



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Juliana Maria dos Santos

**SÍNTESE DE DOIS CORANTES MEROCIANÍNICOS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS
APLICAÇÕES COMO SONDAS SOLVATOCRÔMICAS EM SOLVENTES PUROS E
EM MISTURAS DE SOLVENTES**

Florianópolis

2021

Juliana Maria dos Santos

**SÍNTESE DE DOIS CORANTES MEROCIANÍNICOS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS
APLICAÇÕES COMO SONDAS SOLVATOCRÔMICAS EM SOLVENTES PUROS E
EM MISTURAS DE SOLVENTES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Florianópolis

2021

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

SANTOS, JULIANA MARIA
SÍNTESE DE DOIS CORANTES MEROCIANÍNICOS E INVESTIGAÇÃO
DE SUAS APLICAÇÕES COMO SONDAS SOLVATOCRÔMICAS EM SOLVENTES
PUROS E EM MISTURAS DE SOLVENTES / JULIANA MARIA SANTOS ;
orientador, Vanderlei Gageiro Machado, 2021.
84 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. corantes solvatocrômicos. 3. merocianinas.
4. solvatocromismo. 5. misturas binárias. I. Machado,
Vanderlei Gageiro. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Juliana Maria dos Santos

SÍNTESE DE DOIS CORANTES MEROCIANÍNICOS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS APLICAÇÕES COMO SONDAS SOLVATOCRÔMICAS EM SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS DE SOLVENTES

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

Profª. Dra. Marta Elisa Rosso Dotto,
(Departamento de Física – UFSC)

Profª. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura Bascuñan,
(Departamento de Química – UFSC)

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza,
(Departamento de Química – UFSC)

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

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Orientador

Florianópolis, 2021.

Dedicado especialmente a Luís Felipe, minha lindeza, que alegra todos os meus dias, e a minha amada Ellen (*in memoriam*): lembrar-me-ei de você até o meu último suspiro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde e todas as condições para executar esse trabalho.

Agradeço a minha amada mãe que muito trabalhou, dia e noite muitas vezes, para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Amo-te imensamente e agradeço por tudo, por estar sempre comigo nos inúmeros momentos difíceis.

Agradeço a minha vó, meus tios e primos, que não entendem porque eu tenho estudado todos esses anos, mas sempre apoiaram, eu amo muito vocês.

Agradeço ao Professor Vanderlei, imensamente, pois se cheguei até aqui foi graças a sua paciência e insistência. Agradeço por sabiamente me guiar na execução deste trabalho. Muito obrigada por ser um exemplo de pesquisador a ser seguido.

Agradeço, especialmente, aos doutores Celso e Leandro, que me guiaram pacientemente na execução das tarefas do laboratório e na execução deste trabalho.

Agradeço à Adri, Rafa, Ali, Ju, Fran, Jonatan, Carlos, Natasha, Regilson, Miriã e Geórgia Zimmer por toda a ajuda, muito obrigada!

Agradeço a todos os colegas dos grupos SOLVUNTUR e POLISSOL, de modo geral: muito obrigada!

Agradeço a todo o pessoal da secretaria, coordenação e departamento, muito obrigada!

Gostaria de deixar meu muito obrigada aos professores participantes desta banca examinadora.

Agradeço a todos os professores que passaram pela minha vida, os ensinamentos ficaram para sempre!

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

Aos funcionários da Central de Análises e a todos os demais funcionários da UFSC que contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à FAPESC e eventuais demais órgãos de fomento, pelo apoio financeiro e à UFSC, Universidade que eu amo, pela estrutura disponibilizada.

RESUMO

Dois novos corantes, com estruturas moleculares semelhantes a da merocianina de Brooker (**MB**), foram sintetizados e caracterizados com sucesso. Os pontos de fusão foram determinados e os compostos foram caracterizados pelas técnicas de espectrofotometria de infravermelho, espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de ^{13}C , além de espectrometria de massas de alta resolução. Utilizaram-se esses compostos para investigar a polaridade em solventes puros, já que na sua forma desprotonada ambos se apresentaram solvatocrômicos. Em testes envolvendo 28 solventes distintos puros obteve-se o espectro de cada composto na sua forma desprotonada em cada solvente, sendo assim utilizados como sondas solvatocrômicas. Observaram-se mudanças significativas em suas bandas de absorção no visível com as mudanças nas polaridades dos solventes utilizados. Dessa forma, foi determinada a energia de transição molar (E_T) para cada corante em cada solvente e se pode correlacionar os valores obtidos com exemplos existentes na literatura. Os corantes exibiram solvatocromismo negativo, mas com características de reversão na fronteira para os solventes de baixa polaridade empregados. Os dados experimentais foram mais bem ajustados à estratégia de Catalán, sendo a acidez do meio o parâmetro com maior influência na solvatação das sondas estudadas. Os corantes também foram utilizados para investigar a polaridade em misturas binárias de DMSO com metanol e de água com álcoois (metanol e propan-1-ol). Os resultados foram transformados em gráficos de E_T (corante) em função de X_2 , a fração em mol do componente mais polar da mistura. Os dados experimentais foram ajustados a curvas teóricas fundamentadas em um modelo clássico de troca de solventes na esfera de solvatação do corante. O comportamento de cada sistema foi interpretado com base nas interações soluto-solvente e solvente-solvente. Os resultados mostraram que as sondas apresentam potencial para serem aplicadas em investigações envolvendo misturas binárias de solventes.

Palavras-chave: corantes solvatocrômicos, merocianinas, solvatocromismo, solvatocromismo reverso, solvatação preferencial, misturas binárias.

ABSTRACT

Two novel dyes with molecular structures similar to Brooker's merocyanine (**MB**) have been successfully synthesized and characterized. The melting points were determined, and the compounds were characterized using infrared spectrophotometry, hydrogen and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectrometry, in addition to high resolution mass spectrometry. These compounds were used to investigate the polarity in pure solvents, since they were solvatochromic in their deprotonated form. In tests involving 28 different pure solvents, the spectrum of each compound in its deprotonated form in each solvent was obtained, thus being used as solvatochromic probes. Significant changes were observed in their vis absorption bands with changes in the polarities of the solvents used. Thus, the molar transition energy (E_T) for each dye in each solvent was determined and the values (E_T) obtained can be correlated with examples in the literature. The dyes exhibited negative solvatochromism, but with border reversal characteristics for the low polarity solvents used. The experimental data were better fitted to the Catalan strategy, with the acidity of the medium being the parameter with the greatest influence on the solvation of the studied probes. The dyes were also used to investigate the polarity in binary mixtures of DMSO with methanol and water with alcohols (methanol and propan-1-ol). The results were transformed into plots of E_T (dye) versus X_2 , the mole fraction of the most polar component of the mixture. The experimental data were fitted to theoretical curves based on a classic solvent-exchange model in the dye solvation sphere. The behavior of each system was interpreted based on the solute-solvent and solvent-solvent interactions. The results showed that the probes have the potential to be applied in investigations involving binary mixtures of solvents.

Keywords: solvatochromic dyes, merocyanines, solvatochromism, reverse solvatochromism, preferential solvation, binary mixtures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das estruturas moleculares dos compostos pericrômicos 1a e 2a sintetizados neste trabalho.	15
Figura 2 – Esquematisação dos níveis eletrônicos de energia.	18
Figura 3 – Representação das formas de ressonância benzenoide e quinonoide para a merocianina de Brooker (BROOKER et al., 1951).	20
Figura 4 – Representação qualitativa dos tipos de solvatocromismo: a – negativo, b – positivo e c – reverso.	21
Figura 5 – Estruturas moleculares do corante de Reichardt (3, CR), corante de Effenberger (4, CE) e merocianina de Brooker (5, MB).	22
Figura 6 – Representação esquemática do solvatocromismo geral em compostos análogos à MB .	23
Figura 7 – Representação da solvatação de um soluto pelos solventes S_1 e S_2 de uma mistura binária com proporção massiva de 1:1.	29
Figura 8 – Curvas típicas de E_T (sonda) versus a fração em quantidade de matéria do cossolvente mais polar (X_2) para um corante em mistura binária de solventes.	30
Figura 9 – Ilustração do procedimento para a obtenção dos espectros de UV-vis para os corantes nos solventes puros.	37
Figura 10 – Rota sintética para obtenção dos compostos 1a e 2a .	40
Figura 11 – Espectro de IV do composto 1a em pastilha de KBr.	42
Figura 12 – Espectro de RMN de ^1H do composto 1a , obtido em $\text{DMSO}-d_6$ (400 MHz).	43
Figura 13 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto 1a .	44
Figura 14 – Espectro de massas de alta resolução do composto 1a .	45
Figura 15 – Espectro de IV do composto 2a em pastilha de KBr.	46
Figura 16 – Espectro de RMN de ^1H do composto 2a , obtido em $\text{DMSO}-d_6$ (400 MHz).	47
Figura 17 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) do composto 2a .	48
Figura 18 – Espectro de massas do composto 2a .	49
Figura 19 – Soluções dos corantes 1b-2b em alguns solventes a 25 °C: (a) água, (b) metanol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO.	50
Figura 20 – Espectros de UV-vis dos corantes 1b (A) e 2b (B) em alguns solventes a 25 °C: (a) água, (b) metanol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) 2-metil-propan-2-ol.	51
Figura 21 – Gráficos de E_T dos corantes 1b e 2b em função do E_T (30).	54
Figura 22 – Espectros de UV-vis da titulação de 1b em DMF (A) e em metanol (B) e respectivos gráficos de absorbância em função da concentração do corante 1b (C para DMF e D para metanol).	55
Figura 23 – Espectros de UV-vis da titulação de 2b em DMF (A) e em metanol (B) e respectivos gráficos de absorbância em função da concentração do corante 2b (C para DMF e D para metanol).	56
Figura 24 – Espectros de UV-vis dos compostos 1b e 2b em metanol à temperatura de (a) 25,0 e (b) 50,0 °C.	58

Figura 25 – Solvatocromismo reverso apresentado pelo corante 2b . Em (cima)(A) são apresentadas as estruturas de ressonância benzenoide e quinonoide para o corante e na linha (em baixo) (B) é representado de maneira esquemática o comportamento da reversão verificado para o corante, com base na estabilização diferencial das estruturas de ressonância conforme a polaridade do meio é alterada. _____	59
Figura 26 – Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos 1b e 2b , considerando as estratégias de Catalán. _____	62
Figura 27 – Relação entre E_T calculado e E_T dos corantes 1b e 2b , utilizando a estratégia de Catalán e desconsiderando o parâmetro de acidez (SA). _____	64
Figura 28 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T dos corantes 1b (a) e 2b (b) nas misturas binárias com DMSO/metanol, sendo X_2 a fração em mol do metanol. (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada. _____	67
Figura 29 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T do corante 1b nas misturas binárias de água com metanol (a) e com propan-1-ol (b), sendo X_2 a fração em mol de água (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada. _____	68
Figura 30 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T do corante 2b nas misturas binárias de água com metanol (a) e com propan-1-ol (b), sendo X_2 a fração em mol de água. (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada. _____	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Predição qualitativa de solubilidade em função das forças existentes entre o soluto e o solvente. _	17
Tabela 2 – Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b–2b em 24 solventes. _____	53
Tabela 3 – Valores de coeficientes de absorção molar e coeficientes de correlação para os corantes 1b e 2b nos solventes estudados. ^a _____	57
Tabela 4 – Coeficientes de regressão obtidos através da aplicação da equação multiparamétrica de KAT para os corantes 1b e 2b . _____	61
Tabela 5 – Coeficientes de regressão obtidos através da aplicação da equação multiparamétrica de Catalán para os corantes MB , 1b e 2b . _____	61
Tabela 6 – Influência de cada parâmetro na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos 1b e 2b .	64
Tabela 7 – Parâmetros de 'polaridade' de solventes puros a 25 °C. _____	65
Tabela 8 – Parâmetros calculados para os corantes 1b e 2b em algumas misturas binárias à temperatura de 25,0 °C. _____	67

LISTA DE ESQUEMAS

<i>Esquema 1 - Mecanismo da reação de condensação Mecanismo da Reação de Knoevenagel</i>	<i>41</i>
--	-----------

LISTA DE ABREVIATURAS

CCD	Cromatografia em camada delgada
CE	Corante de Effenberger
CR	Corante de Reichardt
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMA	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
$E_T(30)$	Energias de transição da escala de polaridade de Reichardt
$E_T(\text{corante})$	Energia de transição de um composto
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (do inglês: highest occupied molecular orbital)
IV	Espectroscopia de Infravermelho
KAT	Kamlet–Abboud–Taft
LH	Ligação de hidrogênio
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (do inglês: lowest unoccupied molecular orbital)
log P	Parâmetro de lipofilicidade
MB	Merocianina de Brooker
SP	Solvatação preferencial
R	Correlação linear da reta
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
<i>AS</i>	Parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
<i>SB</i>	Parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
<i>SPP</i>	Parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
TBAOH	hidróxido de tetrabutílamônio
THF	Tetraidrofurano
UV–vis	Região do ultravioleta–visível (180 a 700 nm)
α	Parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de KAT

β	Parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de KAT
ϵ_{\max}	Coefficiente de absorção molar
λ_{\max}	Comprimento de onda de absorção máxima
π^*	Parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de KAT

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	SOLVATAÇÃO	16
2.2	TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS	17
2.3	SONDAS SOLVATOCRÔMICAS	19
2.4	ESCALAS EMPÍRICAS DE POLARIDADE E EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET- ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN	24
2.5	SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES	27
3	OBJETIVOS	33
3.1	OBJETIVOS GERAIS	33
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4	METODOLOGIA	34
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.2	SÍNTESES	35
4.2.1	IODETO DE 1,4-DIMETILPIRIDÍNIO (5)	35
4.2.2	IODETO DE (E)-4-(2-(4-HIDROXINAFTALEN-1-IL)VINIL)-1-METILPIRIDÍNIO (1A)	35
4.2.3	IODETO DE (E)-4-(2-(2-HIDROXINAFTALEN-1-IL)VINIL)-1-METILPIRIDÍNIO (2A)	36
4.3	ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS COMPOSTOS 1A E 2A	36
4.3.1	OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE ACIDEZ, BASICIDADE E DIPOLARIDADE-POLARIZABILIDADE	37
4.3.2	ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES	37
4.3.3	ENSAIOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE ISOMERIZAÇÃO CIS-TRANS DOS CORANTES	38
4.3.4	MEDIDAS DE POLARIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS	38
4.4	TRATAMENTO DE REJEITOS	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

5.1	SÍNTESES DOS COMPOSTOS	40
5.2	ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS CORANTES 1B E 2B	49
5.3	DETERMINAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES	54
5.4	INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE ISOMERIZAÇÃO CIS-TRANS DOS CORANTES	57
5.5	SOBRE O SOLVATOCROMISMO EXIBIDO PELOS CORANTES	58
5.6	ANÁLISE MULTIPARAMÉTRICA DOS DADOS SOLVATOCRÔMICOS	59
5.7	CORANTES 1B E 2B EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES	65
6	<u>CONCLUSÕES</u>	71
7	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	72

1 INTRODUÇÃO

Desde a síntese da mauveína, o primeiro corante sintetizado, em 1856, por Perkin (PERKIN, 1856), a síntese de novos corantes não parou de crescer. Os corantes sintéticos fazem-se presentes na indústria do couro, cosméticos, têxtil, alimentícia, etc. Eles apresentam custo de produção menor que os corantes naturais e, além disso, pode-se modificar moléculas simples adicionando ou retirando grupos funcionais em suas estruturas moleculares, que conferem características diferentes, como uma infinidade de tonalidades e maior fixação (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Além de seu uso na indústria química, em processos envolvendo síntese orgânica, na elucidação de fenômenos cinéticos e na determinação de constantes de acidez, os corantes também são utilizados para se obter parâmetros empíricos de polaridade do solvente, para entender as interações soluto-solvente, para sondar a micropolaridade de receptores, tais como ciclodextrinas, no estudo da polaridade de sistemas micro-heterogêneos e na montagem de dispositivos ópticos de detecção de analitos (DE MELO *et al.*, 2020; LOEHR; VOEGTLE, 1985; MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; NICOLETI, 2015; STOCK, 2014).

Os corantes chamados solvatocrômicos podem ser utilizados como sondas uma vez que exibem alteração na posição de suas bandas espectroscópicas com caráter de transferência de carga na região visível do espectro eletromagnético (REICHARDT; WELTON, 2011), ou seja, mudam de cor dependendo do meio em que se encontram. Em um contexto mais geral, os corantes são utilizados para investigar a micropolaridade do meio tanto em superfícies sólidas quanto em cavidades, determinação de constantes de equilíbrio, entre outras aplicações, sendo assim chamados de pericrômicos (REICHARDT; WELTON, 2011). Para os compostos solvatocrômicos que são fluorescentes (fluorossolvatocrômicos), há a possibilidade de utilizar a técnica de fluorescência para investigar a micropolaridade do meio (REICHARDT; WELTON, 2011 e NIGAM; RUTAN, 2001).

Para avaliar a polaridade do solvente deve-se levar em consideração as interações solvente-solvente, soluto-solvente e soluto-soluto. Com base nisso, algumas escalas de polaridades foram desenvolvidas com base em compostos solvatocrômicos, tais como as escalas de Kosower (KOSOWER, 1958) e $E_T(30)$ de Reichardt (REICHARDT, 1965). Essas escalas levam em consideração parâmetros que visam mensurar a polaridade de um solvente, tais como acidez e basicidade e a partir de estudos computacionais chegar a tipos característicos

de solvatocromismo, tais como positivo, negativo e reverso (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014).

Uma outra aplicação relacionada ao uso das sondas solvatocrômicas envolve o estudo de misturas binárias de solventes. Nesses casos, o comportamento verificado é geralmente complexo, visto que pode haver desvios da idealidade devido aos solventes interagirem entre si, podendo levar ao que é conhecido como solvatação preferencial (PS).

Nesta Dissertação, foram sintetizados e caracterizados dois compostos (**Figura 1**), o iodeto de (*E*)-4-(2-(4-hidroxinaftalen-1-il)vinil)-1-metilpiridínio (**1a**) e o iodeto de (*E*)-4-(2-(2-hidroxinaftalen-1-il)vinil)-1-metilpiridínio (**2a**).

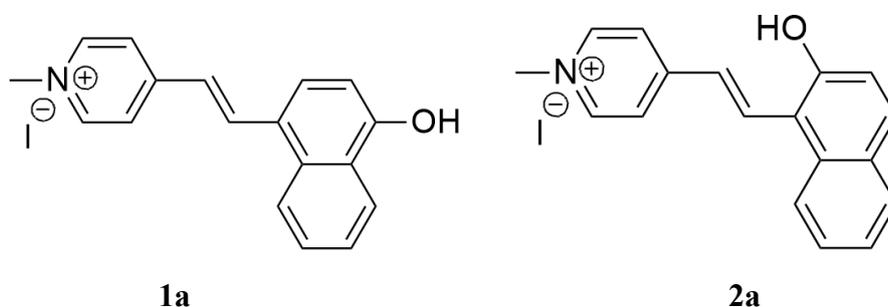


Figura 1 – Representação das estruturas moleculares dos compostos pericrômicos **1a** e **2a** sintetizados neste trabalho.

Fonte: elaborada pela autora (2019).

A síntese dos compostos teve como finalidade a sua utilização na forma de espécies desprotonadas como corantes solvatocrômicos na investigação da polaridade de solventes puros e de misturas binárias de solventes.

A seguir, será apresentada uma fundamentação teórica abordando os compostos solvatocrômicos e suas aplicações.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SOLVATAÇÃO

Em uma solução, normalmente, chamamos o componente em maior composição de solvente e o componente em menor composição de soluto. Pode-se considerar o solvente como um conjunto de moléculas que têm a capacidade de interagir entre si, de modo que cada solvente desenvolve sua própria estrutura organizacional. A água desenvolve uma estrutura em três dimensões interligada por ligações de hidrogênio (LHs); a acetona, por sua vez, apresenta efeitos de ordem estérica entre os grupos metílicos e outras interações do tipo dipolo-dipolo devidos às carbonilas (REICHARDT; WELTON, 2011).

A polaridade, por sua vez, está relacionada com a capacidade do soluto em interagir com o solvente, ou seja, quanto de energia será necessária para vencer as atrações entre as moléculas de soluto e as forças de atração presentes nas moléculas do solvente. Exemplos gerais são apresentados na **Tabela 1**. Ao se estudar as interações entre um solvente polar, como por exemplo a água (que faz LHs), com um soluto polar tal como o etanol (que também faz LHs), pode-se esperar uma solubilidade alta (*linha 5 da Tabela 1*). Entretanto, se analisarmos possíveis interações entre água e um soluto com cadeia somente alquílica, onde predominam as fracas forças de van der Waals, a solubilidade é baixa, visto que não compensa energeticamente o solvente solvatar o soluto, pois as forças de atração do solvente são maiores do que as forças de atração soluto-solvente (*linha 4 da Tabela 1*).

As interações das moléculas de um soluto de natureza iônica com o solvente são de grande importância, uma vez que essas espécies carregadas exercem forças de grande magnitude sobre as moléculas do solvente. As interações com o solvente ocorrem de forma a estabilizar as moléculas, refletindo em mudanças nos seus espectros de absorção e emissão (AGMON, 2002).

Quando a molécula transfere-se da fase gasosa (ou vácuo) para um determinado solvente, a sua energia de Gibbs muda e essa mudança é chamada de energia de solvatação ($\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$) (REICHARDT; WELTON, 2011). A capacidade de solvatação é influenciada por alguns parâmetros:

- a) a energia de cavitação que a molécula ou íon dissolvido causa no solvente;

- b) a energia de orientação do solvente, sua orientação parcial das moléculas do solvente dipolar, na presença da molécula ou íon;
- c) interações estáveis entre soluto e solvente que envolvam forças eletrostáticas como as forças de van der Waals, polarização, energia de dispersão, etc;
- d) presença de LHs e processos de transferência de carga (REICHARDT; WELTON, 2011).

Tabela 1 – Predição qualitativa de solubilidade em função das forças existentes entre o soluto e o solvente.

Soluto (A)	Solvente (B)	Interação			Solubilidade de A em B
		A.....A	B.....B	A.....B	
Não polar	Não polar	Fraca	Fraca	Fraca	Pode ser alta ¹
Não polar	Polar	Fraca	Forte	Fraca	Provavelmente fraca ²
Polar	Não polar	Forte	Fraca	Fraca	Provavelmente fraca ³
Polar	Polar	Forte	Forte	Forte	Pode ser alta ⁴

¹ As forças predominantes tanto no soluto quanto no solvente são muito parecidas ou iguais e são ambas apolares.

² Há dificuldade de quebrar as ligações solvente–solvente.

³ Há dificuldade de quebrar as ligações soluto–soluto.

⁴ As forças predominantes tanto no soluto quanto no solvente são muito parecidas ou iguais e são ambas polares.

Fonte: Modificado de (REICHARDT; WELTON, 2011).

2.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Quando a radiação eletromagnética na região do UV–vis interage com uma molécula, pode haver espalhamento ou absorção, se a energia é absorvida ocorre excitação dos elétrons da molécula. A parte da molécula que sofre excitação eletrônica, ou toda ela, é chamada de cromóforo. Pode–se alterar a posição e/ou intensidade da banda de absorção associada ao cromóforo ligando–se covalentemente a átomos ou grupos funcionais, os quais

são chamados de grupos auxocrômicos. Sozinhos esses grupos não produzem cor, entretanto conjugados atuam como uma extensão do sistema π do cromóforo. Entre os exemplos de grupos auxocrômicos, destacam-se $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ e $-\text{OH}$.

As moléculas possuem níveis de energia e transições eletrônicas podem ocorrer quando átomos ou moléculas recebem energia suficiente para promover seus elétrons de um estado de mais baixa energia (fundamental) para um estado de maior energia (excitado). A transição mais provável de acontecer envolve a passagem do elétron, ao ser excitado, do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO).

Normalmente, os orbitais σ apresentam menor energia em comparação com os orbitais π , enquanto os orbitais n correspondem aos pares isolados de elétrons presentes no sistema. Os orbitais antiligantes (*), desocupados, estão em maior energia. As principais transições eletrônicas são $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, conforme representado esquematicamente na

Figura 2.

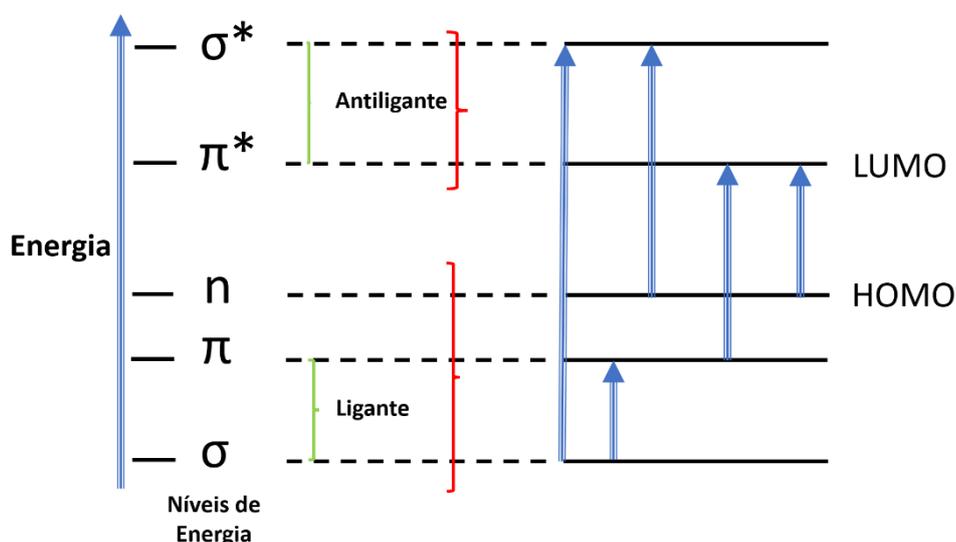


Figura 2 – Esquematização dos níveis eletrônicos de energia.

Fonte: Modificado de (SKOOG *et al.*, 2009; VALEUR *et al.*, 1992).

Quanto maior o sistema conjugado, menor será a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, e menor é o *gap* energético. Logo, maior será o número de elétrons excitados e maior é a probabilidade da transição ocorrer na região visível do espectro (CLAYDEN;

GREEVES; WARREN, 2012). Devido a isso, pode-se empregar técnicas para avaliar e quantificar esse efeito nas moléculas/sistemas.

A eficiência na absorção da luz em determinado comprimento de onda é determinada pela absorbância (A) e pela transmitância (T). Beer e Lambert, empiricamente, propuseram a lei, representada matematicamente pela **Equação (1)**, que considera que a absorvância de um feixe de radiação monocromática colimada em um meio isotrópico homogêneo é proporcional ao comprimento do caminho de absorção e à concentração da espécie em solução, ou – na fase gasosa – à pressão da espécie absorvente.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \right) = \varepsilon c l \quad \text{Equação (1)}$$

Na **Equação (1)**, ε é chamado de coeficiente de absorção molar, sendo expresso em $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, c é a concentração da solução (em mol L^{-1}), l é o caminho óptico, ou espessura da solução (cm) e, por fim, I_{λ}^0 e I_{λ} são a intensidade de luz incidente e transmitida, respectivamente (IUPAC, 2019).

2.3 SONDAS SOLVATOCRÔMICAS

As sondas solvatocrômicas são compostos nos quais se verifica que, com a mudança da polaridade do solvente, há deslocamento na posição e/ou intensidade na banda de absorção na região visível do espectro eletromagnético (REICHARDT; WELTON, 2011). A mesma ideia pode ser aplicada para os sistemas cuja emissão de fluorescência depende da polaridade do meio, embora aqui possam ser utilizados por analogia os termos *solvatofluorocromismo* e *solvatofluorescência*.

As sondas solvatocrômicas são geralmente formadas por um grupo aceitador de elétrons e um grupo doador de elétrons, sendo esses grupos espaçados por uma ponte conjugada, $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{N}=\text{N}$ e $\text{CH}=\text{N}$.

As formas *quinonoide* e *zwitteriônica* (benzenoide), apresentadas na **Figura 3**, são os dois contribuintes de ressonância que explicam o solvatocromismo. A forma *quinonoide* não é aromática e não sofre influência da polarização enquanto a forma *zwitteriônica* é aromática e dipolar.

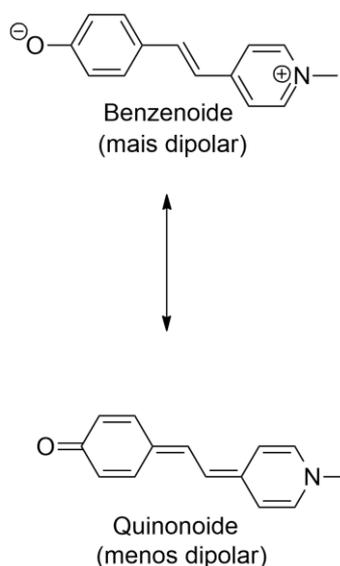


Figura 3 – Representação das formas de ressonância benzenoide e quinonoide para a merocianina de Brooker (BROOKER *et al.*, 1951).

As merocianinas englobam uma classe de compostos que apresentam em sua estrutura grupos doadores de elétrons e grupos aceitadores, possuindo em sua estrutura um centro nitrogenado e um grupo fenolato espaçados por uma cadeia conjugada (MISHRA *et al.*, 2000).

Conforme a mudança de posição na banda solvatocrômica, pode-se classificar o solvatocromismo em três tipos, negativo (**a**), positivo (**b**) e reverso (**c**), conforme esquematizado na **Figura 4**.

Quando há melhor estabilização da sonda no estado fundamental do que no estado excitado, com o aumento da polaridade do meio, ocorre um aumento na diferença de energia HOMO–LUMO (**Figura 4a**), com um conseqüente deslocamento hipsocrômico (para comprimentos de ondas menores), para o azul, o que caracteriza o *solvatocromismo negativo*. Um exemplo importante de sonda solvatocrômica que apresenta solvatocromismo negativo é apresentado pelo piridínio–*N*–fenolato de Reichardt (**3**, **CR**), 2,6–difênil–4–(2,4,6–trifenilpiridínio)fenolato (**Figura 5**), que é um dos compostos solvatocrômicos mais comumente empregados em estudos em solução (REICHARDT; WELTON, 2011), (REICHARDT, 1994) e (MORLEY; PADFIELD, 2002). No **CR**, com o aumento da polaridade do solvente, há um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção na região visível (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014). O solvatocromismo pronunciado neste corante é tão expressivo que originou a escala $E_T(30)$ e ele teve seu comportamento estudado em mais

de 400 solventes puros (CERÓN-CARRASCO *et al.*, 2014; MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; REICHARDT, 1994; REICHARDT; WELTON, 2011).

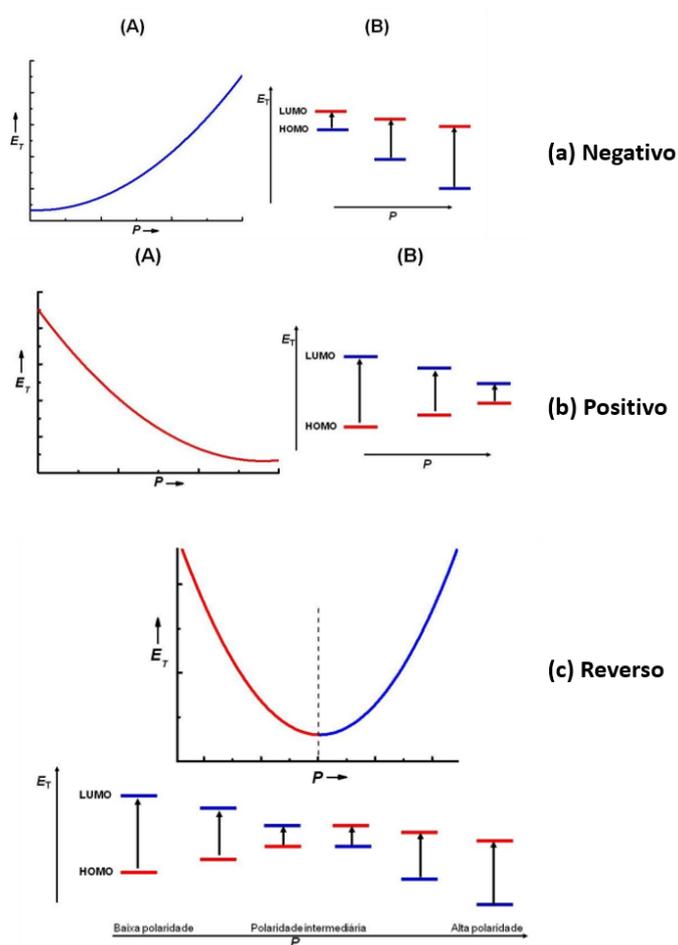


Figura 4 – Representação qualitativa dos tipos de solvatocromismo: **a** – negativo, **b** – positivo e **c** – reverso.

Fonte: (REZENDE,2016, DE MELO, 2020).

No que se refere ao solvatocromismo positivo, com o aumento da polaridade do solvente o estado excitado da sonda é estabilizado enquanto o estado fundamental torna-se menos estável (**Figura 4b**). Isso leva a uma diminuição na energia correspondente à excitação eletrônica, o que leva a um deslocamento batocrômico (para comprimentos de ondas maiores, para o vermelho). O solvatocromismo positivo pode ser observado no composto **4**, 5–

dimetilamino-5'-nitro-2,2'- bitiofeno, comumente conhecido como corante de Effenberger (CE; **Figura 5**) (EFFENBERGER; WUERTHNER; STEYBE, 1995), (DE MELO *et al.*, 2020).

O solvatocromismo reverso é caracterizado por primeiramente apresentar deslocamento batocrômico da banda de absorção (solvatocromismo positivo) em uma faixa de solventes pouco polares, seguido de um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção (solvatocromismo negativo) com o aumento da polaridade do solvente (**Figura 4c**). Um composto solvatocrômico bastante conhecido que apresenta solvatocromismo reverso é a merocianina de Brooker (**MB**; estrutura **5**), 1-metil-4-[(oxociclohexadienilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridina (BROOKER *et al.*, 1951) (**Figura 5**). Nos estudos solvatocrômicos utilizando o corante **5**, com o aumento da polaridade do solvente ocorre um deslocamento batocrômico da banda solvatocrômica do corante inicialmente e posteriormente, com o aumento da polaridade do meio, observa-se um deslocamento hipsocrômico. Existem algumas explicações para o solvatocromismo reverso, como possibilidade de agregação do corante em solventes com polaridade baixa (MARTINS *et al.*, 2008) e processos que envolvem isomerização *cis-trans* que dependem do solvente (PANIGRAHI *et al.*, 2007; STOCK *et al.*, 2016), entretanto, uma das explicações que tem sido aceita ao longo do século, para o solvatocromismo reverso, se dá pela capacidade do solvente em estabilizar diferenciadamente os estados excitado e fundamental do corante, mudando de sua forma quinonoide para benzenoide e vice-versa (NOLTE; DÄHNE, 1977; REICHARDT, 1994).

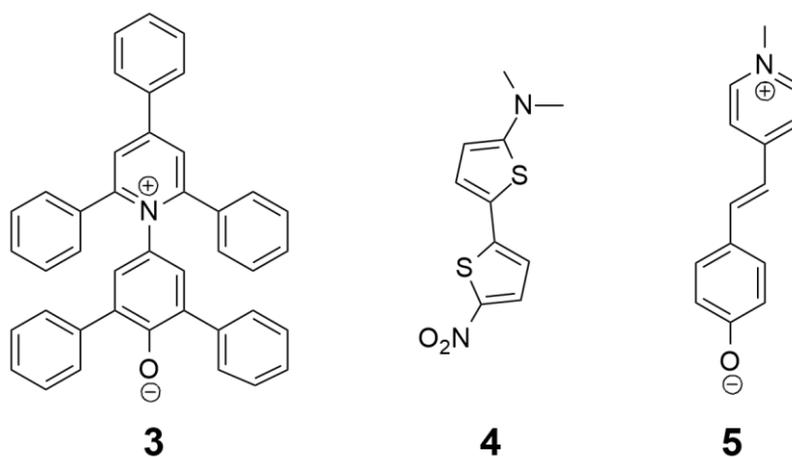


Figura 5 – Estruturas moleculares do corante de Reichardt (**3**, **CR**), corante de Effenberger (**4**, **CE**) e merocianina de Brooker (**5**, **MB**).

Há outras teorias que estão sendo bastante discutidas na comunidade científica, como a teoria do *solvatocromismo reverso geral* (DOMÍNGUEZ; REZENDE, 2009), que propõe que

para corantes merocianínicos o solvatocromismo deveria ser sempre reverso, entretanto, encontram-se na literatura algumas sondas com solvatocromismo reverso e outras com solvatocromismo negativo e/ou positivo (ADJAYE-MENSAH *et al.*, 2012; JACQUES, 1986; SANTOS, 2018).

Essa teoria considera inicialmente gráficos de energia de transição de um corante em função da polaridade do solvente. Para alguns corantes, há um mínimo, no gráfico, de acordo com os solventes testados disponíveis, caracterizando uma reversão *real*, que pode ser observada. No entanto, essa teoria considera que pode haver também uma reversão de solvatocromismo imaginária, que virtualmente poderia ocorrer com todos os corantes (REZENDE, 2016). Assim, todo corante deveria apresentar reversão em seu comportamento solvatocrômico. Se a reversão não é experimentalmente verificada é porque ela ocorre em uma região para a qual não se tem solventes experimentalmente disponíveis.

Graficando-se a polaridade (P) no eixo das abscissas e energia de transição molar (E_T) no eixo das ordenadas tem-se algumas curvas possíveis evidenciadas na **Figura 6**.

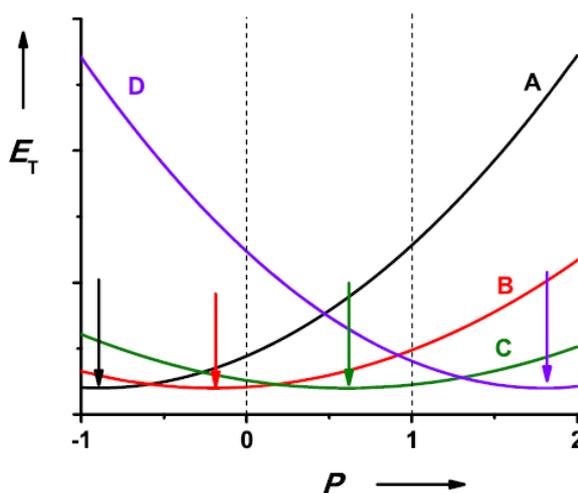


Figura 6 – Representação esquemática do solvatocromismo geral em compostos análogos à MB.

Fonte: Retirado de (REZENDE, 2016).

Para solventes muito polares tem-se $P = 1$ e solventes mais apolares tem-se $P = 0$. A curva C exemplifica a reversão real, já as curvas A, B e D representam reversões imaginárias, em que A e D apresentam reversão, virtual, muito distante das polaridades extremas, fora dos solventes testados experimentalmente. A curva A apresenta comportamento solvatocrômico

negativo enquanto a curva **D** mostra solvatocromismo positivo, sendo as duas curvas verificadas experimentalmente.

A reversão da curva da curva **B** ocorre no limiar com $P = 0$ (solventes pouco polares), muito próximo da polaridade testada experimentalmente, sendo denominada de solvatocromismo de fronteira (REZENDE, 2016).

2.4 ESCALAS EMPÍRICAS DE POLARIDADE E EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET–ABBOUD–TAFT E DE CATALÁN

Devido à importância dos solventes sobre as reações químicas e sobre absorções espectrais, ao longo de décadas foi-se buscando a construção de escalas de polaridade. Algumas escalas desenvolvidas descrevem interações intermoleculares de forma separada, como polaridade e acidez (CATALÁN, 2009; KAMLET *et al.*, 1983; REICHARDT, 1994, 2003) e outras tratam os parâmetros de forma generalizada.

Em 1948, estudando as constantes de velocidade (k) para a solvólise de haletos de alquila, especificamente o 2-cloro-2-metilpropano, criou-se a escala empírica chamada de escala Y e o termo poder ionizante do solvente foi introduzido (GRUNWALD; WINSTEIN, 1948).

Em 1958, uma escala empírica denominada Z foi introduzida por Kosower em um estudo que avaliou as interações do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio com solventes hidroxílicos e não hidroxílicos. Essa escala foi baseada na energia de transição molar para a transferência de carga do iodeto para o cátion orgânico (KOSOWER, 1958). Um dos problemas na utilização dessa escala é a baixa solubilidade do composto em solventes apolares.

A escala empírica mais importante criada foi a escala E_T (30) (REICHARDT; WELTON, 2011). A escala baseia-se no uso do corante **3** (**CR**), que apresenta notáveis propriedades solvatocrômicas. Como já mostrado, este corante apresenta solvatocromismo negativo bem pronunciado. Por definição, a escala E_T (30) é definida como a energia de transição molar da banda de absorção solvatocrômica $\pi \rightarrow \pi^*$ de maior comprimento de onda associada à transferência de carga intramolecular do composto 30 (o corante **3** nesta Dissertação) sintetizado por Reichardt em seu trabalho seminal (DIMROTH *et al.*, 1963; REICHARDT, 1965; REICHARDT; WELTON, 2011).

A energia de transição molar é obtida pelo uso da **Equação (2)**,

$$E_T(\text{dye})(\text{kcal mol}^{-1}) = \frac{h c N_A}{\lambda_{\text{max}}} = 28590 / \lambda_{\text{max}} \quad \text{Equação (2)}$$

na qual h é a constante de Planck ($1,58367 \times 10^{-34}$ cal s), c é a constante de velocidade da luz no vácuo ($2,99792 \times 10^{17}$ nm s⁻¹), N_A é a constante de Avogadro ($6,02214 \times 10^{23}$ mol⁻¹) e λ_{max} é o comprimento de onda de máxima absorção da banda solvatocrômica. Cerca de 360 solventes foram utilizados, assim como diversas misturas binárias de solventes, para se obter os valores de E_T (30) (REICHARDT; WELTON, 2011).

O **CR** é ligeiramente solúvel em água e em solventes pouco polares. Por isso, vários piridínio-*N*-fenolatos foram sintetizados com grupos funcionais hidrofílicos e lipofílicos, a fim de aumentar a solubilidade em solventes polares (MARTINS *et al.*, 2008). A síntese e o estudo desses novos compostos serviram como padrões secundários para expandir a escala E_T (30). Em solventes fortemente doadores de ligações de hidrogênio pode haver a protonação do oxigênio do fenolato e a banda da transferência de carga pode desaparecer (reversibilidade do sistema). Devido a isso grupos retiradores de elétrons foram anexados à estrutura do corante a fim de diminuir a densidade eletrônica do átomo de oxigênio e sua basicidade (REICHARDT; WELTON, 2011).

A grande vantagem de se usar a escala de polaridade E_T (30) é que ela se apresenta como uma escala simples, uniparamétrica, permitindo fácil explicação para uma larga quantidade de fenômenos ocorrendo em solução. Como uma outra vantagem, verifica-se solvatocromismo negativo para o corante em uma larga faixa de solventes que vão desde a água até solventes apolares. Isso permite a comparação de E_T (30) com quaisquer outras famílias de compostos solvatocrômicos. Em geral, após os dados solvatocrômicos para um dado corante ser obtido, faz-se um gráfico de energia de transição do composto solvatocrômico sob estudo em função de E_T (30) para se verificar o tipo de solvatocromismo apresentado pelo composto estudado comparado ao **CR** e conseqüentemente observar e analisar a influência do solvente na solvatação do composto estudado.

Uma das desvantagens da escala acaba sendo justamente a sua simplicidade, pois usa um único parâmetro para agrupar todas as interações específicas e não específicas do meio. Surge então a necessidade de buscar escalas que possam expressar os diferentes efeitos do meio com base nas diferentes contribuições que cada uma daquelas interações apresenta.

Dessa forma, escalas multiparamétricas de importância também foram criadas com o

objetivo de auxiliar os estudos solvatocrômicos, através de estudos espectrométricos de interações moleculares. Como exemplos importantes, Kamlet, Taft e Abboud (KAT) e também Catalán (KAMLET *et al.*, 1983) (VALLE; CATALÁN, 2001) e (MARCUS, 1993) desenvolveram escalas multiparamétricas.

Nessas escalas, alguns parâmetros empíricos foram elaborados para cada mecanismo de interação individual, polaridade, acidez, capacidade de doar LH, energia de transição molar, etc, e puderam ser combinados em equações gerais, **Equação (3)**. Nesta equação, XYZ, a, b, c são coeficientes de regressão dependentes do solvente, A é a capacidade do meio de doação de LH, B é a capacidade do meio de aceitar LH, C é a dipolaridade/polarizabilidade do meio e XYZ₀ pode ser energia de transição molar, constante de velocidade uma reação, etc em um solvente inerte. Outros termos podem ser adicionados de acordo com processos específicos (MARCUS, 1993).

$$XYZ = XYZ_0 + a \cdot A + b \cdot B + s \cdot \pi^* + \dots \quad \text{Equação (3)}$$

Uma escala que leva em consideração interações múltiplas dos efeitos dos solventes é a escala de KAT, expressa na forma da **Equação (4)**, que leva em conta os parâmetros solvatocrômicos π^* , α e β . O parâmetro π^* (dipolaridade/polarizabilidade) mede a capacidade do solvente em estabilizar uma carga ou dipolo em virtude do seu efeito dielétrico e capacidade em distorcer a nuvem eletrônica. O parâmetro α (acidez) mede a capacidade do solvente em doar LH e β (basicidade) mede a capacidade do solvente em receber LH.

$$XYZ = (XYZ)_0 + a \alpha + b \beta + s (\pi^* + d \delta) + h (\delta_H^2) \dots \quad \text{Equação (4)}$$

O parâmetro δ é um termo de correção de polarizabilidade do solvente igual a 0,0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para 45 solventes alifáticos policlorados e 1,0 para solventes aromáticos. Estes parâmetros foram calculados a partir da média de resultados espectrais e cinéticos de vários compostos solvatocrômicos. δ_H^2 é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é um parâmetro termodinâmico em função da energia coesiva do solvente e estima a capacidade de solubilidade do solvente (KAMLET *et al.*, 1983; REICHARDT; WELTON, 2011).

Para calcular a energia de transição molar por meio da **Equação (5)**, tem-se que:

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a \alpha + b \beta + s (\pi^* + d \delta) \dots \quad \text{Equação (5)}$$

Os coeficientes de regressão para a equação de KAT são a, b e s.

Catalán (CATALÁN, 2009; VALLE; CATALÁN, 2001) também desenvolveu uma equação multiparamétrica para avaliar a influência do solvente (**Equação (6)**).

$$E_T(\text{corante}) = E_T\text{corante}_0 + a SA + b SB + c SP + d SdP \quad \text{Equação (6)}$$

Nesta equação, os parâmetros de dipolaridade e polarizabilidade foram separados, quando comparados com KAT. Os parâmetros de Catalán consistem em basicidade (*SB*), acidez (*SA*), dipolaridade (*SdP*) e polarizabilidade (*SP*) (CATALÁN, 2009) e os coeficientes de regressão utilizados na equação de Catalán são a, b, c e d.

Cada escala de polaridade apresenta limitações, por isso o estudo de polaridade do solvente é tão importante visto que há muitos parâmetros, mas estes ainda não são suficientes para representar o comportamento geral devido a uma grande variedade de estruturas moleculares existentes. Sendo assim, as equações de KAT e de Catalán, que levam em consideração vários parâmetros dos solventes, podem ser aplicadas para avaliar a contribuição de propriedades específicas e não específicas do meio sobre as características de solvatação de uma sonda particular.

2.5 SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

A interpretação de fenômenos ocorrendo em misturas binárias de solventes é mais complexa de ser efetuada em comparação com fenômenos ocorrendo em solventes puros. Verifica-se comumente que o soluto prefere ser solvatado por um solvente específico da mistura, em um fenômeno que é conhecido como solvatação preferencial (*SP*). Por exemplo, em uma mistura de um solvente polar e outro apolar, as moléculas dos solutos polares tenderão a ser solvatadas pelo solvente polar (AGMON, 2002). A complexidade do fenômeno da solvatação em misturas binárias pode ser ainda verificada com o fenômeno da solvatação seletiva, que se dá quando a mesma molécula prefere ser solvatada em dois locais diferentes por dois solventes diferentes (MARCUS, 1998; REICHARDT, 2003)

Uma forma de estudar a SP é através de medidas de UV-vis, com o uso de compostos solvatocrômicos, considerando-se que eles são capazes de relatar as mudanças de polaridade que ocorrem em seu microambiente de solvatação. Em misturas binárias de solventes, podendo haver SP, a composição das moléculas em volta do corante (soluto) será diferente da composição massiva da mistura.

A **Figura 7** busca apresentar de uma maneira simples três diferentes possibilidades para uma situação hipotética de um soluto geral sendo solvatado em uma mistura binária de solventes que apresenta uma composição massiva constituída por 50% de cada um dos solventes S_1 e S_2 . Como uma convenção, considera-se que o solvente S_2 é o componente mais polar da mistura binária. A **Figura 7 (a)** apresenta a situação de um comportamento ideal, no qual os solventes solvatam a molécula em um mesmo número de moléculas. As situações em **(b)** e **(c)** retratam a ocorrência da SP pelo solvente S_1 ou S_2 da mistura, respectivamente, uma vez que o microambiente que circunda o soluto apresenta-se com composição mais rica em um solvente do que o outro.

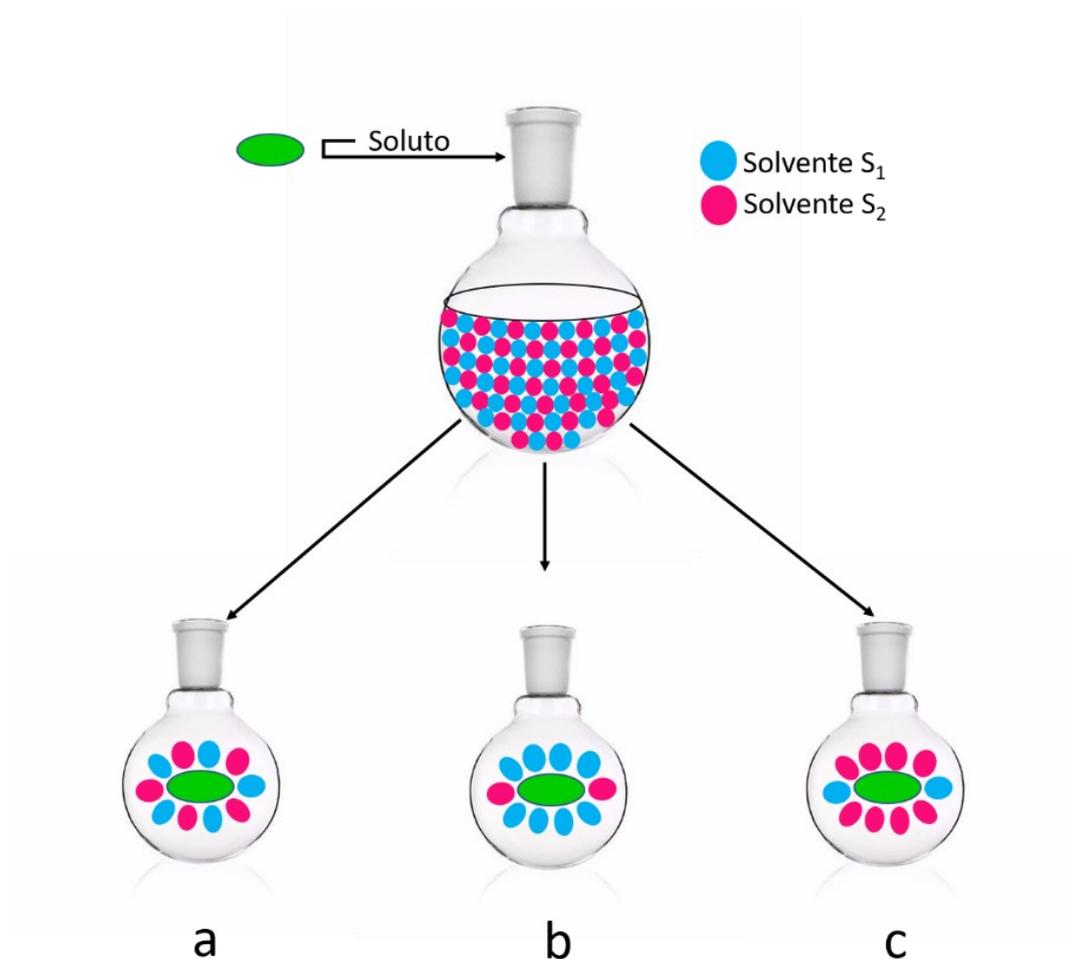


Figura 7 – Representação da solvatação de um soluto pelos solventes S₁ e S₂ de uma mistura binária com proporção massiva de 1:1.

A influência da polaridade do meio sobre o comportamento de sondas solvatocrômicas em misturas binárias de solventes é comumente expressa por meio de gráficos de valores de E_T em função de X_2 , a fração em quantidade de matéria do componente mais polar da mistura. Alguns dos comportamentos gerais para estas curvas são mostrados na **Figura 8**.

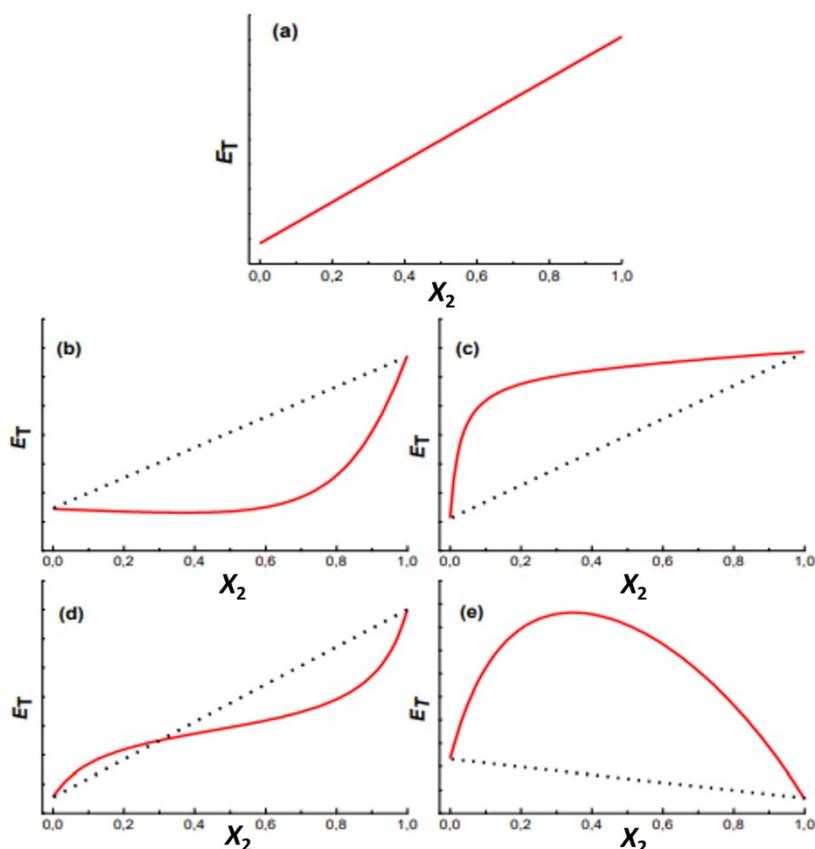


Figura 8 – Curvas típicas de E_T (sonda) versus a fração em quantidade de matéria do cossolvente mais polar (X_2) para um corante em mistura binária de solventes.

Fonte: retirado de (STOCK, 2014).

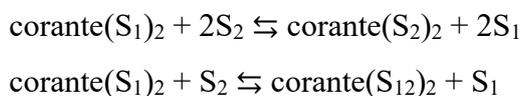
Na **Figura 8 (a)** verifica-se uma relação linear, ideal, e não há SP, sendo esse comportamento típico em misturas de solventes estruturalmente similares como por exemplo metanol–etanol (BOSCH; ROSÉS, 1992). Em **(b)** há um desvio negativo da linearidade e a SP se dá pelo solvente menos polar da mistura. Em **(c)** ocorre o fenômeno contrário e o solvente mais polar solvata preferencialmente o soluto, ocorrendo um desvio positivo da linearidade. Outros dois tipos de comportamento podem ser verificados para misturas binárias de solventes, os quais podem ser identificados pela ocorrência da forma sigmoidal **(d)** ou sinérgica **(e)** das curvas E_T (sonda) em função de X_2 (ROSÉS *et al.*, 1995).

No comportamento sigmoidal na **Figura 8 (d)** inicialmente para valores menores de X_2 verifica-se a SP pelo solvente mais polar e posteriormente, com o aumento de X_2 a SP se dá pelo solvente menos polar (ROSÉS *et al.*, 1995).

O fenômeno de sinergia é observado na **Figura 8 (e)**, em que a ação dos dois solventes da mistura fornece um efeito inexistente nos dois solventes individuais. Os valores da energia de transição das misturas apresentam valores maiores ou menores do que os valores da energia de transição para cada um dos solventes puros. O fenômeno é explicado pelo fato de os dois solventes formarem complexos associados que são mais ou menos polares que os solventes puros, sendo esses complexos responsáveis pela SP verificada (SILVA *et al.*, 2002; MAKSIMOVIĆ; REICHARDT; SPIRIĆ, 1974).

A fim de se buscar explicar matematicamente o comportamento de sondas solvatocrômicas em misturas binárias de solventes, diversos modelos têm sido desenvolvidos (NAVARRO *et al.*, 2011; PANIGRAHI *et al.*, 2007). Um modelo largamente aceito foi desenvolvido por Skwierczynski e Connors (SKWIERCZYNSKI; CONNORS, 1994), o qual trata de um suposto equilíbrio envolvendo moléculas dos solventes que compõem a mistura.

Matematicamente, para analisar a SP em misturas binárias de acordo com Skwierczynski e Connors (SKWIERCZYNSKI; CONNORS, 1994), pressupõe-se que o corante estabelece um equilíbrio com as moléculas dos solventes em sua camada de solvatação de acordo com as equações a seguir,



nas quais S_1 e S_2 são os dois solventes da mistura. O subíndice 2 é referente ao solvente mais polar.

As LHs são as responsáveis pela formação do complexo S_{12} , um terceiro solvente, devido à interação dos solventes. Os processos de trocas de solvente e SP são definidos pelos parâmetros de SP $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$ e são equivalentes às constantes de equilíbrio [**Equações (7) e (8)**].

$$f_{2/1} = \frac{(X_2^L/X_1^L)}{(X_2/X_1)^2}$$

Equação (7)

$$f_{12/1} = \frac{(X_{12}^L/X_1^L)}{(X_2/X_1)}$$

Equação (8)

X_1^L , X_2^L e X_{12}^L são frações em quantidade de matéria dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} na esfera de solvatação do soluto e X_1 e X_2 são as frações em quantidade de matéria dos solventes puros na mistura. A soma das frações na mistura deve ser igual a 1 [**Equação (9)**].

$$X_1 + X_2 = X_1^L + X_2^L + X_{12}^L = 1$$

Equação (9)

A energia de transição molar é um valor médio dependente das frações em quantidade de matéria dos solventes e pode ser calculada pela **Equação (10)**.

$$E_T = X_1^L E_{T1} + X_2^L E_{T2} + X_{12}^L E_{T12}$$

Equação (10)

Ao substituir as **Equações (8) e (9)** na **Equação (10)** se obtém a **Equação (11)**:

$$E_T(\text{corante}) = \frac{E_T(\text{corante})_1(1-X_2)^2 + E_T(\text{corante})_2 f_{2/1} X_2^2 + E_T(\text{corante})_{12} f_{12/1} (1-X_2) X_2}{(1-X_2)^2 + f_{2/1} X_2^2 + f_{12/1} (1-X_2) X_2}$$

Equação (11)

Essas equações mostraram-se bastante eficientes nos estudos de diversas sondas solvatocrômicas (ROSÉS,1995), (RIBEIRO *et al.*, 2011), (NANDI *et al.*, 2012),(STOCK, *et al.*, 2016), (SILVA, 2011) (ROSÉS *et al.*, 1995).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Esta Dissertação teve como objetivo a síntese e caracterização dos compostos **1a** e **2a**, a fim de estudar e verificar a sua utilização como sondas solvatocrômicas na sua forma desprotonada (**1b** e **2b**) para a avaliação da polaridade de solventes puros. O potencial dos compostos foi explorado ainda no estudo de misturas binárias de solventes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os compostos **1a** e **2a**;
- caracterizar os compostos supracitados através da análise dos espectros de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , espectrometria de massas e de infravermelho (IV);
- realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis das sondas **1b** e **2b** em 29 solventes de diferentes polaridades;
- interpretar o comportamento solvatocrômico dos compostos baseando-se na escala E_T (30) de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán;
- comparar o solvatocromismo dos corantes estudados com os diferentes tipos de solvatocromismo estabelecidos na literatura;
- estudar o comportamento solvatocrômico das sondas **1b** e **2b** em algumas misturas binárias de solventes.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os solventes utilizados neste trabalho são provenientes de fontes comerciais (Sigma–Aldrich, Merck, Vetec e Synth). Todos os solventes utilizados foram purificados conforme indicado por Vogel (VOGEL; JEFFERY; VOGEL, 1989) e armazenados usando–se peneira molecular (4 Å, Sigma–Aldrich) previamente ativada (WILLIAMS; LAWTON, 2010), para retirar água. Todos os reagentes e produtos foram guardados em dessecador a vácuo.

As sínteses foram realizadas no laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC. As corridas por cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas utilizando placas de sílica da marca Macherey Nagel, eluiu-se e as revelações foram feitas usando–se uma combinação de dois ou mais solventes testados experimentalmente.

Os pontos de fusão foram medidos em um aparelho de medição de ponto de fusão da marca Didática SP (modelo MQAPF–302) e não foram corrigidos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5,0 °C/min, a partir da temperatura de 0,0 °C até a temperatura de 300,0 °C.

A caracterização dos produtos das reações foi realizada usando–se a infraestrutura da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os equipamentos utilizados para a caracterização dos compostos foram espectrômetros de RMN de ^1H e ^{13}C , Bruker AC–200F e Varian Mercury 400 MHz. Os espectros de IV foram obtidos em um equipamento da marca Shimadzu modelo Prestige–21, com pastilhas de KBr. As análises de espectrometria de massas de alta resolução foram realizadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) utilizando o instrumento microTOF–Q II 10243 da Bruker.

As análises espectrofotométricas foram realizadas no laboratório 205 utilizando um espectrofotômetro de UV–vis modelo HP 8452 equipado com um banho termostatizado (utilizado nos estudos de termoisomerização) e UV–vis modelo Cary 60 (Agilent Technologies).

4.2 SÍNTESES

4.2.1 Iodeto de 1,4-dimetilpiridínio (**5**)

Em um balão de fundo redondo adicionaram-se a 4-metilpiridina (1,86 g, 0,019 mol) e o propan-2-ol (2 mL). A mistura foi colocada em banho de gelo e o iodeto de metila (2,84 g, 0,02 mol) foi adicionado lentamente, gota a gota. A mistura foi colocada sob aquecimento e refluxo por 4 h, obtendo-se um sólido amarelo claro, o qual foi filtrado a vácuo e lavado com éter dietílico gelado (DESCHNER *et al.*, 2017). O rendimento do precursor obtido foi de 90%. RMN de ^1H (400 MHz, D_2O) δ/ppm : 8,56 (2H, *d*, $J = 6,5$ Hz), 7,83 (2H, *d*, $J = 6,5$ Hz), 4,29 (3H, *s*), 2,63 (3H, *s*) (Anexo S1).

4.2.2 Iodeto de (*E*)-4-(2-(4-hidroxinaftalen-1-il)vinil)-1-metilpiridínio (**1a**)

Foram misturados, em um balão de fundo redondo, o composto **5** (0,2 g, 0,88 mmol), 4-hidroxi-1-naftaldeído (0,150 g, 0,88 mmol), piperidina (65 μL) e propan-2-ol (3,0 mL). Refluxou-se a mistura à temperatura de 90–95 °C, por 24 h, obtendo-se um sólido de cor verde. Após, resfriou-se a solução à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado, lavado com éter dietílico e recristalizado uma vez em etanol. A reação foi acompanhada por CCD, utilizando-se como eluente uma mistura *n*-hexano/acetato de etila na proporção de 3:2 (vol/vol). O rendimento da reação de síntese do composto **1a** foi de 75%. O ponto de fusão do composto encontrou-se na faixa de 251–253 °C (literatura 252 °C). IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3425 (O–H), 3125, 3033, 727 (C–H), 1642, 1609, 1568, 1513 (C=C), 1189 (C–N⁺). RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 8,78 (2H, *d*, $J = 6,8$ Hz), 8,71 (1H, *d*, $J = 15,9$ Hz), 8,54 (1H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 8,31 (2H, *d*, $J = 6,8$ Hz), 8,22 (1H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 8,03 (1H, *d*, $J = 8,3$ Hz), 7,64 (2H, *t*, $J = 8,3$ Hz), 7,53 (1H, *t*, $J = 8,1$ Hz), 7,40 (1H, *d*, $J = 15,9$ Hz), 6,97 (1H, *d*, $J = 8,1$ Hz), 4,22 (3H, *s*). RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 156,6, 152,8, 144,4, 137,1, 132,6, 127,2, 126,7, 124,9, 124,5, 123,3, 123,0, 122,6, 122,3, 121,4, 108,6, 48,5. HRMS (ESI, TOF) m/z calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ 262,1223, encontrado 262,1226.

4.2.3 Iodeto de (*E*)-4-(2-(2-hidroxinaftalen-1-il)vinil)-1-metilpiridínio (**2a**)

Em um balão de fundo redondo, o precursor **5** (0,2 g, 0,88 mmol), o 2-hidroxi-1-naftaldeído (0,150 g, 0,88 mmol), piperidina (65 μ L) e propan-2-ol (3 mL) foram misturados. Refluxou-se a mistura à temperatura de 90–95 °C por 24 h, obtendo-se um sólido de cor púrpura. Após, resfriou-se a solução à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado, lavado com éter dietílico e recristalizado duas vezes em etanol. A reação foi acompanhada por CCD utilizando como eluente uma mistura *n*-hexano/acetato de etila na proporção de 7:3 (vol/vol). O rendimento da reação de síntese do composto **2a** foi igual a 61%. O ponto de fusão do composto encontrou-se na faixa de 232,2–232,9 °C. IV (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3436 (O–H), 3014 e 822 (C–H), 1578 e 1599 (C=C), 1195 (C–N⁺). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 8,49 (1H, *d*, *J* = 15,4 Hz), 8,47 (2H, *d*, *J* = 7,1 Hz), 8,27 (1H, *d*, *J* = 8,6 Hz), 8,09 (1H, *d*, *J* = 15,4 Hz), 8,03 (2H, *d*, *J* = 6,9 Hz), 7,63 (2H, *t*, *J* = 6,9 Hz, *J* = 9,1 Hz), 7,41 (1H, *t*, *J* = 8,6 Hz, *J* = 6,9 Hz), 7,17 (1H, *t*, *J* = 6,9 Hz, *J* = 7,1 Hz), 6,95 (1H, *d*, *J* = 9,1 Hz), 4,09 (3H, *s*). RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 155,3, 143,7, 136,7, 135,1, 133,3, 129,0, 127,4, 126,9, 123,8, 122,0, 121,7, 120,4, 113,5, 46,1. HRMS (ESI, TOF) *m/z* calculado para C₁₈H₁₆NO⁺ [M+H]⁺ 602,0141, encontrado 602,0139. ESI-MS: *m/z* [M+H]⁺ 262,12265 (teórico); 262,12264 (experimental).

4.3 ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS COMPOSTOS **1a** E **2a**

O procedimento de preparação das amostras é representado na **Figura 9**. As soluções estoques dos compostos **1a** e **2a** foram preparadas na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os corantes em acetona (**A**). Aliquotas dessas soluções estoques foram adicionadas em frascos de vidro de 5 mL, deixando-se em seguida evaporar o solvente. Em cada frasco, separadamente, foram adicionados 2 mL do solvente puro, resultando em concentrações finais, em cada frasco, de $2,0 \times 10^{-5}$ e $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (**B**), para os corantes **1b** e **2b**, respectivamente. Foram empregados 29 solventes puros nos estudos. Após esse procedimento, em cada frasco, foram ainda adicionadas alíquotas (10–25 μ L) de uma solução de TBAOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), (**C**) com a finalidade de gerar as espécies desprotonadas (**1b** e **2b**) dos compostos **1a** e **2a**. Foi verificado que a quantidade utilizada de base não foi capaz de causar mudanças na posição das bandas solvatocrômicas dos corantes nos solventes estudados.

Estudos espectrofotométricos foram realizados, (**D**) e os espectros de UV-vis das espécies **1b** e **2b** em solventes puros foram registrados à temperatura ambiente, em duplicata

(E). Os máximos nos comprimentos de onda (λ_{\max}) foram calculados a partir da primeira derivada de cada espectro, os quais foram utilizados para obter os valores de E_T (corante), determinados através da **Equação (2)**.

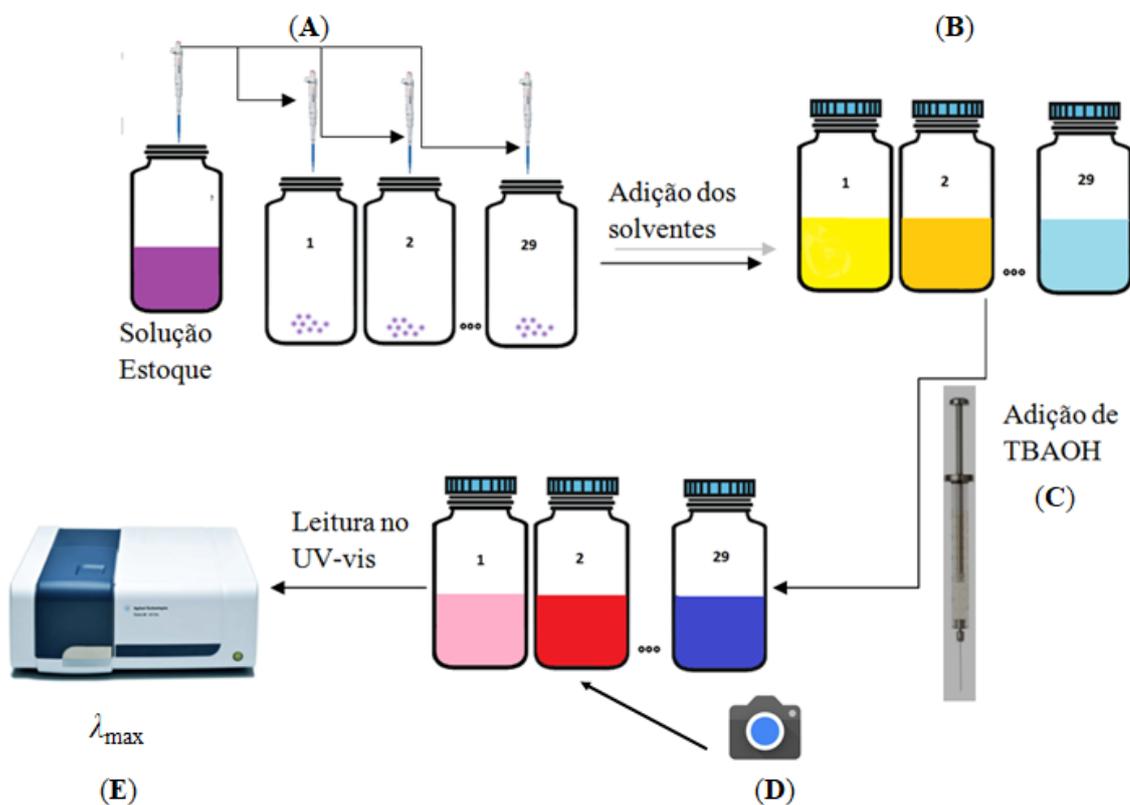


Figura 9 – Ilustração do procedimento para a obtenção dos espectros de UV-vis para os corantes nos solventes puros.

Fonte: elaborada pela autora (2019).

4.3.1 Obtenção dos parâmetros de acidez, basicidade e dipolaridade-polarizabilidade
Com os valores de E_T (corante), calculados através da **Equação (2)** os parâmetros de acidez, basicidade e dipolaridade-polarizabilidade puderam ser obtidos, através da aplicação das **Equações (5) e (6)**, com o auxílio do software Origin 8.5.

4.3.2 Ensaios para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes

Os ensaios de autoagregação foram feitos da seguinte forma: foram preparadas soluções

de cada corante **1a** e **2a** (1×10^{-2} mol L⁻¹) em dois solventes diferentes: metanol e DMF. Sobre essas soluções foram adicionados 10 µL de solução de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) gerando as respectivas espécies desprotonadas (**1b** e **2b**). Em uma cubeta foram adicionados 1,9 mL do solvente e 10 µL de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) para garantir que os corantes permanecessem desprotonados a cada adição feita. Com o auxílio de uma microsseringa foram adicionados pequenos volumes da solução estoque do corante desprotonado, fazendo-se a leitura espectrofotométrica a cada adição. Os valores de absorbância correspondentes aos máximos nos comprimentos de onda em cada solvente foram coletados e utilizados para a realização de gráficos de absorbância em função da concentração do corante.

4.3.3 Ensaios para investigar a possibilidade de isomerização *cis-trans* dos corantes

Em uma cubeta de quartzo foi adicionada uma alíquota da solução de cada corante na concentração de $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (**1b**) e $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (**2b**). Esperou-se o solvente da solução do corante evaporar completamente e a seguir adicionaram-se 1,9 mL do solvente escolhido para fazer o ensaio (DMF e metanol). A seguir adicionaram-se 10 µL da solução de TBAOH (0,1 mol L⁻¹) gerando as formas desprotonadas dos compostos (**1b** e **2b**). Os espectros de absorção no UV-vis foram gerados a cada 10 min durante 1 h à temperatura de 25 °C. Repetiu-se o mesmo experimento a 50 °C.

4.3.4 Medidas de polaridade de misturas binárias

Os estudos envolvendo misturas binárias de solventes foram feitos utilizando os solventes DMSO, água, metanol e propan-1-ol. Duas soluções de cada corante foram preparadas, uma em cada solvente utilizado na concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Primeiramente pesou-se a cubeta fechada com septo de borracha e adicionou-se a solução do solvente mais polar. Pesou-se novamente a cubeta obtendo-se a massa da solução e fez-se a leitura da solução no espectrofotômetro de UV-vis.

Volumes da solução do corante, no solvente menos polar, foram adicionados com microsseringa à solução da cubeta e a cada adição uma nova leitura no espectrofotômetro foi feita. Repetiu-se esse procedimento até que a solução da cubeta ficasse repleta da mistura de

solventes.

Posteriormente, em uma nova cubeta, o mesmo procedimento foi feito, porém agora iniciando com a solução contendo o solvente menos polar na cubeta e adicionando alíquotas da solução contendo o solvente mais polar.

Obtiveram-se os valores de λ_{\max} e através da **Equação (2)** calcularam-se as energias de transição molar do corante (E_T) e com as massas obtidas em cada adição foram calculadas as frações em mol.

Os gráficos de E_T (corante) em função de cada fração em mol do solvente mais polar (X_2) foram feitos e assim os parâmetros E_T (corante)₁, E_T (corante)₂, E_T (corante)₁₂, $f_{2/1}$, $f_{12/1}$ e m foram encontrados através do ajuste não linear das curvas, realizados com o auxílio do software Origin 8.5, por meio da **Equação (11)**.

4.4 TRATAMENTO DE REJEITOS

Todos os testes e ensaios realizados foram executados a fim de utilizar as menores quantidades de solventes e reagentes possíveis. As evaporações de solventes foram feitas em capela, com volumes em escalas de microlitros. Sempre que possível, a reutilização de solventes foi realizada por meio de destilação sob pressão reduzida. As sínteses foram executadas em sistemas de refluxo para reduzir as perdas e maximizar o produto obtido com maior eficiência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção encontra-se dividida em três partes. Na primeira parte são apresentados os resultados referentes às sínteses e caracterizações dos compostos **1a** e **2a**. Na segunda parte, os resultados e as discussões pertinentes aos estudos solvatocrômicos das sondas **1b** e **2b** são apresentados. Finalmente, são mostrados os resultados referentes às sondas em misturas binárias de solventes.

5.1 SÍNTESES DOS COMPOSTOS

Os compostos **1a** e **2a** foram sintetizados a partir da reação de metilação da 4-metilpiridina a fim de formar o intermediário **5** (KOSOWER, 1955), o qual foi usado a seguir nas respectivas reações de condensação de Knoevenagel com os aldeídos correspondentes (**Figura 10**) (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2000).

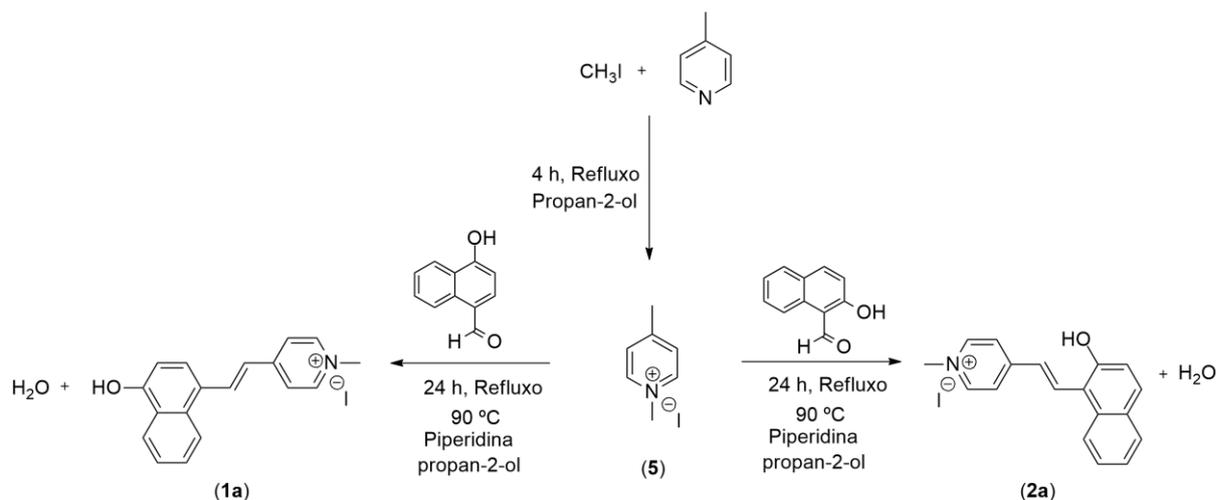
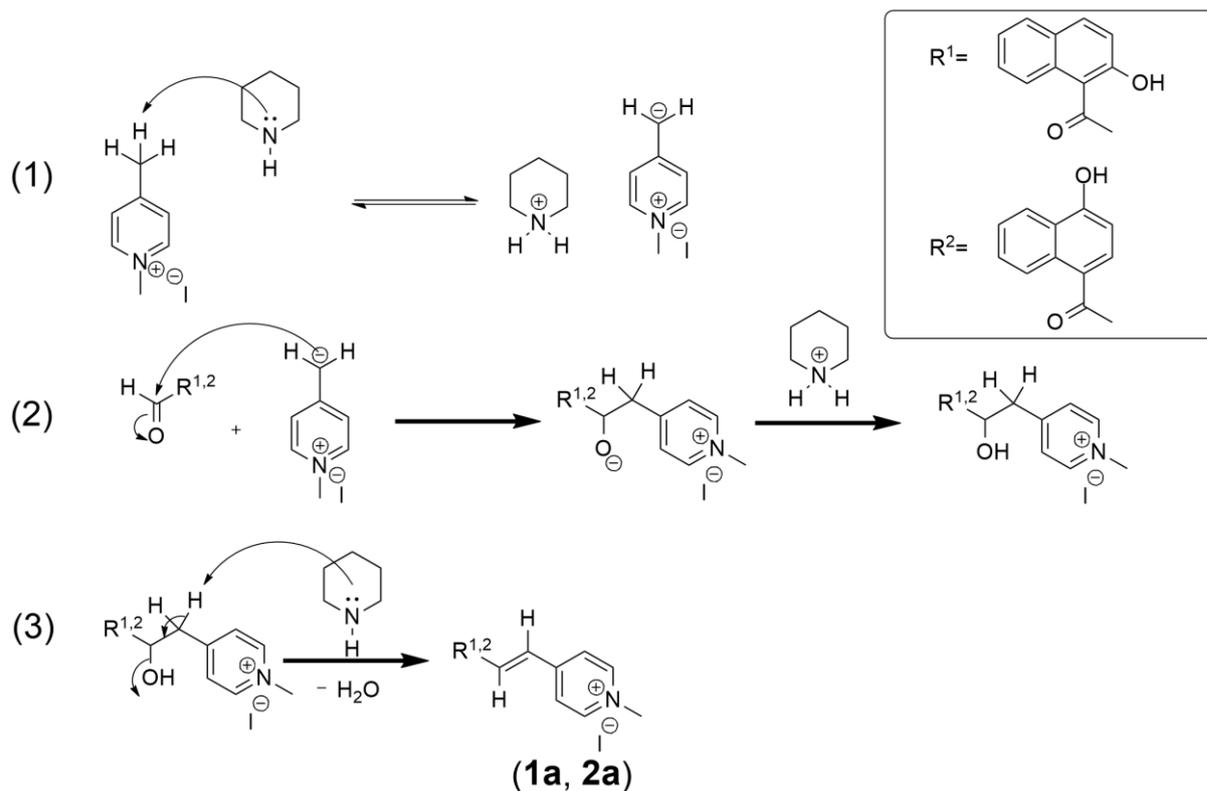


Figura 10 – Rota sintética para obtenção dos compostos **1a** e **2a**.

O precursor **5** já é bem conhecido na literatura e foi sintetizado com sucesso. Verificou-se, em um primeiro momento, por cromatografia de camada delgada e posteriormente por espectrometria de RMN de ^1H , que após a síntese o composto apresentou-se puro. A reação seguiu o mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, com o centro piridínico atuando como nucleófilo e atacando o átomo de carbono do iodeto de metila, com a formação do sal de piridínio com 90% de rendimento.

A reação de condensação de Knoevenagel para a obtenção dos produtos **1a** e **2a** possui mecanismo bem conhecido e o mesmo é apresentado no **Esquema 1**.



Esquema 1 - Mecanismo da reação de condensação para a obtenção de **1a** e **2a**.

Inicialmente, a piperidina atua como base, abstraindo um próton da metila, gerando um carbânion nucleofílico (**1**), o qual ataca a carbonila do aldeído formando um intermediário tetraédrico (**2**). Na sequência, há a eliminação de uma molécula de água para a formação da ligação CH=CH do estilbeno (**3**). Os rendimentos de obtenção dos compostos **1a** e **2a** foram iguais a 75 e 61%, respectivamente.

Esses compostos são inéditos, desse modo, os pontos de fusão foram determinados e a caracterização foi realizada pelas técnicas de espectrometria de RMN de ^1H e ^{13}C , espectrofotometria de IV e espectrometria de massas de alta resolução. Nas **Figuras 16–19** encontram-se os espectros de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e de massas para o composto **1a**.

No espectro de IV (**Figura 11**) pode-se observar uma banda em 3424 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O–H. Observam-se também duas bandas em 3124 e 3032 cm^{-1} referentes ao estiramento C–H aromático, em 1641 e 1609 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C=C alifática e em 1568 e 1513 cm^{-1} , pertencentes ao estiramento da ligação C=C aromática. A banda em 1189 cm^{-1} representa a vibração da ligação C–O do fenol e por último em 762 cm^{-1} tem-se as deformações angulares dos hidrogênios aromáticos.

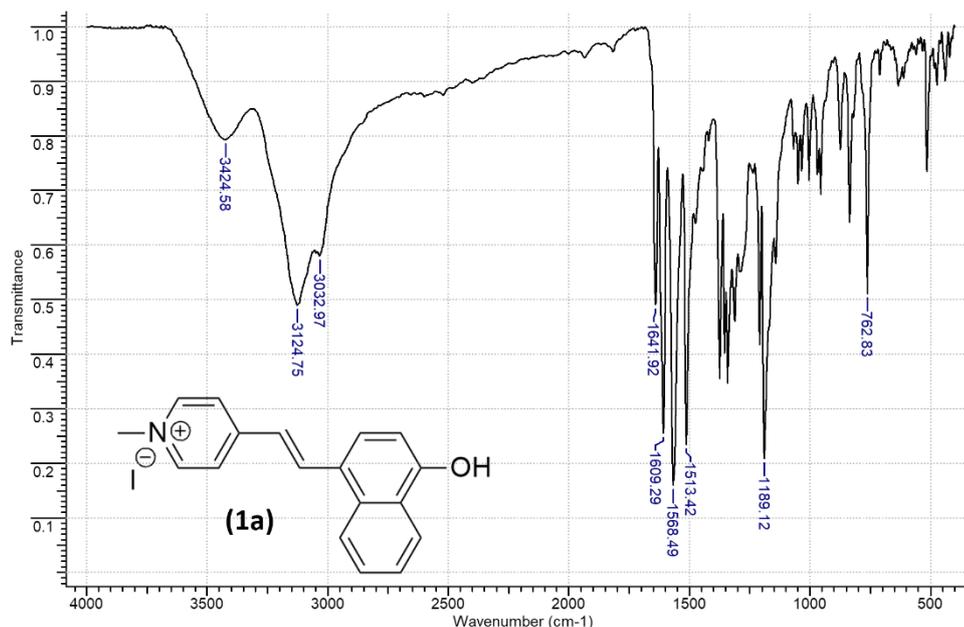


Figura 11 – Espectro de IV do composto **1a** em pastilha de KBr.

No espectro de RMN de ^1H (**Figura 12**), observa-se um duplete em δ 8,78 ppm relacionado aos hidrogênios *orto* ao nitrogênio. Em δ 8,71 ppm e δ 7,40 ppm tem-se dois dupletos que se referem aos hidrogênios da ligação $\text{CH}=\text{CH}$, os quais acoplam entre si e possuem o valor de igual a $J = 15,9$ Hz. Este valor de constante de acoplamento evidencia que o composto sintetizado é o isômero *trans*. Em δ 8,22 ppm encontra-se o H do anel aromático mais próximo ao OH. Em δ 7,39 ppm o outro hidrogênio próximo ao OH que se encontra no outro anel aromático. Os 3 hidrogênios referentes ao grupo metila são verificados na forma de um simpleto em δ 4,22 ppm.

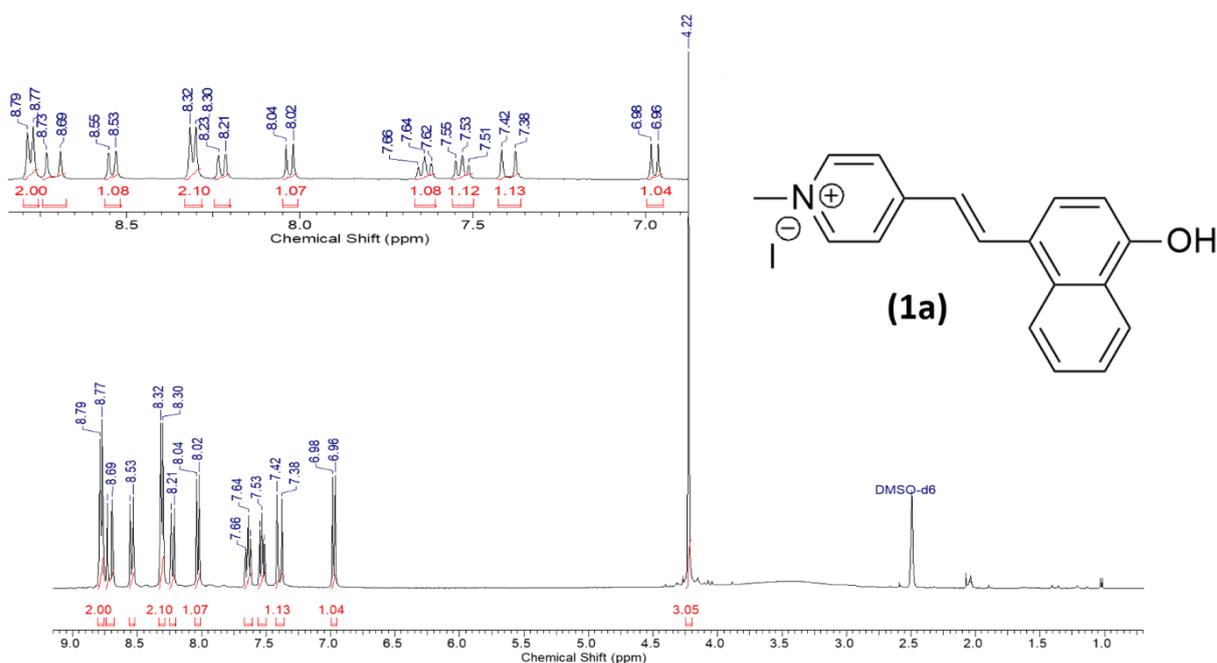


Figura 12 – Espectro de RMN de ^1H do composto **1a**, obtido em DMSO-d_6 (400 MHz).

A **Figura 13**, apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do composto **1a**. Destacam-se os sinais em δ 156,8 ppm, que é atribuído ao carbono ligado ao oxigênio, em δ 144,4 ppm referente aos carbonos ligados ao nitrogênio e em δ 46,5 ppm o sinal referente ao carbono da metila. Os carbonos da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ aparecem em δ 137,1 e 132,6 ppm.

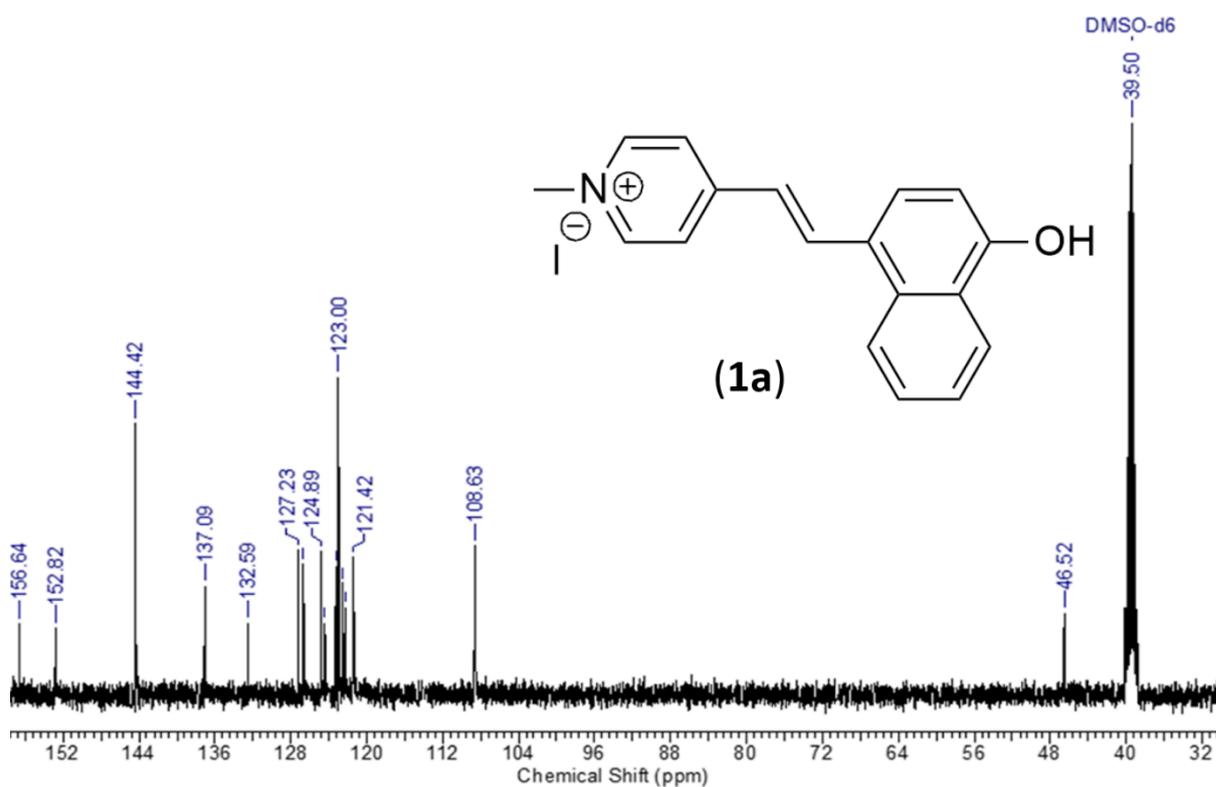


Figura 13 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) do composto **1a**.

O espectro de massas de alta resolução do composto **1a** (**Figura 14**) foi realizado utilizando fonte ESI-MS no modo positivo e observou-se que os valores experimentais e teóricos do pico do íon molecular com ganho de um hidrogênio estão muito próximos, ESI-MS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 262,1226 (teórico) e 262,1223 (experimental).

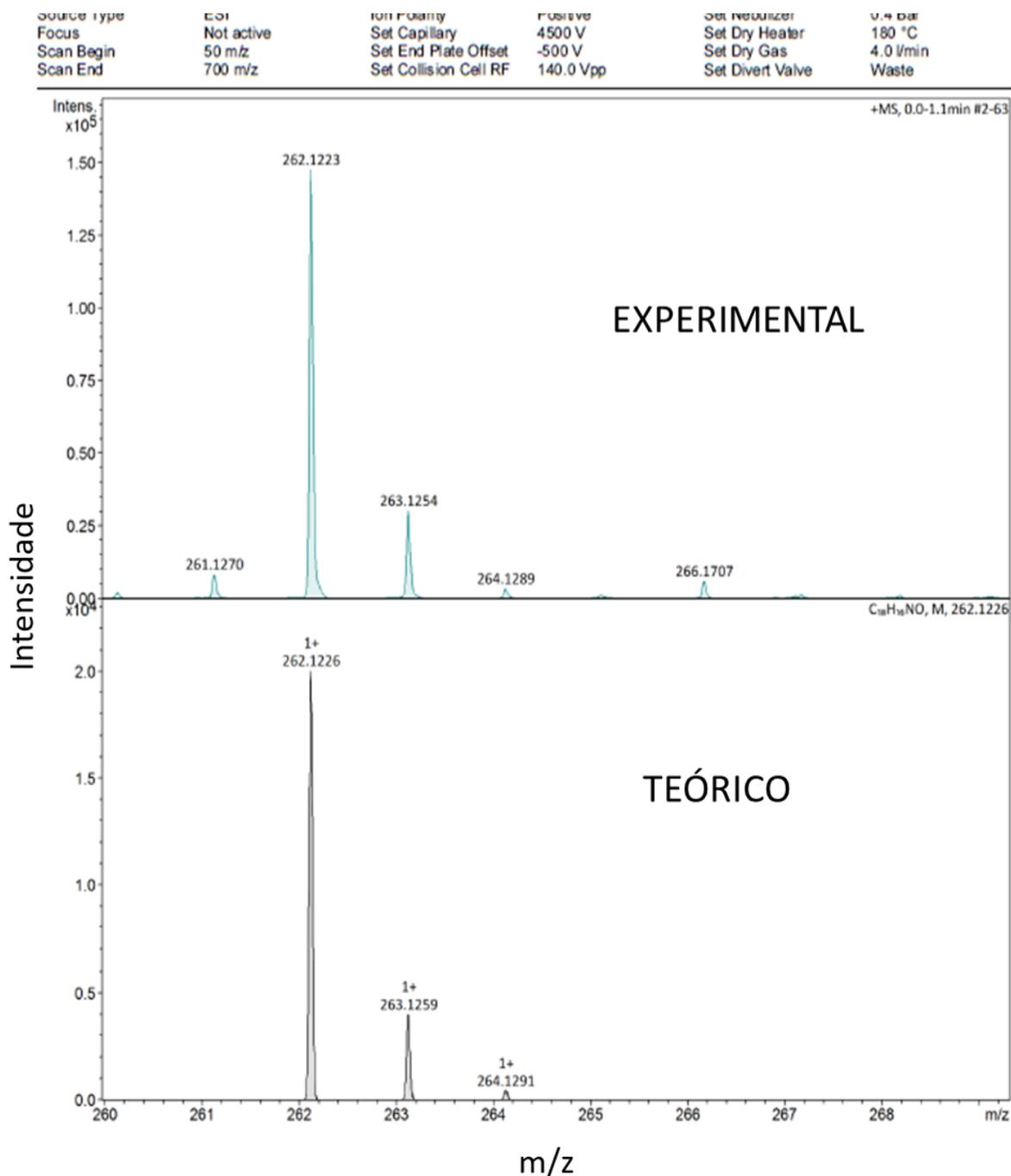


Figura 14 – Espectro de massas de alta resolução do composto **1a**.

Nas **Figuras 15–18** são apresentados os espectros do composto **2a**.

No espectro de IV (**Figura 15**) observa-se uma banda em 3436 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O–H. Verificam-se também uma banda em 3014 cm^{-1} referente ao estiramento C–H aromático e em 1578 e 1599 cm^{-1} duas bandas referentes ao estiramento da ligação C=C alifática. A banda em 1346 cm^{-1} representa a vibração da ligação C–O do fenol.

Em 1195 cm^{-1} ocorre o estiramento referente à ligação C–N em anéis aromáticos e por último em 822 cm^{-1} tem-se as deformações angulares dos hidrogênios aromáticos. Em 744 cm^{-1} verifica-se a deformação angular do anel *orto* substituído.

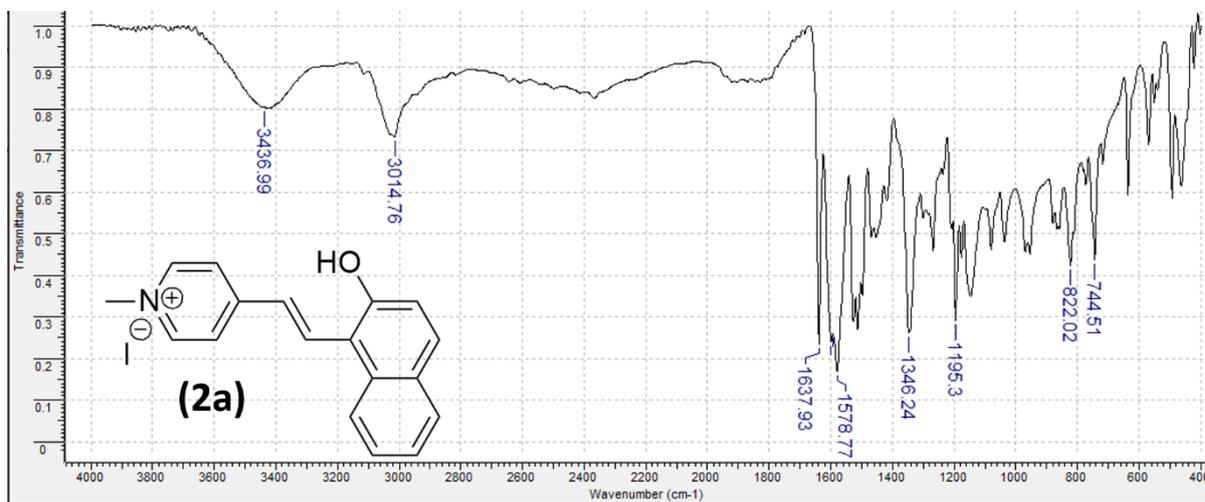


Figura 15 – Espectro de IV do composto **2a** em pastilha de KBr.

No espectro de RMN de ^1H (**Figura 16**), observam-se em δ 8,49 ppm e δ 8,09 ppm dois dupletos que se referem aos hidrogênios da ligação $\text{CH}=\text{CH}$, os quais acoplam entre si e possuem $J = 15,9\text{ Hz}$, evidenciando que se trata do isômero *trans*. Em δ 7,17 ppm encontra-se o sinal referente ao hidrogênio alfa ao grupo OH e em δ 8,51 ppm aparece o sinal relativo ao hidrogênio beta ao grupo OH. Em δ 8,04 ppm temos os hidrogênios ligados ao carbono que se liga ao nitrogênio. Em δ 4,09 ppm verifica-se o simpleto referente aos 3 hidrogênios do grupo metila.

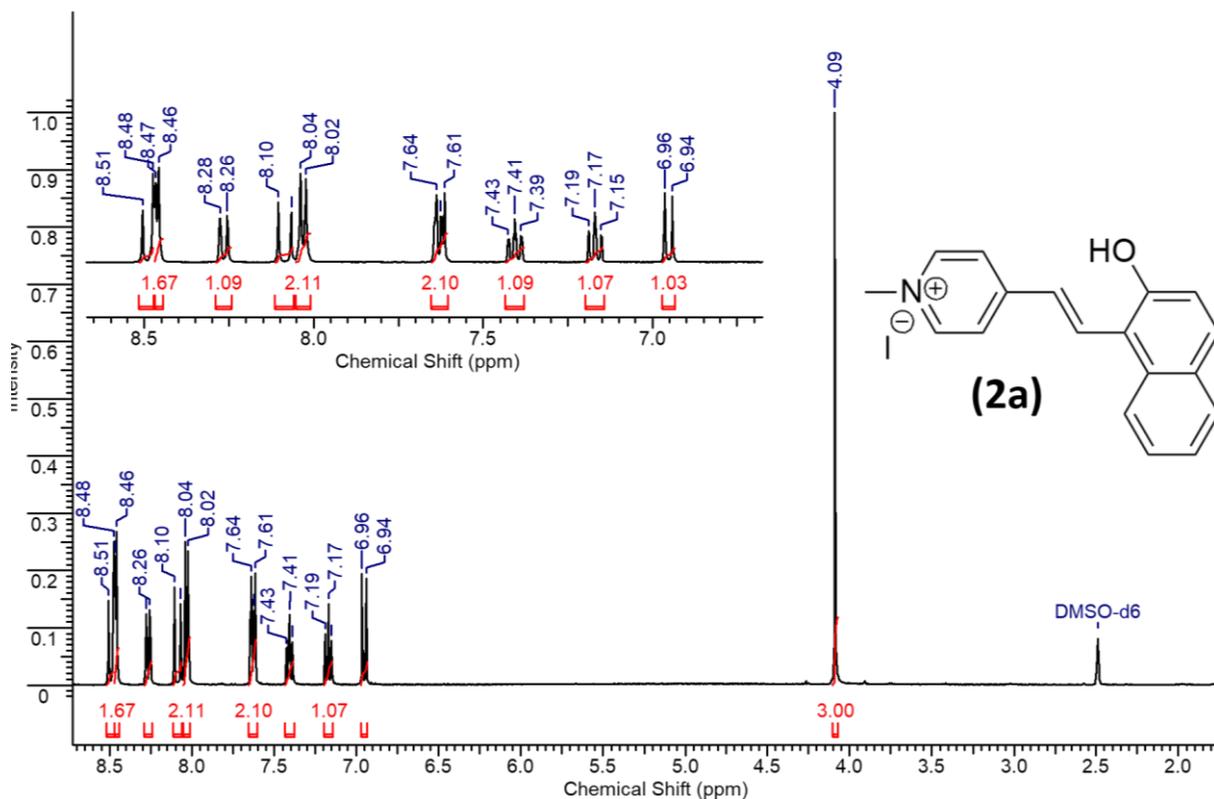


Figura 16 – Espectro de RMN de ^1H do composto **2a**, obtido em DMSO-d_6 (400 MHz).

A **Figura 17** apresenta o espectro de RMN de ^{13}C do composto **1a**, no qual destacam-se os sinais em δ 155,3 ppm, atribuído ao carbono ligado ao oxigênio, em δ 143,7 ppm, referente aos carbonos ligados ao nitrogênio, e em δ 46,1 ppm o sinal referente ao carbono da metila. Os carbonos da ligação $\text{CH}=\text{CH}$ aparecem em δ 135,1 e 129,0 ppm.

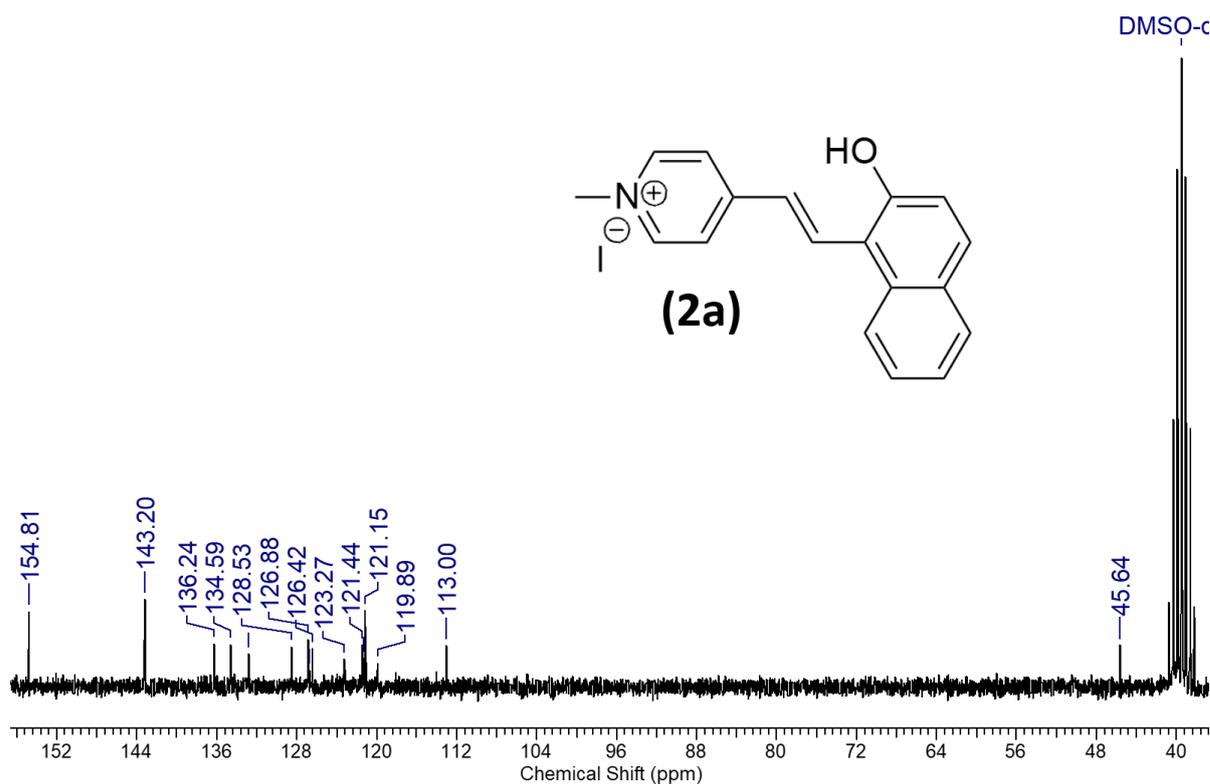


Figura 17 – Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO-d_6) do composto **2a**.

O espectro de massas de alta resolução do composto **2b** (**Figura 18**) foi realizado utilizando fonte ESI-MS no modo positivo e observou-se que os valores experimentais e teóricos do pico do íon molecular com ganho de um próton foram iguais, ESI-MS: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 262,1226 (teórico) e 262,1226 (experimental).

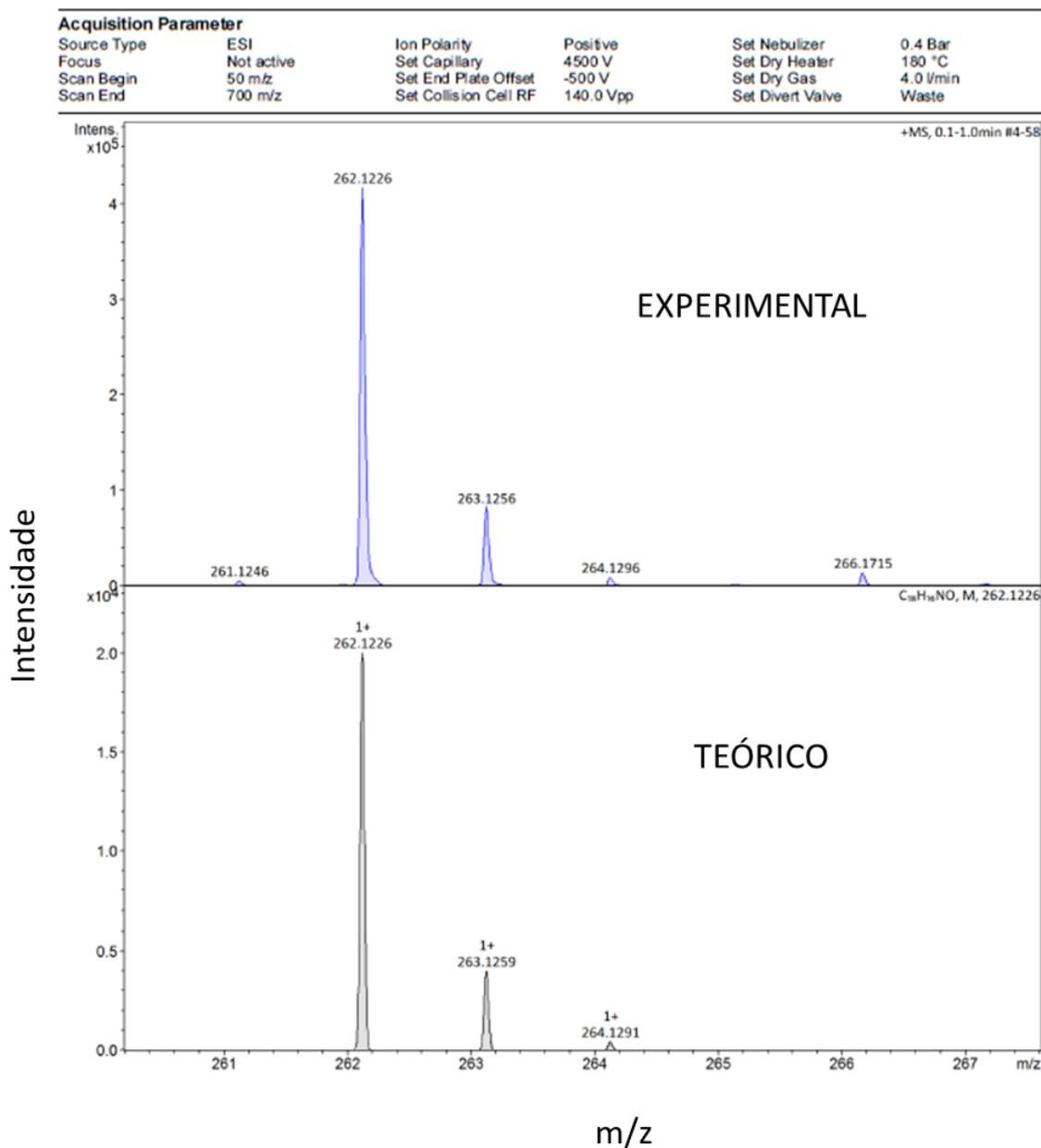


Figura 18 – Espectro de massas do composto **2a**.

5.2 ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS CORANTES **1b** E **2b**

Os compostos **1a** e **2a** apresentam-se em sua maior parte incolores ou com coloração amarelo-pálida. Entretanto, ao serem desprotonados e em diferentes solventes apresentam uma ampla variedade de cores (**Figura 19**). Devido aos compostos **1b** e **2b** serem bastante conjugados, a diferença entre os orbitais HOMO (o orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) será menor e assim a

molécula conseguirá absorver energia em maiores comprimentos de onda, na região visível do espectro eletromagnético (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2000).

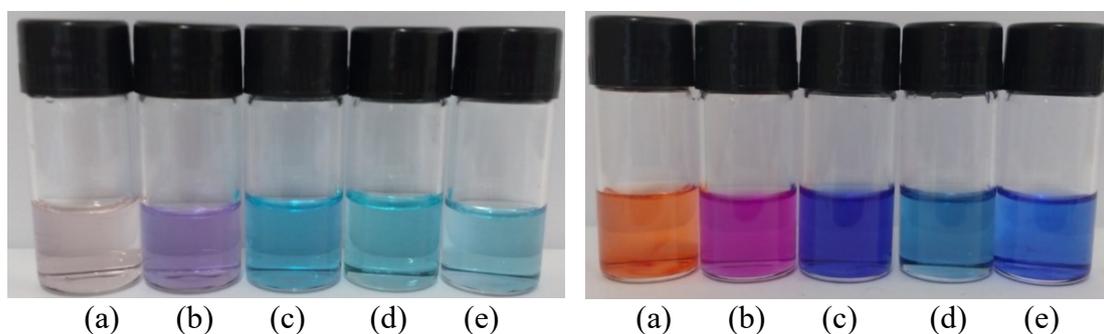


Figura 19 – Soluções dos corantes **1b–2b** em alguns solventes a 25 °C: (a) água, (b) metanol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO.

O solvatocromismo pode ser confirmado pelas mudanças observadas nos comprimentos de onda de absorção máxima quando a polaridade é alterada. A **Figura 20** apresenta os espectros de absorção dos corantes **1b** e **2b** em alguns solventes, nas concentrações de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os compostos. Assim, por exemplo, verifica-se que em metanol a banda solvatocrômica de **1b** tem $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$, e é batocromicamente deslocada para 636 nm em 1,2-dicloroetano. Já o composto **2a** tem $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$ em metanol e a banda é batocromicamente deslocada para 614 nm em 1,2-diclorometano.

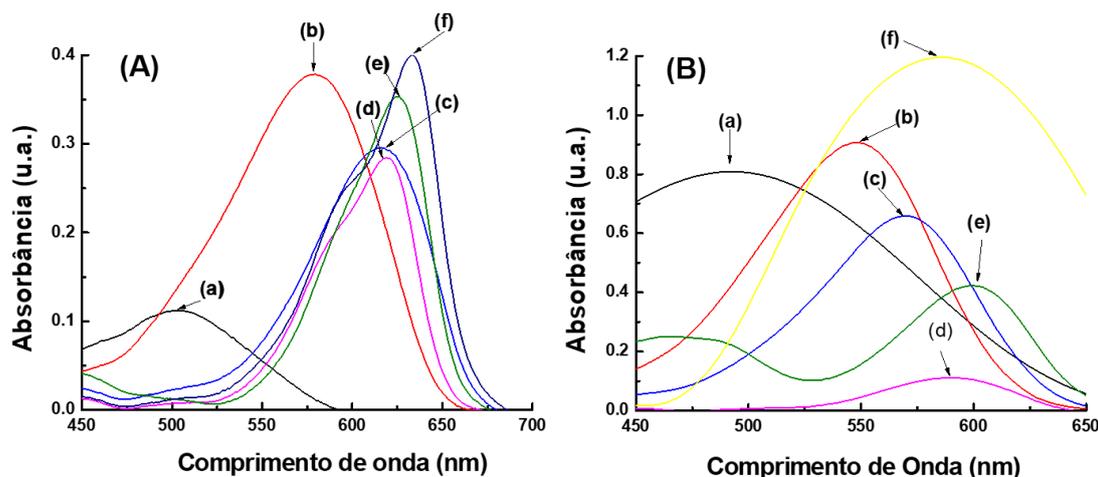


Figura 20 – Espectros de UV-vis dos corantes **1b** (A) e **2b** (B) em alguns solventes a 25 °C: (a) água, (b) metanol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) 2-metil-propan-2-ol.

As bandas na região visível observadas ocorrem devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, com caráter de transferência de carga intramolecular, do grupo fenolato, parte elétron-doadora do corante, para o grupo 4-metilpiridínio, que é a parte elétron-aceitadora. A partir dos espectros de UV-vis obtiveram-se os valores de λ_{\max} , os quais foram transformados nas respectivas energias de transição molar com o uso da **Equação (2)**. Os resultados encontram-se apresentados na **Tabela 2**, juntamente com os valores de E_T (30) para os solventes empregados. Embora os corantes tenham se mostrado insolúveis em cicloexano, em *n*-hexano e em tolueno, e em éter dietílico no caso do corante **1b**, foram suficientemente solúveis nos outros solventes empregados.

Uma maneira comumente empregada para se verificar o tipo de comportamento solvatocrômico verificado por uma sonda considera uma comparação com o **CR**, por meio de gráficos de E_T (sonda) em função de E_T (30). Os gráficos foram feitos para os dois corantes e encontram-se na **Figura 21**.

O composto **1b** apresenta em triclorometano sua banda solvatocrômica com $\lambda_{\max} = 644$ nm [E_T (**1b**) = 44,4 kcal mol⁻¹], mas em água apresenta $\lambda_{\max} = 500$ nm [E_T (**1b**) = 57,2 kcal mol⁻¹]. Sendo assim, quando há o aumento na polaridade do meio os valores de energia de transição molar aumentam, ocorrendo um deslocamento hipsocrômico, que é característico de

solvatocromismo negativo: $\Delta\lambda_{\max} = -144$ nm. Uma análise mais atenta ao comportamento do corante na **Figura 21A** mostra que para a região que compreende os solventes de polaridade baixa a intermediária os valores de E_T permanecem praticamente constantes. Assim, por exemplo, os valores de E_T (corante) em THF e em 2-metil-propan-2-ol são iguais a 45,2 e 45,4 kcal mol⁻¹. Estes valores caracterizam o corante como apresentando um solvatocromismo negativo de fronteira. O comportamento de solvatocromismo reverso não foi caracterizado, devido à falta de solubilidade do composto **1b** em solventes apolares, como, por exemplo, *n*-hexano, tolueno e cicloexano.

O corante **2b** apresenta a banda solvatocrômica com $\lambda_{\max} = 580$ nm [E_T (**2b**) = 49,3 kcal mol⁻¹] em éter dietílico, ao passo que em triclorometano o λ_{\max} é de 626 nm [E_T (**2b**) = 45,7 kcal mol⁻¹]. Assim, na região de baixa polaridade do meio, à medida que a polaridade do solvente é aumentada a banda desloca-se para comprimentos de ondas maiores (deslocamento batocrômico), exibindo inicialmente um solvatocromismo positivo: $\Delta\lambda_{\max} = +46$ nm. Com o aumento da polaridade do meio verifica-se que ocorre uma reversão no comportamento da sonda, com a banda solvatocrômica sendo hipsocromicamente deslocada. Considerando-se o comportamento extremo verificado em água, $\lambda_{\max} = 495$ nm [E_T (**2b**) = 57,7 kcal mol⁻¹], os valores de energia de transição molar apontam para um comportamento característico de solvatocromismo negativo nesta região, com $\Delta\lambda_{\max} = -131$ nm.

Tabela 2 – Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b–2b** em 24 solventes.

Solvente	$E_T(30)^{a,b}$	1b ^b	2b ^b
cicloexano	30,9	Insolúvel	Insolúvel
<i>n</i> -hexano	31,0	Insolúvel	Insolúvel
tolueno	33,9	Insolúvel	Insolúvel
éter dietílico	34,5	Insolúvel	49,3
THF	37,4	45,2	46,0
acetato de etila	38,1	45,3	46,3
triclorometano	39,1	44,4	45,7
acetofenona	40,6	44,8	46,7
diclorometano	40,7	44,8	46,5
1,2-dicloroetano	41,3	44,9	46,8
acetona	42,2	45,9	47,3
DMA	42,9	45,5	47,5
DMF	43,2	45,6	47,8
2-metil-propan-2-ol	43,3	45,4	48,5
DMSO	45,1	45,7	48,8
acetonitrila	45,6	46,1	48,4
decan-1-ol	47,7	45,2	49,3
octan-1-ol	48,1	44,9	48,2
propan-2-ol	48,4	45,9	49,1
pentan-1-ol	49,1	45,7	49,4
butan-1-ol	49,7	46,3	49,4
álcool benzílico	50,4	46,4	49,9
propan-1-ol	50,7	46,7	49,5
etanol	51,9	47,5	50,3
metanol	55,4	49,4	52,2
etano-1,2-diol	56,3	51,1	53,8
água	63,1	57,2	57,7

^a Valores obtidos de (REICHARDT, 1994).

^b em kcal mol⁻¹.

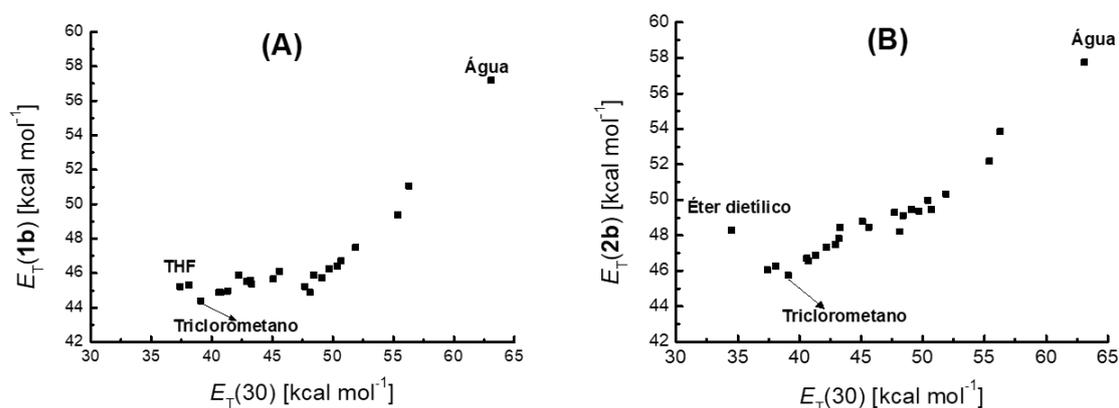


Figura 21 – Gráficos de E_T dos corantes **1b** e **2b** em função do $E_T(30)$.

Como já comentado anteriormente há algumas explicações para explicar o fenômeno do solvatocromismo reverso: **1)** autoagregação (MARTINS *et al.*, 2008; NIEDEBALSKA; GRUDA, 1990); **2)** fotoisomerização (KURAMOTO; NATSUKAWA; ASAO, 1989) e **3)** a capacidade do solvente para estabilizar diferentemente as formas de ressonância benzenoide e quinonoide da sonda, o que modificaria a contribuição das formas de ressonância responsáveis pelo híbrido de ressonância (MARTINS *et al.*, 2008; REICHARDT; WELTON, 2011; REZENDE, 1997). A terceira explicação tem recebido ampla aceitação, especialmente quando experimentos são feitos para reforçar a inexistência de evidências de fenômenos de autoagregação ou de fotoisomerização. Frente a isso, foram feitos ensaios para determinar qual é a explicação do solvatocromismo verificado neste trabalho.

5.3 DETERMINAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes foram estudados em dois solventes orgânicos com polaridade bem distintas como metanol e DMF para investigar a possibilidade de autoagregação na faixa de concentração trabalhada. Através da comparação dos espectros dos corantes em diferentes concentrações (**Figura 22A** e **Figura 22B** para **1b** e **Figuras 23A** e **23B** para **2b**) e posterior estudo dos gráficos de absorvância no valor do λ_{max} do corante em função da concentração do corante (**Figura 22C** e **22D** para **1b** e **Figuras 23C** e **23D** para **2b**), constatou-se que o formato da banda solvatocrômica ou seu λ_{max} não sofreram alterações com o aumento da concentração do corante. Assim, em todos os casos a lei de Lambert-Beer foi verificada nas concentrações

empregadas nos estudos solvatocrômicos, sem a ocorrência de agregação soluto-soluto na faixa de concentrações estudada.

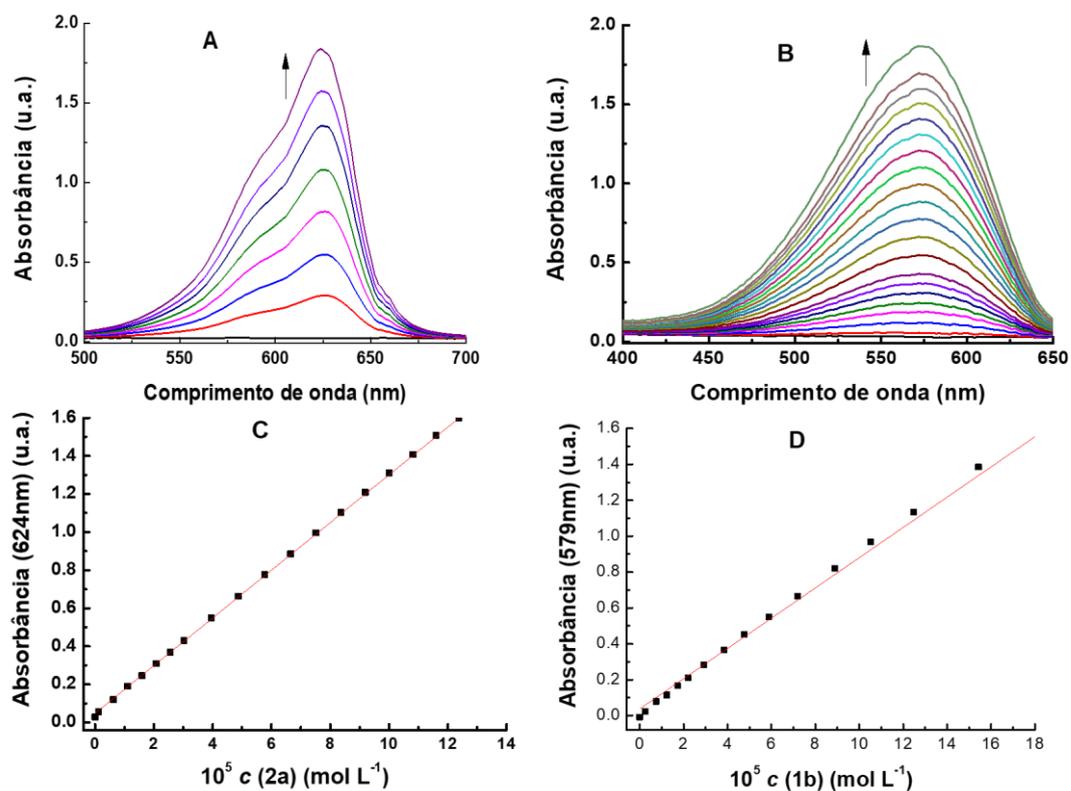


Figura 22 – Espectros de UV-vis da titulação de **1b** em DMF (**A**) e em metanol (**B**) e respectivos gráficos de absorbância em função da concentração do corante **1b** (**C** para DMF e **D** para metanol).

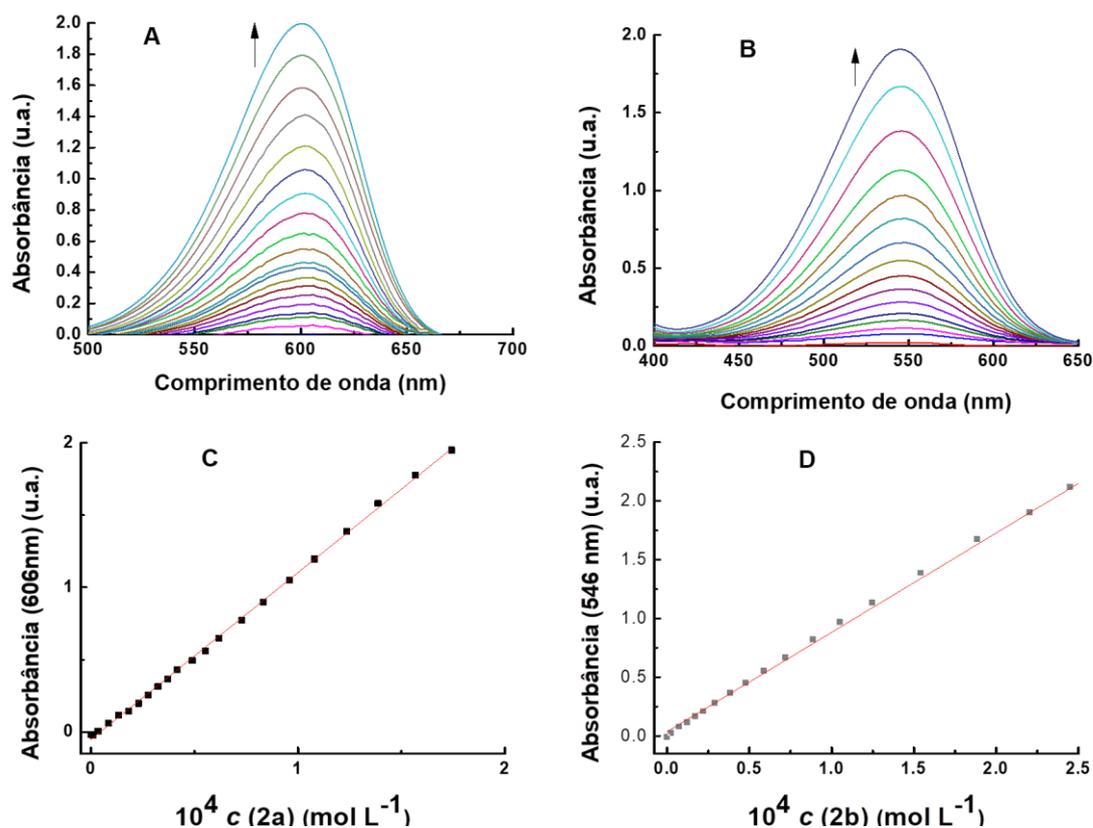


Figura 23 – Espectros de UV-vis da titulação de **2b** em DMF (**A**) e em metanol (**B**) e respectivos gráficos de absorbância em função da concentração do corante **2b** (**C** para DMF e **D** para metanol).

Os valores dos coeficientes de absorção molar (ϵ_{\max}) de cada corante foram calculados através da **Equação (1)** e encontram-se mostrados na **Tabela 3** juntamente com os coeficientes de correlação. Os corantes apresentam valores de ϵ_{\max} elevados devido ao fato de o grupo doador de elétrons encontrar-se ligado ao grupo elétron-aceitador através de uma ponte conjugada. Isso confere ao sistema certa rigidez, o que favorece a transferência de densidade eletrônica. Contudo, pode-se observar que o composto **1b** apresenta maior valor de ϵ_{\max} em relação ao composto **2b**. Isso se deve ao fato de que **1b** tem o grupo O^- na posição *para* em relação ao grupo piridínio, acarretando um melhor alinhamento dos orbitais moleculares π , conferindo uma maior planaridade ao sistema e, conseqüentemente, favorecendo a transferência de carga intramolecular entre os grupos. Por outro lado, o composto **2b**, tem o grupo O^- na posição *orto* em relação ao grupo piridínio, acarretando uma distorção entre os anéis, o que torna os orbitais π menos alinhados. Esse fato possivelmente dificulta a transferência de carga intramolecular, o que deve levar aos menores valores de ϵ_{\max} .

Tabela 3 – Valores de coeficientes de absorção molar e coeficientes de correlação para os corantes **1b** e **2b** nos solventes estudados.^a

corante	solvente	$10^{-3} \epsilon_{\max}$ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R
1b	DMF	53,29	0,9992
	Metanol	12,53	0,9998
2b	DMF	11,26	0,9972
	Metanol	8,42	0,9991

^a Faixa de concentração utilizada para os corantes **1b** e **2b**: $2,0 \times 10^{-5} - 4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹

Pode-se verificar também na **Tabela 3** que o solvente tem influência sobre a transferência de carga intramolecular, pois em metanol os valores de ϵ_{\max} foram menores do que em DMF. Os solventes com capacidade de doar LH estabilizam a carga negativa sobre o fenolato, diminuindo a capacidade do grupo elétron-doador para transferência de carga para o grupo elétron-aceitador. A diminuição na probabilidade de ocorrência da transição eletrônica leva assim à diminuição nos valores de ϵ_{\max} .

5.4 INVESTIGAÇÃO DA POSSIBILIDADE DE ISOMERIZAÇÃO CIS-TRANS DOS CORANTES

Os estudos de isomerização *cis-trans* foram realizados em dois solventes de polaridade bem distintas, seguindo metodologia descrita por El Seoud *et al.* (MARTINS *et al.*, 2008).

A **Figura 24** apresenta espectros de UV-vis para os corantes **1b** e ϵ_{\max} em metanol nas temperaturas de 25,0 e 50,0 °C. Uma pequena mudança na posição e absorbância da banda solvatocrômica foi verificada quando se aumentou a temperatura para 50 °C. A mudança gradativa na posição da banda solvatocrômica com o aumento da temperatura indica apenas que o composto é termossolvatocrômico, ou seja, houve uma diminuição nos valores de E_T com o aumento da temperatura causada pelo enfraquecimento das ligações de hidrogênio corante-solvente, tornando o corante menos solvatado (EL SEOUD, 2010).

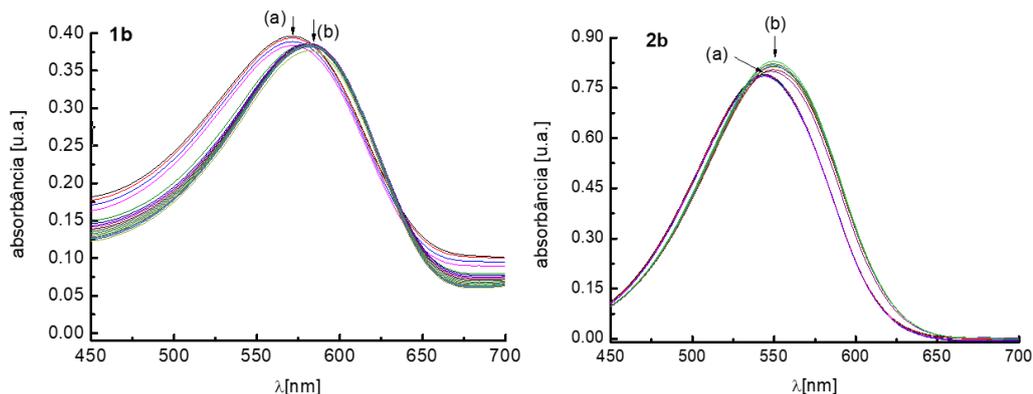


Figura 24 – Espectros de UV–vis dos compostos **1b** e **2b** em metanol à temperatura de (a) 25,0 e (b) 50,0 °C.

Assim, pode-se concluir que não houve isomerização *cis–trans* para ambos os corantes visto que não ocorreu mudança significativa no formato da banda de absorção, absorbância ou λ_{max} dos compostos, uma vez que a isomerização poderia ser induzida pela própria luz emitida durante o espectro (HISAMOTO *et al.*, 1998).

5.5 SOBRE O SOLVATOCROMISMO EXIBIDO PELOS CORANTES

Os experimentos feitos descartaram a possibilidade de que a reversão verificada no solvatocromismo seja devida a fenômenos de autoagregação ou isomerização *cis–trans*. Assim, o solvatocromismo dos compostos pode ser explicado com base na capacidade do solvente para estabilizar diferentemente as formas de ressonância benzenoide e quinonoide da sonda (**Figura 25A**), o que modificaria a contribuição das estruturas responsáveis pelo híbrido de ressonância.

O solvatocromismo exibido pelas duas sondas, mais explicitamente para o corante **2b**, pode ser mais bem visualizado ao se inspecionar a **Figura 25B**. A Figura exprime qualitativamente as variações dos orbitais HOMO e LUMO em três solventes, éter dietílico, triclorometano e água, os quais correspondem aos solventes menos polar, de polaridade intermediária e mais polar estudados com o corante **2b**. Iniciando pelo solvente menos polar, verifica-se que ele consegue estabilizar muito bem o estado fundamental, cujo híbrido de ressonância recebe a maior contribuição da forma quinonoide (menos polar). Com o aumento da polaridade do meio, verifica-se que o solvente passa a estabilizar menos o estado fundamental, o que leva à

diminuição da diferença entre os níveis de energia HOMO–LUMO e conseqüentemente ao deslocamento batocrômico verificado. No entanto, continuando–se a aumentar a polaridade do meio, verifica–se que a forma dipolar (mais polar) passa a ser o maior contribuidor para o híbrido de ressonância, o que faz com que o solvente possa estabilizar melhor o estado fundamental. Com o aumento da polaridade do meio verifica–se agora um aumento na diferença entre os níveis de energia HOMO–LUMO, o que corresponde à região de deslocamento hipsocrômico.

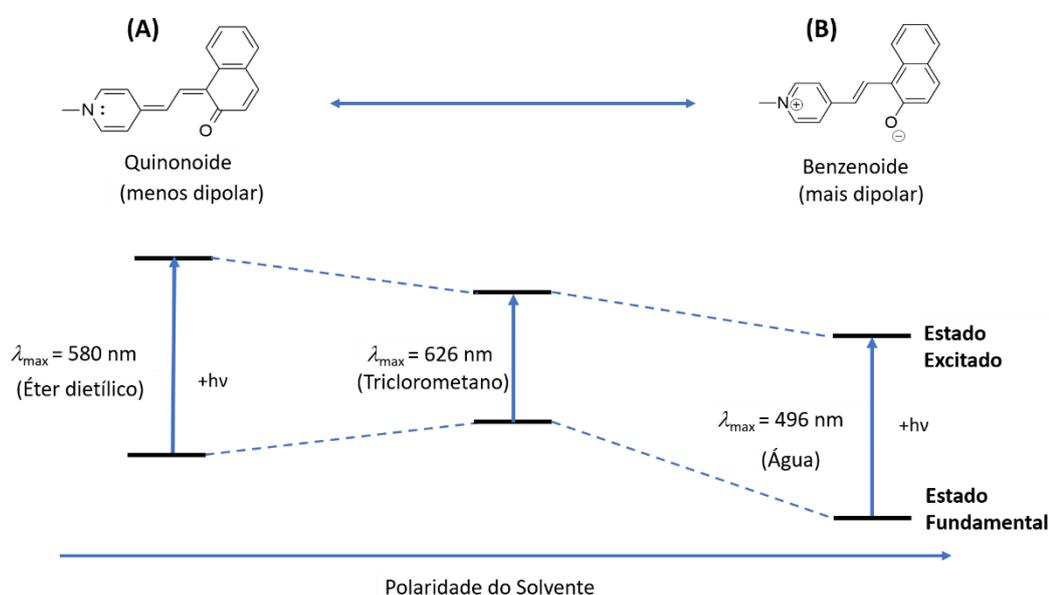


Figura 25 – Solvatochromismo reverso apresentado pelo corante **2b**. Em (cima)(A) são apresentadas as estruturas de ressonância benzenoide e quinonoide para o corante e na linha (em baixo) (B) é representado de maneira esquemática o comportamento da reversão verificado para o corante, com base na estabilização diferencial das estruturas de ressonância conforme a polaridade do meio é alterada.

5.6 ANÁLISE MULTIPARAMÉTRICA DOS DADOS SOLVATOCRÔMICOS

Os dados de solvatochromismo dos corantes **1b** e **2b** foram analisados por meio das estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán, com o uso das **Equações (5)** e **(6)**, respectivamente e dados da **Tabela S1**.

Na **Tabela 4** estão listados os valores dos coeficientes de regressão utilizados na aplicação da estratégia multiparamétrica de KAT.

Os dados da regressão mostram que, para os dois corantes, o valor do coeficiente de basicidade (**b**) apresenta o erro maior do que o valor obtido. Isso torna o valor estatisticamente não significativo e, dessa forma, uma nova análise multiparamétrica foi realizada, retirando esse parâmetro **b** da correlação. Com isso, verifica-se que os dois corantes mostraram ser sensíveis à acidez e à polaridade-dipolaridade do meio. Corante **1b** é mais sensível à polaridade-dipolaridade do meio ($s = 6,26$) enquanto o corante **2b** é mais sensível à acidez do meio.

Uma análise multiparamétrica também foi realizada usando-se a equação de Catalán. Os coeficientes de regressão obtidos estão apresentados na **Tabela 5**. Para efeitos de comparação, são também apresentados os resultados calculados para a **MB**, obtidos da dissertação de Santos (SANTOS, 2018). Este corante (**MB**) apresenta um comportamento típico verificado para solvatocromismo reverso (DE MELO *et al.*, 2020; MELO, 2016; NANDI *et al.*, 2012; STOCK *et al.*, 2016), com alto valor para o coeficiente de regressão relativo à acidez do meio ($a = 15,80$) e outros coeficientes negativos, com destaque para o valor expressivo verificado para a polarizabilidade do meio ($c = -11,58$).

Para o corante **1b** a equação pôde ser utilizada de maneira satisfatória. O valor de desvio-padrão é menor e o valor do coeficiente de correlação é maior que aqueles valores obtidos a partir da estratégia de KAT. O corante mostra-se mais sensível à acidez ($a = 8,46$) em comparação com os outros coeficientes de regressão ($c = -4,50$ e $d = 3,70$). O resultado pode ser explicado pelo fato de que a estratégia de Catalán busca separar os efeitos da dipolaridade e da polarizabilidade do meio. Para o corante **2b**, no entanto, observa-se que para o parâmetro de basicidade (**b**) o erro é maior do que o valor obtido. Isso torna o valor estatisticamente não significativo e dessa forma foi realizada uma nova análise multiparamétrica, retirando esse parâmetro **b** da correlação. Os dados encontram-se também apresentados na **Tabela 5** e mostram que o ajuste foi acertado, com os coeficientes de regressão apresentando-se significativos, do ponto de vista estatístico. O corante **2b** mostra-se bastante sensível à acidez do meio ($a = 8,86$) e menos sensível à dipolaridade e à polarizabilidade que o corante **1b**.

Tabela 4 – Coeficientes de regressão obtidos através da aplicação da equação multiparamétrica de KAT para os corantes **1b** e **2b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	S.D.	r
1b	40,7 ± 1,8	5,40 ± 1,00	-1,57 ± 1,60	6,26 ± 1,82	23	6,39 × 10 ⁻⁵	2,88	0,82
1b	39,5 ± 1,4	5,00 ± 0,91		6,83 ± 1,72	23	1,95 × 10 ⁻⁵	1,69	0,81
2b	44,2 ± 1,5	5,31 ± 0,90	-0,22 ± 1,45	3,80 ± 1,50	24	1,67 × 10 ⁻⁵	2,42	0,83
2b	44,1 ± 1,1	5,25 ± 0,78		3,87 ± 1,40	24	2,93 × 10 ⁻⁶	1,52	0,83

Tabela 5 – Coeficientes de regressão obtidos através da aplicação da equação multiparamétrica de Catalán para os corantes **MB**, **1b** e **2b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	S.D.	r
MB ^a	59,6	15,80	-1,88	-11,58	-2,71	24		2,01	0,96
1b	46,1 ± 2,3	8,46 ± 0,67	-2,21 ± 0,73	-4,50 ± 2,59	3,70 ± 1,11	23	5,70 × 10 ⁻¹⁰	0,83	0,96
2b	48,3 ± 2,3	8,86 ± 0,74	-0,11 ± 0,78	-3,72 ± 2,73	1,67 ± 1,12	24	2,67 × 10 ⁻⁹	0,92	0,94
2b	48,2 ± 1,8	8,86 ± 0,72		-3,61 ± 2,57	1,72 ± 1,04	24	3,13 × 10 ⁻¹⁰	0,89	0,94

^a Dados obtidos de (SANTOS, 2018)

Comparando-se os resultados, observa-se que a equação de Catalán ajustou melhor os dados experimentais, por oferecer os maiores valores de coeficientes de correlação e os menores valores de desvio padrão (SD) em comparação com os resultados das correlações com a estratégia de KAT.

A **Figura 26** apresenta gráficos dos valores de E_T obtidos experimentalmente para os corantes **1b** e **2b** em função dos valores correspondentes de E_T calculados usando-se os coeficientes da equação de Catalán obtidos das regressões. Os valores de coeficientes de determinação obtidos ($r^2 = 0,92$ e $r^2 = 0,88$ para **1b** e **2b**, respectivamente) vêm a reforçar que a estratégia de Catalán proporciona a melhor ferramenta multiparamétrica das duas opções utilizadas para a análise dos dados solvatocrômicos. Assim, os resultados da correlação de Catalán foram utilizados para a interpretação do solvatocromismo dos corantes.

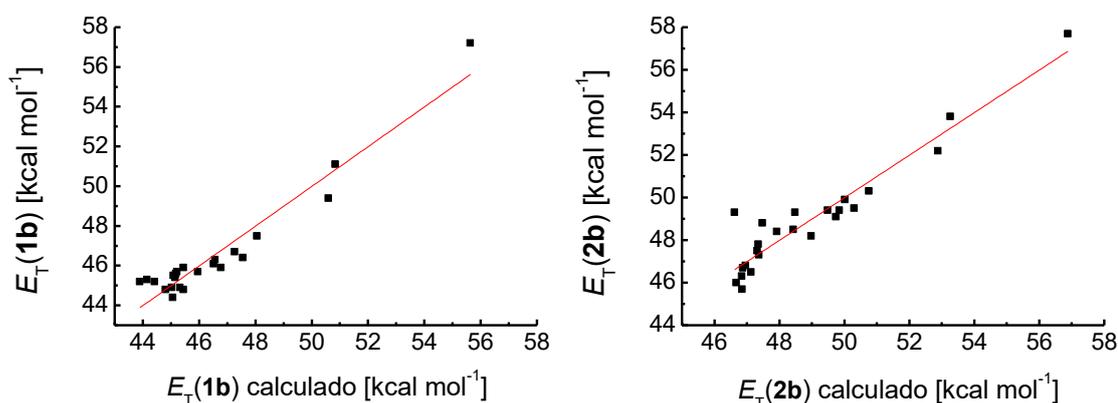


Figura 26 – Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos **1b** e **2b**, considerando as estratégias de Catalán.

Os valores obtidos para os coeficientes da equação de Catalán mostram que os dois corantes são bastante sensíveis à acidez do meio, com $a = 8,46$ para o corante **1b** e $8,86$ para **2b**. Os dois corantes são também razoavelmente sensíveis à polarizabilidade do meio ($c = -4,50$ para **1b** e $-3,61$ para **2b**) e o corante **1b** é também razoavelmente sensível à dipolaridade do meio ($d = 3,70$). Outra questão importante para ser apontada é que os dois corantes mostram sinais positivos para os valores de a e negativos para os valores de b (corante **1b**) e c . Este comportamento é tipicamente verificado para sondas que exibem solvatocromismo reverso (DE

MELO *et al.*, 2020; MELO, 2016; NANDI *et al.*, 2012; STOCK *et al.*, 2016). Na região de solventes polares, a solvatação ocorre principalmente por meio de ligações de hidrogênio, sendo que o solvente é o doador de ligações de hidrogênio, o que significa que com o aumento da polaridade (leia-se aqui aumento na capacidade doadora de ligações de hidrogênio) do meio, ocorre o aumento nas energias de transição molar. Como um resultado, o sinal do coeficiente de a é positivo. Verifica-se para solventes de polaridade mais baixa o contrário. Naquela situação, a capacidade do meio para doar ligações de hidrogênio é baixa, mas outros tipos de interação, tais como os que influenciam os coeficientes c e d , passam a predominar, de maneira que quanto maior a capacidade do meio para interagir de forma não específica com os corantes, menores serão as energias de transição molar verificadas.

Curiosamente, de maneira diferente ao que se verifica para a **MB**, os corantes **1b** e **2b** mostram sinais positivos para o coeficiente d , ligado à dipolaridade do meio. Algo similar tem sido verificado para uma outra família de corantes derivados da **MB** (SANTOS, 2018). Além disso, a magnitude dos valores dos coeficientes de regressão parece ser relativamente pequena em comparação com os valores verificados para os coeficientes, b e c , não levando a mudanças na tendência verificada em solventes de polaridade mais baixa. Os resultados obtidos parecem estar relacionados ao fato de que a reversão verificada para os corantes **1b** e **2b** não é nítida, caracterizando um solvatocromismo de fronteira.

Com a finalidade de avaliar a influência de cada parâmetro dos solventes, foi realizado um estudo com a aplicação da equação de Catalán no qual cada parâmetro por vez foi excluído da **Equação (6)**. Os resultados encontram-se apresentados na **Tabela 6**. Verifica-se que a exclusão do parâmetro de acidez da **Equação (4)** levou aos menores valores de coeficientes de determinação (r^2), 0,29 e 0,16 para os corantes **1b** e **2b**, respectivamente. Isso significa que a acidez do meio representa a maior parcela de contribuição para o solvatocromismo exibido pelos corantes e estes resultados corroboram com os resultados obtidos na literatura (DE MELO *et al.*, 2020) para corantes solvatocrômicos relacionados que exibem reversão no seu comportamento solvatocrômico.

Tabela 6 – Influência de cada parâmetro na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos **1b** e **2b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0^a$	a	b	c	d	N	F	S.D.	r^2
1b	51,9	×	-2,58	-11,67	5,73	23	<0,08	2,52	0,29
	42,1	8,54	×	-2,02	4,95		$2,75 \times 10^{-9}$	0,99	0,88
	42,5	8,72	-1,80	×	3,73		$2,49 \times 10^{-10}$	0,87	0,91
	49,4	8,79	-3,10	-4,62	×		$5,11 \times 10^{-9}$	1,02	0,88
2b	52,1	×		-9,67	4,88	24	<0,17	2,56	0,16
	45,8	9,06		×	1,39		$7,47 \times 10^{-11}$	0,91	0,88
	48,7	9,15		-2,67	×		$1,05 \times 10^{-10}$	0,93	0,88

^a Em kcal mol⁻¹

A **Figura 27** mostra gráficos dos valores de E_T obtidos experimentalmente em função dos valores de E_T calculados usando-se os coeficientes da equação de Catalán, porém sem o coeficiente a, ligado à acidez do meio. Verifica-se agora que a correlação entre os dados fica muito pequena ($r^2 = 0,25$ e $0,12$ para **1b** e **2b**, respectivamente), o que aponta para a importância da contribuição da acidez do meio como um fator de grande importância para a solvatação das sondas **1b** e **2b**.

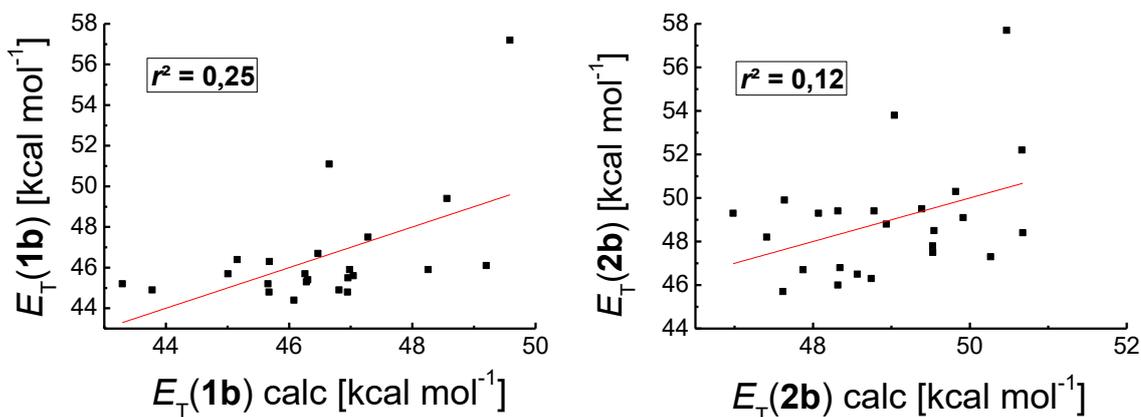


Figura 27 – Relação entre E_T calculado e E_T dos corantes **1b** e **2b**, utilizando a estratégia de Catalán e desconsiderando o parâmetro de acidez (SA).

5.7 CORANTES **1b** E **2b** EM MISTURAS BINÁRIAS DE SOLVENTES

Os corantes **1b** e **2b** foram utilizados como sondas solvatocrômicas para a investigação de algumas misturas binárias de solventes. Utilizaram-se as seguintes misturas de solventes: DMSO e metanol, metanol e água e propan-1-ol e água. Os solventes foram escolhidos porque apresentam diferenças marcantes de polaridade e para permitir avaliar o efeito das interações intermoleculares específicas por LH.

A **Tabela 7** mostra os valores da constante dielétrica (ϵ), da escala normalizada de polaridade E_T^N e os valores de acidez (α), basicidade (β) e de polarizabilidade/dipolaridade (π^*) de KAT para os solventes usados nas misturas. Esses parâmetros são usualmente utilizados para descrever a polaridade do solvente em termos de contribuições específicas e não específicas. Os dados mostram que o DMSO apresenta valor de $\alpha = 0,00$, sendo, portanto, incapaz de doar LH para as sondas ou para o segundo solvente presente no meio. Ao mesmo tempo, apresenta um alto valor de β , o que o credencia para atuar como um bom aceitador de LH e é ainda solvente que apresenta habilidade para interagir com o meio por interações não específicas, conforme pode-se verificar pelo alto valor de π^* . Quanto aos solventes hidroxilados, verifica-se dos dados apresentados que os valores de α decrescem de água para propan-1-ol, o que leva a uma diminuição na capacidade de doar LH com o aumento na cadeia hidrocarbônica. Simultaneamente, os valores de β mostram que ao passar de água para propan-1-ol a capacidade de aceitar LH é aumentada.

Tabela 7 – Parâmetros de 'polaridade' de solventes puros a 25 °C.

Solvente	ϵ ^a	π^*	α ^b	β ^b	E_T^N ^c
Água	78,36	1,09	1,17	0,47	1,00
Metanol	32,66	0,60	0,98	0,62	0,762
Propan-1-ol	20,45	0,52	0,84	0,90	0,617
DMSO	46,45	1,00	0,00	0,76	0,444

^a Dados obtidos de (MARYOTT; SMITH, 1951; PŁOWAŚ; ŚWIERGIEL; JADŻYN, 2013)

^b Dados obtidos de (KAMLET *et al.*, 1983; MARCUS, 1993)

^c:Dados obtidos de (REICHARDT, 1994; REICHARDT; WELTON, 2011)

Os valores de E_T (corante) para as sondas foram graficados em função da fração em quantidade de matéria do componente mais polar da mistura (X_2), metanol para as misturas

DMSO–metanol (**Figura 28**) e água para as misturas com metanol e propan–1–ol (**Figuras 29 e 30**). Os dados experimentais para cada mistura de solventes foram ajustados através de regressão não linear, aplicando a **Equação (11)**. Os parâmetros de SP obtidos para as misturas são apresentados na **Tabela 8**. Pode–se verificar que para todos os ajustes os coeficientes de determinação (r^2) foram maiores que 0,97.

Algumas considerações gerais podem ser feitas com relação aos solventes empregados nas misturas. O solvente com capacidade de doar LH e o solvente com capacidade de receber LH podem formar um complexo 1:1 do tipo S_{12} e a parte menos polar desse complexo solvata o corante de forma efetiva. Além disso, o grupo fenolato no corante pode interagir com a água por LH e a cadeia alquílica do solvente pode interagir com o restante do corante e assim este complexo o solvata. O DMSO, solvente não doador de LH, interage fortemente com a água por LH. Isso leva à diminuição da capacidade do DMSO para interagir com a sonda solvatocrômica (SILVA, 2011).

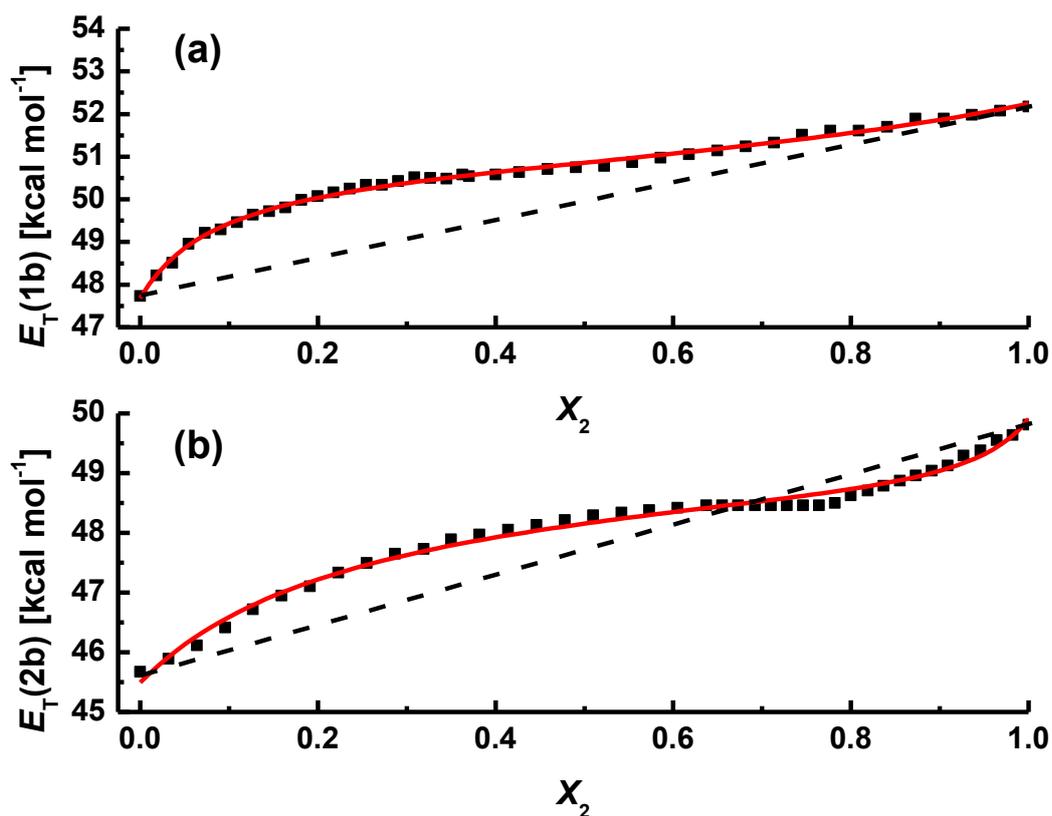


Figura 28 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T dos corantes **1b** (a) e **2b** (b) nas misturas binárias com DMSO/metanol, sendo X_2 a fração em mol do metanol. (—) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada.

Tabela 8 – Parâmetros calculados para os corantes **1b** e **2b** em algumas misturas binárias à temperatura de 25,0 °C.

Corante	Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	r^2	$S.D.$
1b	DMSO/methanol	45,5	49,9	48,6	0,35	4,95	0,99	$1,0 \times 10^{-2}$
	Metanol/água	49,8	56,6	52,2	0,74	12,5	0,99	$2,4 \times 10^{-2}$
	Propan-1-ol/água	47,0	57,0	50,2	0,10	34,5	0,97	$1,7 \times 10^{-1}$
2b	DMSO/methanol	47,7	52,2	50,3	4,81	12,5	0,99	$8,0 \times 10^{-2}$
	Metanol/água	52,0	57,5	55,0	0,36	2,91	0,99	$1,0 \times 10^{-2}$
	Propan-1-ol/água	50,7	57,7	53,5	0,17	15,4	0,99	$8,0 \times 10^{-1}$

Para as misturas DMSO–metanol verifica-se que o corante **1b** sofre SP pelo álcool em todas as composições (**Figura 28a**). Já o corante **2b** apresenta comportamento sigmoidal para as mesmas misturas (**Figura 28b**), indicando que o metanol solvata preferencialmente o corante até $X_2 = 0,6$ e depois, na região rica em álcool, a SP se dá pelo solvente menos polar.

A sonda **1b** foi estudada em misturas de água com álcoois (metanol e propan–1–ol) (**Figura 29**).

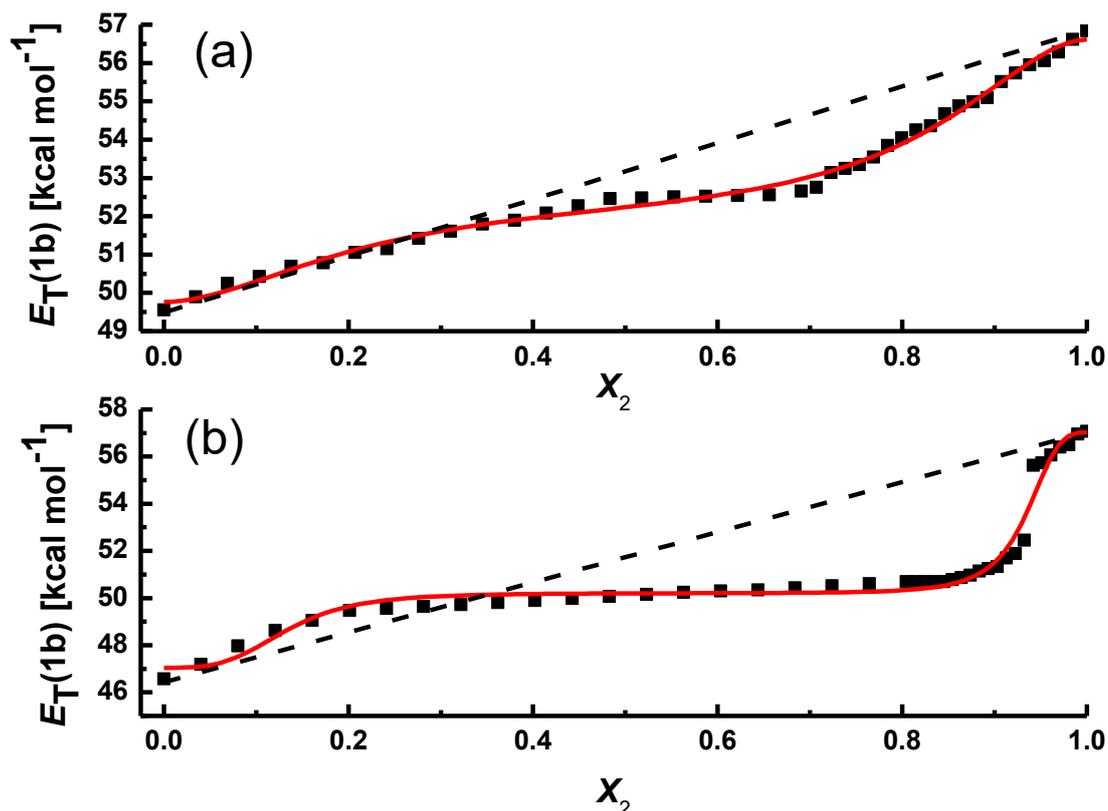


Figura 29 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T do corante **1b** nas misturas binárias de água com metanol (**a**) e com propan–1–ol (**b**), sendo X_2 a fração em mol de água (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada.

Para a sonda **1b** nas misturas com metanol (**Figura 29a**) ocorre um desvio negativo da idealidade: em X_2 entre 0,3 e 1,0 a esfera de solvatação do corante conforme **Figura 7b** é composta principalmente pelo solvente menos polar. Para valores entre $X_2 = 0,0$ até 0,3 um comportamento ideal é verificado. A explicação que pode ser dada é que partindo-se de água pura as moléculas do solvente encontram-se interagindo fortemente em uma rede formada por LHs. As moléculas do álcool adicionado podem então interagir com o corante solvatando-o preferencialmente. Já na região rica em metanol a rede formada por LHs não é tão forte como

a que se estabelece em água, o que faz com que as moléculas de água e metanol possam interagir entre si e possam ser responsáveis por solvatarem igualmente a sonda. Um comportamento similar foi verificado para o corante **2b** (**Figura 30a**).

Para as misturas água–propan–1–ol (**Figuras 29b** e **30b**), foi verificado um comportamento sigmoidal com os dois corantes: observa-se para a região rica no cossolvente menos polar a SP por parte da água e na região rica em água uma forte SP por parte do componente alcoólico. Uma explicação para o comportamento diferente nas misturas quando o metanol é substituído por propan–1–ol pode ser dada pelos diferentes valores de α (0,98 e 0,84 para metanol e propan–1–ol, respectivamente) e β (0,62 para o metanol e 0,90 para o propan–ol). Ao se trocar o metanol por propan–1–ol, nas misturas ricas em álcool passa-se a ter um solvente com uma maior capacidade para formar LHs com água, com o propan–1–ol atuando como solvente aceitador de LHs por apresentar um alto valor de β . Assim, em misturas ricas no álcool ele pode estabelecer fortes LHs com a água e a parte mais polar desses complexos associados parece ser responsável pela interação com a sonda. Já nas regiões ricas em água as moléculas do álcool (ou a parte menos polar dos complexos associados por LHs entre água e o álcool) parecem ser as responsáveis por solvatar preferencialmente a sonda.

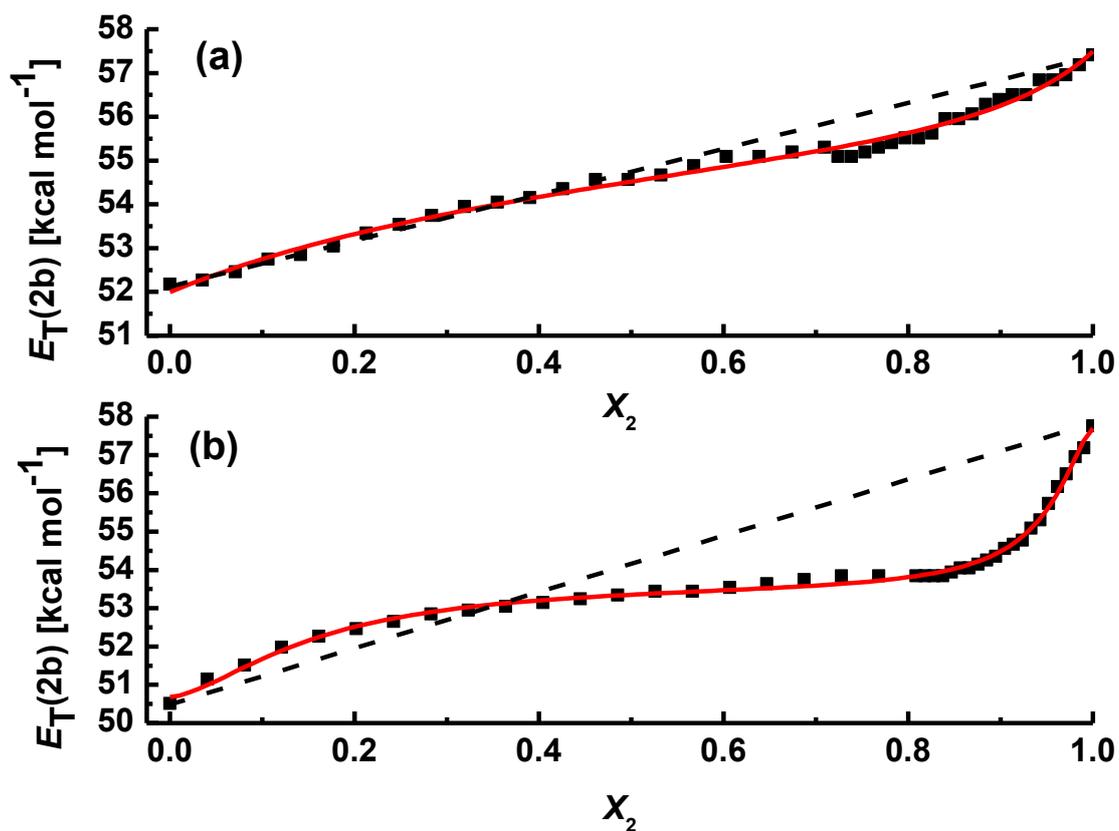


Figura 30 – Influência da composição do solvente sobre os valores de E_T do corante **2b** nas misturas binárias de água com metanol **(a)** e com propan-1-ol **(b)**, sendo X_2 a fração em mol de água. (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada.

6 CONCLUSÕES

Dois novos compostos solvatocrômicos foram sintetizados, inspirados na estrutura molecular da **MB**, ou seja, apresentam um grupo elétron-doador (fenolato) e um grupo elétron aceitador (centro *N*-metilpiridínico) conectados por uma ponte conjugada do tipo CH=CH (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014).

Os corantes foram estudados em 28 solventes puros, com diferentes polaridades, para verificar a solubilidade de cada composto e estudar seu espectro de absorção em cada solvente.

O composto **1b** apresentou solvatocromismo negativo de fronteira, e, devido à insolubilidade do corante frente a solventes de baixa polaridade tais como: tolueno, ciclohexano, éter dietílico e *n*-hexano, não foi verificada experimentalmente a reversão em seu solvatocromismo (REZENDE, 2016). O composto **2b** apresentou solvatocromismo reverso, que é explicado pelas diferenças na capacidade do meio para estabilizar diferencialmente as formas de ressonância contribuintes para os estados fundamental e excitado.

A explicação fornecida para o comportamento de reversão solvatocrômica foi reforçada pela realização de ensaios que indicaram a inexistência de autoagregação e de fotoisomerização dos corantes nas condições experimentais dos ensaios realizados.

A aplicação das equações multiparamétricas mostraram que os parâmetros de Catalán se adequaram melhor aos sistemas estudados, com valores de coeficientes de correlação superiores e valores menores de desvio padrão. Ambos os corantes são sensíveis principalmente ao parâmetro de acidez de Catalán, resultado que corrobora com os encontrados na literatura (DE MELO *et al.*, 2020, 2020; STOCK *et al.*, 2016).

Ambos os corantes foram estudados em misturas binárias de solventes e obtiveram-se dados sobre como se dá a SP de cada corante. Os resultados mostraram que as sondas apresentam potencial para serem aplicadas em investigações envolvendo misturas binárias de solventes.

Como perspectiva para as novas aplicações pericrômicas para as duas sondas, considerando-se que elas apresentam grupos naftolatos elétron-doadores, que são mais lipofílicos que o grupo fenolato da **MB**, pretende-se explorá-las na investigação da micropolaridade de ciclodextrinas, assim como em estudos envolvendo surfactantes em meio aquoso. Além disso, pretende-se estudar o seu potencial de aplicação como sondas fluorescentes a fim de fazer uma comparação com o solvatofluorocromismo exibido pela **MB** (CAVALLI *et al.*, 2006).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADJAYE–MENSAH, E.; GONZALEZ, W. G.; MIKSOVSKA, J.; WILSON, J. N. Photophysical Characterization of a Benzo–Fused Analogue of Brooker’s Merocyanine: solvent polarity and pH effects. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 116, n. 51, p. 12470–12475, 14 dez. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp3106869>.

AGMON, N. The Dynamics of Preferential Solvation. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 106, n. 32, p. 7256–7260, 17 jul. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0207026>.

BOSCH, E.; ROSÉS, M. Relationship between E_T polarity and composition in binary solvent mixtures. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, [S.L.], v. 88, n. 24, p. 3541–3546, 1992. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/ft9928803541>.

BROOKER, L. G. S.; KEYES, G. H.; SPRAGUE, R. H.; VANDYKE, R. H.; VANLARE, E.; VANZANDT, G.; WHITE, F. L. Studies in the Cyanine Dye Series. XI. 1 The Merocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 73, n. 11, p. 5326–5332, nov. 1951. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01155a095>.

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**, [S.L.], v. 113, n. 17, p. 5951–5960, 3 abr. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp8095727>.

CAVALLI, V.; SILVA, D. C. da; MACHADO, C.; MACHADO, V. G.; SOLDI, V. The Fluorosolvatochromism of Brooker’s Merocyanine in Pure and in Mixed Solvents. **Journal of Fluorescence**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 77–86, jan. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-005-0053-9>.

CERÓN–CARRASCO, J. P.; JACQUEMIN, D.; LAURENCE, C.; PLANCHAT, A.; REICHARDT, C.; SRAÏDI, K. Solvent polarity scales: determination of newer (30) values for 84 organic solvents. **Journal of Physical Organic Chemistry**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 512–518, 19 fev. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.3293>.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry**. 2. ed. New York: Oxford, 2000. 1264 p. ISBN: 9780199270293.

DESCHNER, J.; CHOCZYNSKI, J. M.; WONG, C. Y.; HAYES, K. L.; CRISCI, R. R.; LASHER, E. M.; DRAGONETTE, J.; CARDENAS, Allan Jay P. 1,4-Dimethylpyridinium iodide. **Iucrdata**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 1–2, 21 fev. 2017. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s2414314617002693>. Disponível em: <https://iucrdata.iucr.org/x/issues/2017/02/00/su4130/index.html>. Acesso em: 25 abr. 2019.

DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T.; BOHLMANN, F. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, [S.L.], v. 661, n. 1, p. 1–37, 18 fev. 1963. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.19636610102>.

DOMÍNGUEZ, M.; REZENDE, M. C. Towards a unified view of the solvatochromism of phenolate betaine dyes. **Journal of Physical Organic Chemistry**, [S.L.], p. 156–170, 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.1599>.

EFFENBERGER, F.; WUERTHNER, F.; STEYBE, F. Synthesis and Solvatochromic Properties of Donor–Acceptor–Substituted Oligothiophenes. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 60, n. 7, p. 2082–2091, abr. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo00112a032>.

EL SEOUD, O. A. Solvation simplified. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 10, p. 2187–2192, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010001000031>.

GRUNWALD, E.; WINSTEIN, S. The Role of Neighboring Groups in Replacement Reactions. XV. Rates and Medium Effects in the Alcoholysis and Hydrolysis of α -Bromopropionate Ion. The Carboxylate Ion Group. **Journal of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 70, n. 2, p. 841–846, fev. 1948. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01182a116>.

HISAMOTO, H.; TOHMA, H.; YAMADA, T.; YAMAUCHI, K.; SISWANTA, D.; YOSHIOKA, N.; SUZUKI, K. Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 373, n. 2–3, p. 271–289, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670\(98\)00421-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(98)00421-8).

IUPAC (Oxford). **Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")**: Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications. 2019. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04362>>. Acesso em: 17 jul. 2019.

JACQUES, P. On the relative contributions of nonspecific and specific interactions to the unusual solvatochromism of a typical merocyanine dye. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 90, n. 22, p. 5535–5539, out. 1986. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j100280a012>.

KAMLET, M. J.; ABOUD, J. L. M.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 48, n. 17, p. 2877–2887, ago. 1983. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo00165a018>.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. III. The Use of Z-Values in Connection with Kinetic Data. **Journal of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 80, n. 13, p. 3267–3270, jul. 1958. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja01546a022>.

KURAMOTO, N.; NATSUKAWA, K.; ASAO, K. Synthesis and characterization of deep-coloured squarylium dyes for laser optical recording media. **Dyes and Pigments**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 21–35, jan. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0143-7208\(89\)85023-5](http://dx.doi.org/10.1016/0143-7208(89)85023-5).

LOEHR, H. G.; VOEGTLE, F. Chromo- and fluoroionophores. A new class of dye reagents. **Accounts of Chemical Research**, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 65–72, 1 mar. 1985. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar00111a001>.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium *N*-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 20, p. 10429–10475, 12 set. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr5001157>.

MAKSIMOVIĆ, Z. B.; REICHARDT, C.; SPIRIĆ, A. Determination of empirical parameters of solvent polarity E_T in binary mixtures by solvatochromic pyridinium-*N*-phenol betaine dyes. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, [S.L.], v. 270, n. 2, p. 100–104, jan. 1974. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00434059>.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 22, n. 6, p. 409, 1993. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/cs9932200409>.

MARCUS, Y. **The Properties of Solvents**. 4. ed. The Hebrew University of Jerusalem, Israel: John Wiley & Sons, 1998. 239 p.

MARTINS, C. T.; LIMA, M. S.; BASTOS, E. L.; SEOUD, O. A. El. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annelation? **European Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 2008, n. 7, p. 1165–1180, mar. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200700805>.

MARYOTT, A. A.; SMITH, E. R. **Table of Dielectric Constants of Pure Liquids – NBS Circular 514**. Washington: National Bureau of Standards Circular 514, 1951. 40 p.

MELO, Carlos E.A. de; NICOLETI, Celso R.; NANDI, Leandro G.; SCHNEIDER, Felipe S.s.; OLIBONI, Robson da S.; CARAMORI, Giovanni F.; MACHADO, Vanderlei G. Solvatochromism of new substituted 4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenolate dyes. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 301, p. 112330, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112330>.

MELO, C. E.A de. **Síntese e avaliação do solvatocromismo de iminas contendo um grupo fenolato elétron–doador e grupos 4–nitrofenil ou 2,4–dinitrofenil elétron–aceitador.** 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MORLEY, J. O.; PADFIELD, J. Experimental and computational studies on the solvatochromism and thermochromism of 4–pyridiniophenolates. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, [S.L.], n. 10, p. 1698–1707, 13 set. 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b204654g>.

NANDI, L. G.; FACIN, F.; MARINI, V. G.; ZIMMERMANN, L. M.; GIUSTI, L. A.; SILVA, R. da; CARAMORI, G. F.; MACHADO, V. G. 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**, [S.L.], v. 77, n. 23, p. 10668–10679, 19 nov. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo301890r>.

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. 183 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

NAVARRO, A. M.; GARCÍA, B.; HOYUELOS, F. J.; PEÑACOBÁ, I. A.; LEAL, J. M. Preferential Solvation in Alkan–1–ol/Alkylbenzoate Binary Mixtures by Solvatochromic Probes. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 115, n. 34, p. 10259–10269, 8 ago. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp202019x>.

NICOLETI, C. R. **Planejamento de dispositivos moleculares e supramoleculares para a detecção de espécies aniônicas em meio orgânico, orgânico– aquoso e micelar.** 2015. 207 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/159634>. Acesso em: 15 maio 2016.

NIEDBALSKA, M.; GRUDA, I. Effect of substituents on the solvatochromism of stilbazolium merocyanines. **Canadian Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 68, n. 5, p. 691–695, 1 maio 1990. Canadian Science Publishing. <http://dx.doi.org/10.1139/v90-106>.

NIGAM, S.; RUTAN, S. Principles and Applications of Solvatochromism. **Applied Spectroscopy**, [S.L.], v. 55, n. 11, p. 362–370, nov. 2001. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1366/0003702011953702>.

NOLTE, K.D.; DÄHNE, S. A microstructural model of solvatochromism. **Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 299–329, set. 1977. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4487\(77\)80006-x](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4487(77)80006-x).

PANIGRAHI, M.; DASH, S.; PATEL, S.; BEHERA, P.K.; MISHRA, B.K. Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic

cleft. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 68, n. 3, p. 757–762, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.12.057>.

PERKIN, W. H. **Producing a New Coloring Matter for Dyeing with a Lilac or Purple Color Stuffs of Silk, Cotton, Wool, or other Materials**. UK n. 1984. Depósito: 26 ago. 1856. Concessão: 20 fev. 1857. p. 1–5, 1856.

PIOWAŚ, I.; ŚWIERGIEL, J.; JADŹYŃ, J. Relative Static Permittivity of Dimethyl Sulfoxide + Water Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 58, n. 6, p. 1741–1746, 21 maio 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je400149j>.

REICHARDT, C. Empirical Parameters of the Polarity of Solvents. **Angewandte Chemie International Edition in English**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 29–40, jan. 1965. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.196500291>.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 94, n. 8, p. 2319–2358, dez. 1994. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00032a005>.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 3. ed. Weinheim: Wiley–vch, 2003. 653 p.

REICHARDT, C.; WELTON, Thomas. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4. ed. [S.L.]: Wiley–Vch, 2011. 718 p.

REZENDE, M. C. The effect of annulation upon the solvatochromic behaviour of related merocyanines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 631–635, 1997. <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50531997000600011>.

REZENDE, M. C. A generalized reversal model for the solvatochromism of merocyanines. **Journal of Physical Organic Chemistry**, [S.L.], v. 29, n. 9, p. 460–467, 8 abr. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.3565>.

RIBEIRO, E. A.; SIDOOSKI, T.; NANDI, L. G.; MACHADO, V. G. Interaction of protonated merocyanine dyes with amines in organic solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 745–753, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.020>.

ROSÉS, M.; RÀFOLS, C.; ORTEGA, J.; BOSCH, E. 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. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, [S.L.], n. 8, p. 1607–1615, 1995. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/p29950001607>.

SANTOS, M.C dos. **Síntese e solvatocromismo de novos corantes derivados da merocianina de Brooker**. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/198932>. Acesso em: 8 ago. 2019.

SILVA, D. C. da; RICKEN, I.; SILVA, M. A. do R.; MACHADO, V. G. Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures. **Journal Of Physical Organic Chemistry**, [S.L.], v. 15, n. 7, p. 420–427, 2002. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/poc.519>.

SILVA, P. L. **Solvatação em solventes puros e misturas binárias: fundamentos e aplicações**. 2011. 199 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46135/tde-02112011-122800/>. Acesso em: 7 dez. 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K. A. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure $E_T(30)$ in binary aqueous–organic solvent mixtures. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, [S.L.], n. 3, p. 467–472, 1994. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/p29940000467>.

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. 100 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Ufsc, Florianópolis, 2014.

STOCK, R. I.; SCHRAMM, A. D. S.; REZENDE, M. C.; MACHADO, V. G. Reverse solvatochromism in solvent binary mixtures: a case study using a 4–(nitrostyryl)phenolate as a probe. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 18, n. 30, p. 20266–20269, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6cp03875a>.

VALEUR, B.; POUGET, J.; BOURSON, J.; KASCHKE, M.; ERNSTING, N. P. Tuning of photoinduced energy transfer in a bichromophoric coumarin supermolecule by cation binding. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 96, n. 16, p. 6545–6549, ago. 1992. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j100195a008>.

VALLE, J. C. del; CATALÁN, J. Understanding the solvatochromism of 10–hydroxybenzo[h]quinoline. An appraisal of a polarity calibrator. **Chemical Physics**, [S.L.], v. 270, n. 1, p. 1–12, jul. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-0104\(01\)00356-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-0104(01)00356-1).

VOGEL, A. **Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5. ed. Essex, Inglaterra: Longman Scientific & Technical, 1989.

WILLIAMS, D. B. G.; LAWTON, M.. Drying of Organic Solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 75, n. 24, p. 8351–8354, 14 out. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jo101589h>.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (org.). **Corantes**: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 2016. Disponível em: <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>. Acesso em: 23 maio 2021.

ANEXOS

Figura S1 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}-d_6$) do precursor **5**.

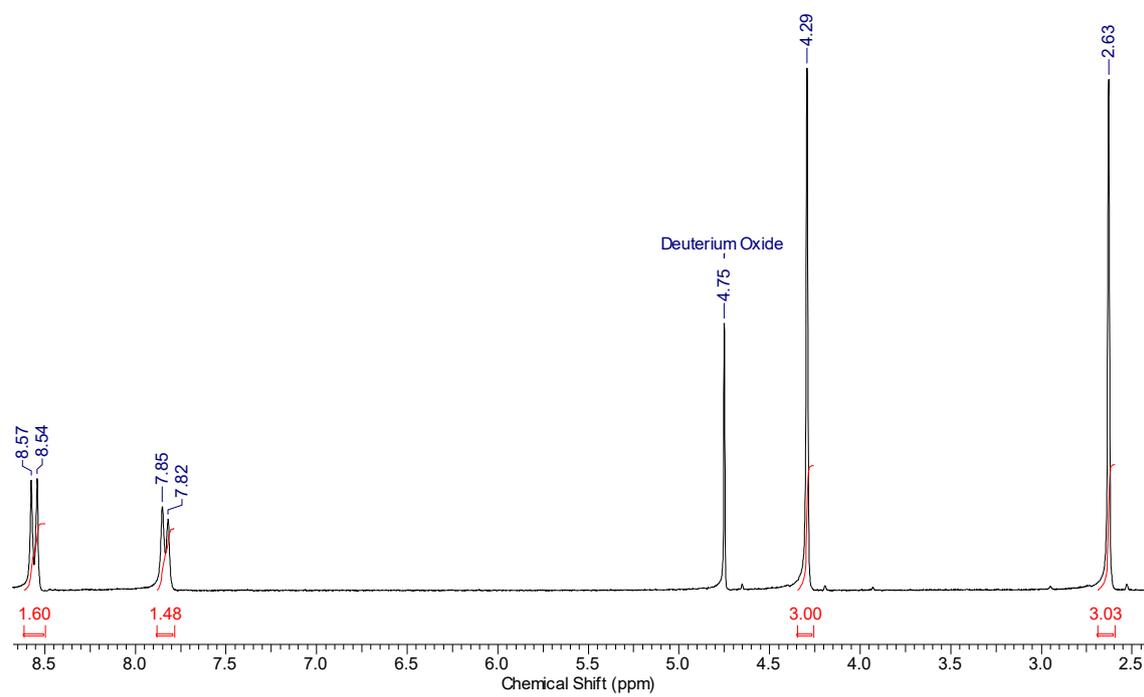


Tabela S1 – Parâmetros dos solventes utilizados nas estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán.

Solvente	α^a	β^a	π^{*a}	SA^b	SB^b	SdP^b	SP^b
água	1,170	0,470	1,090	1,062	0,025	0,997	0,681
etano-1,2-diol	0,900	0,520	0,920	0,717	0,534	0,910	0,777
metanol	0,980	0,660	0,600	0,605	0,545	0,904	0,608
etanol	0,860	0,750	0,540	0,400	0,658	0,783	0,633
éter etílico	0,000	0,470	0,270	0,000	0,562	0,385	0,617
álcool benzílico	0,600	0,520	0,980	0,409	0,461	0,788	0,861
butan-1-ol	0,790	0,880	0,470	0,341	0,809	0,655	0,674
propan-2-ol	0,760	0,840	0,480	0,283	0,830	0,808	0,633
octan-1-ol	0,770	0,810	0,400	0,299	0,923	0,454	0,713
decan-1-ol	0,700	0,820	0,450	0,259	0,912	0,383	0,722
dimetoxietano	0,000	0,410	0,530	0,000	0,636	0,625	0,680
acetonitrila	0,190	0,400	0,750	0,044	0,286	0,974	0,645
DMSO	0,000	0,760	1,000	0,072	0,647	1,000	0,830
DMF	0,000	0,690	0,880	0,549	0,414	1,006	0,814
DMA	0,000	0,760	0,880	0,031	0,613	0,977	0,759
acetona	0,080	0,430	0,710	0,028	0,650	0,987	0,763
1,2-dicloroetanol	0,000	0,000	0,810	0,000	0,475	0,907	0,651
diclorometano	0,130	0,100	0,820	0,030	0,126	0,742	0,771
acetofenona	0,040	0,490	0,900	0,040	0,178	0,769	0,761
triclorometano	0,200	0,100	0,580	0,044	0,365	0,808	0,848
acetato de etila	0,000	0,450	0,550	0,047	0,071	0,614	0,783
<i>n</i> -hexano	0,000	0,000	-0,040	0,000	0,542	0,603	0,656
pentan-1-ol	0,840	0,860	0,840	0,000	0,056	0,000	0,616
propan-1-ol	0,760	0,840	0,480	0,319	0,860	0,587	0,687
THF	0,000	0,550	0,580	0,367	0,782	0,748	0,658
ciclohexano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,591	0,634	0,714
tolueno	0,000	0,110	0,540	0,000	0,073	0,000	0,683
2-metilpropan-2-ol	0,420	0,930	0,410	0,000	0,128	0,284	0,782

^a Valores obtidos de (KAMLET *et al.*, 1983). ^b Valores obtidos de (CATALÁN, 2009)