



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

**SÍNTESE E SOLVATOCROMISMO DE SONDAS
APRESENTANDO O GRUPO ELÉTRON-ACEITADOR 2,2-
DICIANOVINIL**

LUCAS MENDES DE SOUZA

Florianópolis
Agosto/2022

Lucas Mendes de Souza

**SÍNTESE E SOLVATOCROMISMO DE SONDAS
APRESENTANDO O GRUPO ELÉTRON-ACEITADOR 2,2-
DICIANOVINIL**

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



Documento assinado digitalmente

Vanderlei Gageiro Machado

Data: 03/08/2022 13:13:38-0300

CPF: 777.346.539-87

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Orientador

Dr. Gleiston Gonçalves Dias
Coorientador

Florianópolis

Agosto/2022

Agradecimentos

A todos que estiveram comigo durante toda a jornada complexa da graduação, em especial Damasceno, Gabriel, Luan, Marie, Indianara, José e Murilo.

À minha mãe Nilva, meu pai Davi, meu irmão Vinícius e toda a minha família, pelo apoio, amor e carinho.

Aos membros do grupo Solvuntur, em especial ao Prof. Vanderlei, Francielly, Gleiston e Miriã, que trabalharam diretamente comigo nesses anos de pesquisa e aprendizado.

À Universidade Federal de Santa Catarina, CAPES e CNPq pelo fomento.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 Solvatocromismo.....	11
2.2 Escalas de Kamlet-Abboud-Taft e Catalán.....	15
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Objetivos gerais.....	17
3.2 Objetivos específicos.....	17
4. METODOLOGIA.....	18
4.1 Materiais e métodos.....	18
4.2 Síntese dos compostos.....	18
4.2.1 Síntese da 2-(4-nitrobenzilideno)malononitrila.....	18
4.2.2 Síntese da 2-(4-aminobenzilideno)malononitrila.....	19
4.2.3 Síntese da 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila.....	19
4.3 Estudos do solvatocromismo.....	20
4.4 Tratamento dos dados.....	20
4.5 Segurança no laboratório e destino dos resíduos gerados.....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1 Obtenção dos compostos.....	22
5.1.1 Síntese da sonda 1.....	22
5.1.2 Síntese da sonda 2.....	26
5.2 Estudos do solvatocromismo.....	28
5.2.1 Análise no UV-vis.....	28
5.2.2 Escala de Reichardt.....	31
5.2.2 Escalas multiparamétricas.....	33
6. CONCLUSÃO.....	38
7. REFERÊNCIAS.....	39

ANEXO A – Energia de transição molar do corante de Effenberger.....41

ANEXO B – Parâmetros dos solventes das Escalas de KAT e Catalán.....42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferença energética entre estado fundamental e estado excitado no solvatocromismo positivo (a), negativo (b) e reverso (c).....	13
Figura 2: Estrutura molecular e comportamento solvatocrômico dos corantes de Reichardt (CR), de Effenberger (CE) e da Merocianina de Brooker (MB).....	14
Figura 3: Representação das estruturas moleculares dos compostos 1 e 2	17
Figura 4: Rota sintética para a obtenção dos compostos 1 e 2 . Condições experimentais: (a) H ₂ O/EtOH, NaOH, 50 °C, 30 min; (b) SnCl ₂ , EtOH, refluxo, 2h.....	22
Figura 5: Espectro de RMN de ¹ H do composto 3 (200 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	23
Figura 6: Espectro de RMN de ¹³ C do composto 3 (100 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	24
Figura 7: Espectro de RMN de ¹ H do composto 1 (200 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	25
Figura 8: Espectro de RMN de ¹³ C do composto 1 (100 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆).....	25
Figura 9: Reação de formação do composto 2	26
Figura 10: Espectro de RMN de ¹ H do composto 2 (200 MHz, CDCl ₃).....	27
Figura 11: Espectro de RMN de ¹³ C do composto 2 (100 MHz, CDCl ₃).....	27
Figura 12: Espectro de absorção UV-vis evidenciando o solvatocromismo das sondas 1 (A) e 2 (B)	29
Figura 13: Valores de <i>E</i> _T (sonda) em função de <i>E</i> _T (30) para os compostos 1 (A) e 2 (B)	31
Figura 14: Valores de <i>E</i> _T (sonda) em função de <i>E</i> _T (CE) para os compostos 1 (A) e 2 (B)	32
Figura 15. Estrutura molecular do composto 4	33
Figura 16: Valores de <i>E</i> _T (2) em função de <i>E</i> _T (4).....	33
Figura 17: Estrutura molecular do composto 5	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	absorbância
<i>b</i>	caminho óptico (cm)
<i>c</i>	concentração (mol L ⁻¹)
CE	Corante de Effenberger
CR	Corante de Reichardt
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> - dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> 6	Dimetilsulfóxido deuterado
<i>E</i> _T	energia de transição molar
<i>E</i> _T (30)	energia de transição molar do corante de Reichardt
<i>h</i>	constante de Planck
<i>J</i>	constante de acoplamento
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
<i>N</i> _A	constante de Avogadro
nm	nanômetro
ppm	parte por milhão
<i>R</i> ²	coeficiente de determinação
RMN de ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ¹³ C	ressonância magnética nuclear de carbono (¹³ C)
SA	parâmetro de acidez do solvente segundo a escala de Catalán

<i>SB</i>	parâmetro de basicidade do solvente segundo a escala de Catalán
<i>SD</i>	desvio padrão
<i>SdP</i>	parâmetro de dipolaridade do solvente segundo a escala de Catalán
<i>SP</i>	parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a escala de Catalán
TLC	cromatografia em camada delgada
UV-vis	região do espectro ultravioleta/visível (180 nm a 700nm)
α	parâmetro de acidez do solvente segundo a escala de KAT
β	parâmetro de basicidade do solvente segundo a escala de KAT
ε	coeficiente de absorção molar
δ	parâmetro de correção do solvente segundo a escala de KAT
δ	deslocamento químico
λ_{max}	comprimento de onda de absorção máxima
π^*	parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade segundo a escala de KAT

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a síntese e a análise do solvatocromismo de duas sondas contendo o grupo 2,2-dicianovinil. Inicialmente, 2-(4-aminobenzilideno)malononitrila (**1**) foi obtida em duas etapas, a primeira delas envolvendo uma condensação de Knoevenagel entre 4-nitrobenzaldeído e malononitrila, com rendimento de 92%. Já a segunda etapa envolveu a reação de redução do grupo nitro do composto previamente obtido, utilizando cloreto de estanho, com rendimento de 55%. A outra sonda estudada, 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (**2**), apresenta estrutura molecular similar, porém com duas metilas ligadas ao nitrogênio do grupo elétron-doador. O composto foi obtido por meio da reação de condensação do 4-(dimetilamino)benzaldeído com malononitrila, com rendimento de 86%. Os compostos foram caracterizados por espectrometria de RMN de ^1H e de ^{13}C , para atestar suas estruturas moleculares e sua pureza. A sonda **1** exibiu um solvatocromismo positivo de fronteira e a sonda **2** apresentou um solvatocromismo positivo. As escalas multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán foram aplicadas, sendo que a escala de Catalán ajustou melhor os valores experimentais. Também foi verificado que o parâmetro de maior influência no solvatocromismo do composto **1** foi a basicidade do solvente e para o composto **2** foram os parâmetros de dipolaridade e de polarizabilidade do solvente, com destaque para este último parâmetro. Os dados foram comparados com outros sistemas solvatocrômicos da literatura, porém apresentando em comum somente o grupo elétron-doador. Os resultados sugerem que, em sistemas do tipo *push-pull* solvatocrômicos, o grupo dimetilamino elétron-doador representa uma peça fundamental para que a sonda apresente solvatocromismo positivo. Assim, os resultados apresentados mostraram-se relevantes para que possam inspirar o planejamento de novas sondas solvatocrômicas que sejam capazes de medir exclusivamente dipolaridade e polarizabilidade do meio.

Palavras-chave: Solvatocromismo, escalas multiparamétricas de polaridade, sondas solvatocrômicas, polaridade.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, várias famílias de corantes solvatocrômicos foram sintetizadas, e as energias de transição molar desses compostos em solventes puros têm sido utilizadas como base para escalas de polaridade empíricas que servem para o maior entendimento de vários processos de solvatação. Esses novos corantes visam complementar o desempenho dos corantes de pesquisa clássicos, melhorar as escalas de polaridade de solventes existentes e encontrar novas aplicações. Além disso, existem compostos solvatocrômicos que têm sido usados para construir quimiossensores cromogênicos e fluorescentes, para a detecção de analitos aniônicos, catiônicos e neutros.

Em nosso laboratório de pesquisas, o grupo tem realizado esforços no sentido de se compreender o fenômeno do solvatocromismo por meio da investigação de corantes planejados para esta finalidade, que apresentem grupos aceitadores de elétrons conectados a grupos elétron-doadores por meio de pontes conjugadas. O solvatocromismo apresentado por estes sistemas pode ser em princípio modulado por meio de modificações sintéticas nas moléculas. Uma questão interessante nestes sistemas reside em buscar por novos grupos elétron-aceitadores, a fim de verificar a sua influência sobre o tipo de solvatocromismo apresentado pelos corantes.

Diante do exposto, este trabalho de conclusão de curso pretende sintetizar dois compostos, que serão utilizados como sondas solvatocrômicas, buscando comparar o seu solvatocromismo dos com os de outros compostos já descritos. A fim de se compreender melhor os diferentes aspectos que fazem parte do presente trabalho, apresenta-se a seguir uma revisão bibliográfica sobre o tema que será investigado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Solvatocromismo

Com o intuito de estudar a polaridade de solventes e as interações soluto-solvente, os pesquisadores vêm utilizando compostos que apresentam uma alteração acentuada na posição, forma e intensidade da banda de absorção na região do UV-vis acompanhada de uma mudança de polaridade do meio. Tais compostos são conhecidos como corantes solvatocrômicos e o fenômeno observado é conhecido como solvatocromismo.¹

Tal fenômeno é resultado da solvatação diferencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado de um composto (ou seu cromóforo), sendo que a magnitude dessa diferenciação depende das interações intermoleculares da molécula com o meio no qual ela está presente.² É comum encontrar em compostos solvatocrômicos a presença de um grupo doador de elétrons e um grupo aceitador de elétrons, unidos através de um sistema conjugado.³

O comportamento observado no espectro de absorção dos corantes solvatocrômicos pode ser classificado de várias formas, conforme ilustrado a **Figura 1**. Um deslocamento hipsocrômico (diminuição do comprimento de onda de absorção máxima) da banda na região visível com o aumento da polaridade (**P**) do meio é classificado como solvatocromismo negativo, que é observado quando o estado fundamental é muito mais estabilizado que o estado excitado devido à solvatação ocorrida com o aumento da polaridade do meio.⁴

Já a ocorrência de um deslocamento batocrômico (aumento no comprimento de onda de absorção máxima) com o aumento da polaridade do meio é classificado como solvatocromismo positivo, que é justificado pelo estado excitado ser muito mais estabilizado que o estado fundamental com o aumento da polaridade do meio.⁴

Também é observado o solvatocromismo reverso (**Figura 1c**), que se caracteriza inicialmente por um solvatocromismo positivo, verificado para solventes pouco polares. Com o aumento na polaridade do meio ocorre assim um deslocamento batocrômico e em seguida, a partir de determinados valores de polaridade do meio, ocorre uma reversão no solvatocromismo, com um deslocamento hipsocrômico sendo observado com o aumento na polaridade do meio.⁵

Além dos tipos de solvatocromismo apresentados na **Figura 1**, novas classificações para o fenômeno observado vêm sendo introduzidas. É o caso do solvatocromismo positivo de fronteira e negativo de fronteira, que ocorrem quando um tipo de solvatocromismo predominante é observado, porém uma reversão sutil ocorre no comportamento do sistema, não suficiente para ser classificado como solvatocromismo reverso e, portanto, recebendo o nome “de fronteira”.²

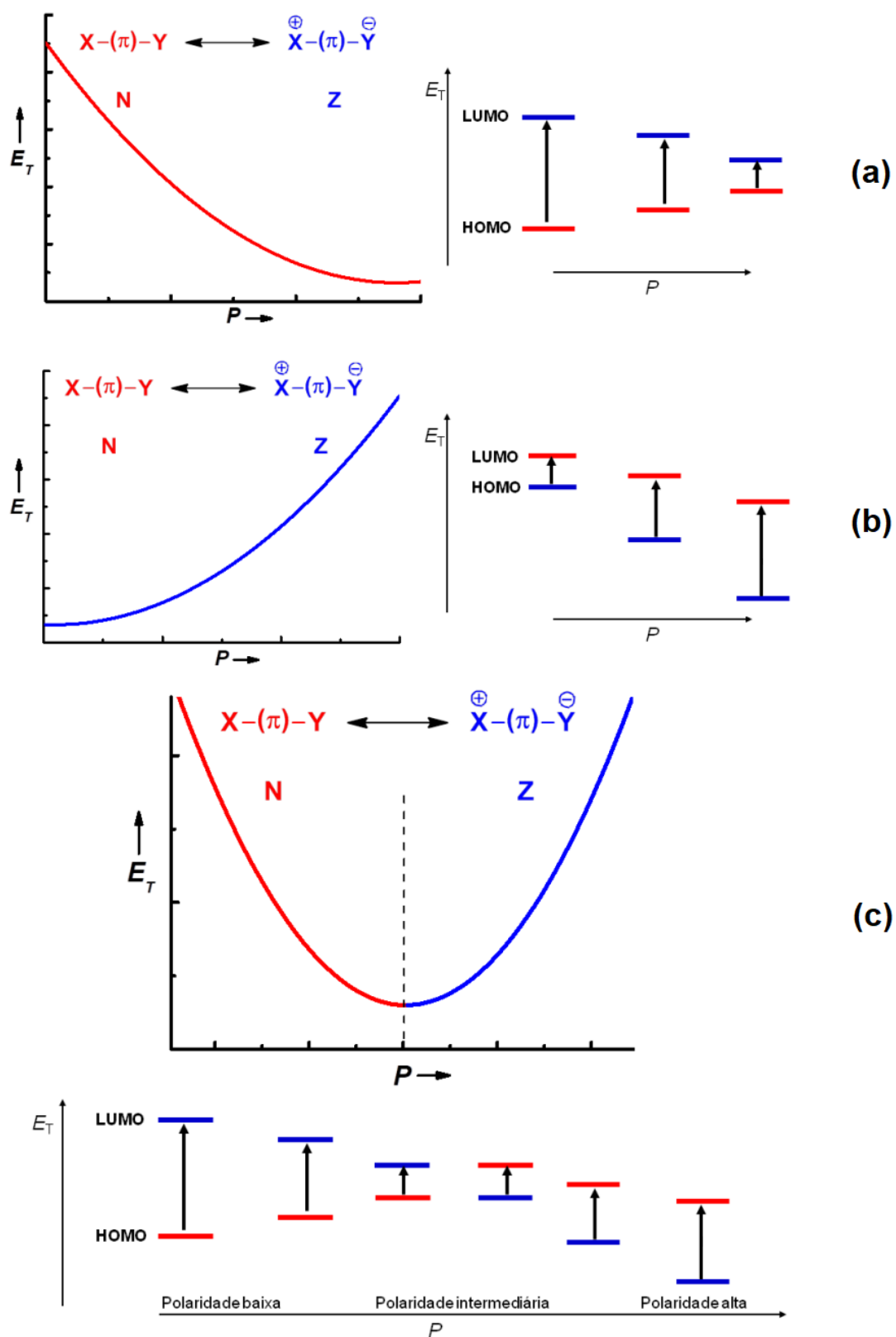


Figura 1: Diferença energética entre estado fundamental e estado excitado no solvatocromismo positivo (a), negativo (b) e reverso (c).²

Cada um dos três principais tipos de solvatocromismo observados pode ser representado por um corante solvatocrômico específico, que é tido como base de comparação para os novos corantes estudados. No caso do solvatocromismo negativo, o corante de Reichardt (**CR**)² é a grande referência enquanto um exemplo clássico de solvatocromismo positivo é observado para o corante de Effenberger (**CE**)² e no solvatocromismo reverso a merocianina de Brooker (**MB**).² A **Figura 2** apresenta a estrutura molecular dos corantes mencionados e os gráficos apresentando o comportamento solvatocrômico observado pelos mesmos sendo comparados com a escala de Reichardt normalizada (E_T^N), utilizada como padrão para análise do solvatocromismo de corantes independentemente das unidades aplicadas.²

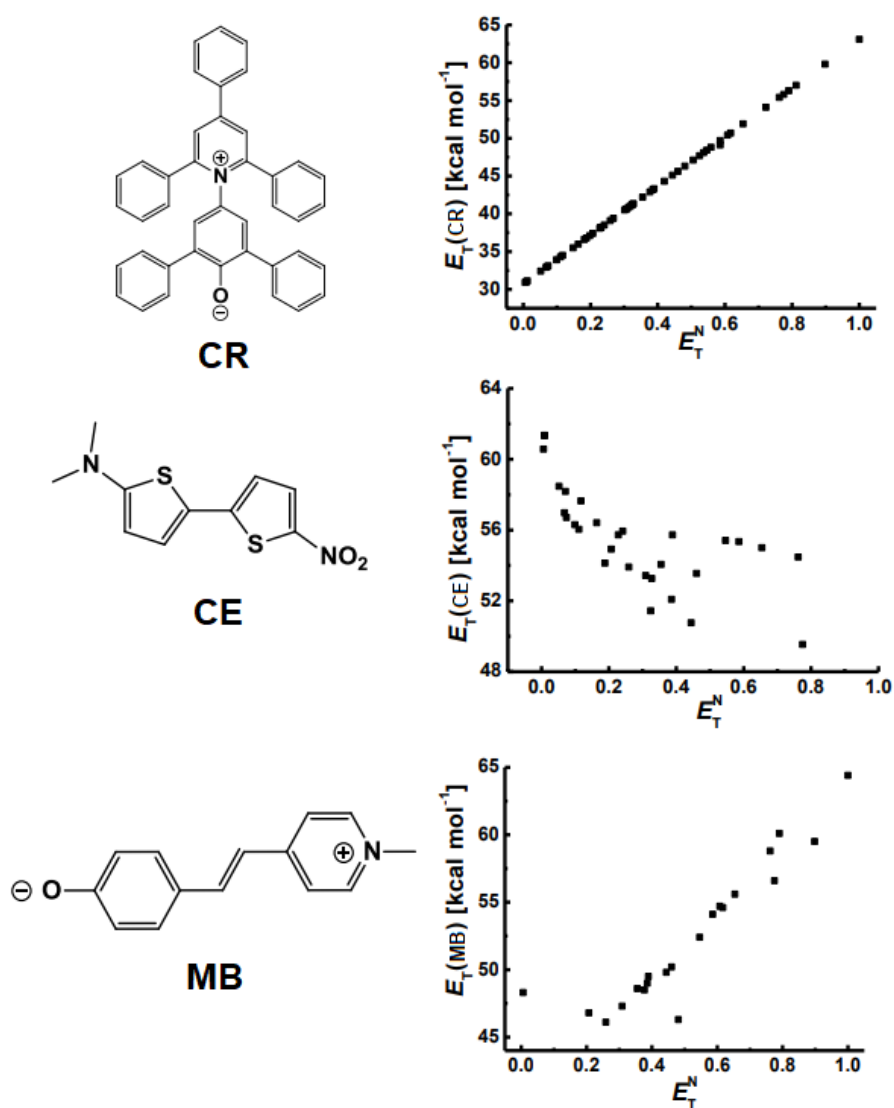


Figura 2: Estrutura molecular e comportamento solvatocrômico do corante de Reichardt (**CR**), do corante de Effenberger (**CE**) e da merocianina de Brooker (**MB**).²

O uso de sondas solvatocrômicas no estudo de polaridade iniciou-se na década de 1950 com Edward Kosower.⁷ Utilizando o iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio em mais de 60 solventes, Kosower desenvolveu a primeira escala de polaridade baseada no solvatocromismo de um composto, que ficou conhecida como escala de polaridade Z. Na década seguinte, Christian Reichardt desenvolveu a escala E_T (30) utilizando o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridino)fenolato (**CR**), que ficou conhecido como corante de Reichardt.⁷

A escala E_T (30) é baseada na **Equação 1**.

$$E_T(30) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\max}} = \frac{28590}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Na equação, E_T (30) representa o valor da energia de transição molar (em kcal mol⁻¹), h é a constante de Planck (6,63 x 10⁻³⁴ m² kg s⁻¹), c é a constante de velocidade da luz no vácuo (3,00 x 10⁸ m s⁻¹) e $\lambda_{\max}$ é o comprimento de onda de máxima absorção medido em nm para a banda solvatocrômica do corante.³

2.2 Escalas de Kamlet-Abboud-Taft e Catalán

Tendo em vista que as escalas de polaridade de Kosower e de Reichardt possuem apenas um parâmetro analisado, novas escalas foram desenvolvidas com o intuito de analisar diversos parâmetros que influenciam nos diferentes tipos de solvatocromismo observados por corantes nos mais diversos solventes estudados. As escalas de Kamlet-Abboud-Taft (**KAT**) e de Catalán possuem a **Equação 2** como base,⁷

$$XYZ = XYZ^0 + a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C + \dots \quad (2)$$

na qual XYZ representa a propriedade espectrométrica do soluto no solvente, XYZ_0 representa a propriedade espectrométrica do soluto em um solvente inerte, A , B e C são os parâmetros avaliados e a , b e c são os coeficientes de regressão característicos do processo, atuando como indicativos da sensibilidade do sistema de acordo com as propriedades do solvente.

Durante as décadas de 1970 e 1980, Kamlet, Abboud e Taft desenvolveram uma escala multiparamétrica a partir de parâmetros solvatocrômicos observados em estudos espectrométricos utilizando sondas especialmente selecionadas para a avaliação de interações intermoleculares com diversos solventes. Os parâmetros escolhidos foram acidez (α), basicidade (β) e dipolaridade/polarizabilidade (π^*). Utilizando a **Equação 2** como base, os pesquisadores obtiveram a **Equação 3**, em que E_T (corante) representa o valor de energia de transição, $E_T(\text{corante})_0$ representa o valor de energia de transição molar em um solvente inerte, a , b e s são coeficientes indicativos da sensibilidade do sistema e δ é um fator de correção do solvente.^{8,9}

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a \cdot \alpha + b \cdot \beta + s \cdot (\pi^* + d\delta) \quad (3)$$

Já na década de 1990, Catalán utilizou os parâmetros de acidez (SA), basicidade (SB), dipolaridade (SdP) e polarizabilidade (SP) para desenvolver sua escala, como expresso na **Equação 4**.⁸

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a \cdot SA + b \cdot SB + c \cdot SP + d \cdot SdP \quad (4)$$

Ambas as escalas foram construídas de forma semelhante, utilizando corantes escolhidos para analisar interações específicas com os solventes estudados.¹⁰

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

O projeto teve como objetivo geral a síntese de duas sondas (compostos **1** e **2**; **Figura 3**) e o estudo de seu comportamento solvatocrômico em solventes puros. Para a obtenção do composto **1** foi proposta uma rota sintética em duas etapas. Já a obtenção do composto **2** foi realizada em uma única etapa.

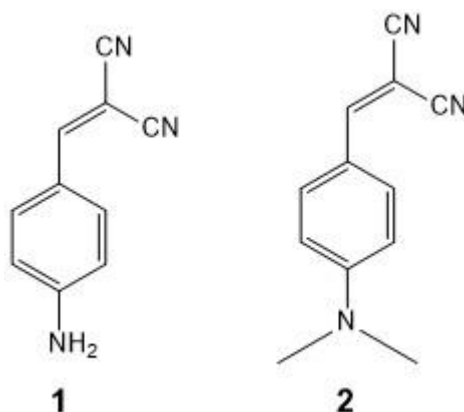


Figura 3: Representação das estruturas moleculares dos compostos **1** e **2**.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos **1** e **2**;
- caracterizar os compostos preparados;
- realizar estudos do solvatocromismo dos compostos obtidos por meio de espectrofotometria de UV-vis em diversos solventes;
- analisar o solvatocromismo observado pelas sondas por meio das escalas $E_T(30)$ de Reichardt e de Effenberger;
- analisar o solvatocromismo observado com o uso das escalas multiparamétricas de Catalán e de **KAT**;
- propor um modelo de solvatocromismo para os sistemas analisados.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

Todos os procedimentos de síntese e caracterização inicial (cromatografia em camada delgada (TLC) utilizando como eluente uma mistura de 75% acetato de etila e 25% *n*-hexano) foram realizados no laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC. Já para a caracterização dos compostos, foi utilizado um espectrômetro de RMN de 200 MHz modelo Bruker AVANCE DRX. As análises de UV-vis necessárias para a obtenção de dados para os estudos do solvatocromismo das sondas foram realizadas no laboratório 205 do Departamento de Química da UFSC em um espectrofotômetro modelo Agilent Technologies Cary 60, equipado com banho termostaticado.

4.2 Síntese das sondas

4.2.1 Síntese da 2-(4-nitrobenzilideno)malononitrila (3)

Para a realização da primeira etapa de síntese, foi utilizada uma metodologia comum de condensação de Knoevenagel com malononitrila.¹¹ Em um béquer, foram dissolvidos 3,63 mmol (0,240 g) de malononitrila (Sigma-Aldrich) em uma mistura contendo 5,00 mL de etanol e 20,0 mL de água e então foram adicionados 0,125 mmol (0,005 g) de NaOH (Dinâmica). O sistema foi aquecido a 50 °C e foram adicionados lentamente 3,63 mmol (0,548 g) de 4-nitrobenzaldeído (Sigma-Aldrich). Após 30 min mantendo temperatura e agitação constantes, o béquer ficou em repouso até o retorno à temperatura ambiente. Então foi realizada uma filtração a vácuo, tendo em vista que o produto desejado precipitou ao decorrer da reação. Foi realizada uma lavagem com solução saturada de bissulfito de sódio para remoção do material de partida ainda presente. Uma análise de cromatografia em camada delgada (TLC) indicou a pureza do produto separado. O sólido obtido apresentou coloração amarelada e rendimento de 92%. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ /ppm: 8,71 (s, 1H); 8,42

(*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H); 8,13 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H), RMN de ^{13}C (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ /ppm: 159,7; 150,1; 137,1; 131,9; 124,8; 114,0; 112,9; 86,4.

4.2.2 Síntese da 2-(4-aminobenzilideno)malononitrila (1)

Utilizando um balão de fundo redondo, foram dissolvidos 2,00 mmol (0,398 g) do composto **3** em 60,0 mL de etanol e adicionaram-se 14,0 mmol (2,65 g) de cloreto de estanho (Synth). O balão foi aquecido a 60 °C e mantido sob agitação constante. O tempo de reação foi de 2 h, sendo acompanhada por TLC.

Após a formação do composto **1**, o pH foi ajustado para a faixa de 7–8 e então foi realizada uma extração líquido-líquido com acetato de etila, consistindo em 3 lavagens com 50 mL realizadas em um funil de separação. Os extratos orgânicos foram então combinados e evaporados em um evaporador rotatório. Foi obtido um precipitado vermelho e o rendimento da reação foi de 55%. Uma análise de TLC indicou a pureza do produto separado. RMN de ^1H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ /ppm: 7,95 (s, 1H); 7,72 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H); 7,02 (s, 1H); 6,66 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H), RMN de ^{13}C (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ /ppm: 159,5; 156,5; 134,8; 134,0; 119,3; 116,8; 116,0; 114,1; 110,8; 68,3.

4.2.3 Síntese da 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (2)

Em um béquer, foram adicionados 3,00 mmol (0,198 g) de malononitrila em uma mistura contendo 5,00 mL de etanol e 20,0 mL de água e então foram adicionados 0,125 mmol (5,00 mg) de NaOH. O meio foi aquecido a 50 °C e então foram adicionados 3,00 mmol (0,448 g) de 4-(dimetilamino)benzaldeído (Sigma-Aldrich). A reação foi mantida em agitação magnética constante por 30 min e observou-se a formação de um precipitado laranja. O precipitado foi então filtrado e obteve-se um sólido laranja, com rendimento de 86%. RMN de ^1H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ /ppm: 7,80 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H); 7,44 (s, 1H); 6,70 (*d*, *J* =

10,0 Hz, 2H); 3,15 (s, 6H), RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ /ppm: 158,0; 154,2; 133,8; 119,3; 116,0; 114,9; 111,6; 71,8; 40,1.

4.3 Estudos do solvatocromismo

Para a realização dos estudos do solvatocromismo foi utilizada uma metodologia conhecida no laboratório, sendo necessário o preparo de soluções estoques de cada sonda a ser estudada (compostos **1** e **2**) em um solvente volátil (metanol). Calculou-se a quantidade necessária de sonda para o preparo de 4 mL de uma solução estoque com concentração igual a $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Então adicionaram-se em frascos de 5,00 mL quantidades necessárias para o preparo de soluções utilizando diversos solventes puros com concentrações entre $2,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A seguir, aguardou-se a evaporação do metanol e então foi possível o preparo de soluções em diversos solventes contendo a mesma concentração da sonda, sendo $1,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o composto **1** e $5,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o composto **2**.

Com as soluções devidamente preparadas, as mesmas foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A seguir, a cubeta foi colocada no compartimento do espectrofotômetro de UV-vis e após a termostatização a $25,0^\circ\text{C}$ cada espectro de UV-vis foi realizado.

4.4 Tratamento dos dados

Os espectros de UV-vis obtidos para as sondas em diversos solventes foram utilizados para extrair os comprimentos de onda de máxima absorção (λ_{max}), em nm, utilizados no cálculo dos valores da energia de transição molar [E_{T} (sonda)], em kcal mol^{-1} , por meio da **Equação 1**. Os valores obtidos foram então comparados aos valores correspondentes a cada solvente na escala $E_{\text{T}}(30)$, de Effenberger e da literatura.

Visando relacionar a natureza do solvatocromismo observado com parâmetros de acidez, basicidade, dipolaridade e polarizabilidade do meio, os dados de energia de transição foram correlacionados com as equações multiparamétricas de Catalán (**Equação 3**) e de KAT (**Equação 4**). Para as correlações com as equações multiparamétricas foi utilizado o software Origin versão 2021b.

4.5 Segurança no laboratório e destino dos resíduos gerados

Todos os procedimentos realizados no laboratório seguiram as normas básicas de segurança como o uso de EPI e o manuseio de substâncias tóxicas em capela de exaustão. As sínteses e análises realizadas foram devidamente planejadas para minimizar a geração de resíduos, sendo que os mesmos foram devidamente separados e posteriormente tratados por uma empresa terceirizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção dos compostos

5.1.1 Síntese da sonda 1

A rota sintética para obtenção do composto **1**, realizada em duas etapas, está descrita na **Figura 4**. A primeira etapa visou a obtenção do composto **3**, a qual foi feita pela reação de condensação do 4-nitrobenzaldeído com malononitrila em meio básico, conforme metodologia descrita na literatura.¹¹ Após a separação do sólido de cor amarelada obtido na reação, foi possível identificar, através de TLC, que apenas um composto foi localizado no cromatograma obtido, sugerindo a pureza do composto **3** formado. A reação ocorreu com 92% de rendimento.

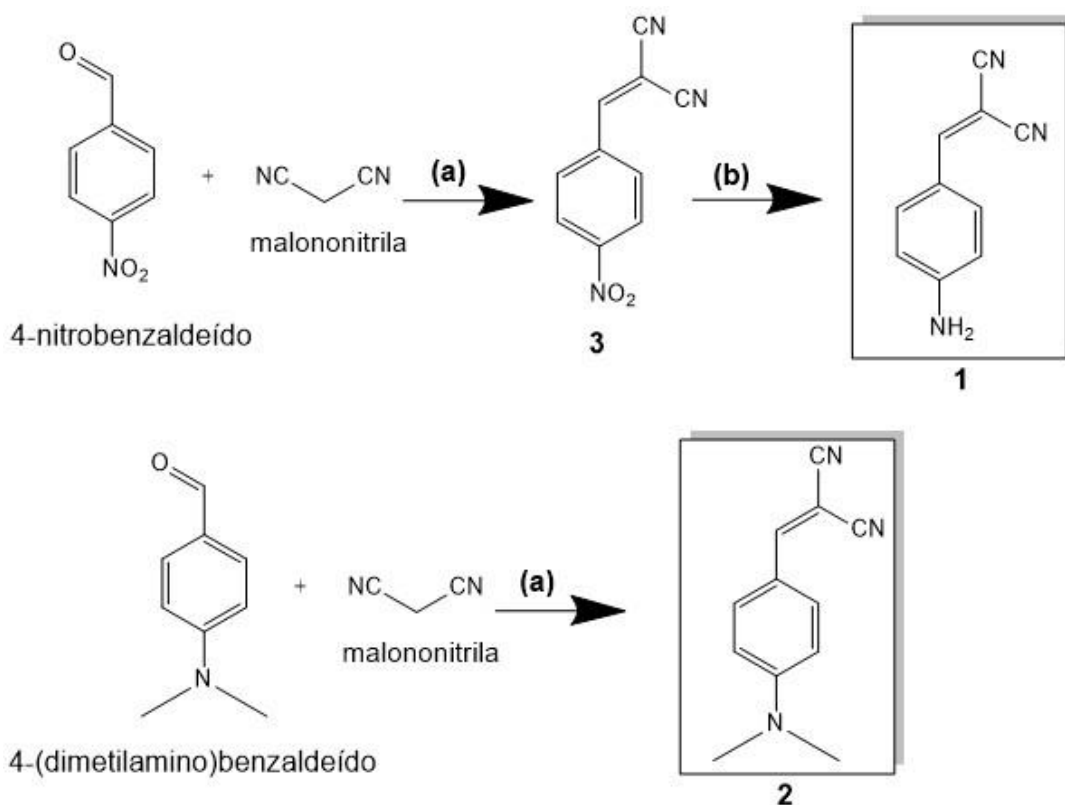


Figura 4: Rota sintética para a obtenção do composto **1**. Condições experimentais: (a) H₂O/EtOH, NaOH, 50 °C, 30 min; (b) SnCl₂, EtOH, refluxo, 2 h.

No espectro de RMN de ^1H obtido para o composto **3**, apresentado na **Figura 5**, é possível identificar todos os sinais característicos da molécula obtida, incluindo um simpleto em δ 8,71 ppm, integrado para 1 átomo de hidrogênio, correspondente ao hidrogênio presente na ligação dupla próxima às nitrilas, e dois dupletos na região característica de aromáticos; sendo o primeiro centralizado em δ 8,42 ppm, correspondente aos 2 hidrogênios mais próximos às nitrilas e o segundo em δ 8,13 ppm, correspondente aos 2 hidrogênios do anel mais próximos ao grupo nitro. Já o espectro de RMN de ^{13}C obtido (**Figura 6**) mostra a presença dos oito sinais característicos esperados para o composto, com destaque ao sinal em δ 86,4 ppm referente ao carbono sp^2 ligado às duas nitrilas.

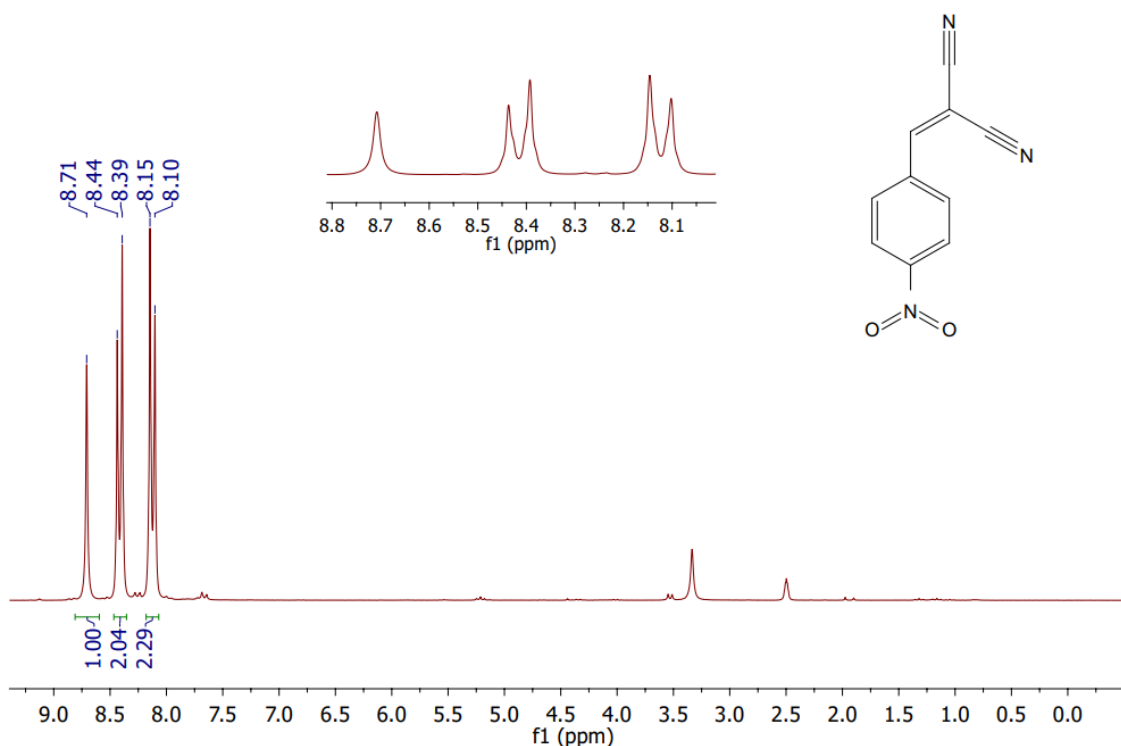


Figura 5: Espectro de RMN de ^1H do composto **3** (200 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

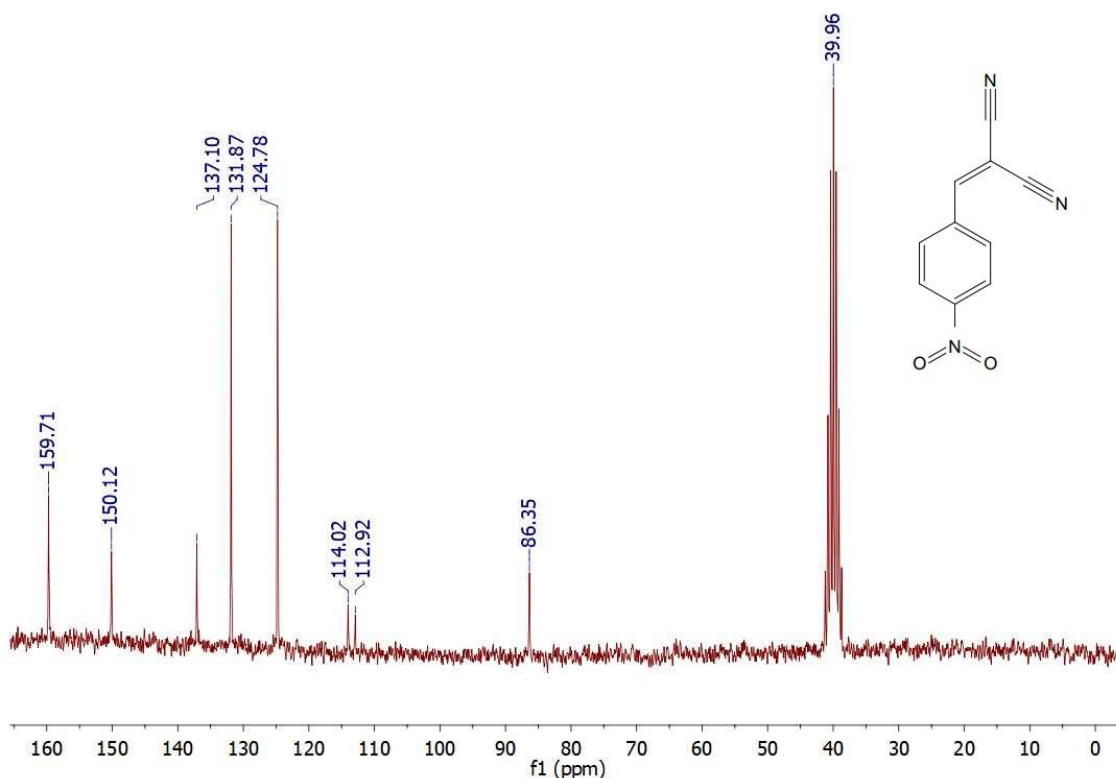


Figura 6: Espectro de RMN de ^{13}C do composto **3** (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$).

Para a obtenção do composto **1**, realizou-se a reação de redução do grupo nitro presente no composto **3**, adaptando uma metodologia descrita na literatura e já realizada no laboratório.¹² O produto foi obtido após 2 h de reação em rendimento de 55%. Uma análise por TLC sugeriu a pureza do produto obtido.

O espectro de RMN de ^1H do composto **1**, apresentado na **Figura 7**, permite a identificação de todos os sinais característicos da molécula obtida, mesmo com a presença de algumas impurezas, que não foram evidentes nas análises de TLC. Os sinais característicos do composto **1** incluem um simpleto em δ 7,95 ppm integrado para 1 átomo de hidrogênio, correspondente ao hidrogênio presente na ligação dupla próxima às nitrilas, dois dupletos na região característica de aromáticos; sendo o primeiro centralizado em δ 7,72 ppm, correspondente aos 2 hidrogênios mais próximos às nitrilas e o segundo em δ 6,66 ppm, correspondente aos 2 hidrogênios do anel mais próximos ao grupo amino, além de outro simpleto em δ 7,02 ppm referente aos 2 hidrogênios do grupo amino. Já o espectro de RMN de ^{13}C (**Figura 8**) indica os dez sinais característicos do composto, destacando-se os dois sinais próximos de δ 115

referentes aos carbonos dos grupos nitrila, observados também nos outros compostos obtidos.

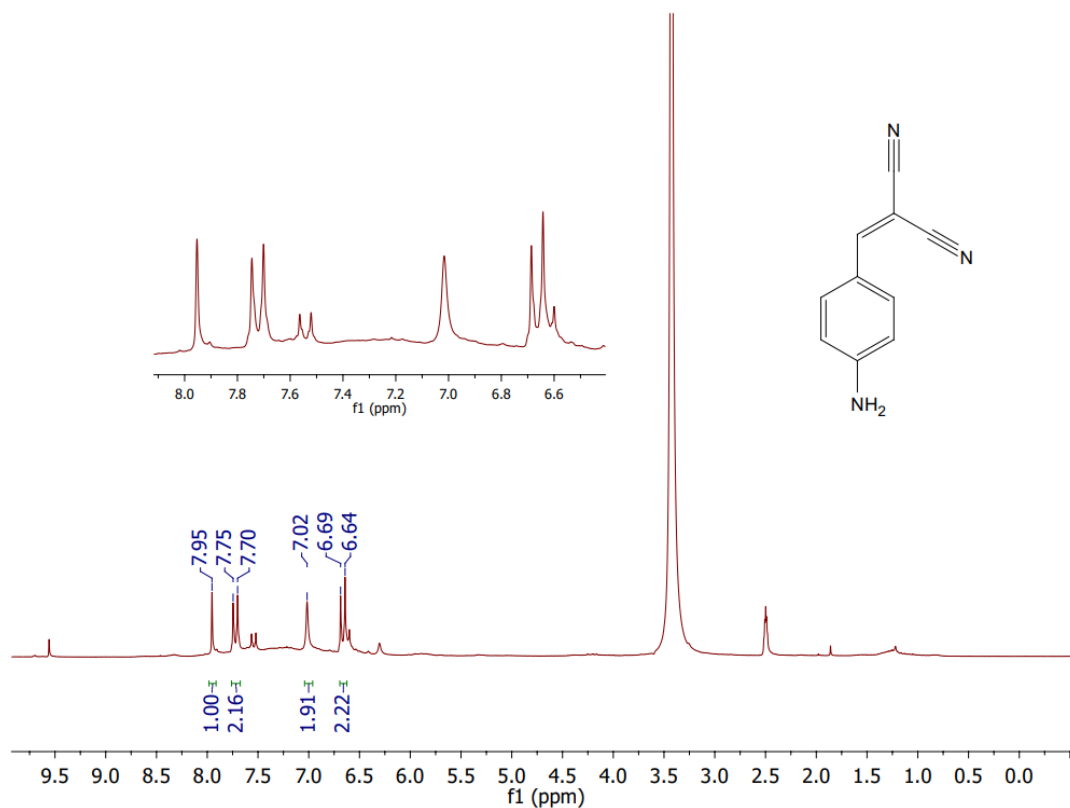


Figura 7: Espectro de RMN de ¹H do composto **1** (200 MHz, DMSO-*d*₆).

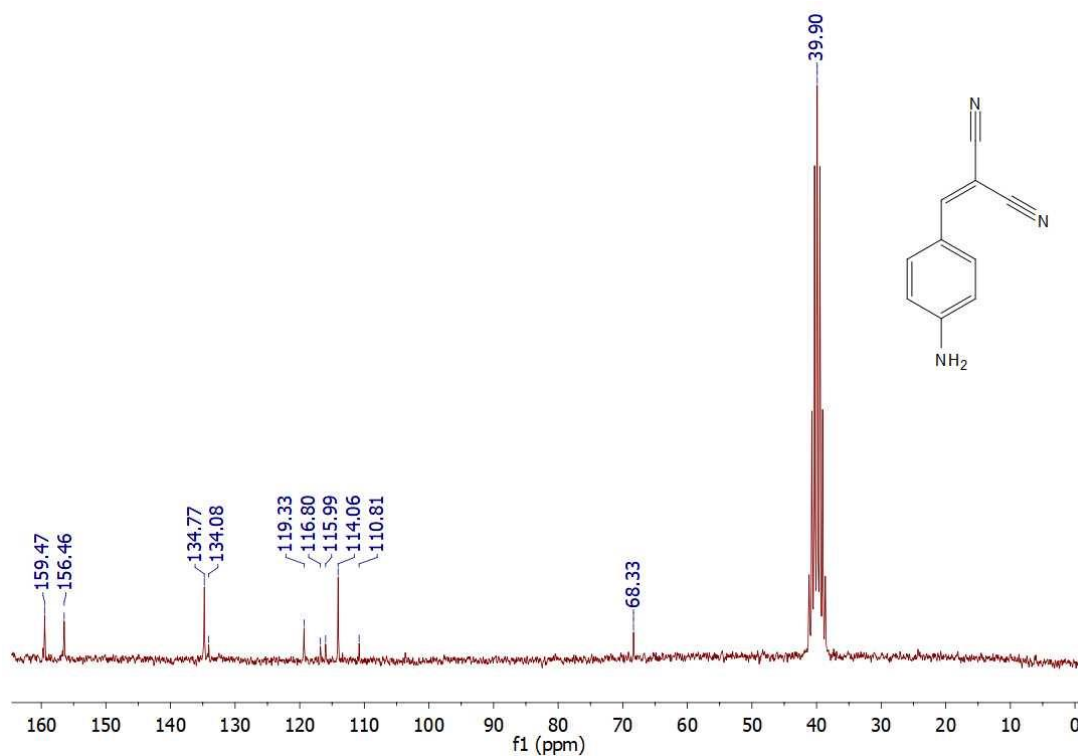


Figura 8: Espectro de RMN de ¹³C do composto **1** (100 MHz, DMSO-*d*₆).

5.1.2 Síntese da sonda 2

O composto **2** foi sintetizado conforme a **Figura 9**, utilizando a metodologia descrita para condensação de Knoevenagel com malononitrila, obtendo-se um rendimento de 86%.

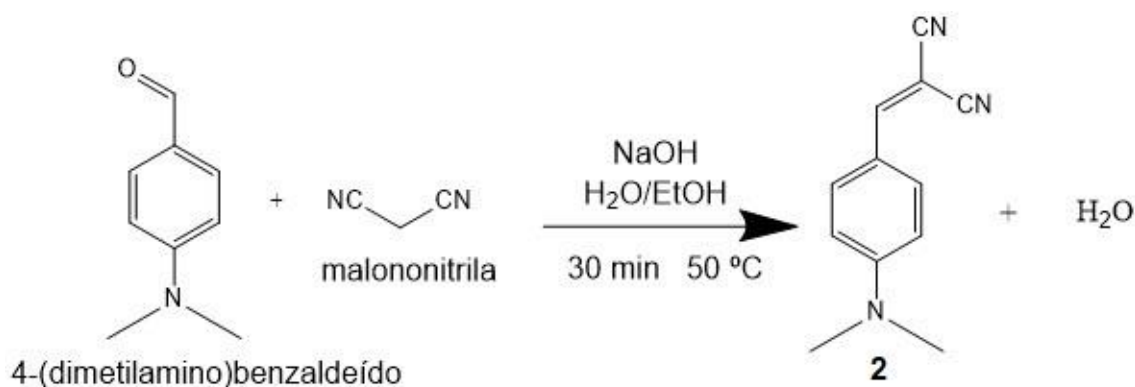


Figura 9: Representação da reação de formação do composto **2**.

O espectro de RMN de ¹H do composto **2**, apresentado na **Figura 10**, permite a identificação de todos os sinais característicos e da pureza do composto. Os sinais característicos do composto **2** incluem um duplete centralizado em δ 7,80 ppm integrado para 2 átomos de hidrogênio, correspondente aos hidrogênios do anel aromático que se encontram mais próximos às nitrilas; um simpleto em δ 7,44 ppm integrado para 1 hidrogênio, correspondente ao hidrogênio da ligação dupla próxima às nitrilas; um outro duplete centralizado em δ 6,70 ppm, correspondente aos 2 hidrogênios do anel mais próximos ao grupo dimetilamino, além de outro simpleto em δ 3,15 ppm referente aos 6 hidrogênios das metilas ligadas ao nitrogênio. O espectro de RMN de ¹³C obtido (**Figura 11**) indica os nove sinais característicos do composto **2**, destacando-se o sinal em δ 40,1 ppm, referente aos carbonos das duas metilas ligadas ao nitrogênio.

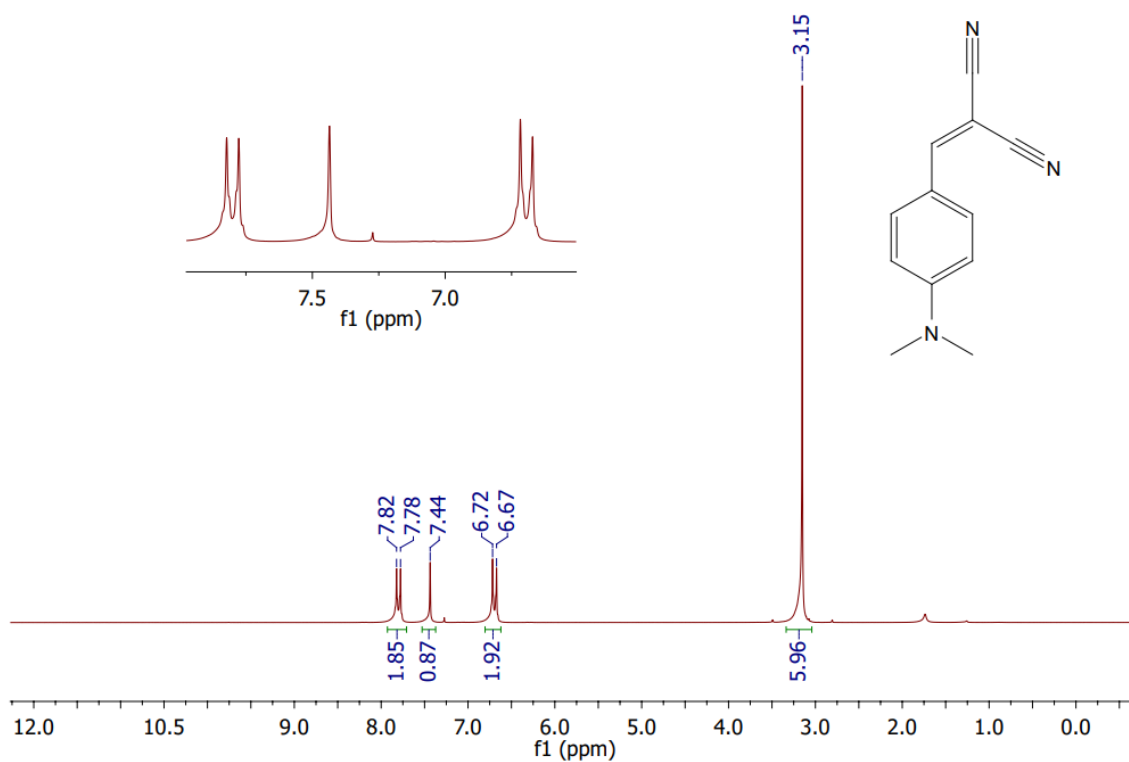


Figura 10: Espectro de RMN de ¹H do composto **2** (200 MHz, CDCl₃).

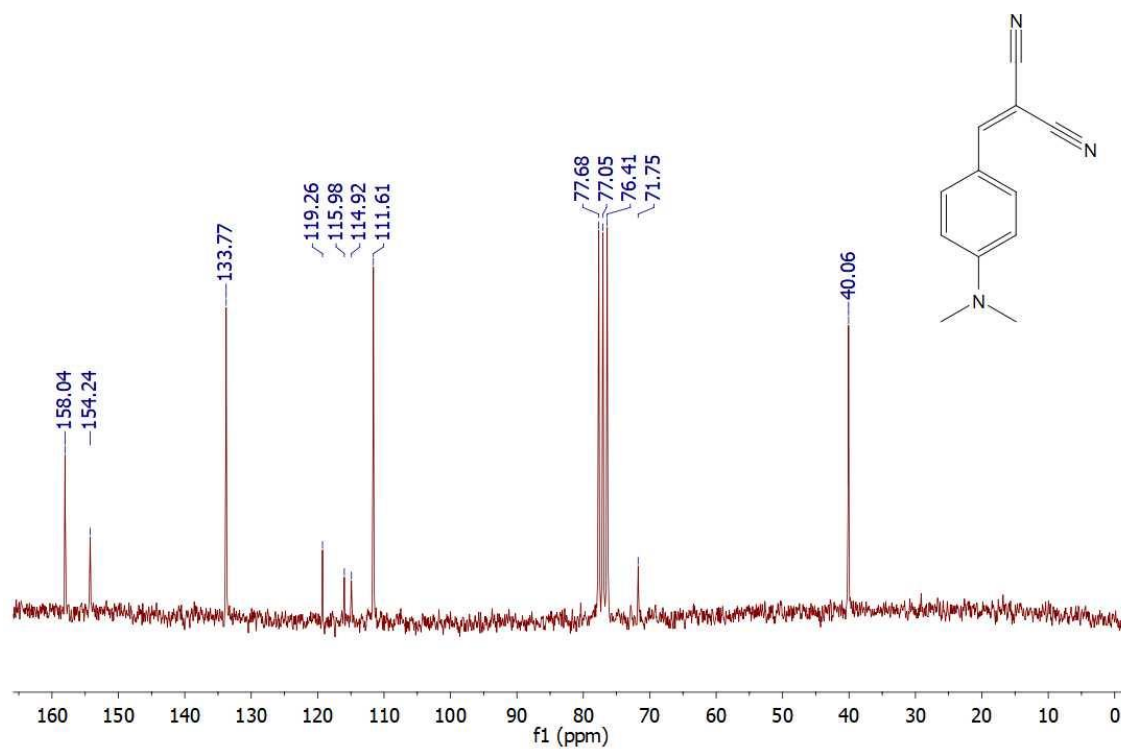


Figura 11: Espectro de RMN de ¹³C do composto **2** (100 MHz, CDCl₃).

5.2 Estudos do solvatocromismo

5.2.1 Estudos das sondas usando a técnica de UV-vis

Aplicando a metodologia descrita, foram obtidos os valores de comprimento de onda de máxima absorção para cada sistema corante/solvente analisado. Os valores obtidos foram aplicados à **Equação 1**, onde calcularam-se as energias de transição molar para cada sistema, parâmetro importante visando a análise do comportamento solvatocrômico das sondas **1** e **2**, tanto na comparação com a escala de Reichardt quanto para o ajuste dos dados de acordo com as escalas multiparamétricas de **KAT** e Catalán. Os valores obtidos estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Comprimentos de onda máximos e valores de energia de transição molecular obtidos para as sondas **1** e **2**.

Solvente	$E_T(30)^a$	$\lambda_{max}(1)^b$	$E_T(1)^a$	$\lambda_{max}(2)^b$	$E_T(2)^a$
Água	63,1	330,0	86,63	440,0	64,98
Etano-1,2-diol	56,3	333,0	85,85	-	-
Metanol	55,4	331,0	86,38	428,0	66,80
Etanol	51,9	335,0	85,34	427,0	66,96
Álcool benzílico	50,4	-	-	442,0	64,69
Butan-1-ol	49,7	335,0	85,34	428,0	66,80
Pentan-1-ol	49,1	337,0	84,84	-	-
Propan-2-ol	48,4	338,0	84,58	426,0	67,11
Octan-1-ol	48,1	335,0	84,34	426,0	67,11
Decan-1-ol	47,7	335,0	85,34	426,0	67,11
Acetonitrila	45,6	321,0	89,06	430,0	66,49
DMSO	45,1	335,0	84,34	440,0	64,98
DMF	43,2	330,0	86,63	436,0	65,57
Acetona	42,2	-	-	430,0	66,49
Diclorometano	40,7	-	-	434,0	65,88
Clorofórmio	39,1	307,0	93,12	430,0	66,49
Acetato de etila	38,1	316,0	90,76	423,0	67,59
THF	37,4	318,0	89,91	429,0	66,64
Éter etílico	34,5	-	-	419,0	68,24
Tolueno	33,9	314,0	91,05	-	-
<i>n</i> -Hexano	31,0	283,0	101,02	409,0	69,90
Ciclo-hexano	30,9	268,0	106,68	-	-

^a Em kcal mol⁻¹. ^b Em nanômetros (nm).

Os espectros obtidos para os solventes que apresentaram maior diferença de λ_{max} para cada sonda estão expressos na **Figura 12**.

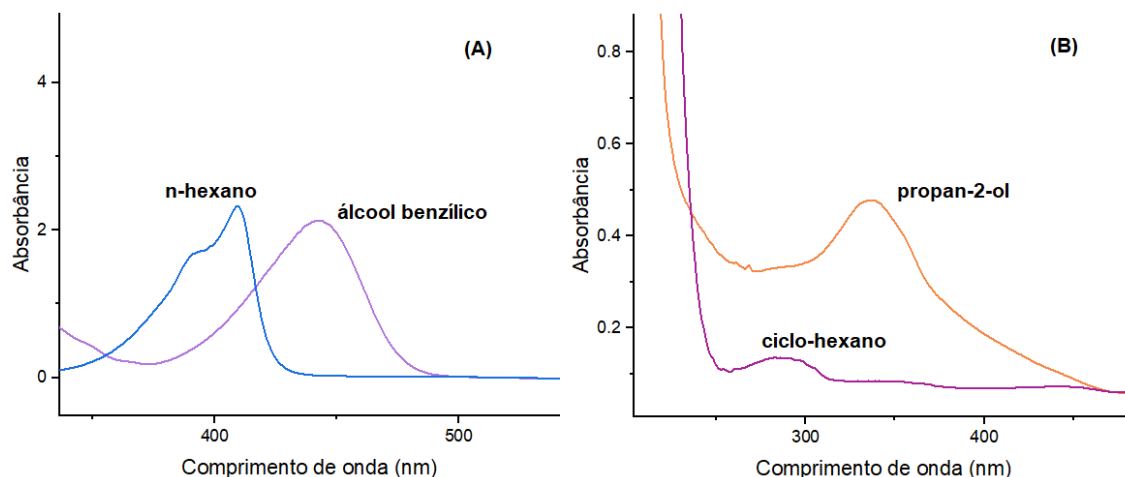


Figura 12: Espectro de absorção UV-vis evidenciando o solvatocromismo das sondas **1** (A) e **2** (B).

O solvatocromismo observado no composto **1** não foi significativo ao ponto de ser observado visualmente, sendo que todas as soluções preparadas nos 18 solventes utilizados apresentaram coloração muito similar e abaixo da faixa de luz visível. Tal resultado é evidenciado pelos comprimentos de onda máximos obtidos, que proporcionaram um deslocamento batocrômico de $\Delta\lambda_{\text{max}} = +70,0$ nm com o aumento da polaridade do solvente (sendo 268,0 nm para o *n*-hexano e 338,0 nm para o propan-2-ol).

Já o solvatocromismo observado no composto **2** se mostrou um pouco menos significativo que para a sonda **1**, apontando para um deslocamento batocrômico de $\Delta\lambda_{\text{max}} = +31,0$ nm (sendo 409,0 nm para o *n*-hexano e 442,0 nm para a água).

Utilizando a Lei de Lambert-Beer (**Equação 5**), foram determinados os valores de ϵ_{max} (coeficiente de absorção molar) para os compostos **1** e **2** em dois solventes (THF e metanol), apresentados na **Tabela 2**. Na equação, *A* equivale à absorbância, *b* equivale ao caminho óptico (1 cm) e *c* equivale a concentração (em mol L⁻¹).

$$A = \epsilon * b * c \quad (5)$$

Tabela 2: Valores de ϵ_{max} para os compostos **1** e **2** em THF e metanol.

Sonda	Solvente	ϵ_{max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1	THF	36971
	Metanol	42219
2	THF	224829
	Metanol	203895

Os resultados apresentados na **Tabela 2** para o composto **1** indicam um maior valor de ϵ_{max} em metanol, quando comparado ao valor obtido em THF. Tal divergência deve-se aos tipos de interações entre a sonda e os solventes, tendo em vista que o composto **1** possui dois hidrogênios ligados ao nitrogênio que são capazes de realizar ligações de hidrogênio fortes com solventes que apresentem grupos hidroxilados, que é o caso do metanol. Já em THF, tais interações entre o composto e o solvente não são possíveis, diminuindo a interação soluto/solvente e consequentemente diminuindo o valor de ϵ_{max} .

Analisando os resultados obtidos para o composto **2**, percebe-se que suas interações com o meio passam a ser diferentes. Isso se deve ao fato de que a sonda não mais pode atuar como doadora de ligações de hidrogênio, pois os hidrogênios do grupo amino do composto **1** foram substituídos pelas metilas. Assim, a interação da sonda com o metanol deixa de ser mais significativa que a interação com o THF, pois o composto **2** possui uma menor capacidade de realizar ligações de hidrogênio com o metanol comparado ao composto **1**, atuando somente como acceptor de ligações de hidrogênio (via átomo de nitrogênio do grupo dimetilamino).

5.2.2 Escala de Reichardt

O estudo do solvatocromismo das sondas utilizando a escala de Reichardt é de suma importância para a determinação do tipo de solvatocromismo observado. A **Figura 10** apresenta os gráficos de E_T (corante) em função dos respectivos valores de $E_T(30)$ tabelados por Reichardt (Anexo 1), tornando possível a determinação da natureza do solvatocromismo observado nos compostos estudados.

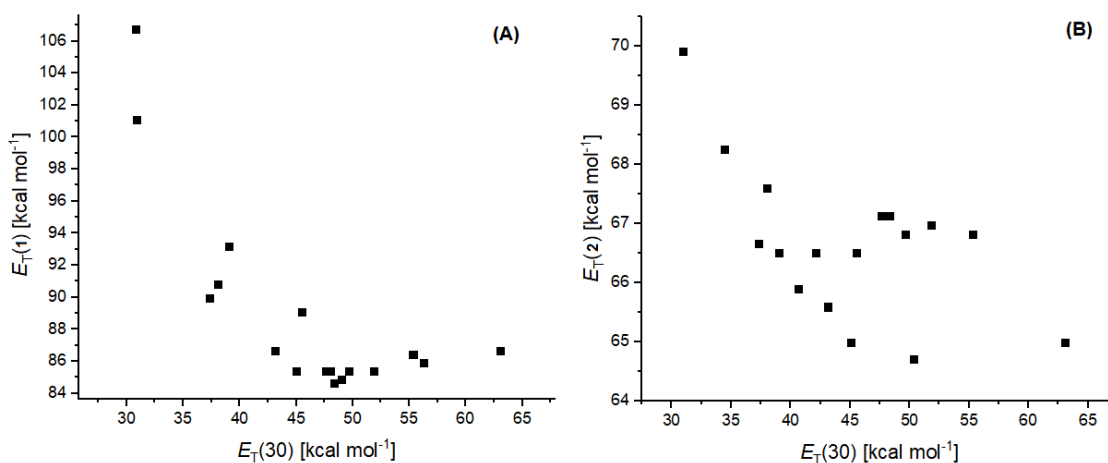


Figura 13: Valores de E_T (sonda) em função de $E_T(30)$ para os compostos **1 (A)** e **2 (B)**.

Analisando os gráficos da **Figura 13**, é possível determinar que o solvatocromismo observado em ambos os corantes é positivo, sendo que o composto **1** apresenta uma leve inclinação positiva quando comparado aos solventes de maior polaridade, representados pelos maiores valores de $E_T(30)$. Tal comportamento pode ser caracterizado como solvatocromismo no vértice da curva.²

Tendo em vista que o solvatocromismo das sondas se mostrou positivo, uma análise de linearidade comparando os valores de energia de transição molar obtidos com os valores da literatura¹⁴ para o **CE**, conhecido pelo seu característico solvatocromismo positivo, foi feita. Os dados são apresentados na forma de gráficos de E_T (sonda) em função de E_T (**CE**) (**Figura 14**).

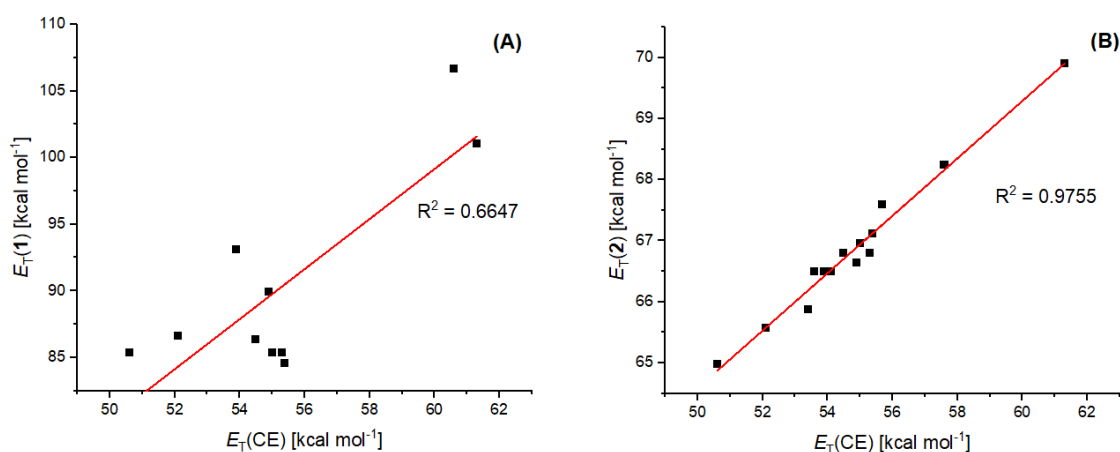


Figura 14: Valores de $E_T(\text{corante})$ em função de $E_T(\text{CE})$ para os compostos **1** (A) e **2** (B).

O composto **1**, devido à leve inclinação positiva dos valores de energia de transição molar, não se adaptou ao comportamento positivo do **CE**, apresentando baixo coeficiente de determinação. Já o composto **2** apresentou um coeficiente de determinação acima de 0,95, sendo considerado excelente de acordo com a literatura,¹⁶ corroborando para o solvatocromismo do tipo positivo apresentado para a sonda.

Tendo em vista que o **CE** não possui valor de energia de transição molar tabelado para alguns dos solventes utilizados nos estudos do solvatocromismo das sondas obtidas, buscou-se a comparação com a literatura, com corantes de estrutura similar à estrutura do **CE**. Em um trabalho recente,¹⁴ verificou-se que o composto **4** (**Figura 15**) apresenta o mesmo solvatocromismo positivo característico do **CE**. Aquele trabalho possibilitou uma análise em solventes que não tinham sido estudados por Effenberger.

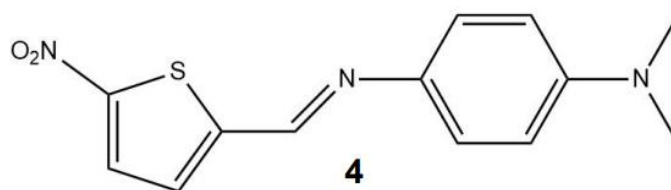


Figura 15. Estrutura molecular do composto **4**.

Como o composto **2** apresentou um coeficiente de determinação excelente quando comparado ao **CE**, seus valores de energia de transição molar foram comparados aos do composto **4** visando obter um gráfico de correlação similar ao apresentado na **Figura 14b**, porém utilizando todos os valores de energia de transição molar obtidos para a sonda (**Figura 16**).

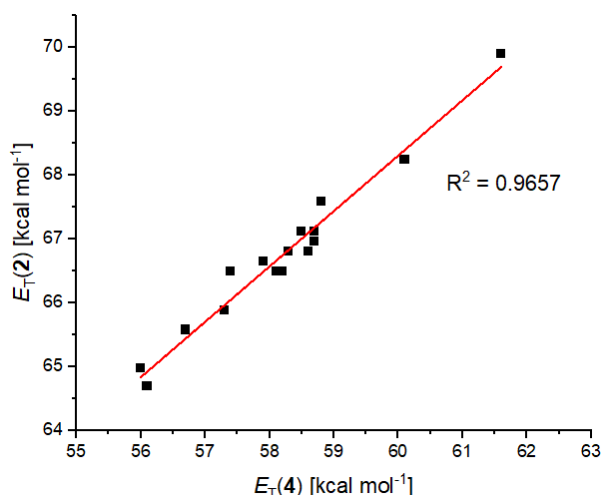


Figura 16: Valores de $E_T(2)$ em função de $E_T(4)$.

5.2.3 Escalas multiparamétricas

Apesar da sua grande importância no estudo de corantes solvatocrômicos, principalmente na determinação do tipo de solvatocromismo observado em cada molécula, a escada de Reichardt leva em conta somente um parâmetro, tornando assim necessária a investigação de outros parâmetros influentes no solvatocromismo utilizando outras escalas, como as de **KAT** e Catalán.

As escalas multiparamétricas de **KAT** e Catalán foram empregadas visando a determinação de quais parâmetros estavam afetando a solvatação dos compostos **1** e **2**. Nas **Tabelas 3 e 4** estão apresentadas as contribuições de cada parâmetro dos solventes estudados em ambas as escalas multiparamétricas, sendo que na **Tabela 2**, temos a, b e s como coeficientes de correlação presentes na equação de **KAT** (**Equação 3**) e na **Tabela 4** temos a, b, c e d como coeficientes de correlação presentes na equação de Catalán (**Equação 4**).

Tabela 3: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais à escala de **KAT** para as sondas analisadas.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^a$	a	b	s	N	R^2	SD
1	99,31	-2,04	-11,93	-5,07	18	0,9567	11,19
2	69,56	-0,12	-0,49	-4,21	18	0,9470	1,38

^a Em kcal mol⁻¹.

Tabela 4: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais à escala de Catalán para as sondas analisados.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^a$	a	b	c	d	N	R^2	SD
1	104,70	-5,14	-10,69	-6,78	-6,69	18	0,9633	9,49
2	75,33	-0,97	-0,04	-9,25	-2,83	18	0,9757	0,63

^a Em kcal mol⁻¹.

Analisando os dados obtidos, percebe-se que os resultados obtidos nas diferentes escalas multiparamétricas são condizentes entre si, com a escala de Catalán apresentando um menor desvio padrão (SD) e maior coeficiente de determinação (acima de 0,95, sendo assim considerado excelente).¹⁶

O solvatocromismo do composto **1**, analisado em ambas as escalas, apresenta maior influência do parâmetro b, referente a basicidade dos solventes utilizados. Já o solvatocromismo do composto **2**, quando analisado na escala de **KAT** apresenta maior influência do fator s, referente à dipolaridade/polarizabilidade; e quando analisado na escala de Catalán, apresenta maior influência do fator c, referente a polarizabilidade dos solventes.

Visando comprovar a influência de cada parâmetro analisado nas equações multiparamétricas, realizou-se um estudo de exclusão alternada de cada parâmetro, sendo possível verificar, baseando-se nas alterações de desvio padrão e correlação linear provocadas pela exclusão de cada parâmetro.

Tabela 5: Influência de cada parâmetro no desvio padrão e no coeficiente de determinação utilizando um estudo de exclusão alternada na escala de KAT.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^a$	a	b	s	N	R^2	SD
1	98,93	X	-13,07	-5,32	18	0,9299	18,1
	95,16	-5,13	X	-7,36	18	0,5312	121,2
	97,16	-2,43	-13,24	X	18	0,8539	37,8
2	69,57	X	-0,58	-4,22	18	0,9457	1,4
	69,38	-0,28	X	-4,23	18	0,9386	1,6
	67,25	-0,35	-0,84	X	18	0,0679	24,3

^a Em kcal mol⁻¹.

Tabela 6: Influência de cada parâmetro no desvio padrão e no coeficiente de determinação utilizando um estudo de exclusão alternada na escala de Catalán.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^a$	a	b	c	d	N	R^2	SD
1	98,12	X	-9,82	-9,84	2,52	18	0,8938	27,5
	94,96	-1,93	X	-9,27	-0,66	18	0,4292	147,6
	110,53	-8,83	-11,50	X	-19,29	18	0,8573	36,9
	100,21	-4,37	-10,55	-7,57	X	18	0,9557	11,5
2	73,20	X	-0,33	-8,95	-2,64	18	0,9641	0,4
	75,30	-0,96	X	-9,24	-2,84	18	0,9756	0,6
	69,29	-0,52	0,04	X	-3,61	18	0,6638	8,8
	75,44	-1,88	-0,05	-1,20	X	18	0,6834	8,2

^a Em kcal mol⁻¹.

Com os resultados obtidos nas **Tabelas 5 e 6**, é possível verificar que o parâmetro de basicidade do solvente apresenta maior influência sobre o solvatocromismo do composto **1**, enquanto os parâmetros de dipolaridade e polarizabilidade do solvente são os mais influentes no solvatocromismo do composto **2**.

A basicidade se mostrou um parâmetro muito influente no solvatocromismo do composto **1** devido à presença dos hidrogênios ligados ao nitrogênio do grupo elétron-doador, o que não ocorre no composto **2**, onde os hidrogênios foram substituídos por metilas. A presença das metilas também promove um impedimento estérico ao par de elétron presente no nitrogênio, diminuindo a sensibilidade do corante às mudanças de acidez no meio.

Uma comparação interessante é a da análise do solvatocromismo observado no composto **2** com um outro corante (composto **5**) (**Figura 17**), já estudado na literatura,¹⁵ que possui o mesmo grupo elétron-doador (dimetilamino).

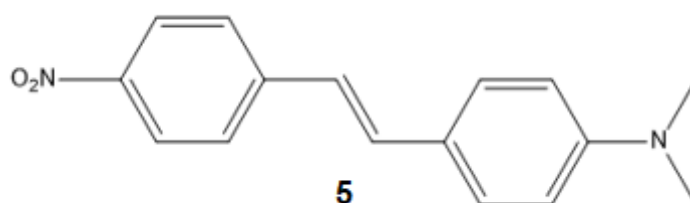


Figura 17: Representação da estrutura molecular do composto **5**.

Tal comparação pode ser realizada utilizando os valores obtidos nas análises do solvatocromismo das duas sondas pelas escalas multiparamétricas de **KAT** e Catalán (**Tabelas 7 e 8**).

Tabela 7: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais à escala de **KAT** para os compostos **2** e **5**.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^b$	a	b	s	N	R^2	SD
2	69,56	-0,12	-0,49	-4,21	18	0,9470	1,38
5 ^a	69,07	0,57	-0,87	-5,28	24	0,92	0,66

^a Dados obtidos da literatura. ^b Em kcal mol⁻¹.¹⁵

Tabela 8: Parâmetros obtidos através do ajuste dos dados experimentais à escala de Catalán para os compostos **2** e **5**.

Sonda	$E_T(\text{sonda})_0^b$	a	b	c	d	N	R^2	SD
2	75,33	-0,97	-0,04	-9,25	-2,83	18	0,9757	0,63
5 ^a	79,11	0,12	-0,88	-15,22	-3,41	24	0,98	0,27

^a Dados obtidos da literatura. ^b Em kcal mol⁻¹.¹⁵

Analisando as tabelas, é possível constatar que os valores obtidos são similares, com destaque ao parâmetro s na escala de **KAT**, referente a dipolaridade/polarizabilidade, sendo o mais influente no solvatocromismo de ambos os corantes. Já na escala de Catalán, é possível perceber que os parâmetros de dipolaridade e polarizabilidade, com grande destaque para este último, são os mais influentes em ambos os casos. Considerando-se que as duas sondas apresentam em comum somente o grupo elétron-doador, os dados sugerem que em sistemas do tipo *push-pull* solvatocrômicos o grupo dimetilamino elétron-doador representa uma peça fundamental para que a sonda apresente solvatocromismo positivo e, em especial, para que se possa desenhar sistemas que possam medir dipolaridade e polarizabilidade do meio.

6. CONCLUSÕES

Dois compostos apresentando grupos amino como grupos doadores de elétrons e grupos 2,2-dicianovinil como elétron-aceitador foram preparados e caracterizados com o objetivo de serem estudados como sondas simples para a avaliação da polaridade de solventes puros. O alto rendimento das reações de condensação de Knoevenagel (92 e 86% para os compostos **1** e **2**) para a preparação dos compostos permitiu a sua fácil obtenção e caracterização. Já a reação de redução do grupo nitro apresentou um rendimento mais baixo (55%), o que era esperado pois o processo de separação do composto **1** ocorreu em diversas etapas, com esperada perda de produto.

O solvatocromismo dos compostos **1** e **2** foi analisado e caracterizado como positivo de fronteira e positivo, respectivamente. O parâmetro de basicidade dos solventes foi o mais influente no solvatocromismo do composto **1**, enquanto o parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade dos solventes foi o mais influente no solvatocromismo do composto **2**. Uma pequena modificação estrutural sobre o composto **2**, em comparação com a sonda **1**, impede que ele atue como sonda para medir a basicidade do meio. Ao mesmo tempo, as metilas no composto **2** dificultam o acesso do solvente ao par de elétrons isolado no nitrogênio da sonda, o que torna mais difícil a sua ação para medir a acidez do meio. Isso então se reflete nas diferenças verificadas nos coeficientes de regressão das análises multiparamétricas, ao se comparar os resultados entre as duas sondas.

Foi possível obter resultados muito interessantes e relevantes com a análise de duas sondas solvatocrômicas compostas de estruturas moleculares simples, com uma pequena diferença estrutural, na parte elétron-doadora das sondas, levando a diferenças significativas no seu solvatocromismo. Os resultados alcançados apontam para o fato de que é possível se pensar no planejamento de sondas solvatocrômicas de estruturas moleculares simples e que com mudanças bastante sutis em suas estruturas pode-se coletar informações variadas que podem levar à obtenção de escalas de polaridades de solventes bastante versáteis.

7. REFERÊNCIAS

1. de Melo, C. E. A. *et al.* Solvatochromism of new substituted 4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenolate dyes. *Journal of Molecular Liquids* **301**, 112330 (2020).
2. de Melo, C. E. A. Síntese de novas famílias de corantes pericrômicos e sua aplicação como sondas de polaridade em solventes puros e em misturas binárias de solventes. Tese de doutorado. UFSC (2020).
3. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* **94**, 2319–2358 (1994).
4. dos Santos, M.C. Síntese e solvatocromismo de novos corantes derivados da merocianina de Brooker. Dissertação de mestrado. UFSC (2018).
5. 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* **68**, 757–762 (2007).
6. dos Santos, J.M. Síntese de dois corantes merocianínicos e investigação de suas aplicações como sondas solvatocrômicas em solventes puros e em misturas de solventes. Dissertação de mestrado. UFSC (2021).
7. Kamlet, M. J., Abboud, 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* **48**, 2877–2887 (1983).
8. Catalán, J., López, V., Pérez, P., Martín-Villamil, R. & Rodríguez, J.-G. Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. *Liebigs Annalen* **1995**, 241–252 (1995).
9. Weiß, N. *et al.* The physical significance of the Kamlet–Taft π^* parameter of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **23**, 1616–1626 (2021).

10. 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* **113**, 5951–5960 (2009).
11. Schramm. A.D.S. Síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares cromogênicos para a aplicação em sistemas de detecção de analitos aniônicos em meio orgânico e aquoso. Tese de doutorado. UFSC (2017).
12. Nicoleti. C.R. Planejamento de dispositivos moleculares e supramoleculares para a detecção de espécies aniônicas em meio orgânico, orgânico-aquoso e micelar. Tese de doutorado. UFSC (2015).
13. Buske. J.L.O. Síntese de quimiossensores e quimiodosímetros cromogênicos para a detecção de analitos aniônicos em água e em meio orgânico. Dissertação de mestrado (2015).
14. de Melo, C. E. A., Domínguez, M., Rezende, M. C. & Machado, V. G. Solvatochromism of dyes inspired in Effenberger's probe. *Dyes and Pigments* **184**, 108757 (2021).
15. de Melo, C. E. A., Nandi, L. G., Domínguez, M., Rezende, M. C. & Machado, V. G. Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure. *Journal of Physical Organic Chemistry*, **28**, 250-260, (2015).
16. Laurence, C., Legros, J., Chantzis, A., Planchat, A., Jacquemin, D. A Database of Dispersion-Induction DI, Electrostatic ES, and Hydrogen Bonding α_1 and β_1 Solvent Parameters and Some Applications to the Multiparameter Correlation Analysis of Solvent Effects. *Journal of Physical Chemistry. B* **119**, 3174–3184 (2015).

ANEXO A – Energia de transição molar do corante de Effenberger e do composto 4.¹⁴

Solvente	$E_T(\text{CE})^a$	$E_T(4)^a$
Água	-	62,3
Etano-1,2-diol	-	56,6
Metanol	54,5	58,6
Etanol	55,0	58,7
Álcool benzílico	-	56,1
butan-1-ol	55,3	58,3
pentan-1-ol	-	58,5
propan-2-ol	55,4	58,7
octan-1-ol	-	58,7
decan-1-ol	-	58,5
Acetonitrila	53,6	58,2
DMSO	50,6	56,0
DMF	52,1	56,7
Acetona	54,1	58,1
Diclorometano	53,4	57,3
Clorofórmio	53,9	57,4
Acetato de etila	55,7	58,8
THF	54,9	57,9
Éter etílico	57,6	60,1
Tolueno	56,3	58,6
n-hexano	61,3	61,6
Ciclo-hexano	60,6	60,7

^a unidade: kcal mol⁻¹.

ANEXO B – Parâmetros dos solventes das escalas de KAT e Catalán.

Solvente	α^a	β^a	π^{*a}	SA^b	SB^b	SdP^b	SP^b
Água	1,17	0,47	1,09	1,062	0,025	0,997	0,681
Etano-1,2-diol	0,9	0,52	0,92	0,717	0,534	0,91	0,777
Metanol	0,98	0,66	0,6	0,605	0,545	0,904	0,608
Etanol	0,86	0,75	0,54	0,4	0,658	0,783	0,633
Éter etílico	0	0,47	0,27	0	0,562	0,385	0,617
Álcool benzílico	0,6	0,52	0,98	0,409	0,461	0,788	0,861
butan-1-ol	0,79	0,88	0,47	0,341	0,809	0,655	0,674
propan-2-ol	0,76	0,84	0,48	0,283	0,83	0,808	0,633
octan-1-ol	0,77	0,81	0,4	0,299	0,923	0,454	0,713
decan-1-ol	0,7	0,82	0,45	0,259	0,912	0,383	0,722
Dimetoxietano	0	0,41	0,53	0	0,636	0,625	0,68
Acetonitrila	0,19	0,4	0,75	0,044	0,286	0,974	0,645
DMSO	0	0,76	1	0,072	0,647	1	0,83
DMF	0	0,69	0,88	0,031	0,613	0,977	0,759
DMA	0	0,76	0,88	0,028	0,65	0,987	0,763
Acetona	0,08	0,43	0,71	0	0,475	0,907	0,651
1,2-Dicloroetano	0	0	0,81	0,03	0,126	0,742	0,771
Diclorometano	0,13	0,1	0,82	0,04	0,178	0,769	0,761
Acetofenona	0,04	0,49	0,9	0,044	0,365	0,808	0,848
Clorofórmio	0,2	0,1	0,58	0,047	0,071	0,614	0,783
Acetato de etila	0	0,45	0,55	0	0,542	0,603	0,656
n-hexano	0	0	-0,04	0	0,056	0	0,616
pentan-1-ol	0,84	0,86	0,84	0,319	0,86	0,587	0,687
propan-1-ol	0,76	0,84	0,48	0,367	0,782	0,748	0,658
THF	0	0,55	0,58	0	0,591	0,634	0,714
Ciclo-hexano	0	0	0	0	0,073	0	0,683
Tolueno	0	0,11	0,54	0	0,128	0,284	0,782
2-metilpropan-2-ol	0,42	0,93	0,41	0,15	0,928	0,732	0,632

^a Escala de KAT; ^{7 b} Escala de Catalán. ¹⁰