

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DE
IMINAS CONTENDO UM GRUPO FENOLATO ELÉTRON-
DOADOR E GRUPOS 4-NITROFENIL OU 2,4-DINITROFENIL
ELÉTRON-ACEITADORES**

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

2016

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

de Melo, Carlos Eduardo Albino
Síntese e avaliação do solvatocromismo de iminas contendo
um grupo fenolato elétron-doador e grupos 4-nitrofenil ou
2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores. / Carlos Eduardo
Albino de Melo ; orientador, Vanderlei Gageiro Machado -
Florianópolis, SC, 2016.
127 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. Solvatocromismo. 3. Bases de Schiff. 4.
Corantes. 5. Escala de polaridades. I. Machado, Vanderlei
Gageiro. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Carlos Eduardo Albino de Melo

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO SOLVATOCROMISMO DE
IMINAS CONTENDO UM GRUPO FENOLATO ELÉTRON-
DOADOR E GRUPOS 4-NITROFENIL OU 2,4-DINITROFENIL
ELÉTRON-ACEITADORES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química –UFSC-Florianópolis-SC.

Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2016

Prof. Vanderlei G. Machado, Dr.
(Coordenador do Curso)

Banca examinadora:

Prof. Vanderlei G. Machado, Dr.
(QMC-UFSC)

Prof. Marcos C. Rezende, Dr.
(Universidad de Santiago de Chile)

Prof. Alexandre L. Parize, Dr.
(QMC-UFSC)

Prof. Giovanni F. Caramori, Dr.
(QMC-UFSC)

Prof^a. Maria G. Nascimento, Dr.
(QMC-UFSC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me dar saúde para poder trabalhar, estudar e correr atrás dos meus sonhos.

Gostaria de agradecer especialmente a minha avó Nazir Cordeiro Albino (*in memoriam*) pelos ensinamentos sobre a vida, pela convivência, força, enfim, por tudo que ela fez, e acredito que ainda faz, por mim. Muito obrigado por ter feito parte da minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais, José Carlos e Marli e ao meu irmão Williann por todo o suporte e apoio, sem eles eu não conseguiria alcançar mais essa conquista.

Ao professor Dr. Vanderlei Gageiro Machado pela orientação, paciência e por todos os ensinamentos durante o período de iniciação científica e nesses dois anos de mestrado.

Aos meus amigos do grupo POLISSOL por tornar esta caminhada mais divertida e prazerosa, em especial ao Dr. Leandro Nandi e ao Dr. Celso Nicoletti, muito obrigado pela amizade nesses três anos.

Aos professores Dr. Alexandre Luis Parize, Dr. Giovanni Finoto Caramori, Dr. Marcos Caroli Rezende e Dra. Maria da Graça Nascimento por terem muito gentilmente aceito participar da minha banca de dissertação.

Ao professor Dr. Adailton Bortoluzzi e à Renata Heying pelo trabalho de resolução das estruturas pela técnica de cristalografia de raios X.

A todos os professores que fizeram parte da minha história desde a graduação, a todos os funcionários do Departamento de Química e da Central de Análises, ao Laboratório Central de Biologia Molecular (CEBIME), muito obrigado por tudo.

À UFSC, ao CNPQ, à CAPES e à FAPESC, pelo apoio financeiro e estrutural.

Muito obrigado a todos que de alguma forma participaram desta conquista.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas como sondas solvatocrômicas seis iminas contendo o grupo fenolato elétron-doador e grupos 4-nitrofenil ou 2,4-dinitrofenil elétron-aceitadores. As iminas foram sintetizadas através da reação de condensação do aldeído (4-nitrobenzaldeído ou 2,4-dinitrobenzaldeído) com a amina correspondente (2,6-dimetilanilina, 2,6-dibromoanilina ou 2,6-dicloroanilina). Foram dessa maneira obtidos os seguintes compostos: (*E*)-2,6-dimetil-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (**1a**), (*E*)-2,6-dibromo-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (**2a**), (*E*)-2,6-dicloro-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (**3a**), (*E*)-2,6-dimetil-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (**4a**), (*E*)-2,6-dibromo-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (**5a**) e (*E*)-2,6-dicloro-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (**6a**). Os compostos **1a**, **3a** e **4a** são inéditos e foram completamente caracterizados. Além disso, para os compostos **1a**, **2a**, **3a** e **4a** foram obtidas as estruturas cristalinas através de cristalografia de raios X. Os compostos, na forma de fenolatos (**1b-6b**), são solvatocrômicos e, portanto, apresentam uma ampla variedade de cores em diferentes solventes. Os valores de λ_{\max} em 28 solventes foram transformados em energias de transição molar, $E_T(\text{corante})$, para cada um dos corantes. Gráficos dos valores de $E_T(\text{corante})$ em função da escala de polaridade de Reichardt $E_T(30)$ revelaram a ocorrência de solvatocromismo reverso para todos os compostos. Em solventes apolares a forma quinonoide é mais bem estabilizada, assim esta contribui mais para a estabilização do estado fundamental, enquanto que em solvente polares a forma benzenoide é mais bem estabilizada, sendo responsável assim por uma maior contribuição para a estabilização do estado fundamental. Os dados foram ajustados a equações multiparamétricas e os resultados evidenciaram que os corantes são bastante sensíveis à acidez do meio. Portanto a solvatação acontece principalmente através de interações por ligações de hidrogênio do solvente com o grupo fenolato, os grupos nitros e o nitrogênio da ponte imínica.

Palavras-chave: solvatocromismo, solvatocromismo reverso, corantes solvatocrômicos, bases de Schiff.

ABSTRACT

In this study, six imines containing a phenolate moiety as electron donating group and 4-nitrophenyl or 2,4-dinitrophenyl electron accepting groups, were studied as solvatochromic probes. The imines were synthesized through the condensation of the aldehyde (4-nitrobenzaldehyde or 2,4-dinitrobenzaldehyde) with the corresponding amine (2,6-dimethylaniline, 2,6-dibromoaniline, or 2,6-dichloroaniline). The following compounds were obtained: (*E*)-2,6-dimethyl-4-((4-nitrobenzylidene)amino)phenol (**1a**), (*E*)-2,6-dibromo-4-((4-nitrobenzylidene)amino)phenol (**2a**), (*E*)-2,6-dichloro-4-((4-nitrobenzylidene)amino)phenol (**3a**), (*E*)-2,6-dimethyl-4-((2,4-dinitrobenzylidene) amino)phenol (**4a**), (*E*)-2,6-dibromo-4-((2,4-dinitrobenzylidene)amino)phenol (**5a**) and (*E*)-2,6-dichloro-4- ((2,4-dinitrobenzylidene)amino)phenol (**6a**). Compounds **1a**, **3a**, and **4a** are novel and were fully characterized. Furthermore, crystal structures were solved through X-ray crystallography for compounds **1a**, **2a**, **3a**, and **4a**. The compounds, in the form of phenolates (**1b-6b**), are solvatochromic and have a wide variety of colors in different solvents. The λ_{\max} values in 28 solvents were transformed in molar transition energies, $E_T(\text{dye})$, for each dye. Plots of the $E_T(\text{dye})$ values as a function of the polarity Reichardt scale $E_T(30)$ revealed the occurrence of reverse solvatochromism for all compounds studied. The quinonoid form is more stabilized in nonpolar solvents, being the most important resonance form which contributes for the stabilization of the ground state, On the other hand, the benzenoid form is better stabilized in the polar solvents, being responsible for a greater contribution for the stabilization of the ground state. All experimental data were fitted to multiparametric equations and the results showed that the dyes are very sensitive to the acidity of the medium. Therefore, the solvation of the probes occurs mainly through hydrogen bonding interactions of the solvent with the phenolate moiety, nitro groups, and the nitrogen from the imine bridge.

Keywords: solvatochromism, reverse solvatochromism, solvatochromic dyes, Schiff bases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas moleculares das sondas solvatocrômicas sintetizadas e estudadas na presente dissertação.	24
Figura 2. Tipos de transições eletrônicas.	27
Figura 3. Diagrama de energia potencial em função da distância internuclear.	28
Figura 4. Formas quinoidal e zwitteriônica da merocianina de Brooker (MB) e o.	30
Figura 5. Solvatocromismo negativo exibido pelo composto A . O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados experimentais relatados por Diemer e colaboradores (2005).	32
Figura 6. Solvatocromismo positivo apresentado pelos compostos B e C . O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados obtidos por Ischchenko e colaboradores (2008).	33
Figura 7. Solvatocromismo reverso exibido pelo composto D . O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados obtidos por Panigrahi e colaboradores (2007).	34
Figura 8. Estrutura molecular do composto E , utilizado como agente antibacteriano.	37
Figura 9. Estrutura molecular da imina solvatocrômica F , descrita recentemente por Jiménez-Sánchez e colaboradores (2015).	38
Figura 10. Exemplo de uma Imina estudada como sonda solvatocrômica por Rezende e colaboradores, 1994.	38
Figura 11. Imina H sintetizada por Nandi e colaboradores, 2012.	39
Figura 12. Iminas estudadas por de Melo e colaboradores, 2015.	39
Figura 13. Estruturas moleculares das sondas solvatocrômicas a serem sintetizadas e estudadas no presente trabalho.	41
Figura 14. Representação dos compostos 1a-6a , bem com as espécies desprotonadas 1b-6b	48
Figura 15. Estrutura do composto 2a obtida por cristalografia de raios X.	54
Figura 16. Espectro de IV para o composto 1a (pastilha de KBr).	55
Figura 17. Espectro de RMN de ¹ H para o composto 1a em DMSO-d ₆ (400 MHz).	56

Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 1a em DMSO-d ₆ (100 MHz).....	57
Figura 19. Espectro de massas do composto 1a utilizando fonte ESI(+).	58
Figura 20. Estrutura do composto 1a obtida por cristalografia de raios X.....	59
Figura 21. Espectro de IV para o composto 3a (pastilha de KBr).	60
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H para o composto 3a em acetona-d ₆ (200 MHz).....	61
Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 3a em acetona-d ₆ (100 MHz).....	62
Figura 24. Espectro de massas do composto 3a utilizando fonte ESI(-).	63
Figura 25. Estrutura do composto 3a obtida por cristalografia de raios X.....	64
Figura 26. Espectro de IV para o composto 4a (pastilha de KBr).	65
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H para o composto 4a em DMSO-d ₆ (400 MHz).....	66
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 4a em DMSO-d ₆ (100 MHz).....	67
Figura 29. Espectro de massas do composto 4a utilizando fonte ESI(+).	68
Figura 30. Estrutura do composto 4a obtida por cristalografia de raios X.....	68
Figura 31. Corantes 1b-6b em (a) água, (b) metanol, (c) decan-1-ol e (d) DMF.	69
Figura 32. Espectros de UV-vis para os compostos 1b-6b em água (—), metanol (—), decan-1-ol (—) e DMF (—).	70
Figura 33. Valores de $E_T(30)$ como função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-6b	72
Figura 34. Solvatocromismo reverso exibido pelo composto 1b	77
Figura 35. Investigação da possível termo-isomerização dos compostos 3b e 5b	79
Figura 36. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos 1b e 2b , considerando as estratégias de Catalán e KAT.	84

Figura 37. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos 3b e 4b , considerando as estratégias de Catalán e KAT.	84
Figura 38. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos 5b e 6b , considerando as estratégias de Catalán e KAT.	85
Figura 39. Relação entre os valores de E_T mensurada e calculada para os compostos 4b e 5b considerando a estratégia de Catalán [Equação (5)] usando: (A) todos os parâmetros e (B) sem o parâmetro SA.	87

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema geral da solvatação de um soluto.	25
Esquema 2. Esquema para o funcionamento de um composto solvatocrômico.	29
Esquema 3. Reação para preparação de uma imina.	36
Esquema 4. Esquema geral para a síntese das sondas solvatocrômicas.	51
Esquema 5. Esquema geral para a síntese das aminas precursoras.	51
Esquema 6. Rota sintética para os compostos 1a-6a	52
Esquema 7. Mecanismo de formação das iminas.	53
Esquema 8. Formas benzenoide e quinonoide dos compostos 1b-6b . .	76
Esquema 9. Representação das possibilidades de interações por ligação de hidrogênio dos compostos com a água.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos 1b-6b em 28 solventes.	71
Tabela 2. Valores de λ_{max} para os compostos 1b-6b em solventes mais polar, menos polar e de polaridade intermediária, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\text{max}}$ obtidos considerando as regiões de solvatocromismo positivo e negativo.	75
Tabela 3. Comparação entre os máximos nos comprimentos de onda obtidos para as iminas empregadas neste trabalho e os seus estilbenos correspondentes. Os dados referentes aos estilbenos foram extraídos da literatura (Stock <i>et al.</i> , 2015).	78
Tabela 4. Valores de absorvidade molar, faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos 1b-6b em metanol e em acetato de etila.	81
Tabela 5. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT.	82
Tabela 6. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán.	83
Tabela 7. Influência de cada parâmetro na correlação linear na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos 4b e 5b	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Å	Ångstrom (10^{-10} m)
c	velocidade da luz no vácuo
CR	corante de Reichardt (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato)
DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
EPA	aceitador de par de elétrons
EPD	doador de par de elétrons
E_T	energia de transição molar
$E_T(30)$	energia de transição molar do corante de Reichardt
h	constante de Planck
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
MB	merocianina de Brooker ((<i>E</i>)-4-(2-(1-metilpiridin-1-ium-4-il)vinil)fenolato)
N_A	constante de Avogadro
nm	nanômetro (1×10^{-9} m)
PCM	Polarizable Continuum Model
p.f.	ponto de fusão
R	coeficiente de correlação
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
SA	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
SB	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
S.D.	desvio padrão
SdP	parâmetro de polaridade do solvente segundo a estratégia de Catalán
SP	parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
TBAOH	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
UV-vis	região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
α	parâmetro de acidez segundo a estratégia de KAT
β	parâmetro de basicidade segundo a estratégia de KAT
δ	parâmetro de correção do solvente na estratégia de KAT
δ	deslocamento químico
ϵ	absortividade molar
λ_{max}	comprimento de onda de absorção máxima.
π^*	parâmetro de polaridade/polarizabilidade segundo a estratégia de KAT

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	25
2.1	Solvatação.....	25
2.2	Transições eletrônicas	26
2.3	Sondas solvatocrômicas.....	28
2.4	Solvatocromismo.....	31
2.5	Equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán.....	35
2.6	Bases de Schiff.....	36
3.	OBJETIVOS.....	41
3.1	Objetivos Gerais	41
3.2	Objetivos específicos.....	41
4.	METODOLOGIA.....	43
4.1	Materiais e métodos.....	43
4.2	Síntese dos compostos.....	43
4.2.1	Preparação das aminas precursoras.....	43
4.2.2	Preparação das iminas	44
4.3	Estudos por meio da espectrofotometria de UV-vis	47
4.4	Estudos de investigação da possibilidade de termoisomerização cis-trans dos compostos.....	48

4.5	Estudo da influência da concentração	49
4.6	Aplicação das estratégias multiparamétricas	49
4.7	Determinação das estruturas dos compostos por meio da técnica de cristalografia de raios X.....	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1.	Síntese e caracterização dos compostos.....	51
5.2.	Influência do solvente nos espectros de UV-vis.....	69
5.3.	Estudos de investigação da possibilidade de termoisomerização <i>cis-trans</i> dos compostos	78
5.4.	Estudos da influência da concentração.....	79
5.5.	Aplicação das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán	81
6.	CONCLUSÕES.....	89
7.	BIBLIOGRAFIA.....	91
8.	ANEXOS.....	99

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história os químicos tentaram e tentam entender questões como as influências dos efeitos do solvente em reações químicas e em processos de dissolução de solutos, principalmente em termos de polaridade (Reichardt, 1992) que, de maneira qualitativa, é a capacidade total de solvatação de um solvente (Reichardt, 1992; Reichardt, 1994). A clássica frase "semelhante dissolve semelhante" se aplica em muitos casos, porém há dificuldade para expressar quantitativamente a polaridade das espécies. Alguns autores buscam utilizar propriedades físicas, tais como a constante dielétrica, o momento de dipolo e o índice de refração para expressar a polaridade, contudo estes parâmetros físicos não consideram interações específicas do soluto com o solvente (Reichardt, 1992). Do mesmo modo, mais recentemente, muitos pesquisadores têm feito uso de métodos computacionais como o *Polarizable Continuum Model* (PCM), todavia a maior parte dessas simulações descreve o solvente como um contínuo macroscópico e ainda encontra-se dificuldade para considerar interações específicas (Pliego Jr, 2006). Para compreender as interações soluto/solvente em escala molecular e na tentativa de quantificar a polaridade de ambientes químicos são utilizadas *sondas pericrômicas* (do grego, περι: ao redor de), dentre as quais encontram-se as sondas solvatocrômicas.

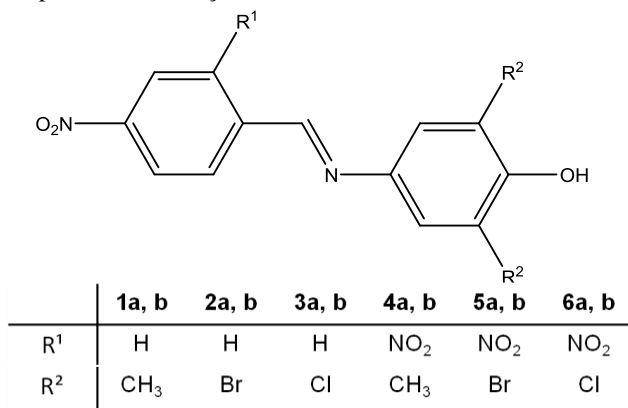
Pelo fato de as *sondas solvatocrômicas* apresentarem características espectroscópicas diferentes de acordo com o meio em que se encontram, foi possível a criação de escalas de polaridade uniparamétricas, tendo grande destaque a escala Z de Kosower (Kosower, 1958) e a escala $E_T(30)$ de Reichardt (Dimroth *et al.*, 1963). A grande vantagem das escalas uniparamétricas reside na sua simplicidade, mas elas não conseguem responder adequadamente a questões mais complexas relacionadas aos pesos das contribuições que um determinado meio em particular traz para a solvatação de um soluto em termos de interações específicas e não específicas. Assim, escalas de polaridade baseadas em estratégias multiparamétricas têm sido investigadas, tais como as escalas de Kamlet-Abboud-Taft (KAT) (Kamlet *et al.*, 1983) e a de Catalán (Catalán, 2009), as quais levam em consideração parâmetros físico-químicos do solvente, tais como a acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade.

A busca por novos compostos solvatocrômicos tem se tornado cada vez mais importante, uma vez que eles são uma relevante alternativa para elucidação de efeitos cinéticos, espectroscópicos, constantes de equilíbrio, etc. Além disso, apesar de já existirem escalas

de polaridade bastante estabelecidas, ainda faz-se necessária a criação de uma escala universal, principalmente no que diz respeito às estratégias multiparamétricas, que ainda não são suficientemente representativas de uma grande quantidade das sondas solvatocrômicas. Esta busca também é de extrema importância para a Química Analítica Supramolecular, visto que compostos com comportamento solvatocrômico são peças fundamentais na montagem de quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos, que são estratégias simples e eficazes na detecção de analitos aniônicos, catiônicos e neutros e que eventualmente podem até substituir métodos de detecção mais sofisticados.

Ante o exposto, no presente trabalho realizou-se a síntese e caracterização dos compostos **1a-6a** (Figura 1). Ao serem desprotonados, puderam ser aplicados como sondas solvatocrômicas, as quais tiveram suas potencialidades analisadas, comparadas entre si e com outras séries de compostos recentemente estudadas. Foram ainda estudadas as possíveis influências de diferentes grupos auxóchromos e da adição de outro grupo nitro à estrutura molecular do corante, sobre o solvatocromismo desses sistemas. A seguir, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre questões importantes para o entendimento do trabalho. Inicialmente, serão mostrados aspectos inerentes à solvatação, transições eletrônicas e compostos solvatocrômicos. Depois disso, são abordados aspectos relativos ao fenômeno do solvatocromismo e das estratégias de compreensão do solvatocromismo por meio de escalas multiparamétricas, em especial as de KAT e de Catalán. Finalmente, apresenta-se um item relacionado com as bases de Schiff, com ênfase para a aplicação dessa classe de compostos como sondas solvatocrômicas.

Figura 1. Estruturas moleculares das sondas solvatocrômicas sintetizadas e estudadas na presente dissertação.



2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Solvatação

O termo solvatação refere-se ao processo em que moléculas do solvente envolvem o microambiente do soluto. Este último pode ser de natureza molecular ou se encontrar na forma de íons, como mostra o Esquema 1. A solvatação é chamada mais especificamente de hidratação para o processo de solvatação em soluções aquosas.

Esquema 1. Esquema geral da solvatação de um soluto.



O processo de solvatação é descrito pelo grau da interação entre soluto e solvente e é representado matematicamente pela energia livre de solvatação ($\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$). O $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ é representado pela diferença entre a energia livre da solução ($\Delta G^{\circ}_{\text{sol}}$) e a energia da rede cristalina ($\Delta G^{\circ}_{\text{crist}}$), como demonstra a Equação (1).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = \Delta G^{\circ}_{\text{sol}} - \Delta G^{\circ}_{\text{crist}} \quad \text{Equação (1)}$$

Para que uma molécula (ou íon) seja dissolvida, é necessário que as barreiras de energia de interação soluto-soluto e solvente-solvente sejam superadas. Em outras palavras, é fundamental que seja energeticamente favorável a interação soluto-solvente para que a solvatação ocorra (Pliego Jr, 2006; Reichardt, 2006). As moléculas do solvente são capazes de interagir com elas mesmas e com o soluto por meio de interações intermoleculares, as quais podem ser específicas ou não específicas, levando à solvatação do soluto. As interações não específicas são as interações que envolvem forças direcionais, de indução e de dispersão que, de maneira geral, estão relacionadas com o

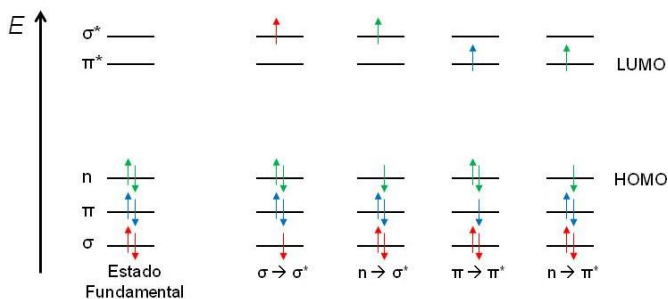
constante movimento de elétrons, como por exemplo, forças de van der Waals, íon/dipolo, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido (Kiselev, 1965; Reichardt, 2006). As interações específicas são os efeitos solvofóbicos, ligações de hidrogênio e aquelas que envolvem grupos doadores de par de elétrons (EPD) e aceitadores de par de elétrons (EPA) (Reichardt, 1992; 2006).

A grande maioria das reações químicas é realizada em solução e, portanto, entender o fenômeno da solvatação é extremamente importante para compreender o que de fato ocorre em determinadas reações. O solvente atua diretamente em uma reação química, seja transferindo calor ou como um agente de transferência de massa, em processos de protonação e desprotonação, além de estabilizar possíveis intermediários (como em reações do tipo S_N1 , por exemplo), moléculas polares e íons (El Seoud, 2010).

2.2 Transições eletrônicas

As transições eletrônicas acontecem quando elétrons de um átomo ou molécula recebem energia suficiente para serem promovidos de um nível para outro com maior energia, estabelecendo um estado excitado. Em geral, essa promoção acontece do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), porém esta não é uma regra (Valeur, 2001). Os principais tipos de transições eletrônicas são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e absorção de transferência de carga (Figura 2). Em sistemas diatômicos, os orbitais moleculares σ (ligante) e σ^* (antiligante) são originários da soma das funções de onda de dois orbitais atômicos s ou ainda da soma da função de onda de um orbital atômico s com a de um orbital atômico p . Os orbitais moleculares π (ligante) e π^* (antiligante) resultam da soma das funções de onda de dois orbitais atômicos p . O orbital n consiste de pares de elétrons não ligantes presentes em um heteroátomo (oxigênio, por exemplo) (Atkins *et al.*, 2009; Valeur, 2001).

Figura 2. Tipos de transições eletrônicas.

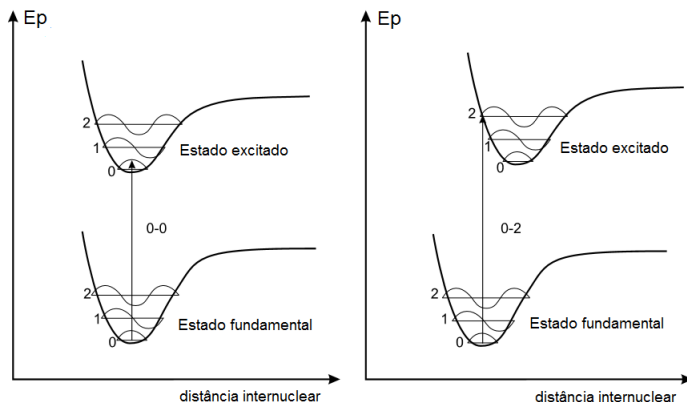


Fonte: Figura adaptada de (Valeur, 2001).

Modelos foram criados para tentar interpretar e entender as transições eletrônicas, dentre eles tem-se o princípio de Franck-Condon e a aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação de Born-Oppenheimer é de extrema importância para a mecânica quântica, pois, ao considerar que os movimentos eletrônico e nuclear são desacoplados entre si, torna possível a resolução da equação de Schrodinger para sistemas poliatômicos (Ramachandran *et al.*, 2008; Sutton, 1993). De maneira simplificada, ela diz que como os núcleos apresentam massa muito maior do que a dos elétrons, quando uma transição eletrônica acontece, esta ocorre de maneira tão rápida que não há tempo para os núcleos se rearranjarem, ou seja, eles permanecem fixos na molécula (Ramachandran *et al.*, 2008).

O Princípio de Franck-Condon (Condon, 1926; Franck *et al.*, 1926) afirma que a posição relativa e o momento de um átomo são preservados durante uma transição eletrônica (Condon, 1928; Franck *et al.*, 1926; Vallée *et al.*, 2004) e que transições com a maior probabilidade de acontecer são aquelas em que as configurações nucleares nos estados fundamental e excitado sejam iguais ou muito parecidas (Condon, 1928; Lakowicz, 2007; Valeur, 2001). No diagrama de energia potencial como uma função da distância internuclear as transições mais prováveis de acontecer são representadas pelas transições verticais, como mostra a Figura 3 (Valeur, 2001).

Figura 3. Diagrama de energia potencial em função da distância internuclear.



Fonte: Figura adaptada de Valeur, 2001.

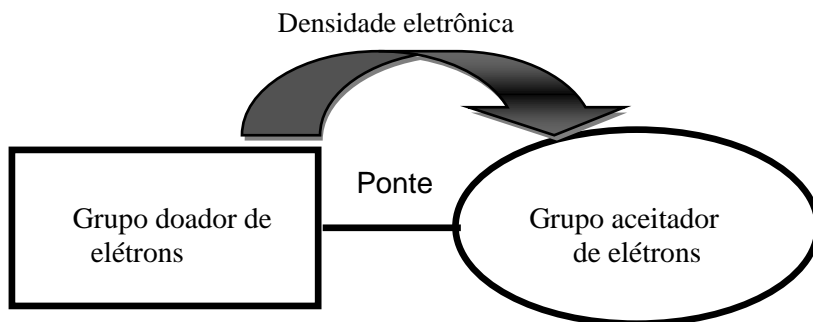
2.3 Sondas solvatocrômicas

A absorção da radiação ultravioleta e visível acontece em compostos orgânicos somente quando estes apresentam elétrons π , ou seja, é necessário que a molécula apresente ligações duplas ou triplas. Como as ligações π são responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética, são chamadas de grupos *cromóforos* (do grego "que carrega a cor") (Bruice, 2013; Silverstein *et al.*, 1991). Cada sistema π possui um comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}) característico. Assim, por exemplo, o etileno absorve em 165 nm, enquanto o 1,3-butadieno absorve em 217 nm. Ainda que o λ_{\max} seja uma característica intrínseca de cada cromóforo, esse pode ser alterado adicionando os chamados grupos *auxócromos* (Bruice, 2013). Um *auxócromo* é um grupamento funcional que quando ligado diretamente ao cromóforo altera a posição e a intensidade da banda de absorção, já que atua diretamente sobre a conjugação (Bruice, 2013; Silverstein *et al.*, 1991). Esta diferença acontece, pois quanto mais conjugado for um sistema, menor será a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, por consequência, menor será a energia de transição e maior será o comprimento de onda que a molécula pode absorver (Clayden *et al.*, 2012; Valeur, 2001).

Apesar de não ser uma condição necessária, grande parte das sondas solvatocrômicas possuem grupos doadores e grupos aceptores de elétrons ligados por uma ponte conjugada (Esquema 2). De maneira

geral, os compostos solvatocrômicos podem ser descritos por dois principais contribuintes de ressonância, as formas *quinoidal* e *zwitteriônica*. A forma quinoidal (ou quinonoide), geralmente, é não aromática e não polarizada, enquanto que a forma zwitteriônica (ou benzenoide ou dipolar) é totalmente aromática e polarizada (Figura 4) (Buncel *et al.*, 1990).

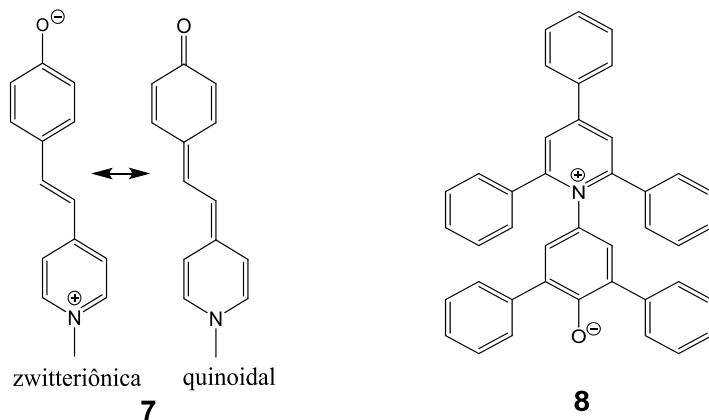
Esquema 2. Esquema para o funcionamento de um composto solvatocrômico.



Muitos pesquisadores afirmam que os compostos que apresentam comportamento solvatocrômico possuem grande diferença de dipolo magnético entre os estados fundamental e excitado da molécula (Machado *et al.*, 2014; Melavanki *et al.*, 2012; Mishra *et al.*, 2000; Reichardt, 1994). No entanto, pesquisas recentes apontam que o solvatocromismo não necessariamente envolve mudanças de dipolo magnético, alguns compostos apresentam apenas mudança na polarizabilidade. As transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ geram uma deslocalização de elétrons no estado excitado aumentando a polarizabilidade do sistema (Catalán, 2015).

Na Figura 4 estão representadas as estruturas moleculares de dois compostos bastante conhecidos que apresentam solvatocromismo, que são o (*E*)-4-(2-(1-metilpiridin-1-ium-4-il)vinil)fenolato, conhecido como merocianina de Brooker (**7**) (Brooker *et al.*, 1951) e um piridínio-*N*-fenolato, o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato, o corante de Reichardt (**8**) (Dimroth *et al.*, 1963).

Figura 4. Formas quinoidal e zwitteriônica da merocianina de Brooker (**MB**) e o piridínio-*N*-fenolato de Reichardt (**CR**).



Por apresentar um solvatocromismo negativo pronunciado, o composto **8** serviu como base para a criação de uma escala de polaridade uniparamétrica, a escala de polaridade de Reichardt ou escala $E_T(30)$, que é definida pela energia de transição molar do **CR** em diversos solventes (Dimroth *et al.*, 1963; Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994). A escala converte a transição eletrônica que ocorre com a sonda para a energia de transição de transferência de carga correspondente (Bosch *et al.*, 1996; Martins *et al.*, 2008; Reichardt, 2006). Para obter os valores de energia de transição, Reichardt fez uso da Equação (2),

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

sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, N_A a constante de Avogadro e λ_{max} o comprimento de onda de absorção máxima. Os valores de $E_T(30)$ foram obtidos para mais de 360 solventes e para diversas misturas binárias (Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994). A escala de polaridade de Reichardt serve como base para descrever qual o perfil de solvatocromismo o composto de interesse exhibe através de um gráfico de energia de transição do composto estudado em função da energia de transição do composto **8**.

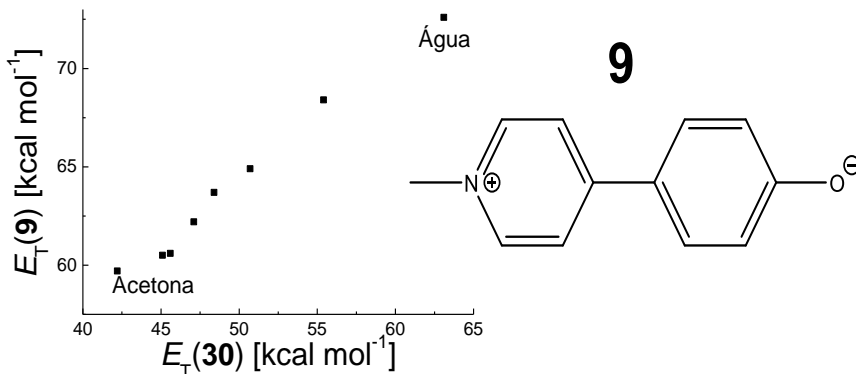
2.4 Solvatocromismo

De acordo com Reichardt (Reichardt, 1994), o termo *solvatocromismo* foi introduzido por Arthur Rudolf Hantzsch em 1922. Hantzsch já era bastante conhecido na época por seus trabalhos envolvendo *halocromismo* (alteração da posição da banda de absorção pela adição de um sal), porém ele percebeu que algumas substâncias mesmo sendo neutras mudavam de cor de acordo com o meio em que se encontravam. Visto isso, designou que todo processo que envolvesse alterações de cor sem haver quebra e formação de ligações, nem a adição de sais, deveria ser chamado de *solvatocromismo*.

O termo é atualmente utilizado para descrever uma alteração acentuada na posição (e eventualmente na intensidade e na forma) da banda de absorção na região do UV-vis, que acompanha uma mudança de polaridade do meio (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994). Ele resulta da solvatação diferencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula (ou seu cromóforo) que absorve luz (Reichardt, 1994) e a extensão desta solvatação diferencial depende das interações intermoleculares da molécula com o meio em que ela se encontra.

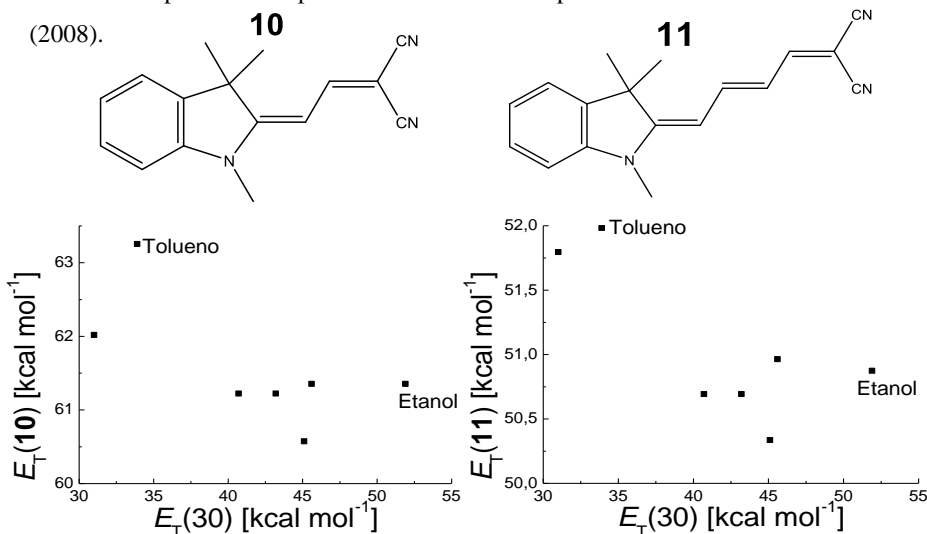
O *solvatocromismo negativo* é descrito por um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda menores (deslocamento hipsocrômico ou para o azul) com o aumento na polaridade do meio. Este comportamento é resultado da maior estabilização do estado fundamental em relação ao estado excitado com o aumento da polaridade do ambiente, ou seja, quando a molécula apresenta o estado fundamental mais polar (Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994; Rezende, 1997). O *solvatocromismo negativo* é claramente observado no trabalho de Diemer e colaboradores (Diemer *et al.*, 2005). Utilizando o 4-(1-metilpiridin-1-ium-4-il)fenolato (estrutura **9**) os autores observaram o deslocamento hipsocrômico da banda de absorção com a alteração do solvente de acetona para água. Com os dados publicados pelos autores, é possível fazer um gráfico de $E_T(\mathbf{9})$ em função de $E_T(30)$ (Figura 4) e fica evidenciado que a energia de transição molar do composto aumenta com o aumento na polaridade do meio, indicando o *solvatocromismo negativo*.

Figura 5. Solvatochromismo negativo exibido pelo composto **A**. O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados experimentais relatados por Diemer e colaboradores (2005).



O *solvatochromismo positivo* descreve um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de ondas maiores (deslocamento batocrômico ou para o vermelho) com o aumento da polaridade do meio. Acontece quando o estado excitado é mais bem estabilizado do que o estado fundamental, a medida que a polaridade do meio é aumentada, em outras palavras, quando o estado excitado é mais polar do que o estado fundamental (Machado *et al.*, 2014; Reichardt, 1994; Rezende, 1997). Ishchenko e colaboradores mostraram que as merocianinas (*E*)-2-(2-(1,3,3-trimetilindolin-2-ilideno)etilideno)malononitrila (estrutura **10**) e 2-((*E*)-4-((*E*)-1,3,3-trimetilindolin-2-ilideno)but-2-en-1-ilideno)malononitrila (estrutura **11**) apresentam *solvatochromismo positivo* (Ishchenko *et al.*, 2008). Apesar de os autores não apresentarem a ocorrência do fenômeno na forma de gráficos, com uso de seus dados experimentais é possível montar gráficos de E_T (corante) em função de $E_T(30)$, que são mostrados na Figura 6. Observa-se que as energias de transição dos compostos diminuem com o aumento da polaridade, característico de *solvatochromismo positivo*.

Figura 6. Solvatocromismo positivo apresentado pelos compostos **B** e **C**. O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados obtidos por Ischchenko e colaboradores (2008).



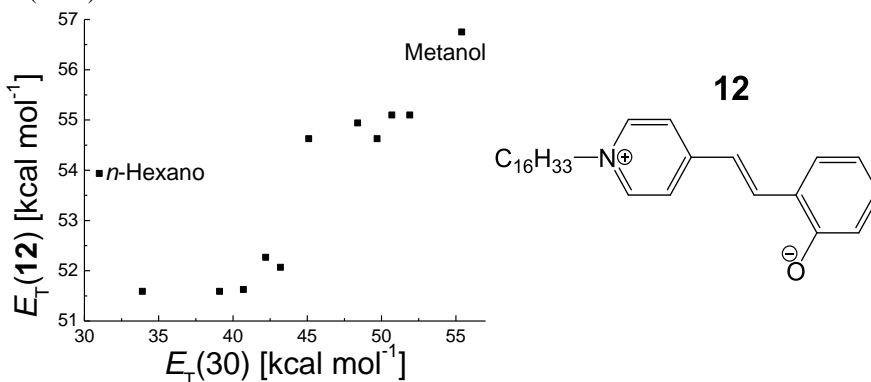
Alguns compostos apresentam ainda *solvatocromismo reverso*, no qual, primeiramente observa-se o *solvatocromismo positivo* (deslocamento batocrômico da banda de absorção) seguido do *solvatocromismo negativo* (deslocamento hipocrômico da banda de absorção) com o aumento da polaridade do solvente (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994). Este comportamento é observado, geralmente, em derivados merocianínicos.

Ao longo dos anos, três possíveis explicações para o *solvatocromismo reverso* surgiram, a primeira afirma que a reversão do *solvatocromismo* ocorre devido à autoagregação do composto, formando dímeros ou até agregados maiores (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994). A segunda hipótese alega que possivelmente o composto sofre termo- ou fotoisomerização *cis/trans*, na qual, a forma *cis* é mais bem estabilizada em solventes apolares e a forma *trans* em solventes polares (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994). No entanto, a explicação mais aceita e difundida está relacionada com a solvatação diferencial dos estados fundamental e excitado (Buncel *et al.*, 1990;

Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994). Solventes polares são capazes de estabilizar a forma zwitteriônica e esta contribui mais para a estabilização do estado fundamental, exibindo o *solvatocromismo negativo*. Em solventes menos polares, a estrutura quinoidal possui uma maior contribuição para o estado fundamental, causando a reversão no solvatocromismo, e a partir disto, exibindo o *solvatocromismo positivo* (Buncel *et al.*, 1990; Machado *et al.*, 2014; Martins *et al.*, 2008; Panigrahi *et al.*, 2007; Reichardt, 1994). Panigrahi e colaboradores verificaram a ocorrência do solvatocromismo reverso em um estudo envolvendo a base conjugada do composto (*E*)-1-hexadecil-4-(2-hidroxiestiril)piridin-1-ium (estrutura **12**) (Panigrahi *et al.*, 2007). A partir dos dados publicados pelos autores é possível construir um gráfico, mostrado na Figura 7, o qual ilustra claramente o fenômeno exibido pelo composto, já que duas regiões podem ser divisadas, uma para solventes polares (região de solvatocromismo negativo) e outra para solventes apolares ou de baixa polaridade (região de solvatocromismo positivo).

Além da natureza do cromóforo e da transição eletrônica, a influência do solvente pode ser causada por perturbações decorrentes de seu índice de refração, constante dielétrica e da aplicação do princípio de Franck-Condon nas interações intermoleculares do solvente com o soluto (Jayabharathi *et al.*, 2015; Lan *et al.*, 2015).

Figura 7. Solvatocromismo reverso exibido pelo composto **12**. O gráfico foi montado pelo autor a partir dos dados obtidos por Panigrahi e colaboradores (2007).



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

As escalas de polaridade como a de Reichardt levam em consideração apenas um parâmetro para medir a polaridade do meio, o qual engloba todas as possíveis interações soluto-solvente. Por conta disso e para poder descrever o comportamento espectroscópico de diferentes solutos em solução, foram criadas equações multiparamétricas que têm o propósito de avaliar quais parâmetros do solvente interferem diretamente na solvatação do soluto em questão. De maneira geral, estas equações multiparamétricas são representadas pela Equação (3),

$$XYZ = XYZ_0 + a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C + \dots \quad \text{Equação (3)}$$

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

Um conjunto de parâmetros solvatocrômicos foi obtido através de estudos espectrométricos de interações intermoleculares, realizados por Kamlet, Abboud, Abraham e Taft entre as décadas de 1970 e 1980 (Kamlet *et al.*, 1983). Esses parâmetros de polaridade estudados foram polaridade/polarizabilidade (π^*) que é a capacidade do solvente de estabilizar um dipolo ou uma carga e distorcer a nuvem eletrônica do soluto, basicidade (β) que está relacionada com a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio e acidez (α) que é a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio (Jouyban *et al.*, 2011; Kamlet *et al.*, 1983; Marcus, 1993). Usando como base a Equação (3) os pesquisadores obtiveram a Equação (4),

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

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

Outra estratégia extensivamente utilizada foi desenvolvida por Catalán (Catalán, 2009). As contribuições das interações específicas e não específicas são quantitativamente representadas por meio da Equação (5).

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + a \cdot SA + b \cdot SB + c \cdot SP + d \cdot SdP \quad \text{Equação (5)}$$

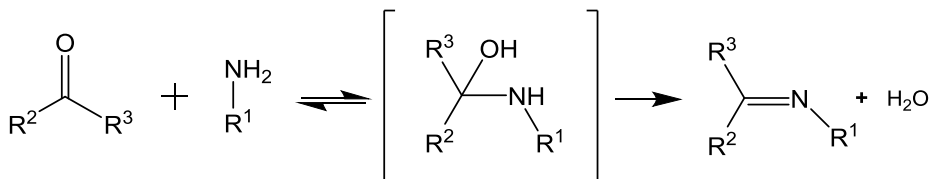
Os parâmetros de Catalán consistem em basicidade (*SB*), acidez (*SA*), polaridade (*SdP*) e polarizabilidade (*SP*), assim como a estratégia de KAT (Catalán, 2009).

Ambos os estudos foram realizados de maneira semelhante, com a utilização de sondas escolhidas para realizar interações específicas com o solvente e os desvios dos dados espectrofotométricos foram registrados e utilizados para a definição das escalas.

2.6 Bases de Schiff

As bases de Schiff (também conhecidas como iminas) receberam este nome por terem sido sintetizadas pela primeira vez pelo químico alemão, naturalizado italiano, Hugo Schiff em 1864 (Schiff, 1864). A maneira mais simples de obtê-las é através da condensação de um composto carbonílico (aldeídos ou cetonas) com uma amina primária, em meio levemente ácido, gerando uma ligação dupla sp^2 hibridizada entre carbono e nitrogênio e a consequente eliminação de água (Esquema 3) (Bruice, 2013; Clayden *et al.*, 2012; Qin *et al.*, 2013; Sıdır *et al.*, 2015). Elas são representadas pela fórmula $R^3R^2C=NR^1$ em que R^3 e R^2 podem ser grupos alquila, arila, heteroarila e hidrogênio e R^1 alquila, arila, heteroarila, hidrogênio ou ainda alguns metais (Si, Al, B e Sn) (Hussain *et al.*, 2014; Qin *et al.*, 2013). De maneira geral, iminas formadas a partir de aminas diretamente ligadas a anéis aromáticos são estáveis apesar de serem facilmente hidrolisadas, enquanto que as derivadas de aminas alifáticas, geralmente, são líquidas e instáveis à temperatura ambiente (Clayden *et al.*, 2012).

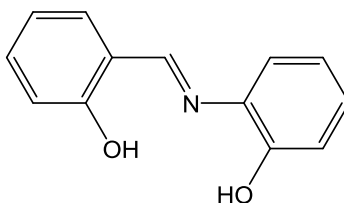
Esquema 3. Reação para preparação de uma imina.



Fonte: Adaptado de (Qin *et al.*, 2013).

As bases de Schiff têm sido amplamente utilizadas ao longo dos últimos 150 anos como corantes nas indústrias têxtil e alimentícia, como dispositivos de armazenamento de dados ópticos e em análises químicas (Hussain *et al.*, 2014; Marwani *et al.*, 2012; Marwani *et al.*, 2014). Pelo fato de muitas bases de Schiff apresentarem atividade biológica algumas delas têm sido aplicadas como substâncias antifúngicas, anti-inflamatórias, antitumorais e estudos apontam ainda atividade anti-HIV (Al-Masoudi *et al.*, 2009; Hussain *et al.*, 2014; Khadra *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2011). Como um exemplo, a *N*-(salicilideno)-2-hidroxianilina (composto **13**, Figura 8), sintetizada por Souza e colaboradores em 2007, apresenta atividade antibacteriana frente à bactéria *Mycobacterium tuberculosis*, que é o agente causador da maior parte dos casos de tuberculose (Souza *et al.*, 2007).

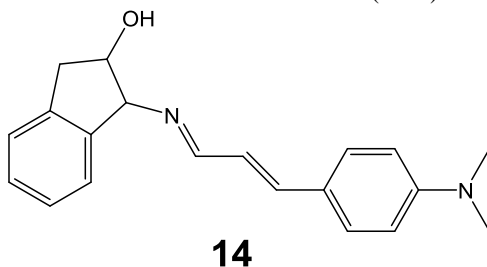
Figura 8. Estrutura molecular do composto **13**, utilizado como agente antibacteriano.



13

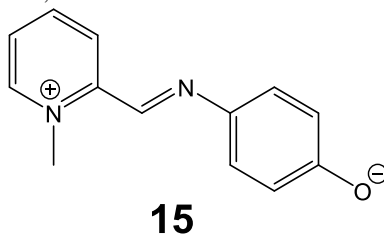
Além de todas as aplicações já descritas, muitas iminas vêm sendo utilizadas como sondas solvatocrômicas para desvendar propriedades físico-químicas do meio em que elas se encontram. Jiménez-Sánchez e colaboradores (Jiménez-Sánchez *et al.*, 2015) mostraram que algumas iminas, como a 1-(((1*E*,2*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)alilideno)amino)-2,3-dihidro-1*H*-inden-2-ol, estrutura **15** (Figura 9), podem apresentar, além de solvatocromismo, fotocromismo (alteração da banda de absorção na presença de luz (Minkin *et al.*, 2014)), ionocromismo (alteração da banda de absorção pela adição de íons metálicos (Georgieva *et al.*, 2010)) e acidocromismo (alteração da banda de absorção como resposta a mudanças de pH (Vallet *et al.*, 2016)).

Figura 9. Estrutura molecular da imina solvatocrômica **14**, descrita recentemente por Jiménez-Sánchez e colaboradores (2015).



As iminas vêm sendo utilizadas mais recentemente como sondas solvatocrômicas (De Melo *et al.*, 2015; Machado *et al.*, 1994; Nandi *et al.*, 2012; Sıdır *et al.*, 2015) pelo fato de serem moléculas relativamente simples de serem sintetizadas, em reações que geralmente envolvem apenas uma etapa, e pela ligação C=N ser uma importante ponte conjugada entre sistemas doadores e aceitadores de elétrons. Como um exemplo, Rezende e colaboradores (Machado *et al.*, 1994) estudaram o comportamento solvatocrômico e halocrômico de três iminas semelhantes à merocianina de Brooker (**7**), avaliando a substituição isomérica no anel piridínio. Uma das iminas estudadas, a (*E*)-4-(((1-metilpiridin-1-ium-2-il)metileno)amino)fenolato (**15**), está representada na Figura 10 e segundo os autores apresenta solvatocromismo reverso, tendo na região de inversão do solvatocromismo solventes com polaridades próximas a do triclorometano.

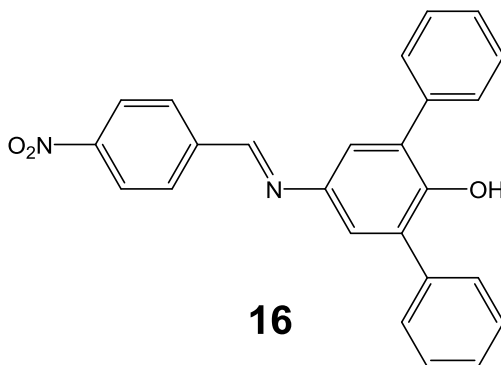
Figura 10. Exemplo de uma Imina estudada como sonda solvatocrômica por Rezende e colaboradores, 1994.



Recentemente, Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012) sintetizaram uma série de iminas, como o composto (*E*)-5'-((4-nitrobenzilideno)amino)-[1,1':3',1''-terfenil]-2'-ol (**16**) (Figura 11), e

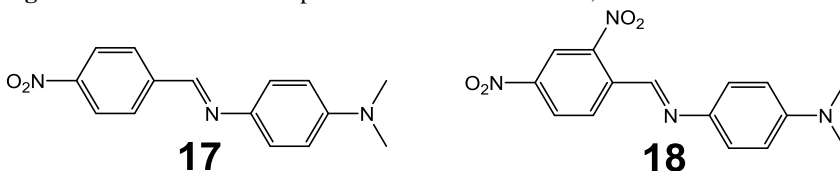
verificaram que ao serem desprotonados são gerados corantes solvatocrômicos. O estudo em diversos solventes mostrou que os compostos exibem solvatocromismo reverso.

Figura 11. Imina **H** sintetizada por Nandi e colaboradores, 2012.



Recentemente, de Melo e colaboradores sintetizaram uma série de seis compostos, dentro os quais a (*E*)-*N,N*-dimetil-4-((4-nitrobenzilideno)amino)anilina (**17**) e a (*E*)-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)-*N,N*-dimetilanilina (**18**), cujas estruturas moleculares são representadas na Figura 12 (De Melo *et al.*, 2015). Foi verificada a ocorrência do solvatocromismo reverso para as iminas estudadas e foi demonstrado que os parâmetros dos solventes que mais atuam na solvatação dessas iminas são a polaridade e polarizabilidade, agindo sinergicamente.

Figura 12. Iminas estudadas por de Melo e colaboradores, 2015.



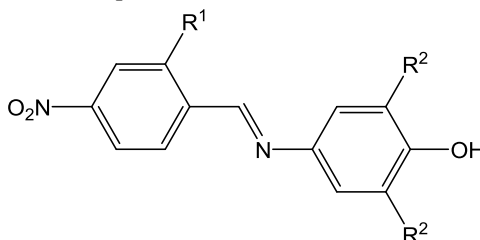
Diante do exposto, verifica-se que diante da facilidade de síntese desses compostos e de sua versatilidade, muitas famílias de compostos baseados na ligação C=N podem ser sintetizadas e suas propriedades físico-químicas em solução podem assim ser estudadas e mais bem compreendidas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização da série de compostos **1a-6a** (Figura 13), com o intuito de serem estudadas como sondas solvatocrômicas e comparadas entre si. Foram especialmente verificadas a influência de um grupo nitro adicional à estrutura molecular do corante e a importância de grupos substituintes próximos ao grupo fenolato elétron-doador.

Figura 13. Estruturas moleculares das sondas solvatocrômicas a serem sintetizadas e estudadas no presente trabalho.



	1a, b	2a, b	3a, b	4a, b	5a, b	6a, b
R ¹	H	H	H	NO ₂	NO ₂	NO ₂
R ²	CH ₃	Br	Cl	CH ₃	Br	Cl

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos **1a-6a**;
- caracterizar os compostos preparados através de espectros de RMN de ¹H, RMN de ¹³C, IV, espectrometria de massas e (quando possível) pela técnica de cristalografia de raios X;
- realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis com cada composto em 28 solventes de diferentes polaridades;
- interpretar o solvatocromismo observado para cada um dos corantes com base na escala $E_T(30)$ de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán;
- propor um modelo de solvatocromismo para os sistemas estudados.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e métodos

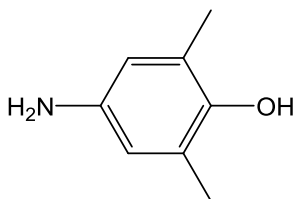
Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec e Synth). Para as sínteses orgânicas foi utilizado o Laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC e as análises espectrofotométricas foram realizadas no Laboratório 205, utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo HP 8452. Para a caracterização dos compostos, foi feito uso dos seguintes instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC: espectrômetro de RMN 200 MHz, Bruker AC-200F; espectrômetro de RMN 400 MHz, NMR AS 400; espectrofotômetro de IV, FT Varian 3100. Para obter os pontos de fusão foi utilizado um aparelho Didática SP (modelo MQAPF-302). As análises de espectrometria de massas de alta resolução foram efetuadas no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) com o equipamento microTOF-Q II 10243, da marca Brüker.

4.2 Síntese dos compostos

4.2.1 Preparação das aminas precursoras

As aminas precursoras **19-21** foram sintetizadas segundo a metodologia descrita por Nicoleti e colaboradores (Nicoleti *et al.*, 2015), com adaptações. Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados o composto nitro correspondente, 7 equivalentes de cloreto estanhoso e 10 mL de etanol previamente seco em peneira molecular. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 80 °C por um período de 24 h. Após este período basificou-se o meio com carbonato de sódio até atingir pH 7 e extraiu-se com acetato de etila. Secou-se a fase orgânica com MgSO₄ e o solvente foi evaporado no rotaevaporador. Não foram empregadas técnicas de purificação.

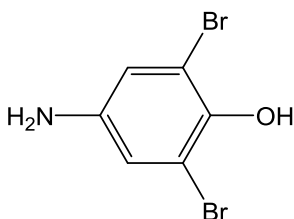
4.2.1.1 4-Amino-2,6-dimetilfenol (19)



Rendimento: 92%, sólido vermelho. **p.f.:** 105 °C; p.f. literatura: 107–109 °C (Guerra *et al.*, 2015).

IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3388 (OH), 2949, 2919 e 1632 (N–H), 1487 (C–H; CH₃), 1234 e 1205 (C–N). **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 7,13 (1H, s), 6,15 (2H, s), 4,30 (2H, s), 2,01 (6H, s).

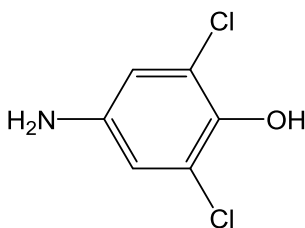
4.2.1.2 4-Amino-2,6-dibromofenol (20)



Rendimento: 65%, sólido marrom-claro. **p.f.:** 141 °C; p.f. literatura: 143-144 °C (Nicoletti *et al.*, 2015).

IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3369 (OH), 3269 (N–H), 1607 (C=C), 1218 (C–H). **RMN de ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm : 7,43 (2H, s).

4.2.1.3 4-Amino-2,6-diclorofenol (21)



Rendimento: 76%, sólido branco. **p.f.:** 164-166,5 °C; p.f. literatura: 166-167 °C (Adams *et al.*, 1951).

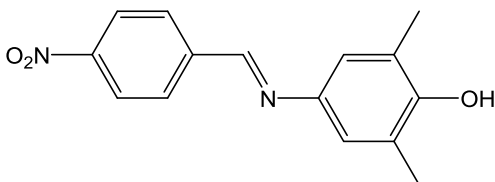
IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3375 (OH), 3308 (N–H), 1570 (C=C), 1219 (C–H). **RMN de ¹H** (200 MHz, acetona-*d*₆) δ/ppm : 7,73 (1H, s), 6,67 (2H, s), 4,59 (1H, s).

4.2.2 Preparação das iminas

Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados a amina e 1,2 equivalentes do aldeído, 5 mL de etanol previamente seco em peneira molecular (4 Å; Sigma-Aldrich) e 2 gotas de ácido acético. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 80 °C por uma hora e trinta minutos. Após este período o sólido obtido foi filtrado e em seguida

foram utilizadas as técnicas de purificação adequadas para cada composto.

4.2.2.1 (*E*)-2,6-Dimetil-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (1a)



O composto foi recristalizado em etanol.

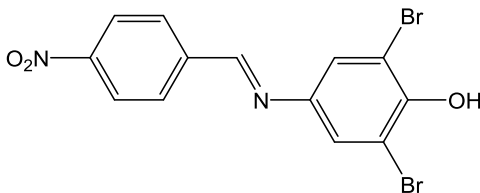
Rendimento: 72%, sólido vermelho. **p.f.:**

141 °C. **IV** (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}): 3192 (OH), 2951,

2921 (C–H), 1597 (C=N), 1656, 1481 (N=O), 1515, 1338 (C=C), 1228 (C–O). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 8,78 (1H, *s*), 8,51 (1H, *s*), 8,33 (2H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 8,12 (2H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 7,06 (2H, *s*), 2,19 (6H, *s*). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 154,49;

153,15; 148,27; 142,23; 141,53; 128,99; 124,93; 123,96; 121,74; 16,71. **Espectro de massa:** HRMS, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$, teórico $m/z = 271,1077$, exp $m/z = 271,1073$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.2.2.2 (*E*)-2,6-Dibromo-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (2a)

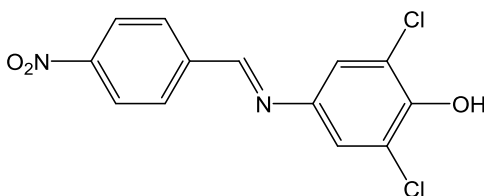


O composto foi recristalizado em etanol/acetato de etila 1:1.

Rendimento: 52%, sólido amarelo claro. **p.f.:** 179 °C; p.f. literatura 179–180 °C (Nicoletti *et al.*, 2015).

IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}$ / cm^{-1}): 3451 (OH), 3112, 3088 (C–H), 1595 (C=N), 1617, 1464 (C=C), 1511, 1342 (N=O), 1238 (C–O). **RMN de ^1H** (400 MHz, acetona- d_6) δ /ppm: 8,86 (1H, *s*), 8,73 (1H, *s*), 8,38 (2H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 8,22 (2H, *d*, $J = 9,0$ Hz), 7,65 (2H, *s*). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, acetona- d_6) δ /ppm: 159,21; 150,69; 150,21; 145,45; 142,49; 130,40; 126,39; 124,68; 111,72. **Espectro de massa:** HRMS, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$, teórico $m/z = 400,8955$, exp $m/z = 400,8952$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.2.2.3 (E)-2,6-Dicloro-4-((4-nitrobenzilideno)amino)fenol (3a)



O composto foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 48%, sólido amarelo.

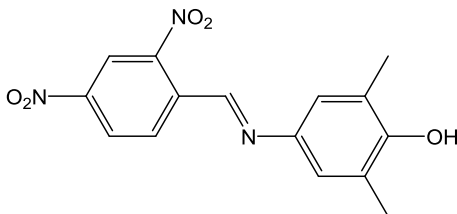
p.f.: 183 °C. **IV** (KBr,

$\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3548 (OH), 1597 (C=N), 1515 e 1342

(N=O), 1474 (C=C), 1236 (C-O). **RMN de ^1H** (200 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 8,86 (1H, *s*), 8,39 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz), 8,23 (2H, *d*, $J = 8,0$ Hz), 7,45 (1H, *s*). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, acetona- d_6) δ/ppm : 159,13; 150,21; 149,01; 144,38; 142,51; 130,39; 124,69; 123,03; 122,71.

Espectro de massa: HRMS, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$, teórico $m/z = 308,9828$, exp $m/z = 308,9830$ [M-H].

4.2.2.4 (E)-2,6-Dimetil-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (4a)



O composto foi recristalizado em etanol.

Rendimento: 60%, sólido vermelho.

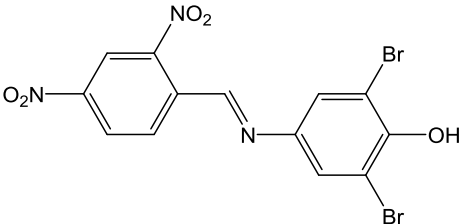
p.f.: 207 °C. **IV** (KBr,

$\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3544 (OH),

1592 (C=N), 1486 (N=O), 1350 (C=C), 1242 (C-O). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 8,90 (1H, *s*), 8,78 (1H, *d*, $J = 2,4$ Hz), 8,66 (1H, *s*), 8,60 (1H, *dd*, $J = 2,4$ e 8,6 Hz), 8,39 (1H, *d*, $J = 8,6$ Hz), 7,05 (1H, *s*), 2,20 (6H, *s*). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 155,26; 150,56; 148,89; 148,32; 143,41; 134,49; 131,12; 127,81; 125,75; 120,17; 112,34. **Espectro de massa:** HRMS, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5$, teórico $m/z = 316,0928$, exp $m/z = 316,0930$ [M+H].

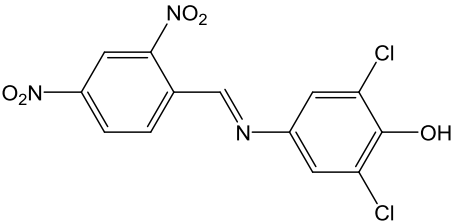
4.2.2.5 (*E*)-2,6-Dibromo-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (5a)

O composto foi recristalizado em etanol/acetato de etila 4:1.



Rendimento: 45%. **p.f.:** 213 °C; p.f. literatura 212,1-214,3 °C (Nandi *et al.*, 2015). **IV** (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3459 (OH), 1611 (C=N), 1476 (C=C), 1527, 1354 (N=O). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 8,98 (1H, s), 8,80 (1H, d, $J = 2,0$ Hz), 8,60 (1H, dd, $J = 8,6$ e $2,0$ Hz), 8,36 (1H, d, $J = 8,6$ Hz), 7,64 (2H, s). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 155,26; 150,56; 148,99; 148,32; 143,41; 134,49; 131,12; 127,81; 125,75; 120,17; 112,34. **Espectro de massa:** HRMS, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_5$, teórico $m/z = 445,8805$, exp $m/z = 445,8798$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.2.2.6 (*E*)-2,6-Dicloro-4-((2,4-dinitrobenzilideno)amino)fenol (6a)



Composto recristalizado em etanol. **Rendimento:** 50%, sólido amarelo. **p.f.:** 191-192,5 °C; p.f. literatura 193,9-195,2 °C (Nandi *et al.*, 2015). **IV** (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3459 (OH), 1611 (C=N), 1476 (C=C), 1527 e 1354 (N=O). **RMN de ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 10,49 (1H, s), 8,98 (1H, s), 8,80 (1H, d, $J = 2,0$ Hz), 8,64 (1H, dd, $J = 8,6$ e $2,0$ Hz), 8,37 (1H, d, $J = 8,6$ Hz), 7,48 (2H, s). **RMN de ^{13}C** (100 MHz, DMSO- d_6) δ/ppm : 155,14, 148,98; 148,86; 148,29; 142,20; 134,50; 131,08; 127,81; 122,79; 122,21; 120,16. **Espectro de massa:** HRMS, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_5$, teórico $m/z = 355,9836$, exp $m/z = 355,9834$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

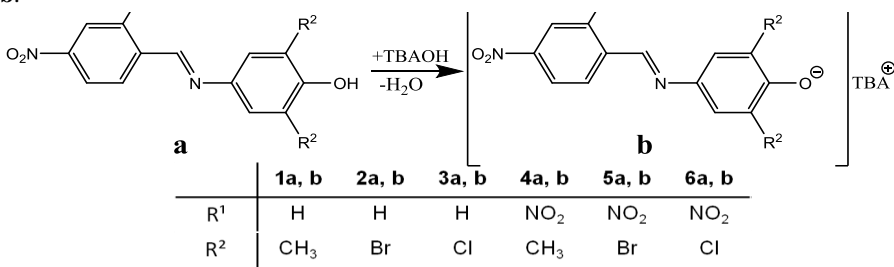
4.3 Estudos por meio da espectrofotometria de UV-vis

Foram preparadas soluções estoques de concentração aproximada $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cada corante em acetona. Uma alíquota da solução estoque foi adicionada em recipientes adequados e esperou-se toda a acetona evaporar. Então, os solventes foram adicionados, os

compostos foram desprotonados com 10 - 20 μL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH), a fim de gerar as espécies desprotonadas (Figura 14), e subsequentemente foram feitas as leituras no espectrofotômetro de UV-vis. As concentrações das soluções que foram feitas as leituras foram otimizadas de acordo com os espectros. Para os compostos **1b**, **2b**, **5b** e **6b** foi utilizada uma concentração de 3×10^{-5} mol L^{-1} . Para o composto **3b** foi utilizada uma concentração de 5×10^{-5} mol L^{-1} e 2×10^{-5} mol L^{-1} para o composto **4b**. A partir da primeira derivada dos espectros de UV-vis, foram extraídos os comprimentos de onda de absorção máxima, a partir dos quais foram calculadas as energias de transição molar dos compostos em cada solvente, usando-se a Equação 2.

Figura 14. Representação dos compostos **1a-6a**, bem com as espécies desprotonadas **1b-6b**.

6b.



4.4 Estudos de investigação da possibilidade de termoisomerização cis-trans dos compostos

Os estudos foram realizados utilizando a metodologia proposta por Martins e colaboradores (Martins *et al.*, 2008), com algumas adaptações. Foram preparadas soluções dos compostos **1a-6a** em acetato de etila com a mesma concentração as quais foram realizados os estudos por meio de espectrofotometria de UV-vis. As espécies desprotonadas (**1b-6b**) foram geradas adicionando-se às soluções 10-20 μL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH). Os espectros de absorção foram obtidos a cada 5 minutos por um período de 30 minutos na temperatura 50 °C.

4.5 Estudo da influência da concentração

Foram preparadas soluções estoques dos compostos **1a-6a** com concentração de aproximadamente 1×10^{-4} mol L⁻¹. Adicionou-se o solvente em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e fechou-se o sistema com auxílio de uma rolha de borracha. Adicionou-se à solução estoque 10-40 µL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAOH com a finalidade de gerar as espécies desprotonadas (**1b-6b**). Em seguida, alíquotas da solução estoque foram adicionadas com auxílio de uma microsseringa à cubeta de quartzo com o solvente. Posteriormente a cada adição a leitura em UV-vis foi realizada. Sabendo-se as absorvâncias e as concentrações em cada leitura, através de um gráfico foi possível verificar a linearidade do sistema através de uma regressão linear. Fazendo uso da lei de Lambert-Beer (Equação 6), também foi possível determinar a absorvidade molar (ϵ) de cada sonda solvatocrômica, sendo que A é a absorvância, ϵ é a absorvidade molar em L mol⁻¹ cm⁻¹, b é o caminho óptico em cm e c é a concentração da solução em mol L⁻¹.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação (6)}$$

4.6 Aplicação das estratégias multiparamétricas

As estratégias multiparamétricas foram calculadas através de regressões não lineares utilizando o software ORIGIN 8.5. Para os cálculos envolvendo as estratégias de KAT e Catalán foram utilizados os parâmetros listados na Tabela S1 em anexo.

4.7 Determinação das estruturas dos compostos por meio da técnica de cristalografia de raios X.

Os dados das estruturas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker APX-II DUO equipado com um detector de área APEX II CCD usando um monocromador de grafite e um tubo de molibdênio (MoK α $\lambda = 0,71073$). A temperatura foi definida em 200 K para os compostos **1a**, **2a**, **3a** e **4a**. O procedimento de integração foi executado utilizando os programas SAINT e SADABS (Bruker, 2009). As estruturas foram resolvidas utilizando o software SHELXS97 e refinadas utilizando o programa SHELXL2013 (Sheldrick, 2008). Todos os átomos, com exceção do átomo de hidrogênio, foram refinados

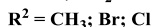
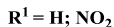
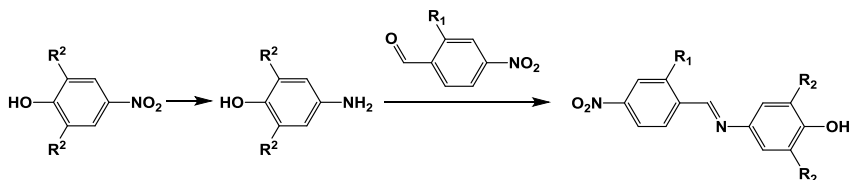
anisotropicamente. Os hidrogênios ligados aos átomos de carbono foram distribuídos em posições idealizadas de acordo com os critérios padrão de geometria, já os hidrogênios dos grupos hidroxil foram localizados através do mapa de diferenças de Fourier. A representação gráfica das estruturas foram obtidas utilizando os softwares ORTEP e PLATON (Spek, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese e caracterização dos compostos

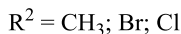
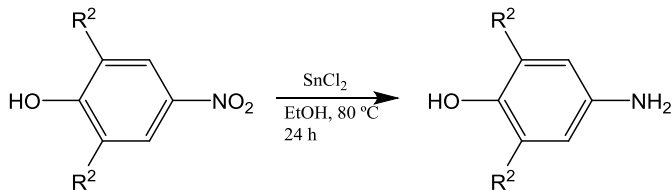
A síntese para obtenção das sondas solvatocrômicas foi realizada em duas etapas, como mostra o Esquema 4. Primeiramente, em um processo de redução de um grupo nitro, as aminas **19-21** foram preparadas. Posteriormente, as iminas **1a-6a** foram obtidas através de uma condensação do 4-nitrobenzaldeído ou 2,4-dinitrobenzaldeído com cada uma das aminas preparadas previamente.

Esquema 4. Esquema geral para a síntese das sondas solvatocrômicas.



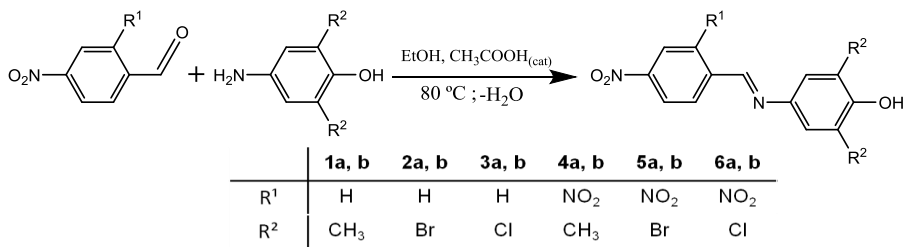
A síntese das aminas precursoras foi realizada através de uma reação de redução utilizando como agente redutor o cloreto estanhoso (Esquema 5). Os produtos das reações, utilizando esta metodologia, foram obtidos com rendimentos de 65-92%. Todas as aminas sintetizadas no presente trabalho já estão descritas na literatura (Adams *et al.*, 1951; Guerra *et al.*, 2015; Mobinikhaledi *et al.*, 2007; Nicoletti *et al.*, 2015) e seus espectros de IV e RMN de ¹H são encontrados nas Figuras S1-S6, em anexo.

Esquema 5. Esquema geral para a síntese das aminas precursoras.



Os compostos **1a-6a** foram preparados através de uma reação de condensação de um aldeído com uma amina primária, havendo assim a formação de uma imina e eliminação de água, como mostra o Esquema 6. Utilizando esta metodologia foram obtidos rendimentos de 45 - 72%. Os compostos **1a**, **4a** e **5a** são inéditos na literatura.

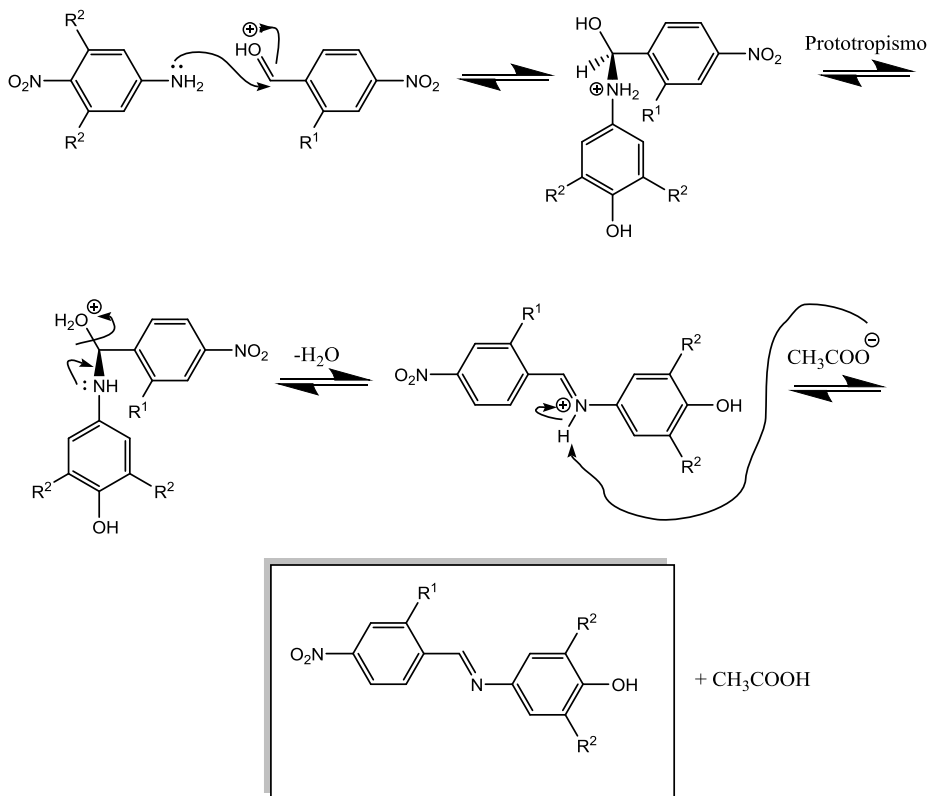
Esquema 6. Rota sintética para os compostos **1a-6a**.



A reação segue o mecanismo de formação de uma base de Schiff (Esquema 7). O ácido acético é utilizado como uma estratégia sintética para que ocorra a ativação do eletrófilo, no caso, a carbonila do aldeído. Com a carbonila protonada é possível o ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio da amina ao carbono carbonílico eletrofílico. Em seguida, no mecanismo proposto, ocorre uma transferência de próton (prototropismo) do nitrogênio para o oxigênio, havendo a formação de uma molécula estável como grupo de saída, neste caso, a água. Com a saída da água a ligação dupla entre o nitrogênio e o carbono é estabelecida. Posteriormente o catalisador (CH₃COOH) é regenerado pela abstração do próton do nitrogênio da ponte conjugada pelo acetato. A formação de uma imina é um processo reversível, pois é observada a formação de duas espécies intermediárias tetraédricas que possivelmente podem eliminar um grupo abandonador. Entretanto, se a água for removida do processo o equilíbrio é deslocado para a formação da imina. Aos produtos das reações dos compostos **1a**, **3a**, **4a** e **6a** foi aplicada a técnica de recristalização utilizando etanol como solvente. O composto **2a** foi recristalizado com uma mistura de etanol e acetato de etila na proporção de 1:1. O produto do composto **5a** foi recristalizado utilizando etanol e acetato de etila na proporção de 4:1, respectivamente. A pureza foi verificada em um primeiro momento por cromatografia de camada delgada e posteriormente foram aplicadas as técnicas de RMN de ¹H e ¹³C, espectrofotometria de UV, além de

espectrometria de massa de alta resolução para a caracterização dos compostos.

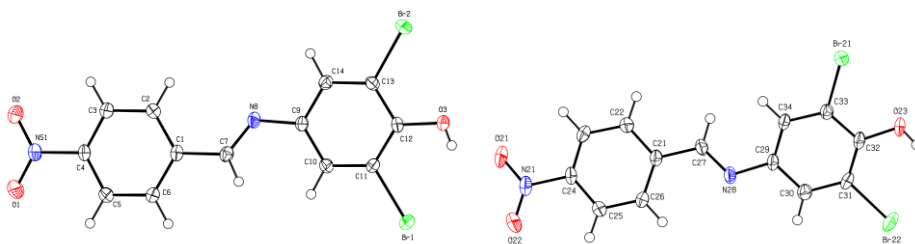
Esquema 7. Mecanismo de formação das iminas.



Os compostos **2a**, **5a** e **6a** já se encontram descritos na literatura (Nandi *et al.*, 2015; Nicoletti *et al.*, 2015) e já foram caracterizados, embora o seu solvototropismo ainda não tenha sido estudado. Os espectros de IV, RMN de 1H , RMN de ^{13}C e de massas desses compostos encontram-se nas Figuras S7-S18. É necessário ser ressaltado que aqueles compostos foram estudados recentemente no desenvolvimento de estratégias de detecção de analitos aniônicos (Nicoletti *et al.*, 2015) e de ciclodextrinas (Nandi *et al.*, 2015). No decorrer da presente dissertação, cristais do composto **2a** puderam ser

obtidos por meio da evaporação lenta de uma solução do composto em acetona. A estrutura do composto **2a** está mostrada na Figura 15. O sistema cristalino do cristal obtido é do tipo triclínico e há duas moléculas na unidade simétrica. O ângulo interplanar entre os dois anéis é de $4,47^\circ$ (C1-C6 e C9-C14) na primeira molécula e $22,88^\circ$ (C21-C26 e C29-C34) na segunda molécula. O ângulo entre o grupo nitro e o anel aromático é de $1,95^\circ$ (O1-N1-O2 e C1-C6) na primeira molécula e $5,04^\circ$ (O21-N21-O22 e C21-C26) na segunda molécula. O comprimento de ligação da ponte imínica é de $1,2723 \text{ \AA}$ na primeira molécula e $1,2683 \text{ \AA}$ na segunda molécula. Fica ainda evidente a configuração do tipo *trans* para a dupla ligação C=N.

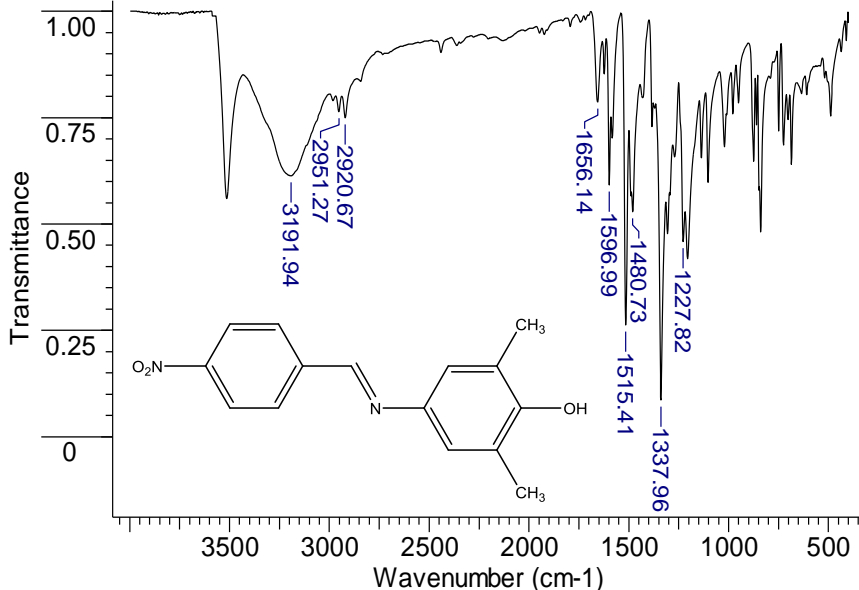
Figura 15. Estrutura do composto **2a** obtida por cristalografia de raios X.



A seguir, são discutidos os dados de caracterização dos compostos inéditos.

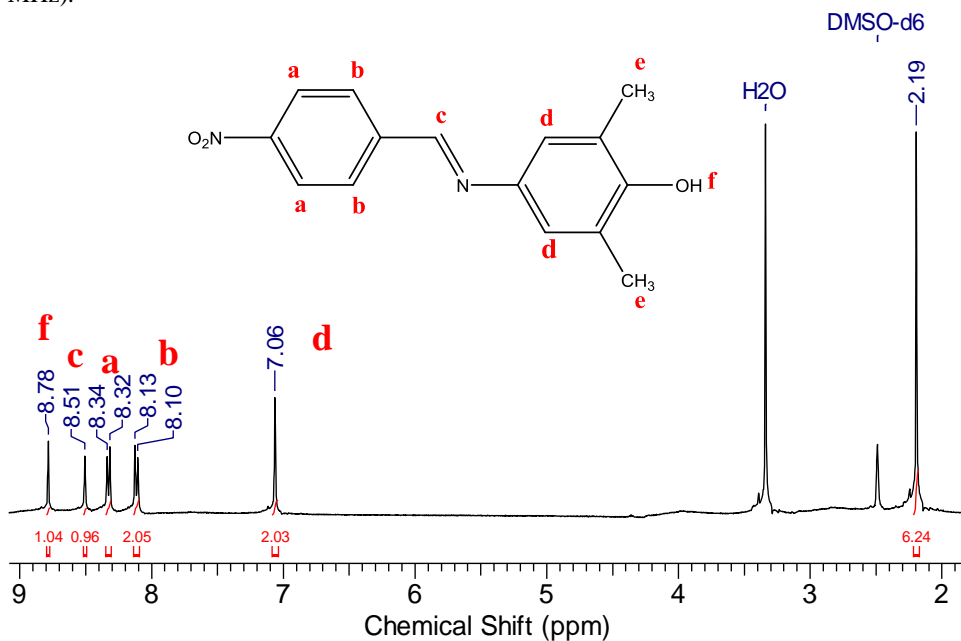
Os espectros de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , massas e a estrutura cristalina do composto **1a** se encontram apresentados nas Figuras 16 - 20. No espectro de IV do composto **1a** (Figura 16) observa-se uma banda em 3192 cm^{-1} que representa um estiramento axial da ligação O-H. Ela é bastante aguda pelo estereopimpimento provocado pelos grupos metila, o que diminui a possibilidade de interações por ligações de hidrogênio efetuadas pelo OH. Há duas bandas em 2951 e 2921 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C-H dos anéis aromáticos. Verifica-se também uma banda em 1597 cm^{-1} alusiva ao estiramento da ligação C=N, em 1656 e 1481 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação N=O, em 1515 e 1338 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C=C aromática e uma banda em 1228 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C-O.

Figura 16. Espectro de IV para o composto **1a** (pastilha de KBr).



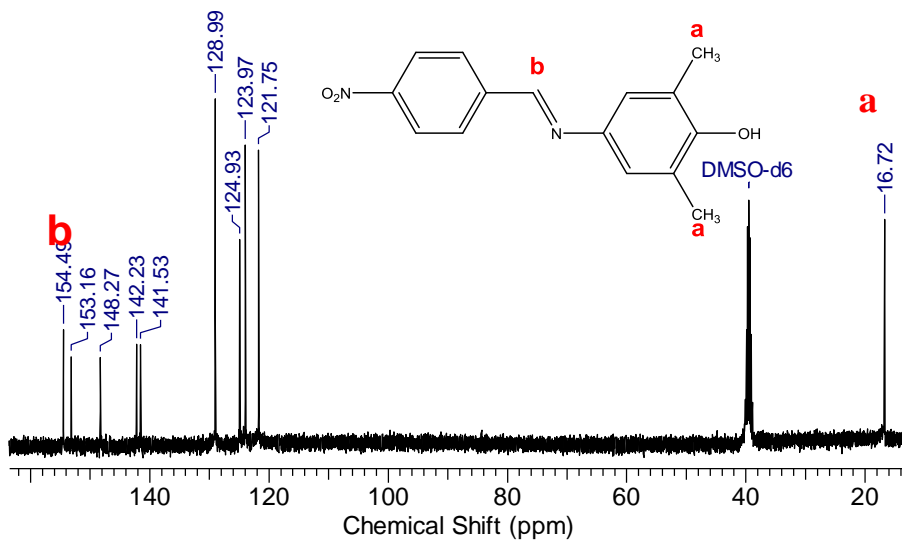
No espectro de RMN de ¹H (Figura 17) têm-se um simpleto em δ 8,78 ppm indicando o hidrogênio do grupo fenol (H_f), outro simpleto em δ 8,51 ppm referente ao hidrogênio da ponte imínica (H_c), um duplete em δ 8,34 ppm ($J = 8,0$ Hz) que representa um hidrogênio com acoplamento *orto* (H_a), outro duplete em δ 7,93 ppm ($J = 8,0$ Hz) característico de hidrogênio que apresenta, novamente, acoplamento *orto* (H_b), um simpleto em δ 7,06 ppm sinalizando os hidrogênios próximos aos grupos metila (H_d) e um simpleto em δ 7,06 ppm indicando os hidrogênios dos grupamentos metila (H_e).

Figura 17. Espectro de RMN de ^1H para o composto **1a** em DMSO-d₆ (400 MHz).

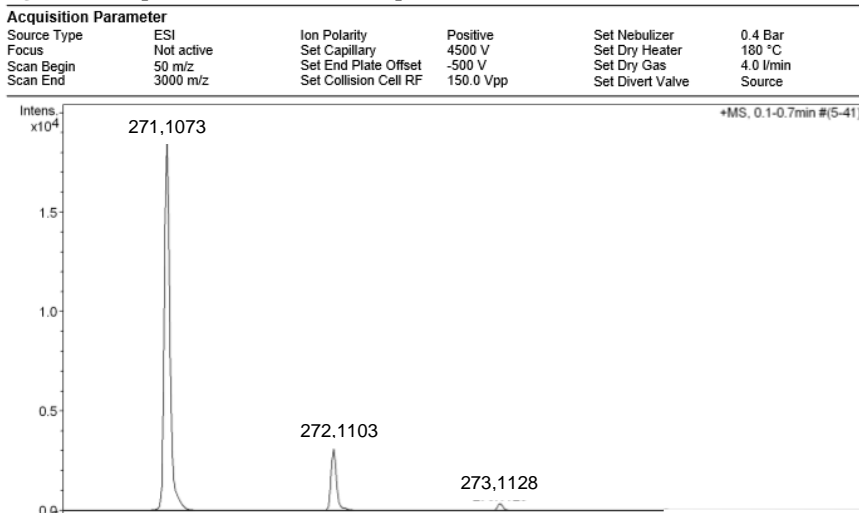


O número de sinais do espectro de RMN de ^{13}C (Figura 18) condiz com a estrutura do composto **1a**. Destacam-se os sinais em δ 16,17 ppm que representa o carbono dos grupos metila e em δ 154,49 ppm o carbono imínico.

Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **1a** em DMSO-d₆ (100 MHz).

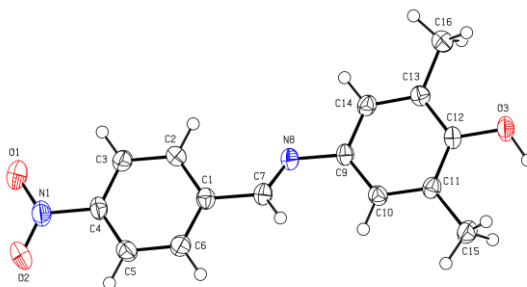


O espectro de massas do composto **1a** (Figura 19) foi realizado utilizando fonte ESI(+) e observou-se a presença do pico do íon molecular com o ganho de um próton $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 271,1073$, valor muito próximo ao obtido teoricamente $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 271,1077$. Os outros dois picos em $m/z = 272,1103$ e $m/z = 273,1128$ aparecem devido à ocorrência de isótopos.

Figura 19. Espectro de massas do composto **1a** utilizando fonte ESI(+).

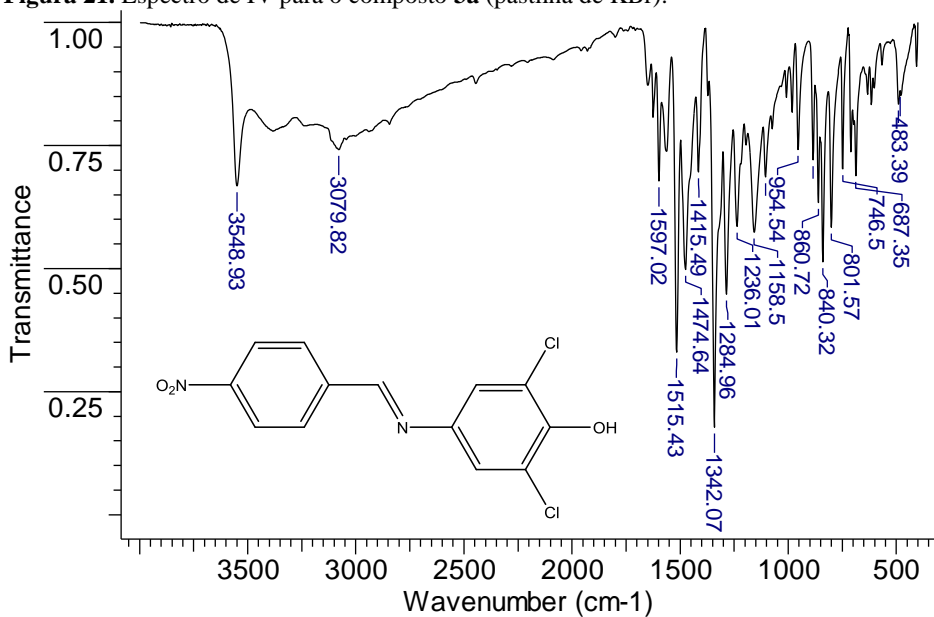
A estrutura do composto **1a** pôde ser desvendada por meio de cristalografia de raios X (Figura 20). O sistema cristalino do cristal obtido foi do tipo monoclínico. O ângulo interplanar entre os dois anéis é de 4,01°, o ângulo entre o grupo nitro e o anel aromático é de 2,11° e o comprimento de ligação da ponte imínica é de 1,2734 Å. Fica ainda evidente a configuração do tipo *trans* para a dupla ligação C=N.

Figura 20. Estrutura do composto **1a** obtida por cristalografia de raios X.



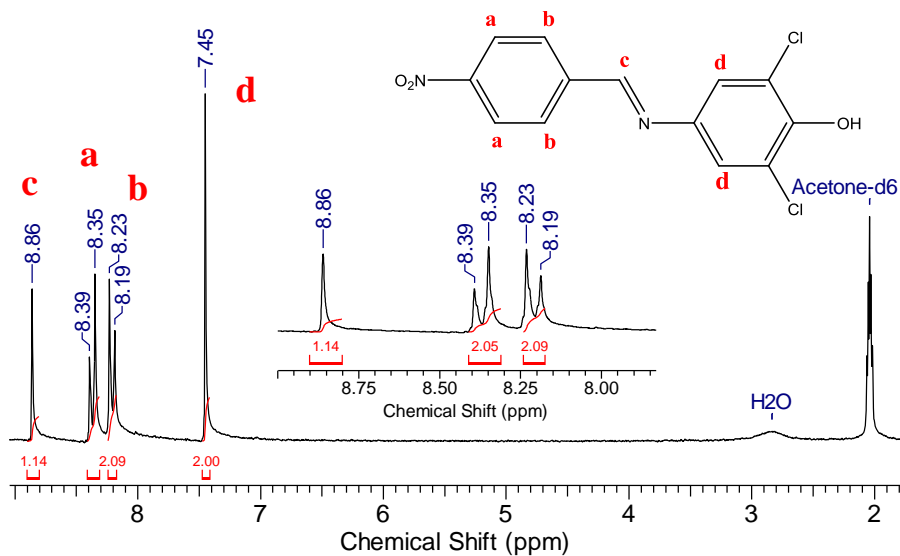
Os espectros de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , massas e a estrutura cristalina do composto **3a** se encontram apresentados nas Figuras 21-25. No espectro de IV do composto **3a** (Figura 21) verifica-se uma banda em 3548 cm^{-1} referente a um estiramento axial da ligação O-H. Ela é bastante aguda, pois o estereopimpimento causado pelos grupos cloro diminui a possibilidade de interações por ligações de hidrogênio efetuadas pelo OH. Verifica-se também uma banda em 1597 cm^{-1} que diz respeito ao estiramento da ligação C=N, em 1515 e 1342 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação N=O, em 1474 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=C aromática, além de uma banda em 1236 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação C-O.

Figura 21. Espectro de IV para o composto **3a** (pastilha de KBr).



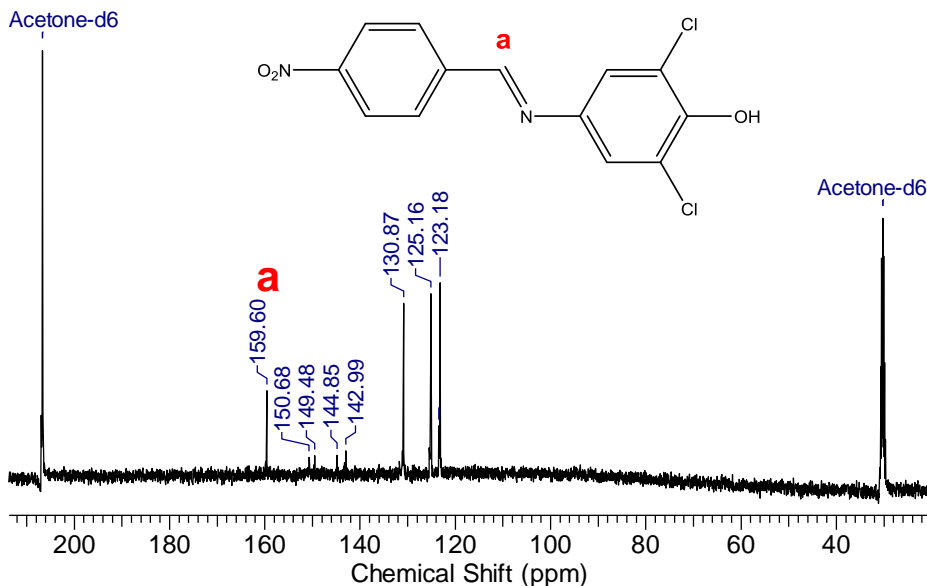
No espectro de RMN de ¹H (Figura 22) observa-se um simpleto em δ 8,86 ppm concernente ao hidrogênio da ponte imínica (H_c), um duplete em δ 8,39 ppm ($J = 8,0$ Hz) típico de um acoplamento *orto* (H_a), outro duplete em δ 8,23 ppm ($J = 8,0$ Hz) característico de acoplamento *orto* (H_b), além de um simpleto em δ 7,45 ppm, que diz respeito aos hidrogênios adjacentes aos grupos cloro.

Figura 22. Espectro de RMN de ^1H para o composto **3a** em acetona- d_6 (200 MHz).



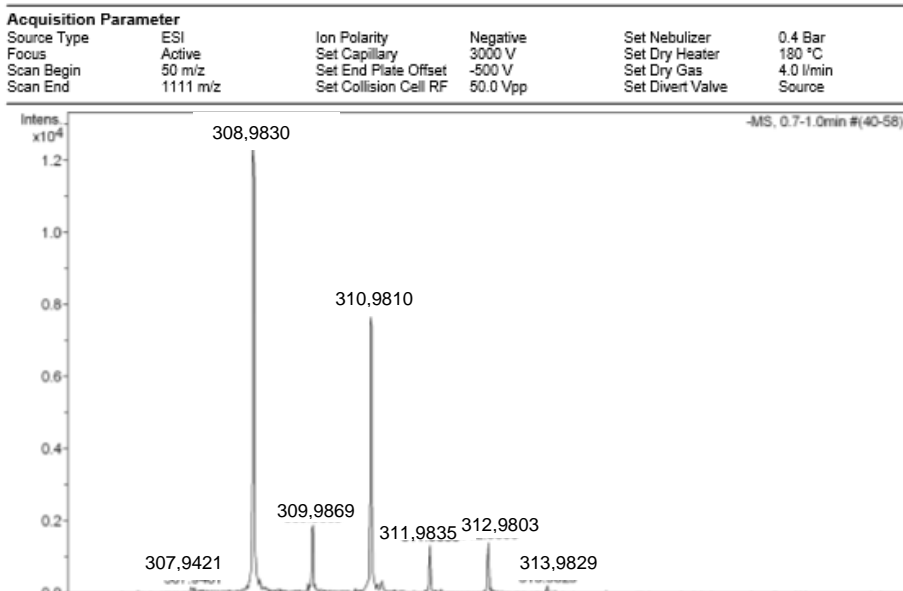
O espectro de RMN de ^{13}C (Figura 23) mostra nove sinais indicando nove carbonos, pois trata-se de uma molécula simétrica. Vale destacar o sinal em δ 159,60 ppm que diz respeito ao carbono imínico.

Figura 23. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **3a** em acetona-d₆ (100 MHz).



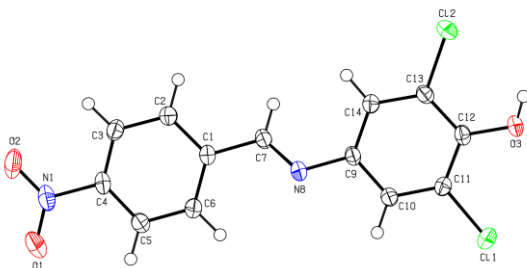
No espectro de massas do composto **3a** (Figura 24) utilizando fonte ESI(-) verificou-se o pico do íon molecular com a perda de um próton em $[\text{M}-\text{H}]^-$ $m/z = 308,9830$ valor bastante próximo ao obtido teoricamente $[\text{M}-\text{H}]^-$ $m/z = 308,9828$. Observam-se também, mais cinco picos em $m/z = 309,9869$, $m/z = 310,9810$, $m/z = 311,9835$, $m/z = 312,9803$ e $m/z = 313,9829$ que correspondem a padrões isotópicos. O pico em $m/z = 310,9810$ (M+2) possui aproximadamente um terço do tamanho do pico do íon molecular e corresponde a íons moleculares que possuem um isótopo ^{37}Cl . O pico correspondente a $m/z = 312,9803$ (M+4) refere-se a íons moleculares com dois isótopos ^{37}Cl .

Figura 24. Espectro de massas do composto **3a** utilizando fonte ESI(-).



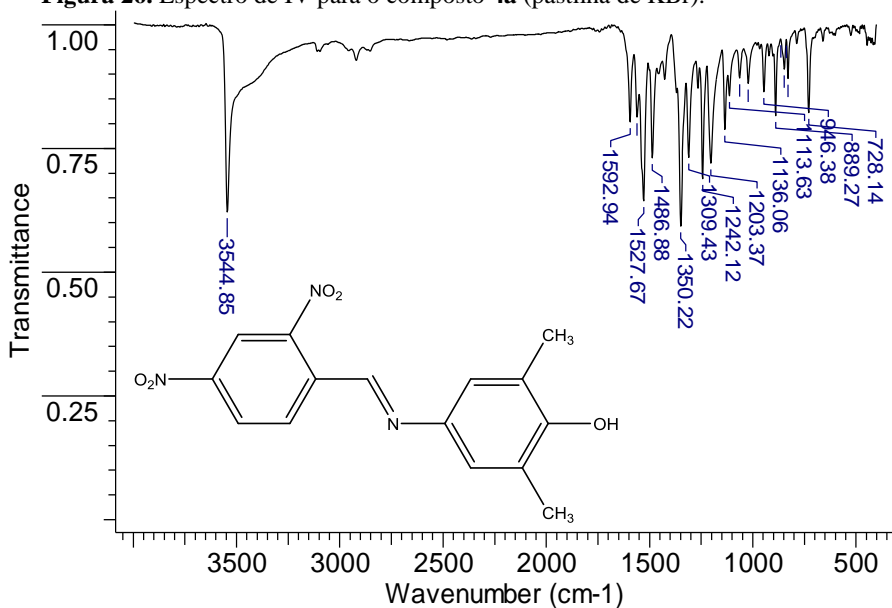
A estrutura do composto **3a** foi resolvida por cristalografia de raios X (Figura 25). O sistema cristalino do cristal obtido foi do tipo monoclinico. O ângulo interplanar entre os dois anéis é 4,96°, o ângulo entre o grupo nitro e o anel aromático é igual a 6,48° e o comprimento de ligação da ponte imínica, com configuração tipo *trans*, é 1,2724 Å.

Figura 25. Estrutura do composto **3a** obtida por cristalografia de raios X.



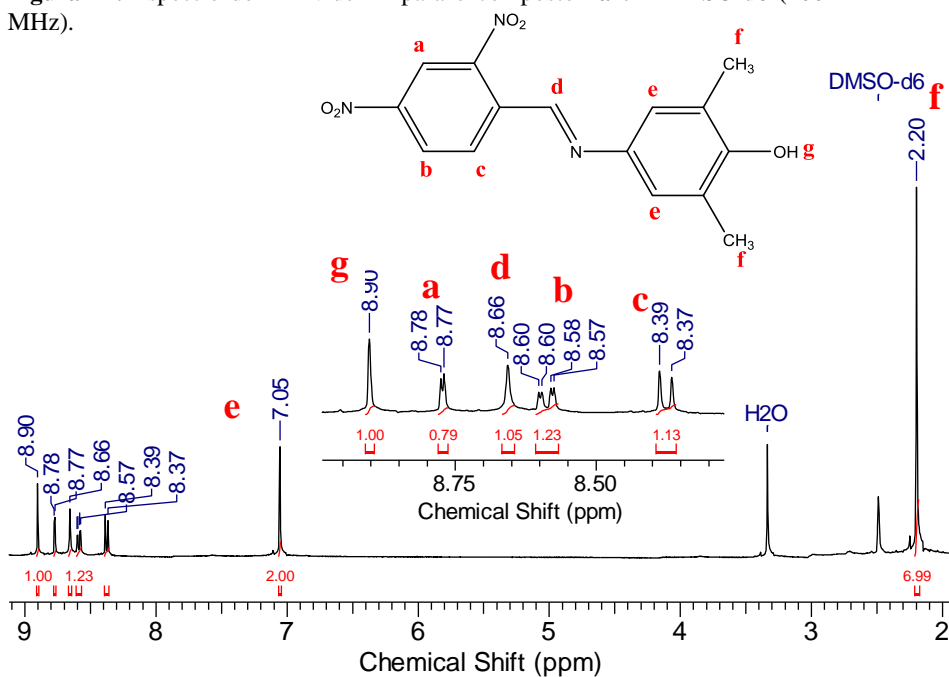
Os espectros de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e massas do composto **4a** se encontram apresentados nas Figuras 26-30. No espectro de IV do composto **4a** (Figura 26) verifica-se uma banda em 3544 cm^{-1} representante de um estiramento axial da ligação O-H. A banda torna-se bastante aguda, novamente, devido ao estereopimpimento provocado pelos grupos metila, diminuindo a possibilidade de interações por ligações de hidrogênio. A banda em 1592 cm^{-1} condiz com o estiramento da ligação C=N, em 1486 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação N=O, em 1350 cm^{-1} ao estiramento da ligação C=C aromática, além de uma banda em 1242 cm^{-1} em decorrência do estiramento da ligação C-O.

Figura 26. Espectro de IV para o composto **4a** (pastilha de KBr).



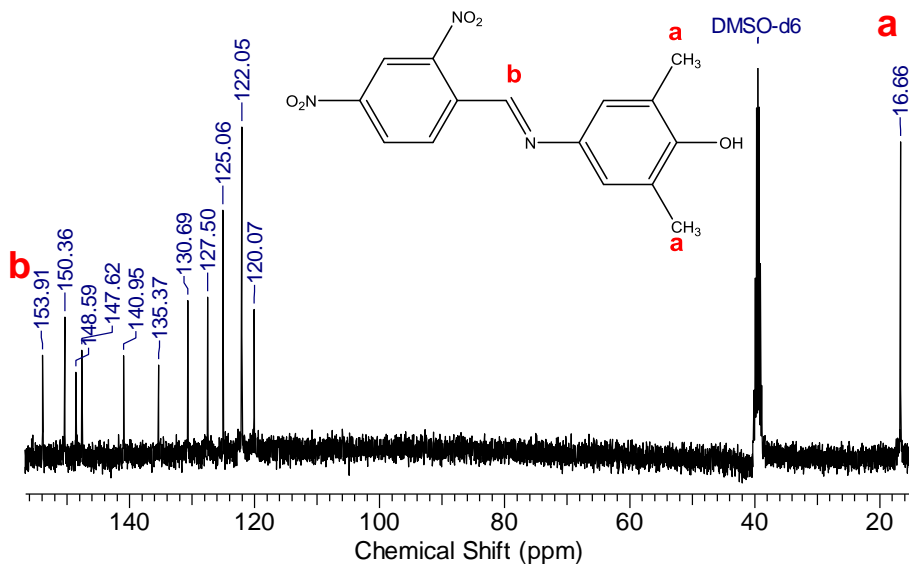
O espectro de RMN de ¹H do composto **4a** (Figura 27) apresenta um simpleto em δ 8,90 ppm mostrando o hidrogênio do grupo fenol (H_g), um duplete em δ 8,78 ppm ($J = 2,4$ Hz) típico de hidrogênio com acoplamento *meta* (H_a), um simpleto em δ 8,66 ppm alusivo ao hidrogênio da ponte imínica (H_d), um duplo duplete em δ 8,60 ppm ($J = 2,4$ Hz; $J = 8,6$ Hz) característico de um hidrogênio com acoplamento *meta* e *orto* (H_b), outro duplete em δ 8,39 ppm ($J = 8,6$ Hz) indicando um hidrogênio com acoplamento *orto* (H_c), um simpleto em δ 7,05 ppm que diz respeito aos hidrogênios vizinhos aos grupos metila (H_e) e outro simpleto em δ 2,20 ppm indicando os hidrogênios dos grupamentos metila (H_f).

Figura 27. Espectro de RMN de ^1H para o composto **4a** em DMSO-d₆ (400 MHz).

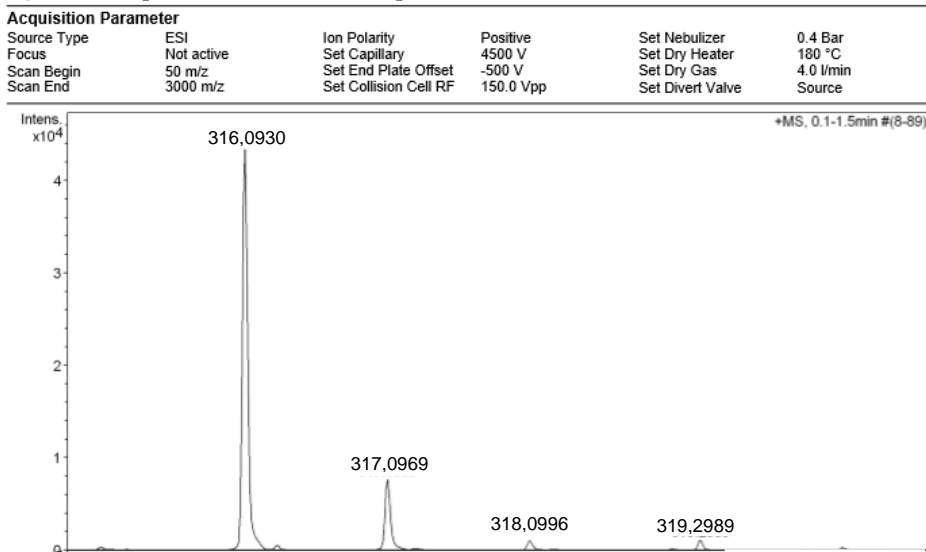


No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 28) o número de sinais obtidos condiz com a estrutura molecular do composto. Observa-se o sinal em δ 16,66 ppm o carbono referente aos grupos metila e em δ 153,91 ppm o carbono imínico.

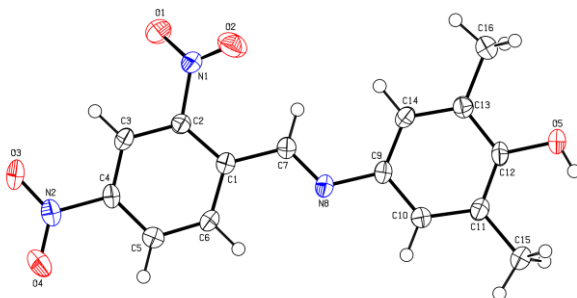
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C para o composto **4a** em DMSO-d₆ (100 MHz).



O espectro de massas do composto **4a** (Figura 29) foi realizado utilizando fonte ESI(+) e observou-se a presença do pico do íon molecular com o ganho de um próton $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 316,0930$, valor muito próximo do obtido teoricamente $[\text{M}+\text{H}]^+$ $m/z = 316,0928$. Além disso, verificam-se outros três picos em $m/z = 317,0969$, $m/z = 318,0996$ e $m/z = 319,2989$ que aparecem devido à ocorrência de isótopos.

Figura 29. Espectro de massas do composto **4a** utilizando fonte ESI(+).

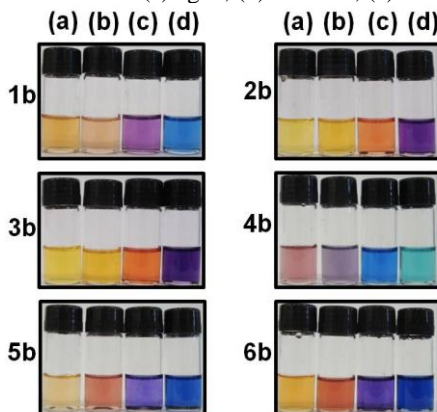
Obteve-se a estrutura do composto **4a** por cristalografia de raios X (Figura 30). O sistema cristalino do cristal obtido foi do tipo triclínico. O ângulo interplanar envolvendo os dois anéis é igual a $5,84^\circ$, o ângulo entre o primeiro grupo nitro e o anel aromático (N2-C4) é de $3,10^\circ$, o ângulo entre o segundo grupo nitro e o anel aromático (N1-C2) $38,20^\circ$ e o comprimento de ligação da ponte imínica é igual a $1,2730 \text{ \AA}$.

Figura 30. Estrutura do composto **4a** obtida por cristalografia de raios X.

5.2. Influência do solvente nos espectros de UV-vis

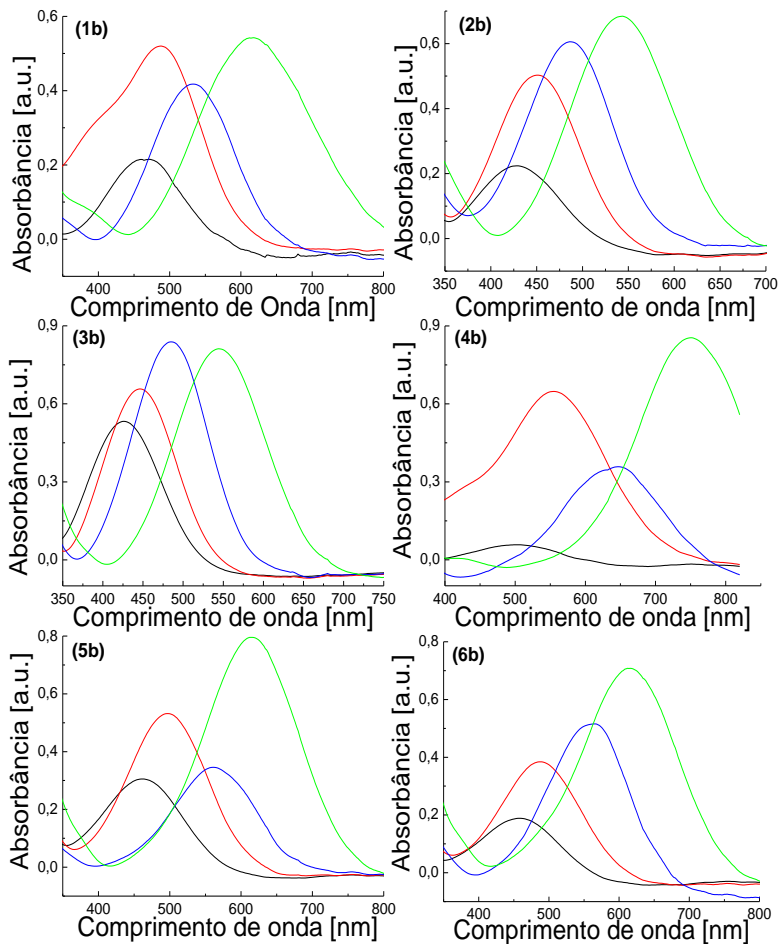
Os compostos **1b-6b** são solvatocrômicos e exibem uma grande variedade de cores em solução (Figura 31). Como um exemplo, soluções do composto **6b** são amarelas em água, vermelhas em metanol, roxas em decan-1-ol e azuis em DMF.

Figura 31. Corantes **1b-6b** em (a) água, (b) metanol, (c) decan-1-ol e (d) DMF.



O solvatocromismo pôde ser quantificado através das variações observadas nos comprimentos de onda de absorção máxima (λ_{\max}). A Figura 32 mostra os espectros de UV-vis para os compostos em alguns solventes escolhidos. Observa-se, por exemplo, para o composto **3b** que em água há uma banda solvatocrômica com máximo em 426 nm. Em metanol, a banda é deslocada para 446 nm, enquanto que em decan-1-ol para 484 nm. Por último, em DMF, ela aparece em 544 nm. A banda de absorção solvatocrômica observada em cada espectro é decorrente de uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, que acontece devido a uma transferência de carga intramolecular que ocorre do grupo fenolato doador de elétrons para o grupo nitrofenil (compostos **1b**, **2b** e **3b**) ou dinitrofenil (compostos **4b**, **5b** e **6b**) aceitador de elétrons, da molécula.

Figura 32. Espectros de UV-vis para os compostos **1b-6b** em água (—), metanol (—), decan-1-ol (—) e DMF (—).



Os espectros de UV-vis foram feitos em 28 solventes de distintas polaridades. Aplicando-se a primeira derivada aos espectros obtiveram-se os valores de comprimento de onda de absorção máxima (λ_{\max}). Por meio do uso da Equação 2, foi possível calcular as energias de transição molar [$E_T(\text{corante})$] para os compostos em cada solvente.

Os valores de $E_T(\text{corante})$ em kcal mol⁻¹ encontram-se listados na Tabela 1, juntamente com os valores de $E_T(30)$ correspondentes.

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-6b** em 28 solventes.

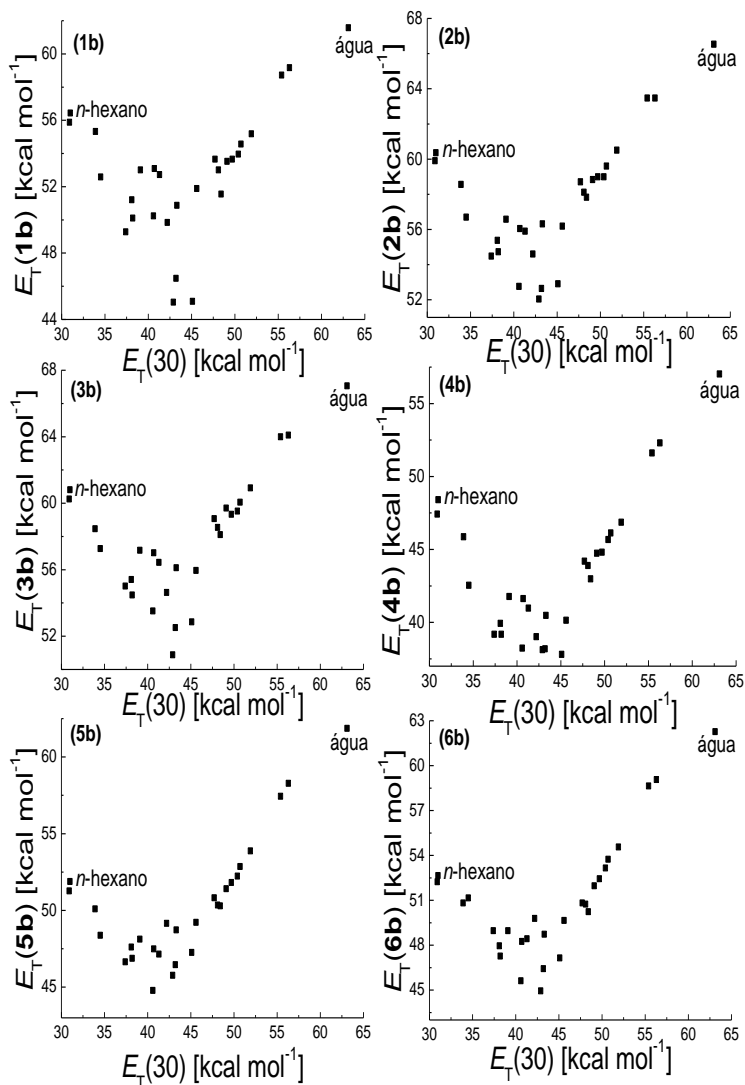
Solvente	$E_T(30)^{a,b}$	$E_T(1b)^b$	$E_T(2b)^b$	$E_T(3b)^b$	$E_T(4b)^b$	$E_T(5b)^b$	$E_T(6b)^b$
Cicloexano	30,9	55,9	59,9	60,3	47,4	51,3	52,2
n-Hexano	31,0	56,4	60,4	60,8	48,4	51,9	52,6
Tolueno	33,9	55,3	58,6	58,5	45,9	50,1	50,8
Éter etílico	34,5	52,6	56,7	57,3	42,5	48,4	51,2
THF	37,4	49,3	54,5	55,0	39,2	46,6	49,0
Acetato de etila	38,1	51,2	55,4	55,4	39,9	47,6	48,0
Dimetoxietano	38,2	50,1	54,7	54,5	39,2	46,9	47,3
Triclorometano	39,1	53,0	56,6	57,2	41,8	48,1	49,0
Acetofenona	40,6	50,2	52,8	53,5	38,2	44,8	45,6
Diclorometano	40,7	53,1	56,1	57,0	41,6	47,5	48,3
1,2-Dicloroetano	41,3	52,7	55,9	56,4	41,0	47,1	48,4
Acetona	42,2	49,8	54,6	54,6	39,0	49,2	49,8
DMA	42,9	45,0	52,0	50,9	38,1	45,8	44,9
DMF	43,2	46,5	52,6	52,5	38,2	46,5	46,4
2-Metilpropan-2-ol	43,3	50,9	56,3	56,1	40,5	48,7	48,7
DMSO	45,1	45,1	52,9	52,9	37,8	47,3	47,1
Acetonitrila	45,6	51,9	56,2	56,0	40,1	49,2	49,7
Decan-1-ol	47,7	53,7	58,7	59,1	44,2	50,8	50,8
Octan-1-ol	48,1	53,0	58,1	58,5	43,9	50,4	50,7
Propan-2-ol	48,4	51,6	57,8	58,1	43,0	50,3	50,2
Pentan-1-ol	49,1	53,5	58,8	59,7	44,7	51,4	52,0
Butan-1-ol	49,7	53,7	59,0	59,3	44,8	51,8	52,4
Álcool benzílico	50,4	54,0	59,0	59,5	45,7	52,2	53,2
Propan-1-ol	50,7	54,6	59,6	60,1	46,1	52,9	53,7
Etanol	51,9	55,2	60,5	60,9	46,9	53,9	54,6
Metanol	55,4	58,7	63,5	64,0	51,6	57,4	58,6
Etano-1,2-diol	56,3	59,2	63,5	64,1	52,3	58,3	59,1
Água	63,1	61,6	66,5	67,1	57,0	61,9	62,3

^aValores obtidos de Reichardt, 1994 (Reichardt, 1994).

^bem kcal mol⁻¹.

Através de um gráfico, confrontando-se os valores de $E_T(\text{corante})$ com os respectivos valores de $E_T(30)$, pôde-se determinar a natureza do solvatocromismo exibido pelos compostos. Foi observado que todos os compostos apresentam *solvatocromismo reverso* (Figura 33), ou seja, ao se aumentar a polaridade do meio, inicialmente, observa-se o solvatocromismo positivo (deslocamento batocrômico), seguido de um solvatocromismo negativo (deslocamento hipsocrômico) (ver a Introdução).

Figura 33. Valores de $E_T(30)$ como função de $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1b-6b**.



Usando o composto **4b** como exemplo, é possível observar que a banda solvatocrômica apresenta $\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$ [$E_T(\mathbf{4b}) = 48,4 \text{ kcal mol}^{-1}$] em *n*-hexano, enquanto que em DMSO o λ_{max} é de 756 nm [$E_T(\mathbf{4b}) = 37,7 \text{ kcal mol}^{-1}$]. Desta forma, à medida que a polaridade do solvente é aumentada a banda solvatocrômica se desloca para um

comprimento de onda maior (deslocamento batocrômico), caracterizando um *solvatocromismo positivo*: $\Delta\lambda_{\max} = +91$ nm. No gráfico de $E_T(30)$ vs $E_T(\mathbf{4b})$, a região onde se encontram solventes com polaridades próximas as do DMSO é caracterizada por ser a região que ocorre a reversão do solvatocromismo. Aumentando-se a polaridade do meio, a partir dessa região, a banda se desloca para comprimentos de ondas menores (deslocamento hipsocrômico) exibindo assim um *solvatocromismo negativo*. A banda solvatocrômica em água apresenta λ_{\max} de 501 nm ($E_T(\mathbf{4b}) = 57,0$ kcal mol⁻¹) e confrontando-a com $\lambda_{\max} = 756$ nm em DMSO, obtém-se $\Delta\lambda_{\max} = -135$ nm.

Nos gráficos dos compostos **1b**, **2b**, **3b** e **6b** o solvatocromismo positivo inicia com o corante em *n*-hexano [**1b**: $E_T(\mathbf{1b}) = 56,4$ kcal mol⁻¹; **2b**: $E_T(\mathbf{2b}) = 60,4$ kcal mol⁻¹; **3b**: $E_T(\mathbf{3b}) = 60,8$ kcal mol⁻¹; **6b**: $E_T(\mathbf{6b}) = 52,6$ kcal mol⁻¹]. A região de energias de transição a partir da qual ocorre reversão do solvatocromismo aparece em solventes com polaridades próximas a do DMA [**1b**: $E_T(\mathbf{1b}) = 45,0$ kcal mol⁻¹; **2b**: $E_T(\mathbf{2b}) = 52,0$ kcal mol⁻¹; **3b**: $E_T(\mathbf{3b}) = 50,9$ kcal mol⁻¹; **6b**: $E_T(\mathbf{6b}) = 44,9$ kcal mol⁻¹]. Aumentando gradualmente a polaridade do meio, partindo do DMA, o solvatocromismo negativo é exibido. Utilizou-se como solvente mais polar a água e obtiveram-se as seguintes energias de transição: $E_T(\mathbf{1b}) = 61,6$ kcal mol⁻¹, $E_T(\mathbf{2b}) = 65,5$ kcal mol⁻¹, $E_T(\mathbf{3b}) = 67,1$ kcal mol⁻¹ e $E_T(\mathbf{6b}) = 62,3$ kcal mol⁻¹.

Para o composto **5b**, o solvatocromismo positivo inicia com o corante em *n*-hexano [**5b**: $E_T(\mathbf{5b}) = 51,9$ kcal mol⁻¹], a região de energias de transição que caracteriza a reversão do solvatocromismo ocorre em solventes com polaridades próximas a da acetofenona [**5b**: $E_T(\mathbf{5b}) = 44,8$ kcal mol⁻¹] e o último ponto experimental do gráfico é com o corante em água [**5b**: $E_T(\mathbf{5b}) = 61,9$ kcal mol⁻¹].

Na Tabela 2 estão reunidos os valores de λ_{\max} dos compostos nos solventes mais polar (água), menos polar (*n*-hexano) e intermediários, bem como os valores de $\Delta\lambda_{\max}$ que caracterizam os deslocamentos para o vermelho (batocrômico) e para o azul (hipsocrômico), além de evidenciar as extensões do solvatocromismo. Através dos dados tabelados, é possível observar claramente o efeito dos grupos auxócromos sobre os valores de λ_{\max} dos compostos. Os corantes que apresentam os grupos metila (corantes **1b** e **4b**) fornecem λ_{\max} maiores e magnitudes de $\Delta\lambda_{\max}$ também maiores. Este fato é explicado pelos efeitos eletrônicos causados pela presença desses grupos. Além do efeito indutivo de doação de densidade eletrônica ser acentuado, o efeito de hiperconjugação entre o orbital σ_{C-H} do grupo metila e a nuvem π do anel aromático aumenta a conjugação no sistema. Quanto mais

conjugado um sistema é, menor será a diferença de energias entre os orbitais HOMO e LUMO e, por consequência, a molécula é capaz de absorver em comprimentos de onda maiores (Clayden *et al.*, 2012). O cloro é um grupo doador de elétrons por ressonância, porém por ser bastante eletronegativo o efeito elétron-retirador se sobrepõe ao elétron-doador. Isso se deve aos elétrons do cloro estarem em um orbital 3p enquanto que os do carbono em um orbital 2p, levando à sobreposição dos mesmos não ocorrer de maneira tão eficiente. Do mesmo modo, o grupo bromo possui os elétrons em um orbital 4p, portanto o efeito indutivo retirador de elétrons é mais bem sucedido. Comparando os grupos cloro e bromo, ambos são doadores fracos, mas o cloro, por ser mais eletronegativo, possui um efeito elétron-retirador mais acentuado, o que faz com que ele seja mais efetivo, isto é, tenha mais influência sobre a conjugação de um sistema. O caráter elétron-retirador do grupo diminui a conjugação, ou seja, aumenta a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, com isso a absorção ocorre em comprimentos de onda menores. Assim, observa-se que os corantes com grupos substituintes cloro (compostos **3b** e **6b**) absorvem em valores de λ_{\max} menores do que os com grupos substituintes bromo (compostos **2b** e **5b**).

Outro fator importante a ser avaliado é a presença dos grupos nitros. Foi observado que os corantes com dois grupos nitros (compostos **4b**, **5b** e **6b**) apresentam comprimentos de onda de absorção máxima maiores quando comparados aos seus análogos com apenas um grupo nitro (compostos **1b**, **2b** e **3b**). É sabido que a planaridade das moléculas é um aspecto importante para que a transferência de carga intramolecular ocorra de maneira eficaz. Porém, os resultados obtidos sugerem que no caso deste grupo de compostos os efeitos eletrônicos superpõem-se ao efeito conformacional, visto que, anéis com dois grupos nitros, em geral, são levemente distorcidos quando comparados aos com apenas um grupo, logo, teoricamente, deveriam fornecer comprimentos de onda menores. O grupo nitro é um poderoso aceitador de elétrons e a presença de um grupo nitro adicional na molécula afeta diretamente a transferência de carga intramolecular, fazendo com que esta ocorra mais eficientemente apesar de a molécula não ser totalmente plana. Compostos aromáticos com dois grupos nitros aumentam a conjugação de um sistema, tendo em vista que fornecem mais contribuintes de ressonância ao mesmo, portanto, valores de λ_{\max} maiores são obtidos.

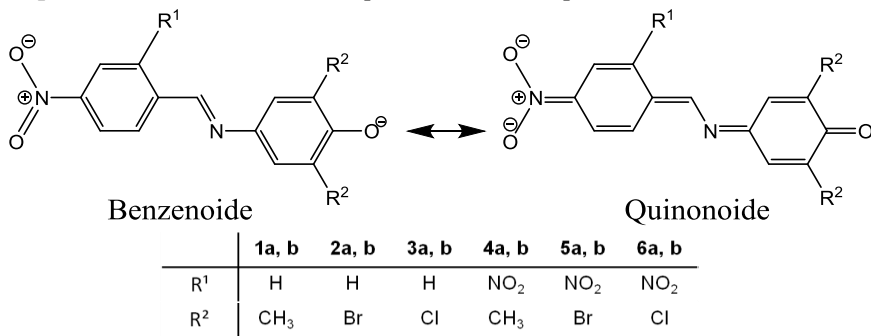
Tabela 2. Valores de λ_{\max} para os compostos **1b-6b** em solventes mais polar, menos polar e de polaridade intermediária, assim como os valores de $\Delta\lambda_{\max}$ obtidos considerando as regiões de solvatocromismo positivo e negativo.

Corante	Solvente mais polar (H ₂ O)	Solvente intermediário	Solvente menos polar (<i>n</i> -hexano)	$\Delta\lambda_{\max}^1$	$\Delta\lambda_{\max}^2$
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	(nm)	(nm)
1b	464	635 (DMA)	506	+129	-171
2b	430	543 (DMA)	473	+70	-113
3b	426	561 (DMA)	470	+91	-135
4b	501	756 (DMSO)	590	+166	-255
5b	462	638 (acetofenona)	551	+87	-176
6b	459	636 (DMA)	543	+93	-177

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

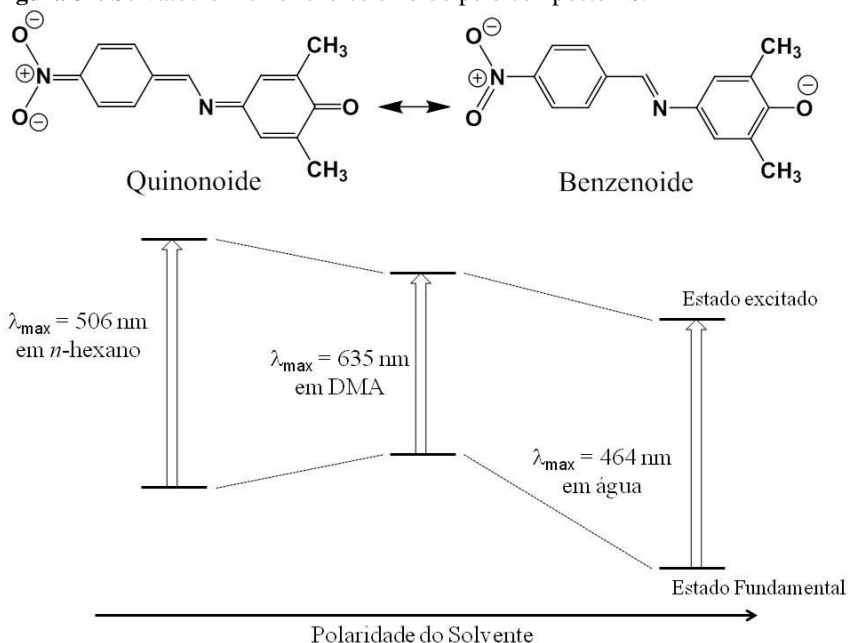
$$^2\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) - \lambda_{\max}(\text{solvente intermediário}).$$

Os compostos apresentam as características esperadas de acordo com a estrutura molecular, sendo assim exibem o *solvatocromismo reverso*, no qual a forma quinonoide é mais bem estabilizada em solventes menos polares enquanto que a forma benzenoide é mais bem estabilizada em solventes mais polares. As duas formas estão representadas no Esquema 8.

Esquema 8. Formas benzenoide e quinonoide dos compostos **1b-6b**.

O *solvatocromismo reverso* exibido pelos compostos é resultante da solvatação diferencial dos estados fundamental e excitado da molécula. A Figura 34 reproduz esse fato para o composto **1b**, porém é representativo para os demais compostos. De acordo com a proposta, as estruturas que mais contribuem para o híbrido de ressonância dependem essencialmente do solvente. Solventes menos polares são capazes de estabilizar melhor a forma quinonoide, sendo assim, esta contribui mais para a estabilização do estado fundamental. Aumentando a polaridade, o solvente perde a capacidade de estabilizar o estado fundamental, mas por outro lado, torna-se mais hábil em estabilizar o estado excitado, por ser mais polar. Isso explica o *solvatocromismo positivo* observado em solventes com a polaridade entre *n*-hexano e DMA. A partir de um dado solvente, com o aumento da polaridade, a forma de ressonância que mais contribui para o híbrido passa a ser a forma benzenoide. Diante disso, o estado excitado passa a ser menos polar e o aumento da polaridade do meio leva a um *solvatocromismo negativo*.

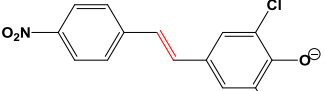
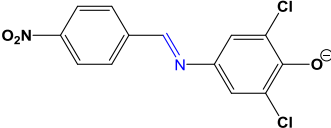
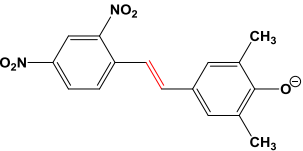
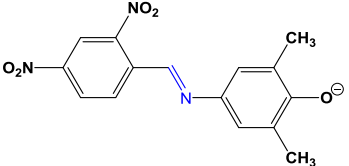
Figura 34. Solvatochromismo reverso exibido pelo composto **1b**.



Dados recentemente publicados com algumas iminas (Nandi *et al.*, 2012) semelhantes às estudadas no presente trabalho e com estilbenos equivalentes (Stock *et al.*, 2015) permitem a comparação entre as diferentes pontes conjugadas. Os dados obtidos para 4 compostos análogos encontram-se compilados na Tabela 3. Comparando os dados publicados dos estilbenos de Stock e colaboradores com as iminas de Nandi e colaboradores, juntamente com as iminas estudadas no presente trabalho, foi possível observar que a ponte conjugada possui pouca influência no solvatochromismo observado e nos comprimentos de onda de absorção máxima obtidos, já que, os resultados foram bastante semelhantes para ambos os casos. Fica evidenciado, porém, que os grupos substituintes próximos ao grupamento fenolato têm certa importância para a conjugação do sistema e, portanto, para os máximos nos comprimentos de onda das bandas solvatocrômicas. Todavia, o efeito mais considerável é causado pela presença de um ou dois grupos nitro na estrutura molecular. A adição de mais um grupamento nitro altera drasticamente a conjugação do sistema em questão e conseqüentemente a diferença de energia entre

os orbitais HOMO e LUMO, não importando se a ponte conjugada é do tipo -C=N- ou -C=C-.

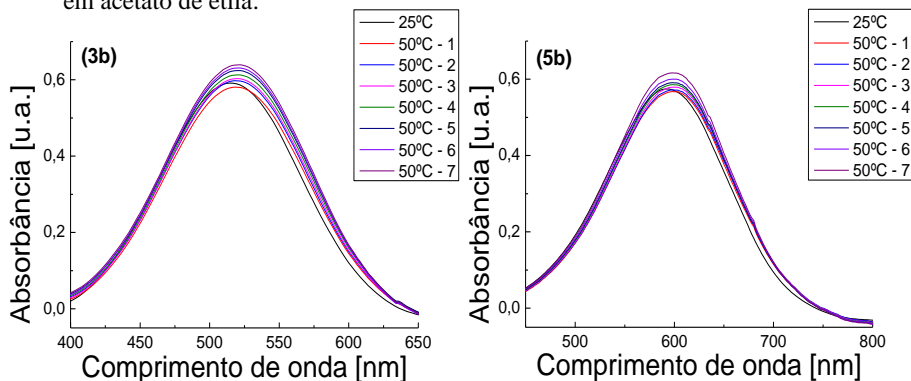
Tabela 3. Comparação entre os máximos nos comprimentos de onda obtidos para as iminas empregadas neste trabalho e os seus estilbenos correspondentes. Os dados referentes aos estilbenos foram extraídos da literatura (Stock *et al.*, 2015).

Corante	<i>n</i> -Hexano λ_{\max} (nm)	Solvente intermediário λ_{\max} (nm)	Água λ_{\max} (nm)
	446	538 (DMA)	420
	470	561 (DMA)	426
	572	718 (DMSO)	496
	590	756 (DMSO)	501

5.3. Estudos de investigação da possibilidade de termoisomerização *cis-trans* dos compostos

Utilizando a metodologia proposta por Martins e colaboradores (Martins *et al.*, 2008), com algumas adaptações, descartou-se a possibilidade de termoisomerização dos compostos, visto que durante o experimento não foram observadas mudanças significativas no formato e na posição das bandas (Figura 35 e Anexo S19).

Figura 35. Investigação da possível termo-isomerização dos compostos **3b** e **5b** em acetato de etila.



5.4. Estudos da influência da concentração

Com intuito de avaliar a ocorrência de autoagregação dos compostos na faixa de absorvâncias em que os dados espectrais foram coletados, foram realizados estudos de influência da concentração do corante sobre os valores de absorvância.

Os estudos foram efetuados para os compostos **1b-6b** em dois solventes com polaridades bastante distintas: acetato de etila e metanol. Os gráficos dos valores de absorvância como uma função da concentração dos corantes, os quais seguem a lei de Lambert-Beer, estão representados nos Anexos S20 - S25. Observou-se para todos os compostos, que tanto em acetato de etila quanto em metanol os gráficos apresentam um comportamento linear e, portanto, pode ser descartada a possibilidade de agregação soluto-soluto. Com base nisso, o efeito de solvatocromismo reverso observado não pode ser atribuído a fenômenos de agregação, mas sim à solvatação diferencial do meio sobre os contribuintes de ressonância dos corantes.

A partir dos gráficos, utilizando a lei de Lambert-Beer (Equação 6), foi possível determinar as absorvâncias molares dos compostos (ϵ_{\max}), que se encontram listados na Tabela 4. A absorvância molar é definida como sendo a predisposição de um mol de determinada substância absorver luz em um comprimento de onda conhecido (Bruce, 2013). Ela está relacionada à probabilidade de que uma transição eletrônica, no presente caso de natureza de transferência de carga, ocorra (Pavia *et al.*, 2008; Sauer *et al.*, 2010). Esta, por sua vez,

geralmente está ligada à planaridade do sistema (Sauer *et al.*, 2010). Sistemas mais planos, em geral, apresentam orbitais moleculares alinhados, e, portanto, a probabilidade de que ocorra uma transferência de carga é maior. De acordo com as estruturas cristalinas obtidas por difratometria de raios X (Figuras 15, 20, 25 e 30), os compostos apresentam certa planaridade, porém o empacotamento dos cristais pode ser diferente do que se tem em solução, portanto para entender as absorvidades molares dos compostos serão necessários estudos teóricos computacionais para elucidar a questão, como feito em trabalhos recentes anteriores (De Melo *et al.*, 2015; Nandi *et al.*, 2012; Stock *et al.*, 2015).

Observa-se ainda que os compostos com grupos substituintes bromo apresentam os maiores valores de absorvidade molar, pois o bromo possui uma nuvem eletrônica relativamente grande e polarizável o que pode aumentar a densidade eletrônica sobre a parte elétron-doadora do sistema e dessa forma aumentar a probabilidade de transferência de carga.

Os dados da Tabela 4 também evidenciam a influência do solvente sobre a transferência de carga intramolecular, uma vez que, quando utilizado o metanol, valores de coeficientes de absorção molar menores são obtidos para quase todos os compostos. Isso acontece, pois solventes doadores de ligação de hidrogênio são capazes de estabilizar a carga negativa no oxigênio quando o fenolato é gerado, sendo assim a transferência de carga para os grupos aceitadores de elétrons é dificultada, levando a uma diminuição do valor de ϵ_{\max} .

Tabela 4. Valores de absorvidade molar, faixas de concentração trabalhadas e correlação linear para os compostos **1b-6b** em metanol e em acetato de etila.

Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L ⁻¹)	ϵ_{\max} (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R
1b	Metanol	$4,9 \times 10^{-6}$ - $7,5 \times 10^{-5}$	$1,338 \times 10^4$	0,9999
	Acetato de etila	$9,7 \times 10^{-6}$ - $5,3 \times 10^{-5}$	$1,796 \times 10^4$	0,9994
2b	Metanol	$1,9 \times 10^{-6}$ - $4,1 \times 10^{-5}$	$2,477 \times 10^4$	0,9999
	Acetato de etila	$1,9 \times 10^{-6}$ - $3,9 \times 10^{-5}$	$2,629 \times 10^4$	0,9999
3b	Metanol	$1,5 \times 10^{-6}$ - $4,4 \times 10^{-5}$	$2,442 \times 10^4$	0,9996
	Acetato de etila	$1,9 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$	$2,063 \times 10^4$	0,9996
4b	Metanol	$1,9 \times 10^{-6}$ - $6,4 \times 10^{-5}$	$1,565 \times 10^4$	0,9999
	Acetato de etila	$1,9 \times 10^{-6}$ - $3,5 \times 10^{-5}$	$2,833 \times 10^4$	0,9997
5b	Metanol	$4,9 \times 10^{-7}$ - $4,7 \times 10^{-5}$	$2,219 \times 10^4$	0,9999
	Acetato de etila	$9,9 \times 10^{-7}$ - $3,0 \times 10^{-5}$	$3,433 \times 10^4$	0,9999
6b	Metanol	$9,9 \times 10^{-7}$ - $5,6 \times 10^{-5}$	$1,869 \times 10^4$	0,9996
	Acetato de etila	$1,9 \times 10^{-6}$ - $4,4 \times 10^{-5}$	$2,321 \times 10^4$	0,9998

5.5. Aplicação das equações multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán

A escala de polaridade de Reichardt [$E_T(30)$] é bastante importante, pois evidencia o comportamento solvatocrômico exibido pelo composto de interesse. Entretanto, ela é considerada uma escala relativamente simples, uma vez que leva em consideração apenas um parâmetro para justificar a polaridade dos solventes. Assim, faz-se necessário a aplicação de equações mais complexas com o propósito de avaliar quais parâmetros dos solventes afetam diretamente a solvatação do soluto em questão. Desta forma, são aplicadas equações multiparamétricas que levam em consideração os parâmetros de acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade dos solventes e qual (ou quais) destes parâmetros atuam mais efetivamente na solvatação do soluto. Neste trabalho, foram aplicadas as equações multiparamétricas de KAT (Equação 4) e de Catalán (Equação 5). As contribuições das propriedades dos solventes usando essas equações multiparamétricas estão listadas nas Tabelas 5 e 6, respectivamente. Os parâmetros dos

solventes das estratégias de KAT e Catalán utilizados para a obtenção dos dados das Tabelas 5 e 6 estão listados nos Anexos, na Tabela S1.

Com os valores obtidos, nota-se que a equação de Catalán descreve melhor os sistemas, pois esta apresenta valores de correlação linear (R) mais elevados e valores de desvio padrão (S.D.) menores, quando comparados aos obtidos para a equação de KAT. Observa-se que para as duas estratégias, as constantes relacionadas à acidez (a) são maiores do que zero, enquanto que para os demais parâmetros obtiveram-se valores menores do que zero. Os dados assim sugerem que o parâmetro de acidez é o mais influente na solvatação dos compostos. Ainda é possível observar que ao comparar os dados da estratégia de Catalán com a de KAT, a equação de KAT mostra coeficientes b altos sugerindo que a basicidade deve ser importante (o que não é plausível pelas estruturas moleculares dos compostos). De acordo com a estratégia de Catalán, os valores são bem menores. Além disso, os valores de s obtidos a partir da equação de KAT são de pequena magnitude. De acordo com a estratégia de Catalán, os parâmetros de polaridade e polarizabilidade são bem altos, o que condiz com a estrutura molecular dos corantes, pois são sistemas extensamente conjugados.

Tabela 5. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de KAT.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	R	S.D.
1b	56,08	10,32	-10,22	-2,77	28	$<1,7 \times 10^{-12}$	0,95	1,24
2b	59,17	9,58	-6,89	-2,44	28	$<1,2 \times 10^{-11}$	0,94	1,22
3b	59,65	10,30	-7,69	-2,50	28	$<1,2 \times 10^{-12}$	0,95	1,17
4b	45,65	12,69	-10,05	-2,33	28	$<6,6 \times 10^{-6}$	0,90	2,19
5b	49,10	7,58	-3,26	-0,03	28	$<9,9 \times 10^{-4}$	0,68	2,97
6b	51,29	10,55	-6,93	-0,90	28	$<3,5 \times 10^{-8}$	0,88	1,98

Tabela 6. Parâmetros obtidos fazendo-se o ajuste dos dados experimentais à equação multiparamétrica de Catalán.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	R	S.D.
1b	63,60	12,63	-4,97	-9,15	-6,33	28	$<4,8 \times 10^{-11}$	0,94	1,33
2b	66,54	12,69	-2,72	-9,38	-5,11	28	$<2,8 \times 10^{-15}$	0,97	0,78
3b	66,54	13,50	-2,91	-8,47	-5,43	28	$<3,0 \times 10^{-14}$	0,97	0,92
4b	52,84	17,79	-4,69	-7,83	-7,18	28	$<7,7 \times 10^{-16}$	0,98	1,02
5b	58,07	14,52	-2,66	-10,55	-2,68	28	$<5,1 \times 10^{-14}$	0,97	1,01
6b	60,38	14,06	-3,52	-11,88	-3,30	28	$<1,0 \times 10^{-12}$	0,96	1,18

As Figuras 36-38 mostram a correlação entre as energias de transição obtidas experimentalmente e as energias de transição calculadas usando as estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán. Os valores de R obtidos para a estratégia de Catalán foram maiores, mostrando que esta equação descreve melhor os sistemas estudados, pois revelam que os valores de energia de transição molar obtidos experimentalmente foram bastante próximos aos que se esperaria teoricamente.

Figura 36. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos **1b** e **2b**, considerando as estratégias de Catalán e KAT.

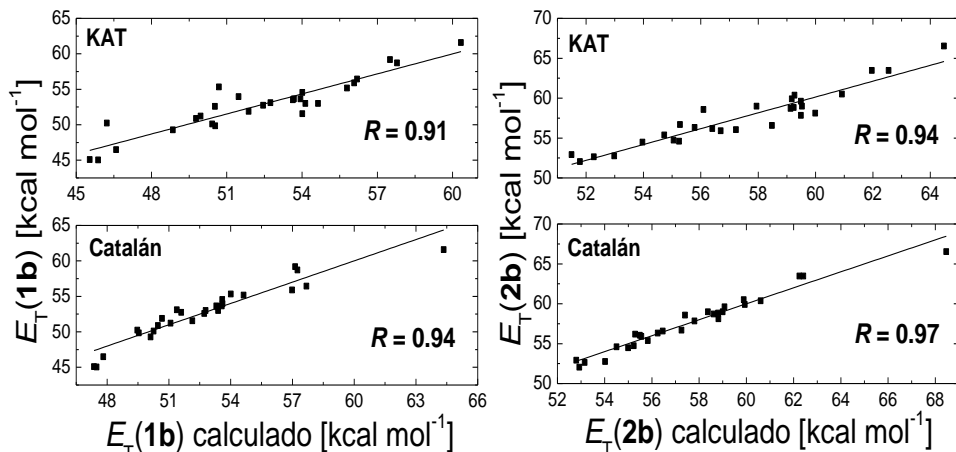


Figura 37. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos **3b** e **4b**, considerando as estratégias de Catalán e KAT.

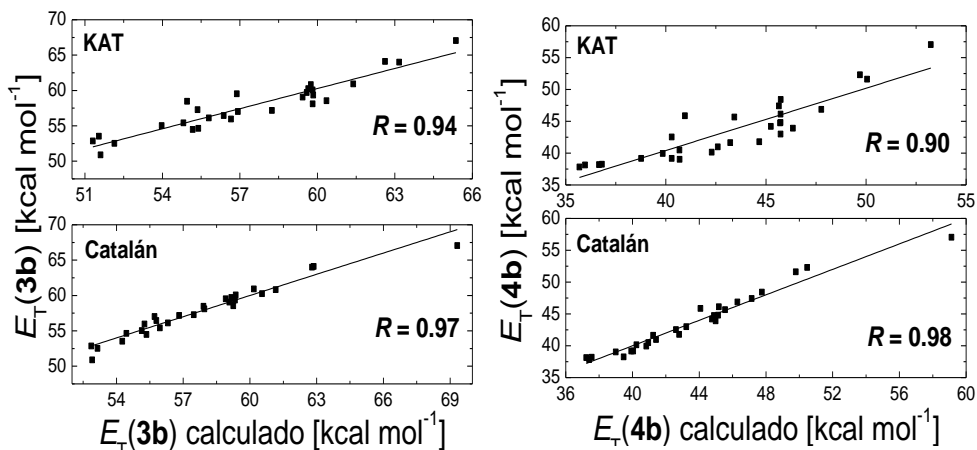
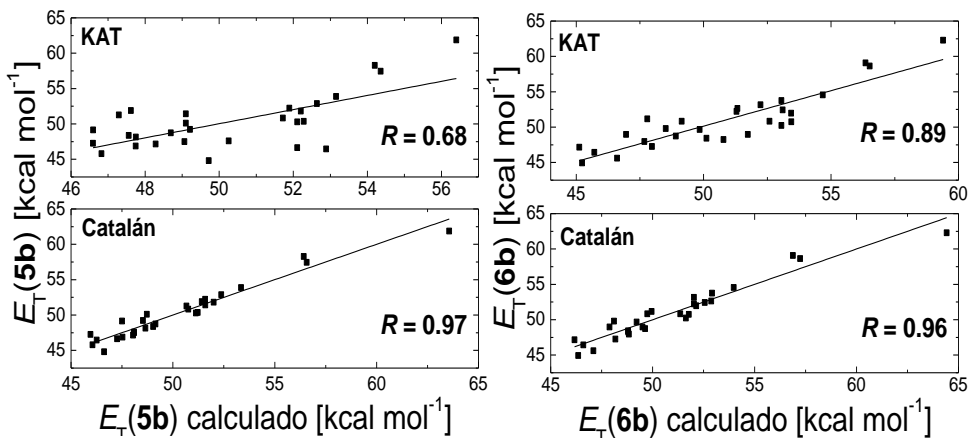


Figura 38. Relação entre E_T calculado e mensurado para os compostos **5b** e **6b**, considerando as estratégias de Catalán e KAT.



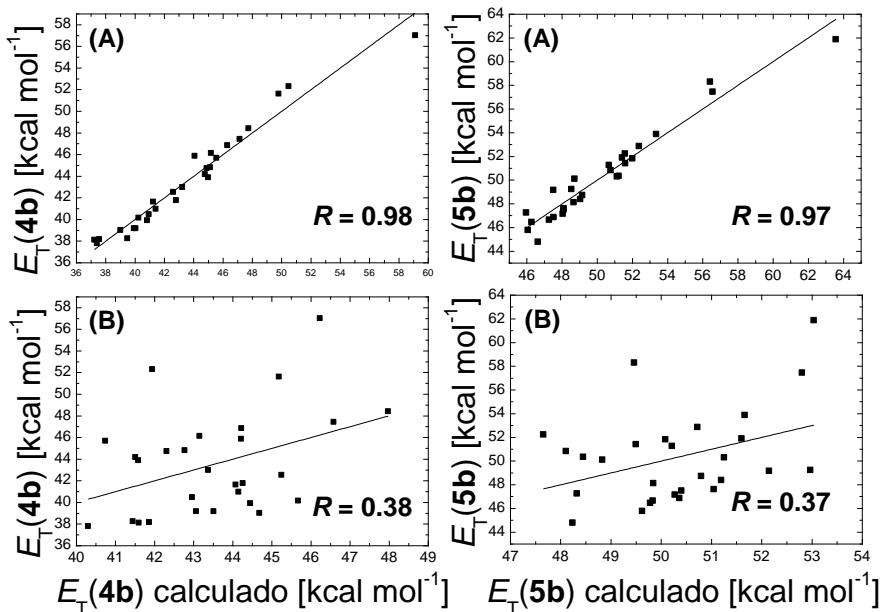
Com a finalidade de se confirmar qual parâmetro é mais atuante na solvatação do soluto, aplicou-se a equação multiparamétrica de Catalán (Equação 5), excluindo cada parâmetro de uma vez. Os resultados mostrados na Tabela 7 para os compostos **4b** e **5b** são representativos para os demais compostos. Constatou-se que excluindo o parâmetro de acidez da Equação 5 obteve-se o menor valor de correlação linear (R) e o maior valor de desvio padrão (S.D.). Com isso, pode-se afirmar que o parâmetro de acidez, que está relacionado com a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio, é o mais importante para a solvatação do soluto. Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos do trabalho de Stock e colaboradores (Stock *et al.*, 2015) e de Nandi e colaboradores (Nandi *et al.*, 2012), mostrando que esta classe de derivados merocianínicos possui o mesmo perfil de solvatação frente às diferentes classes de solventes e evidenciando, mais uma vez, que a ponte conjugada possui pouca influência neste arranjo estrutural molecular, para este tipo de estudo.

Tabela 7. Influência de cada parâmetro na correlação linear na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos **4b** e **5b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	R	S.D.
4b	52,84	17,79	-4,69	-7,83	-7,18	28	$<7,77 \times 10^{-16}$	0,98	1,02
	60,23	--	-4,86	-19,46	-0,63	28	$<0,26$	0,38	4,86
	47,82	17,84	--	-2,89	-8,47	28	$<1,53 \times 10^{-11}$	0,94	1,70
	47,42	18,19	-4,19	--	-7,87	28	$<1,44 \times 10^{-15}$	0,94	1,15
	54,86	15,17	-6,20	-15,77	--	28	$<2,12 \times 10^{-9}$	0,91	2,09
5b	58,07	14,52	-2,66	-10,55	-2,68	28	$<5,16 \times 10^{-14}$	0,97	1,01
	64,11	--	-2,79	-20,05	2,66	28	$<0,29$	0,37	3,86
	55,23	14,56	--	-7,75	-3,41	28	$<1,30 \times 10^{-12}$	0,95	1,26
	50,78	15,07	-1,98	--	-3,61	28	$<1,07 \times 10^{-12}$	0,95	1,25
	58,83	13,55	-3,22	-13,52	--	28	$<4,46 \times 10^{-13}$	0,95	1,20

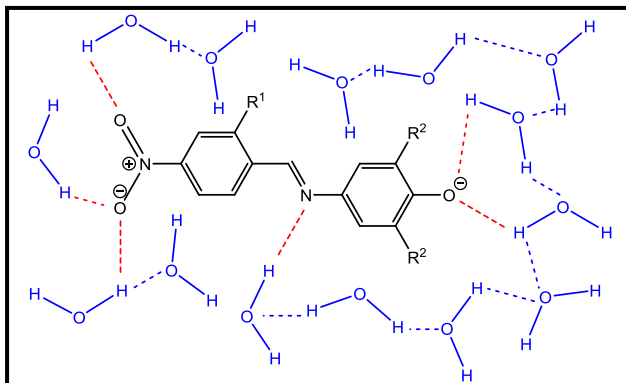
A Figura 39 mostra a influência do parâmetro de acidez no gráfico da correlação entre as energias de transição mensuradas e as energias de transição calculadas utilizando a equação de Catalán para os compostos **4b** e **5b**. A ausência deste parâmetro diminui consideravelmente o valor da correlação linear, indicando que, de fato, este é o parâmetro do solvente mais importante para a solvatação dos compostos.

Figura 39. Relação entre os valores de E_T mensurada e calculada para os compostos **4b** e **5b** considerando a estratégia de Catalán [Equação (5)] usando: (A) todos os parâmetros e (B) sem o parâmetro SA.



Ao analisar a estrutura molecular dos compostos é de se esperar que o parâmetro de acidez do solvente seja o mais influente, visto que há regiões na molécula capazes de receber ligações de hidrogênio (Esquema 9). Portanto, pode-se afirmar que a solvatação dos compostos acontecem, principalmente, através de interações específicas do tipo ligações de hidrogênio entre o solvente doador de ligações de hidrogênio e o grupo fenolato, os grupos nitros e o nitrogênio da ponte imínica.

Esquema 9. Representação das possibilidades de interações por ligação de hidrogênio dos compostos com a água.



6. CONCLUSÕES

As iminas estudadas neste trabalho foram sintetizadas de maneira simples, em um processo que envolveu duas etapas. Os compostos **1a**, **3a** e **4a** são inéditos e foram completamente caracterizados. Além disso, para os compostos **1a**, **2a**, **3a** e **4a** foram obtidas as estruturas cristalinas através de cristalografia de raios X.

Na forma de fenolato os compostos apresentaram solvatocromismo e portanto podem ser aplicados como sonda para elucidação das propriedades físico-químicas do meio. Eles não apresentaram termoisomerização e nem se autoagregaram nas faixas de concentrações trabalhadas, portanto o solvatocromismo reverso apresentado se deve à solvatação preferencial entre os estados fundamental e excitado, na qual a forma quinonoide é mais bem estabilizada em solventes menos polares enquanto que a forma benzenoide é mais bem estabilizada em solventes mais polares.

Os estudos com equações multiparamétricas revelaram que a equação de Catalán é a mais aplicável a este grupo de compostos, tendo em vista que foram obtidos valores de correlação linear mais elevados. O parâmetro do solvente que mais influencia na solvatação dos corantes é a acidez. Este fato é explicado pela presença de sítios básicos na molécula, os quais permitem a interação com o solvente através de ligação de hidrogênio.

Faz-se necessário a realização de estudos computacionais com o propósito de explicar melhor os sistemas estudados, além da construção de azocompostos análogos para uma comparação mais significativa entre as pontes conjugadas e para analisar a importância delas para o solvatocromismo apresentado.

Os compostos estudados no presente projeto têm potencial para serem aplicados na investigação de misturas binárias, no estudo da micropolaridade de ciclodextrinas, no controle de qualidade de combustíveis e em química analítica supramolecular na montagem de dispositivos de detecção de analitos.

7. BIBLIOGRAFIA

ADAMS, R.; LOOKER, J. H. Quinone Imides. IV. p-Quinone Monosulfonimides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 3, p. 1145-1149, 1951.

AL-MASOUDI, N. A.; AZIZ, N. M.; MOHAMMED, A. T. Synthesis and In Vitro Anti-HIV Activity of Some New Schiff Base Ligands Derived from 5-Amino-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol and Their Metal Complexes. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 184, n. 11, p. 2891-2901, 2009.

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical Principles**. W. H. Freeman, 2009.

BOSCH, E. *et al.* Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. 2. Effect of temperature on the ET(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 403-410, 1996.

BROOKER, L. G. S. *et al.* Studies in the Cyanine Dye Series. XI.1 The Merocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 11, p. 5326-5332, 1951.

BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry 7th Edition**. Prentice Hall, 2013.

BRUKER AXS Inc. SADABS, APEX2, and SAINT, Madison, WI, 2009.

BUNCCEL, E.; RAJAGOPAL, S. Solvatochromism and solvent polarity scales. **Accounts of Chemical Research**, v. 23, n. 7, p. 226-231, 1990.

CATALÁN, J. Toward a Generalized Treatment of the Solvent Effect Based on Four Empirical Scales: Dipolarity (SdP, a New Scale), Polarizability (SP), Acidity (SA), and Basicity (SB) of the Medium. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 17, p. 5951-5960, 2009.

CATALÁN, J. Compounds with $\pi(\text{loc}) \rightarrow \pi^*(\text{deloc})$ electronic transitions and their solvatochromism. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 497-503, 2015.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. G. **Organic chemistry**. Oxford; New York: Oxford University Press, 2012.

CONDON, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1182-1201, 1926.

CONDON, E. U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. **Physical Review**, v. 32, n. 6, p. 858-872, 1928.

DE MELO, C. E. A. *et al.* Solvatochromic behavior of dyes with dimethylamino electron-donor and nitro electron-acceptor groups in their molecular structure. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 250-260, 2015.

DIEMER, V. *et al.* Synthesis of 4-[N-methyl-4-pyridinio]-phenolate (POMP) and negative solvatochromism of this model molecule in view of nonlinear optical applications. **Tetrahedron Letters**, v. 46, n. 28, p. 4737-4740, 2005.

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, p. 2187-2192, 2010.

FRANCK, J.; DYMOND, E. G. Elementary processes of photochemical reactions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 21, n. February, p. 536-542, 1926.

GEORGIEVA, I. *et al.* Solvatochromic and Ionochromic Effects of Iron(II)bis(1,10-phenanthroline)dicyano: a Theoretical Study. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 1634-1646, 2010.

GUERRA, J. P. T. A. *et al.* Synthesis of anionic chemodosimeters based on silylated pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 33, p. 4733-4736, 2015.

HUSSAIN, Z. *et al.* Synthesis and characterization of Schiff's bases of sulfamethoxazole. **Organic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 1, 2014.

ISHCHENKO, A. A. *et al.* Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism. **Optics and Spectroscopy**, v. 104, n. 1, p. 57-68, 2008.

JAYABHARATHI, J. *et al.* Multiple Linear Regression Solvatochromic Analysis of Donor-Acceptor Imidazole Derivatives. **Journal of Fluorescence**, v. 25, n. 1, p. 95-102, 2015.

JIMÉNEZ-SÁNCHEZ, A.; FARFÁN, N.; SANTILLAN, R. Multiresponsive Photo-, Solvato-, Acido-, and Ionochromic Schiff Base Probe. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 24, p. 13814-13826, 2015.

JOUYBAN, A. *et al.* QSPR Modeling using Catalan Solvent and Solute Parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 684-692, 2011.

KAMLET, M. J. *et al.* Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, ρ^* , 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.

KHADRA, K. A. *et al.* Synthesis of novel p-tert-butylcalix[4]arene Schiff bases and their complexes with C60, potential HIV-Protease inhibitors. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, Part C, p. 1869-1874, 2015.

KISELEV, A. V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. **Discussions of the Faraday Society**, v. 40, n. 0, p. 205-218, 1965.

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.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Springer US, 2007.

LAN, Y. *et al.* To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters. **Chemical Society Reviews**, 2015.

LI, Y.-F.; LIU, Z.-Q. Ferrocenyl Schiff base as novel antioxidant to protect DNA against the oxidation damage. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 1–2, p. 158-163, 2011.

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.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10429-10475, 2014.

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.

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

MARWANI, H.; ASIRI, A.; KHAN, S. Green-synthesis, characterization, photostability and polarity studies of novel schiff base dyes using spectroscopic methods. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 38, n. 5, p. 533-538, 2012.

MARWANI, H. M.; ASIRI, A. M.; KHAN, S. A. Spectrophotometric and spectrofluorimetric studies of novel heterocyclic Schiff base dyes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 5, p. 609-614, 2014.

MELAVANKI, R. *et al.* Solvatochromic Effect on the Photophysical Properties of Two Coumarins. **Journal of Fluorescence**, v. 22, n. 1, p. 137-144, 2012.

MINKIN, V. *et al.* Photo- and ionochromic properties of aza crown derivatives of enamino 1-benzothiophen-2-ones. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 540-543, 2014.

MISHRA, A. *et al.* Cyanines during the 1990s: A Review. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 1973-2012, 2000/06/01 2000.

MOBINIKHALEDI, A.; FOROUGHIFAR, N.; JIRANDEHI, H. F. A Simple Reduction Method of Azo-Compounds to Amines Using Fe Powder in the Presence of NH₄Cl. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 138, n. 8, p. 755-757, 2007.

NANDI, L. G. *et al.* A simple protocol for the visual discrimination of natural cyclodextrins in aqueous solution using perichromic probes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, Part C, p. 1600-1606, 2015.

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.

NICOLETI, C. R.; NANDI, L. G.; MACHADO, V. G. Chromogenic Chemodosimeter for Highly Selective Detection of Cyanide in Water and Blood Plasma Based on Si-O Cleavage in the Micellar System. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 362-366, 2015.

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.

PAVIA, D. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.

PLIEGO JR, J. R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos. **Química Nova**, v. 29, p. 535-542, 2006.

QIN, W. *et al.* Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. **Molecules**, v. 18, n. 10, p. 12264, 2013.

RAMACHANDRAN, K. I.; DEEPA, G.; NAMBOORI, K. **Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications**. Springer Berlin Heidelberg, 2008.

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

REZENDE, M. C. The effect of annulation upon the solvatochromic behaviour of related merocyanines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 631-635, 1997.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules**. Wiley, 2010.

SCHIFF, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 131, n. 1, p. 118-119, 1864.

SHELDRICK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.

SiDiR, Y. G. *et al.* Solvatochromism and electronic structure of some symmetric Schiff base derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, n. 0, p. 33-38, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Wiley, 1991.

SOUZA, A. O. D. *et al.* Antimycobacterial and cytotoxicity activity of synthetic and natural compounds. **Química Nova**, v. 30, p. 1563-1566, 2007.

SPEK, A. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, n. 1, p. 7-13, 2003.

STOCK, R. I. *et al.* Synthesis and Solvatochromism of Substituted 4-(Nitrostyryl)phenolate Dyes. The **Journal of Organic Chemistry**, v. 80, n. 16, p. 7971-7983, 2015.

SUTTON, A. P. **Electronic Structure of Materials**. Clarendon Press, 1993.

VALEUR, B. **Absorption of UV–Visible Light**. In: (Ed.). **Molecular Fluorescence**: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. p.20-33.

VALLÉE, O.; SOARES, M. **Airy Functions and Applications to Physics**. World Scientific, 2004.

VALLET, J.; MICHEAU, J. C.; COUDRET, C. Switching a pH indicator by a reversible photoacid: A quantitative analysis of a new two-component photochromic system. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 179-184, 2016.

8. ANEXOS

Figura S1. Espectro de IV da amina precursora **19** (pastilha de KBr).

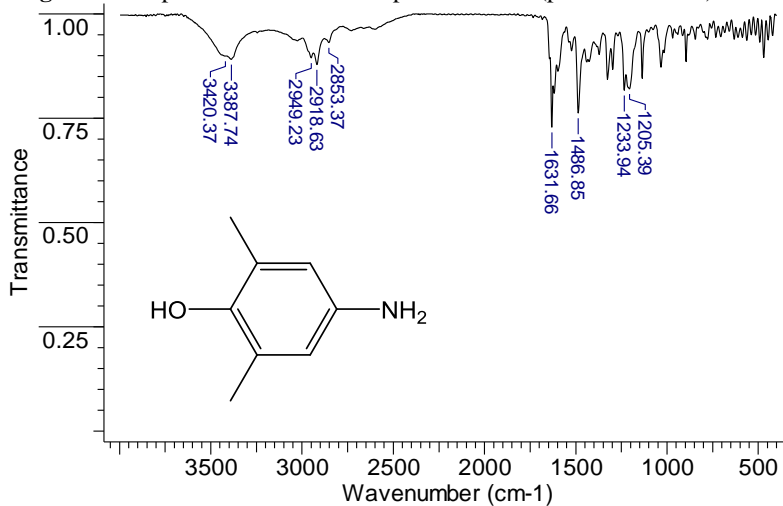


Figura S2. Espectro de RMN de ¹H da amina precursora **19** em DMSO-d₆ (400 MHz).

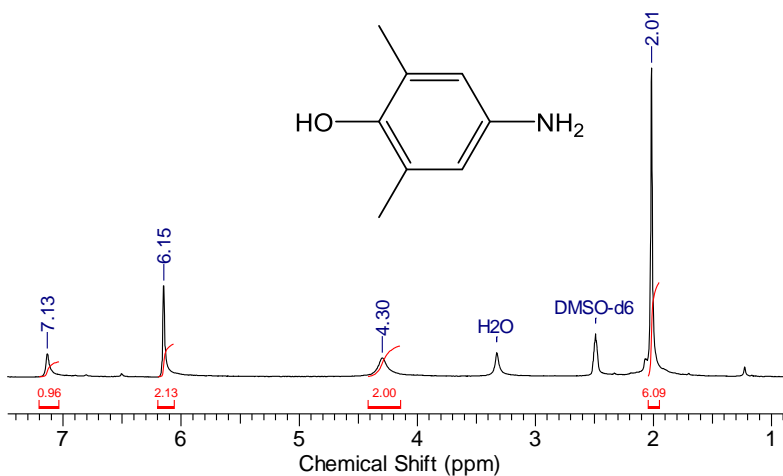


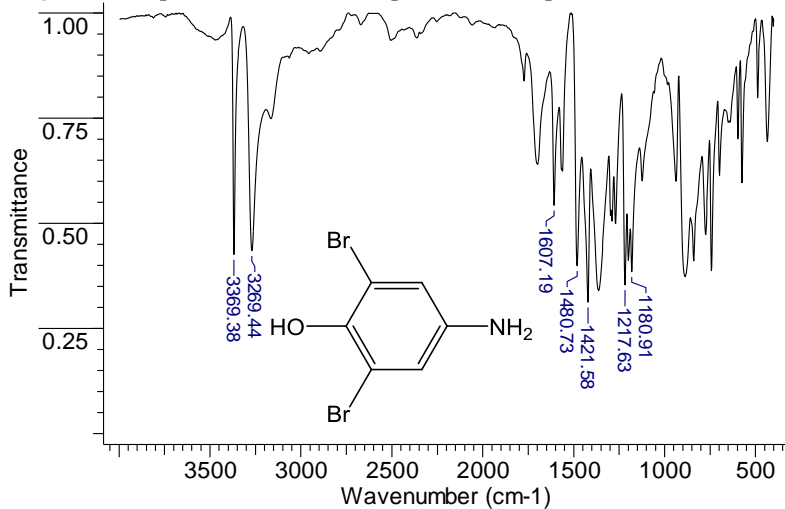
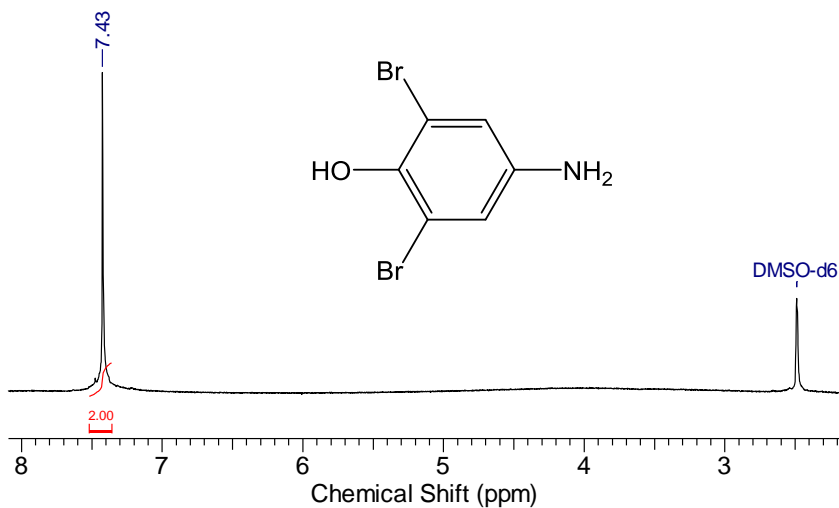
Figura S3. Espectro de IV da amina precursora **20** (pastilha de KBr).**Figura S4.** Espectro de RMN de ¹H da amina precursora **20** em DMSO-d₆ (400 MHz).

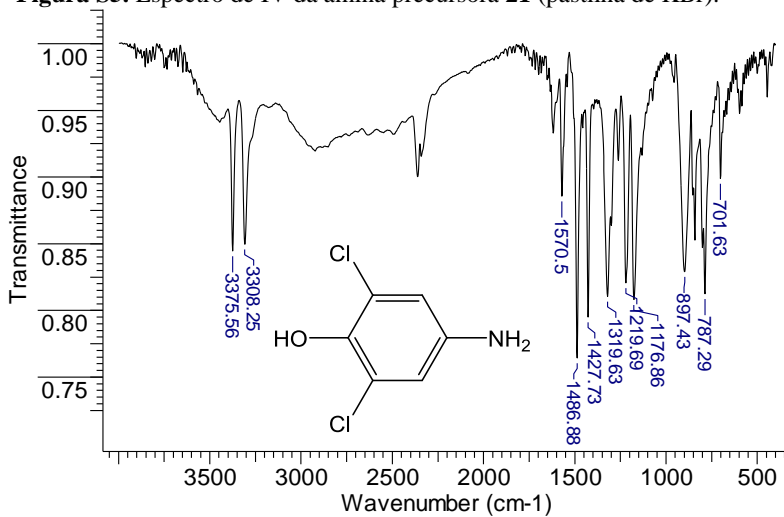
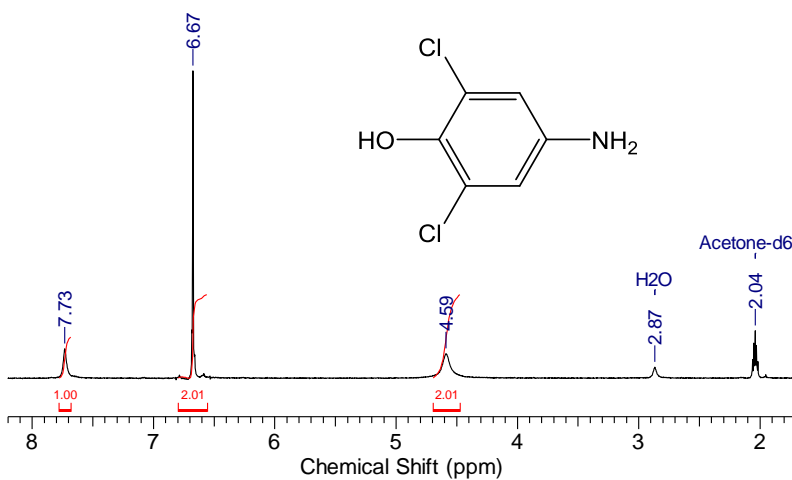
Figura S5. Espectro de IV da amina precursora **21** (pastilha de KBr).**Figura S6.** Espectro de RMN de ¹H da amina precursora **21** em acetona-d₆ (200 MHz).

Figura S7. Espectro de IV do composto **2a** (pastilha de KBr).

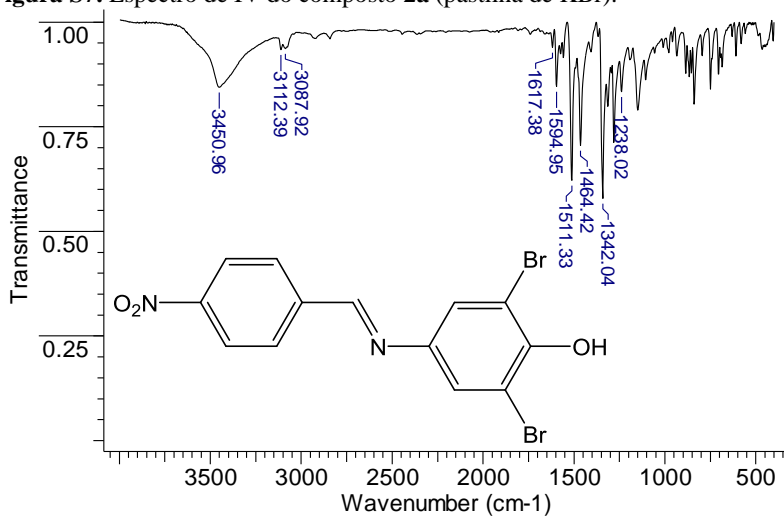


Figura S8. Espectro de RMN de ¹H do composto **2a** em acetona-d₆ (400 MHz).

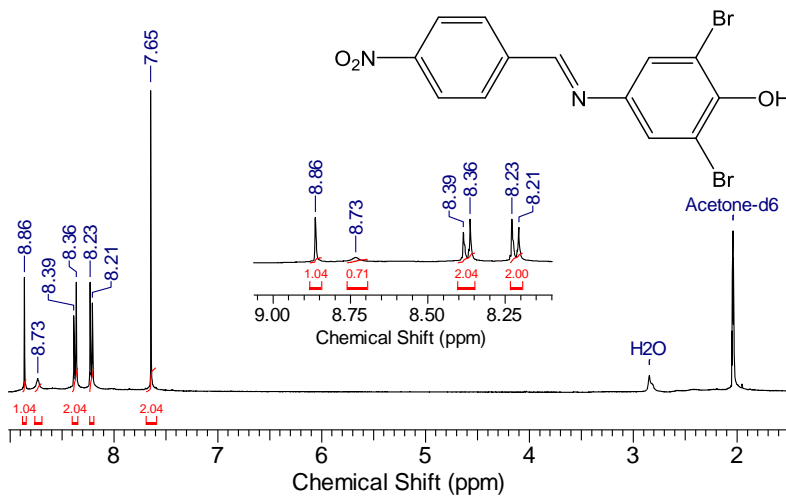


Figura S19. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **2a** em acetona- d_6 (100 MHz).

Acetone- d_6

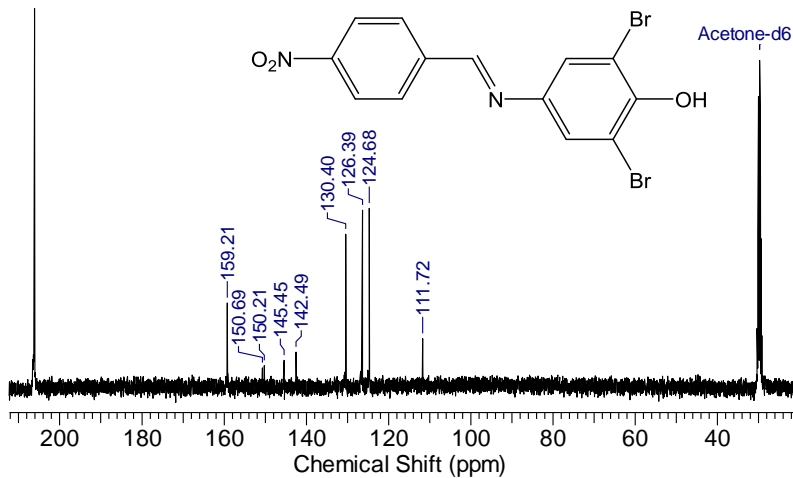


Figura S10. Espectro de massas do composto **2a**.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.3 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	3.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	600.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

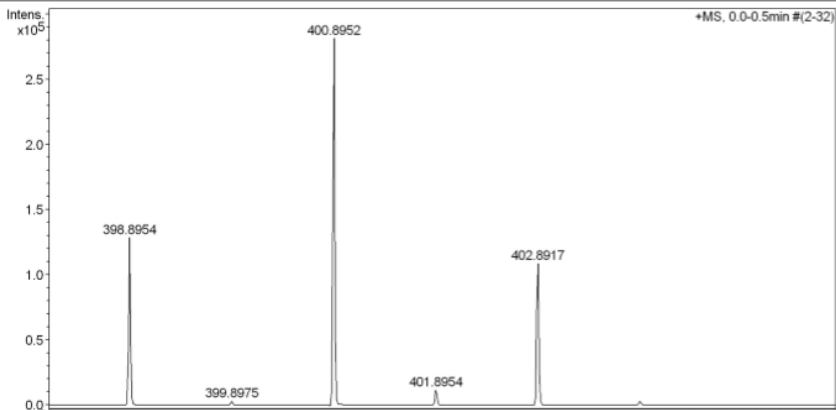


Figura S13. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **5a** em DMSO-d_6 (100 MHz).

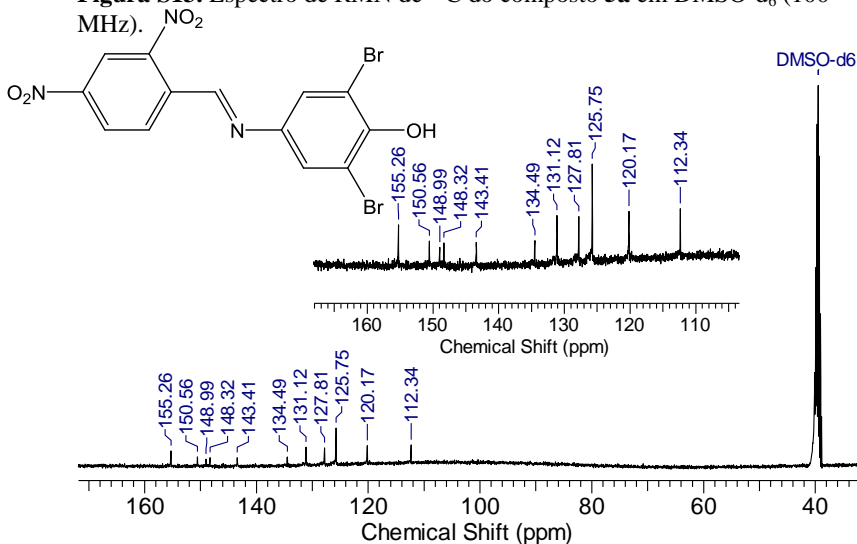


Figura S14. Espectro de massas do composto **5a**.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.2 Bar
Focus	Active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	3.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	200.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

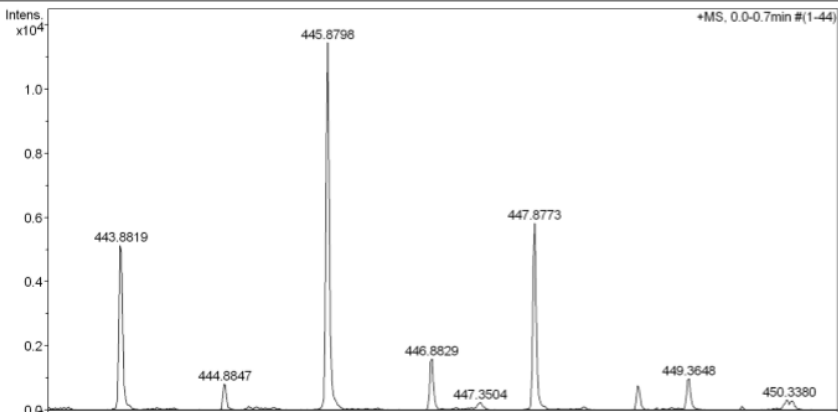


Figura S15. Espectro de IV do composto **6a** (pastilha de KBr).

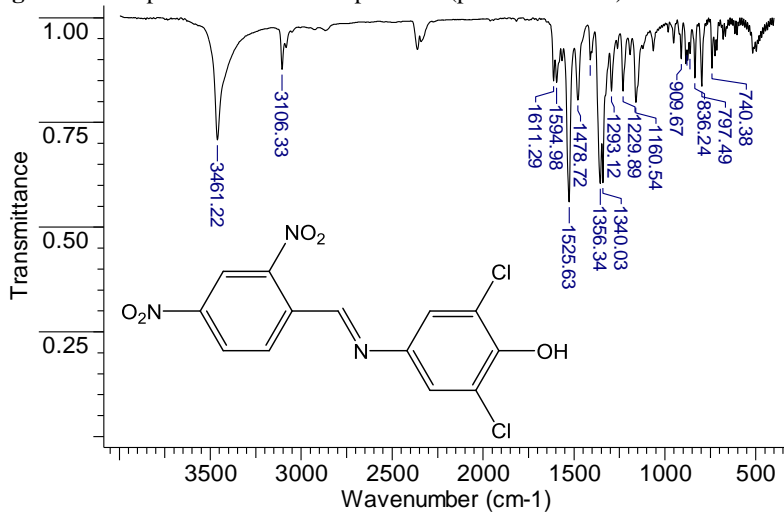


Figura S16. Espectro de RMN de ¹H do composto **6a** em DMSO-d₆ (400 MHz).

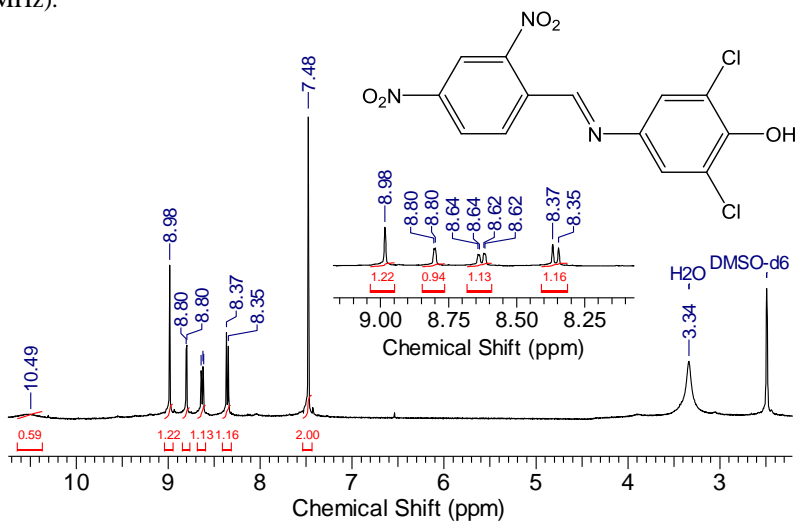


Figura S17. Espectro de RMN de ^{13}C do composto **6a** em DMSO-d_6 (100 MHz).

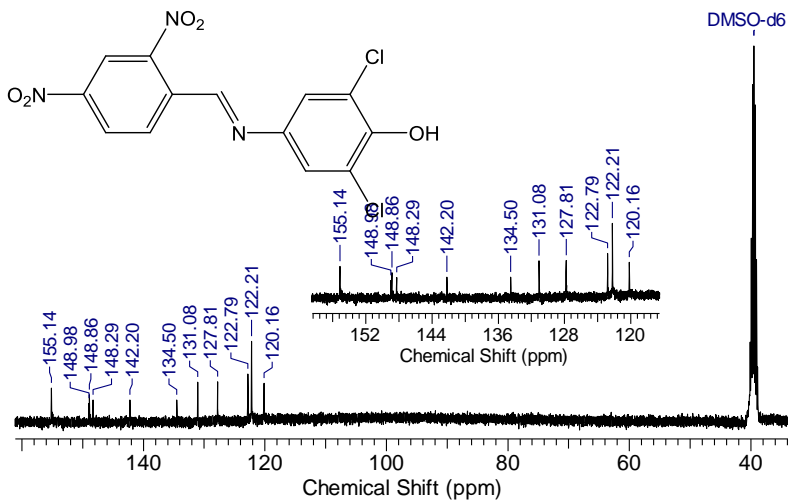


Figura S18. Espectro de massas do composto **6a**.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	180 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	150.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

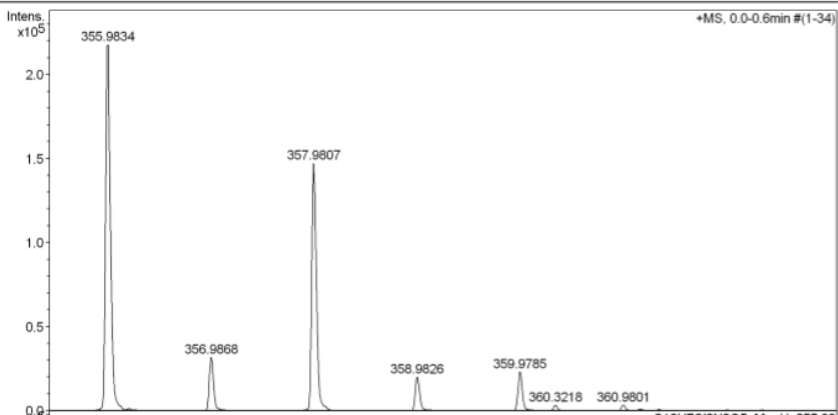


Figura S19. Investigação da possível termo-isomerização dos compostos **1b**, **2b**, **4b** e **6b** em acetato de etila.

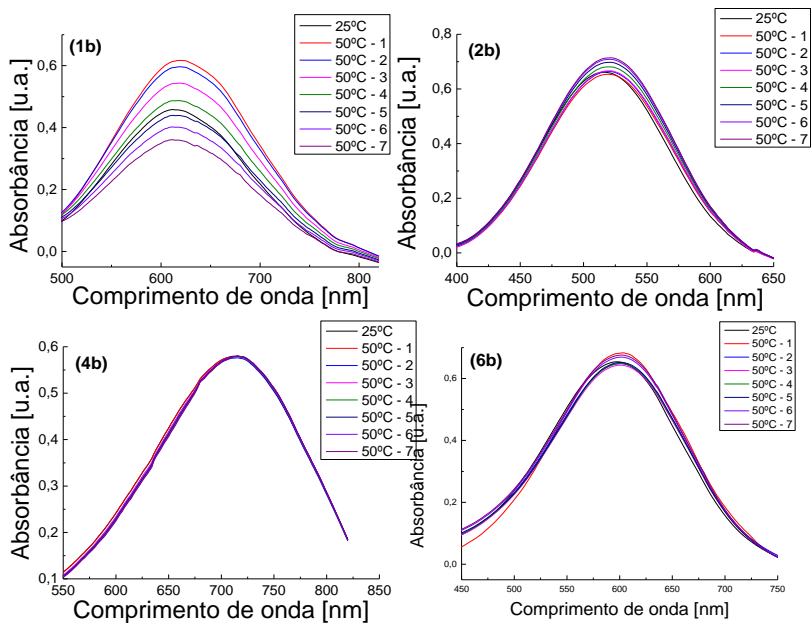


Figura S20. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **1b** em acetato de etila e metanol.

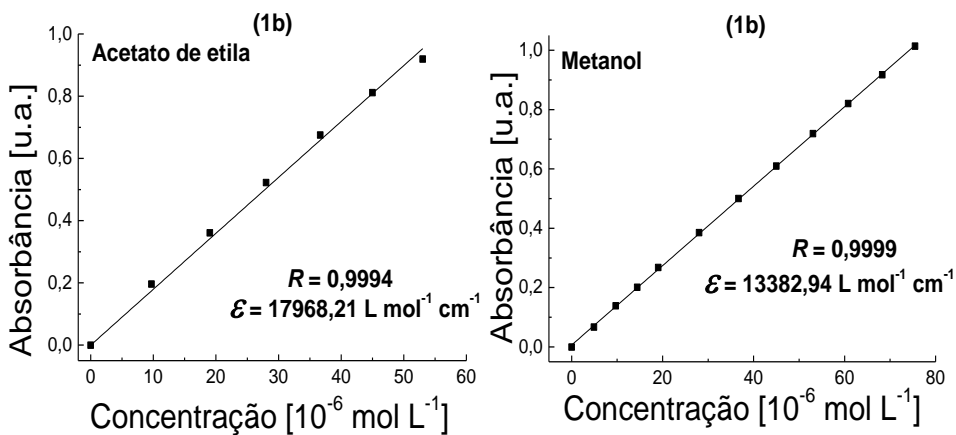


Figura S21. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **2b** em acetato de etila e metanol.

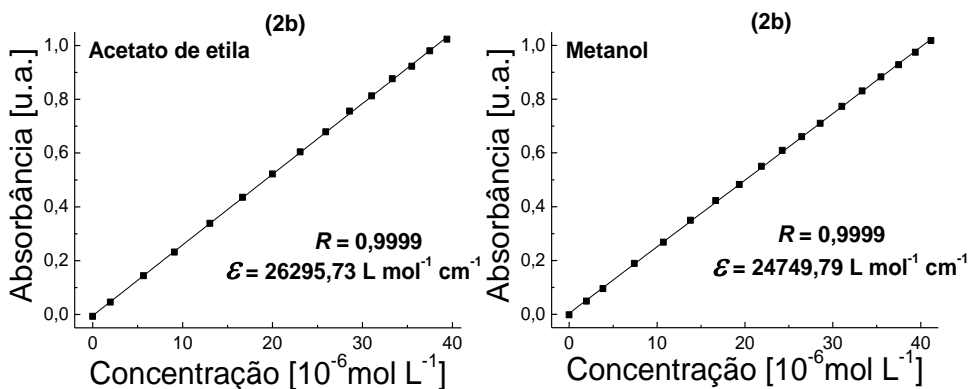


Figura S22. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **3b** em acetato de etila e metanol.

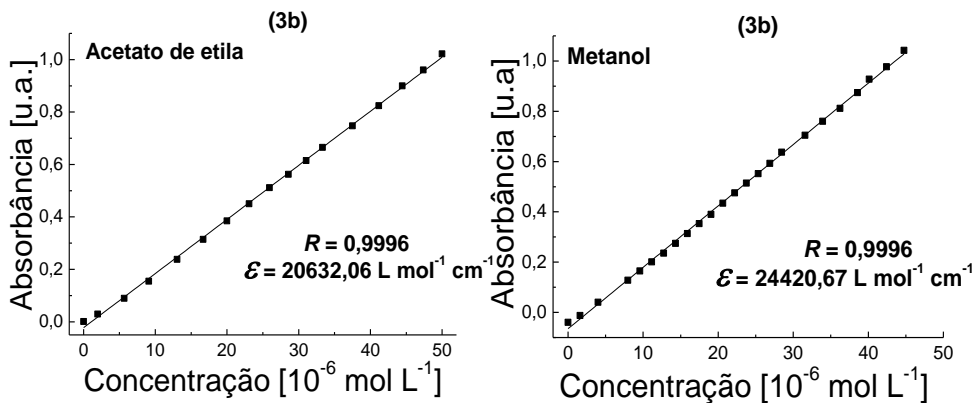


Figura S23. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **4b** em acetato de etila e metanol.

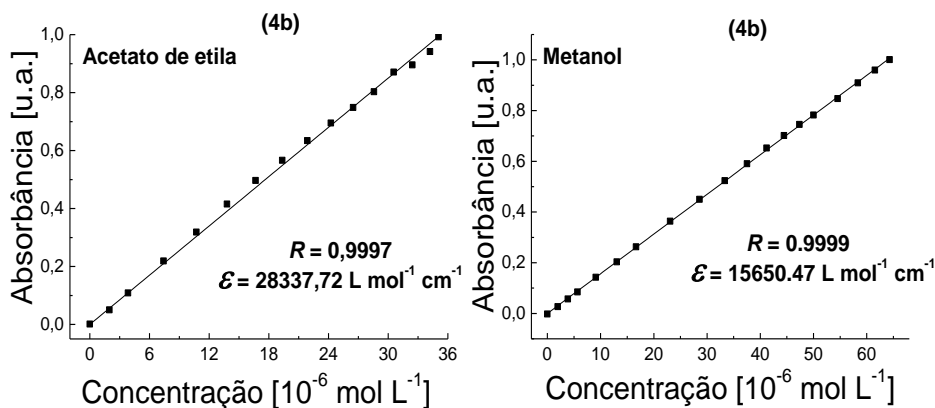


Figura S24. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **5b** em acetato de etila e metanol.

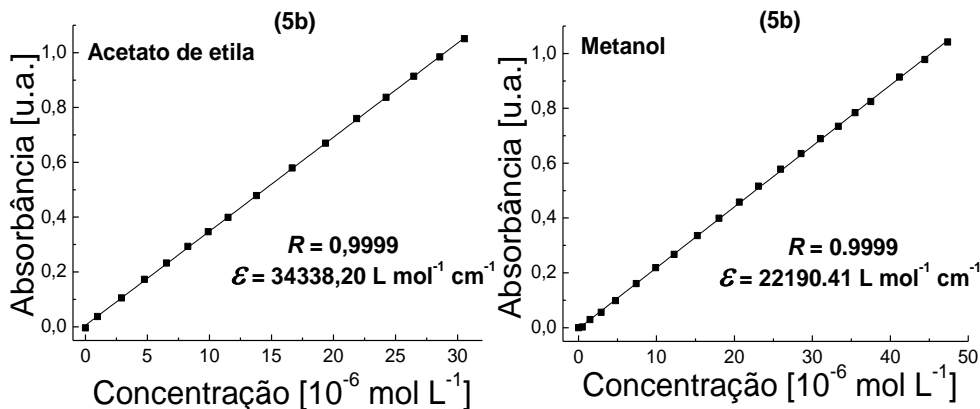


Figura S25. Experimento usado para descartar a possibilidade de agregação do composto **3b** em acetato de etila e metanol.

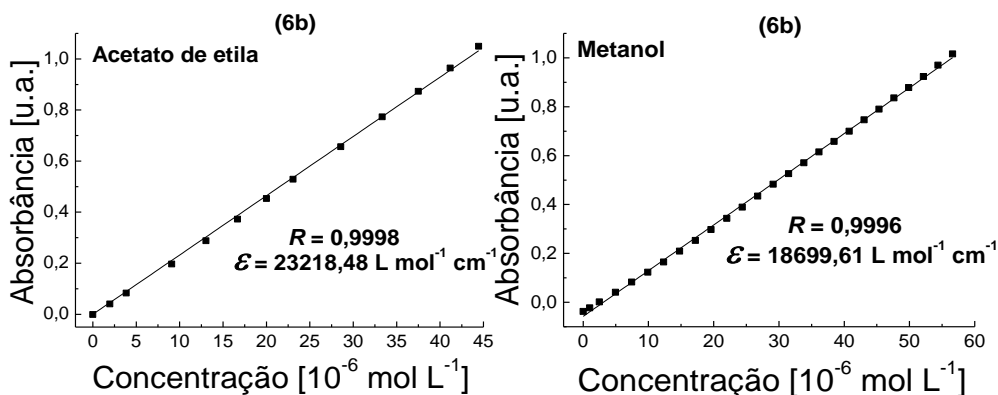


Tabela S1. Valores dos parâmetros das estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán.

Solvente	α^a	β^a	π^{*a}	SA^b	SB^b	SdP^b	SP^b
Água	1,170	0,470	1,090	1,062	0,025	0,997	0,681
Etano-1,2-diol	0,900	0,520	0,920	0,717	0,534	0,91	0,777
Metanol	0,980	0,660	0,600	0,605	0,545	0,904	0,608
Étanol	0,860	0,750	0,540	0,400	0,658	0,783	0,633
Éter etílico	0,000	0,470	0,270	0,000	0,562	0,385	0,617
Álcool benzílico	0,600	0,520	0,980	0,409	0,461	0,788	0,861
Butan-1-ol	0,790	0,880	0,470	0,341	0,809	0,655	0,674
Propan-2-ol	0,760	0,840	0,480	0,283	0,83	0,808	0,633
Octan-1-ol	0,770	0,810	0,400	0,299	0,923	0,454	0,713
Decan-1-ol	0,700	0,820	0,450	0,259	0,912	0,383	0,722
Dimetoxietano	0,000	0,410	0,530	0,000	0,636	0,625	0,68
Acetonitrila	0,190	0,400	0,750	0,044	0,286	0,974	0,645
DMSO	0,000	0,760	1,000	0,072	0,647	1,000	0,83
DMF	0,000	0,690	0,880	0,549	0,414	1,006	0,814
DMA	0,000	0,760	0,880	0,031	0,613	0,977	0,759
Acetona	0,080	0,430	0,710	0,028	0,65	0,987	0,763
1,2-Dicloroetano	0,000	0,000	0,810	0,000	0,475	0,907	0,651
Diclorometano	0,130	0,100	0,820	0,030	0,126	0,742	0,771
Acetofenona	0,040	0,490	0,900	0,040	0,178	0,769	0,761
Triclorometano	0,200	0,100	0,580	0,044	0,365	0,808	0,848
Acetato de etila	0,000	0,450	0,550	0,047	0,071	0,614	0,783
n-Hexano	0,000	0,000	-0,040	0,000	0,542	0,603	0,656
Pentan-1-ol	0,840	0,860	0,840	0,000	0,056	0,000	0,616
Propan-1-ol	0,760	0,840	0,480	0,319	0,86	0,587	0,687
THF	0,000	0,550	0,580	0,367	0,782	0,748	0,658
Cicloexano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,591	0,634	0,714
Tolueno	0,000	0,110	0,540	0,000	0,073	0,000	0,683
2-Metilpropan-2-ol	0,420	0,930	0,410	0,000	0,128	0,284	0,782

^aValores obtidos de (Kamlet *et al.*, 1983); ^bValores obtidos de (Catalán, 2009)

Tabela S2. Influência de cada parâmetro na correlação linear na análise multiparamétrica de KAT para os compostos **1b-6b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	F	R	$S.D.$
1b	56,08	10,32	-10,22	-2,77	28	$<1,7 \times 10^{-12}$	0,95	1,24
	55,46	--	-2,81	-1,95	28	$<0,35$	0,28	3,80
	52,89	6,35	--	-3,91	28	$<3,7 \times 10^{-4}$	0,68	2,90
	54,60	10,17	-10,60	--	28	$<1,0 \times 10^{-11}$	0,93	1,45
2b	59,17	9,58	-6,89	-2,44	28	$<1,2 \times 10^{-11}$	0,94	1,22
	58,59	--	-0,01	-1,69	28	$<0,79$	0,13	3,57
	57,02	6,91	--	-3,21	28	$<2,2 \times 10^{-6}$	0,80	2,14
	57,87	9,46	-7,22	--	28	$<3,9 \times 10^{-11}$	0,92	1,38
3b	59,65	10,30	-7,69	-2,50	28	$<1,2 \times 10^{-12}$	0,95	1,17
	59,09	--	-0,29	-1,68	28	$<0,79$	0,13	3,80
	57,25	7,32	--	-3,36	28	$<2,7 \times 10^{-6}$	0,80	2,29
	58,32	10,17	-8,03	--	28	$<5,2 \times 10^{-12}$	0,93	1,35
4b	45,65	12,69	-10,05	-2,33	28	$<6,6 \times 10^{-9}$	0,90	2,19
	44,86	--	-0,94	-1,33	28	$<0,86$	0,10	4,95
	42,49	8,79	--	-3,46	28	$<5,8 \times 10^{-6}$	0,73	3,37
	44,38	12,57	-10,37	--	28	$<2,4 \times 10^{-9}$	0,89	2,25
5b	49,10	7,58	-3,26	-0,03	28	$<9,9 \times 10^{-4}$	0,68	2,97
	48,53	--	-2,07	-0,98	28	$<0,64$	0,18	3,94
	48,04	6,36	--	-0,30	28	$<6,8 \times 10^{-4}$	0,65	3,03
	49,08	7,58	-3,26	--	28	$<2,4 \times 10^{-4}$	0,68	2,91
6b	51,29	10,55	-6,93	-0,90	28	$<3,5 \times 10^{-8}$	0,88	1,98
	50,66	--	0,64	-0,07	28	$<0,97$	0,04	4,18
	49,13	7,86	--	-1,68	28	$<9,8 \times 10^{-6}$	0,77	2,64
	50,81	10,50	-7,05	--	28	$<5,7 \times 10^{-9}$	0,88	1,96

Tabela S3. Influência de cada parâmetro na correlação linear na análise multiparamétrica de Catalán para os compostos **1b-6b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	F	R	S.D.
1b	63,60	12,63	-4,97	-9,15	-6,33	28	$<4,8 \times 10^{-11}$	0,94	1,33
	68,86	--	-5,09	-17,43	-1,67	28	$<6,2 \times 10^{-2}$	0,50	3,50
	58,28	12,71	--	-3,93	-7,70	28	$<8,1 \times 10^{-8}$	0,87	1,95
	57,27	13,12	-4,38	--	-7,14	28	$<8,1 \times 10^{-11}$	0,93	1,46
	65,38	10,34	-6,30	-16,16	--	28	$<3,5 \times 10^{-7}$	0,85	2,07
2b	66,54	12,69	-2,72	-9,38	-5,11	28	$<2,8 \times 10^{-15}$	0,97	0,78
	71,82	--	-2,84	-17,68	-0,44	28	$<0,2$	0,41	3,35
	63,63	12,72	--	-6,52	-5,86	28	$<1,2 \times 10^{-12}$	0,95	1,10
	60,06	13,17	-2,12	--	-5,94	28	$<1,9 \times 10^{-13}$	0,96	1,02
	67,99	10,82	-3,80	-15,04	--	28	$<2,1 \times 10^{-9}$	0,91	1,51
3b	66,54	13,50	-2,91	-8,47	-5,43	28	$<3,0 \times 10^{-14}$	0,97	0,92
	72,16	--	-3,03	-17,30	-0,76	28	$<0,2$	0,39	3,58
	63,43	13,53	--	-5,41	-6,53	28	$<4,4 \times 10^{-12}$	0,94	1,24
	60,68	13,93	-2,36	--	-6,48	28	$<2,0 \times 10^{-13}$	0,96	1,09
	68,16	11,41	-4,11	-14,81	--	28	$<1,0 \times 10^{-8}$	0,89	1,72
4b	52,84	17,79	-4,69	-7,83	-7,18	28	$<7,7 \times 10^{-16}$	0,98	1,02
	60,23	--	-4,86	-19,46	-0,63	28	$<0,26$	0,38	4,86
	47,82	17,84	--	-2,89	-8,47	28	$<1,5 \times 10^{-11}$	0,94	1,70
	47,42	18,19	-4,19	--	-7,87	28	$<1,4 \times 10^{-15}$	0,94	1,15
	54,86	15,17	-6,20	-15,77	--	28	$<2,1 \times 10^{-9}$	0,91	2,09
5b	58,07	14,52	-2,66	-10,55	-2,68	28	$<5,1 \times 10^{-14}$	0,97	1,01
	64,11	--	-2,79	-20,05	2,66	28	$<0,29$	0,37	3,86
	55,23	14,56	--	-7,75	-3,41	28	$<1,3 \times 10^{-12}$	0,95	1,26
	50,78	15,07	-1,98	--	-3,61	28	$<1,0 \times 10^{-12}$	0,95	1,25
	58,83	13,55	-3,22	-13,52	--	28	$<4,4 \times 10^{-13}$	0,95	1,20
6b	60,38	14,06	-3,25	-11,88	-3,30	28	$<1,0 \times 10^{-12}$	0,96	1,18

66,45	--	-3,38	-21,43	2,06	28	<0,24	0,39	3,92
56,90	14,64	--	-8,46	-4,20	28	$<4,5 \times 10^{-11}$	0,93	1,50
52,17	15,21	-2,49	--	-4,35	28	$<1,8 \times 10^{-11}$	0,94	1,44
61,32	13,39	-3,94	-15,54	--	28	$<1,6 \times 10^{-11}$	0,94	1,43

Tabela S4. Dados dos cristais e refinamento das estruturas para o composto **1a**.

Fórmula Empírica	$C_{15}H_{16}N_2O_4$
Peso Molecular	288,30
Temperatura	200(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 21/n
Dimensões da Célula Unitária	a = 8,7540(2) Å b = 13,5346(3) Å c = 11,9125(3) Å
Volume	1401,07(6) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,367 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,100 mm ⁻¹
F(000)	608
Dimensões do Cristal	0,36 x 0,24 x 0,24 mm ³
Faixa Theta para a Coleta dos Dados	2,29 to 25,99°
Intervalos de Índice	-10<=h<=10, -15<=k<=16, -11<=l<=14
Reflexões Coletadas	10748
Reflexões Independentes	2755 [R(int) = 0,0165]
Completude para Theta = 25,99°	100,0 %
Corretor de Absorção	Semi Empírica dos Equivalentes
Transmissões Max. e Min.	0,9763 e 0,9648
Método de Refinamento	Matriz Completa de mínimos quadrados em F ²
Dados / Apoios / Parâmetros	2755 / 0 / 192
Ajuste do Fit no F ²	1,094
Índices R Finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0395, wR2 = 0,1138
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0477, wR2 = 0,1195
Maior Diferença Picos e Vales	0,232 e -0,349 e, Å ⁻³

Tabela S5. Comprimentos de ligação [Å] do composto **1a** obtidos por cristalografia de raios X.

O(3)-C(12)	1,3725(14)	C(1)-C(2)	1,3965(18)
O(3)-H(100)	0,9721	C(1)-C(7)	1,4699(17)
N(8)-C(7)	1,2734(17)	C(7)-H(7)	0,9500
N(8)-C(9)	1,4209(15)	C(2)-C(3)	1,3772(18)
O(1W)-H(1W)	0,9370	C(2)-H(2)	0,9500
O(1W)-H(2W)	0,7804	C(4)-C(5)	1,3768(19)
O(1)-N(1)	1,2224(17)	C(4)-C(3)	1,3868(18)
O(2)-N(1)	1,2164(16)	C(5)-C(6)	1,3830(18)
N(1)-C(4)	1,4667(16)	C(5)-H(5)	0,9500
C(9)-C(14)	1,3880(17)	C(6)-H(6)	0,9500
C(9)-C(10)	1,3933(17)	C(3)-H(3)	0,9500
C(12)-C(13)	1,3966(18)	C(16)-H(16A)	0,9800
C(12)-C(11)	1,4023(18)	C(16)-H(16B)	0,9800
C(13)-C(14)	1,3881(17)	C(16)-H(16C)	0,9800
C(13)-C(16)	1,5030(18)	C(15)-H(15A)	0,9800
C(14)-H(14)	0,9500	C(15)-H(15B)	0,9800
C(10)-C(11)	1,3888(17)	C(15)-H(15C)	0,9800
C(10)-H(10)	0,9500	C(1)-C(2)	1,3965(18)
C(11)-C(15)	1,5019(17)	C(1)-C(7)	1,4699(17)
C(1)-C(6)	1,3945(18)	C(7)-H(7)	0,9500

C(2)-C(3)	1,3772(18)	C(4)-C(3)	1,3868(18)
C(2)-H(2)	0,9500	C(5)-C(6)	1,3830(18)
C(4)-C(5)	1,3768(19)	C(5)-H(5)	0,9500
C(6)-H(6)	0,9500		

Tabela S6. Dados dos cristais e refinamento das estruturas para o composto **2a**.

Fórmula Empírica	$C_{13}H_8Br_2N_2O_3$
Peso Molecular	400,04
Temperatura	200(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
Dimensões da Célula Unitária	a = 8,5277(3) Å b = 10,5750(4) Å c = 15,1816(5) Å
Volume	1336,00(8) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,989 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	6,075 mm ⁻¹
F(000)	776
Dimensões do Cristal	0,40 x 0,36 x 0,06 mm ³
Faixa Theta para a Coleta dos Dados	1,93 to 27,63°
Intervalos de Índices	-11<=h<=10, -13<=k<=13, -19<=l<=19
Reflexões Coletadas	27438
Reflexões Independentes	6180 [R(int) = 0,0226]
Completude para Theta = 27,63°	99,5 %
Corretor de Absorção	Semi Empírica dos Equivalentes
Transmissões Max. e Min.	0,7120 e 0,1949
Método de Refinamento	Matriz Completa de Mínimos Quadrados em F ²
Dados / Apoios / Parâmetros	6180 / 0 / 361
Ajuste do Fit no F ²	1,058
Índices R Finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0251, wR2 = 0,0535
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0308, wR2 = 0,0562
Maior Diferença Picos e Vales	0,637 e -0,743 e, Å ⁻³

Tabela S7. Comprimentos de ligação [Å] do composto **2a** obtidos por cristalografia de raios X.

C(1)-C(2)	1,397(3)	C(13)-Br(2)	1,895(2)	C(34)-H(34)	0,9500
C(1)-C(6)	1,401(3)	C(14)-H(8)	0,9500	N(1)-O(1)	1,218(3)
C(1)-C(7)	1,477(3)	C(21)-C(26)	1,393(3)	N(1)-O(2)	1,229(3)
C(2)-C(3)	1,384(3)	C(21)-C(22)	1,395(3)	N(21)-O(22)	1,219(3)
C(2)-H(3)	0,9500	C(21)-C(27)	1,468(3)	N(21)-O(21)	1,222(3)
C(3)-C(4)	1,389(3)	C(22)-C(23)	1,385(3)	O(3)-H(3O)	0,6916
C(3)-H(4)	0,9500	C(22)-H(9)	0,9500	O(23)-H(23O)	0,7723
C(4)-C(5)	1,381(3)	C(23)-C(24)	1,378(3)		
C(4)-N(1)	1,477(3)	C(23)-H(16)	0,9500		
C(5)-C(6)	1,388(3)	C(24)-C(25)	1,387(3)		
C(5)-H(5)	0,9500	C(24)-N(21)	1,464(3)		
C(6)-H(2)	0,9500	C(25)-C(26)	1,377(3)		
C(7)-N(8)	1,272(3)	C(25)-H(10)	0,9500		
C(7)-H(6)	0,9500	C(26)-H(11)	0,9500		
C(9)-C(14)	1,396(3)	C(27)-N(28)	1,268(3)		
C(9)-C(10)	1,398(3)	C(27)-H(15)	0,9500		
C(9)-N(8)	1,421(3)	C(29)-C(34)	1,394(3)		
C(10)-C(11)	1,379(3)	C(29)-C(30)	1,395(3)		
C(10)-H(1)	0,9500	C(29)-N(28)	1,417(3)		
C(11)-C(12)	1,397(3)	C(30)-C(31)	1,387(3)		

C(11)-Br(1)	1,899(2)	C(30)-H(14)	0,9500	
C(12)-O(3)	1,354(2)	C(31)-C(32)	1,390(3)	
C(12)-C(13)	1,396(3)	C(31)-Br(22)	1,893(2)	
C(13)-C(14)	1,383(3)	C(32)-O(23)	1,349(3)	

Tabela S8. Dados dos cristais e refinamento das estruturas para o composto **3a**.

Fórmula Empírica	$C_{13}H_{10}Cl_2N_2O_4$
Peso Molecular	329,13
Temperatura	200(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 21/n
Dimensões da Célula Unitária	a = 8,7179(3) Å b = 13,5770(5) Å c = 11,6351(4) Å
Volume	1368,16(8) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,598 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,491 mm ⁻¹
F(000)	672
Dimensões do Cristal	0,28 x 0,24 x 0,12 mm ³
Faixa Theta para a Coleta dos Dados	2,31 to 30,52°
Intervalos de Índice	-12<=h<=12, -19<=k<=19, -10<=l<=16
Reflexões Coletadas	14171
Reflexões Independentes	4177 [R(int) = 0,0186]
Completude de Theta = 30,52°	99,7 %
Corretor de Absorção	Semi Empírica dos Equivalentes
Transmissões Max. e Min.	0,9434 and 0,8747
Método de Refinamento	Matriz Completa de Mínimos Quadrados em F ²
Dados / Apoios / Parâmetros	4177 / 0 / 190
Ajuste do Fit no F ²	1,009
Índices R Finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0347, wR2 = 0,0987
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0427, wR2 = 0,1060
Maior Diferença Picos e Vales	0,520 e -0,395 e, Å ⁻³

Tabela S9. Comprimentos de ligação [Å] do composto **3a** obtidos por cristalografia de raios X.

C(1)-C(6)	1,3953(17)	C(13)-Cl(2)	1,7311(12)
C(1)-C(2)	1,3962(17)	C(14)-H(14)	0,9500
C(1)-C(7)	1,4713(16)	N(1)-O(2)	1,2150(18)
C(2)-C(3)	1,3878(17)	N(1)-O(1)	1,2230(17)
C(2)-H(2)	0,9500	O(1W)-H(1W)	0,8671
C(3)-C(4)	1,3794(18)	O(1W)-H(2W)	0,9339
C(3)-H(3)	0,9500	O(3)-H(3O)	0,8585
C(4)-C(5)	1,3874(18)		
C(4)-N(1)	1,4675(16)		
C(5)-C(6)	1,3852(17)		
C(5)-H(5)	0,9500		
C(6)-H(6)	0,9500		
C(7)-N(8)	1,2724(16)		
C(7)-H(7)	0,9500		
C(9)-C(10)	1,3909(17)		
C(9)-C(14)	1,3969(16)		
C(9)-N(8)	1,4179(15)		
C(10)-C(11)	1,3835(16)		
C(10)-H(10)	0,9500		
C(11)-C(12)	1,3956(17)		

C(11)-Cl(1)	1,7273(12)	
C(12)-O(3)	1,3480(14)	
C(12)-C(13)	1,4008(17)	
C(13)-C(14)	1,3861(16)	

Tabela S10. Dados dos cristais e refinamento das estruturas para o composto **4a.**

Fórmula Empírica	$C_{15}H_{13}N_3O_5$
Peso Molecular	315,28
Temperatura	200(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
Dimensões da Célula Unitária	a = 6,6932(4) Å b = 7,6756(5) Å c = 15,1649(9) Å
Volume	722,11(8) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,450 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,111 mm ⁻¹
F(000)	328
Dimensões do Cristal	0,36 x 0,12 x 0,02 mm ³
Faixa Theta para a Coleta dos Dados	1,35 to 25,25°
Intervalos de Índice	-7<=h<=8, -9<=k<=9, -18<=l<=18
Reflexões Coletadas	13077
Reflexões Independentes	2612 [R(int) = 0,0233]
Completude para Theta = 25,25°	100,0 %
Corretor de Absorção	Semi Empírica dos Equivalentes
Transmissão Max. e Min.	0,9978 and 0,9610
Método de Refinamento	Matriz Completa de Mínimos Quadrados em F ²
Dados / Apoios / Parâmetros	2612 / 0 / 210
Ajuste do Fit no F ²	1,023
Índices R Finais [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0382, wR2 = 0,0934
Índices R (todos os dados)	R1 = 0,0567, wR2 = 0,1022
Maior Diferença Picos e Vales	0,171 e -0,228 e, Å ⁻³

Tabela S11. Comprimentos de ligação [Å] do composto **4a** obtidos por cristalografia de raios X.

C(1)-C(6)	1,401(2)	C(13)-C(16)	1,509(2)
C(1)-C(2)	1,402(2)	C(14)-H(14)	0,9500
C(1)-C(7)	1,473(2)	C(15)-H(15A)	0,9800
C(6)-C(5)	1,377(2)	C(15)-H(15B)	0,9800
C(6)-H(6)	0,9500	C(15)-H(15C)	0,9800
C(5)-C(4)	1,385(2)	C(16)-H(16A)	0,9800
C(5)-H(5)	0,9500	C(16)-H(16B)	0,9800
C(4)-C(3)	1,374(2)	C(16)-H(16C)	0,9800
C(4)-N(2)	1,469(2)	N(1)-O(1)	1,2092(19)
C(3)-C(2)	1,379(2)	N(1)-O(2)	1,2221(19)
C(3)-H(3)	0,9500	N(2)-O(4)	1,2218(18)
C(2)-N(1)	1,470(2)	N(2)-O(3)	1,2257(18)
C(7)-N(8)	1,2730(19)	O(5)-H(5O)	0,8067
C(7)-H(7)	0,9500		
C(9)-C(10)	1,393(2)		
C(9)-C(14)	1,400(2)		
C(9)-N(8)	1,4181(19)		
C(10)-C(11)	1,389(2)		
C(10)-H(10)	0,9500		
C(11)-C(12)	1,399(2)		

C(11)-C(15)	1,507(2)	
C(12)-O(5)	1,3663(18)	
C(12)-C(13)	1,403(2)	
C(13)-C(14)	1,380(2)	