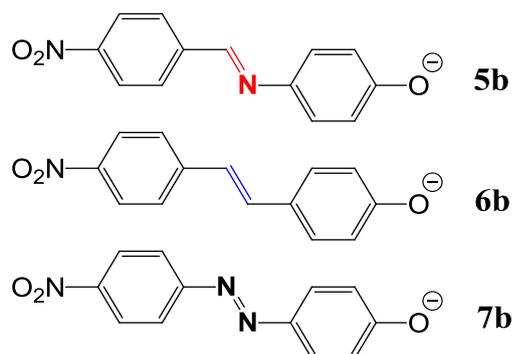
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2$ <sup>b</sup>	S.D. <sup>c</sup>
<b>7b</b>	62,2	12,9	-1,73	-6,77	-8,62	29	0,92	1,16
	67,6	-	-1,89	-15,2	-3,68	29	0,22	3,45
	60,2	12,9	-	-4,74	-9,12	29	0,90	1,24
	57,5	13,3	-1,27	-	-9,22	29	0,90	1,23
	64,7	9,79	-3,54	-16,3	-	29	0,61	2,44
<b>12b</b>	55,3	8,71	-1,78	-6,07	-3,71	29	0,92	0,74
	58,9	-	-1,90	-11,7	-0,51	29	0,16	2,31
	53,2	8,74	-	-3,98	-4,22	29	0,86	0,89
	51,1	9,03	-1,37	-	-4,25	29	0,88	0,84
	56,3	7,36	-2,56	-10,1	-	29	0,77	1,18

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

#### 4.4 ESTUDOS COMPUTACIONAIS

A **Tabela 8** mostra os comprimentos de onda de absorção máxima calculados para os compostos **5b**, **6b** e **7b** (demonstrados na **Figura 40**). Os valores em água são deslocados hipsocromicamente quando comparados com *n*-hexano, em todos os casos. Para o composto **7b**, os valores calculados são aproximadamente 60 nm menores do que os valores obtidos experimentalmente, entretanto, as diferenças estão de acordo com os resultados empíricos: o composto **7b** mostra uma diferença de 9 nm entre os comprimentos de onda de absorção máxima em água e *n*-hexano considerando os valores obtidos teoricamente, enquanto que essa diferença é de 11 nm para os valores obtidos experimentalmente. Essas diferenças são menores do que as obtidas para os compostos **5b** e **6b**, os quais são considerados espécies mais solvatocrômicas. As excitações associadas com os valores da **Tabela 8** estão dispostas na **Tabela 9**. Em todos os casos, a transição mais significativa está associada com a polarização envolvendo o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) da porção fenolato durante a excitação eletrônica. A **Figura 41** exhibe os espectros do composto **7b** obtidos teoricamente em água e *n*-hexano.

**Figura 40.** Estrutura molecular dos compostos **5b**, **6b** e **7b**.

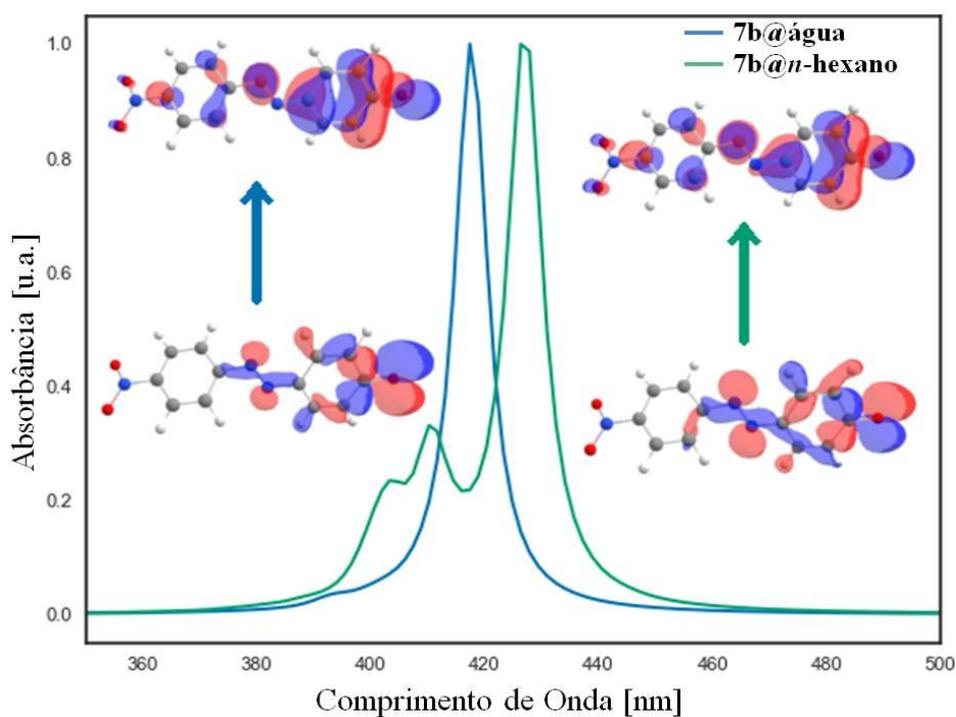


**Tabela 8.** Valores experimentais e teóricos de  $\lambda_{\max}$  para os compostos **5b**, **6b** e **7b**.

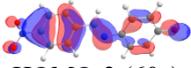
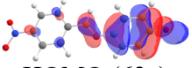
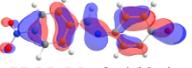
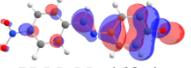
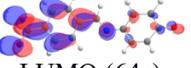
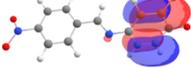
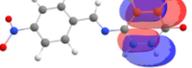
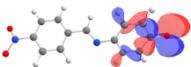
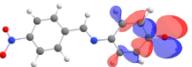
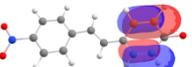
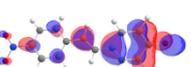
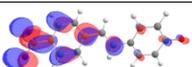
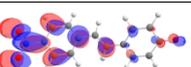
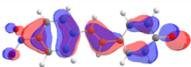
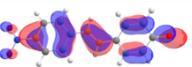
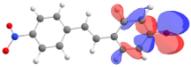
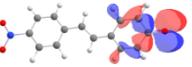
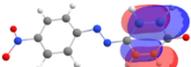
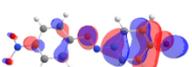
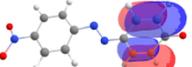
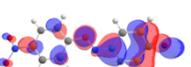
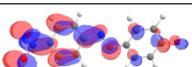
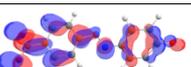
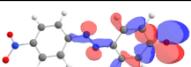
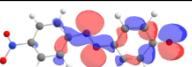
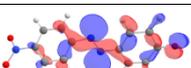
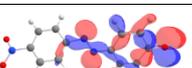
Corante	$\lambda_{\max}^{\text{teor}}$ (nm)			$\lambda_{\max}^{\text{exp}}$ (nm)		
	H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -hexane	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	H <sub>2</sub> O	<i>n</i> -hexane	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)
<b>5b</b>	401,3	498,2	-96,9	430,6 <sup>a</sup>	486,2 <sup>a</sup>	-55,6
<b>6b</b>	390,5	467,1	-76,6	428,0 <sup>b</sup>	450,2 <sup>b</sup>	-22,2
<b>7b</b>	416,9	425,7	-8,80	479,0	490,0	-11,0

<sup>a</sup>Valores obtidos de (Nandi *et al.*, 2012). <sup>b</sup>Valores obtidos de (Stock *et al.*, 2015).

**Figura 41.** Espectros do corante **7b** calculados em água e *n*-hexano. Ainda, são mostradas as transições mais significativas.



**Tabela 9.** Estados mais significativos associados com as transições da **Tabela 8**. Os cortes de densidade são 0,03. As deslocalizações mais fortes de cada estrutura estão demonstradas em negrito.

Corante	Solvente mais polar (H <sub>2</sub> O)			Solvente menos polar ( <i>n</i> -hexano)		
	Doador	Aceitador	$\Delta E$ (eV) / %	Doador	Aceitador	$\Delta E$ (eV) / %
<b>5b</b>	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	8.18 (< 1%)	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	7.81 (1%)
	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.90 (< 1%)	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.57 (< 1%)
	 HOMO-2 (61a)	HOMO (63a)	7.89 (< 1%)	 HOMO-2 (61a)	HOMO (63a)	6.85 (< 1%)
	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	9.61 (< 1%)	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	8.61 (< 1%)
	 <b>HOMO-1 (62a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>5.98 (72%)</b>	 <b>HOMO-1 (62a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>5.11 (83%)</b>
HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	7.70 (16%)	HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	6.87 (9%)	
<b>6b</b>	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	8.16 (8%)	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	7.89 (5%)
	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.92 (1%)	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.67 (< 1%)
	 HOMO-2 (61a)	HOMO (63a)	8.04 (< 1%)	 HOMO-2 (61a)	HOMO (63a)	7.06 (< 1%)
	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	9.81 (< 1%)	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	8.84 (< 1%)
	 <b>HOMO-1 (62a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>6.01 (77%)</b>	 <b>HOMO-1 (62a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>5.29 (83%)</b>
HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	7.78 (10%)	HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	7.07 (6%)	
<b>7b</b>	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	8.10 (3%)	 HOMO-3 (60a)	 HOMO (63a)	7.67 (19%)
	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.37 (2%)	HOMO-3 (60a)	 LUMO (64a)	9.01 (9%)
	 <b>HOMO-2 (61a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>7.88 (47%)</b>	 HOMO-2 (61a)	HOMO (63a)	7.50 (11%)
	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	9.14 (30%)	HOMO-2 (61a)	LUMO (64a)	8.84 (6%)
	 HOMO-1 (62a)	HOMO (63a)	6.20 (7%)	 <b>HOMO-1 (62a)</b>	<b>HOMO (63a)</b>	<b>5.76 (43%)</b>
HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	7.47 (2%)	HOMO-1 (62a)	LUMO (64a)	7.09 (6%)	

Com o propósito de investigar o padrão de solvatação envolvido na solvatação desses corantes, foram realizadas simulações de dinâmica molecular dos compostos **5b**, **6b** e **7b** utilizando água, DMF e *n*-hexano como solventes. Os solventes e os corantes foram escolhidos como protótipos para analisar diferentes comportamentos de solvatação que podem surgir dependendo da ponte conjugada e da polaridade do solvente. Também foram calculadas as funções de distribuição radial (RDFs) através de trajetórias equilibradas obtidas a partir das simulações de dinâmica molecular. As análises foram focadas nos átomos das pontes conjugadas e nos substituintes fenolato e nitro das porções elétron-doadora e aceitadora de elétrons, respectivamente.

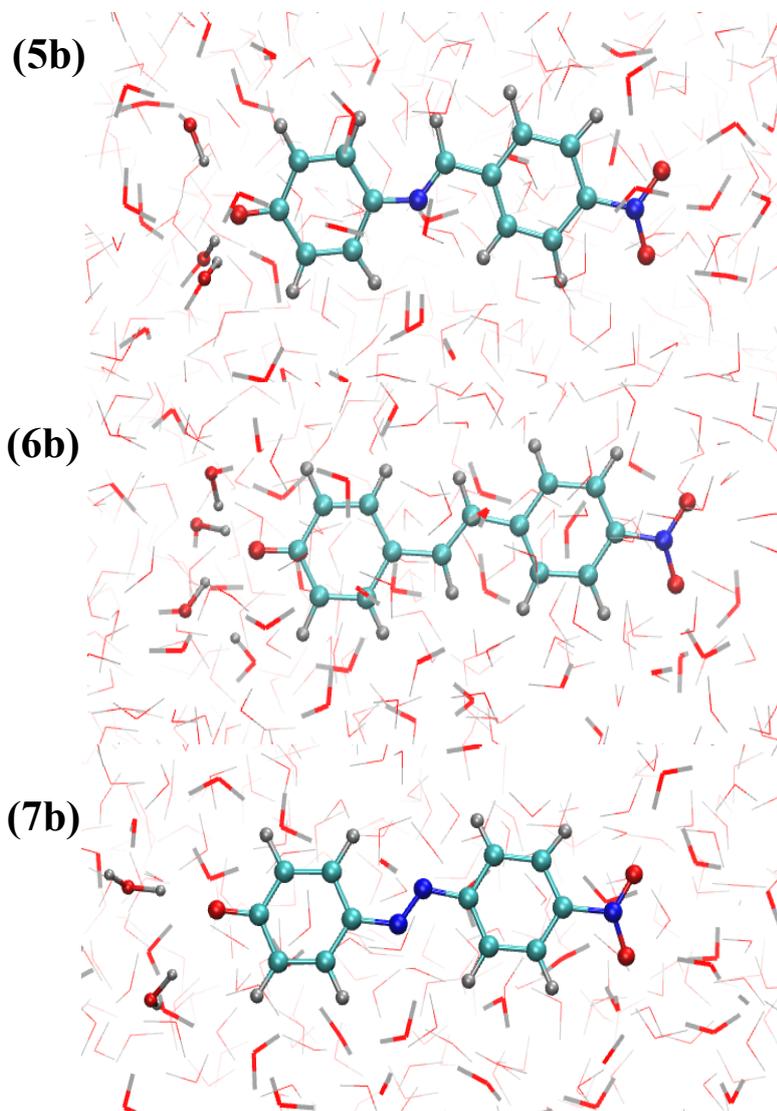
Os três corantes forneceram RDFs muito similares ao redor dos oxigênios do fenolato (**Figura 43A**) e do grupo nitro (**Figura 43C**), quando água foi utilizada como solvente. Na porção fenolato, a primeira camada de solvatação está centrada a 1,9 Å contendo três moléculas de água. A segunda, uma camada mais difusa, está centrada a 3,3 Å com 16-17 moléculas de água verificadas (**Figura 42**). Os oxigênios do grupo nitro dos compostos **5b**, **6b** e **7b** também formam ligações de hidrogênio com o solvente, como mostra os RDFs da **Figura 43C**, dando origem a uma camada de solvatação mais extensa, centrada a 2,9 Å contendo sete moléculas de água. A camada de solvatação ao redor da porção elétron-aceitadora é menos intensa comparada à parte elétron-doadora.

Além disso, uma camada de solvatação consistente, com 21 moléculas, é observada circundando a ponte conjugada dos compostos **5b**, **6b** e **7b**. Entretanto, como é de se esperar, o padrão de solvatação depende dos átomos constituintes da ponte conjugada. Uma camada ampla, única e centrada a aproximadamente 2,5 Å é observada para ponte do tipo CH=CH do composto **6b**. Em contrapartida, para os compostos **5b** e **7b**, foram observadas duas camadas de solvatação bem definidas a aproximadamente 2 Å e 3 Å com duas e dezenove moléculas de água. O comportamento diferenciado observado para os compostos **5b** e **7b** pode ser atribuído à presença do átomo de nitrogênio na ponte conjugada.

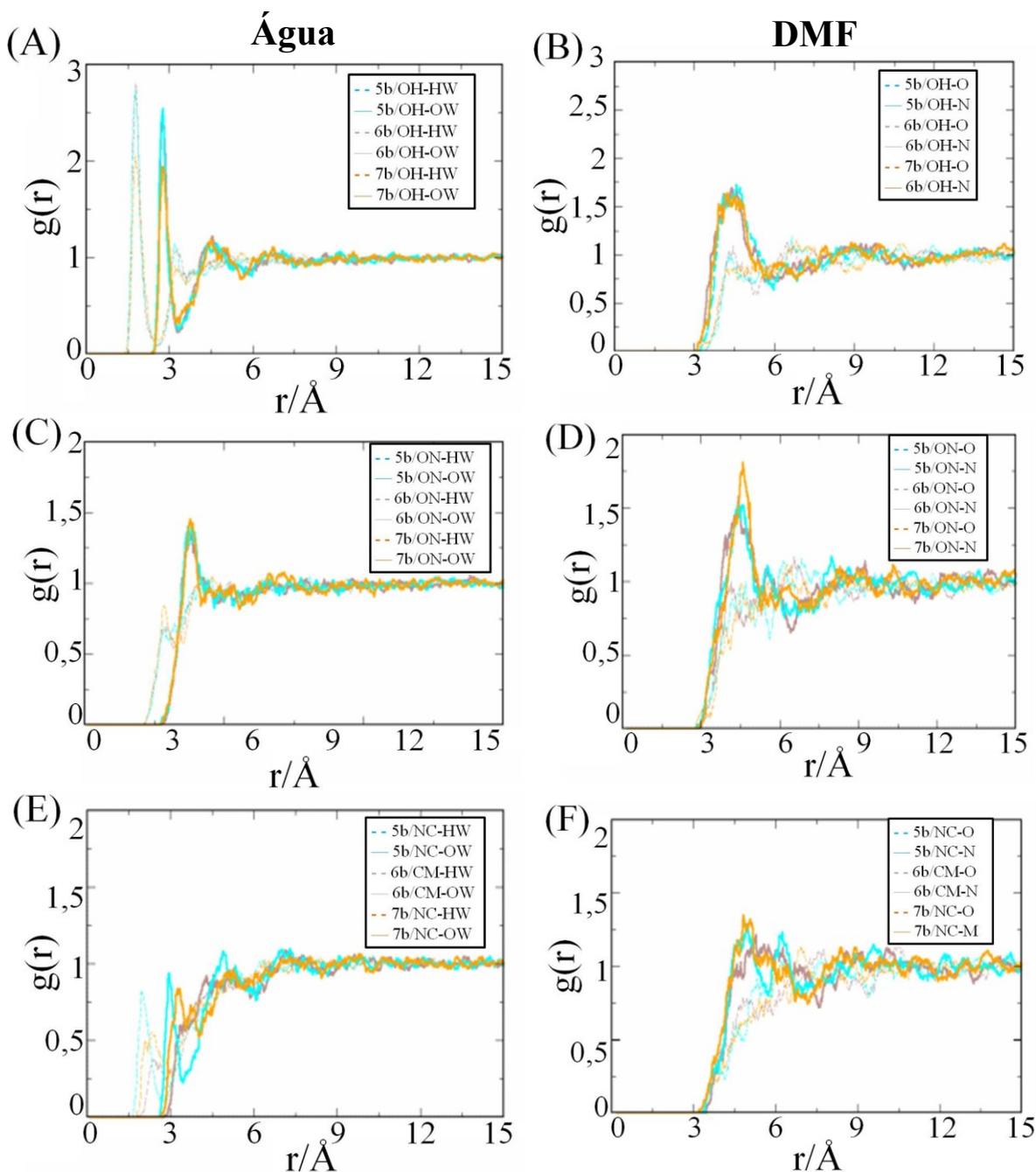
Tratando-se do DMF, foram observados padrões de solvatação similares ao redor do fenolato e do grupo nitro para todos os compostos, como mostram as **Figuras 43B** e **43D**. Todos os compostos demonstram uma primeira camada de solvatação difusa e centrada a 4,4 Å com quatro a seis moléculas do solvente ao redor do grupo fenolato e uma camada centrada a 4,4 - 4,6 Å com quatro moléculas de DMF envolvendo o grupo nitro. Como esperado, as interações dos compostos **5b**, **6b** e **7b** são específicas, assim como com a água, porém muito menos intensas. As diferenças observadas na solvatação da ponte conjugada quando água é utilizada como solvente também são verificadas ao utilizar DMF. A **Figura 43F** evidencia

uma estrutura de solvatação mais compacta para a ponte conjugada do tipo azo do composto **7b** quando comparada com a ponte do tipo CH=CH do composto **6b**. Foi observado uma camada de solvatação centrada a aproximadamente 6 Å com doze moléculas de DMF para o composto **6b** e uma camada de solvatação centrada a aproximadamente 5,4 Å com seis moléculas do solvente para o composto **7b**. Similarmente ao que acontece com água como solvente, o composto **5b** demonstra um comportamento intermediário aos demais compostos como consequência da presença da ponte conjugada do tipo CH=N, com apenas um átomo de nitrogênio. O composto **5b** apresenta dois picos em 4,5 Å e 6 Å com nove moléculas na camada de solvatação.

**Figura 42.** Fotos de simulações de dinâmica molecular enfatizando as duas camadas de solvatação das moléculas de água ao redor dos compostos **5b**, **6b** e **7b**.



**Figura 43.** Funções de distribuição radial (RDFs) para a solvatação de (A) e (B) oxigênio do fenolato, (C) e (D) oxigênio do grupo nitro e (E) e (F) átomos da ponte conjugado para os compostos **5b**, **6b** e **7b** em água (esquerda) e DMF (direita). Átomos HW e OW denotam hidrogênio e oxigênio da água, respectivamente, OH denota o oxigênio do grupo fenolato, ON denota oxigênio do grupo nitro, CM o carbono  $sp^2$  da ponte do tipo CH=CH e NC o nitrogênio das pontes azo e imínica, enquanto que N e O representam os heteroátomos do DMF.



Os padrões de solvatação para os três corantes em *n*-hexano são muito similares (Figura A55). Os hidrogênios do solvente interagem mais fortemente com os átomos eletronegativos das sondas, entretanto, as interações são muito mais fracas do que as observadas na primeira e intensa camada de solvatação com a água.

#### 4.5 CONCLUSÃO

Os estudos mostraram que os compostos **7b-15b** são todos solvatocrômicos e, portanto, exibem diferentes cores em soluções de solventes de diferentes polaridades. Além disso, os dados obtidos demonstram que todas as sondas exibem solvatocromismo reverso.

Os experimentos de determinação dos valores de  $pK_a$  mostraram que a ponte conjugada N=N deve agir como um poderoso grupo aceitador de elétrons, tendo em vista que os compostos **7a-15a** são consideravelmente mais ácidos que seus análogos com pontes do tipo CH=CH e CH=N.

A aplicação das equações multiparamétricas mostrou que a Equação de Catalán descreve com melhor precisão os sistemas analisados e que a acidez do solvente é o fator preponderante na solvatação dos corantes.

Os fatos citados anteriormente, juntamente com as análises dos estilbenos e iminas análogos presentes na literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016) mostram que esses sistemas híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas e que possuem grupos nitro e grupos fenolato nas porções aceitadora e doadora de elétrons, respectivamente, possuem um padrão de comportamento característico, já que todos apresentaram o mesmo tipo de solvatocromismo, reverso, e particularidades com relação às equações multiparamétricas.

Os estudos computacionais demonstraram que antes e após a excitação o HOMO e o LUMO se concentram em porções diferentes na molécula e que os compostos com diferentes pontes conjugadas possuem o mesmo padrão de solvatação em um mesmo solvente, independentemente do tipo de conexão entre os grupos doador e aceitador de elétrons.

## CAPÍTULO 5

### 5 AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO E ESTUDOS DE MISTURAS DE SOLVENTES COM OS CORANTES CONTENDO GRUPOS *TERT*-BUTIL

Os grupos auxócromos são extremamente importantes em estudos envolvendo o fenômeno do solvatocromismo, haja vista que atuam diretamente sobre a conjugação de um sistema conjugado de modo a modular o comprimento de onda de absorção máxima. Diversos grupos auxócromos em diferentes sistemas que apresentam solvatocromismo vêm sendo analisados ao longo de quase um século de estudos envolvendo o tema.

Em trabalhos recentes (Capítulo 4; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016) utilizando sistemas híbridos contendo em sua estrutura molecular grupos nitro elétron-aceitadores e o grupo fenolato elétron-doador, foi avaliada a influência de grupos CH<sub>3</sub>, fenil, Cl e Br. Ficou evidenciado que, nesses sistemas, esses grupos não exercem nenhuma influência no tipo de solvatocromismo exibido pelos compostos, nem tampouco no parâmetro do solvente preponderante na solvatação dos corantes. Por conta de sua característica estrutural e de possíveis efeitos estéricos que poderiam ser causados nas moléculas, foi pensado que o grupo *tert*-butil poderia, em tese, trazer resultados diferentes dos obtidos com os grupos supramencionados.

Assim, neste capítulo serão mostrados estudos envolvendo o fenômeno do solvatocromismo em sistemas híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas e que contêm grupos nitro e grupos fenolato, além de contar com a presença dos grupos substituintes *tert*-butil nas posições *orto* em relação ao oxigênio fenólico carregado negativamente. Foi avaliada também a influência de três tipos de ponte conjugada (CH=CH, CH=N e N=), bem como a interferência da ausência de ponte conjugada. Serão mostrados ainda alguns experimentos envolvendo misturas binárias de solventes, que serviram para avaliar a influência de mudanças estruturais nos corantes sobre o fenômeno da solvatação preferencial.

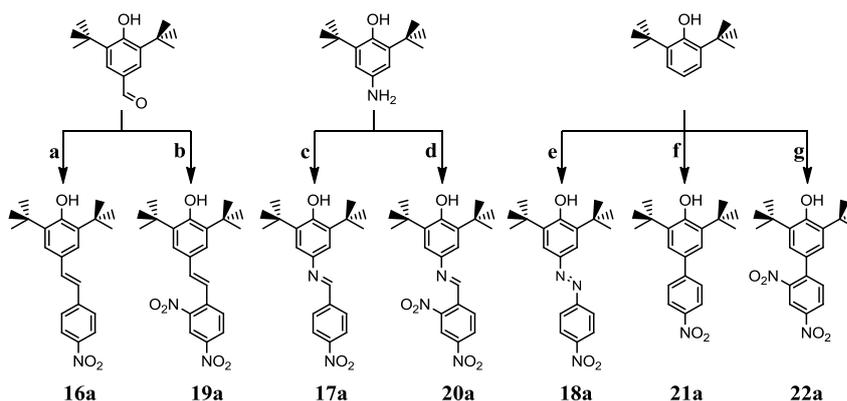
#### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS **16a-22a**

Os compostos **16a-20a** foram sintetizados seguindo metodologias clássicas descritas na literatura (Saravanan e Srinivasan, 2001; Diemer *et al.*, 2007; Stein *et al.*, 2012; De Melo

*et al.*, 2015), as quais envolvem reações de condensação entre os reagentes apropriados para a obtenção dos respectivos estilbenos, iminas e azocompostos (**Esquema 5**). Os compostos **21a** e **22a** foram sintetizados através de uma metodologia adaptada da literatura (Stahly, 1985). Por meio de uma clássica reação de substituição nucleofílica aromática utilizando um haleto de arila, foram obtidos os produtos contendo ligações fenil-fenil, ou seja, sem a presença das pontes conjugadas supracitadas (**Esquema 5**).

Os compostos **16a**, **19a** e **20a** foram recristalizados utilizando uma mistura de etanol:acetona (3:1 v/v) como solvente. O composto **17a** foi recristalizado utilizando como solvente, uma mistura de etanol:diclorometano (1:1 v/v), já o composto **18a** foi recristalizado utilizando a mistura de solventes metanol:água (3:1 v/v). Os compostos **21a** e **22a** foram purificados através de coluna cromatográfica de sílica, utilizando como eluente uma mistura de *n*-hexano:acetato de etila (9:1 v/v). Os produtos, após a purificação, foram obtidos com rendimentos entre 40% e 76%. Todos os compostos foram completamente caracterizados fazendo uso das técnicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , massas de alta resolução e ponto de fusão. Os resultados mostraram que os compostos foram obtidos com grau de pureza necessário para que os estudos de espectrofotometria de UV-vis fossem realizados (**Figuras A56-A83**). Os compostos **19a** e **20a** são inéditos na literatura. Os demais compostos não são inéditos, todavia, os estudos envolvendo o solvatocromismo são.

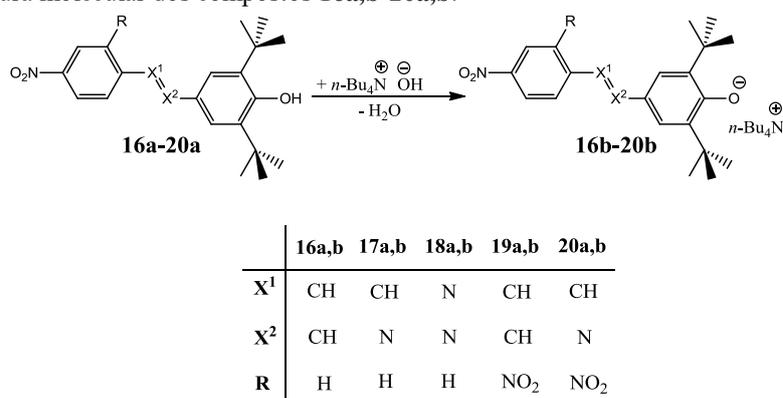
**Esquema 5.** Preparação dos compostos **16a-22a**. **(a)** 1. ácido 4-nitrofenilacético, pirrolidina, 60 min em refluxo. 2. etanol:água (3:1 v/v), ácido acético glacial, 60 min em refluxo. **(b)** 2,4-dinitrotolueno, pirrolidina, 10 min em microondas (80 W de potência, 50 psi de pressão, 112 °C e rampa de aquecimento de 1 min). **(c)** 4-nitrobenzaldeído, etanol, uma gota de ácido acético glacial, 80 °C durante 2 h. **(d)** 4-nitrobenzaldeído, etanol, uma gota de ácido acético glacial, agitação durante 4 h à temperatura ambiente. **(e)** 1. 4-nitroanilina, metanol, HCl concentrado, nitrito de sódio, 0 °C. 2. solução aquosa de NaOH e metanol. **(f)** 1. DMSO, NaOH e agitação por 5 min à temperatura ambiente. 2. 1-fluoro-4-nitrobenzeno, agitação magnética a 90 °C por 22 h. **(g)** 1. DMSO, NaOH e agitação por 5 min à temperatura ambiente. 2. 1-cloro-2,4-nitrobenzeno, agitação magnética a 90 °C por 24 h.



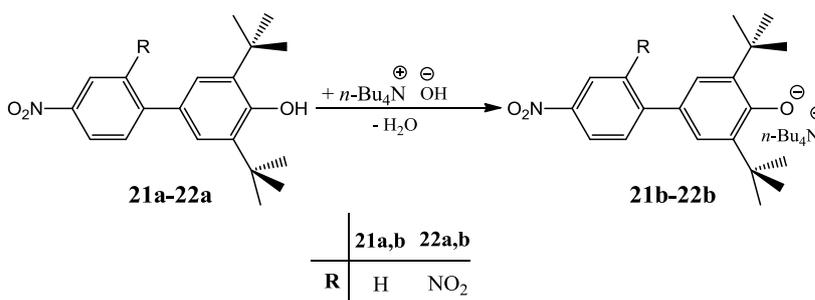
## 5.2 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS 16a-22a

Os estudos de espectrofotometria de UV-vis foram realizados com os compostos na forma desprotonada. Para tal, foi utilizado TBAOH como base, como mostram as **Figuras 44 e 45**.

**Figura 44.** Estrutura molecular dos compostos 16a,b-20a,b.



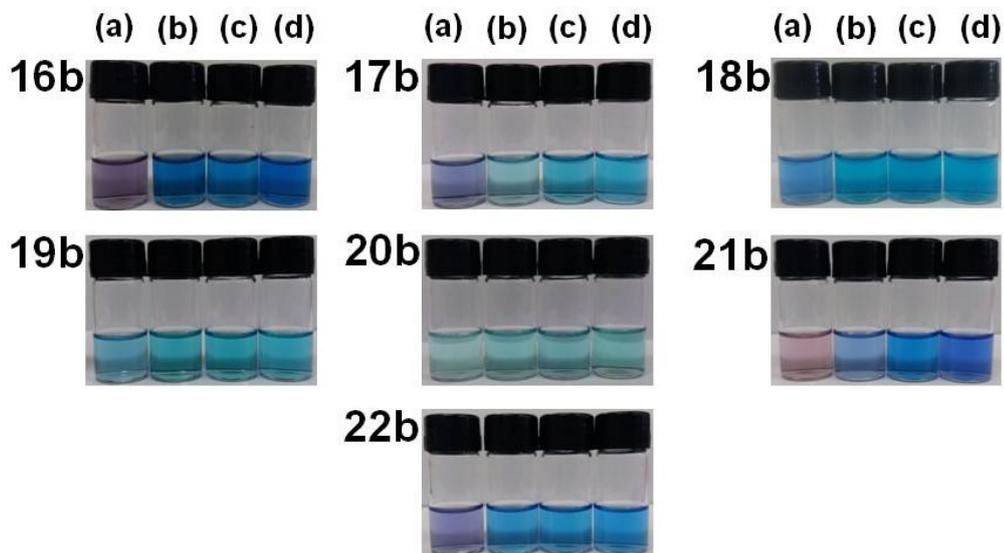
**Figura 45.** Estrutura molecular dos compostos 21a,b e 22a,b.



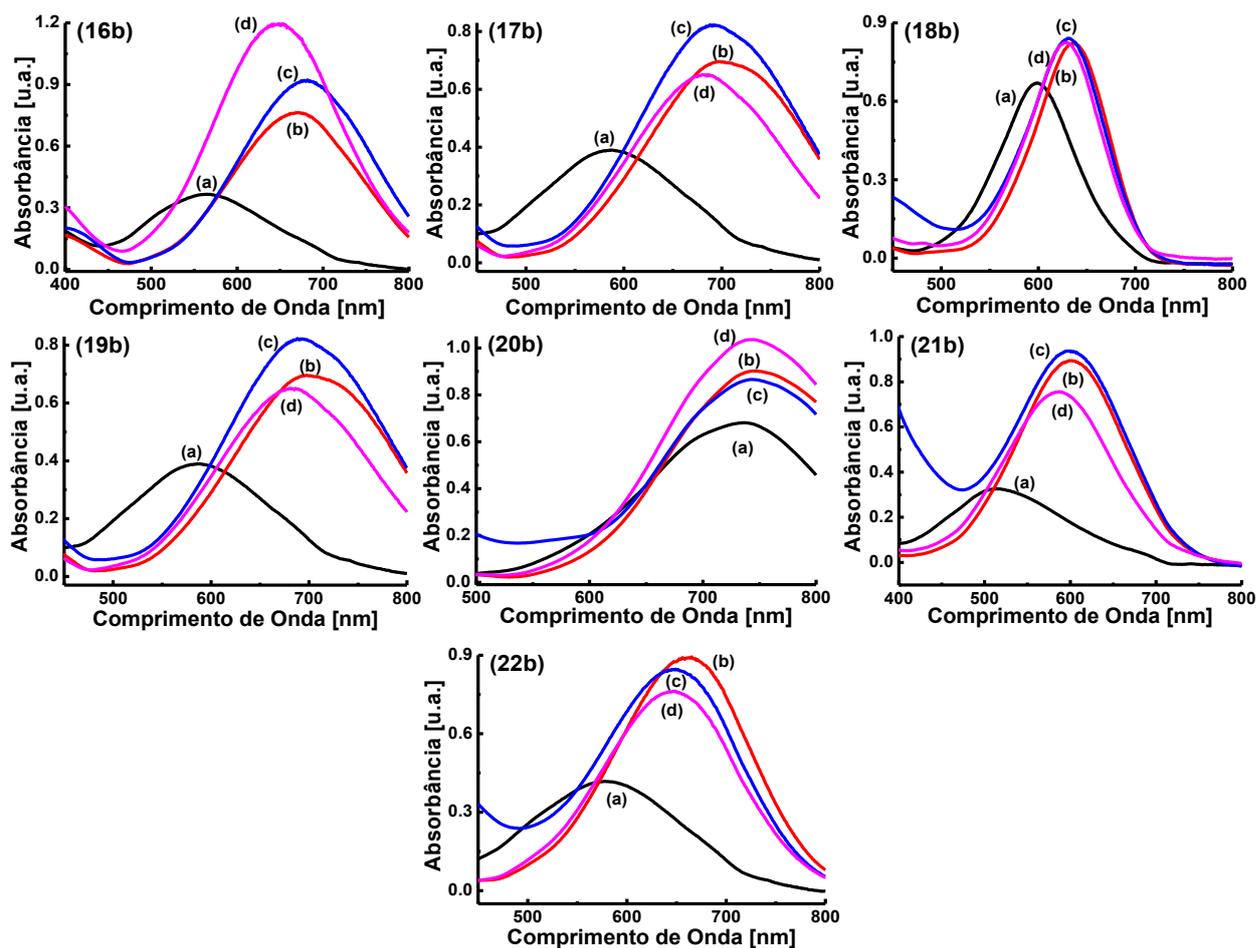
Na sua forma desprotonada, os compostos apresentam diferentes cores em solução de solventes com diferentes polaridades. Portanto, pode-se afirmar que os compostos são solvatocrômicos (**Figura 46**). Tendo como exemplo o composto **21b**, foi observado que em etanol, o comprimento de onda de absorção máxima da banda solvatocrômica é em 516 nm. Em 1,2-dimetoxietano e acetona, a banda é deslocada para  $\lambda_{\text{max}}$  de 601 nm e 599 nm, respectivamente, enquanto que em acetato de etila, o comprimento de onda de absorção máxima aparece em 586 nm. Os demais corantes estudados possuem comportamento similar (**Figura 47**), tendo sua intensidade de cores como resultados de transições do tipo  $\pi-\pi^*$ , com

uma transferência de carga intramolecular do grupo 2,6-di-*tert*-butilfenolato doador de elétrons para o grupo 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil aceitador de elétrons.

**Figura 46.** Soluções dos compostos **16b-22b** em (a) etanol, (b) 1,2-dimetoxietano, (c) acetona e (d) acetato de etila.



**Figura 47.** Espectros de UV-vis dos compostos **16b-22b** em (a) etanol, (b) 1,2-dimetoxietano, (c) acetona e (d) acetato de etila.



A partir da primeira derivada dos espectros dos compostos **16b-22b** nos 29 solventes de estudo, foram obtidos os comprimentos de onda de absorção máxima e, usando como ferramenta a **Equação 1**, os valores das energias de transição dos corantes nos solventes de diferentes polaridades foram calculadas, os quais estão listados na **Tabela 10**.

**Tabela 10.** Valores de  $E_T(30)$  e  $E_T(\text{corante})$  dos compostos **16b-22b** em 29 solventes.

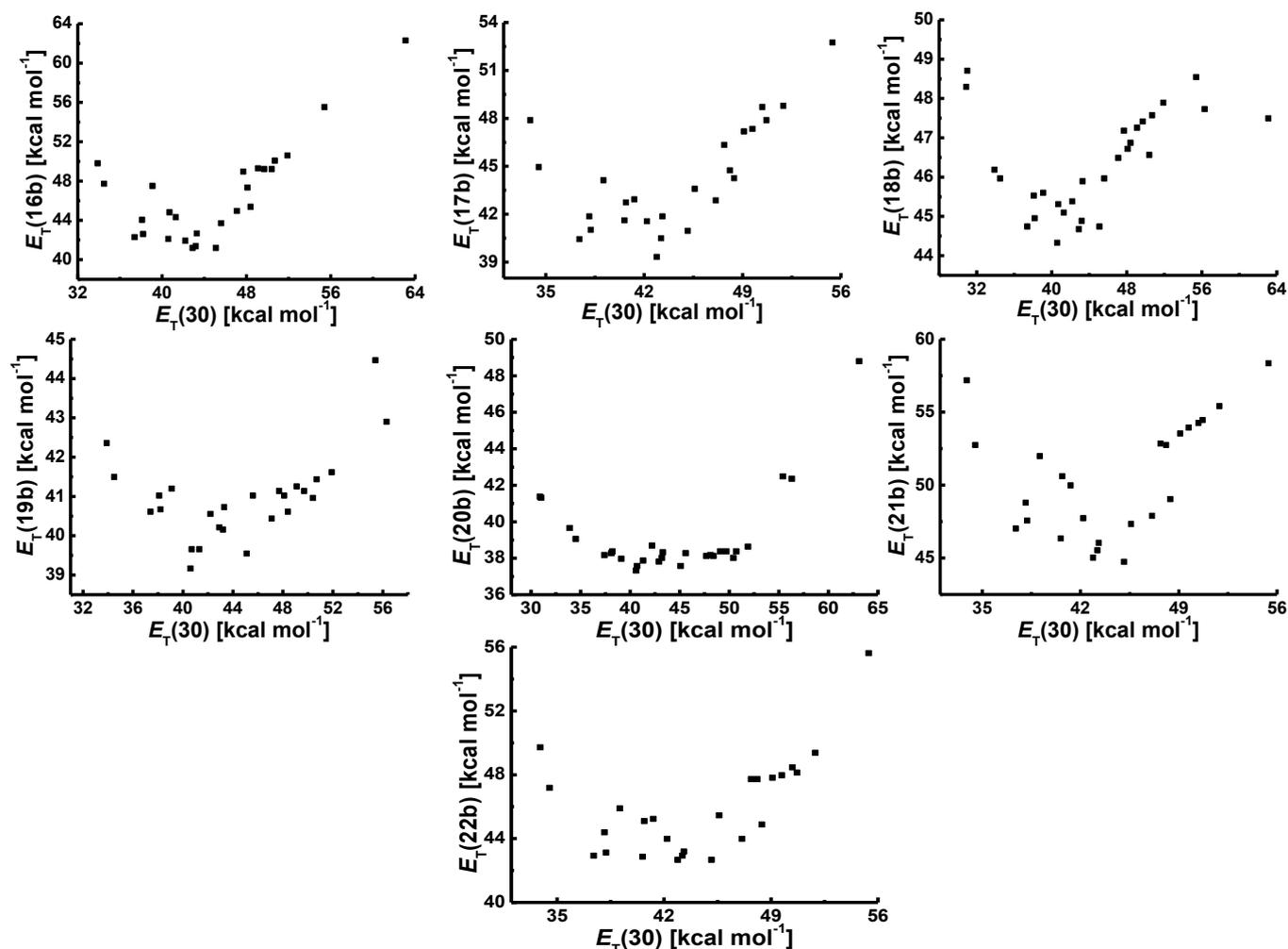
Solvente	$E_T(30)^a$	$E_T(16b)^b$	$E_T(17b)^b$	$E_T(18b)^b$	$E_T(19b)^b$	$E_T(20b)^b$	$E_T(21b)^b$	$E_T(22b)^b$
Ciclohexano	30,9	c	c	48,3	c	41,4	c	c
<i>n</i> -Hexano	31,0	c	c	48,7	42,2	41,3	c	c
Tolueno	33,9	49,8	47,9	46,2	42,4	39,7	57,2	49,7
Éter etílico	34,5	47,7	45,0	46,0	41,5	39,1	52,7	47,2
THF	37,4	42,3	40,4	44,7	40,6	38,2	47,0	42,9
Acetato de etila	38,1	44,1	41,9	45,5	41,0	38,3	48,8	44,4
1,2-Dimetoxietano	38,2	42,6	41,0	45,0	40,7	38,4	47,6	43,1
Clorofórmio	39,1	47,5	44,1	45,6	41,2	37,9	52,0	45,9
Acetofenona	40,6	42,1	41,6	44,3	39,2	37,3	46,3	42,9
Diclorometano	40,7	44,8	42,7	45,3	39,7	37,6	50,6	45,1
1,2-Dicloroetano	41,3	44,3	42,9	45,1	39,7	37,9	50,0	45,2
Acetona	42,2	41,9	41,6	45,4	40,6	38,7	47,7	44,0
DMA	42,9	41,2	39,3	44,7	40,2	37,8	45,0	42,7
DMF	43,2	41,4	40,5	44,9	40,2	38,0	45,5	42,9
2-Metilpropan-2-ol	43,3	42,7	41,9	45,9	40,7	38,3	46,0	43,2
DMSO	45,1	41,2	41,0	44,7	39,6	37,6	44,7	42,7
Acetonitrila	45,6	43,7	43,6	46,0	41,0	38,3	47,3	45,5
Butan-2-ol	47,1	44,9	42,9	46,5	40,4	37,7	57,9	44,0
Decan-1-ol	47,7	48,9	46,3	47,2	41,1	38,1	52,8	47,7
Octan-1-ol	48,1	47,3	44,7	46,7	41,0	38,2	52,7	47,7
Propan-2-ol	48,4	45,4	44,3	46,9	40,6	38,1	49,0	44,9
Pentan-1-ol	49,1	49,3	47,9	47,3	41,3	38,4	53,5	47,8
Butan-1-ol	49,7	49,2	47,3	47,4	41,1	38,4	53,9	48,0
Álcool Benzílico	50,4	49,2	48,7	46,6	40,9	38,0	54,3	48,5
Propan-1-ol	50,7	50,1	47,9	47,6	41,4	38,4	54,5	48,1
Etanol	51,9	50,6	48,8	47,9	41,6	38,6	55,4	49,4
Metanol	55,4	55,5	57,2	48,5	44,5	42,5	58,3	55,6
Etano-1,2-diol	56,3	c	c	47,7	42,9	42,4	c	c
Água	63,1	62,3	c	47,5	c	48,8	c	c

<sup>a</sup>Valores obtidos de Reichardt, 1994. <sup>b</sup>em kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>c</sup>composto não solúvel no solvente.

Os gráficos de  $E_T(16b-22b)$  como uma função dos valores de polaridade dos solventes da escala  $E_T(30)$ , estão mostrados na **Figura 48**. Fica evidenciado que o comportamento de reversão no solvatocromismo também é uma característica desses compostos, assim como é para os compostos do Capítulo 4 e para os corantes análogos descritos na literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

Tendo o composto **18b** como um exemplo, foi observada a presença de uma banda solvatocrômica com máximo de absorção em 587 nm [ $E_T(\mathbf{18b}) = 48,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] em *n*-hexano, já em DMA, o  $\lambda_{\text{max}}$  é igual a 640 nm [ $E_T(\mathbf{18b}) = 44,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ]. A diminuição no valor de  $E_T(\mathbf{18b})$ , acompanhando um aumento na polaridade do meio, gera uma alteração batocrômica de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = +38 \text{ nm}$ , característico de solvatocromismo positivo. A reversão do solvatocromismo inicia na região em que as polaridades são intermediárias e semelhantes à da DMA. Um pequeno aumento da polaridade do solvente leva a um aumento no valor de  $E_T(\mathbf{18b})$ , sendo observado o solvatocromismo negativo. A banda solvatocrômica do composto **18b** em água possui um máximo em 602 nm [ $E_T(\mathbf{18b}) = 47,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ], o qual, ao ser comparado com o mesmo corante em DMA, corresponde a um  $\Delta\lambda_{\text{max}} = -53 \text{ nm}$ .

Figura 48. Valores de  $E_T(30)$  como uma função de  $E_T(\text{corante})$  para os corantes **16b-22b**.



A Tabela 11 aborda o comportamento solvatocrômico de reversão dos corantes **16b-22b** na forma de lista das variações dos comprimentos de onda de absorção máxima nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, usados para cada composto,

assim como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$  considerando as regiões do solvatocromismo positivo e do solvatocromismo negativo.

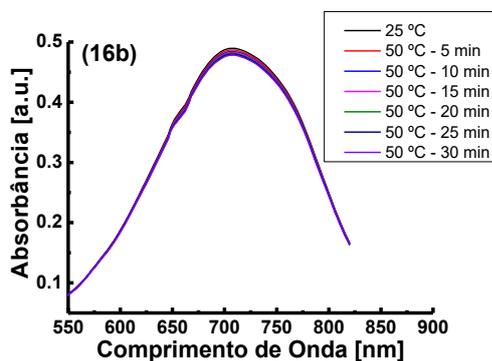
**Tabela 11.** Valores de  $\lambda_{\max}$  para os compostos **16b-22b** nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$  considerando os solvatocromismos positivo e negativo.

Corante	Mais polar	Polaridade intermediária	Menos polar	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^2$ (nm)
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)		
<b>16b</b>	459 (Água)	694 (DMSO)	574 (Tolueno)	+120	-235
<b>17b</b>	542 (Metanol)	727 (DMA)	597 (Tolueno)	+130	-185
<b>18b</b>	602 (Água)	640 (DMA)	587 ( <i>n</i> -Hexano)	+38	-53
<b>19b</b>	666 (Etano-1,2-diol)	730 (Acetofenona)	677 ( <i>n</i> -Hexano)	+64	-53
<b>20b</b>	585 (Água)	766 (Acetofenona)	692 ( <i>n</i> -Hexano)	+74	-181
<b>21b</b>	490 (Metanol)	639 (DMSO)	500 (Tolueno)	+139	-149
<b>22b</b>	514 (Metanol)	670 (DMA)	575 (Tolueno)	+95	-156

<sup>1</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$  (solvente intermediário) -  $\lambda_{\max}$  (menos polar). <sup>2</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}$  (mais polar) -  $\lambda_{\max}$  (solvente intermediário).

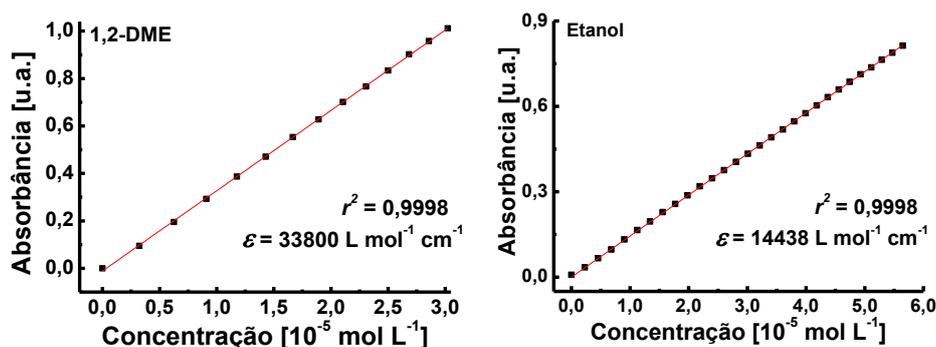
Com intuito de descartar a possibilidade de ocorrer termoisomerização com os compostos que possuem pontes conjugadas, foi realizado o estudo com o composto **19b**, que é representativo para os demais, de acordo com a metodologia modificada de El Seoud e colaboradores (Martins *et al.*, 2008). O estudo foi realizado com um tempo menor com relação à metodologia proposta por El Seoud e colaboradores, pois já foram realizados ensaios com compostos análogos e não foi observada nenhuma mudança significativa na banda solvatocrômica dos compostos (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), assim como para o composto **19b**, indicando que o solvatocromismo reverso exprimido pelos corantes não é fruto de uma termoisomerização (**Figura 49**), tendo em vista que ao manter o sistema a uma temperatura de 50 °C em um intervalo de tempo de 30 minutos não há alteração significativa na posição da banda solvatocrômica.

**Figura 49.** Influência da temperatura sobre o espectro de UV-vis do composto **16b**.



Assim como no capítulo anterior, foram realizados estudos envolvendo a possibilidade de autoagregação dos compostos **16b-22b**. Os gráficos de absorvância como uma função da concentração do corante em 1,2-dimetoxietano (1,2-DME) e etanol, que estão demonstrados na **Figura 50** para o composto **22b** e nas **Figuras A84-A90** para os demais compostos, apresentaram comportamento linear, demonstrando que o solvatochromismo reverso apresentado não é decorrente da autoagregação do soluto.

**Figura 50.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **22b** em 1,2-DME e etanol.



Assim como no Capítulo 4, os estudos envolvendo a influência do aumento da concentração sobre os espectros dos corantes demonstraram que o solvatochromismo não pode ser atribuído a fenômenos de agregação, tendo em vista o comportamento linear dos gráficos. Além disso, ao aplicar a Lei de Lambert-Beer (**Equação 13**), foram obtidos os valores de  $\epsilon_{\text{max}}$ , que estão compilados na **Tabela 12**.

Para os estudos envolvendo a possibilidade de autoagregação dos compostos não foram escolhidos os solventes 1,2-DME e etanol. Todavia, com a maior parte dos corantes não foi possível a realização do experimento utilizando etanol como solvente, pois no tempo necessário para a realização dos ensaios os corantes voltavam a sua forma protonada e a adição de mais uma alíquota da solução básica de TBAOH alterava o comprimento de onda de absorção máxima dos corantes já que, além de solvatochrômicos estas sondas são significativamente halocrômicas. Portanto, a escolha dos solventes ocorreu de forma a otimizar a realização dos ensaios. Assim, para as sondas **16b**, **17b**, **18b** e **20b** foram utilizados como solventes o 1,2-DME e o DMF. Já para as sondas **19b**, **21b** e **22b** foram utilizados 1,2-DME e etanol.

Observando os dados obtidos fica evidenciado que todos os corantes apresentaram coeficientes de absorção molar maiores em 1,2-DME do que nos demais solventes. Isto pode ser atribuído aos tipos de interações intermoleculares na solvatação dos corantes. O 1,2-DME

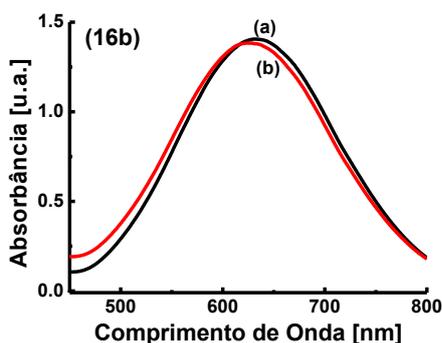
deve interagir de maneira mais fraca com os corantes no estado fundamental, logo, o estado excitado passa a ser mais bem estabilizado, o que aumenta a probabilidade da absorção ocorrer e isso se reflete nos valores de  $\epsilon_{\max}$ . Em contrapartida, em solventes bons doadores de ligações de hidrogênio, caso do etanol, e em solventes que são bons aceitadores de ligações de hidrogênio, caso do DMF, o estado fundamental é mais bem estabilizado do que o estado excitado. Esta estabilização do estado fundamental diminui a probabilidade de a absorção ocorrer, levando a uma diminuição do valor de  $\epsilon_{\max}$ , como observado para os compostos **16b-22b**.

**Tabela 12.** Valores de  $\epsilon_{\max}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos **16b-22b** em vários solventes.

Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\max}$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$r^2$
<b>16b</b>	<b>1,2-DME</b>	$9,9 \times 10^{-7} - 3,1 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^4$	0,9998
	<b>DMF</b>	$9,9 \times 10^{-7} - 2,9 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^4$	0,9998
<b>17b</b>	<b>1,2-DME</b>	$1,4 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^4$	0,9994
	<b>DMF</b>	$2,4 \times 10^{-6} - 3,7 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^4$	0,9996
<b>18b</b>	<b>1,2-DME</b>	$9,9 \times 10^{-7} - 1,7 \times 10^{-5}$	$7,8 \times 10^4$	0,9998
	<b>DMF</b>	$9,9 \times 10^{-7} - 1,7 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^4$	0,9998
<b>19b</b>	<b>1,2-DME</b>	$1,1 \times 10^{-6} - 2,1 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^4$	0,9994
	<b>Etanol</b>	$1,2 \times 10^{-6} - 2,8 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^4$	0,9996
<b>20b</b>	<b>1,2-DME</b>	$2,2 \times 10^{-6} - 3,6 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^4$	0,9992
	<b>DMF</b>	$2,5 \times 10^{-6} - 5,5 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^4$	0,9998
<b>21b</b>	<b>1,2-DME</b>	$2,3 \times 10^{-6} - 4,6 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^4$	0,9994
	<b>Etanol</b>	$4,6 \times 10^{-6} - 5,8 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^3$	0,9990
<b>22b</b>	<b>1,2-DME</b>	$3,2 \times 10^{-6} - 3,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^4$	0,9998
	<b>Etanol</b>	$2,3 \times 10^{-6} - 5,6 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^4$	0,9998

Em outro experimento, o composto **16a** em acetonitrila foi desprotonado para formar o composto **16b** através da adição de KOH (**Figura 51**). O espectro de UV-vis foi obtido e a banda solvatocrômica apareceu em um comprimento de onda de 629 nm, muito semelhante ao  $\lambda_{\max}$  obtido quando desprotonado com hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (633 nm). Assim, este ensaio leva à conclusão de que a presença de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio não altera o comportamento solvatocrômico dos corantes estudados e que a interação do corante com K<sup>+</sup> não é suficiente para alterar o comprimento de onda de absorção máxima. Muito provavelmente o cátion é suficientemente volumoso para interagir estericamente com os grupos *tert*-butil, impedindo o íon potássio de interagir efetivamente com o oxigênio do grupo fenolato.

**Figura 51.** Espectros de UV-vis do composto **16b** em acetonitrila ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra-*n*-butilamônio ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e (b) KOH ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).



O estudo anterior torna dispensável o ensaio envolvendo o aumento da concentração de TBAI sobre o espectro dos compostos, já que, de maneira indireta, mostra que o cátion tetra-*n*-butilamônio não influencia a posição da banda solvatocrômica, na concentração utilizada para realizar os estudos em UV-vis.

### 5.3 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS

Os valores experimentais de  $E_T(\text{corante})$  obtidos para os compostos **16b-22b** em solventes puros foram analisados utilizando as equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (**Equação 6**) (Kamlet e Taft, 1976; Kamlet *et al.*, 1983) e de Catalán (**Equação 7**) (Catalán, 2009) (ver item 1.5 da Introdução).

As **Tabelas 13 e 14** mostram as contribuições das propriedades dos solventes nos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os compostos **16b-22b**, através das equações de KAT e Catalán, respectivamente. Assim como no Capítulo 4 e nos trabalhos com compostos análogos (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), a **Equação 7** é a que melhor se aplica aos sistemas estudados por fornecer valores mais altos de coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e valores mais baixos de desvio padrão (S.D.). Consonante com as análises anteriores de compostos análogos, de uma maneira geral, os dados obtidos para os compostos **16b-22b** sugerem que a acidez do solvente, por fornecer valores positivos e de alta magnitude, é a propriedade que mais influencia a solvatação dos compostos considerando ambas as equações.

Ao analisar os dados obtidos com a aplicação da equação de Catalán, foi notado que para os compostos **16b, 17b, 20b, 21b e 22b**, com destaque para o corante **21b**, a basicidade

do meio possui certa influência sobre a solvatação, já que possui valores com magnitude relativamente altos. Este fato diverge com os dados obtidos para os compostos análogos estudados (Capítulo 4; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), uma vez que, naqueles resultados, a basicidade possuía nenhuma ou muito pouca influência. Logicamente, baseado nos trabalhos anteriores, seria de se esperar que para todos os compostos a basicidade do solvente teria pouca influência sobre a solvatação do soluto e, de fato, os compostos **18b**, **19b** demonstram essa característica. Entretanto, como explicitado anteriormente, os demais compostos sondam a basicidade do solvente de maneira a ser considerada, mostrando que um ou alguns hidrogênios presentes na estrutura molecular dos compostos devem ser ácidos o suficiente para doar ligação de hidrogênio para o meio.

Ainda, foi observado que os compostos **18b**, **19b** e **20b** são menos susceptíveis à acidez do solvente. O composto **18b** apresenta uma ponte conjugada do tipo azo, que conhecidamente atua como um considerável grupo aceitador de elétrons. Por outro lado, os compostos **19b** e **20b** apresentam, na sua porção aceitadora de elétrons, dois grupos nitro. Estes fatos fazem com que a disponibilidade eletrônica na porção fenolato doadora de elétrons dos compostos **18b**, **19b** e **20b** seja reduzida, diminuindo a intensidade com a qual os compostos recebem ligações de hidrogênio do solvente.

Por fim, foi notado que polarizabilidade do solvente continua sendo um fator importante, sendo que em alguns casos compete em importância com a acidez do solvente (caso dos compostos **18b**, **19b** e **20b**).

Diante disso, os dados sugerem que, de uma maneira geral, essa classe de compostos contendo grupos nitro ou dinitrofenil aceitadores de elétrons e grupos fenolatos substituídos doadores de elétrons possuem características inerentes a este tipo de estrutura molecular, que traduzem padrões de comportamentos gerais tratando-se do fenômeno do solvatocromismo e da aplicação das equações multiparamétricas. Contudo, quando os grupos substituintes são grupos do tipo *tert*-butila, a ausência ou a presença de diferentes tipos de pontes conjugadas e a adição de mais um grupo nitro, modificam de maneira substancial algumas das propriedades, fato este que não ocorre com os demais grupos substituintes estudados. Além disso, a análise dos dados demonstra que para uma melhor explicação dos fenômenos observados, estudos computacionais devem ser realizados para que todas as possíveis dúvidas sejam sanadas. Algumas dessas questões estão relacionadas principalmente com a interação dos compostos com o solvente, através do parâmetro de basicidade: Por que os grupos *tert*-butil tornam os sistemas susceptíveis à basicidade do meio? Quais são os grupos

nos compostos que são responsáveis pela sondagem da basicidade do meio? Por que o grupo nitro adicional reduz a capacidade do sistema para sondar a basicidade do meio?

**Tabela 13.** Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (Equação 6) através do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **16b-22b** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>16b</b>	46,6	12,9	-9,33	0,53	26	0,77	2,44
<b>17b</b>	44,5	9,54	-6,26	-0,08	25	0,70	1,93
<b>18b</b>	47,5	2,97	-1,62	-2,33	29	0,81	0,58
<b>19b</b>	41,8	2,10	-1,53	-1,09	26	0,42	0,88
<b>20b</b>	39,7	4,41	-4,90	0,50	29	0,44	1,83
<b>21b</b>	54,5	10,4	-9,88	-3,12	25	0,67	2,42
<b>22b</b>	47,3	8,07	-6,29	-0,84	25	0,60	2,01

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

**Tabela 14.** Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **16b-22b** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>16b</b>	58,4	18,6	-5,78	-8,24	-8,80	26	0,96	1,09
<b>17b</b>	53,5	19,5	-6,37	-6,42	-5,77	25	0,92	0,98
<b>18b</b>	51,3	3,71	-0,16	-5,34	-2,68	29	0,79	0,62
<b>19b</b>	47,2	4,32	-1,97	-6,70	-1,53	26	0,72	0,62
<b>20b</b>	46,5	6,96	-4,26	-8,34	-1,02	29	0,83	1,02
<b>21b</b>	65,7	20,5	-8,76	-7,72	-11,2	25	0,92	1,19
<b>22b</b>	57,6	16,9	-6,77	-9,27	-5,36	25	0,88	1,14

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

Com o objetivo de confirmar a acidez como a propriedade do solvente mais importante para a solvatação dos solutos em questão, as equações de KAT e Catalán foram aplicadas excluindo um parâmetro por vez. Os resultados obtidos para os compostos **17b** e **21b**, que são representativos para os demais, fazendo uso da equação de Catalán, que é a mais bem aplicável, estão reunidos na **Tabela 15**. Os resultados obtidos para os demais compostos utilizando as equações de KAT e de Catalán estão compilados nas **Tabelas A4** e **A5**, na devida ordem.

Assim como ocorre nos compostos análogos (Capítulo 4; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), os dados confirmam que a acidez é o parâmetro mais influente para a solvatação dos corantes, considerando que ao excluí-la do cálculo da equação multiparamétrica obtém-se o menor valor de coeficiente de determinação e o maior valor de

desvio padrão. Além disso, como explicitado anteriormente, a basicidade e a dipolaridade do solvente devem possuir certa influência à solvatação, visto que, ao excluí-los do cálculo, o valor de  $R$  diminui e o valor de S.D. aumenta.

**Tabela 15.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **17b** e **21b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>17b</b>	53,5	19,5	-6,37	-6,42	-5,77	25	0,92	0,98
	55,4	-	-0,80	-10,9	-4,36	25	0,11	3,35
	44,7	15,9	-	1,09	-5,31	25	0,75	1,76
	48,6	19,8	-5,65	-	-5,92	25	0,90	1,06
	50,0	18,9	-6,03	-7,54	-	25	0,81	1,54
<b>21b</b>	65,7	20,5	-8,76	-7,72	-11,2	25	0,92	1,19
	67,7	-	-2,94	-12,1	-9,75	25	0,29	3,55
	53,7	15,5	-	2,63	-10,6	25	0,69	2,35
	59,8	20,8	-7,90	-	-11,4	25	0,90	1,28
	59,1	19,2	-8,10	-9,90	-	25	0,60	2,61

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

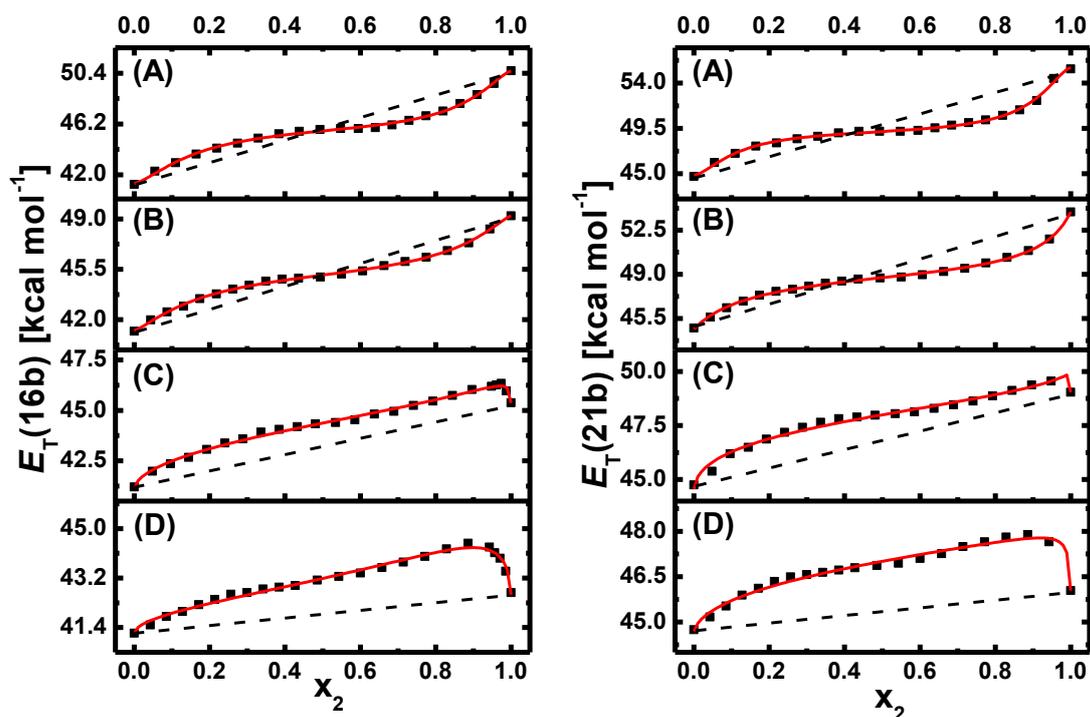
#### 5.4 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

Com a intenção de analisar a presença do fenômeno da solvatação preferencial, foram realizados estudos envolvendo misturas binárias de solventes. Para tal, foram escolhidas duas séries de misturas (DMSO/ROH e acetonitrila/ROH) que permitem avaliar as influências das interações intermoleculares na solvatação dos compostos, principalmente o efeito das interações por ligações de hidrogênio. Os compostos **16b** e **21b** foram escolhidos a fim de comparar as diferenças de solvatação para um composto com uma ponte conjugada (**16b**; CH=CH) e outro sem a ponte conjugada (**21b**). Além disso, os resultados obtidos através da aplicação da equação de Catalán demonstraram resultados semelhantes, indicando que as sondas são similares. As **Figuras 52 e 53** mostram as curvas obtidas para os compostos **13b** e **18b**.

Ao analisar as curvas obtidas através dos estudos utilizando a série de misturas DMSO/ROH (**Figura 52**), foram observados dois comportamentos claramente distintos. Os gráficos que dizem respeito às misturas DMSO/etanol e DMSO/butan-1-ol (**Figuras 52A e 52B**), para ambos os compostos, mostram curvas que podem ser divididas em duas partes diferentes. Em um primeiro momento é observada uma solvatação preferencial por parte do

solvente mais polar da mistura (etanol e butan-1-ol) e a partir de aproximadamente 0,4-0,5 de fração em mol do solvente mais polar, ambos os compostos passam a ser preferencialmente solvatados pelo componente menos polar da mistura (DMSO). As curvas envolvendo as misturas DMSO/propan-2-ol e DMSO/2-metilpropan-2-ol (**Figuras 52C e 52D**) evidenciam um comportamento completamente diferente das outras duas. Observa-se que a presença das diferentes proporções de solventes nas misturas leva a energias de transição molar mais elevadas do que para os solventes puros. Esse efeito indica que um “terceiro solvente” é formado nas misturas. Tanto propan-2-ol quanto o 2-metilpropan-2-ol devem interagir com DMSO formando um complexo associado por ligações de hidrogênio, de modo a formar o “terceiro solvente” e este deve interagir com o composto causando um comportamento de solvatação chamado de *sinérgico*. Ademais, as curvas mostram sinergia positiva, o que indica que os corantes são preferencialmente solvatados pela parte mais polar dos complexos DMSO/ROH e isso nas curvas, quando os valores de energia de transição molar para os solventes puros que constituem a mistura ficam mais próximos. A **Tabela 16** mostra os parâmetros calculados ao se aplicar a **Equação 12** às curvas.

**Figura 52.** Influência de (A) etanol, (B) butan-1-ol, (C) propan-2-ol e (D) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de  $E_T$  dos compostos **16b** e **21b** em DMSO. (---) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a **Equação 12**.

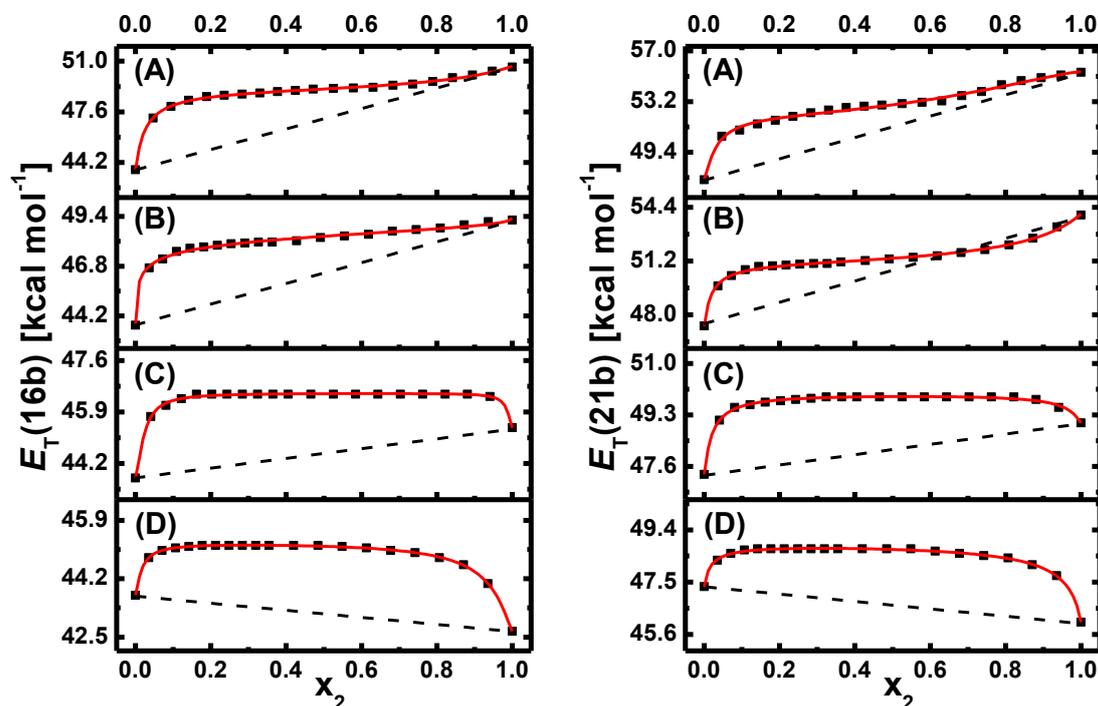


**Tabela 16.** Parâmetros calculados para os corantes **16b** e **21b** em misturas binárias de DMSO com um cossolvente do tipo ROH.

Corante	Co-solvente	$E_T(\text{corante})_1$	$E_T(\text{corante})_2$	$E_T(\text{corante})_{12}$	$m$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$r^2$	S.D.
<b>16b</b>	<b>Etanol</b>	41.3	50.6	45.7	2.81	0.71	12.4	0.997	$1.6 \times 10^{-2}$
	<b>Butan-1-ol</b>	41.2	49.2	45.1	2.51	0.88	9.16	0.998	$7.4 \times 10^{-3}$
	<b>Propan-2-ol</b>	41.2	45.4	47.2	1.26	0.07	1.12	0.994	$1.6 \times 10^{-2}$
	<b>2-Metilpropan-2-ol</b>	41.2	42.6	48.9	1.20	0.13	0.36	0.987	$1.1 \times 10^{-2}$
<b>21b</b>	<b>Etanol</b>	44.8	55.5	49.1	3.00	0.83	28.3	0.996	$2.5 \times 10^{-2}$
	<b>Butan-1-ol</b>	44.7	53.9	48.9	2.00	0.61	7.25	0.998	$7.6 \times 10^{-3}$
	<b>Propan-2-ol</b>	44.6	49.0	50.2	1.16	0.01	1.57	0.985	$2.4 \times 10^{-2}$
	<b>2-Metilpropan-2-ol</b>	44.7	46.0	48.6	1.32	0.07	1.48	0.983	$1.3 \times 10^{-2}$

Assim como para a mistura DMSO/ROH, as curvas obtidas para as misturas acetonitrila/ROH demonstram dois tipos diferentes de comportamento. Para as misturas acetonitrila/etanol e acetonitrila/butan-1-ol foi observado que ambos os corantes são solvatados preferencialmente pelo solvente mais polar independentemente da proporção dos solventes na mistura. Isso ocorre devido ao fato de que, de maneira geral, os solventes ROH são melhores doadores de ligação de hidrogênio do que a acetonitrila. Este fato corrobora a ideia constatada na no item 5.3, de que o fator mais importante para a solvatação dos corantes é a acidez do solvente. Em contrapartida, tal como nos estudos envolvendo DMSO, as misturas acetonitrila/propan-2-ol e acetonitrila/2-metilpropan-2-ol são fortemente sinérgicas. Um aspecto curioso é que o valor de  $E_T$  para cada um dos dois corantes estudados em acetonitrila ( $E_T(\mathbf{16b}) = 43,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $E_T(\mathbf{21b}) = 47,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) fornece um valor intermediário entre propan-2-ol ( $E_T(\mathbf{16b}) = 45,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $E_T(\mathbf{21b}) = 49,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e 2-metilpropan-2-ol ( $E_T(\mathbf{16b}) = 42,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $E_T(\mathbf{21b}) = 46,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Assim, nas misturas acetonitrila-propan-2-ol, complexos associados entre os dois solventes que participam das misturas solvatam os corantes por meio da parte mais polar dos complexos, considerando que a sinergia apresentada é positiva. Nas misturas de acetonitrila com 2-metilpropan-2-ol, a sinergia é positiva, mas os valores de  $E_T$  das misturas aproximam-se mais do componente menos polar, indicando que os complexos associados entre os dois solventes que participam das misturas solvatam os corantes por meio da parte menos polar dos complexos. A **Tabela 17** mostra os parâmetros calculados ao se aplicar a **Equação 12** às curvas.

**Figura 53.** Influência de (A) etanol, (B) butan-1-ol, (C) propan-2-ol e (D) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de  $E_T$  dos compostos **16b** e **21b** em acetonitrila. (---) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a Equação 12.



**Tabela 17.** Parâmetros calculados para os corantes **16b** e **21b** em misturas binárias de acetonitrila com um co-solvente do tipo ROH.

Corante	Co-solvente	$E_T(\text{corante})_1$	$E_T(\text{corante})_2$	$E_T(\text{corante})_{12}$	$m$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$r^2$	S.D.
<b>16b</b>	Etanol	43.7	50.7	49.0	2.00	7.64	39.4	0.999	$2.6 \times 10^{-3}$
	Butan-1-ol	43.7	49.3	47.6	1.00	13.5	11.0	0.995	$7.2 \times 10^{-3}$
	Propan-2-ol	43.7	45.4	46.5	3.00	0.47	293	0.997	$1.1 \times 10^{-3}$
	2-Metilpropan-2-ol	43.7	42.7	45.2	2.42	4.72	141	1.000	$1.0 \times 10^{-4}$
<b>21b</b>	Etanol	47.4	55.5	52.1	2.45	27.7	70.8	0.993	$2.4 \times 10^{-2}$
	Butan-1-ol	47.3	54.0	51.1	2.00	7.83	52.4	0.997	$1.1 \times 10^{-3}$
	Propan-2-ol	47.3	49.0	50.0	2.11	2.00	59.2	0.997	$1.1 \times 10^{-3}$
	2-Metilpropan-2-ol	47.3	46.0	48.9	1.80	2.23	35.5	0.998	$7.0 \times 10^{-4}$

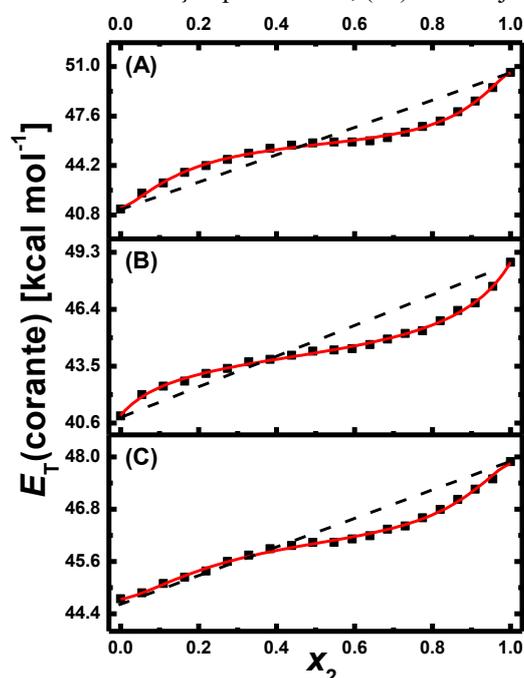
Para avaliar a influência da ponte conjugada no padrão de solvatação dos corantes, foram realizados estudos envolvendo as misturas binárias DMSO/etanol utilizando os compostos **16b**, **17b** e **18b**. As curvas obtidas para os três compostos estão representadas nas Figuras 54A, 54B e 54C, respectivamente. Constatou-se que para essas misturas de solventes, a solvatação dos compostos **16b** e **17b** possui um comportamento bastante parecido. As curvas são sigmoidais: os compostos são solvatados preferencialmente pelo componente mais polar da mistura (etanol) na região rica no componente menos polar e

passam a ser preferencialmente solvatados pelo componente menos polar na região rica no componente mais polar. Para o composto **16b** a mudança na solvatação preferencial por parte do componente mais polar para o menos polar da mistura começa a mudar a partir de 0,4 – 0,5 de fração em mol do solvente mais polar. Para o composto **17b** a alteração ocorre entre 0,2 – 0,3 de fração em mol de etanol. Este fato mostra que a presença de um átomo de nitrogênio na ponte conjugada possui uma pequena influência no fenômeno de solvatação preferencial do composto já que um sítio básico adicional é inserido, com o qual o solvente pode interagir por meio de ligações de hidrogênio.

Diferentemente do que ocorre para os compostos **16b** e **17b**, a curva representativa do composto **18b** (**Figura 54C**) mostra uma faixa de linearidade na região rica no componente menos polar da mistura, indicando que não há solvatação preferencial por parte de nenhum dos dois solventes envolvidos até a fração em mol de aproximadamente 0,5 de etanol, sugerindo um comportamento ideal. Obviamente, este fenômeno deve estar associado à presença da ponte azo, tendo em vista que essa é a única diferença com relação à estrutura molecular dos outros dois corantes. A partir da fração em mol 0,5 de etanol, o composto **15b** passa a ser solvatado preferencialmente pelo DMSO. Assim, os dados mostram que a presença do grupo azo torna o corante menos susceptível a aceitar ligações de hidrogênio do solvente.

**Figura 54.** Influência de etanol sobre os valores de  $E_T$  dos compostos (A) **16b**, (B) **17b** e (C) **18b** em DMSO.

(- - -) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a **Equação 12**.



**Tabela 18.** Parâmetros calculados para os corantes **16b**, **17b** e **18b** em misturas binárias de DMSO com etanol.

Corante	$E_T(\text{corante})_1$	$E_T(\text{corante})_2$	$E_T(\text{corante})_{12}$	$m$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$r^2$	S.D.
<b>16b</b>	41.3	50.6	45.7	2.81	0.71	12.4	0.997	$1.6 \times 10^{-2}$
<b>17b</b>	41.0	48.8	43.9	2.00	1.16	8.07	0.998	$8.6 \times 10^{-3}$
<b>18b</b>	44.7	47.8	46.1	2.85	0.50	6.59	0.96	$2.6 \times 10^{-3}$

## 5.5 CONCLUSÃO

Os estudos mostraram que os compostos **16b-22b** são todos solvatocrômicos e, portanto, exibem diferentes cores em soluções de solventes de diferentes polaridades. Além disso, que todas as sondas exibem solvatocromismo reverso.

A aplicação das equações multiparamétricas mostrou que a Equação de Catalán descreve com melhor precisão os sistemas analisados e que a acidez ainda é o fator preponderante na solvatação dos corantes, todavia, foi observado que em alguns casos a polarizabilidade pode vir a competir em importância com a acidez. Também, foi verificado que os compostos **16b**, **17b**, **20b**, **21b** e **22b** sondam a basicidade do solvente de maneira a ser considerada, mostrando que um ou alguns hidrogênios presentes na estrutura molecular dos compostos devem ser ácidos o suficiente para doar ligação de hidrogênio para o meio. Logo, fica claro que estudos computacionais devem ser feitos para que algumas dúvidas sejam sanadas.

Ainda assim, pode se afirmar que os grupos *tert*-butil não tem nenhuma influência sobre o tipo de solvatocromismo exibido pelos corantes, tendo em vista que, assim como em trabalhos anteriores (Capítulo 4; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016) utilizando outros grupos auxóchromos nas posições *orto* em relação ao O<sup>-</sup>, todas as sondas exibem solvatocromismo reverso. Entretanto, apesar de não influenciar no tipo de solvatocromismo exibido, os grupos *tert*-butila exercem um papel importante no que diz respeito ao tipo de interação do corante com o solvente. A aplicação das equações multiparamétricas mostrou que em sistemas contendo esses grupos, a ponte conjugada e a adição de mais um grupamento nitro acarretam em modificações pontuais no que diz respeito à importância dos parâmetros do solvente na solvatação dos corantes.

Os estudos envolvendo misturas binárias de solventes mostraram que os corantes são solvatados de maneiras diferentes quando se tem um solvente puro ou quando há uma mistura binária de solventes. Na grande maioria das misturas binárias estudadas, tanto para o sistema

DMSO/ROH quanto para o sistema acetonitrila/ROH, ocorre sinergia na solvatação dos corantes, ou seja, os solventes interagem entre si formando um complexo associado, um “terceiro solvente”, e este solvata as sondas solvatocrômicas.

## CAPÍTULO 6

### 6 SOLVATOCROMISMO REVERSO DE CORANTES IMÍNICOS CONTENDO EM SUA ESTRUTURA 5-NITROFURAN-2-IL OU 5-NITROTIOFEN-2-IL COMO ELÉTRON-ACEITADOR E FENOLATO COMO ELÉTRON-DOADOR

Como visto nos capítulos anteriores, os grupos auxócromos nas posições *orto* em relação ao fenolato, em sistemas contendo em suas estruturas moleculares grupos NO<sub>2</sub> e grupos O<sup>-</sup>, não exercem nenhuma influência no que diz respeito ao tipo de solvatocromismo exibido pelos corantes. Logicamente, por se tratarem de grupos com características eletrônicas diferentes, esses podem modular a região do espectro de UV-vis na qual ocorrem as absorções eletrônicas. Todavia, os sistemas híbridos, que se comportam como cianinas e merocianinas estudados, sempre demonstraram solvatocromismo reverso. As informações discutidas nos capítulos anteriores sugerem que, talvez, o tipo de solvatocromismo demonstrado por esses sistemas é resultado das influências dos grupos nitro e fenolato, somente, não interessando qual tipo de ponte conjugada ou quais outros grupos auxócromos estão entre eles.

Levando isso em consideração, foi avaliado que para confirmar o fato mencionado anteriormente seria necessário o estudo de sistemas híbridos contendo grupos heteroaromáticos, sendo o heteroátomo uma espécie capaz de interferir eletronicamente no sistema conjugado como um todo. Logo, se o heteroátomo agisse de maneira significativa nas características eletrônicas e geométricas da molécula, em tese, o tipo de solvatocromismo ou pelo menos a região a partir da qual ocorre a reversão, poderiam ser alterados.

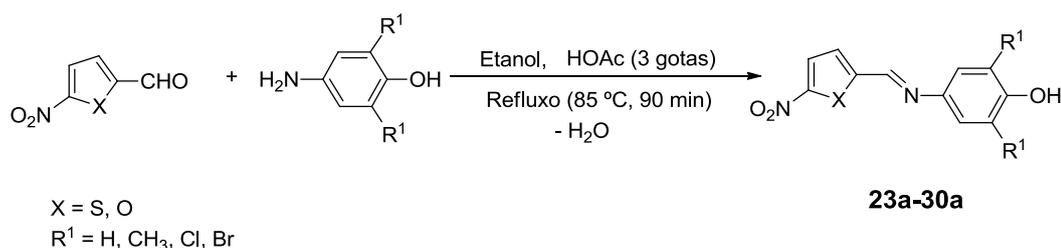
Diante do exposto, neste capítulo serão apresentados estudos envolvendo o fenômeno do solvatocromismo, com o propósito de investigar a influência da presença de um heteroátomo (S e O) no tipo de solvatocromismo exibido pelas sondas. Serão mostrados ainda, estudos cristalográficos e computacionais para alguns dos compostos.

#### 6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS **23a-30a**

As sínteses dos compostos **23a-30a** foram realizadas conforme a metodologia descrita por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2016), através da condensação do 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído ou do 5-nitro-2-furaldeído com as aminas correspondentes na presença

de ácido acético glacial como catalisador e etanol seco como solvente (**Esquema 6**). Não foram necessárias aplicações de técnicas de purificação para nenhum dos compostos e os produtos foram obtidos com rendimentos variando de 50% a 80%. Todos os compostos foram completamente caracterizados fazendo uso das técnicas de IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , massas de alta resolução, DSC e, quando possível, por cristalografia de raios-X. Os resultados mostraram que os compostos foram obtidos com grau de pureza necessário para que os estudos de espectrofotometria de UV-vis fossem realizados (**Figuras A91-A130**). Os compostos **24a-30a** eram inéditos na literatura.

**Esquema 6.** Preparação dos compostos **23a-30a**.



## 6.2 ESTRUTURAS DE RAIOS-X DOS COMPOSTOS **23a**, **24a**, **26a**, **27a**, **29a** e **30a**

Os monocristais dos compostos **23a**, **24a**, **26a**, **27a**, **29a**, e **30a** foram obtidos, permitindo a caracterização estrutural através da técnica de difração de raios-X (**Figura 55**). Os compostos **23a**, **26a**, **27a**, **29a** e **30a** cristalizaram no sistema monoclinico (grupo espacial  $P-2_1/n$  para os compostos **23a**, **27a**, **29a** e **30a**;  $Cc$  para o composto **26a**), enquanto que o composto **24a** cristalizou no sistema triclinico (grupo espacial  $P\bar{1}$ ). Os principais comprimentos de ligação e ângulos de torção dos compostos estão compilados nas **Tabelas A7-A23**, em anexo. Os dados cristalográficos mostraram que os iminofenóis possuem uma configuração *E*.

A **Figura 56** reproduz os arranjos cristalinos supramoleculares formados a partir dos compostos **29a** e **30a**. Foi observado que nesses arranjos uma única molécula de água interage através de ligação de hidrogênio, simultaneamente, com o anel 2-nitrofurânil (com o nitro substituinte e com o oxigênio do anel) de uma molécula e com o grupo hidroxil de outra molécula, aproximando as duas moléculas do furâniliminofenol. O fato de que esses arranjos supramoleculares mediados por moléculas de água ocorrem somente para os compostos **29a** e **30a**, dentre os compostos analisados, mostra que isto é resultado de uma combinação de duas características primordiais na mesma molécula. São elas: a presença do oxigênio como um heteroátomo, fornecendo um átomo capaz de agir como uma espécie aceitadora de ligação de

hidrogênio e a presença dos grupos halogênio que tornam o grupo hidroxil na porção fenólica, suficientemente ácido para agir como um grupo doador de ligação de hidrogênio eficiente.

Figura 55. Projeções ORTEP dos iminofenóis 23a, 24a, 26a, 27a, 29a e 30a.

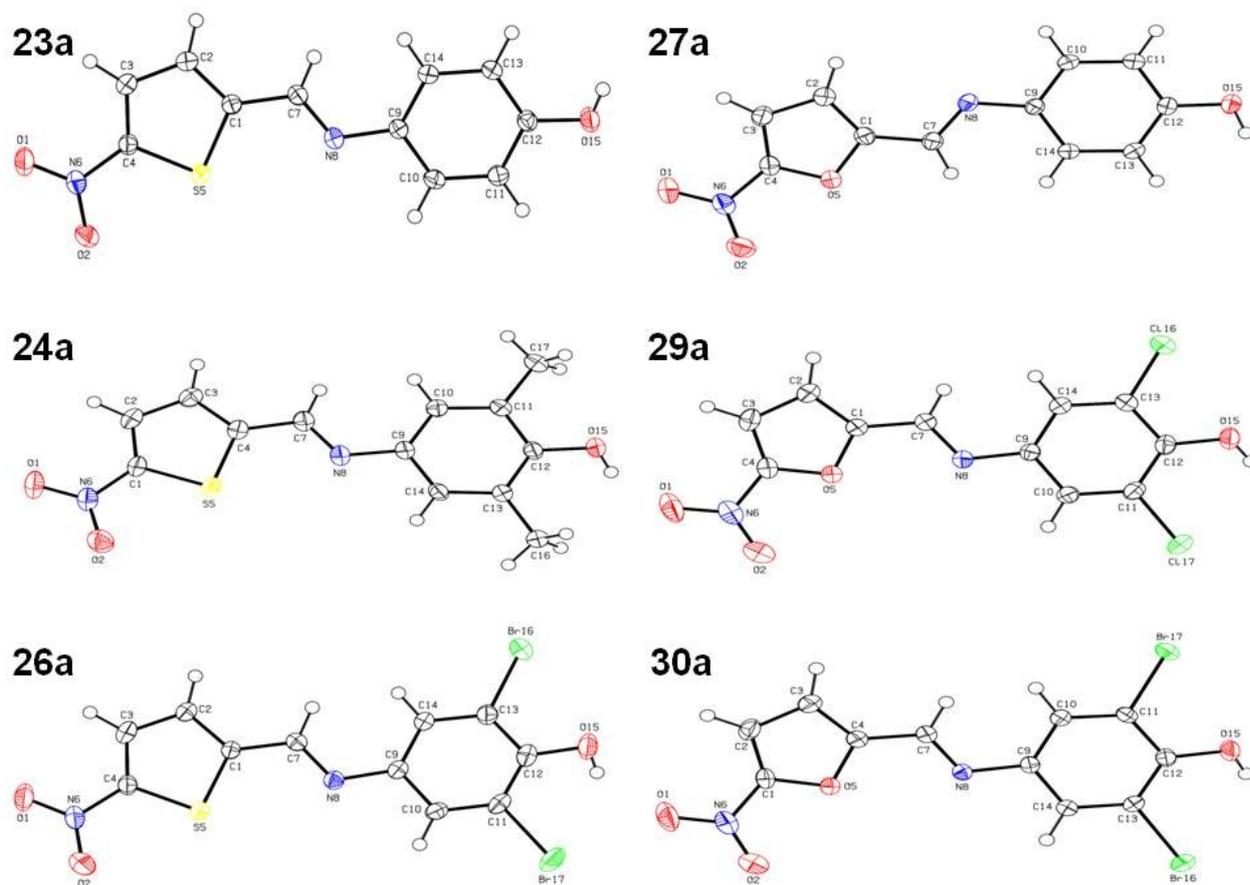
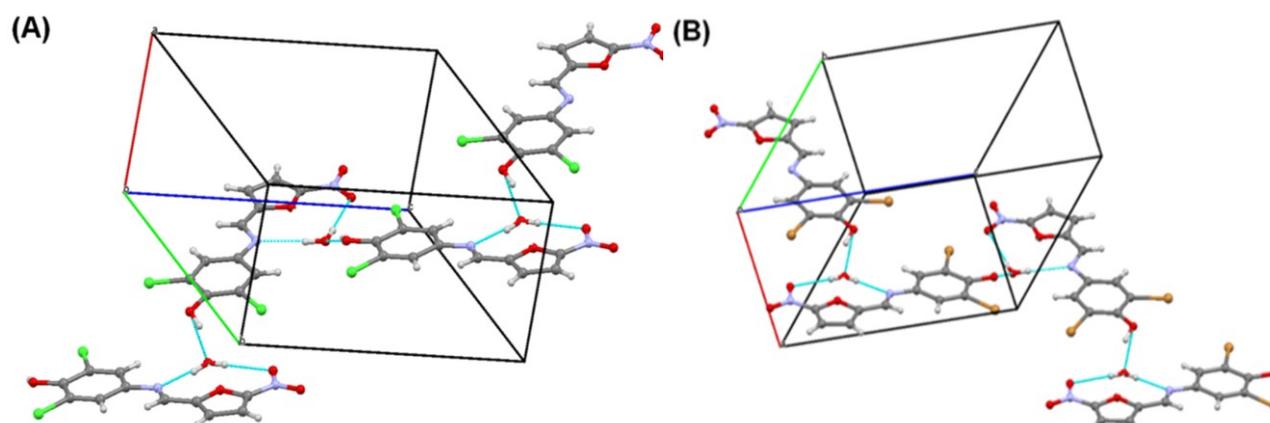


Figura 56. Arranjos cristalinos supramoleculares formados pelos compostos 29a (A) e 30a (B).



A Tabela 19 lista, para os compostos 23a, 24a, 26a, 27a, 29a e 30a, o comprimento da ligação C=N e os ângulos diedros entre os anéis fenólico e 2-nitrotiofenil ou 2-nitrofuranil,

assim como entre o anel e o grupo substituinte 2-nitro. O comprimento da ligação C=N nos compostos **23a**, **24a** e **26a** (com anel 2-nitrotiofenil) possui um valor médio de 1,276 Å, enquanto que para os compostos **27a**, **29a** e **30a** (com anel 2-nitrofuranil) o valor médio é de 1,281 Å. Para quase todos os compostos analisados, foi observado uma quase completa coplanaridade entre o anel fenólico e a porção heterocíclica nitro-substituída, com pequenos ângulos diedros entre os dois anéis ( $\alpha$ ) e entre o heterociclo nitro-substituído e o grupo 2-nitro substituinte ( $\beta$ ). A exceção acontece para o composto **27a**, o qual possui ângulos ligeiramente maiores, fugindo do padrão de comportamento apresentado pelos demais compostos. Este fato pode ser explicado baseando-se nos resultados obtidos através das projeções ORTEP, as quais mostram que este composto possui uma forma de cristalização diferente das demais.

**Tabela 19.** Características estruturais dos iminofenóis **23a**, **24a**, **26a**, **27a**, **29a** e **30a**.

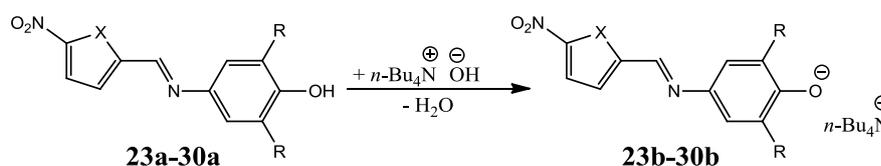
Composto	Ângulo diedro $\alpha$ ( $^\circ$ ) <sup>a</sup>	Ângulo diedro $\beta$ ( $^\circ$ ) <sup>b</sup>	Comprimento da ligação C=N (Å)
<b>23a</b>	2,09	1,68	1,2763(12)
<b>24a</b>	4,25	1,38	1,2759(14)
<b>26a</b>	6,57	3,72	1,2750(3)
<b>27a</b>	10,08	11,15	1,2830(12)
<b>29a</b>	3,55	3,04	1,2790(16)
<b>30a</b>	3,41	2,49	1,2810(2)

<sup>a</sup>Ângulo diedro entre os anéis fenólico e 2-nitrotiofenil ou 2-nitrofuranil. <sup>b</sup>Ângulo diedro entre o anel heterocíclico e o grupo 2-nitro.

### 6.3 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS **23a-30a**

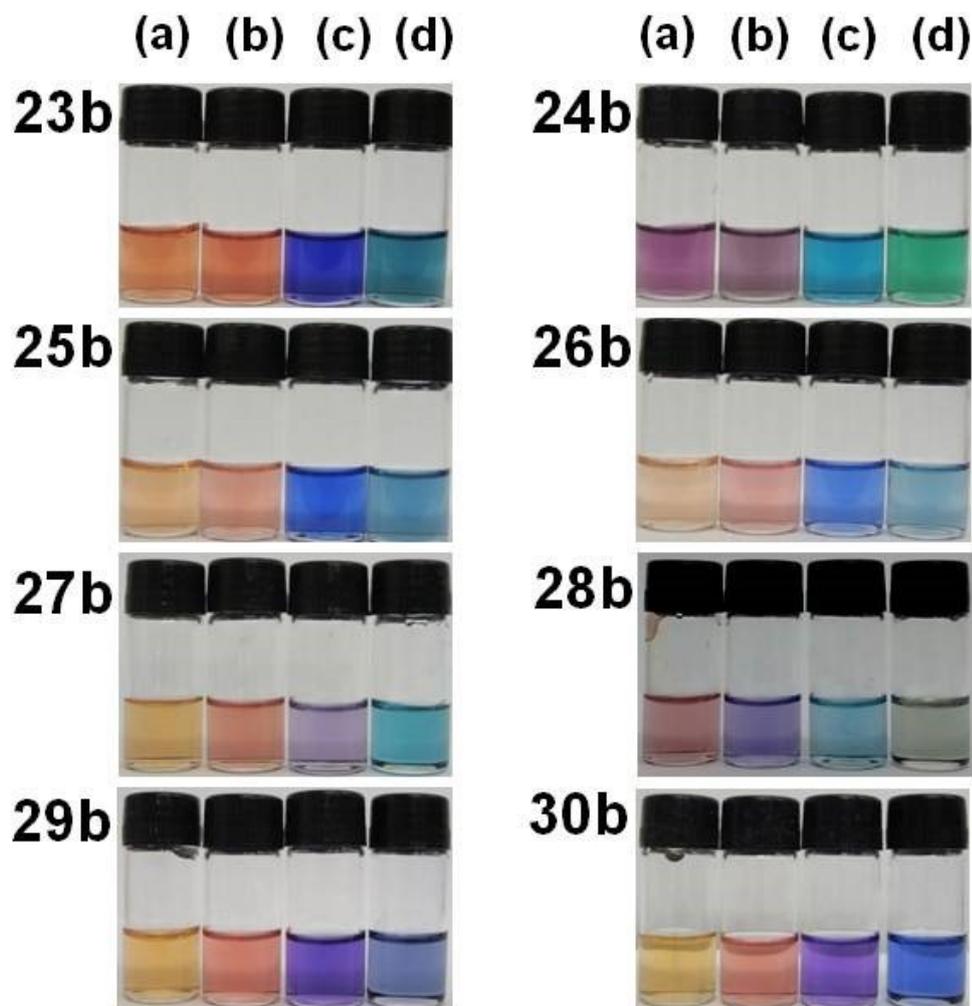
Os compostos **23a-30a** na sua forma protonada apresentam soluções com coloração amarela e não são solvatocrômicos. Todavia, a adição de pequenas quantidades de TBAOH gera os corantes **23b-30b** (**Figura 57**), os quais são solvatocrômicos e, portanto, exibem diferentes cores em solventes de diferentes polaridades (**Figura 58**).

**Figura 57.** Estrutura molecular dos compostos **23a,b-30a,b**.



	<b>23a,b</b>	<b>24a,b</b>	<b>25a,b</b>	<b>26a,b</b>	<b>27a,b</b>	<b>28a,b</b>	<b>29a,b</b>	<b>30a,b</b>
<b>X</b>	S	S	S	S	O	O	O	O
<b>R</b>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br	H	CH <sub>3</sub>	Cl	Br

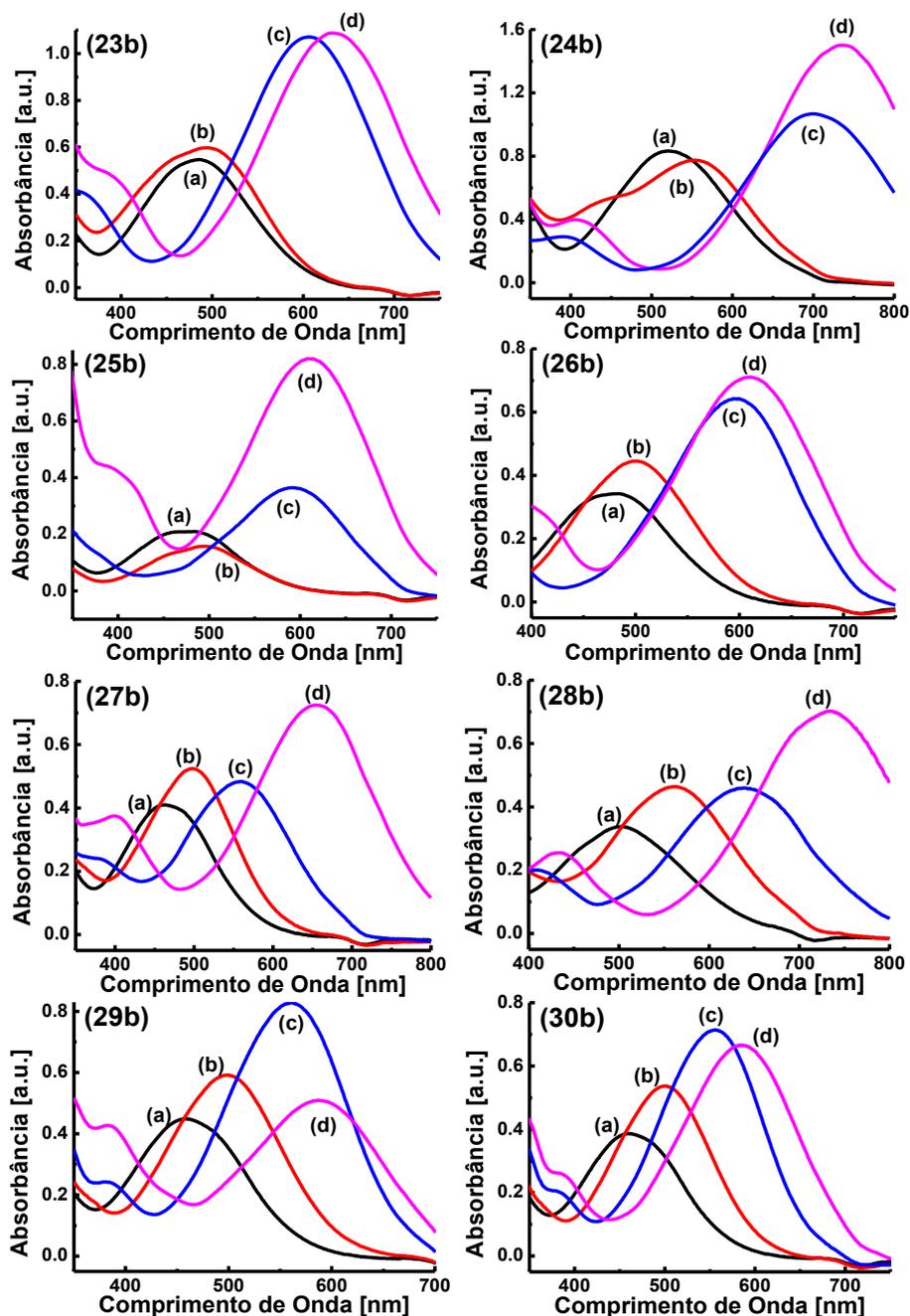
**Figura 58.** Soluções dos compostos **23b-30b** em (a) água, (b) metanol, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetona.



Tomando como exemplo o composto **28b**, foi observado que em água o comprimento de onda de absorção máxima da banda solvatocrômica está em 503 nm. A banda é deslocada, tendo seu máximo em 515 nm, quando o solvente é metanol. Em 1,2-dimetoxietano e em acetona, o comprimento de onda de absorção máxima é observado em 640 nm e 670 nm, respectivamente. Todos os compostos estudados neste capítulo apresentaram comportamento similar (**Figura 59**). Essas bandas solvatocrômicas verificadas na região visível do espectro resultam de transições eletrônicas do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$ , com uma transferência de carga da porção fenolato doadora de elétrons para a porção elétron-aceitadora 2-nitrotiofenil ou 2-nitrofurânil.

Os espectros de UV-vis para cada composto em 29 solventes foram utilizados para obter, através da primeira derivada, os valores de comprimentos de onda de absorção máxima das bandas solvatocrômicas, os quais foram utilizados para calcular as energias de transição correspondentes  $E_T = 28591/\lambda_{\text{max}}$ , em  $\text{kcal mol}^{-1}$  (**Tabela 20**).

**Figura 59.** Espectros de UV-vis dos compostos **23b-30b** em (a) água, (b) metanol, (c) 1,2-dimetoxietano e (d) acetona.



A **Figura 60** mostra os gráficos das energias de transição obtidas para cada composto em cada um dos solventes, como uma função da energia de transição molar do corante de Reichardt. Em todos os casos é observado o comportamento solvatocrômico reverso, assim como em compostos análogos descritos na presente Tese e na literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016). Tendo como exemplo o composto **24b**, foi observado que a banda solvatocrômica possui um máximo em 573 nm [ $E_T(\mathbf{24b}) = 49,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] em *n*-hexano (solvente menos polar estudado), enquanto que em DMSO o  $\lambda_{\text{max}}$  é igual a 798 nm

$[E_T(\mathbf{24b}) = 35,8 \text{ kcal mol}^{-1}]$ . Assim, a redução no valor de  $E_T(\mathbf{24b})$  ocorre acompanhando um aumento da polaridade do meio, levando a uma alteração batocrômica de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = +225 \text{ nm}$ , o que é característico de solvatocromismo positivo. A região do gráfico a qual se encontram polaridades próximas a do DMSO é caracterizada por ser a região em que a reversão no solvatocromismo se inicia. Um aumento ainda maior da polaridade leva a um aumento no valor de  $E_T(\mathbf{24b})$ , o que é típico para o solvatocromismo negativo. A banda solvatocrômica do corante **24b** em água possui um máximo em  $519 \text{ nm}$  [ $E_T(\mathbf{24b}) = 55,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ], que, ao ser comparado com o valor de  $\lambda_{\text{max}}$  em DMSO, corresponde a uma alteração hipsocrômica acentuada de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = -279 \text{ nm}$ .

Figura 60. Valores de  $E_T(30)$  como uma função de  $E_T(\text{corante})$  para os corantes **23b-30b**.

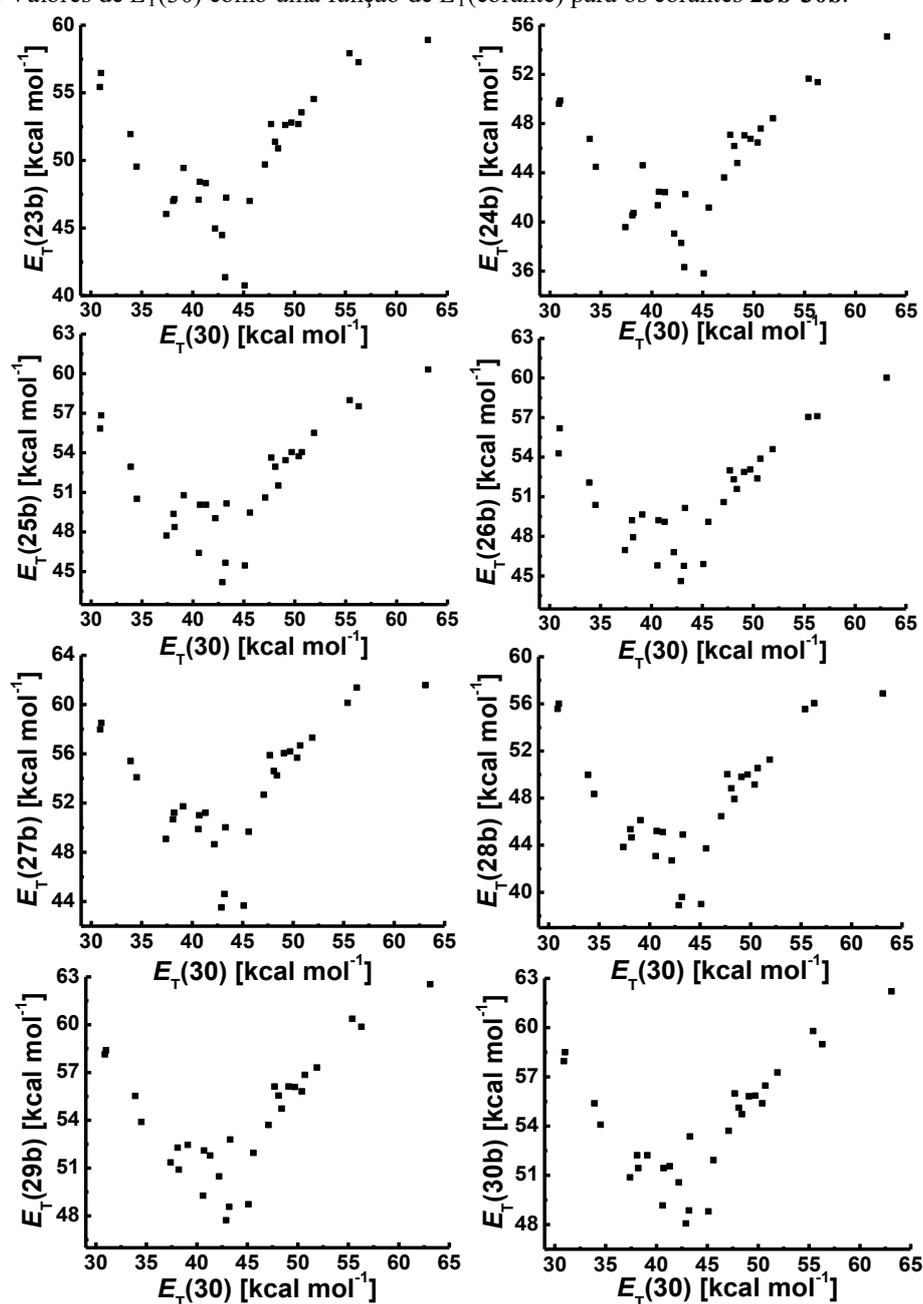


Tabela 20. Valores de  $E_T(30)$  e  $E_T(\text{corante})$  dos compostos **23b-30b** em 29 solventes.

Solvente	$E_T(30)^a$	$E_T(23b)^b$	$E_T(24b)^b$	$E_T(25b)^b$	$E_T(26b)^b$	$E_T(27b)^b$	$E_T(28b)^b$	$E_T(29b)^b$	$E_T(30b)^b$
Ciclohexano	30,9	55,4	49,6	55,8	54,3	58,0	55,6	58,1	58,0
<i>n</i> -Hexano	31,0	56,5	49,9	56,8	56,2	58,5	56,0	58,4	58,5
Tolueno	33,9	51,9	46,8	52,9	52,1	55,4	50,0	55,5	55,4
Éter etílico	34,5	49,5	44,5	50,5	50,4	54,1	48,3	53,9	54,1
THF	37,4	46,0	39,6	47,7	47,0	49,1	43,8	51,4	50,9
Acetato de etila	38,1	47,0	40,5	49,4	49,2	50,7	45,4	52,3	52,2
1,2-Dimetoxietano	38,2	47,1	40,7	48,4	47,9	51,2	44,7	50,9	51,4
Clorofórmio	39,1	49,4	44,6	50,8	49,7	51,7	46,1	52,5	52,2
Acetofenona	40,6	47,1	41,4	46,4	45,8	49,9	43,1	49,3	49,3
Diclorometano	40,7	48,4	42,5	50,1	49,2	51,0	45,2	52,1	51,4
1,2-Dicloroetano	41,3	48,3	42,4	50,1	49,1	51,2	45,1	51,8	51,6
Acetona	42,2	45,0	39,1	49,0	46,8	48,6	42,7	50,5	50,6
DMA	42,9	44,5	38,3	44,2	44,6	43,5	38,9	47,7	48,1
DMF	43,2	41,4	36,3	45,7	45,8	44,6	39,6	48,6	48,9
2-Metilpropan-2-ol	43,3	47,3	42,3	50,2	50,1	52,7	44,9	52,8	53,4
DMSO	45,1	40,8	35,8	45,5	45,9	43,7	39,0	48,7	48,8
Acetonitrila	45,6	47,0	41,2	49,5	49,1	49,7	43,7	52,0	51,9
Butan-2-ol	47,1	49,7	43,6	50,6	50,6	52,7	46,4	53,7	53,7
Decan-1-ol	47,7	52,7	47,1	53,6	53,0	55,9	50,0	56,1	56,0
Octan-1-ol	48,1	51,4	46,2	52,9	52,3	54,6	48,8	55,5	55,1
Propan-2-ol	48,4	50,9	44,8	51,5	51,6	54,2	47,9	54,7	54,7
Pentan-1-ol	49,1	52,6	47,0	53,4	52,9	56,1	49,8	56,1	55,8
Butan-1-ol	49,7	52,8	46,8	54,0	53,1	56,2	50,0	56,1	55,9
Álcool Benílico	50,4	52,7	46,5	53,7	52,4	55,7	49,1	55,8	55,4
Propan-1-ol	50,7	53,6	47,6	54,0	53,9	56,7	50,5	56,8	56,5
Etanol	51,9	54,5	48,4	55,5	54,6	57,3	51,3	57,3	57,3
Metanol	55,4	57,9	51,6	58,0	57,0	60,1	55,5	60,4	59,8
Etano-1,2-diol	56,3	57,3	51,4	57,5	57,1	61,4	56,1	59,9	59,9
Água	63,1	58,9	55,1	60,3	60,0	61,6	56,9	62,5	62,2

<sup>a</sup>Valores obtidos de Reichardt, 1994. <sup>b</sup>em kcal mol<sup>-1</sup>

O comportamento de reversão do solvatocromismo dos corantes está resumido na Tabela 21, a qual lista as variações dos valores de  $\lambda_{\text{max}}$  nas regiões dos solvatocromismos positivo e negativo. Se um composto contendo o grupo 2-nitrotiofenil é comparado ao análogo apresentando o grupo 2-nitrofurânil (por exemplo, **23b** com **27b** ou **24b** com **28b**) é observado que o solvatocromismo dos corantes com grupo tiofenil é mais expressivo. Além disso, na mesma comparação, os valores de  $\lambda_{\text{max}}$  para os corantes com tiofenil são maiores, sugerindo que o enxofre como um heteroátomo facilita a transição eletrônica por transferência de carga.

Levando em consideração os substituintes na porção fenólica, o solvatocromismo mais pronunciado ocorre quando há a presença dos grupos metil, os quais aumentam a densidade eletrônica na porção doadora do anel, já que esses grupos doam densidade eletrônica por

efeito indutivo. Como consequência, a conjugação sobre o sistema é aumentada possibilitando a absorção em uma extensão maior da região visível do espectro. Por outro lado, a presença de grupos cloro e bromo geram o efeito inverso, tendo em vista que esses são grupos aceitadores de elétrons, os quais diminuem a conjugação sobre o sistema, fazendo com que sejam necessárias energias maiores para que a transição eletrônica ocorra. Este fato acarreta na absorção de comprimentos de ondas menores e em uma faixa menor da região visível do espectro.

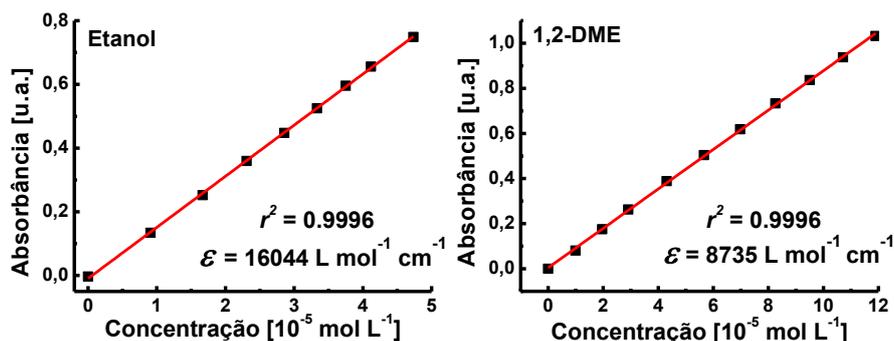
**Tabela 21.** Valores de  $\lambda_{\max}$  para os compostos **23b-30b** nos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar, bem como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$  considerando os solvatocromismos positivo e negativo.

Corante	Mais polar (H <sub>2</sub> O) $\lambda_{\max}$ (nm)	Polaridade intermediária $\lambda_{\max}$ (nm)	Menos polar ( <i>n</i> -hexano) $\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^2$ (nm)
<b>23b</b>	485	702 (DMSO)	506	+196	-221
<b>24b</b>	519	798 (DMSO)	573	+225	-279
<b>25b</b>	474	647 (DMA)	503	+144	-173
<b>26b</b>	476	641 (DMA)	509	+132	-165
<b>27b</b>	464	657 (DMA)	489	+168	-193
<b>28b</b>	503	735 (DMA)	510	+225	-232
<b>29b</b>	457	599 (DMA)	490	+109	-142
<b>30b</b>	460	595 (DMA)	489	+106	-135

<sup>1</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{polaridade intermediária}) - \lambda_{\max}(\textit{n-hexano})$ . <sup>2</sup>  $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) - \lambda_{\max}(\text{polaridade intermediária})$ .

Com o intuito de demonstrar que o solvatocromismo reverso apresentado pelos compostos não é devido à autoagregação, estudos de influência da concentração sobre os espectros de UV-vis foram realizados. Os gráficos de absorbância como uma função da concentração do corante em etanol e dimetilformamida (para os compostos contendo o grupo 2-nitrotiofenil) e etanol e 1,2-dimetoxietano (para os compostos contendo o grupo 2-nitrofurânil), encontram-se apresentados na **Figura 61** para o composto **27b** e nas **Figuras A131-A137** para os demais compostos. Todos os sistemas naquelas condições exibiram comportamento linear, demonstrando que o solvatocromismo reverso apresentado não é proveniente da autoagregação do soluto.

**Figura 61.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **27b** em etanol e 1,2-DME.



Os estudos envolvendo a influência da concentração sobre os espectros de UV-vis dos compostos, além de demonstrar que o solvatocromismo reverso não decorre da autoagregação do composto, também fornecem, através da Lei de Lambert-Beer (**Equação 13**), o valor de  $\epsilon_{\text{max}}$ . Os valores de  $\epsilon_{\text{max}}$  dos compostos **23b-30b** nos solventes estudados encontram-se listados na **Tabela 22**.

Ao analisar a influência do solvente, foi observado que, de maneira geral, os valores de  $\epsilon_{\text{max}}$  são maiores quando os compostos estão solúveis em DMF ou 1,2-DME. Assim, deve-se racionalizar que o etanol é mais polar do que DMF e 1,2-DME, logo, o estado fundamental é mais bem estabilizado do que o estado excitado. Esta estabilização do estado fundamental diminui a probabilidade de a absorção ocorrer, levando a uma diminuição do valor de  $\epsilon_{\text{max}}$ .

Fica evidenciado também, que os compostos contendo o grupo 2-nitrotiofenil apresentam valores de  $\epsilon_{\text{max}}$  maiores do que os corantes contendo o grupo 2-nitrofurânil, haja vista que, por ser um átomo maior e mais polarizável, o enxofre deve-se alinhar de maneira mais efetiva com os orbitais do anel aromático e aumentar a probabilidade absorção de luz ocorrer.

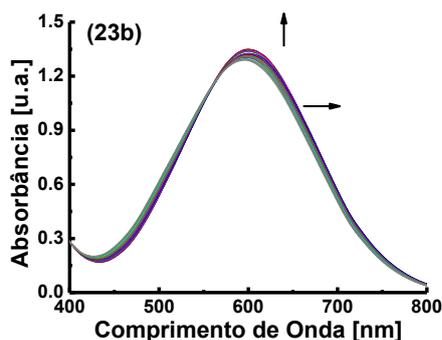
Com relação aos grupos substituintes na porção fenólica doadora de elétrons, os resultados mostraram, de uma maneira geral, as tendências que moléculas com essa estrutura base vêm seguindo (com exceção para os azocorantes do Capítulo 4) (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016). Em geral, os compostos com grupos halogênios retiradores de elétrons apresentaram  $\epsilon_{\text{max}}$  mais elevados do que os corantes sem substituintes ou com grupos metila doadores de densidade eletrônica.

**Tabela 22.** Valores de  $\epsilon_{\max}$ , faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos **23b-30b** em metanol e em acetato de etila.

Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\max}$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	<i>R</i>
<b>23b</b>	Etanol	$4,7 \times 10^{-6} - 5,2 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^4$	0,9994
	DMF	$9,0 \times 10^{-6} - 4,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^4$	0,9996
<b>24b</b>	Etanol	$4,7 \times 10^{-6} - 5,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^4$	0,9996
	DMF	$4,7 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^4$	0,9984
<b>25b</b>	Etanol	$7,2 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^4$	0,9994
	DMF	$9,0 \times 10^{-6} - 5,4 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^4$	0,9996
<b>26b</b>	Etanol	$4,7 \times 10^{-6} - 3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^4$	0,9990
	DMF	$9,0 \times 10^{-6} - 3,7 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^4$	0,9998
<b>27b</b>	Etanol	$9,0 \times 10^{-6} - 4,7 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^4$	0,9996
	1,2-DME	$9,9 \times 10^{-6} - 1,9 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^4$	0,9996
<b>28b</b>	Etanol	$1,6 \times 10^{-5} - 6,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^4$	0,9992
	1,2-DME	$9,9 \times 10^{-6} - 6,5 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^4$	0,9992
<b>29b</b>	Etanol	$9,9 \times 10^{-7} - 5,9 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^4$	0,9994
	1,2-DME	$9,9 \times 10^{-6} - 8,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^4$	0,9996
<b>30b</b>	Etanol	$4,7 \times 10^{-6} - 6,1 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^4$	0,9996
	1,2-DME	$4,9 \times 10^{-6} - 4,7 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^4$	0,9994

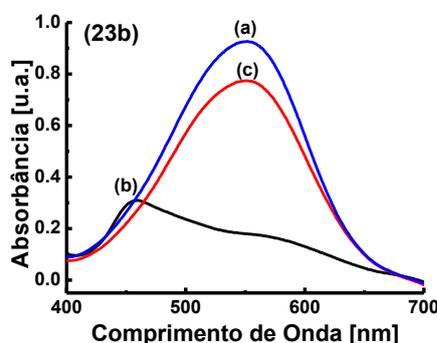
Os compostos **23b-30b** são sais e, portanto, teoricamente, podem formar pares iônicos em solução, especialmente em solventes de baixa polaridade. A formação desses pares iônicos poderia ter influência sobre os espectros de absorção dos compostos. Contudo, estudos realizados descartaram a possibilidade de formação dos mesmos. A influência de adições sucessivas de iodeto de tetra-*n*-butilamônio sobre o composto **23b** em tolueno foi estudada. Foi observado que até a concentração de  $2,2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> do sal, não há mudanças significativas na forma e na posição da banda solvatocrômica da sonda (**Figura 62**).

**Figura 62.** Espectros de UV-vis do composto **23b** em tolueno ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) coletado na presença de concentrações crescentes de iodeto de tetra-*n*-butilamônio (TBAI) até concentração de  $2,2 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> à temperatura ambiente (concentração da solução estoque de TBAI =  $7,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>).



Em outro experimento, o composto **23a** em tolueno, foi desprotonado para formar o composto **23b** pela adição de KOH (**Figura 63**). O espectro de UV-vis foi obtido e a banda solvatocrômica apareceu em um comprimento de onda com máximo em 456 nm, muito diferente do  $\lambda_{\text{max}}$  obtido quando a base usada é hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (551 nm). Esta diferença ocorre devido às interações eletrostáticas do  $\text{K}^+$  com a porção fenolato do corante. Foi verificado que a adição do éter-coroa 18-coroa-6, o qual é altamente seletivo para  $\text{K}^+$ , leva à obtenção do mesmo espectro observado quando o composto é desprotonado com TBAOH. Assim, este ensaio leva à conclusão de que a presença de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio não altera o comportamento solvatocrômico dos corantes estudados.

**Figura 63.** Espectros de UV-vis do composto **23b** em tolueno ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) desprotonado com (a) hidróxido de tetra-*n*-butilamônio ( $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e (b) KOH ( $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), (c) seguido da adição de 18-coroa-6 ( $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ).

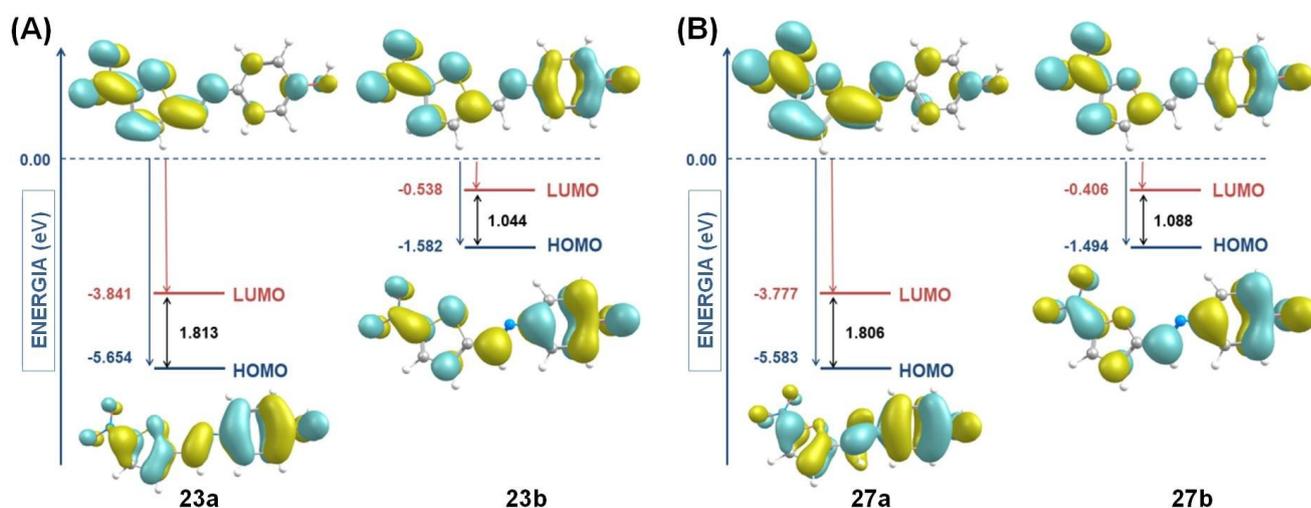


#### 6.4 ESTUDOS COMPUTACIONAIS

Os gráficos dos orbitais de fronteira dos compostos **23a,b** e **27a,b** obtidos através de cálculos teóricos, estão representados na **Figura 64**. Os resultados evidenciam que, tanto para os autovalores obtidos quanto para a diferença de energia HOMO-LUMO das espécies protonada e desprotonada, a deslocalização da densidade eletrônica aumenta consideravelmente após o processo de desprotonação. Além disso, os cálculos dos orbitais de fronteira mostraram que antes da transição eletrônica o HOMO se concentra na porção fenolato da molécula, considerada doadora de elétrons, e o LUMO na porção 2-nitrotiofenil (**23a,b**) e 2-nitrofurânil (**27a,b**), consideradas aceitadoras de elétrons. Após a desprotonação e com a ocorrência da transição eletrônica, o fato supracitado é invertido, ou seja, o HOMO passa a estar presente na porção 2-nitrotiofenil e 2-nitrofurânil, enquanto que o LUMO passa a aparecer na porção fenolato. Estes fatos corroboram a ideia de que para exibir

solvatocromismo o composto deve apresentar um sistema conjugado relativamente extenso e que deve haver uma diferença considerável de dipolo magnético antes e após a transição eletrônica ocorrer.

**Figura 64.** Gráficos de contorno e energias (eV) dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para os compostos (a) **23a,b** e (b) **27a,b**.



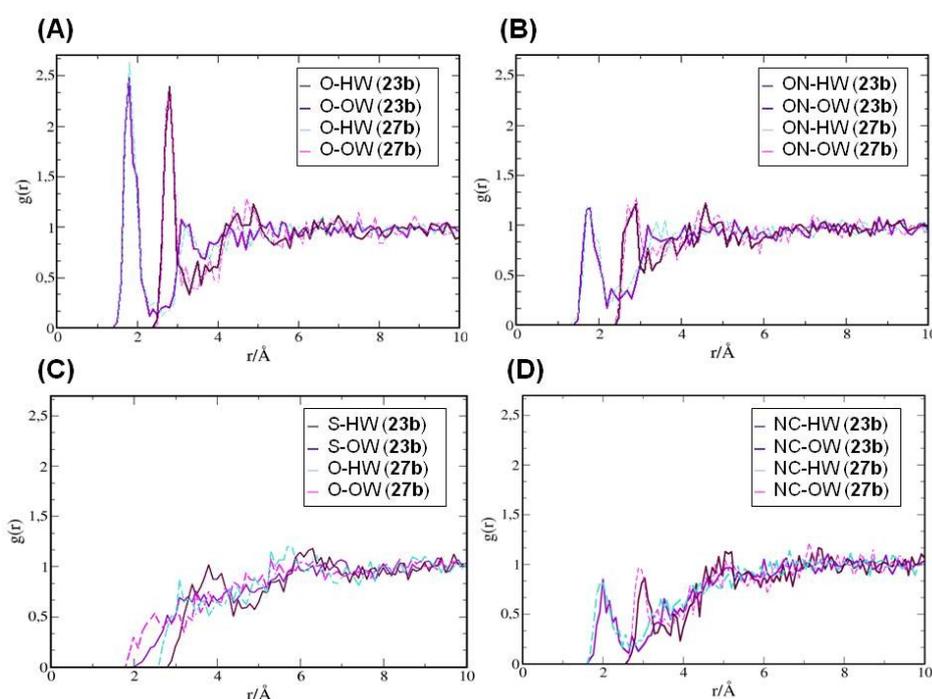
Com o intuito de investigar a solvatação dos corantes, simulações de dinâmica molecular foram realizadas para os compostos **23b** e **27b**, usando água e *n*-hexano como solvente. Esses dois corantes foram escolhidos como protótipos para analisar diferentes padrões de solvatação que podem surgir dependendo do grupo aceitador, assim como investigar o comportamento dos dois solventes que estão nos extremos da escala solvatocrômica. As Funções de Distribuição Radial (RDFs) foram calculadas através das trajetórias equilibradas geradas para a combinação dos dois corantes e dos dois solventes. Essa análise foi focada nos grupos fenolatos e nitros substituintes nas porções doadora e aceitadora, respectivamente, no átomo de nitrogênio da ponte imínica e nos anéis tiofenil e furanil presentes nos compostos.

Os dois compostos renderam RDFs muito similares ao redor do oxigênio do fenolato (**Figura 65A**), com uma primeira camada de solvatação centrada a 1,8 Å contendo uma molécula de água e uma segunda camada mais difusa a 3,2 Å contendo 4 moléculas de água (**Figura 66**). Os oxigênios do grupo nitro dos compostos **23b** e **27b** também formam ligações de hidrogênio com solvente, dando origem a uma primeira camada de solvatação centrada a 2,1 Å com uma molécula de água, como demonstrado nos RDFs da **Figura 65B**. Além disso, uma segunda camada de solvatação menos intensa, quando comparada a do grupo doador,

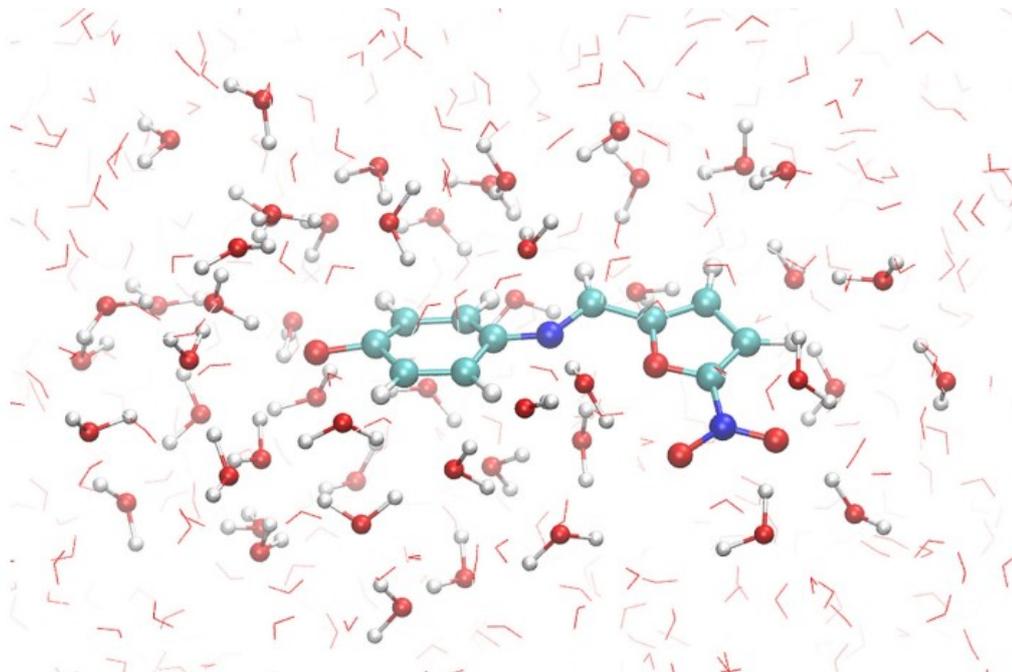
ocorre a 3,5 Å. Os heteroátomos dos grupos tiofenil (composto **23b**) e furanil (composto **27b**) demonstraram uma pequena interação específica com as moléculas de água circundantes, como indica os RDFs da **Figura 65C**. Os resultados sugerem que há uma pequena e difusa camada de solvatação centrada a 3,1 Å ao redor do átomo de enxofre do composto **23b** e a 2,5 Å ao redor do átomo de oxigênio do corante **27b**. A distância menor encontrada para o composto **27b** (O—HW) pode ser atribuída à maior eletronegatividade do heteroátomo. Por fim, o nitrogênio da ponte imínica de ambos os compostos exibiram uma primeira camada de solvatação centrada em 2,2 Å contendo uma molécula de água e uma segunda camada de solvatação a 3,5 Å com três moléculas de água (**Figura 65D**).

Os resultados de solvatação obtidos para os dois compostos com *n*-hexano (**Figura A138**) mostraram padrões muito similares aos obtidos utilizando água como solvente. Os dados mostram que os hidrogênios do *n*-hexano interagem mais fortemente com os átomos eletronegativos para ambos os compostos. Entretanto, como era de se esperar, as interações são muito mais fracas do que as verificadas na primeira camada de solvatação intensa e fortemente compactada quando o solvente é a água.

**Figura 65.** Funções de distribuição radial para a solvatação do (A) oxigênio do fenolato, (B) oxigênio do grupo nitro, (C) heteroátomo dos anéis tiofenil e furanil e (D) nitrogênio da ponte imínica dos compostos **23b** e **27b** em água. As denotações HW e OW representam os átomos de hidrogênio e oxigênio da água, respectivamente; (OH) representa o átomo de oxigênio do grupo fenolato; (ON) representa os oxigênios do grupo nitro, os dois oxigênios do grupo apresentaram padrão de solvatação similar; (S) e (O) representam os heteroátomos dos anéis tiofenil (**23b**) e furanil (**27b**), respectivamente.



**Figura 66.** Foto instantânea da simulação de dinâmica molecular enfatizando as duas camadas de solvatação de moléculas de água ao redor do composto **27b**.



## 6.5 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS

Os valores experimentais de  $E_T(\text{corante})$  obtidos para os compostos **23b-30b** em solventes puros foram analisados utilizando as equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (**Equação 6**) (Kamlet e Taft, 1976; Kamlet *et al.*, 1983) e de Catalán (**Equação 7**) (Catalán, 2009).

As **Tabelas 23** e **24** mostram as contribuições das propriedades dos solventes nos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os compostos **23b-30b**, através das equações de KAT e Catalán, respectivamente. Assim como observado nos capítulos anteriores, a equação de Catalán se aplica melhor aos compostos estudados, visto que, com esta equação, foram obtidos valores mais altos de coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e valores mais baixos de desvio padrão (S.D.). Os resultados colhidos para ambas as equações foram muito similares aos verificados nos capítulos anteriores e aos sistemas análogos que exibem solvatocromismo reverso, estudados por Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) e por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

Tal qual nos capítulos anteriores, foi verificado que tanto para KAT quanto para Catalán a magnitude do valor do coeficiente  $a$ , que corresponde a contribuição da acidez do

solvente, é mais alta para todos os corantes, indicando que este deve ser o parâmetro mais influente na solvatação.

Com relação ao coeficiente  $b$ , correspondente à basicidade do solvente, para Catalán foi obtido o menor valor em magnitude, indicando que deve ser o fator menos influente na solvatação, enquanto que utilizando KAT, os valores de  $b$  são os segundos em magnitude, evidenciando que a equação de KAT não deve traduzir o que de fato ocorre em solução, pelos mesmos motivos citados na seção 4.3 (Capítulo 4).

Ao ponderar sobre os parâmetros de polarizabilidade e dipolaridade, novamente ocorre a divergência citada nos capítulos anteriores, reforçando a ideia, através de uma análise mais criteriosa da estrutura dos compostos, que a equação de Catalán mostra com maior precisão o que pode estar ocorrendo em solução. Através da equação de Catalán, foi verificado que os parâmetros de polarizabilidade e dipolaridade são os fatores em segunda importância, logo atrás da acidez  $e$ , na maioria dos compostos, possuem contribuições iguais ou muito parecidas entre si.

Com relação aos sinais obtidos para cada coeficiente, foi observado que o coeficiente relacionado com a acidez do solvente é sempre positivo, enquanto que os demais são sempre negativos, característica inerente dos dados de compostos que apresentam comportamento solvatocrômico reverso.

**Tabela 23.** Relação dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $s$  obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (Equação 6) através do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **20b-27b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	$a$	$b$	$s$	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>23b</b>	54.2	12.5	-10.2	-5.35	29	0.86	1.72
<b>24b</b>	48.1	12.8	-10.3	-4.73	29	0.88	1.70
<b>25b</b>	54.8	10.9	-8.79	-4.14	29	0.88	1.39
<b>26b</b>	53.6	10.4	-7.51	-3.93	29	0.86	1.46
<b>27b</b>	57.4	12.8	-10.3	-5.76	29	0.86	1.83
<b>28b</b>	53.3	12.8	-11.3	-7.10	29	0.83	2.12
<b>29b</b>	56.7	10.0	-7.20	-4.08	29	0.86	1.46
<b>30b</b>	56.7	9.40	-6.53	-4.36	29	0.84	1.46

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

**Tabela 24.** Relação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **23b-30b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>23b</b>	61,9	16,3	-3,11	-9,02	-10,1	29	0,90	1,58
<b>24b</b>	55,1	17,0	-3,42	-7,48	-10,5	29	0,94	1,24
<b>25b</b>	63,4	14,1	-3,10	-10,8	-7,80	29	0,92	1,12
<b>26b</b>	62,2	13,9	-2,40	-10,8	-7,25	29	0,94	0,92
<b>27b</b>	65,3	16,7	-2,49	-9,48	-10,9	29	0,88	1,68
<b>28b</b>	63,5	17,0	-3,91	-12,4	-12,2	29	0,92	1,37
<b>29b</b>	64,7	13,5	-2,09	-9,89	-7,55	29	0,94	0,85
<b>30b</b>	65,5	12,7	-1,91	-11,3	-7,30	29	0,96	0,74

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

Com o propósito de confirmar que a acidez do solvente é o fator preponderante na solvatação dos corantes, ambas as equações foram aplicadas excluindo-se um parâmetro de cada vez. Os resultados obtidos para os compostos **23b** e **27b**, que são representativos para os demais, utilizando a equação de Catalán, que é a que melhor se aplica, estão compilados na **Tabela 25**. Os valores verificados para os demais compostos utilizando as equações de KAT e de Catalán estão listados nas **Tabelas A24** e **A25**, respectivamente.

Os dados confirmam que a acidez é o parâmetro mais influente para a solvatação dos compostos, haja vista que ao excluí-la do cálculo da equação multiparamétrica obtém-se o menor valor de coeficiente de determinação e o maior valor de desvio padrão.

**Tabela 25.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **23b** e **27b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>23b</b>	61,9	16,3	-3,11	-9,02	-10,1	29	0,90	1,58
	68,7	-	-3,30	-19,6	-4,15	29	0,21	4,38
	58,3	16,3	-	-5,38	-11,0	29	0,86	1,80
	55,7	16,7	-2,49	-	-10,9	29	0,88	1,67
	64,8	12,6	-5,24	-20,2	-	29	0,62	2,97
<b>27b</b>	65,3	16,7	-2,49	-9,48	-10,9	29	0,88	1,68
	72,2	-	-2,68	-20,3	-4,78	29	0,21	4,52
	62,4	16,7	-	-6,56	-11,6	29	0,86	1,80
	58,8	17,2	-1,84	-	-11,8	29	0,86	1,78
	68,4	12,7	-4,78	-21,6	-	29	0,61	3,19

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

## 6.6 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE NO SOLVATOCROMISMO DOS CORANTES **23a-30a**

A partir dos dados obtidos, foi notado que a acidez do meio e os parâmetros de basicidade, polarizabilidade e dipolaridade representam tendências opostas responsáveis pelos mínimos observados nos gráficos do solvatocromismo na **Figura 67**, que, por sua vez, são consequência da natureza “híbrida” dos corantes. Para observar esse fato de forma direta, os espectros de UV-vis, e conseqüentemente as alterações na posição da banda solvatocrômica, do corante **23b**, que é representativo para os demais, foram obtidos em misturas de dois solventes e em um solvente com a adição de um eletrólito orgânico. A razão por trás desse experimento está no uso de um “cossolvente” adequado, de modo que uma interação em especial possa ser alterada sem afetar substancialmente outras propriedades do meio. Assim, as mudanças espectrais devem refletir o que ocorre em solução, considerando as mudanças provocadas na interação de interesse.

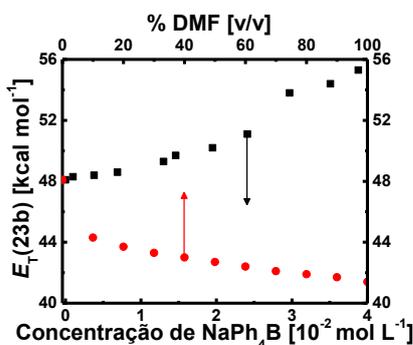
O solvente de referência escolhido para a realização do estudo foi o diclorometano, tendo em vista que ele é capaz de se misturar com solventes mais polares em uma variedade grande de proporções, bem como é capaz de dissolver o eletrólito orgânico. Ademais, a acidez ( $SA = 0,040$ ) e a basicidade ( $SB = 0,178$ ) do diclorometano podem ser negligenciadas e, em contrapartida, a polarizabilidade ( $SP = 0,761$ ) e a dipolaridade ( $SdP = 0,769$ ) são relativamente altas (Catalán, 2009). Além disso, o diclorometano permite que haja um acréscimo nos valores de basicidade e de dipolaridade em misturas envolvendo cossolventes como DMF ( $SA = 0,031$ ;  $SB = 0,613$ ;  $SP = 0,759$ ;  $SdP = 0,977$ ) ou DMSO ( $SA = 0,072$ ;  $SB = 0,647$ ;  $SP = 0,830$ ;  $SdP = 1,00$ ). Assim, misturas binárias envolvendo  $CH_2Cl_2/DMF$  ou  $CH_2Cl_2/DMSO$  permitem um aumento controlado nos valores de dipolaridade e basicidade, à medida em que a mistura se torna rica no solvente mais polar.

A adição de um eletrólito orgânico como o tetrafenilborato de sódio ( $NaPh_4B$ ) a diclorometano deve resultar em uma mistura na qual as variações na basicidade, dipolaridade e polarizabilidade após a adição do sal podem ser negligenciadas e, por outro lado, deve ocorrer um aumento significativo no valor de acidez, resultando em uma forte tendência do cátion sódio em se associar ao ânion fenolato. Agindo como um cossolvente eletrofílico, o  $NaPh_4B$  se comporta como uma espécie doadora de ligação de hidrogênio, aumentando a energia de transição do corante **23b** e alterando hipsocromicamente a banda solvatocrômica.

A **Figura 67** mostra as variações nos valores de energia de transição do corante **23b** na mistura binária  $CH_2Cl_2/DMF$  (●). Em todos os casos, a energia de transição diminui como

resposta à adição do cossolvente DMF, mais dipolar e mais básico. A tendência oposta é verificada quando o DMF é substituído por adições sucessivas do “co-solvente” polar  $\text{NaPh}_4\text{B}$  (■). A adição do sal leva a um acréscimo nos valores de  $E_T$  e a um consequente deslocamento hipsocrômico da banda solvatocrômica.

**Figura 67.** Efeitos opostos provocados pela adição de um cossolvente mais polar à solução de **23b** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : (●) Deslocamento batocrômico (diminuição da energia de transição) causado pela adição de DMF; (■) Deslocamento hipsocrômico (aumento da energia de transição) causado pela adição de tetrafenilborato de sódio.



Os argumentos supracitados podem ser utilizados para interpretar a inversão do solvatocromismo observada em soluções de média polaridade tanto dos corantes **23b-30b** quanto em outros exemplos que vêm sendo apresentados recentemente, nos Capítulos 4 e 5 e na literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

Apesar das variações estruturais, essas famílias de compostos exibem uma reversão no solvatocromismo dentro de uma região estreita de polaridades, caracterizada por possuir valores intermediários de  $E_T^N$  (0.4 – 0.5) e  $E_T(30)$  (40 – 45  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Para todos os compostos citados previamente, os menores valores de  $E_T$  são verificados no mesmo grupo de solventes, os quais possuem acidez negligenciável e valores significativos de polarizabilidade, dipolaridade e basicidade.

A acidez do meio claramente aumenta a energia da transição de carga intramolecular, por meio da protonação parcial do oxigênio do fenolato (no caso de solventes doadores de ligação de hidrogênio) ou pela redução da carga efetiva através da associação com um eletrófilo catiônico, como ocorre com o “cossolvente”  $\text{NaPh}_4\text{B}$ . No entanto, a energia da transição também aumenta em solventes apolares e não doadores de ligação de hidrogênio, os quais têm dificuldade de promover a ionização do fenol para gerar a espécie solvatocrômica, mesmo após a adição de uma base como o TBAOH.

O aumento na polarizabilidade, dipolaridade e, mais importante, na basicidade do meio, leva a um aumento da carga efetiva no fenolato e, conseqüentemente, à diminuição da

energia de transição. Este fato é evidente ao comparar o efeito de dois solventes que possuem valores médios similares de polarizabilidade e dipolaridade, mas, que possuem valores significativamente diferentes de basicidade, como é o caso do diclorometano ( $SdP = 0,769$ ;  $SP = 0,761$ ;  $SB = 0,178$ ) e da acetona ( $SdP = 0,907$ ;  $SP = 0,651$ ;  $SB = 0,475$ ) (Catalán, 2009). A energia de transição é consideravelmente menor em acetona do que em diclorometano para os corantes **23b-30b** e para todos os demais compostos híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas (Capítulos 4 e 5; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016). Aumentando ainda mais a basicidade, utilizando como solvente DMF, DMA ou DMSO, a banda solvatocrômica de todos esses compostos se desloca batocromicamente, fato este que pode ser atribuído à redução da estabilidade do estado fundamental (fenolato) causada pela solvatação do solvente com caráter básico. Logo, a transição de carga intramolecular e a deslocalização dos elétrons são, portanto, promovidas por esses solventes, levando a uma maior estabilização do estado excitado.

## 6.7 CONCLUSÃO

Os estudos mostraram que os compostos **23b-30b** são todos solvatocrômicos e, portanto, exibem diferentes cores em soluções de solventes de diferentes polaridades. Além disso, todas as sondas estudadas exibem solvatocromismo reverso. As análises demonstraram ainda, que assim como os grupos auxócromos nas posições *orto* em relação ao  $O^-$ , o heteroátomo não exerce nenhuma influência no tipo de solvatocromismo exibido por esses sistemas. Este fato sugere que se está diante de um sistema híbrido que tem comportamento similar a cianinas e merocianinas, o qual tem seu solvatocromismo ditado pelos grupos nitro e fenolato, não importando o tipo de ponte conjugada e/ou os grupos auxócromos que estão entre eles.

Assim como em estudos anteriores (Capítulos 4 e 5; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016), a aplicação das equações multiparamétricas mostrou que a Equação de Catalán descreve com melhor precisão os sistemas analisados e que a acidez é o fator mais influente na solvatação dos corantes. Ainda, ficou evidenciado que a polarizabilidade e o dipolaridade são fatores secundários no que diz respeito à natureza das interações soluto-solvente.

As análises computacionais demonstraram que os orbitais HOMO e LUMO estão em porções diferentes da estrutura molecular, antes e após a excitação eletrônica, mostrando que

antes da excitação eletrônica o HOMO se concentra na porção fenolato e após a excitação na porção nitrofenil. Os RDFs mostraram que se tratando do mesmo solvente, os compostos **23b** e **27b** possuem padrões de solvatação muito semelhantes, mas com algumas divergências pontuais devido à diferença de eletronegatividade dos heteroátomos S e O.

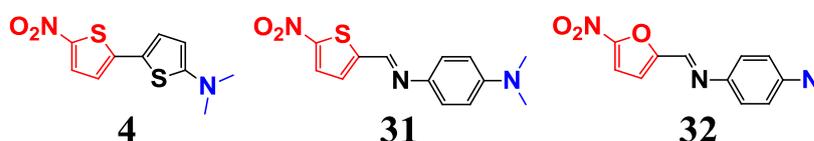
## CAPÍTULO 7

### 7 AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO E ESTUDOS DE MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES COM COMPOSTOS INSPIRADOS NO CORANTE DE EFFENBERGER

Em 1993, Effenberger e Würthner prepararam um composto formado por um bitienil, o qual em uma das extremidades está ligado um grupo dimetilamino elétron-doador e na outra um grupo nitro elétron-aceitador. Este composto ficou conhecido como o corante de Effenberger (estrutura **4**, **Figura 10**) e se tornou, sem sombra de dúvidas, o principal exemplo de um corante que apresenta comportamento solvatocrômico positivo. Além do solvatocromismo positivo, segundo os pesquisadores originais, o corante de Effenberger é um composto que praticamente não interage de maneira específica com o meio, ou seja, é um corante que sonda somente polarizabilidade e dipolaridade do solvente (Effenberger e Würthner, 1993). Esta seria uma característica interessante, tendo em vista que grande parte das sondas solvatocrômicas interage de maneira específica com o solvente, em menor ou em maior grau.

Ao analisar os compostos **23a-30a** trabalhados no Capítulo 6, imediatamente se percebe que a porção elétron-aceitadora dos compostos é exatamente igual a do corante de Effenberger, caso dos compostos **23a-26a**, ou análoga, alterando somente o grupo heteroaromático de tiofenil para furanil, caso dos compostos **27a-30a** (**Figura 68**). A partir disso, em virtude da facilidade de obtenção, foram preparadas algumas iminas contendo os grupos aceptadores de elétrons supracitados e ao invés de fenolatos, grupos dimetilamino (o mesmo do corante de Effenberger), metoxi ou tiometoxi como porções doadoras de elétrons. Esses corantes foram preparados com o propósito de avaliar se as características observadas no Corante de Effenberger eram mantidas nos novos compostos.

**Figura 68.** Estrutura molecular dos compostos **4**, **31** e **32**, enfatizando a familiaridade estrutural.



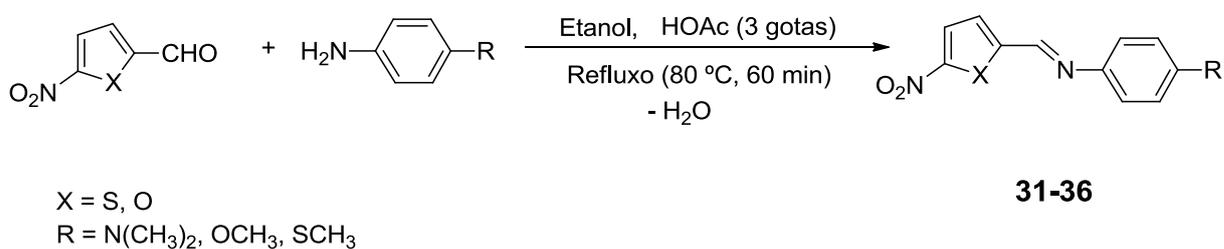
Ante o exposto, neste capítulo serão demonstrados estudos envolvendo o fenômeno do solvatocromismo com iminas contendo o grupo 5-nitro-2-tiofenil ou 5-nitro-2-furanil

aceitadores de elétrons e grupamentos dimetilamino, metoxi ou tiometoxi doadores de elétrons. Ainda, serão demonstradas aplicações das equações multiparamétricas, bem como investigações de misturas binárias do tipo DMSO/ROH.

## 7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS 31-36

Os compostos **31-36** foram sintetizados seguindo a metodologia adaptada de Stock *et al.* (Stock *et al.*, 2016). Através da reação de condensação da amina correspondente com o 5-nitro-2-tiofenocarboxialdeído ou 5-nitro-2-furaldeído na presença de etanol seco e ácido acético glacial, com a conseqüente eliminação de água, foi possível a obtenção das respectivas bases de Schiff (**Esquema 7**). Não foram necessárias aplicações de técnicas de purificação para nenhum dos compostos. Os compostos **31-36** foram completamente caracterizados através das técnicas IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$ , massas de alta resolução e DSC (**Figuras A140-A169**) e os produtos foram obtidos com rendimentos variando de 73% a 87%. Os resultados mostraram que os compostos foram obtidos com grau de pureza necessário para que os estudos de espectrofotometria de UV-vis fossem realizados. Os compostos **31-36** são inéditos na literatura.

**Esquema 7.** Preparação dos compostos **31-36**.

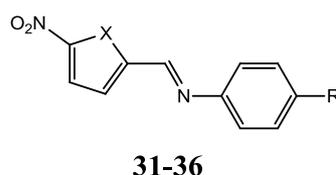


## 7.2 ESTUDOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS DOS COMPOSTOS 31-36

Por não apresentar grupos fenólicos, diferentemente do que ocorre nos capítulos anteriores, não é necessária a adição de base às soluções dos compostos **31-36** (**Figura 69**) para que ocorra a transferência de carga intramolecular e o conseqüente surgimento da banda solvatocrômica. Assim, a **Figura 70** mostra soluções dos compostos **31-36** em solventes de diferentes polaridades. Ao analisar a figura, foi observado que, em tese, somente os compostos **31** e **32** deveriam ser solvatocrômicos, pois apresentaram cores de solução

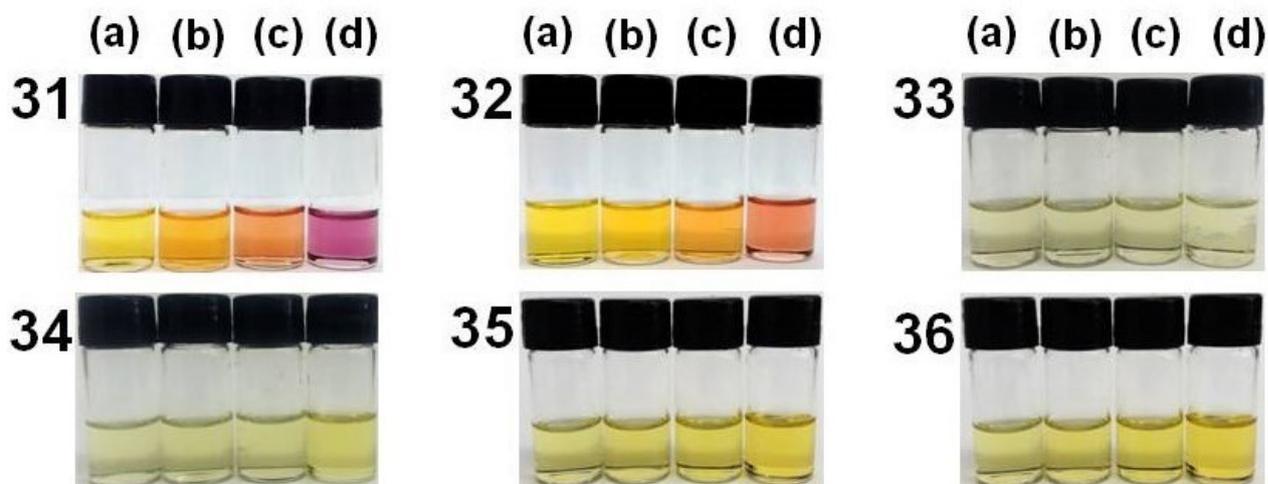
diferentes quando são utilizados solventes de polaridades diferentes. Os compostos **33-36** por não apresentarem o mesmo comportamento, em teoria, não poderiam ser considerados solvatocrômicos. Entretanto, como será demonstrando mais adiante, apesar de visualmente não apresentarem mudanças significativas na coloração das soluções, os compostos possuem uma variação de comprimentos de onda em solventes de diferentes polaridades, que deve ser levada em consideração. Este fato faz com que os compostos **33-36** também possam ser considerados solvatocrômicos.

**Figura 69.** Estrutura molecular dos compostos **31-36**.



	31	32	33	34	35	36
X	S	O	S	O	S	O
R	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>

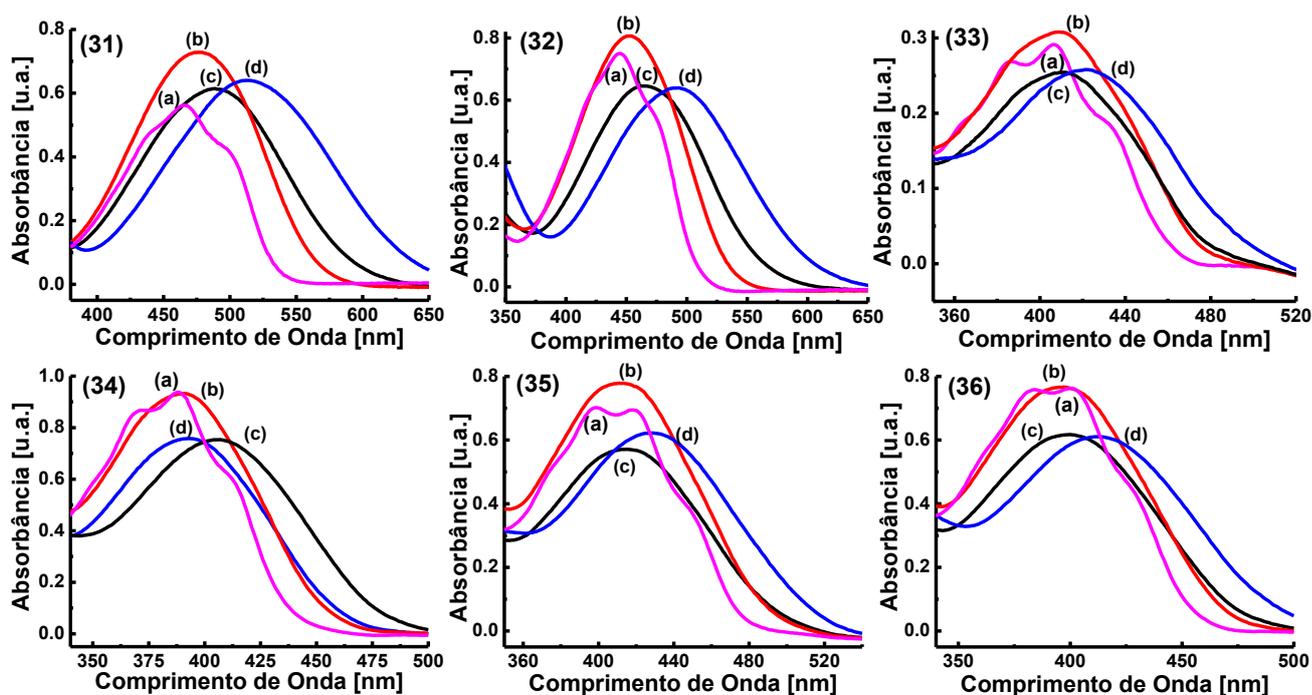
**Figura 70.** Soluções dos compostos **31-36** em (a) *n*-hexano, (b) éter etílico, (c) etanol e (d) dimetilsulfóxido.



Usando o composto **31** como exemplo, foi observado que em *n*-hexano o comprimento de onda de absorção máxima da banda solvatocrômica aparece em 464 nm. Utilizando éter etílico, a banda é deslocada, tendo seu máximo em 476 nm. Em etanol e em DMSO, o comprimento de onda de absorção máxima é observado em 487 nm e 511 nm, respectivamente. Os compostos **32** e **35** apresentam comportamento similar, enquanto que os demais compostos apresentaram uma variação muito pequena de comprimentos de onda de

absorção máxima em solventes com diferentes polaridades. (Figura 71). As bandas solvatocrômicas verificadas na região visível do espectro dos compostos **31-36** são resultados de transições eletrônicas do tipo  $\pi-\pi^*$ , com uma transferência de carga da porção dimetilamino, metoxi ou tiometoxi doadora de elétrons para a porção elétron-aceitadora 2-nitrotiofenil ou 2-nitrofurânil.

**Figura 71.** Espectros de UV-VIS dos compostos **31-36** em (a) *n*-hexano, (b) éter etílico, (c) etanol e (d) dimetilsulfóxido.



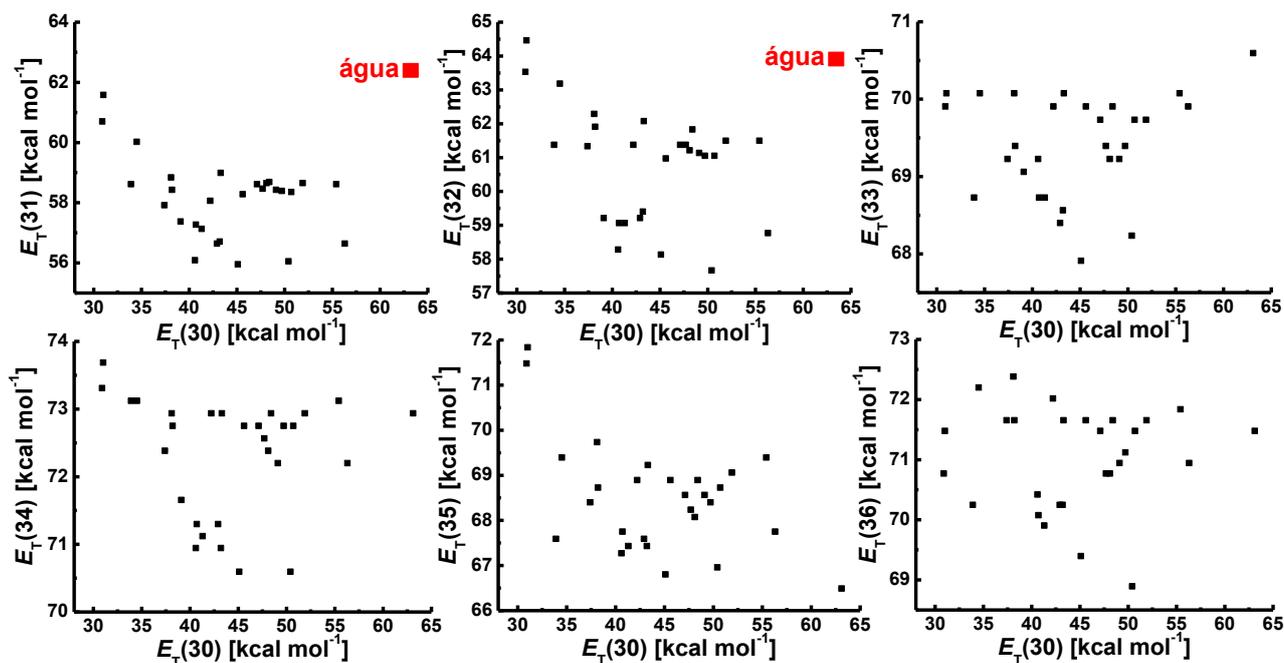
Os espectros de UV-vis para cada composto em vários solventes foram utilizados para obter, através da primeira derivada, os valores de comprimentos de onda de absorção máxima das bandas solvatocrômicas, os quais foram utilizados para calcular as energias de transição correspondente em  $\text{kcal mol}^{-1}$ , utilizando a **Equação 1** (Tabela 26).

A **Figura 72** mostra os gráficos das energias de transição obtidas para os compostos **31-36** em cada um dos solventes, como uma função da energia de transição do corante de Reichardt. Foi observado que os compostos **31** e **32** apresentam o comportamento solvatocrômico positivo ou, segundo a classificação proposta por Rezende (Rezende, 2016), positivo de fronteira. O composto **35** demonstrou comportamento solvatocrômico positivo em ambas as classificações. Os demais compostos, apresentaram um tipo de comportamento que será discutido mais adiante, no Capítulo 8. Foi observado também que em água, os compostos **31** e **32** demonstram um comportamento anômalo, que não segue o padrão apresentado nos

demais solventes, portanto, os estudos posteriores utilizando esses compostos foram realizados desconsiderando a água. Assim, os gráficos mostram que há dois grupos distintos dentro da mesma série de compostos: as sondas que apresentam solvatocromismo positivo ou positivo de fronteira (compostos **31**, **32** e **35**) e o solvatocromismo peculiar apresentado pelas sondas **33**, **34** e **36**.

Tendo como exemplo o composto **31**, foi observado que a banda solvatocrômica possui um máximo em 464 nm [ $E_T(\mathbf{31}) = 61,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] em *n*-hexano (solvente menos polar estudado), enquanto que em DMSO o  $\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$  [ $E_T(\mathbf{31}) = 56,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ]. Assim, a redução no valor de  $E_T(\mathbf{31})$  ocorre acompanhando um aumento da polaridade do meio, levando a uma alteração batocrômica de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = +52 \text{ nm}$ , o que é característico de solvatocromismo positivo. A banda solvatocrômica do corante **31** em etano-1,2-diol possui um máximo em 505 nm [ $E_T(\mathbf{31}) = 55,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ], que, ao ser comparado com o valor de  $\lambda_{\text{max}}$  em DMSO, corresponde a uma alteração hipsocrômica de  $\Delta\lambda_{\text{max}} = -6 \text{ nm}$ . Apesar de pequena, a diferença de comprimentos de onda nos solventes etano-1,2-diol e DMSO e, conseqüentemente, a diferença entre as energias de transição, podem classificar o comportamento, de acordo com a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral, como sendo positivo de fronteira.

Figura 72. Valores de  $E_T(30)$  como uma função de  $E_T(\text{corante})$  para os corantes **31-36**.



**Tabela 26.** Valores de  $E_T(30)$  e  $E_T(\text{corante})$  dos compostos **31-36** em vários solventes.

Solvente	$E_T(30)^a$	$E_T(31)^b$	$E_T(32)^b$	$E_T(33)^b$	$E_T(34)^b$	$E_T(35)^b$	$E_T(36)^b$
Ciclohexano	30,9	60,7	63,5	69,9	73,3	71,5	70,8
<i>n</i> -Hexano	31,0	61,6	64,5	70,1	73,7	71,8	71,5
Tolueno	33,9	58,6	61,4	68,7	73,1	67,6	70,2
Éter etílico	34,5	60,1	63,2	70,1	73,1	69,4	72,2
THF	37,4	57,9	61,3	69,2	72,4	68,4	71,7
Acetato de etila	38,1	58,8	62,3	70,1	72,9	69,7	72,4
1,2-Dimetoxietano	38,2	58,5	61,9	69,4	72,8	68,7	71,7
Clorofórmio	39,1	57,4	59,2	69,1	71,7	-	-
Acetofenona	40,6	56,1	58,3	69,2	70,9	67,3	70,4
Diclorometano	40,7	57,3	59,1	68,7	71,3	67,8	70,1
1,2-Dicloroetano	41,3	57,2	59,1	68,7	71,1	67,4	69,9
Acetona	42,2	58,1	61,4	69,9	72,9	68,9	72,0
DMA	42,9	56,6	59,2	68,4	71,3	67,6	70,2
DMF	43,2	56,7	59,4	68,6	70,9	67,4	70,2
2-Metilpropan-2-ol	43,3	59,0	62,1	70,1	72,8	69,2	71,5
DMSO	45,1	56,0	58,1	67,9	70,6	66,8	69,4
Acetonitrila	45,6	58,2	61,0	69,9	72,8	68,9	71,7
Butan-2-ol	47,1	58,6	61,4	69,7	72,8	68,6	71,5
Decan-1-ol	47,7	58,5	61,4	69,4	72,6	68,2	70,8
Octan-1-ol	48,1	58,7	61,2	69,2	72,4	68,1	70,8
Propan-2-ol	48,4	58,7	61,8	69,9	72,9	68,9	71,7
Pentan-1-ol	49,1	58,5	61,1	69,2	72,8	68,6	71,5
Butan-1-ol	49,7	58,3	61,1	69,9	72,8	68,4	71,1
Álcool Benzílico	50,4	56,1	57,7	68,2	70,6	67,0	68,9
Propan-1-ol	50,7	58,3	61,1	69,7	72,8	68,7	71,5
Etanol	51,9	58,7	61,5	69,7	72,9	69,1	71,7
Metanol	55,4	58,6	61,5	70,1	73,1	69,4	71,8
Etano-1,2-diol	56,3	56,6	58,8	69,9	72,2	67,8	70,9
Água	63,1	62,3	63,9	70,6	72,9	66,5	71,5

<sup>a</sup> Valores obtidos de Reichardt, 1994. <sup>b</sup> em kcal mol<sup>-1</sup>.

O comportamento solvatocrômico positivo para os compostos estudados, considerando o menor valor e o maior valor de  $\lambda_{\text{max}}$  obtidos para o conjunto de solventes estudados, além do comportamento solvatocrômico do corante de Effenberger (**4**), estão sumarizados na **Tabela 27**. Nesta etapa do trabalho foi importante a comparação dos dados da literatura (Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995) para o corante de Effenberger (**4**) com os compostos estudados na presente Tese. A surpresa fica a cargo do composto **35** que, como mostrado anteriormente, apesar de possuir pouca mudança de coloração em solução possui uma variação batocrômica considerável. Os dados ainda mostram que o corante de Effenberger (**4**) é consideravelmente mais solvatocrômico do que os compostos **31-36**. O mais solvatocrômico dos compostos **31-36** é o composto **32**, com uma variação de 52 nm entre os extremos (maior comprimento de onda – menor comprimento de

onda). O corante de Effenberger (**4**) apresenta uma variação de 97 nm entre os comprimentos de onda em DMSO e em *n*-hexano. Ao considerar o solvente formamida, que é um solvente que não foi utilizado no estudo dos compostos **31-36**, a variação se torna ainda maior, salta de 97 nm para 111 nm [ $\lambda_{\max}(\text{formamida}) = 577 \text{ nm}$ ].

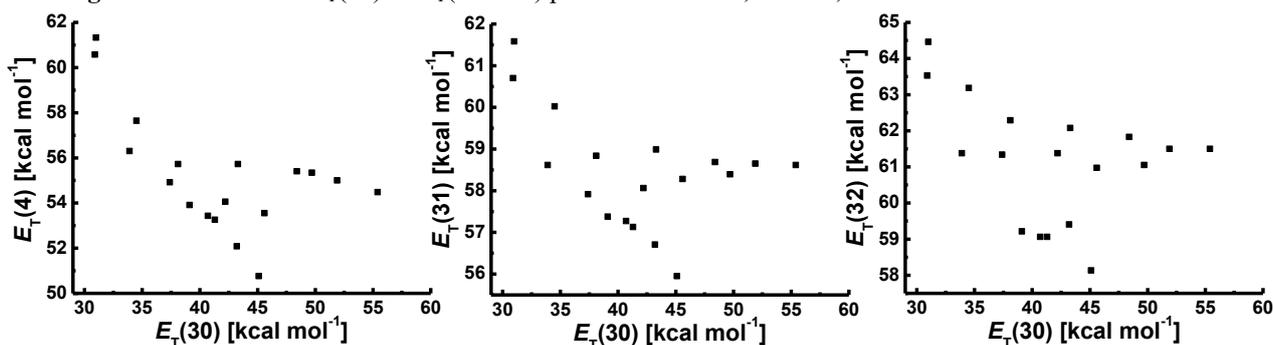
**Tabela 27.** Valores de  $\lambda_{\max}$  para os compostos **31-36** nos solventes apresentando o maior valor e o menor valor de máximo de comprimento de onda, bem como os valores de  $\Delta\lambda_{\max}$ .

Corante	Maior valor de $\lambda_{\max}$ (nm)	Menor valor de $\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)
<b>4</b>	577 (Formamida)	466 ( <i>n</i> -Hexano)	+111
<b>31</b>	511 (DMSO)	464 ( <i>n</i> -Hexano)	+47
<b>32</b>	496 (Álcool benzílico)	444 ( <i>n</i> -Hexano)	+52
<b>33</b>	421 (DMSO)	408 ( <i>n</i> -Hexano)	+13
<b>34</b>	405 (Álcool benzílico)	388 ( <i>n</i> -Hexano)	+17
<b>35</b>	428 (DMSO)	398 ( <i>n</i> -Hexano)	+30
<b>36</b>	415 (Álcool benzílico)	395 (Acetato de Etila)	+20

$$^1 \Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{mais polar}) - \lambda_{\max}(\text{menos polar}).$$

Apesar da diferença de extensão do solvatocromismo, ao se considerar os mesmos solventes, os gráficos de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T(30)$  dos compostos **31** e **32** são muito semelhantes ao do corante de Effenberger (**Figura 73**), com destaque para o corante **31**, que possui a mesma porção aceitadora de elétrons (5-nitro-2-tiofenil) e o mesmo grupo doador (dimetilamino). Este fato mostra que as semelhanças entre os compostos não são somente estruturais, as interações dos corantes com o solvente devem ser bastante similares às interações do corante de Effenberger com o meio. Para confirmar isto, as equações multiparamétricas foram aplicadas aos dados e os resultados obtidos estão demonstrados na próxima seção (7.3).

**Figura 73.** Valores de  $E_T(30)$  vs  $E_T(\text{corante})$  para os corantes **4**, **31** e **32**, considerando os mesmo solventes.



### 7.3 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS

Os valores experimentais de  $E_T(\text{corante})$  obtidos para os compostos **31-36** em solventes puros foram analisados utilizando as equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft (**Equação 6**) (Kamlet e Taft, 1976; Kamlet *et al.*, 1983) e de Catalán (**Equação 7**) (Catalán, 2009).

As **Tabelas 28** e **29** mostram as contribuições das propriedades dos solventes sobre os valores de  $E_T(\text{corante})$  para os compostos **31-36**, através das equações de KAT e Catalán, respectivamente. A tabela relacionada à equação de Catalán, **Tabela 29**, mostra também os resultados obtidos ao aplicar a equação aos dados da literatura referentes ao corante de Effenberger (Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995).

Assim como observado nos capítulos anteriores, a equação de Catalán se aplica melhor aos compostos estudados, visto que, com esta equação foram obtidos valores mais altos de coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e valores mais baixos de desvio padrão (S.D.).

Ao analisar os dados obtidos com ambas as equações, foi verificado que, diferentemente do que ocorre nos capítulos anteriores, a polarizabilidade/dipolaridade, no caso de KAT, e a polarizabilidade, no caso de Catalán, representam os descritores do solvente mais influentes na solvatação dos corantes **31-36**, haja vista a maior magnitude dos valores dos seus coeficientes quando as equações são aplicadas.

Considerando os dados gerados com a Equação de Catalán, que descreve melhor os sistemas, já foi mencionado anteriormente que a polarizabilidade é o parâmetro mais influente na solvatação. É importante observar também que, de maneira geral, os demais parâmetros do solvente têm pouca influência na solvatação e que, apesar de pequena, eles devem ter importâncias semelhantes, tendo em vista que a magnitude dos valores obtidos é bastante similar e não segue um padrão para cada coeficiente, considerando diferentes corantes. A exceção fica a cargo do composto **36** que mostra os valores de coeficiente relacionados à acidez, basicidade e dipolaridade muito próximos a zero, que, portanto, podem ser negligenciados. Assim, é considerado que o composto **36** sonda somente a polarizabilidade do meio.

Ainda, corroborando o que Effenberger e Würthner afirmaram, os dados obtidos da aplicação da equação de Catalán mostram que o corante de Effenberger é sensível também à acidez do meio, mas essa sensibilidade é baixa. Portanto, é possível dizer que o corante de Effenberger interage de maneira específica com o meio, mas com pouca intensidade, como os pesquisadores haviam afirmado (Effenberger e Würthner, 1993). Além disso, ao comparar os

valores dos coeficientes gerados para o corante de Effenberger e para os compostos **31** e **32**, é possível observar que as interações deles com o meio devem ser bastante parecidas, mas os compostos **31** e **32** devem interagir menos fortemente com a acidez e com a basicidade do solvente, tendo em vista que a magnitude dos valores dos coeficientes relacionado a estes parâmetros é menor, principalmente para o corante **31**.

Com relação aos sinais obtidos para cada coeficiente, foi observado que, para os compostos **4**, **31**, **32** e **35** todos ou quase todos os valores são negativos. Essa é uma característica intrínseca para resultados da aplicação da equação de Catalán para compostos que exibem comportamento solvatocrômico positivo. Já para os compostos **33** e **34**, o coeficiente *a*, relacionado à acidez, possui valor positivo e os demais possuem valor negativo. Entretanto, os valores do coeficiente *a* são muito baixos, o que não configurara solvatocromismo reverso, mas sim, solvatocromismo positivo. Já o composto **36** apresenta quase todos os sinais negativos, sendo somente o coeficiente relacionado à dipolaridade positivo.

**Tabela 28.** Relação dos coeficientes *a*, *b* e *s* obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (Equação 6) através do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **31-36** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>s</i>	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>31<sup>d</sup></b>	61,0	0,18	-0,24	-4,60	28	0,86	0,50
<b>32<sup>d</sup></b>	64,0	-0,48	0,86	-5,80	28	0,81	0,78
<b>33</b>	70,0	0,89	-0,44	-1,15	29	0,41	0,53
<b>34</b>	73,7	0,87	-0,38	-2,35	29	0,61	0,57
<b>35<sup>e</sup></b>	71,0	0,04	-0,53	-3,66	28	0,75	0,65
<b>36<sup>e</sup></b>	71,6	0,30	0,42	-1,54	28	0,28	0,77

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão. <sup>d</sup> Excluindo água. <sup>e</sup> Composto não solúvel em  $\text{CHCl}_3$ .

**Tabela 29.** Relação dos coeficientes *a*, *b*, *c* e *d* obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  obtidos experimentalmente para os **31-36** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>4</b>	71,0	-1,37	-0,89	-16,2	-6,12	29	0,94	0,78
<b>31<sup>d</sup></b>	68,8	-0,03	-0,35	-12,1	-2,89	28	0,98	0,15
<b>32<sup>d</sup></b>	74,5	-1,05	0,35	-16,5	-3,06	28	0,96	0,30
<b>33</b>	74,7	0,84	-0,47	-7,22	-0,21	29	0,77	0,34
<b>34</b>	79,8	0,65	-0,28	-9,41	-1,21	29	0,86	0,34
<b>35<sup>e</sup></b>	77,9	-0,95	-0,42	-10,9	-1,89	28	0,81	0,60
<b>36<sup>e</sup></b>	78,4	-0,14	$-6,6 \times 10^{-4}$	-10,7	0,33	28	0,79	0,43

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão. <sup>d</sup> Excluindo água. <sup>e</sup> Composto não solúvel em  $\text{CHCl}_3$ .

Com o propósito de confirmar que a polarizabilidade/dipolaridade do solvente é o fator preponderante na solvatação dos corantes, ambas as equações foram aplicadas excluindo-se um parâmetro de cada vez. Os resultados obtidos para os compostos **31**, **32** e **35**, utilizando a equação de Catalán, que é a melhor aplicável, estão compilados na **Tabela 30**. Os resultados obtidos para os compostos **33**, **34** e **36**, utilizando a equação de Catalán, estão listados na **Tabela 31**. Os valores verificados para todos os compostos utilizando a equações de KAT estão sumarizados na **Tabela A26**.

Os dados confirmam que a polarizabilidade, no caso da equação de Catalán, é o parâmetro mais influente para a solvatação de todos os compostos, uma vez que ao excluí-la do cálculo da equação multiparamétrica obtém-se o menor valor de coeficiente de determinação e o maior valor de desvio padrão. Os resultados mostram ainda que para todos os compostos, com exceção do composto **36**, o parâmetro de dipolaridade é segundo fator em importância para a solvatação dos compostos, já que os valores de coeficiente de determinação tem uma pequena diminuição quando esse parâmetro é desconsiderado na aplicação da equação. Ao se tratar do composto **36**, os resultados obtidos da aplicação da equação de Catalán, se excluindo um parâmetro de cada vez, confirma que, de fato, estamos diante de um corante solvatocrômico que sonda apenas a polarizabilidade do solvente, tendo em vista que o valor de coeficiente de determinação não é afetado quando os outros parâmetros são desconsiderados no cálculo.

**Tabela 30.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **31**, **32** e **35** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^{a,d}$	$r^2^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>31</b>	68,8	-0,03	-0,35	-12,1	-2,90	28	0,98	0,15
	68,8	-	-0,36	-12,1	-2,90	28	0,98	0,15
	68,5	-0,19	-	-11,7	-3,00	28	0,98	0,17
	64,4	-0,01	0,80	-	-4,03	28	0,56	0,87
	69,9	-0,61	-1,20	-15,5	-	28	0,70	0,84
<b>32</b>	74,5	-1,04	0,34	16,5	-3,06	28	0,96	0,30
	74,6	-	0,06	-16,4	-3,18	28	0,96	0,36
	74,9	-0,88	-	-16,9	-2,96	28	0,96	0,31
	63,0	-1,01	1,92	-	-4,62	28	0,53	1,21
	75,6	-1,67	-0,56	-20,1	-	28	0,77	0,83
<b>35</b>	77,9	-0,95	-0,42	-10,9	-1,89	28 <sup>d</sup>	0,81	0,60
	77,5	-	-0,39	-10,3	-2,24	28 <sup>d</sup>	0,81	0,62
	77,4	-0,94	-	-10,5	-2,00	28 <sup>d</sup>	0,79	0,60
	70,4	-0,42	0,22	-	-2,85	28 <sup>d</sup>	0,43	0,97
	78,4	-1,64	-0,81	-13,0	-	28 <sup>d</sup>	0,67	0,75

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão. <sup>d</sup> Excluindo água.

**Tabela 31.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **33**, **34** e **36** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^{a,d}$	$r^2$ <sup>b</sup>	S.D. <sup>c</sup>
<b>33</b>	74,7	0,84	-0,47	-7,22	-0,21	29	0,77	0,34
	75,1	-	-0,48	-7,77	0,10	29	0,67	0,39
	74,2	0,85	-	-6,66	-0,34	29	0,74	0,36
	69,7	1,22	0,02	-	-0,85	29	0,23	0,61
	74,8	0,77	-0,52	-7,45	-	29	0,77	0,33
<b>34</b>	79,8	0,65	-0,28	-9,41	-1,21	29	0,86	0,34
	80,1	-	-0,29	-9,84	-0,97	29	0,83	0,37
	79,5	0,65	-	-9,09	-1,29	29	0,84	0,35
	73,3	1,14	0,36	-	-2,05	29	0,36	0,75
	80,2	0,21	-0,53	-10,8	-	29	0,75	0,45
<b>36</b>	78,4	-0,14	$-6,6 \times 10^{-4}$	-10,7	0,33	28 <sup>d</sup>	0,79	0,43
	78,3	-	$3,1 \times 10^{-3}$	-10,6	0,28	28 <sup>d</sup>	0,77	0,42
	78,4	-0,14	-	-10,7	0,33	28 <sup>d</sup>	0,77	0,42
	71,0	0,38	0,64	-	-0,60	28 <sup>d</sup>	0,07	0,88
	78,3	-0,01	0,07	-10,3	-	28 <sup>d</sup>	0,77	0,42

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão. <sup>d</sup>Composto não solúvel em  $\text{CHCl}_3$ .

#### 7.4 MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

Com intuito de avaliar a presença do fenômeno da solvatação preferencial, foram realizados estudos envolvendo misturas binárias de solventes. Para tal, foram escolhidas as misturas DMSO/ROH, que permitem avaliar as influências das interações intermoleculares na solvatação dos compostos, principalmente o efeito das interações por ligações de hidrogênio.

A **Figura 74** mostra as curvas obtidas para os compostos **31** e **36**, que foram escolhidos em virtude das características apresentadas nos experimentos anteriores. O composto **31** forneceu dados muito parecidos com os obtidos para o corante de Effenberger e o composto **36** por ser uma sonda exclusiva para a polarizabilidade do solvente.

Ao analisar as curvas obtidas através dos estudos, utilizando a série de misturas DMSO/ROH (**Figura 74**), foi observado que para ambos os compostos a mistura DMSO/H<sub>2</sub>O (**Figura 74A**) gera uma solvatação preferencial por parte do solvente menos polar, no caso, o DMSO.

Ao utilizar o composto **31** e a mistura de solventes DMSO/metanol (**Figura 74D**), é verificado que até uma fração em mol de aproximadamente 0,5 o sistema se comporta de maneira ideal, gerando uma reta na curva de  $E_T$  em função da fração em mol de metanol. A

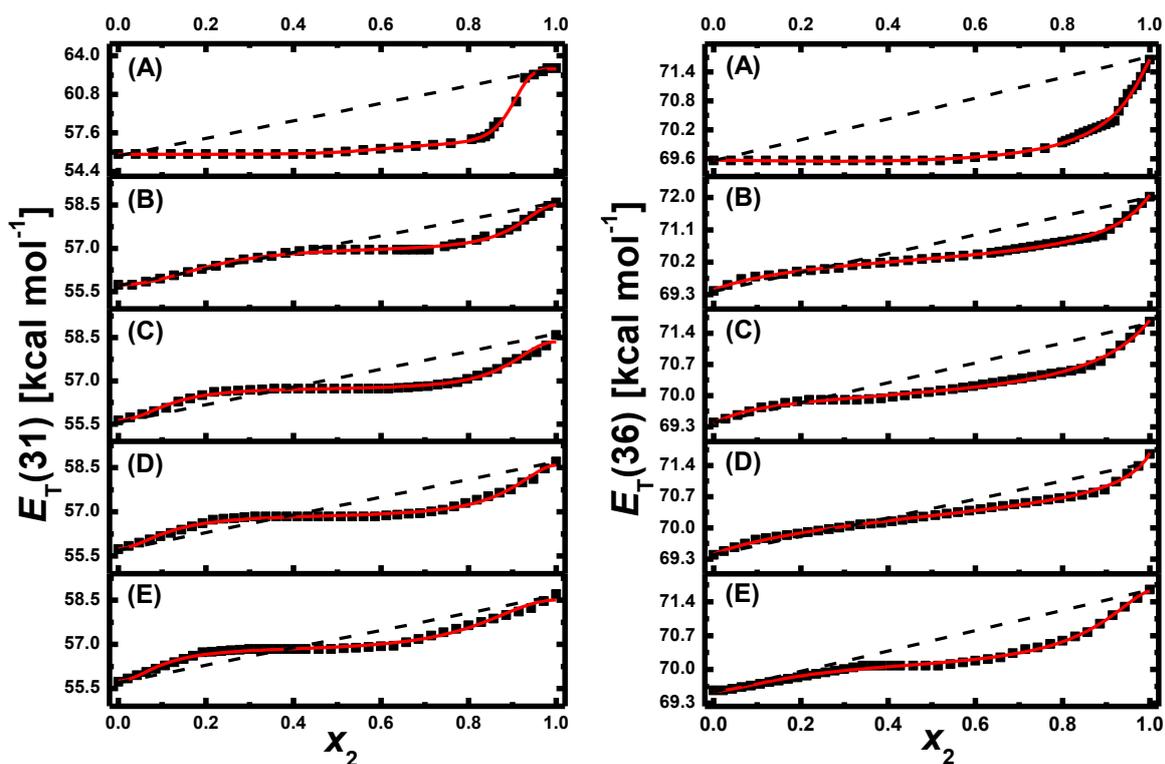
partir disso, ao aumentar a proporção de metanol na mistura, o composto **31** passa a ser solvatado preferencialmente pelo solvente menos polar (DMSO).

Além disso, com o composto **31**, considerando as demais misturas da série, fica evidente que as curvas adquirem um formato sigmoidal e que de uma maneira geral elas geram dois processos de solvatação distintos à medida que a proporção do solvente mais polar é aumentada. A princípio ocorre uma muito pequena solvatação preferencial pelo solvente mais polar da mistura e posteriormente, na maioria dos casos na fração em mol ca. de 0,4 do solvente mais polar, se inicia o processo de solvatação preferencial por parte do solvente menos polar da mistura, no caso, DMSO.

Para o composto **36**, os estudos envolvendo as misturas DMSO/álcoois demonstram comportamento ideal até a fração em mol de álcool de aproximadamente 0,2. A partir deste valor é verificado sempre solvatação preferencial por parte do DMSO, o componente menos polar das misturas.

A **Tabela 32** mostra os parâmetros calculados ao se aplicar a **Equação 12** às curvas.

**Figura 74.** Influência de (A) H<sub>2</sub>O, (B) metanol, (C) etanol, (D) propan-2-ol e (E) 2-metilpropan-2-ol sobre os valores de  $E_T$  dos compostos **31** e **36** em DMSO. (---) Dependência linear teórica sem solvatação preferencial; (—) Curva ajustada com a **Equação 12**.



**Tabela 32.** Parâmetros calculados para os corantes **31** e **36** em misturas binárias de DMSO com um cossolvente do tipo ROH.

Corante	Co-solvente	$E_T(\text{corante})_1$	$E_T(\text{corante})_2$	$E_T(\text{corante})_{12}$	$m$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$r^2$	S.D.
<b>31</b>	Água	55,8	62,9	56,6	7,37	$9,3 \times 10^{-5}$	0,27	0,997	$1,7 \times 10^{-2}$
	Metanol	55,7	58,5	57,0	3,92	0,18	15,0	0,995	$2,6 \times 10^{-3}$
	Etanol	55,6	58,4	56,7	4,08	0,95	64,1	0,988	$4,6 \times 10^{-3}$
	Propan-2-ol	55,7	58,6	56,9	3,60	1,02	42,6	0,990	$4,1 \times 10^{-3}$
	2-Metilpropan-2-ol	55,8	58,5	56,8	3,80	3,71	66,9	0,990	$5,1 \times 10^{-3}$
<b>36</b>	Água	69,6	71,7	69,5	2,34	0,11	1,95	0,995	$1,7 \times 10^{-3}$
	Metanol	69,4	72,1	70,3	2,07	0,52	5,73	0,996	$1,5 \times 10^{-3}$
	Etanol	69,4	71,7	70,0	2,08	1,29	10,6	0,994	$1,5 \times 10^{-3}$
	Propan-2-ol	69,4	71,7	70,4	1,85	0,29	289	0,997	$6,7 \times 10^{-4}$
	2-Metilpropan-2-ol	69,5	71,6	70,1	3,01	0,63	10,8	0,996	$1,0 \times 10^{-3}$

## 7.5 CONCLUSÃO

Os estudos mostraram que os compostos **31** e **32** são solvatocrômicos e, portanto, exibem diferentes cores em soluções de solventes de diferentes polaridades. Além disso, os experimentos também mostraram que apesar de não exibirem uma grande diferença de cores de solução, os demais compostos possuem uma variação de comprimentos de onda em solventes de diferentes polaridades que deve ser considerada, portanto é possível dizer que os compostos **33-36** também são solvatocrômicos. Ademais, através do gráfico de  $E_T(30)$  como uma função de  $E_T(\text{corante})$  é possível verificar que os compostos **31** e **32** possuem comportamento muito semelhante ao do corante de Effenberger (**4**).

A aplicação das equações multiparamétricas demonstraram que a polarizabilidade é o parâmetro do solvente mais influente na solvatação dos corantes. Além disso, confirmaram a semelhança dos corantes **31** e **32** com o corante de Effenberger (**4**) no que diz às interações que fazem com o meio. Ficou evidenciado também que o corante **36** é uma excelente sonda para a polarizabilidade do meio, já que não é sensível a nenhum outro parâmetro do solvente.

As análises envolvendo misturas binárias do tipo DMSO/ROH demonstraram que para ambos os compostos, de maneira geral, há a ocorrência de solvatação preferencial por parte do DMSO, principalmente a partir da fração em mol de 0,4 do solvente mais polar.

## CAPÍTULO 8

### 8 INTERPRETAÇÃO DO FENÔMENO DO SOLVATOCROMISMO À LUZ DA TEORIA DO SOLVATOCROMISMO REVERSO GERAL E COM O USO DA EQUAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA DE CATALÁN

O solvatocromismo é um fenômeno que vem sendo exaustivamente estudado ao longo das últimas décadas, desde a sua definição em 1922 por Hantzsch (Hantzsch, 1922). Diante disto, incontáveis corantes solvatocrômicos e inúmeras escalas de polaridade, sejam elas uni- ou multiparamétricas, surgiram ao longo do tempo. Com toda a certeza, o corante de Reichardt e a escala  $E_T(30)$  são protagonistas dentro deste ramo da ciência, contudo outros corantes e escalas possuem grande destaque, dentre os quais deve se citar a merocianina de Brooker, o corante de Effenberger e as escalas multiparamétricas de KAT e de Catalán, além da escala  $Z$  de Kosower (Brooker *et al.*, 1951; Kosower, 1958; Kamlet *et al.*, 1983; Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995; Catalán, 2009).

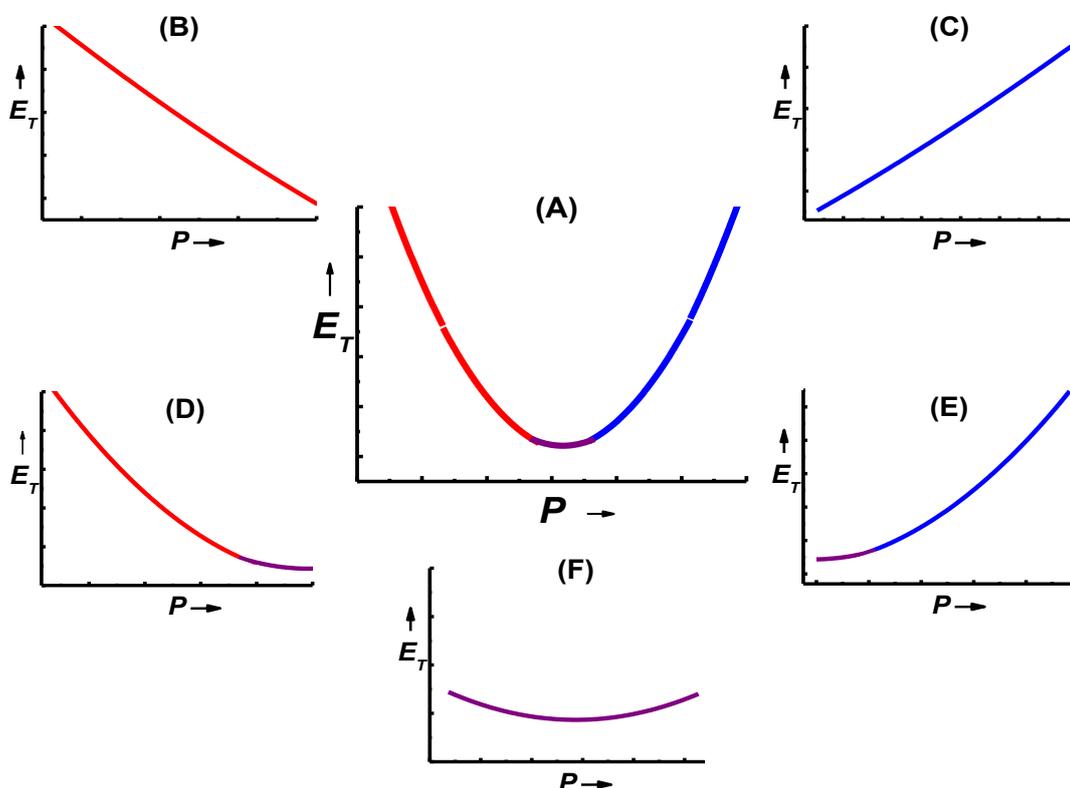
Não obstante, apesar do crescente interesse pela área e do aumento vertiginoso no número de publicações envolvendo o tema, como tratado anteriormente, ainda se faz necessária a criação de uma escala de polaridades universal e a classificação clara dos principais tipos de solvatocromismo em todas as suas possibilidades, considerando a relação entre a estrutura molecular do corante e o tipo de solvatocromismo exibido. A comunidade científica encontra-se ainda distante da criação da escala de polaridades universal. Contudo, a classificação clara dos tipos de solvatocromismo encontra-se cada vez mais próxima. Ao encontro disto, a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral (Rezende, 2016) tem trazido uma contribuição bastante importante para a área.

Considerando tudo o que foi discutido na presente Tese, neste capítulo se encontra uma compilação e discussão de dados de solvatocromismo para diferentes corantes merocianínicos ou que se comportam de maneira similar às merocianinas da literatura e desta Tese com o intuito de facilitar a classificação de todos os tipos possíveis de solvatocromismo e relacionar a estrutura molecular com o tipo de solvatocromismo exibido. Para tal, trabalhos clássicos e atuais foram revisitados, e, fazendo uso da escala de polaridade normalizada de Reichardt,  $E_T^N$ , os gráficos de  $E_T(\text{corante})$  como uma função da polaridade do solvente foram apresentados. Além disso, foi aplicada aos dados a equação multiparamétrica de Catalán.

A **Figura 75** mostra uma visão geral baseada no solvatocromismo experimentalmente descrito por diferentes merocianinas e corantes que se comportam

similarmente às merocianinas solvatocrômicas, classificados com base em vários trabalhos da literatura e no trabalho da presente Tese de doutorado. Tendo como ponto de partida o solvatocromismo reverso bem definido (**Figura 75A**), expresso em seu comportamento paraboloide, foram analisados casos experimentais de solvatocromismo positivo (**Figura 75B**) e negativo (**Figura 75C**). A partir destas formas, dois outros tipos podem ser considerados: positivo de fronteira (**Figura 75D**) e negativo de fronteira (**Figura 75E**). Por fim, há casos de solvatocromismo obtidos experimentalmente situados na região muito próxima do vértice da parábola (**Figura 75F**) que representa o Solvatocromismo Reverso Geral.

**Figura 75.** Formas gerais dos possíveis tipos de solvatocromismo: (A) solvatocromismo reverso bem definido; (B) solvatocromismo positivo; (C) solvatocromismo negativo; (D) solvatocromismo positivo de fronteira; (E) solvatocromismo negativo de fronteira; (F) solvatocromismo na região próxima ao vértice da curva parabólica.

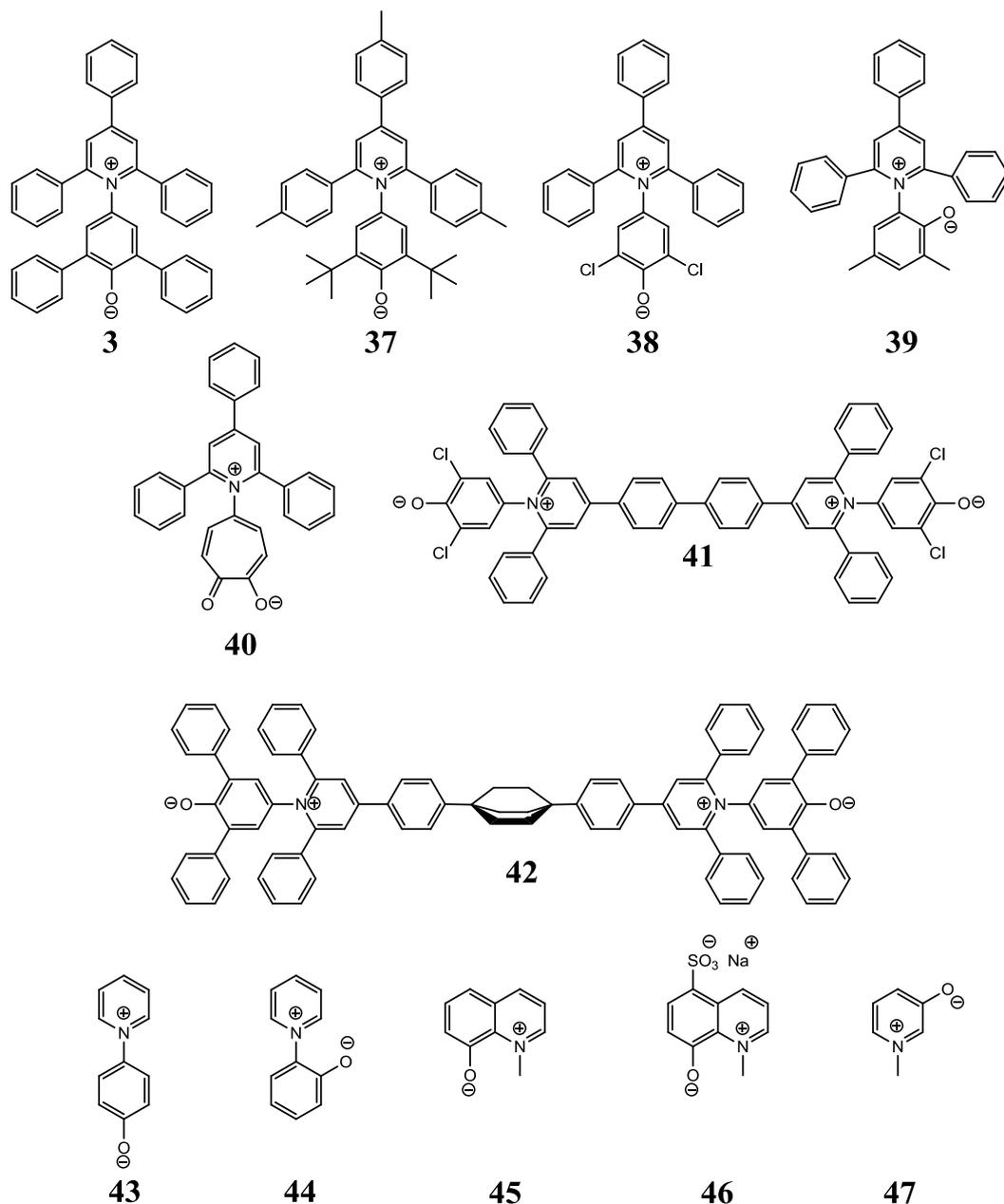


Nas próximas subseções cada caso é apresentado mostrando exemplos da literatura e dos compostos estudados na presente Tese. Além disso, os dados experimentais foram analisados por meio da equação de Catalán, com o intuito de verificar similaridades que permitissem classificar o solvatocromismo dos corantes de acordo com os seis casos possíveis.

## 8.1 COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO NEGATIVO

A **Figura 76** mostra a estrutura molecular de alguns corantes que exibem solvatocromismo negativo.

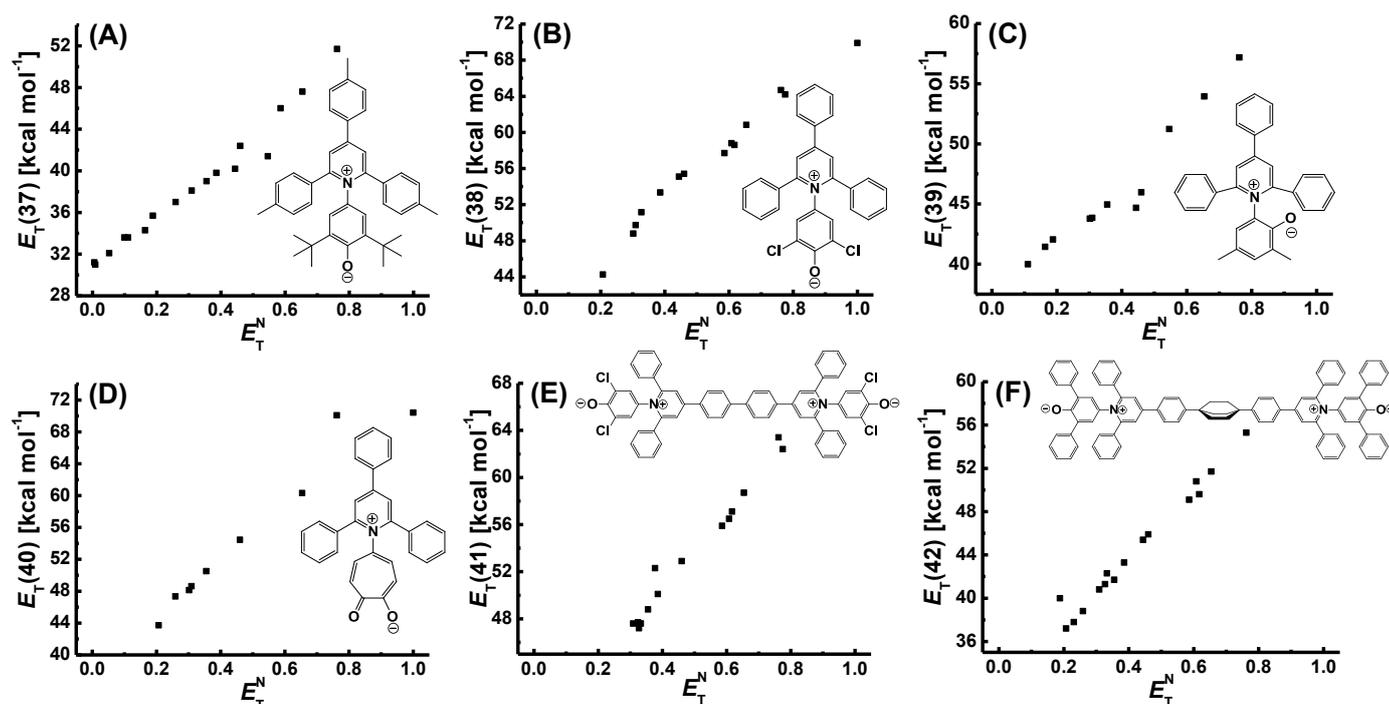
**Figura 76.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocromicos clássicos que exibem solvatocromismo negativo



O composto **3** representa o corante mais conhecido da classe das betainas piridínio-*N*-fenolato (Dimroth *et al.*, 1963; Reichardt e Harbusch-Görnert, 1983; Reichardt, 1994; Domínguez e Rezende, 2010; Machado *et al.*, 2014). O gráfico da energia de transição molar

de **3** [ $E_T(30)$ ] como uma função dos respectivos valores de  $E_T^N$  mostra, obviamente, um comportamento linear, evidenciando um solvatocromismo negativo de um corante **Classe II** típico, de acordo com a teoria do limite cianínico. Assim como o Corante de Reichardt, outros piridínio *N*-fenolatos exibem comportamento similar. Dentre todos, os compostos **37-42** foram escolhidos em virtude de suas estruturas moleculares. O solvatocromismo negativo do composto **37** foi estudado por Dimroth e Reichardt (Dimroth e Reichardt, 1969), do composto **38** por Kessler e Wolfbeis (Kessler e Wolfbeis, 1989) e por Langhals e colaboradores (Langhals *et al.*, 2013), do composto **36** por Paley e colaboradores (Paley *et al.*, 1989) e por Takeshita e colaboradores (Takeshita *et al.*, 1991), do composto **40** também por Takeshita e colaboradores (Takeshita *et al.*, 1991) e dos corantes **41** e **42** por Langhals e colaboradores (Langhals *et al.*, 2013). A **Figura 77** mostra o gráfico de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para os compostos **37-42**. O comportamento linear negativo verificado em cada um dos gráficos mostra que esses compostos pertencem a mesma classe de corantes solvatocrômicos, a **Classe II**.

**Figura 77.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para corantes piridínio *N*-fenolato **37** (A), **38** (B), **39** (C), **40** (D), **41** (E), **42** (F). Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Dimroth e Reichardt, 1969; Kessler e Wolfbeis, 1989; Paley *et al.*, 1989; Takeshita *et al.*, 1991; Langhals *et al.*, 2013)

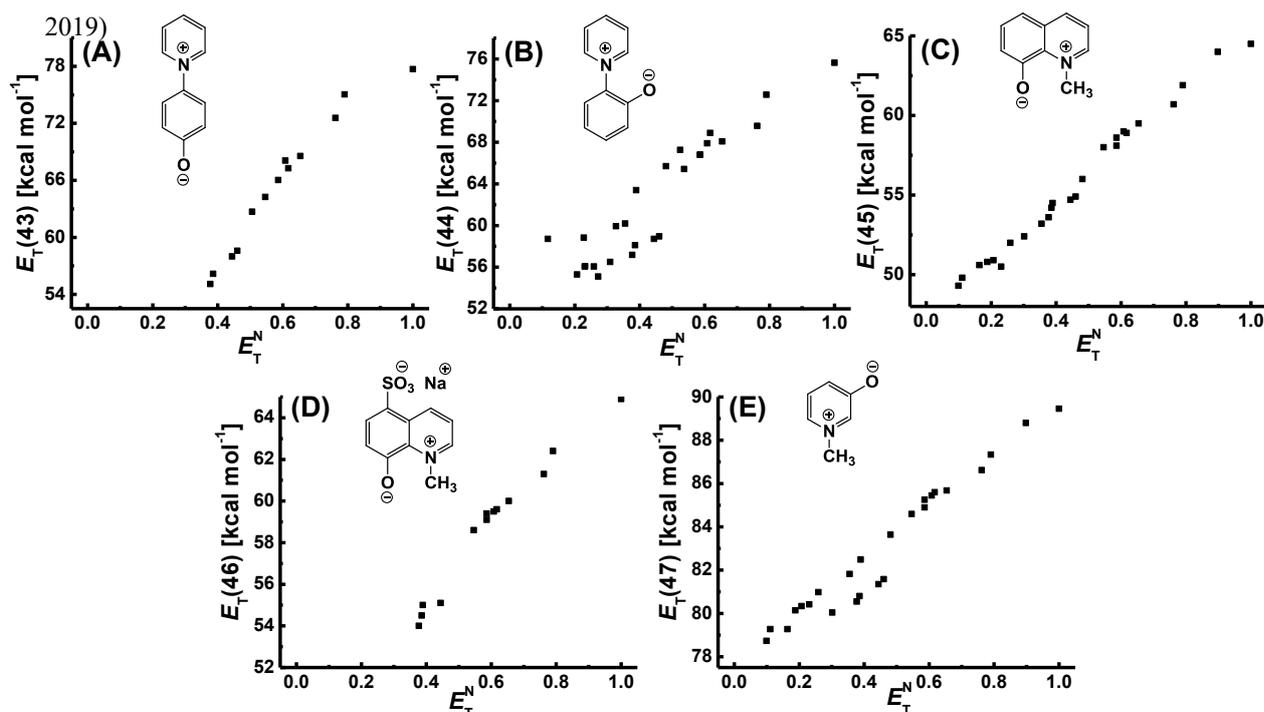


Os compostos **43** e **44** podem ser considerados os exemplos mais simples da família dos corantes piridínio *N*-fenolatos. Esses compostos foram sintetizados e tiveram seu

comportamento solvatocrômico demonstrado pela primeira vez por González e colaboradores (González *et al.*, 1999). Mais recentemente, o solvatocromismo desses compostos foi investigado em um número maior de solventes, em um trabalho publicado por Pires e colaboradores, trabalho este, que foi realizado em parceria com o autor e o orientador da presente tese (Pires *et al.*, 2019). A **Figura 78A** e **78B** compara o solvatocromismo dos corantes **43** e **44** com a escala  $E_T^N$ , sendo possível verificar a presença do solvatocromismo negativo desses compostos. O solvatocromismo do corante **44** pôde ser investigado em poucos solventes devido à insolubilidade em solventes de baixa polaridade.

A betaína 1-metil-8-oxiquinolínio **45** foi introduzida na literatura primeiramente por Ueda e Schelly em 1989 (Ueda e Schelly, 1989). Mais tarde, em 1996, Novaki e El Seoud (Novaki e El Seoud, 1996) estudaram o solvatocromismo negativo do corante em 28 solventes de polaridades distintas (**Figura 78C**). Além disso, Novaki e El Seoud mostraram que assim como o composto **45**, as betaínas análogas **46** e **47** também exibem solvatocromismo negativo (**Figuras 78D** e **78E**) (Novaki e El Seoud, 1996).

**Figura 78.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para corantes **43** (A), **44** (B), **45** (C), **46** (D) e **47** (E). Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Novaki e El Seoud, 1996; Pires *et al.*,



A **Tabela 33** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a Equação de Catalán (**Equação 7**). Os dados mostram que para os corantes que exibem solvatocromismo negativo o coeficiente mais importante está

relacionado com a acidez do solvente e sempre possui sinal positivo. Além disso, na esmagadora maioria dos casos, o coeficiente relacionado à basicidade possui um valor relativamente baixo em magnitude e com sinal positivo. Ainda, quase sempre os valores relacionados dos coeficientes relacionados à influência da dipolaridade do solvente, são positivos.

**Tabela 33.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  para os 3 e 37-47 em vários solventes.

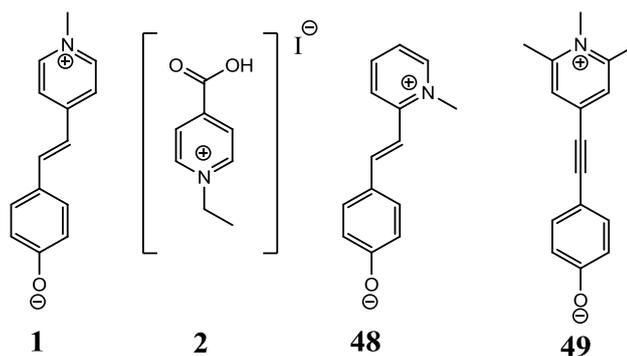
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
3	30,1	23,5	4,35	0,62	9,83	56	0,96	1,67
37	33,3	21,9	-0,89	-2,45	8,45	17	0,96	1,23
38	41,1	18,3	3,58	-7,22	16,5	14	0,92	2,18
39	47,1	20,1	1,69	-9,96	3,99	11	0,98	0,67
40	53,3	20,2	3,32	-22,6	13,7	9	0,92	3,57
41	41,9	23,7	2,72	-7,25	12,2	14	0,96	1,19
42	30,7	24,9	0,14	1,24	11,5	16	0,94	1,40
43	65,9	22,8	0,39	-0,89	-9,44	13	0,96	1,71
44	57,3	19,7	4,00	-2,47	1,09	25	0,84	2,44
45	49,6	12,4	2,35	-1,95	4,51	27	0,94	1,11
46	55,1	11,8	1,36	1,70	-3,38	13	0,96	0,80
47	81,4	9,00	1,41	-3,45	1,71	25	0,94	0,87

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

## 8.2 COMPORTAMENTO SOLVATOCROMICO NEGATIVO DE FRONTEIRA

A **Figura 79** mostra a estrutura molecular de alguns corantes que exibem solvatocromismo negativo de fronteira.

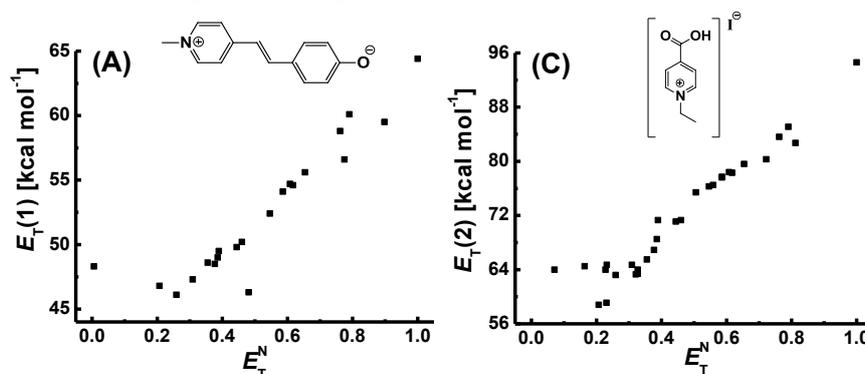
**Figura 79.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocromicos clássicos que exibem solvatocromismo negativo de fronteira.



O tipo de solvatocromismo demonstrado pelo corante **1** por muito tempo foi fonte de longas discussões e sempre gerou muita controvérsia apesar de o composto ser um corante tipicamente de **Classe II**, segundo a teoria do limite cianínico (Brooker *et al.*, 1951; Jacques, 1986; Morley *et al.*, 1998; Cavalli *et al.*, 2006; Murugan *et al.*, 2011; Wada *et al.*, 2014; Manzoni *et al.*, 2016). Inicialmente se pensava que o composto exibia somente solvatocromismo negativo, o que foi refutado pelo trabalho de Jacques em 1986 (Jacques, 1986). Usando uma variedade de solventes que compreendia um alcance maior de polaridades, Jacques demonstrou que o comportamento do composto **1** sugeriria, na verdade, uma reversão. Com os valores de  $E_T$  da literatura (Brooker *et al.*, 1951; Jacques, 1986; Cavalli *et al.*, 2006) foi possível a construção do gráfico **A** da **Figura 80**, que mostra com clareza que de fato há uma reversão. Portanto, o comportamento, em teoria, poderia ser classificado como reverso. Contudo, pela grande diferença de energia de transição molar entre o solvente mais polar e o solvente menos polar, a classificação mais adequada é a de comportamento solvatocrômico negativo de fronteira.

O mesmo é verificado para o corante **2**, de Kosower, base da escala **Z** de polaridades. Os dados desse composto obtidos da literatura (Kosower, 1958; Griffiths e Pugh, 1979) comparados com a escala  $E_T^N$  (**Figura 80B**) mostram um aumento na energia de transição seguindo um aumento da polaridade do meio. O composto **2** pode ser classificado como um corante do tipo **Classe II** e o solvatocromismo observado pode ser enquadrado como negativo de fronteira.

**Figura 80.** Valores de  $E_T$ (corante) como uma função de  $E_T^N$  para **(A)** merocianina de Brooker **1** e **(B)** iodeto de *N*-metil piridínio **2**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker *et al.*, 1951; Kosower, 1958; Griffiths e Pugh, 1979; Jacques, 1986; Cavalli *et al.*, 2006).

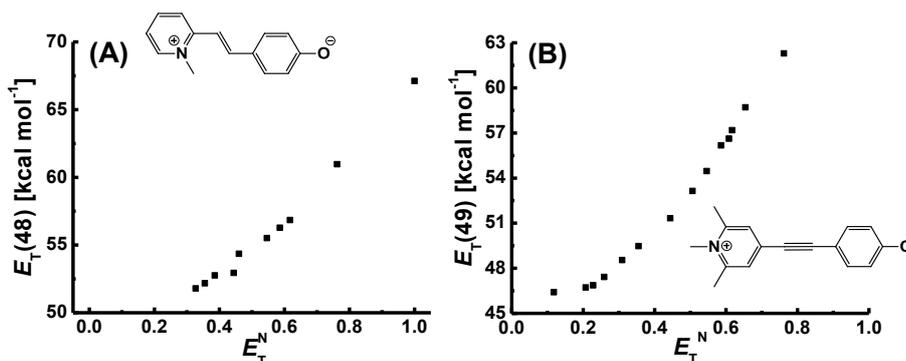


Corantes análogos a merocianina de Brooker são exaustivamente estudados e usados como sondas de polaridade de solventes. Abdel-Halim (Abdel-Halim, 1993) em 1993

trabalhou com um desses análogos, que está representado na **Figura 79** pela estrutura **48**. O análogo contendo o grupo *N*-metilpiridil orto em relação à ponte conjugada demonstra um comportamento similar à merocianina de Brooker, considerando, logicamente, que o estudo foi realizado com muito menos solventes. Usando os dados publicados por Abdel-Halim (Abdel-Halim, 1993), um gráfico de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  está representado na **Figura 81A**.

Do mesmo modo, Reissig e Dominguez mostraram em 2016 (Reissig e Domínguez, 2016) que compostos com estrutura muito similar a da merocianina de Brooker, diferindo somente no tipo de ponte conjugada, ligação tripla ao invés de ligação dupla (estrutura **49** – **Figura 79**) possui um comportamento congênere ao seu análogo. O solvatocromismo apresentado pelo composto **49** (**Figura 81B**) também poderia ser classificado como reverso, mas, assim como no caso da merocianina de Brooker, o mais adequado é classificá-lo como solvatocromismo negativo de fronteira. Os compostos **48** e **49** são considerados compostos do tipo **Classe II**.

**Figura 81.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para os corantes (A) **48** e (B) **49**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Abdel-Halim, 1993; Reissig e Domínguez, 2016).



A **Tabela 34** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a **Equação 7**. Como era de se esperar, não há uma clara distinção na característica dos dados obtidos entre o solvatocromismo negativo e o solvatocromismo negativo de fronteira. Assim como para o solvatocromismo negativo, no solvatocromismo negativo de fronteira o coeficiente mais importante está relacionado com a acidez do solvente e sempre possui sinal positivo, o coeficiente relacionado à basicidade do solvente é sempre positivo e o coeficiente que traduz a influência da dipolaridade do solvente é sempre positivo, também.

**Tabela 34.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os **1**, **2**, **48** e **49** em vários solventes.

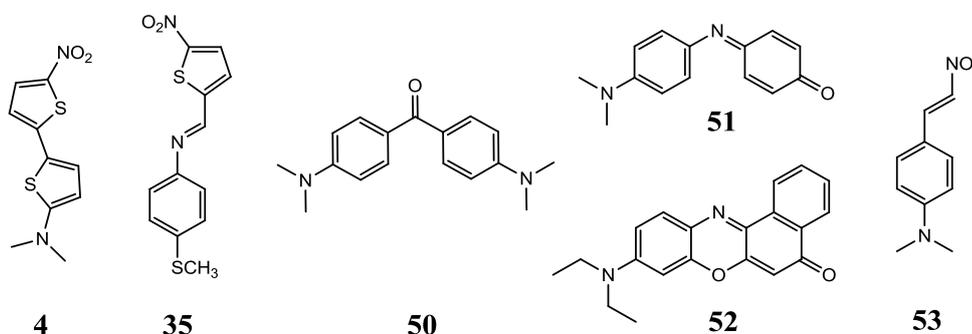
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>1</b>	48,9	16,6	3,38	-15,2	8,39	26	0,83	3,51
<b>2</b>	58,5	30,2	6,15	-0,89	5,16	30	0,94	2,37
<b>48</b>	53,2	13,2	-0,58	-5,79	4,00	10	0,98	0,47
<b>49</b>	44,4	22,6	1,21	-2,40	6,26	14	0,98	0,67

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

### 8.3 COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO POSITIVO

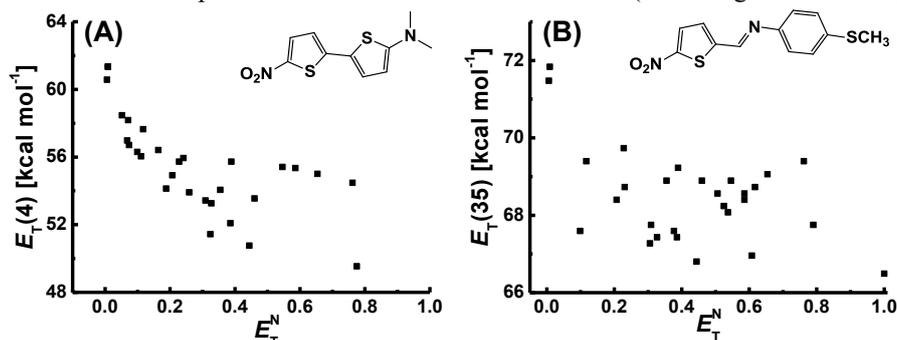
A **Figura 82** mostra a estrutura molecular de alguns corantes que exibem solvatocromismo positivo.

**Figura 82.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocromícos clássicos que exibem solvatocromismo positivo.



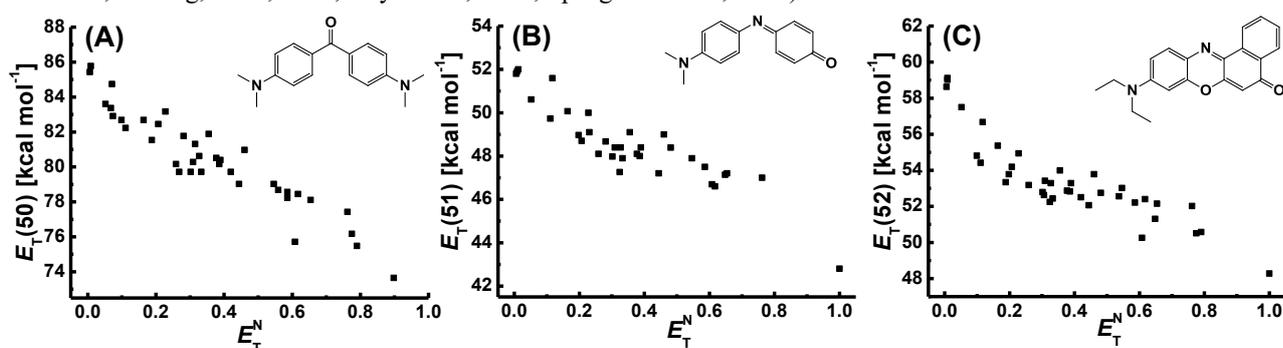
A **Figura 83A** mostra o gráfico da energia de transição molar do corante **34** como uma função de  $E_T^N$ . Este corante, introduzido por Effenberger e Würthner em 1993, interage com o solvente praticamente apenas por interações não específicas. Em outras palavras, esta sonda não faz ligações de hidrogênio ou interações solvofóbicas (Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995). O corante de Effenberger (**4**) se tornou um dos exemplos mais utilizados na literatura, de compostos que exibem solvatocromismo positivo. O composto **4** é um típico corante do tipo **Classe I**. Como mostrado no Capítulo 7 da presente Tese, o composto **35** também apresenta solvatocromismo positivo (**Figura 83B**).

**Figura 83.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) corante de Effenberger **4** e (B) composto **35**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Effenberger e Würthner, 1993)



Assim como o Corante de Effenberger, muitos pesquisadores estudaram um corante que ficou conhecido como cetona de Michler (**50**). Este composto foi sintetizado pela primeira vez por Wilhelm Michler (Michler, 1876) em 1876 e seu solvatocromismo, que demonstra um comportamento positivo, foi estudado por Spange e Keutel (Spange e Keutel, 1992). A partir dos dados da literatura foi possível a construção do gráfico de  $E_T(\mathbf{50})$  como uma função de  $E_T^N$ , que está representado na **Figura 84A**. Outros exemplos que mostram comportamentos similares são representados por dois corantes clássicos: o azul de fenol (**51**) e o vermelho do Nilo (**52**). Através dos dados publicados por Brooker e Sprague (Brooker e Sprague, 1941) e por Kollig (Kollig, 1978; 1981) em estudos envolvendo o azul de fenol e por Deye e colaboradores (Deye *et al.*, 1990) para o vermelho do Nilo, foi possível a construção do gráfico de  $E_T^N$  como função de  $E_T(\text{corante})$  e ficou evidenciado o comportamento positivo quase linear para ambos os compostos (**Figura 84B e 84C**).

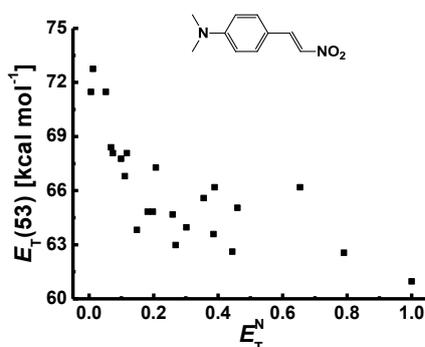
**Figura 84.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) cetona de Michler **50**, (B) azul de Fenol **51** e (C) vermelho do Nilo **52**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker e Sprague, 1941; Kollig, 1978; 1981; Deye *et al.*, 1990; Spange e Keutel, 1992)



Outro exemplo interessante está representado pela estrutura molecular **53** (**Figura 82**). Este corante possui um grupo 4-dimetilaminofenil como porção doadora de elétrons e um

grupo nitro como unidade aceitadora de elétrons. Assim como os corantes anteriores, esse também exibe um solvatocromismo positivo claro. Os dados necessários para a construção do gráfico da **Figura 85** foram publicados por Cowley (Cowley, 1975) e por Richter-Egger e colaboradores (Richter-Egger *et al.*, 2001).

**Figura 85.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para corante **53**. O gráfico foi feito pelo autor utilizando dados da literatura (Cowley, 1975; Richter-Egger *et al.*, 2001)



A **Tabela 35** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a Equação de Catalán (**Equação 7**). Foi observado que os compostos que apresentam solvatocromismo positivo sempre possuem valores negativos para todos os quatros coeficientes relacionados com os parâmetros do solvente.

**Tabela 35.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os **34, 50-53** em vários solventes.

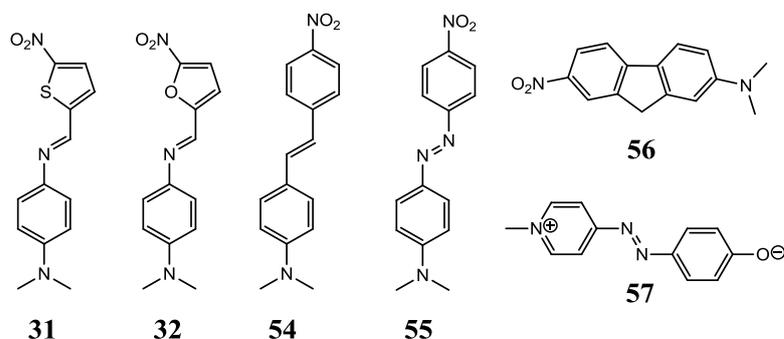
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>4</b>	71,0	-1,37	-0,89	-16,2	-6,12	29	0,94	0,78
<b>35</b>	77,9	-0,95	-0,42	-10,9	-1,89	28	0,81	0,60
<b>50</b>	90,7	-9,20	-0,47	-8,75	-3,36	38	0,94	0,73
<b>51</b>	56,2	-4,93	-0,35	-6,88	-2,80	33	0,94	0,47
<b>52</b>	64,2	-4,70	-1,01	-9,46	-3,91	38	0,94	0,60
<b>53</b>	82,5	-3,47	-2,03	-16,4	-5,41	23	0,84	1,31

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

## 8.4 COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO POSITIVO DE FRONTEIRA

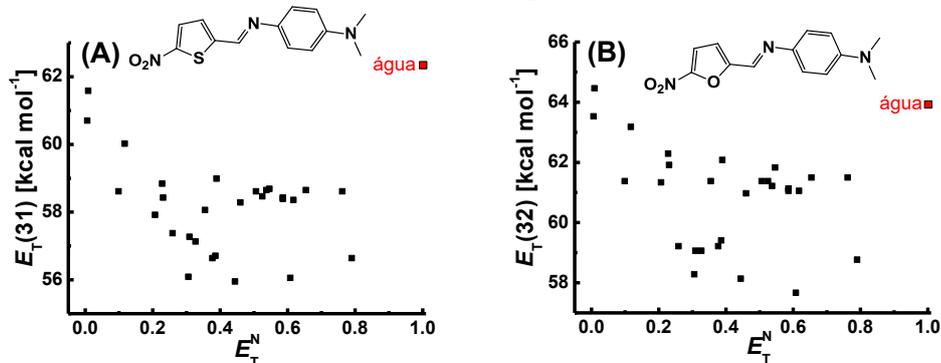
A **Figura 86** mostra a estrutura molecular de alguns corantes que exibem solvatocromismo positivo de fronteira.

**Figura 86.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocromicos clássicos que exibem solvatocromismo positivo de fronteira.



Assim como o composto **53**, da subseção anterior, os compostos **31**, **32**, **54** e **55** possuem grupos 4-dimetilaminofenil doadores de densidade eletrônica e grupos nitro aceitadores de elétrons, divergindo na adição de uma ponte conjugada. Como mostrado no Capítulo 7, os compostos **31** e **32** possuem um comportamento solvatocromico parecido com o do corante de Effenberger, todavia, apesar de similares, esses compostos são mais bem enquadrados no tipo positivo de fronteira. A **Figura 87** mostra o comportamento solvatocromico exibido por esses compostos.

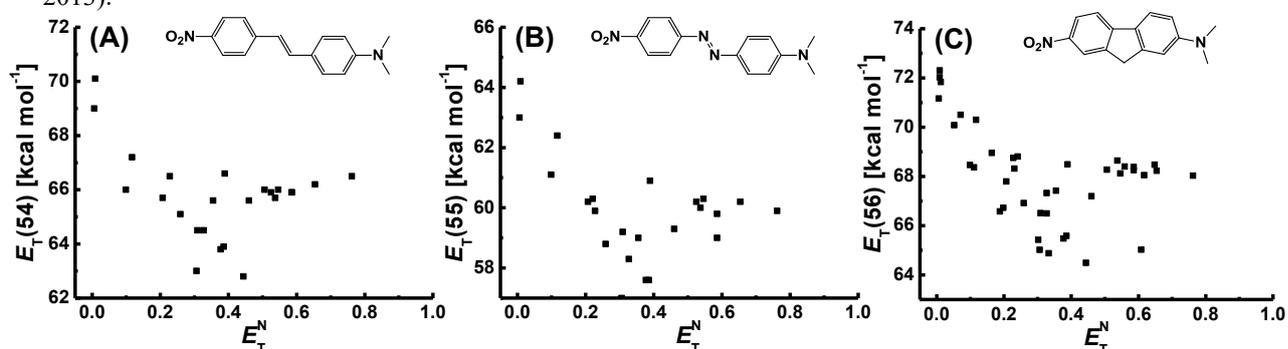
**Figura 87.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) corante **31** e (B) corante **32**.



Os gráficos da **Figura 88A** e **88B** foram construídos pelo autor da presente tese em um artigo publicado em 2015 (De Melo *et al.*, 2015) e mostram que esses dois corantes, **54** e **55** exibem solvatocromismo positivo de fronteira. Este fato mostra que alterar a ponte

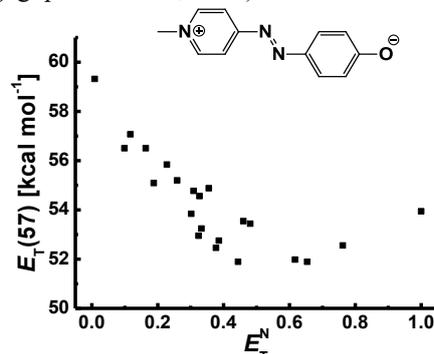
conjugada que está entre as porções 4-dimetilaminofenil e 4-nitrofenil, não altera drasticamente o solvatocromismo exibido por esses sistemas. Corroborando esta ideia, Pires e colaboradores (Pires *et al.*, 2013) estudaram o corante que está representado na **Figura 86** pela estrutura **56**. O gráfico da **Figura 88C** mostra com clareza o solvatocromismo positivo de fronteira exibido pelo composto. Isto leva a crer que as características de doação e aceitação de elétrons desses grupos levam a um solvatocromismo positivo ou positivo de fronteira, não importando a ponte conjugada que está entre eles. Logicamente, deve-se considerar que essas características são mantidas até certo ponto, a adição de um sistema conjugado muito extenso entre esses grupos deve alterar o tipo de solvatocromismo que os compostos vierem a exibir.

**Figura 88.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) corante **54**, (B) corante **55** e (C) corante **56**. Os gráficos relativos aos corantes **54** e **55** foram feitos pelo autor em um artigo publicado em 2015 (De Melo *et al.*, 2015). O gráfico referente ao corante **56** foi construído pelo autor, usando dados da literatura (Pires *et al.*, 2013).



Um corante clássico com comportamento interessante foi estudado por Rajagopal e Buncel (Rajagopal e Buncel, 1991) e tem sua estrutura molecular representada por **57** na **Figura 85**. O composto **57** é um análogo da merocianina de Brooker que demonstra um comportamento totalmente distinto. Diferentemente da Merocianina de Brooker, o composto **57** exibe um solvatocromismo positivo de fronteira, mostrado na **Figura 89**.

**Figura 89.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para corante **57**. O gráfico foi feito pelo autor utilizando dados da literatura (Rajagopal e Buncel, 1991)



A **Tabela 36** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Catalán (**Equação 7**). Foi observado que os compostos que apresentam solvatocromismo positivo de fronteira possuem magnitude baixa nos valores do coeficiente relacionado à acidez do solvente e magnitude alta de valores do coeficiente relacionado à polarizabilidade do solvente.

**Tabela 36.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})_0$  para os **54-57** em vários solventes.

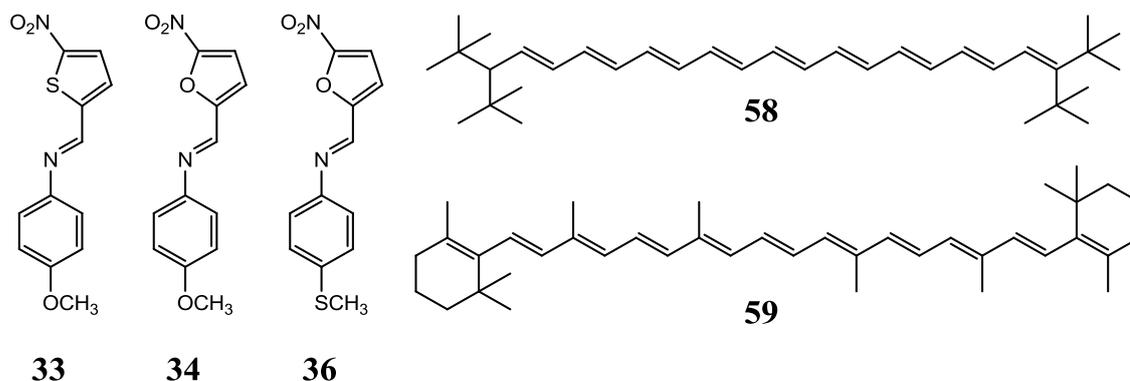
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>31</b>	68,8	-0,03	-0,35	-12,1	-2,89	28	0,98	0,15
<b>32</b>	74,5	-1,05	0,35	-16,5	-3,06	28	0,96	0,30
<b>54</b>	79,1	0,12	-0,88	-15,2	-3,41	24	0,94	0,27
<b>55</b>	73,0	-0,66	-0,50	-14,3	-4,27	24	0,94	0,34
<b>56</b>	80,7	$8,6 \times 10^{-4}$	0,02	-13,9	-4,63	40	1,00	0,03
<b>57</b>	63,1	-1,72	-2,99	-5,76	-4,50	21	0,88	0,75

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

## 8.5 SOLVATOCROMISMO “NO VÉRTICE”

A **Figura 90** apresenta a estrutura molecular de alguns corantes que exibem um tipo peculiar de solvatocromismo.

**Figura 90.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos que exibem solvatocromismo no vértice da curva.



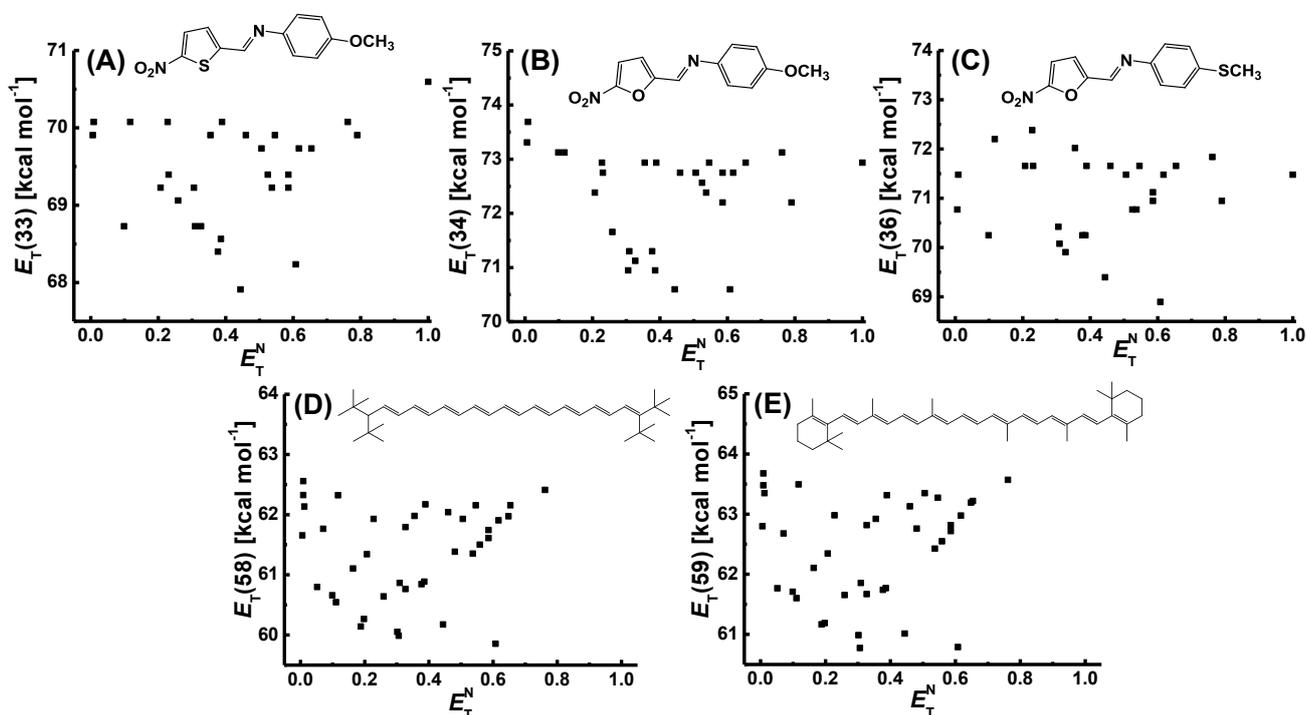
Com o intuito de avaliar as similaridades com o corante de Effenberger, os compostos **33**, **34** e **36** (**Figura 90**) foram fruto de estudos e experimentos na presente Tese (Capítulo 7). Ao contrário do que apresenta o corante de Effenberger, esses compostos não demonstram um padrão de comportamento que se enquadra nos três principais tipos de solvatocromismo: positivo, negativo ou reverso. Verifica-se uma disposição aparentemente aleatória dos pontos experimentais nos gráficos de  $E_T$  (corante) como uma função de  $E_T^N$  (**Figura 91**).

Moléculas grandes também podem exibir solvatocromismo, logicamente, quando elas possuem em sua estrutura os requisitos básicos para tal. Em 2009, Catalán propôs o uso do composto **58** como uma sonda para a polarizabilidade do meio, usando-a inclusive para desenvolver o descritor de polarizabilidade da **Equação 7** (Catalán, 2009). Mais tarde, em 2013, Loffredo e colaboradores (Loffredo *et al.*, 2013) estudaram o composto **58** proposto por Catalán e o  $\beta$ -caroteno (**59**). Os pesquisadores mostraram que assim como o composto **58**, o  $\beta$ -caroteno, que possui uma estrutura molecular similar (**Figura 90**), também é uma molécula que sonda a polarizabilidade do solvente. Ainda em 2013, Javier Catalán contestou o trabalho de Loffredo e colaboradores, dizendo, através de dados obtidos experimentalmente, que “o solvatocromismo do  $\beta$ -caroteno é governado predominantemente pela polarizabilidade do meio, entretanto, ele é contaminado por interações soluto/solvente resultantes da acidez e da dipolaridade” (Catalán, 2013). Polêmicas a parte, o fato é que assim como os corantes **33**, **34**

e **36**, os compostos **58** e **59** são sondas de polarizabilidade do meio e apresentam uma disposição aparentemente aleatória dos pontos no gráfico de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  (**Figuras 91D e 91E**).

Assim, os gráficos obtidos para os compostos **33**, **34**, **36**, **58** e **59** sugerem que, tendo como base a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral, esses compostos apresentam comportamento solvatocrômico na região mais baixa da curva parabólica que rege o fenômeno, na região do vértice (**Figura 75F**), onde não é clara uma diminuição, um aumento ou até mesmo uma reversão no solvatocromismo. Esse tipo de solvatocromismo pode assim ser classificado como sendo no “vértice da curva”.

**Figura 91.** Valores de  $E_T(\text{corante})$  como uma função de  $E_T^N$  para os corantes (A) **33**, (B) **34**, (C) **36**, (D) **58** e (E) **59**. Os gráficos dos corantes **58** e **59** foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Li *et al.*, 2010; Loffredo *et al.*, 2013)



A **Tabela 37** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a Equação de Catalán (**Equação 7**). Foi observado que os compostos que apresentam solvatocromismo no vértice da curva, demonstram valores de coeficientes relacionados à acidez, basicidade e dipolaridade iguais ou muito próximos a zero e o coeficiente relacionado à polarizabilidade ( $c$ ), valores com magnitude relativamente alta. Deste modo, no caso dos corantes enquadrados nesse tipo de solvatocromismo, a falta de clareza na distribuição dos dados solvatocrômicos, juntamente com os valores obtidos através

da aplicação da equação de Catalán, refletem o fato de que aqueles sistemas não são capazes de interagir fortemente com o meio, considerando-se uma combinação de descritores, como a acidez, basicidade, e dipolaridade-polarizabilidade, mas que o solvatocromismo deva refletir aqui somente ou quase unicamente a polarizabilidade do meio.

**Tabela 37.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os **33, 34, 36, 58 e 59** em vários solventes.

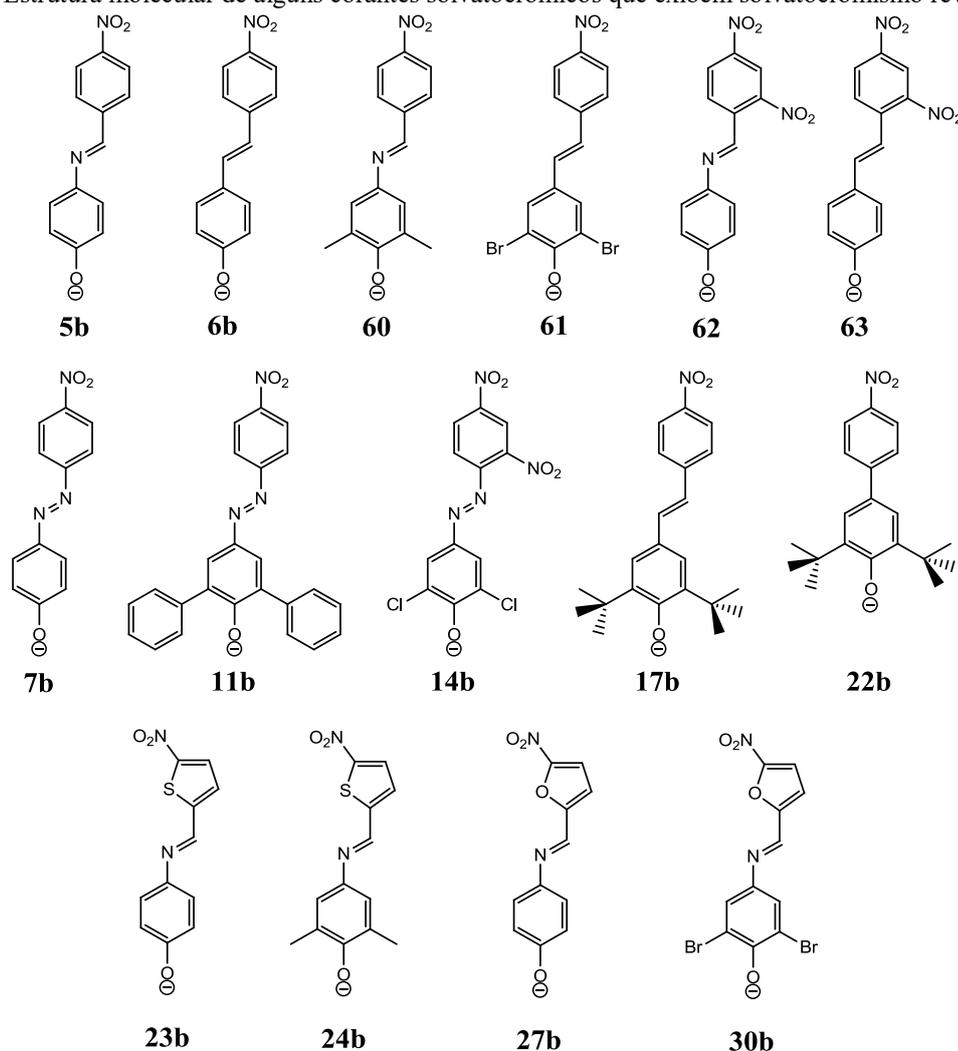
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2{}^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>33</b>	74,7	0,84	-0,47	-7,22	-0,21	29	0,77	0,34
<b>34</b>	79,8	0,65	-0,28	-9,41	-1,21	29	0,86	0,34
<b>36</b>	78,4	-0,14	$-6,6 \times 10^{-4}$	-10,7	0,33	28	0,79	0,43
<b>58</b>	68,5	-0,005	0,002	-10,1	0,001	38	1,00	0,002
<b>59</b>	70,3	0,17	-0,007	-11,1	-0,03	38	0,98	0,10

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

## 8.6 COMPORTAMENTO SOLVATOCRÔMICO REVERSO

A **Figura 92** mostra a estrutura molecular de alguns corantes que exibem solvatocromismo reverso. Ao analisar os exemplos mostrados nas subseções anteriores, considerando a teoria do limite cianínico, a qual avalia o solvatocromismo como resultado da força de interação doador-aceitador, a distinção entre a **Classe I** e a **Classe II** é evidente. Como explicado anteriormente, compostos pertencentes à **Classe I** (com a estrutura **N** predominante no estado fundamental) em sua maioria exibem solvatocromismo positivo ou positivo de fronteira na faixa de alcance de polaridades reais. Compostos pertencentes à **Classe II** (com estrutura **Z** predominante no estado fundamental) geralmente exibem solvatocromismo negativo ou negativo de fronteira dentro do alcance de polaridade possíveis de se obter experimentalmente. Entretanto, os compostos estudados por (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015) e aqueles que foram estudados nos Capítulos 4, 5 e 6 desta tese não podem ser considerados nem neutros (**Classe I**) e nem zwitteriônicos (**Classe II**), mas exibem o fenômeno do solvatocromismo. Estes são chamados de corantes “híbridos”, e atuam de forma similar a cianinas ou merocianinas pelo fato de conter porções neutras e carregadas e, portanto, possuem características das **Classes I e II**.

**Figura 92.** Estrutura molecular de alguns corantes solvatocrômicos que exibem solvatocromismo reverso.

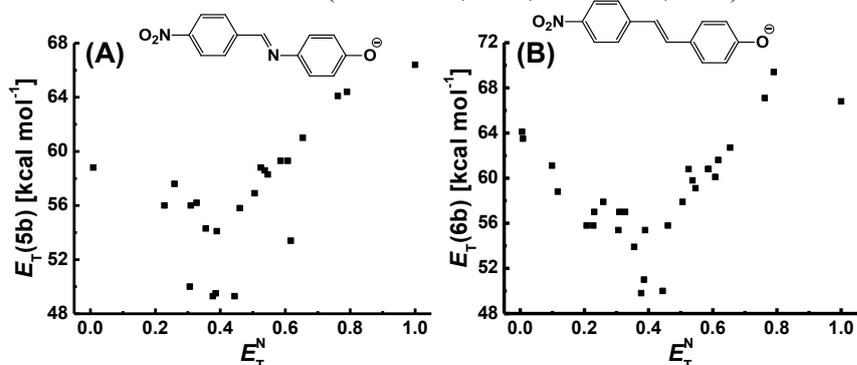


Estes corantes não se encaixam, de acordo com suas estruturas moleculares e solvatocromismo exibido, em nenhuma das duas classes. Assim, propõe-se que esses compostos poderiam ser classificados em uma nova classe, de compostos solvatocrômicos de **Classe III**. Compostos de **Classe III** têm se tornado uma importante ferramenta para estudar a natureza do fenômeno do solvatocromismo, já que muitos deles possuem esse comportamento e são solúveis em solventes de alta e de baixa polaridade (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016; De Melo *et al.*, 2018).

Os estudos com essa família de compostos tiveram seu início em 2012 no trabalho de Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012), utilizando a imina **5b** e alguns outros compostos análogos. A **Figura 93A** mostra que o composto **5b** apresenta solvatocromismo reverso dentro da faixa de polaridades alcançadas experimentalmente, caracterizando uma reversão real. A **Figura 93B** mostra o gráfico dos valores de energia de transição molar do composto **6b** como uma função de  $E_T^N$ , o qual é representativo para os demais estilbenos

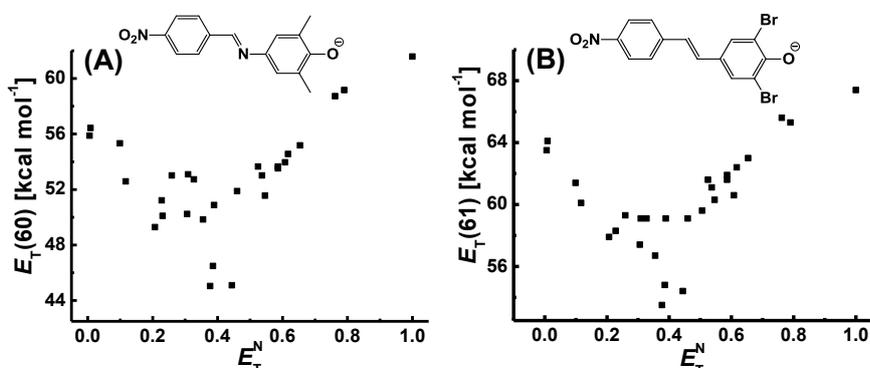
solvatocrômicos contendo o grupo fenolato elétron-doador e o grupo nitrofenil elétron-aceitador, estudados por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015). Os autores descobriram que a diferença na ponte conjugada não altera o tipo de solvatocromismo que esses compostos exibem.

**Figura 93.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) imina **5b** e (B) estilbeno **6b**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015).



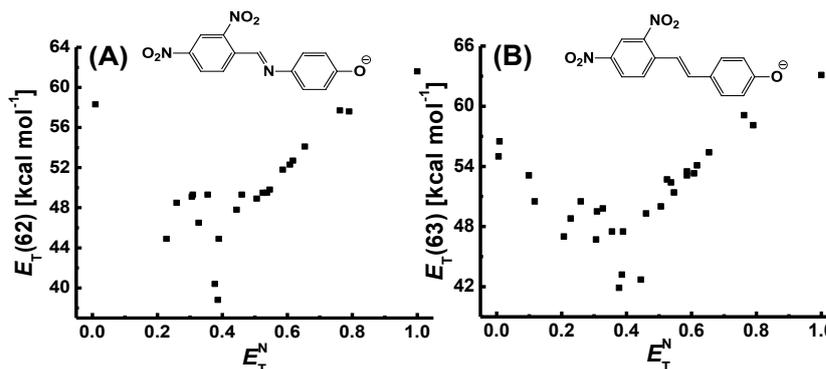
Da mesma forma, Stock e colaboradores em 2015 (Stock *et al.*, 2015) e 2016 (Stock *et al.*, 2016) mostraram que mudanças nos grupos auxóchromos das iminas e dos estilbenos não influencia no tipo de solvatocromismo que o composto exibe. A **Figura 94** mostra o gráfico das energias de transição dos compostos **60** e **61** como função de  $E_T^N$ . Fica evidenciado que o solvatocromismo é reverso não importando o grupo auxóchromo presente na porção fenolato doadora.

**Figura 94.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) imina **60** e (B) estilbeno **61**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).



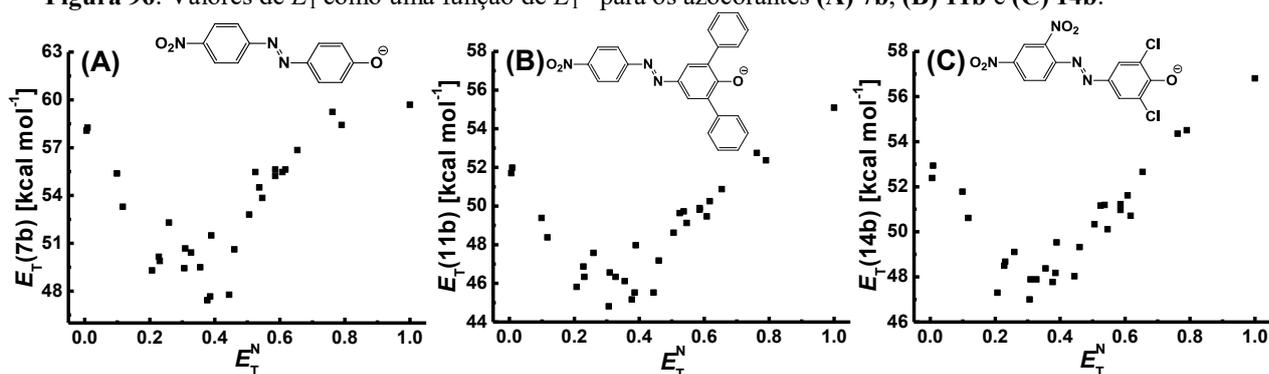
Os pesquisadores também demonstraram que mesmo com a adição de outro grupo nitro, o tipo de solvatocromismo demonstrado por esses sistemas não é alterado (**Figura 95**) (Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).

**Figura 95.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para (A) imina **62** e (B) estilbeno **63**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Stock *et al.*, 2015; Stock *et al.*, 2016).



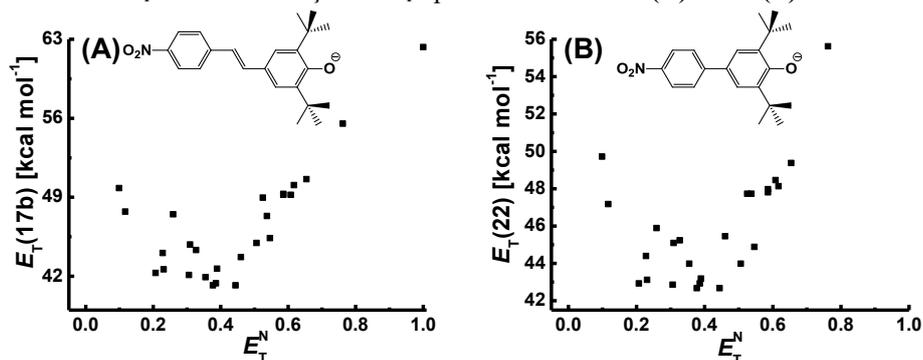
Com o propósito de completar os estudos envolvendo as três pontes conjugadas possíveis para esses sistemas, na presente Tese (Capítulo 4) foi demonstrado que os azocorantes exibem exatamente o mesmo tipo de comportamento, apesar de possuírem características muito diferentes do ponto de vista eletrônico. O comportamento de reversão do solvatocromismo, a inexistência de influência na alteração do grupo auxocrômico na porção doadora de elétrons e da adição de outro grupo nitro ainda se fazem presentes (**Figura 96**).

**Figura 96.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para os azocorantes (A) **7b**, (B) **11b** e (C) **14b**.



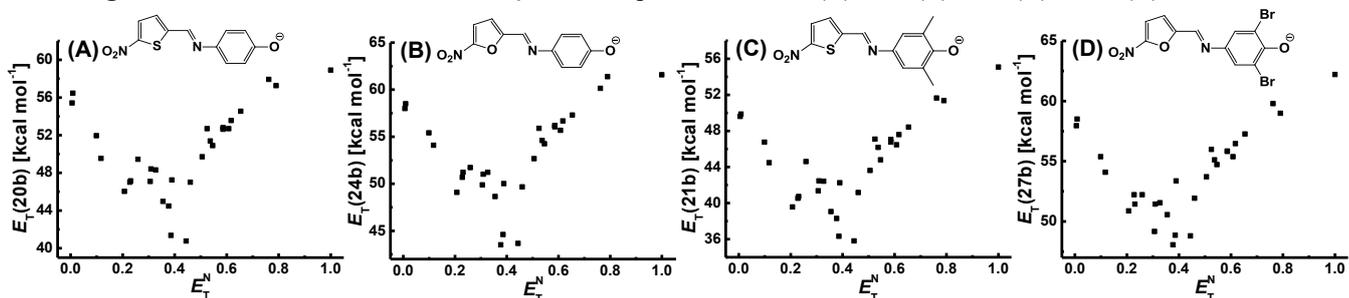
Além disso, na presente Tese foi avaliada a influência da adição de grupos *tert*-butil nas posições orto em relação ao O<sup>-</sup>, bem como da não adição de uma ponte conjugada (Compostos **17b** e **22b**). Foi observado que a presença dos grupos *tert*-butil e a não adição da ponte conjugada não tem nenhuma influência no tipo de solvatocromismo apresentado, exibindo sempre solvatocromismo reverso (**Figura 97**).

Figura 97. Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para os azocorantes (A) 17b e (B) 22b.



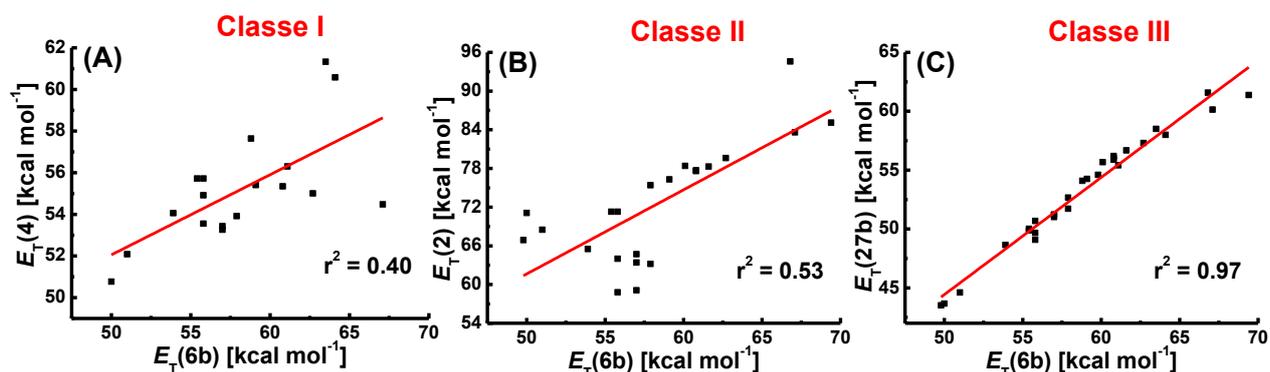
Seguindo a mesma linha de raciocínio e com a intenção de caracterizar a nova classe de corantes, a **Classe III**, no trabalho que compõe a presente Tese (Capítulo 6) e que foi publicado em 2018 (De Melo *et al.*, 2018), foi avaliada a presença de grupos heteroaromáticos no solvatocromismo demonstrado pelos compostos “híbridos”. Assim, foram estudados compostos contendo em sua estrutura molecular os grupos aceitadores de elétrons 5-nitrotiofen-2-il ou 5-nitrofuran-2-il. Ficou evidenciado que a presença desses grupos heteroaromáticos não altera o comportamento previamente descrito por essa nova classe de compostos (**Figuras 98A e 98B**). Assim como observado anteriormente, a mudança nos grupos auxóchromos na porção doadora da molécula não altera a reversão no solvatocromismo (**Figuras 98C e 98D**).

Figura 98. Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para os corantes (A) 23b, (B) 24b, (C) 27b e (D) 30b.



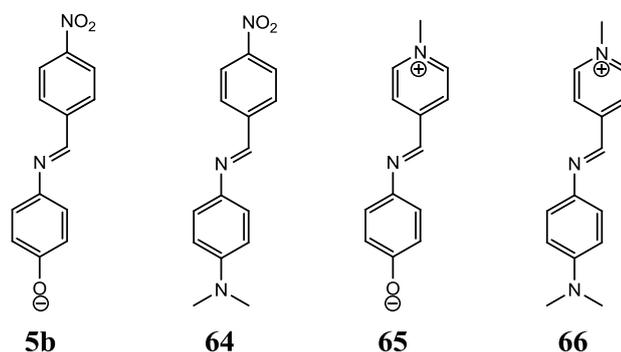
A ideia de uma nova classe de compostos é reforçada quando é tomado como base de comparação o composto **6b**, assim como feito por Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2016). Quando comparados os dados deste composto com os dados de exemplos típicos das **Classes I e II**, compostos **2** e **47**, é notório que esses corantes possuem características diferentes do ponto de vista do fenômeno do solvatocromismo, tendo em vista a baixa correlação desses dados (**Figuras 99A e 99B**). Quando os dados de **6b** são comparados com os dados de um corante de **Classe III**, imina **27b**, por exemplo, a correlação é muito maior (**Figura 99C**).

**Figura 99.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T(6b)$  para (A) corante de Effenberger (4), (B) iodeto de *N*-metilpiridínio (2) e (C) imina 27b. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Kosower, 1958; Griffiths e Pugh, 1979; Effenberger e Würthner, 1993; Effenberger *et al.*, 1995).

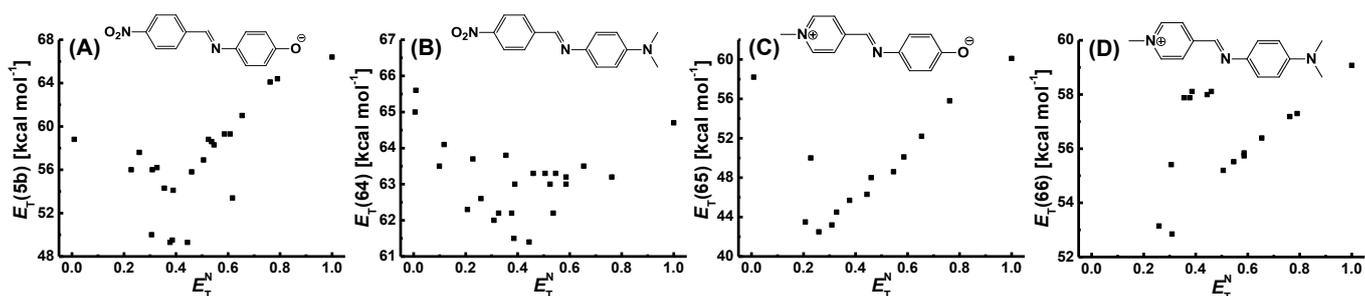


O último evento importante no estado da arte referente aos estudos de solvatocromismo é a proposta do solvatocromismo reverso geral (Rezende, 2016). Junto à proposta, surgiram também algumas compilações de dados relacionando mudanças em uma estrutura molecular base com o perfil de solvatocromismo exibido (Domínguez e Rezende, 2010; Rezende *et al.*, 2011; Rezende e Aracena, 2012; 2013). Esses conjuntos de dados, em um primeiro momento, nos levam a inferir que o tipo de solvatocromismo exibido é resultado das eletroafinidades das porções elétron-doadora e elétron-aceitadora e, conseqüentemente, da força dessa interação ( $S_{DA}$ ). Não surpreende, portanto, o fato de  $S_{DA}$  ser um fator comum entre a teoria do limite cianínico, a teoria criticamente heterossimétrica e a teoria do solvatocromismo reverso geral. Realmente, ao analisar o solvatocromismo de algumas iminas com diferentes grupos doadores e aceptores de elétrons presentes na literatura (Figura 100) (Machado *et al.*, 1994; Machado *et al.*, 1997; Nandi *et al.*, 2012; De Melo *et al.*, 2015; Nandi *et al.*, 2017) é perceptível que as eletroafinidade das porções exercem um efeito fundamental no tipo de solvatocromismo. Chama a atenção, por exemplo, a faixa de polaridades na qual ocorre a reversão, mostrando que  $S_{DA}$  é com certeza um fator de importância (Figura 101).

**Figura 100.** Estrutura molecular dos corantes 59, 64, 65 e 66.

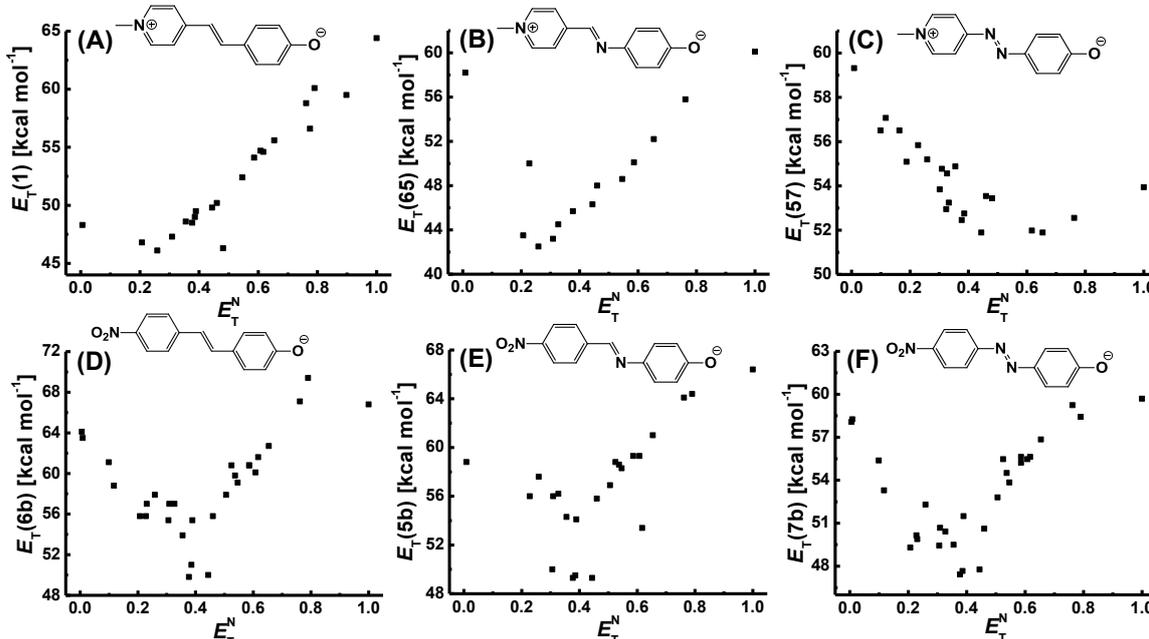


**Figura 101.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para os corantes (A) **5b**, (B) **64**, (C) **65** e (D) **66**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Machado *et al.*, 1994; Machado *et al.*, 1997; Nandi *et al.*, 2012; De Melo *et al.*, 2015; Nandi *et al.*, 2017)



Entretanto, ao comparar compostos análogos à merocianina de Brooker (**1**), contendo diferentes pontes conjugadas, e compostos “híbridos” contendo grupo 4-nitrofenil aceitador de elétrons, observa-se que para os derivados da merocianina de Brooker, a ponte conjugada tem influência substancial no solvatocromismo exibido pelos compostos, tendo em vista que a faixa em que ocorre a reversão se altera e o tipo de solvatocromismo também é alterado (**Figura 102**). Por outro lado, os compostos híbridos **5b-7b** exibem o mesmo comportamento com a reversão acontecendo dentro da mesma faixa de polaridades (entre 0,3 e 0,5). Portanto, na verdade,  $S_{DA}$  é importante para o comportamento solvatocrômico que os compostos exibem, porém atribuir somente a isso parece uma tentativa de simplificar um fenômeno que se mostra muito mais complexo.

**Figura 102.** Valores de  $E_T$  como uma função de  $E_T^N$  para os corantes (A) Merocianina de Brooker **1**, (B) **65**, (C) **57**, (D) **6b**, (E) **5b** e (F) **7b**. Os gráficos foram feitos pelo autor utilizando dados da literatura (Brooker *et al.*, 1951; Jacques, 1986; Rajagopal e Buncl, 1991; Machado *et al.*, 1994; Machado *et al.*, 1997; Cavalli *et al.*, 2006; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015; Nandi *et al.*, 2017).



A **Tabela 38** mostra a relação dos coeficientes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais utilizando a **Equação 7**. Os dados mostram que, para os corantes que exibem solvatocromismo reverso, o coeficiente mais importante está relacionado com a acidez do solvente e sempre possui sinal positivo. Além disso, todos os outros parâmetros do solvente sempre possuem sinal negativo.

**Tabela 38.** Correlação dos coeficientes a, b, c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  para os **5b-7b, 11b, 14b, 23b, 24b, 27b, 30b e 61-67** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^{2b}$	S.D. <sup>c</sup>
<b>5b<sup>e</sup></b>	69.1	14.4	-3.77	-12.5	-6.42	23	0.81	2.22
<b>6b<sup>f</sup></b>	71.4	15.4	-3.33	-10.5	-9.80	28	0.90	1.60
<b>7b</b>	62.2	12.9	-1.73	-6.77	-8.62	29	0.92	1.16
<b>60<sup>g</sup></b>	65.0	13.1	-5.39	-10.8	-6.75	31	0.88	1.49
<b>61<sup>f</sup></b>	70.9	11.4	-2.70	-10.1	-6.40	28	0.94	0.93
<b>62<sup>e</sup></b>	63.6	15.9	-6.49	-11.3	-7.66	23	0.79	2.73
<b>63<sup>f</sup></b>	64.9	16.3	-4.33	-12.6	-8.64	28	0.92	1.46
<b>11b</b>	56.4	9.42	-1.49	-7.73	-4.94	29	0.94	0.60
<b>14b</b>	56.0	8.77	-1.54	-5.52	-3.87	29	0.90	0.77
<b>23b</b>	61.9	16.3	-3.11	-9.02	-10.1	29	0.90	1.58
<b>24b</b>	55.1	17.0	-3.42	-7.48	-10.5	29	0.94	1.24
<b>27b</b>	65.3	16.7	-2.49	-9.48	-10.9	29	0.88	1.68
<b>30b</b>	65.5	12.7	-1.91	-11.3	-7.30	29	0.96	0.74
<b>65</b>	72.6	12.3	-1.63	-29.3	-6.52	14	0.79	3.03

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão. <sup>e</sup> Dados obtidos de Nandi *et al.*, 2012. <sup>f</sup> Dados obtidos de Stock *et al.*, 2015. <sup>g</sup> Dados obtidos de Stock *et al.*, 2016.

## CAPÍTULO 9

### 9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos mostraram que todos os compostos sintetizados são solvatocrômicos e podem ser divididos em dois grupos com propriedades distintas com relação ao fenômeno: (1) os sistemas híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas e que contém grupos nitro aceptadores de elétrons e o grupo fenolato doador de elétrons, o qual compreende os corantes **7a,b-30a,b**; e (2) os compostos inspirados no corante de Effenberger, que por sua vez pode ser separado em corantes que apresentam solvatocromismo positivo ou positivo de fronteira (compostos **31**, **32** e **35**) e sondas que apresentam solvatocromismo na região do vértice da curva parabólica usada para representar a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral (compostos **33**, **34** e **36**).

No cerne do fenômeno do solvatocromismo, os sistemas híbridos que se comportam como cianinas e merocianinas e que contém em sua estrutura molecular grupos nitro e o grupo fenolato, demonstram ter particularidades as quais não são observadas em nenhum outro conjunto de corantes que apresentam comportamento solvatocrômico, estudados até a data da presente Tese. Há indícios evidentes que o solvatocromismo desses sistemas é regido única e exclusivamente pela presença do grupo fenolato doador de elétrons e do grupo nitro elétron-aceitador, haja vista que a adição de outros grupos auxócromos, mais um grupo nitro na porção aceitadora e/ou substituintes com diferentes características eletrônicas nas posições *orto* em relação ao O<sup>-</sup>, não influenciam em absolutamente nada no tipo de comportamento solvatocrômico que esses sistemas demonstram. Logicamente, os grupos auxócromos com diferentes capacidades de doar e receber densidade eletrônica quando inseridos na estrutura molecular agem de forma a modular a faixa de comprimentos de onda em que ocorrem as absorções, ou seja, atuam para alterar a energia necessária para que a transição ocorra. Entretanto, reforçando, o tipo de solvatocromismo exibido pelos sistemas é sempre o mesmo: solvatocromismo reverso. Diante dos argumentos apresentados, é natural que esses sistemas híbridos estudados desde 2012 sejam enquadrados de maneira distinta às **Classes I e II**. Assim, na presente Tese é proposta uma nova classe de corantes solvatocrômicos denominada **Classe III**.

O corante de Effenberger é um corante tipicamente de **Classe I**, o qual apresenta como contribuinte majoritário para o híbrido de ressonância no estado fundamental a estrutura neutra denominada de estrutura **N**. Além disso, é exaustivamente usado como

exemplo de comportamento solvatocrômico positivo. Os fatos supramencionados tornam o corante de Effenberger fonte de inspiração para o preparo de diversas estruturas moleculares que apresentam o fenômeno do solvatocromismo, principalmente, do solvatocromismo positivo, o que foi o caso dos compostos **31-36**. A partir dos resultados obtidos na presente Tese, como mencionado anteriormente, os corantes **31-36** podem ser separados em dois grupos distintos de acordo com o tipo de solvatocromismo demonstrado. Os corantes **31** e **32** foram os que demonstram maior similaridade de comportamento tanto no que diz respeito ao fenômeno do solvatocromismo quanto aos tipos de interação que eles devem fazer com o meio. Obviamente, ao analisar as estruturas moleculares desses compostos em comparação com o corante de Effenberger, não é surpresa a similaridade de comportamento tendo em vista as semelhanças na estrutura. Em contrapartida, os compostos **33**, **34** e **36** são muito diferentes com relação ao tipo de comportamento solvatocrômico exibido, comportamento este que foi descrito na presente Tese como solvatocromismo *no vértice da curva* parabólica que representa a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral. Além disso, é importante destacar que o corante **36** é um composto que sonda somente a polarizabilidade do meio.

Vale ressaltar ainda que a diferença no tipo de solvatocromismo dos compostos **31-36** aconteceu por pequenas alterações na estrutura molecular. Ainda, ao comparar os compostos **31-36** com os compostos **23b-30b** o fato se torna mais evidente. Ao alterar a porção doadora de elétron de 4-dimetilaminofenil para 4-tiometoxifenil temos uma alteração de solvatocromismo positivo ou positivo de fronteira para solvatocromismo no vértice da curva. Alterando de 4-tiometoxifenil para fenolato ocorre a mudança de solvatocromismo no vértice da curva para solvatocromismo reverso. Isto indica que o solvatocromismo pode ser modulado fazendo pequenas alterações em uma estrutura molecular previamente definida, o que corrobora a ideia da Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral.

O solvatocromismo é um fenômeno complexo que envolve interações intermoleculares do soluto com o solvente. As escalas uniparamétricas como a de Reichardt levam em consideração apenas a energia de transição para tratar da polaridade do solvente. Todavia, a Escala  $E_T(30)$  e a Escala  $E_T^N$  são extremamente importantes para avaliar o tipo de solvatocromismo que um composto de interesse demonstra. Por outro lado, as escalas multiparamétricas de KAT e de Catalán usam diversos descritores para tentar explicar a complexidade das interações soluto-solvente. Entretanto, apesar de usadas em profusão na literatura, nunca ficou claro quais informações podem ser obtidas através da aplicação dessas equações multiparamétricas e, principalmente, nunca foi traçado um paralelo dos resultados obtidos na aplicação das escalas multiparamétricas com o tipo de solvatocromismo exibido

pelo composto, resultante da comparação dos dados de energia de transição do corante de interesse com a energia de transição do corante de Reichardt. Diante disso, a compilação de dados realizada na presente Tese pôde esclarecer essas questões, uma vez que foi possível identificar padrões de comportamento dos resultados das aplicações das equações multiparamétricas e relacioná-los com o tipo de solvatocromismo. Assim, é possível, por exemplo, prever qual tipo de solvatocromismo um corante deve exibir analisando somente os resultados dos coeficientes atribuídos à acidez, basicidade, polarizabilidade e dipolaridade, avaliados nas equações multiparamétricas. Ademais, tendo como ponto de partida a Teoria do Solvatocromismo Reverso Geral, foi possível distinguir de maneira clara todos os possíveis tipos de solvatocromismo: positivo, positivo de fronteira, no vértice da curva, reverso, negativo de fronteira e negativo.

Através de uma compilação relativamente extensa de dados da literatura, na presente Tese foi avaliado o solvatocromismo de cianinas, merocianinas e sistemas que se comportam como cianinas e merocianinas. Porém, é possível encontrar, na literatura, diversos outros sistemas que apresentam comportamento solvatocrômico. Logo, para tornar mais abrangente a avaliação do fenômeno do solvatocromismo será interessante aumentar ainda mais a compilação de dados de modo a incluir esses outros sistemas e analisar se eles enquadram nos tipos de comportamento propostos na presente Tese.

## REFERÊNCIAS

ABDEL-HALIM, S. T. Solvatochromism of a typical merocyanine dye. Further investigations. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, n. 1, p. 55-57, 1993.

AMOS, A. T.; BURROWS, B. L. Solvent-Shift Effects on Electronic Spectra and Excited-State Dipole Moments and Polarizabilities. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 7, p. 289-313, 1973.

BACH, G.; DÄHNE, S. Chapter 15 - Cyanine dyes and related compounds A2 - Sainsbury, Malcolm. In: (Ed.). **Second Supplements to the 2nd Edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p.383-481.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 24, p. 6269-6271, 1987.

BONAČIĆ-KOUTECKÝ, V.; KOUTECKÝ, J.; MICHL, J. Neutral and Charged Biradicals, Zwitterions, Funnels in S1, and Proton Translocation: Their Role in Photochemistry, Photophysics, and Vision. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 26, n. 3, p. 170-189, 1987.

BOSCH, E. et al. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. 2. Effect of temperature on the ET(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 403-410, 1996.

BOTREL, A. et al. Solvatochromism of a typical merocyanine dye. A theoretical investigation through the CNDO/SCI method including solvation. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 80, n. 10, p. 1235-1252, 1984.

BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 361-373, 1990.

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. CXCVIII.—Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 1456-1462, 1931.

BROOKER, L. G. S.; KEYES, G. H.; HESELTINE, D. W. Color and Constitution. XI.1 Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5350-5356, 1951.

BROOKER, L. G. S.; SPRAGUE, R. H. Color and Constitution. IV.1 The Absorption of Phenol Blue. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 11, p. 3214-3215, 1941.

BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry 7th Edition**. Prentice Hall, 2013.

BUNCEL, E.; RAJAGOPAL, S. Solvatochromism and solvent polarity scales. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 7, p. 226-231, 1990.

CATALÁN, 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, n. 17, p. 5951-5960, 2009.

CATALÁN, J. On the use of  $\beta$ -carotene as a probe for solvent polarizability. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 948-952, 2013.

CAVALLI, V. et al. The Fluorosolvatochromism of Brooker's Merocyanine in Pure and in Mixed Solvents. **Journal of Fluorescence**, v. 16, n. 1, p. 77-86, 2006.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615-6620, 2008.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. G. **Organic chemistry**. Oxford; New York: Oxford University Press, 2012.

COWLEY, D. J. Influence of solvent on the electronic absorption and fluorescence spectra of trans-1-(4-NN-dimethylaminophenyl)-2-nitroethylene. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 4, p. 287-293, 1975.

DÄHNE, S. Systematik und Begriffserweiterung der Polymethinfarbstoffe. **Zeitschrift für Chemie**, v. 5, n. 12, p. 441-451, 1965.

DÄHNE, S. Color and Constitution: One Hundred Years of Research. **Science**, v. 199, n. 4334, p. 1163-1167, 1978.

DÄHNE, S.; LEUPOLD, D. Coupling Principles in Organic Dyes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 5, n. 12, p. 984-993, 1966.

DÄHNE, S.; MOLDENHAUER, F. Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds: Evidence by Quantum Chemical Calculations. In: (Ed.). **Progress in Physical Organic Chemistry**: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p.1-130.

DÄHNE, S.; RADEGLIA, R. Revision der Lewis-Calvin-Regel zur charakterisierung vinyloger. Polyen- und polymethinähnlicher verbindungen. **Tetrahedron**, v. 27, n. 15, p. 3673-3693, 1971.

DAPSON, R.; BAIN, C. Brazilwood, sappanwood, brazilin and the red dye brazilin: from textile dyeing and folk medicine to biological staining and musical instruments. **Biotechnic & Histochemistry**, v. 90, n. 6, p. 401-423, 2015.

DE MELO, C. E. A. et al. Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 250-260, 2015.

DE OLIVEIRA, L. F. C. et al. Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilein, the main constituents of brazilwood from Brazil. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 243-249, 2002.

DE MELO, C. E. A. et al. Reverse Solvatochromism of Imine Dyes Comprised of 5-Nitrofuran-2-yl or 5-Nitrothiophen-2-yl as Electron Acceptor and Phenolate as Electron Donor. **Chemistry – A European Journal**, v. 24, n. 37, p. 9364-9376, 2018.

DEYE, J. F.; BERGER, T. A.; ANDERSON, A. G. Nile Red as a solvatochromic dye for measuring solvent strength in normal liquids and mixtures of normal liquids with supercritical and near critical fluids. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 6, p. 615-622, 1990.

DIEMER, V. et al. Synthesis of Alkoxy-nitrostilbenes as Chromophores for Nonlinear Optical Materials. **Synthesis**, v. 2007, n. 21, p. 3333-3338, 25.10.2007 2007.

DIMROTH, K.; REICHARDT, C. über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, V Erweiterung der Lösungsmittelpolaritätsskala durch Verwendung Alkyl-substituierter Pyridinium-N-phenol-betaine. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 727, n. 1, p. 93-105, 1969.

DIMROTH, K. et al. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 661, n. 1, p. 1-37, 1963.

DOMÍNGUEZ, M.; REZENDE, M. C. Towards a unified view of the solvatochromism of phenolate betaine dyes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 156-170, 2010.

DUPRADEAU, F.-Y. et al. The R.E.D. tools: advances in RESP and ESP charge derivation and force field library building. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 28, p. 7821-7839, 2010.

EFFENBERGER, F.; WÜRTHNER, F. 5-Dimethylamino-5'-nitro-2, 2'-bithiophene—a New Dye with Pronounced Positive Solvatochromism. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 32, n. 5, p. 719-721, 1993.

EFFENBERGER, F.; WÜRTHNER, F.; STEYBE, F. Synthesis and Solvatochromic Properties of Donor-Acceptor-Substituted Oligothiophenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 2082-2091, 1995.

EIICHIRO, M. Substituents Effects on the Azo-Hydrazone Tautomerism of 4-Arylazo-2,6-di-t-butylphenols. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, n. 6, p. 1620-1623, 1971.

EKSTRÖM, U. et al. Arbitrary-Order Density Functional Response Theory from Automatic Differentiation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 7, p. 1971-1980, 2010.

EL SEOUD, O. A. Understanding solvation. **Pure Appl Chem**, v. 81, n. 4, p. 697 - 707, 2009.

FABIAN, J.; HARTMANN, H. Phenomenological Conceptions on Color and Constitution. In: (Ed.). **Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980a. p.1-2.

FABIAN, J.; HARTMANN, H. Polymethine Dyes. In: (Ed.). **Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980b. p.162-197.

FIDALE, L. C.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 129-134, 2013.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 16 Rev. C.01**. Wallingford, CT 2016.

GONZÁLEZ, D.; NEILANDS, O.; CAROLI REZENDE, M. The solvatochromic behaviour of 2- and 4-pyridiniophenoxides. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 4, p. 713-718, 1999.

GRIFFITHS, T. R.; PUGH, D. C. Solvent polarity studies. Part I. New Z values and relationships with other solvent polarity scales. **Journal of Solution Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 247-258, 1979.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.

HANTZSCH, A. Über die Halochromie und »Solvatochromie« des Dibenzal-acetons und einfacherer Ketone, sowie ihrer Ketochloride. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 55, n. 4, p. 953-979, 1922.

HESS, B. et al. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 3, p. 435-447, 2008.

HOLME, I. Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy. **Coloration Technology**, v. 122, n. 5, p. 235-251, 2006.

JACQUES, P. On the relative contributions of nonspecific and specific interactions to the unusual solvtochromism of a typical merocyanine dye. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 22, p. 5535-5539, 1986.

JORDANOV, B. et al. **Recent developments in molecular spectroscopy: proceedings of the Tenth National Conference on Molecular Spectroscopy with International Participation, Blagoevgrad, Bulgaria, 29 Aug. - 3 Sept. 1988**. World Scientific, 1989.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 6, p. 1657-1666, 1988.

JOUYBAN, A. et al. QSPR Modeling using Catalan Solvent and Solute Parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 684-692, 2011.

KAMLET, M. J. et al. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\rho^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 17, p. 2877-2887, 1983.

KAMLET, M. J.; TAFT, R. W. The solvatochromic comparison method. I. The  $\beta$ -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 2, p. 377-383, 1976.

KEIL, D. et al. Preparation and UV/Vis Spectroscopic Characterization of N,N-Disubstituted 2-Amino-5-arylazoselenazoles and Some of Their Carbocyclic and Heterocyclic Analogues. **Journal für Praktische Chemie**, v. 342, n. 2, p. 169-174, 2000.

KESSLER, M. A.; WOLFBEIS, O. S. ET(33), a solvatochromic polarity and micellar probe for neutral aqueous solutions. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 50, n. 1, p. 51-56, 1989.

KHARLANOV, V.; RETTIG, W. Experimental and Theoretical Study of Excited-State Structure and Relaxation Processes of Betaine-30 and of Pyridinium Model Compounds. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 40, p. 10693-10703, 2009.

KISELEV, A. V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. **Discussions of the Faraday Society**, v. 40, n. 0, p. 205-218, 1965.

KOLLING, O. W. Comparisons between hydrogen bond donor-acceptor parameters and solvatochromic red shifts. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 212-215, 1978.

KOLLING, O. W. Spectrophotometric measurement of solvent polarity with phenol blue as the probe. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 54-56, 1981.

KÖNIG, W. Über den Begriff der "Polymethinfarbstoffe" und eine davon ableitbare allgemeine Farbstoff-Formel als Grundlage einer neuen Systematik der Farbenchemie. **Journal für Praktische Chemie**, v. 112, n. 1, p. 1-36, 1926.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 13, p. 3253-3260, 1958.

KULINICH, A. V.; ALEKSANDR, A. I. Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 78, n. 2, p. 141, 2009.

LANGHALS, H. et al. How Many Molecular Layers of Polar Solvent Molecules Control Chemistry? The Concept of Compensating Dipoles. **Chemistry – A European Journal**, v. 19, n. 40, p. 13511-13521, 2013.

LANKE, S. K.; SEKAR, N. AIE Based Coumarin Chromophore - Evaluation and Correlation Between Solvatochromism and Solvent Polarity Parameters. **Journal of Fluorescence**, v. 26, n. 2, p. 497-511, 2016.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LETRUN, R. et al. Ultrafast Excited-State Dynamics of Donor–Acceptor Biaryls: Comparison between Pyridinium and Pirylium Phenolates. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 49, p. 13112-13126, 2013.

LI, M. et al. Synthesis, characterization and spectroscopic investigation of a novel phenylhydrazone Schiff base with solvatochromism. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 2, p. 753-759, 2010.

LOFFREDO, C. et al.  $\beta$ -Carotene: A green, inexpensive, and convenient solvatochromic probe for the determination of solvent polarizability. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 1, p. 16-24, 2013.

LOFRUMENTO, C. et al. The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 6, p. 809-816, 2012.

MACHADO, C.; DE GRACA NASCIMENTO, M.; REZENDE, M. C. Solvato- and halochromic behaviour of some 4-[(N-methylpyridiniumyl)methylideneamino]phenolate dyes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2539-2544, 1994.

MACHADO, V. G. et al. Solvatochromism and preferential solvation of aryliminomethylpyridinium iodines in binary mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 731-736, 1997.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429-10475, 2014.

MACRAE, C. F. et al. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466-470, 2008.

MANDA, E. The Synthesis and Oxidation of 4-(N-Arylmethylideneamino)-2,6-di-*t*-butylphenols. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 47, n. 11, p. 2727-2730, 1974.

MANZONI, V.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. An insightful approach for understanding solvatochromic reversal. **Chemical Physics Letters**, v. 655-656, p. 30-34, 2016.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 409-416, 1993.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 18, p. 6378-6396, 2009.

MARTINS, C. T. et al. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annulation? **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 7, p. 1165-1180, 2008.

METH-COHN, O.; SMITH, M. What did W. H. Perkin actually make when he oxidised aniline to obtain mauveine? **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 1, p. 5-7, 1994.

MICHLER, W. Synthese aromatischer Ketone mittelst Chlorkohlenoxyd. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 9, n. 1, p. 716-718, 1876.

MISHRA, A. et al. Cyanines during the 1990s: A Review. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 1973-2012, 2000.

MORLEY, J. O.; MORLEY, R. M.; FITTON, A. L. Spectroscopic Studies on Brooker's Merocyanine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 44, p. 11479-11488, 1998.

MUKHOPADHYAY, A.; MANDAL, K. J.; MOORTHY, J. N. Anionic merocyanine dyes based on thiazol-2-hydrazides: reverse solvatochromism, preferential solvation and multiparametric approaches to spectral shifts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 6, p. 4149-4159, 2018.

MURUGAN, N. A. et al. Demystifying the solvatochromic reversal in Brooker's merocyanine dye. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 4, p. 1290-1292, 2011.

NANDI, L. G. **Utilização de corantes solvatocrômicos no planejamento de dispositivos solvatocrômicos e de sistemas ópticos de detecção de analitos aniônicos baseados em polímeros funcionais**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NANDI, L. G. et al. Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 23, p. 10668-10679, 2012.

NANDI, L. G. et al. Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n. Supplement C, p. 1548-1556, 2017.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. 1327, 2018.

NEESE, F. et al. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange. **Chemical Physics**, v. 356, n. 1, p. 98-109, 2009.

NIC, M. et al. **IUPAC goldbook**. IUPAC, 2006.

NICOLETI, C. R. et al. Anionic chromogenic chemosensors highly selective for fluoride or cyanide based on 4-(4-Nitrobenzylideneamine)phenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1409-1576, 2012.

NIGAM, S.; RUTAN, S. Principles and Applications of Solvatochromism. **Applied Spectroscopy**, v. 55, n. 11, p. 362A-370A, 2001.

NOLTE, K. D.; DÄHNE, S. A microstructural model of solvatochromism. **Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes**, v. 10, n. 4, p. 299-329, 1977.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in Pure Solvents: Effects of the Molecular Structure of the Probe. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 100, n. 5, p. 648-655, 1996.

PALEY, M. S. et al. Synthesis and characterization of a novel betaine dye: 2,4-dimethyl-6-(2,4,6-triphenyl-N-pyridinio)phenolate. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 54, n. 14, p. 3432-3436, 1989.

PIRES, P. A. R. et al. Understanding Solvation: Comparison of Reichardt’s Solvatochromic Probe and Related Molecular “Core” Structures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 5, p. 2213-2220, 2019.

PIRES, P. A. R. et al. Solvatochromism of 2-(N,N-dimethylamino)-7-nitrofluorene and the natural dye  $\beta$ -carotene: application for the determination of solvent dipolarity and polarizability. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 280-285, 2013.

PLIEGO JR, J. R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos. **Química Nova**, v. 29, p. 535-542, 2006.

RAJAGOPAL, S.; BUNCEL, E. Synthesis and electronic spectral characteristics of some new azo merocyanine dyes. **Dyes and Pigments**, v. 17, n. 4, p. 303-321, 1991.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p. 1223-1229, 1998.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G\* basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976-984, 2001.

REICHARDT, C. Empirical Parameters of the Polarity of Solvents. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 4, n. 1, p. 29-40, 1965.

REICHARDT, C. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. **Chemical Society Reviews**, v. 21, n. 3, p. 147-153, 1992.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

REICHARDT, C. Chiral polymethine dyes: A remarkable but forgotten conjugated  $\pi$  system. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 8, n. 12, p. 761-773, 1995.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, 2006.

REICHARDT, C.; HARBUSCH-GÖRNERT, E. Über Pyridinium-N-phenolat-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, X. Erweiterung, Korrektur und Neudefinition der ET-Lösungsmittelpolaritätsskala mit Hilfe eines lipophilen penta-tert-butyl-substituierten Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffes. **Liebigs Annalen der Chemie**, v. 1983, n. 5, p. 721-743, 1983.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**: Wiley, 2010.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, 2011.

REISSIG, H. U.; DOMÍNGUEZ, M. N-Methylpyridinium-4-phenolates: Generation of a Betaine Dye Library Bearing Different Spacer Units and Their Solvatochromism. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 16, p. 5270-5275, 2016.

RETTIG, W. et al. Two heterocyclic merocyanine classes and their optical properties in relation to the donor-acceptor strength of end substituents. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 47, n. 10, p. 1244-1257, 2012.

REZENDE, M. C. The effect of annulation upon the solvatochromic behaviour of related merocyanines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 631-635, 1997.

REZENDE, M. C. A generalized reversal model for the solvatochromism of merocyanines. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 460-467, 2016.

REZENDE, M. C.; ARACENA, A. Electrophilicity and solvatochromic reversal of pyridinium phenolate betaine dyes. **Chemical Physics Letters**, v. 542, n. Supplement C, p. 147-152, 2012.

REZENDE, M. C.; ARACENA, A.. A general framework for the solvatochromism of pyridinium phenolate betaine dyes. **Chemical Physics Letters**, v. 558, n. Supplement C, p. 77-81, 2013.

REZENDE, M. C. et al. Solvatochromism and electrophilicity. **Chemical Physics Letters**, v. 514, n. 4, p. 267-273, 2011.

REZENDE, M. C. et al. Solvatochromism and Halochromism of N-(4-Oxyphenyl) 5-nitro-2-thiophenecarboxaldimine. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 2, p. 81-86, 2009.

RICHTER-EGGER, D. L. et al. Synthesis and Analysis of a Solvatochromic Dye, 1-(p-Dimethylaminophenyl)-2-nitroethylene. An Advanced Undergraduate Laboratory Experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 10, p. 1375, 2001.

ROSÉS, M. et al. Solute–solvent and solvent–solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 1. A comparison of several preferential solvation models for describing ET(30) polarity of bipolar hydrogen bond acceptor-cosolvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1607-1615, 1995.

SADABS; APEX2; SAINT.: Bruker AXS Inc.: Madison, WI 2009.

SARAVANAN, S.; SRINIVASAN, P. C. MICROWAVE-INDUCED SYNTHESIS OF NITROSTILBENES UNDER NEAT CONDITION. **Synthetic Communications**, v. 31, n. 6, p. 823-826, 2001.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347-1363, 1993.

SCHRAMM, A. D. S. et al. Anionic optical devices based on 4-(nitrostyryl)phenols for the selective detection of fluoride in acetonitrile and cyanide in water. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 1036-1048, 2017.

SHELDRICK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.

SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K. A. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure E(30) in binary aqueous–organic solvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 467-472, 1994.

SOUZA, B. D.; NEESE, F.; IZSÁK, R. On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 148, n. 3, p. 34104, 2018.

SPANGE, S.; KEUTEL, D. 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton) — ein universeller Indikator zur Bestimmung der Acidität, Dipolarität und Polarisierbarkeit von Reaktionsmedien. **Liebigs Annalen der Chemie**, v. 1992, n. 5, p. 423-428, 1992.

SPEK, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 1, p. 7-13, 2003.

STAHLY, G. P. Synthesis of unsymmetrical biphenyls by reaction of nitroarenes with phenols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 3091-3094, 1985.

STEIN, M. et al. Azo-Propofols: Photochromic Potentiators of GABAA Receptors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 42, p. 10500-10504, 2012.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.

STOCK, R. I. **Síntese de (E)-4-(estiril) fenóis nitro-substituídos e aplicações como sondas na investigação da polaridade de solventes puros, de misturas binárias de solventes e da micropolaridade de ciclodextrinas.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

STOCK, R. I. et al. Structure-behavior study of a family of "hybrid cyanine" dyes which exhibit inverted solvatochromism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 47, p. 32256-32265, 2016.

STOCK, R. I. et al. Synthesis and Solvatochromism of Substituted 4-(Nitrostyryl)phenolate Dyes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 16, p. 7971-7983, 2015.

SUPPAN, P.; GHONEIM, N. **Solvatochromism.** Royal Society of Chemistry, 1997.

TAKESHITA, H. et al. Novel Negative Solvatochromic Betaine Dyes, 5-(2,4,6-Triphenyl-*N*-pyridinio)tropolonates. Synthesis and Characterization. **Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 721-724, 1991.

UEDA, M.; SCHELLY, Z. A. Reverse micelles of Aerosol-OT in benzene. 4. Investigation of the micropolarity using 1-methyl-8-oxyquinolinium betaine as a probe. **Langmuir**, v. 5, n. 4, p. 1005-1008, 1989.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.

WADA, T.; NAKANO, H.; SATO, H. Solvatochromic Shift of Brooker's Merocyanine: Hartree-Fock Exchange in Time Dependent Density Functional Calculation and Hydrogen Bonding Effect. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, n. 10, p. 4535-4547, 2014.

WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 9, p. 1057-1065, 2006.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005.

WRIGHT, J.; JORGENSEN, E. C. Synthesis of 2,6-dialkylphenyl 4-nitrophenyl ethers from highly hindered phenols. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 1245-1246, 1968.

WÜRTHNER, F. et al. Solvent Effect on Color, Band Shape, and Charge-Density Distribution for Merocyanine Dyes Close to the Cyanine Limit. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 24, p. 4529-4532, 2008.

ZHENG, J.; XU, X.; TRUHLAR, D. G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 128, n. 3, p. 295-305, 2011.

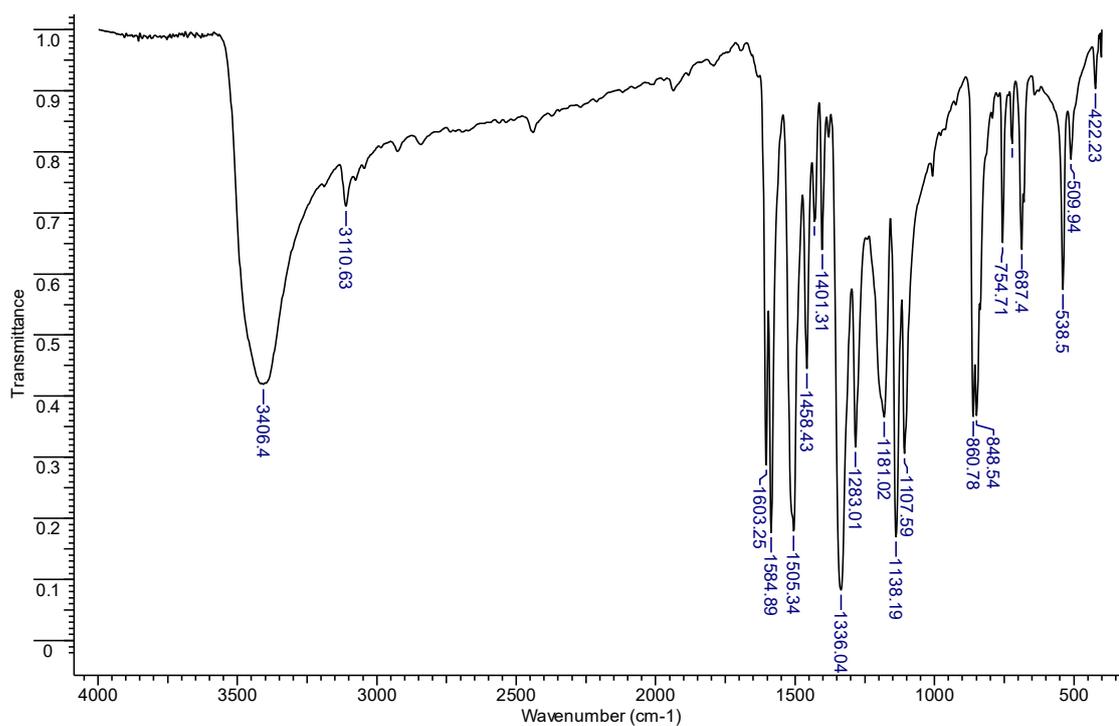
## ANEXOS

**Tabela A1.** Parâmetros utilizados na aplicação das equações multiparamétricas de KAT ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$ ) e de Catalán (SA, SB, SP e SdP).

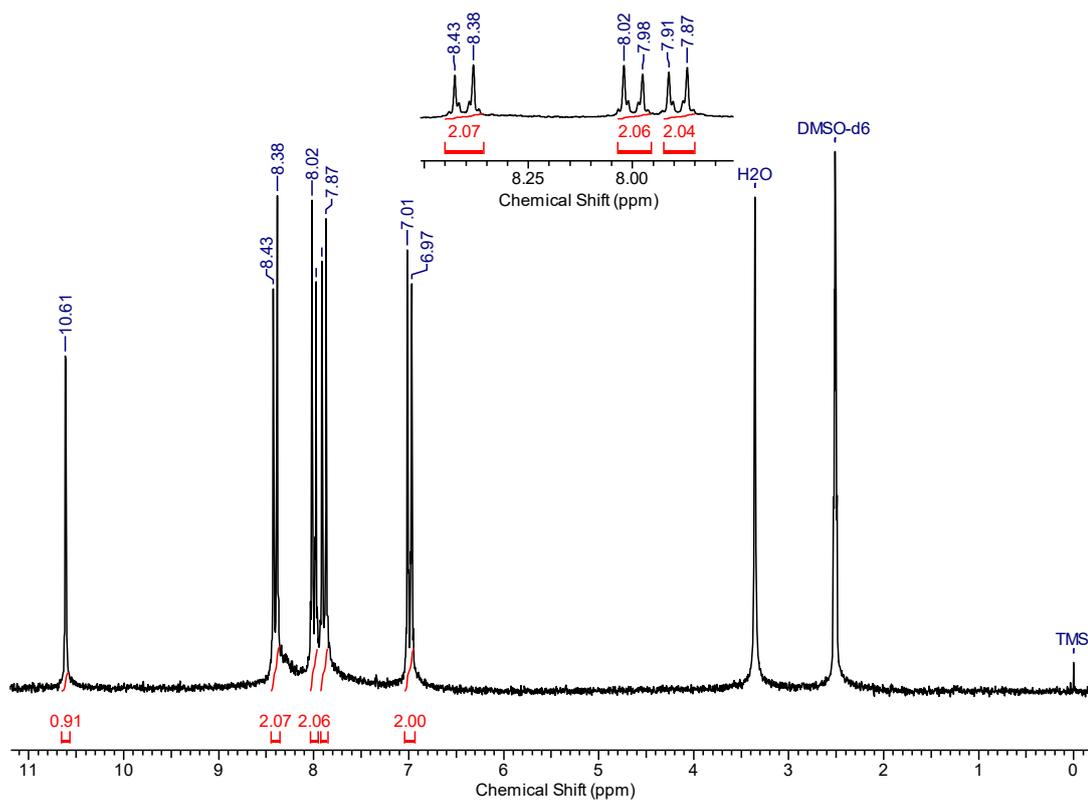
Solvente	$E_T(30)^a$	$\alpha^b$	$\beta^b$	$\pi^{*b}$	SA <sup>c</sup>	SB <sup>c</sup>	SP <sup>c</sup>	SdP <sup>c</sup>
Água	63,1	1,17	0,47	1,09	1,06	0,03	0,68	1,00
Etano-1,2-diol	56,3	0,90	0,52	0,92	0,72	0,53	0,78	0,91
Metanol	55,4	0,98	0,66	0,60	0,60	0,54	0,61	0,90
Etanol	51,9	0,86	0,75	0,54	0,40	0,66	0,63	0,78
Propan-1-ol	50,7	0,84	0,90	0,52	0,37	0,78	0,66	0,75
Álcool benzílico	50,4	0,60	0,52	0,98	0,41	0,46	0,86	0,79
Butan-1-ol	49,7	0,79	0,88	0,47	0,34	0,81	0,67	0,66
Pentan-1-ol	49,1	0,84	0,86	0,40	0,32	0,86	0,69	0,59
Propan-2-ol	48,4	0,76	0,84	0,48	0,28	0,83	0,63	0,81
Octan-1-ol	48,1	0,77	0,81	0,40	0,30	0,92	0,71	0,45
Decan-1-ol	47,7	0,70	0,82	0,45	0,26	0,91	0,72	0,38
Butan-2-ol	47,1	0,69	0,80	0,40	0,22	0,89	0,66	0,71
Acetonitrila	45,6	0,19	0,40	0,75	0,04	0,29	0,64	0,97
DMSO	45,1	0,00	0,76	1,00	0,07	0,65	0,83	1,00
2-Metil-2-propanol	43,7	0,42	0,93	0,41	0,14	0,93	0,63	0,73
DMF	43,2	0,00	0,69	0,88	0,03	0,61	0,76	0,98
DMA	42,9	0,00	0,76	0,88	0,03	0,65	0,76	0,99
Acetona	42,2	0,08	0,43	0,71	0,00	0,48	0,65	0,91
1,2-Dicloroetano	41,3	0,00	0,00	0,81	0,03	0,13	0,77	0,74
Diclorometano	40,7	0,13	0,10	0,82	0,04	0,18	0,76	0,77
Acetofenona	40,6	0,04	0,49	0,90	0,04	0,37	0,85	0,81
Clorofórmio	39,1	0,20	0,10	0,58	0,05	0,07	0,78	0,61
1,2-DME	38,2	0,00	0,41	0,53	0,01	0,64	0,68	0,62
Acetato de etila	38,1	0,00	0,45	0,55	0,00	0,54	0,66	0,60
THF	37,4	0,00	0,55	0,58	0,00	0,59	0,71	0,63
Éter dietílico	34,5	0,00	0,47	0,27	0,00	0,56	0,62	0,38
Tolueno	33,9	0,00	0,11	0,54	0,00	0,13	0,78	0,28
n-Hexano	31,0	0,00	0,00	-0,04	0,00	0,06	0,62	0,00
Ciclohexano	30,9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,68	0,00

<sup>a</sup>Dados obtidos de Reichardt, 1994. <sup>b</sup>Dados obtidos de Kamlet et al., 1983; Marcus, 1993. <sup>c</sup>Dados obtidos de Catalán, 2009)

**Figura A1.** Espectro de IV do composto **7a** obtido através de pastilha de KBr.



**Figura A2.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **7a**, mensurado em DMSO-d<sub>6</sub> (200 MHz).



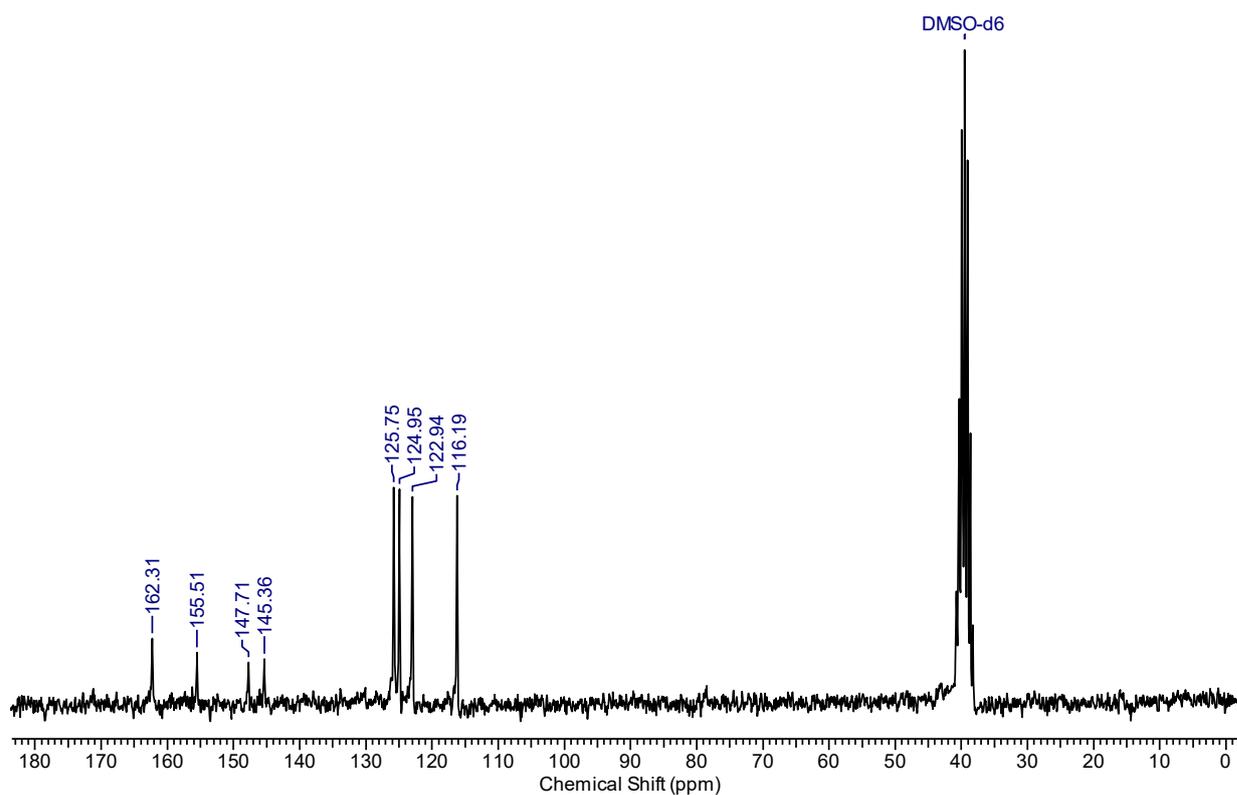
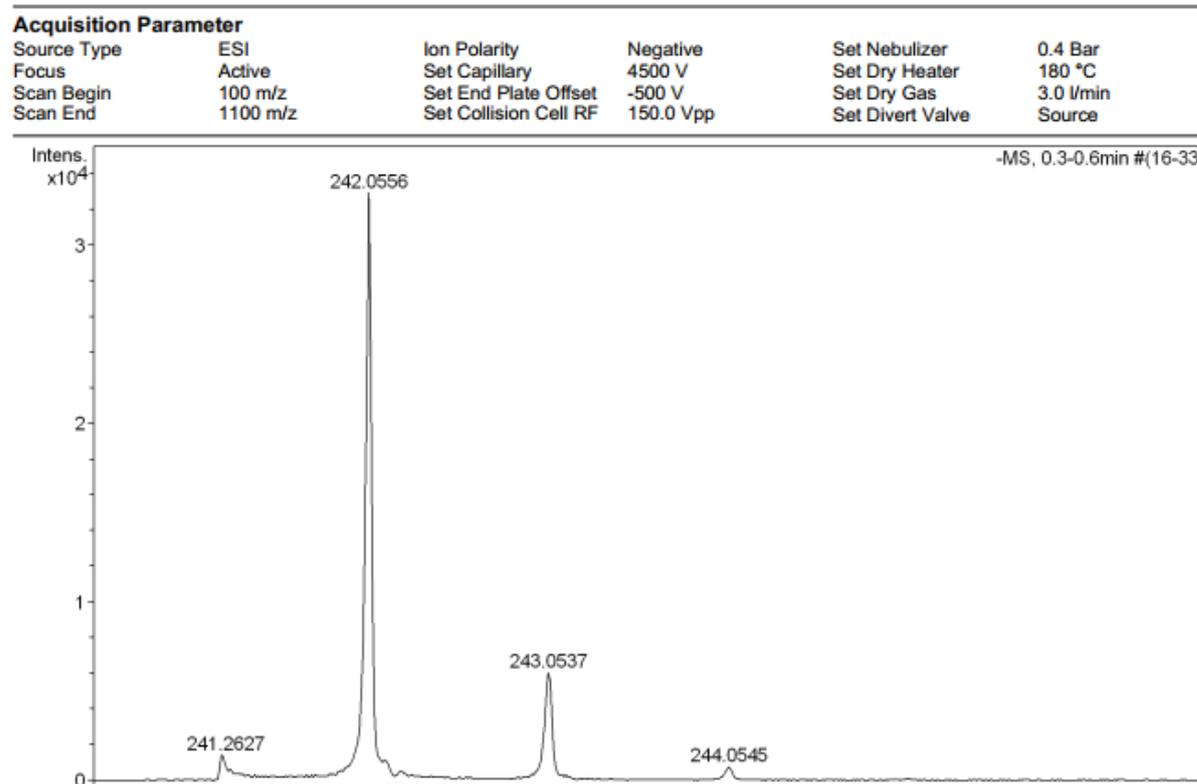
**Figura A3.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **7a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).**Figura A4.** Espectro de massas de alta resolução do composto **7a**.

Figura A5. Análise de DSC do 7a.

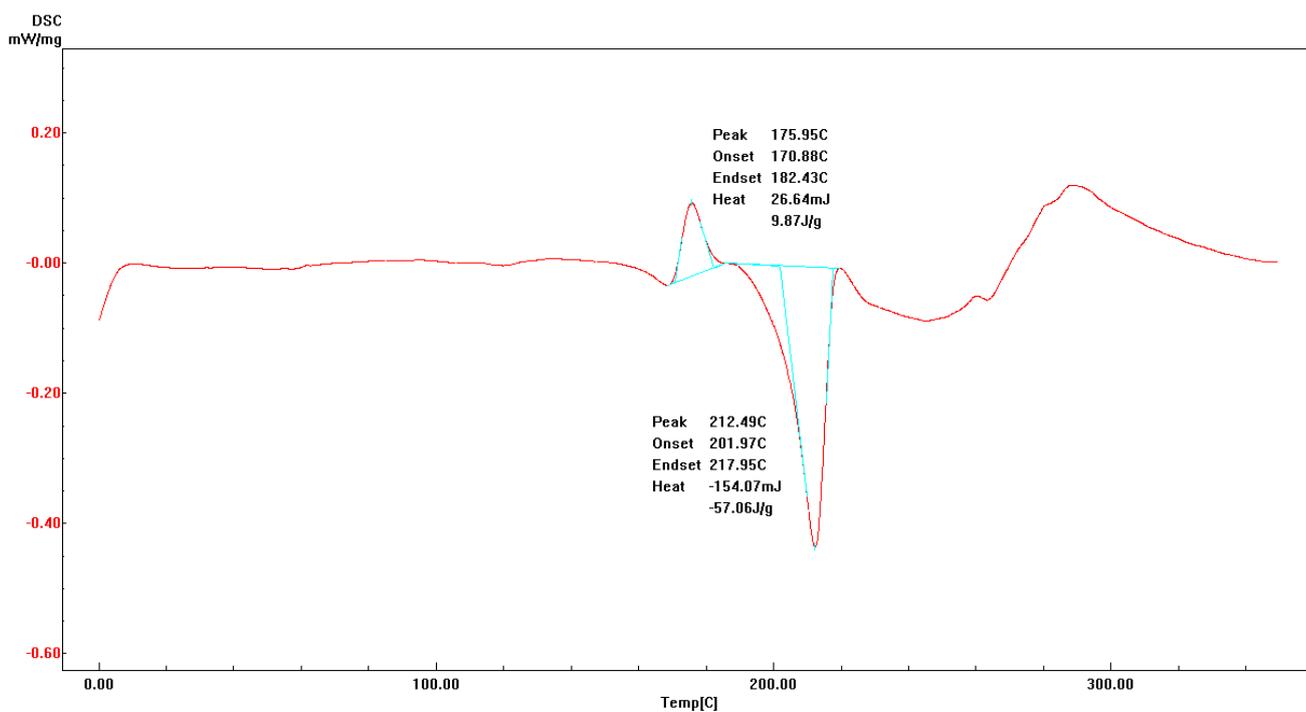


Figura A6. Espectro de IV do composto 8a obtido através de pastilha de KBr.

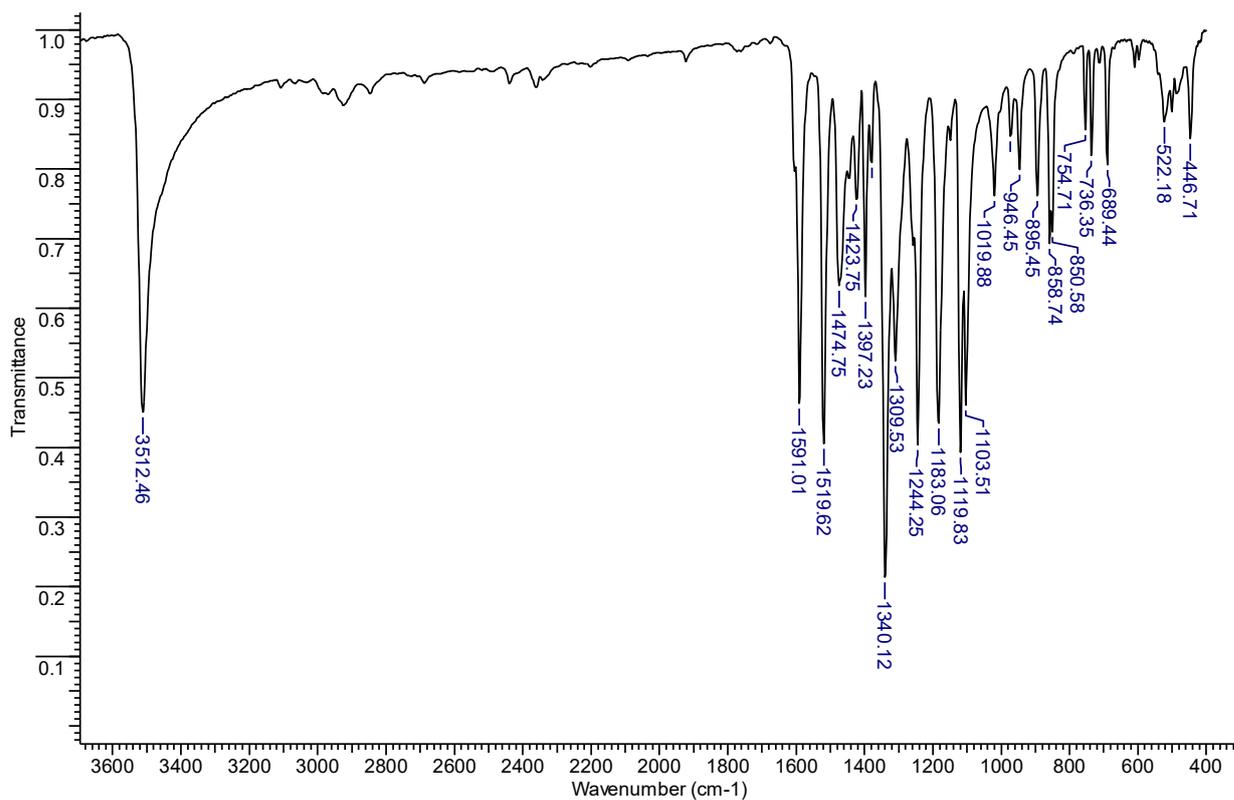


Figura A7. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **8a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (200 MHz).

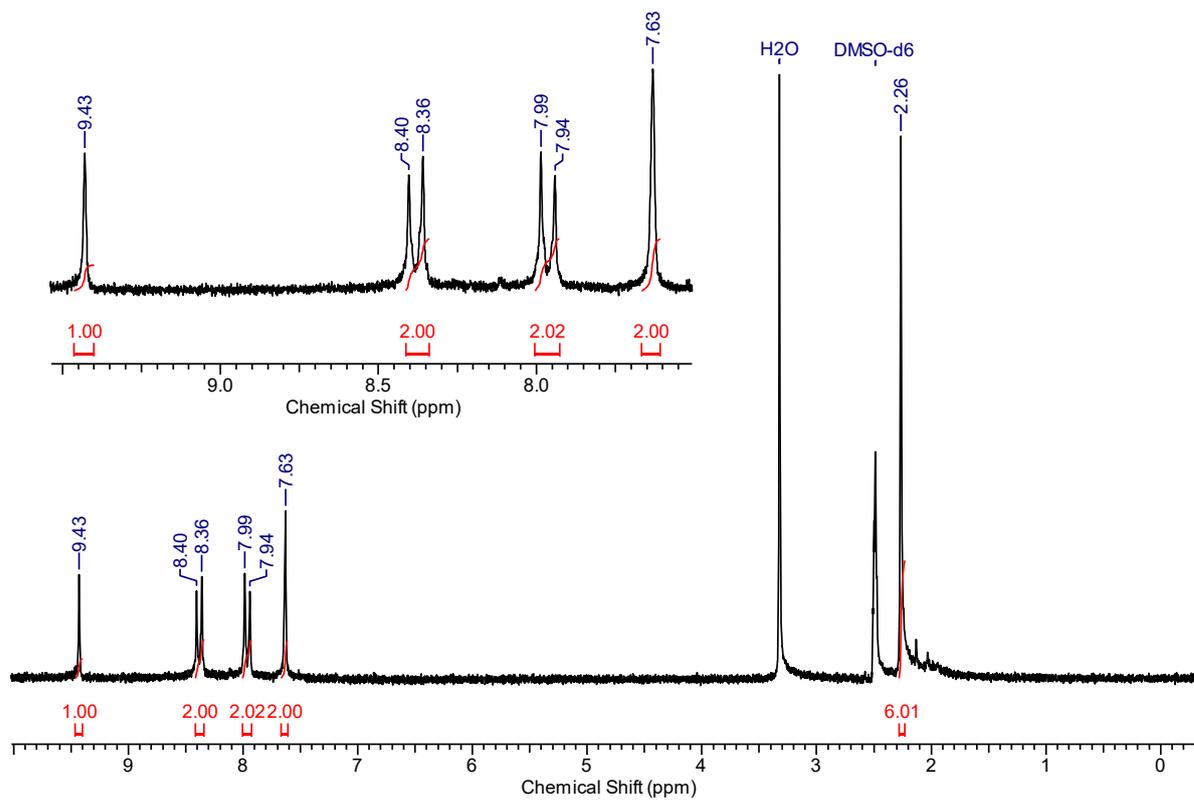


Figura A8. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **8a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

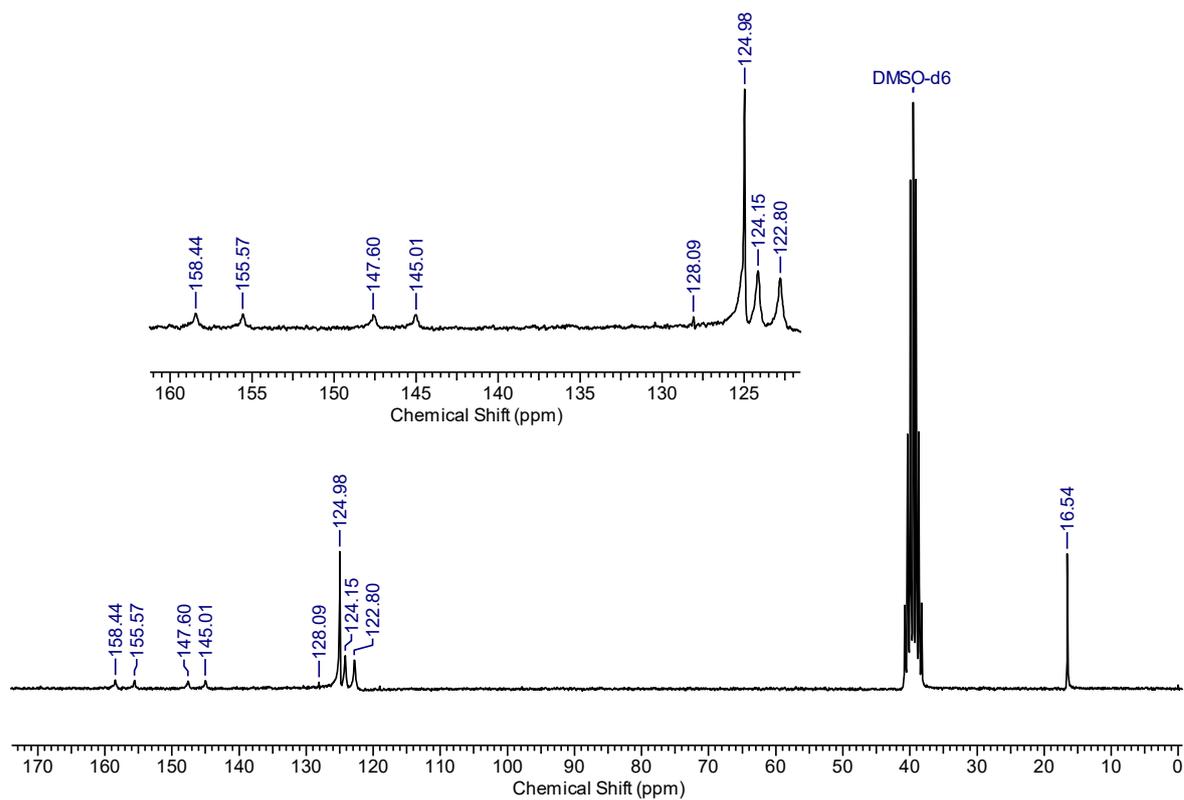
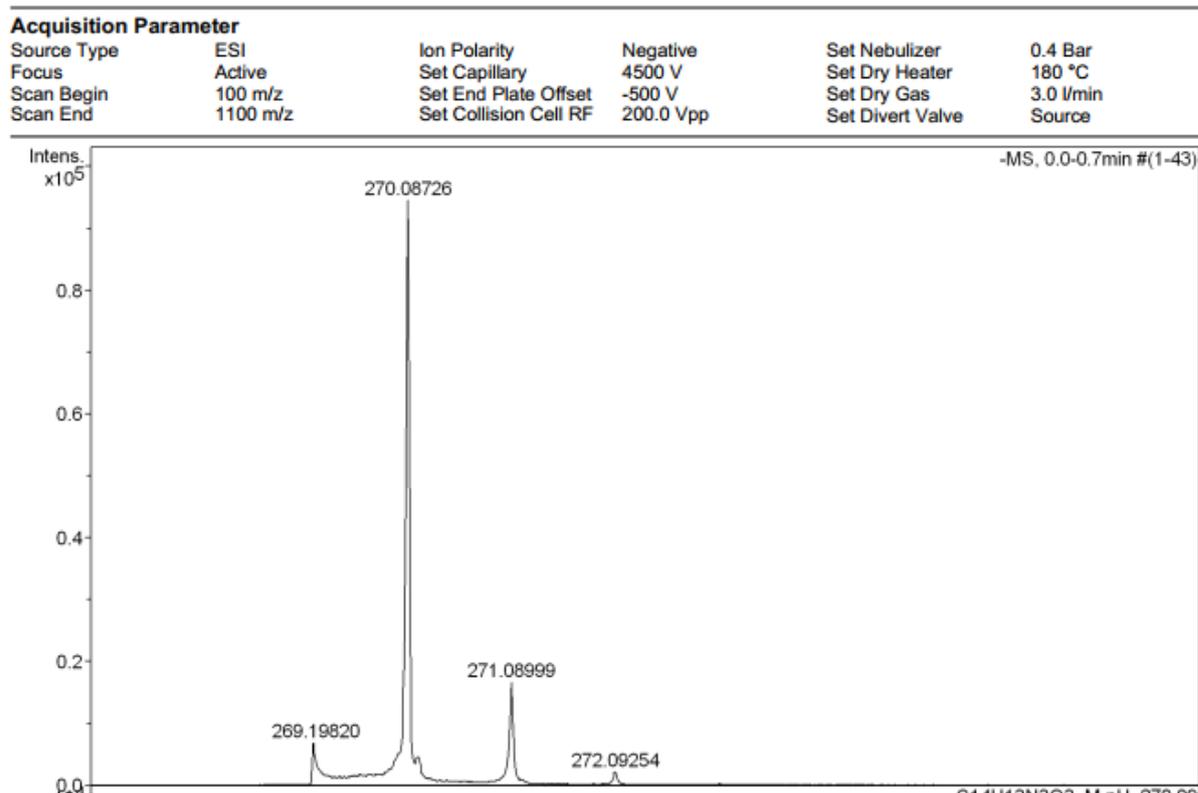
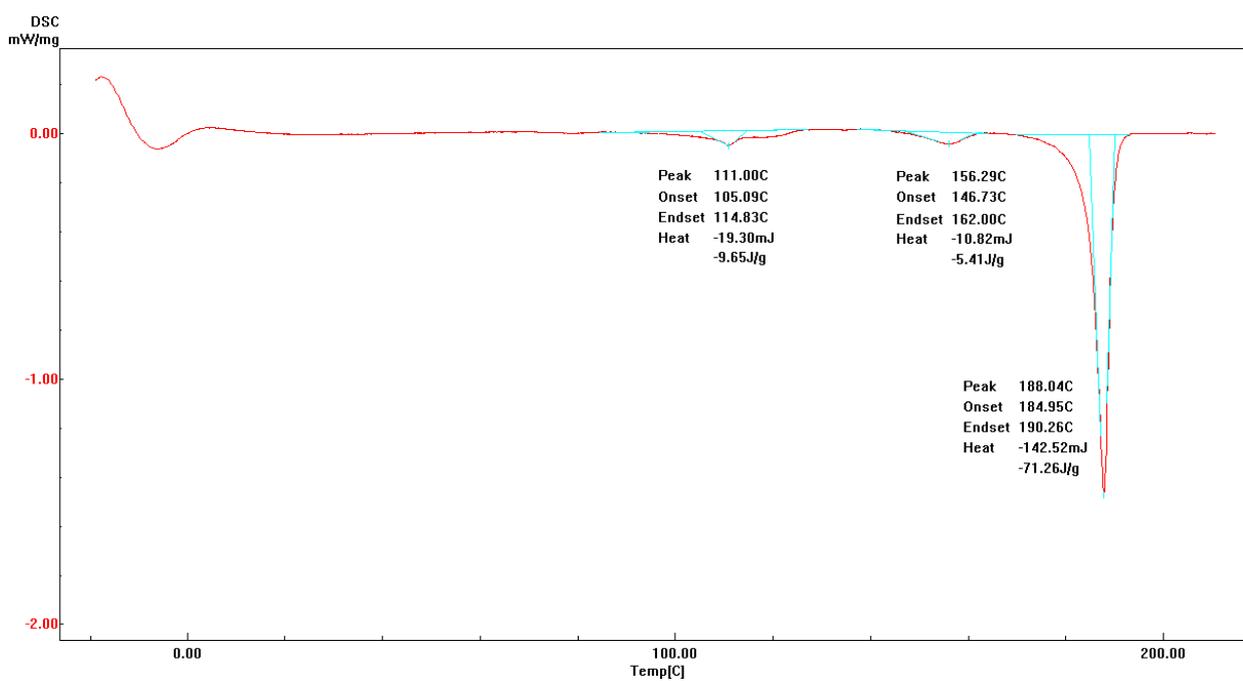
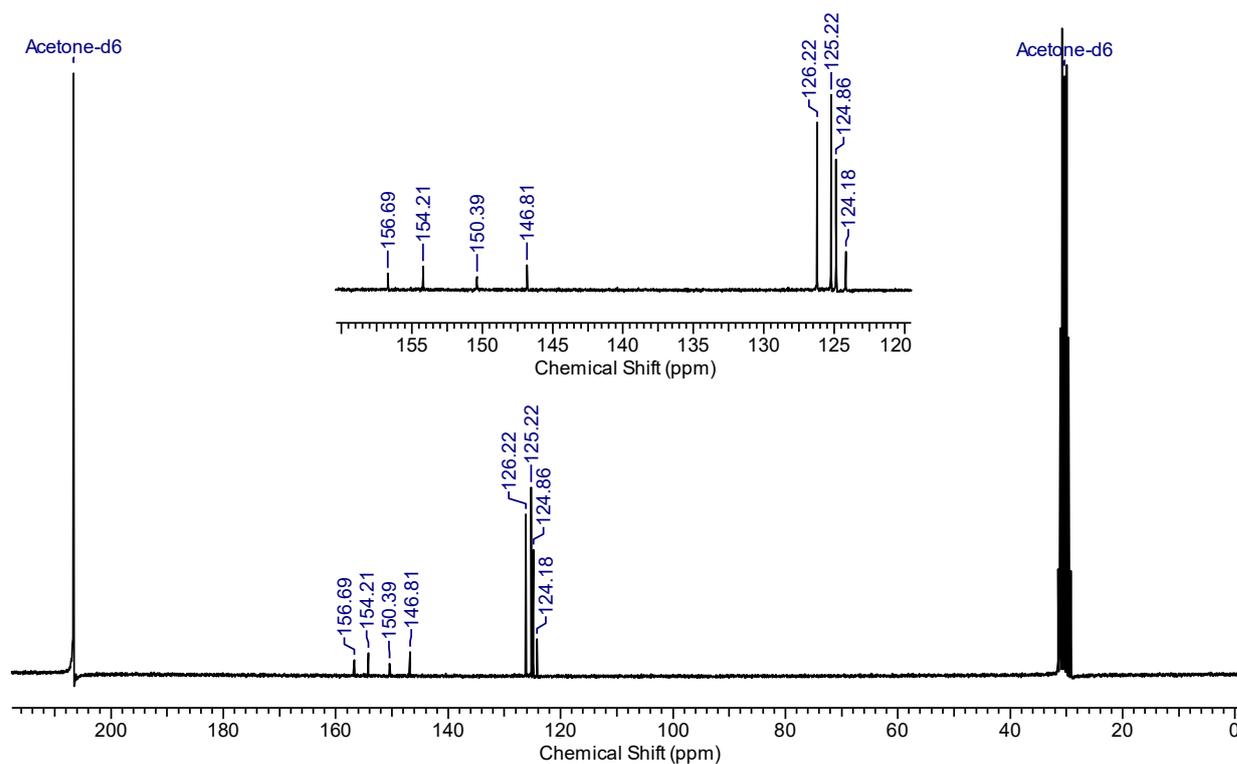


Figura A9. Espectro de massas de alta resolução do composto **8a**.Figura A10. Análise de DSC do **8a**.



**Figura A13.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **9a**, mensurado em acetona- $\text{d}_6$  (50 MHz).



**Figura A14.** Espectro de massas de alta resolução do composto **9a**.

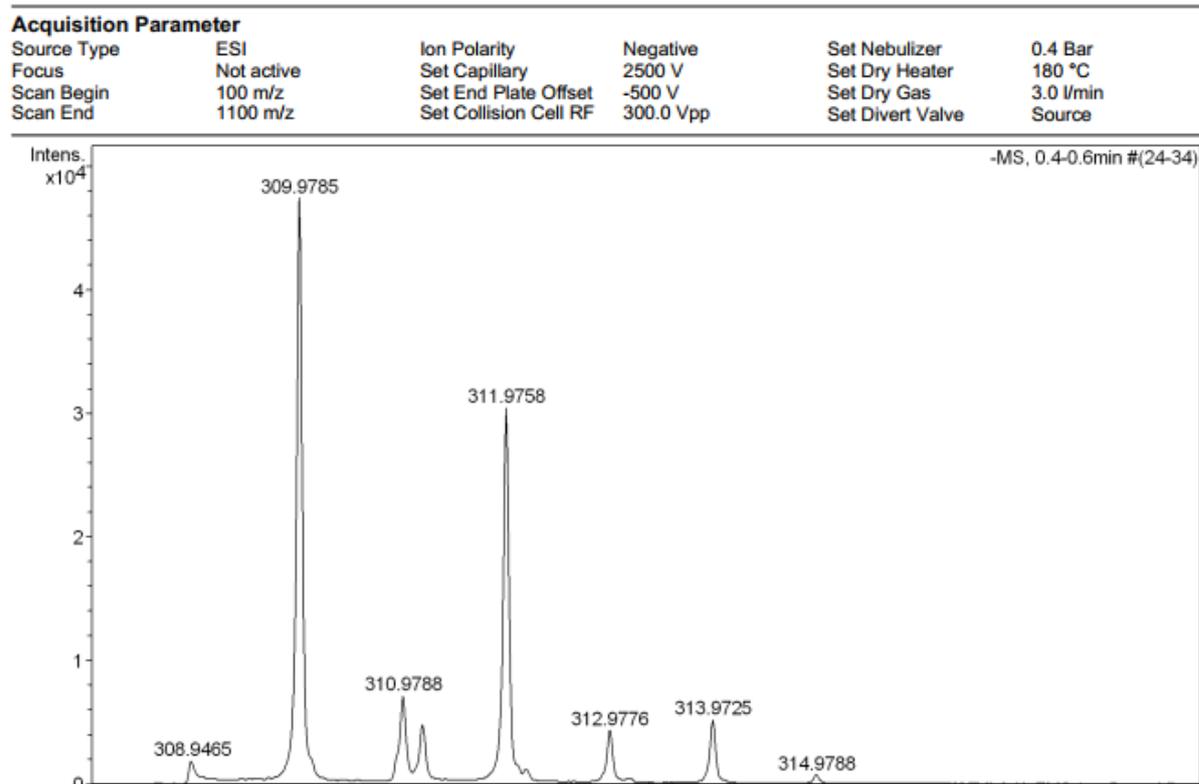


Figura A15. Análise de DSC do 9a.

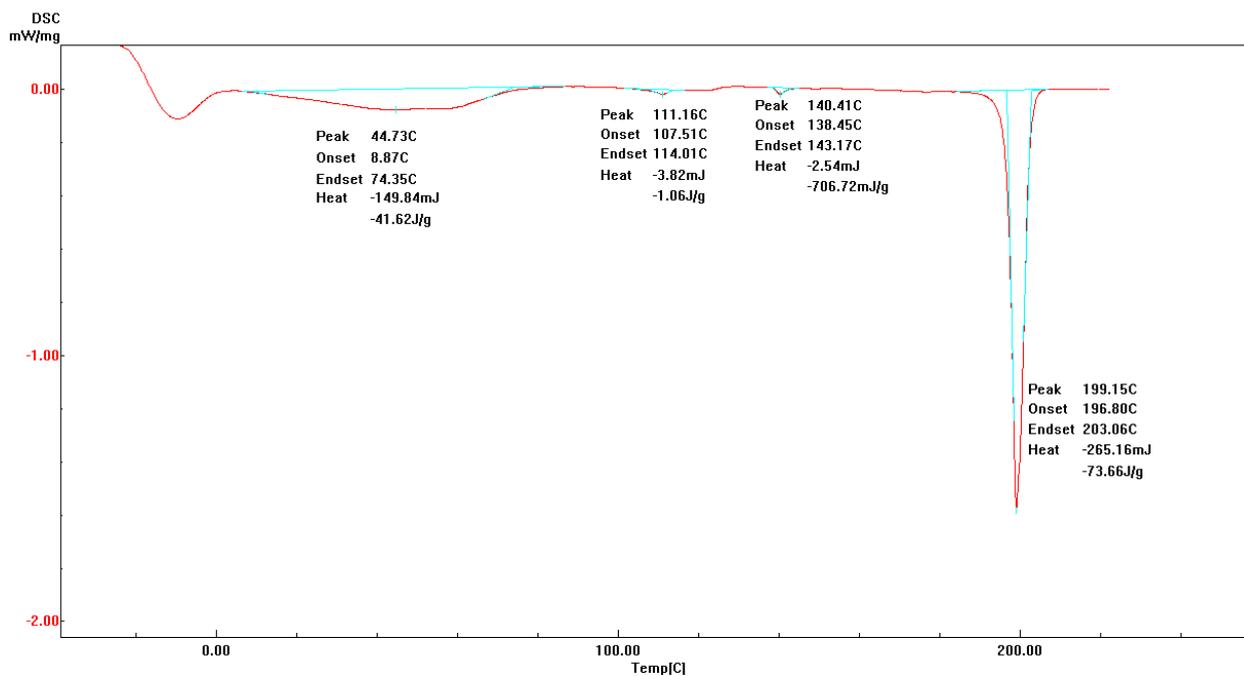


Figura A16. Espectro de IV do composto 10a obtido através de pastilha de KBr.

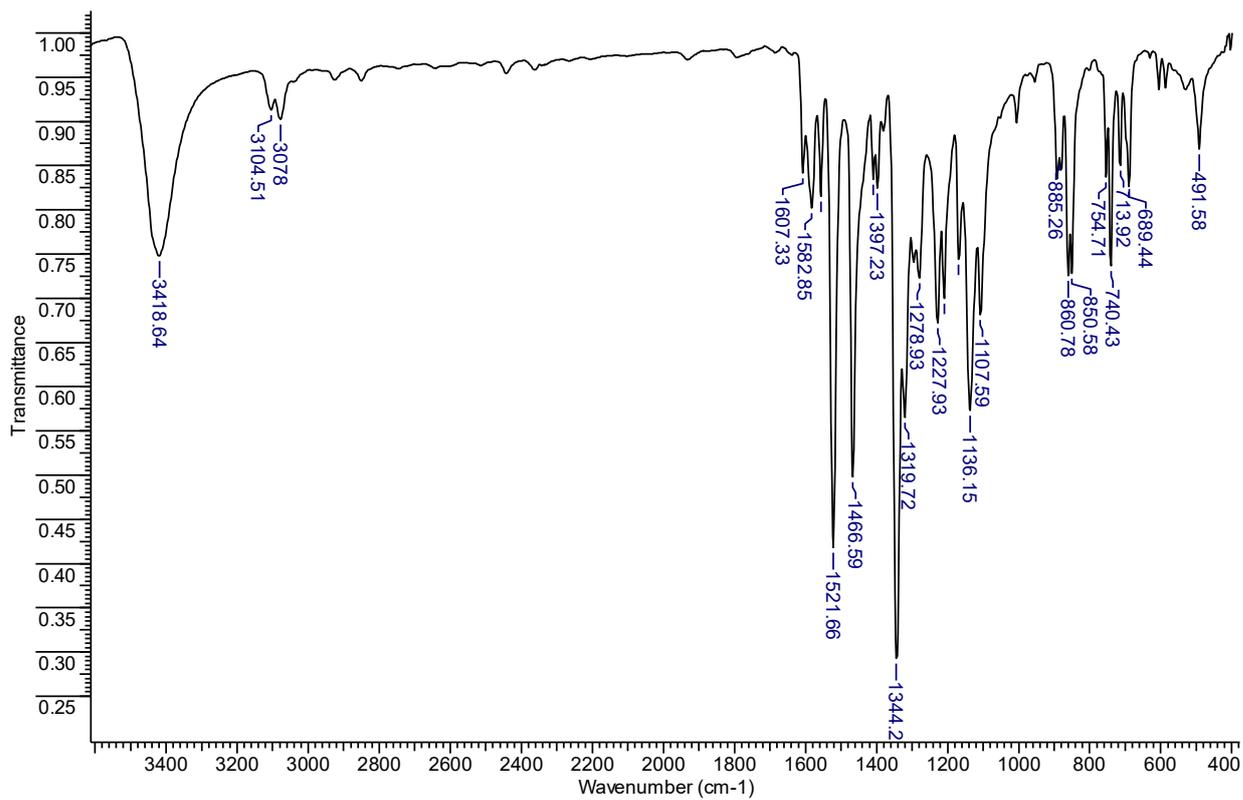


Figura A17. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **10a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (200 MHz).

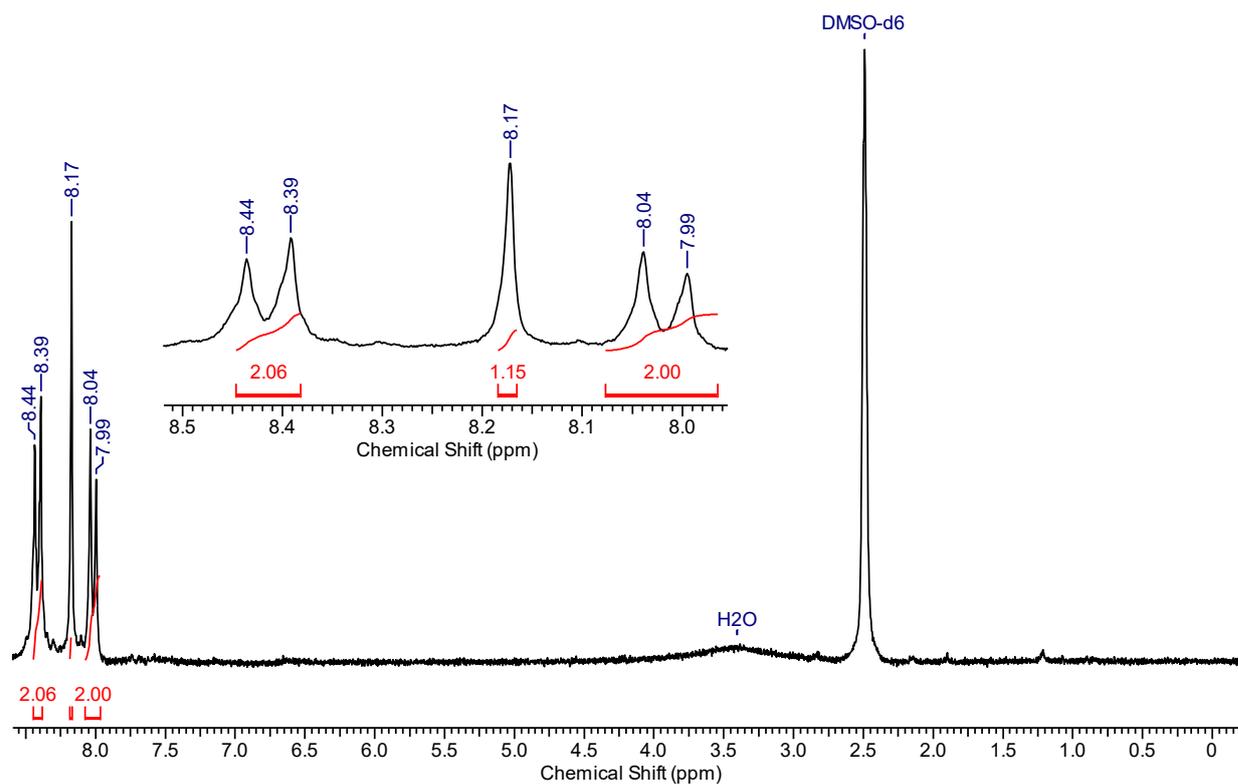


Figura A18. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **10a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

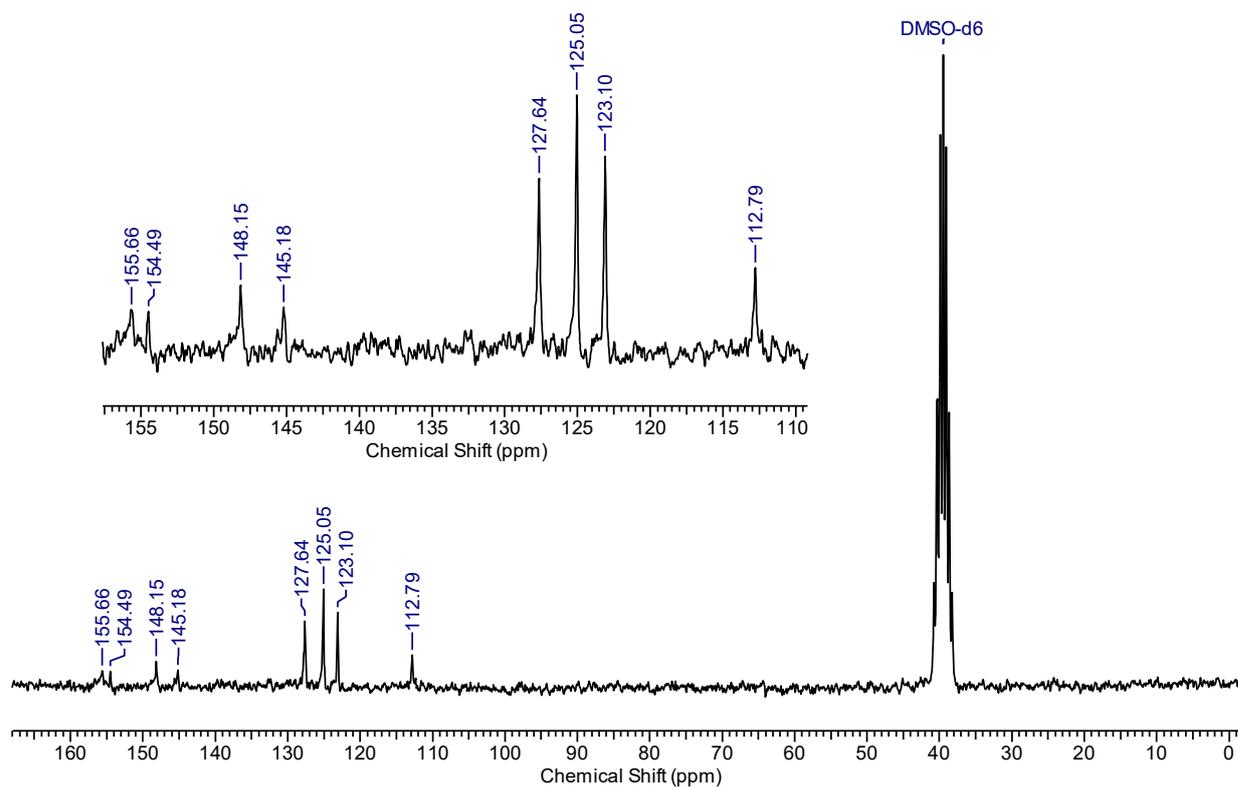


Figura A19. Espectro de massas de alta resolução do composto 10a.

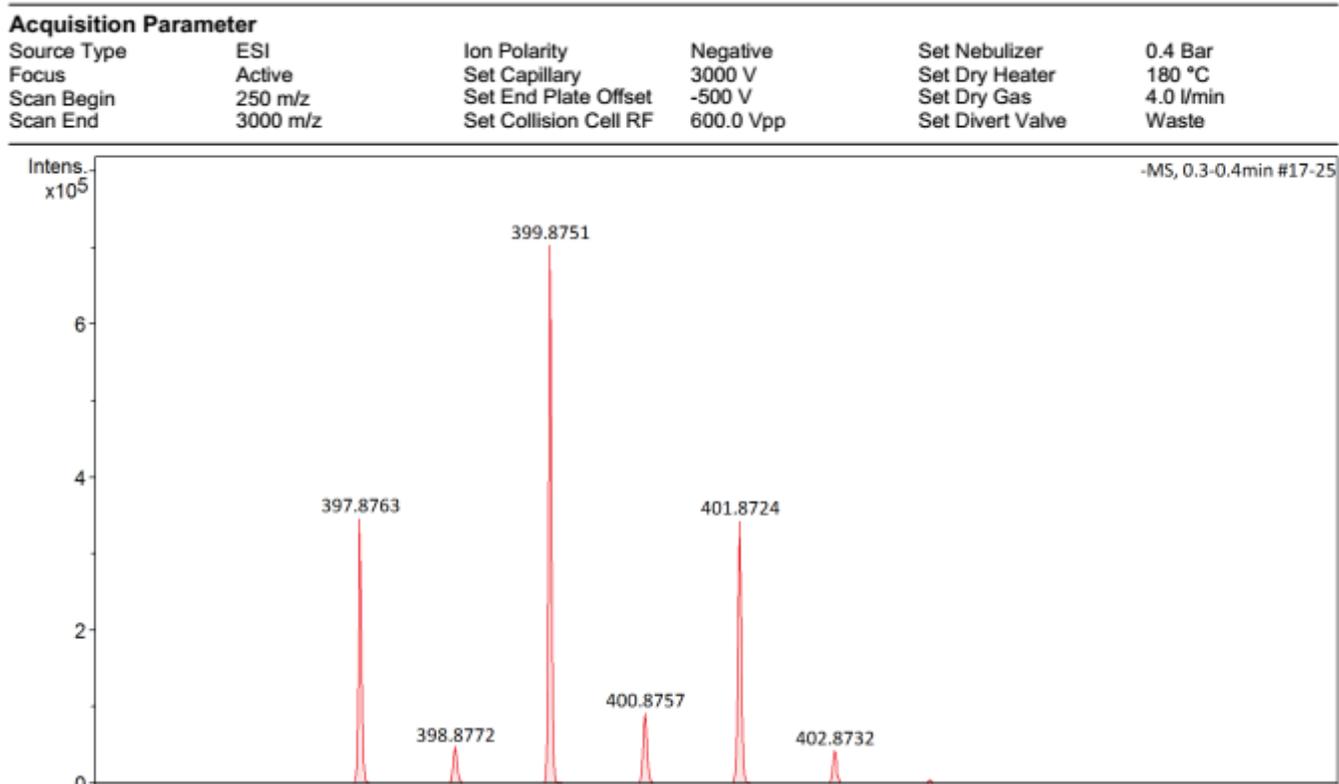


Figura A20. Análise de DSC do 10a.

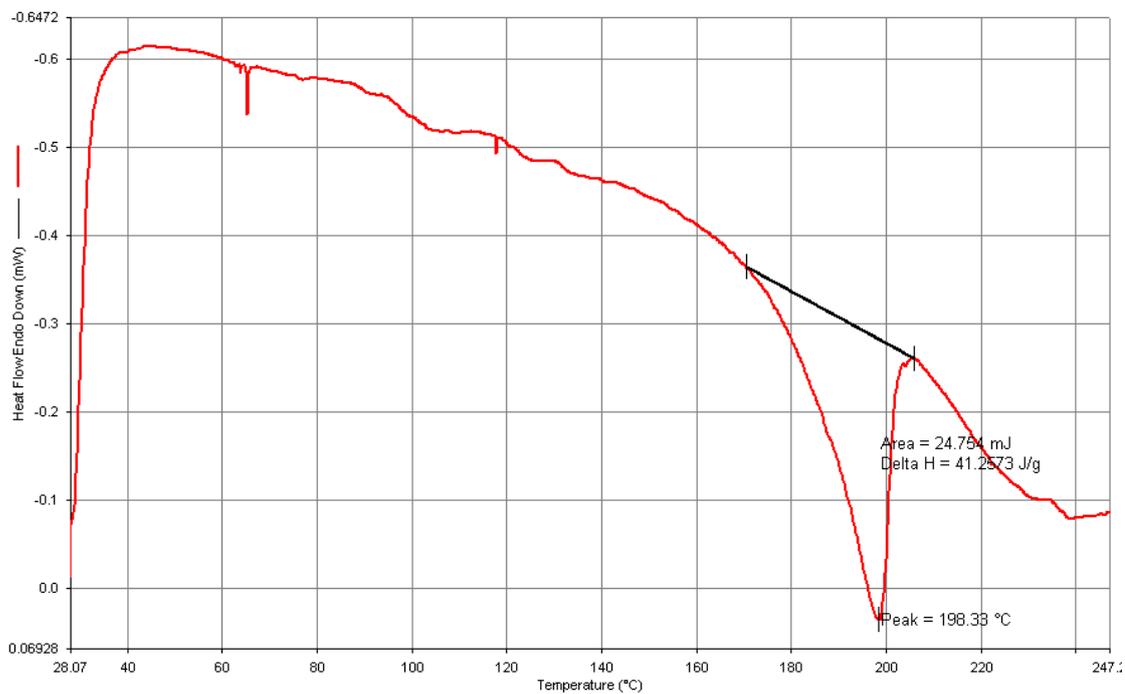


Figura A21. Espectro de IV do composto **11a** obtido através de pastilha de KBr.

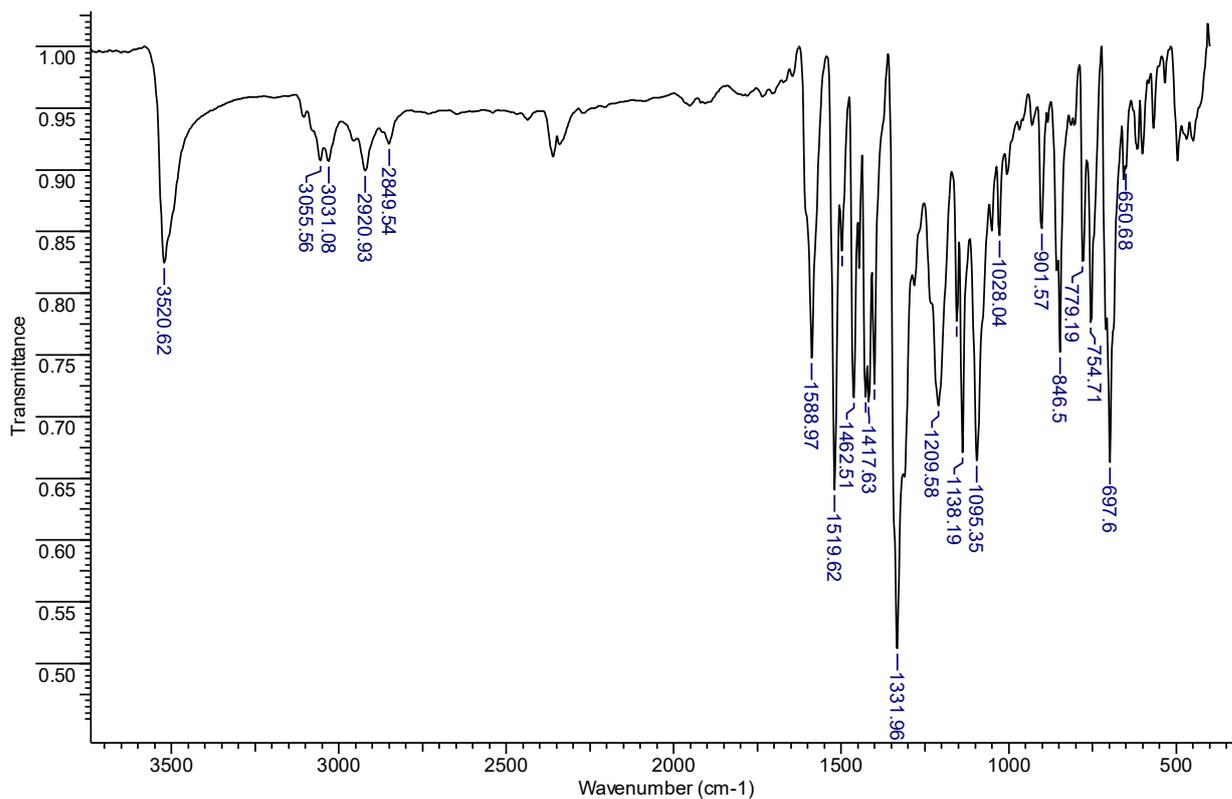
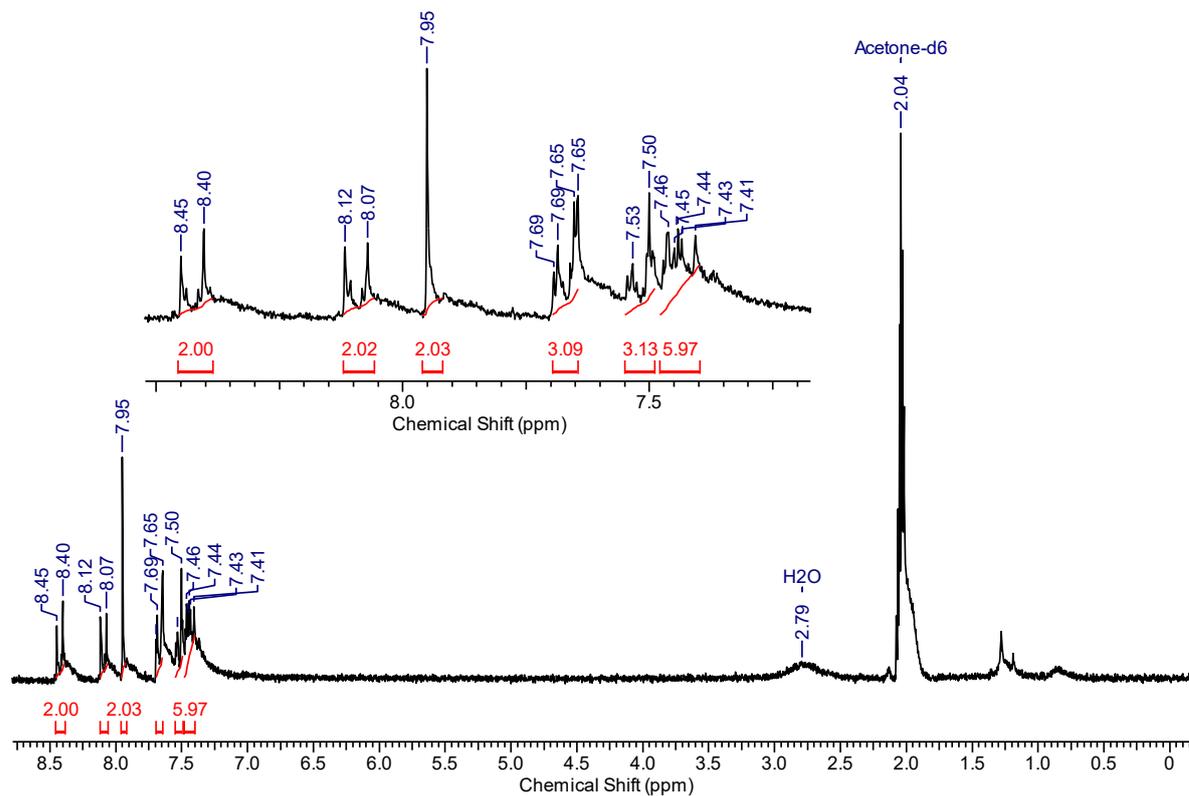
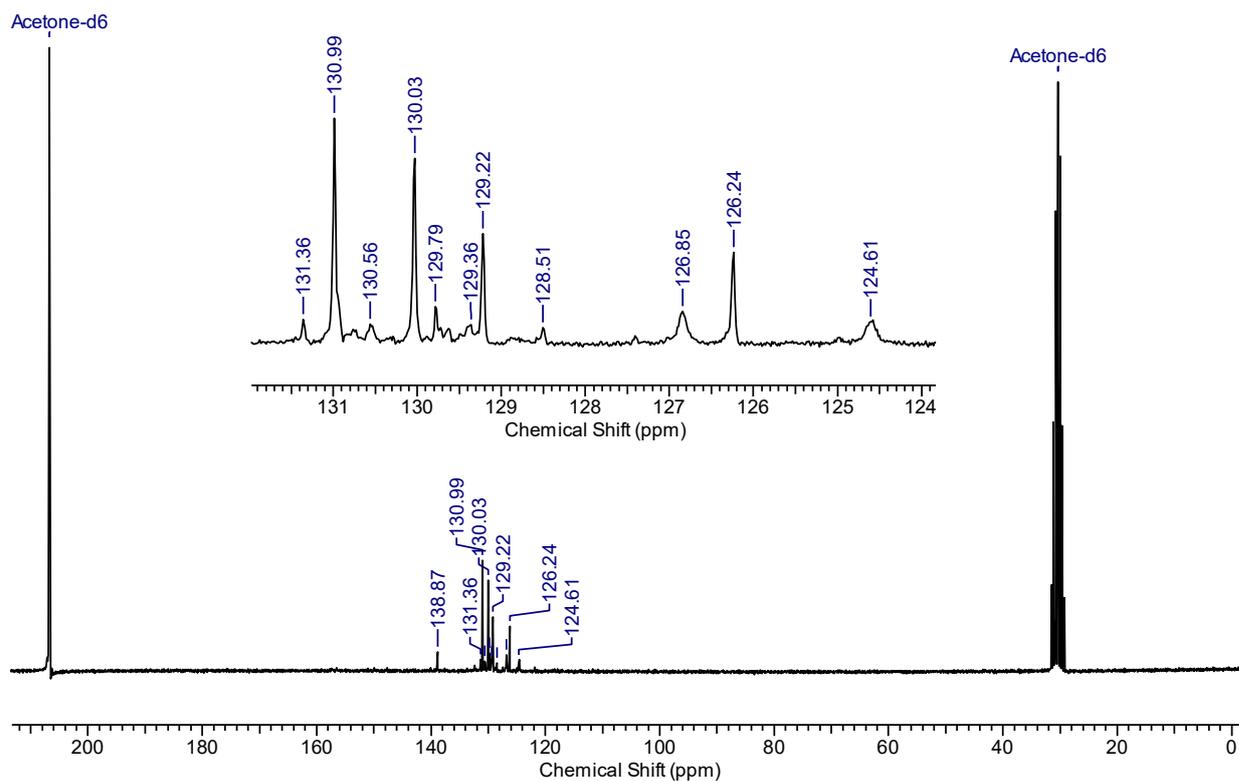


Figura A22. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **11a**, mensurado em acetona-d<sub>6</sub> (200 MHz).



**Figura A23.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **11a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).



**Figura A24.** Espectro de massas de alta resolução do composto **11a**.

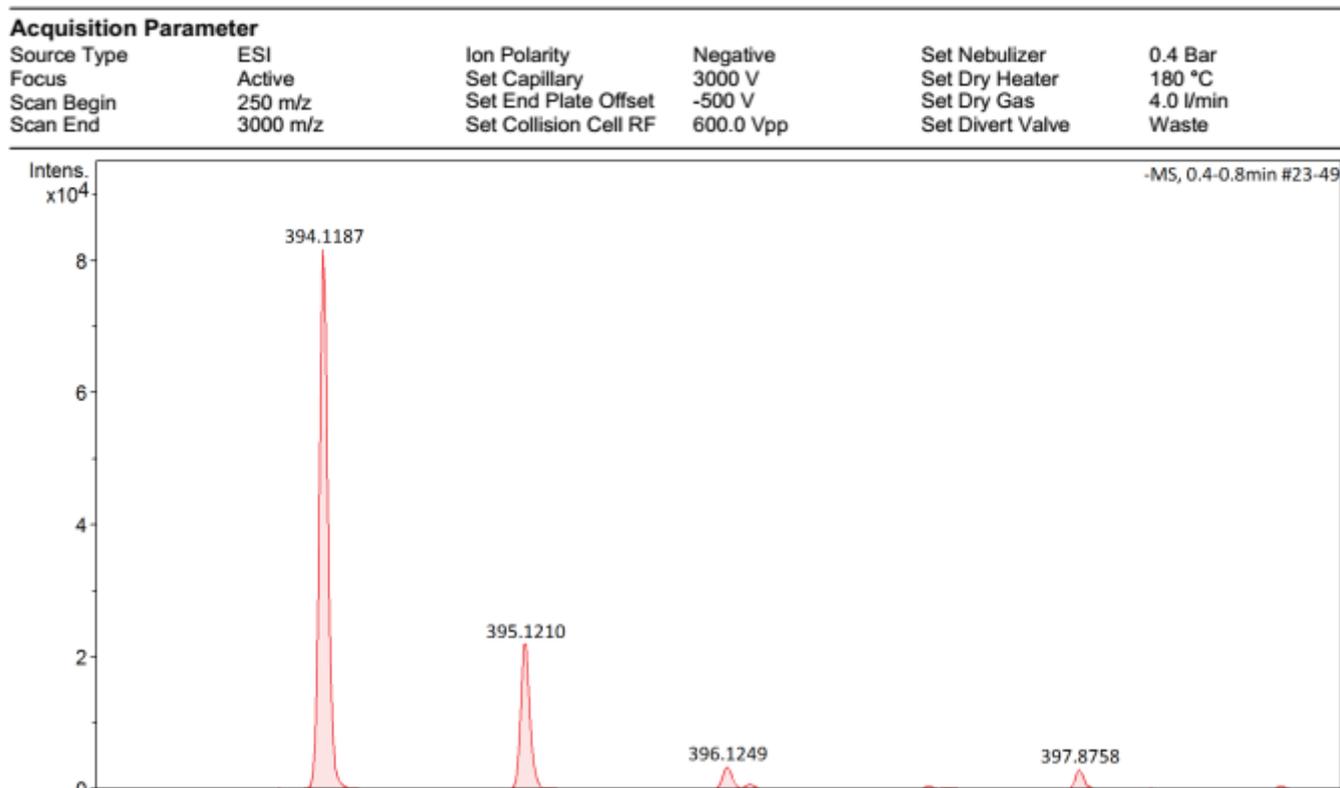


Figura A25. Análise de DSC do 11a.

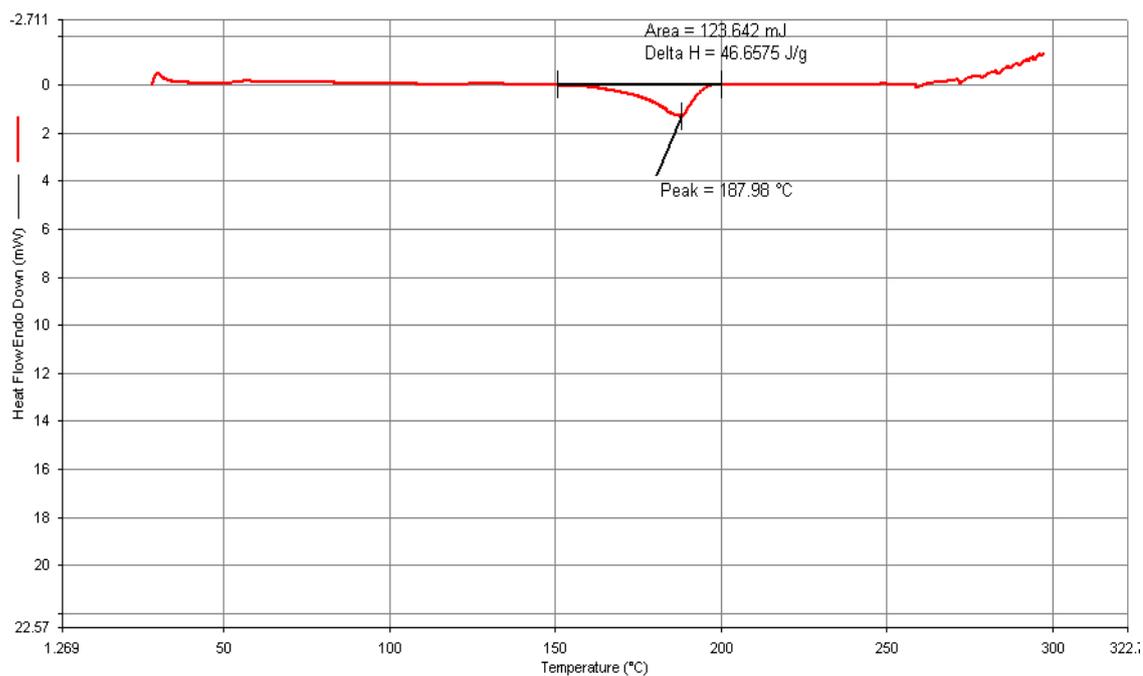


Figura A26. Espectro de IV do composto 12a obtido através de pastilha de KBr.

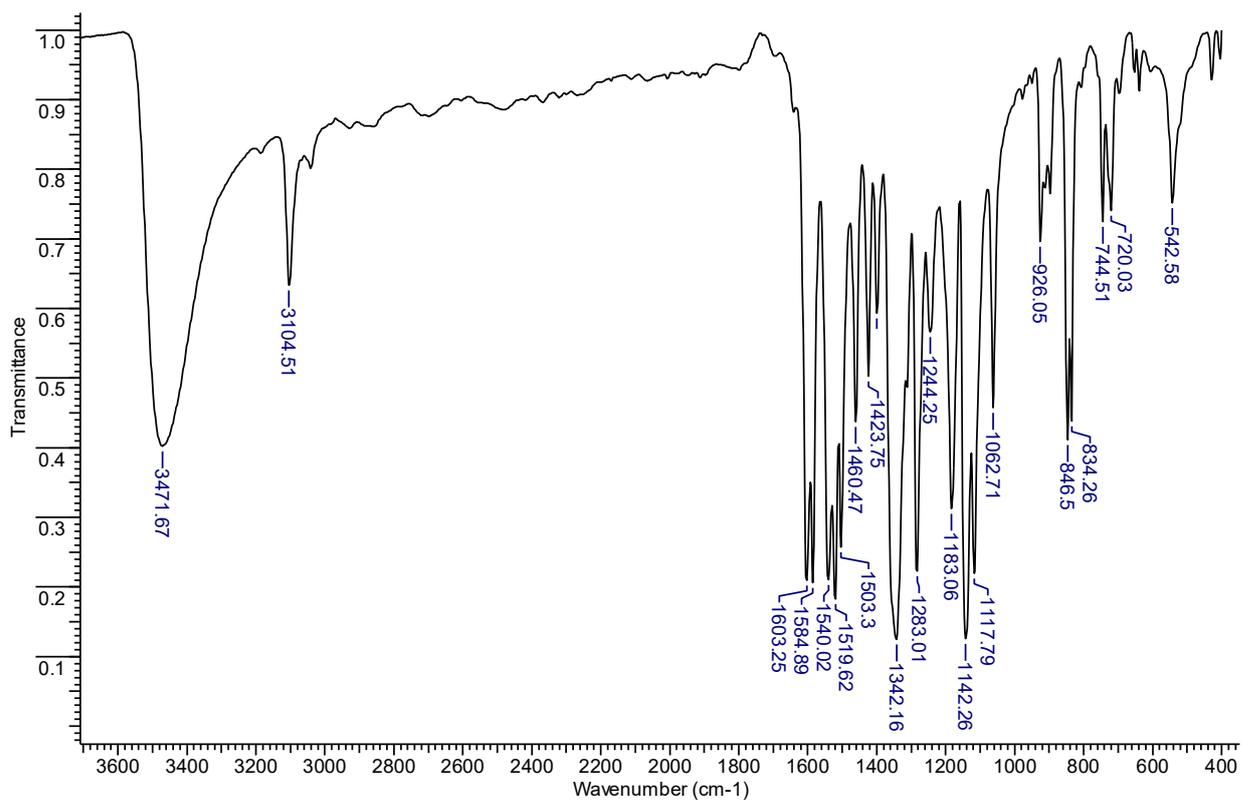


Figura A27. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **12a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (200 MHz).

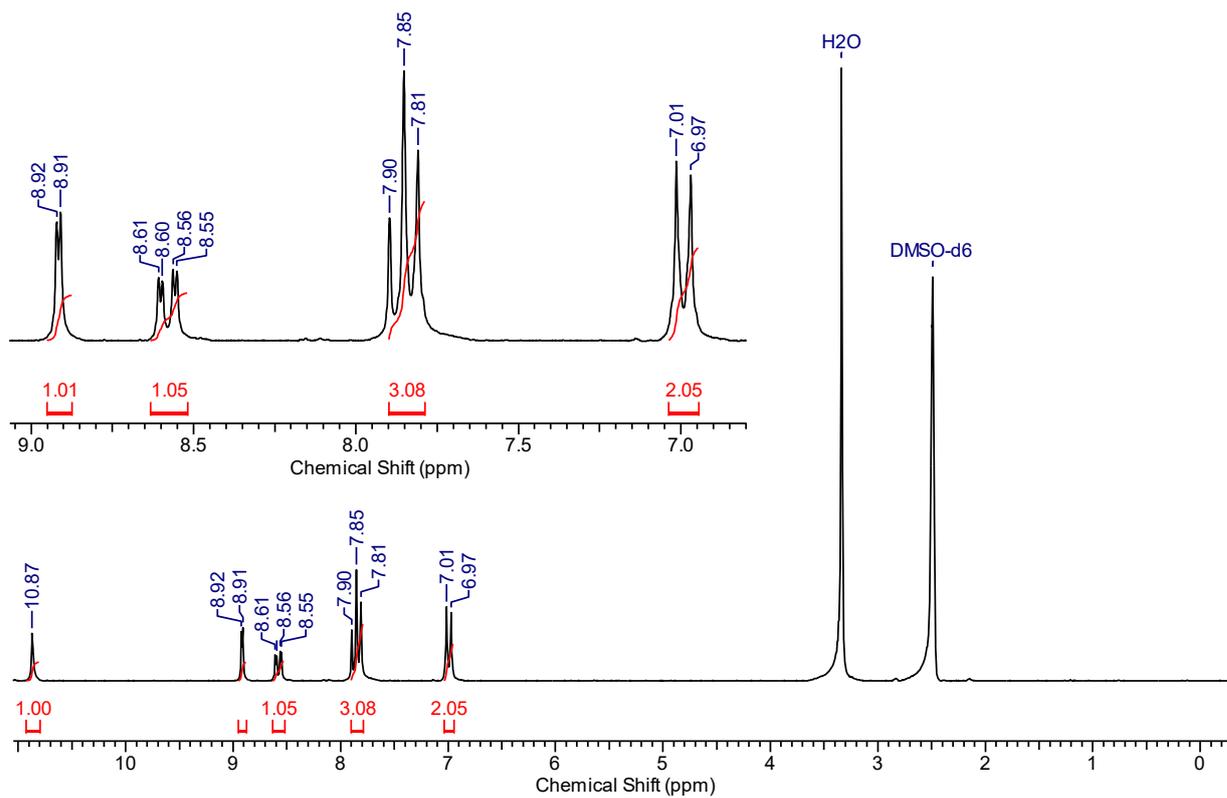


Figura A28. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **12a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

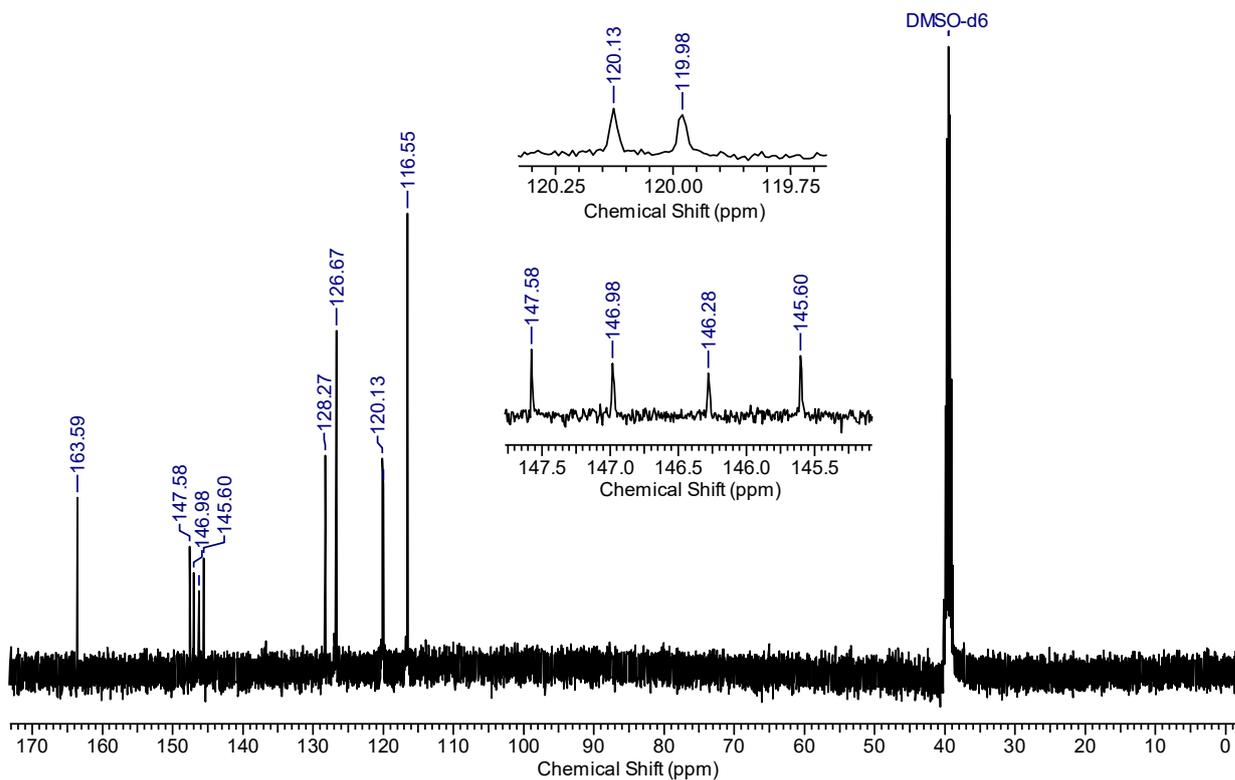


Figura A29. Espectro de massas de alta resolução do composto 12a.

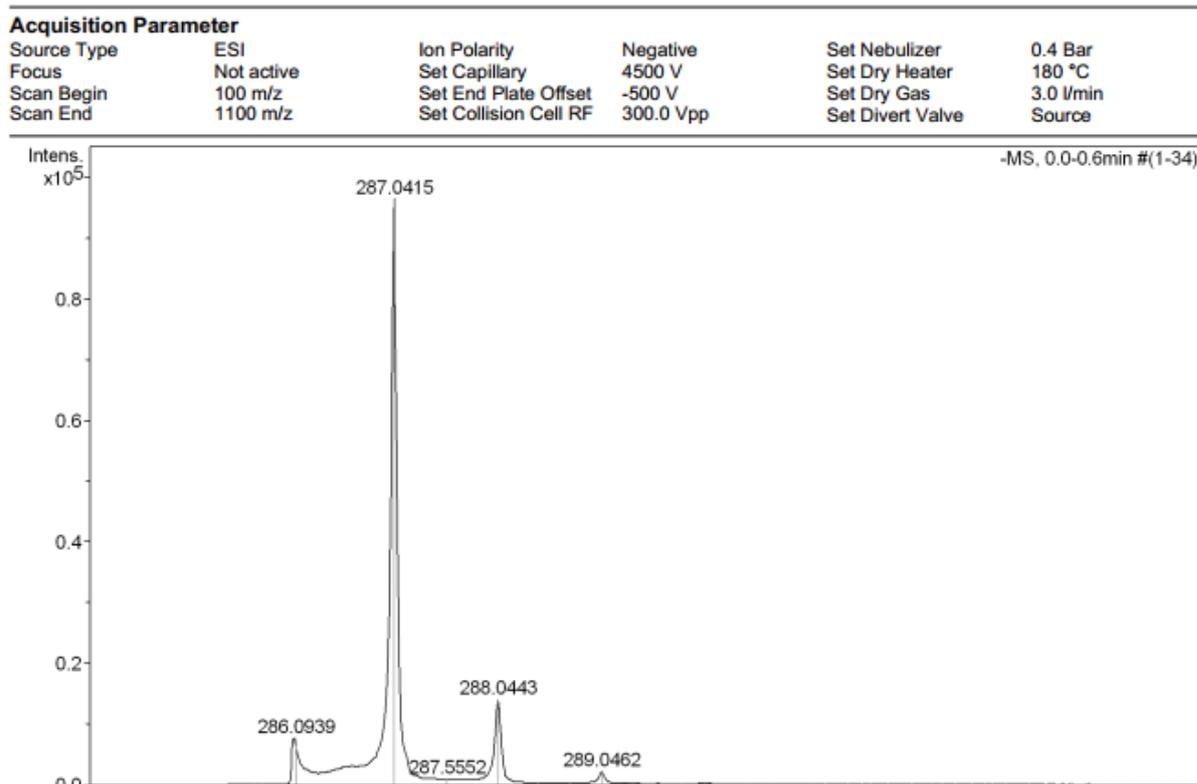


Figura A30. Análise de DSC do 12a.

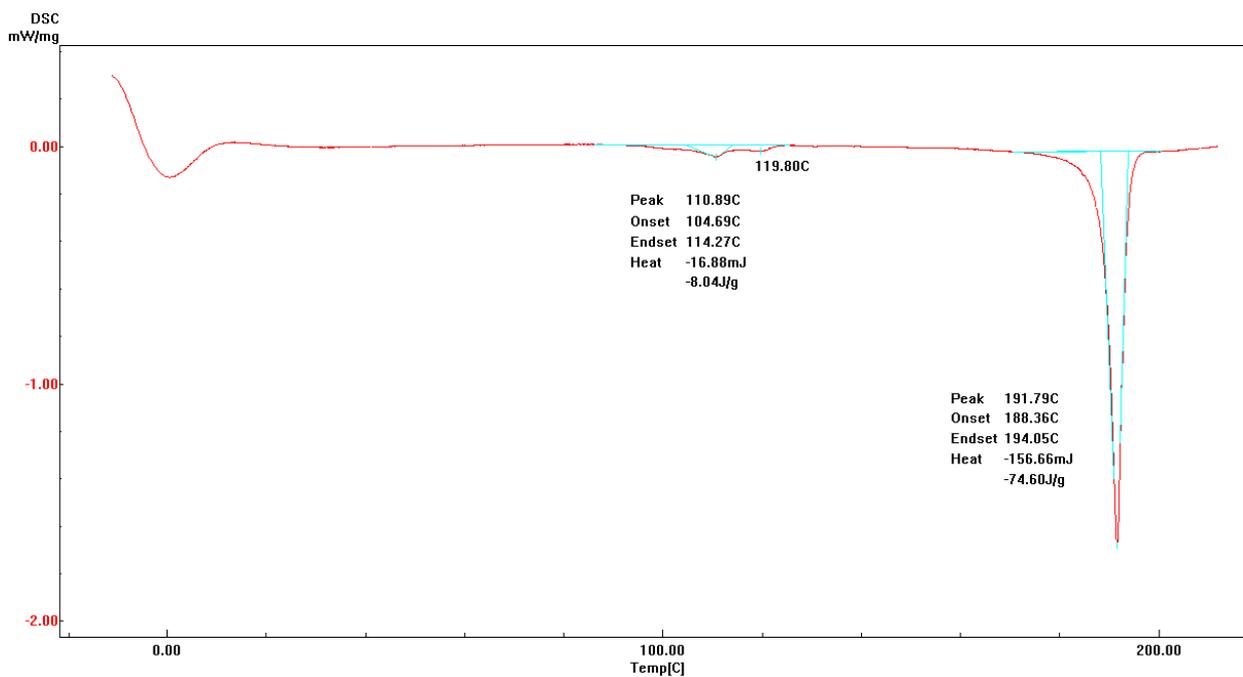




Figura A33. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **13a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

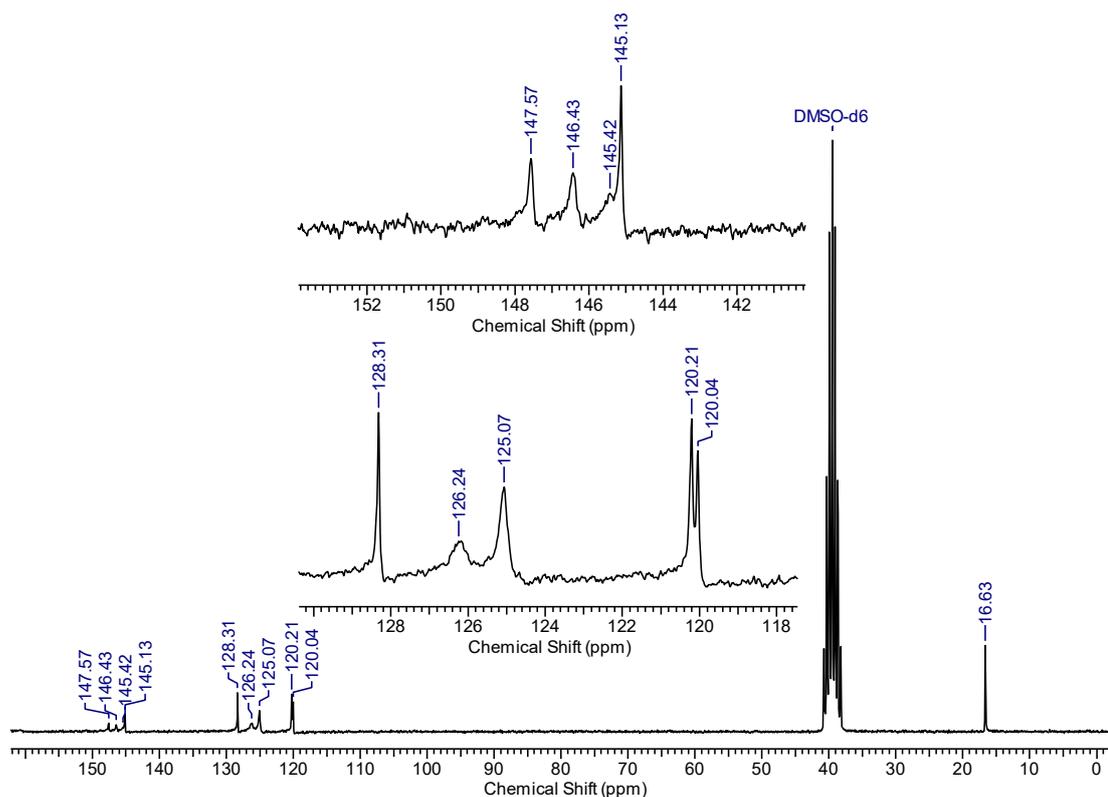
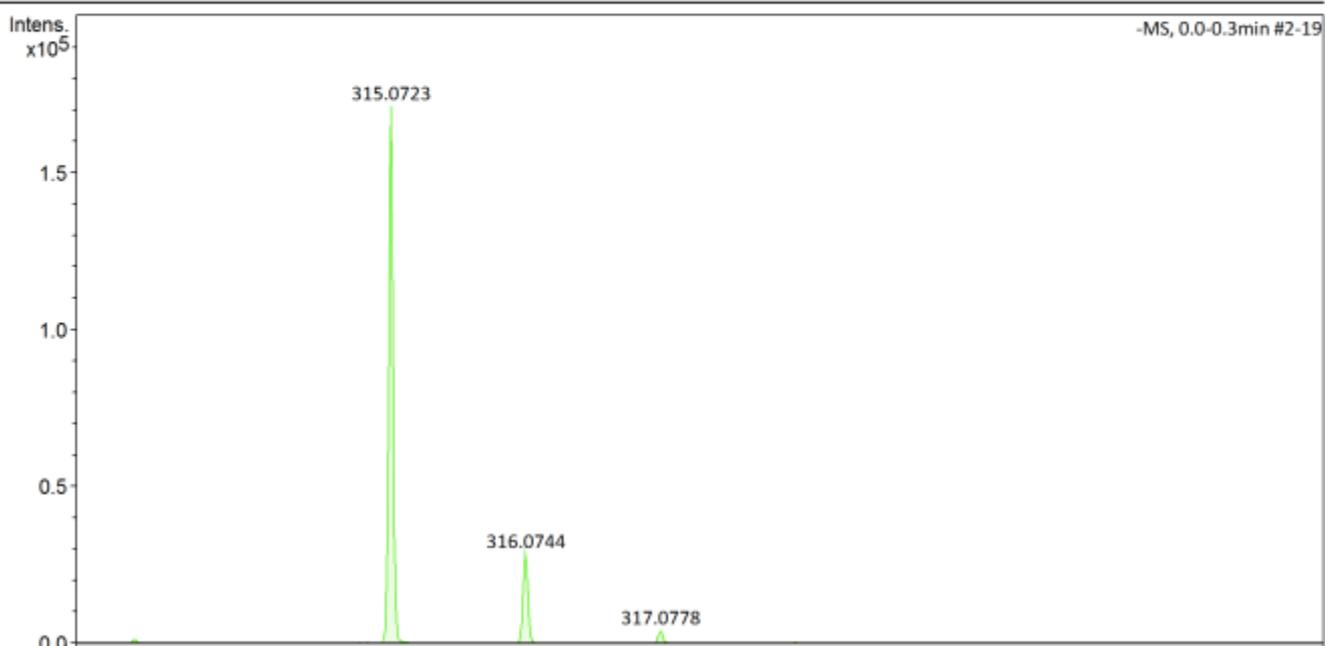


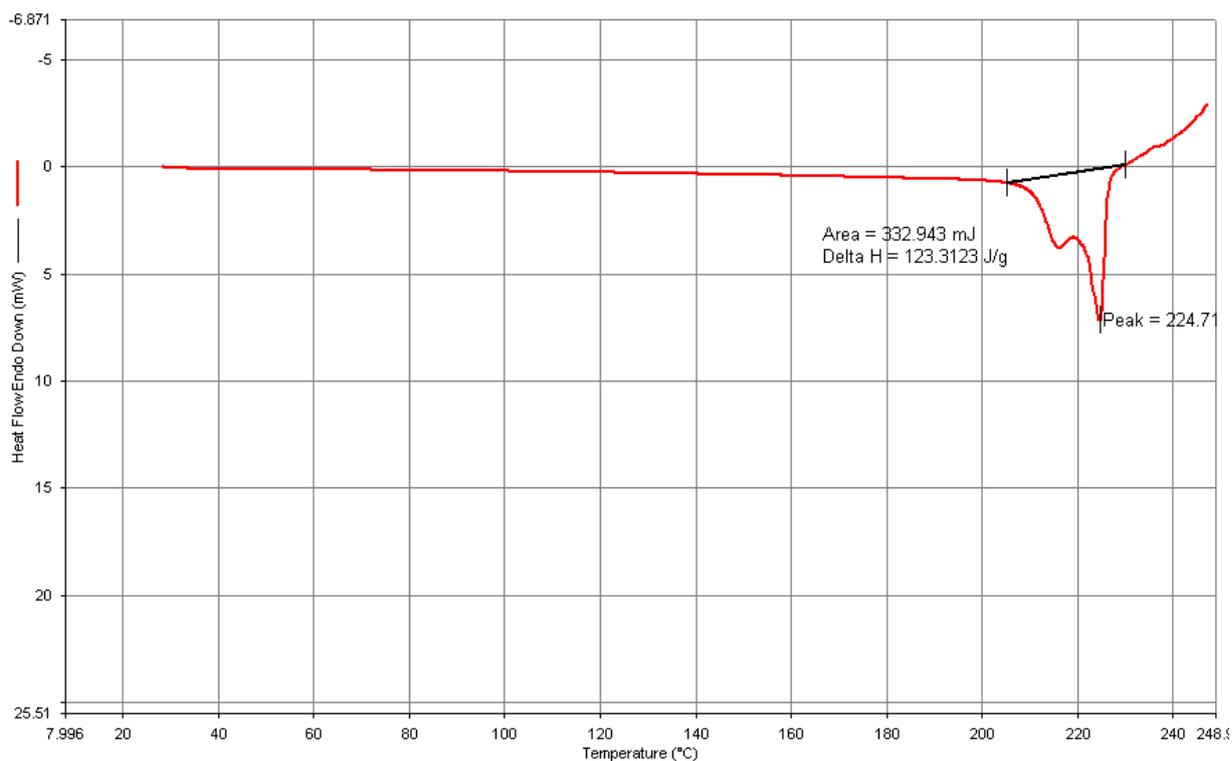
Figura A34. Espectro de massas de alta resolução do composto **13a**.

#### Acquisition Parameter

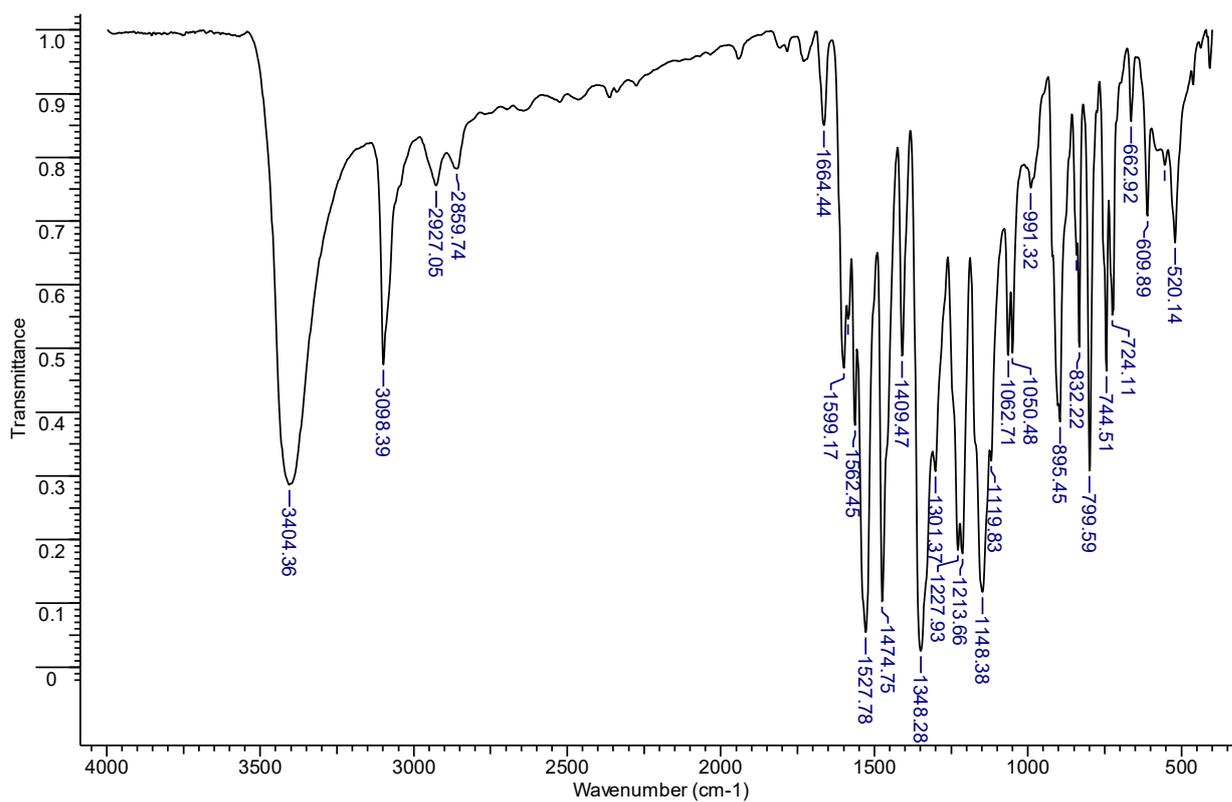
Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	3000 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	250 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	400.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste



**Figura A35.** Análise de DSC do **13a**.

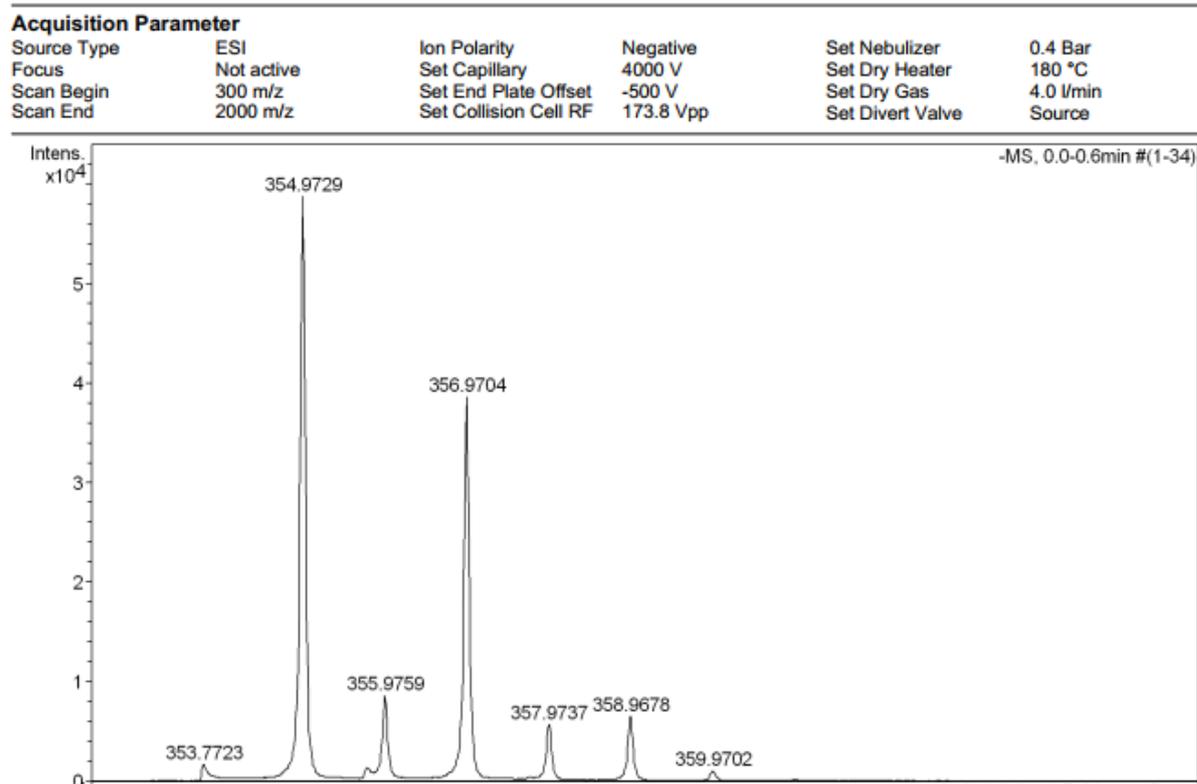


**Figura A36.** Espectro de IV do composto **14a** obtido através de pastilha de KBr.





**Figura A39.** Espectro de massas de alta resolução do composto **14a**.



**Figura A40.** Análise de DSC do **14a**.

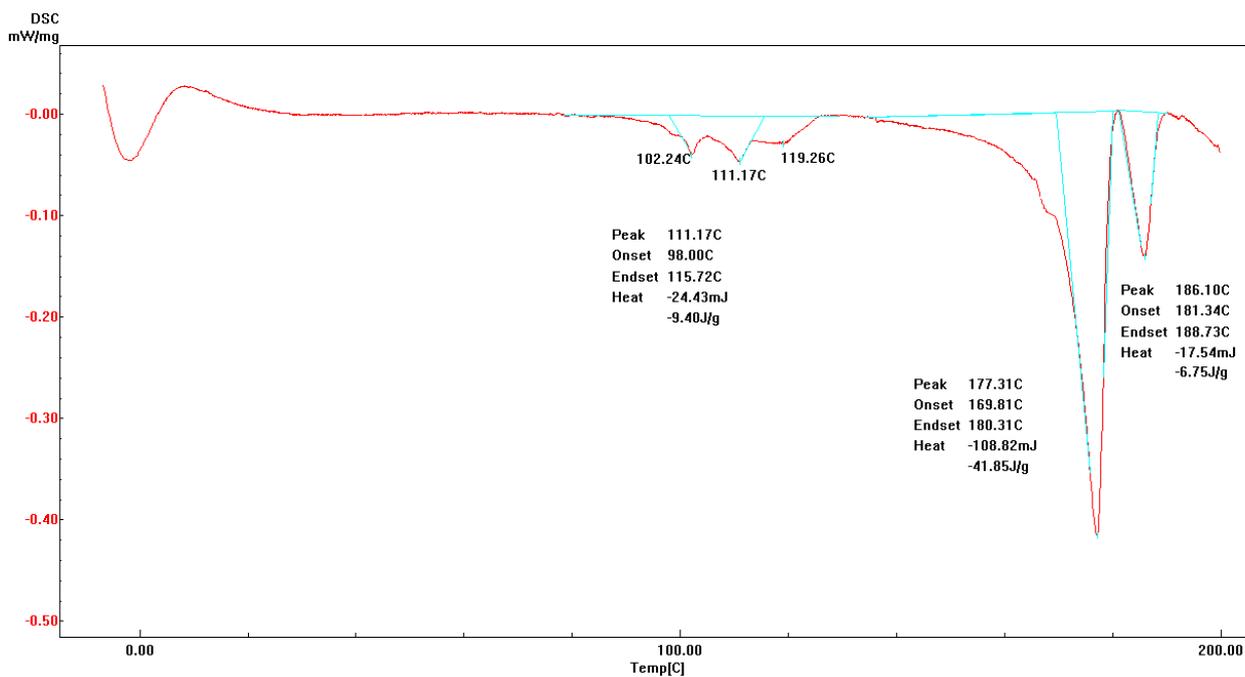


Figura A41. Espectro de IV do composto **15a** obtido através de pastilha de KBr.

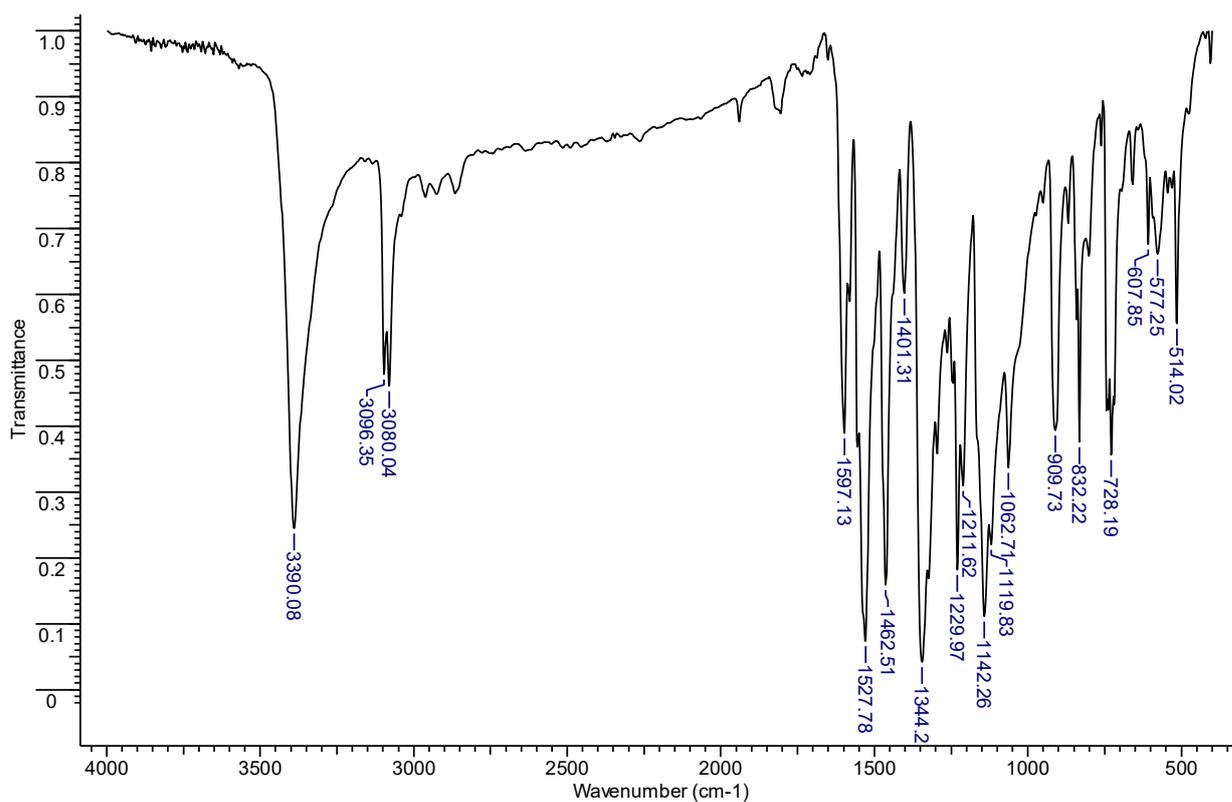


Figura A42. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **15a**, mensurado em DMSO-d<sub>6</sub> (400 MHz).

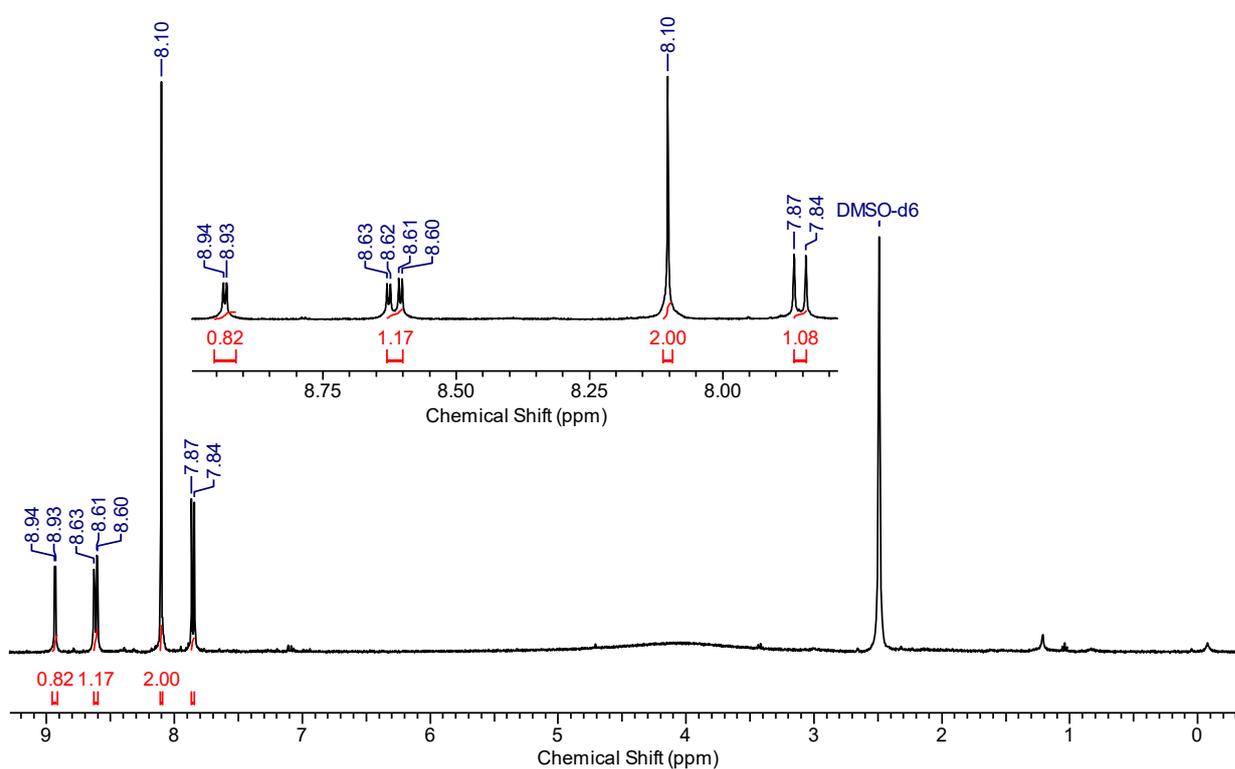


Figura A43. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **15a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

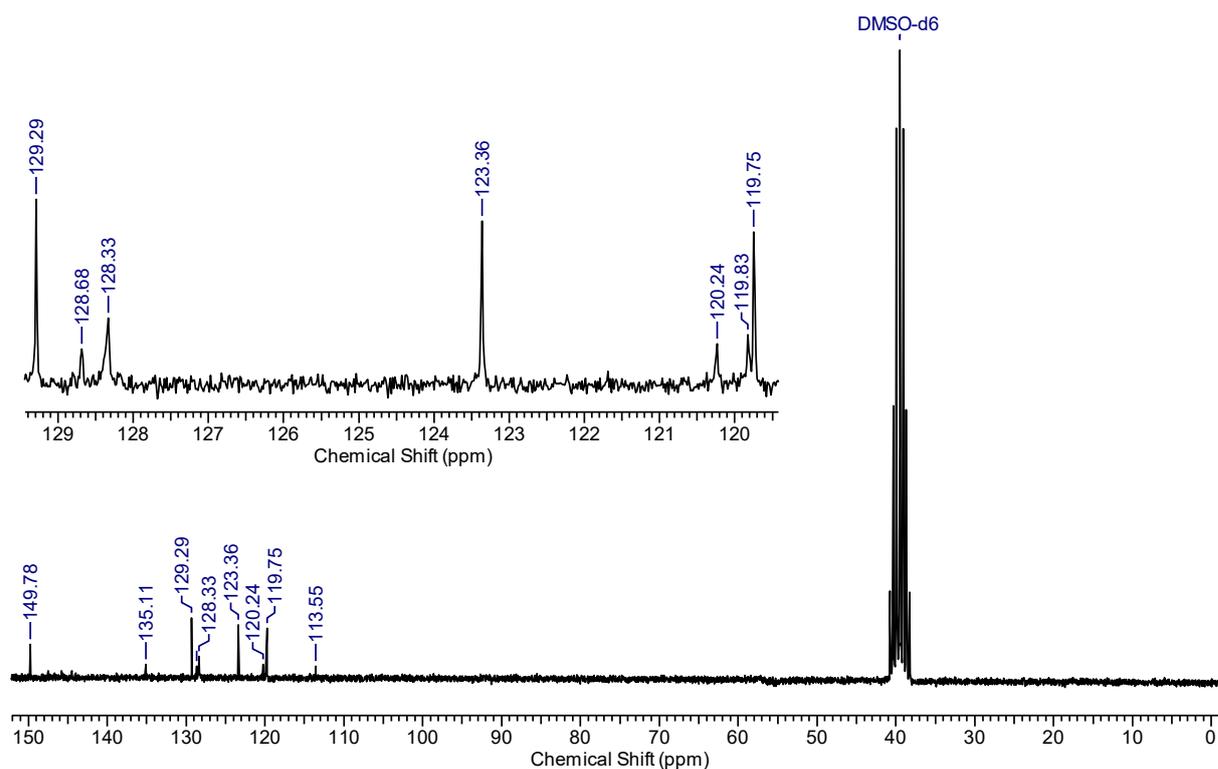


Figura A44. Espectro de massas de alta resolução do composto **15a**.

#### Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	3000 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	250 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	600.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste

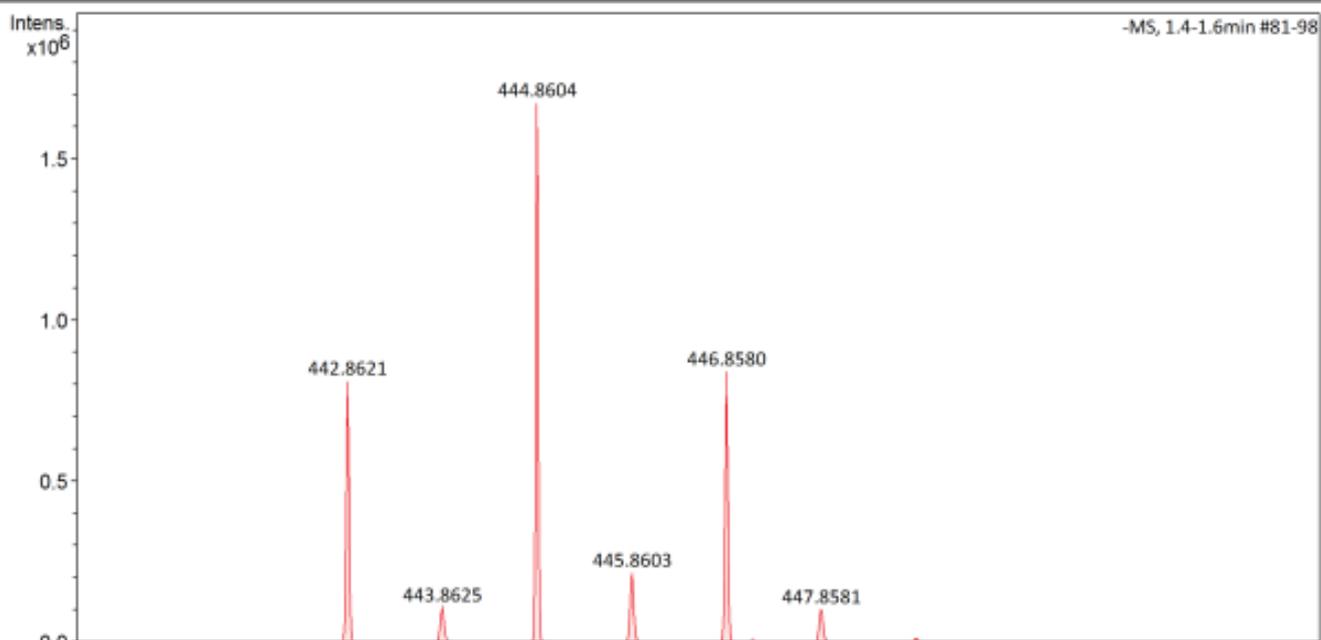


Figura A45. Análise de DSC do 15a.

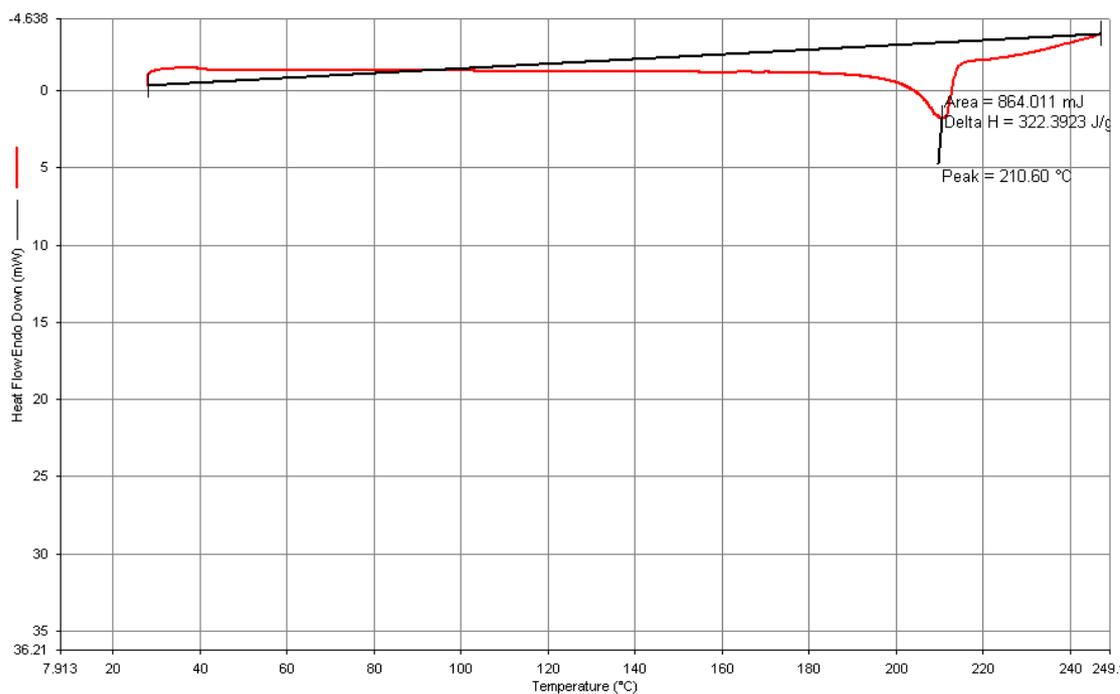


Figura A46. Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto 7b em metanol e acetato de etila.

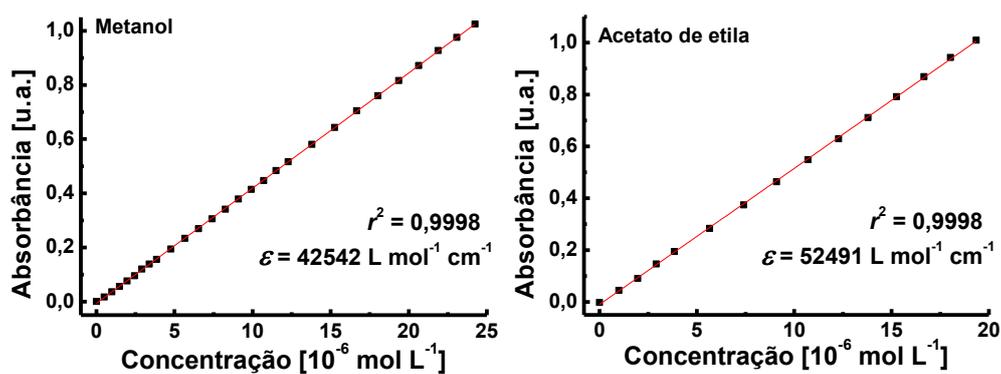
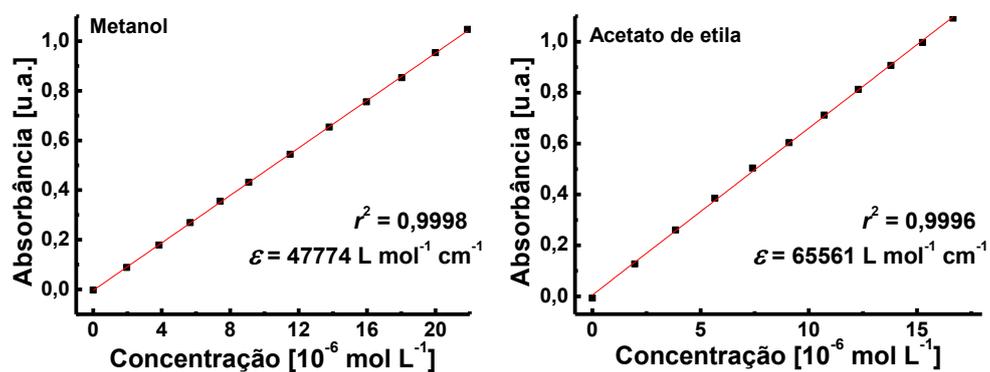
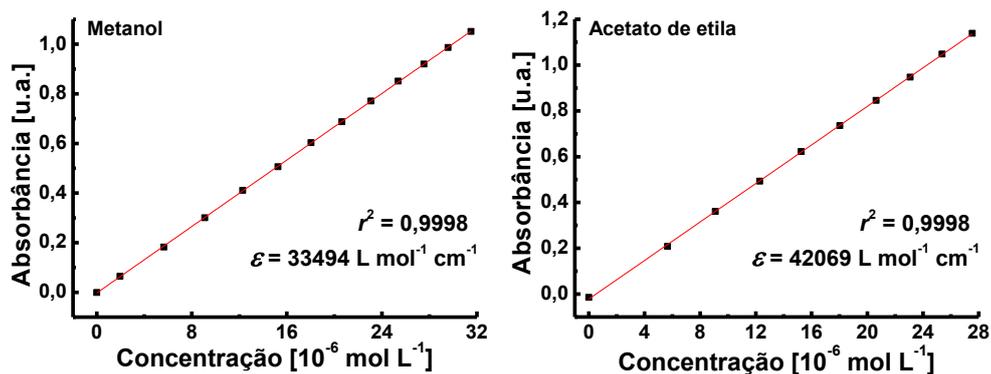


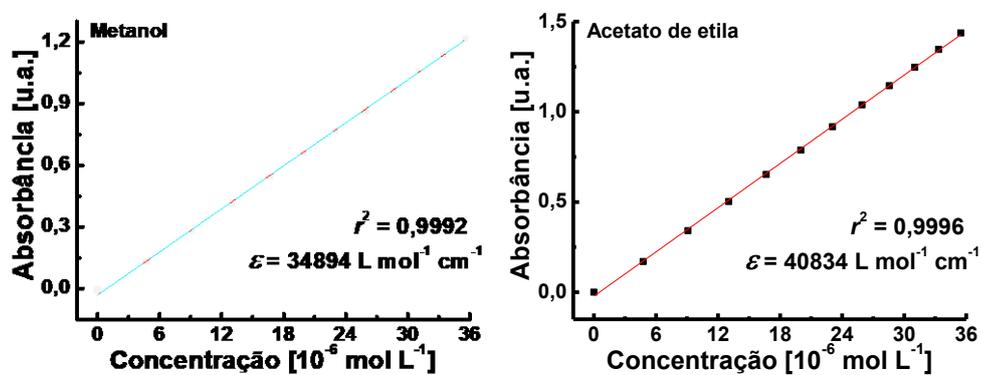
Figura A47. Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto 8b em metanol e acetato de etila.



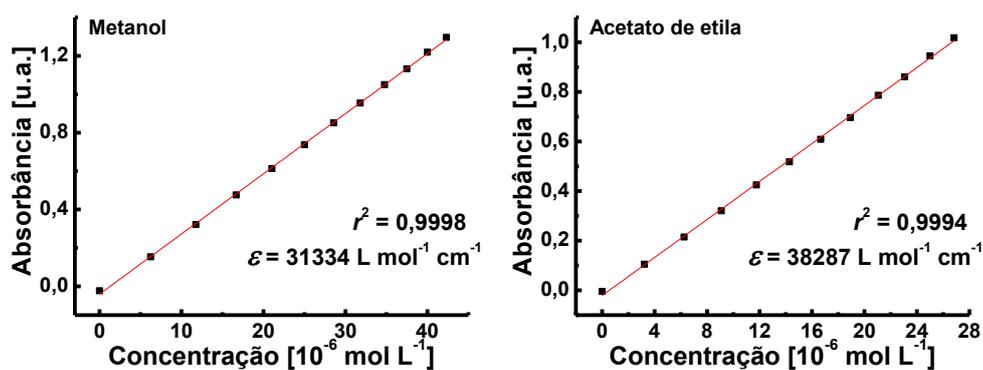
**Figura A48.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **9b** em metanol e acetato de etila.



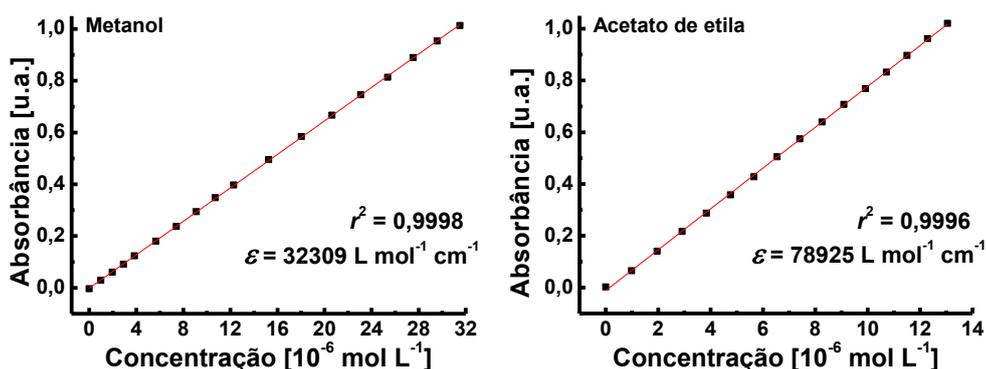
**Figura A49.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **10b** em metanol e acetato de etila.



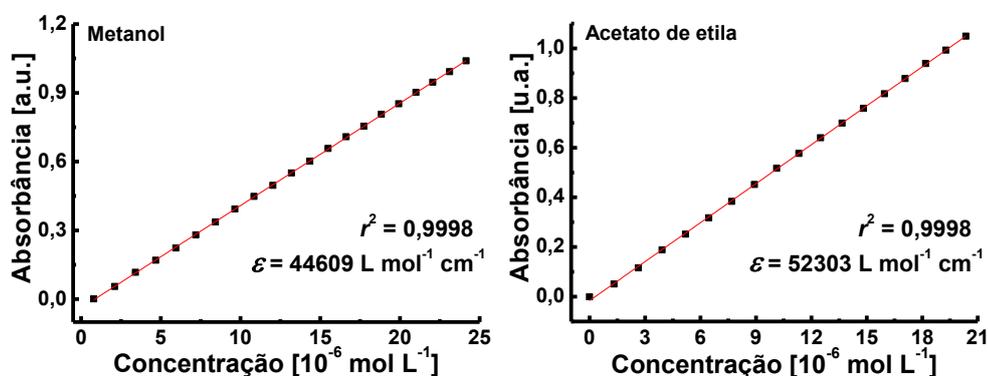
**Figura A50.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **11b** em metanol e acetato de etila.



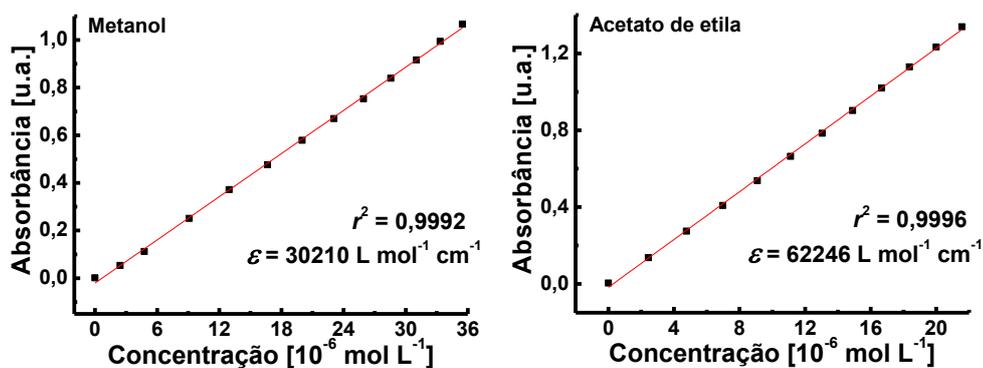
**Figura A51.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **12b** em metanol e acetato de etila.



**Figura A52.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **13b** em metanol e acetato de etila.



**Figura A53.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **14b** em metanol e acetato de etila.



**Tabela A2.** Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (Equação 6) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **7b-15b** em 29 solventes.

<b>Corante</b>	$E_T(\text{corante})_0$	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>s</b>	$N^a$	$r^2$ <sup>b</sup>	<b>S.D.</b> <sup>c</sup>
<b>7b</b>	56,4	9,62	-7,05	-4,85	29	0,84	1,50
	55,8	-	0,02	-4,27	29	0,10	3,63
	54,1	6,78	-	-5,50	29	0,62	2,33
	53,7	9,41	-7,60	-	29	0,72	2,02
<b>8b</b>	50,8	7,30	-4,84	-3,53	29	0,77	1,40
	50,4	-	0,53	-3,08	29	0,08	2,87
	49,2	5,35	-	-3,98	29	0,35	1,85
	48,9	7,15	-5,25	-	29	0,67	1,70
<b>9b</b>	56,8	6,73	-5,58	-2,81	29	0,83	1,09
	56,5	-	-0,62	-2,40	29	0,08	2,56
	55,0	4,48	-	-3,33	29	0,55	1,78
	55,3	6,61	-5,90	-	29	0,74	1,33
<b>10b</b>	56,0	7,33	-4,81	-3,06	29	0,81	1,31
	55,7	-	0,60	-2,61	29	0,06	2,84
	54,5	5,40	-	-3,50	29	0,62	1,77
	54,4	7,21	-5,16	-	29	0,72	1,55
<b>11b</b>	50,3	6,79	-4,56	-2,87	29	0,81	1,15
	49,9	-	0,44	-2,45	29	0,07	2,60
	48,8	4,96	-	-3,29	29	0,62	1,62
	48,7	6,67	-4,88	-	29	0,72	1,39
<b>12b</b>	50,3	5,97	-4,17	-1,67	29	0,70	1,34
	49,9	-	0,23	-1,30	29	0,02	2,44
	48,9	4,30	-	-2,05	29	0,53	1,69
	49,4	5,90	-4,36	-	29	0,67	1,39
<b>13b</b>	46,8	1,80	-1,32	-0,23	29	0,46	0,67
	46,7	-	0,009	-0,12	29	$1,6 \times 10^{-3}$	0,90
	46,3	1,27	-	-0,35	29	0,33	0,74
	46,6	1,80	-1,34	-	29	0,46	0,66
<b>14b</b>	51,3	6,01	-4,08	-1,70	29	0,72	1,33
	51,0	-	0,34	-1,33	29	0,02	2,45
	50,0	4,37	-	2,07	29	0,55	1,67
	50,4	5,94	-4,27	-	29	0,69	1,39
<b>15b</b>	50,5	5,87	-3,81	-1,07	29	0,69	1,36
	50,2	-	0,51	-0,71	29	$8,1 \times 10^{-3}$	2,43
	49,3	4,34	-	-1,42	29	0,53	1,65
	49,9	5,83	-3,93	-	29	0,67	1,37

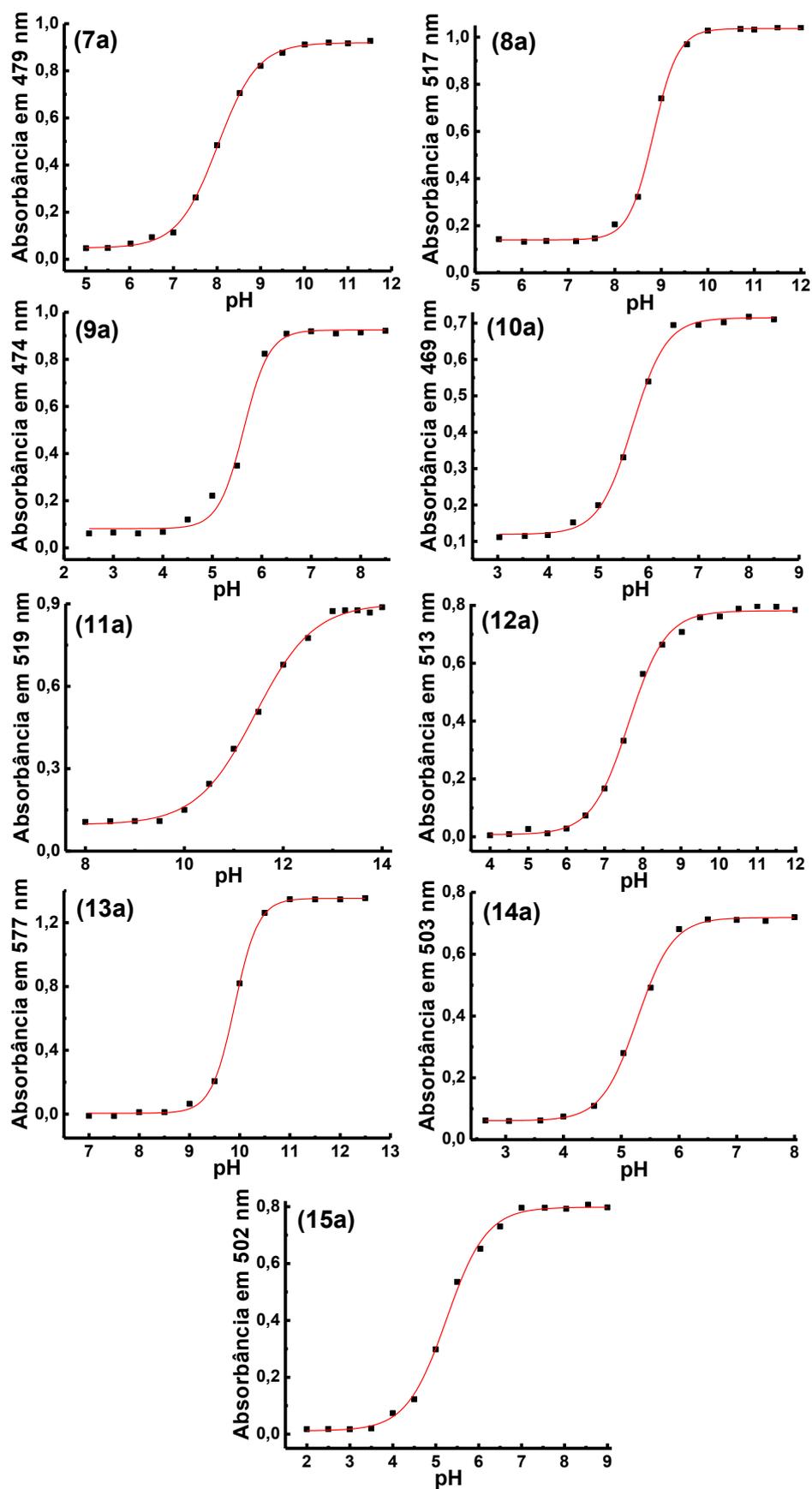
<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

**Tabela A3.** Relação dos coeficientes a, b c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **8b-11b** e **13b-15b** em 29 solventes.

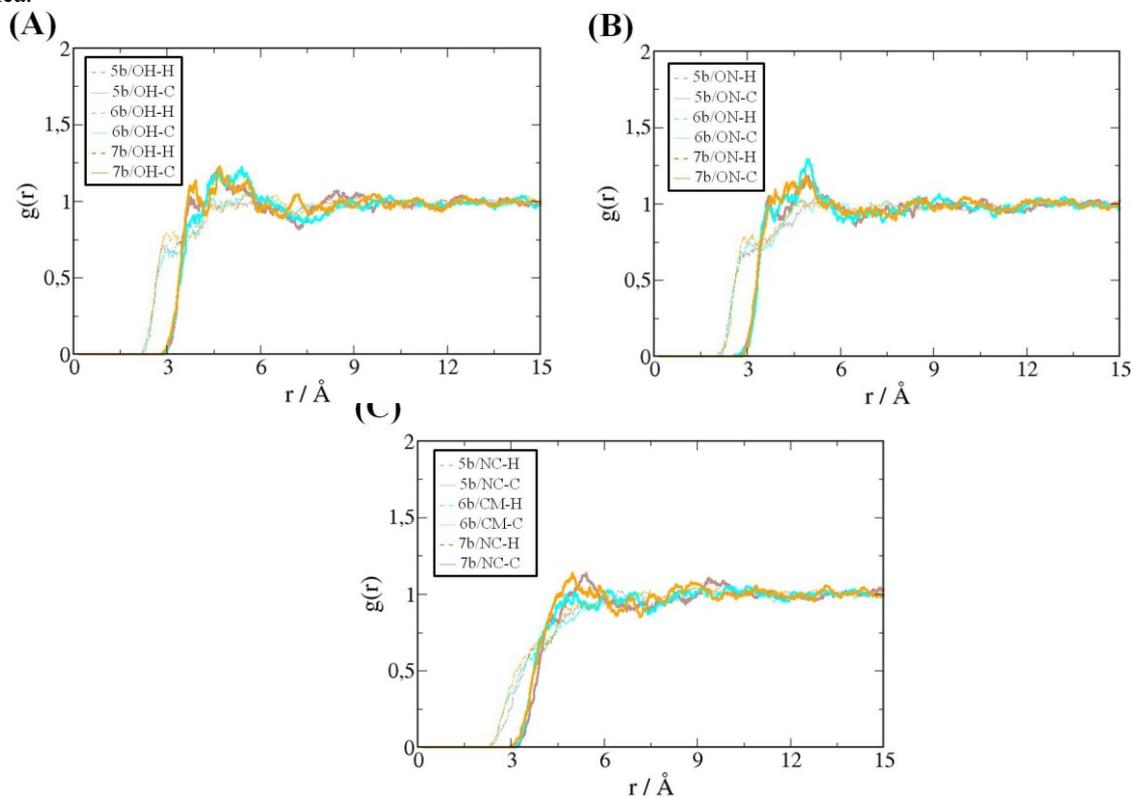
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2$ <sup>b</sup>	S.D. <sup>c</sup>
<b>8b</b>	57,4	10,3	-1,47	-8,26	-5,87	29	0,92	0,80
	61,6	-	-1,59	-14,9	-2,09	29	0,22	2,70
	55,7	10,3	-	-6,54	-6,30	29	0,90	0,89
	51,7	10,7	-0,90	-	-6,61	29	0,90	0,98
	59,0	8,13	-2,70	-14,8	-	29	0,70	1,67
<b>9b</b>	62,1	9,04	-2,16	-6,40	-5,29	29	0,94	0,66
	65,8	-	-2,26	-12,2	-1,96	29	0,24	2,37
	59,6	9,07	-	-3,85	-5,90	29	0,88	0,91
	57,7	9,38	-1,72	-	5,85	29	0,90	0,79
	63,6	7,12	-3,27	-12,2	-	29	0,70	1,47
<b>10b</b>	62,3	10,2	-1,43	-7,90	-5,40	29	0,94	0,75
	66,6	-	-1,55	-14,5	-1,63	29	0,19	2,68
	60,7	10,3	-	-6,21	-5,81	29	0,92	0,85
	56,9	10,6	-0,89	-	-6,10	29	0,90	0,92
	63,9	8,28	-2,56	-13,9	-	29	0,74	1,54
<b>11b</b>	56,4	9,42	-1,49	-7,73	-4,94	29	0,94	0,60
	60,3	-	-1,60	-13,8	-1,74	29	0,21	2,44
	54,6	9,44	-	-5,98	-5,37	29	0,92	0,73
	51,3	9,82	-0,96	-	-5,63	29	0,90	0,80
	57,8	7,62	-2,53	-13,2	-	29	0,74	1,37
<b>13b</b>	50,9	2,57	-1,12	-5,79	-0,19	29	0,86	0,33
	52,0	-	-1,16	-7,46	0,75	29	0,38	0,72
	49,0	2,60	-	-4,47	-0,52	29	0,50	0,46
	46,9	2,87	-0,73	-	0,71	29	0,67	0,52
	50,9	2,46	-1,17	-6,01	-	29	0,86	0,33
<b>14b</b>	56,0	8,77	-1,54	-5,52	-3,87	29	0,90	0,77
	59,6	-	-1,64	-11,2	-0,65	29	0,14	2,33
	54,2	8,79	-	-3,72	-4,32	29	0,86	0,88
	52,1	9,05	-1,16	-	-4,37	29	0,88	0,85
	57,1	7,36	-2,35	-9,81	-	29	0,75	1,23
<b>15b</b>	55,9	8,66	-1,79	-6,77	-2,79	29	0,92	0,71
	59,5	-	-1,89	-12,4	0,40	29	0,15	2,29
	53,9	8,69	-	-4,70	-3,30	29	0,92	0,87
	51,2	9,01	-1,32	-	-3,39	29	0,88	0,85
	56,7	7,65	-2,37	-9,86	-	29	0,83	0,99

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

Figura A54. Curvas de pH como uma função da absorbância, obtidas na determinação do  $pK_a$  dos compostos 7a-15a.



**Figura A55.** Funções de distribuição radial (RDFs) para a solvatação de (A) oxigênio do fenolato, (B) oxigênio do grupo nitro e (C) átomos da ponte conjugado para os compostos **5b**, **6b** e **7b** em *n*-hexano. Átomos C e H denotam carbono e hidrogênio do *n*-hexano, respectivamente, OH denota o oxigênio do grupo fenolato, ON denota oxigênio do grupo nitro, CM o carbono  $sp^2$  da ponte do tipo CH=CH e NC o nitrogênio das pontes azo e imínica.



**Figura A56.** Espectro de IV do composto **16a** obtido através de pastilha de KBr.

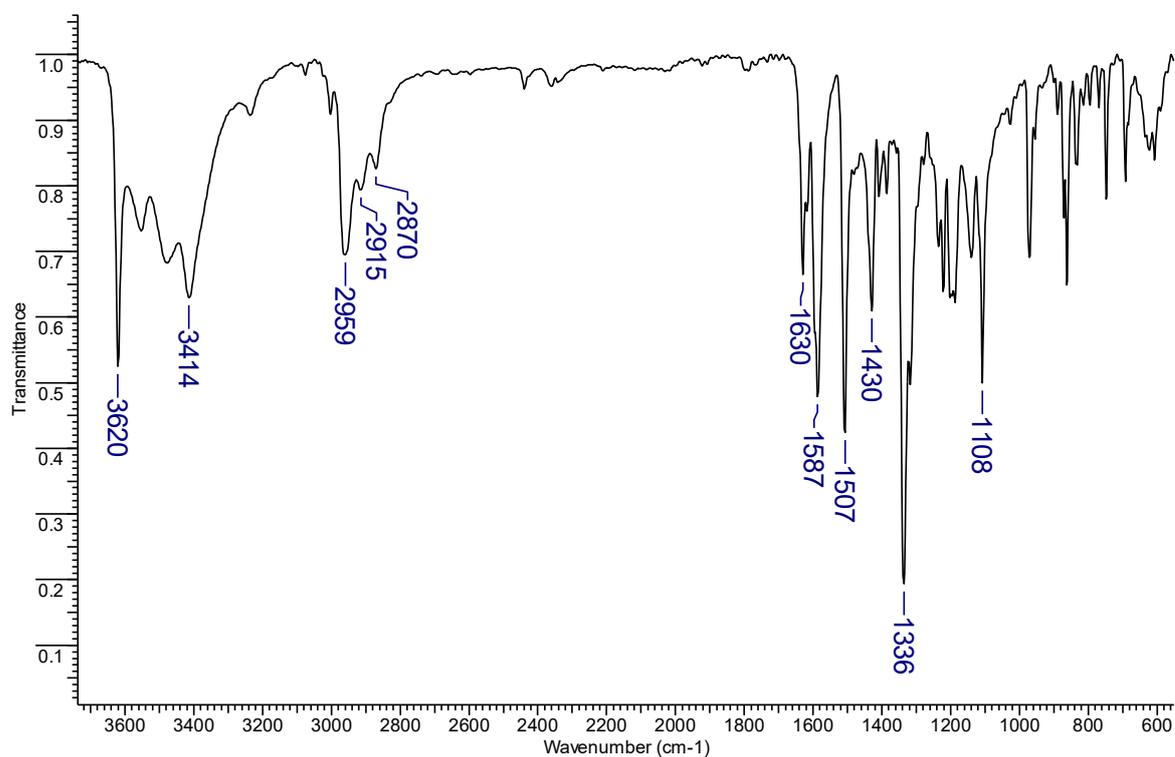


Figura A57. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **16a**, mensurado em acetona- $\text{d}_6$  (400 MHz).

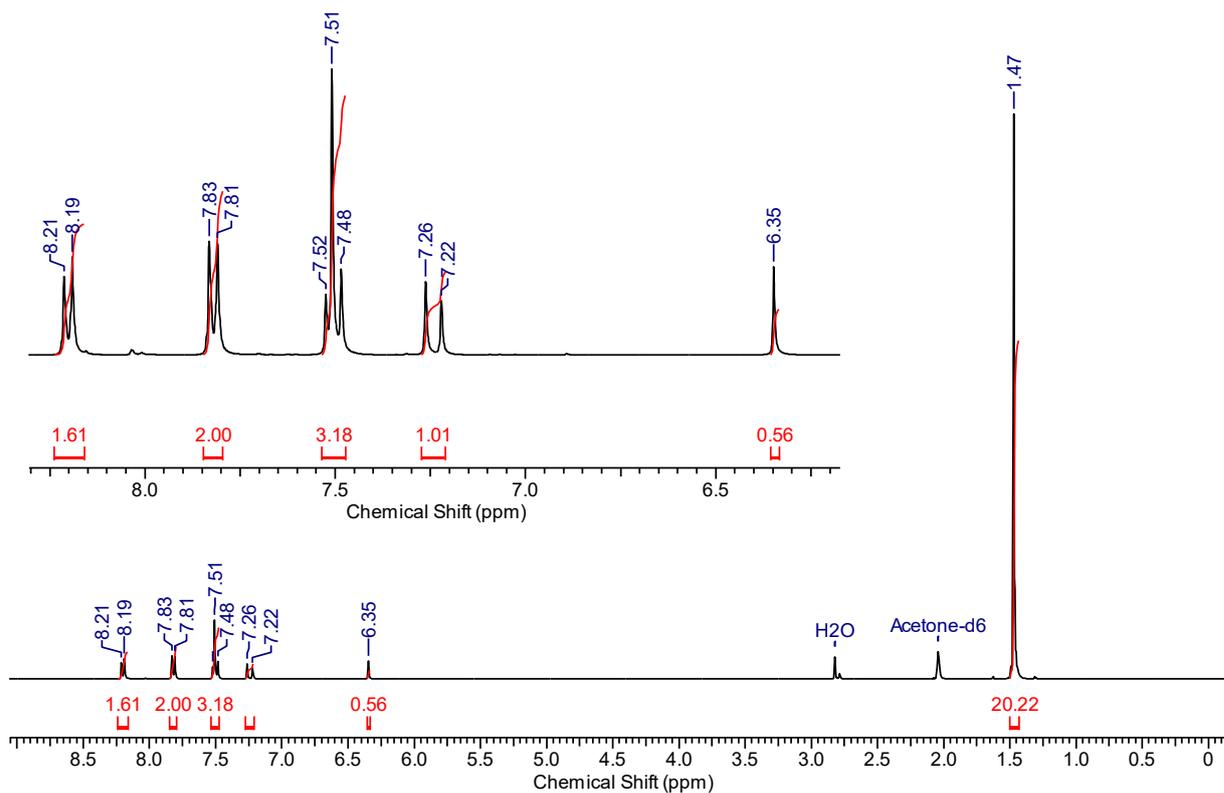


Figura A58. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **16a**, mensurado em acetona- $\text{d}_6$  (100 MHz).

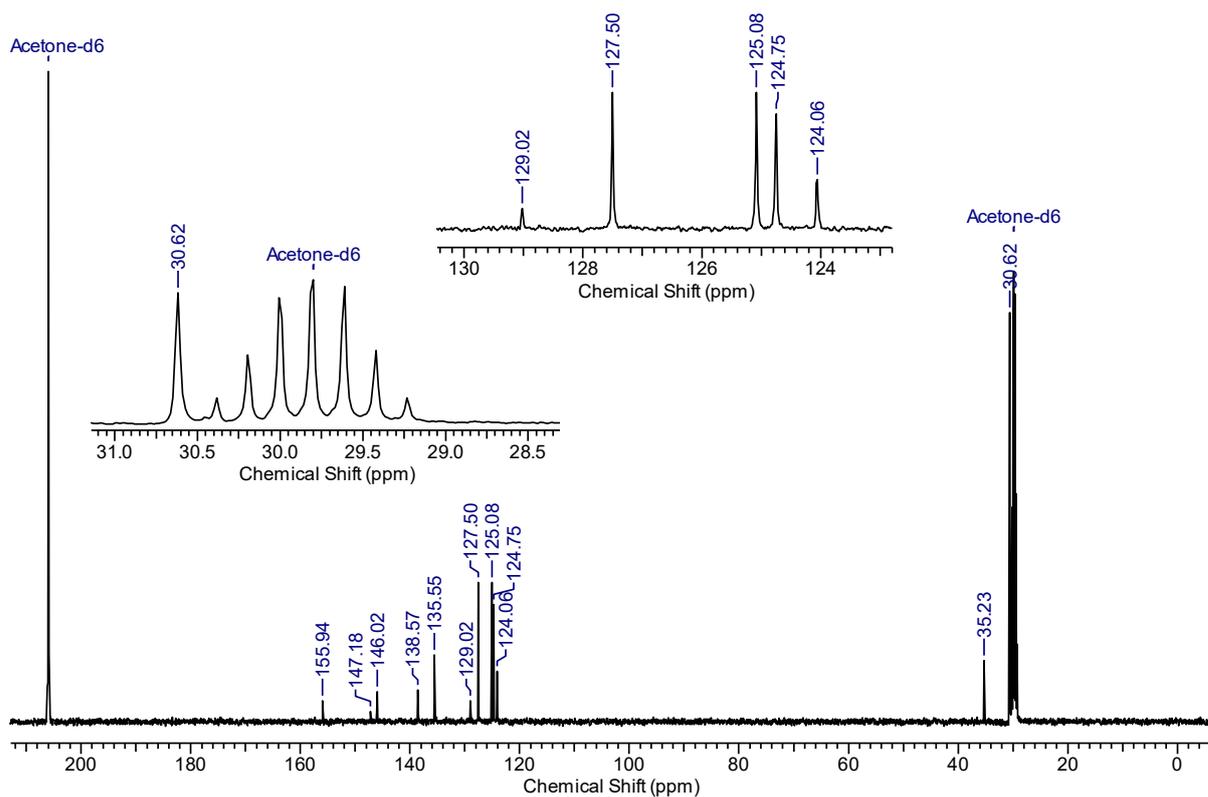


Figura A59. Espectro de massas de alta resolução do composto 16a.

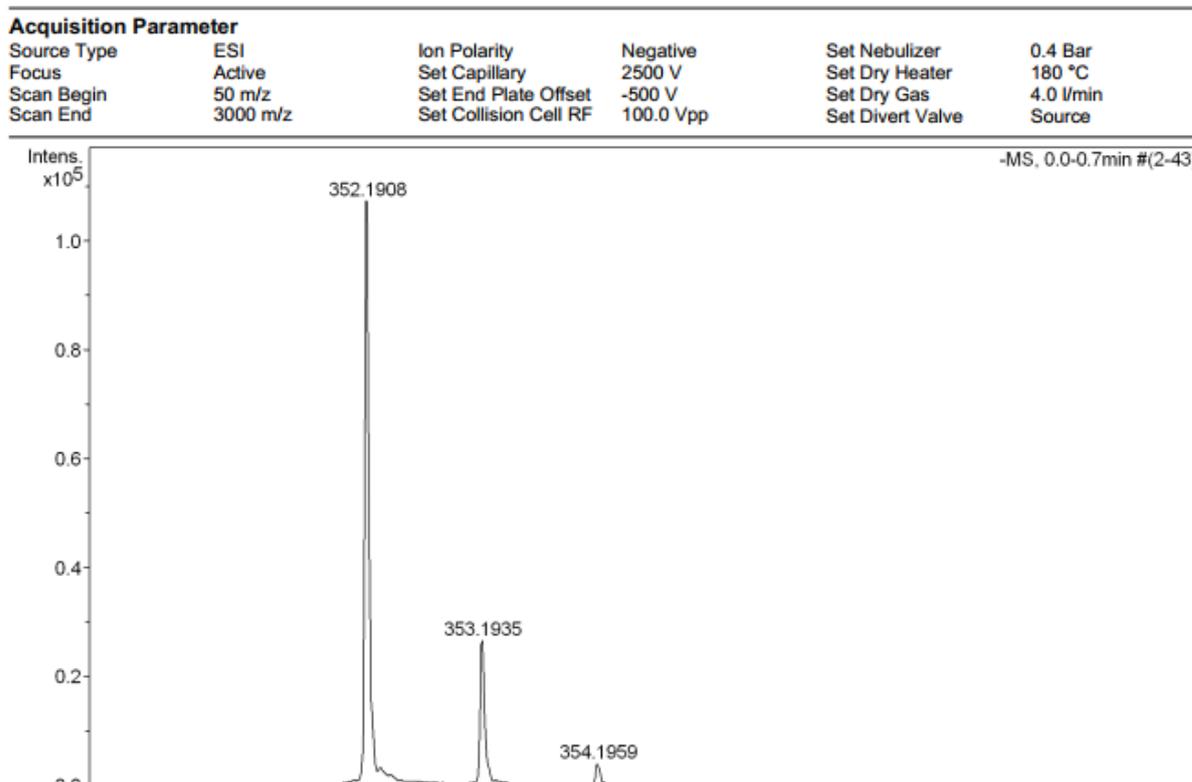
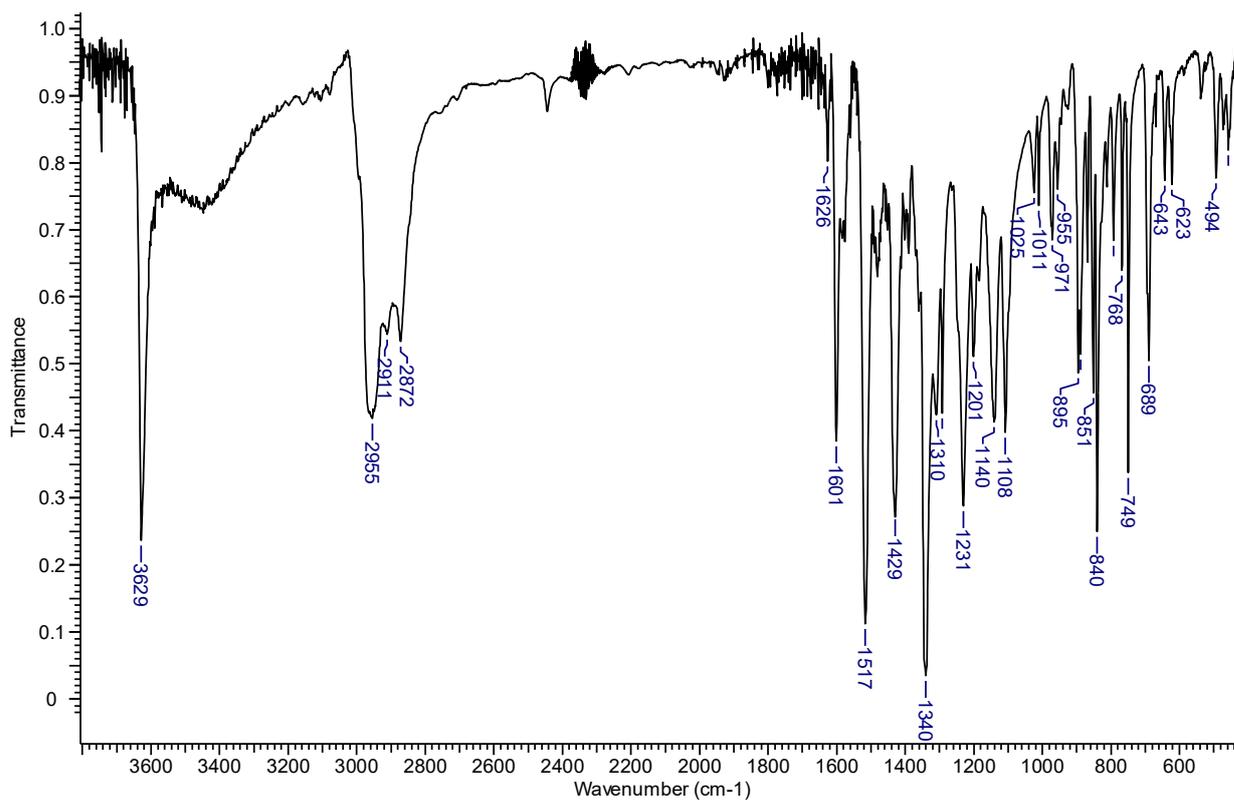


Figura A60. Espectro de IV do composto 17a obtido através de pastilha de KBr.



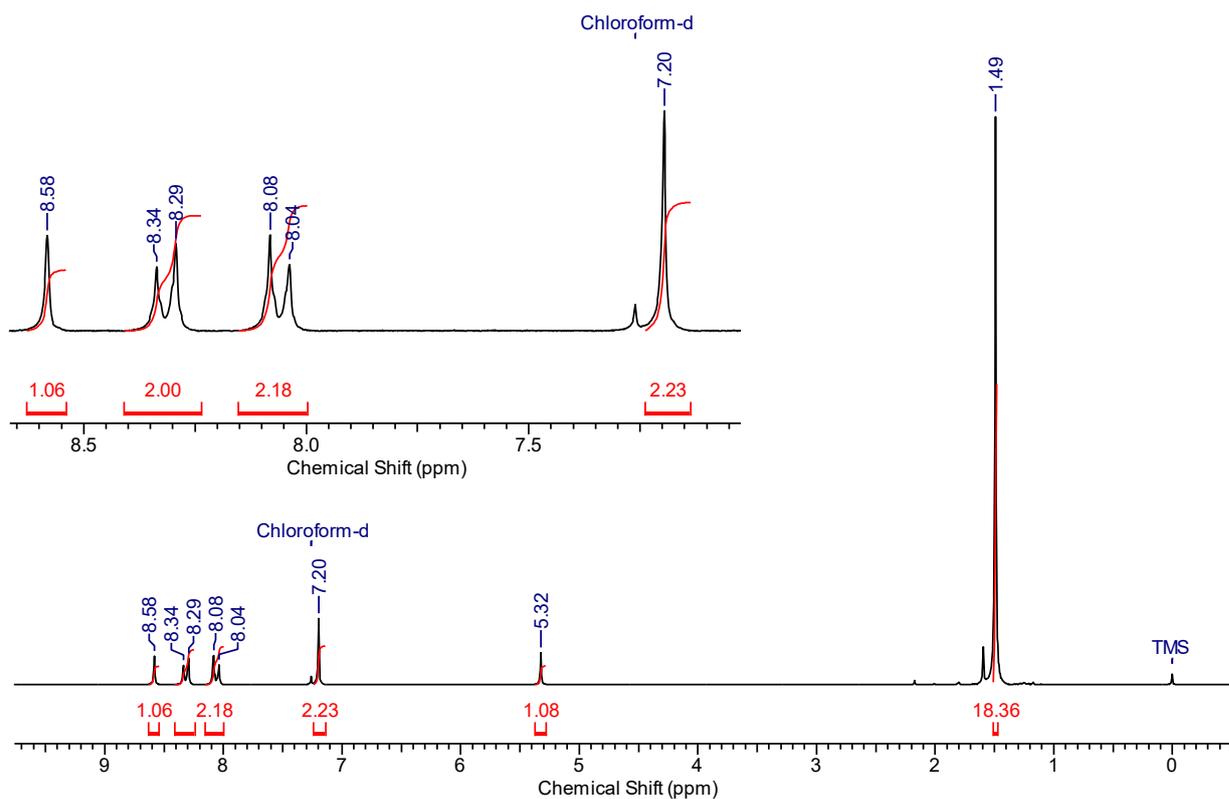
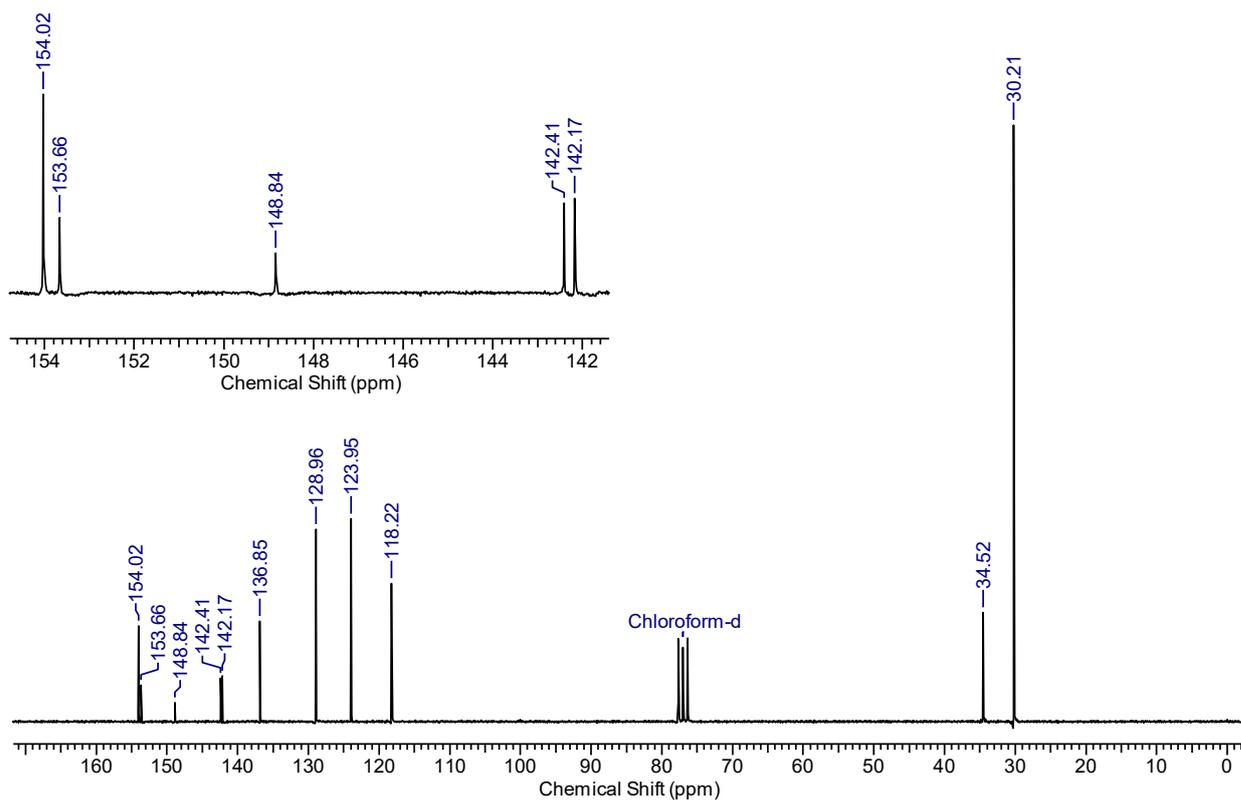
**Figura A61.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **17a**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).**Figura A62.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **17a**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz).

Figura A63. Espectro de massas de alta resolução do composto 17a.

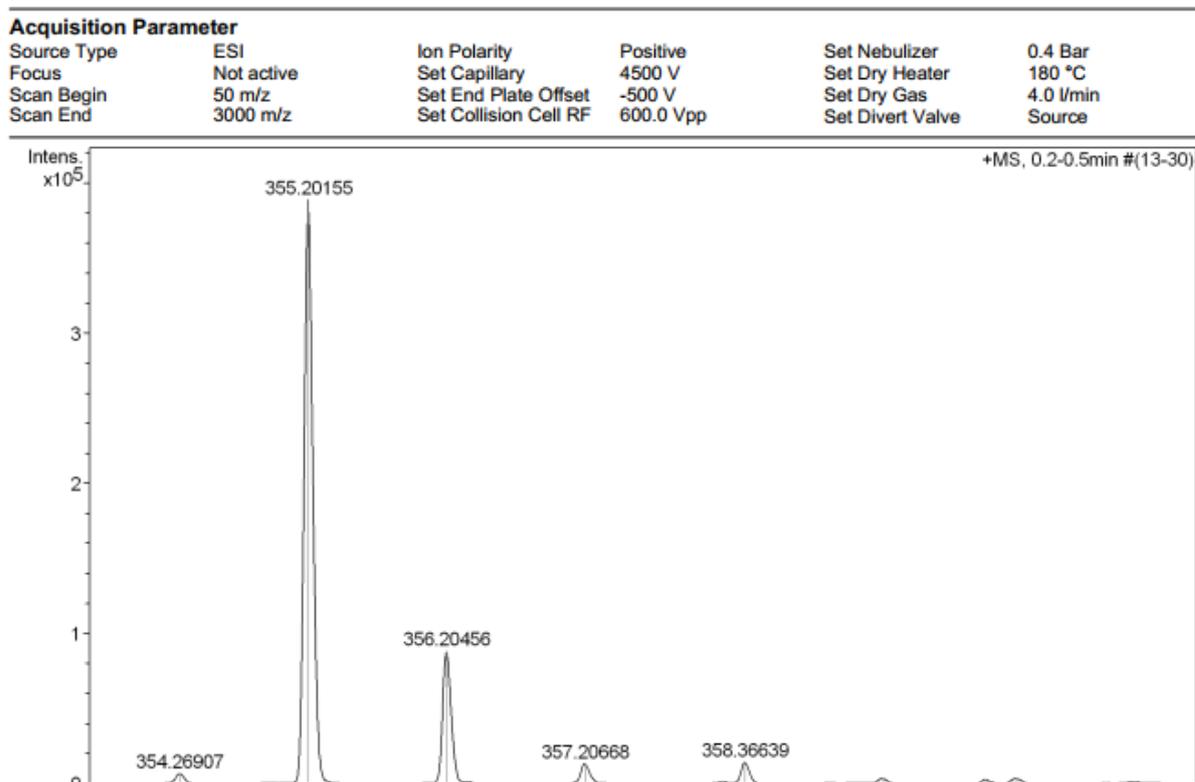


Figura A64. Espectro de IV do composto 18a obtido através de pastilha de KBr.

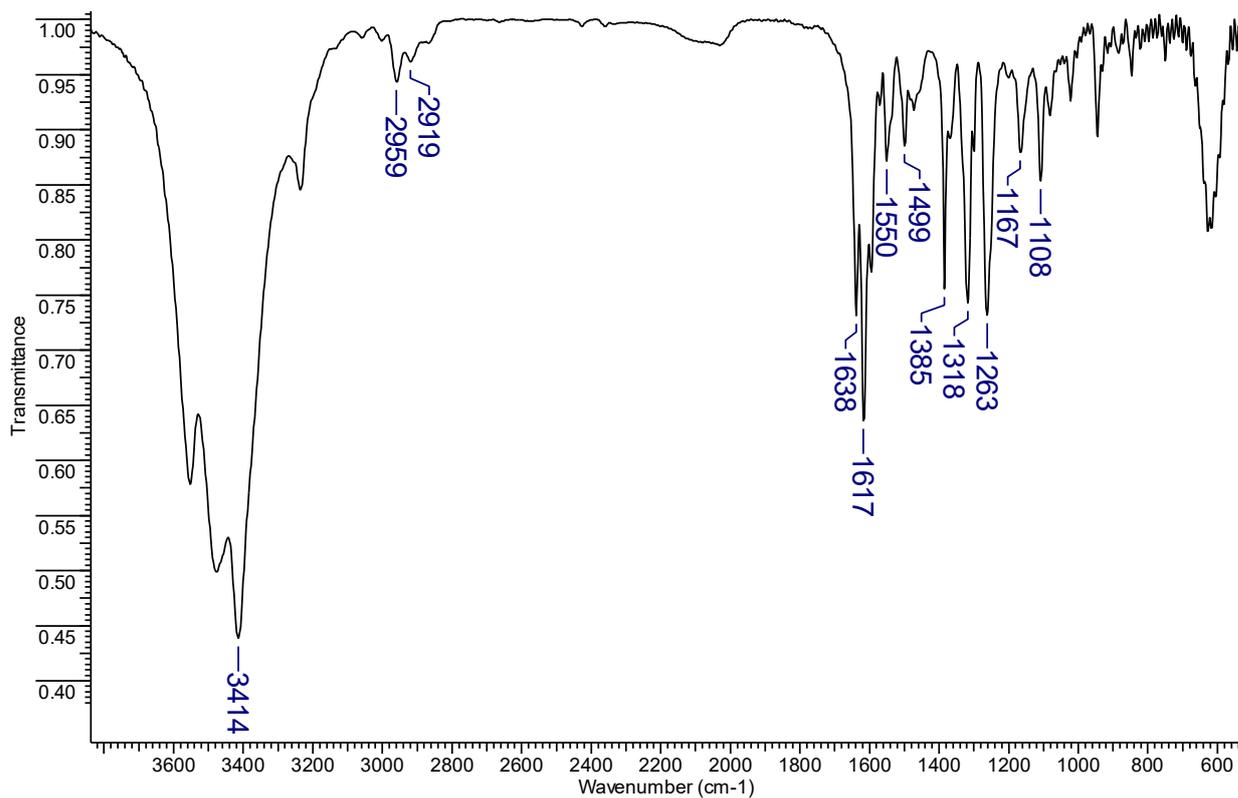


Figura A65. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **18a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (400 MHz).

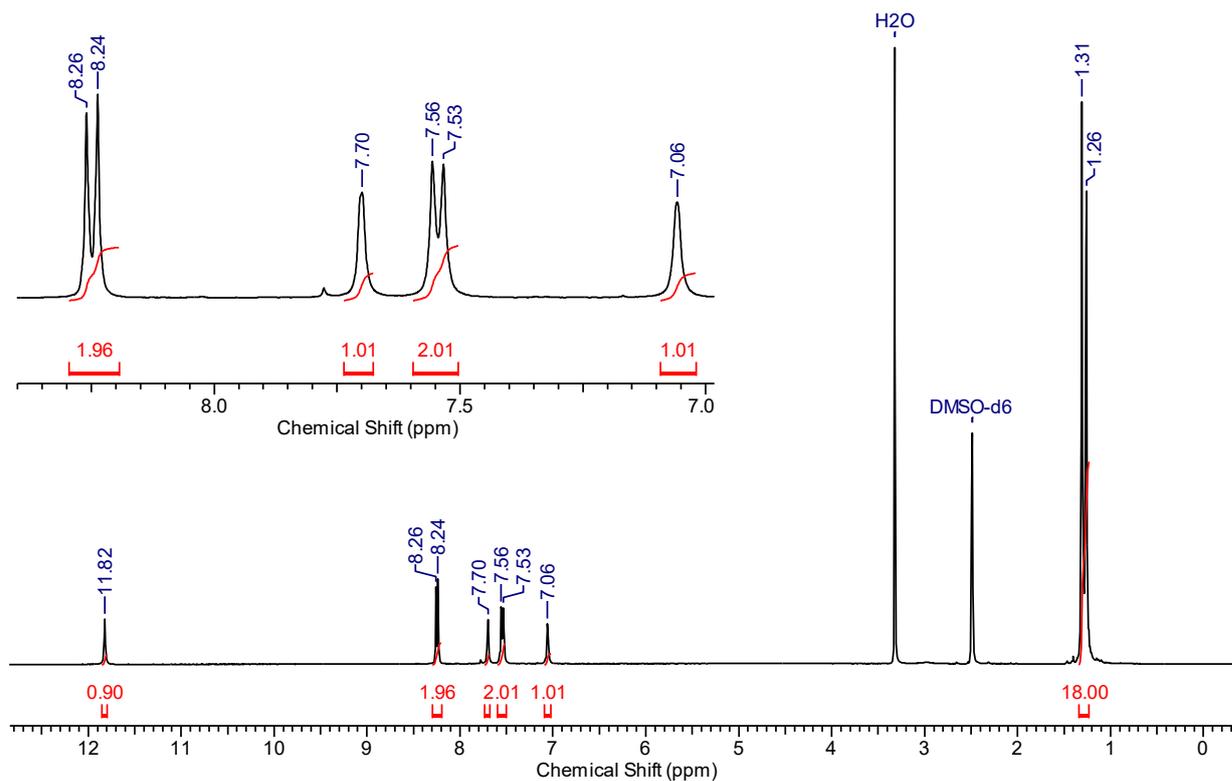
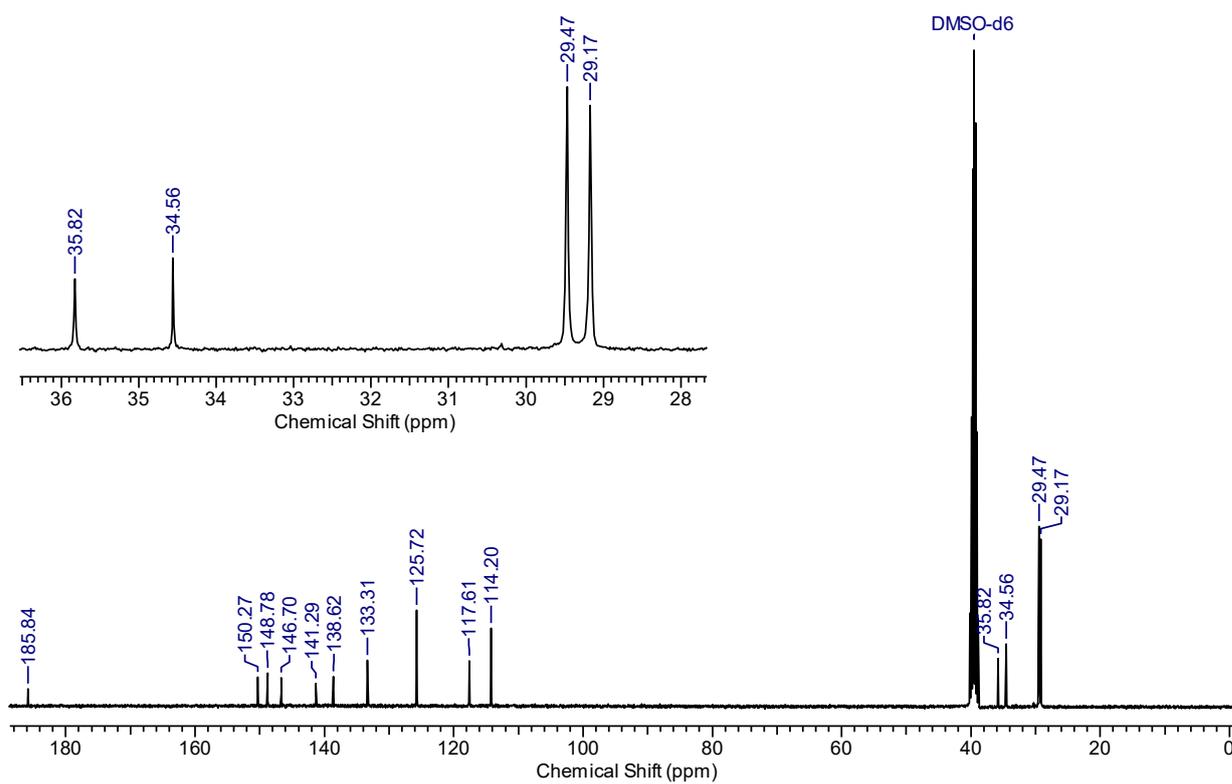


Figura A66. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **18a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).



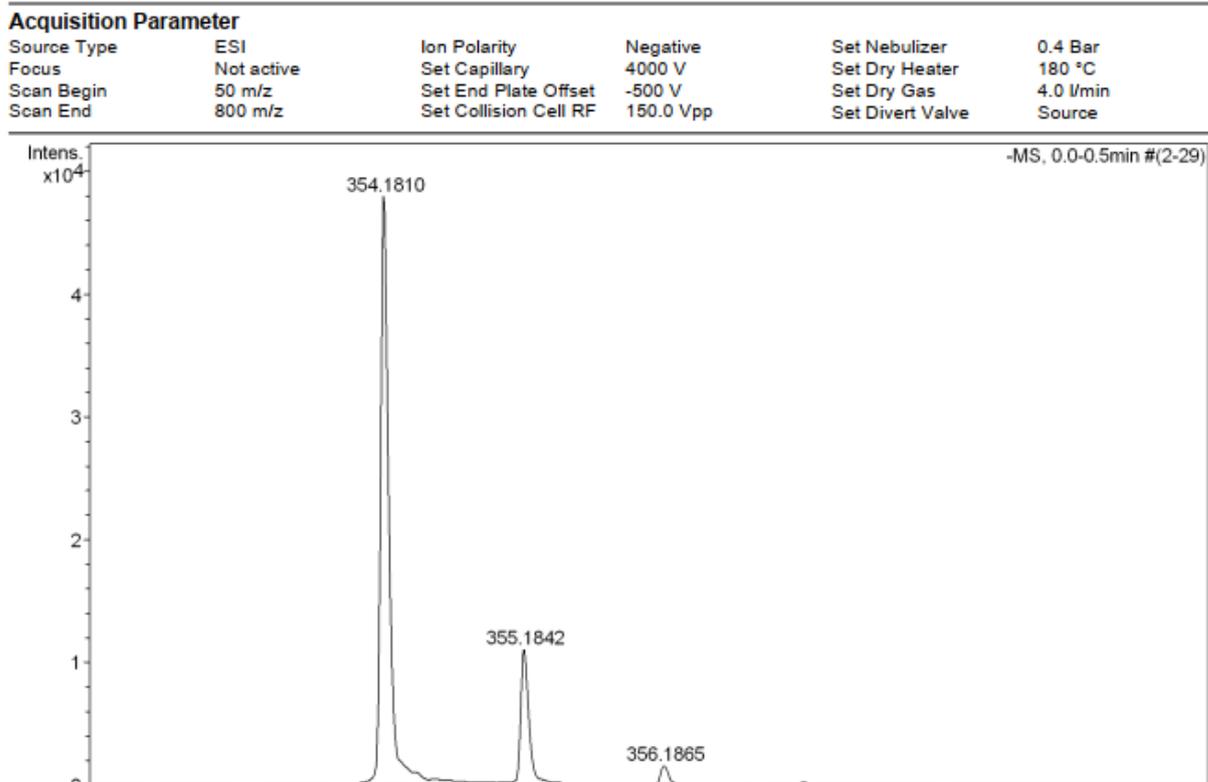
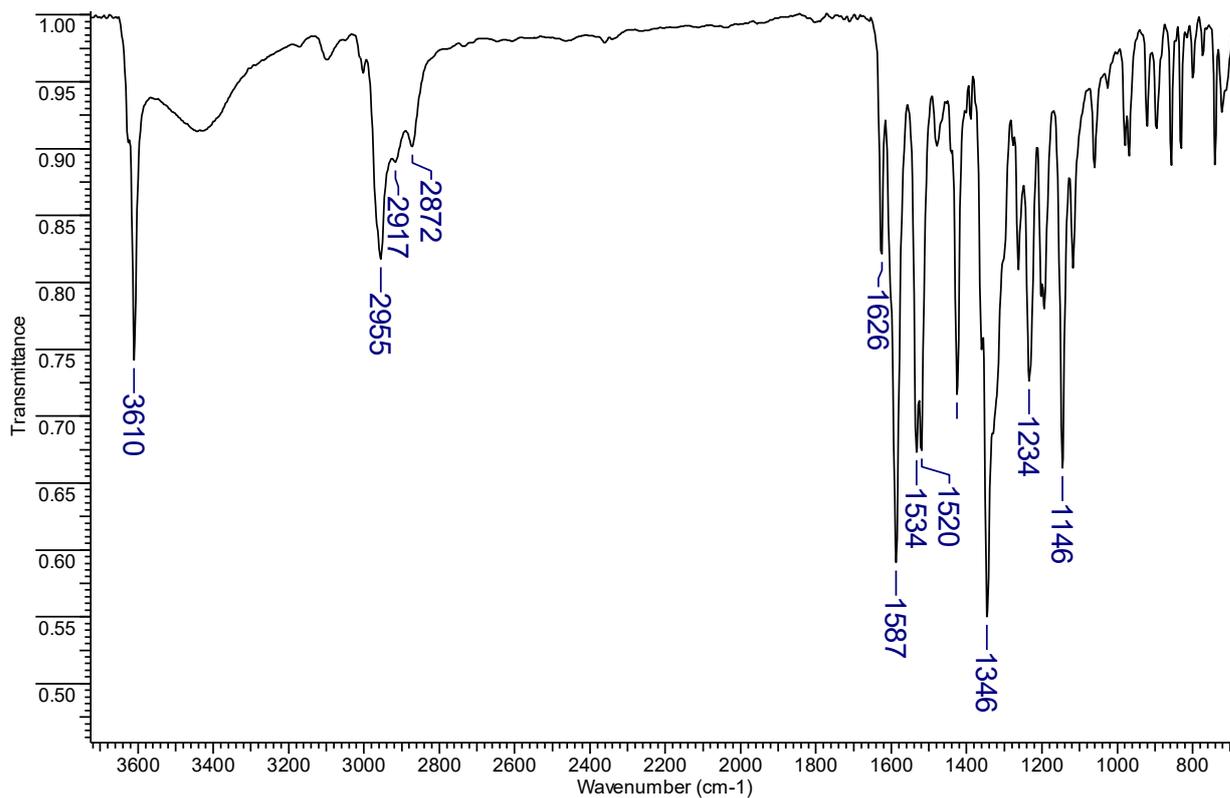
**Figura A67.** Espectro de massas de alta resolução do composto **18a**.**Figura A68.** Espectro de IV do composto **19a** obtido através de pastilha de KBr.

Figura A69. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **19a**, mensurado em acetona- $d_6$  (400 MHz).

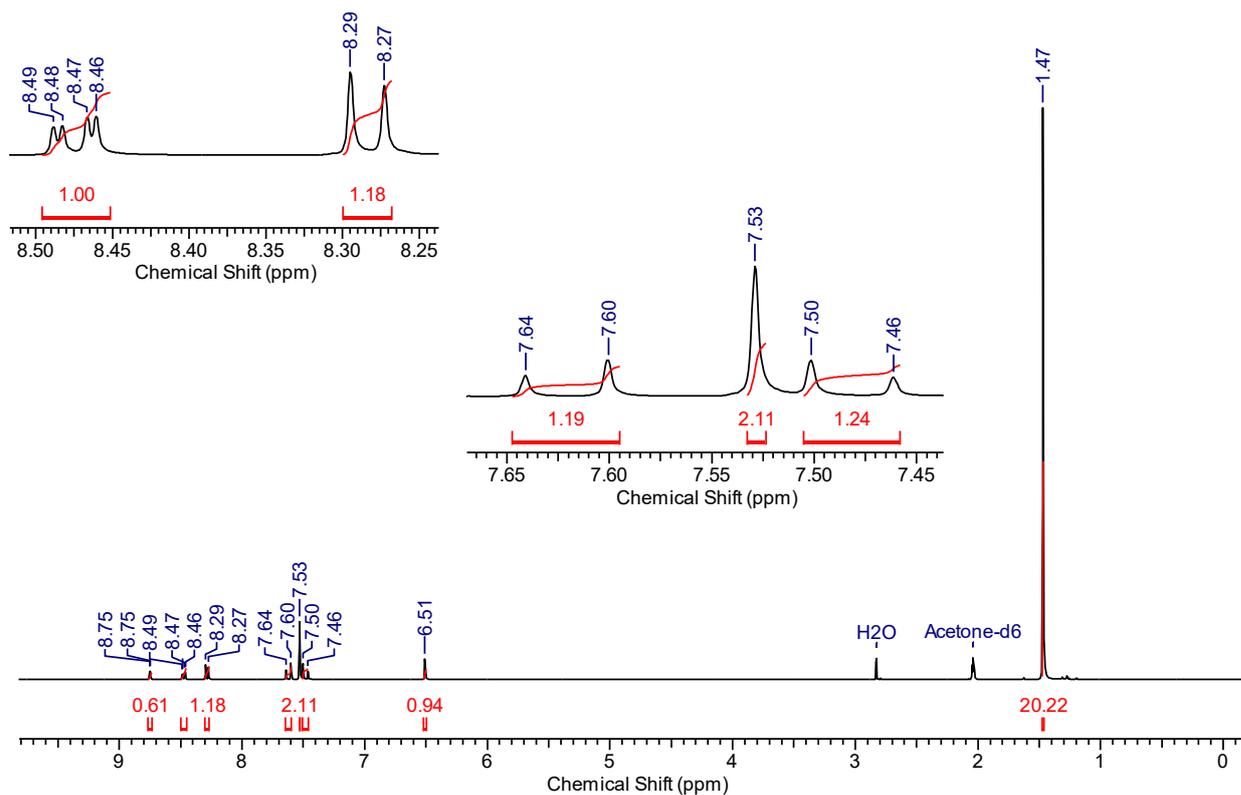


Figura A70. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **19a**, mensurado em  $\text{CDCl}_3$  (100 MHz).

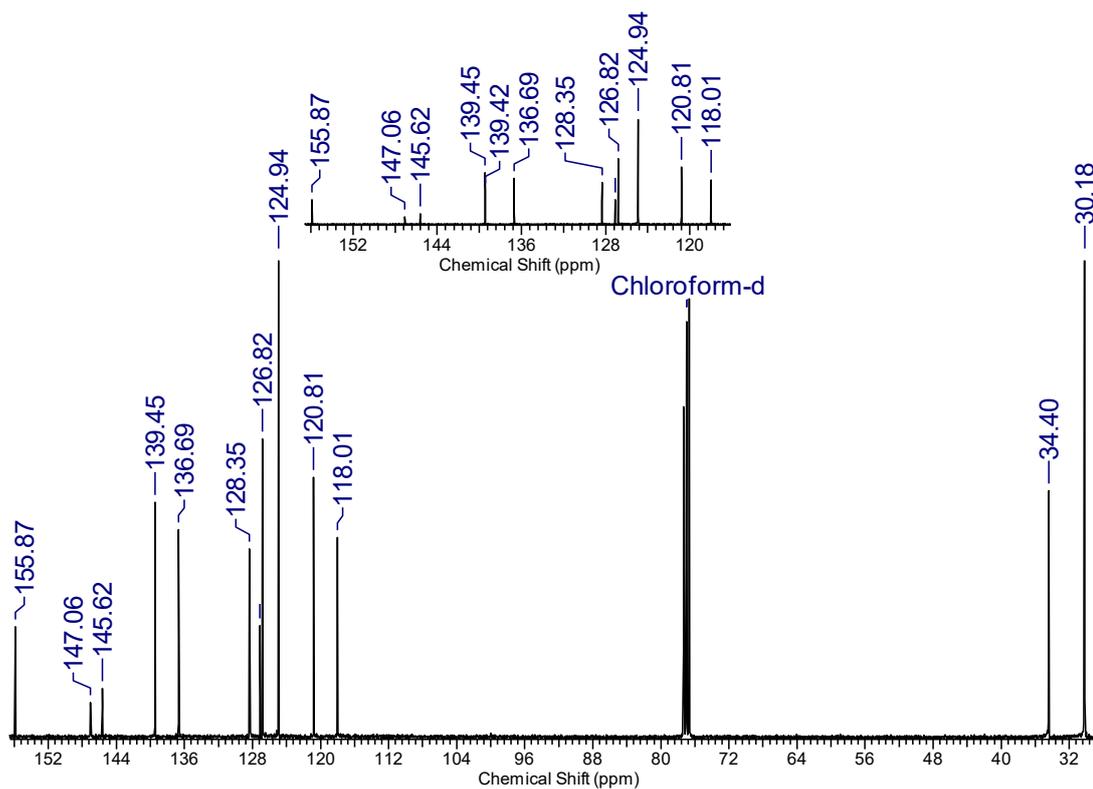
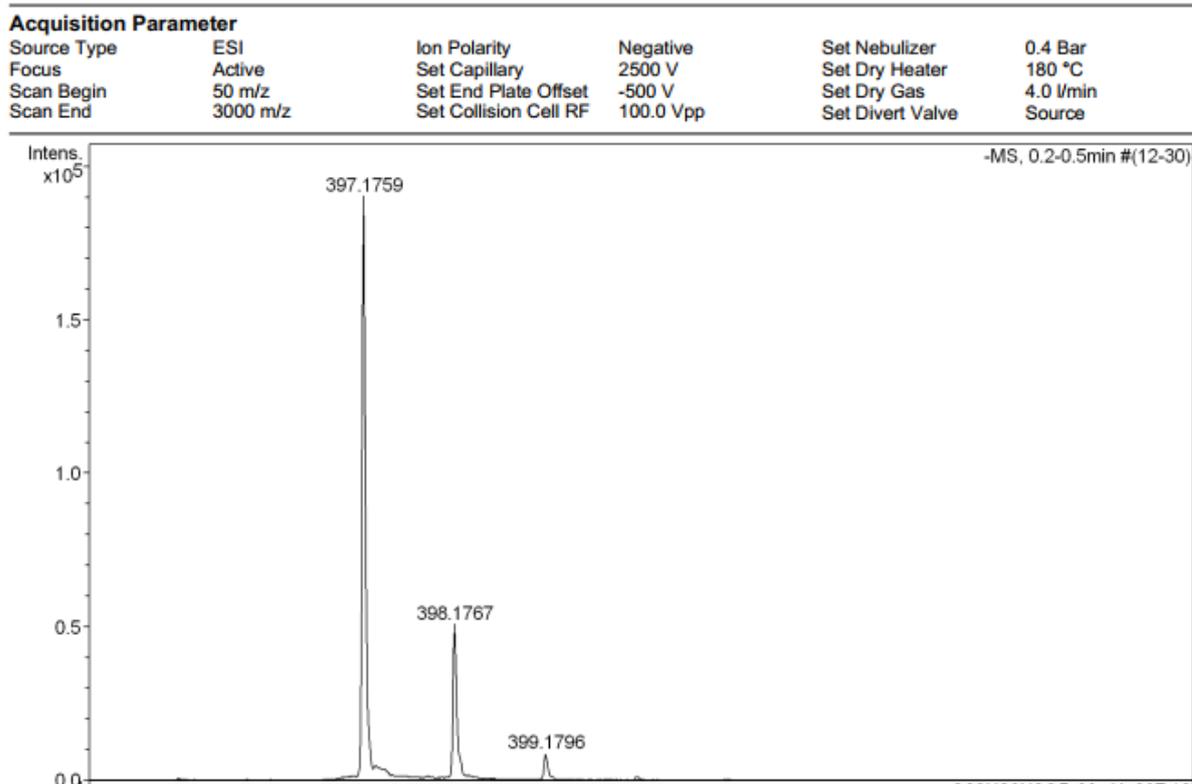
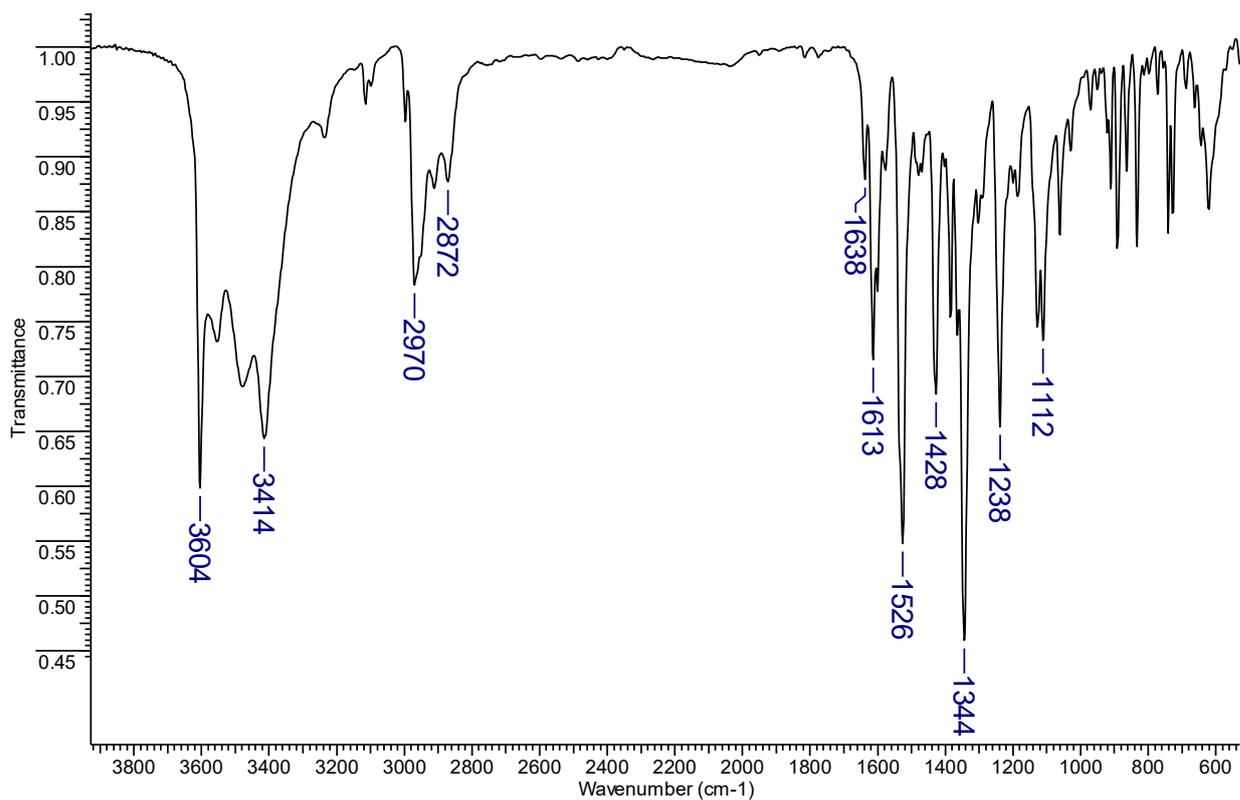
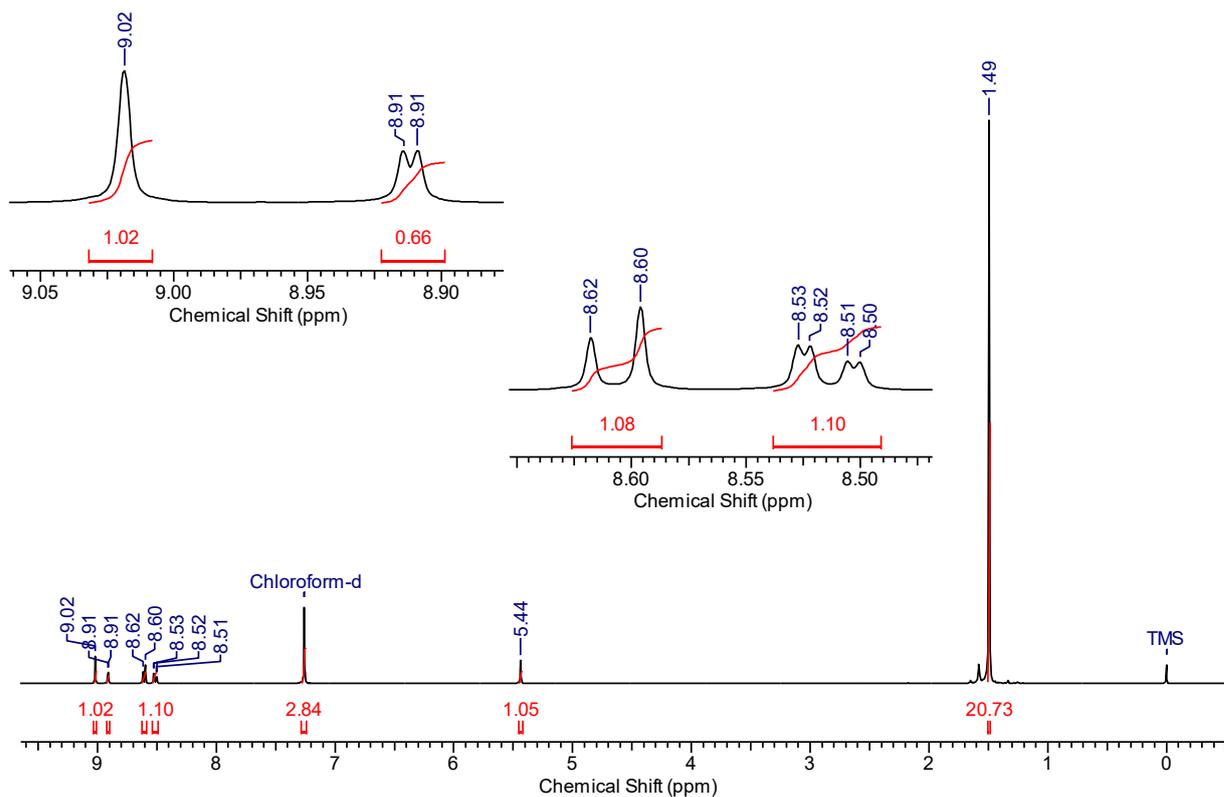


Figura A71. Espectro de massas de alta resolução do composto **19a**.Figura A72. Espectro de IV do composto **20a** obtido através de pastilha de KBr.

**Figura A73.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **20a**, mensurado em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).



**Figura A74.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **20a**, mensurado em acetona- $d_6$  (100 MHz).

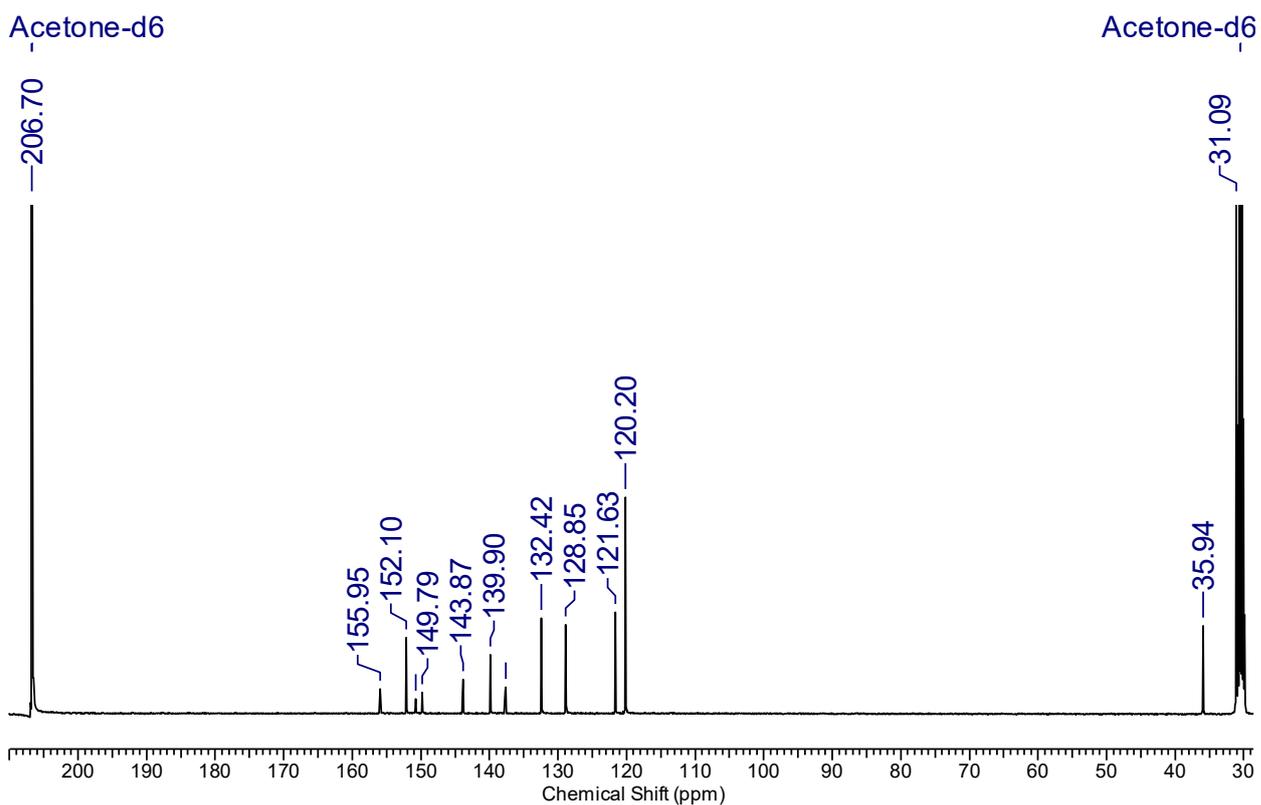


Figura A75. Espectro de massas de alta resolução do composto 20a.

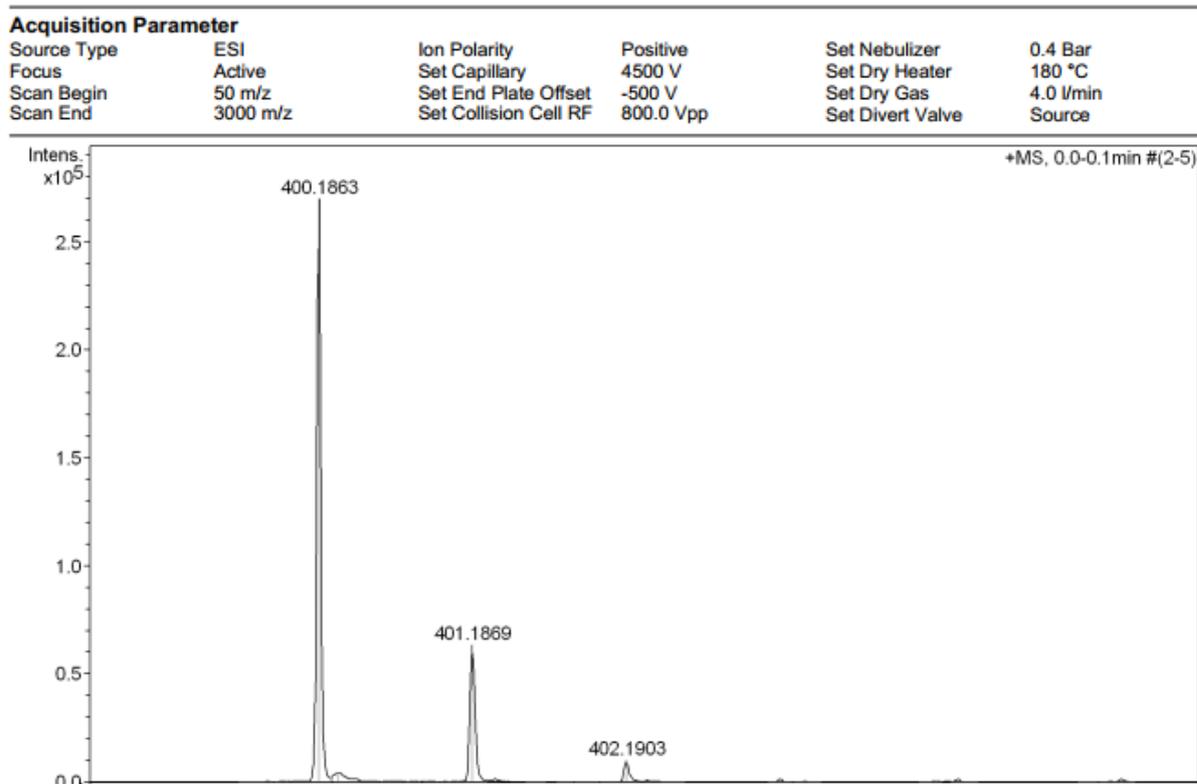


Figura A76. Espectro de IV do composto 21a obtido através de pastilha de KBr.

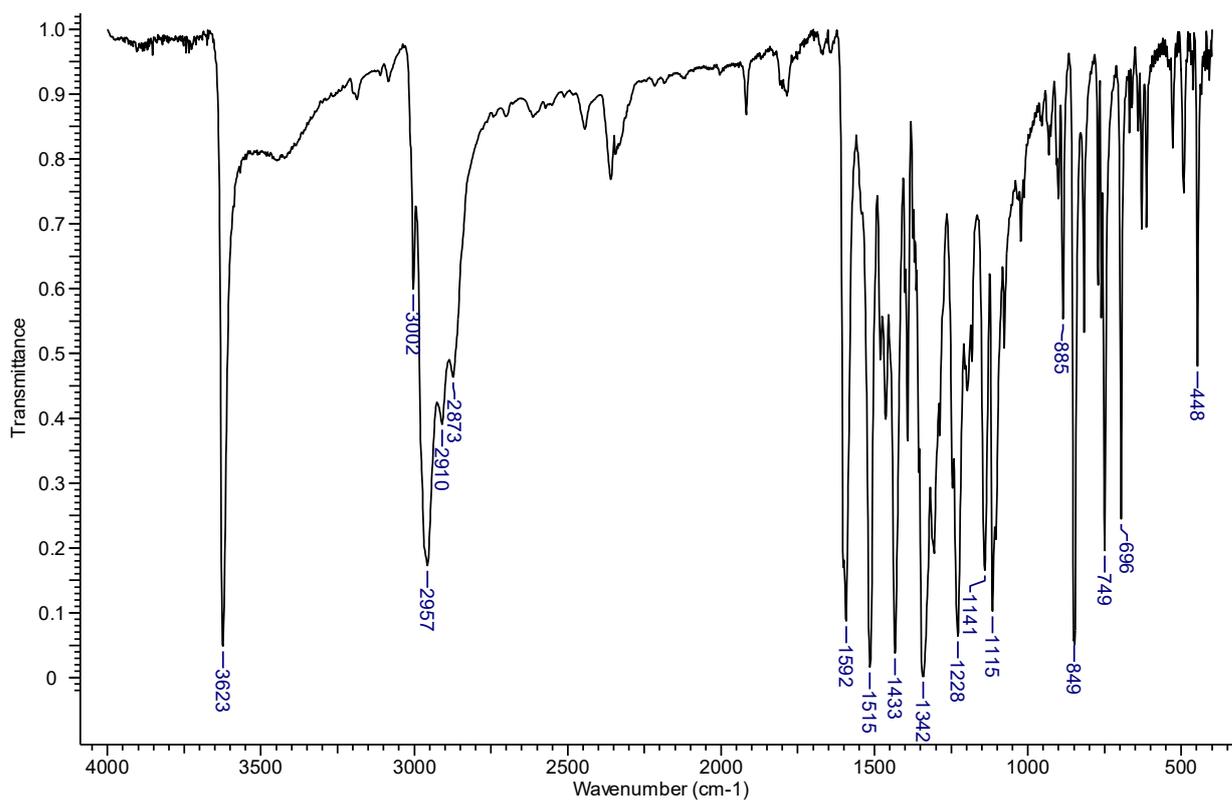


Figura A77. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **21a**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

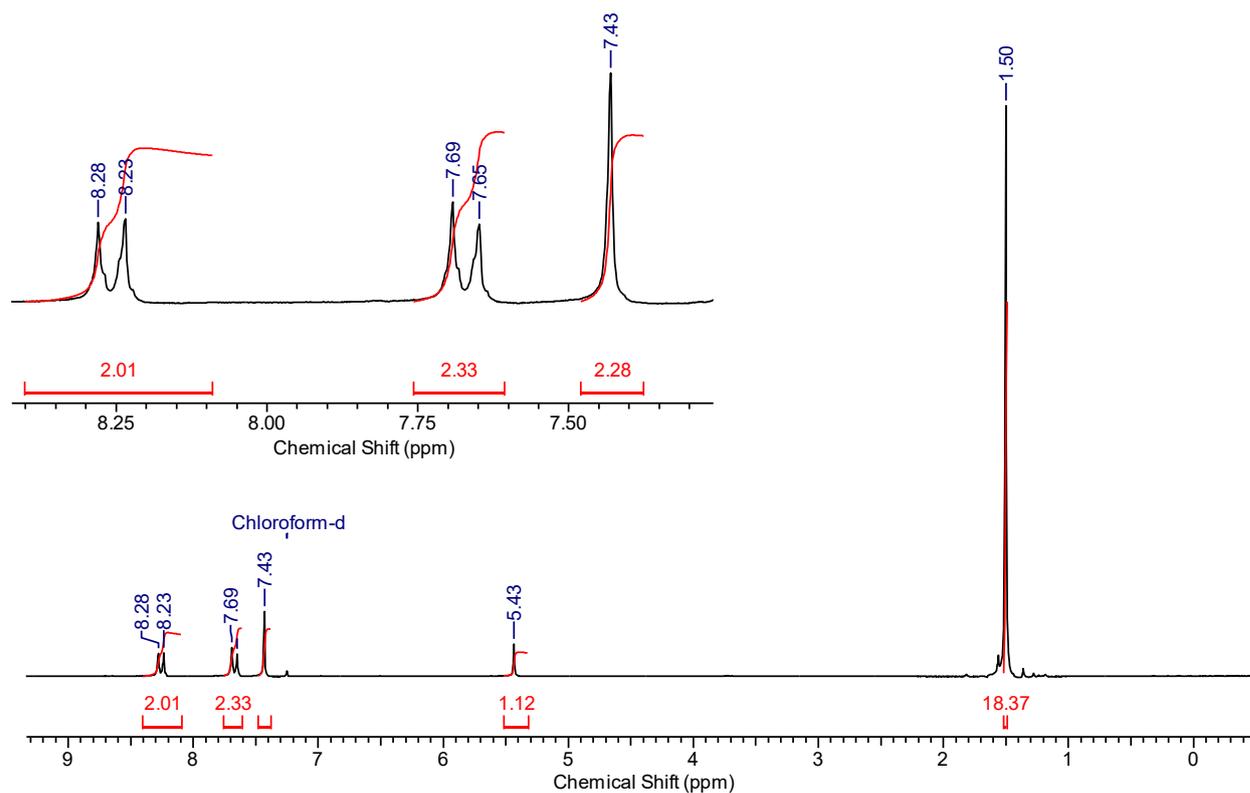


Figura A78. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **21a**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (50 MHz).

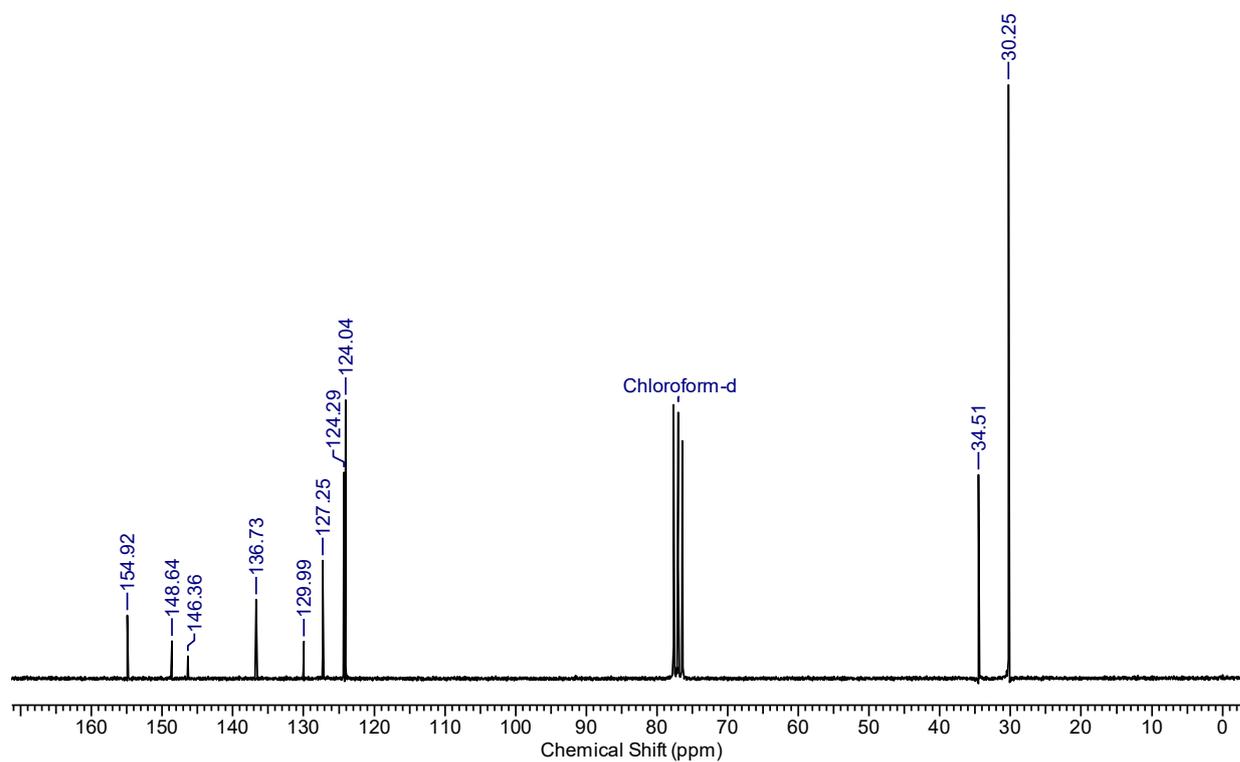


Figura A79. Espectro de massas de alta resolução do composto 21a.

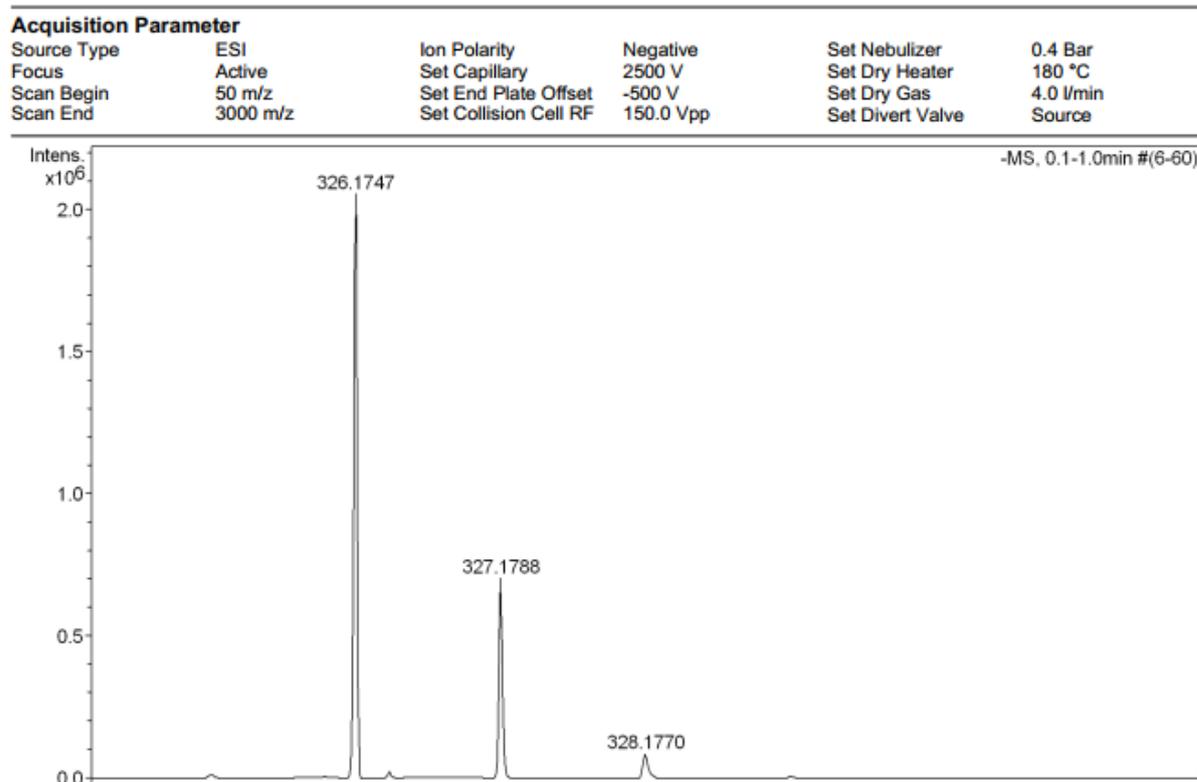


Figura A80. Espectro de IV do composto 22a obtido através de pastilha de KBr.

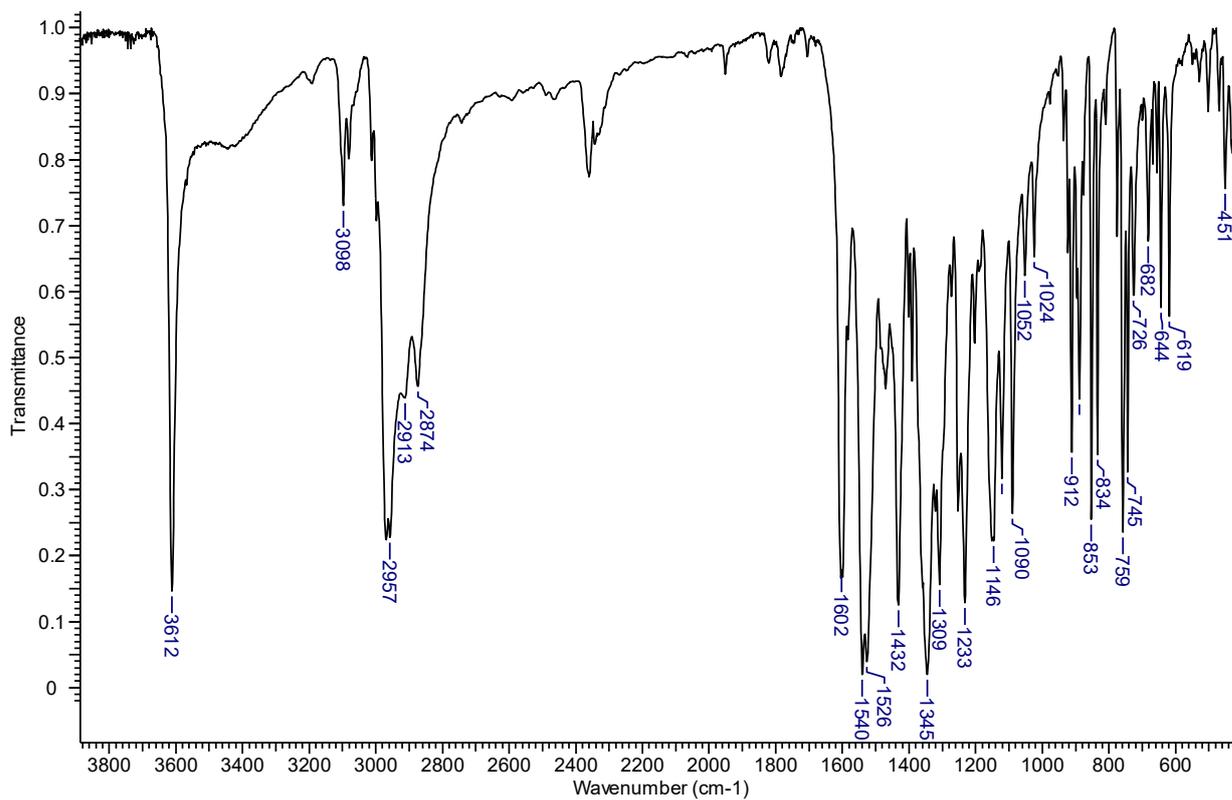


Figura A81. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **22a**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (200 MHz).

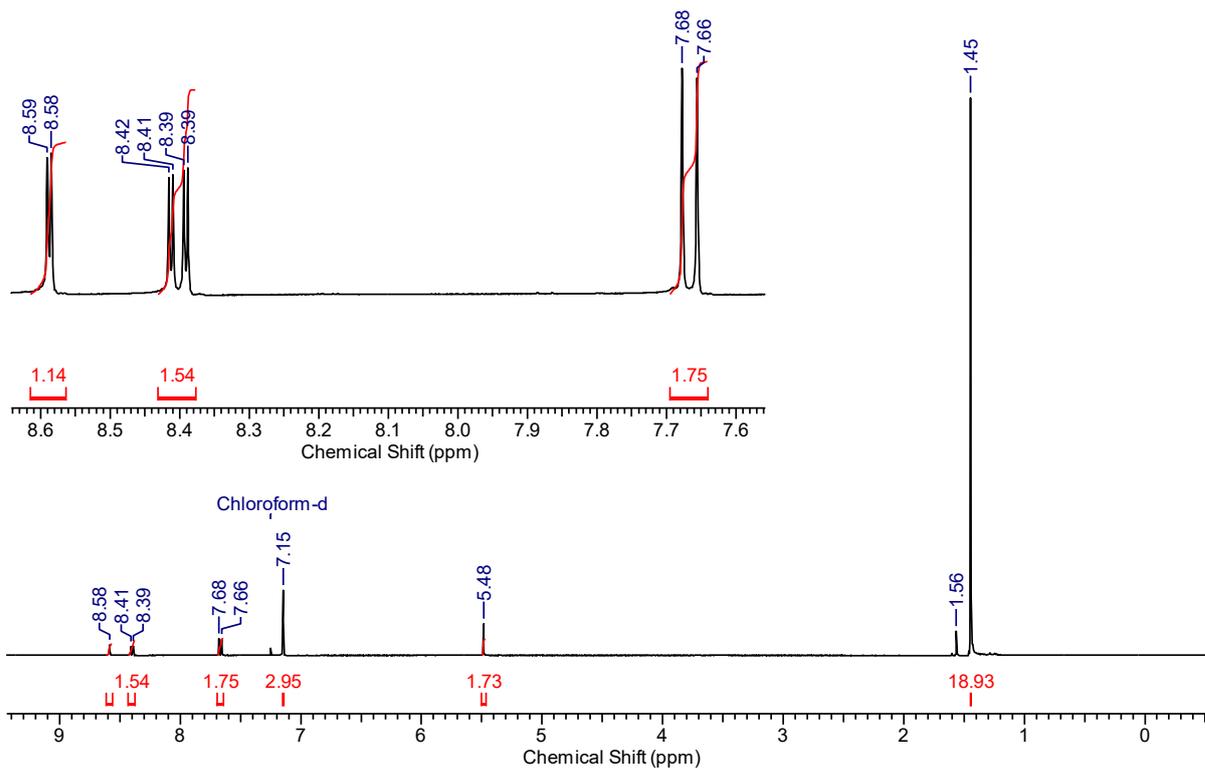


Figura A82. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **22a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

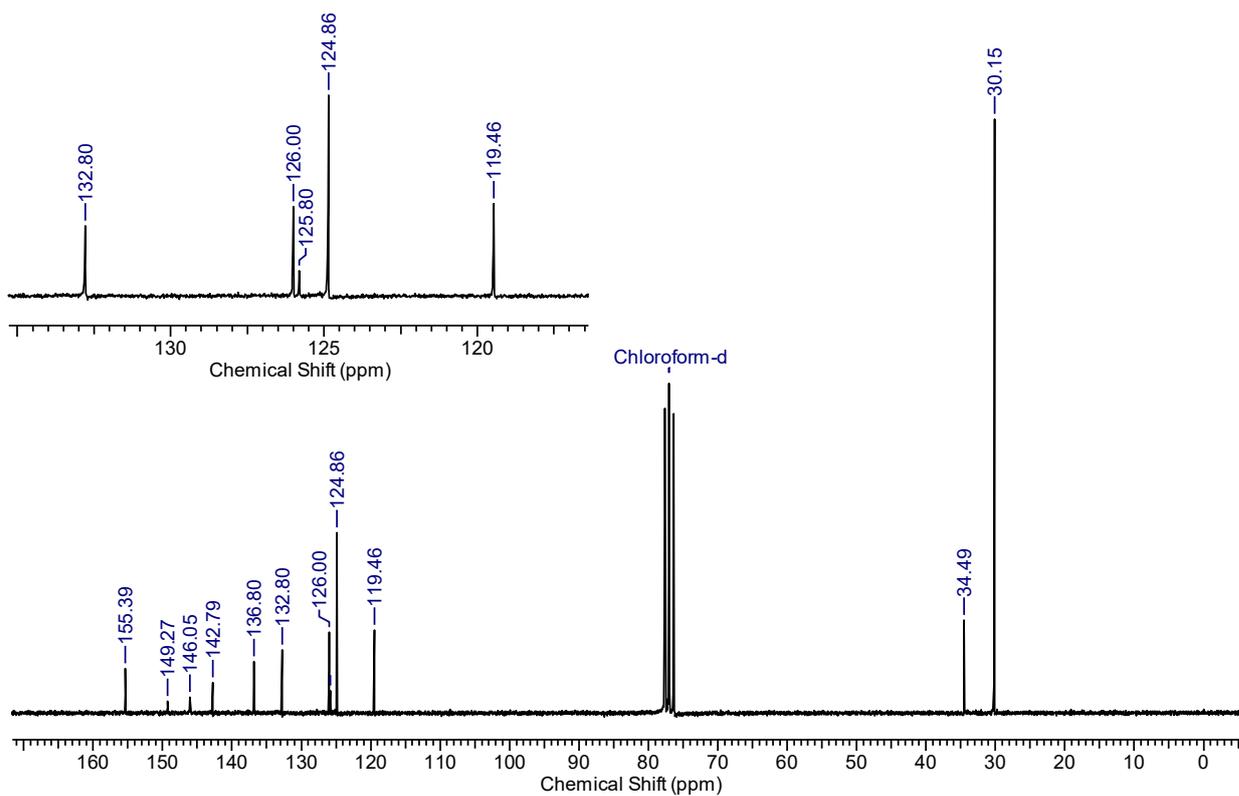


Figura A83. Espectro de massas de alta resolução do composto **22a**.

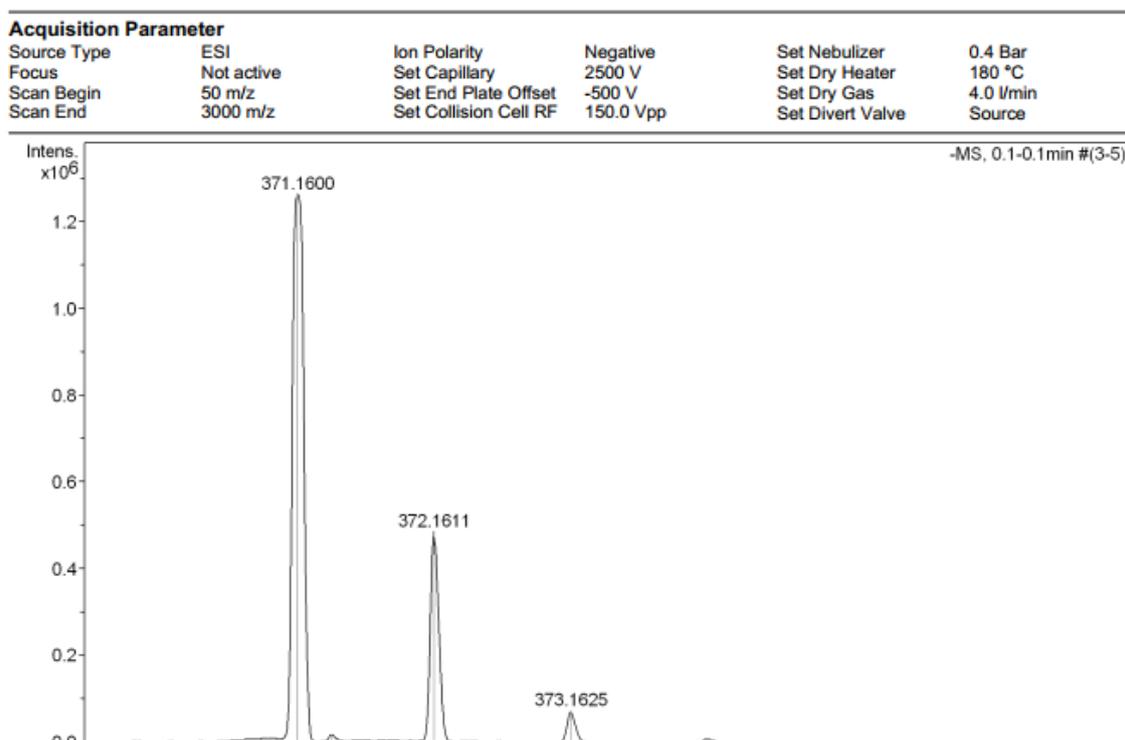


Figura A84. Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **16b** em 1,2-DME e DMF.

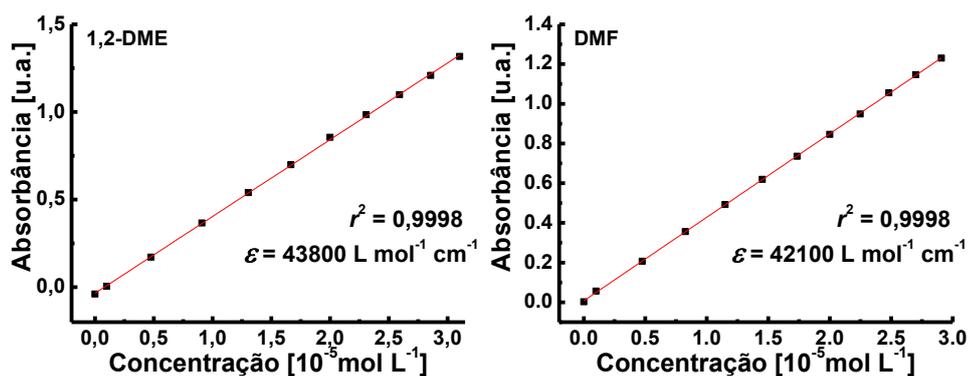
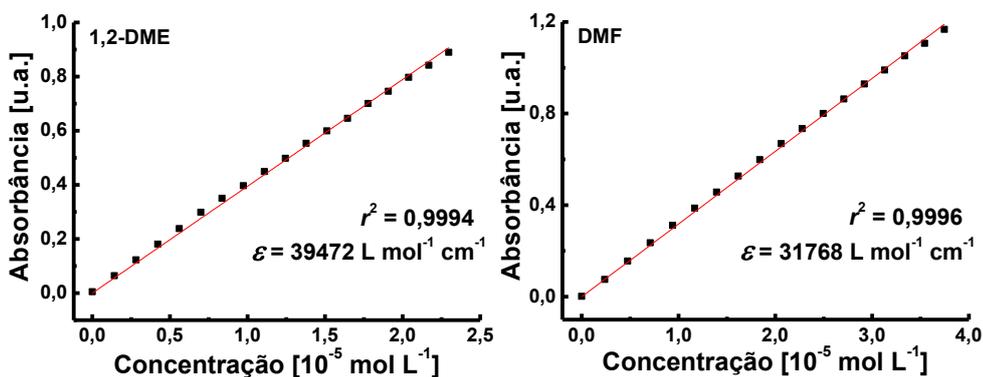
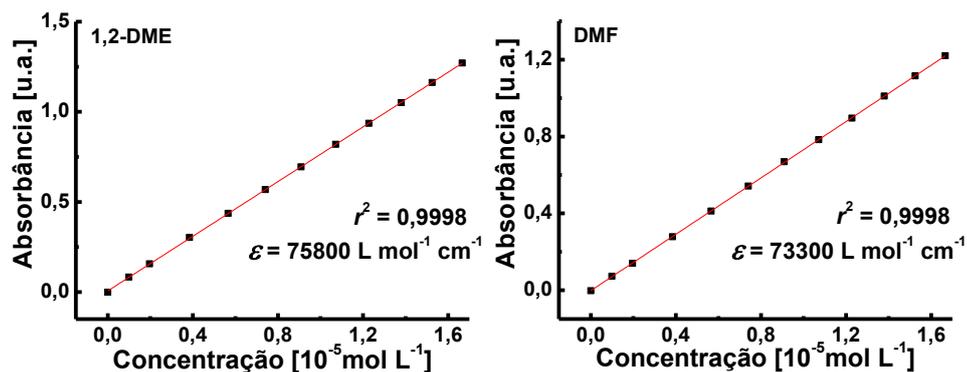


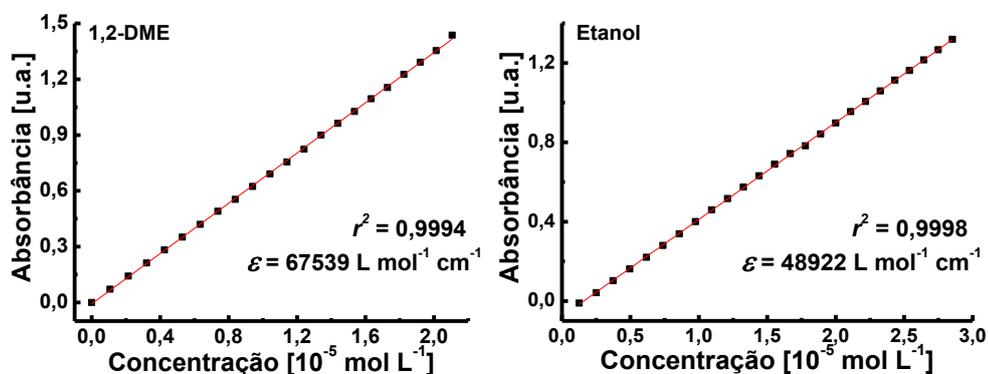
Figura A85. Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **17b** em 1,2-DME e DMF.



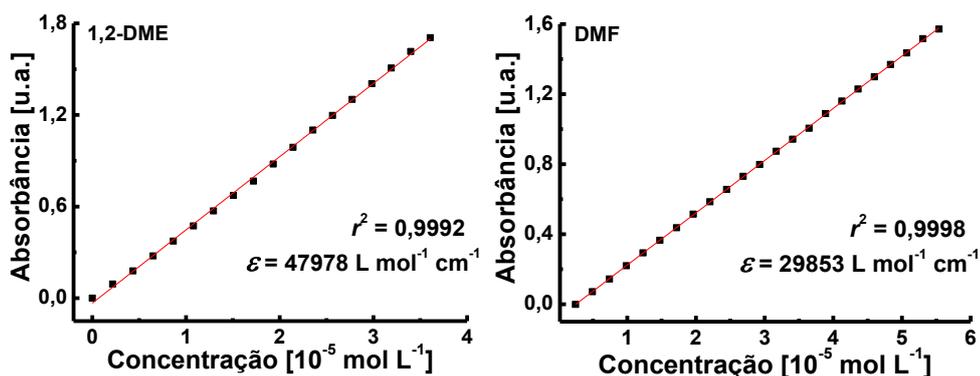
**Figura A86.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **18b** em 1,2-DME e DMF.



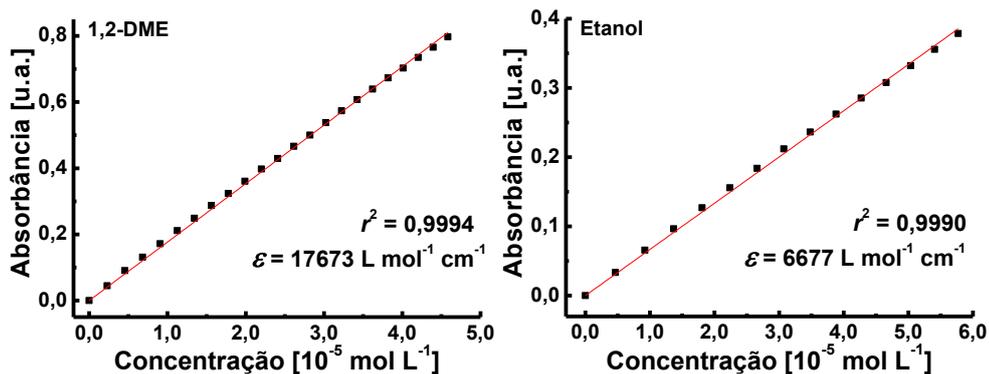
**Figura A87.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **19b** 1,2-DME e DMF.



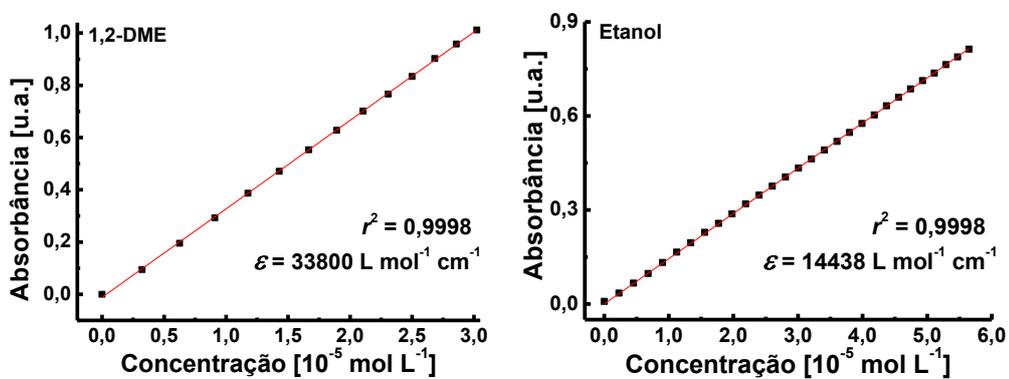
**Figura A88.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **20b** 1,2-DME e DMF.



**Figura A89.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **21b** 1,2-DME e etanol.



**Figura A90.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **22b** 1,2-DME e etanol.



**Tabela A4.** Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (**Equação 6**) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **16b-22b** em 29 solventes.

<b>Corante</b>	$E_T(\text{corante})_0$	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>s</b>	$N^a$	$r^2{}^b$	<b>S.D.</b> <sup>c</sup>
<b>16b</b>	46,6	12,9	-9,33	0,53	26	0,77	2,44
	45,6	-	0,68	0,80	26	$1,6 \times 10^{-3}$	5,10
	41,2	9,60	-	2,60	26	0,59	3,24
	47,0	12,9	-9,43	-	26	0,77	2,40
<b>17b</b>	44,5	9,54	-6,26	-0,08	25	0,70	1,93
	45,9	-	1,00	-3,59	25	0,06	3,38
	41,8	6,67	-	0,10	25	0,53	2,37
	44,5	9,55	-6,26	-	25	0,70	1,89
<b>18b</b>	47,5	2,97	-1,62	-2,33	29	0,81	0,58
	47,4	-	0,56	-2,15	29	0,21	1,18
	47,0	2,32	-	-2,48	29	0,70	0,71
	46,3	2,88	-2,48	-	29	0,56	0,87
<b>19b</b>	41,8	2,10	-1,53	-1,09	26	0,42	0,88
	41,9	-	0,10	-1,49	26	0,09	1,09
	41,0	1,49	-	-0,89	26	0,33	0,93
	41,0	2,19	-1,42	-	26	0,38	0,89
<b>20b</b>	39,7	4,41	-4,90	0,50	29	0,45	1,83
	39,5	-	-1,66	0,78	29	0,04	2,35
	38,1	2,44	-	0,05	29	0,17	2,19
	40,0	4,43	-4,85	-	29	0,43	1,80
<b>21b</b>	54,5	10,4	-9,88	-3,12	25	0,67	2,42
	56,0	-	-1,99	-6,93	25	0,13	3,85
	50,2	5,84	-	-2,82	25	0,37	3,27
	52,3	10,9	-9,81	-	25	0,64	2,45
<b>22b</b>	47,3	8,07	-6,29	-0,84	25	0,61	2,01
	48,4	-	-0,14	-3,82	25	0,06	3,08
	44,5	5,20	-	-0,66	25	0,13	2,43
	46,7	8,22	-6,27	-	25	0,61	1,97

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

**Tabela A5.** Relação dos coeficientes a, b c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (**Equação 7**) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **16b**, **18b**, **19b**, **20b** e **22b** em vários solventes.

<b>Corante</b>	$E_T(\text{corante})_0$	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	$N^a$	$r^2^b$	<b>S.D.</b> <sup>c</sup>
<b>16b</b>	58,4	18,6	-5,78	-8,24	-8,80	26	0,96	1,09
	70,6	-	-6,47	-25,4	-3,34	26	0,18	4,71
	48,4	18,9	-	0,15	-7,73	26	0,86	1,91
	52,1	19,3	-5,00	-	-8,97	26	0,94	1,21
	52,9	16,9	-4,87	-9,74	-	26	0,83	2,09
<b>18b</b>	51,3	3,71	-0,16	-5,34	-2,68	29	0,79	0,62
	52,8	-	-0,20	-7,75	-1,32	29	0,31	1,12
	51,1	3,72	-	-5,15	-2,73	29	0,79	0,61
	47,6	3,99	0,20	-	-3,16	29	0,72	0,71
	52,0	2,74	-0,72	-8,31	-	29	0,54	0,90
<b>19b</b>	47,2	4,32	-1,97	-6,70	-1,53	26	0,72	0,62
	46,5	-	-0,62	-6,43	-0,80	26	0,18	1,05
	44,2	3,48	-	-4,04	-1,34	26	0,56	0,76
	42,1	4,27	-1,12	-	-1,73	26	0,55	0,77
	46,3	4,04	-1,85	-7,08	-	26	0,65	0,69
<b>20b</b>	46,5	6,96	-4,26	-8,34	-1,02	29	0,83	1,02
	49,4	-	-4,34	-12,9	1,54	29	0,32	2,02
	41,6	7,03	-	-3,36	-2,25	29	0,58	1,60
	40,4	7,39	-3,69	-	-1,77	29	0,77	1,16
	46,8	6,59	-4,48	-9,47	-	29	0,81	1,03
<b>22b</b>	57,6	16,9	-6,77	-9,27	-5,36	25	0,88	1,14
	59,2	-	-1,96	-12,9	-4,14	25	0,16	2,90
	48,2	13,0	-	-1,27	-4,87	25	0,64	1,93
	50,5	17,3	-5,74	-	-5,58	25	0,84	1,29
	54,4	16,3	-6,46	-10,32	-	25	0,75	1,57

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

Figura A91. Espectro de IV do composto **23a** obtido através de pastilha de KBr.

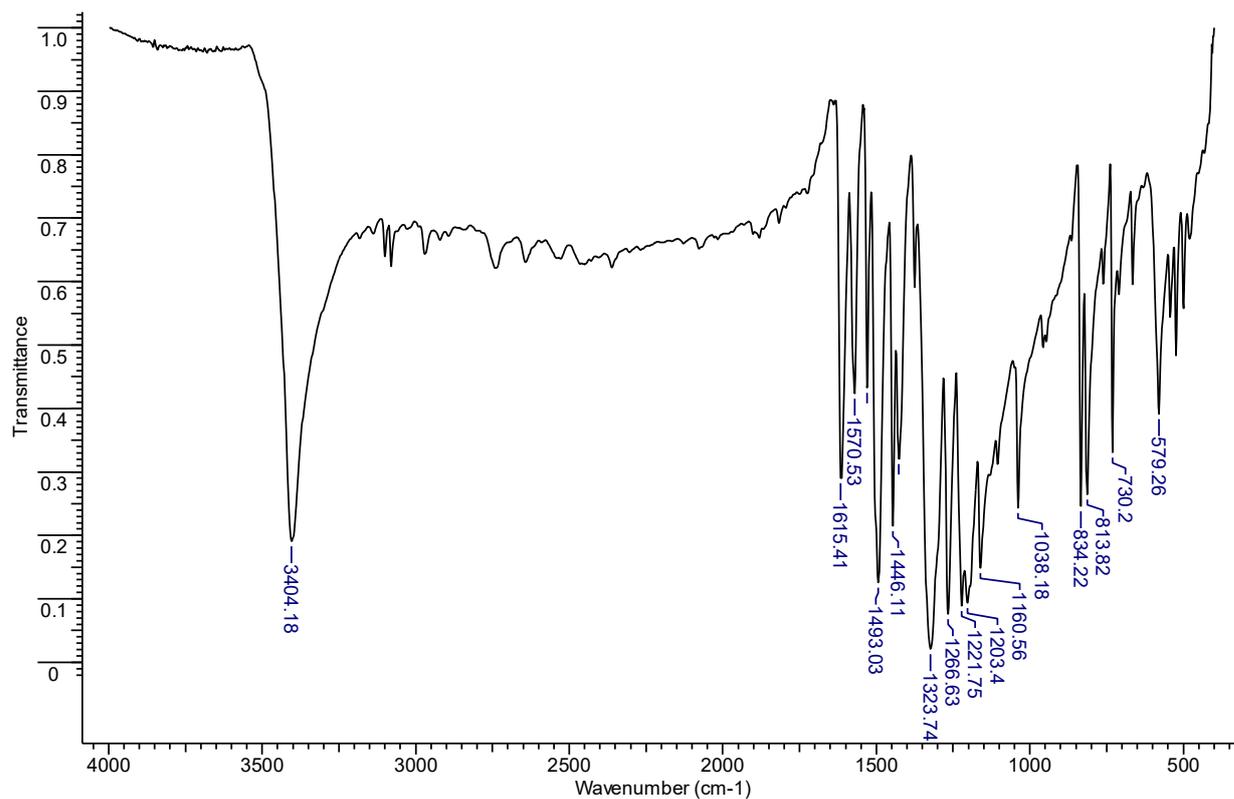
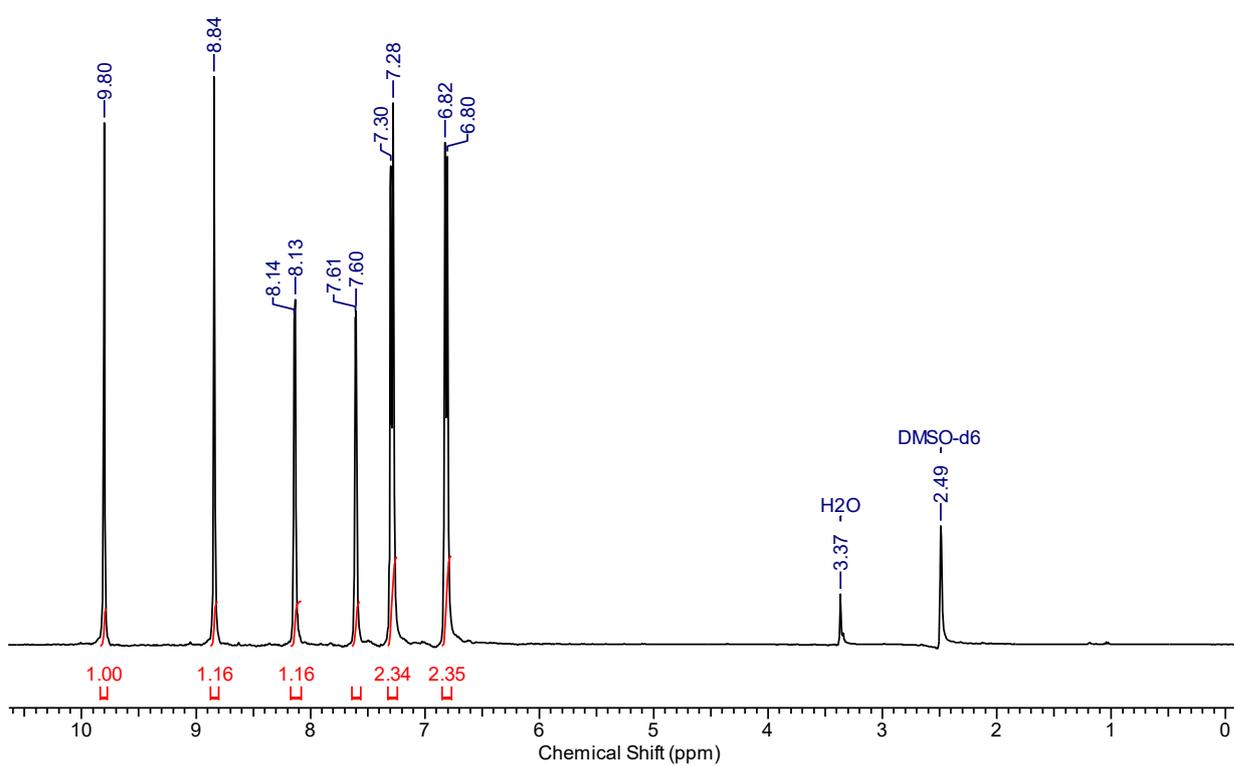
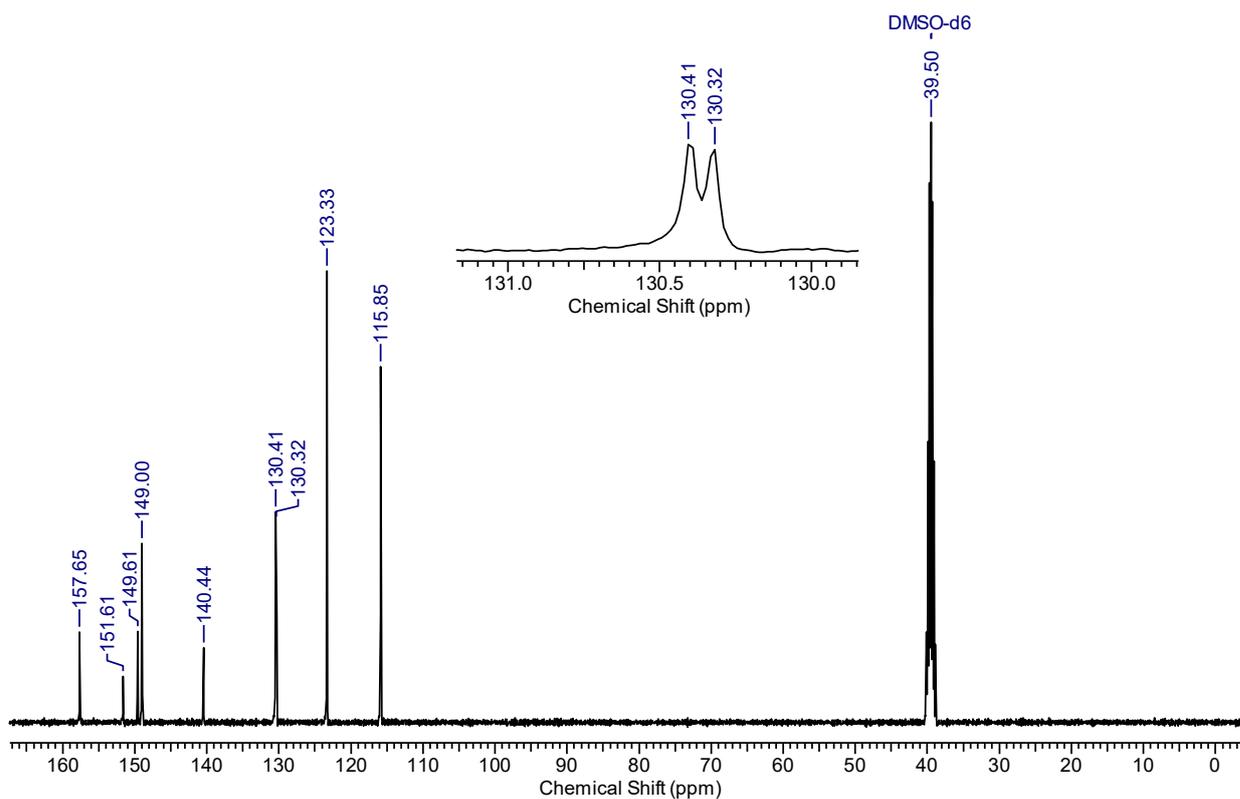
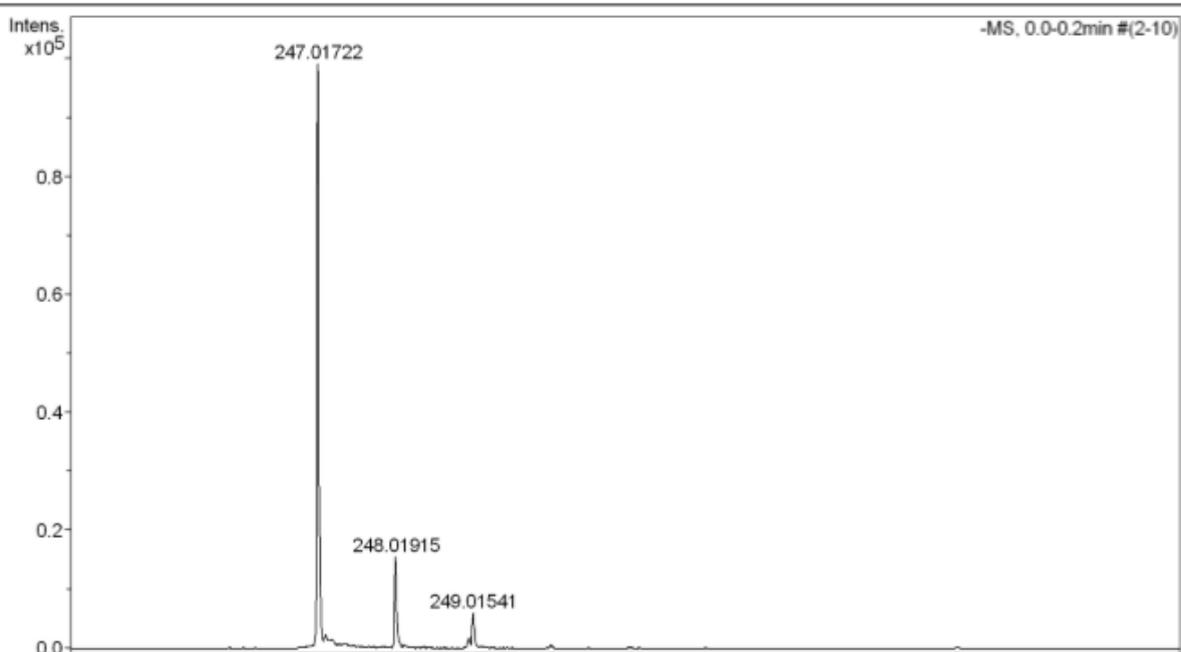


Figura A92. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **23a**, mensurado em DMSO-d<sub>6</sub> (400 MHz).



**Figura A93.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **23a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).**Figura A94.** Espectro de massas de alta resolução do composto **23a**.

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source



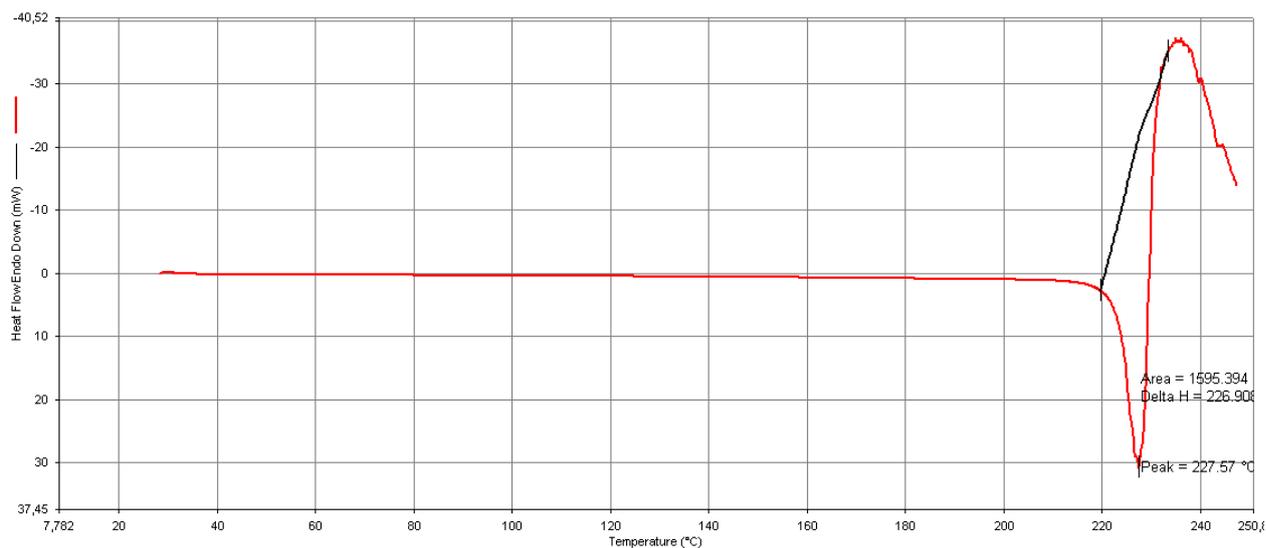
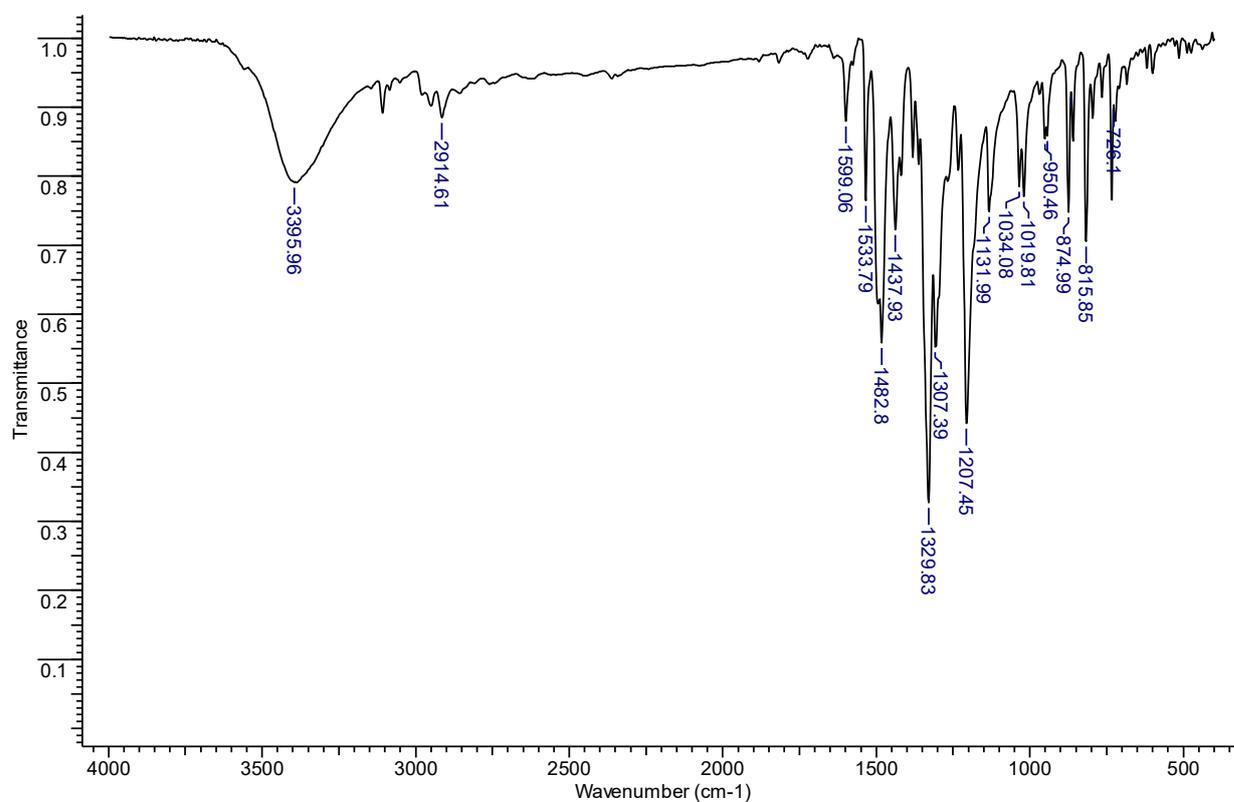
**Figura A95.** Análise de DSC do **23a**.**Figura A96.** Espectro de IV do composto **24a** obtido através de pastilha de KBr.

Figura A97. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **24a**, mensurado em acetone- $\text{d}_6$  (200 MHz).

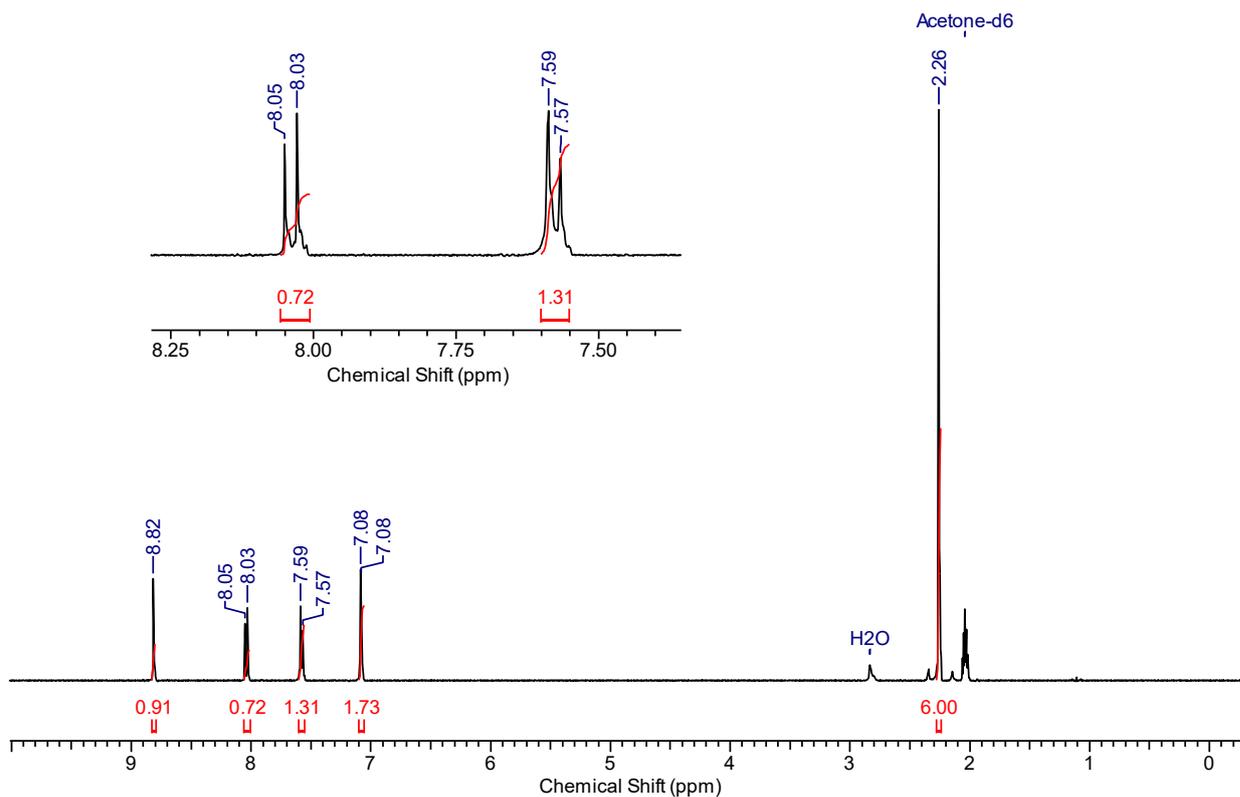


Figura A98. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **24a**, mensurado em DMSO- $\text{d}_6$  (100 MHz).

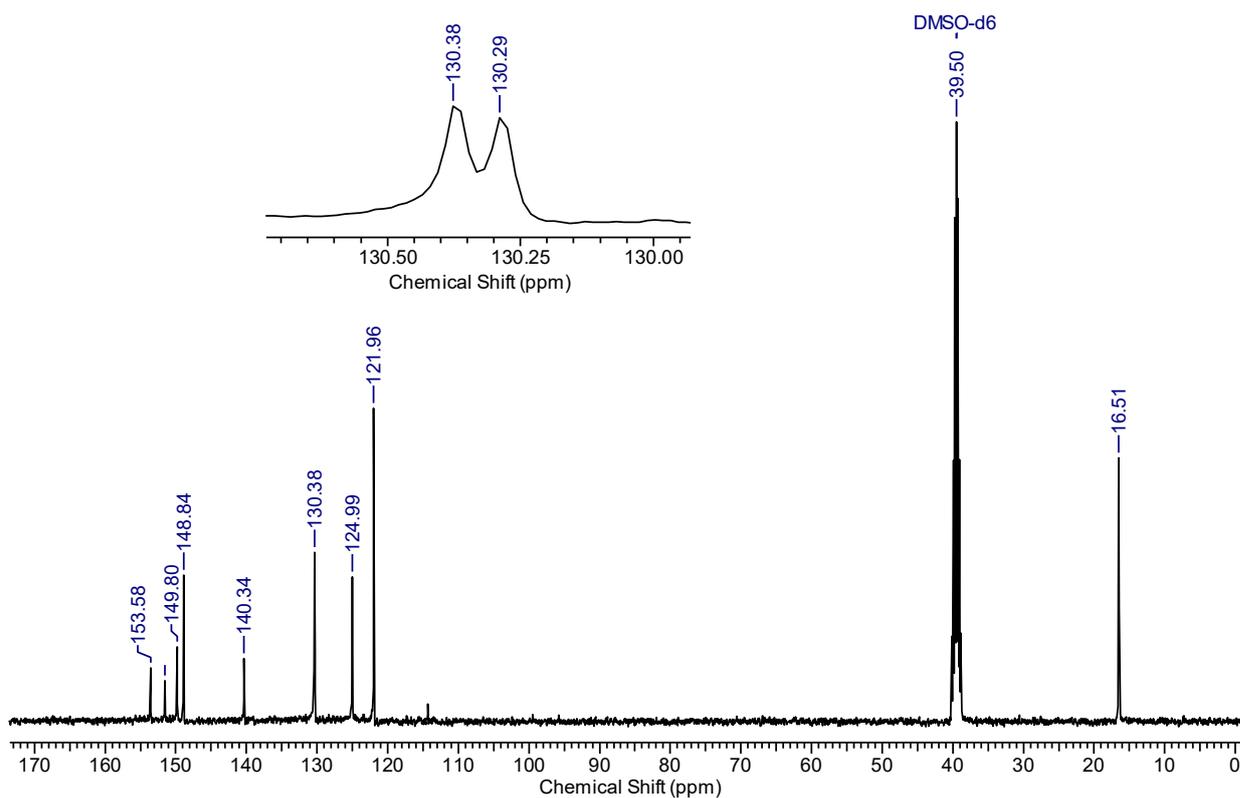


Figura A99. Espectro de massas de alta resolução do composto 24a.

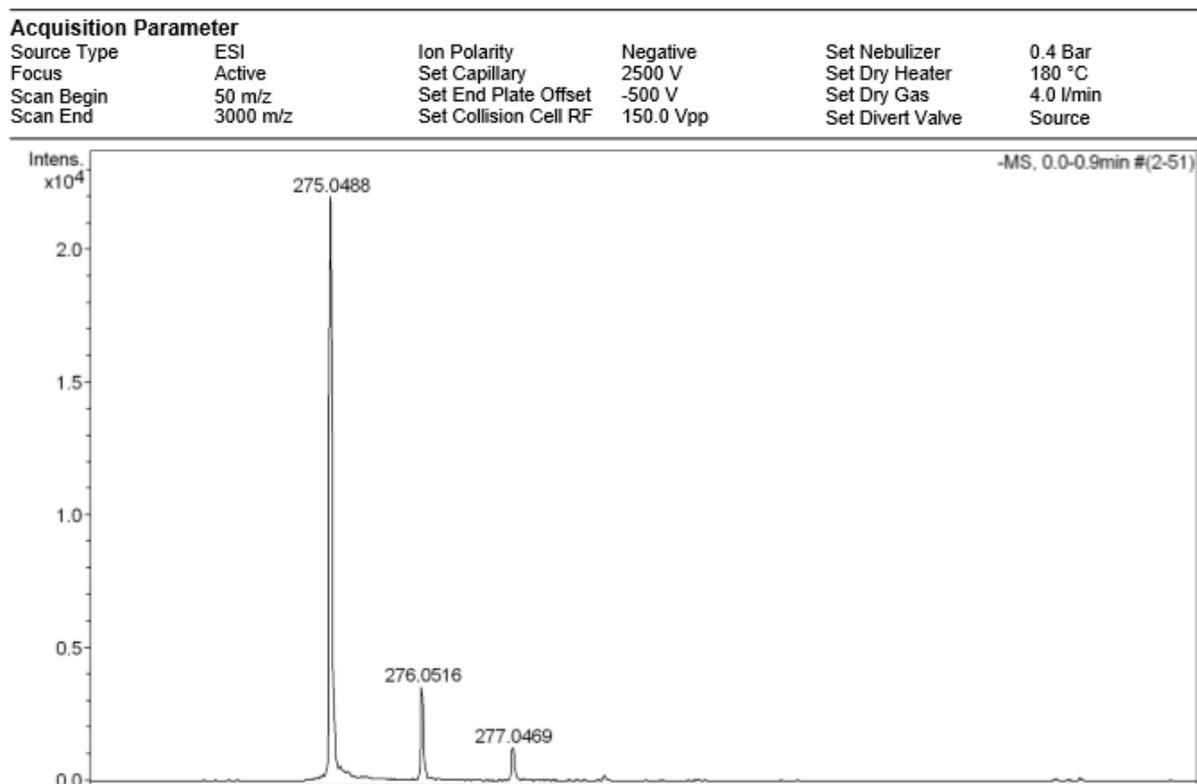


Figura A100. Análise de DSC do 24a.

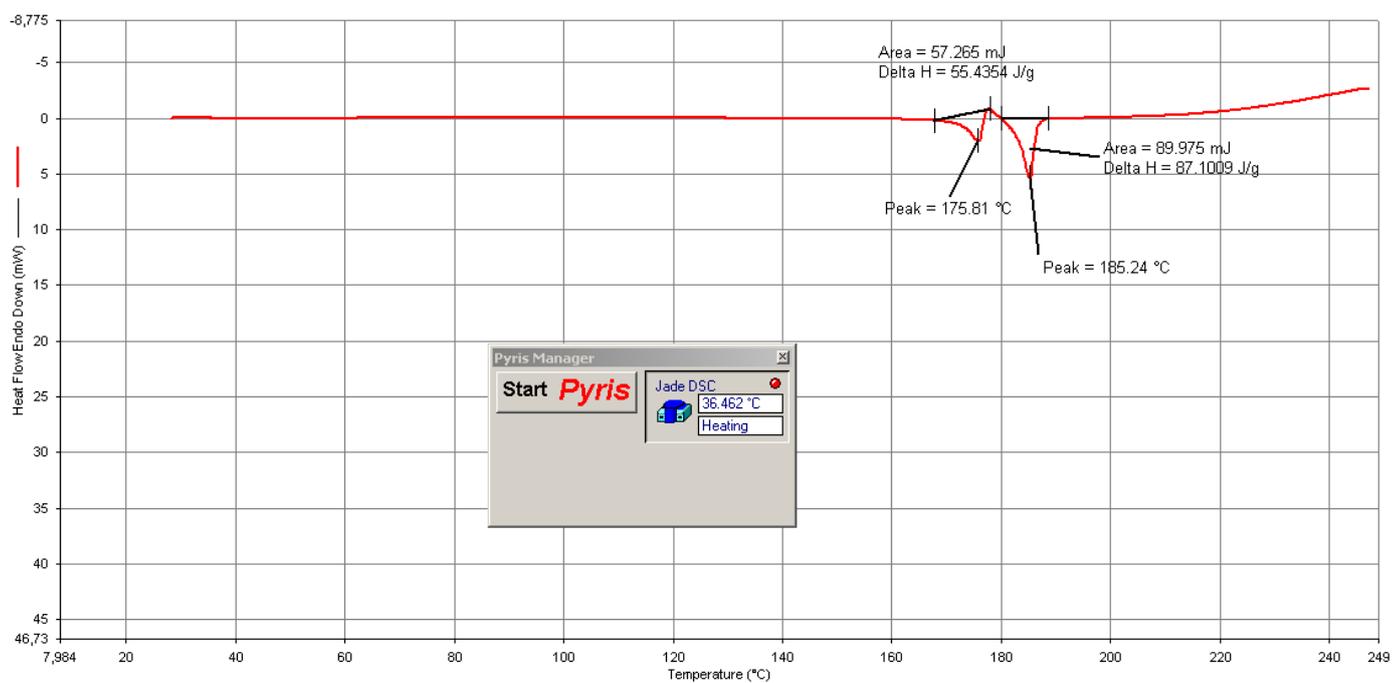


Figura A101. Espectro de IV do composto **25a** obtido através de pastilha de KBr.

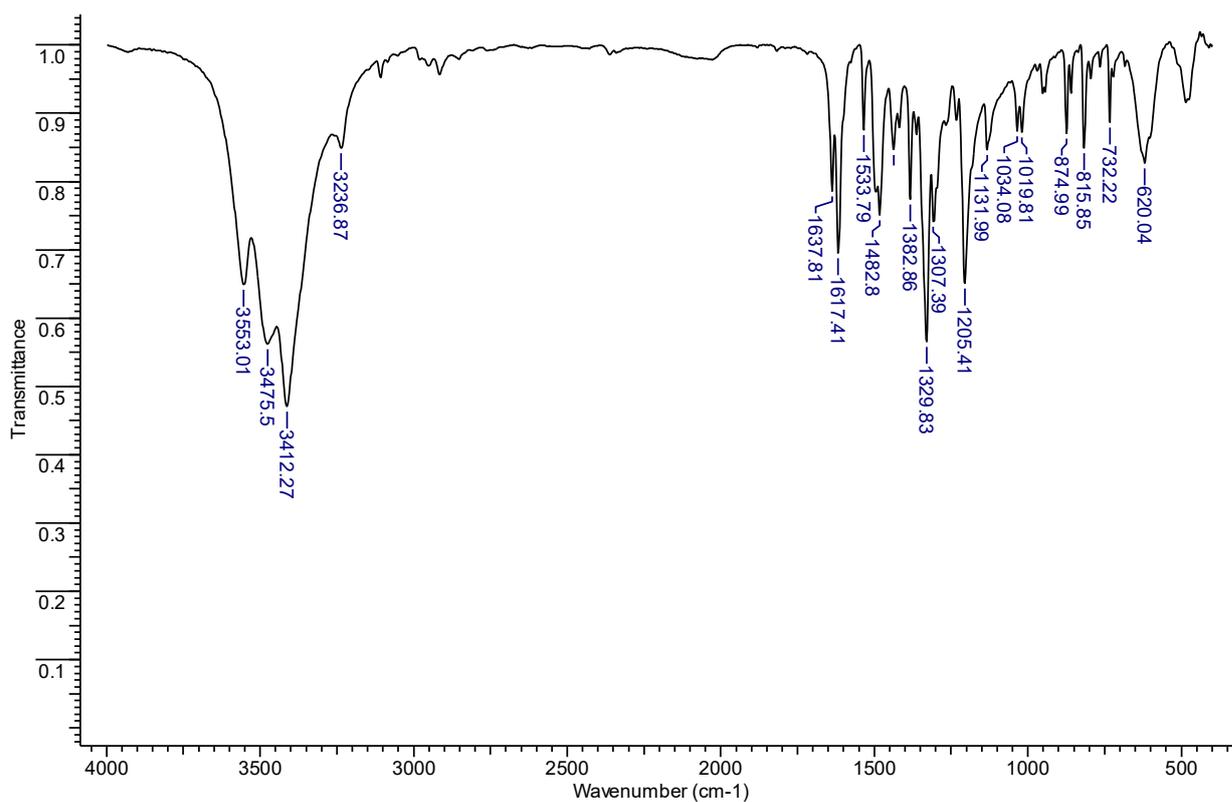
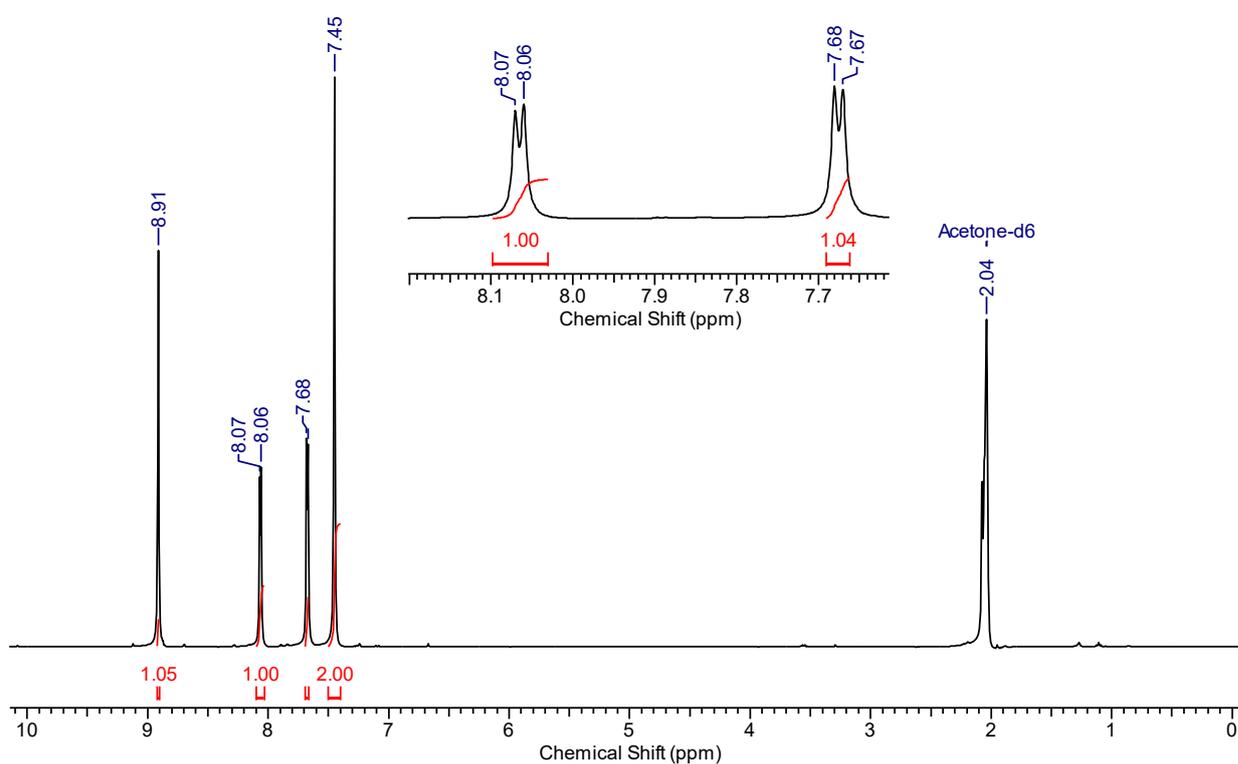
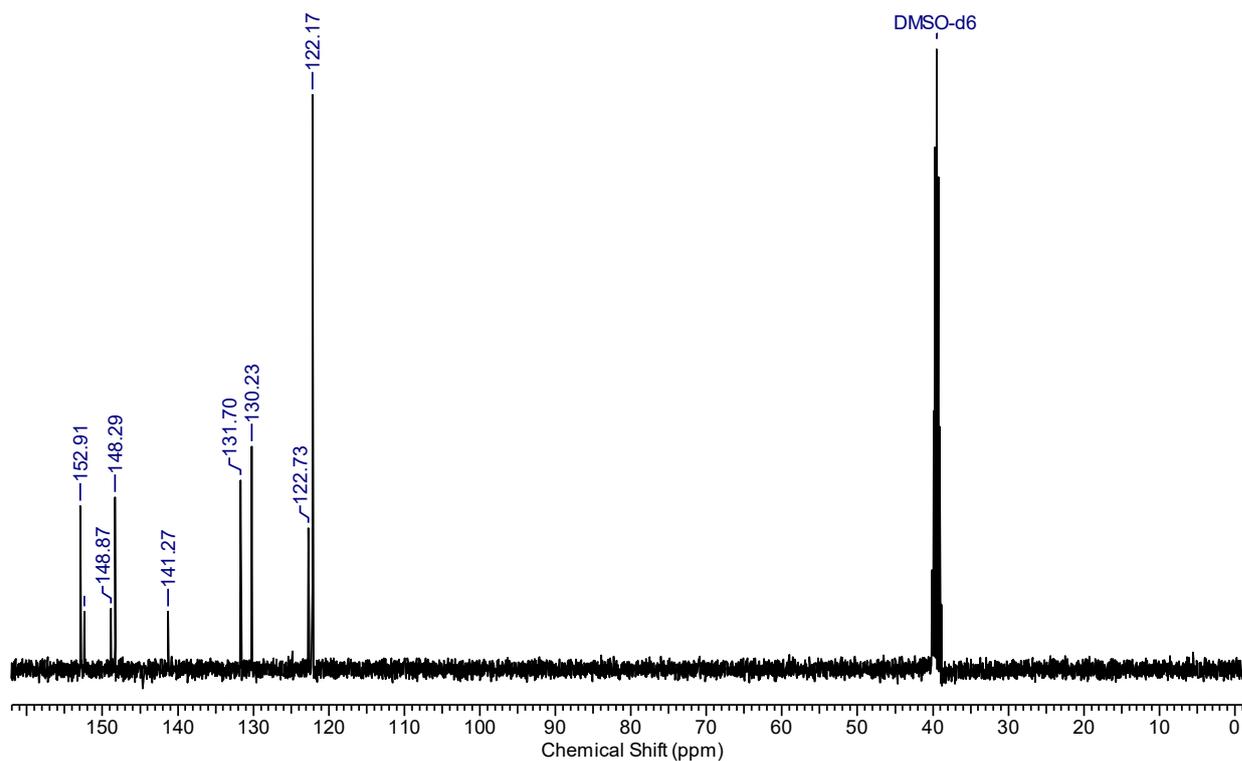


Figura A102. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **25a**, mensurado em acetona- $\text{d}_6$  (400 MHz).



**Figura A103.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **25a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).**Figura A104.** Espectro de massas de alta resolução do composto **25a**.**Acquisition Parameter**

Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

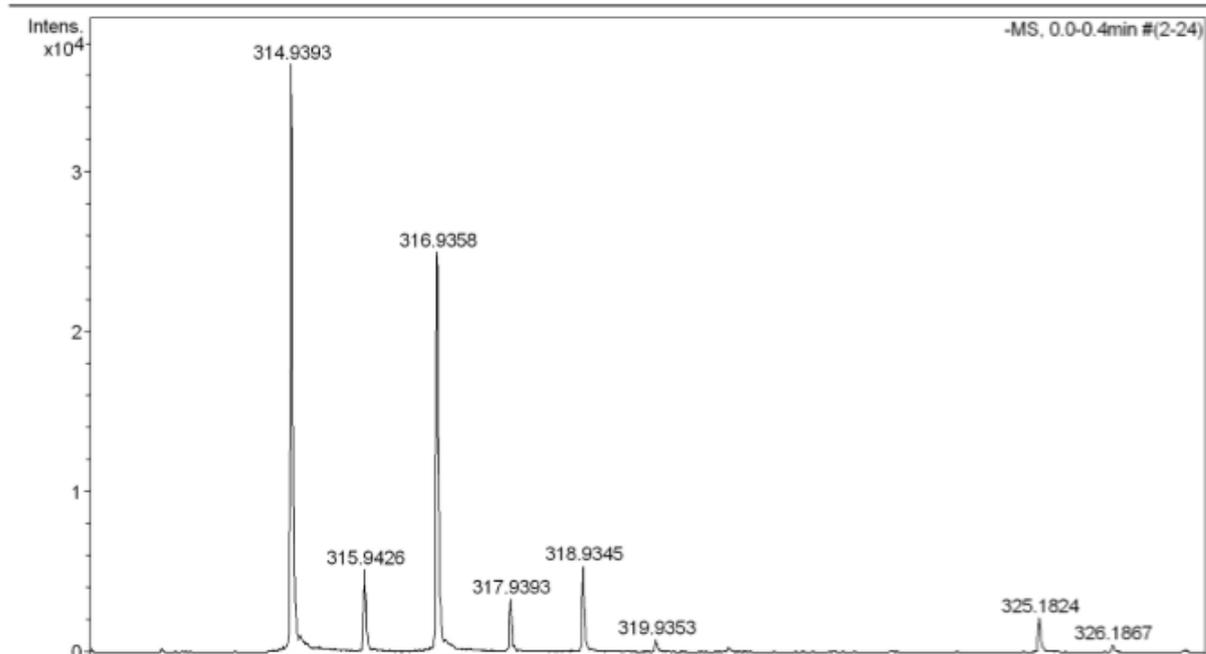


Figura A105. Análise de DSC do 25a.

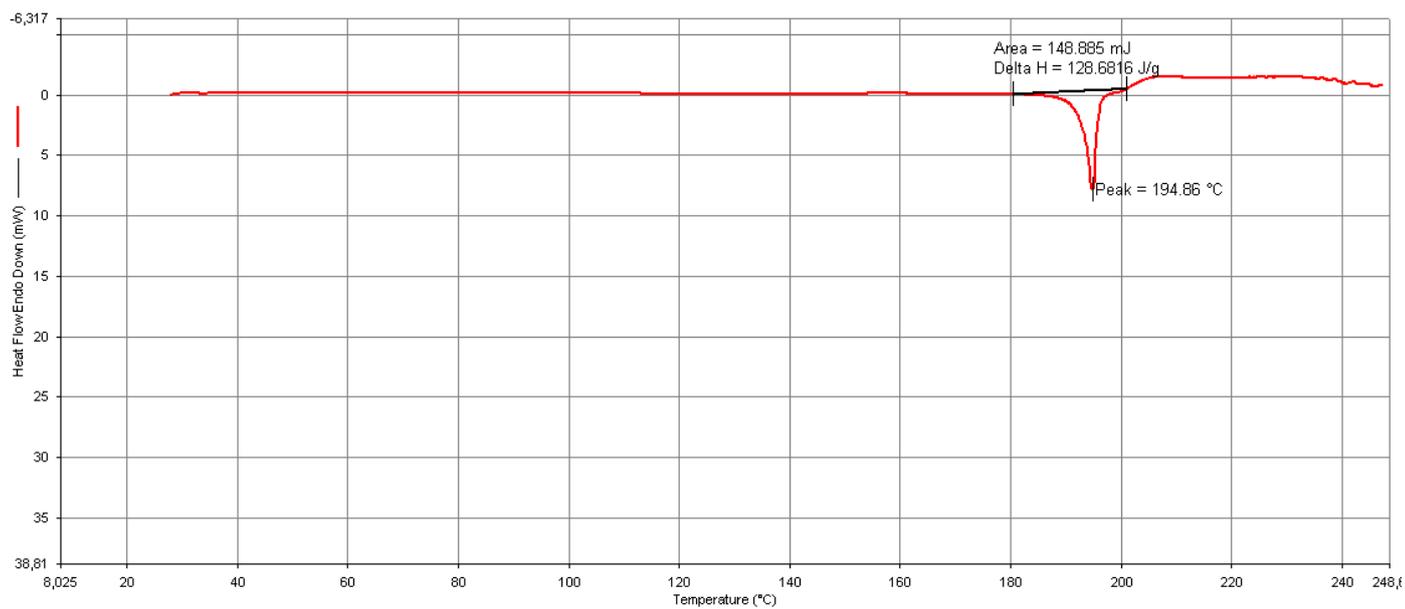


Figura A106. Espectro de IV do composto 26a obtido através de pastilha de KBr.

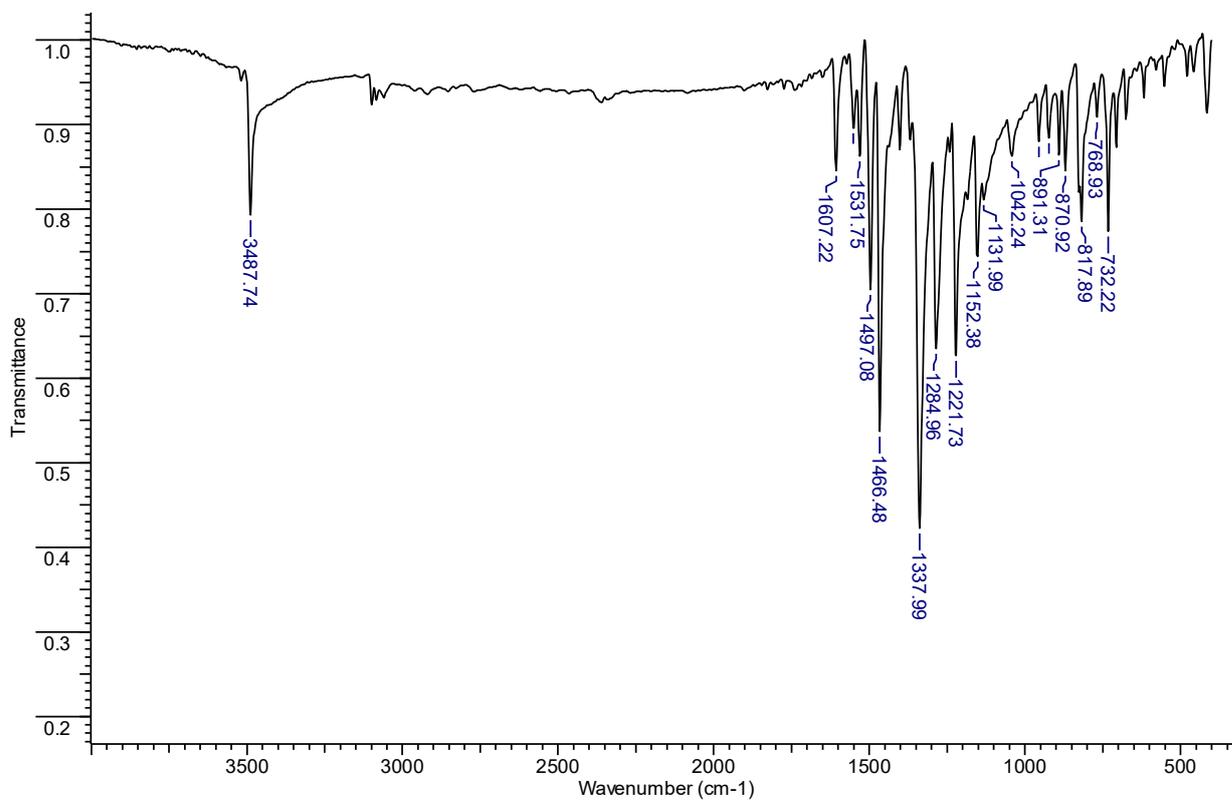


Figura A107. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **26a**, medido em acetona- $\text{d}_6$  (400 MHz).

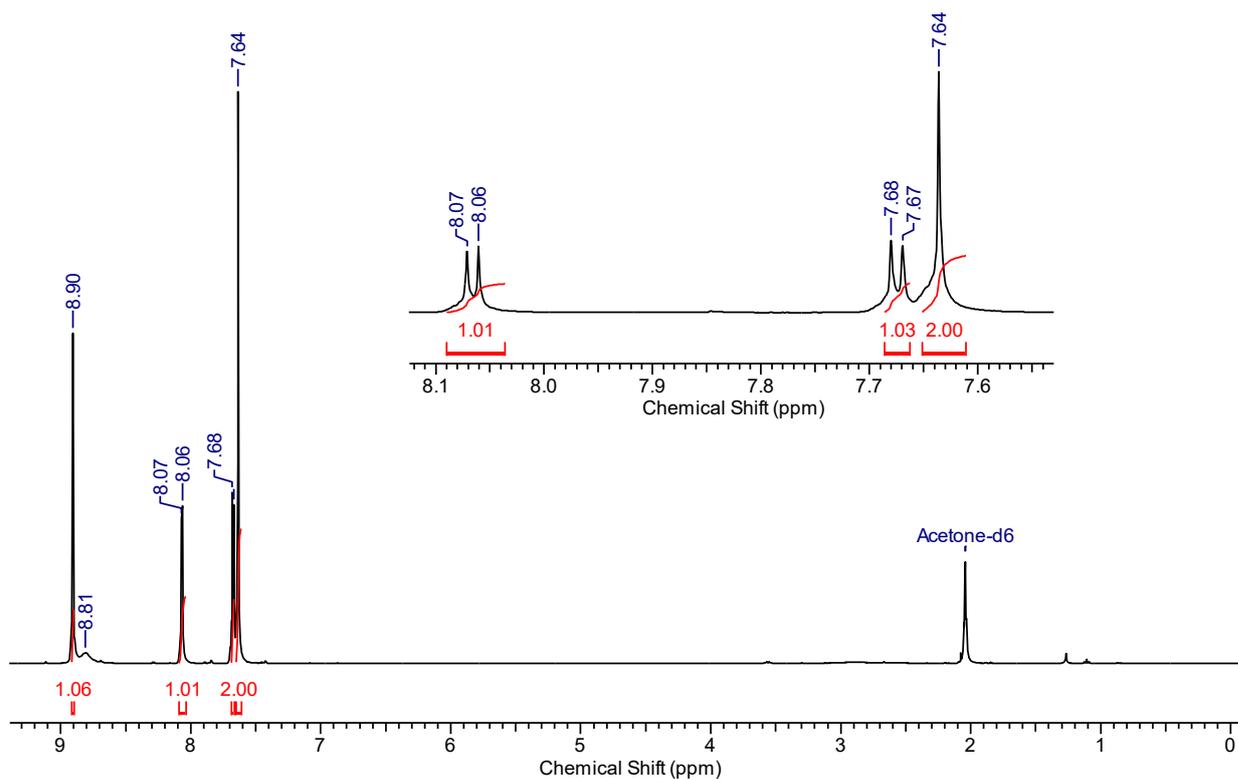
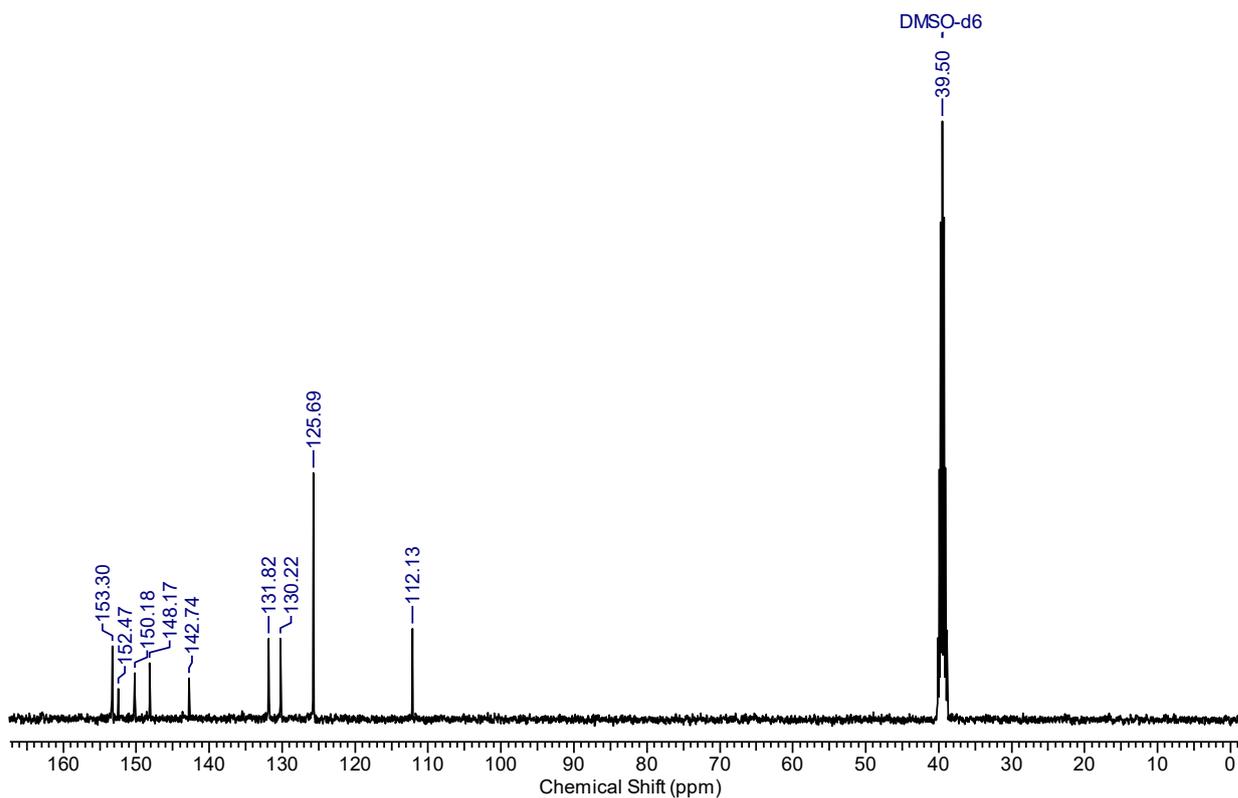


Figura A108. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **26a**, medido em  $\text{DMSO-}d_6$  (100 MHz).



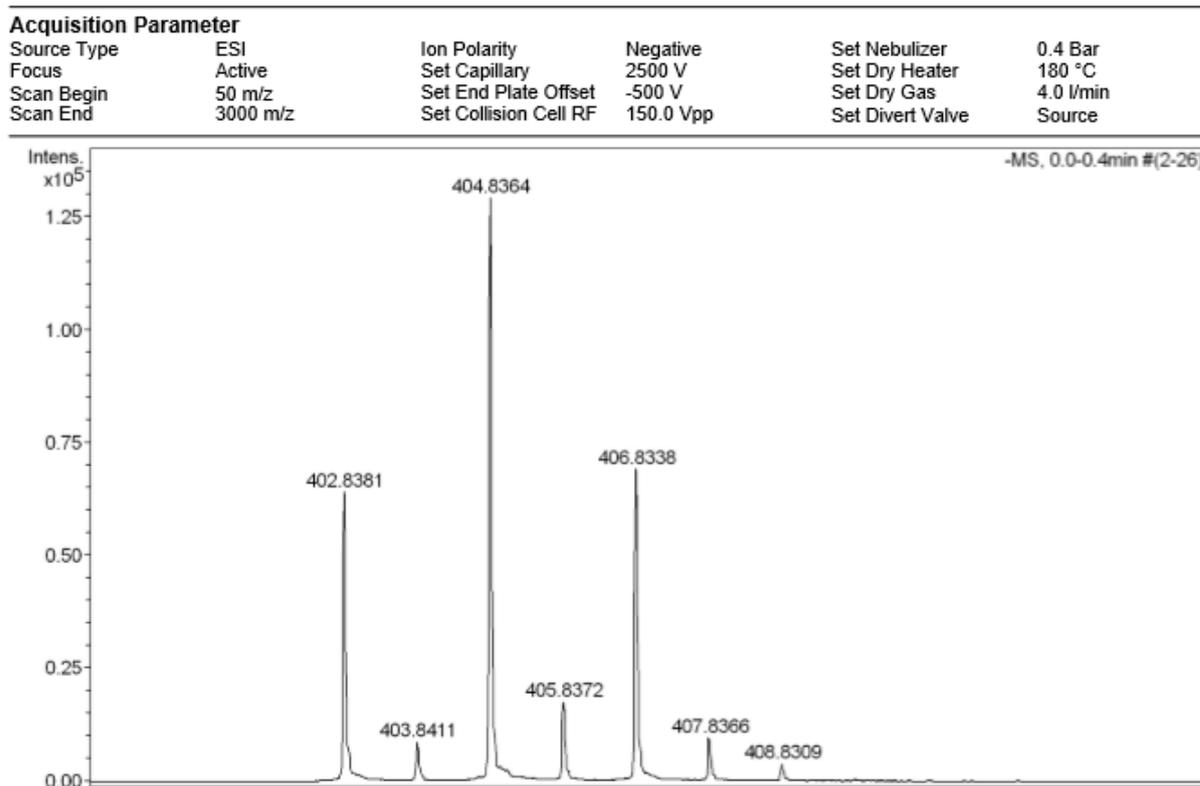
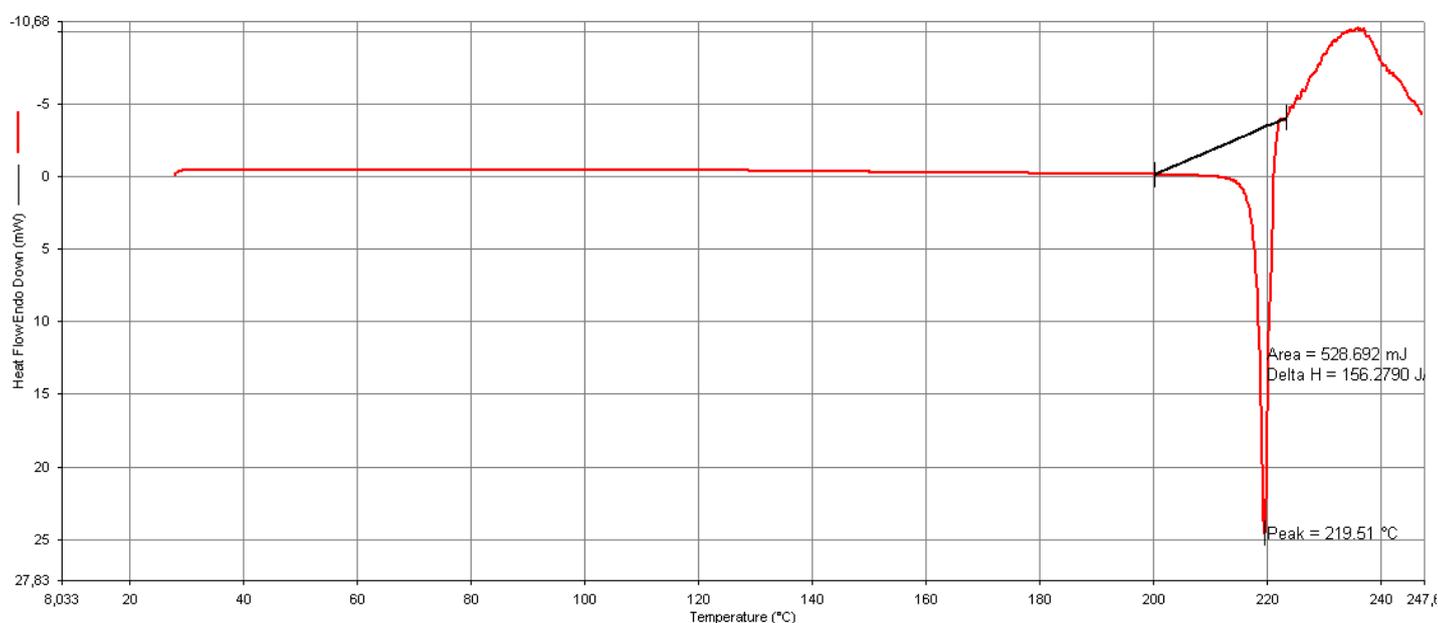
**Figura A109.** Espectro de massas de alta resolução do composto **26a**.**Figura A110.** Análise de DSC do **26a**.

Figura A111. Espectro de IV do composto **27a** obtido através de pastilha de KBr.

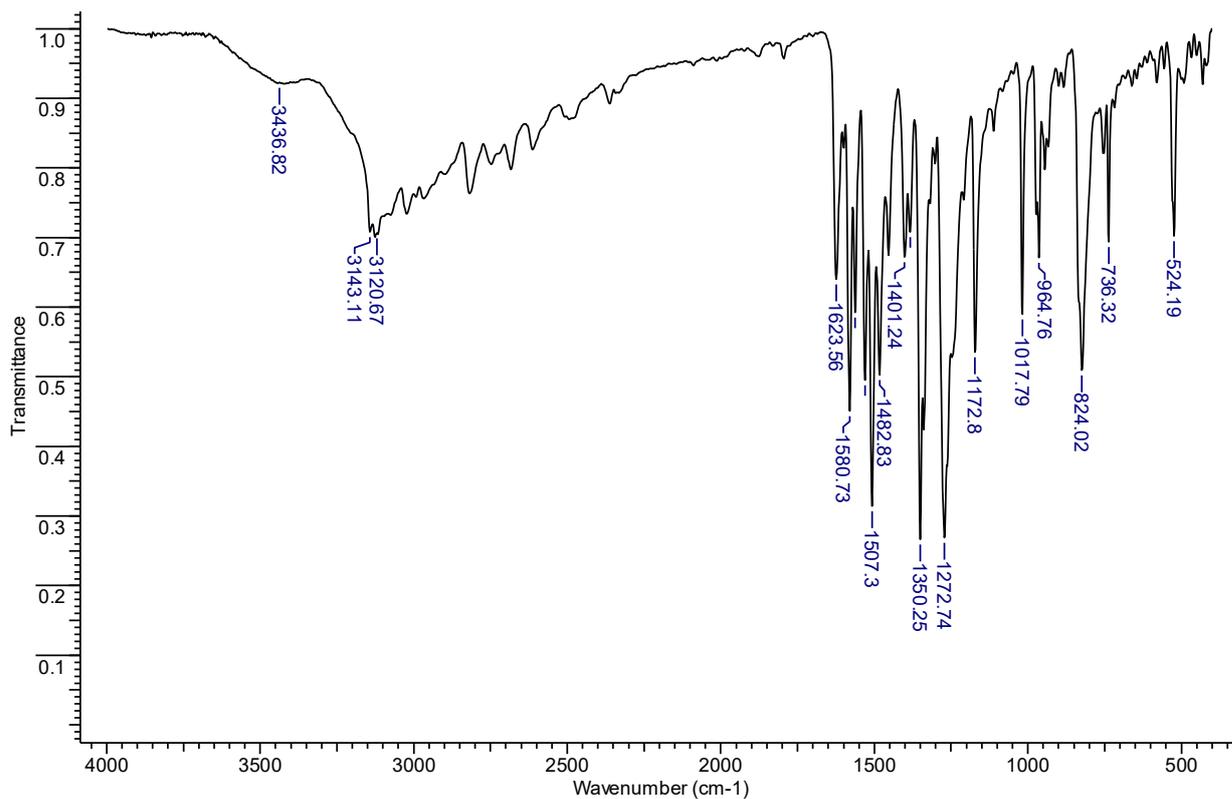
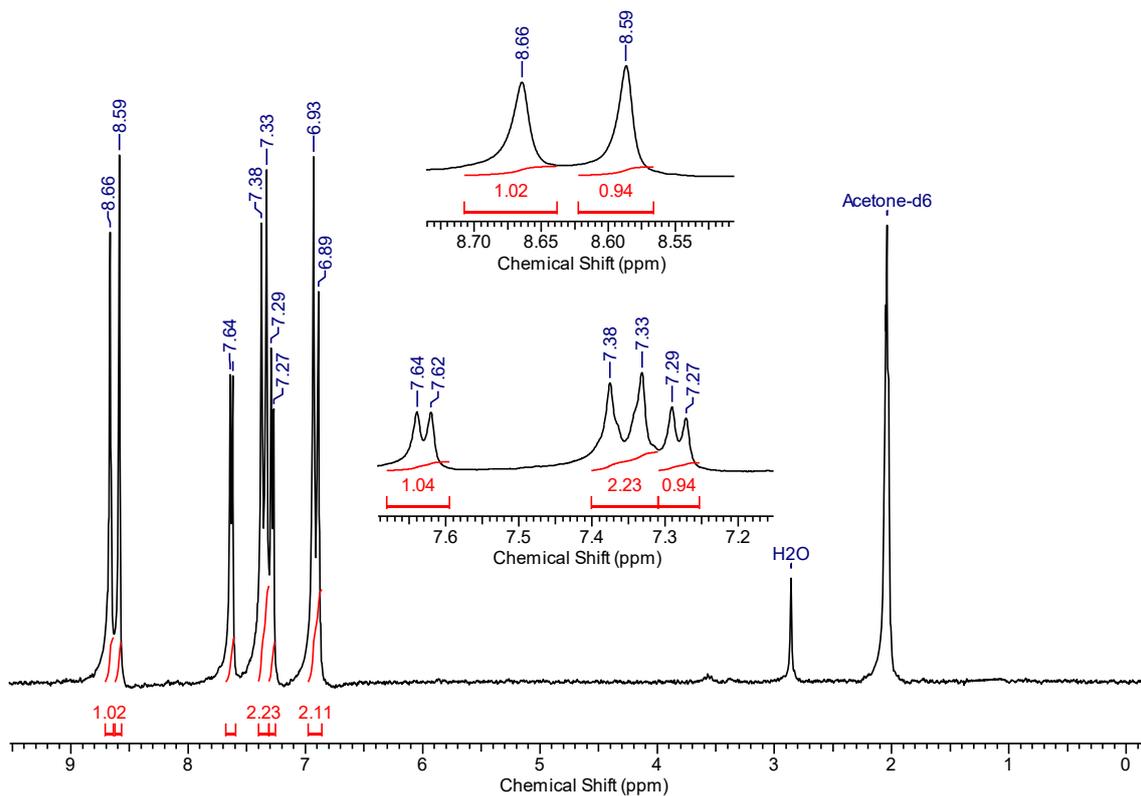
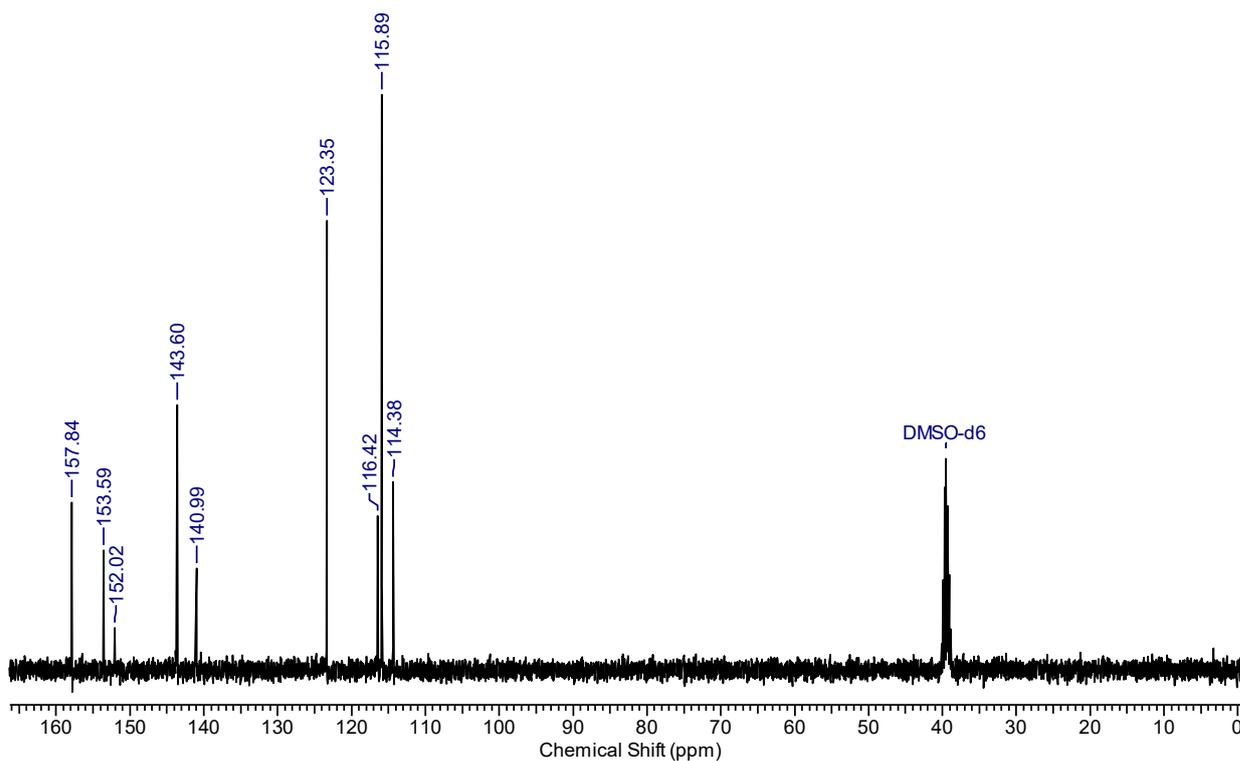


Figura A112. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **27a**, mensurado em acetona-d<sub>6</sub> (200 MHz).



**Figura A113.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **27a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).**Figura A114.** Espectro de massas de alta resolução do composto **27a**.

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

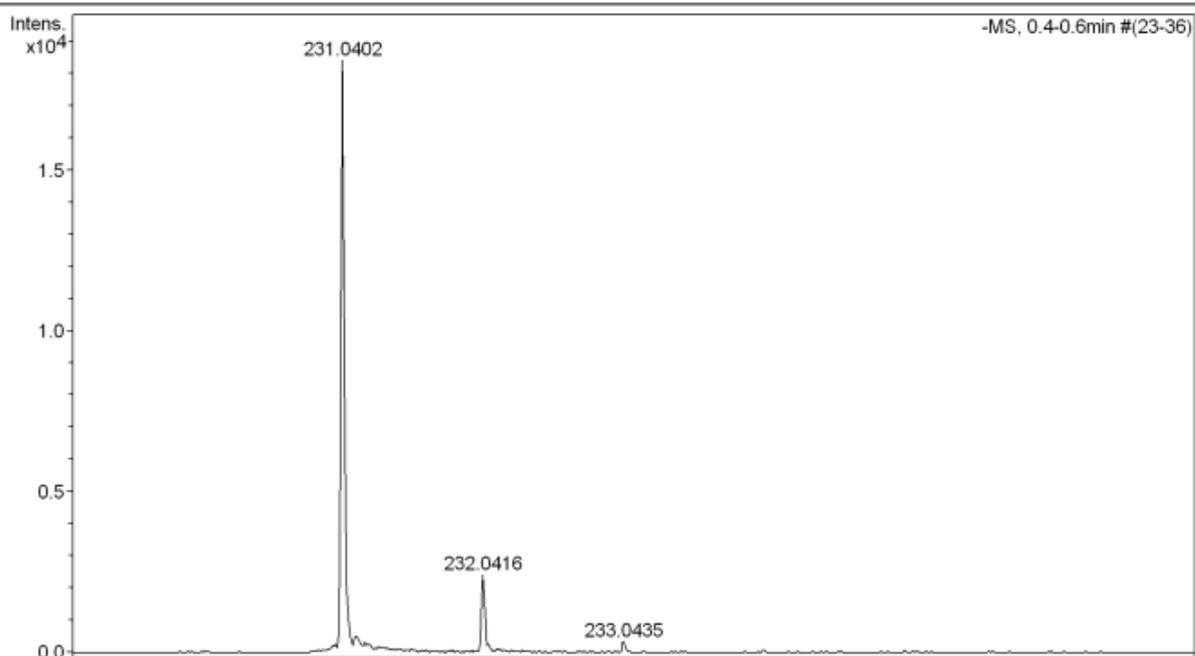


Figura A115. Análise de DSC do 27a.

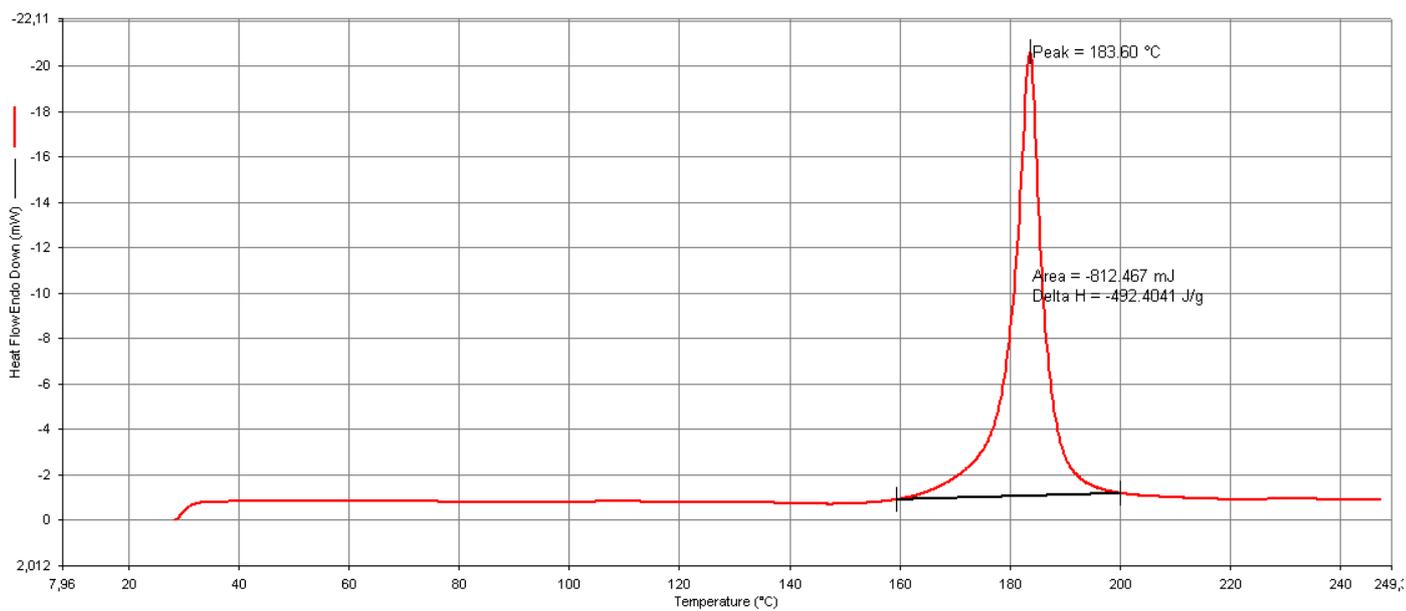


Figura A116. Espectro de IV do composto 28a obtido através de pastilha de KBr.

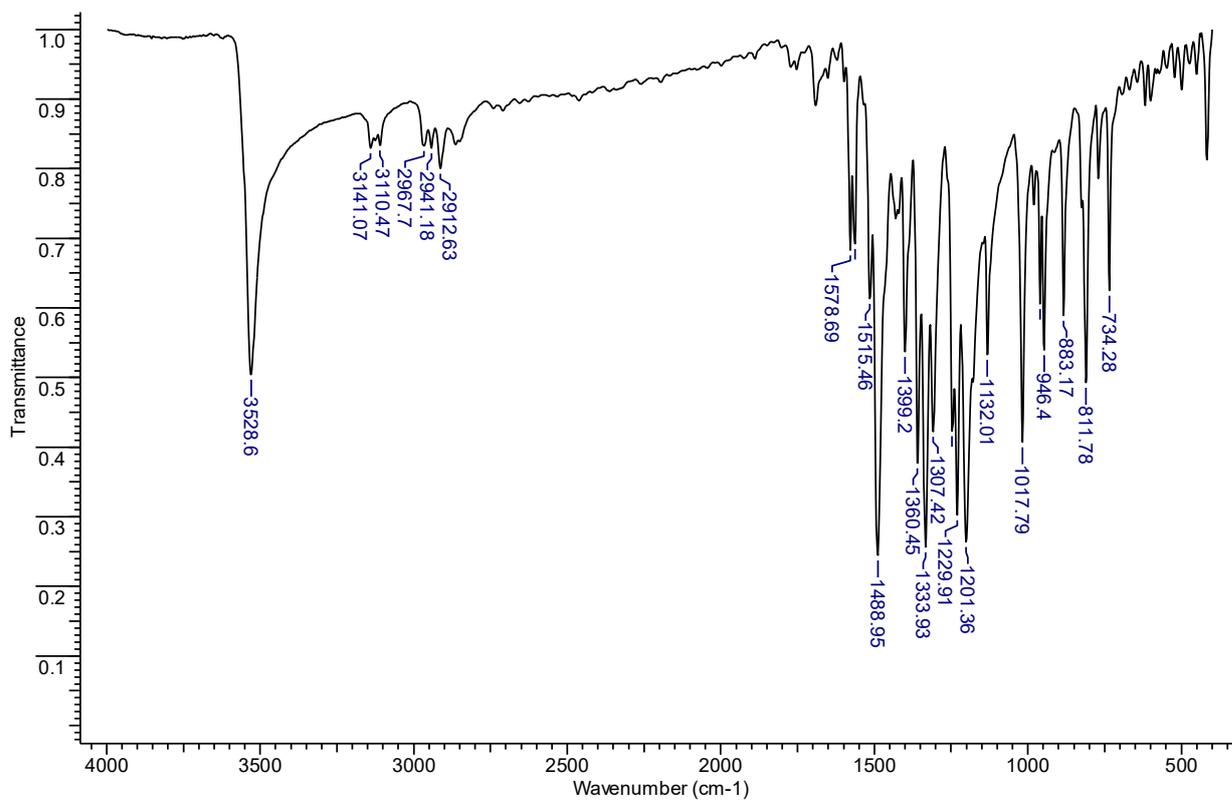


Figura A117. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **28a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (400 MHz).

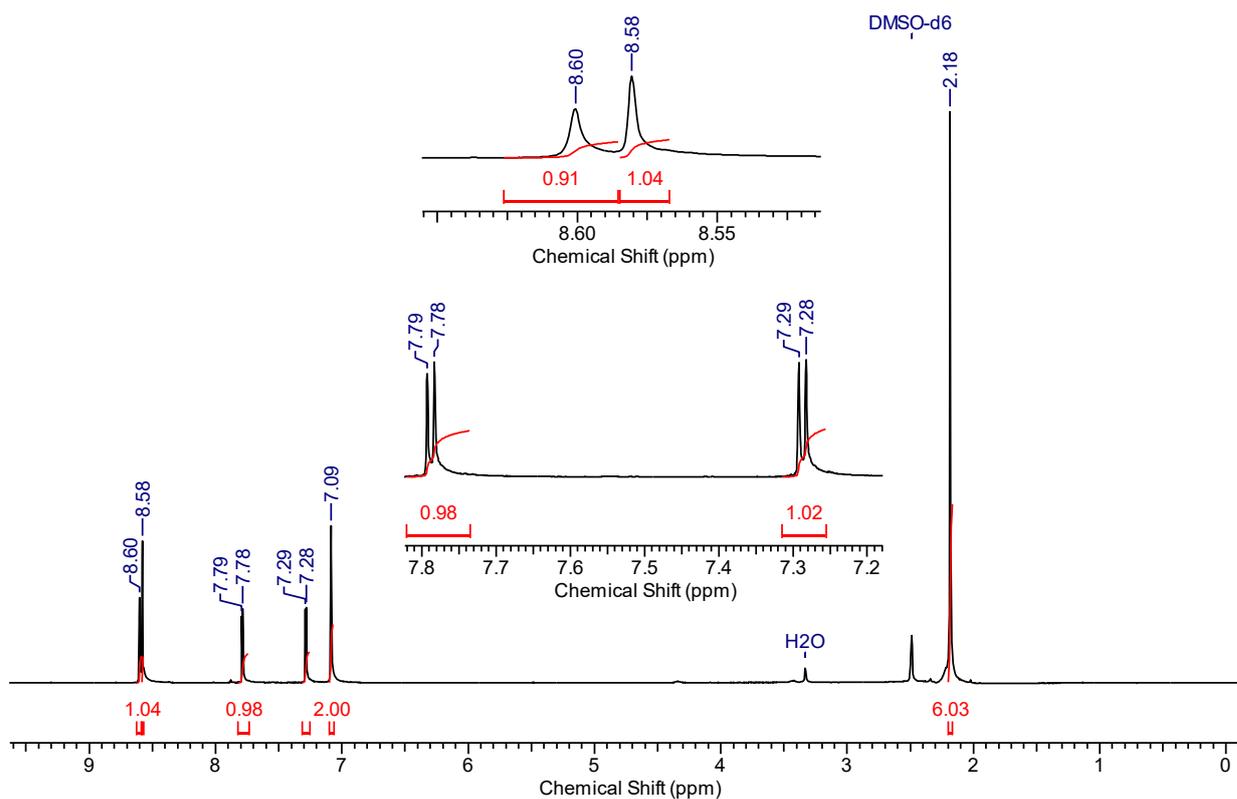
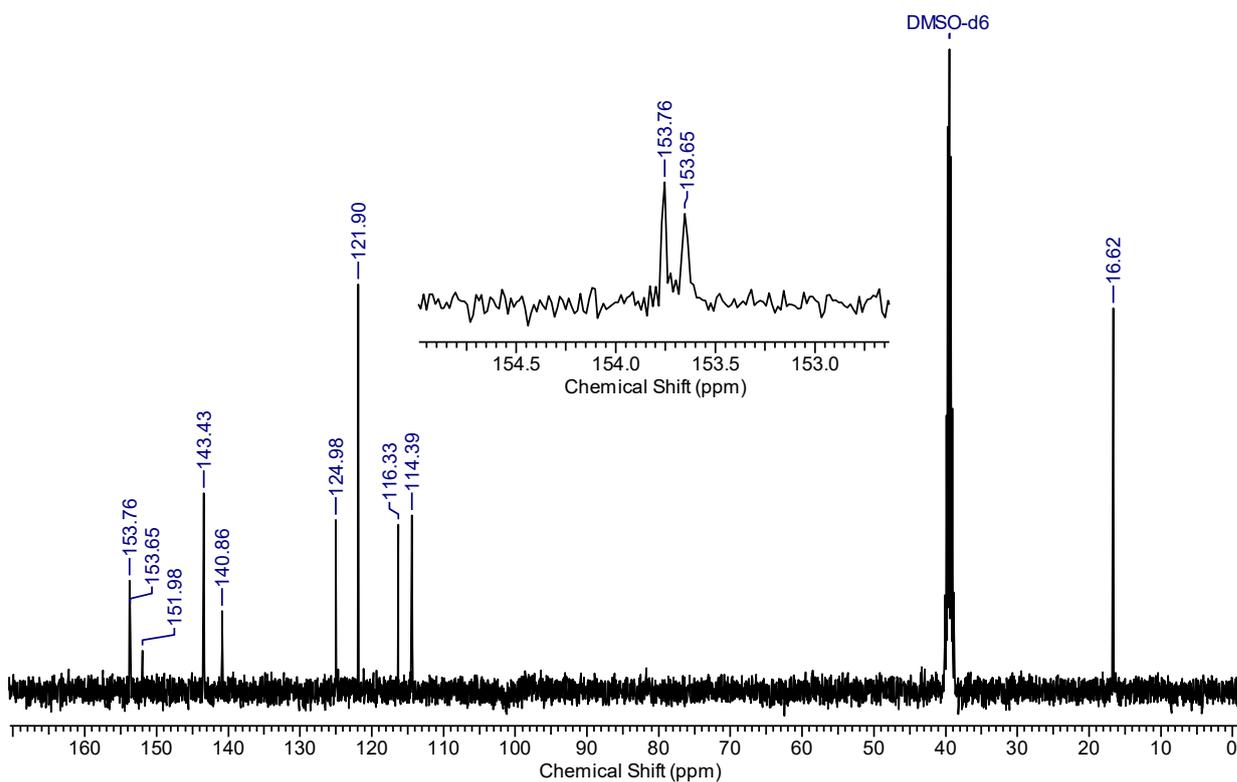


Figura A118. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **28a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).



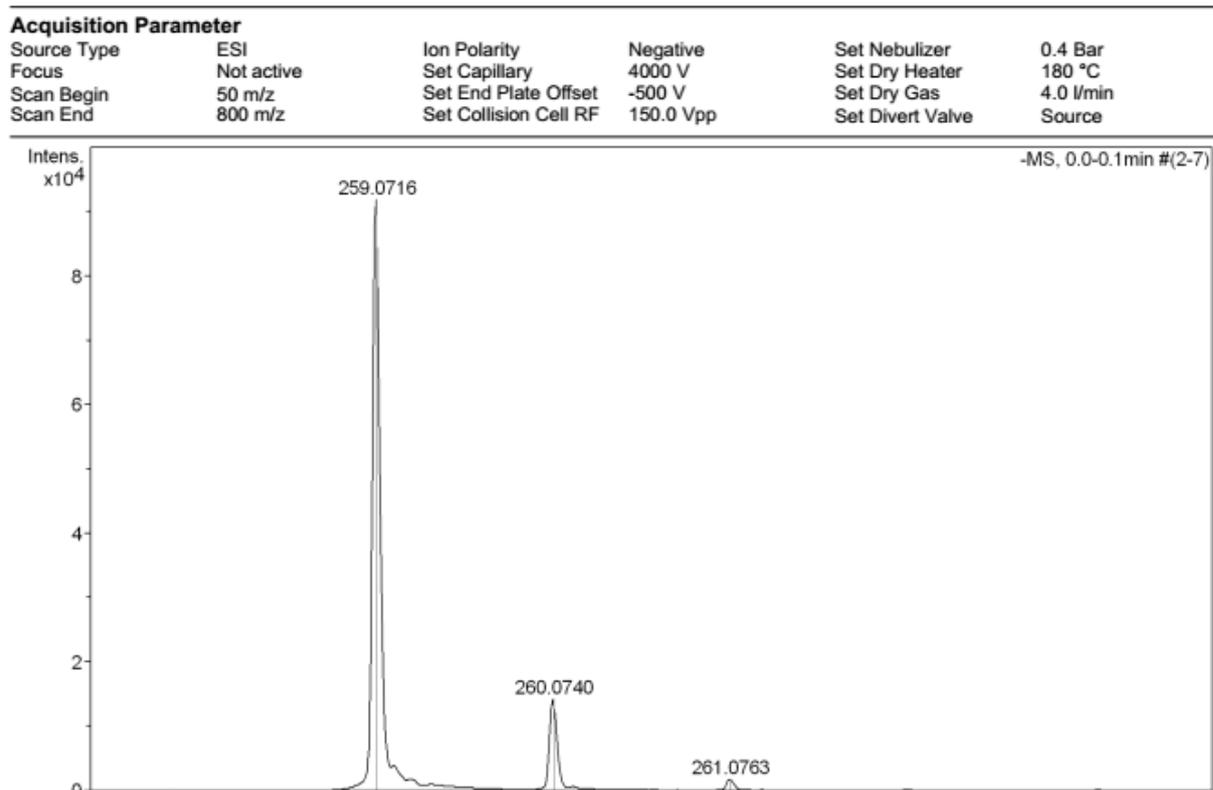
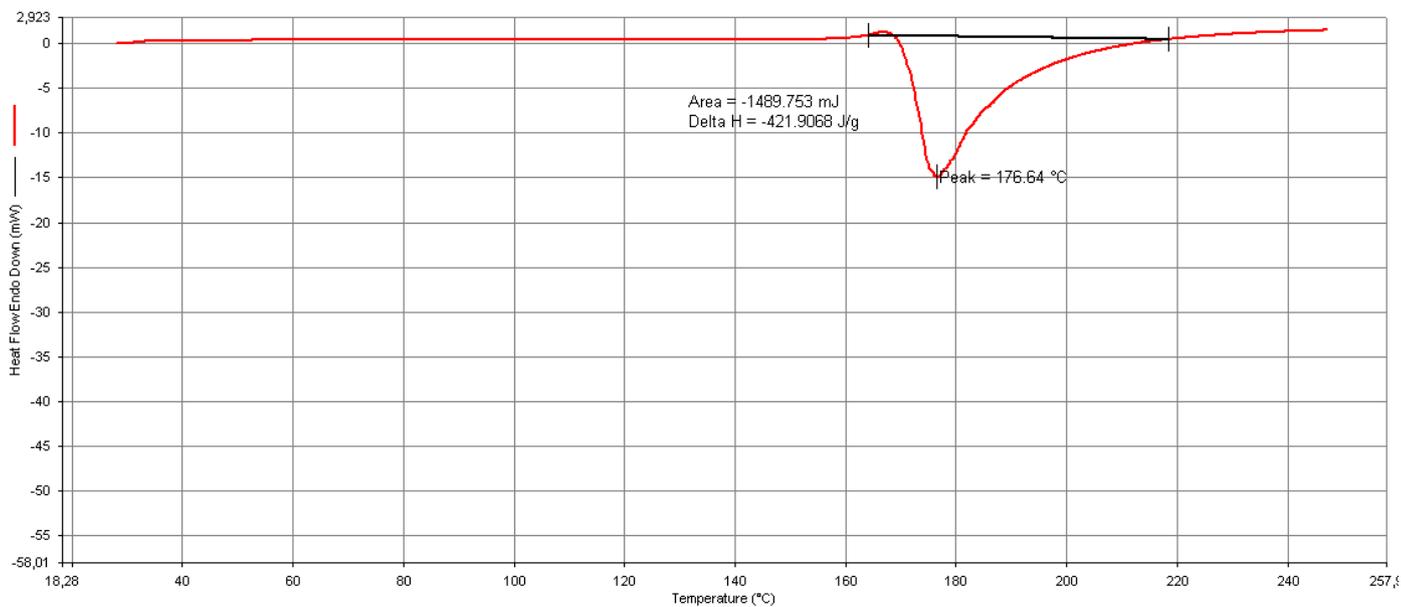
**Figura A119.** Espectro de massas de alta resolução do composto **28a**.**Figura A120.** Análise de DSC do **28a**.

Figura A121. Espectro de IV do composto **29a** obtido através de pastilha de KBr.

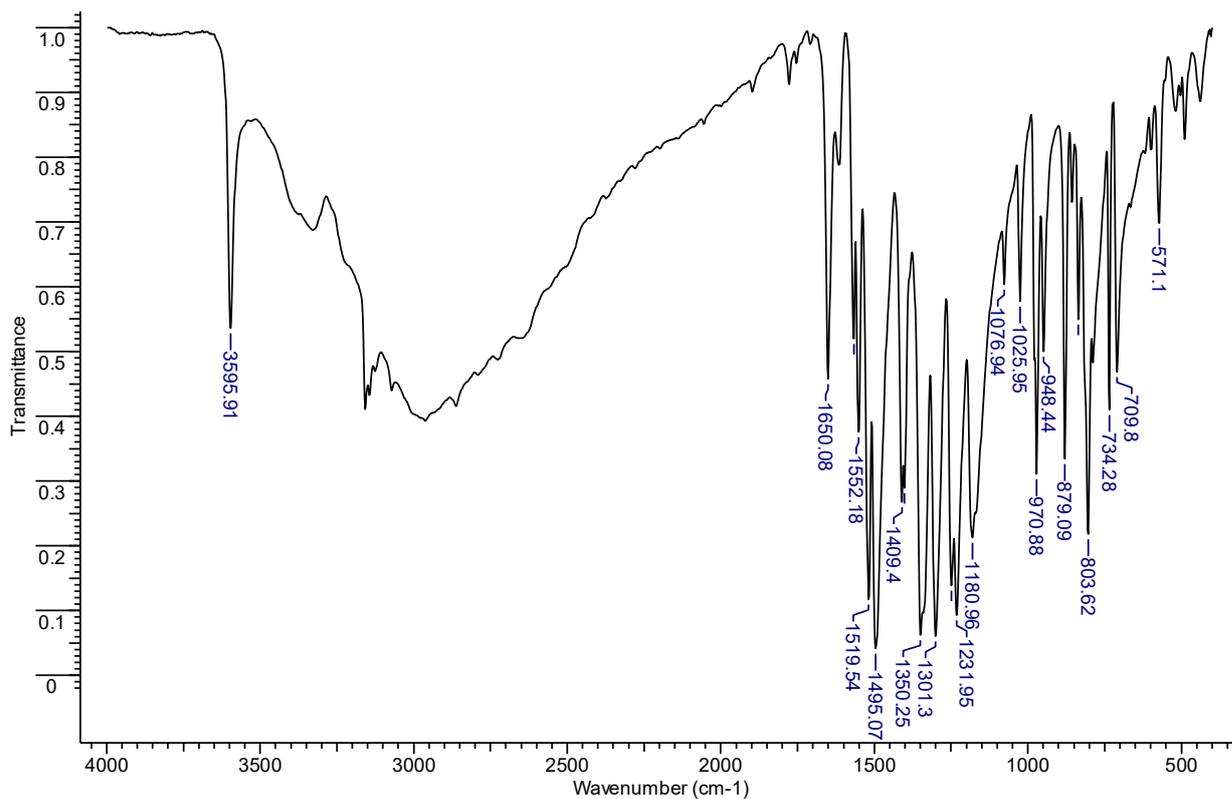


Figura A122. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **29a**, mensurado em acetona-d<sub>6</sub> (200 MHz).

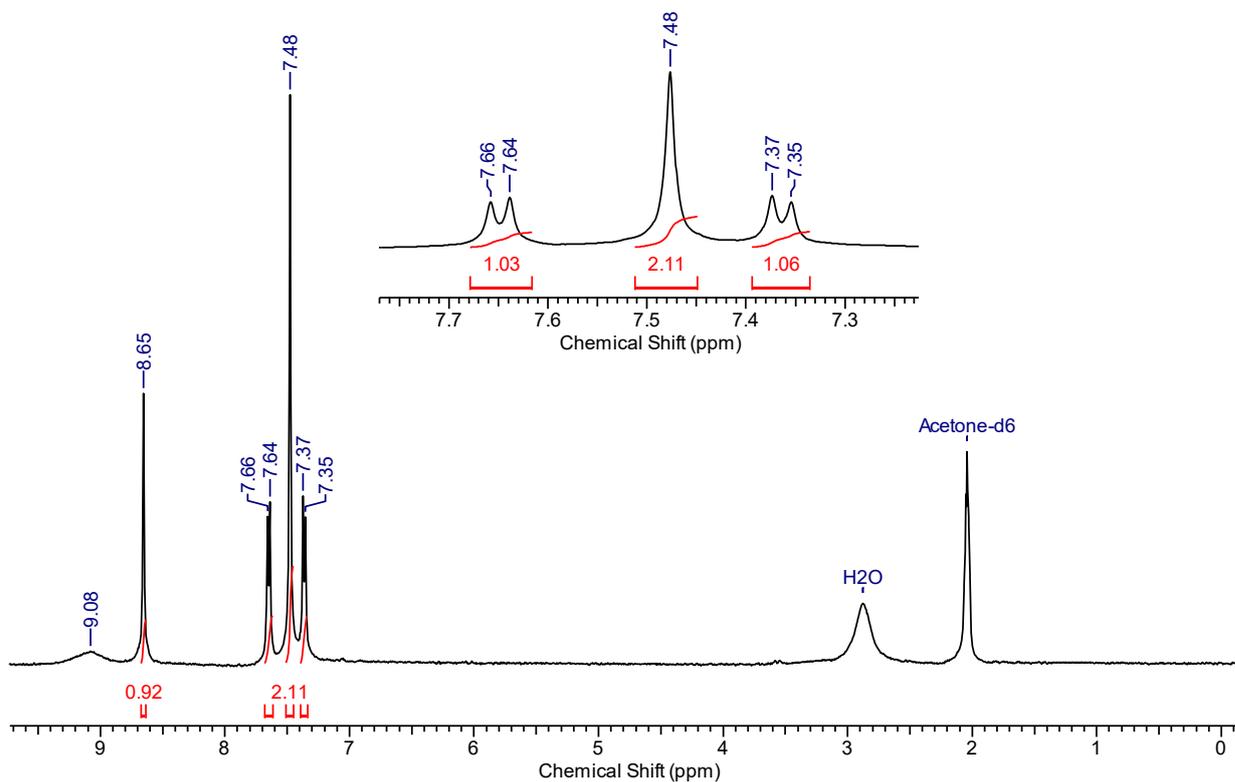


Figura A123. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **29a**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).

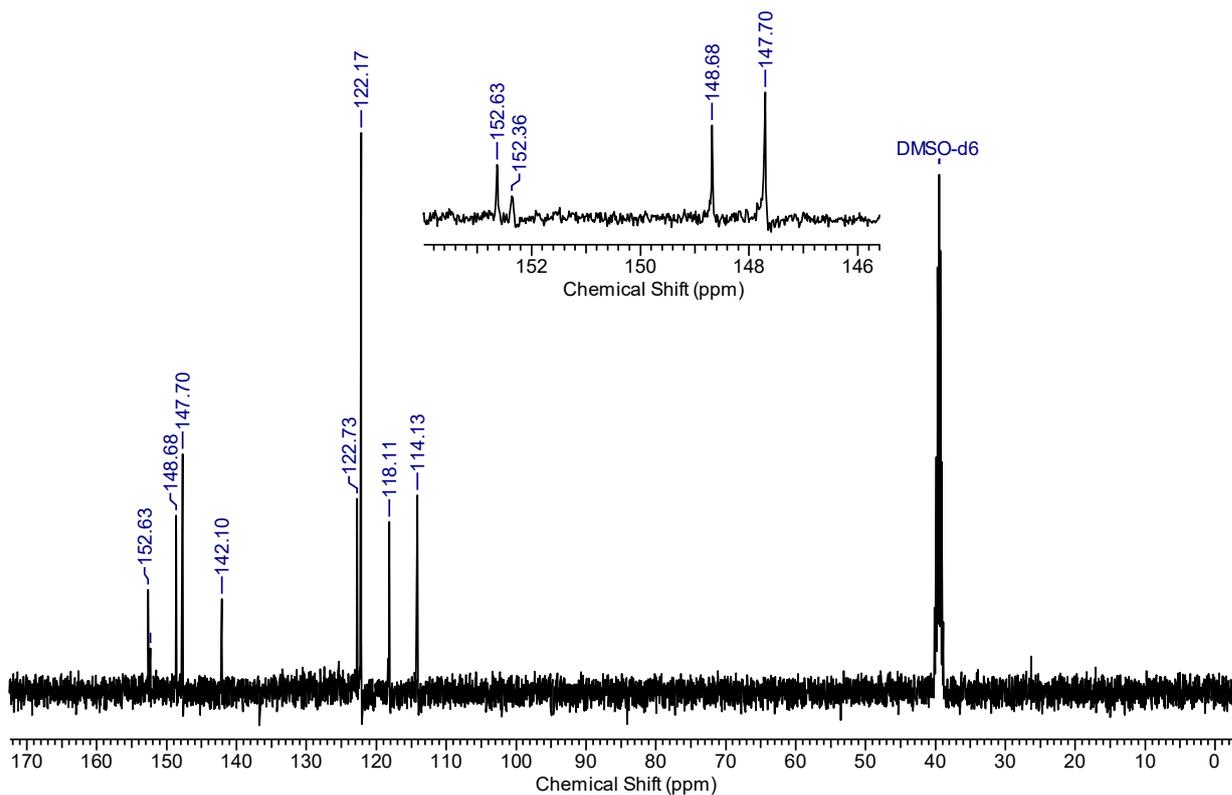


Figura A124. Espectro de massas de alta resolução do composto **29a**.

#### Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Active	Set Capillary	2500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

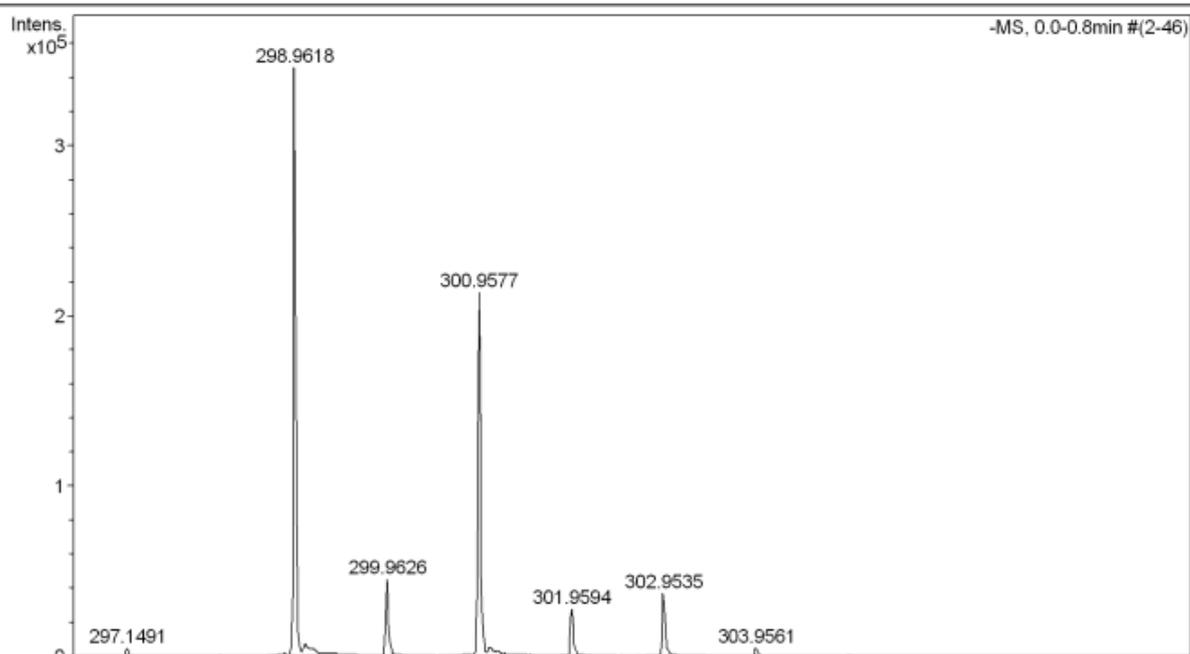


Figura A125. Análise de DSC do 29a.

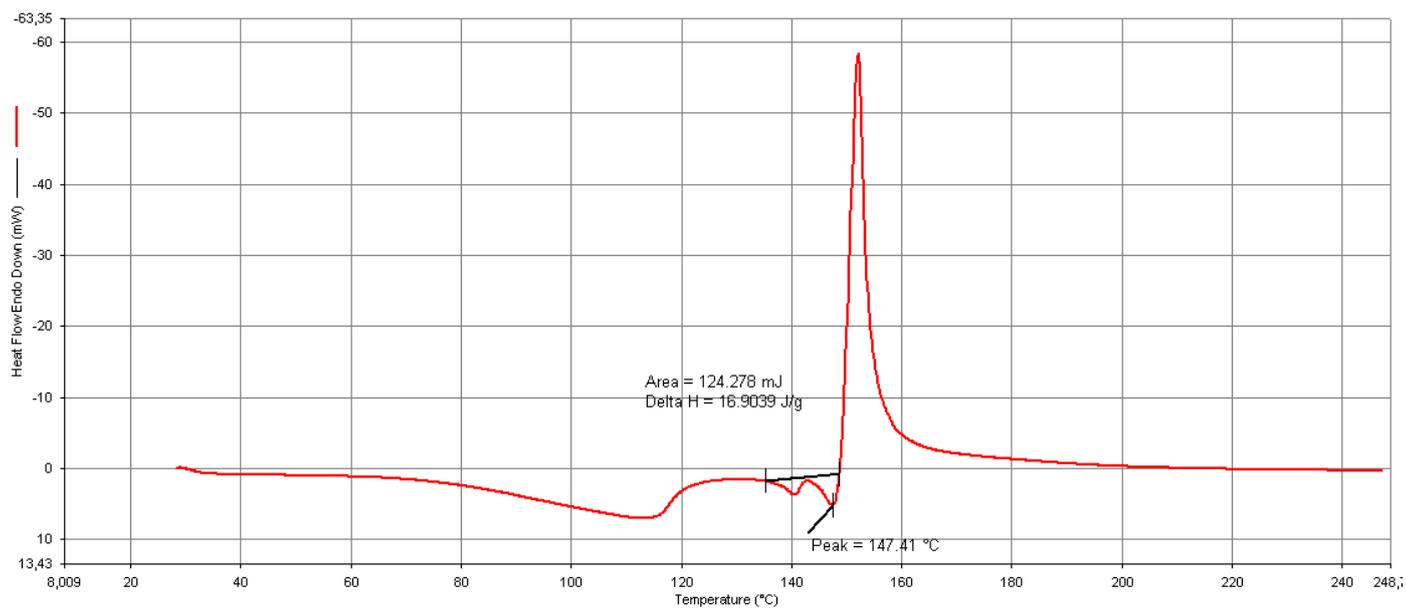


Figura A126. Espectro de IV do composto 30a obtido através de pastilha de KBr.

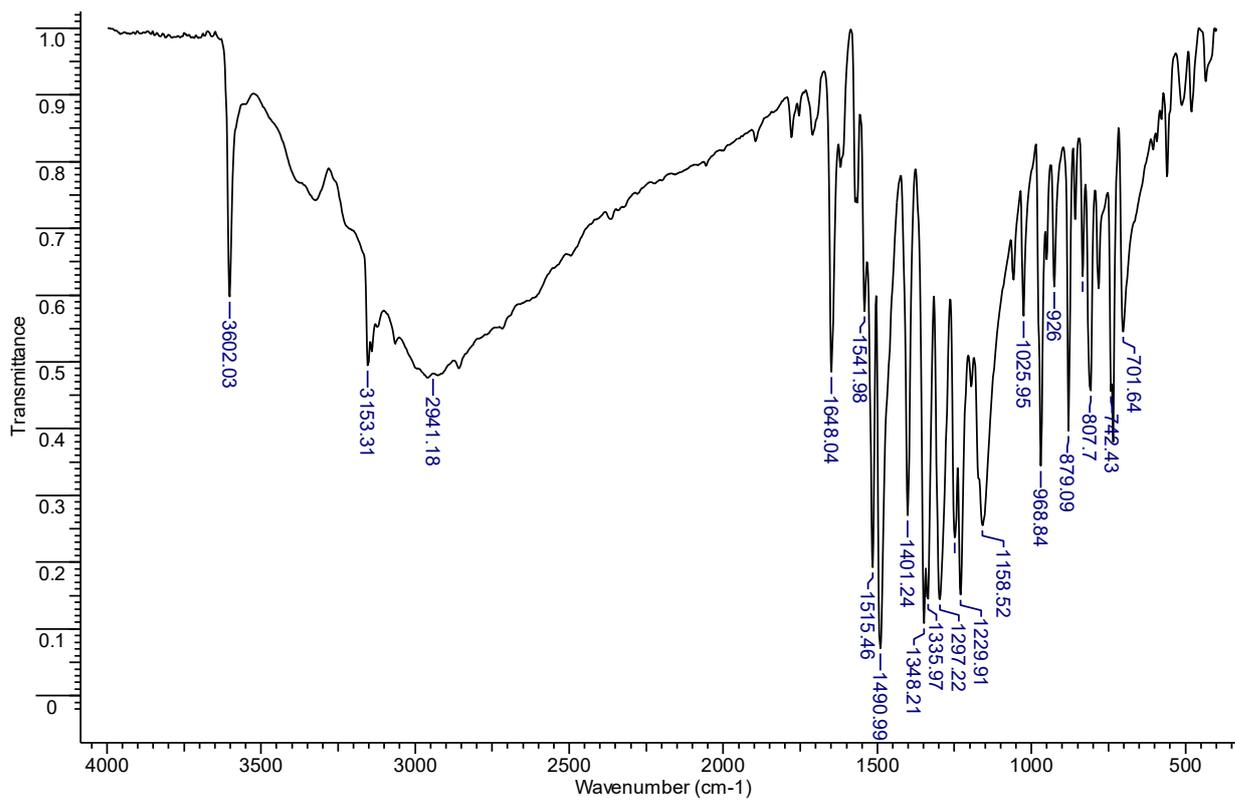


Figura A127. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **30a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (400 MHz).

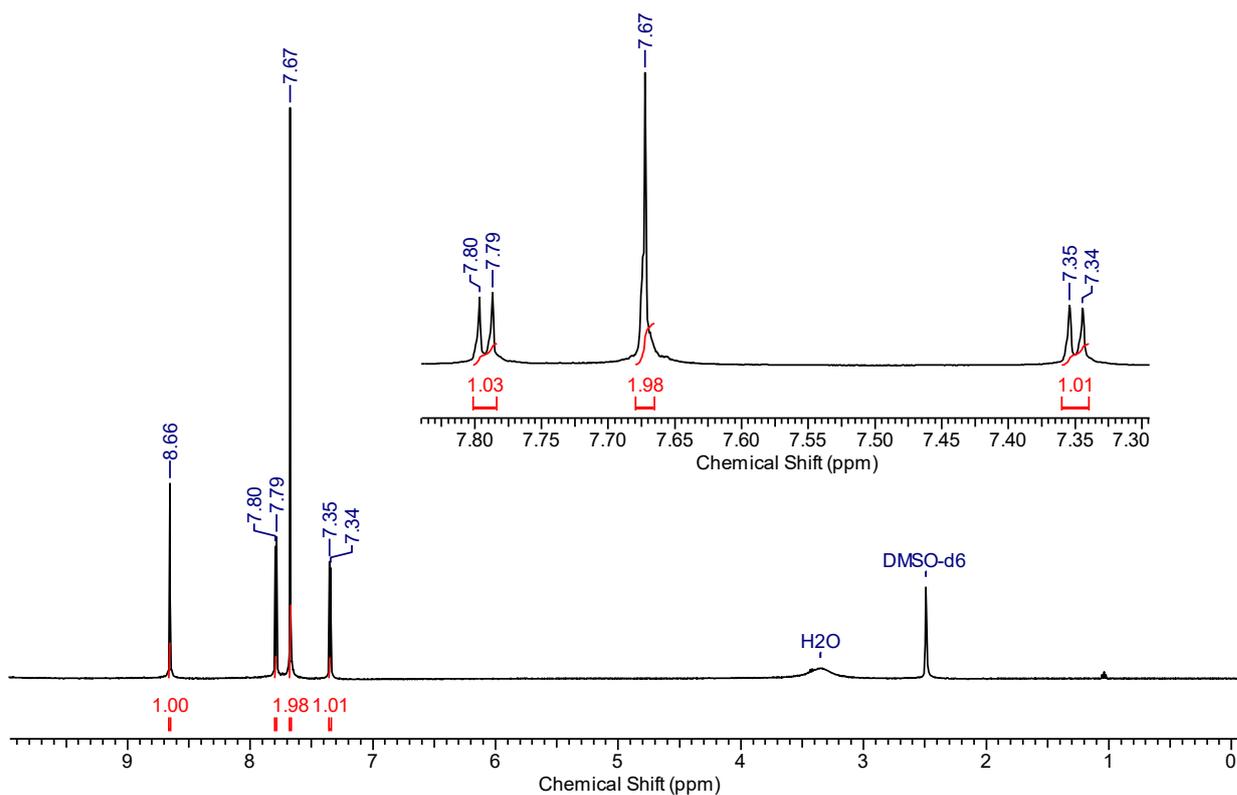


Figura A128. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **30a**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (100 MHz).

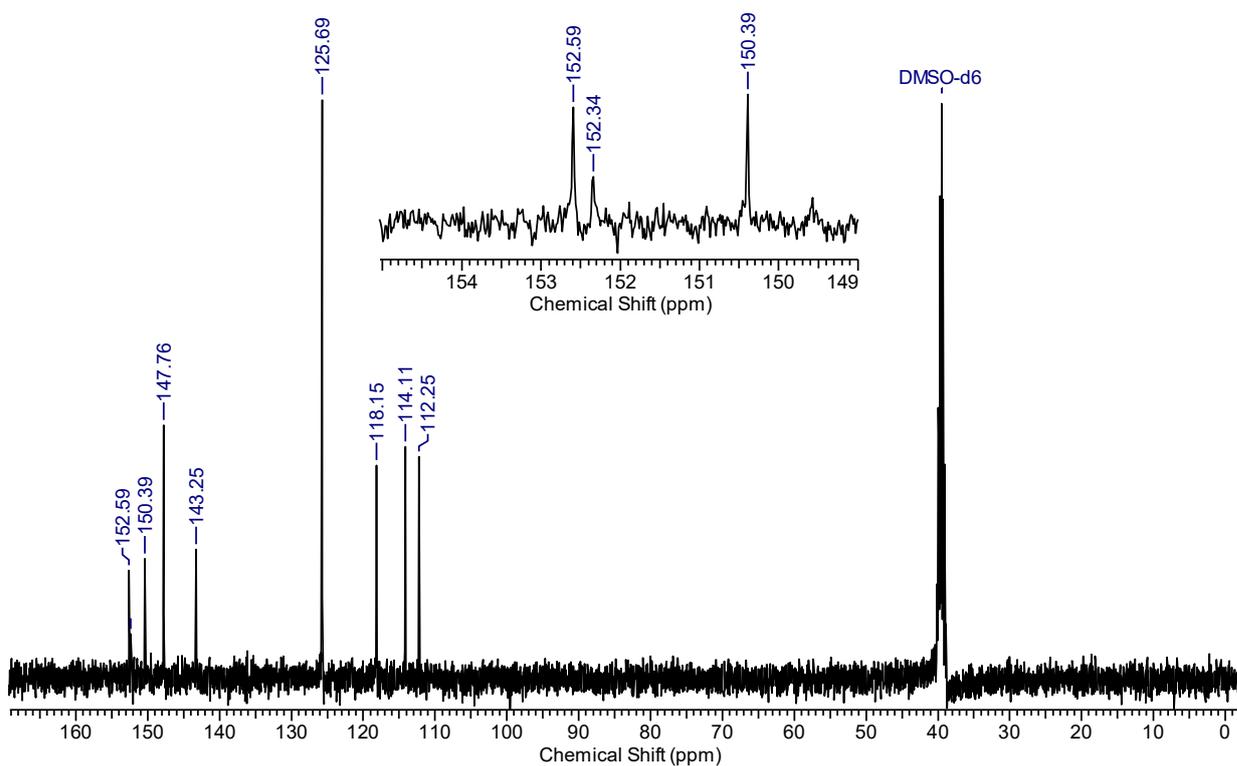


Figura A129. Espectro de massas de alta resolução do composto 30a.

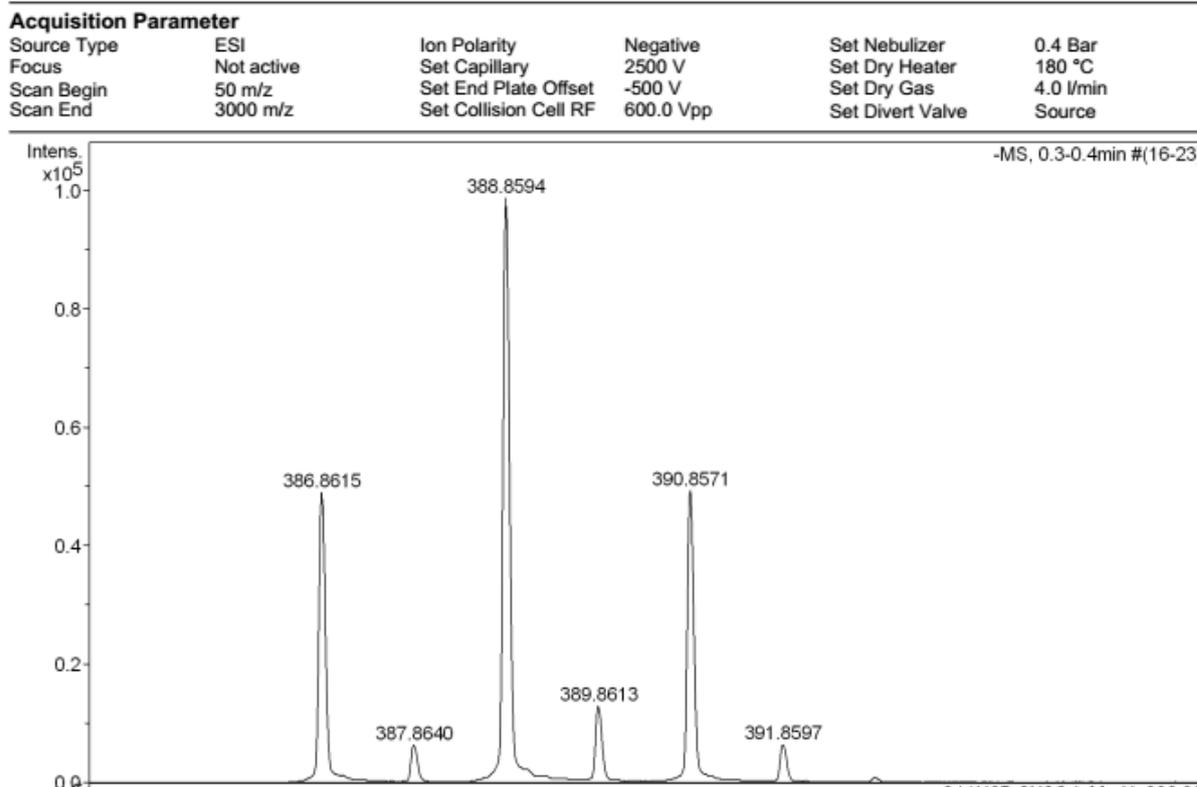


Figura A130. Análise de DSC do 30a.

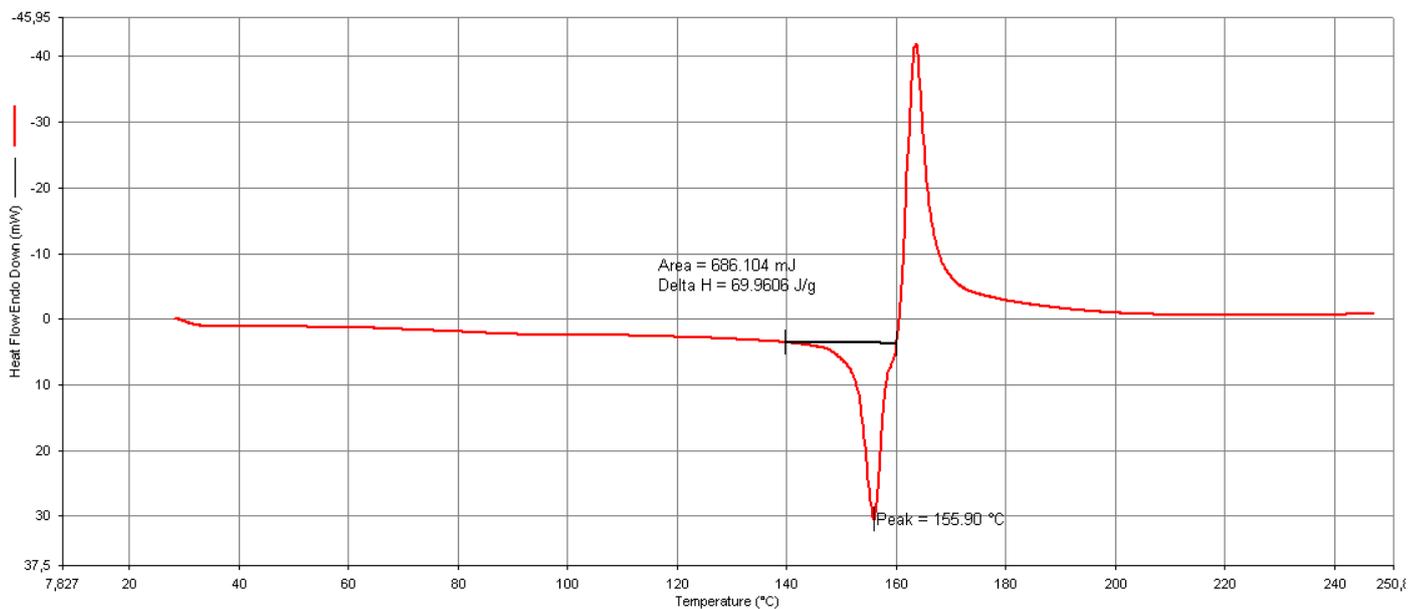
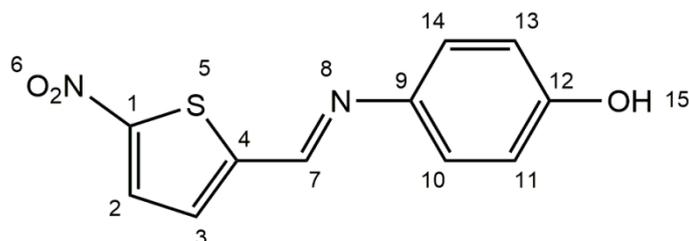


Tabela A6. Dados cristalográficos dos compostos 23a, 24a, 26a, 27a, 29a e 30a.

Composto	23a	24a	26a	27a	29a	30a	23a
<b>Fórmula empírica</b>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
<b>Massa molar</b>	248.25	276.31	406.06	232.19	319.09	408.01	248.25
<b>Temperatura/K</b>	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
<b>Comp. de Onda/Å</b>	0.71073	0.7103	0.7103	0.71073	0.7103	0.7103	0.71073
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cc</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> <sub>2</sub> /n
<b>a/Å</b>	9.0148(4)	7.9214(5)	14.0802(13)	8.9143(4)	6.98180(10)	7.16070(10)	9.0148(4)
<b>b/Å</b>	9.8884(5)	7.9456(7)	13.3380(12)	9.9006(4)	13.9271(3)	14.0854(3)	9.8884(5)
<b>c/Å</b>	12.2217(6)	12.3506(7)	6.9691(6)	11.7516(5)	13.2089(3)	13.0554(3)	12.2217(6)
<b><math>\alpha</math>/Å</b>	90°	72.086(2)°	90°	90°	90°	90°	90°
<b><math>\beta</math>/Å</b>	102.9210(10)°	76.878(2)°	94.548(2)°	104.5550(10)°	92.9950(10)°	90.9230(10)°	102.9210(10)°
<b><math>\gamma</math>/Å</b>	90°	60.1790(10)°	90°	90°	90°	90°	90°
<b>Volume/Å<sup>3</sup></b>	1061.88(9)	639.13(8)	1304.60(2)	1003.87(7)	1282.63(4)	1316.61(5)	1061.88(9)
<b>Z</b>	4	2	4	4	4	4	4
<b>Densidade (calculada)/mg m<sup>-3</sup></b>	1.553	1.436	2.067	1.536	1.652	2.058	1.553
<b>Coefficiente de Absorção/mm<sup>-1</sup></b>	0.301	0.258	6.377	0.120	0.527	6.177	0.301
<b>F(000)</b>	512	288	784	480	648	792	512
<b>Tamanho do cristal/mm<sup>3</sup></b>	0.400 × 0.200 × 0.160	0.400 × 0.200 × 0.100	0.400 × 0.220 × 0.120	0.400 × 0.380 × 0.200	0.340 × 0.160 × 0.120	0.220 × 0.120 × 0.120	0.400 × 0.200 × 0.160
<b>Faixa <math>\theta</math> para coleta dos dados</b>	2.677 a 32.787°	1.740 a 30.525°	2.106 a 33.232°	2.580 a 30.651°	2.126 a 30.133°	2.127 a 30.144°	2.677 a 32.787°
<b>Intervalos de índice</b>	-13 ≤ h ≤ 7 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -17 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ h ≤ 21 -20 ≤ k ≤ 20 -10 ≤ l ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 12 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 13	-6 ≤ h ≤ 9 -19 ≤ k ≤ 18 -16 ≤ l ≤ 18	-10 ≤ h ≤ 6 -19 ≤ k ≤ 19 -18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ h ≤ 7 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18
<b>Reflexões coletadas</b>	15027	24192	13904	10614	13748	15810	15027
<b>Reflexões independentes</b>	3934 [R(int) = 0.0156]	3903 [R(int) = 0.0219]	4777 [R(int) = 0.0289]	3097 [R(int) = 0.0167]	3777 [R(int) = 0.0206]	3871 [R(int) = 0.0233]	3934 [R(int) = 0.0156]
<b>Completeza para <math>\theta = 25.242^\circ</math></b>	99.9%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	99.9%	99.9%
<b>Correção de absorção</b>	Semi-empírico a partir de equivalentes						
<b>Método de refinamento</b>	Mínimo quadro de matriz completa em $F^2$						
<b>Dados / restrições / parametros</b>	3934 / 0 / 154	3903 / 0 / 172	4777 / 2 / 173	3097 / 0 / 154	3777 / 0 / 181	3871 / 0 / 181	3934 / 0 / 154
<b>Qualidade do ajuste em <math>F^2</math></b>	1.067	1.051	0.936	1.043	1.057	1.023	1.067
<b>Índices finais R [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0.0327 wR2 = 0.0909	R1 = 0.0315 wR2 = 0.0873	R1 = 0.0246 wR2 = 0.0506	R1 = 0.0391 wR2 = 0.1066	R1 = 0.0328 wR2 = 0.0831	R1 = 0.0257 wR2 = 0.0563	R1 = 0.0327 wR2 = 0.0909
<b>Índices R (todos os dados)</b>	R1 = 0.0376 wR2 = 0.0962	R1 = 0.0355 wR2 = 0.0917	R1 = 0.0364 wR2 = 0.0551	R1 = 0.0457 wR2 = 0.1127	R1 = 0.0443 wR2 = 0.0901	R1 = 0.0373 wR2 = 0.0597	R1 = 0.0376 wR2 = 0.0962
<b>Maior diferença de pico e buraco/e Å<sup>-3</sup></b>	0.680 e -0.235	0.436 e -0.264	0.390 e -0.574	0.407 e -0.256	0.357 e -0.334	0.933 e -0.348	0.680 e -0.235

Tabela A7. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto 23a.



C1-C2	1.3803(13)	C9-N8	1.4114(12)
C1-C7	1.4466(13)	C10-C11	1.3869(14)
C1-S5	1.7173(9)	C11-C12	1.3894(14)
C2-C3	1.4078(14)	C12-O15	1.3609(12)
C3-C4	1.3703(13)	C12-C13	1.3929(13)
C4-N6	1.4190(12)	C13-C14	1.3856(13)
C4-S5	1.7140(9)	N6-O1	1.2235(11)
C7-N8	1.2763(12)	N6-O2	1.2459(12)
C9-C10	1.3943(13)		
C9-C14	1.4025(13)		
C2-C1-C7	126.50(9)	C11-C10-C9	121.13(9)
C2-C1-S5	112.57(7)	C10-C11-C12	119.72(9)
C7-C1-S5	120.93(7)	O15-C12-C11	117.31(9)
C1-C2-C3	113.06(9)	O15-C12-C13	122.66(9)
C4-C3-C2	109.92(9)	C11-C12-C13	120.03(9)
C3-C4-N6	125.76(9)	C14-C13-C12	119.98(8)
C3-C4-S5	114.96(7)	C13-C14-C9	120.64(8)
N6-C4-S5	119.27(7)	O1-N6-O2	123.89(9)
N8-C7-C1	120.21(9)	O1-N6-C4	119.39(9)
C10-C9-C14	118.49(8)	O2-N6-C4	116.72(8)
C10-C9-N8	115.93(8)	C7-N8-C9	120.19(8)
C14-C9-N8	125.58(8)	C4-S5-C1	89.49(4)

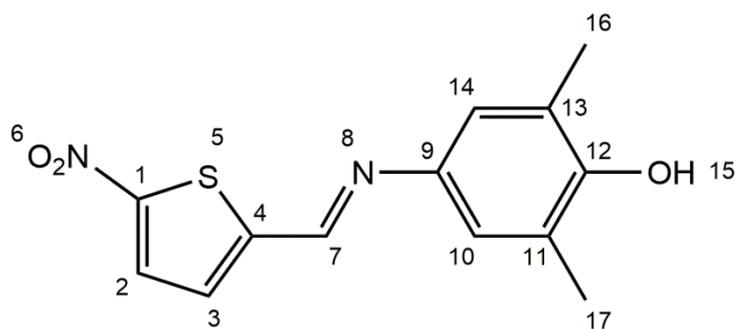
**Tabela A8.** Ângulos (°) de torção para o composto **23a**.

C7-C1-C2-C3	179.97(10)	C12-C13-C14-C9	-0.82(16)
S5-C1-C2-C3	0.05(13)	C10-C9-C14-C13	0.40(15)
C1-C2-C3-C4	-0.02(14)	N8-C9-C14-C13	-179.21(9)
C2-C3-C4-N6	-179.14(10)	C3-C4-N6-O1	-2.26(16)
C2-C3-C4-S5	-0.02(12)	S5-C4-N6-O1	178.65(8)
C2-C1-C7-N8	-175.73(10)	C3-C4-N6-O2	177.99(10)
S5-C1-C7-N8	4.18(13)	S(5)-C(4)-N(6)-O(2)	-1.10(12)
C14-C9-C10-C11	0.43(16)	C(1)-C(7)-N(8)-C(9)	178.43(8)
N8-C9-C10-C11	-179.93(10)	C(10)-C(9)-N(8)-C(7)	178.13(9)
C9-C10-C11-C12	-0.83(18)	C(14)-C(9)-N(8)-C(7)	-2.25(15)
C10-C11-C12-O15	-179.74(10)	C(3)-C(4)-S(5)-C(1)	0.04(9)
C10-C11-C12-C13	0.41(17)	N(6)-C(4)-S(5)-C(1)	179.22(8)
O15-C12-C13-C14	-179.43(10)	C(2)-C(1)-S(5)-C(4)	-0.05(8)
C11-C12-C13-C14	0.41(16)	C(7)-C(1)-S(5)-C(4)	-179.97(8)

**Tabela A9.** Ligações de hidrogênio [comprimento (Å) e ângulo (°)] para o composto **23a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1)-H15...O2 <sup>i</sup>	0.78	2.02	2.7712(11)	161

Código de simetria: (i) x+1,y-1,z

**Tabela A10.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **24a**.

C1-C2	1.3646(14)	C9-N8	1.4130(12)
C1-N6	1.4237(13)	C10-C11	1.3873(13)
C1-S5	1.7143(10)	C11-C12	1.4075(14)
C2-C3	1.4100(15)	C11-C17	1.5062(13)
C3-C4	1.3821(14)	C12-O15	1.3690(11)
C4-C7	1.4512(14)	C12-C13	1.3994(13)
C4-S5	1.7202(10)	C13-C14	1.3897(13)
C7-N8	1.2759(14)	C13-C16	1.5048(13)
C9-C14	1.3935(13)	N6-O2	1.2273(13)
C9-C10	1.4028(13)	N6-O1	1.2284(12)
C2-C1-N6	126.56(9)	C10-C11-C17	122.07(9)
C2-C1-S5	114.77(8)	C12-C11-C17	119.12(9)
N6-C1-S5	118.67(8)	O15-C12-C13	122.57(9)
C1-C2-C3	110.50(9)	O15-C12-C11	115.75(8)
C4-C3-C2	112.61(10)	C13-C12-C11	121.68(9)
C3-C4-C7	128.25(10)	C14-C13-C12	117.64(9)
C3-C4-S5	112.56(8)	C14-C13-C16	121.24(8)
C7-C4-S5	119.18(7)	C12-C13-C16	121.12(8)
N8-C7-C4	118.96(9)	C13-C14-C9	122.30(8)
C14-C9-C10	118.73(8)	O2-N6-O1	123.09(10)
C14-C9-N8	115.25(8)	O2-N6-C1	117.79(9)
C10-C9-N8	125.98(9)	O1-N6-C1	119.13(10)
C11-C10-C9	120.82(9)	C7-N8-C9	121.93(9)
C10-C11-C12	118.81(9)	C1-S5-C4	89.56(5)

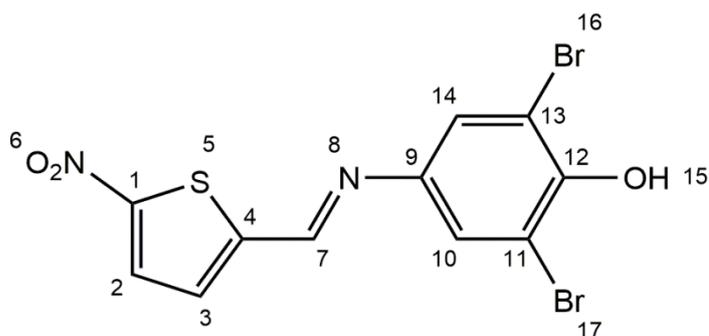
**Tabela A11.** Ângulos (°) de torção para o composto **24a**.

N6-C1-C2-C3	-179.24(10)	O15-C12-C13-C16	0.94(15)
S5-C1-C2-C3	0.26(12)	C11-C12-C13-C16	-178.67(9)
C1-C2-C3-C4	0.54(13)	C12-C13-C14-C9	-1.56(14)
C2-C3-C4-C7	179.62(10)	C16-C13-C14-C9	178.07(9)
C2-C3-C4-S5	-1.09(12)	C10-C9-C14-C13	0.98(15)
C3-C4-C7-N8	-177.63(10)	N8-C9-C14-C13	-176.95(9)
S5-C4-C7-N8	3.12(13)	C2-C1-N6-O2	-179.83(11)
C14-C9-C10-C11	0.24(15)	S5-C1-N6-O2	0.68(13)
N8-C9-C10-C11	177.94(9)	C2-C1-N6-O1	0.51(16)
C9-C10-C11-C12	-0.80(15)	S5-C1-N6-O1	-178.97(8)
C9-C10-C11-C17	-179.77(9)	C4-C7-N8-C9	-176.81(8)
C10-C11-C12-O15	-179.45(9)	C14-C9-N8-C7	176.30(9)
C17-C11-C12-O15	-0.45(14)	C10-C9-N8-C7	-1.46(16)
C10-C11-C12-C13	0.19(15)	C2-C1-S5-C4	-0.74(8)
C17-C11-C12-C13	179.19(9)	N6-C1-S5-C4	178.81(8)
O15-C12-C13-C14	-179.43(9)	C3-C4-S5-C1	1.03(8)
C11-C12-C13-C14	0.96(14)	C7-C4-S5-C1	-179.61(8)

**Tabela A12.** Ligações de hidrogênio [comprimento (Å) e ângulo (°)] para o composto **24a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O15-H15...O1 <sup>i</sup>	0.77	2.17	2.8996(12)	158

Symmetry code: (i) x+1,y-1,z+1

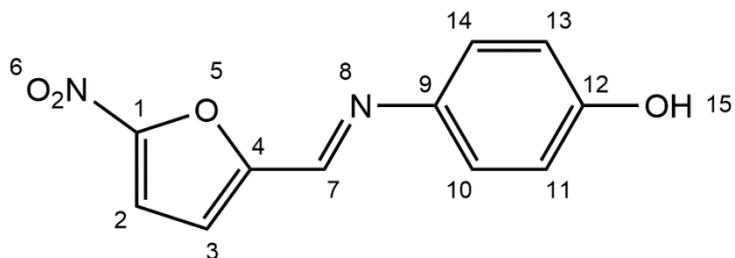
**Tabela A13.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **26a**.

C1-C2	1.387(4)	C9-N8	1.418(4)
C1-C7	1.444(4)	C10-C11	1.380(4)
C1-S5	1.715(3)	C11-C12	1.401(4)
C2-C3	1.401(4)	C11-Br17	1.896(3)
C3-C4	1.368(4)	C12-O15	1.349(4)
C4-N6	1.422(4)	C12-C13	1.399(4)
C4-S5	1.715(3)	C13-C14	1.388(4)
C7-N8	1.275(3)	C13-Br16	1.888(3)
C9-C10	1.399(4)	N6-O1	1.228(3)
C9-C14	1.396(4)	N6-O2	1.233(3)
C2-C1-C7	125.7(2)	C10-C11-Br17	120.4(2)
C2-C1-S5	112.8(2)	C12-C11-Br17	117.5(2)
C7-C1-S5	121.4(2)	O15-C12-C13	118.5(3)
C1-C2-C3	112.2(3)	O15-C12-C11	124.3(3)
C4-C3-C2	111.1(2)	C13-C12-C11	117.2(3)
C3-C4-N6	125.6(3)	C14-C13-C12	121.4(3)
C3-C4-S5	114.3(2)	C14-C13-Br16	119.5(2)
N6-C4-S5	120.1(2)	C12-C13-Br16	119.1(2)
N8-C7-C1	121.5(2)	C13-C14-C9	120.4(3)
C10-C9-C14	119.0(2)	O1-N6-O2	123.2(3)
C10-C9-N8	116.2(2)	O1-N6-C4	118.0(3)
C14-C9-N8	124.8(2)	O2-N6-C4	118.7(2)
C11-C10-C9	119.8(3)	C7-N8-C9	118.8(2)
C10-C11-C12	122.2(2)	C4-S5-C1	89.57(14)

**Tabela A14.** Ângulos (°) de torção para o composto **26a**.

C7-C1-C2-C3	177.7(3)	O15-C12-C13-Br16	-0.5(4)
S5-C1-C2-C3	-1.3(4)	C11-C12-C13-Br16	-179.7(2)
C1-C2-C3-C4	1.4(4)	C12-C13-C14-C9	0.5(5)
C2-C3-C4-N6	177.1(3)	Br16-C13-C14-C9	-179.1(2)
C2-C3-C4-S5	-0.9(4)	C10-C9-C14-C13	-1.9(4)
C2-C1-C7-N8	-170.4(3)	N8-C9-C14-C13	177.9(3)
S5-C1-C7-N8	8.5(4)	C3-C4-N6-O1	4.2(5)
C14-C9-C10-C11	2.1(4)	S5-C4-N6-O1	-177.9(2)
N8-C9-C10-C11	-177.7(3)	C3-C4-N6-O2	-175.8(3)
C9-C10-C11-C12	-0.8(4)	S5-C4-N6-O2	2.1(4)
C9-C10-C11-Br17	179.0(2)	C1-C7-N8-C9	180.0(2)
C10-C11-C12-O15	-179.8(3)	C10-C9-N8-C7	164.4(3)
Br17-C11-C12-O15	0.4(4)	C14-C9-N8-C7	-15.5(4)
C10-C11-C12-C13	-0.6(5)	C3-C4-S5-C1	0.2(2)
Br17-C11-C12-C13	179.6(2)	N6-C4-S5-C1	-178.0(2)
O15-C12-C13-C14	180.0(3)	C2-C1-S5-C4	0.6(2)
C11-C12-C13-C14	0.8(5)	C7-C1-S5-C4	-178.4(2)

Tabela A15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto 27a.



C1-C2	1.3698(14)	C9-C14	1.4005(13)
C1-O5	1.3760(11)	C9-N8	1.4179(12)
C1-C7	1.4444(13)	C10-C11	1.3868(13)
C2-C3	1.4155(14)	C11-C12	1.3946(13)
C3-C4	1.3542(15)	C12-O15	1.3598(11)
C4-O5	1.3501(11)	C12-C13	1.3947(14)
C4-N6	1.4245(13)	C13-C14	1.3853(13)
C7-N8	1.2830(13)	N6-O2	1.2248(13)
C9-C10	1.3978(13)	N6-O1	1.2355(12)
C2-C1-O5	110.10(8)	C11-C10-C9	121.57(9)
C2-C1-C7	134.27(9)	C10-C11-C12	119.43(9)
O5-C1-C7	115.61(8)	O15-C12-C11	117.94(9)
C1-C2-C3	106.93(9)	O15-C12-C13	122.43(9)
C4-C3-C2	104.90(9)	C11-C12-C13	119.62(9)
O5-C4-C3	113.07(9)	C14-C13-C12	120.62(9)
O5-C4-N6	116.98(9)	C13-C14-C9	120.38(9)
C3-C4-N6	129.89(9)	O2-N6-O1	124.98(10)
N8-C7-C1	120.31(9)	O2-N6-C4	118.97(9)
C10-C9-C14	118.37(8)	O1-N6-C4	116.05(10)
C10-C9-N8	116.23(8)	C7-N8-C9	121.33(8)
C14-C9-N8	125.40(8)	C4-O5-C1	104.98(8)

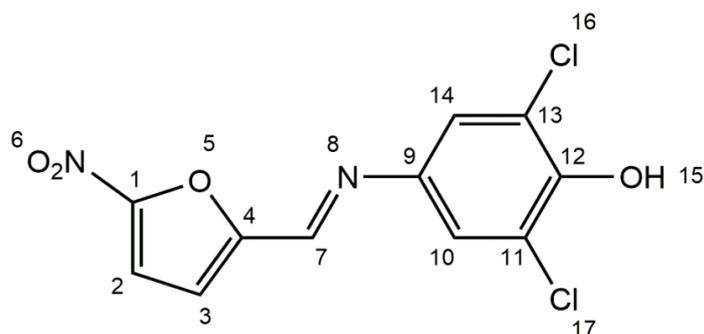
**Tabela A16.** Ângulos (°) de torção para o composto **27a**.

O5-C1-C2-C3	-0.99(12)	C12-C13-C14-C9	-0.60(16)
C7-C1-C2-C3	-179.57(10)	C10-C9-C14-C13	0.53(15)
C1-C2-C3-C4	0.15(12)	N8-C9-C14-C13	-179.13(9)
C2-C3-C4-O5	0.78(12)	O5-C4-N6-O2	9.87(14)
C2-C3-C4-N6	177.86(10)	C3-C4-N6-O2	-167.11(11)
C2-C1-C7-N8	-6.26(17)	O5-C4-N6-O1	-170.65(9)
O5-C1-C7-N8	175.23(8)	C3-C4-N6-O1	12.37(17)
C14-C9-C10-C11	0.18(15)	C1-C7-N8-C9	178.23(8)
N8-C9-C10-C11	179.87(9)	C10-C9-N8-C7	176.87(9)
C9-C10-C11-C12	-0.83(16)	C14-C9-N8-C7	-3.46(15)
C10-C11-C12-O15	-179.15(9)	C3-C4-O5-C1	-1.37(11)
C10-C11-C12-C13	0.76(15)	N6-C4-O5-C1	-178.86(8)
O15-C12-C13-C14	179.84(9)	C2-C1-O5-C4	1.43(11)
C11-C12-C13-C14	-0.06(15)	C7-C1-O5-C4	-179.70(8)

**Tabela A17.** Ligações de hidrogênio [comprimento (Å) e ângulo (°)] para o composto **27a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O15-H15...N8 <sup>i</sup>	0.88	1.98	2.8521(12)	168

Códigos de simetria: (i)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$

**Tabela A18.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **29a**.

C1-O5	1.3679(14)	C9-N8	1.4187(15)
C1-C2	1.3682(17)	C10-C11	1.3862(17)
C1-C7	1.4395(16)	C11-C12	1.3996(18)
C2-C3	1.4151(19)	C11-Cl17	1.7335(12)
C3-C4	1.3506(19)	C12-O15	1.3439(14)
C4-O5	1.3475(14)	C12-C13	1.4038(17)
C4-N6	1.4244(17)	C13-C14	1.3802(17)
C7-N8	1.2790(16)	C13-Cl16	1.7296(13)
C9-C10	1.3964(16)	N6-O2	1.2296(18)
C9-C14	1.4007(16)	N6-O1	1.2320(17)
O5-C1-C2	110.32(11)	C10-C11-Cl17	119.09(10)
O5-C1-C7	117.96(10)	C12-C11-Cl17	118.71(9)
C2-C1-C7	131.70(12)	O15-C12-C11	125.27(11)
C1-C2-C3	106.73(12)	O15-C12-C13	118.19(11)
C4-C3-C2	104.81(11)	C11-C12-C13	116.52(11)
O5-C4-C3	113.14(11)	C14-C13-C12	122.30(11)
O5-C4-N6	115.26(11)	C14-C13-Cl16	119.34(10)
C3-C4-N6	131.57(12)	C12-C13-Cl16	118.35(9)
N8-C7-C1	121.88(11)	C13-C14-C9	120.02(11)
C10-C9-C14	118.91(11)	O2-N6-O1	124.95(13)
C10-C9-N8	116.57(10)	O2-N6-C4	118.58(12)
C14-C9-N8	124.51(11)	O1-N6-C4	116.47(13)
C11-C10-C9	120.03(11)	C7-N8-C9	119.84(10)
C10-C11-C12	122.20(11)	C4-O5-C1	104.99(10)

**Tabela A19.** Ângulos (°) de torção para o composto **29a**.

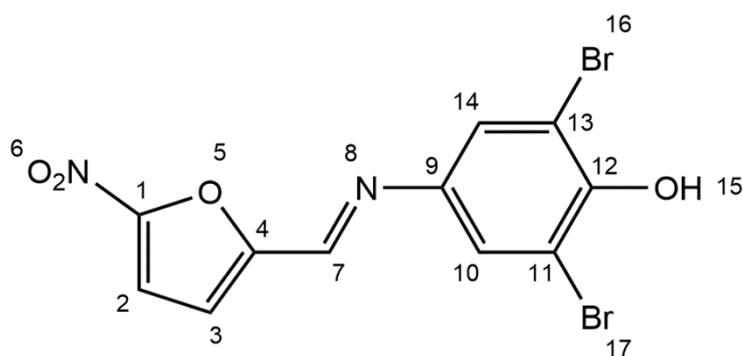
O5-C1-C2-C3	-0.36(16)	O15-C12-C13-C116	1.77(17)
C7-C1-C2-C3	177.98(14)	C11-C12-C13-C116	-179.80(10)
C1-C2-C3-C4	0.48(16)	C12-C13-C14-C9	-0.1(2)
C2-C3-C4-O5	-0.45(16)	C116-C13-C14-C9	179.12(10)
C2-C3-C4-N6	177.61(14)	C10-C9-C14-C13	0.16(19)
O5-C1-C7-N8	2.68(19)	N8-C9-C14-C13	-179.01(12)
C2-C1-C7-N8	-175.55(14)	O5-C4-N6-O2	-0.10(19)
C14-C9-C10-C11	0.50(18)	C3-C4-N6-O2	-178.14(15)
N8-C9-C10-C11	179.73(11)	O5-C4-N6-O1	179.10(12)
C9-C10-C11-C12	-1.24(19)	C3-C4-N6-O1	1.1(2)
C9-C10-C11-C117	178.23(10)	C1-C7-N8-C9	178.44(11)
C10-C11-C12-O15	179.55(12)	C10-C9-N8-C7	177.22(12)
C117-C11-C12-O15	0.07(19)	C14-C9-N8-C7	-3.60(19)
C10-C11-C12-C13	1.24(19)	C3-C4-O5-C1	0.24(15)
C117-C11-C12-C13	-178.23(10)	N6-C4-O5-C1	-178.16(11)
O15-C12-C13-C14	-178.99(12)	C2-C1-O5-C4	0.09(14)
C11-C12-C13-C14	-0.6(2)	C7-C1-O5-C4	-178.51(11)

**Tabela A20.** Ligações de hidrogênio [comprimento (Å) e ângulo (°)] para o composto **29a**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O15-H15...O1W <sup>i</sup>	0.82	1.81	2.5967(15)	162
O1W-H2W...N8 <sup>ii</sup>	0.86	2.09	2.9405(14)	175
O1W-H1W...O2 <sup>ii</sup>	0.79	2.37	3.1570(17)	177

Códigos de simetria: (i)  $x-1,y,z$  ; (ii)  $x+1/2,-y+1/2,z-1/2$

Tabela A21. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto 30a.



C1-O5	1.350(2)	C9-N8	1.422(2)
C1-C2	1.352(3)	C10-C11	1.379(2)
C1-N6	1.424(2)	C11-C12	1.408(3)
C2-C3	1.412(3)	C11-Br17	1.8884(17)
C3-C4	1.365(3)	C12-O15	1.340(2)
C4-O5	1.370(2)	C12-C13	1.397(2)
C4-C7	1.441(2)	C13-C14	1.391(2)
C7-N8	1.281(2)	C13-Br16	1.8904(17)
C9-C14	1.397(2)	N6-O2	1.226(2)
C9-C10	1.400(2)	N6-O1	1.231(2)
O5-C1-C2	113.11(16)	C10-C11-Br17	119.28(13)
O5-C1-N6	115.37(16)	C12-C11-Br17	117.98(13)
C2-C1-N6	131.48(17)	O15-C12-C13	126.16(17)
C1-C2-C3	104.79(16)	O15-C12-C11	117.75(16)
C4-C3-C2	106.90(17)	C13-C12-C11	116.08(16)
C3-C4-O5	110.42(16)	C14-C13-C12	122.48(16)
C3-C4-C7	131.17(18)	C14-C13-Br16	118.87(13)
O5-C4-C7	118.37(15)	C12-C13-Br16	118.64(13)
N8-C7-C4	122.16(17)	C13-C14-C9	119.82(16)
C14-C9-C10	119.10(16)	O2-N6-O1	124.87(18)
C14-C9-N8	116.47(15)	O2-N6-C1	118.69(16)
C10-C9-N8	124.42(16)	O1-N6-C1	116.44(18)
C11-C10-C9	119.77(16)	C7-N8-C9	119.57(15)
C10-C11-C12	122.74(16)	C1-O5-C4	104.78(14)

**Tabela A22.** Ângulos (°) de torção para o composto **30a**.

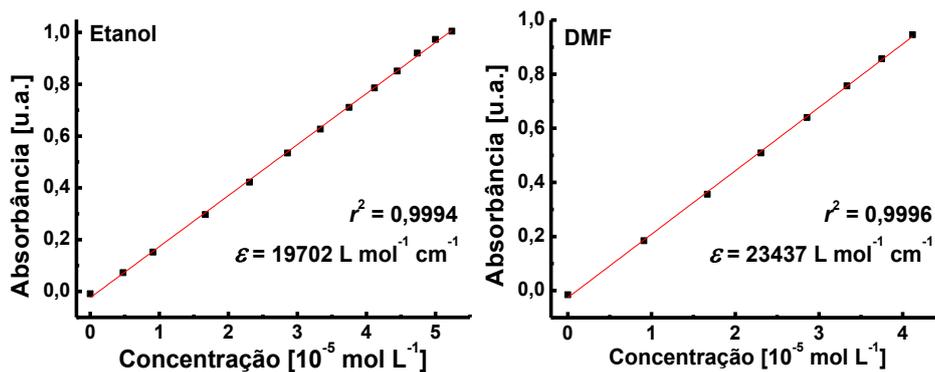
O5-C1-C2-C3	0.5(2)	O15-C12-C13-Br16	0.7(3)
N6-C1-C2-C3	-176.8(2)	C11-C12-C13-Br16	179.14(14)
C1-C2-C3-C4	-0.6(2)	C12-C13-C14-C9	0.8(3)
C2-C3-C4-O5	0.5(2)	Br16-C13-C14-C9	-178.47(14)
C2-C3-C4-C7	-177.4(2)	C10-C9-C14-C13	-1.2(3)
C3-C4-C7-N8	173.6(2)	N8-C9-C14-C13	179.96(16)
O5-C4-C7-N8	-4.1(3)	O5-C1-N6-O2	0.1(3)
C14-C9-C10-C11	1.0(3)	C2-C1-N6-O2	177.3(2)
N8-C9-C10-C11	179.72(17)	O5-C1-N6-O1	-179.13(17)
C9-C10-C11-C12	-0.3(3)	C2-C1-N6-O1	-1.9(3)
C9-C10-C11-Br17	-179.39(14)	C4-C7-N8-C9	-178.15(17)
C10-C11-C12-O15	178.47(18)	C14-C9-N8-C7	-175.92(18)
Br17-C11-C12-O15	-2.4(2)	C10-C9-N8-C7	5.3(3)
C10-C11-C12-C13	-0.1(3)	C2-C1-O5-C4	-0.2(2)
Br17-C11-C12-C13	178.96(14)	N6-C1-O5-C4	177.57(17)
O15-C12-C13-C14	-178.57(18)	C3-C4-O5-C1	-0.2(2)
C11-C12-C13-C14	-0.1(3)	C7-C4-O5-C1	177.95(17)

**Tabela A23.** Ligações de hidrogênio [comprimento (Å) e ângulo (°)] para o composto **30a**.

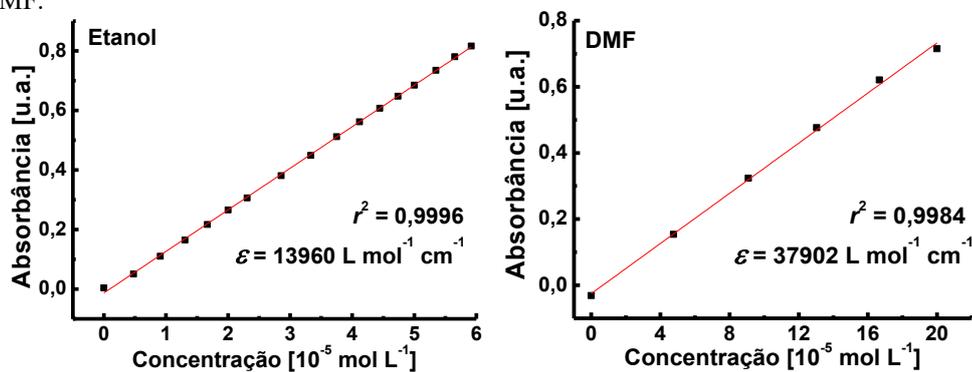
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O15-H15...O1W <sup>i</sup>	0.81	1.84	2.595(2)	154
O1W-H1WA...O2 <sup>ii</sup>	0.76	2.47	3.223(2)	173
O1W-H1WB...N8 <sup>ii</sup>	0.76	2.17	2.935(2)	177

Códigos de simetria: (i) x+1,y,z ; (ii) x-1/2,-y+1/2,z+1/2

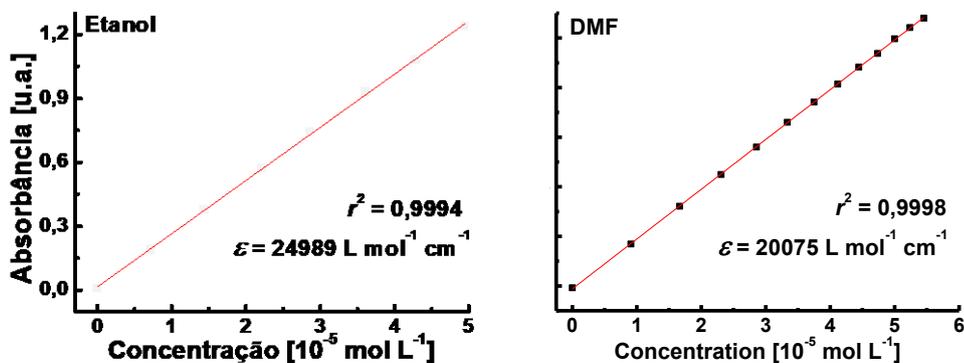
**Figura A131.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **23b** em etanol e DMF.



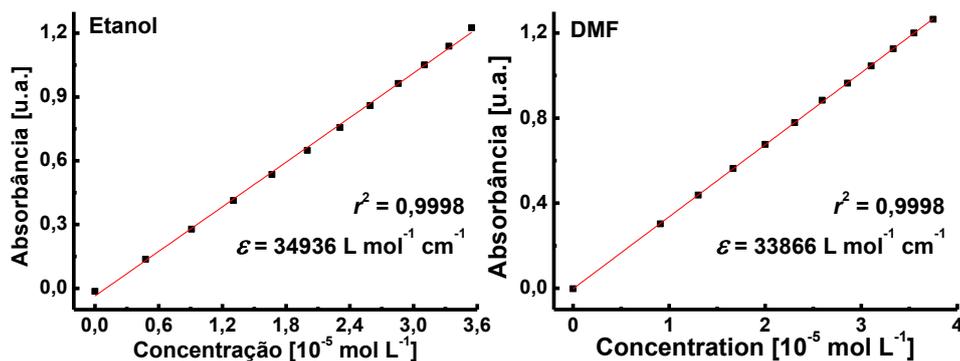
**Figura A132.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **24b** em etanol e DMF.



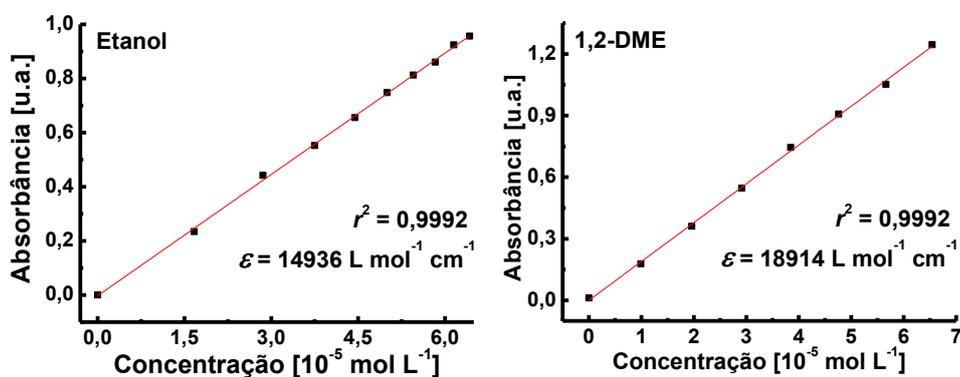
**Figura A133.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **25b** em etanol e DMF.



**Figura A134.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **26b** em etanol e DMF.



**Figura A135.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **28b** em etanol e 1,2-DME.



**Figura A136.** Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **29b** em etanol e 1,2-DME.

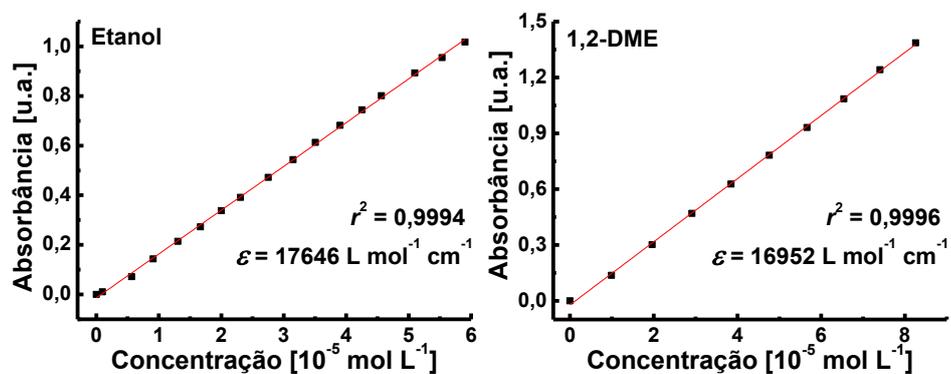


Figura A137. Experimentos realizados para descartar a possibilidade de autoagregação do composto **30b** em etano

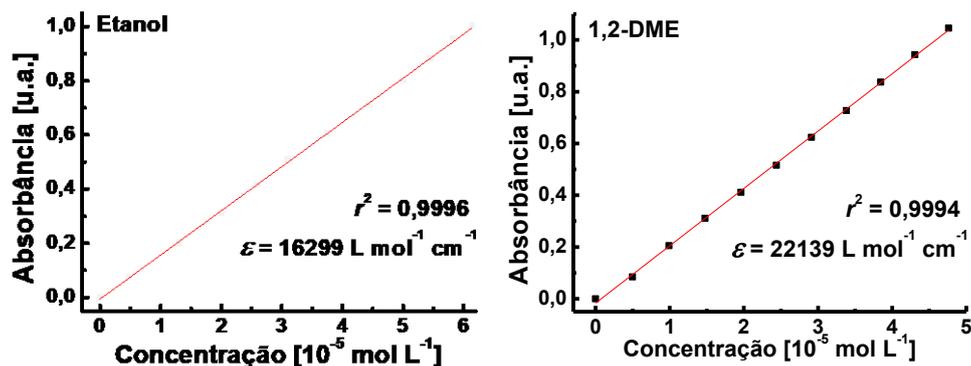


Figura A138. Funções de distribuição radial para a solvatação do (A) oxigênio do fenolato, (B) oxigênio do grupo nitro, (C) heteroátomo dos anéis tiofenil e furanil e (D) nitrogênio da ponte imínica dos compostos **23b** e **27b** em *n*-hexano. As denotações C e H representam os átomos de carbono e hidrogênio do *n*-hexano, respectivamente; (OH) representa o átomo de oxigênio do grupo fenolato; (ON) representa os oxigênios do grupo nitro, os dois oxigênios do grupo apresentaram padrão de solvatação similar; (S) e (O) representam os heteroátomos dos anéis tiofenil (**23b**) e furanil (**27b**), respectivamente.

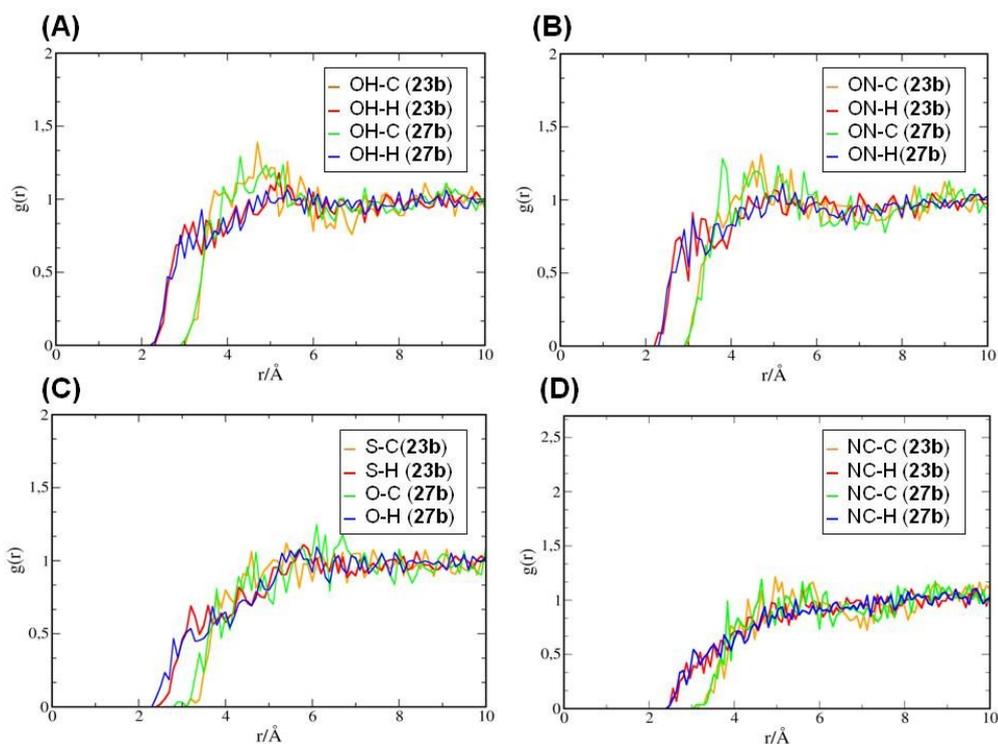
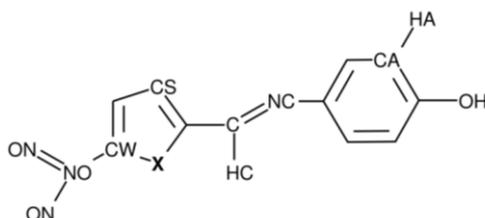


Figura A139. Tipos de átomos para os compostos **23b** ( $X = S$ ) e **27b** ( $X = O$ ) usando o campo de força OPLS-AA.



**Tabela A24.** Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (**Equação 6**) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **23b-30b** em 29 solventes.

<b>Corante</b>	$E_T(\text{corante})_0$	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>s</b>	$N^a$	$r^2^b$	<b>S.D.</b> <sup>c</sup>
<b>23b</b>	54,2	12,5	-10,2	-5,35	29	0,86	1,72
	53,4	-	-0,94	-4,58	29	0,08	4,65
	50,9	8,45	-	-6,28	29	0,59	3,09
	51,4	12,3	-10,8	-	29	0,77	2,27
<b>24b</b>	48,2	12,8	-10,4	-4,79	29	0,86	1,73
	47,4	-	-0,93	-3,95	29	0,06	4,72
	44,8	8,62	-	-5,86	29	0,58	3,16
	45,6	12,6	-10,87	-	29	0,79	2,16
<b>25b</b>	54,8	10,9	-8,79	-4,14	29	0,88	1,39
	54,2	-	-0,77	-3,47	29	0,06	4,00
	51,9	7,35	-	-4,94	29	0,59	2,62
	52,6	10,7	-9,26	-	29	0,81	1,80
<b>26b</b>	53,6	10,4	-7,51	-3,93	29	0,86	1,46
	53,0	-	0,12	-3,29	29	0,05	3,86
	51,1	7,36	-	-4,62	29	0,62	2,40
	51,5	10,2	-7,95	-	29	0,77	1,83
<b>27b</b>	57,4	12,8	-10,3	-5,76	29	0,86	1,83
	56,7	-	-0,80	-4,96	29	0,08	4,79
	54,0	8,73	-	-6,70	29	0,59	3,18
	54,3	12,6	-10,9	-	29	0,75	2,43
<b>28b</b>	53,3	12,8	-11,3	-7,10	29	0,83	2,12
	52,6	-	-1,92	-6,13	29	0,13	4,89
	49,6	8,26	-	-8,14	29	0,53	3,57
	49,5	12,5	-12,1	-	29	0,69	2,90
<b>29b</b>	56,7	10,0	-7,20	-4,08	29	0,86	1,46
	56,2	-	0,18	-3,47	29	0,06	3,75
	54,4	7,14	-	-4,74	29	0,64	2,33
	54,5	9,86	-7,67	-	29	0,77	1,84
<b>30b</b>	56,7	9,40	-6,53	-4,36	29	0,84	1,46
	56,2	-	0,38	-3,78	29	0,08	3,55
	54,5	6,77	-	-4,96	29	0,64	2,20
	54,3	9,22	-7,02	-	29	0,74	1,90

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup>Coefficiente de determinação. <sup>c</sup>Desvio padrão.

**Tabela A25.** Relação dos coeficientes a, b c e d obtidos através da análise multiparamétrica de Catalán (Equação 7) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **24b-26b** e **28b-30b** em 29 solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	$N^a$	$r^2^b$	S.D. <sup>c</sup>
<b>24b</b>	55,1	17,	-3,42	-7,48	-10,5	29	0,94	1,24
	62,1	-	-3,62	-18,5	-3,81	29	0,19	4,46
	51,1	17,1	-	-3,48	-11,0	29	0,90	1,57
	49,9	17,4	-2,90	-	-10,7	29	0,92	1,32
	57,9	13,3	-5,53	-18,6	-	29	0,67	2,80
<b>25b</b>	63,4	14,1	-3,10	-10,8	-7,80	29	0,92	1,12
	69,3	-	-3,26	-19,9	-2,62	29	0,22	3,71
	59,8	14,1	-	-7,16	-8,69	29	0,88	1,42
	55,9	14,6	-2,36	-	-8,76	29	0,88	1,34
	65,6	11,2	-4,73	-19,4	-	29	0,70	2,24
<b>26b</b>	62,2	13,9	-2,40	-10,8	-7,25	29	0,94	0,92
	67,9	-	-2,56	-19,9	-2,13	29	0,20	3,61
	59,4	13,9	-	-8,04	-7,94	29	0,90	1,14
	54,7	14,7	-1,65	-	-8,22	29	0,90	1,19
	64,2	11,2	-3,92	-18,8	-	29	0,74	2,03
<b>28b</b>	63,5	17,0	-3,91	-12,4	-12,2	29	0,92	1,37
	70,5	-	-4,11	-23,5	-5,97	29	0,30	4,49
	59,0	17,0	-	-7,80	-13,3	29	0,88	1,77
	54,9	17,6	-3,06	-	-13,3	29	0,90	1,61
	67,0	12,5	-6,48	-25,9	-	29	0,61	3,34
<b>29b</b>	64,7	13,5	-2,09	-9,89	-7,55	29	0,94	0,85
	70,3	-	-2,25	-18,7	-2,56	29	0,20	3,51
	62,3	13,6	-	-7,44	-8,15	29	0,92	1,03
	57,9	14,1	-1,41	-	-8,43	29	0,92	1,09
	66,8	10,8	-3,67	-18,2	-	29	0,72	2,07
<b>30b</b>	65,5	12,7	-1,91	-11,3	-7,30	29	0,96	0,74
	70,8	-	-2,06	-19,6	-2,60	29	0,24	3,29
	63,3	12,8	-	-9,09	-7,85	29	0,94	0,92
	57,6	13,3	-1,14	-	8,30	29	0,90	1,08
	67,6	10,1	-3,44	-19,4	-	29	0,72	1,96

<sup>a</sup>Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão.

Figura A140. Espectro de IV do composto **31** obtido através de pastilha de KBr.

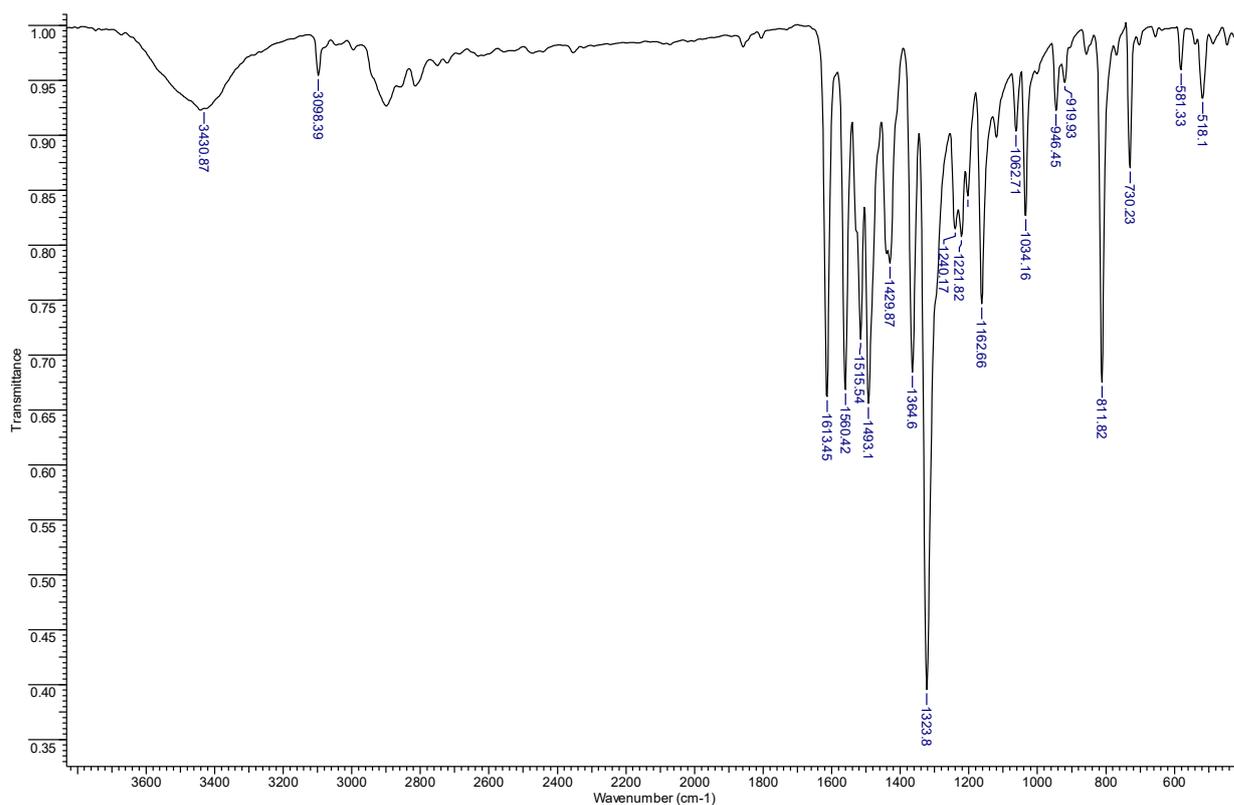


Figura A141. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **31**, mensurado em acetona-d<sub>6</sub> (200 MHz).

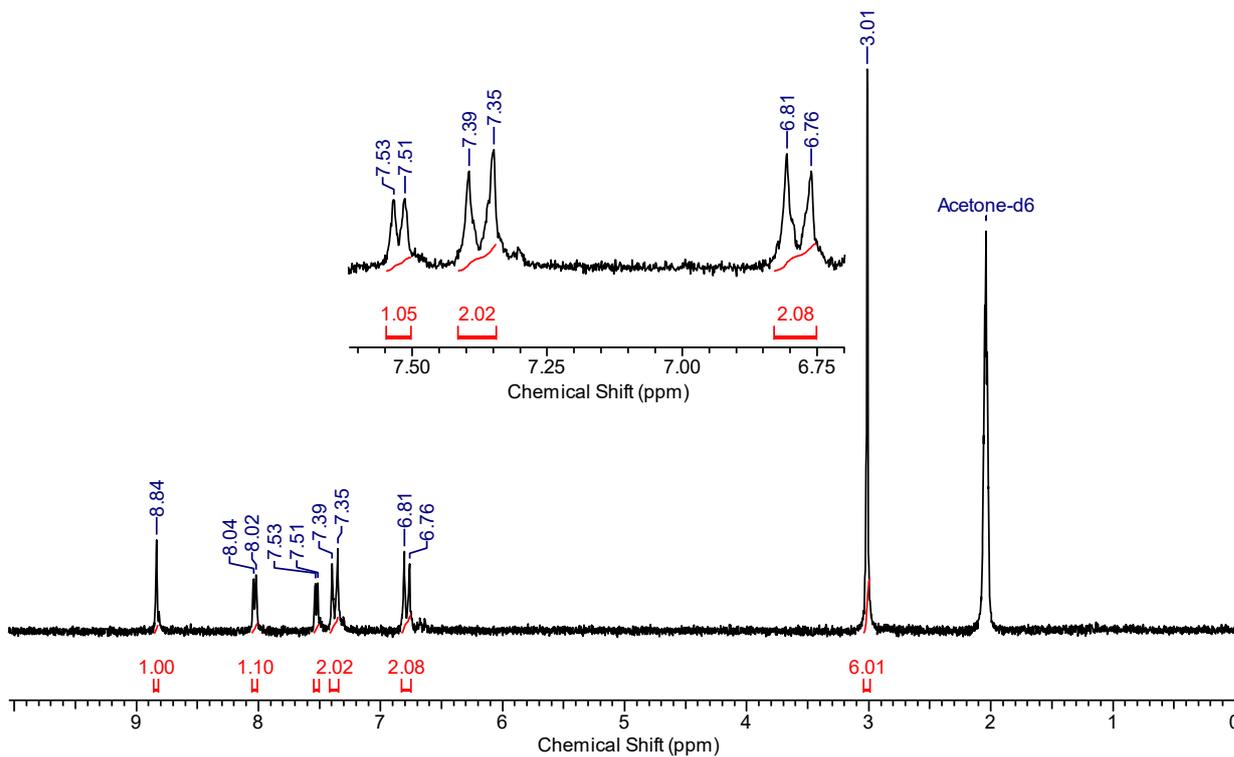


Figura A142. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **31**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

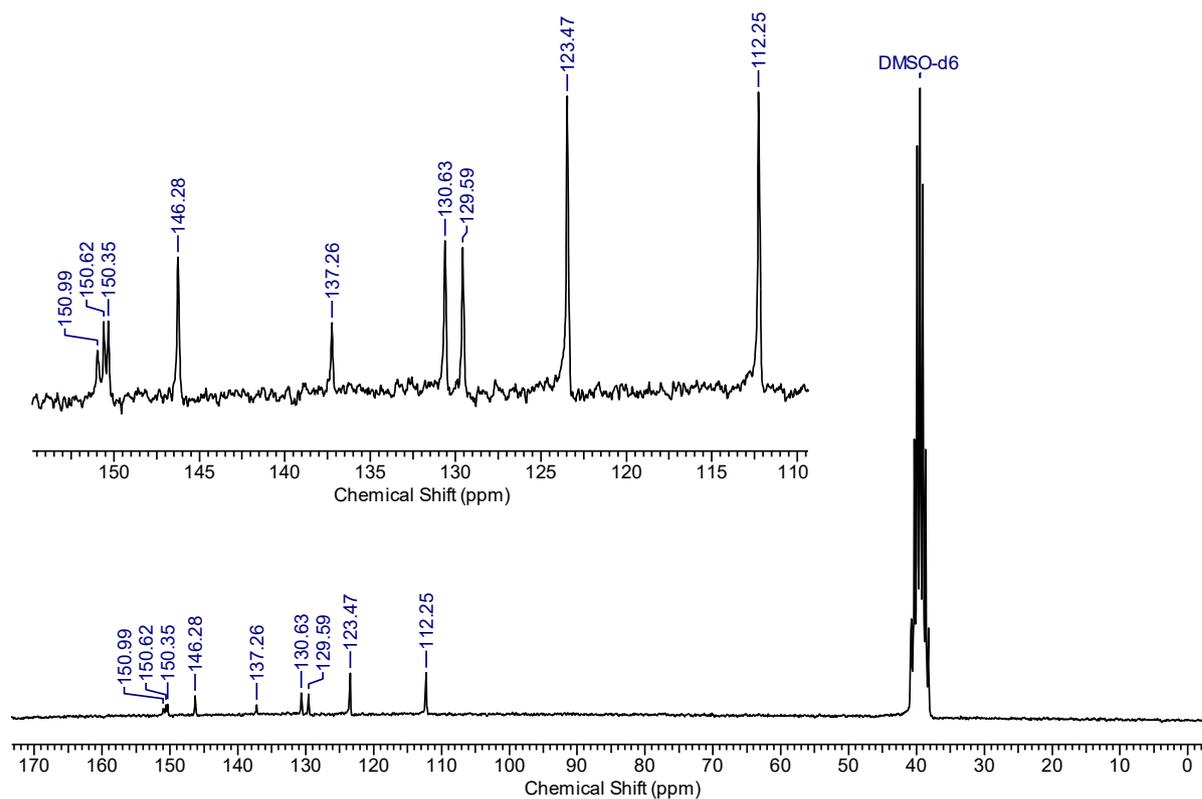


Figura A143. Espectro de massas de alta resolução do composto **31**.

#### Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	100.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

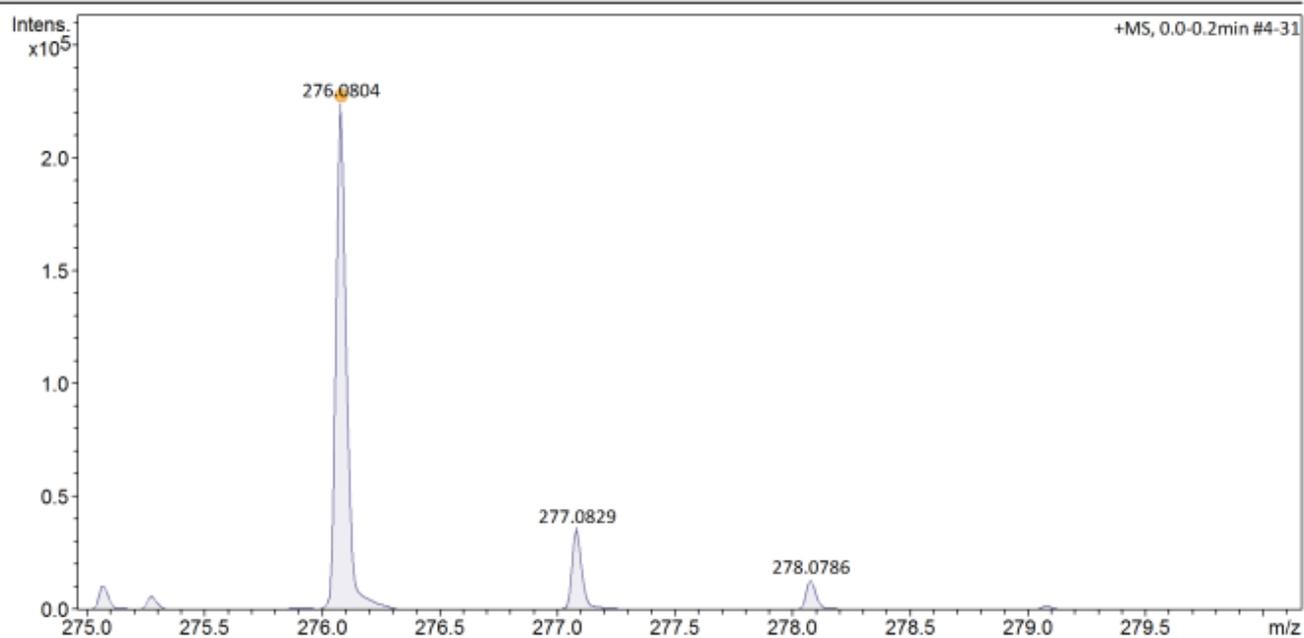


Figura A144. Análise de DSC do 31.

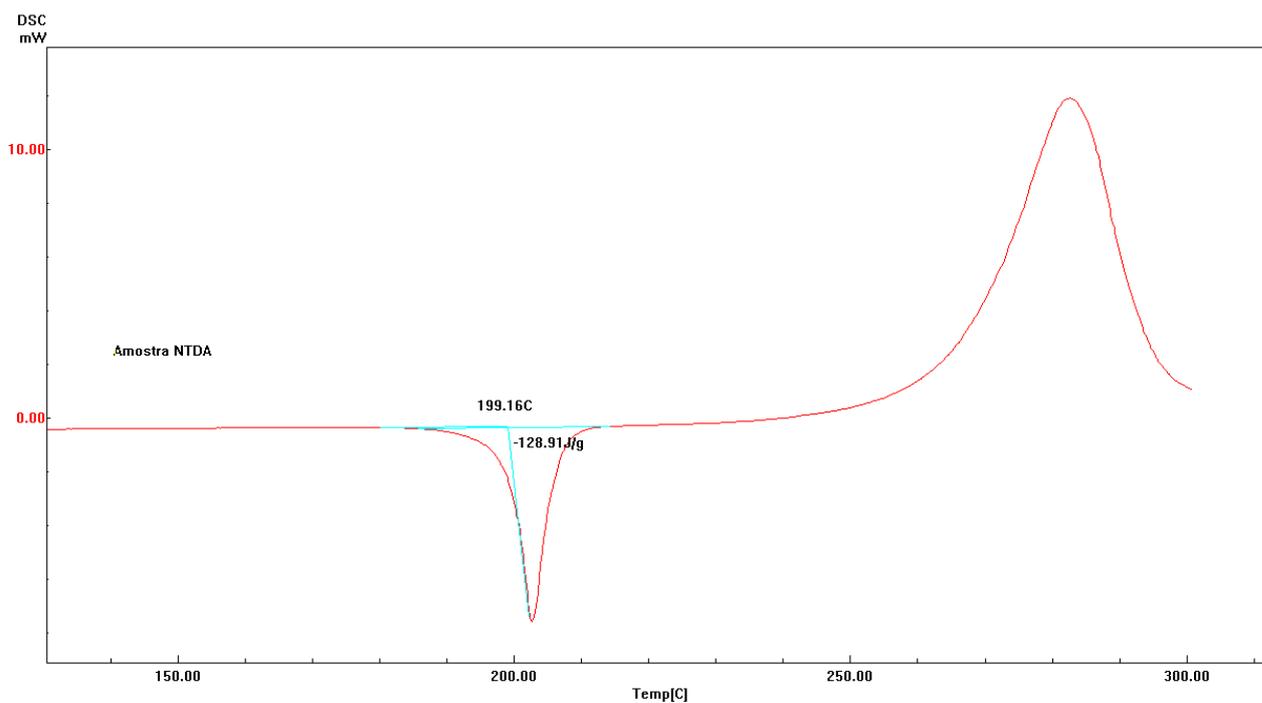


Figura A145. Espectro de IV do composto 32 obtido através de pastilha de KBr.

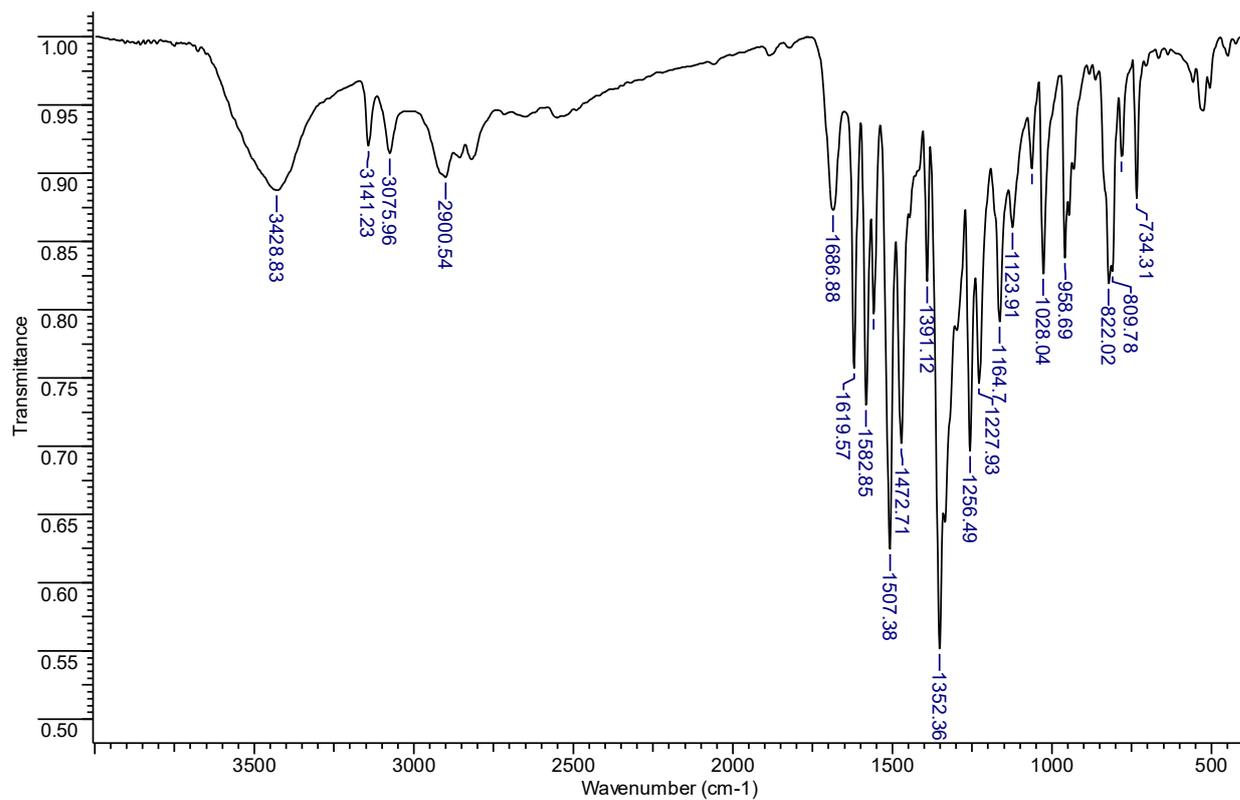


Figura A146. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **32**, mensurado em acetone- $\text{d}_6$  (200 MHz).

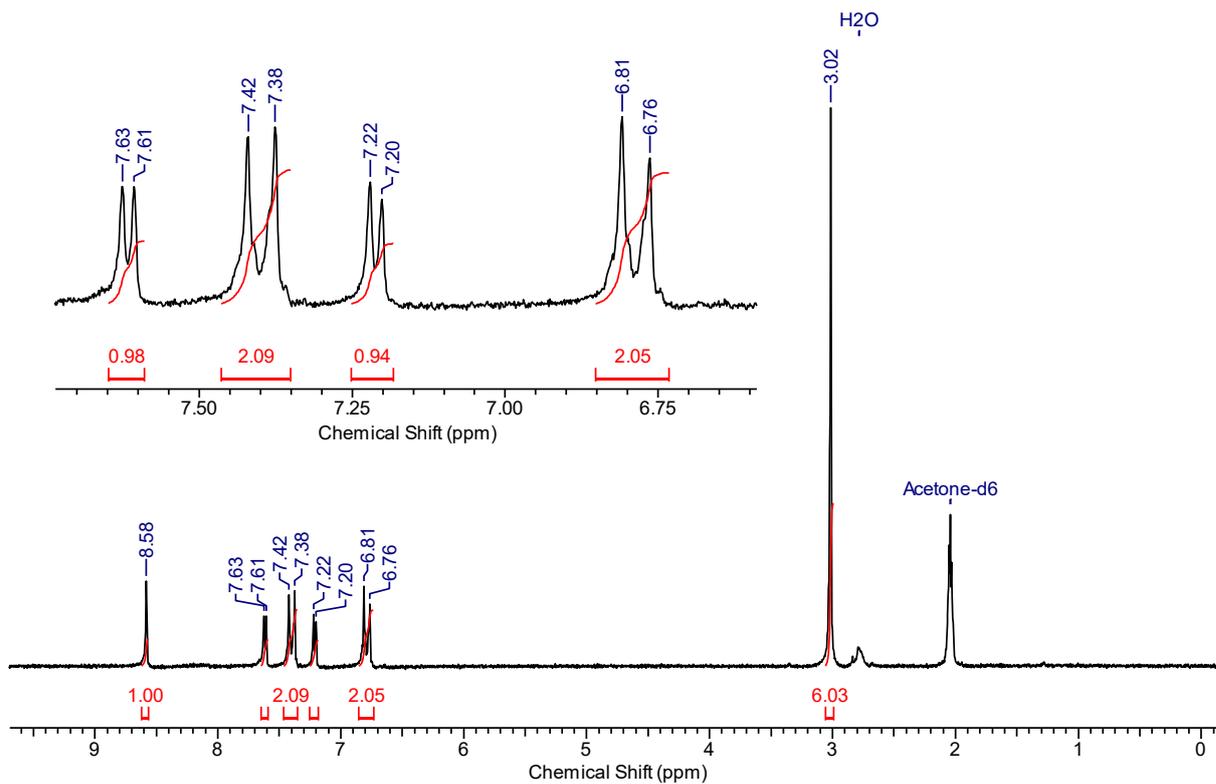


Figura A147. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **32**, mensurado em DMSO- $\text{d}_6$  (50 MHz).

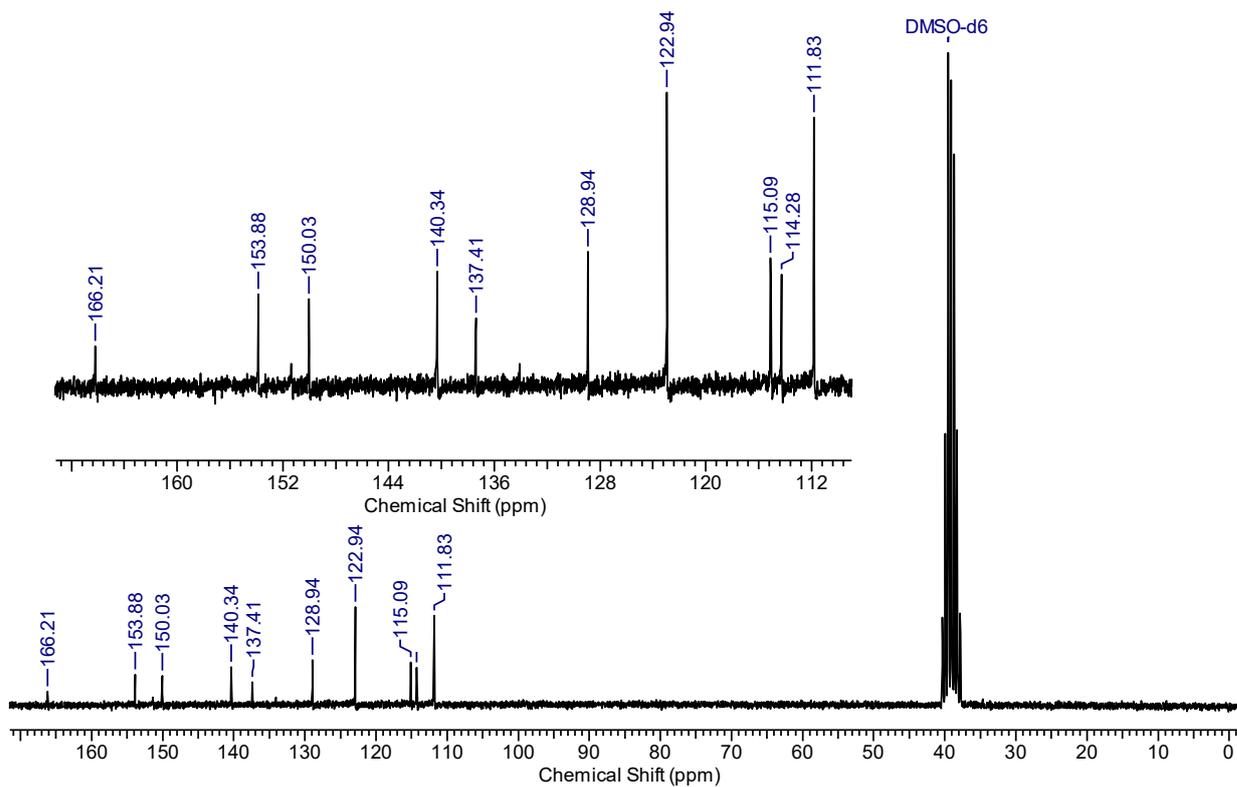


Figura A148. Espectro de massas de alta resolução do composto 32.

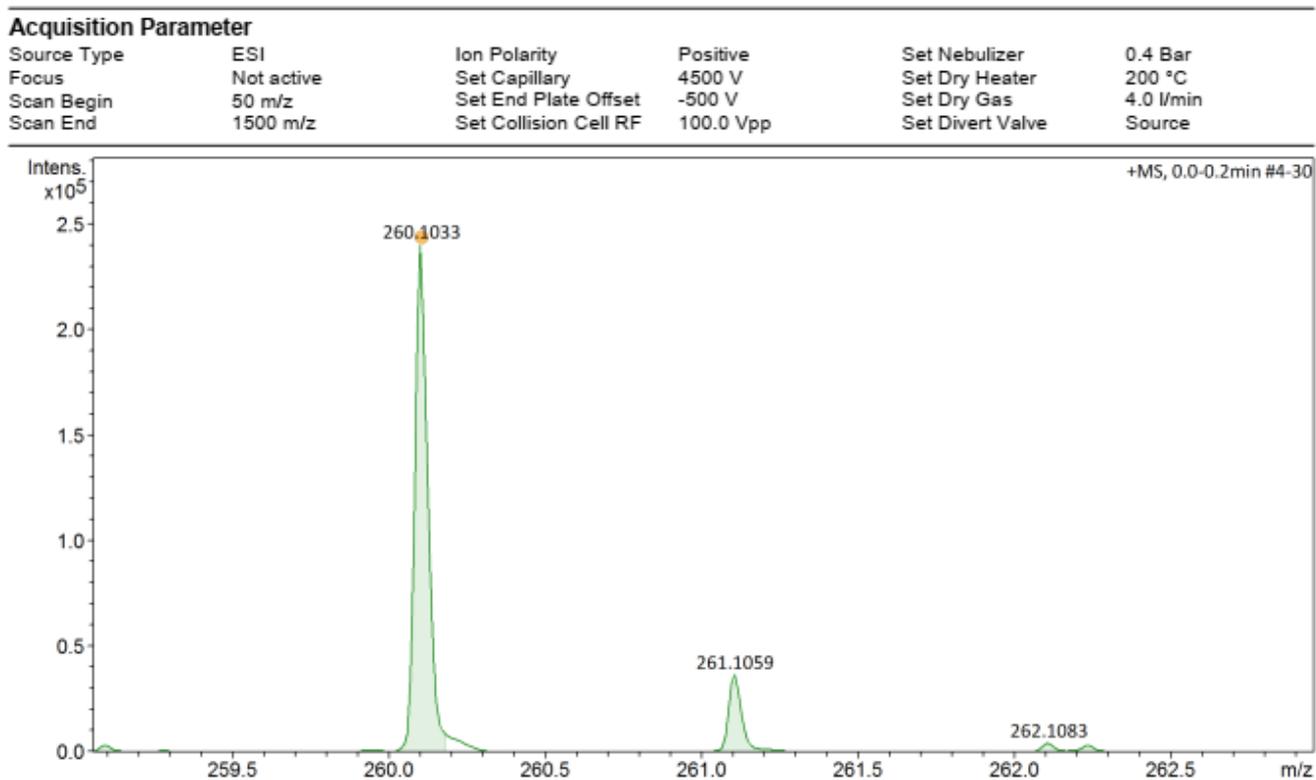


Figura A149. Análise de DSC do 32.

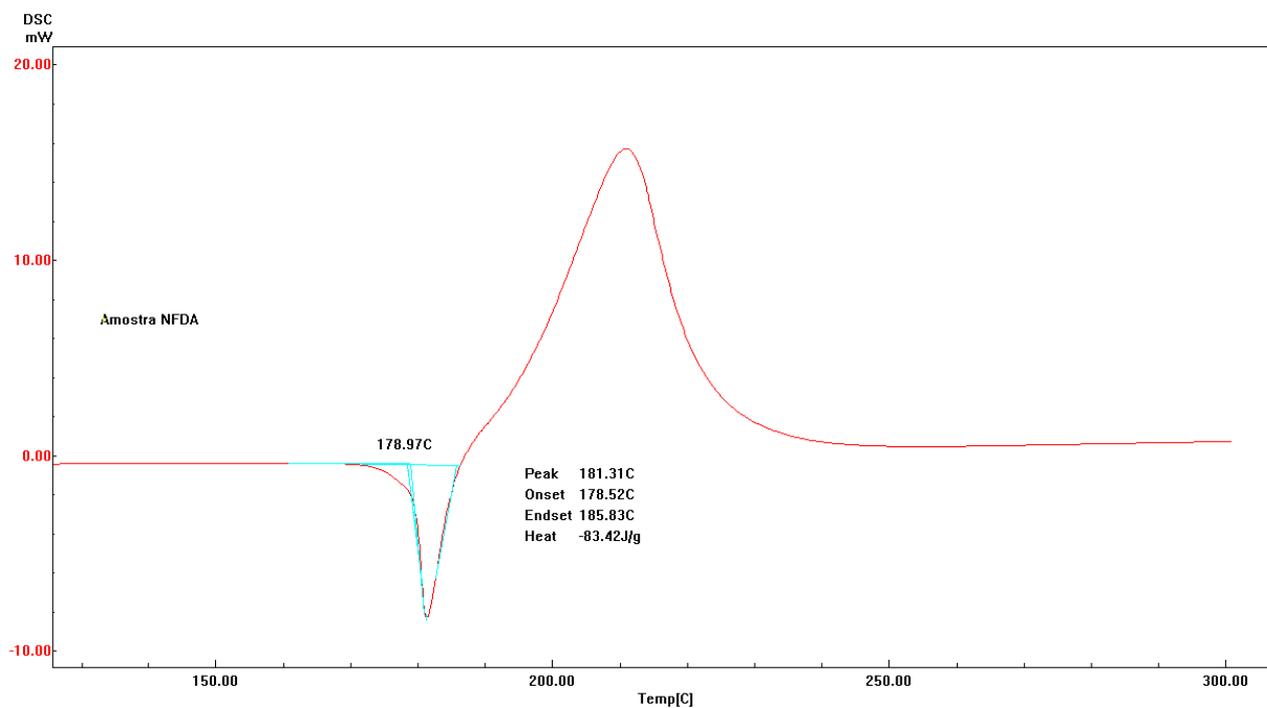


Figura A150. Espectro de IV do composto **33** obtido através de pastilha de KBr.

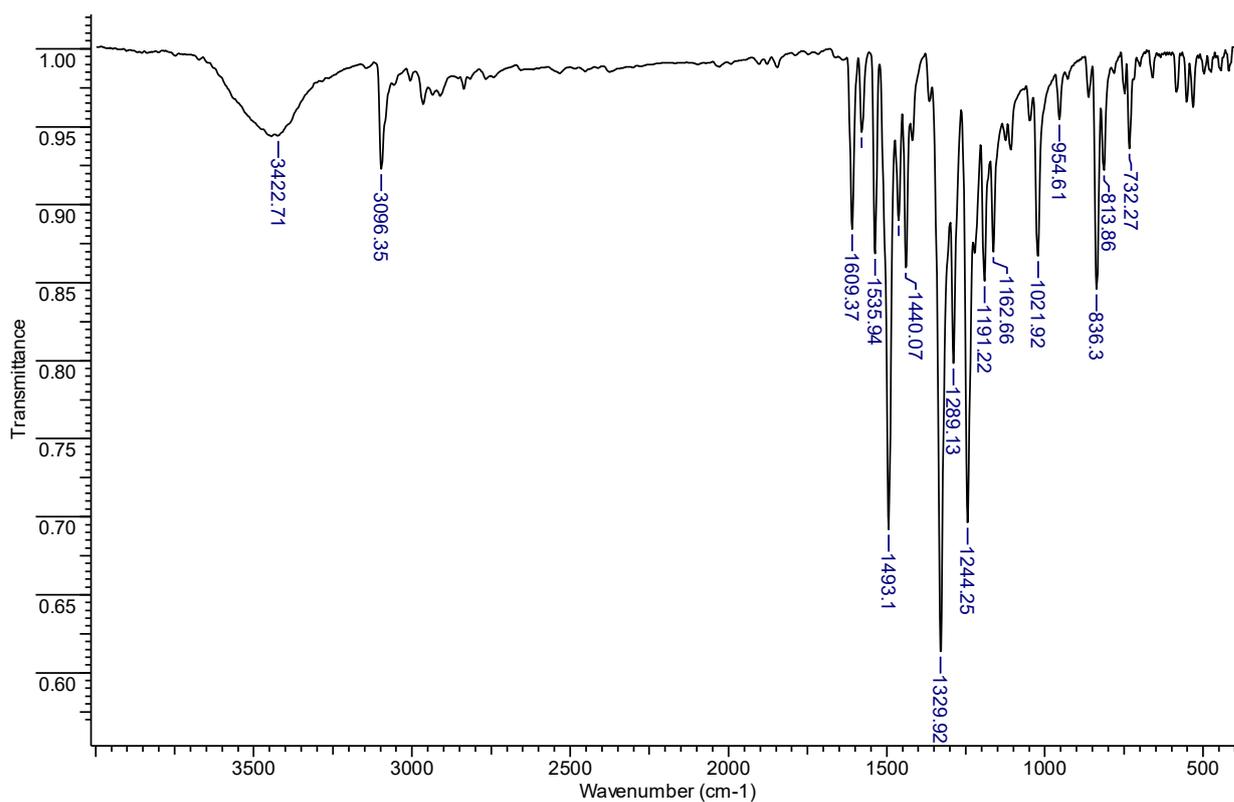
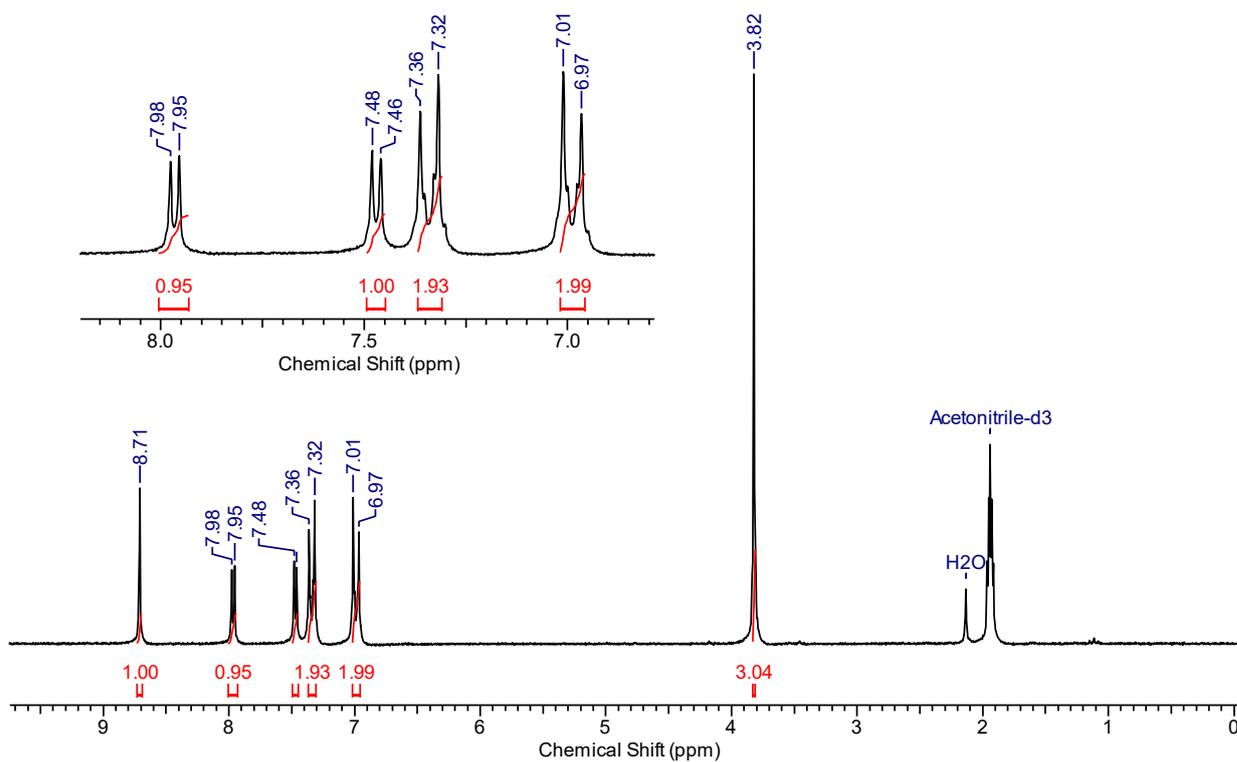
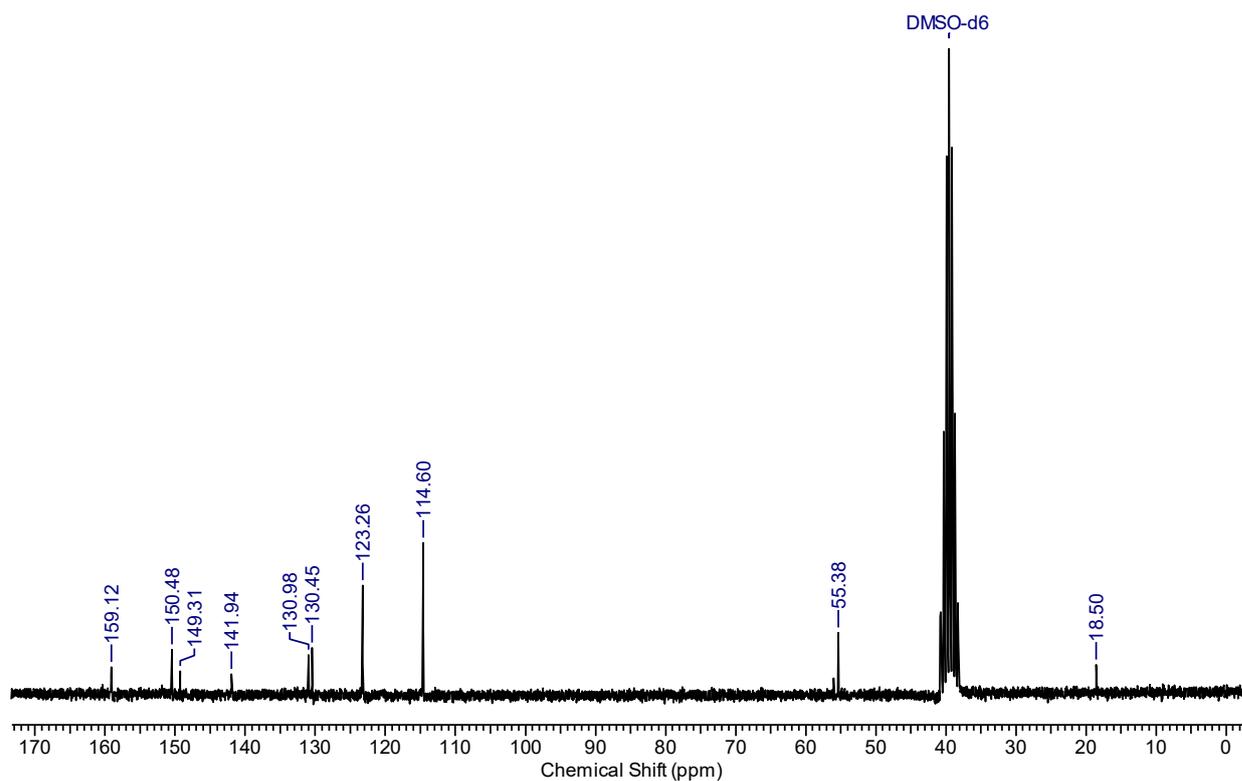


Figura A151. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **33**, mensurado em CD<sub>3</sub>CN (200 MHz).



**Figura A152.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **33**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).**Figura A153.** Espectro de massas de alta resolução do composto **33**.**Acquisition Parameter**

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	100.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

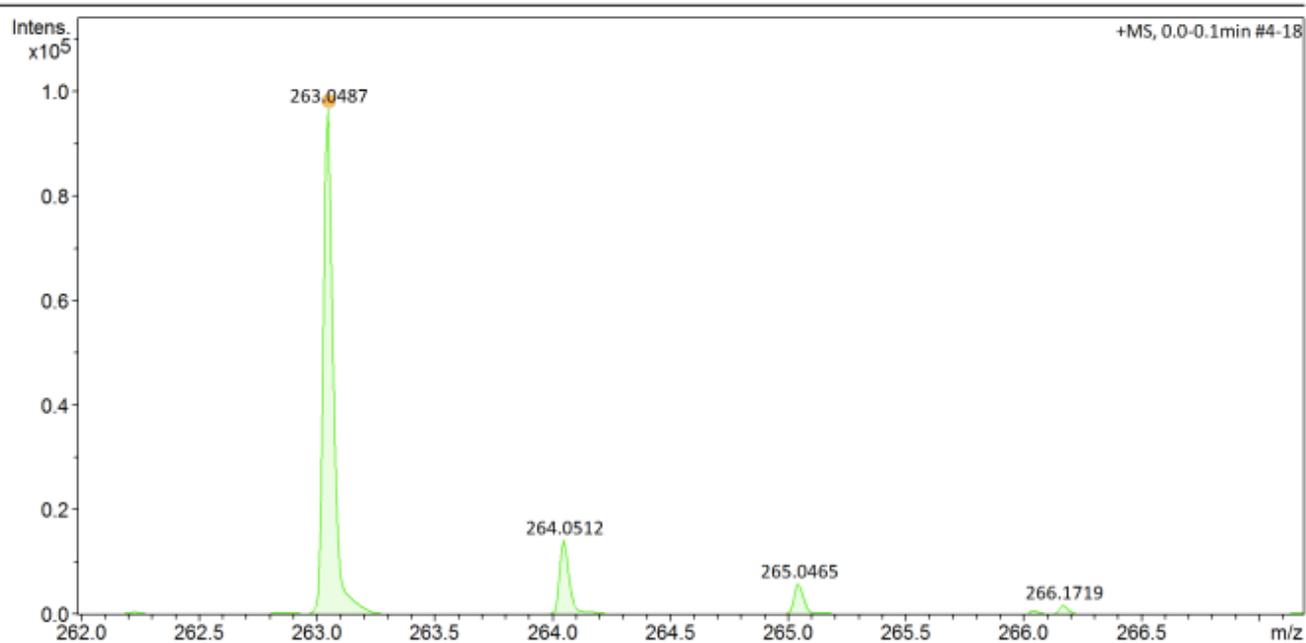


Figura A154. Análise de DSC do 33.

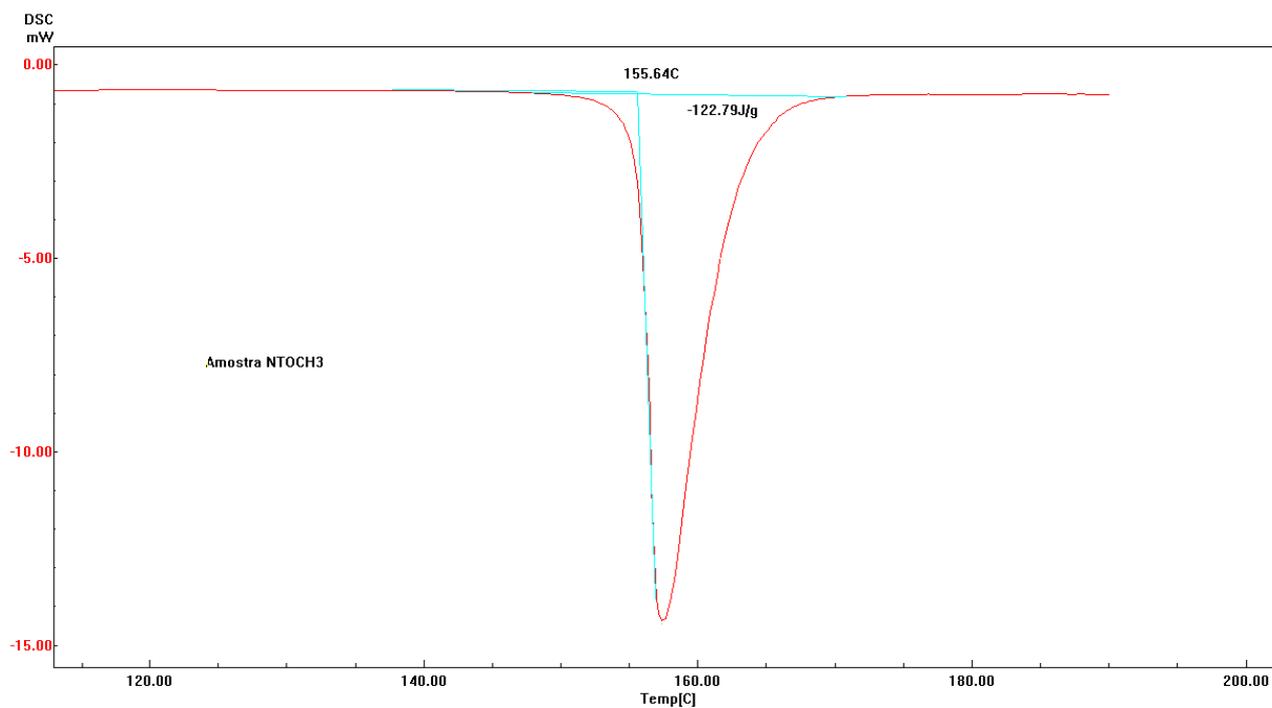


Figura A155. Espectro de IV do composto 34 obtido através de pastilha de KBr.

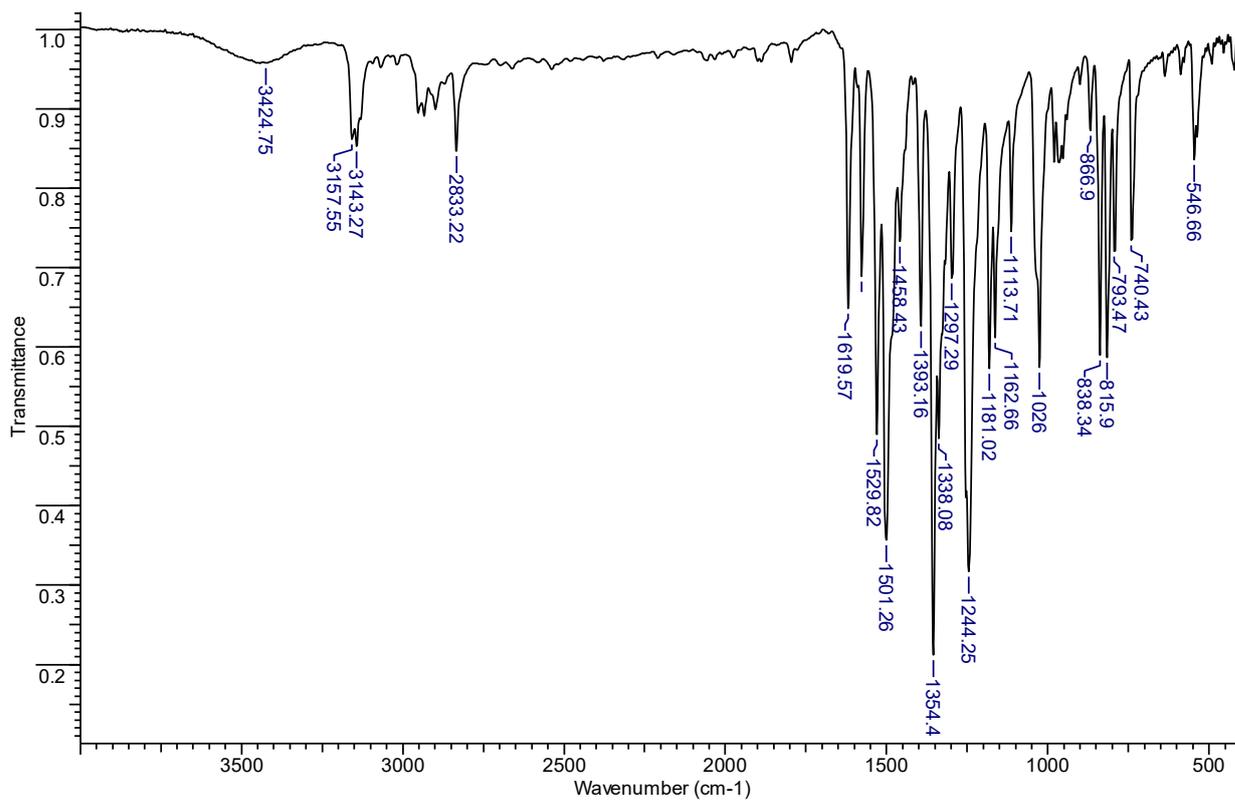


Figura A156. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **34**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (200 MHz).

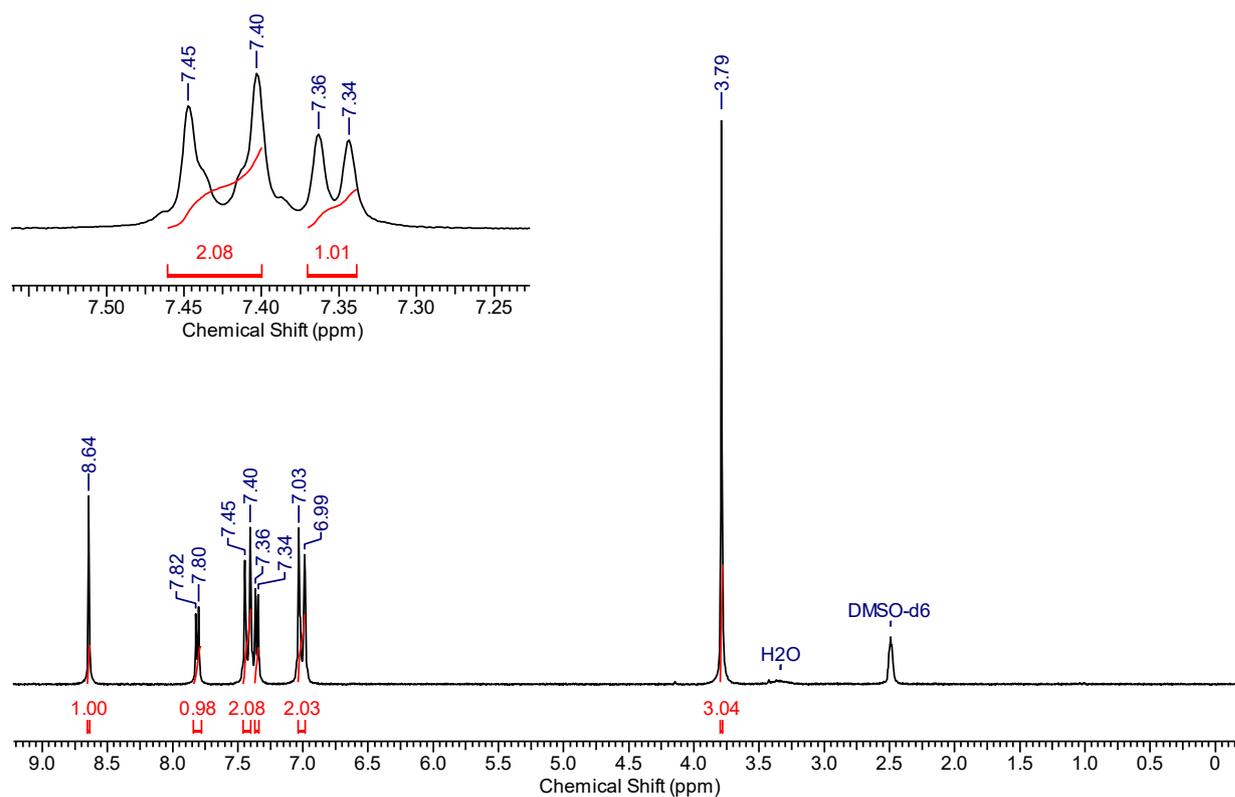


Figura A157. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **34**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

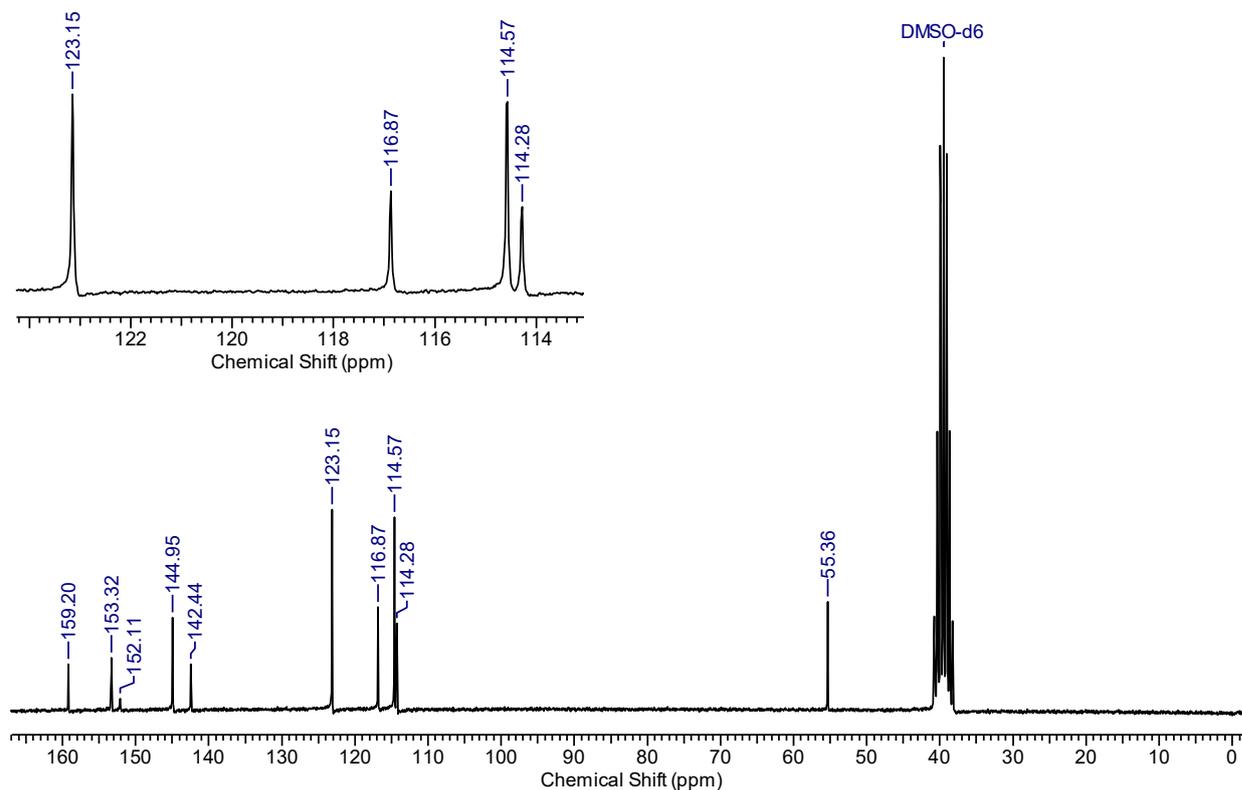


Figura A158. Espectro de massas de alta resolução do composto 34.

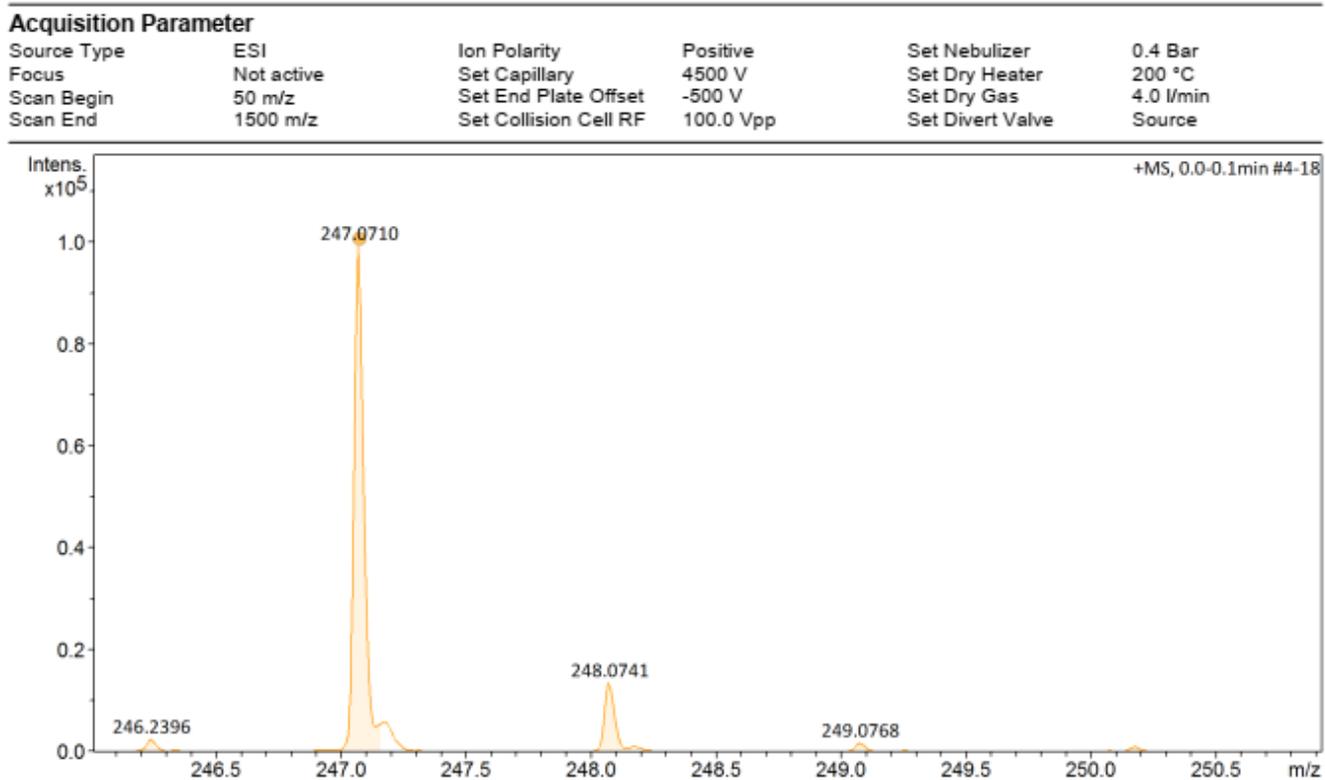


Figura A159. Análise de DSC do 34.

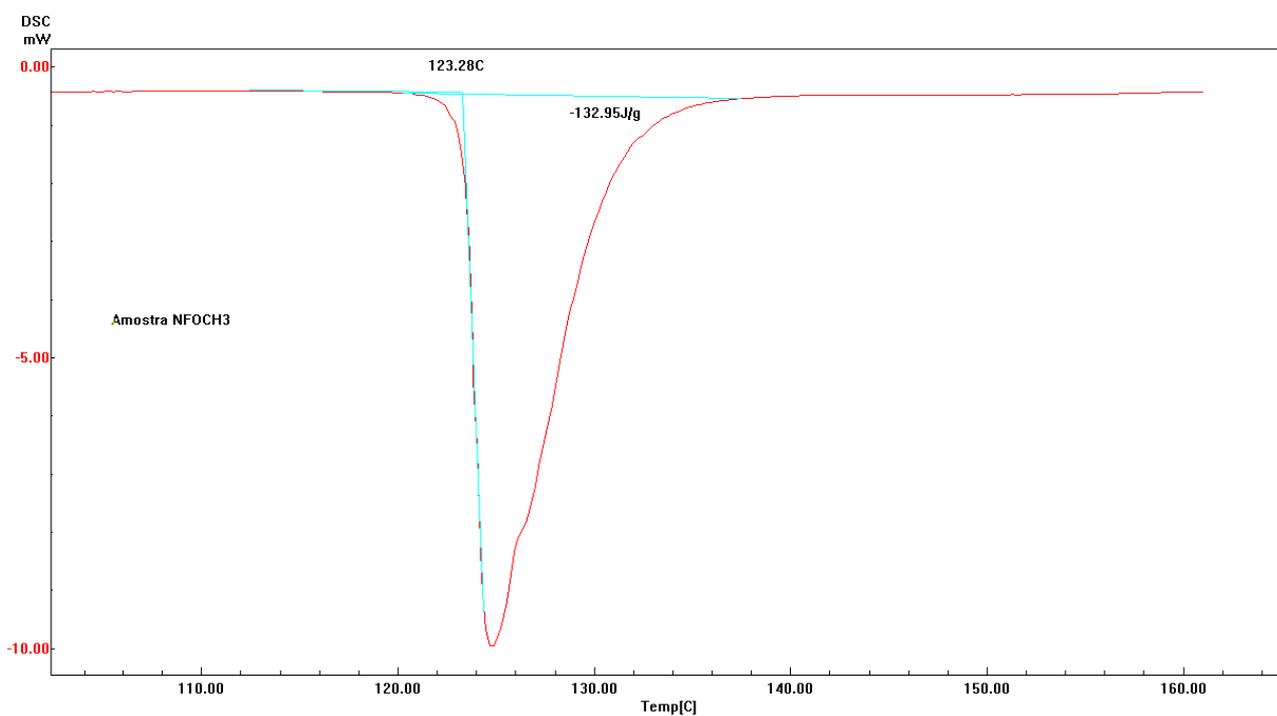


Figura A160. Espectro de IV do composto **35** obtido através de pastilha de KBr.

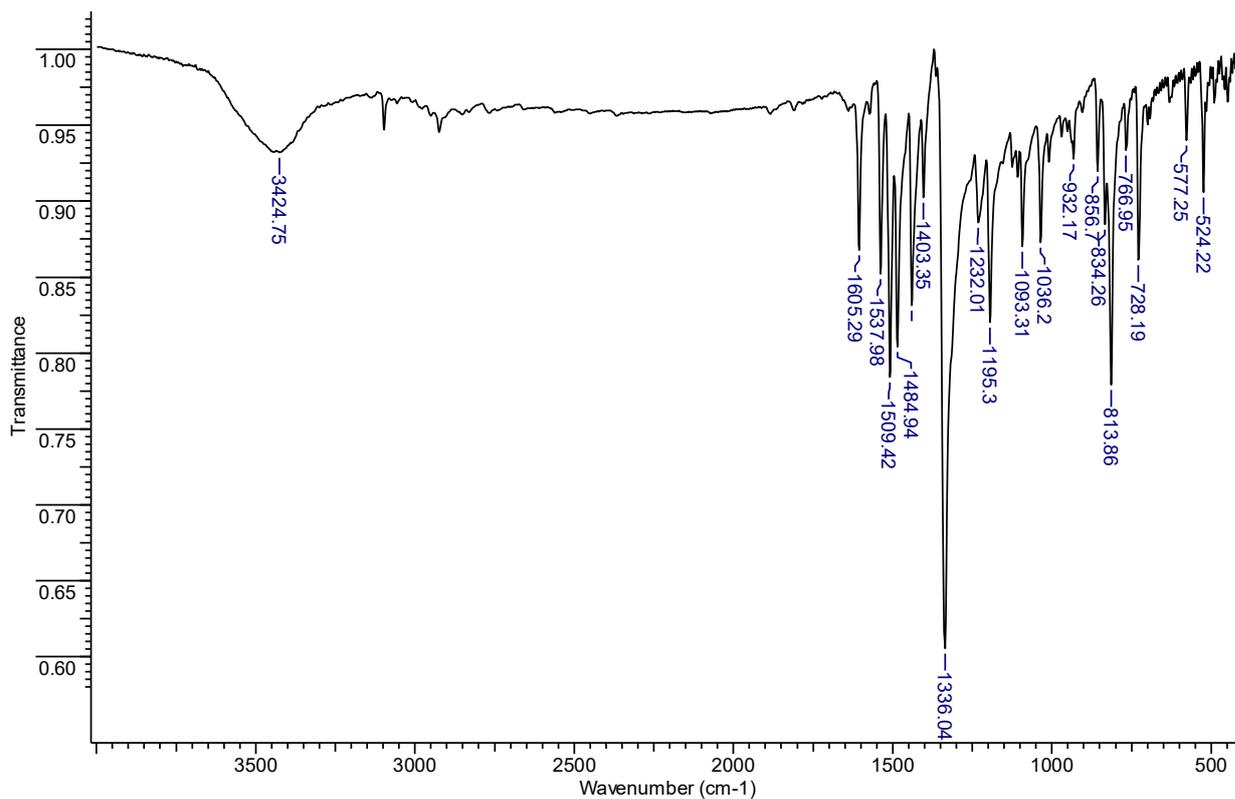
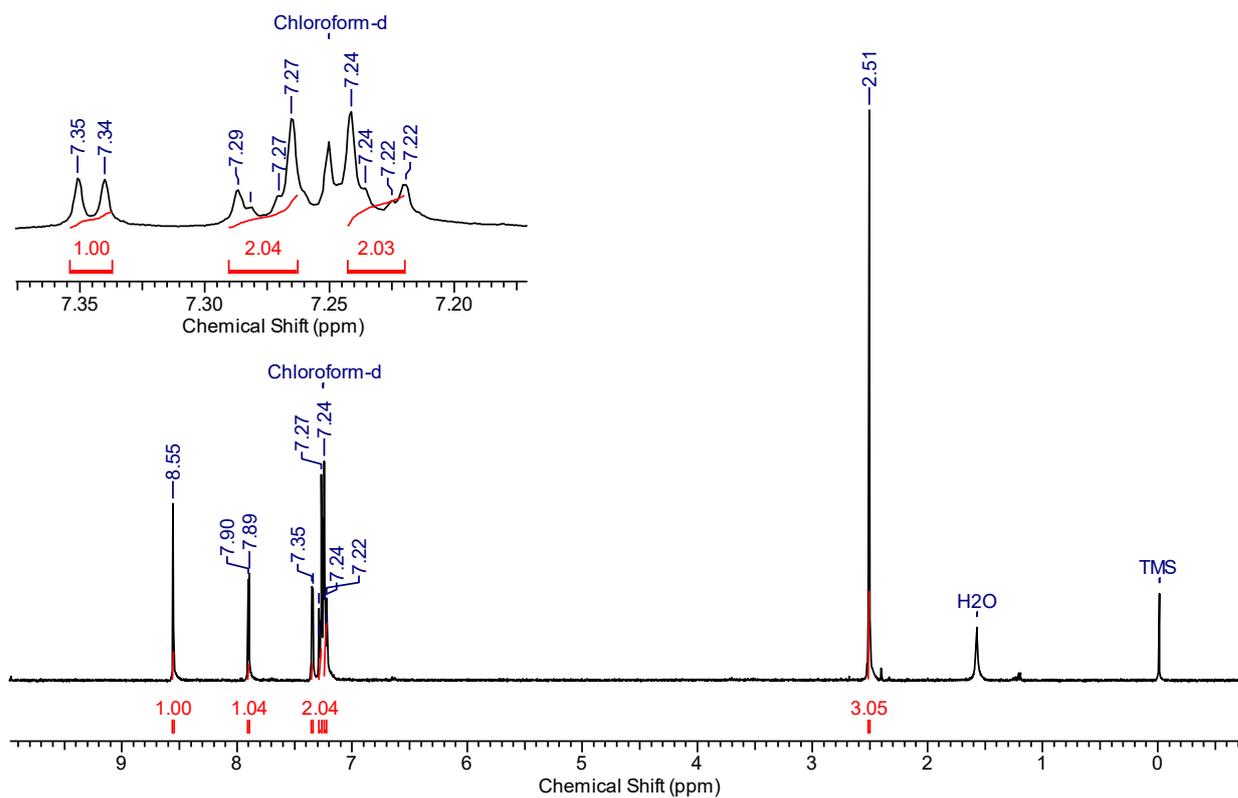
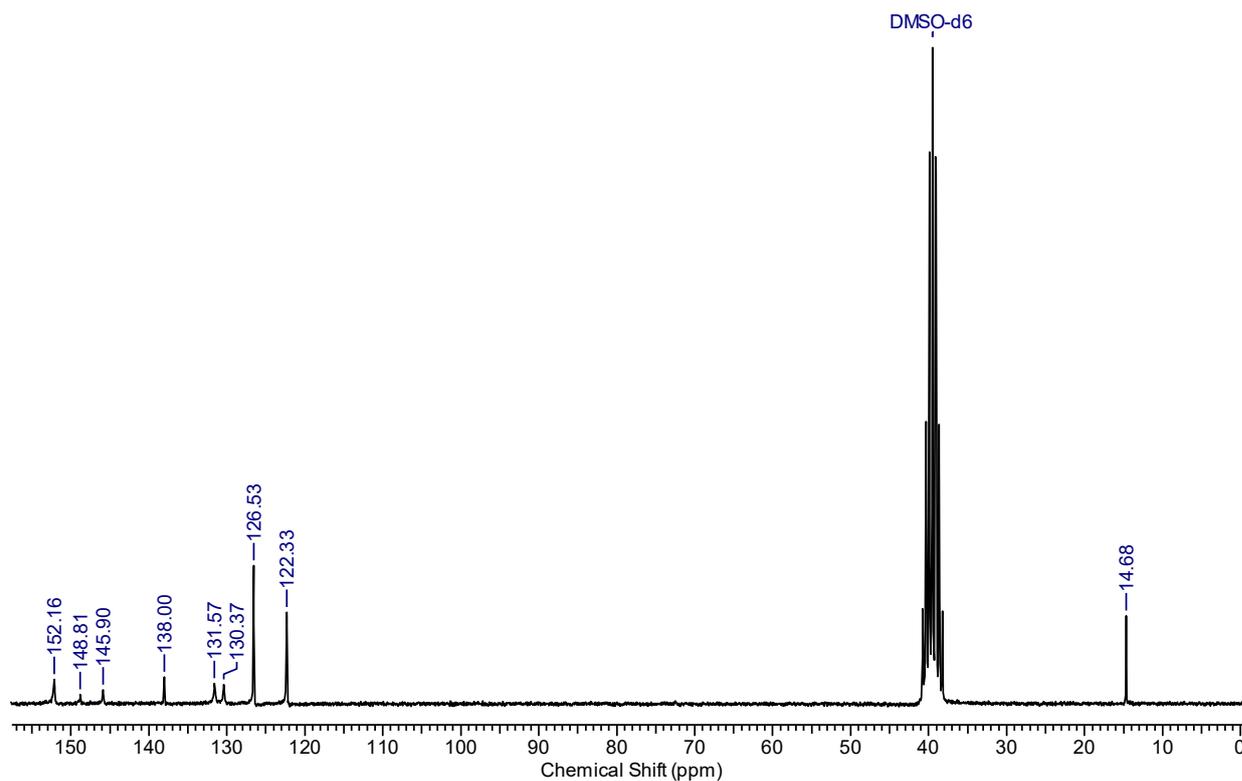
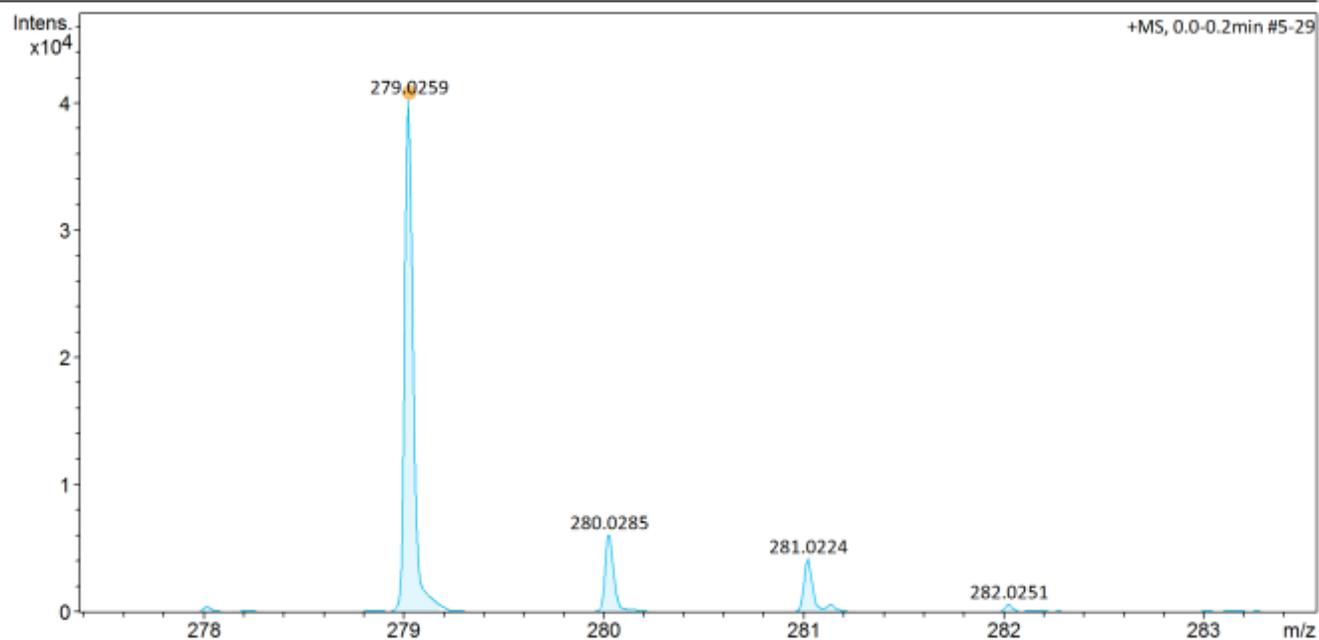


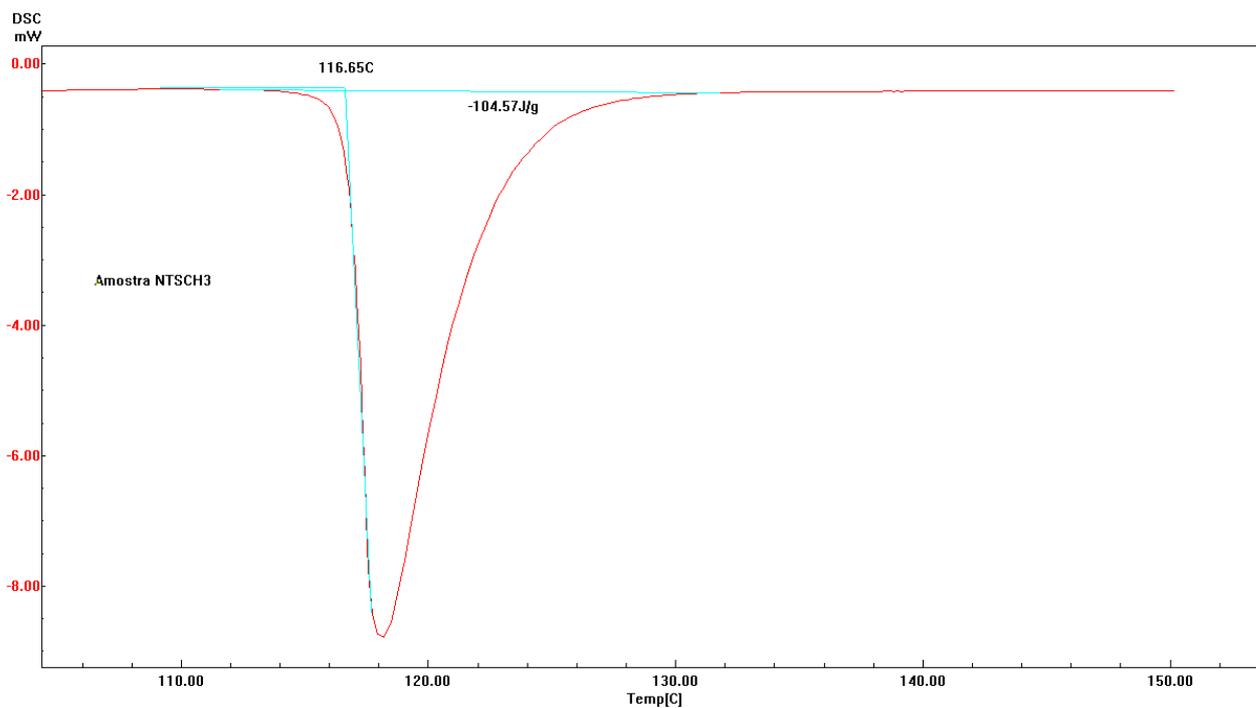
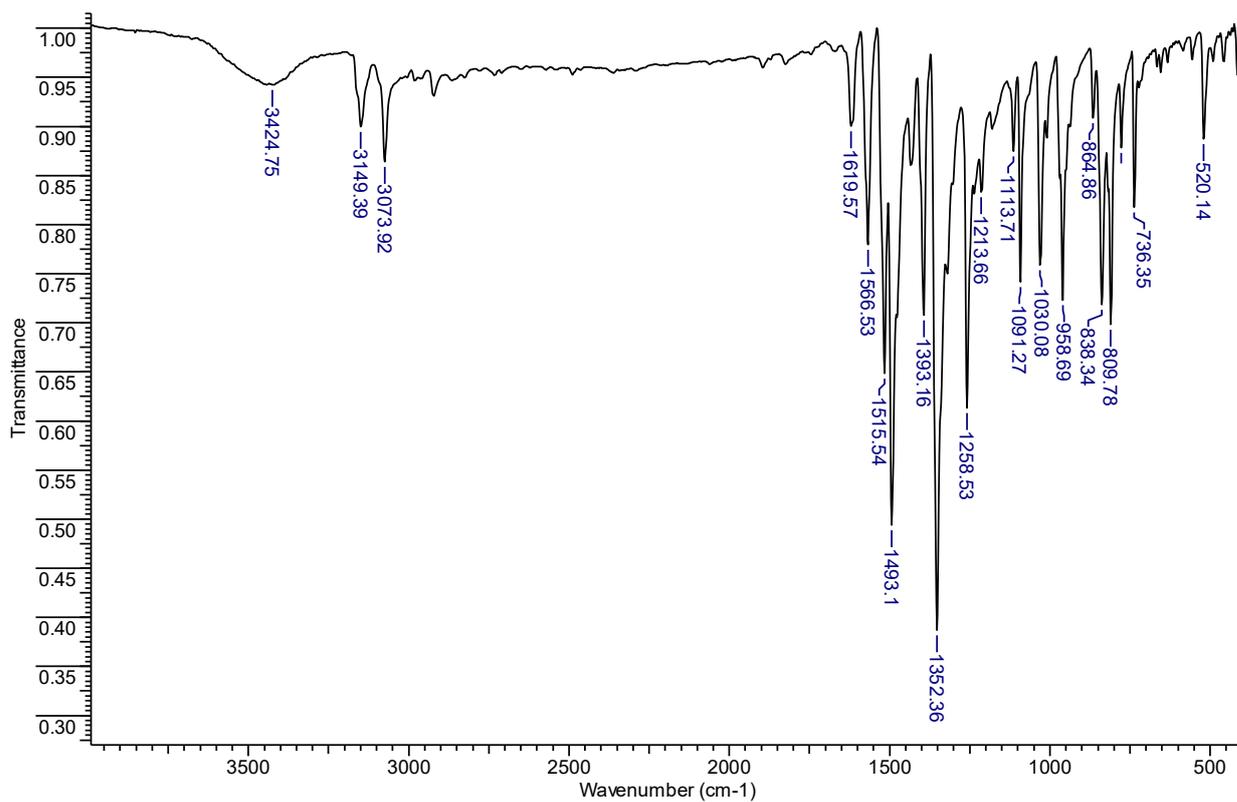
Figura A161. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **35**, mensurado em CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).



**Figura A162.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **35**, mensurado em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).**Figura A163.** Espectro de massas de alta resolução do composto **35**.**Acquisition Parameter**

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	1500 m/z	Set Collision Cell RF	100.0 Vpp	Set Divert Valve	Source



**Figura A164.** Análise de DSC do **35**.**Figura A165.** Espectro de IV do composto **36** obtido através de pastilha de KBr.

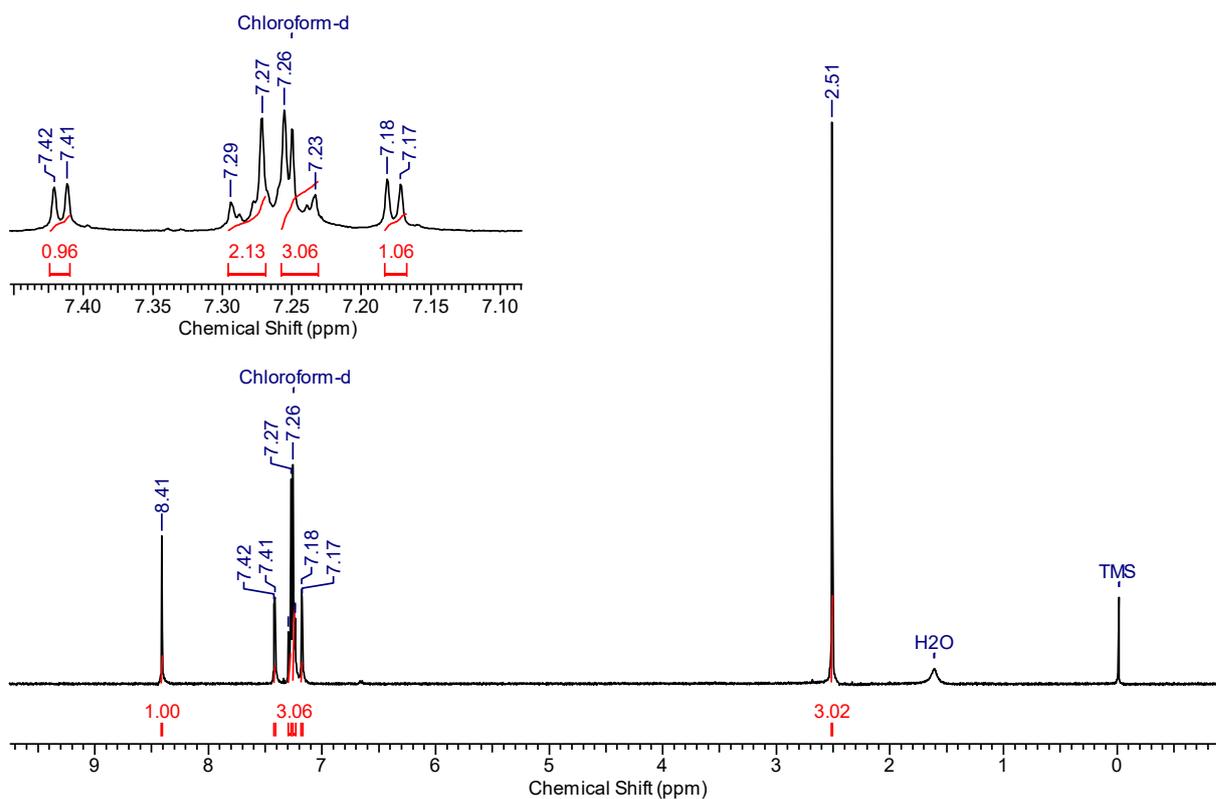
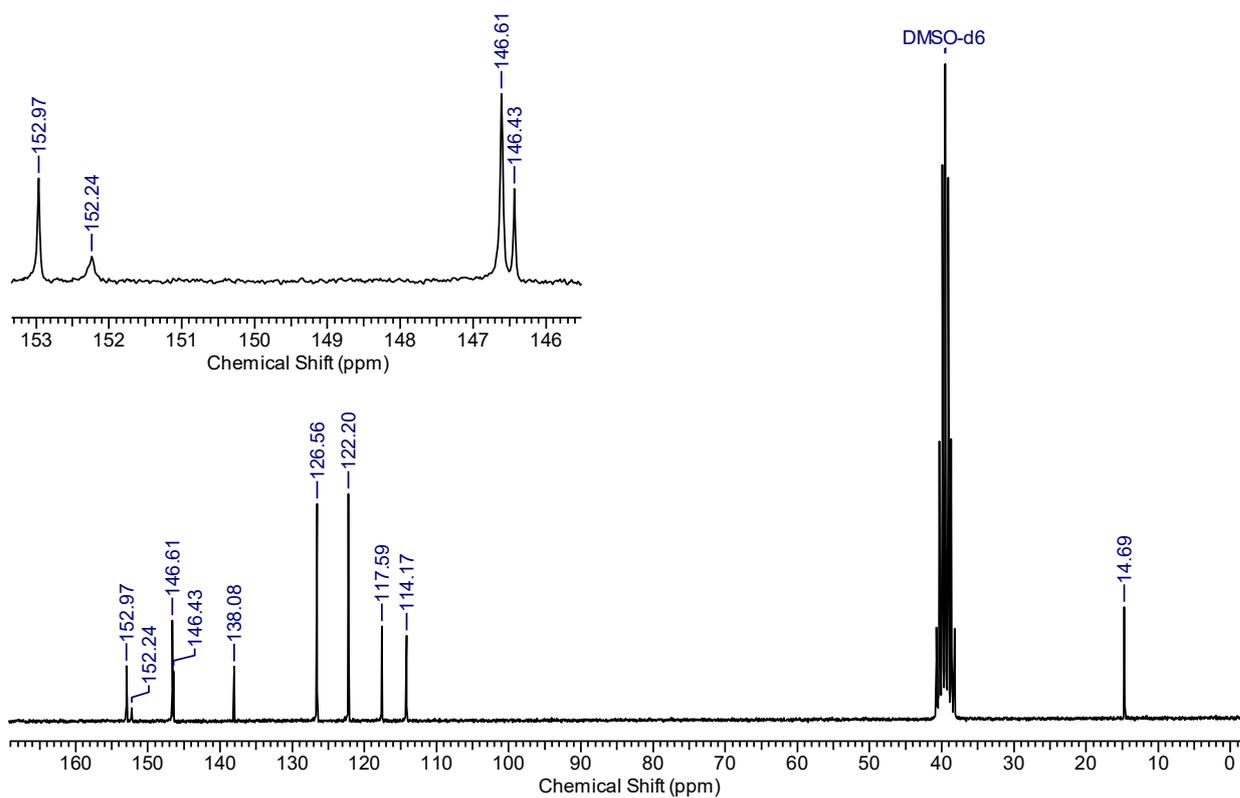
**Figura A166.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **36**, medido em  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).**Figura A167.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **36**, medido em  $\text{DMSO-d}_6$  (50 MHz).

Figura A168. Espectro de massas de alta resolução do composto 36.

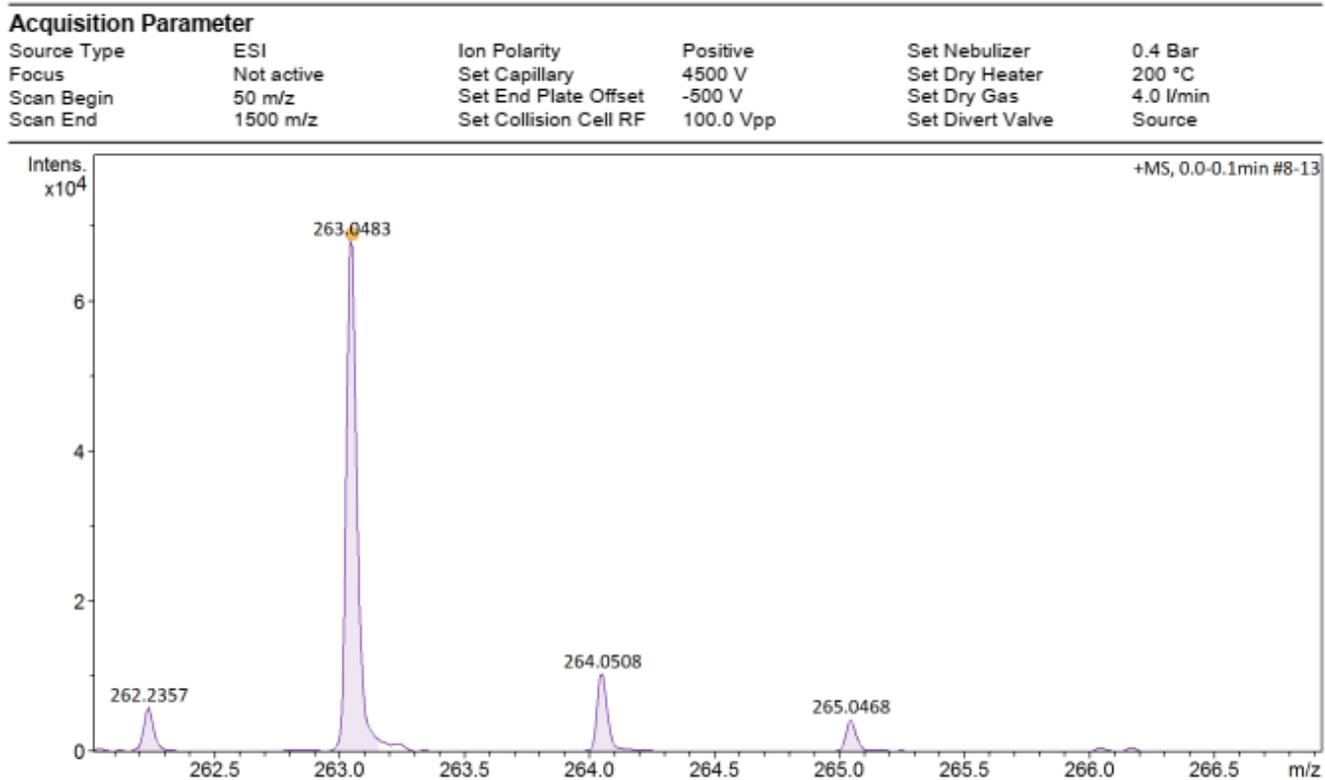
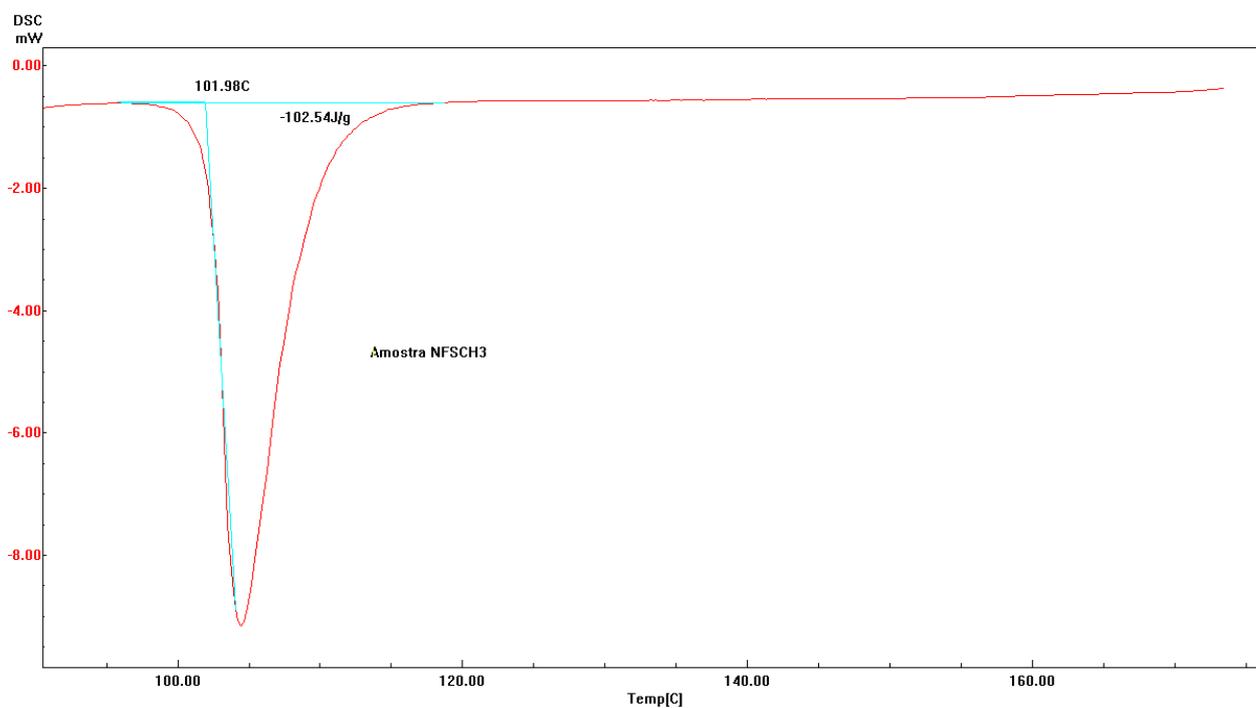


Figura A169. Análise de DSC do 36.



**Tabela A26.** Relação dos coeficientes a, b e s obtidos através da análise multiparamétrica de KAT (Equação 6) excluindo um parâmetro de cada vez, por meio do tratamento dos valores de  $E_T(\text{corante})$  obtidos experimentalmente para os **31-36** em vários solventes.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	$N^a$	$r^2$ <sup>b</sup>	S.D. <sup>c</sup>
<b>31</b>	61,0	0,18	-0,24	-4,60	28 <sup>d</sup>	0,86	0,50
	61,0	-	-0,01	-4,62	28 <sup>d</sup>	0,86	0,49
	60,9	0,06	-	-4,64	28 <sup>d</sup>	0,86	0,49
	58,6	0,74	-1,39	-	28 <sup>d</sup>	0,06	1,33
<b>32</b>	64,0	-0,48	0,86	-5,80	28 <sup>d</sup>	0,81	0,78
	64,0	-	0,48	-5,71	28 <sup>d</sup>	0,79	0,77
	64,2	-0,05	-	-5,62	28 <sup>d</sup>	0,79	0,79
	61,1	0,23	-0,59	-	28 <sup>d</sup>	6,4x10 <sup>-3</sup>	1,74
<b>32</b>	70,0	0,89	-0,44	-1,15	29	0,41	0,53
	70,0	-	0,21	-1,10	29	0,21	0,61
	69,9	0,71	-	-1,19	29	0,38	0,53
	69,4	0,84	-0,57	-	29	0,18	0,62
<b>34</b>	73,7	0,87	-0,38	-2,35	29	0,61	0,57
	73,6	-	0,26	-2,30	29	0,50	0,64
	73,5	0,72	-	-2,39	29	0,61	0,57
	72,4	0,77	-0,65	-	29	0,08	0,87
<b>35</b>	71,0	0,04	-0,53	-3,66	28 <sup>e</sup>	0,75	0,65
	71,0	-	-0,50	-3,66	28 <sup>e</sup>	0,75	0,63
	70,8	-0,17	-	-3,71	28 <sup>e</sup>	0,74	0,65
	69,1	-0,11	-0,97	-	28 <sup>e</sup>	0,06	1,23
<b>36</b>	71,6	0,30	0,42	-1,54	28 <sup>e</sup>	0,28	0,77
	71,6	-	0,65	-1,52	28 <sup>e</sup>	0,26	0,76
	71,8	0,46	-	-1,50	28 <sup>e</sup>	0,26	0,76
	70,8	0,24	0,23	-	28 <sup>e</sup>	0,03	0,87

<sup>a</sup> Número de solventes. <sup>b</sup> Coeficiente de determinação. <sup>c</sup> Desvio padrão. <sup>d</sup> Excluindo água. <sup>e</sup> Composto não solúvel em CHCl<sub>3</sub>