

Rafaela Iora Stock

**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**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Vanderlei
Gageiro Machado

Florianópolis
2014

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

Stock, Rafaela Iora

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 / Rafaela Iora Stock ; orientador, Vanderlei Gageiro Machado - Florianópolis, SC, 2014.

120 p.

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

Inclui referências

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

Rafaela Iora Stock

**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**

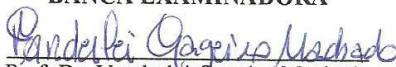
Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2014.

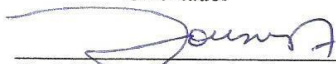


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa

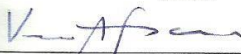
BANCA EXAMINADORA



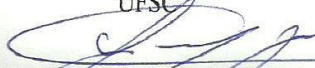
Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Orientador



Prof. Dr. Antônio Carlos Joussef
UFSC



Prof.^a Dr.^a Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan
UFSC



Prof. Dr. Clodoaldo Machado
IF-SC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à CAPES, ao CNPQ e à UFSC pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, prof. Vanderlei Gageiro Machado, por sua orientação, dedicação, paciência, amizade e pelos conselhos e ensinamentos que contribuíram tanto para a vida profissional quanto pessoal.

Aos meus colegas e amigos do Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução, Polissol: Ismael, Marcelo, João, Jonatan, Gilmar, Carlos, Juliana, Amanda e especialmente ao Leandro, Celso, Adriana que colaboraram na execução deste trabalho.

Aos colegas e professores do Lab. de Catálise Biomimética (Lacbio), Lab. de Química de Produtos Naturais (LQPN), Lab. de Metodologia e Síntese Orgânica (MESOLab) e do Lab. Central de Biologia Molecular (CEBIME) pela parceria.

À Graça, ao Jadir, à Elis, aos professores, aos funcionários da Central de Análises e a todos os demais funcionários da UFSC que de uma maneira ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que encontrei durante o período de graduação e mestrado aqui na UFSC principalmente ao Guilherme e Ana Paula pelas conversas, conselhos, amizade e por estarem presentes tanto nos momentos de alegria quanto de tristeza.

À minha família, especialmente os meus pais, Inês e José Luiz (in memoriam) e meus irmãos, Leonardo e Flávia, que sempre me deram apoio e incentivo nesta jornada.

RESUMO

No presente trabalho foi estudada uma série de (*E*)-4-(estiril)fenóis nitro-substituídos como sondas solvatocrômicas. Inicialmente, sete compostos foram sintetizados através da reação de condensação dos 4-hidroxibenzaldeídos com o 4-nitrotolueno ou com o 2,4-dinitrotolueno na presença de base. Todos os compostos foram caracterizados por espectrometria de IV, de RMN de ^1H , de massa e por ponto de fusão. Estes compostos, na sua forma desprotonada, revelaram ser corantes solvatocrômicos. Assim, foram empregados como sondas de polaridade em 28 diferentes solventes puros, por meio da análise de seus espectros de ultravioleta-visível em solução. A partir dos espectros foram obtidos os comprimentos de onda de absorção máxima e assim foram determinadas as energias de transição. Foi observado que os compostos apresentam solvatocromismo reverso: os solventes mais polares são capazes de estabilizar melhor a forma benzenoide dos corantes, a qual possui uma maior contribuição para estabilização do estado fundamental, sendo assim responsável pelo solvatocromismo negativo observado. Já em solventes menos polares, a forma quinonoide contribui melhor para o estado fundamental, causando a reversão no solvatocromismo. Aplicaram-se aos dados as estratégias multiparamétricas de Catalán e Kamlet-Abboud-Taft, com o intuito de compreender a contribuição dos parâmetros dos solventes, como a acidez, a basicidade e a polaridade/polarizabilidade, sobre o solvatocromismo dos corantes estudados.

Alguns corantes foram utilizados para investigar a polaridade de misturas de água e álcoois, tendo sido observado que o fenômeno da solvatação preferencial ocorre em todos os casos estudados. Por fim, foram realizados estudos da interação dos corantes com diferentes ciclodextrinas (CDs). Foi possível observar em alguns casos o deslocamento batocrômico da banda solvatocrômica do corante e a formação de complexos de inclusão entre o corante e a CD testada, indicando a transferência do corante de um ambiente hidrofílico, polar, para o ambiente menos polar referente à cavidade da CD.

Palavras-chave: corantes, solvatocromismo reverso, misturas binárias, solvatação preferencial, sinergia, complexo de inclusão, ciclodextrinas.

ABSTRACT

A series of nitro-substituted (*E*)-4-(styryl)phenols was studied as solvatochromic probes in this dissertation. Firstly, seven compounds were synthesized through the condensation of the hydroxybenzaldehydes with 4-nitrotoluene or 2,4-di-nitrotoluene, in the presence of base. All compounds were characterized using IR, ¹H NMR, and mass spectrometric techniques, as well as by melting points. These compounds, in their deprotonated form, revealed to be solvatochromic dyes. Thus, they were applied as polarity probes in 28 different pure solvents, by means of the analysis of their ultraviolet-visible spectra in solution. The maxima in the absorption wavelengths were obtained from the spectra in each solvent and used to determine the respective transition energy values. It was observed that the compounds exhibited reverse solvatochromism: the more polar solvents are capable to stabilize better the benzenoid form of the dye, which gives the more important contribution to stabilize the ground state, being responsible for the observed negative solvatochromism. In the less polar solvents, however, the quinonoid form contributes better to the ground state, causing a reversal in the solvatochromism. The Catalán and Kamlet-Abboud-Taft multiparametric approaches were applied to the experimental data aiming to understand the contribution of the solvent parameters, such as acidity, basicity, and polarity/polarizability, on the solvatochromism of the studied dyes.

Some dyes of the series were used to investigate the polarity of water-alcohol binary mixtures, being observed that the preferential solvation occurs in all the studied cases. Finally, studies were performed to investigate the interaction of the dyes with cyclodextrins (CDs). It was possible to observe in some cases a bathochromic shift of the solvatochromic band of the dye and the formation of inclusion complexes between the dye and the CD, indicating the transfer of the dye from a polar, hydrophilic, to another less polar microenvironment, related to the cavity of the CD.

Keywords: dyes, reverse solvatochromism, solvent binary mixtures, preferential solvation, synergy, inclusion complex, cyclodextrins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do solvatochromismo negativo e positivo (Marcus, 1998).....	24
Figura 2. Soluções do composto 2 em metanol, etanol, 1-octanol, DMA e diclorometano.	25
Figura 3. Representação da solvatação de um soluto por componentes de uma mistura binária, considerando a proporção da mistura de 1:1 dos solventes S_1 e S_2	29
Figura 4. Características gerais das curvas de E_T em função da fração molar do solvente mais polar (X_2).	31
Figura 5. Estrutura e propriedades da α -, β - e γ -CDs (Venturini <i>et al.</i> , 2008). 34	
Figura 6. Representação esquemática da formação do complexo de inclusão CD-substrato.	35
Figura 7. Ilustração do procedimento para medidas da polaridade de solventes puros.	51
Figura 8. Ilustração do procedimento para estudar a interação dos corantes com as CDs.....	54
Figura 9. Espectro de IV do composto 12a em pastilha de KBr.	57
Figura 10. Espectro de massa do composto 12a	58
Figura 11. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, acetona- d_6) do composto 12a	59
Figura 12. Espectro de IV do composto 8a em pastilha de KBr.	60
Figura 13. Espectro de massa do composto 8a	61
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto 8a . .	62
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) do composto 8a . .	63
Figura 16. Espectro de massa do composto 10a	64
Figura 17. Compostos 6b-12b em água (a), tolueno (b), álcool benzílico (c), acetonitrila (d), acetona (e) e DMF (f).	65
Figura 18. Espectros de UV-vis dos compostos 6b-12b em metanol (a), etanol (b), diclorometano (c), éter dietílico (d) e DMA (e).	66
Figura 19. Gráficos de E_T dos corantes 6b-12b em função do $E_T(30)$	69
Figura 20. Espectros de UV-vis da titulação de 6b em DMSO (a) e gráfico de absorbância em função da concentração do corante (b).	73
Figura 21. Espectros de UV-Vis dos compostos: 6b e 10b em acetato de etila, 7b em DMSO, 8b e 9b em acetonitrila; 11b e 12b em etanol, na temperatura de 25 °C (a) e 50 °C (b).	76
Figura 22. Solvatochromismo reverso exposto pelo corante 9b	79
Figura 23. Relação entre E_T calculado e experimental dos corantes 8b e 12b considerando as estratégias de Catalán e Kamlet-Taft.	81
Figura 24. Influência da água sobre os valores de E_T do corante 7b nas misturas com metanol (a), etanol (b) e etano-1,2-diol (c). (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada com a equação (9).	86
Figura 25. Influência da água sobre os valores de E_T dos corantes 11b (a) e 7b (b) nas misturas com etano-1,2-diol. (---) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada com a equação (9).	87

Figura 26. Soluções dos corantes 6b-12b (a), corantes com α -CD (b), corantes com β -CD (c) e corantes com γ -CD (d).	88
Figura 27. Espectros de UV-vis dos corantes 6b-12b na ausência (a) e na presença de α -CD (b), β -CD (c) e γ -CD (d).	90
Figura 28. Espectros selecionados de UV-vis a 25 °C do corante 7b (6×10^{-5} mol L ⁻¹) em solução aquosa tamponada (pH = 12,4) na ausência e na presença de concentrações crescentes de α -CD.	92
Figura 29. Variação das absorbâncias da banda solvatocrômica de 7b com adições crescentes de α -CD. A concentração do corante foi de 6×10^{-5} mol L ⁻¹ . (—) Curva ajustada com o uso da equação (10).	93
Figura 30. Espectros selecionados de UV-vis a 25 °C do corante 10b (6×10^{-5} mol L ⁻¹) em solução aquosa tamponada (pH = 12,4) com adições de γ -CD (1×10^{-2} mol L ⁻¹).	93
Figura 31. Variação das absorbâncias da banda solvatocrômica de 10b com adições crescentes de γ -CD. A concentração do corante foi de 6×10^{-5} mol L ⁻¹ . (—) Curva ajustada com a equação (10).	94

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação geral de uma condensação para formação de <i>trans</i> -estilbenos.	37
Esquema 2. Representação geral da reação de Wittig-Horner para formação de <i>trans</i> -estilbenos.	38
Esquema 3. Representação dos compostos 6a-12a e das espécies desprotonadas 6b-12b	50
Esquema 4. Representação da síntese dos compostos 6a-12a	55
Esquema 5. Formas benzenoide e quinonoide dos compostos 6b-12b	77
Esquema 6. Representação de interações por meio de ligações de hidrogênio.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$ e E_T dos corantes em kcal mol ⁻¹ . ^a (Reichardt, 1994).....	68
Tabela 2. Valores de λ_{\max} para os compostos 6b-12b nos solventes menos polar, intermediários e mais polares, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\max}$ observados considerando as regiões de solvatocromismo positivo e negativo.	71
Tabela 3. Faixa da concentração dos corantes 6b-12b , absorvidade molar e coeficiente de correlação nos solventes estudados.....	74
Tabela 4. Coeficientes de correlação, a , b e s obtidos nas análises multiparamétricas de Catalán através dos valores experimentais de E_T dos corantes 6b-12b em 28 solventes.....	80
Tabela 5. Coeficientes de correlação, a , b e s obtidos nas análises multiparamétricas de KAT através dos valores experimentais de E_T dos corantes 6b-12b em 28 solventes.	80
Tabela 6. Influência dos parâmetros a , b e s usando a estratégia multiparamétrica de Catalán.	82
Tabela 7. Influência dos parâmetros a , b e s usando a estratégia multiparamétrica de KAT.	83
Tabela 8. Parâmetros calculados para os corantes 7b e 11b em misturas binárias a temperatura ambiente.	84
Tabela 9. Variação do λ_{\max} entre as soluções aquosas tamponadas dos corantes na presença das CDs e das soluções dos mesmos na ausência das CDs.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
Abs	absorbância
c	concentração
CD	ciclodextrina
CR	Corante de Reichardt
DMA	<i>N, N</i> - dimetilacetamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DPE	doador de par de elétrons
E_T	energia de transição molar
$E_T(30)$	energias de transição da escala de polaridade de Reichardt
h	Constante de Plank
HDL	lipoproteínas de alta densidade (<i>High Density Lipoprotein</i>)
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
LDL	lipoproteínas de baixa densidade (<i>Low Density Lipoprotein</i>)
LH	ligações de hidrogênio
N_A	constante de Avogadro
nm	nanômetro (1×10^{-9} m)
p.f.	ponto de fusão
ppm	parte por milhão
r	coeficiente de correlação
Rf	fator de retenção
RMN ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono
RPE	receptor de par de elétrons
S_1, S_2 e S_{12}	representam respectivamente, solvente menos polar, solvente mais polar e um complexo formado pelo solvente S_1 e S_2
SA	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
SB	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
SD	desvio padrão
SP	solvatação preferencial
SPP	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente

TBAOH	segundo a estratégia de Catalán
UV-Vis	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
X_1 e X_2	região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
X_1^L , X_2^L e X_{12}^L	frações em mol, respectivamente, dos solventes puros S_1 e S_2 na mistura
α	frações em mol dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} na esfera de solvatação da sonda, respectivamente
β	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de KAT
δ	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de KAT
δ_H^2	deslocamento químico
ε	parâmetro de Hildebrand
$f_{2/1}$ e $f_{12/1}$	absortividade molar
λ_{\max}	parâmetros de solvatação preferencial que medem, respectivamente, a tendência de solvatação do corante pelos solventes S_2 e S_{12} com relação ao solvente S_1
π^*	comprimento de onda de absorção máxima
	parâmetro de polaridade/polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de KAT

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Corantes solvatocrômicos	23
2.2. Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán	26
2.3. Misturas binárias de solventes	28
2.3.1. Modelo matemático para descrição de solvatação preferencial	31
2.4. Interação de corantes solvatocrômicos com ciclodextrinas	33
2.5. Síntese de estilbenos	37
3. OBJETIVOS	39
3.1. Objetivos gerais	39
3.2. Objetivos específicos	39
4. METODOLOGIA	41
4.1. Materiais e métodos	41
4.2. Sínteses	42
4.2.1. (<i>E</i>)-4-(2,4-Dinitroestiril)fenol (6a)	42
4.2.1.1. 2,4-Dinitrotolueno (13)	42
4.2.1.2. Preparação do composto 6a	43
4.2.2. (<i>E</i>)-4-(4-Nitroestiril)fenol (7a)	43
4.2.3. (<i>E</i>)-2,6-Dibromo-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (8a)	44
4.2.3.1. 3,5-Dibromo-4-hidroxibenzaldeído (14)	44
4.2.3.2. Preparação do composto 8a	45
4.2.4. (<i>E</i>)-2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenol (9a)	45
4.2.5. (<i>E</i>)-2,6-Dicloro-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (10a)	46
4.2.5.1. 3,5-Dicloro-4-hidroxibenzaldeído (15)	46
4.2.5.2. Preparação do composto 10a	47
4.2.6. (<i>E</i>)-2,6-Dicloro-4-(4-nitroestiril)fenol (11a)	47
4.2.7. (<i>E</i>)-2,6-Dimetil-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (12a)	48

4.2.7.1. 3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldeído (16)	48
3.2.7.2. Preparação do composto 12a	49
4.3. Medidas de polaridade de solventes puros	49
4.4. Obtenção dos parâmetros de acidez, basicidade e polaridade-polarizabilidade	51
4.5. Ensaio para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes	51
4.6. Ensaio para investigar a possibilidade de isomerização <i>cis-trans</i> dos corantes	52
4.7. Medidas de polaridade de misturas binárias	52
4.8. Estudo da interação dos corantes com diferentes CDs em solução aquosa	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Sínteses dos compostos	55
5.2. Estudos solvatocrômicos dos corantes em solventes puros	64
5.3. Ensaio para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes	72
5.4. Ensaio para investigar a possibilidade de isomerização <i>cis-trans</i> dos corantes	74
5.5. Interpretação do solvatocromismo reverso dos compostos 6b-12b baseada na estabilização diferencial de formas de ressonância	77
5.6. Obtenção dos parâmetros de acidez, basicidade e polaridade-polarizabilidade	79
5.7. Medidas de polaridade de misturas binárias de solventes	84
5.8. Estudo da interação dos corantes com diferentes CDs em solução aquosa	88
6. CONCLUSÃO	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

Na área de química, muitos pesquisadores vêm dando importância não somente aos parâmetros temperatura, pressão e tempo em suas reações, mas também para a necessidade de um solvente apropriado para a realização das mesmas já que o meio pode influenciar na velocidade e equilíbrio de uma reação (Reichardt, 1994). Da mesma forma, a posição e intensidade de bandas de absorção podem sofrer alterações ao se mudar o meio em que os compostos orgânicos se encontram (Reichardt, 1994; 2006; Suppan, 1997).

Os primeiros indícios da importância do solvente em uma reação química apareceram no século XIX quando os químicos franceses Berthelot e Péan de Saint-Gilles (1862) realizaram estudos da esterificação do ácido acético com etanol (Berthelot *et al.*, 1862; 1862; 1863) e mais tarde com o químico russo Menshutkin (1890), que estudou a conversão de aminas terciárias em sais de amônio quaternários por meio da reação com haletos de alquila (Menshutkin, 1890;).

A influência que o meio exerce sobre processos físico-químicos é comumente atribuída a sua polaridade. Todavia, não é possível expressar a polaridade do solvente de uma forma quantitativa baseando-se em propriedades físicas como índice de refração, constante dielétrica ou momento de dipolo, pois estes parâmetros não levam em consideração as interações específicas soluto-solvente, tais como as ligações de hidrogênio, interações por transferência de carga e solvofóbicas (Reichardt, 1992).

Na tentativa de compreender melhor o efeito do solvente em nível microscópico-molecular, parâmetros empíricos de polaridade de solvente têm sido utilizados, sendo que os compostos solvatocrômicos podem atuar como sondas e ser úteis para a determinação de tais parâmetros (Machado *et al.*, 1996). Essas sondas podem auxiliar no estudo da polaridade de solventes, pois apresentam características espectroscópicas distintas quando as propriedades do meio em que se encontram são variadas.

Com o passar do tempo, os corantes solvatocrômicos passaram a fazer parte do dia-a-dia dos químicos, não apenas na investigação de fenômenos ligados à natureza dos solventes, como também como sondas para investigar outros sistemas, tais como líquidos iônicos, fluídos supercríticos, a superfície de óxidos, a micropolaridade de ciclodextrinas e diferentes tipos de interfaces (Reichardt, 2004; Reichardt, 2005; 2008). Por conta disso, tem sido proposto o uso do termo *pericromismo* (Fidale *et al.*, 2013; Reichardt, 1994) como sendo mais preciso para considerar a

natureza eclética desses compostos na investigação de diferentes processos físico-químico-orgânicos. É preciso ainda ressaltar que a versatilidade desses compostos aumenta se é considerada a contribuição que eles vêm dando para a química analítica supramolecular, quando se pensa em montar estratégias de detecção de espécies aniônicas, neutras e catiônicas. Finalmente, esses compostos apresentam bastante potencial para serem empregados na montagem de dispositivos a serem empregados em lógica em escala molecular e supramolecular.

Todas as potenciais aplicações desses compostos explicam o grande interesse que desperta a síntese de novos compostos que apresentem essas características. A maior parte dos compostos solvatocrômicos que apresentam um solvatocromismo negativo expressivo, conforme será mostrado abaixo, são corantes betaínicos, ocorrendo relativamente poucos exemplos de corantes que não sejam sistemas merocianínicos. Recentemente, foi demonstrado por Machado e colaboradores (Nandi, 2012) que derivados de nitrofenóis, em sua forma desprotonada, são corantes que apresentam um solvatocromismo bastante expressivo, com potencial para a montagem de dispositivos solvatocrômicos. Mais recentemente, Spange, Beckert e colaboradores (Schade *et al.*, 2013) sintetizaram um corante baseado em um tiazol e demonstraram o solvatocromismo negativo apresentado pelo composto.

Assim, o objetivo desta dissertação envolve a síntese de uma série de novos compostos estruturalmente relacionados com o *trans*-estilbeno e a avaliação dos compostos sintetizados como potenciais sondas de polaridade de solventes puros. A partir desse ponto de partida, busca-se explorar outras potenciais aplicações, que são a sua aplicação na investigação de misturas binárias de solventes e da micropolaridade de ciclodextrinas. A fim de se compreender melhor as bases teóricas do trabalho executado, será feita a seguir uma revisão bibliográfica sobre os assuntos a serem explorados, começando-se pela utilização de compostos solvatocrômicos para a investigação da polaridade de solventes.

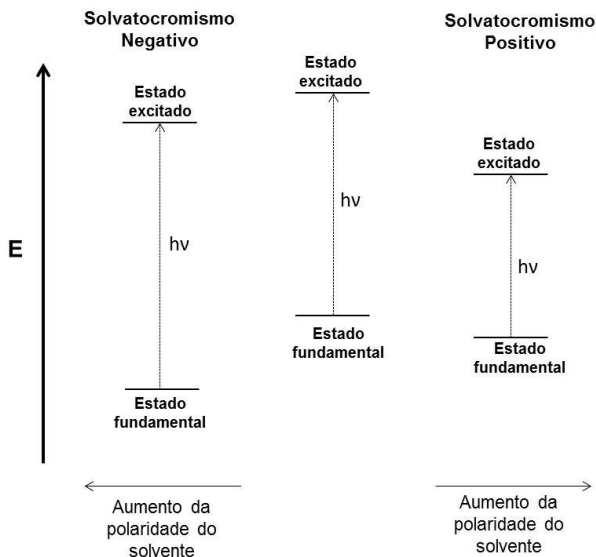
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes solvatocrômicos

A expressão *solvatocromismo* é utilizada para relatar mudanças na posição e/ou intensidade das bandas de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) devido à mudança na polaridade do meio. Quando ocorre um deslocamento da banda eletrônica em direção ao azul (hipsocrômico) com o aumento da polaridade do solvente, tem-se um *solvatocromismo negativo* e quando ocorre um deslocamento em direção ao vermelho (batocrômico), tem-se um *solvatocromismo positivo*. Para alguns corantes ocorre o fenômeno do *solvatocromismo reverso*: observa-se um deslocamento batocrômico com a diminuição da polaridade do solvente e conforme diminui ainda mais a polaridade, o deslocamento passa a ser hipsocrômico (Nandi *et al.*, 2012; Panigrahi *et al.*, 2007).

O solvatocromismo é resultado de interações soluto-solvente e é causado pela diferença na solvatação do estado fundamental e do estado excitado do cromóforo. Tal diferença ocorre quando existe uma alteração na distribuição de carga nos dois estados, geralmente acompanhada por uma mudança no momento de dipolo (Marcus, 1998). Assim, se com o aumento na polaridade do solvente ocorre uma estabilização muito maior do estado fundamental da molécula que do seu estado excitado, o resultado é um solvatocromismo negativo. Porém, se a estabilização do estado excitado da molécula for muito maior que para o estado fundamental ocorre um solvatocromismo positivo (Reichardt, 1994). Esses fenômenos estão representados na Figura 1.

Figura 1. Representação do solvatocromismo negativo e positivo (Marcus, 1998).



A variação dos espectros de transição eletrônica devido ao efeito do solvente depende não somente do cromóforo, mas também da natureza desta transição, a qual pode ser $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e de absorção devido à transferência de carga (Reichardt, 2006).

Os compostos solvatocrômicos apresentam em sua estrutura um grupo doador de elétrons e um grupo aceitador de elétrons unidos através de um sistema conjugado e são chamados de corantes ou indicadores solvatocrômicos já que soluções dos mesmos apresentam mudanças de coloração dependendo do solvente.

A utilização de corantes solvatocrômicos como sondas para estudar a polaridade do meio é um tema que vem sendo discutido pela sociedade científica há mais de 55 anos. O primeiro corante a ser utilizado como sonda foi o iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio (**1**), proposto por Kosower em 1958, sendo a base para a escala de polaridade Z, que foi estudada em mais de 60 solventes (Kosower, 1958). Porém o corante solvatocrômico mais conhecido é o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato (**2**), conhecido como o corante de Reichardt (**CR**). A síntese deste corante e de outros compostos

assemelhados foi descrita em 1963 por Dimroth *et al.*, assim como os seus primeiros estudos solvatocrômicos. O impressionante solvatocromismo negativo deste composto originou uma escala de polaridade bastante utilizada que é a escala $E_T(30)$, denominada assim pois dentre todas as sondas apresentadas no trabalho original o **CR** era o corante sintetizado de número 30. O corante foi estudado em mais de 300 solventes apresentando uma ampla variedade de colorações em solução, as quais são fortemente dependentes da polaridade do meio (Figura 2). (Dimroth *et al.*, 1963).

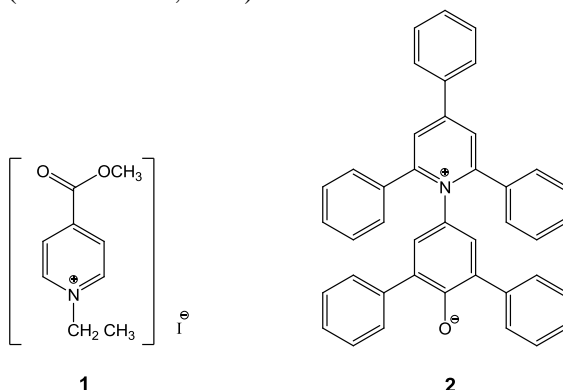


Figura 2. Soluções do composto **2** em metanol, etanol, 1-octanol, DMA e diclorometano.



O corante **1** apresenta transferência de carga intermolecular do iodeto para o centro piridínico, enquanto que o corante **2** apresenta transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ de natureza de transferência de carga intramolecular. Os seus respectivos estados fundamentais apresentam formas zwitteriônicas (mais dipolares) e os estados excitados apresentam formas radicalóides (menos dipolares).

O parâmetro $E_T(30)$ pode ser definido como a energia de transição molar, E_T (kcal mol⁻¹), para a banda de absorção de transferência de carga do **CR** em um determinado solvente, a qual pode ser calculada conforme a equação (1) (Reichardt, 2006).

$$E_T(30)[kcal\ mol^{-1}] = hc\nu N_A = \frac{hcN_A}{\lambda_{max}} = \frac{28590}{\lambda_{max}} \quad (1)$$

Na equação acima h é a constante de Planck (1,58367x10⁻³⁴ cal s), c é a velocidade da luz (2,99792x10¹⁷ nm s⁻¹), ν é a frequência da luz absorvida, N_A é a constante de Avogadro (6,02214x10²³ mol⁻¹) e λ_{max} é o comprimento de onda de máxima absorção da banda de transferência eletrônica envolvida.

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

Além das escalas de polaridade de solventes de apenas um parâmetro, existem várias equações de correlação multiparamétricas derivadas de parâmetros empíricos que foram introduzidas para analisar as interações soluto-solvente múltiplas. Estas últimas devem ser consideradas, pois são responsáveis pela influência do solvente no equilíbrio e velocidade de uma reação assim como pelas absorções no UV-Vis, infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Tais interações são não específicas como íon/dipolo, dipolo/dipolo, dipolo/dipolo induzido e as específicas como as ligações de hidrogênio e interações do tipo doador-receptor de pares de elétrons (interações DPE/RPE) (El Seoud, 2010). Desta maneira, tornou-se possível desenvolver parâmetros empíricos individuais para cada um dos mecanismos de interação e combiná-los na equação (2).

$$XYZ = (XYZ)_0 + aA + bB + cC + \dots \quad (2)$$

Esta equação geral envolve a propriedade dependente do solvente (XYZ), que pode ser a constante de velocidade de uma reação, E_T (sonda) ou variação dos deslocamentos químicos de sinais em RMN. O valor desta propriedade em um solvente inerte (XYZ)₀ e os coeficientes a , b , e c devem refletir a importância dos parâmetros A , B e C para os solventes, respectivamente.

Um tratamento quantitativo do efeito de solventes por meio de equações multiparamétricas amplamente utilizado é a estratégia de

Kamlet-Abboud-Taft (KAT) (Kamlet *et al.*, 1983), como mostrado na equação (3).

$$XYZ = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) + h(\delta_H^2) \quad (3)$$

Nesta equação a propriedade dependente do solvente está relacionada com as propriedades: α , acidez do solvente, representando a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio (LH) para o soluto; β , basicidade do solvente, representando a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio; e π^* , dipolaridade/polarizabilidade, que mede a capacidade do solvente para estabilizar uma carga ou dipolo do soluto (δ representa um parâmetro corretor de polarizabilidade, $\delta = 0$ para solventes alifáticos não clorados, $\delta = 0,5$ para solventes alifáticos clorados e $\delta = 1$ para solventes aromáticos). O parâmetro de Hildebrand δ_H^2 representa a energia necessária para separar moléculas do solvente para proporcionar uma cavidade de tamanho adequado para o soluto (Reichardt, 2006) (parâmetro que é descartado nos casos de sondas solvatocrômicas, pois nas absorções do UV-Vis as transições eletrônicas são dificilmente acompanhadas por uma mudança no tamanho da cavidade) (Reichardt, 1994). A constante $(XYZ)_0$ representa o valor da propriedade dependente em um solvente inerte e os coeficientes a , b , s e d correspondem à sensibilidade das interações soluto-solvente em relação à acidez, basicidade e polaridade/polarizabilidade do solvente, respectivamente.

Outra análise multiparamétrica de escala de solvente foi desenvolvida por Catalán (Catalán *et al.*, 1995a; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996), que utilizou a escala de solvente geral *SPP* e as escalas de solvente específicas *SA* e *SB*, as quais são ortogonais umas as outras, originando assim a equação (4):

$$P = P_0 + aSA + bSB + sSPP \quad (4)$$

sendo P a quantidade a ser descrita em um dado solvente; SA , SB e SPP são os valores para cada solvente correspondente à acidez, basicidade e polaridade/polarizabilidade, respectivamente; os coeficientes a , b e s denotam a sensibilidade de P para tais efeitos e P_0 é o valor de P na ausência de solvente.

Apesar das análises multiparamétricas serem de grande valia para quantificar as interações específicas e separá-las da polaridade/polarizabilidade, o estudo de misturas binárias de solventes

também pode ser útil para a determinação de tais interações (Boggetti *et al.*, 1994; Cattana *et al.*, 1992).

2.3. Misturas binárias de solventes

Como se pode perceber, através dos itens já apresentados, a importância dos solventes em processos químicos é bastante discutida uma vez que estes apresentam influência sobre dados espectrais, cinéticos e termodinâmicos e isto se deve à solvatação do soluto por parte do solvente.

O termo solvatação refere-se à capacidade do solvente para separar individualmente um conjunto de moléculas ou íons de um determinado soluto. Ao redor de cada molécula ou íon dissolvido tem-se uma camada de moléculas de solvente interagindo mais ou menos fortemente, sendo que esta camada é resultado das forças intermoleculares entre o soluto e o solvente (Reichardt, 2006).

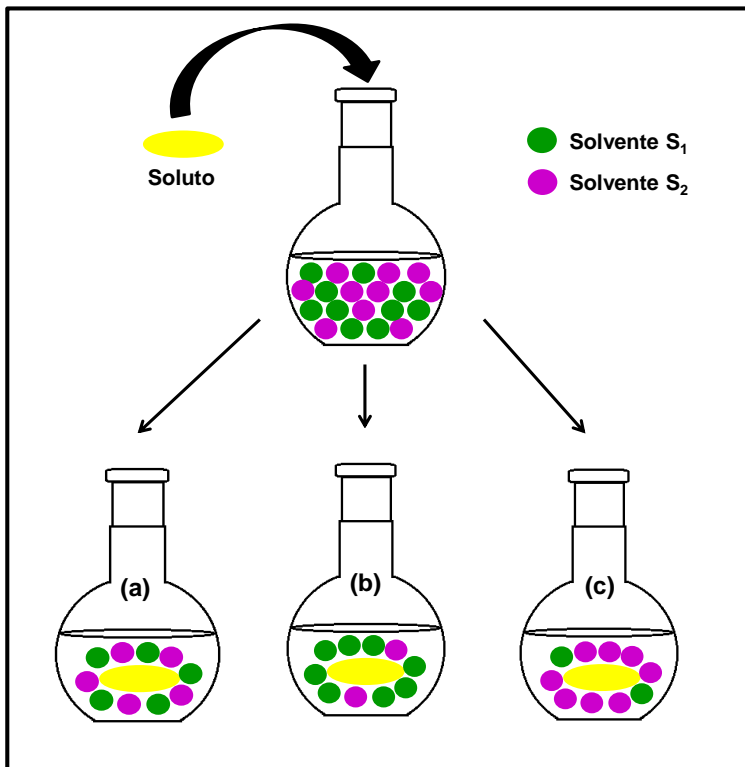
A descrição de solvatação de íons e moléculas em misturas de solventes é ainda mais complexa do que em solventes puros, pois além das interações entre o soluto e o solvente a interação entre as moléculas do solvente desempenha uma importante função complementar. Nessas interações, em muitos casos, um componente da mistura interage com uma molécula do mesmo tipo na vizinhança formando agregados que são chamados de *clusters*. Apesar de não ser possível comprovar que o soluto é responsável pela formação de *clusters*, ele ainda pode ser solvatado por estes agregados de solventes (Bevilaqua *et al.*, 2006).

A partir das investigações da solvatação de íons ou moléculas dipolares em misturas binárias de solventes, verificou-se que a proporção dos componentes da mistura na camada de solvatação do soluto pode ser diferente daquela da solução como um todo (Toselli *et al.*, 1988). A observação de que o soluto interage mais fortemente com um dos componentes da mistura levou ao estabelecimento de um conceito que recebeu a denominação de *solvatação preferencial* (SP), que inclui tanto associações não específicas soluto/solvente, causadas pelo enriquecimento dielétrico na camada de solvatação dos íons ou moléculas de soluto dipolares, quanto pelas associações específicas, como as interações por ligações de hidrogênio (Suppan, 1997).

A Figura 3 ilustra de maneira simples o comportamento de um soluto perante uma mistura binária de solventes com mesmas composições molares. No caso (a) ocorre um comportamento ideal já que o microambiente ao redor do soluto é composto pelo mesmo número de moléculas dos dois solventes da mistura. Nas situações (b) e

(c) ocorre o fenômeno da SP uma vez que o microambiente que circunda o soluto apresenta mais de um dos solventes em relação ao outro.

Figura 3. Representação da solvatação de um soluto por componentes de uma mistura binária, considerando a proporção da mistura de 1:1 dos solventes S_1 e S_2 .



Os exemplos da Figura 4 mostram de uma forma geral as curvas mais conhecidas na literatura para as energias de transição molar de um corante solvatorcômico, E_T , em função da fração em mol de um dos componentes da mistura (Machado *et al.*, 1997; Maksimović *et al.*, 1974; Nandi *et al.*, 2012). Cada ponto nos eixos das abcissas destes gráficos que vai de $X_2 = 0$ até $X_2 = 1$ corresponde a uma mistura binária de solventes com a composição sempre crescente do solvente 2, geralmente o mais polar da mistura.

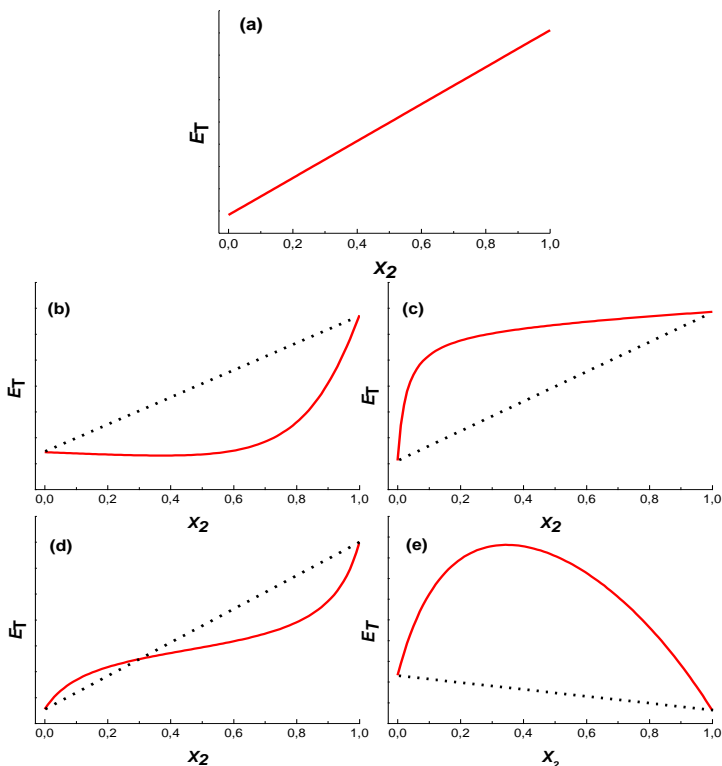
A SP é a responsável por grandes desvios do comportamento ideal, o qual é demonstrado na Figura 4a, na qual se observa que o valor de E_T é linearmente proporcional à composição da mistura binária. No caso da Figura 4b, nota-se um desvio negativo do comportamento ideal em que o valor de E_T para o solvente puro e menos polar, 1 ($X_2 = 0$), mantém-se quase que constante até aproximadamente $X_2 = 0,7$. Como visto na Figura 4a, o valor de E_T da sonda apresenta variação em função da composição da esfera de solvatação, assim, nas misturas com composição até $X_2 = 0,7$ a região cibotática é composta principalmente pelo solvente menos polar. Já para valores maiores que $X_2 = 0,7$, o valor de E_T é crescente indicando que a sonda passa gradativamente a ter uma maior composição do solvente mais polar (2) na sua esfera de solvatação. Dessa forma, este perfil representa a SP pelo solvente menos polar.

A demonstração de SP pelo solvente mais polar é representada na Figura 4c com um desvio positivo do comportamento ideal em que o valor de E_T é crescente até aproximadamente $X_2 = 0,2$ indicando que até este ponto a região cibotática apresenta maior quantidade do solvente menos polar em sua composição e após $X_2 = 0,2$ o valor de E_T é praticamente constante, sugerindo que o corante está solvatado preferencialmente pelo solvente mais polar.

A forma em S (sigmoidal) da Figura 4d aponta primeiramente (até aproximadamente $X_2 = 0,3$) a solvatação do corante solvatocrômico ocorrendo preferencialmente pelo solvente mais polar e posteriormente, após $X_2 = 0,3$, é o solvente menos polar o que solvata preferencialmente o corante.

Na última ilustração, Figura 4e, ocorre o fenômeno da sinergia, termo que se refere ao fato de a ação dos dois solventes da mistura fornecer um efeito inexistente nos solventes individuais (Maksimović *et al.*, 1974). Assim, o efeito sinérgico é observado, pois os valores de E_T das misturas apresentam valores maiores (ou menores) do que os valores de E_T para cada solvente puro. Porém, não é possível concluir através da análise visual se o corante é solvatado preferencialmente pelo solvente mais polar ou pelo menos polar. Diz-se nesses casos que os dois solventes da mistura formam complexos associados, por exemplo, por meio de ligações de hidrogênio, formando assim um terceiro solvente, que pode se apresentar mais polar ou menos polar do que os solventes puros para a solvatação do soluto.

Figura 4. Características gerais das curvas de E_T em função da fração molar do solvente mais polar (X_2).

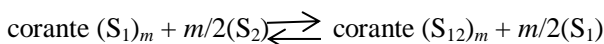
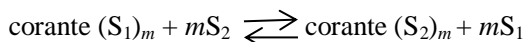


2.3.1. Modelo matemático para descrição de solvatação preferencial

Os estudos de SP normalmente têm como objetivos medir a extensão do fenômeno e compreender o porquê de um dado soluto ter preferência por um dado componente da mistura. Para este entendimento utilizam-se métodos experimentais como medidas de UV-Vis (He *et al.*, 2011; Herodes *et al.*, 1999; Nandi *et al.*, 2012), IV (Jamroz *et al.*, 1993) e RMN (Bagno, 2002). Dessa forma, muitos modelos foram propostos na literatura (Bosch *et al.*, 1992; Dawber *et al.*, 1988; Frankel *et al.*, 1970; Tada *et al.*, 2003) para descrever a SP em misturas binárias com o

intuito de determinar a fração em mol de cada um dos componentes da esfera de solvatação do soluto para obter informação sobre as interações presentes em solução (Nunes, 2010).

Um modelo bastante utilizado no estudo da SP de sondas solvatocromicas em misturas binárias foi postulado por Bosch e colaboradores (Roses *et al.*, 1995), o qual é baseado em um modelo de troca de solvente de duas etapas, que foi inicialmente estudado por Skwierczynski e Connors (Skwierczynski *et al.*, 1994) e encontra-se mostrado a seguir:



Neste caso, S_1 e S_2 representam os dois solventes da mistura, sendo que S_2 é o solvente mais polar. Na primeira etapa do equilíbrio, o corante é solvatado pelo solvente S_1 puro e quando o solvente S_2 é adicionado ocorre a troca de algumas moléculas de S_1 por S_2 . Na segunda etapa ocorrem as interações de S_1 com S_2 através de ligações de hidrogênio gerando um terceiro solvente (S_{12}). O coeficiente m representa o número de solvatação do corante e para muitos estudos $m=2$ é o mais aplicado.

Os dois processos de troca de solventes exibidos anteriormente são descritos pelos parâmetros de solvatação preferencial $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$, os quais são equivalentes às constantes de equilíbrio dos processos de troca mencionados e que medem a tendência do corante ser solvatado por S_2 e S_{12} em relação a S_1 , respectivamente, de acordo com as equações (5) e (6):

$$f_{2/1} = \frac{(X_2^L/X_1^L)}{(X_2/X_1)^2} \quad (5)$$

$$f_{12/1} = \frac{(X_{12}^L/X_1^L)}{(X_2/X_1)} \quad (6)$$

sendo X_1^L , X_2^L e X_{12}^L são as frações em mol dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} na esfera de solvatação do corante, respectivamente, X_1 e X_2 são as frações em mol dos solventes puros na mistura. A união destas frações em mol deve satisfazer a equação (7).

$$X_1 + X_2 = X_1^L + X_2^L + X_{12}^L = 1 \quad (7)$$

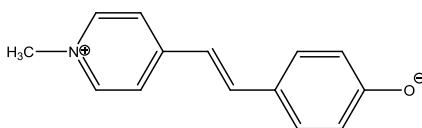
O valor de E_T para cada mistura é um valor médio que depende da fração em mol dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} . O valor de E_{T12} pode ser encontrado utilizando a equação (8).

$$E_T = X_1^L E_{T1} + X_2^L E_{T2} + X_{12}^L E_{T12} \quad (8)$$

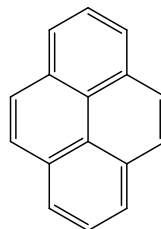
Substituindo as equações (6) e (7) na equação (8) se obtém a equação final (9).

$$E_T = \frac{E_{T1}(1 - X_2)^2 + E_{T2}f_{2/1}X_2^2 + E_{T12}f_{12/1}(1 - X_2)X_2}{(1 - X_2)^2 + f_{2/1}X_2^2 + f_{12/1}(1 - X_2)X_2} \quad (9)$$

Este modelo tem mostrado grande eficiência, pois pode ser usado em sistemas binários na presença ou ausência de sinergia, apresentando sucesso na explicação da solvatação do piridíniofenolato **2** em misturas binárias (Ribeiro, 2009; Roses *et al.*, 1995), assim como da merocianina de Brooker (**3**) (Bevilaqua *et al.*, 2004; Da Silva, 2002; Ribeiro, 2009) e também do pireno (**4**) (Silva, 2002).



3



4

2.4. Interação de corantes solvatocrômicos com ciclodextrinas

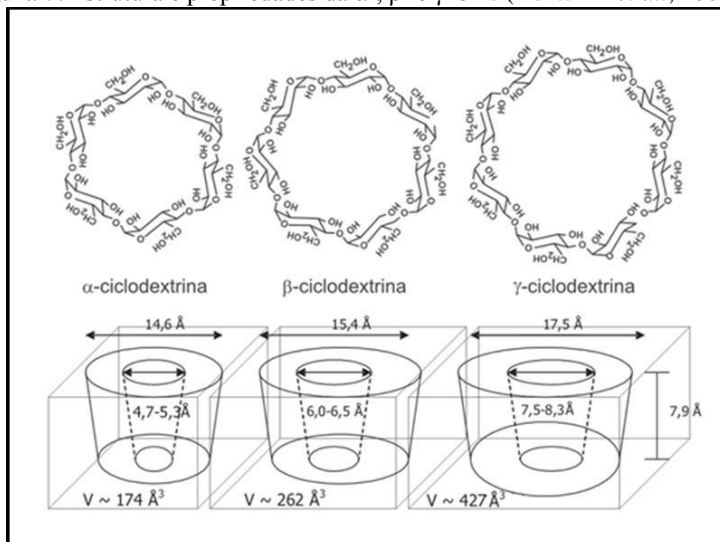
As ciclodextrinas (CDs) pertencem à família dos oligossacarídeos macrocíclicos. Esses compostos são capazes de formar complexos do tipo receptor-substrato, servindo como ambiente único para reações químicas, e são hábeis para formar complexos de inclusão com uma extensa variedade de substratos sendo suas propriedades variadas devido à complexação (Venturini *et al.*, 2008). Por essa razão, as CDs vêm despertando interesse tanto na área de pesquisa quanto na área de tecnologia aplicada (D'souza *et al.*, 1998), pois tais macromoléculas são utilizadas nas indústrias de produtos alimentícios, cosméticos, têxtil e

farmacêutica. Nessa última, as CDs têm sido de grande importância na obtenção de novos sistemas terapêuticos, pois ajudam a ultrapassar dificuldades desses sistemas no que diz respeito ao processo de fabricação que resultam da baixa solubilidade dos fármacos e que conduz também à baixa taxa de incorporação de princípio ativo, assim como a liberação incompleta do fármaco (Saltão, 2001).

Além do mais, as CDs podem ser utilizadas como moléculas receptoras na remoção de poluentes lançados ao solo, transferindo os contaminantes insolúveis em água da superfície do solo para a fase aquosa, pela formação de complexos solúveis em água, onde os microrganismos podem degradar os contaminantes de forma mais eficiente, em parte porque estas moléculas se tornam disponíveis para células microbianas e em parte porque a retenção dos contaminantes pelas CDs reduz a toxicidade deles (Szanişzló *et al.*, 2005).

As CDs naturais mais comuns são as α -, β - e γ -CDs com seis, sete ou oito unidades de *D*-(+)-glicopiranosose, respectivamente, unidas por ligações α -(1,4) e possuem forma semelhante a um cone com uma cavidade de 7,9 Å de profundidade. Os diâmetros superior e inferior da cavidade das CDs são: 4,7 e 5,3 Å para a α -CD, 6,0 e 6,5 Å para a β -CD e 7,5 e 8,3 Å para a γ -CD (Szejtli, 1998), como apresentados na Figura 5.

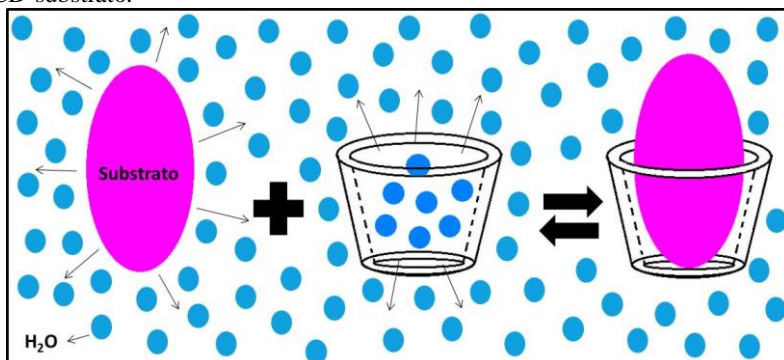
Figura 5. Estrutura e propriedades da α -, β - e γ -CDs (Venturini *et al.*, 2008).



As CDs formam complexos relativamente não específicos com vários substratos de forma que estes se adaptam à cavidade da CD mesmo que parcialmente. Para que ocorra o processo de complexação é importante que haja certa compatibilidade de tamanho e geometria entre a CD e o substrato. Assim, para moléculas pequenas é mais fácil formar complexos com a α - e β -CD do que com a γ -CD, pois a última possui uma cavidade muito grande tornando o encaixe desfavorável. As forças envolvidas neste processo são de natureza não covalente como ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de van der Waals, efeito hidrofóbico, interações dipolo-dipolo, transferência de carga e efeitos estéreos (Takahashi, 1998).

As extremidades da CD isolada são abertas de tal maneira que o substrato pode entrar na CD por ambos os lados. Em solução aquosa, a cavidade levemente apolar da CD (receptor) é ocupada por moléculas de água por meio de interações polar-apolar que são energeticamente desfavoráveis e que podem ser facilmente substituídas por um substrato apropriado que seja menos polar que a água, como ilustrado na Figura 6, sendo que a força motriz para a formação do complexo é a substituição do processo altamente entálpico da ligação das moléculas de água com o interior da CD por um substrato apropriado. Em relação à razão receptor-substrato, as mais frequentes são 1:1, 2:1, 1:2 e 2:2, isso porque a formação destes complexos depende do tamanho e aspectos do substrato em relação à cavidade da CD (Szejtli, 1998).

Figura 6. Representação esquemática da formação do complexo de inclusão CD-substrato.



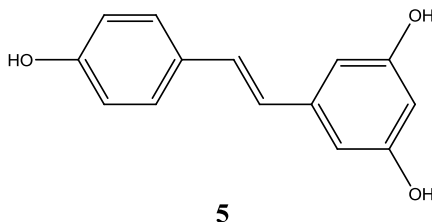
Quando ocorre a formação do complexo de inclusão entre a CD e o substrato, as características do último são alteradas. Assim, por exemplo, ocorrem mudanças na reatividade química dos substratos, tornando possível a estabilização de substâncias sensíveis à luz e calor de oxidação. Porém, a consequência mais importante do processo de inclusão é que em sistemas aquosos aumenta a solubilidade do substrato em solução. Isso pode ser explicado pelo fato de que, uma vez incluído o substrato, os grupos hidrofóbicos do mesmo que originalmente interagiam com o solvente passam a interagir com a cavidade, também hidrofóbica, da CD, cuja face externa é hidrofílica, permitindo assim a solubilização.

A formação do complexo de inclusão, em sistemas aquosos, pode ser detectada por análises de RMN, dicroísmo circular e também por técnicas mais práticas e acessíveis como espectrofotometria de fluorescência e de UV-Vis, sendo que o uso dessas técnicas depende do substrato apresentar deslocamento do seu λ_{max} no espectro de UV-Vis, assim como da alteração no espectro de emissão de fluorescência quando ocorre a inclusão (Szejtli, 1998), devido à transferência do substrato do ambiente polar aquoso para um microambiente menos polar.

Como os corantes solvatocrômicos são sensíveis a pequenas alterações em seu microambiente (Zimmermann-Dimer *et al.*, 2008), podem também ser úteis no estudo da micropolaridade de macromoléculas como as CDs. Nicolini e colaboradores (Nicolini *et al.*, 2008) investigaram, por espectrofotometria de UV-vis, o comportamento do corante **3** em solução aquosa na presença de α -CD, β -CD e com as modificadas metil- β -CD e hidroxipropil- β -CD observando que ocorre a formação de complexo de inclusão do tipo 1: 1 entre o corante e as CDs onde a β -CD apresenta a cavidade mais adequada para a inclusão de **3**. Devido ao fato do corante apresentar um solvatocromismo negativo, o deslocamento batocrômico na presença das CDs indica que o corante foi transferido de um ambiente mais polar para um ambiente menos polar (cavidade da CD). Observaram também que a substituição das hidroxilas por grupos metila e hidroxipropila torna as CDs mais flexíveis melhorando a solubilidade, porém diminui a pré-organização das CDs, o que dificulta a interação destas com o corante.

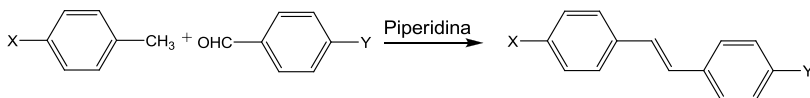
2.5. Síntese de estilbenos

A palavra estilbeno tem origem do grego, *stilbos*, que significa brilhante. É um diarileteno, ou seja, um eteno dissustituído com grupos fenila em ambos os carbonos da dupla ligação. Apresenta duas formas isoméricas, *trans*-estilbeno e *cis*-estilbeno, sendo este último o menos estável por ser estericamente impedido (Likhtenshtein, 2009). Um exemplo bastante conhecido desta classe de compostos é o resveratrol (*trans*-3,4',5-tri-hidroxiestilbeno; **5**), presente em uma grande variedade de espécies vegetais e que é produzido em resposta ao ataque de patógenos, à exposição ao ozônio e à radiação UV. Nas uvas, esse estilbeno é sintetizado como meio de proteção às infecções fúngicas. O resveratrol apresenta propriedades terapêuticas importantes, tais como anti-inflamatória, antioxidante e antifúngica, além de favorecer a produção de lipoproteínas de alta densidade (HDL) e a redução de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) (Nemen *et al.*, 2011).

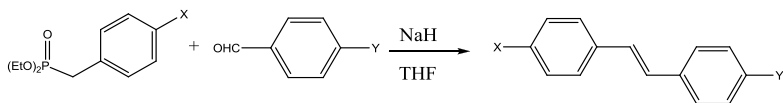


Os estilbenos são utilizados extensamente na indústria de corantes e podem ser sintetizados por diversas rotas, como através da condensação de um aldeído aromático com um metilareno ou ácido fenilacético (Esquema 1) sendo uma reação relativamente simples, porém apresentando baixos rendimentos. Esses compostos podem ser sintetizados também via reação de Wittig-Horner (Esquema 2), com o uso de carbânions estabilizados e aldeídos (ou cetonas) para produzir predominantemente *trans*-estilbenos (Likhtenshtein, 2009). Choi e colaboradores (Choi *et al.*, 2009) sintetizaram mais de 50 *trans*-estilbenos utilizando o método de Witig-Horner, com rendimentos, para a maioria dos compostos, superiores a 60%.

Esquema 1. Representação geral de uma condensação para formação de *trans*-estilbenos.



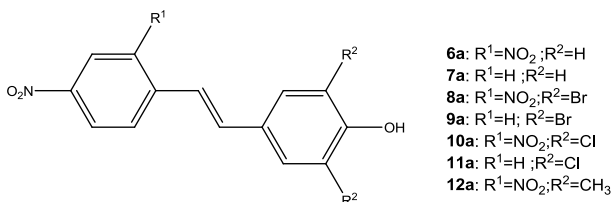
Esquema 2. Representação geral da reação de Wittig-Horner para formação de *trans*-estilbenos.



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

O trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de uma série de compostos (**6a-12a**), a fim de serem utilizados, na sua forma desprotonada, como sondas solvatocrômicas. Busca-se ainda analisar o potencial dos compostos sintetizados como sondas no estudo de polaridade de solventes puros e de misturas binárias, assim como a interação destes compostos com CDs.



3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos **6a-12a**;
- Caracterizar os compostos por pontos de fusão e através dos espectros de RMN de ¹H, RMN de ¹³C, massa, e IV;
- Realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis com cada composto, em sua forma desprotonada, em 28 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;
- Estudar e interpretar o comportamento solvatocrômico dos compostos **7a** e **11a** desprotonados em misturas binárias de solventes;
- Estudar a possibilidade dos compostos formarem complexos de inclusão com CDs.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e métodos

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho são de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec, Synth). A α -CD (Cavitron 80000, lote G8071, contendo 8,6% de água), β -CD (Cavitron® 82000, lote 1Q0011, contendo 10,7% de água) e γ -CD [Cavamax® W8 PHARMA, lote 80P200, orgânicos voláteis < 0,20% (CG) e 5,1% (em massa) de água, titulada por Karl-Fisher] foram gentilmente cedidas pelo prof. Dr. Jürgen Andreaus (FURB).

Para as sínteses orgânicas foi utilizado o laboratório 305 do departamento de química da UFSC. A síntese empregando irradiação por micro-ondas foi realizada no laboratório 302, utilizando um reator monomodo, CEM Explorer, com sensor de temperatura de IV, utilizando tubos de vidro com capacidade de 10 mL, específicos para o aparelho, e com os parâmetros, como temperatura (°C), potência (W), pressão (psi) e tempo (minutos) previamente programados no equipamento.

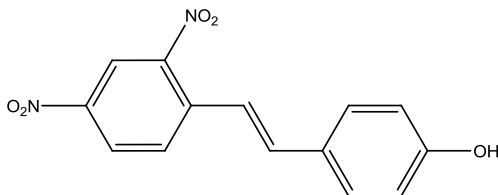
As análises espectrofotométricas foram realizadas no laboratório 205 utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo HP 8452 equipado com um banho termostaticado.

Para a caracterização dos compostos, foram utilizados os instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, que são: espectrômetro de RMN 200 MHz modelo AC 200, Bruker; espectrômetro de RMN 400 MHz, modelo NMR AS 400, Varian; espectrofotômetro de UV-Vis, modelo Lambda 35 UV/Vis Spectrometer, Perkin Elmer. As análises usando espectrometria de massa de alta resolução foram realizadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) utilizando o instrumento microOTOF-Q II 10243, Bruker. 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.

4.2. Sínteses

4.2.1 (*E*)-4-(2,4-Dinitroestiril)fenol (**6a**)

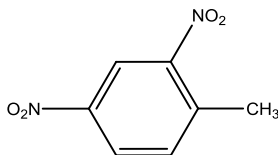
O estilbeno **6a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do *p*-hidroxibenzaldeído com 2,4-dinitrotolueno (**13**).



6a

O composto **13** foi sintetizado através da reação de nitração do *p*-nitrotolueno, conforme descrição a seguir.

4.2.1.1. 2,4-Dinitrotolueno (**13**)



13

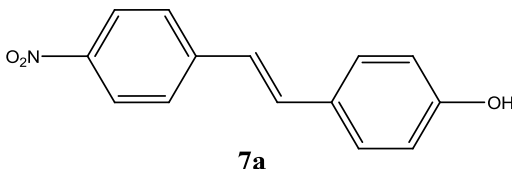
Em um balão foi adicionado *p*-nitrotolueno (1,4 g, 10 mmol), o qual foi solubilizado em ácido sulfúrico (1,65 mL, 31 mmol). Em seguida ácido nítrico 65% (1,2 mL, 26 mmol) foi adicionado gota a gota à solução, em banho de gelo, verificando a temperatura periodicamente para que não ultrapassasse 50 °C. Foi formado um sólido de cor creme. A reação foi então refluxada a 90 °C por 30 minutos e acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando com eluente clorofórmio/hexano (90:10) apresentando fator de retenção (Rf) de 0,88. O composto foi filtrado a vácuo e lavado com metanol gelado. O sólido foi recristalizado (duas vezes) em metanol. Obteve-se um sólido de coloração amarelo pálido com rendimento de 57%; p.f. obtido: 69-70 °C; p.f. da literatura: 70 °C (Vogel *et al.*, 1996); RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,81 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H₁), 8,35 (1H, *dd*, *J* = 2,0 Hz e *J* = 9,0 Hz, H₂), 7,58 (1H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H₃), 2,72 (3H, *s*, H₄).

4.2.1.2. Preparação do composto **6a**

Em um balão foram adicionados 2,4-dinitrotolueno (**13**; 1 g, 5,5 mmol), *p*-hidroxibenzaldeído (0,67 g, 5,5 mmol) e pirrolidina (360 μ L, 4,4 mmol). A reação foi colocada sob agitação magnética e refluxo a 90 °C por 4 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente metanol/clorofórmio (50:50) apresentando $R_f = 0,85$. O composto foi purificado por coluna cromatográfica de sílica usando metanol/clorofórmio (50:50) como eluente e posteriormente por recristalização usando metanol. (Saravanan *et al.*, 2001). O produto é um sólido laranja com rendimento de 32%; p.f. obtido: 177-179 °C; p.f. da literatura: 178-180 °C (Splitter *et al.*, 1955); IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3408 (O–H), 3073 (=C–H), 1586, 1513 e 1439 (C=C), 1333 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 9,95 (1H, *s*, H₈), 8,70 (1H, *d*, $J = 2,0$ Hz, H₁), 8,43 (1H, *dd*, $J = 2,0$ Hz e $J = 8,0$ Hz, H₂), 8,21 (1H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₃), 7,54 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H₄), 7,51 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₆), 7,27 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H₅), 6,81 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₇).

4.2.2. (*E*)-4-(4-Nitroestiril)fenol (**7a**)

O estilbeno **7a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do *p*-hidroxibenzaldeído com *p*-nitrotolueno, conforme descrito a seguir.

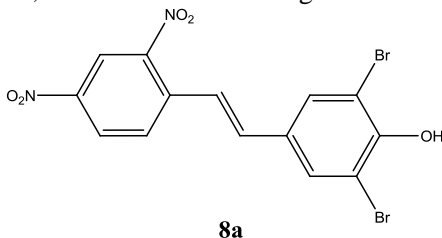


Em um balão foram adicionados *p*-nitrotolueno (1 g, 7,3 mmol), *p*-hidroxibenzaldeído (previamente recristalizado; 0,89 g, 7,3 mmol) e pirrolidina (1,5 mL, 18,3 mmol). A reação foi colocada sob refluxo a 70-75 °C e agitação magnética por 38 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (40:60) apresentando $R_f = 0,64$. Na purificação, foi utilizada coluna cromatográfica de sílica usando hexano/acetato de etila (40:60) e posteriormente recristalização em acetato de etila. O produto obtido é um sólido laranja-claro com rendimento de 19%; p.f. obtido: 204-206 °C; p.f. da literatura: 206 °C (Diemer *et al.*, 2007); IV

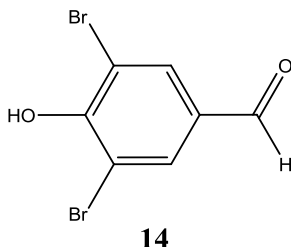
(KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3418 (O–H), 1584, 1501 e 1437 (C=C), 1337 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 9,77 (1H, *s*, H₇), 8,18 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₁), 7,77 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₂), 7,50 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₅), 7,42 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H₃), 7,16 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H₄), 6,80 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₆).

4.2.3. (*E*)-2,6-Dibromo-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (**8a**)

O estilbeno **8a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (**14**) com 2,4-dinitrotolueno (**13**). O composto **14** foi sintetizado através da reação de bromação do *p*-hidroxibenzaldeído, conforme descrito a seguir.



4.2.3.1. 3,5-Dibromo-4-hidroxibenzaldeído (**14**)



Aqueceram-se 8mL de água a 40°C e adicionaram-se *p*-hidroxibenzaldeído (6 g, 49,1 mmol), brometo de potássio (17,53 g, 147,3 mmol), ácido *p*-toluenosulfônico (16,91 g, 98,2 mmol) e por último *N*-bromossuccinimida (17,48 g, 98,2 mmol). Deixou-se reagir por 2 horas e esperou-se formar precipitado branco. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) apresentando $R_f = 0,21$. O composto foi filtrado a vácuo, lavado com solução de metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 10%) e recristalizado (duas vezes) em mistura de água/etanol. (Kumar *et al.*, 2011; Mahajan *et al.*, 2012). Obteve-se um

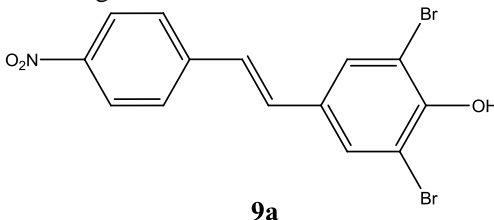
sólido branco com rendimento de 60%; p.f. obtido: 181 °C, p.f. da literatura: 183 °C (Kumar *et al.*, 2011); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 9,77 (1H, s, H₃), 8,06 (2H, s, H₂).

4.2.3.2. Preparação do composto **8a**

Foram adicionados em um balão: 2,4-dinitrotolueno (**13**; 0,27 g, 1,5 mmol), 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (**14**; 0,41 g, 1,5 mmol) e pirrolidina (98 μL , 1,2 mmol). A reação ocorreu sob agitação magnética e refluxo a 80-85 °C durante 6 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente clorofórmio/hexano (90:10) apresentando R_f = 0,48. A purificação foi feita através de coluna cromatográfica de sílica com eluente clorofórmio/hexano (90:10). Foi obtido um sólido amarelo com rendimento de 41%; p.f. obtido: 273-275 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3408 (O–H), 3098 (=C–H), 1592, 1521 e 1474 (C=C), 1346 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 10,39 (1H, s, H₇), 8,71 (1H, *d*, *J* = 2,0 Hz, H₁), 8,51 (1H, *dd*, *J* = 2,0 Hz e *J* = 9,0 Hz, H₂), 8,14 (1H, *d*, *J* = 9,0 Hz, H₃), 7,91 (2H, s, H₆), 7,46 (2H, s, H₄ e H₅); Espectro de massa: ESI-MS: *m/z* (M): 440,8712 (experimental), 440,8716 (calculado).

4.2.4. (E)-2,6-Dibromo-4-(4-nitroestiril)fenol (**9a**)

O estilbeno **9a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (**14**) com *p*-nitrotolueno, conforme descrito a seguir.

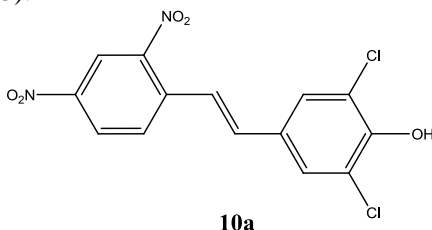


Em um balão adicionaram-se *p*-nitrotolueno (0,5 g, 3,6 mmol), 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído (**14**; 1,02 g, 3,6 mmol) e pirrolidina (750 μL , 9,1 mmol). Manteve-se o sistema sob agitação magnética, refluxo a 70-75 °C durante 72 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (50:50) apresentando R_f = 0,66. Na purificação

utilizou-se coluna cromatográfica de sílica com eluente hexano/acetato de etila (50:50). Obteve-se um sólido amarelo com rendimento de 27%; p.f. obtido: 235-237 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3467 (O–H), 3067 (=C–H), 1594, 1513 e 1472 (C=C), 1335 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 10,24 (1H, *s*, H₆), 8,22 (2H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H₁), 7,88 (2H, *s*, H₅), 7,78 (2H, *d*, *J* = 8,0 Hz, H₂), 7,39 (2H, *s*, H₃ e H₄).

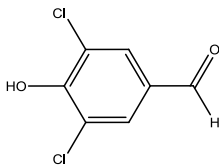
4.2.5. (*E*)-2,6-Dicloro-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (**10a**)

O estilbeno **10a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do 3,5-dicloro-4-hidroxibenzaldeído (**15**) com 2,4-dinitrotolueno (**13**).



O composto **15** foi sintetizado através da reação de cloração do *p*-hidroxibenzaldeído, conforme descrito a seguir.

4.2.5.1. 3,5-Dicloro-4-hidroxibenzaldeído (**15**)



Foram aquecidos 8 mL de água a 40 °C e a seguir foi adicionado *p*-hidroxibenzaldeído (3 g, 24,6mmol), cloreto de sódio (4,31 g, 73,8 mmol), ácido *p*-toluenosulfônico (8,47 g, 49,2 mmol) e por fim *N*-clorossuccinimida (6,57 g, 49,2 mmol). Deixou-se reagir por 2 horas e esperou-se a formação de um precipitado branco. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) apresentando $R_f = 0,25$. O composto foi filtrado a vácuo e lavado com água gelada. A purificação foi realizada por recristalização (duas vezes) em mistura de água/etanol. Obteve-se um sólido branco com rendimento de 50%; p.f. obtido: 154-

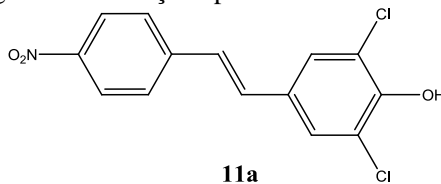
157 °C, p.f. da literatura: 153 °C (Mahajan *et al.*, 2012); RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 9,79 (1H, *s*, H₃), 7,89 (2H, *s*, H₂).

4.2.5.2. Preparação do composto **10a**

Acrescentou-se em um balão: 2,4-dinitrotolueno (**13**; 1,0 g, 5,5 mmol), 3,5-dicloro-4-hidroxibenzaldeído (**15**; 1,04 g, 5,5 mmol) e pirrolidina (360 μL , 4,4 mmol). Manteve-se o sistema sob agitação magnética e refluxo a 80-85 °C durante 10 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) apresentando $R_f = 0,54$. Na purificação utilizaram-se colunas cromatográficas de sílica com eluente hexano/acetato de etila (70:30). Obteve-se um sólido amarelo com rendimento de 34%; p.f. obtido: 249-251 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3440 (O–H), 3101 (=C–H), 1594, 1522 e 1490 (C=C), 1349 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 8,78 (1H, *d*, $J = 2,0$ Hz, H₁), 8,55 (1H, *dd*, $J = 2,0$ Hz e $J = 8,0$ Hz, H₂), 8,26 (1H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H₃), 7,74 (2H, *s*, H₆), 7,62 (1H, *d*, $J = 16,0$, H₄), 7,50 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H₅); Espectro de massa: ESI-MS: m/z (M): 352,9729 (experimental), 352,9727 (calculado).

4.2.6. (*E*)-2,6-Dicloro-4-(4-nitroestiril)fenol (**11a**)

O estilbeno **11a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do 3,5-dicloro-4-hidroxibenzaldeído (**15**) com *p*-nitrotolueno, segundo a descrição apresentada abaixo.

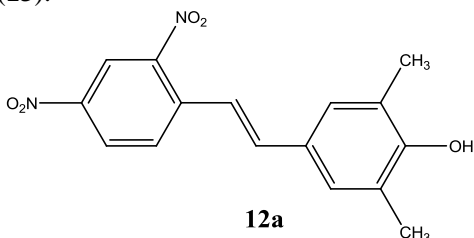


Adicionaram-se em um balão: *p*-nitrotolueno (0,42 g, 3,1 mmol), 3,5-dicloro-4-hidroxibenzaldeído (**15**; 0,59 g, 3,1 mmol) e pirrolidina (625 μL , 7,6 mmol). Deixou-se o sistema sob agitação magnética e refluxo a 70-75 °C durante 72 horas. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) apresentando $R_f = 0,59$. Na purificação utilizou-se coluna cromatográfica de sílica sendo o eluente hexano/acetato de etila (70:30). Obteve-se um sólido amarelo com

rendimento de 23%; p.f. obtido: 169-171 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3442 (O–H), 1590, 1513 e 1497 (C=C), 1348 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 8,24 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H_1), 7,84 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz, H_2), 7,68 (2H, *s*, H_5), 7,40 (2H, *s*, H_3 e H_4); RMN de ^{13}C (50 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 150,7, 148,4, 145,4, 132,3, 131,9, 131,8, 128,6, 128,5, 128,1, 125,4, 123,8; Espectro de massa: ESI-MS: m/z (M-nH): 307,98755 (experimental), 307,98757 (calculado).

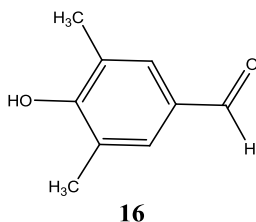
4.2.7. (*E*)-2,6-Dimetil-4-(2,4-dinitroestiril)fenol (**12a**)

O estilbeno **12a** foi sintetizado a partir da reação de condensação do 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**16**) com 2,4-dinitrotolueno (**13**).



O composto **16** foi sintetizado através da reação de formilação do 2,6-dimetilfenol, conforme descrito a seguir.

4.2.7.1. 3,5-Dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**16**)



Em um balão foram adicionados 2,6-dimetilfenol (1,5 g, 12 mmol), hexametilenotetramina (1,7 g, 12 mmol) e ácido trifluoroacético (18 mL, 24 mmol). A reação ficou sob refluxo (83-90 °C), agitação magnética e em atmosfera de argônio por 6 horas. Após este período, foi retirado o refluxo permitindo que evaporasse o ácido restante e foram acrescentados 75 mL de água gelada, deixando-se em agitação por 15 minutos. A solução foi basificada com carbonato de cálcio e foi extraída com éter etílico. Realizou-se cromatografia de

camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (70:30) apresentando $R_f = 0,57$. A purificação foi feita por coluna cromatográfica de sílica, usando-se hexano/acetato de etila (70:30) como eluente. Obteve-se um sólido bege com rendimento de 55%; p.f. obtido: 112-114 °C; p.f. da literatura: 111-112 °C (Smith, 1972); RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,80 (1H, s, H_4), 7,53 (2H, s, H_3), 5,47 (1H, s, H_1), 2,30 (6H, s, H_2).

3.2.7.2. Preparação do composto **12a**

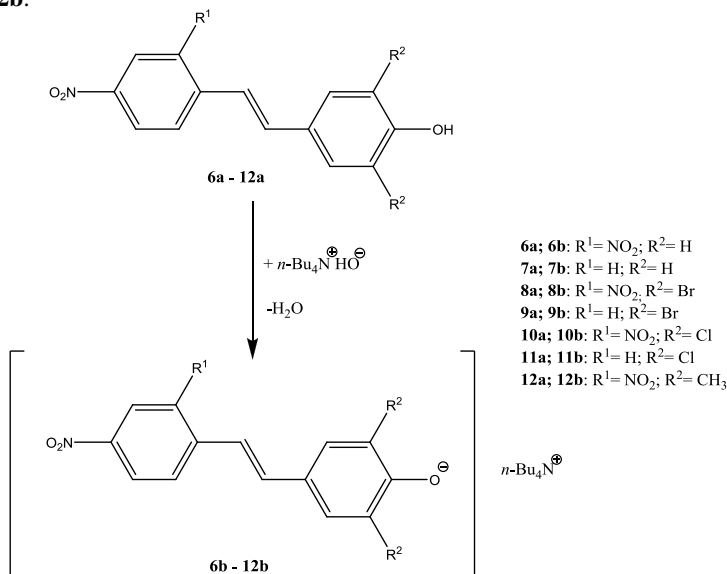
Em um tubo de vidro especial para micro-ondas adicionaram-se 2,4-dinitrotolueno (**13**; 0,18 g, 1 mmol), 3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldeído (**16**; 0,15 g, 1 mmol) e pirrolidina (65 μL , 0,8 mmol). A reação foi irradiada por micro-ondas por 25 minutos, com temperatura de 80 °C, utilizando 100 W de potência e pressão de 50 psi. A reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como eluente hexano/acetato de etila (50:50) apresentando $R_f = 0,77$. A purificação foi realizada através de coluna cromatográfica de sílica usando como eluente hexano/acetato de etila (50:50) e posteriormente recristalização em acetona. Obteve-se um sólido laranja com rendimento de 51%; p.f. obtido: 235-237 °C; IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3524 (O-H), 3087 (=C-H), 2920 e 2851 (-C-H), 1584, 1523 e 1492 (C=C), 1348 (N=O); RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 8,72 (1H, *d*, $J = 2,0$ Hz, H_1), 8,46 (1H, *dd*, $J = 2,0$ Hz e $J = 9,0$ Hz, H_2), 8,25 (1H, *d*, $J = 9,0$ Hz, H_3), 7,80 (1H, *s*, H_8), 7,49 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H_4), 7,41 (1H, *d*, $J = 16,0$ Hz, H_5), 7,32 (2H, *s*, H_6), 2,26 (6H, *s*, H_7); Espectro de massa: ESI-MS: m/z (M-nH): 313,0822 (experimental), 313,0819 (calculado).

4.3. Medidas de polaridade de solventes puros

Alíquotas das soluções estoques dos corantes **6a-12a** de concentrações de 5×10^{-3} a 1×10^{-2} mol L^{-1} , preparadas em acetona ou metanol, foram adicionadas a frascos de vidro de 5 mL, deixando-se evaporar o solvente. Após a evaporação, cada sonda foi dissolvida nos 28 solventes puros selecionados, resultando em concentrações finais de 2×10^{-5} a 4×10^{-5} mol L^{-1} . Nas soluções foram adicionadas de 10-25 μL da solução de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH, 0,1 mol L^{-1}) a fim de gerar as espécies **6b-12b** (Esquema 3), as quais foram colocadas

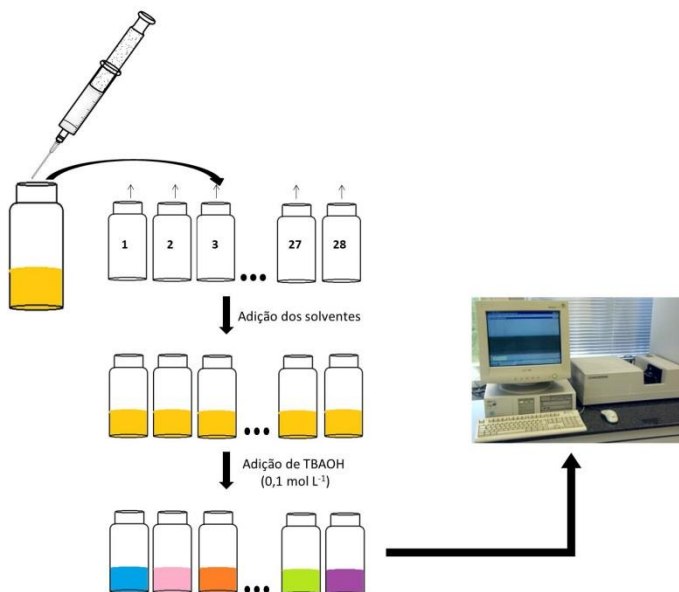
em uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Foram então realizadas leituras no espectrofotômetro de UV-vis.

Esquema 3. Representação dos compostos **6a-12a** e das espécies desprotonadas **6b-12b**.



O procedimento descrito é ilustrado na Figura 7. Os espectros de UV-vis das espécies desprotonadas (**6b-12b**) em solventes puros foram registrados à temperatura ambiente, em duplicata. 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 $E_T(\text{corante})$, calculados através da equação (1). O procedimento de preparação das amostras apresentado acima foi utilizado em todos os ensaios deste trabalho.

Figura 7. Ilustração do procedimento para medidas da polaridade de solventes puros.



4.4. Obtenção dos parâmetros de acidez, basicidade e polaridade-polarizabilidade

Os valores de $E_T(\text{corante})$, previamente calculados, foram utilizados para calcular os parâmetros através das equações (3) e (4) com auxílio do software Origin 8.5.

4.5. Ensaio para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes

Foram preparadas soluções de cada corante **6a** a **12a** ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em três diferentes solventes [**6a**: acetato de etila, DMSO e metanol; **7a**: acetonitrila, DMSO e metanol; **8a**: acetato de etila, acetonitrila e acetona; **9a**: acetonitrila, DMSO e acetona; **10a**: acetato de etila, acetonitrila e metanol; **11a**: acetato de etila, acetonitrila e etanol; **12a**: acetonitrila, acetona e etanol]. Sobre essas soluções foram adicionados 20 μL de solução de TBAOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gerando as

respectivas espécies desprotonadas **6b** a **12b**. Em uma cubeta foram adicionados 1,99 mL do solvente e 10 μL de TBAOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) 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.

4.6. Ensaio para investigar a possibilidade de isomerização *cis-trans* dos corantes

Uma amostra de 2 mL dos corantes ($2-4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em dois diferentes solventes [**6a**: acetato de etila e metanol; **7a**: DMSO e metanol; **8a**: acetato de etila e acetonitrila; **9a**: acetonitrila e DMSO; **10a**: acetato de etila e acetonitrila; **11a**: acetonitrila e etanol; **12a**: acetonitrila e etanol] foram preparadas e a estas soluções foram adicionados 20 μL da solução de TBAOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) gerando as formas desprotonadas dos compostos. Os espectros de absorção no UV-vis foram gerados a cada 10 minutos durante 1 hora na temperatura de 25 °C. Repetiu-se o mesmo experimento a 50 °C.

4.7. Medidas de polaridade de misturas binárias

Este estudo foi realizado em misturas aquosas de etano-1,2-diol, etanol e metanol para o composto **7b** e misturas aquosas com etano-1,2-diol para o composto **11b**. Prepararam-se duas soluções do corante; uma solução aquosa e outra em solvente orgânico, ambas com concentração de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A seguir, foi adicionado um pequeno volume de base (ver acima) a fim de gerar a forma colorida do composto. A solução aquosa foi transferida para uma cubeta de quartzo, a qual havia sido anteriormente fechada com septo de borracha e previamente pesada. A cubeta foi pesada novamente para anotar a massa da solução aquosa adicionada e então foi realizada a leitura no espectrofotômetro de UV-vis. Após, foram adicionadas alíquotas, utilizando-se uma microsseringa, da solução do corante em solvente orgânico. A cada adição, foi feita a pesagem da cubeta e posteriormente foi realizada a leitura no espectrofotômetro de UV-vis. O procedimento foi repetido até

que a cubeta ficasse repleta da mistura de solventes. O processo reverso também foi realizado, ou seja, a solução do corante em solvente orgânico foi transferida para a cubeta hermeticamente fechada, sendo a pesagem seguida por leitura no espectrofotômetro de UV-vis. Pequenas alíquotas da solução aquosa do corante foram adicionadas e, sistematicamente, após cada adição a cubeta foi pesada e a leitura espectral foi feita. Através da equação (1) foram obtidos os valores de E_T e as massas foram utilizadas para calcular a fração em mol de água (X_2) das misturas.

4.8. Estudo da interação dos corantes com diferentes CDs em solução aquosa

Foram preparados 8 mL de solução dos compostos **6b-12b** (6×10^{-5} mol L⁻¹) em tampão fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄, 1×10^{-3} mol L⁻¹) sendo o pH igual a 12,4 para evitar protonação do corante. De cada uma dessas soluções, foram separados 6 mL para o preparo das soluções de α -, β - e γ -CD com concentração de 1×10^{-2} mol L⁻¹ com o intuito de que a concentração do corante permanecesse constante, e por fim as leituras espectrais foram realizadas à temperatura ambiente (Figura 8).

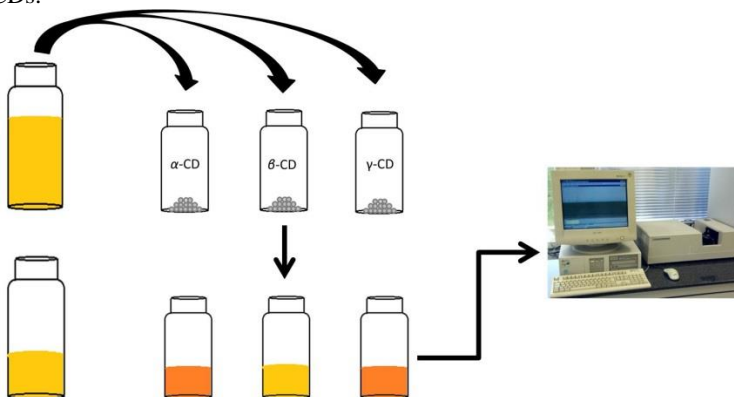
Foram selecionados os corantes **7b** e **10b** para analisar mais profundamente a interação destes com α -CD e γ -CD, respectivamente, sendo que 2 mL de cada solução foram separados para o preparo da solução da CD, a fim de se evitar efeitos de diluição do corante. Em seguida, foi adicionado à cubeta a solução do corante e esta fechada com septo de borracha. A seguir pequenas adições da solução de CD foram feitas utilizando uma microsseringa e a cada uma dessas adições foi feito o espectro de UV-vis à temperatura ambiente. Foram a seguir fixados os comprimentos de onda adequados e as absorvâncias foram anotadas de cada espectro, a fim de, a seguir, construir as curvas de titulação representadas na forma de gráficos da diferença de absorvância em função da concentração de CD. Os dados foram a seguir ajustados à equação (10) (Valeur *et al.*, 1992),

$$\Delta Abs = \frac{(Abs_0 + AbsKc)}{(1 + Kc)} \quad (10)$$

sendo Abs_0 a absorvância inicial sem a adição de CD, Abs corresponde a absorvância obtida pela adição de CD, c é a concentração de CD em

cada adição e K é a constante de inclusão, considerando-se uma estequiometria CD:corante do tipo 1:1.

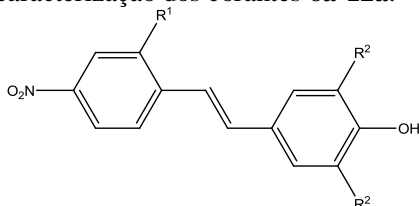
Figura 8. Ilustração do procedimento para estudar a interação dos corantes com as CDs.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em três etapas:

1) Na primeira etapa serão apresentados os resultados referentes à síntese e caracterização dos corantes **6a-12a**.



- 6a:** R¹=NO₂; R²=H
7a: R¹=H; R²=H
8a: R¹=NO₂; R²=Br
9a: R¹=H; R²=Br
10a: R¹=NO₂; R²=Cl
11a: R¹=H; R²=Cl
12a: R¹=NO₂; R²=CH₃

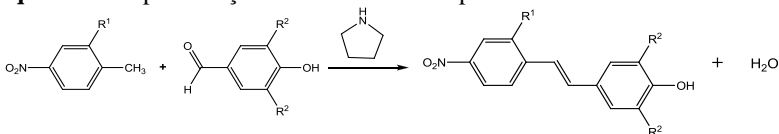
2) Na etapa seguinte, serão exibidos os resultados referentes ao estudo solvatocrômico dos corantes sintetizados em solventes puros e à aplicação das equações multiparamétricas de KAT e Catalán.

3) Posteriormente, serão exibidas algumas aplicações dos corantes para a investigação de polaridade de misturas binárias de solventes e para a detecção de CDs.

5.1. Sínteses dos compostos

Os compostos foram preparados conforme o Esquema 4, através de reação de condensação em que a pirrolidina abstrai um próton do 2,4-dinitrotolueno (ou 4-nitrotolueno) gerando um carbânion, o qual atua como um nucleófilo atacando a carbonila do aldeído em questão para gerar um intermediário tetraédrico, o qual na sequência sofre eliminação de molécula de água para a formação da ligação C=C do estilbeno substituído.

Esquema 4. Representação da síntese dos compostos **6a-12a**.



- 6a:** R¹=NO₂; R²=H **8a:** R¹=NO₂; R²=Br **10a:** R¹=NO₂; R²=Cl **12a:** R¹=NO₂; R²=CH₃
7a: R¹=H; R²=H **9a:** R¹=H; R²=Br **11a:** R¹=H; R²=Cl

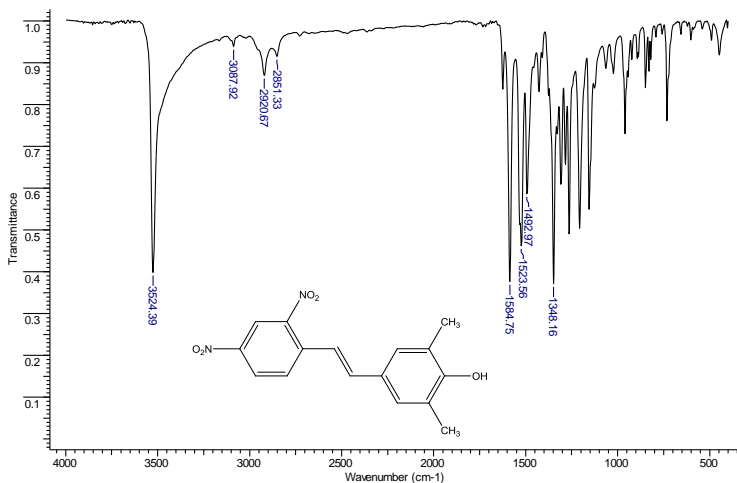
Os produtos das reações foram obtidos em rendimentos de 19-51%, sendo que os compostos que contêm somente um grupo nitro em

sua estrutura (**7a**, **9a** e **11a**) apresentaram rendimentos inferiores aos seus análogos com dois grupos nitro (**6a**, **8a** e **10a**) devido à maior dificuldade que a base empregada apresenta para abstrair um próton do 4-nitrotolueno do que do 2,4-dinitrotolueno. É preciso ressaltar que os hidrogênios do grupo metila no 2,4-dinitrotolueno são apreciavelmente mais ácidos que os do 4-nitrotolueno, devido à ação do grupo nitro elétron-retirador adicional na posição orto no sentido de estabilizar a base conjugada do composto ao dispersar a densidade eletrônica por efeito indutivo e efeito mesomérico negativo. Os baixos rendimentos na formação de estilbenos via condensação são reportados na literatura (Saravanan *et al.*, 2001). No caso do presente trabalho, os rendimentos alcançados, embora baixos, foram suficientes para permitir a caracterização dos compostos e a realização dos ensaios físico-químico-orgânicos.

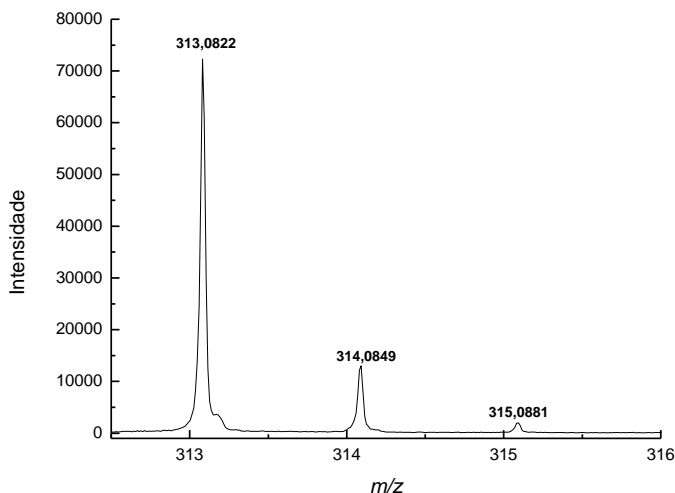
Todos os compostos foram devidamente caracterizados por p.f., IV e RMN de ^1H e os compostos que ainda não são encontrados na literatura foram caracterizados pelas técnicas acima e por espectrometria de massa de alta resolução. A caracterização por RMN ^{13}C não foi possível (exceto para o composto **11a**), pois estes compostos apresentaram-se pouco solúveis nos solventes testados (água, metanol, DMSO, acetona, acetonitrila e clorofórmio) na quantidade requerida para a realização dos espectros. De modo similar, Cho e Park (Cho, 2007) sintetizaram uma série de estilbenos, para os quais não obtiveram os espectros de RMN de ^{13}C devido à baixa solubilidade que aqueles compostos apresentaram.

Nas Figuras 9-11 se encontram os espectros de IV, massa e RMN de ^1H , respectivamente, do composto **12a**. No espectro de IV verifica-se a banda em 3524 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O–H, a qual é bastante aguda, pois o estereoidimpedimento causado pelas metilas torna difícil para o grupo OH a realização de ligações de hidrogênio. Observam-se também as bandas em 3087 cm^{-1} referente ao estiramento C–H aromático, em 2920 e 2841 cm^{-1} relativa ao estiramento C–H alifático, em 1585 , 1523 e 1493 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos C=C e à presença dos anéis aromáticos e em 1348 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N=O.

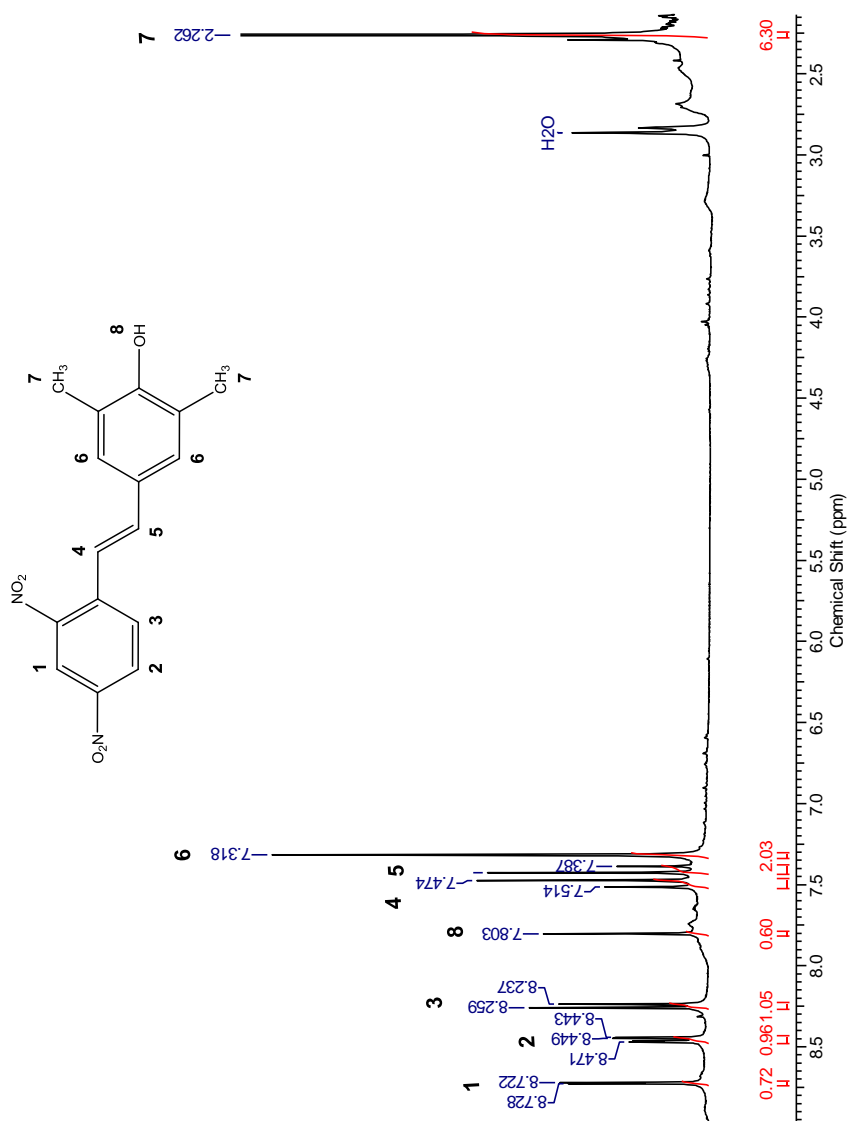
Figura 9. Espectro de IV do composto **12a** em pastilha de KBr.



No espectro de massa do composto **12a** se observa a presença de 3 picos: a massa de **12a** com a perda de um próton (M-H, m/z : 313,0822), a massa do composto (M, m/z : 314,0849) e a massa de **12a** com o ganho de um próton (M+H, m/z : 315,0881). Estes valores se aproximam dos valores calculados (M-H, m/z : 313,0819; M, m/z : 314,0852; M+H, m/z : 315,0886).

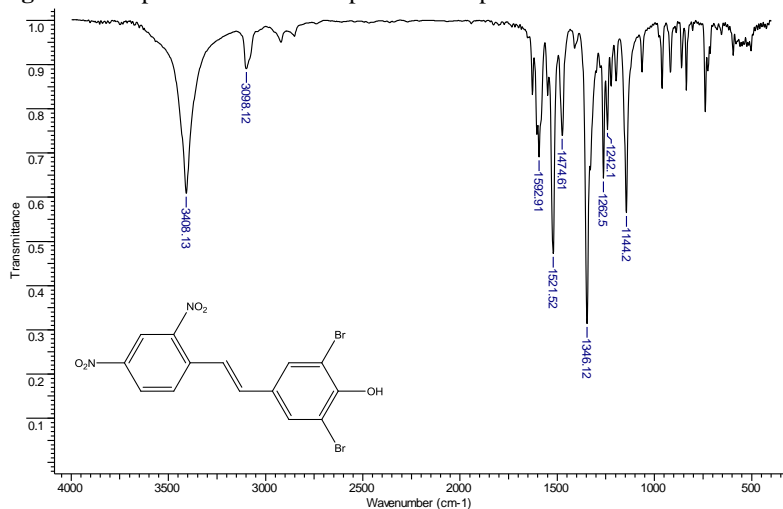
Figura 10. Espectro de massa do composto **12a**.

O espectro de RMN de ^1H revelou, além de um simpleto em δ 7,80 ppm referente ao hidrogênio fenólico (H_8) e outro simpleto em δ 2,26 ppm relacionado aos seis hidrogênios das metilas (H_7), três conjuntos de sinais característicos para o composto. Os hidrogênios do grupo 2,4-dinitrofenil puderam ser facilmente reconhecidos por três sinais, um duplete em δ 8,72 ppm ($J = 2,0$ Hz) característico de hidrogênio com acoplamento *meta* (H_1), um duplo duplete em δ 8,46 ppm ($J = 2,0$ Hz e $J = 9,0$ Hz) característico de hidrogênio com acoplamento *meta* e *orto* (H_2) e um duplete em δ 8,25 ppm ($J = 9,0$ Hz), característico de hidrogênio com acoplamento *orto* (H_3). O segundo conjunto de sinais, dois dupletos em δ 7,49 e δ 7,41 ppm, refere-se aos dois hidrogênios H_4 e H_5 da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, os quais se acoplam entre si, com $J = 16$ Hz, que é um valor típico de hidrogênios em duplas ligações de alcenos dissustituídos na posição *trans* (Silverstein *et al.*, 2007). Finalmente, observaram-se os sinais referentes aos hidrogênios do segundo anel aromático, os quais apareceram na forma de um simpleto em δ 7,32 ppm (H_6).

Figura 11. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, acetona- d_6) do composto **12a**.

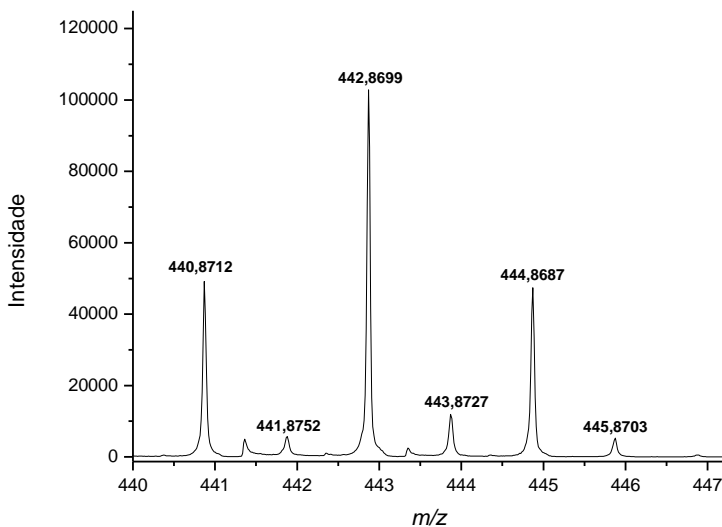
Nas Figuras 12, 13 e 14 se encontram os espectros de IV, massa e RMN ^1H , respectivamente, do composto **8a**. No espectro de IV verificam-se as bandas em 3408 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O–H sendo uma banda aguda devida ao grupo OH estar livre, em 3098 cm^{-1} referente ao estiramento de C–H aromático, em 1592 , 1521 e 1474 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento da ligação C=C e do sistema aromático, e em 1346 cm^{-1} referente ao estiramento N=O.

Figura 12. Espectro de IV do composto **8a** em pastilha de KBr.



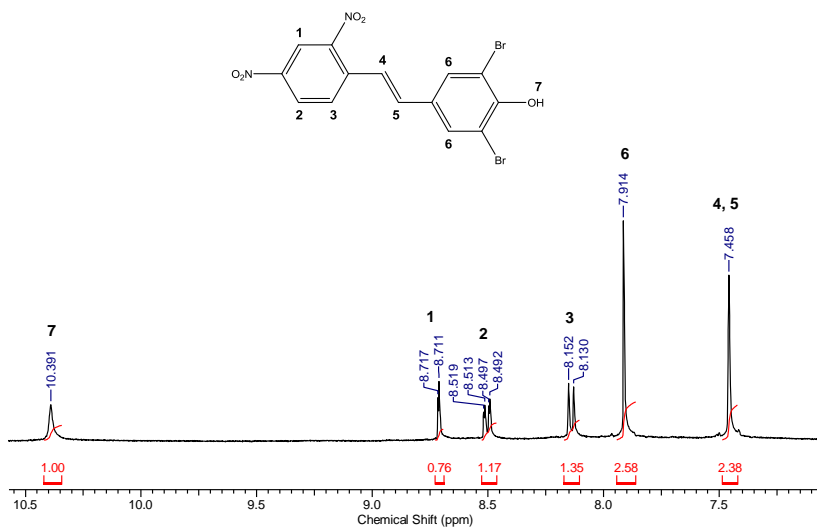
O espectro de massa do composto **8a** apresenta alguns picos que merecem ser destacados: a massa do composto com a perda de um próton, M-H (m/z : 440,8712) e os picos característicos de compostos que apresentam dois átomos de bromo M+2 (m/z : 442,8699), devido à presença do íon molecular contendo o isótopo ^{81}Br , e M+4 (m/z : 444,8687) devido à presença do íon molecular contendo dois átomos do isótopo ^{81}Br . A intensidade dos picos dos íons moleculares com o isótopo pesado é de 195% (M+2) e 95,5% (M+4). Os valores experimentais se aproximam dos valores calculados (M-H, m/z : 440,8716; M+2, m/z : 442,8697; M+4, m/z : 444,8676).

Figura 13. Espectro de massa do composto **8a**.



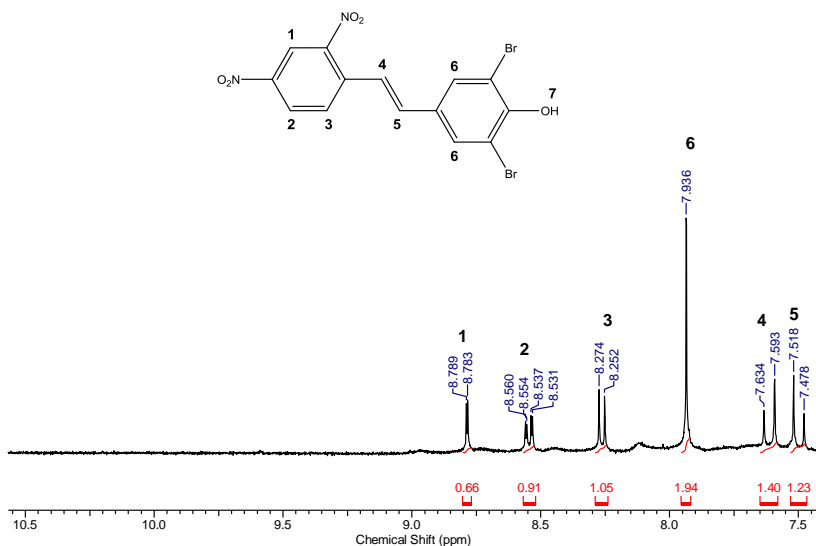
O espectro de RMN de ^1H exibiu um simpleto em δ 10,39 ppm referente ao hidrogênio fenólico (H_7), duplete em δ 8,71 ppm ($J = 2,0$ Hz) característico de hidrogênio com acoplamento *meta* (H_1), duplo duplete em δ 8,51 ppm ($J = 2,0$ Hz e $J = 9,0$ Hz) característico de hidrogênio com acoplamento *meta* e *orto* (H_2), duplete em δ 8,14 ppm ($J = 9$ Hz) característico de hidrogênio com acoplamento *orto* (H_3) e um simpleto em δ 7,91 ppm referente aos hidrogênio próximo aos bromos (H_6). Curiosamente, é necessário aqui observar que para os hidrogênios da dupla ligação não foram observados dois dupletos com $J = 16$ Hz, como tipicamente se obtém para hidrogênios situados nas duplas ligações em alcenos 1,2-dissubstituídos. Em seu lugar, foi observado apenas um simpleto em δ 7,46 ppm, referente aos dois hidrogênios da dupla ligação (H_4 e H_5). Este fato ocorreu também para os compostos **9a**, **11a** e em outros casos reportados na literatura (Cho, 2007; Choi *et al.*, 2009).

Figura 14. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **8a**.

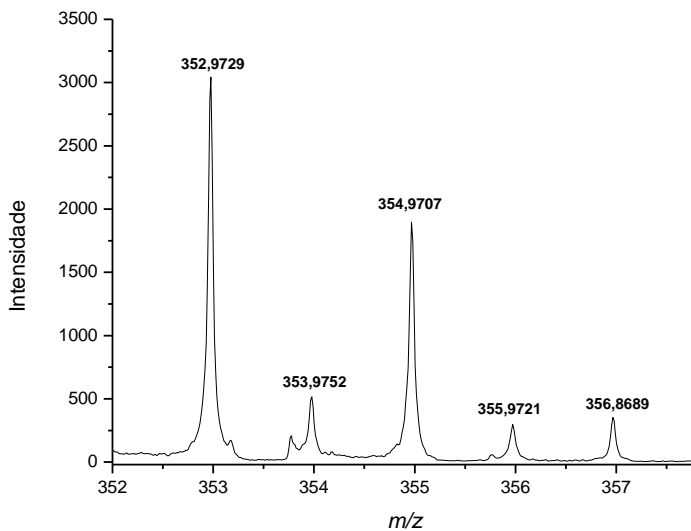


Posteriormente, outra análise de RMN de ^1H foi realizada para o mesmo composto, porém utilizando acetona- d_6 como solvente. Ao preparar a amostra, foi observado que a solução apresentou uma coloração marrom, a qual é diferente daquela em DMSO-d_6 (amarela), podendo ser devido à desprotonação do composto. Ao se fazer o espectro de RMN de ^1H (Figura 15), verificou-se que efetivamente o sinal do hidrogênio fenólico não pôde mais ser observado, mostrando que o composto encontrava-se na forma desprotonada em solução, o que facilmente se explica pela presença dos átomos de bromo nas posições orto do anel fenólico, os quais apresentam efeito indutivo negativo, levando ao aumento da dispersão de carga negativa da base conjugada. Um aspecto interessante aqui é que a desprotonação do hidrogênio fenólico leva, naquele solvente, ao aparecimento dos dois sinais dos hidrogênios da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$, na forma de dois dupletos com $J = 16$ Hz cada em δ 7,61 ppm e δ 7,50 ppm referentes aos hidrogênios H_4 e H_5 respectivamente.

Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) do composto **8a**.



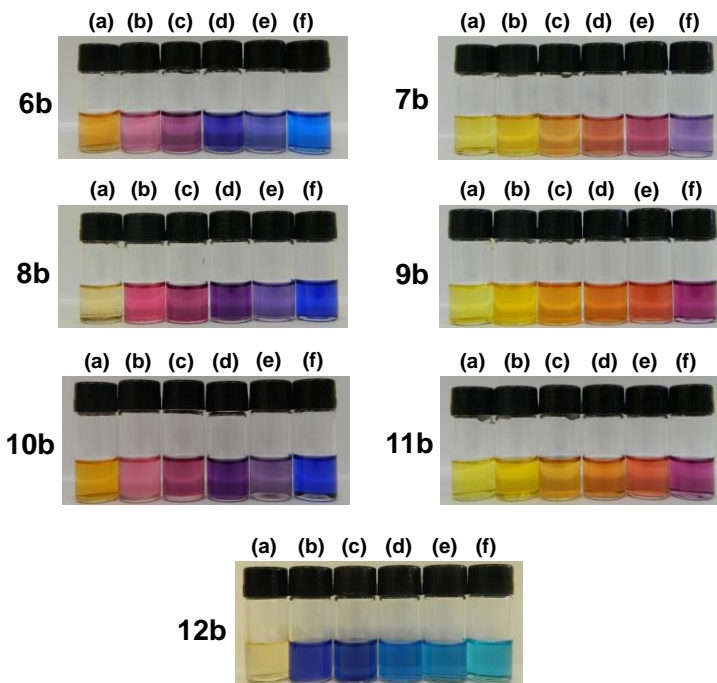
Os espectros de IV e RMN ^1H do composto **10a** apresentaram a mesma tendência observada para o composto **8a**. A Figura 16 exibe o espectro de massa do composto clorado (**10a**) onde se destacam três picos: a massa do composto com a perda de um próton, M-H (m/z : 352,9729) e os picos característicos de compostos que apresentam dois átomos de cloro M+2 (m/z : 354,9707), devido à presença do íon molecular contendo o isótopo ^{37}Cl , e M+4 (m/z : 356,8689) devido à presença do íon molecular contendo dois átomos do isótopo ^{37}Cl . A intensidade dos picos dos íons moleculares com o isótopo pesado é de 65,3% (M+2) e 10,6% (M+4). Os valores experimentais se aproximam dos valores calculados (M-H, m/z : 352,9727; M+2, m/z : 354,9698; M+4, m/z : 356,9668).

Figura 16. Espectro de massa do composto **10a**.

5.2. Estudos solvatocrômicos dos corantes em solventes puros

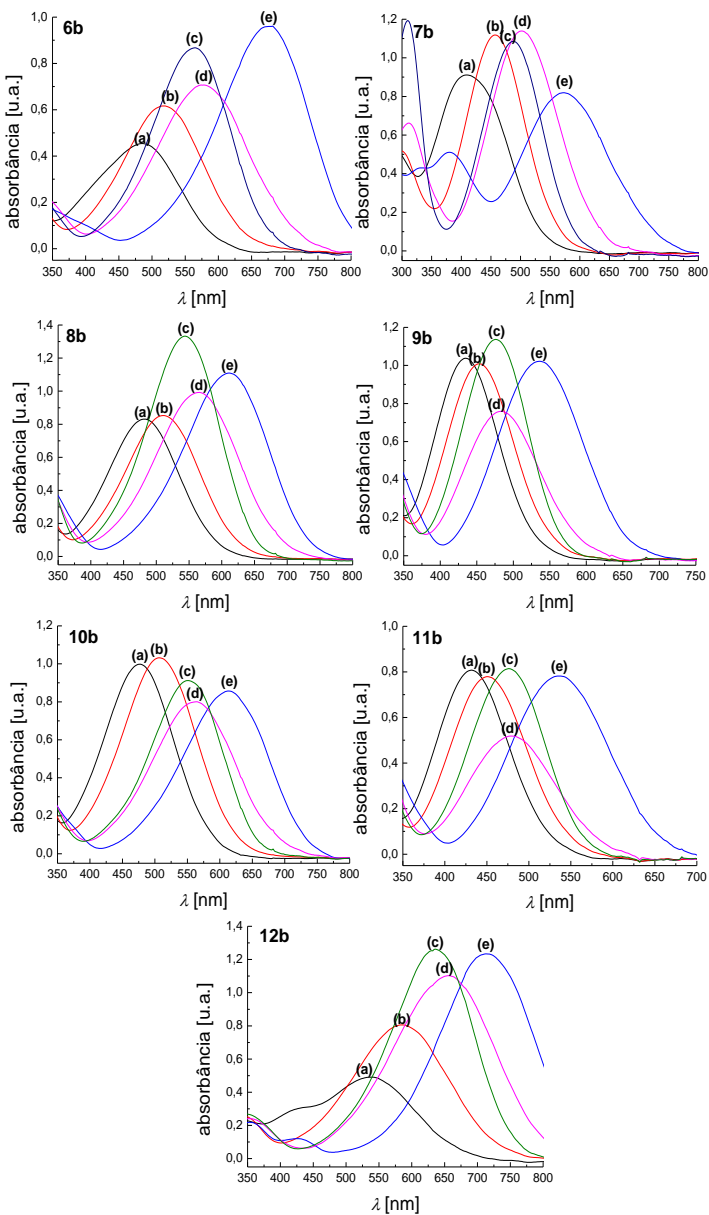
Os compostos **6a-12a** apresentam coloração amarelo-clara quando em solução, porém apresentam diversas cores quando são desprotonados (**6b-12b**), como observado na Figura 17. Por exemplo, pode ser observado que o composto **10b** é amarelo em água, rosa em tolueno, vermelho-violeta em álcool benzílico, violeta em acetonitrila, lilás em acetona e azul em DMF.

Figura 17. Compostos **6b-12b** em água (a), tolueno (b), álcool benzílico (c), acetonitrila (d), acetona (e) e DMF (f).



O solvatochromismo pode ser confirmado pelas mudanças observadas nos comprimentos de onda de absorção máxima quando a polaridade do meio é alterada. A Figura 18 apresenta os espectros de absorção dos corantes **6b- 12b** em alguns dos 28 solventes selecionados. Observa-se que, por exemplo, o composto **9b** em metanol apresenta uma banda solvatoacrômica com máximo em 436 nm. Em etanol a banda se desloca para 454 nm, enquanto que em diclorometano, éter dietílico e DMA a banda se desloca para 484 nm, 476 nm e 534 nm, respectivamente. As bandas nos espectros de UV-Vis observadas ocorrem devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de transferência de carga intramolecular do grupo fenolato, parte elétron-doadora do corante, para o grupo nitrofenil, que é a parte elétron-aceitadora.

Figura 18. Espectros de UV-vis dos compostos **6b-12b** em metanol (a), etanol (b), diclorometano (c), éter dietílico (d) e DMA (e).

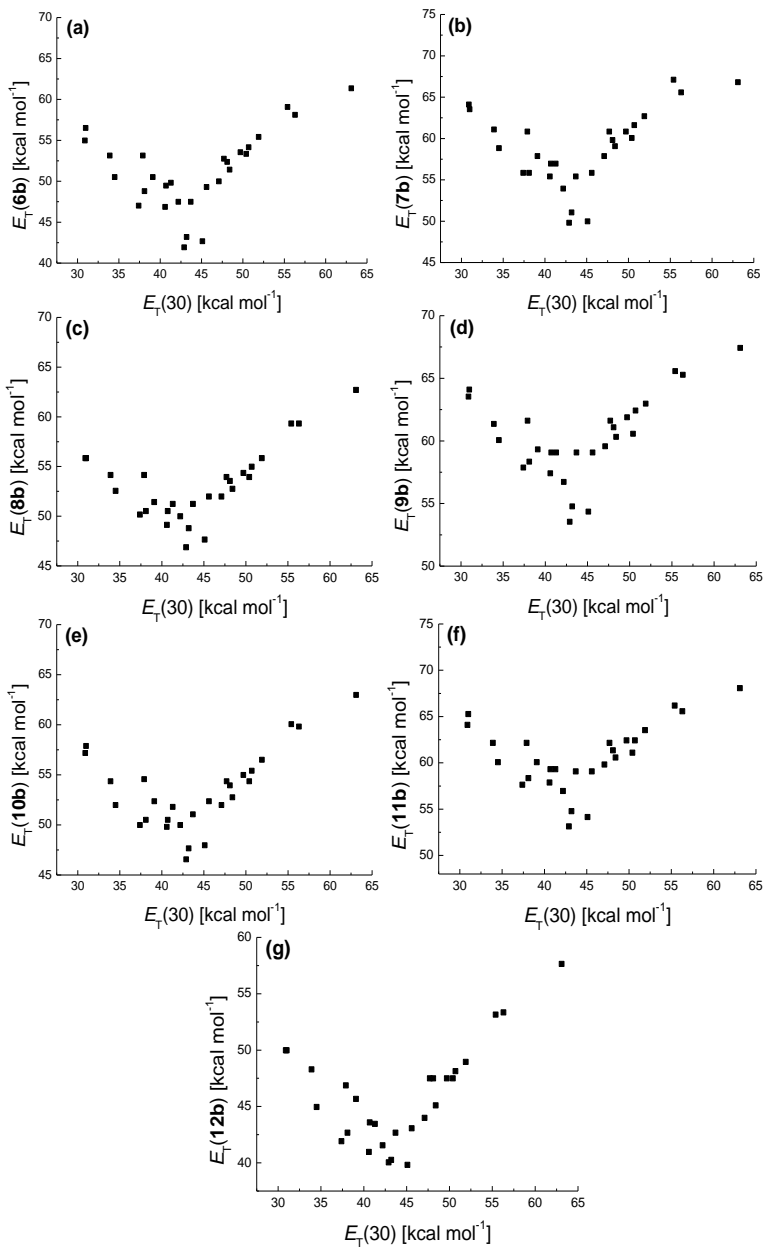


A partir dos espectros de UV-Vis, obtiveram-se os valores de λ_{\max} e através destes foram obtidas as energias de transição para os corantes. Os valores de E_T dos corantes para os 28 solventes orgânicos estudados e respectivos valores de $E_T(30)$, encontram-se apresentados na Tabela 1.

Os dados obtidos mostram que as bandas solvatocrômicas de absorção apresentam amplo deslocamento dependendo da polaridade do solvente. Através de gráficos dos valores de E_T do corante em função de $E_T(30)$, presentes na Figura 19, é possível perceber que ocorre solvatocromismo reverso em todos os casos (Machado, 1997; Machado *et al.*, 1994).

Tabela 1. Valores de $E_T(30)^a$ e E_T dos corantes em kcal mol⁻¹. ^a(Reichardt, 1994)

SOLVENTE	$E_T(30)^a$	$E_T(6b)$	$E_T(7b)$	$E_T(8b)$	$E_T(9b)$	$E_T(10b)$	$E_T(11b)$	$E_T(12b)$
Água	63,1	61,4	66,8	62,7	67,4	63,0	67,7	57,6
Etano-1,2-diol	56,3	58,1	69,4	59,3	65,3	59,8	65,6	53,3
Metanol	55,4	59,1	67,1	59,3	65,6	60,1	66,2	53,1
Etanol	51,9	55,4	62,7	55,8	63,0	56,5	63,5	49,0
1-Propanol	50,7	54,1	61,6	55,0	62,4	55,4	62,4	48,1
Alcool benzílico	50,4	53,3	60,1	53,9	60,6	54,4	61,1	47,5
1-Butanol	49,7	53,5	60,8	54,4	61,9	55,0	62,4	47,5
2-Propanol	48,4	70,4	59,1	52,7	60,3	52,7	60,6	45,1
1-Octanol	48,1	52,4	59,8	53,5	61,1	53,9	61,4	47,5
1-Decanol	47,7	52,7	60,8	53,9	61,6	54,4	62,2	47,5
2-Butanol	47,1	50,0	57,9	52,0	59,6	52,0	59,8	44,0
Acetonitrila	45,6	49,3	55,8	52,0	59,1	52,4	59,1	43,0
DMSO	45,1	42,7	50,0	47,6	54,4	48,0	54,1	39,8
2-Metil-2-propanol	43,7	47,5	55,4	51,2	59,1	51,0	59,1	42,7
DMF	43,2	43,2	51,0	48,8	54,8	47,6	54,8	40,3
DMA	42,9	41,9	49,8	46,9	53,5	46,5	53,1	40,0
Acetona	42,2	47,5	53,9	50,0	56,7	50,0	57,0	41,6
1,2-Dicloroetano	41,3	49,8	57,0	51,2	59,1	51,8	59,3	43,4
Diclorometano	40,7	49,5	57,0	50,5	59,1	50,5	59,3	43,6
Acetofenona	40,6	46,7	55,4	49,1	57,4	49,8	57,9	41,0
Clorofórmio	39,1	50,5	57,9	51,4	59,3	52,4	60,1	45,7
Acetato de etila	38,1	48,8	55,8	50,5	58,3	50,5	58,3	42,7
1-Pentanol	37,9	53,1	60,8	54,1	61,6	54,6	62,2	46,9
THF	37,4	47,0	55,8	50,2	57,9	50,0	57,6	41,9
Éter dietílico	34,5	50,5	58,8	52,6	60,1	52,0	60,1	45,0
Tolueno	33,9	53,1	61,1	54,1	61,4	54,4	62,2	48,3
n-Hexano	31,0	56,5	63,5	55,8	64,1	57,9	65,3	50,0
Ciclo-hexano	30,9	55,0	64,1	55,8	63,5	57,2	64,1	50,0

Figura 19. Gráficos de E_T dos corantes **6b-12b** em função do $E_T(30)$.

Tomando-se como exemplo o composto **12b**, a banda solvatocrômica apresenta $\lambda_{\max} = 572 \text{ nm}$ [$E_T(\mathbf{12b}) = 50,0 \text{ kcal mol}^{-1}$] em ciclo-hexano enquanto que em DMSO obtém-se $\lambda_{\max} = 718 \text{ nm}$ [$E_T(\mathbf{12b}) = 39,8 \text{ kcal mol}^{-1}$]. Dessa maneira, à medida que aumenta a polaridade do meio ocorre uma diminuição nos valores de $E_T(\mathbf{12b})$, ocorrendo um deslocamento da banda solvatocrômica para comprimentos de onda maiores (deslocamento batocrômico), o que é característico do solvatocromismo positivo: $\Delta\lambda_{\max} = -146 \text{ nm}$. No gráfico de $E_T(30)$ vs $E_T(\mathbf{12b})$ a região em que se encontra o valor de $E_T(\mathbf{12b})$ em DMSO, em $39,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, é evidenciada como aquela a partir da qual ocorre a reversão do solvatocromismo. A partir dessa região, o aumento da polaridade do meio faz com que ocorra um aumento do $E_T(\mathbf{12b})$ deslocando a banda solvatocrômica para comprimentos de onda menores (deslocamento hipsocrômico), exibindo assim, um solvatocromismo negativo. A banda solvatocrômica de **12b** em água apresenta $\lambda_{\max} = 496 \text{ nm}$ [$E_T(\mathbf{12b}) = 57,6 \text{ kcal mol}^{-1}$] e equiparando com $\lambda_{\max} = 718 \text{ nm}$ em DMSO alcança um $\Delta\lambda_{\max} = +222 \text{ nm}$, caracterizando um deslocamento hipsocrômico.

Os compostos **6b-11b** revelam características semelhantes ao composto **12b** em que o solvatocromismo positivo inicia em ciclo-hexano [**6b**: $E_T(\mathbf{6b}) = 55,0 \text{ kcal mol}^{-1}$; **7b**: $E_T(\mathbf{7b}) = 64,1 \text{ kcal mol}^{-1}$; **8b**: $E_T(\mathbf{8b}) = 55,8 \text{ kcal mol}^{-1}$; **9b**: $E_T(\mathbf{9b}) = 63,5 \text{ kcal mol}^{-1}$; **10b**: $E_T(\mathbf{10b}) = 57,2 \text{ kcal mol}^{-1}$; **11b**: $E_T(\mathbf{11b}) = 64,1 \text{ kcal mol}^{-1}$] e a reversão do solvatocromismo ocorre em DMA [**6b**: $E_T(\mathbf{6b}) = 41,9 \text{ kcal mol}^{-1}$; **7b**: $E_T(\mathbf{7b}) = 49,8 \text{ kcal mol}^{-1}$; **8b**: $E_T(\mathbf{8b}) = 46,9 \text{ kcal mol}^{-1}$; **9b**: $E_T(\mathbf{9b}) = 53,5 \text{ kcal mol}^{-1}$; **10b**: $E_T(\mathbf{10b}) = 46,6 \text{ kcal mol}^{-1}$; **11b**: $E_T(\mathbf{11b}) = 53,1 \text{ kcal mol}^{-1}$]. A partir do DMA a polaridade dos solventes aumenta e o solvatocromismo negativo é exibido até a água [**6b**: $E_T(\mathbf{6b}) = 61,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; **7b**: $E_T(\mathbf{7b}) = 66,8 \text{ kcal mol}^{-1}$; **8b**: $E_T(\mathbf{8b}) = 62,7 \text{ kcal mol}^{-1}$; **9b**: $E_T(\mathbf{9b}) = 67,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; **10b**: $E_T(\mathbf{10b}) = 63,0 \text{ kcal mol}^{-1}$; **11b**: $E_T(\mathbf{11b}) = 67,7 \text{ kcal mol}^{-1}$].

Na Tabela 2 estão presentes os valores de λ_{\max} dos compostos nos solventes menos polares, intermediários e mais polares juntamente com os $\Delta\lambda_{\max}$ que caracterizam os deslocamentos batocrômico e hipsocrômico. Os dados mostram que os compostos que apresentam dois grupos nitro na estrutura molecular (**6b**, **8b** e **10b**) apresentam maiores variações no comprimento de onda máximo em comparação com seus pares com apenas um grupo nitro em sua estrutura molecular (**7b**, **9b** e **11b**). Dentre os compostos com dois grupos nitro, o composto **12b** apresenta a maior variação no comprimento de onda máximo seguido pelos compostos **6b**, **10b** e **8b**. Esse resultado pode ser devido ao efeito

dos substituintes: o efeito indutivo positivo dos grupos metila do composto **12b** é bastante pronunciado enquanto para os compostos **10b** e **8b** os grupos cloro e bromo têm os efeitos mesoméricos positivos contrabalançados pelo efeito indutivo negativo que ocorre com esses grupos devido à sua eletronegatividade. Nos compostos com apenas um grupo nitro observa-se que **11b** e **9b** apresentam as menores variações em comparação com o composto **7b**. Neste caso, os dados sugerem que o efeito indutivo elétron-retirador dos halogênios parece ser responsável pela redução da probabilidade de transferência de carga do grupo fenolato elétron-doador para o grupo aceitador de elétrons nos corantes. Cálculos teóricos estão sendo efetuados para se buscar melhor compreender a importância dos grupos nitro e dos substituintes no anel elétron-doador sobre o nível de solvatocromismo do sistema estudado.

Tabela 2. Valores de λ_{\max} para os compostos **6b-12b** nos solventes menos polar, intermediários e mais polares, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\max}$ observados considerando as regiões de solvatocromismo positivo e negativo.

Composto	Solvente menos polar (ciclo- hexano) (nm)	Solvente intermediári o (nm)	Solvente mais polar (água) (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^1$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}^2$ (nm)
6b	520	682 (DMA)	466	-162	+216
7b	446	574 (DMA)	428	-128	+146
8b	512	610 (DMA)	456	-98	+154
9b	450	534 (DMA)	424	-84	+110
10b	500	614 (DMA)	454	-114	+160
11b	446	538 (DMA)	420	-92	+118
12b	572	718 (DMSO)	496	-146	+222

$$^1\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{ciclo-hexano}) - \lambda_{\max}(\text{solvente intermediário})$$

$$^2\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{solvente intermediário}) - \lambda_{\max}(\text{água})$$

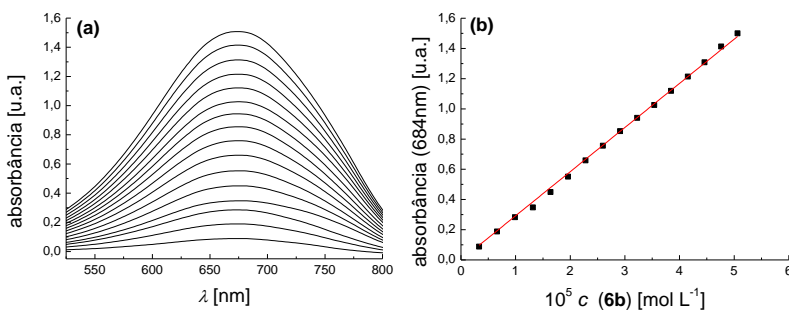
Um fato interessante merece ser apontado nos dados de polaridade dos solventes usando-se o composto **7b** como sonda solvatocrômica. Pode-se observar na Figura 19b que o valor de E_T para a água é muito próximo ou até mesmo menor do que outros solventes polares, como etano-1,2-diol e metanol. Embora este comportamento não tenha sido observado nos demais casos deste estudo, foi reportado na literatura recentemente, tendo sido aplicado na obtenção de um dispositivo supramolecular solvatocrômico baseado em uma sutil mudança na polaridade do meio em misturas binárias de água com álcoois (Nandi *et al.*, 2012).

A literatura especializada tem apontado três explicações para o fenômeno do solvatocromismo reverso, em especial aquele observado para os corantes merocianínicos em solução: (1) a autoagregação dos corantes dependendo do meio em que se encontram (Martins *et al.*, 2008; Niedbalska *et al.*, 1990), (2) uma possível fotoisomerização cis-trans (Tsukada *et al.*, 1989) e (3) a capacidade do solvente para estabilizar diferentemente as formas de ressonância benzenoide e quinonoide do corante, o que modificaria a contribuição das formas de ressonância responsáveis pelo híbrido de ressonância (Reichardt, 2006). Embora esta última explicação seja a mais aceita, é importante buscar evidências para descartar as outras possibilidades. El Seoud e colaboradores propuseram recentemente experimentos visando avaliar a importância dessas três possibilidades sobre o solvatocromismo reverso em merocianinas (Martins *et al.*, 2008). Recentemente, essa proposta foi empregada com sucesso na análise do solvatocromismo reverso observado quando 4-(fenilmetilenoimino)fenolatos substituídos com grupos nitro foram usados como corantes solvatocrômicos (Nandi *et al.*, 2012). Estes experimentos envolvem estudos para verificar a possibilidade de ocorrência de autoagregação dos corantes e ensaios para verificar a influência da temperatura sobre a posição da banda solvatocrômica dos compostos estudados em solventes cuja polaridade reflita as regiões de solvatocromismo positivo e negativo observados. Estes estudos são relatados a seguir.

5.3. Ensaios para investigar a possibilidade de autoagregação dos corantes

Os corantes **6b-12b** foram estudados em solventes orgânicos como etanol, metanol, acetona, acetonitrila, acetato de etila e DMSO e através de titulação observou-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 obedecida nas concentrações empregadas nos estudos solvatocrômicos, sem a ocorrência de agregação soluto-soluto na faixa de concentrações estudada. Um exemplo desse ensaio realizado é demonstrado na Figura 20 para o corante **6b** em DMSO.

Figura 20. Espectros de UV-vis da titulação de **6b** em DMSO (a) e gráfico de absorvância em função da concentração do corante (b).



A partir dos gráficos de absorvância em função da concentração dos corantes e utilizando a equação (11), foi possível determinar também a absorvância molar dos compostos **6b-12b**,

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (11)$$

sendo Abs a absorvância, ε a absorvância molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), b o caminho óptico (cm) e c a concentração da solução (mol L^{-1}).

Os corantes apresentam valores de absorvância molar elevados devido ao fato do 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. Os valores de absorvância molar juntamente com os coeficientes de correlação e as faixas de concentração estudadas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Faixa da concentração dos corantes **6b-12b**, absorvidade molar e coeficiente de correlação nos solventes estudados.

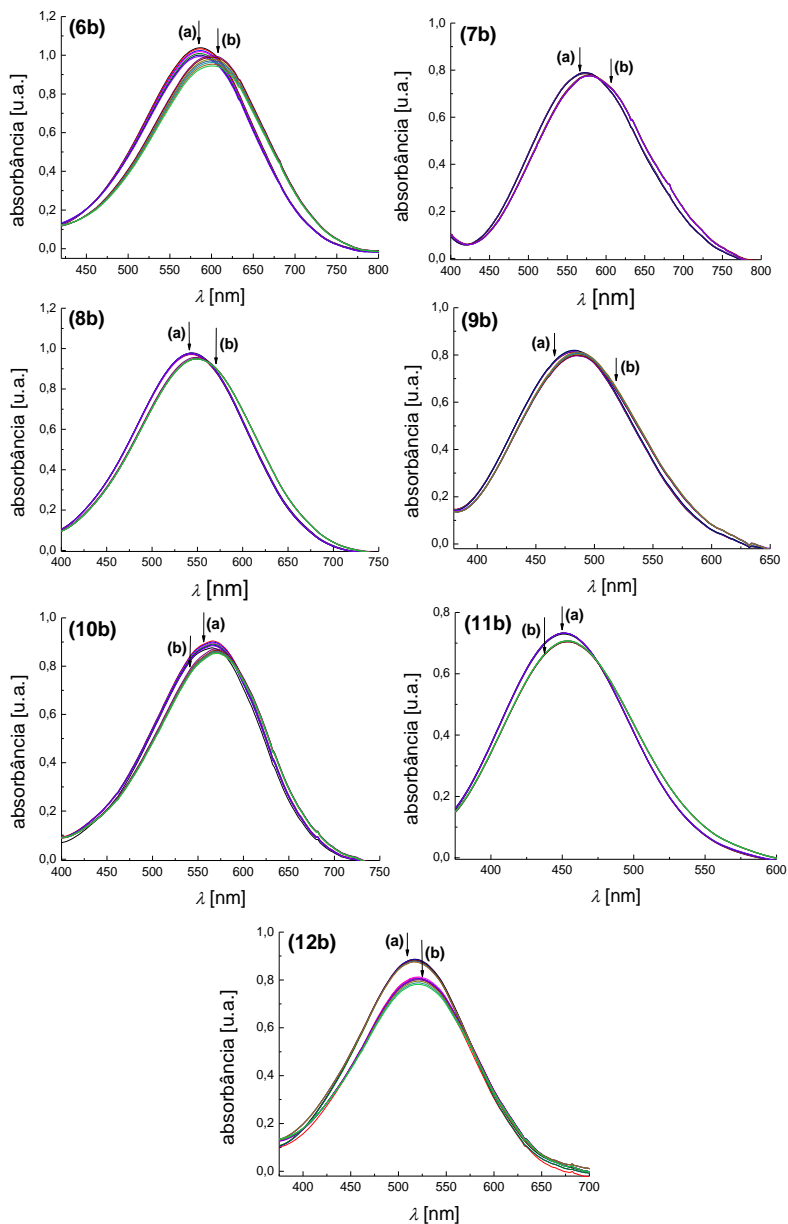
Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L ⁻¹)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	r
6b	Acetato de etila	3,32x10 ⁻⁶ - 5,36x10 ⁻⁵	28880	0,99953
	DMSO	3,32x10 ⁻⁶ - 5,06x10 ⁻⁵	29221	0,99985
	Metanol	1,32x10 ⁻⁵ - 7,98x10 ⁻⁵	16391	0,99983
7b	Acetonitrila	2,49x10 ⁻⁶ - 4,08x10 ⁻⁵	25473	0,99972
	DMSO	2,49x10 ⁻⁶ - 5,00x10 ⁻⁵	31484	0,99998
	Metanol	2,49x10 ⁻⁶ - 7,83x10 ⁻⁵	18972	0,99999
8b	Acetato de etila	2,49x10 ⁻⁶ - 4,76x10 ⁻⁵	33054	0,99996
	Acetonitrila	2,49x10 ⁻⁶ - 5,44x10 ⁻⁵	27451	0,99991
	Acetona	2,49x10 ⁻⁶ - 5,21x10 ⁻⁵	28159	0,99983
9b	Acetonitrila	2,49x10 ⁻⁶ - 5,21x10 ⁻⁵	28637	0,99999
	DMSO	2,49x10 ⁻⁶ - 5,66x10 ⁻⁵	26724	0,99995
	Acetona	2,49x10 ⁻⁶ - 4,53x10 ⁻⁵	34218	0,99985
10b	Acetato de etila	2,49x10 ⁻⁶ - 3,85x10 ⁻⁵	39126	0,99993
	Acetonitrila	2,49x10 ⁻⁶ - 5,00x10 ⁻⁵	30003	0,99998
	Metanol	2,49x10 ⁻⁶ - 4,76x10 ⁻⁵	31111	0,99994
11b	Acetato de etila	2,49x10 ⁻⁶ - 4,31x10 ⁻⁵	35115	1,00
	Acetonitrila	2,49x10 ⁻⁶ - 6,10x10 ⁻⁵	25049	0,99999
	Etanol	2,49x10 ⁻⁶ - 5,00x10 ⁻⁵	30575	0,99995
12b	Acetonitrila	1,25 x10 ⁻⁶ - 3,61x10 ⁻⁵	42039	0,99992
	Acetona	1,25x10 ⁻⁶ - 3,15x10 ⁻⁵	50632	0,99997
	Etanol	2,49x10 ⁻⁶ - 6,32x10 ⁻⁵	23789	0,99993

5.4. Ensaios para investigar a possibilidade de isomerização cis-trans dos corantes

Através da metodologia proposta por El Seoud e colaboradores (Martins *et al.*, 2008) a isomerização cis- trans foi descartada pelo fato de que durante o experimento não houve mudança significativa no formato da banda de absorção, absorvância ou λ_{\max} dos compostos a 25 °C, uma vez que a isomerização poderia ser induzida pela própria luz emitida durante o espectro (Hisamoto *et al.*, 1998). A Figura 21 apresenta espectros de UV-vis para os corantes **6b-12b** em acetato de etila, DMSO, acetonitrila e etanol como solventes, nas temperaturas de 25 °C e 50 °C. Houve mudança na posição e absorvância da banda solvatocrômica quando se aumentou a temperatura para 50 °C que a

partir de então não apresentou grandes mudanças. 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 diminuindo as LHs dos componentes, afetando assim, a solvatação (El Seoud, 2010).

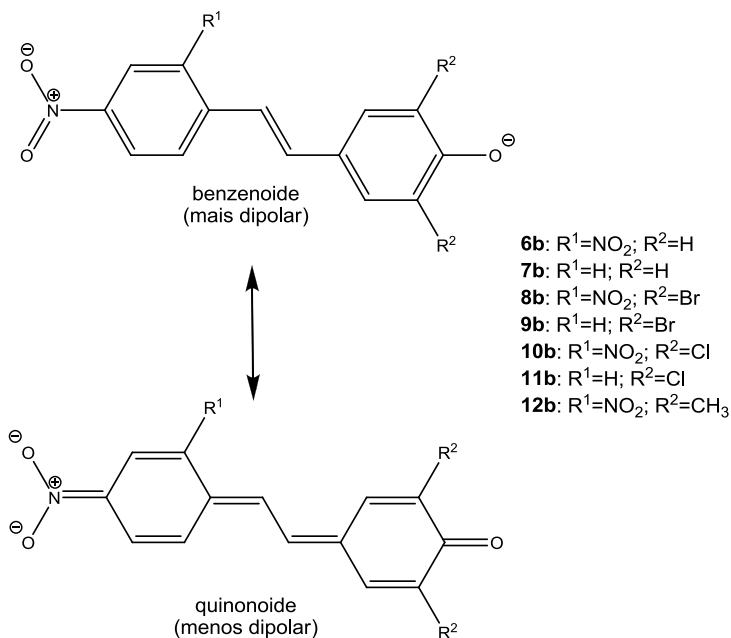
Figura 21. Espectros de UV-Vis dos compostos: **6b** e **10b** em acetato de etila, **7b** em DMSO, **8b** e **9b** em acetonitrila; **11b** e **12b** em etanol, na temperatura de 25 °C (a) e 50 °C (b).



5.5. Interpretação do solvatocromismo reverso dos compostos 6b-12b baseada na estabilização diferencial de formas de ressonância

É possível interpretar o solvatocromismo em termos da habilidade dos solventes menos polares e mais polares para estabilizarem o estado fundamental e o estado excitado dos corantes. Os compostos **6b-12b** apresentam duas formas ressonantes que dão importante contribuição para o híbrido de ressonância: a forma quinonoide (menos dipolar) e a forma benzenoide (mais dipolar), representadas no Esquema 5, sendo que a forma que mais contribui para o híbrido de ressonância depende do solvente.

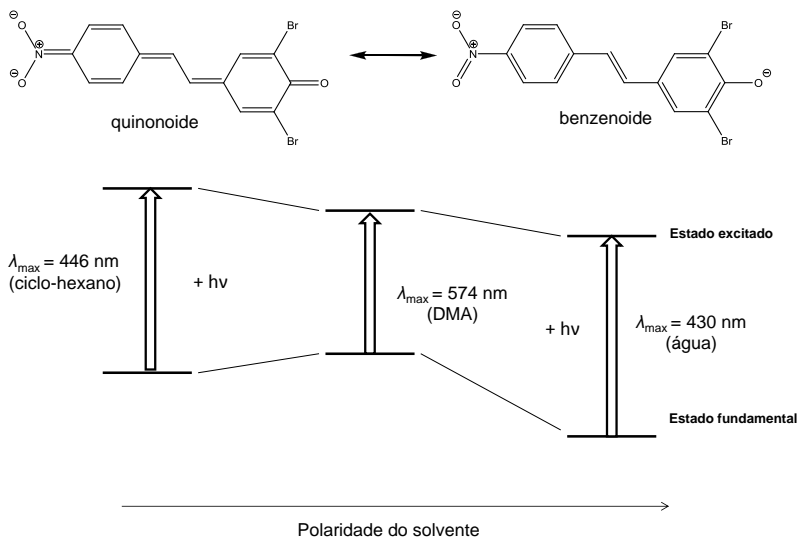
Esquema 5. Formas benzenoide e quinonoide dos compostos **6b-12b**.



A Figura 22 exibe o solvatocromismo averiguado para o corante **9b**, porém o exemplo se aplica de uma maneira geral para os demais corantes. Em solventes menos polares, como o ciclo-hexano, a forma quinonoide traz uma contribuição mais importante para o estado

fundamental, porém com o aumento gradativo da polaridade do solvente a diferença entre o estado fundamental e excitado diminui, fazendo com que o solvente seja menos capaz de solvatar o estado fundamental do composto, porém estabiliza melhor o estado excitado, por ser este o mais polar. Este fato explica o solvatocromismo positivo observado para esses corantes em solventes com polaridades entre o ciclo-hexano e a DMA. Em solventes mais polares, como a água, a forma benzenoide é mais bem estabilizada, o que a leva a dar uma maior contribuição naquelas condições para o híbrido de ressonância e em consequência para o estado fundamental. Uma vez que na região de maior polaridade do meio a diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado torna-se maior com o aumento da polaridade do meio, o solvatocromismo negativo passa a ser observado (Nandi *et al.*, 2012). A mesma explicação pode ser dada ao se analisar o comportamento do corante **7b**, mas é preciso aqui considerar o papel da água, que deve ser responsável pelo efeito anômalo que foi apontado anteriormente. Conforme discutido recentemente (Nandi *et al.*, 2012), a água é capaz de solvatar fortemente por meio de ligações de hidrogênio não apenas o grupo fenolato, mas também o grupo nitro do corante. Caso a interação por parte da água com o corante se dê preferencialmente com o grupo nitro, isso deve aumentar a contribuição da forma quinonoide do corante, levando à diminuição no valor da energia de transição molar e a um deslocamento batocrômico quando, por exemplo, o metanol é substituído pela água.

Figura 22. Solvatochromismo reverso exposto pelo corante **9b**.



Todavia, os valores obtidos não demonstram a influência que cada parâmetro específico de solvatação do solvente, tais como acidez e basicidade, apresenta sobre os corantes. Para um estudo mais aprofundado destas influências foi necessário a utilização de equações multiparamétricas.

5.6. Obtenção dos parâmetros de acidez, basicidade e polaridade-polarizabilidade

Os estudos da contribuição das propriedades usando as equações multiparamétricas de KAT e Catalán se encontram apresentados nas Tabelas 4 e 5, enquanto os parâmetros dos solventes (α , β e π^* para KAT e SA, SB e SPP para Catalán), coletados a partir de trabalhos da literatura (Catalán *et al.*, 1995a; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996; Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993) e utilizados em cada equação, encontram-se no anexo.

Tabela 4. Coeficientes de correlação, a , b e s obtidos nas análises multiparamétricas de Catalán através dos valores experimentais de E_T dos corantes **6b-12b** em 28 solventes.

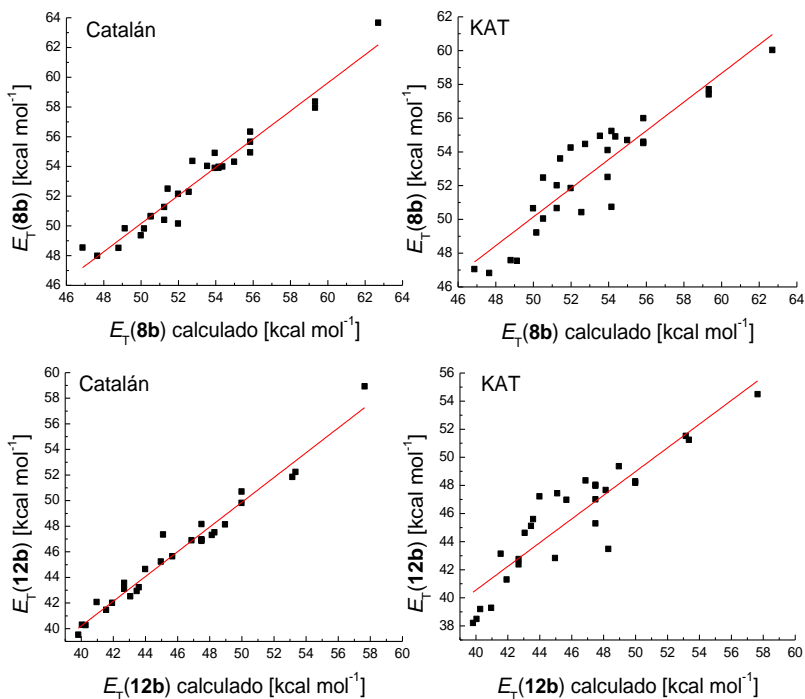
CORANTE	E_{T0}	a	b	s	r	SD
6b	70,70 ± 2,19	17,24 ± 1,14	-3,03 ± 0,97	-25,94 ± 2,78	0,96	1,45
7b	79,86 ± 2,28	16,23 ± 1,19	-2,10 ± 1,01	-28,21 ± 2,90	0,95	1,52
8b	65,12 ± 1,32	13,80 ± 0,69	-2,23 ± 0,59	-16,68 ± 1,68	0,97	0,88
9b	74,63 ± 1,51	12,04 ± 0,79	-1,67 ± 0,67	-19,29 ± 1,92	0,96	1,00
10b	67,97 ± 1,54	14,55 ± 0,80	-2,85 ± 0,68	-19,52 ± 1,95	0,97	1,02
11b	76,66 ± 1,59	12,75 ± 0,83	-2,06 ± 0,70	-21,31 ± 2,02	0,96	1,06
12b	62,14 ± 1,27	16,69 ± 0,66	-3,32 ± 0,56	-21,67 ± 1,61	0,98	0,84

Tabela 5. Coeficientes de correlação, a , b e s obtidos nas análises multiparamétricas de KAT através dos valores experimentais de E_T dos corantes **6b-12b** em 28 solventes.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	r	SD
6b	54,79 ± 0,85	12,81 ± 0,89	-11,43 ± 1,19	-4,08 ± 1,06	0,95	1,55
7b	62,89 ± 0,93	11,93 ± 0,98	-10,54 ± 1,31	-5,22 ± 1,16	0,94	1,70
8b	54,52 ± 0,87	9,55 ± 0,91	-7,61 ± 1,22	-1,91 ± 1,09	0,91	1,59
9b	62,98 ± 0,66	8,74 ± 0,69	-7,50 ± 0,93	-3,48 ± 0,83	0,94	1,21
10b	55,70 ± 0,89	10,31 ± 0,94	-8,92 ± 1,26	-2,67 ± 1,12	0,92	1,64
11b	63,77 ± 0,67	9,37 ± 0,70	-8,42 ± 0,94	-3,88 ± 0,84	0,94	1,23
12b	48,19 ± 1,06	11,60 ± 1,10	-10,05 ± 1,48	-2,34 ± 1,32	0,91	1,93

A Figura 23 mostra os gráficos de energia de transição experimental em função da energia de transição calculada, utilizando os dados calculados usando-se as equações multiparamétricas estudadas, para os corantes **8b** e **12b**.

Figura 23. Relação entre E_T calculado e experimental dos corantes **8b** e **12b** considerando as estratégias de Catalán e Kamlet-Taft.



Verifica-se que em todos os casos a estratégia de Catalán descreve melhor os sistemas, pois apresenta valores do coeficiente de correlação (r) maiores e do desvio padrão (SD) menores do que a estratégia de KAT. Além do mais, a magnitude dos valores de b são muito altos e os valores de s são muito baixos para a estratégia de KAT, os quais não são condizentes com as estruturas dos corantes, pois estes não apresentam sítios significativamente ácidos para interagirem com o meio.

Foi analisada também a influência que cada parâmetro dos solventes apresenta nas duas estratégias. Este estudo foi realizado através da exclusão do parâmetro em questão das equações (3) e (4) e os dados encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Influência dos parâmetros a , b e s usando a estratégia multiparamétrica de Catalán.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	r	SD
6b	$62,44 \pm 6,71$	----	$-2,38 \pm 3,07$	$-12,04 \pm 8,31$	0,35	4,61
	$70,83 \pm 2,54$	$17,09 \pm 1,33$	----	$-27,95 \pm 3,14$	0,94	1,69
	$51,02 \pm 1,22$	$13,70 \pm 2,27$	$-5,13 \pm 1,99$	----	0,78	3,06
7b	$72,09 \pm 6,39$	----	$-1,50 \pm 2,92$	$-15,12 \pm 7,91$	0,40	4,39
	$79,95 \pm 2,43$	$16,12 \pm 1,27$	----	$-29,61 \pm 3,00$	0,94	1,62
	$58,46 \pm 1,32$	$12,38 \pm 2,45$	$-4,39 \pm 2,14$	----	0,72	3,30
8b	$58,52 \pm 5,26$	----	$-1,72 \pm 2,41$	$-5,56 \pm 6,51$	0,25	3,61
	$65,22 \pm 1,64$	$13,68 \pm 0,86$	----	$-18,17 \pm 2,03$	0,96	1,09
	$52,47 \pm 0,78$	$11,52 \pm 1,44$	$-3,59 \pm 1,26$	----	0,85	1,95
9b	$68,87 \pm 4,68$	----	$-1,22 \pm 2,14$	$-9,59 \pm 5,80$	0,36	3,21
	$74,08 \pm 1,66$	$11,95 \pm 0,87$	----	$-20,41 \pm 2,05$	0,95	1,10
	$60,00 \pm 0,90$	$9,40 \pm 1,66$	$-3,24 \pm 1,46$	----	0,76	2,24
10b	$61,00 \pm 5,58$	----	$-2,31 \pm 2,56$	$-7,79 \pm 6,91$	0,32	3,83
	$68,10 \pm 1,98$	$14,41 \pm 1,03$	----	$-21,42 \pm 2,44$	0,94	1,32
	$53,16 \pm 0,91$	$11,89 \pm 1,69$	$-4,44 \pm 1,48$	----	0,83	2,28
11b	$70,56 \pm 4,96$	----	$-1,59 \pm 2,27$	$-11,03 \pm 6,14$	0,40	3,40
	$76,76 \pm 1,81$	$12,65 \pm 0,95$	----	$-22,68 \pm 2,24$	0,94	1,20
	$60,50 \pm 0,98$	$9,84 \pm 1,82$	$-3,79 \pm 1,59$	----	0,75	2,46
12b	$54,15 \pm 6,30$	----	$-2,70 \pm 2,88$	$-8,22 \pm 7,80$	0,31	4,32
	$62,28 \pm 1,95$	$16,52 \pm 1,02$	----	$-23,89 \pm 2,41$	0,96	1,30
	$45,69 \pm 0,96$	$13,73 \pm 1,79$	$-5,08 \pm 1,57$	----	0,85	2,41

Tabela 7. Influência dos parâmetros a , b e s usando a estratégia multiparamétrica de KAT.

CORANTE	E_{T0}	a	b	s	r	SD
6b	54,71 ± 2,58	----	-1,94 ± 3,02	-4,08 ± 3,24	0,28	4,73
	50,93 ± 1,61	8,10 ± 1,60	----	-4,79 ± 2,28	0,73	3,34
	52,51 ± 0,76	12,81 ± 1,11	-11,75 ± 1,48	----	0,92	1,93
7b	62,82 ± 2,45	----	-1,70 ± 2,87	-5,22 ± 3,07	0,35	4,49
	59,33 ± 1,55	7,59 ± 1,53	----	-5,88 ± 2,19	0,74	3,21
	59,98 ± 0,88	11,94 ± 1,29	-10,95 ± 1,73	----	0,88	2,26
8b	54,46 ± 2,01	----	-0,53 ± 2,36	-1,91 ± 2,52	0,16	3,68
	51,94 ± 1,21	6,42 ± 1,20	----	-2,38 ± 1,72	0,74	2,52
	54,45 ± 0,65	9,55 ± 0,95	-7,76 ± 1,27	----	0,90	1,66
9b	62,93 ± 1,79	----	-1,02 ± 2,09	-3,48 ± 2,24	0,32	3,27
	60,45 ± 1,10	5,65 ± 1,09	----	-3,95 ± 1,56	0,75	2,28
	61,04 ± 0,61	8,74 ± 0,89	-7,77 ± 1,20	----	0,89	1,56
10b	55,64 ± 2,15	----	-1,28 ± 2,52	-2,68 ± 2,70	0,22	3,94
	52,69 ± 1,36	6,63 ± 1,35	----	-3,23 ± 1,93	0,72	2,82
	54,21 ± 0,70	10,31 ± 1,02	-9,13 ± 1,36	----	0,90	1,78
11b	63,72 ± 1,91	----	-1,48 ± 2,23	-3,88 ± 2,39	0,34	3,49
	60,93 ± 1,20	5,90 ± 1,19	----	-4,40 ± 1,71	0,74	2,50
	61,61 ± 0,65	9,37 ± 0,95	-8,72 ± 1,27	----	0,90	1,65
12b	48,12 ± 2,44	----	-1,46 ± 2,86	-2,34 ± 3,06	0,19	4,47
	44,79 ± 1,56	7,45 ± 1,54	----	-2,96 ± 2,20	0,70	3,23
	46,88 ± 0,78	11,60 ± 1,15	-10,24 ± 1,54	----	0,90	2,01

O parâmetro de acidez do solvente, a , apresenta grande relevância nas duas estratégias, pois quando se exclui este parâmetro do estudo, para cada composto, os valores de r tornam-se muito baixos e os valores de SD tornam-se os mais altos. Para a estratégia de KAT o parâmetro que menos tem influência é a polaridade/polarizabilidade sendo que quando se exclui o parâmetro s , em cada corante, os valores de r são elevados e os de SD são baixos, mostrando mais uma vez a incompatibilidade de KAT para o presente estudo. Na estratégia de Catalán ao avaliar a influência da basicidade do solvente, b , observa-se que este parâmetro apresenta pouca significância nos estudos, pois quando é excluído os valores de r são ótimos e os valores de SD são baixos. Desta forma, os valores indicam que a solvatação dos compostos **6b-12b** se dá principalmente pelas interações específicas através de ligações de hidrogênio entre o solvente doador de LH e os grupos nitro e/ou fenolato dos corantes e por interações não específicas soluto-solvente regidas pela polaridade/polarizabilidade do meio.

5.7. Medidas de polaridade de misturas binárias de solventes

A peculiaridade do valor de E_T do corante **7b** para a água, apresentada e discutida no item 5.2., representou uma motivação para se observar o que ocorreria se mudanças sutis de polaridade fossem feitas na região cibotática do corante, mais especificamente por meio do estudo sistemático do comportamento do corante em misturas binárias de água com álcoois. Para efeito de comparação, o seu análogo clorado, composto **11b**, o qual não apresenta comportamento anômalo na mesma região de polaridade de solventes, também foi estudado.

Os valores de E_T do corante em função da fração em mol de água (X_2) foram plotados (Figura 24) e os dados para cada mistura binária foram ajustados através da equação (9) usando o método de regressão não linear. Os resultados dos estudos das misturas aquosas de metanol e etanol do corante **7b** e da mistura aquosa de etano-1,2-diol do composto **11b** se encontram na Tabela 8, tendo sido obtidos bons ajustes essas misturas binárias (S.D. $< 2 \times 10^{-3}$). A Tabela mostra também os valores referentes ao parâmetro $f_{12/2}$, que mede a tendência do corante ser preferencialmente solvatado por S_{12} em comparação com o solvente S_2 . Este parâmetro foi calculado utilizando a expressão $f_{12/2} = f_{12/1}/f_{2/1}$. Observa-se que os valores de E_T dos corantes calculados para os solventes puros da Tabela 1 concordam com os valores experimentais da Tabela 8.

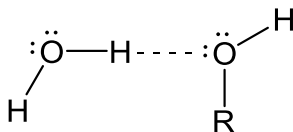
Tabela 8. Parâmetros calculados para os corantes **7b** e **11b** em misturas binárias a temperatura ambiente.

Corante	Mistura	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{32/1}$	$f_{12/2}$	SD
7b	Água/ metanol	66,84	66,78	62,39	0,614	0,756	1,23	$1,2 \times 10^{-3}$
7b	Água/ etanol	62,52	66,62	67,76	0,006	0,060	10	$1,2 \times 10^{-3}$
11b	Água/ etano-1,2-diol	65,48	67,75	67,10	0,015	0,206	13,73	$8,3 \times 10^{-4}$

Observou-se o fenômeno de SP em todas as misturas binárias estudadas. O estudo das misturas água-metanol usando o composto **7b**, apresentado na Figura 24a, apresenta um efeito sinérgico bem acentuado em que os valores de E_T das misturas são menores que os valores de E_T dos solventes puros. Este efeito ocorre devido à presença de um solvente

doador de ligação de hidrogênio e um solvente aceitador de ligação de hidrogênio, os quais formam um complexo 1:1 do tipo S_{12} através de LH (Da Silva *et al.*, 2002; Nandi *et al.*, 2012) como representado no Esquema 6. Dessa maneira, a parte menos polar da espécie S_{12} pode ser a responsável pela solvatação do corante **7b**.

Esquema 6. Representação de interações por meio de ligações de hidrogênio.



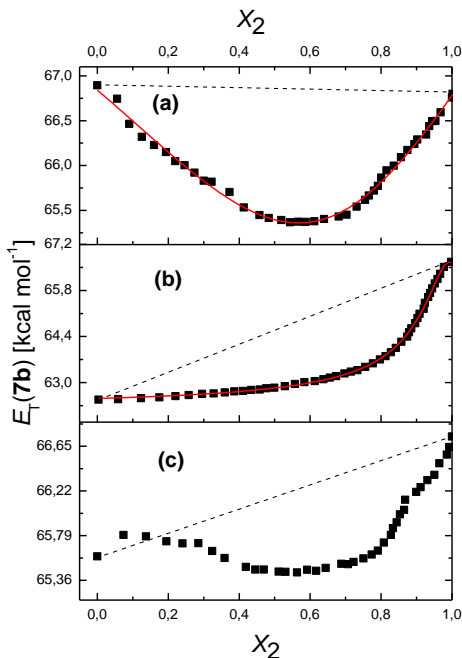
O estudo das misturas aquosas com etanol usando o composto **7b**, representado na Figura 24b, mostra que o corante é preferencialmente solvatado pelo álcool, fato que ocorre até mesmo na região rica em água, pois nesta região a água forma redes fortemente ligadas por LH as quais não são facilmente rompidas pelo cossolvente (Bevilaqua *et al.*, 2004), assim, a água prefere interagir com ela mesma que com o corante. Na região rica em álcool, as moléculas deste solvente estão livres para interagir com o corante sendo possível a interação com o grupo fenolato ou com o grupo nitro do corante. Porém, adicionalmente, o álcool é capaz de interagir com a água formando o complexo S_{12} e a parte menos polar desse complexo é responsável pela solvatação do corante (Bevilaqua *et al.*, 2006). A não visualização do efeito sinérgico neste caso, em comparação com o que foi observado para as misturas contendo metanol, resulta do fato de que os valores das energias de transição molar para os solventes puros serem bastante diferentes um do outro.

O modelo matemático utilizado nas misturas anteriores não pôde ser usado no ajuste dos dados experimentais das misturas aquosas contendo etano-1,2-diol usando-se o composto **7b** como sonda (Figura 24c). Analisando-se a curva observam-se duas situações distintas: na primeira região, rica em etano-1,2-diol, o corante pode ser solvatado pela água ou pela parte mais polar do complexo formado entre etano-1,2-diol e água (S_{12}); na segunda região, rica em água, a mistura apresenta um pronunciado efeito sinérgico negativo, indicando que o corante é solvatado pela porção menos polar da espécie S_{12} .

Considerando-se os valores de basicidade (β) para os solventes orgânicos das misturas aquosas, observa-se que o metanol e etanol têm

maiores valores de β , apresentando assim uma maior capacidade de interação com a água por LH. Por este fato, as misturas aquosas de metanol e etanol devem apresentar uma forte interação por S_{12} , porém somente se verifica a alta sinergia na mistura de água- metanol uma vez que neste caso os valores de E_T para os solventes puros são muito próximos. Já o etano-1,2,-diol apresenta valor de β menor que o metanol e etanol, apresentando assim uma menor capacidade para fazer LH com a água. Desta forma, as moléculas de água ficam relativamente livres na região rica em etano-1,2-diol, o que acarreta na SP por parte da água.

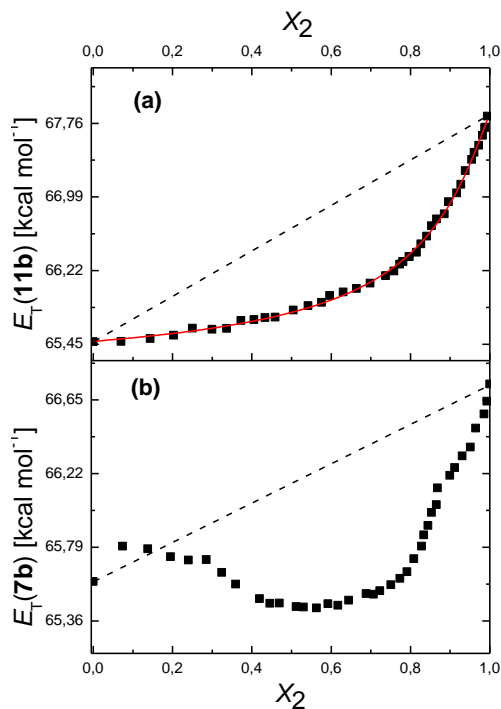
Figura 24. Influência da água sobre os valores de E_T do corante **7b** nas misturas com metanol (a), etanol (b) e etano-1,2-diol (c). (- - -) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada com a equação (9).



Com as misturas água-etano-1,2-diol, usando-se o composto **11b** como sonda (Figura 25a), o comportamento sigmoidal não ocorreu, diferentemente do que foi observado para o composto **7b** nas mesmas misturas binárias (Figura 25b). Para o corante **7b**, na região rica em etano-1,2-diol ocorre SP pela água, fato que não ocorreu com o corante

11b. Esta diferença se dá pela presença dos grupos cloro em **11b**, que pode ser devido ao estereopimpimento causado pelos átomos de cloro, que podem dificultar a solvatação do átomo de oxigênio do grupo fenolato (ver a discussão referente aos espectros de IV dos compostos) e/ou por causa do efeito indutivo destes mesmos grupos, que devem reduzir a densidade eletrônica do átomo de oxigênio do grupo fenolato, reduzindo sua capacidade de fazer LH com a água, embora a combinação destes dois efeitos também pode ser a causa do comportamento apresentado neste caso.

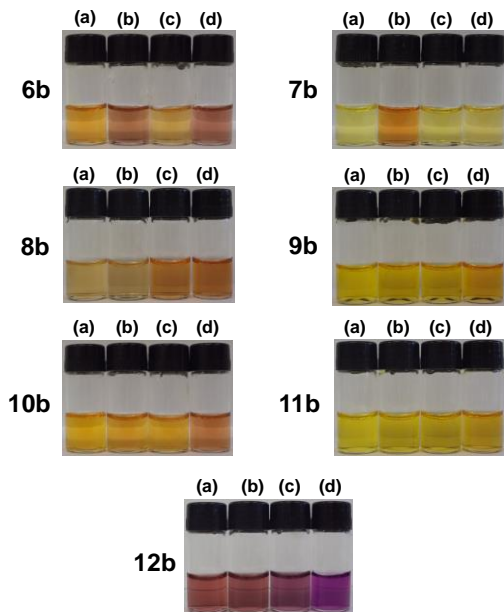
Figura 25. Influência da água sobre os valores de E_T dos corantes **11b** (a) e **7b** (b) nas misturas com etano-1,2-diol. (- -) Dependência linear teórica sem SP; (—) curva ajustada com a equação (9).



5.8. Estudo da interação dos corantes com diferentes CDs em solução aquosa

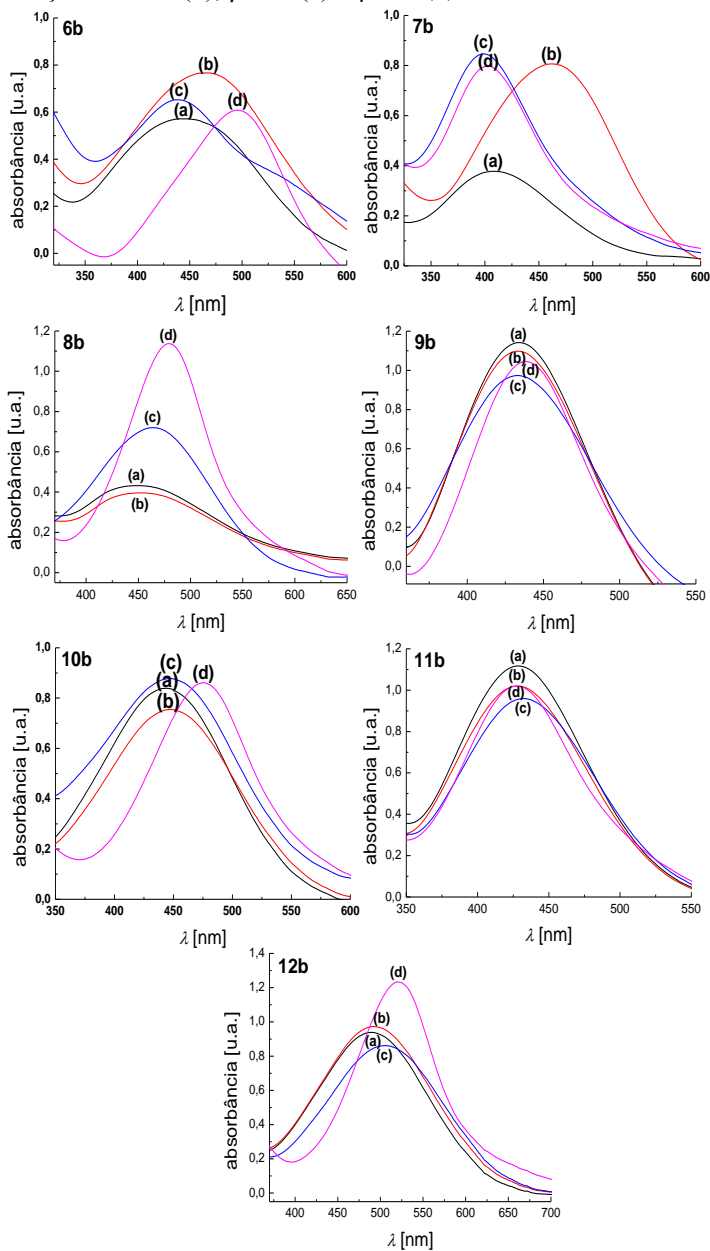
O comportamento dos corantes **6b-12b** em água foi estudado na presença da α -, β - e γ -CD com o intuito de averiguar a possibilidade da formação de complexos de inclusão, bem como a investigação da micropolaridade da cavidade das CDs utilizadas. A Figura 26 mostra que a associação de alguns corantes com certas CDs ocorre, sendo observada devido à mudança de coloração das soluções. Observa-se que para o corante **6b** a solução apresentou cor salmão na presença de α -CD ou γ -CD, a solução do corante **7b** se tornou laranja na presença de α -CD, a solução do corante **8b** ficou coral na presença de β -CD ou γ -CD, a solução do composto **10b** também apresentou cor coral na presença de γ -CD e a solução do corante **12b** se tornou violeta pálido e violeta escura na presença de β -CD ou γ -CD, respectivamente.

Figura 26. Soluções dos corantes **6b-12b** (a), corantes com α -CD (b), corantes com β -CD (c) e corantes com γ -CD (d).



A formação do complexo de inclusão pôde ser confirmada pelos espectros de UV-vis exibidos na Figura 27. Observa-se que nos casos dos corantes que apresentaram interação com as CDs, houve deslocamento batocrômico pronunciado da banda solvatocrômica [**6b** ($\lambda_{\text{max}} = 446 \text{ nm}$) na presença de α -CD ($\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$) ou γ -CD ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$); **7b** ($\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$) na presença de α -CD ($\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ nm}$); **8b** ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) na presença de β -CD ($\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$) ou γ -CD ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$); **10b** ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) na presença de γ -CD ($\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$); **12b** ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) na presença de β -CD ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$) ou γ -CD ($\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$)]. Nos outros casos ocorreram pequenas modificações nas bandas solvatocrômicas, porém não é possível afirmar que ocorreu formação do complexo de inclusão, pois essas mudanças podem estar relacionadas a erros experimentais. É necessário ressaltar que os valores de λ_{max} dos corantes na presença das CDs se referem ao máximo deslocamento batocrômico alcançado considerando o máximo de CD que poderia ser colocado, respeitando-se o limite de solubilidade da CD.

Figura 27. Espectros de UV-vis dos corantes **6b-12b** na ausência (a) e na presença de α -CD (b), β -CD (c) e γ -CD (d).



A partir dos espectros de UV-vis mostrados na Figura 27 foi montada a Tabela 9, que apresenta a variação máxima ($\Delta\lambda_{\max}$) do comprimento de onda para os corantes **6b-12b** na presença das CDs. Percebe-se que o corante **6b** na presença de γ -CD (+52 nm) e o corante **7b** na presença de α -CD (+54 nm) apresentaram as maiores variações de λ_{\max} entre as soluções aquosas tamponadas dos corantes estudados, considerando-se as diferenças nos valores de λ_{\max} na presença e na ausência das CDs.

Tabela 9. Variação do λ_{\max} entre as soluções aquosas tamponadas dos corantes na presença das CDs e das soluções dos mesmos na ausência das CDs.

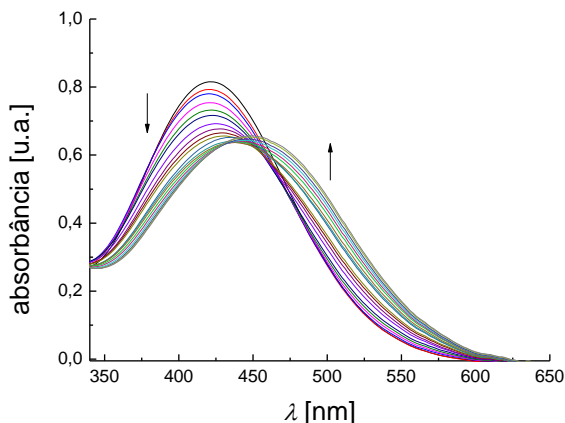
CORANTE	α -CD	β -CD	γ -CD
	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)	$\Delta\lambda_{\max}$ (nm)
6b	22	4	52
7b	54	6	4
8b	0	14	30
9b	0	0	4
10b	2	0	26
11b	0	0	4
12b	2	16	32

É importante lembrar que para todos os corantes o solvatocromismo é negativo em solventes mais polares, ou seja, ocorre um deslocamento batocrômico do λ_{\max} com a diminuição da polaridade do meio para aquela região em que o solvatocromismo é negativo. Além disso, é essencial destacar que a solução dos corantes **6b-12b** em tampão (pH = 12,4) apresenta polaridade maior que os mesmos corantes em água. Este fato é comprovado uma vez que os valores de E_T dos corantes em tampão são maiores que os valores de E_T em água, como, por exemplo, o composto **6b** apresenta $E_T(\mathbf{6b}) = 61,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ em água e $E_T(\mathbf{6b}) = 64,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ em tampão e o corante **8b** possui $E_T(\mathbf{8b}) = 62,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ em água e $E_T(\mathbf{8b}) = 63,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ em tampão indicando assim que os compostos são halocrômicos, ou seja, que apresentam mudanças nos espectros de absorção quando sais são adicionados às soluções (Machado *et al.*, 1994).

Certifica-se que ocorre a inclusão dos corantes à cavidade das CDs, pois os primeiros estão sendo transferidos de um ambiente hidrofílico, polar, para um ambiente lipofílico, menos polar, referente à cavidade da CD.

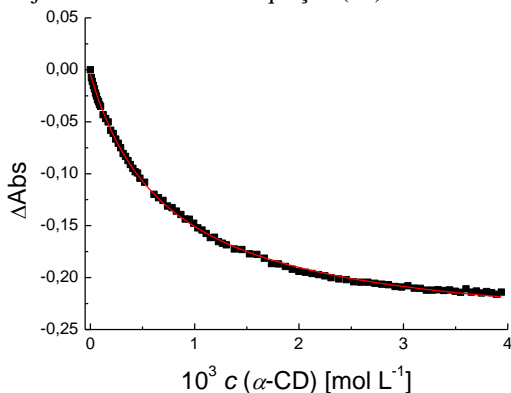
As interações do corante **7b** com a α -CD e de **10b** com a γ -CD foram analisadas detalhadamente. A Figura 28 mostra os espectros selecionados de UV-vis de **7b** na presença de concentrações crescentes de α -CD. Observa-se que com a adição da CD ocorre diminuição na intensidade da banda com máximo em 408 nm seguido do aparecimento de outra banda com máximo em 462 nm.

Figura 28. Espectros selecionados de UV-vis a 25 °C do corante **7b** (6×10^{-5} mol L⁻¹) em solução aquosa tamponada (pH = 12,4) na ausência e na presença de concentrações crescentes de α -CD.



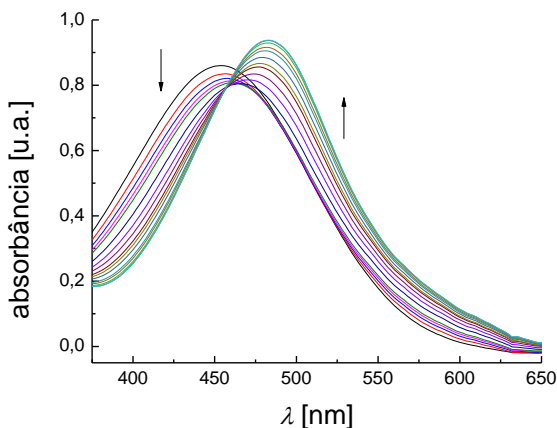
Os dados de absorvância foram coletados em 420 nm, os quais geraram o gráfico da Figura 29. A constante de inclusão foi calculada por meio do ajuste dos dados experimentais à curva teórica obtida pela utilização da equação (10), resultando um valor de $K_{1:1} = (1,36 \pm 0,02) \times 10^3$ L mol⁻¹ (SD = $4,22 \times 10^{-6}$). Assim, o excelente ajuste obtido sugere que o complexo de inclusão entre o corante e a CD apresenta estequiometria do tipo 1:1.

Figura 29. Variação das absorvâncias da banda solvatocrômica de **7b** com adições crescentes de α -CD. A concentração do corante foi de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Curva ajustada com o uso da equação (10).



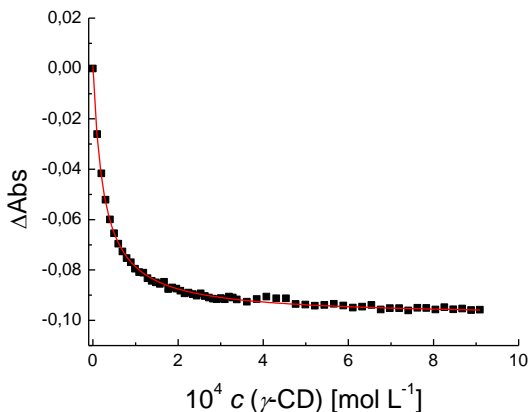
Nos espectros de UV-vis presentes na Figura 30, os quais também foram selecionados para melhor visualização, descrevem o efeito obtido a partir da titulação da γ -CD em solução aquosa de **10b**. É possível notar que com a adição da CD ocorre diminuição na intensidade da banda com máximo em 450 nm seguido do aparecimento de outra banda com máximo em 476 nm.

Figura 30. Espectros selecionados de UV-vis a 25 °C do corante **10b** ($6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa tamponada (pH = 12,4) com adições de γ -CD ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).



Os dados de absorvância foram coletados em 454 nm, os quais geraram o gráfico da Figura 31. A constante de inclusão foi calculada a partir do ajuste dos dados experimentais à curva teórica obtida por meio da equação (10), fornecendo um valor de $K_{1:1} = (4,03 \pm 0,81) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ ($SD = 6,78 \times 10^{-7}$). O complexo de inclusão entre o corante e a CD deve assim apresentar estequiometria do tipo 1:1.

Figura 31. Variação das absorvâncias da banda solvatocrômica de **10b** com adições crescentes de γ -CD. A concentração do corante foi de $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (—) Curva ajustada com a equação (10).



6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os compostos foram facilmente sintetizados e através das caracterizações foi constatado o alto grau de pureza. Os rendimentos foram baixos, porém poderão ser melhorados realizando-se a síntese via reação de Wittig-Horner.

Constatou-se que os compostos, na sua forma desprotonada, são corantes solvatocrômicos e podem ser utilizados para o estudo da polaridade do meio. No estudo de polaridade de solventes puros foi constatado que os corantes apresentam solvatocromismo reverso. Verificou-se que nas faixas de concentrações das soluções dos corantes estudadas não ocorreu agregação soluto-soluto. Observou-se também que não ocorre fotoisomerização uma vez que não houve deslocamentos significativos na banda solvatocrômica e com o aumento da temperatura houve uma pequena mudança na posição das bandas indicando que os corantes são termossolvatocrômicos. Assim, o solvatocromismo reverso pode ser atribuído à solvatação diferencial, exercida pelo solvente, das formas de ressonância quinonoide e benzenoide do corante, o que é responsável por modificar a contribuição das espécies, sendo assim responsável pelo tipo de solvatocromismo observado.

Através dos estudos das estratégias multiparamétricas, foi constatado que a estratégia de Catalán revelou-se a mais adequada para descrever os sistemas estudados e que o parâmetro de acidez do solvente representa uma parcela de contribuição para o nível de solvatocromismo observado.

Os corantes estudados apresentaram potencial para a investigação da polaridade de misturas binárias de solventes. Nas misturas estudadas ocorreu o fenômeno de solvatação preferencial por um dos componentes da mistura, geralmente pelo solvente menos polar.

Estes compostos também podem ser utilizados na investigação da micropolaridade de CDs. Assim, foi estudada a interação dos corantes com diferentes CDs em solução aquosa, com pH controlado em 10,4, verificando-se que os deslocamentos batocrômicos máximos observados para alguns dos corantes são devidos à formação de complexos de inclusão, nos quais o corante sai de um meio mais polar (água) para a cavidade da CD, menos polar. As mudanças de cores decorrentes da inclusão observada para alguns dos sistemas estudados permite vislumbrar a sua aplicação em sistemas de detecção de CDs.

Outra potencial aplicação para os compostos sintetizados, a ser explorada futuramente, considerando-se que eles apresentam cores diferentes nas suas formas protonadas e desprotonadas, será no

planejamento de quimiossensores cromogênicos para espécies aniônicas básicas, por meio do uso de estratégias de detecção do tipo ácido-base.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGNO, A. Probing the solvation shell of organic molecules by intermolecular ¹H NOESY. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 790-795, 2002.

BERTHELOT, M.; PÉAN DE SAINT-GILLES, L. **Ann. Chim. Phys.** **3. Sér.**, v. 65; 66; 68, p. 385-422; 5-110; 255-359, 1862; 1862; 1863.

BEVILAQUA, T.; DA SILVA, D. C.; MACHADO, V. G. Preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures composed of formamides and hydroxylic solvents. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 4, p. 951-958, 2004.

BEVILAQUA, T. *et al.* Solute-solvent and solvent-solvent interactions in the preferential solvation of 4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium iodide in 24 binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 65, n. 3-4, p. 535-542, 2006.

BOGGETTI, H. *et al.* Solvatochromic study on nitroanilines. Preferential solvation vs dielectric enrichment in binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 50, n. 4, p. 719-726, 1994.

BOSCH, E.; ROSES, M. Relationship between ET polarity and composition in binary solvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 24, p. 3541-3546, 1992.

CATALÁN, J.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P. Solvent dipolarity/polarizability (SPP) of alcoholic solvents. **Liebigs Annalen**, v. 1995, n. 5, p. 793-795, 1995a.

CATALÁN, J. *et al.* Progress towards a generalized solvent polarity scale: The solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, v. 1995, n. 2, p. 241-252, 1995b.

CATALÁN, J. *et al.* A Generalized Solvent Basicity Scale: The Solvatochromism of 5-Nitroindoline and Its Homomorph 1-Methyl-5-nitroindoline. **Liebigs Annalen**, v. 1996, n. 11, p. 1785-1794, 1996.

CATTANA, R.; SILBER, J. J.; ANUNZIATA, J. Dielectric enrichment in binary solvent mixtures. The intramolecular hydrogen bond in N-alkyl-substituted o-nitroanilines. Substituent effects. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 70, n. 10, p. 2677-2682, 1992/10/01 1992.

CHO, C.-H. P., KWANG-YONG ;. Parallel Synthesis of Unsymmetrical trans-Stilbenes. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1159-1166, 2007.

CHOI, S. *et al.* A Substructure Combination Strategy To Create Potent and Selective Transthyretin Kinetic Stabilizers That Prevent Amyloidogenesis and Cytotoxicity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 4, p. 1359-1370, 2010/02/03 2009.

D'SOUZA, V. T.; LIPKOWITZ, K. B. Cyclodextrins: Introduction. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 5, p. 1741-1742, 1998.

DA SILVA, D. C. **Investigação das interações soluto-solvente e solvente-solvente na solvatação preferencial da merocianina de Brooker em misturas binárias de solventes.** Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química., 2002.

DA SILVA, D. C. *et al.* Solute–solvent and solvent–solvent interactions in the preferential solvation of Brooker's merocyanine in binary solvent mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 420-427, 2002.

DAWBER, J. G.; WARD, J.; WILLIAMS, R. A. A study in preferential solvation using a solvatochromic pyridinium betaine and its relationship with reaction rates in mixed solvents. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 84, n. 3, p. 713-727, 1988.

DIEMER, V. *et al.* Synthesis of Alkoxy-nitrostilbenes as Chromophores for Nonlinear Optical Materials. **Synthesis**, v. 2007, n. EFirst, p. 3333-3338, 2007.

DIMROTH, K. *et al.* Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 661, n. 1, p. 1-37, 1963.

EL SEOUD, O. A. Solvation Simplified. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2187- 2192, 2010.

FIDALE, L. C.; HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A. Perichromism: A powerful tool for probing the properties of cellulose and its derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 129-134, 2013.

FRANKEL, L. S.; LANGFORD, C. H.; STENGLE, T. R. Nuclear magnetic resonance techniques for the study of preferential solvation and the thermodynamics of preferential solvation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 74, n. 6, p. 1376-1381, 1970.

HE, L. *et al.* Spectroscopic study of anthraquinone dye/amphiphile systems in binary aqueous/organic solvent mixtures. **Dyes and Pigments**, v. 91, n. 3, p. 389-395, 2011.

HERODES, K. *et al.* Solute–solvent and solvent–solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 8. The ET(30) polarity of binary mixtures of formamides with hydroxylic solvents. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 109-115, 1999.

HISAMOTO, H. *et al.* 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**, v. 373, n. 2–3, p. 271-289, 1998.

JAMROZ, D.; STANGRET, J.; LINDGREN, J. An infrared spectroscopic study of the preferential solvation in water-acetonitrile mixtures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 14, p. 6165-6168, 1993.

KAMLET, M. J. *et al.* 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**, v. 48, n. 17, p. 2877-2887, 1983.

KOSOWER, E. M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 13, p. 3253-3260, 1958.

KUMAR, L.; MAHAJAN, T.; AGARWAL, D. D. An instant and facile bromination of industrially-important aromatic compounds in water using recyclable CaBr₂-Br₂ system. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2187-2196, 2011.

LIKHTENSHEIN, G. **Stilbenes: Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science**. John Wiley & Sons, 2009.

MACHADO, C. **Estudos Físico-químicos do Solvatocromismo e Halocromismo**. 1997. 161 (Tese de Doutorado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MACHADO, C.; DE GRACA NASCIMENTO, M.; REZENDE, M. C. Solvato- and halo-chromic behaviour of some 4-[(N-methylpyridiniumyl)methylideneamino]phenolate dyes. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 12, p. 2539-2544, 1994.

MACHADO, V. G. *et al.* Compostos Halocrômicos e Cromoionóforos. **Química Nova**, v. 19, p. 523-528, 1996.

MACHADO, V. G. *et al.* Solvatochromism and preferential solvation of aryliminomethylpyridinium iodines in binary mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 10, n. 10, p. 731-736, 1997.

MAHAJAN, T. *et al.* Efficient and Facile Chlorination of Industrially-Important Aromatic Compounds using NaCl/p-TsOH/NCS in Aqueous Media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p. 3881-3886, 2012.

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**, v. 270, n. 2, p. 100-104, 1974.

MARCUS, Y. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 409-416, 1993.

MARCUS, Y. **The properties of solvents**. Wiley, 1998.

MARTINS, C. T. *et al.* Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annellation? **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2008, n. 7, p. 1165-1180, 2008.

MENSHUTKIN, N. **Z. Phys. Chem**, v. 5; 6, p. 589-600; 41-57, 1890; .

NANDI, L. G. *et al.* Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 23, p. 10668-10679, 2012.

NEMEN, D.; LEMOS-SENNA, E. Preparação e caracterização de suspensões coloidais de nanocarreadores lipídicos contendo resveratrol destinados à administração cutânea. **Química Nova**, v. 34, p. 408-413, 2011.

NICOLINI, J. *et al.* Interaction of Cyclodextrins with Brooker's Merocyanine in Aqueous Solution. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 1, p. 35-41, 2008.

NIEDBALSKA, M.; GRUDA, I. Effect of substituents on the solvatochromism of stilbazolium merocyanines. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 68, n. 5, p. 691-695, 1990.

NUNES, N. G. C. **Caracterização das Interações Soluta (ou Substrato)- Solvente- Solvente em Misturas Ternárias**. 2010. 515 páginas (Tese de Doutorado). Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa.

PANIGRAHI, M. *et al.* Reversal in solvatochromism in some novel styrylpyridinium dyes having a hydrophobic cleft. **Spectrochimica Acta**

Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 68, n. 3, p. 757-762, 2007.

REICHARDT, C. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. **Chemical Society Reviews**, v. 21, n. 3, p. 147-153, 1992.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

REICHARDT, C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 10, p. 1903-1919, Oct 2004.

REICHARDT, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Green Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 339-351, 2005.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, 2006.

REICHARDT, C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: some new findings. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1415+, 2008.

RIBEIRO, E. A. **Aplicações de Sondas Solvatocrômicas na Investigação de Misturas Binárias de Solventes e no Desenvolvimento de Quimiossensores Cromogênicos para Aminas**. 2009. 114 páginas (Dissertação de Mestrado). Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

ROSES, M. *et al.* Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 1. A comparison of several preferential solvation models for describing ET(30) polarity of bipolar hydrogen bond acceptor-cosolvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1607-1615, 1995.

SALTÃO, R. V., F. Ciclodextrinas em novos sistemas terapêuticos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 37, n. 1, p. 17, 2001.

SARAVANAN, S.; SRINIVASAN, P. C. MICROWAVE-INDUCED SYNTHESIS OF NITROSTILBENES UNDER NEAT CONDITION. **Synthetic Communications**, v. 31, n. 6, p. 823-826, 2001.

SCHADE, A. *et al.* Negative Solvatochromism of an Anionic Thiazole-Based Dye. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 498-503, 2013.

SILVA, M. A. D. R. **Utilização do Pireno como uma Sonda Fluorescente na Investigação de Ligações Intermoleculares em Misturas Binárias de Solventes**. 2002. 95 páginas (Dissertação de Mestrado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K. A. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure $E(30)$ in binary aqueous-organic solvent mixtures. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 467-472, 1994.

SMITH, W. E. Formylation of aromatic compounds with hexamethylenetetramine and trifluoroacetic acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 24, p. 3972-3973, 1972.

SPLITTER, J. S.; CALVIN, M. THE PHOTOCHEMICAL BEHAVIOR OF SOME o-NITROSTILBENES. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 1086-1115, 1955/08/01 1955.

SUPPAN, P. G., N. **Solvatochromism**. Royal Society of Chemistry, 1997.

SZANISZLÓ, N.; FENYVESI, É.; BALLA, J. Structure-Stability Study of Cyclodextrin Complexes with Selected Volatile Hydrocarbon Contaminants of Soils. **Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry**, v. 53, n. 3-4, p. 241-248, 2005.

SZEJTLI, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 5, p. 1743-1754, 1998.

TADA, E. B.; SILVA, P. L.; EL SEOUD, O. A. Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: explicit consideration of the water–alcohol complex. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 16, n. 10, p. 691-699, 2003.

TAKAHASHI, K. Organic Reactions Mediated by Cyclodextrins. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 5, p. 2013-2034, 1998.

TOSELLI, N. B.; SILBER, J. J.; ANUNZIATA, J. D. Solvent effects on the vibrational structure of the ultraviolet spectra of cyanoaromatics. The influence of electron—donor—acceptor (EDA) interactions—II. Studies in binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 44, n. 8, p. 829-833, 1988.

TSUKADA, M.; MINEO, Y.; ITOH, K. Resonance Raman and surface-enhanced resonance Raman scattering study on the structure of a merocyanine dye, 4-(2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)-1-methylpyridinium. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 24, p. 7989-7992, 1989.

VALEUR, B. *et al.* Tuning of photoinduced energy transfer in a bichromophoric coumarin supermolecule by cation binding. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 16, p. 6545-6549, 1992.

VENTURINI, C. D. G. *et al.* Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, p. 360-368, 2008.

VOGEL, A. I. *et al.* **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (5th Edition)**. Prentice Hall, 1996.

ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, p. 2134-2146, 2008.

ANEXOS

Tabela S1. Valores de $E_T(30)$ e parâmetros de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán para os 28 solventes utilizados no trabalho.

SOLVENTE	$E_T(30)^a$	α^b	β^b	π^*b	SA^c	SB^c	SPP^c
Água	63,1	1,17	0,47	1,09	1,06	0,03	0,96
Etano-1,2-diol	56,3	0,90	0,52	0,92	0,72	0,53	0,93
Metanol	55,4	0,98	0,66	0,60	0,60	0,54	0,86
Etanol	51,9	0,86	0,75	0,54	0,40	0,66	0,85
1-Propanol	50,7	0,84	0,90	0,52	0,37	0,78	0,85
Álcool benzílico	50,4	0,60	0,52	0,98	0,41	0,46	0,89
1-Butanol	49,7	0,79	0,88	0,47	0,34	0,81	0,84
2-Propanol	48,4	0,76	0,84	0,48	0,38	0,52	0,89
1-Octanol	48,1	0,77	0,81	0,40	0,30	0,92	0,79
1-Decanol	47,7	0,70	0,82	0,45	0,26	0,91	0,76
2-Butanol	47,1	0,69	0,80	0,40	0,22	0,89	0,84
Acetonitrila	45,6	0,19	0,40	0,75	0,04	0,29	0,90
DMSO	45,1	0,0	0,76	1,00	0,07	0,65	1,00
2-Metil-2-propanol	43,7	0,42	0,93	0,41	0,15	0,93	0,83
DMF	43,2	0,0	0,69	0,88	0,03	0,61	0,94
DMA	42,9	0,0	0,76	0,88	0,03	0,65	0,93
Acetona	42,2	0,08	0,43	0,71	0,0	0,48	0,88
1,2-Dicloroetano	41,3	0,0	0,0	0,81	0,03	0,13	0,89
Diclorometano	40,7	0,13	0,10	0,82	0,04	0,18	0,88
Acetofenona	40,6	0,04	0,49	0,90	0,04	0,37	0,90
Clorofórmio	39,1	0,20	0,10	0,58	0,05	0,71	0,79
Acetato de etila	38,1	0,0	0,45	0,55	0,0	0,54	0,80
1-Pentanol	37,9	0,84	0,86	0,40	0,32	0,86	0,82
THF	37,4	0,0	0,55	0,58	0,0	0,59	0,84
Éter dietílico	34,5	0,0	0,47	0,27	0,0	0,56	0,69
Tolueno	33,9	0,0	0,11	0,54	0,0	0,13	0,66
<i>n</i> -Hexano	31,0	0,0	0,0	-0,04	0,0	0,06	0,52
Ciclo-hexano	30,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,07	0,56

^a $E_T(30)$ em kcal mol⁻¹. (Reichardt, 1994).

^b (Catalán *et al.*, 1995a; Catalán *et al.*, 1995b; Catalán *et al.*, 1996).

^c (Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993).

Figura S1. Espectro de IV do composto **6a** em pastilha de KBr.

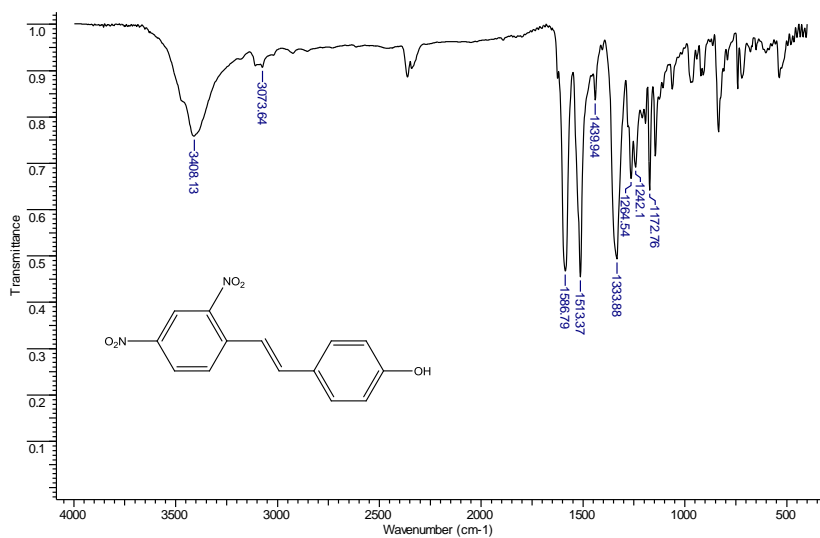


Figura S2. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) do composto **6a**.

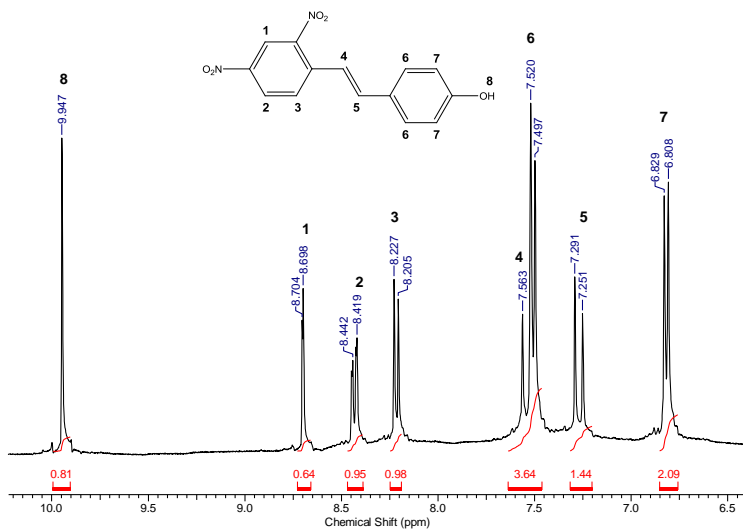


Figura S3. Espectro de IV do composto **7a** em pastilha de KBr.

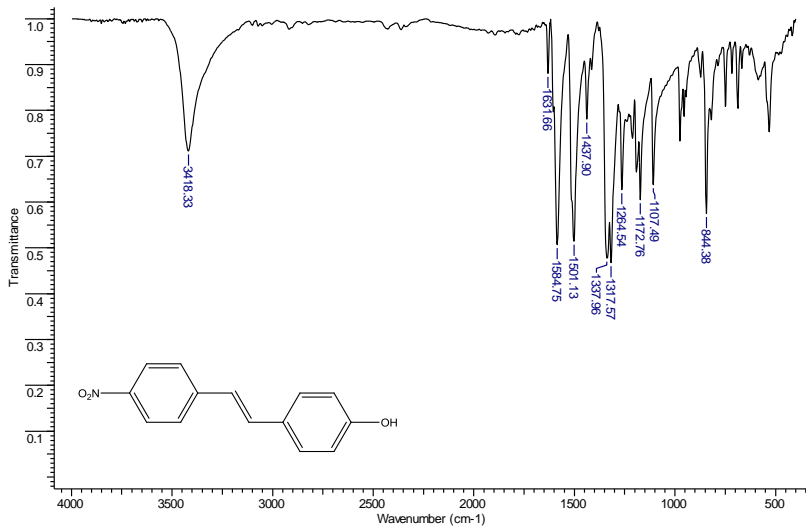


Figura S4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **7a**.

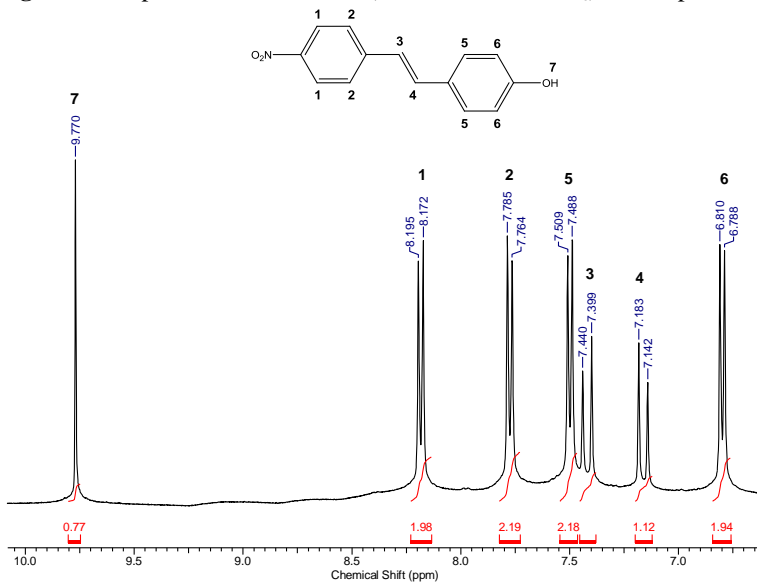


Figura S5. Espectro de IV do composto **9a** em pastilha de KBr.

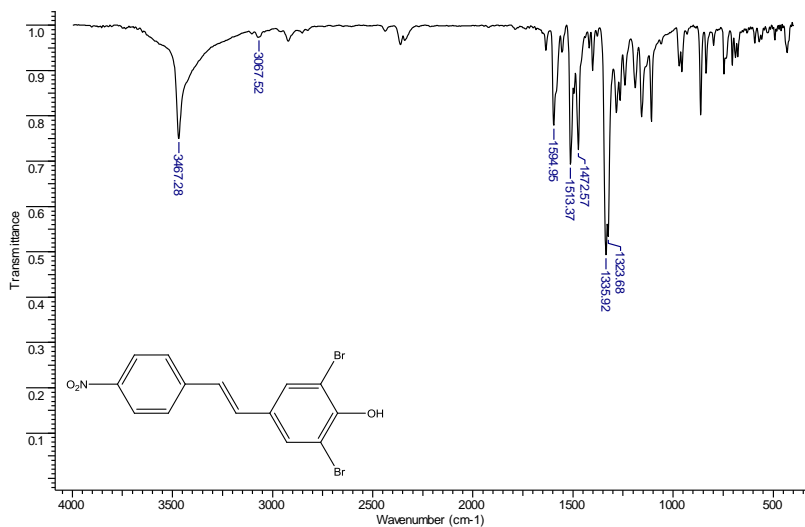


Figura S6. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **9a**.

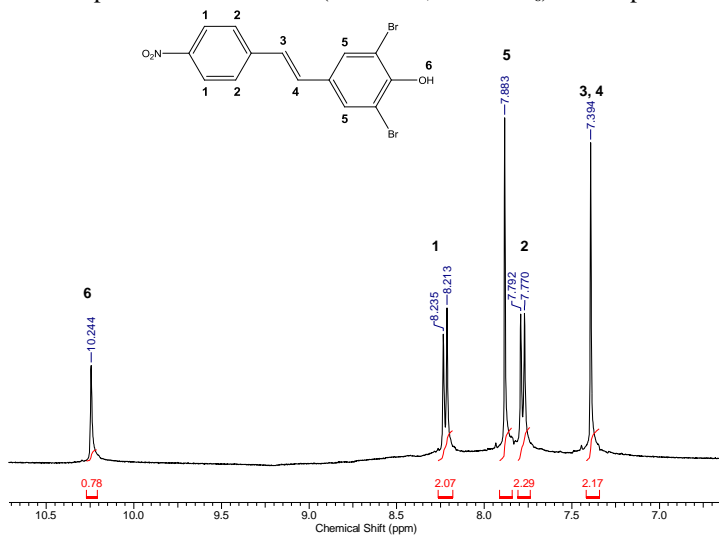


Figura S7. Espectro de IV do composto **10a** em pastilha de KBr.

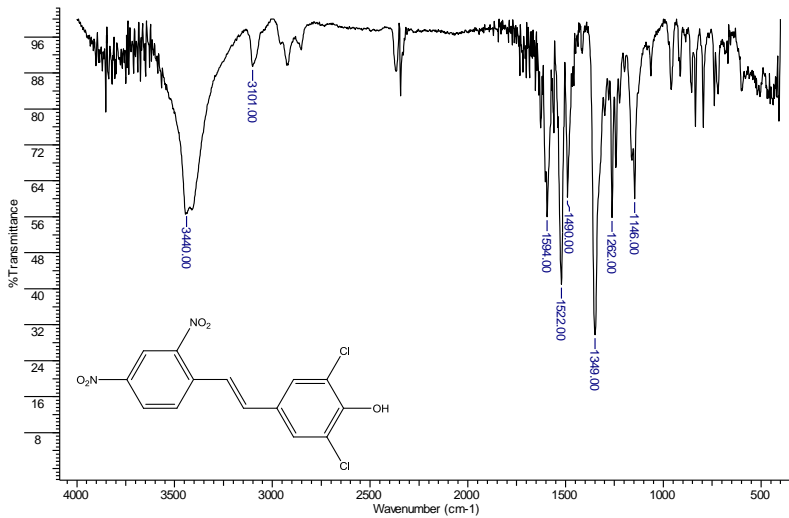


Figura S8. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, acetona-d₆) do composto **10a**.

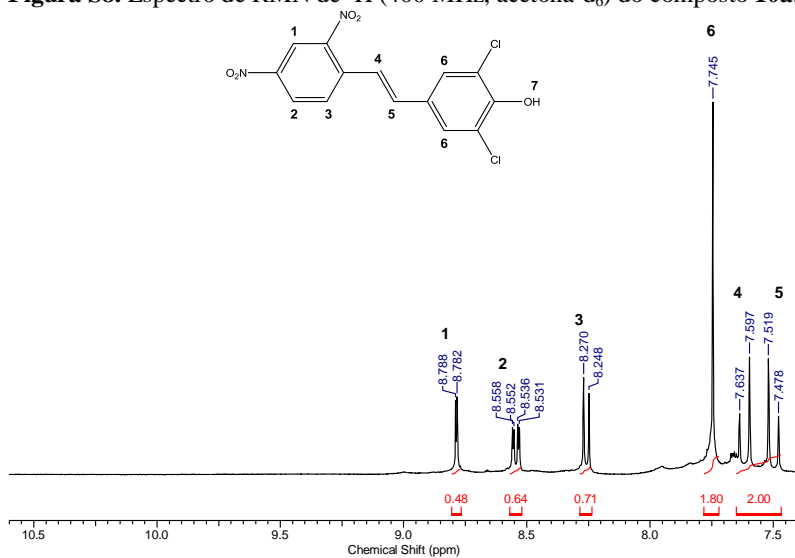


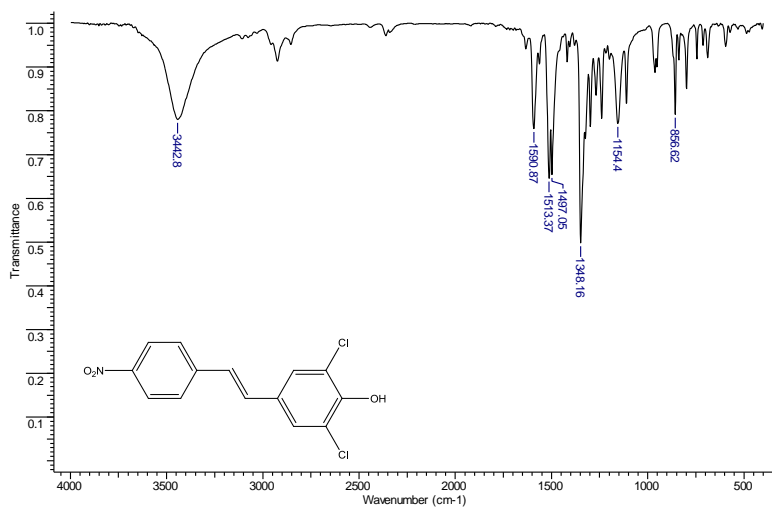
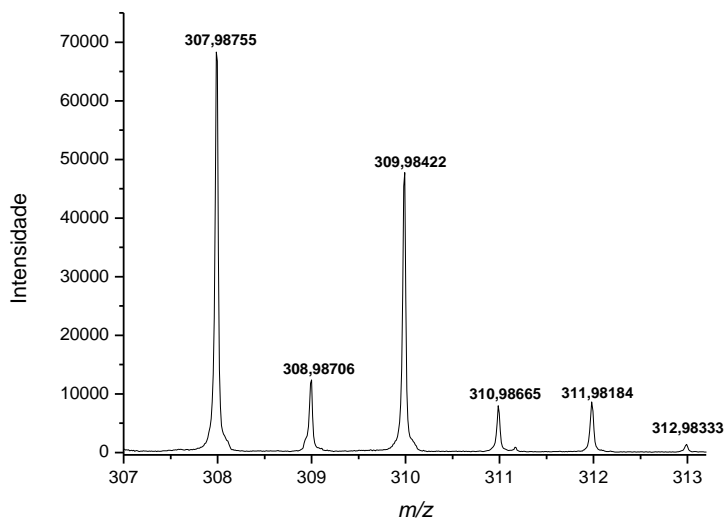
Figura S9. Espectro de IV do composto **11a** em pastilha de KBr.**Figura S10.** Espectro de massa do composto **11a**.

Figura S11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) do composto **11a**.

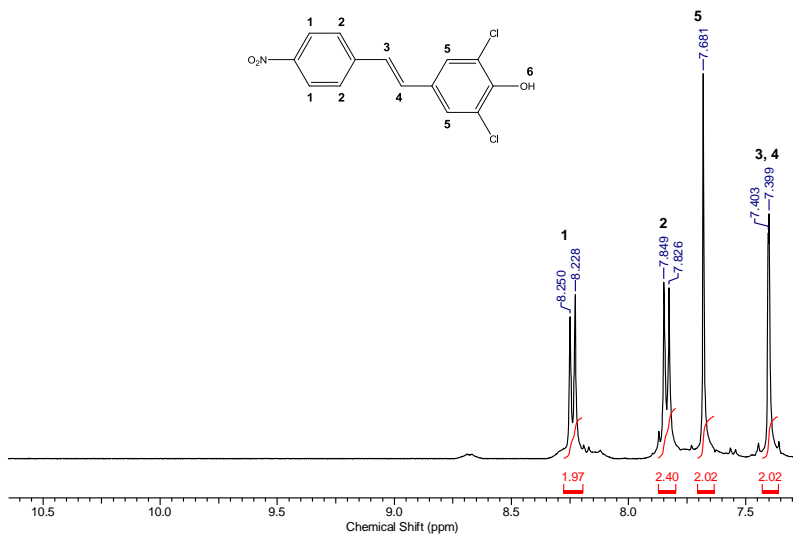


Figura S12. Espectro de RMN de ^{13}C (50 MHz, acetona- d_6) do composto **11a**.

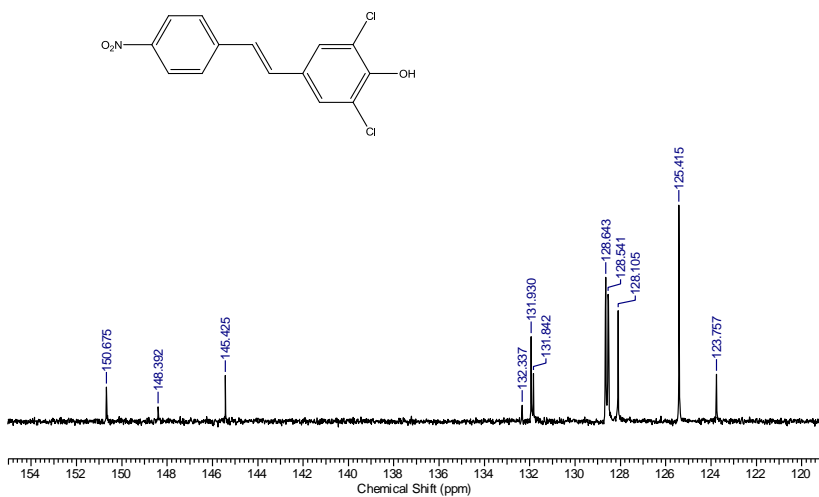


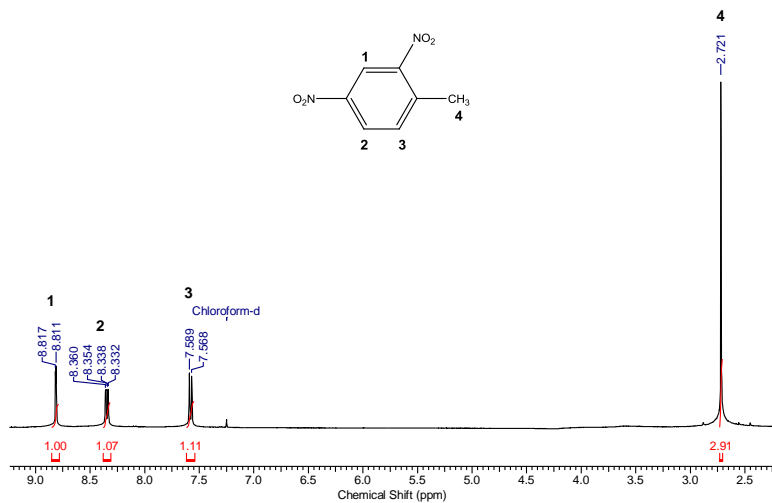
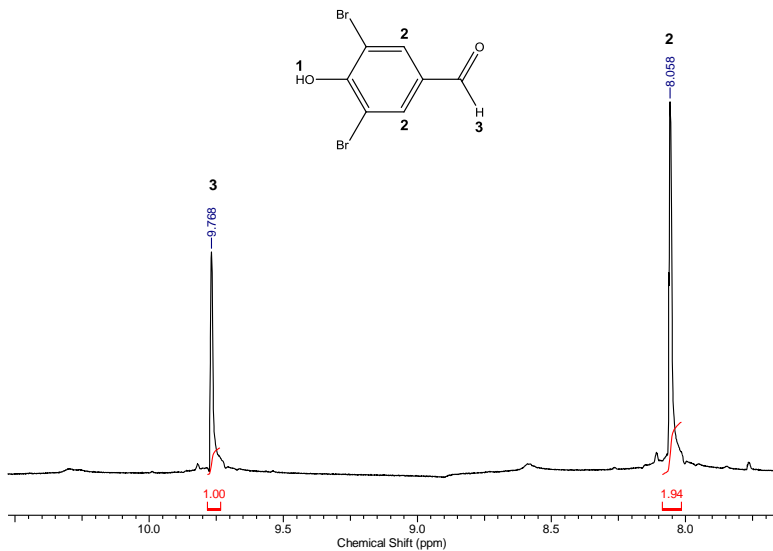
Figura S13. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **13**.**Figura S14.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **14**.

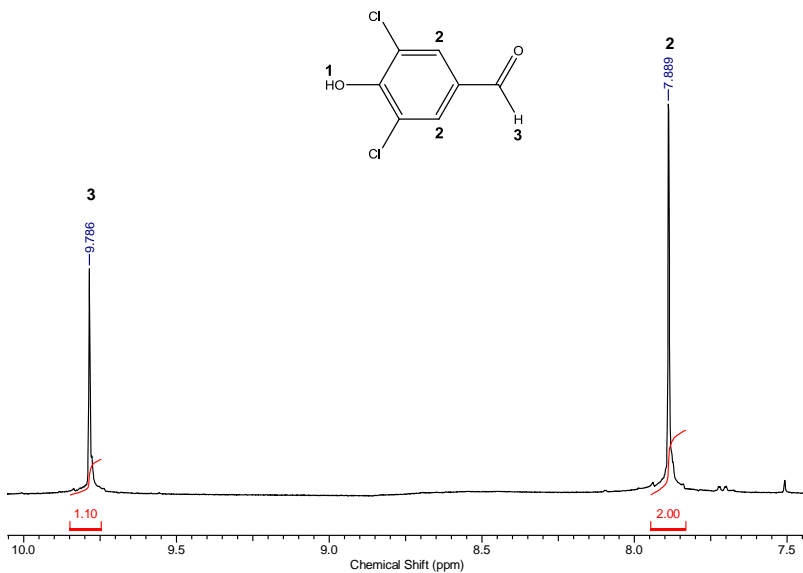
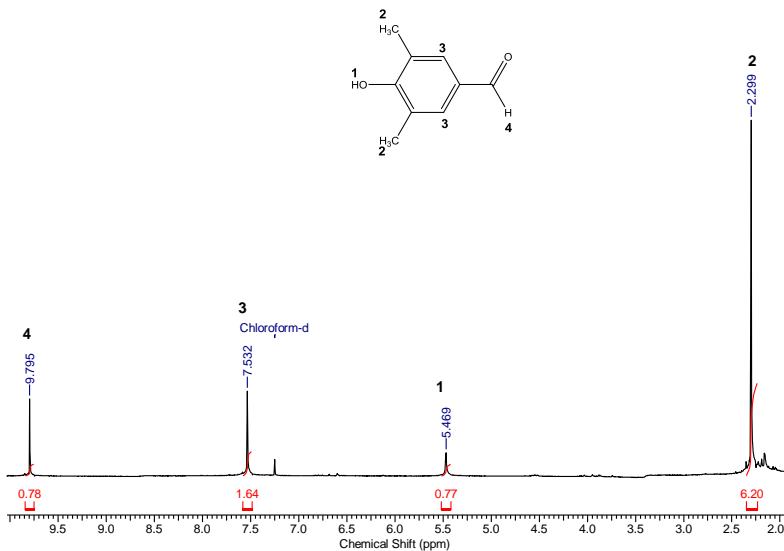
Figura S15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do composto **15**.**Figura S16.** Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do composto **16**.

Figura S17. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **6b** em metanol (a) e acetato de etila (b).

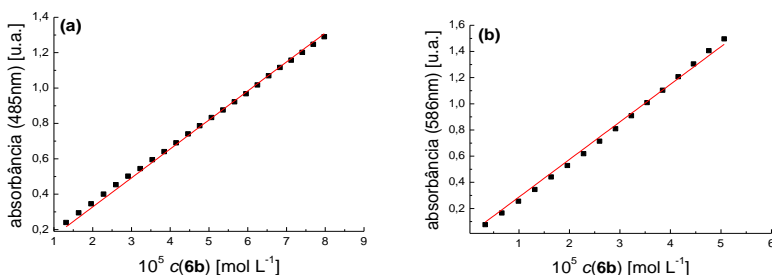


Figura S18. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **7b** em acetoneitrila (a), DMSO (b) e metanol (c).

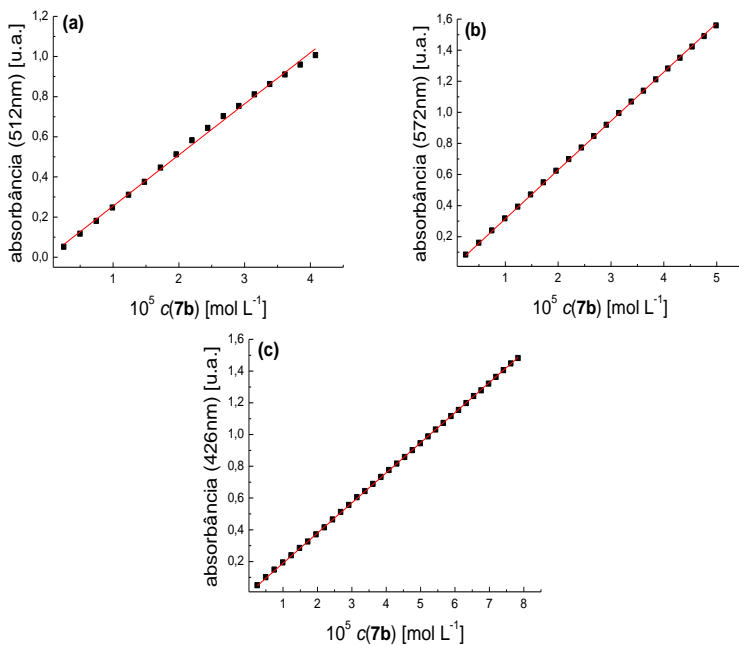


Figura S19. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **8b** em acetato de etila (a), acetonitrila (b) e acetona (c).

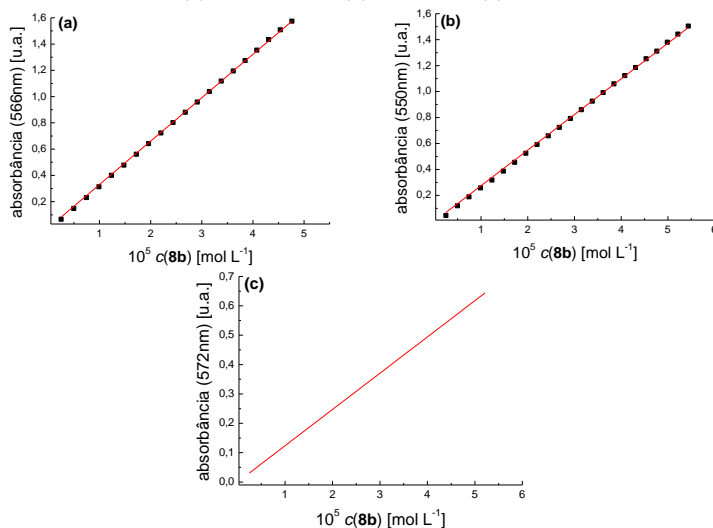


Figura S20. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **9b** em acetonitrila (a), DMSO (b) e acetona (c).

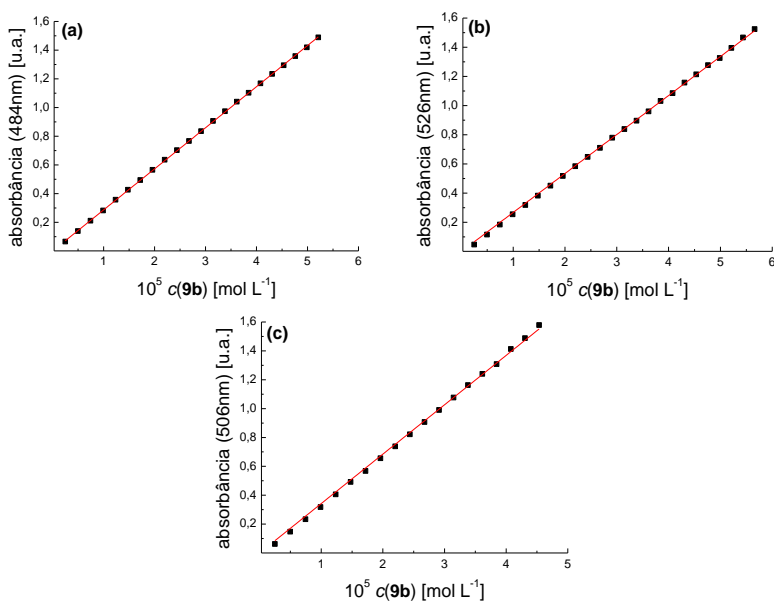


Figura S21. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **10b** em acetato de etila (a), acetonitrila (b) e metanol (c).

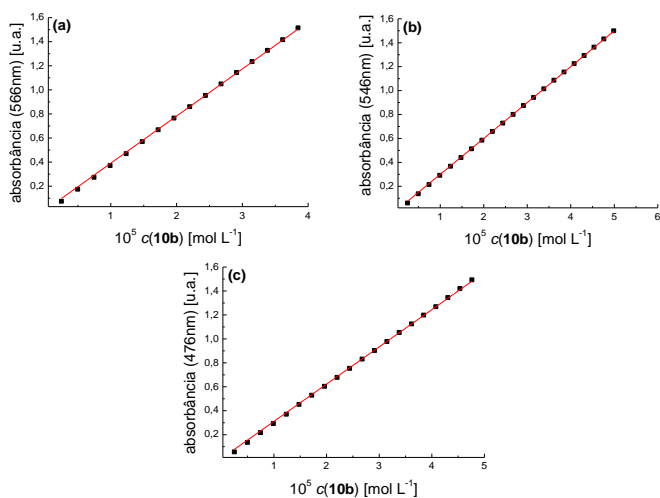


Figura S22. Gráficos de absorvância em função da concentração do corante **11b** em acetato de etila (a), acetonitrila (b) e etanol (c).

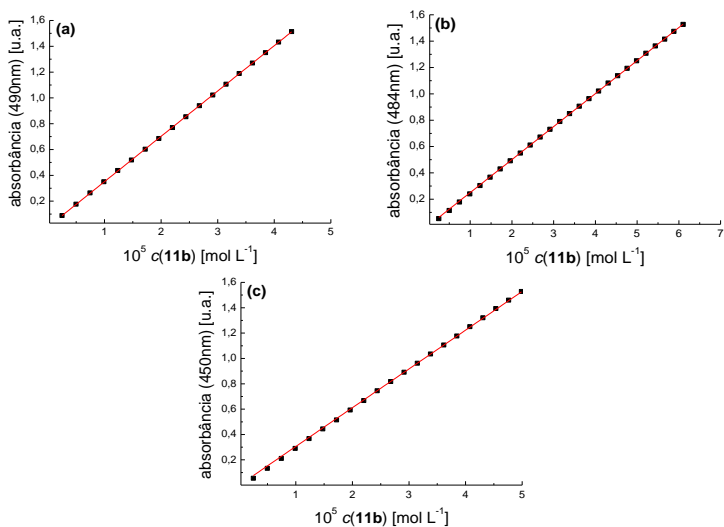


Figura S23. Gráficos de absorbância em função da concentração do corante **12b** em acetonitrila (a), acetona (b) e etanol (c).

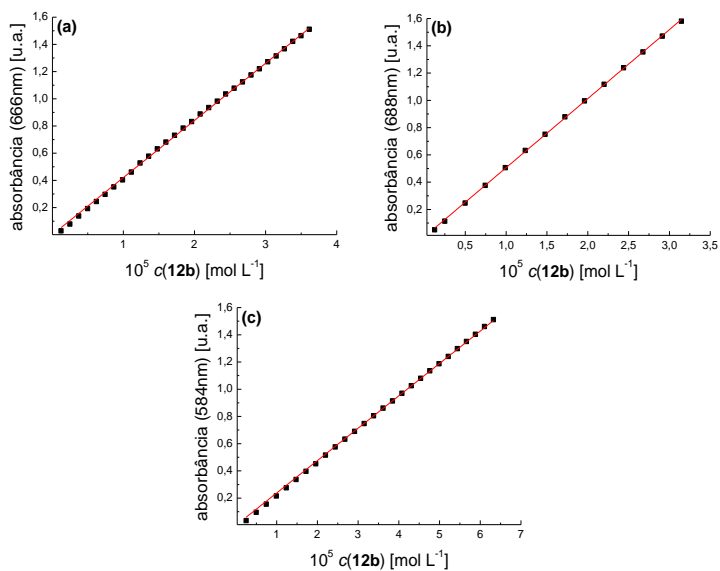


Figura S24. Espectros de UV-Vis dos compostos: **6b** e **7b** em metanol, **8b** em acetato de etila, **9b** em DMSO, **10b-12b** em acetonitrila, na temperatura de 25 °C (a) e 50 °C (b)

