

Miriã Cristina dos Santos

**SÍNTESE E SOLVATOCROMISMO DE NOVOS CORANTES
DERIVADOS DA MEROCIANINA DE BROOKER**

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
2018

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

Santos, Miriã Cristina dos
Síntese e solvatocromismo de novos corantes
derivados da merocianina de Brooker / Miriã
Cristina dos Santos ; orientador, Vanderlei Gageiro
Machado, 2018.
112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. Corantes solvatocrômicos. 3.
Solvatocromismo negativo. 4. merocianina de
Brooker. I. Machado, Vanderlei Gageiro. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

Miriã Cristina dos Santos

**SÍNTESE E SOLVATOCROMISMO DE NOVOS CORANTES
DERIVADOS DA MEROCIANINA DE BROOKER**

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, 19 de Julho de 2018.

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

Banca Examinadora:

Prof. Vanderlei G. Machado, Dr.
(Departamento de Química- UFSC)

Prof.^a Adriana P. Gerola, Dr.^a
(Departamento de Química-UFSC)

Prof.^a Juliana Eccher, Dr.^a
(Departamento de Física- UFSC)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter sustentado minha vida em todos os momentos, e ter me dado saúde para alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos.

Gostaria de agradecer a minha família, em especial aos meus pais Vilson e Mery por terem me dado todo suporte e apoio nessa jornada, e mesmo longe se fizeram presente na minha vida, se alegrando e chorando junto a cada conquista e obstáculo encontrado, foram suas palavras de amor, recheadas de sabedoria e fé que fizeram com que pudesse chegar ao final de mais uma etapa na minha vida. Aos meus irmãos Bianca, Vinicius, Junior e Viviany, por todo carinho, apoio e compreensão. A minha avó Maria José Santos por todo amor, oração e cuidado estendido a mim.

Ao meu orientador, prof. Vanderlei Gageiro Machado, por sua orientação, paciência, dedicação e incentivo no decorrer desses dois anos de mestrado, na qual, contribuiu muito para minha vida profissional e pessoal.

Aos meus amigos e colegas integrantes do Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução, Polissol: Francielly, Juliana Maria, Alexandra, Eduardo, Carlos, Vanderlei, Andrés, Letícia, Sheila, Natasha, Cláudia, Crislaine, Larissa, Francieli e Juliana Dreyer e também aos ex-integrantes do grupo: Rafaela, Adriana, Vanderléia, e especialmente ao Celso, que me auxiliou em todo desenvolvimento do projeto, e contribuiu muito para execução deste trabalho.

Aos professores que gentilmente aceitaram participar da minha banca de dissertação.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional.

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

A Natália B. Caon Branco do grupo Polimat pelo auxílio nas análises de DSC.

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

À CAPES, ao CNPQ e à FAPESC pelo apoio financeiro e à UFSC pela estrutura disponibilizada.

Muito obrigada, a todos que participaram de alguma forma dessa conquista, e contribuíram para a minha formação profissional, pessoal e na construção do meu futuro.

RESUMO

Três novos corantes com estrutura molecular assemelhada à merocianina de Brooker (**MB**) foram sintetizados e caracterizados. Estes compostos foram utilizados como sondas solvatocrômicas na investigação de polaridade em solventes puros. Similarmente à **MB**, os compostos têm em sua estrutura molecular grupo(s) *N*-metilpiridínio como aceitador(es) de elétrons e grupo fenolato como doador de elétrons, sendo separados por uma ponte conjugada CH=CH. Dois dos compostos, iodeto de 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) e iodeto de 2,2'-((1*E*,1'*E*)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio), foram sintetizados a partir de uma reação de condensação do 2-hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído com 1,4-dimetilpiridínio ou iodeto de 1,2-dimetilpiridínio na presença de piperidina como base. Estes dois compostos são fenóis *bis*(substituídos), sendo verificado que o grupo aldoxila na posição *para* nestes compostos revelou não ser ativo para reagir com o sal de picolínio e originar o fenol *tris* (substituído), iodeto de 4,4',4''-((1*E*,1'*E*,1''*E*)-2(hidroxibenzeno-1,3-5-triil)tris(eteno-2,1-diil)tris(1-metil-1-piridínio), por meio da metodologia utilizada para obter os compostos *bis*(substituídos). Assim, para sintetizar o análogo *tris*(substituído), reagiu-se o fenol *bis*(substituído) com iodeto de 1,4-dimetilpiridínio na presença de piperidina e trifluoreto de boro:dietileterato. Os compostos foram completamente caracterizados utilizando as técnicas de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹³C e EMAR. Além disso os pontos de fusão também foram medidos. Em sua forma desprotonada, esses compostos revelaram ser corantes solvatocrômicos. Assim, eles foram aplicados como sondas de polaridade em diferentes solventes puros, por meio da análise de seus espectros de ultravioleta-visível (UV-vis) em solução, evidenciando a dependência da posição das bandas de absorção com a polaridade do meio. Os comprimentos de onda de máximo absorção foram obtidos a partir dos espectros de UV-vis, sendo possível determinar os valores de energia de transição molar para cada corante em cada solvente. Todos os corantes sintetizados exibiram solvatocromismo negativo, ou seja, apresentaram um deslocamento hipsocrômico com o aumento na polaridade do meio. Os dados experimentais foram ajustados à estratégia multiparamétrica de Catalán, que revelou que para todos os corantes estudados a acidez do meio influenciou em grande parte a solvatação da sonda.

Palavras-chave: corantes solvatocrômicos, merocianinas, solvatocromismo, solvatocromismo negativo, merocianina de Brooker.

ABSTRACT

Three novel dyes with molecular structure similar with Brooker's merocyanine (**MB**) were synthesized and characterized. These compounds were used as solvatochromic probes in the investigation of the polarity of pure solvents. Similarly to **MB**, the compounds have in their molecular structure *N*-methylpyridinium group as electron acceptor(s) and phenolate as electron donor group, being separated by a CH=CH conjugated bridge. Two compounds, (iodeto de 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) e iodeto de 2,2'-((1*E*,1'*E*)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio), were synthesized from condensation of 2-hydroxybenzene-1,3,5-tricarboxaldehyde with 1,4-dimethylpyridinium or 1,2-dimethylpyridinium iodide in the presence of piperidine as base. These two compounds are *bis*(substituted) phenols, being verified that the aldoxyl group in the para position in these compounds revealed to be non active to react with the picolinium salt to yield the *tris*(substituted) phenol, iodeto de 4,4',4''-((1*E*,1'*E*,1''*E*)-2(hidroxibenzeno-1,3-5-triil)tris(eteno-2,1-diil)tris(1-metil-1-piridínio), by means of the methodology used to obtain the *bis*(substituted) compounds. In order to synthesize the *tris*(substituted) analogue, the *bis*(substituted) phenol was reacted with 1,4-dimethylpyridinium iodide in the presence of piperidine and boron trifluoride diethyl etherate. The compounds were fully characterized using IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and HRMS techniques, and the melting points were measured. The compounds, in their deprotonated form, revealed to be solvatochromic dyes. Thus, they were applied as polarity probes in different pure solvents, by means of the analysis of their UV-vis spectra in solution, making evident the dependence of the position of the vis bands on the polarity of the medium. The maximum wavelengths were obtained from the UV-vis spectra, being possible to determine the molar transition energy values for each dye in each solvent. All synthesized compounds exhibited negative solvatochromism, that is, hypsochromic changes in the vis band of the dyes occurred with an increase in the medium polarity. All experimental data were fitted to Catalán multiparametric strategy, which revealed that for all dyes studied the acidity of the medium influenced to a great extent the solvation of the probe.

Keywords: solvatochromic dyes, merocyanines, solvatochromism, negative solvatochromism, Brooker's merocyanine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do processo de solvatação	25
Figura 2. Níveis de energia e possíveis transições eletrônicas.	28
Figura 3. Transições eletrônicas de compostos orgânicos.	29
Figura 4. Isômeros <i>trans</i> (a) e <i>cis</i> (b) do 1,2-difeniletano.	30
Figura 5. Isômeros (<i>cis-trans</i>) do composto resveratrol. (a) <i>trans</i> -resveratrol e (b) <i>cis</i> -resveratrol.	31
Figura 6. Representação esquemática do comportamento do solvatocromismo negativo, positivo e reverso.	33
Figura 7. Estrutura molecular dos corantes solvatocromicos 1-3	34
Figura 8. Estruturas de ressonância principais, neutra (N) e zwitteriônica (Z), para o híbrido de ressonância de um corante solvatocromico com um par doador/aceitador de elétrons (X e Y), ligados por meio de uma ponte conjugada π	35
Figura 9. Exemplos genéricos das estruturas moleculares de uma cianina e de uma merocianina.	36
Figura 10. Estrutura molecular do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio.	37
Figura 11. Estruturas moleculares dos compostos estudados.	41
Figura 12. Imagem ilustrativa da semelhança dos grupos funcionais dos compostos 5b-7b com a MB	43
Figura 13. Representação esquemática dos estudos espectrofotométricos dos corantes em solventes puros.	52
Figura 14. Espectro de IV do composto 5a em pastilha de KBr.	59
Figura 15. Espectro de massas do composto 5a	60
Figura 16. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto 5a	61
Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto 5a	62
Figura 18. Espectro de IV do composto 6a em pastilha de KBr.	64
Figura 19. Espectro de massas do composto 6a	65
Figura 20. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto 6a	66
Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto 6a	67

Figura 22. Espectro de IV do composto 7a em pastilha de KBr.....	68
Figura 23. Espectro de massas do composto 7a	68
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto 7a	71
Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) do composto 7a	72
Figura 26. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante 5b em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.....	73
Figura 27. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante 6b em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.....	73
Figura 28. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante 7b em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.....	74
Figura 29. Gráficos de $E_T(\text{MB})$ em função de $E_T(30)$ (A) utilizando os dados de $E_T(\text{MB})$ exibidos na literatura (Tabela 2) e (B) utilizando os dados de $E_T(\text{MB})$ obtidos neste trabalho (Tabela 1).....	78
Figura 30. Valores de $E_T(\text{corante } 5\text{b-7b})$ como uma função de (A) $E_T(30)$ e (B) $E_T(\text{MB})$	79
Figura 31. Formas zwitteriônica e quinoidal do corante 5b , e representação do solvatocromismo negativo.....	81
Figura 32. Gráficos de absorbância em função da concentração para os corantes 5b-7b em (A) metanol e em (B) DMF.....	82
Figura 33. Valores de absorbância em função da concentração do corante MB em (A) metanol e em (B) DMF.....	84
Figura 34. Formas zwitteriônicas da MB e do corante 6b	86
Figura 35. Espectros de UV-vis do composto 5b em metanol e DMF a (A) 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.....	87
Figura 36. Espectros de UV-vis do composto 6b em metanol e DMF a (A) 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.....	88

Figura 37. Espectros de UV-vis do composto 7b em metanol e DMF (A) a 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.	89
Figura 38. Relação entre os valores de E_T calculados e de E_T obtidos experimentalmente para os corantes 5b-7b , considerando as estratégias multiparamétricas de Catalán e KAT.	92
Figura 39. Relação entre E_T calculado e E_T dos corantes 5b-7b , utilizando as estratégias de Catalán e KAT e desconsiderando o parâmetro de acidez (SA).	95
Figura S1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do iodeto de 1,4-dimetilpiridínio.	107
Figura S2. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do iodeto de 1,2-dimetilpiridínio.	107
Figura S3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do 2-Hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído.	108
Figura S4. Gráfico de DSC para o composto 5b	108
Figura S5. Gráfico de DSC para o composto 6b	109
Figura S6. Gráfico de DSC para o composto 7b	109

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Representação esquemática da reação do composto **10**... 55
- Esquema 2.** Representação da síntese do composto **5a**..... 56
- Esquema 3.** (A) Possível efeito eletrônico da hidroxila fenólica no sentido de inativar a carbonila do grupo aldeído na posição *para* e (B) papel sugerido do BF₃ eterato na reação de condensação do composto. 58
- Esquema 4.** Reação de preparação do composto **7a**..... 58

ISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$, $E_T(\mathbf{MB})$ e E_T dos corantes 5b-7b em kcal mol ⁻¹	76
Tabela 2. Valores de $E_T(30)$ e de $E_T(\mathbf{MB})$ somente para dados obtidos da literatura, em kcal mol ⁻¹	77
Tabela 3. Valores de absorvidade molar, faixa de concentração e correlação linear dos compostos 5b-7b e MB , obtidos em metanol e DMF.	85
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da aplicação da equação multiparamétrica de KAT para os corantes CR , MB e 5b-7b	90
Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir da aplicação da equação multiparamétrica de Catalán para os corantes CR , MB e 5b-7b	91
Tabela 6. Influência de cada parâmetro na correlação linear utilizando a estratégia multiparamétrica de KAT para os corantes 5b-7b e MB	93
Tabela 7. Influência de cada parâmetro na correlação linear utilizando a estratégia multiparamétrica de Catalán para os corantes 5b , 6b , 7b e MB	94
Tabela S1. Valores dos parâmetros de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán para os 28 solventes testados.....	110
Tabela S2. Comprimentos de onda máximos dos compostos 5b , 6b , 7b e MB	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

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
EMAR	espectrometria de massas de alta resolução
ESI	electrospray ionization (ionização por <i>electrospray</i>)
E_T	energia de transição molar
$E_T(30)$	energia de transição molar do corante de Reichardt
h	constante de Planck
HMTA	Hexametilenotetramina
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)
p.f.	ponto de fusão

ppm	parte por milhão
<i>R</i>	coeficiente de correlação
RMN de ^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
<i>SA</i>	parâmetro de acidez do solvente segundo a estratégia de Catalán
<i>SB</i>	parâmetro de basicidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
S.D.	desvio padrão
<i>SdP</i>	parâmetro de polaridade do solvente segundo a estratégia de Catalán
<i>SP</i>	parâmetro de polarizabilidade do solvente segundo a estratégia de Catalán
TBAOH	hidróxido de tetra- <i>n</i> -butilamônio
TFA	ácido trifluoroacético
UV-vis	região do ultravioleta-visível (180 a 700 nm)
<i>a</i>	parâmetro de acidez segundo a estratégia de KAT
<i>b</i>	parâmetro de basicidade segundo a estratégia de KAT
δ	parâmetro de correção do solvente na estratégia de KAT
δ	deslocamento químico
<i>E</i>	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 BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 SOLVATAÇÃO.....	25
2.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS.....	27
2.3 ESTILBENOS.....	29
2.4 SOLVATOCROMISMO.....	31
2.5 SONDAS SOLVATOCRÔMICAS.....	34
2.6 ESCALAS DE POLARIDADE.....	36
2.7 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET- ABBOUD TAFT E DE CATALÁN.....	38
3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	41
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
3.3 JUSTIFICATIVA.....	42
4. METODOLOGIA	45
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.2 SÍNTESES DOS PRECURSORES.....	45
4.2.1 Iodeto de 1,4 dimetilpiridínio.....	45
4.2.2 Iodeto de 1,2 dimetilpiridínio.....	46
4.2.3 2-Hidroxibenzeno 1,3,5-tricarboxaldeído.....	47
4.3 SÍNTESES DOS CORANTES.....	48
4.3.1 Iodeto de 4,4'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(5-formil-2-hidroxi-1,3- fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) (5a).....	48
4.3.2 Iodeto de 2,2'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i>)-(5-formil-2-hidroxi-1,3- fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) (6a).....	49
4.3.3 Iodeto de 4,4',4''-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> ,1'' <i>E</i>)-2(hidroxibenzeno-1,3-5- triiil)tris(eteno-2,1-diil)tris(1-metil-1-piridínio) (7a).....	50
4.4 MEDIDAS DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS E AS RESPECTIVAS ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV- VIS.....	51
4.5 ENSAIOS PARA VERIFICAR AUTOGREGAÇÃO DOS CORANTES EM SOLUÇÃO.....	52
4.6 ENSAIOS PARA INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEL TERMOISOMERIZAÇÃO (<i>CIS-TRANS</i>) DOS CORANTES.....	53

4.7	APLICAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E CATALÁN.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	55
5.2	ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS CORANTES SINTETIZADOS.....	72
5.3	ESTUDOS DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES.....	82
5.4	ESTUDOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE TERMOISOMERIZAÇÃO <i>CIS-TRANS</i> DOS CORANTES.....	86
5.5	APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN PARA OS CORANTES.....	90
6.	CONCLUSÃO.....	97
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
8.	ANEXOS.....	107

1. INTRODUÇÃO

A química, ao longo dos anos, vem tentando explicar o que realmente acontece quando uma reação está em processamento. Quando se trabalha em solução um dos parâmetros de extrema importância é a interação soluto-solvente, visto que a solvatação possui influência sobre questões termodinâmicas, cinéticas e espectrais (REICHARDT, 2003).

A tentativa de compreensão das interações soluto-solvente por muito tempo se deu apenas utilizando propriedades físicas macroscópicas como parâmetros, como por exemplo, índice de refração, constante dielétrica e momento de dipolo. No entanto, a polaridade do solvente não é possível de ser definida quantitativamente utilizando apenas essas propriedades (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; REICHARDT, 1992), posto que, a polaridade do solvente está diretamente relacionada com a interação soluto-solvente, podendo ser essas interações específicas ou inespecíficas (OROZCO; LUQUE, 2001; REICHARDT, 2003; VALEUR, 2001).

Em 1958, Kosower desenvolveu uma escala empírica de polaridade a partir de uma sonda solvatocrômica. Esses compostos apresentam a habilidade de terem a posição e/ou intensidade de suas bandas de absorção modificadas caso a polaridade do meio em que se encontram seja mudada. A partir do trabalho de Kosower, muitos pesquisadores começaram a explorar a possibilidade de utilizar sondas solvatocrômicas para elucidar a interação soluto-solvente (KOSOWER, 1958; MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; REICHARDT, 1994).

Esta dissertação teve como objetivo a síntese de novos compostos que se assemelham estruturalmente à merocianina de Brooker (**MB**), e utilizá-los como sondas solvatocrômicas frente a uma série de solventes puros. Com os dados de solvatocromismo obtidos experimentalmente foi possível aplicar uma estratégia baseada em equações multipamétricas para avaliar qual parâmetro do solvente afetou mais fortemente a solvatação dos corantes sintetizados. A seguir, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os assuntos explorados nesta dissertação, para uma melhor compreensão da proposta deste trabalho.

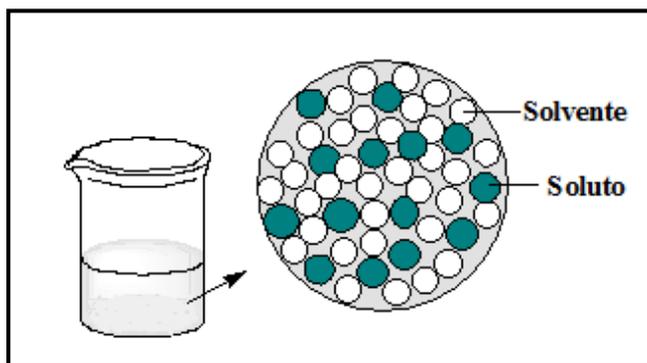
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLVATAÇÃO

As propriedades do solvente são determinadas pela sua natureza química e por suas propriedades físicas. Os fatores de fundamental importância são a faixa de temperatura em que um sistema está no estado líquido, como ele pode ser purificado e como as propriedades físicas influenciam na sua aplicabilidade (BURGER, 1983; DOGONADZER, 1985). Dentre as propriedades físicas do solvente tem-se o ponto de ebulição, fusão, densidade, pressão de vapor, índice de refração, condutividade, viscosidade, permeabilidade relativa e calor de vaporização (BURGER, 1983; DOGONADZER, 1985).

O termo solvatação representa o fenômeno de interação de uma partícula de soluto com um solvente, com as moléculas do solvente tornando-se ligadas às moléculas ou íons dissolvidos, como representado na **Figura 1** (OROZCO; LUQUE, 2001).

Figura 1. Ilustração do processo de solvatação



Para a compreensão dos vários fenômenos característicos que envolvem as soluções, seria necessária uma descrição quantitativa das forças intermoleculares, pois as moléculas do solvente são capazes de interagir com o soluto, como também interagir entre si, sendo essas interações classificadas em duas categorias (OROZCO; LUQUE, 2001;

REICHARDT, 2003). A primeira categoria compõe as interações inespecíficas, que compreendem as forças direcionais de indução e dispersão, como por exemplo, as forças de van der Waals e dipolo-dipolo. Já a segunda categoria engloba as interações específicas, que consistem nas ligações de hidrogênio e nas interações do tipo doador-receptor de pares de elétrons (OROZCO; LUQUE, 2001; REICHARDT, 1992, 2003).

Como abordado anteriormente, as moléculas de solvente são capazes de interagir entre si e de interagir com o soluto. Por esse motivo, a dissolução de uma substância requer que não apenas a energia de interação soluto-solvente seja superada, mas também que a energia de interação envolvendo as moléculas do próprio solvente seja superada, ou seja, para que ocorra o processo de solvatação, a interação soluto-solvente deve ser energeticamente favorável. É válido elucidar que a energia livre de solvatação ($\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$) permite identificar o grau de interação soluto-solvente, ou seja, a energia de solvatação é considerada a mudança na energia de Gibbs quando um íon ou a molécula é transferido do vácuo (fase gasosa) para um solvente. É possível expressar matematicamente a $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ a partir da **Equação 1** (OROZCO; LUQUE, 2001; REICHARDT, 2003), na qual a energia livre de solvatação é igual à diferença entre a energia livre da solução ($\Delta G^{\circ}_{\text{solução}}$) e a energia livre da rede cristalina ($\Delta G^{\circ}_{\text{cristalina}}$).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = \Delta G^{\circ}_{\text{solução}} - \Delta G^{\circ}_{\text{cristalina}}$$

Equação 1

Se a energia de solvatação libertada for maior do que a energia de rede, então o processo de dissolução é exotérmico. No caso oposto, a dissolução é endotérmica (OROZCO; LUQUE, 2001; REICHARDT, 2003).

Existe uma grande complexidade em tentar mensurar todos os fatores de influência do solvente em um processo químico, como por exemplo, a dissolução do soluto em um solvente possui influência sobre os dados termodinâmicos, cinéticos e espectrais (calor de reação, velocidade de reação, diferença de absorvidade molar, respectivamente), ou seja, a natureza do solvente e a sua interação com o soluto determinam o resultado final do processo investigado (REICHARDT, 1992, 2003).

2.2 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

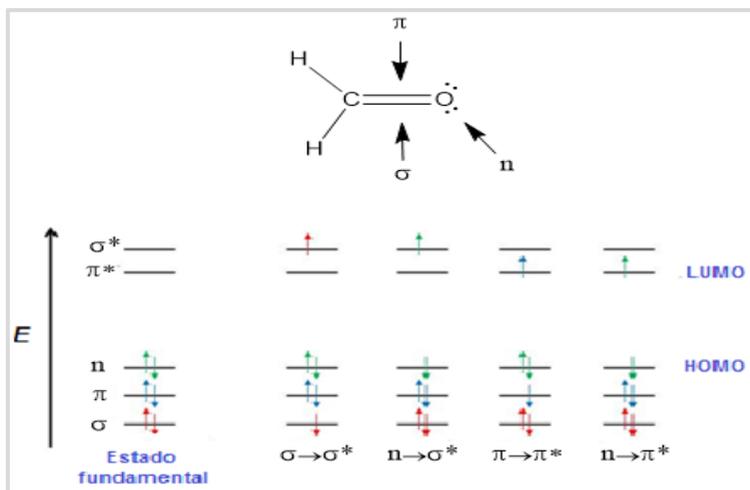
Uma transição eletrônica consiste na promoção de um elétron de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital desocupado pela absorção de um fóton. A molécula é então dita estar no estado excitado (VALEUR, 2001; PAVIA et al., 2010).

Porém, para a melhor compreensão das transições eletrônicas é necessário descrever como um orbital molecular é formado e quais são os diferentes tipos de orbitais moleculares (VALEUR, 2001).

Os orbitais moleculares são formados a partir de dois orbitais atômicos. Considerando-se possíveis combinações de orbitais atômicos do tipo s e do tipo p , orbitais moleculares podem ser originados a partir da soma das funções de onda de dois orbitais atômicos s , da soma das funções de onda de um orbital atômico s e um orbital atômico p , ou ainda da soma das funções de onda de dois orbitais atômicos p (VALEUR, 2001).

Os orbitais moleculares resultantes da soma das funções de onda de (a) um orbital atômico s e um orbital atômico p , (b) dois orbitais atômicos s , ou (c) dois orbitais atômicos p segundo um eixo de simetria colinear, caracterizam os orbitais moleculares σ (ligante) e σ^* (antiligante). Por sua vez, os orbitais moleculares π (ligante) e π^* (antiligante) são oriundos da sobreposição lateral de dois orbitais atômicos p . Já o orbital n consiste de pares de elétrons não ligantes presentes em um heteroátomo, como por exemplo, átomos de oxigênio ou nitrogênio (VALEUR, 2001).

A **Figura 2** ilustra os níveis de energia e as possíveis transições eletrônicas de uma molécula orgânica (formaldeído), sendo possível observar como ocorre a promoção dos elétrons do estado fundamental para o estado excitado.

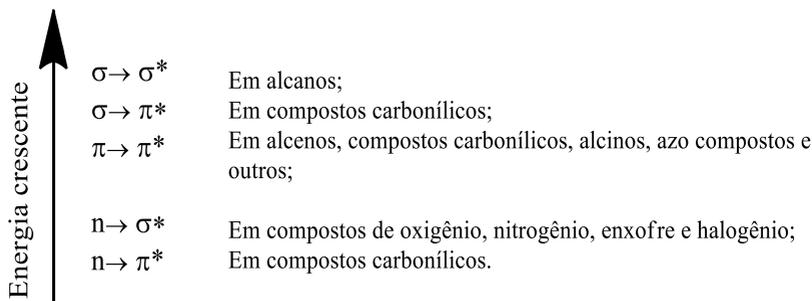
Figura 2. Níveis de energia e possíveis transições eletrônicas.

Adaptado de: (VALEUR, 2001).

As principais transições eletrônicas são correspondentes ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), podendo ser do tipo: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$. A energia necessária para ocasionar transições eletrônicas do HOMO para o LUMO é menor do que a energia necessária para causar uma transição de um nível ocupado de menor energia (VAZ et al., 2015; PAVIA et al.; 2010).

É possível exemplificar as transições eletrônicas a partir de um cromóforo, que por sua vez, é um sistema composto por um grupo de átomos capazes de absorver energia eletrônica. A absorção de energia desses grupos é devido à excitação de elétrons em orbitais moleculares ligantes, sendo que diversas transições com diferentes energias podem ocorrer pela presença de diferentes grupos orgânicos absorventes. A **Figura 3** apresenta algumas das mais importantes transições que os elétrons podem sofrer (VALEUR, 2001; VAZ et al., 2015; PAVIA et al., 2010).

Figura 3. Transições eletrônicas de compostos orgânicos.



Fonte: (PAVIA et al.; 2010).

Do ponto de vista quântico, no processo de absorção de energia a transição eletrônica ocorre por meio da absorção de um fóton de energia apropriada que irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de maior energia. Este estado eletrônico é composto por diferentes níveis vibracionais e rotacionais, que dependendo da energia absorvida o elétron pode ser excitado para diferentes níveis vibracionais e rotacionais (VAZ et al., 2015; PAVIA et al.; 2010).

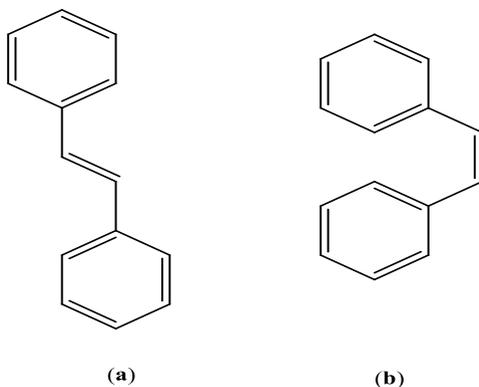
Porém, uma transição eletrônica ocorre somente mediante as regras de seleção espectroscópicas, as quais estabelecem se as transições serão permitidas ou proibidas. As regras de seleção levam em consideração alguns pontos como, por exemplo: o número de elétrons que podem ser excitados de cada vez, as propriedades de simetria da molécula e os estados eletrônicos. Geralmente as transições que são proibidas pela regra de seleção não são observadas (VAZ et al., 2015; PAVIA et al.; 2010).

2.3 ESTILBENOS

Os estilbenos são hidrocarbonetos de ocorrência não natural, constituídos de uma ligação dupla eteno substituída com um grupo aril em ambos os átomos de carbono da ligação dupla, podendo ser iguais ou diferentes entre si. (GUTIÉRREZ-ARZALUZ; ROCHA-RINZA; CORTÉS-GUZMÁN, 2015). Estes compostos vêm sendo utilizados para a fabricação de corantes, lasers e branqueadores ópticos (OELGEMÖLLER et al., 2012; QIN et al., 2008; SVETLICHNYI; MESHALKIN, 2007; XI et al., 2015; ZHU et al., 2013). O exemplo

mais simples de estilbeno é o 1,2-difenileno sendo possível ser descrito em dois isômeros: *trans*-1,2 difenileno e *cis*-1,2 difenileno (**Figura 4**).

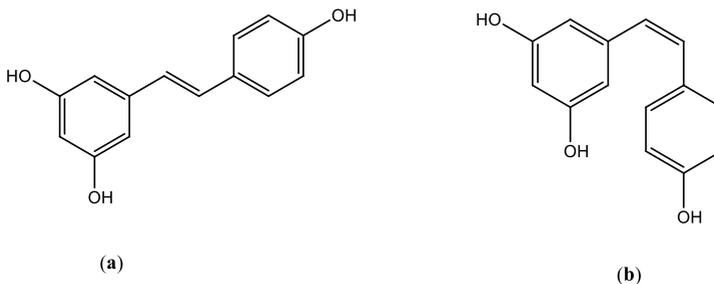
Figura 4. Isômeros *trans* (a) e *cis* (b) do 1,2-difenileno.



O 1,2-difenileno tem sido largamente utilizado em investigações fotoquímicas relativas à sua isomerização (*cis-trans*). Os estudos de foto-isomerização ajudam a compreender os diferentes estados de agregação do composto, como também possibilitam analisar o efeito de diferentes substituintes no anel aromático (GUTIÉRREZ-ARZALUZ; ROCHA-RINZA; CORTÉS-GUZMÁN, 2015; OELGEMÖLLER et al., 2012; ZHOU et al., 2018).

Na natureza encontram-se diversos derivados de estilbenos, sendo que estes compostos são extraídos de plantas e apresentam atividades biológicas e terapêuticas importantes (ZHAO et al., 2016). O resveratrol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno) é o principal composto deste grupo, podendo ser encontrado na forma de dois isômeros: *trans*-resveratrol (*trans*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) e *cis*-resveratrol (*cis*-3,5,4'-trihidroxiestilbeno) (**Figura 5**) (ALI et al., 2010; KASIOTIS et al., 2013; ZHAO et al., 2016).

Figura 5. Isômeros (*cis-trans*) do composto resveratrol. (a) *trans*-resveratrol e (b) *cis*-resveratrol.



Fonte: (ALI et al., 2010).

O isômero *trans* é convertido para *cis* em presença de luz visível (KISELEV et al., 2016). Algumas atividades terapêuticas do resveratrol são como anti-inflamatório, antioxidante e antiviral, sendo este composto encontrado em amoras, uvas e no eucalipto, dentre outras espécies vegetais. Na literatura são encontrados vários trabalhos que exploram as atividades biológicas e terapêuticas desse composto (KASIOTIS et al., 2013; KISELEV et al., 2016; LIMMONGKON et al., 2017; MESSINA et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

2.4 SOLVATOCROMISMO

Os compostos solvatocrômicos têm sido classicamente utilizados para compreender as interações soluto-solvente e solvente-solvente em escala molecular. O termo solvatocromismo pode ser definido como sendo um deslocamento na posição e/ou intensidade da banda de absorção na região visível de uma molécula cromófora quando a polaridade do meio é alterada (REICHARDT, 1994).

Esta alteração está diretamente relacionada às forças intermoleculares presentes na interação soluto-solvente, ou seja, a diferença de solvatação do estado excitado para o estado fundamental do cromóforo é responsável pela mudança da cor do composto e consequentemente pelo deslocamento da banda de absorção na região UV-vis (REICHARDT, 1994). De acordo com Yizhak Marcus (MARCUS, 1998), a diferença de solvatação entre os dois estados é devida à alteração na distribuição de carga dos mesmos, podendo ser acompanhada por uma mudança de dipolo magnético.

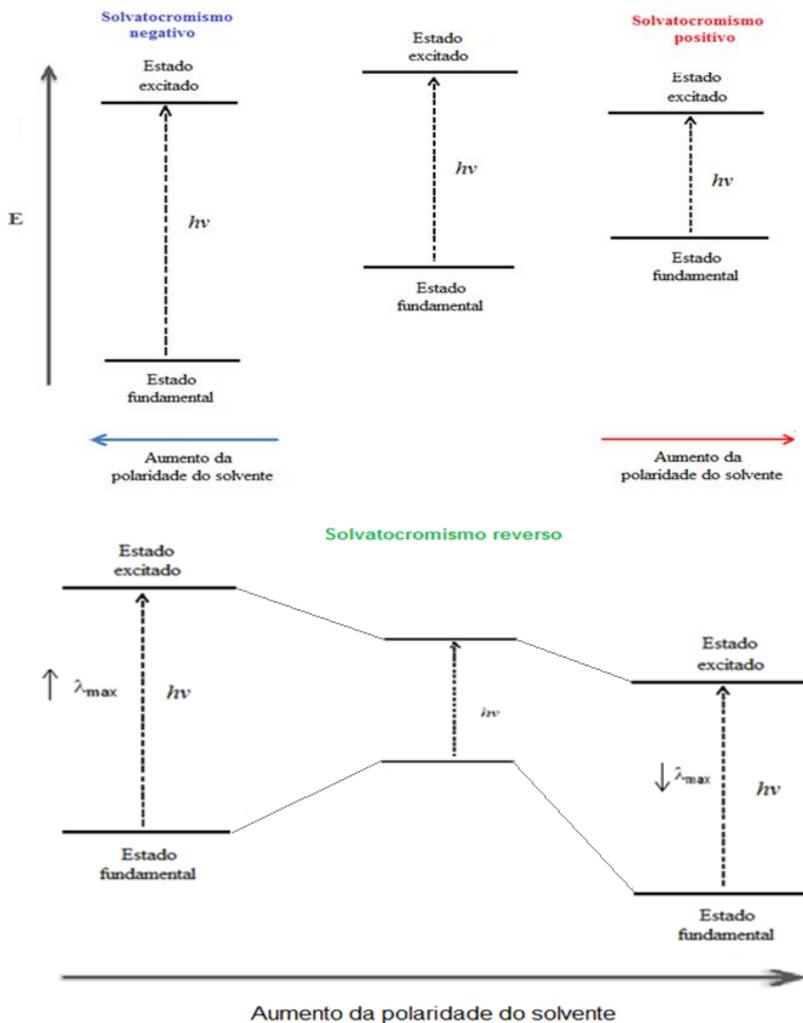
A alteração dos espectros de transição eletrônica devido ao efeito do solvente não está relacionada apenas à natureza do cromóforo, mas também à natureza desta transição, podendo ser $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e de absorção devido à transferência de carga (REICHARDT, 2003).

É possível dividir o solvatocromismo em três tipos, sendo eles: positivo, negativo e reverso (**Figura 6**). O solvatocromismo positivo ocorre quando há um deslocamento batocrômico ou para o vermelho com o aumento da polaridade do meio, sendo que a estabilização do estado excitado do soluto é maior que a estabilização do seu estado fundamental (MARCUS, 1998; REICHARDT, 2003).

O solvatocromismo negativo ocorre quando há um deslocamento hipsocrômico ou para azul com o aumento da polaridade do meio, com a estabilização do estado fundamental do soluto sendo superior a sua estabilização no estado excitado. (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; MARCUS, 1998; REICHARDT, 2003).

O solvatocromismo reverso ocorre quando há um deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do meio partindo-se da região que compreende solventes menos polares e conforme a polaridade continua aumentando, observa-se uma reversão do comportamento, a partir da qual o composto passa a experimentar um deslocamento hipsocrômico. Assim, o corante solvatocrômico exibe inicialmente solvatocromismo positivo (em solventes menos polares) e em seguida solvatocromismo negativo (em solventes mais polares). (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; PANIGRAHI et al., 2007; REICHARDT, 1994).

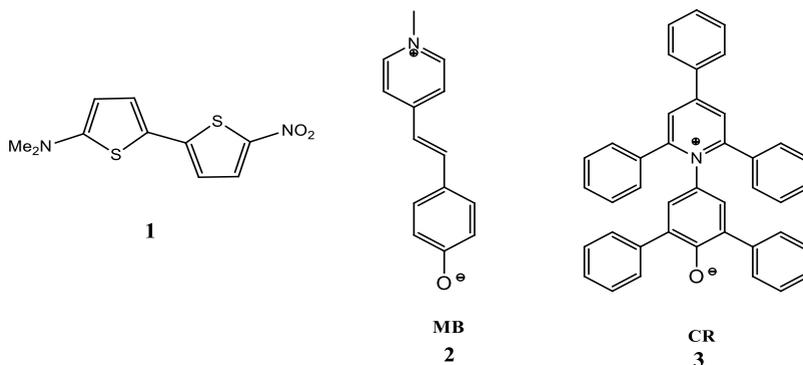
Figura 6. Representação esquemática do comportamento do solvatocromismo negativo, positivo e reverso.



Adaptada de: (MARCUS, 1998).

A literatura registra três exemplos clássicos de sondas solvatocrômicas que exibem os diferentes tipos de solvatocromismo. Os três exemplos são apresentados na **Figura 7**. O composto **1**, 5-(*N,N*-dimetilamino)-5'-nitro-2,2'-bitiofeno, apresenta solvatocromismo positivo (EFFENBERGER; WURTHNER, 1993). O composto **2**, 1-metil-4-[(oxociclohexadienilideno)etilideno]-1,4-dihidropiridina, também conhecido como merocianina de Brooker (**MB**), apresenta solvatocromismo reverso (MANZONI et al., 2016). Já o composto **3**, 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato, comumente conhecido como o corante de Reichardt (**CR**), exibe solvatocromismo negativo (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014). Na próxima seção é discutida a química dos corantes solvatocrômicos.

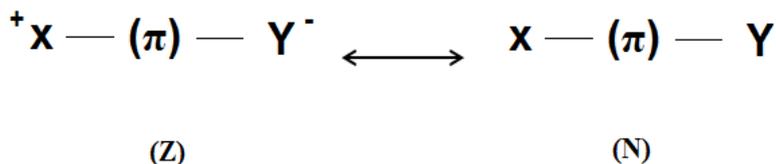
Figura 7. Estrutura molecular dos corantes solvatocrômicos **1-3**.



2.5 SONDAS SOLVATOCRÔMICAS

As sondas solvatocrômicas apresentam em sua estrutura molecular um grupo aceitador e um grupo doador de elétrons, geralmente ligadas por um sistema conjugado. Por sua vez esses compostos podem ser descritos com contribuintes de ressonância nas formas neutra (**N**) e zwitteriônica (**Z**) (**Figura 8**), nas quais os grupos **N** e **Z** sofrem transferência de carga interna de um segmento da molécula para o outro (REZENDE, 2016). Compostos com grande diferença de momento de dipolo entre os estados fundamental e excitado da molécula tendem a apresentar forte solvatocromismo (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; REICHARDT, 1994).

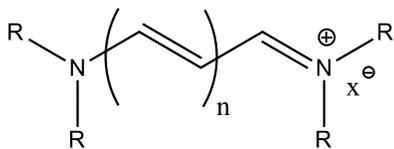
Figura 8. Estruturas de ressonância principais, neutra (N) e zwitteriônica (Z), para o híbrido de ressonância de um corante solvatocrômico com um par doador/aceitador de elétrons (X e Y), ligados por meio de uma ponte conjugada π .



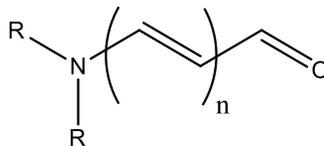
Fonte: (REZENDE, 2016).

Na literatura encontram-se várias classes de corantes solvatocrômicos, dentre os quais a classe das *merocianinas* é uma das mais exploradas. As merocianinas fazem parte do grupo de compostos conhecidos como *corantes polimetínicos*, que por sua vez englobam as *cianinas* e as *merocianinas*. Apesar do nome semelhante, estes corantes apresentam características estruturais diferentes. As cianinas possuem dois centros de nitrogênio em sua estrutura molecular, sendo um deles positivamente carregado, estando ligados por uma cadeia conjugada com um número ímpar de átomos de carbono. Já as merocianinas são compostos que possuem em sua estrutura molecular grupos doadores e aceptores de elétrons, sendo um centro nitrogenado e o outro oxigenado, ligados por uma cadeia conjugada com número ímpar de átomos de carbono. A **Figura 9** ilustra um exemplo genérico de cianina e merocianina, sendo X⁻ o contra-íon (Br⁻, I⁻, ClO₄⁻) e R os substituintes alifáticos ou aromáticos (MISHRA et al., 2000).

Figura 9. Exemplos genéricos das estruturas moleculares de uma cianina e de uma merocianina.



Cianina



Merocianina

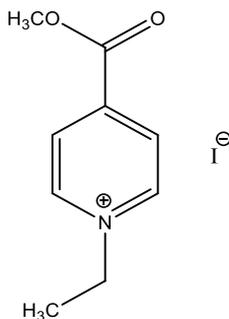
Fonte: (MISHRA et al., 2000).

As propriedades espectrais e fluorescentes das merocianinas vêm ganhando cada vez mais a atenção de pesquisadores, pois as mesmas são muito sensíveis a mudanças em sua estrutura molecular e a polaridade do meio. Por esta razão, estes corantes têm sido amplamente utilizados em campos de ciência e engenharia conectados com processos de armazenamento e processamento de informação e processos de conversão de luz em energia (ISHCHENKO et al., 2008).

2.6 ESCALAS DE POLARIDADE

Kosower foi o primeiro pesquisador a utilizar em 1958 um corante solvatocrômico como uma sonda de polaridade de solvente, criando a escala de polaridade Z. Esta escala foi baseada no solvatocromismo negativo exibido pelo iodeto de 1-etil-4-metoxycarbonilpiridínio (**4**) (**Figura 10**). Porém, o tipo de solvatocromismo exibido pelo composto **4** não pode ser descrito com plena certeza, visto que o iodeto de *N*-metilpiridínio utilizado não apresenta solubilidade em solventes apolares (KOSOWER, 1958; MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; VALEUR, 2001).

Figura 10. Estrutura molecular do iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridíno.



4

Fonte: (KOSOWER, 1958).

Dimroth e Reichardt algum tempo depois estudaram corantes betaínicos do tipo piridínio-*N*-fenolatos, que também apresentam solvatocromismo negativo. No entanto, o **CR** (composto **3**) chamou a atenção dos pesquisadores, visto que o mesmo apresentou solvatocromismo negativo muito pronunciado em uma ampla faixa de solventes, apresentando as mais diversas polaridades. Este sistema foi até os dias atuais testado em mais de 400 solventes puros, e devido a essa característica esse corante foi utilizado para a criação de uma escala empírica de polaridade conhecida como escala $E_T(30)$ (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; VALEUR, 2001).

A escala de polaridade $E_T(30)$ é a mais utilizada até os dias atuais e foi um diferencial para o crescimento dos estudos envolvendo solvatocromismo. Os valores de energia de transição para os solventes é calculado por meio da **Equação 2**, na qual h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s), c é a constante de velocidade da luz no vácuo ($2,99 \times 10^8$ ms⁻¹), N_A é a constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) e λ_{max} equivale ao comprimento de onda de absorção máxima (VALEUR, 2001).

$$E_T \text{ (kcal/mol)} = \frac{h c N_A}{\lambda_{max}} = \frac{28591}{\lambda_{max}}$$

Equação 2

2.7 EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET- ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN

As escalas de polaridade criadas com Kosower e Reichardt foram um grande avanço para o desenvolvimento dos estudos de solvatochromismo, no entanto ambas são escalas que analisam todas as possíveis interações soluto-solvente de maneira conjunta, inclusive as interações específicas e não-específicas por meio de um único parâmetro (OROZCO; LUQUE, 2001; REICHARDT, 2003; VALEUR, 2001).

Os pesquisadores Kamlet, Abboud e Taft e, de forma independente, Catalán, desenvolveram duas estratégias de correlação multiparamétrica, as quais permitem avaliar qual/quais parâmetros do solvente afetam diretamente a solvatação do soluto (CATALÁN, 2009; KAMLET et al., 1983).

A equação multiparamétrica de Kamlet-Abboud-Taft (KAT), **Equação 3**, descreve os parâmetros acidez, basicidade, dipolaridade/polarizabilidade de maneira separada (KAMLET et al., 1983).

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

De acordo com a equação, α é um parâmetro referente à acidez do solvente, o qual reflete a sua capacidade de doar ligações de hidrogênio; β é um parâmetro da basicidade do solvente, ou seja, refere-se à capacidade que o solvente tem em receber ligações de hidrogênio do soluto; π^* é um parâmetro que relaciona duas propriedades, dipolaridade/polarizabilidade, que por sua vez, determinam a capacidade que o solvente tem em estabilizar uma carga ou dipolo do soluto. O índice δ é um fator de correlação que depende do solvente (KAMLET et al., 1983; VALEUR, 2001). Os coeficientes a , b e s descrevem a sensibilidade de cada contribuição individual no processo. Já o $E_T(\text{corante})_0$ representa a energia de transição do corante em um solvente inerte. (KAMLET et al., 1983; VALEUR, 2001).

A estratégia multiparamétrica de Catalán (**Equação 4**) é comumente utilizada para analisar as interações soluto-solvente, na qual os parâmetros são representados por SA para acidez, SB para basicidade, SP para polarizabilidade e SdP para a dipolaridade do solvente (CATALÁN, 2009; VALEUR, 2001). Da mesma forma que com a estratégia de KAT, os coeficientes a , b , c e d descrevem a sensibilidade do corante ao meio, no que diz respeito a cada contribuição individual.

$$E_T(\text{corante}) = E_T(\text{corante})_0 + aSA + bSB + cSP + dSdP \quad \text{Equação 4}$$

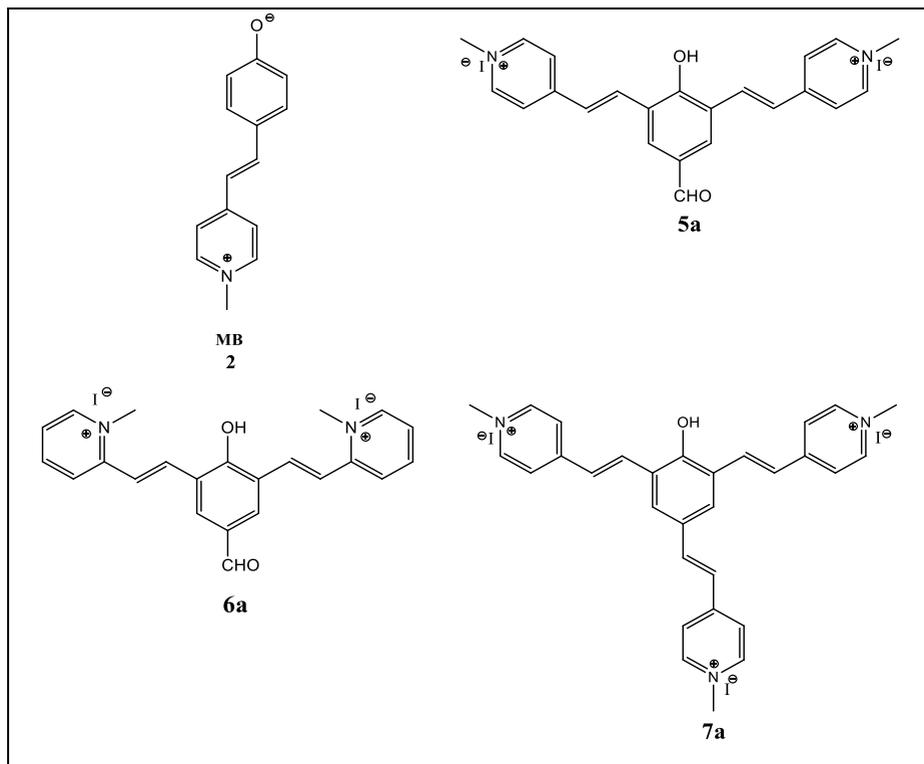
As equações multiparamétricas de KAT e Catalán buscam revelar qual a influência que cada parâmetro do solvente tem sobre o nível de solvatocromismo apresentado pelo corante. Assim, essas equações auxiliam na compreensão das interações que ocorrem com a sonda solvatocrômica quando a polaridade do meio é alterada e como a mudança de um solvente por outro influencia o sistema como um todo (VALEUR, 2001).

3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar os compostos **5a**, **6a** e **7a**, que se assemelham estruturalmente à merocianina de Brooker (**MB**) (**Figura 11**), a fim de estudá-los em sua forma desprotonada como sondas solvatocrômicas.

Figura 11. Estruturas moleculares dos compostos estudados.



3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os compostos **5a**, **6a** e **7a**;
- caracterizar os compostos através de espectros de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , IV, espectrometria de massas e ponto de fusão;
- realizar estudos de espectrofotometria de UV-vis com cada composto em solventes de diferentes polaridades;
- interpretar o comportamento solvatocrômico dos compostos baseando-se na escala $E_T(30)$ de Reichardt e nas estratégias multiparamétricas de KAT e de Catalán;
- comparar os sistemas sintetizados com a **MB**;
- propor um modelo de solvatocromismo para os sistemas estudados.

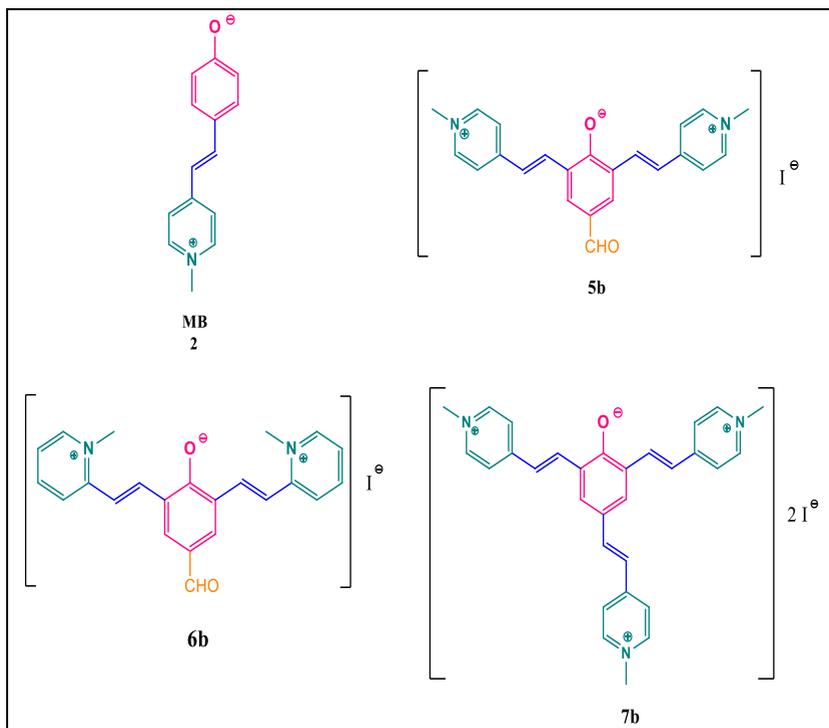
3.3 JUSTIFICATIVA

O interesse em sintetizar os compostos inéditos **5-7** partiu do propósito de se obter compostos solvatocrômicos que se assemelham estruturalmente à **MB**, visto que este corante é classicamente conhecido por ser um composto solvatocrômico bastante sensível ao meio em que se encontra, demonstrando uma vasta diferença espectral com a mudança de polaridade do solvente (CAVALLI et al., 2006). Além disso, este corante tem sido largamente empregado em diversas aplicações, tais como na investigação da micropolaridade de ciclodextrinas (NICOLINI et al., 2009; RICHARDT, 2004), no planejamento de polímeros funcionalizados (ISSAD; SALAUN, 2011; NANDI et al., 2017; XIAO et al., 2015) e no desenvolvimento de sistemas ópticos de detecção de analitos aniônicos (ZIMMERMANN-DIMER; MACHADO, 2008; KUSWANDI et al., 2006) e neutros (MOHR, 2004).

A partir da **Figura 12** é possível visualizar com clareza a semelhança estrutural dos compostos sintetizados com a **MB**, podendo-se destacar os grupos aceitadores de elétrons (*N*-metil-piridínio), realçados em cor verde, e o grupamento elétron-doador (fenolato), realçados em cor rosa, ligados por uma ponte conjugada (mostrada em cor azul).

Os compostos sintetizados são inéditos e teve-se como intuito explorar o solvatocromismo desses corantes, e observar qual seu comportamento frente a uma série de solventes puros, como também, verificar se a introdução de grupos elétron- aceitadores adicionais potencializam ou não o seu solvatocromismo.

Figura 12. Imagem ilustrativa da semelhança dos grupos funcionais dos compostos **5b-7b** com a **MB**.



4. METODOLOGIA

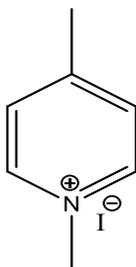
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes utilizados foram obtidos de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck, Vetec e Synth). Os compostos foram sintetizados no laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC. Os espectros de UV-vis foram realizados no laboratório 205 utilizando um espectrofotômetro de UV-vis modelo Cary 60 (Agilent Technologies). Já para as análises de termoisomerização foi utilizado um espectrofotômetro de UV-vis modelo HP 8452 equipado com banho de água termostatizado.

Para a caracterização dos compostos, foi feito uso dos seguintes instrumentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC: espectrômetro de RMN 400 MHz, NMR AS 400 e espectrofotômetro de IV, FT Varian 3100. 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 Bruker. Para a obtenção dos pontos de fusão foi utilizado um aparelho DSC-50 (Shimadzu-Diferential Scanning Calorimeter). Estas análises foram realizadas em atmosfera inerte (nitrogênio), com taxa de aquecimento de 5,0 °C/min, a partir da temperatura de 0,0 °C até a temperatura de 300,0 °C.

4.2 SÍNTESES DOS PRECURSORES

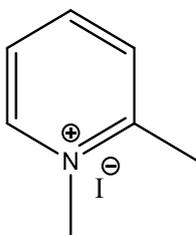
4.2.1 Iodeto de 1,4-dimetilpiridínio (8)



8

O composto foi sintetizado conforme procedimento já descrito na literatura (GAO et al.; 2016). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 4-metilpiridina (2 mL; 0,02 mol) e acetonitrila seca (3 mL). Posteriormente, iodometano (0,700 mL; 0,012 mol) foi adicionado gota a gota. A mistura reacional foi colocada sob agitação magnética por 2,5 h em temperatura ambiente. Ao final da reação obteve-se um precipitado branco, o qual foi filtrado a vácuo e lavado com acetonitrila gelada. Obteve-se o produto com rendimento de 90%. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ/ppm : 8,81 (2H, *d*, $J = 6,4$ Hz), 7,94 (2H, *d*, $J = 6,4$ Hz), 4,26 (3H, *s*), 2,59 (3H, *s*) (**Figura S1**).

4.2.2 Iodeto de 1,2-dimetilpiridínio (9)

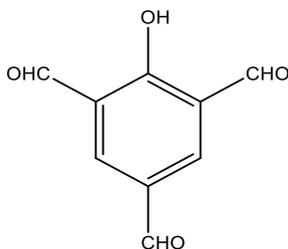


9

A síntese do composto **9** foi feita conforme descrição na literatura (ZHU et al., 2010). Em um balão de fundo redondo foi adicionada 2-metilpiridina (2 mL; 0,02 mol) e, em seguida, etanol seco (10 mL), sendo que posteriormente foi adicionado iodometano (3,47 mL; 0,06 mol) gota a gota.

A mistura reacional foi colocada sob refluxo e agitação magnética por 4 h com temperatura entre 75-78 °C em atmosfera inerte. Ao final da reação obteve-se um precipitado branco, o composto foi filtrado a vácuo e lavado com etanol gelado, obtendo-se rendimento de 92%. RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ/ppm : 8,96 (1H, *d*, $J = 5,9$ Hz), 8,46 (1H, *t*, $J = 7,6$ Hz), 8,03 (1H, *d*, $J = 7,9$ Hz), 7,93 (1H, *t*, $J = 6,8$ Hz), 4,22 (3H, *s*), 2,77 (3H, *s*) (**Figura S2**).

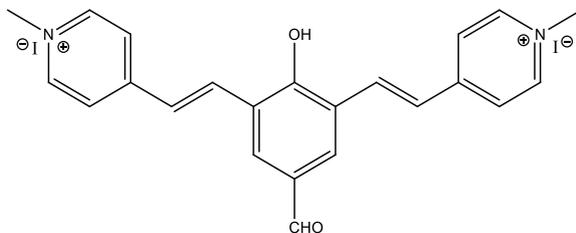
4.2.3 2-Hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído (10)

**10**

A síntese do 2-hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído foi realizada conforme metodologia descrita na literatura (PETRYK et al., 2016). Em um balão de fundo redondo foram adicionados fenol (1,0 g; 0,010 mol), hexametilenotetramina (HMTA) (2,9 g; 0,021 mol) e ácido trifluoroacético (TFA) (10 mL; 0,131 mol), sendo o TFA adicionado aos poucos (gota a gota). A mistura reacional foi colocada sob refluxo e agitação magnética por 16 h com temperatura entre 120-130 °C em atmosfera inerte. Posteriormente, retirou-se a mistura reacional do refluxo e elevou-se a temperatura para 148-150 °C, deixando-se o composto sob agitação magnética por 3 h. Após o período de 3 h deixou-se o composto atingir a temperatura de 120 °C e então foi adicionado ácido clorídrico (17 mL, 4 mol L⁻¹). Em seguida, a mistura reacional foi arrefecida para 105 °C e deixou-a sob agitação por mais 30 min. Subsequentemente, deixou-se a reação atingir a temperatura ambiente e então a mesma foi filtrada a vácuo e lavada com metanol gelado, obtendo-se um produto de coloração marrom clara. O rendimento foi equivalente a 28,8%. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 10,31 (2H, *s*), 9,99 (1H, *s*), 8,52 (2H, *s*) (**Figura S3**).

4.3 SÍNTESES DOS CORANTES

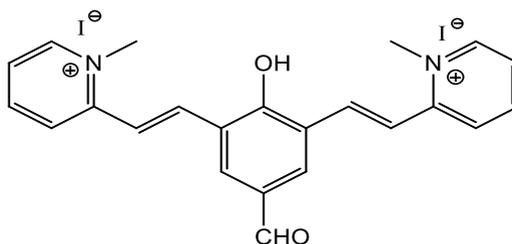
4.3.1 Iodeto de 4,4'-((1E,1'E)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) (5a)



5a

Em um balão de fundo redondo foi adicionado o composto **10** (0,10 g; 0,56 mmol), **8** (0,42 g; 1,79 mmol), piperidina (4 gotas) e etanol seco (4 mL). A mistura reacional foi colocada em refluxo e agitação magnética por 6 h em temperatura de 75-78 °C e em atmosfera inerte. Ao término da reação pode-se observar a formação de um precipitado de coloração roxa escura. O produto obtido foi filtrado a vácuo e lavado com etanol gelado. O composto foi recristalizado duas vezes em etanol/acetona (4:1). O rendimento da síntese foi igual a 68,1%; p.f. obtido 180,39 °C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 9,46 (1H, *s*), 8,50 (4H, *d*, $J = 7,1$ Hz), 8,02 (2H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 7,95 (4H, *d*, $J = 7,1$ Hz), 7,91 (2H, *s*), 7,69 (2H, *d*, $J = 16,1$ Hz), 4,11 (6H, *s*). RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 188,26, 178,53, 155,11, 144,57, 141,83, 126,02, 122,73, 122,43, 119,69, 119,48, 46,66. IV(KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}$ / cm^{-1}): 3420 (O-H), 3035 e 2973 (C-H) aromático, 2804 e 2716 (C-H) aldeído, 1666 (C=O), 1641 (C=C) alceno, 1599 e 1574 (C=C) aromático, 1303 (C-N) e 1189 (C-O). Espectro de massas (ESI-MS): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 179,0835 (teórico), 179,0834 (experimental).

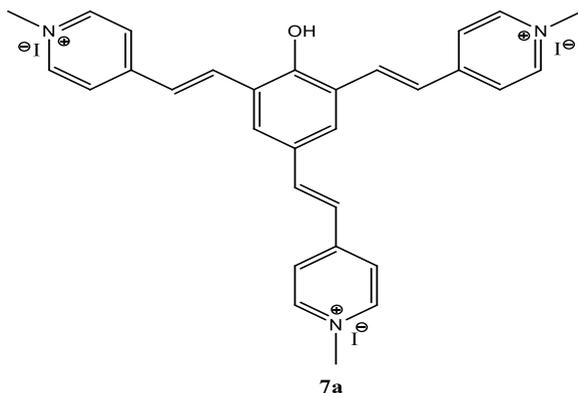
4.3.2 Iodeto de 2,2'-((1E,1'E)-(5-formil-2-hidroxi-1,3-fenileno)bis(eteno-2,1-diil))bis(1-metil-1-piridínio) (6a)



6a

Em um balão de fundo redondo foi adicionado os compostos **10** (0,10 g; 0,56 mmol) e **9** (0,42 g; 1,79 mmol), piperidina (4 gotas) e etanol seco (4 mL). A mistura reacional foi colocada em refluxo e agitação magnética por 6 h em temperatura de 75-78 °C e em atmosfera inerte. Ao término da reação foi observada a formação de um precipitado de coloração roxa escura. O composto foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e recristalizado três vezes em etanol/acetona (8:3). O rendimento da síntese foi igual a 62,2%; p.f. obtido: 202,98 °C. RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 9,58 (1H, *s*), 8,77 (2H, *d*, $J = 6,6$ Hz), 8,45 (2H, *d*, $J = 7,8$ Hz), 8,33 (2H, *t*, $J = 7,6; 6,6$ Hz), 8,30 (2H, *d*, $J = 15,4$ Hz), 8,04 (2H, *d*, $J = 15,4$ Hz), 7,96 (2H, *s*), 7,69 (2H, *t*, $J = 7,6; 7,8$ Hz), 4,25 (6H, *s*). RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) δ /ppm: 188,19, 154,76, 153,55, 145,31, 143,78, 143,20, 126,23, 125,67, 123,57, 122,97, 119,36, 113,09, 45,67. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3455 (O-H), 3073 e 3041 (C-H) aromático, 2829 e 2737 (C-H) aldeído, 1666 (C=O), 1627 (C=C) alceno, 1580 e 1558 (C=C) aromático, 1274 (C-N), 1168 (C-O). Espectro de massas (ESI-MS): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 179,0835 (teórico), 179,0838 (experimental).

4.3.3 Iodeto de 4,4',4''-((1E,1'E,1''E)-2(hidroxibenzeno-1,3,5-triil)tris(eteno-2,1-diil)tris(1-metil-1-piridínio) (7a)

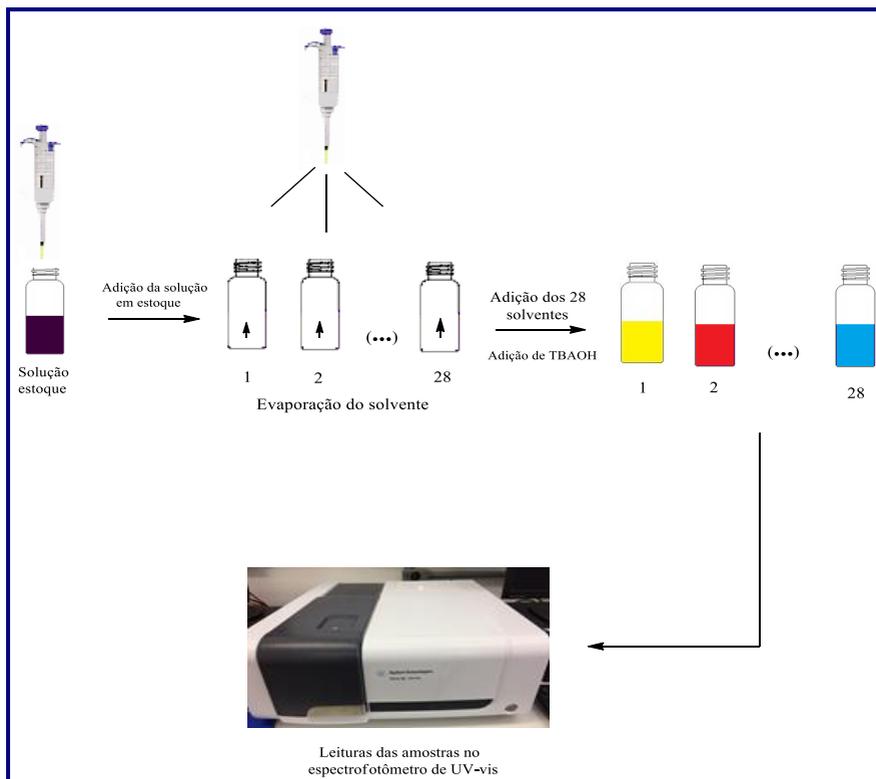


Em um balão de fundo redondo foram adicionados os compostos **5a** (0,060 g; 0,098 mmol) e **8** (0,039 g; 0,167 mmol), piperidina (3 gotas), trifluoreto de boro-dietil-eterato [BF₃·(C₂H₅)₂O] (0,035 mL; 0,283 mmol) e DMF seco (4 mL). A mistura reacional foi deixada sob agitação magnética por 48 h em temperatura ambiente e atmosfera inerte. Subsequentemente, a solução reacional apresentou coloração amarela sem formação de precipitado. Para forçar a precipitação foi adicionada ao meio reacional acetona gelada (20 mL). O precipitado resultante foi filtrado a vácuo e lavado com acetona gelada, resultando um produto com coloração marrom escura, com rendimento igual a 28,3%; p.f. obtido: 233,49 °C. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 8,97-8,83 (6H, *m*), 8,37-8,16 (10H, *m*), 8,01 (1H, *d*, *J* = 15,7 Hz), 7,69 (2H, *d*, *J* = 16,4 Hz) 7,62 (1H, *d*, *J* = 15,7 Hz), 4,28 (3H, *s*), 4,25 (6H, *s*). RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ/ppm: 152,88, 152,73, 152,53, 145,41, 145,37, 145,31 134,72, 131,08, 125,07, 124,78, 123,89, 123,84, 123,71, 123,30, 47,23, 47,13. IV (KBr, $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3422 (O-H), 3014 (C-H) aromático, 1642 (C=C) alceno, 1613 (C=C) aromático, 1331 e 1301 (C-N), 1189 (C-O). Espectro de massas (ESI-MS): *m/z* [M+H]⁺ 149,4124 (teórico), 149,4163 (experimental).

4.4 MEDIDAS DE POLARIDADE DE SOLVENTES PUROS E AS RESPECTIVAS ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS

Foram preparadas soluções estoques dos compostos com concentrações iguais a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em metanol. Em seguida uma alíquota desta solução foi adicionada em frascos de vidro de 5 mL, deixando-se o solvente evaporar. Após a evaporação foram acrescentados aos frascos os 28 solventes puros selecionados (2 mL) resultando em concentração final $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Posteriormente foram acrescentados 15-20 µL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio (TBAOH) aos frascos, a fim de se obter os corantes em sua forma desprotonada (**5b**, **6b** e **7b**), embora tenha sido verificado que os compostos em contato com a grande maioria dos solventes empregados já se encontrava em sua forma desprotonada antes mesmo da adição da base. Os compostos foram então colocados em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e foram realizadas as leituras no espectrofotômetro de UV-vis (**Figura 13**).

Figura 13. Representação esquemática dos estudos espectrofotométricos dos corantes em solventes puros.



4.5 ENSAIOS PARA VERIFICAR AUTOGREGAÇÃO DOS CORANTES EM SOLUÇÃO

Foram preparadas soluções estoques dos corantes com concentrações próximas a $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em metanol e DMF. Em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm foram adicionados 1,5 mL de solvente. A seguir, foram adicionados 2 μL da solução estoque do corante e a solução foi homogeneizada, fazendo-se a seguir a leitura espectrofotométrica a cada adição. Novas adições da solução estoque do corante foram feitas e os espectros foram obtidos. Os valores de

absorbância máxima da banda solvatocrômica do corante foram coletados após a sua adição e foram usados para a construção de gráficos de absorbância em função da concentração do corante, sendo possível constatar se houve ou não autoagregação do corante, como também para encontrar os valores de absorvidade molar (ϵ).

4.6 ENSAIOS PARA INVESTIGAÇÃO DE POSSÍVEL TERMOISOMERIZAÇÃO (CIS-TRANS) DOS CORANTES

Para os testes de termoisomerização prepararam-se soluções estoques dos corantes na concentração trabalhada nos estudos espectrofotométricos ($1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em 2 mL de solvente (metanol e DMF). A solução foi então colocada em uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e vedou-se o sistema com auxílio de uma rolha de borracha.

Posteriormente obtiveram-se os espectros de absorção a cada 10 min durante 1 h a 25 °C. Ao término do experimento foi realizado, de maneira análoga, outro estudo de termoisomerização, porém a 50 °C.

4.7 APLICAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E CATALÁN

As estratégias multiparamétricas de KAT e Catalán foram aplicadas aos corantes sintetizados através de regressões não lineares com o auxílio do software ORIGIN 8.0.

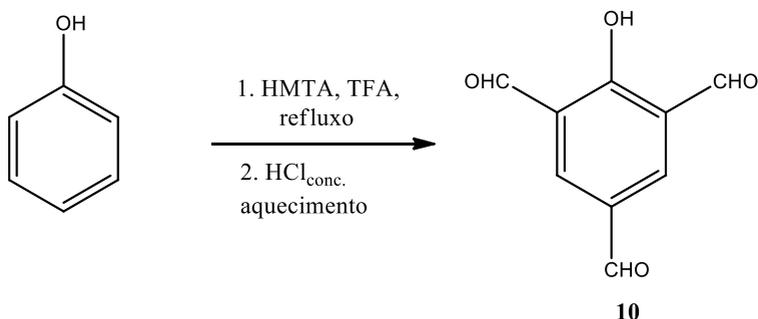
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

Para a síntese dos corantes foi necessário inicialmente sintetizar alguns intermediários. A síntese dos iodetos de 1,4-dimetilpiridínio (**8**) e de 1,2-dimetilpiridínio (**9**) foi feita por meio da reação de iodeto de metila com a picolina correspondente. Os produtos foram obtidos com rendimentos altos (90-92%). A reação segue mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, com o centro piridínico atuando como nucleófilo para atacar o átomo de carbono do iodeto de metila e assim gerar o sal de picolínio como produto.

O outro intermediário preparado foi o 2-hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído (**10**). O composto foi preparado por meio de uma reação de formilação, conhecida como reação de Duff, cujo mecanismo é classicamente conhecido (OGATA et al., 1968; CLAYDEN et al., 2012). No presente trabalho, utilizou-se hexametilenotetramina (HMTA) e o ácido trifluoroacético (TFA) para converter o fenol em seu derivado formilado (PETRYK et al., 2016). O rendimento obtido na formilação do fenol foi relativamente baixo (28,8%). O **Esquema 1** representa a reação para obtenção do composto **10**.

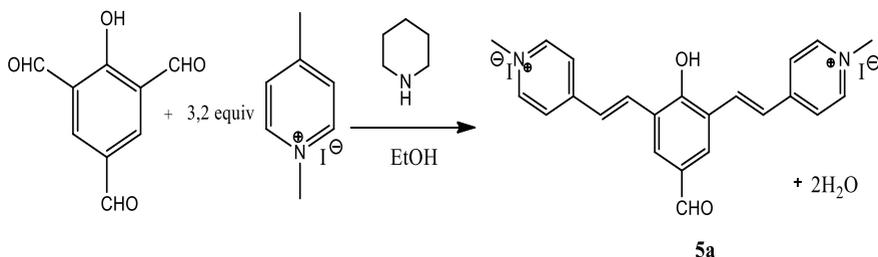
Esquema 1. Representação esquemática da reação do composto **10**.



Os compostos **5a** e **6a** foram preparados a partir de uma reação de condensação clássica (KOOPMANS; RITTER, 2007; CLAYDEN et al., 2012), por meio do refluxo do composto **10** com o sal de picolínio (**8** ou **9**) em etanol e usando piperidina como base. O **Esquema 2** representa a reação de preparação do composto **5a**.

É importante ressaltar aqui que o intuito inicial desta Dissertação era obter o composto **7a** por meio da reação de condensação do composto **10** com três equivalentes do sal de picolínio. No entanto, ao realizar as sínteses sempre os compostos **5a** e **6a** foram os produtos obtidos. Foram realizadas inúmeras tentativas, variando as condições reacionais do meio, como por exemplo, a alteração da quantidade de equivalentes de sal de picolínio (desde 3,0 até 4,8 equivalentes) e o aumento no tempo reacional (de 6 h até 24 h), porém o produto sintetizado era sempre o *bis*(estilbeno) sem nenhuma quantidade obtida do composto **7a**.

Esquema 2. Representação da síntese do composto **5a**.



O mecanismo da reação envolve a participação da piperidina como uma base suficientemente forte para atuar na abstração de um próton da metila na posição 2- ou 4- do cátion *N*-metilpicolínio, com a geração de um carbânion, que por sua vez, atua como nucleófilo. Em seguida o nucleófilo ataca preferencialmente as carbonilas dos grupos aldeído que estão em *orto* em relação à hidroxila, por serem mais reativas do que a carbonila que se encontra na posição *para*. Subsequentemente, ocorre a formação de um intermediário tetraédrico, o qual na sequência sofre eliminação de duas moléculas de água para a formação da ligação C=C do *bis*(estilbeno) substituído.

A partir do composto **5a**, foi realizada uma nova tentativa em obter o produto trissubstituído, utilizando o sal de picolínio e a piperidina como base, porém de maneira análoga às outras tentativas, houve um insucesso na síntese, tendo sido recuperado a partir da mistura reacional o *bis*(estilbeno) intacto. Pode-se então concluir que as carbonilas dos compostos **5a** e **6a** são muito pouco reativas e devido à

baixa reatividade as mesmas não reagem com o nucleófilo e, conseqüentemente, os produtos desejados não foram formados.

Os esforços para conseguir obter o produto trissubstituído levaram a novas tentativas de síntese, porém agora era sabido que era preciso tentar ativar a carbonila do *bis*(estilbeno). A pouca reatividade da carbonila parece ser devida ao efeito mesomérico positivo da hidroxila no grupo fenólico no sentido de aumentar a densidade eletrônica da carbonila [**Esquema 3 (A)**], tornando-a inativa. É interessante constatar que aparentemente a hidroxila não é capaz de exercer o mesmo efeito sobre as carbonilas nas posições *orto*. Isso poderia ser explicado pelo fato de que aquelas carbonilas não devem se encontrar coplanares com o anel aromático, supostamente por estereoidimpedimento, o que poderia favorecer inicialmente a condensação naquelas posições em detrimento da condensação por parte do grupo aldeído na posição *para*. Esta seria uma possível explicação para a regioseletividade verificada.

Então, para a formação do composto **7a** decidiu-se partir do composto **5a**, sendo realizada uma nova reação de condensação com o uso do reagente BF₃: dietil eterato para tentar favorecer a reação. Por este expediente, finalmente o composto **7a** foi obtido e a reação encontra-se representada no **Esquema 4**. Sugere-se, conforme representado no **Esquema 3 (B)**, que o átomo de boro no BF₃ forma um complexo com o fenol e desativa o oxigênio de modo a evitar que o oxigênio doe densidade eletrônica para a carbonila, ativando-a para o ataque nucleofílico por parte do carbânion.

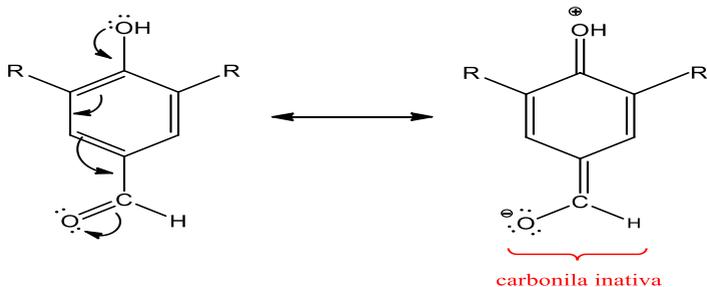
Os compostos **5a-7a** foram sintetizados com rendimentos na faixa de 28-68%, sendo que os compostos **5a** e **6a** apresentaram maiores rendimentos. Um fator que influenciou muito o rendimento dos produtos reacionais foi a necessidade deles serem recristalizados 2-3 vezes para serem obtidos na forma pura, o que levou necessariamente à perda de produto em cada recristalização.

Estes compostos foram inéditos, desse modo, os pontos de fusão foram determinados e a caracterização foi efetuada pelas técnicas de espectrometria de RMN de ¹H e de ¹³C, espectrofotometria de IV e espectrometria de massas de alta resolução.

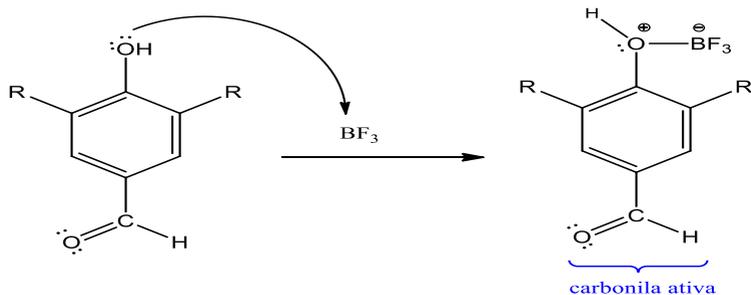
Nas **Figuras 14-17** se encontram os espectros de IV, RMN de ¹H, RMN de ¹³C e de massas para o composto **5a**.

Esquema 3. (A) Possível efeito eletrônico da hidroxila fenólica no sentido de inativar a carbonila do grupo aldeído na posição *para* e (B) papel sugerido do BF_3 eterato na reação de condensação do composto.

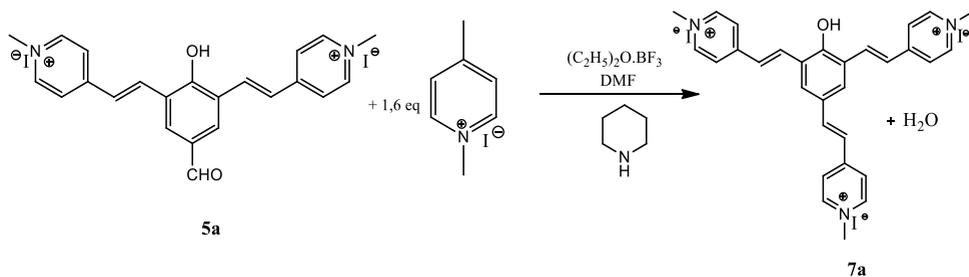
(A)



(B)

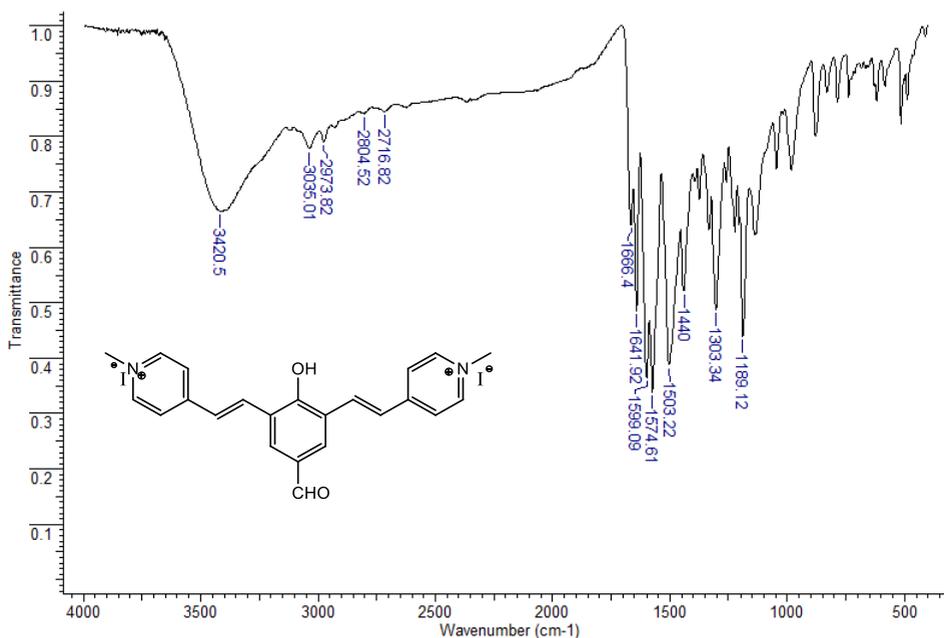


Esquema 4. Reação de preparação do composto **7a**.



No espectro de IV do composto **5a** (**Figura 14**), observa-se uma banda em 3420 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. Observam-se também duas bandas em 3035 e 2973 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-H aromático e em 2804 e 2716 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H do aldeído na molécula. Verificam-se também as bandas em 1666 cm^{-1} referente a estiramento da ligação C=O, em 1641 cm^{-1} o estiramento da ligação C=C alifático e em 1599 e 1574 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C=C aromática. As bandas em 1503 e 1440 cm^{-1} representam as vibrações angulares das ligações C-H, em 1303 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C-N e em 1189 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C-O.

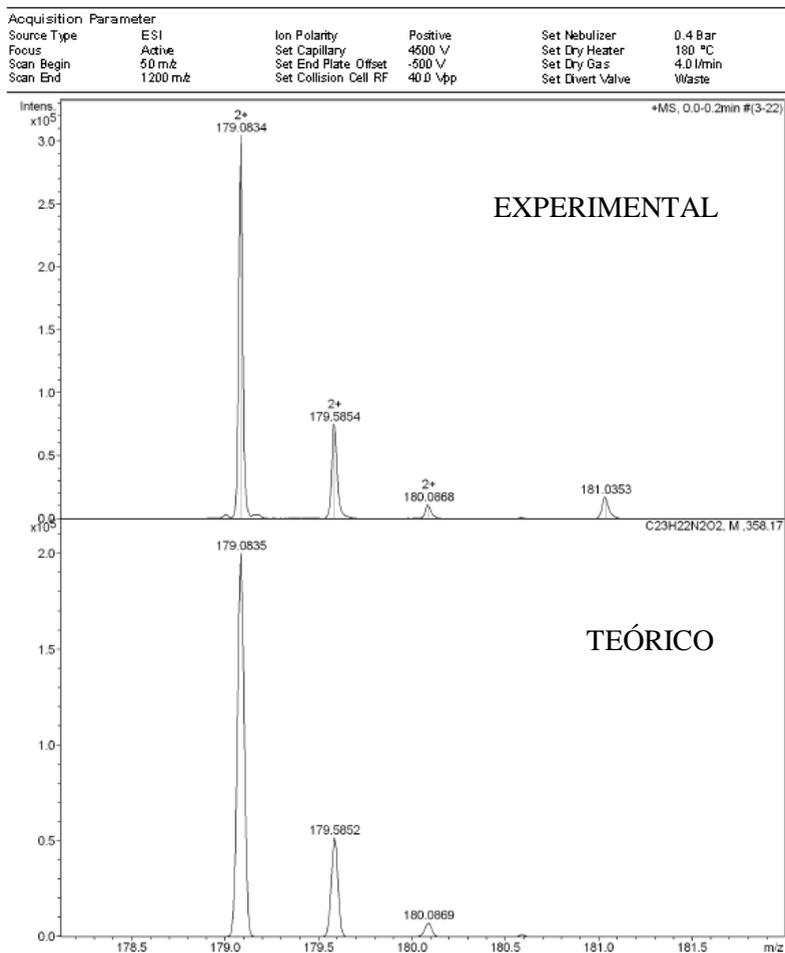
Figura 14. Espectro de IV do composto **5a** em pastilha de KBr.



O espectro de massas do composto **5a** (**Figura 15**) foi realizado utilizando fonte ESI-MS no modo positivo e observou-se que os valores experimentais e teóricos do pico do íon molecular com ganho de um

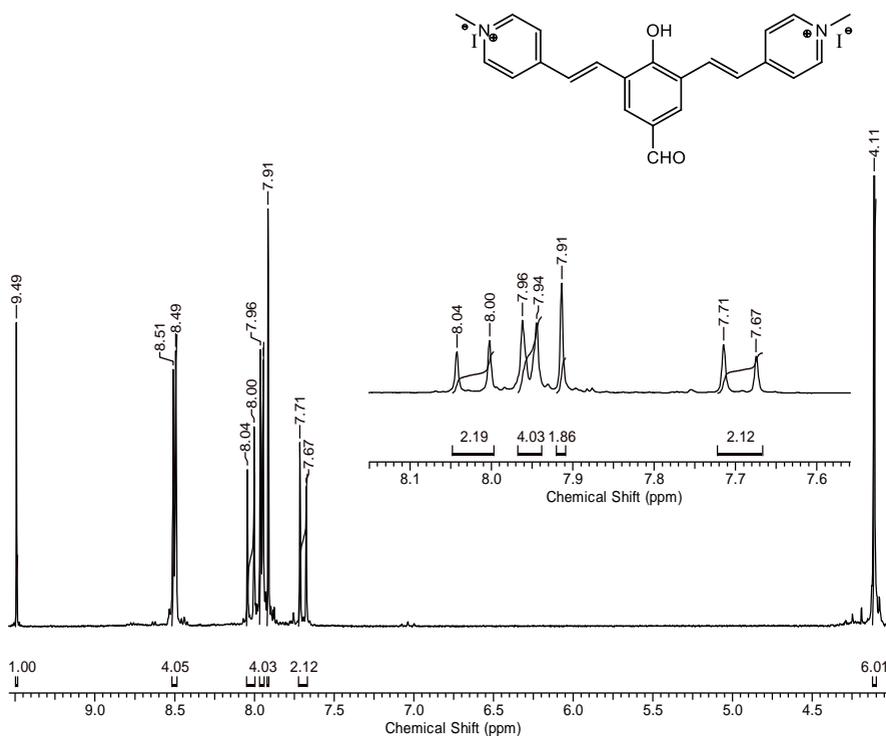
próton estão muito próximos, ESI-MS: m/z $[M+H]^+$ 179,0835 (teórico); 179,0834 (experimental). Os outros picos em $[M+H]^+$ $m/z = 179,58$, $[M+H]^+$ $m/z = 180,08$, $[M+H]^+$ $m/z = 181,03$ aparentes no espectro são devidos à ocorrência de isótopos.

Figura 15. Espectro de massas do composto **5a**.



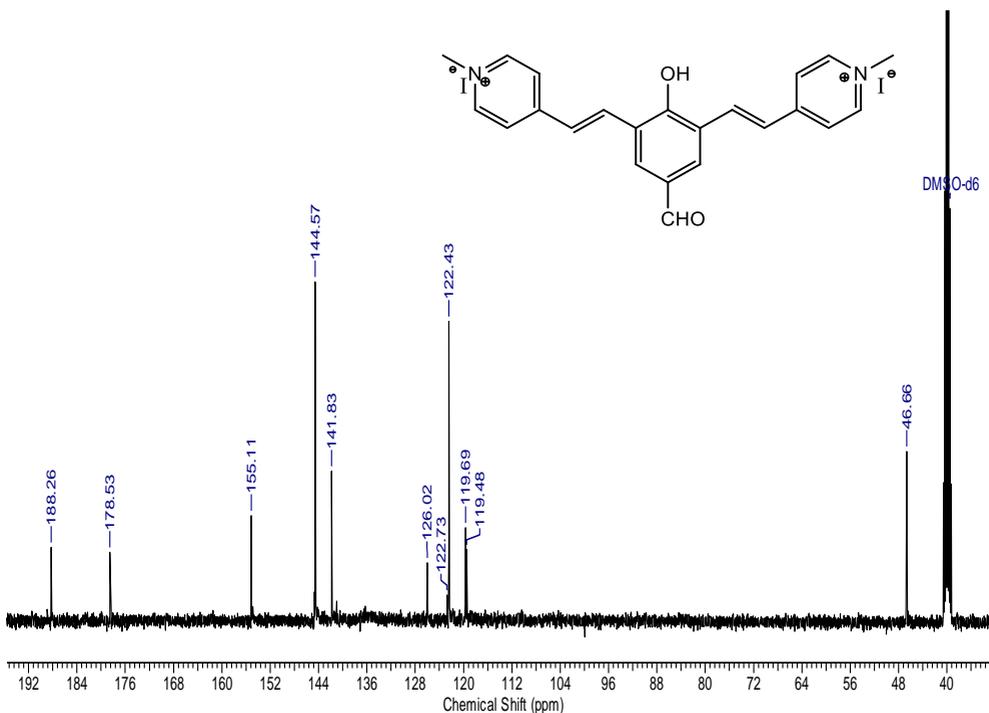
No espectro de RMN de ^1H (**Figura 16**) observa-se um simpleto em δ 9,46 ppm referente ao hidrogênio do aldeído e um duplete em δ 8,50 ppm relacionado aos hidrogênios que estão mais próximos ao nitrogênio (*orto*). Os sinais em δ 8,02 e 7,69 ppm são dois dupletos que se referem aos hidrogênios da ligação $\text{CH}=\text{CH}$, os quais acoplam entre si e possuem o valor de constante de acoplamento equivalente a $J = 16,1$ Hz, sendo possível elucidar com esse valor que se trata de um isômero *trans* (SILVERSTEIN et al., 2007). É possível observar também um duplete em δ 7,95 ppm que representa os hidrogênios que estão na posição *meta* ao nitrogênio, um simpleto em δ 7,91 ppm referente aos hidrogênios do anel fenólico e outro simpleto em δ 4,11 com integração correspondendo a seis hidrogênios, indicando os hidrogênios dos grupamentos metila.

Figura 16. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5a**.



A **Figura 17** ilustra o espectro de RMN de ^{13}C do composto **5a**, no qual o número de sinais no espectro obtido condiz com a estrutura do composto. Destacam-se os sinais das duas extremidades do espectro, sendo que o sinal em δ 188,26 ppm corresponde ao carbono do aldeído e o sinal em δ 46,66 ppm que representa os carbonos das metilas.

Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **5a**.



Nas **Figuras 18-21** encontram-se os espectros de IV, massas, de RMN de ^1H e de RMN de ^{13}C para o composto **6a**.

No espectro de IV (**Figura 18**) verifica-se uma banda em 3455 cm^{-1} correspondente ao estiramento axial da ligação O-H e as bandas em 3073 e 3041 cm^{-1} correspondentes ao estiramento da ligação C-H aromático. Em 2829 e 2737 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação C-H do aldeído e em 1666 cm^{-1} é possível observar uma banda referente ao estiramento da ligação C=O. Já em 1627 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação C=C alifático, enquanto em 1580 e 1558 cm^{-1} tem-se uma banda

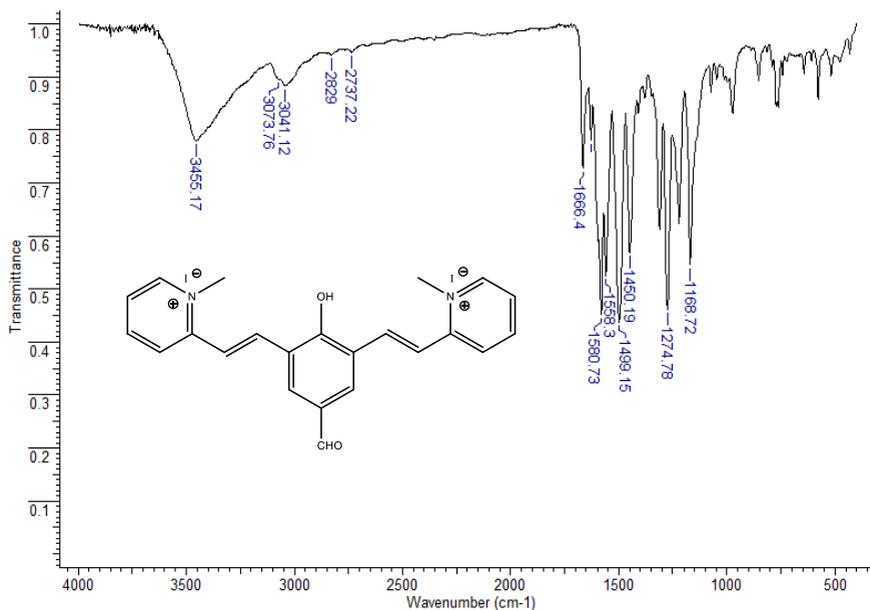
referente ao estiramento da ligação C=C aromática. É possível observar também que em 1499 e 1450 cm^{-1} tem-se as vibrações angulares das ligações C-H, em 1274 cm^{-1} o estiramento da ligação C-N, e por fim a banda em 1168 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-O.

Em posse dos dados de estiramento da carbonila obtidos para os compostos **5a** e **6a**, os mesmos podem ser comparados aos valores dos estiramentos das carbonilas apresentados pelo composto **10**, o qual apresenta em seu espectro de IV dois valores de estiramentos de carbonila, em 1685 e 1661 cm^{-1} (PETRYK et al., 2016).

O valor do estiramento da carbonila para os compostos sintetizados apareceram em 1666 cm^{-1} , ou seja, pode-se concluir que o estiramento em 1685 cm^{-1} apresentado no composto **10** é referente às carbonilas que estão em *orto* em relação à hidroxila, e por volta de 1660 cm^{-1} corresponde à carbonila que se encontra em posição *para* em relação à hidroxila. Geralmente os estiramentos de carbonila de aldeído aparecem em torno de 1700 cm^{-1} (PAVIA et al.; 2010). Esta diferença nos valores de estiramento ocorre devido à presença da hidroxila nos compostos, aumentando a densidade eletrônica da carbonila por ressonância e consequentemente enfraquecendo a ligação carbono-oxigênio, de modo que os estiramentos aparecem em menor frequência (menor energia).

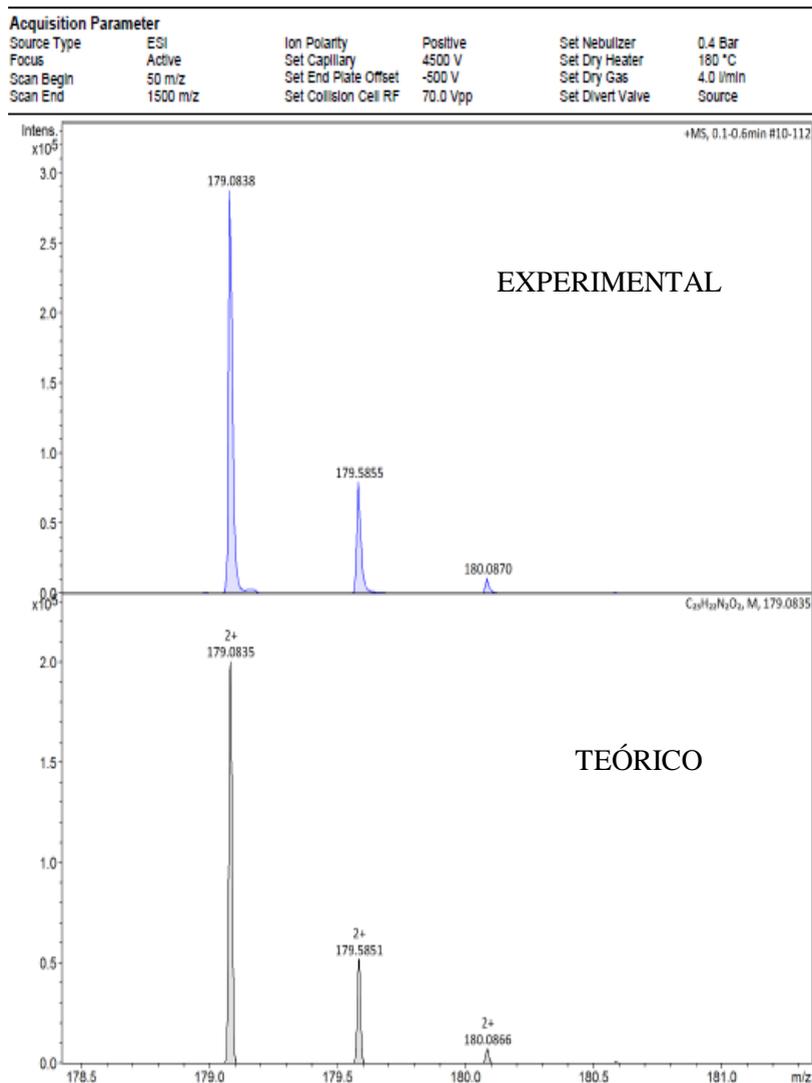
Os dados mostram ainda que os estiramentos da carbonila na posição *para* ocorrem em menor energia. É possível explicar essa diferença a partir do fato de que a carbonila em posição *para* não sofre estereoidimpedimento como na posição *orto*. Isso torna a carbonila na posição *para* coplanar ao sistema aromático, fortalecendo o efeito eletrônico da hidroxila, o que leva a carbonila a perder a característica de dupla ligação carbono-oxigênio e assim seu estiramento aparece em número de onda menor. Estas observações corroboram a explicação dada anteriormente para a pouca reatividade das carbonilas na posição *para* em comparação com os mesmos grupos na posição *orto*.

Figura 18. Espectro de IV do composto **6a** em pastilha de KBr.



De maneira análoga ao espectro de massas do composto **5a**, o espectro de massas do composto **6a** (**Figura 19**) foi realizado utilizando fonte ESI-MS modo positivo e observou-se que os valores experimentais e teóricos do pico do íon molecular com ganho de um próton estão muito próximos, ESI-MS: m/z $[M+H]^+$ 179,0835 (teórico); 179,0838 (experimental). Os outros picos em $[M+H]^+$ m/z = 179,58 e $[M+H]^+$ m/z = 180,08 aparentes no espectro ocorrem devido à ocorrência de isótopos.

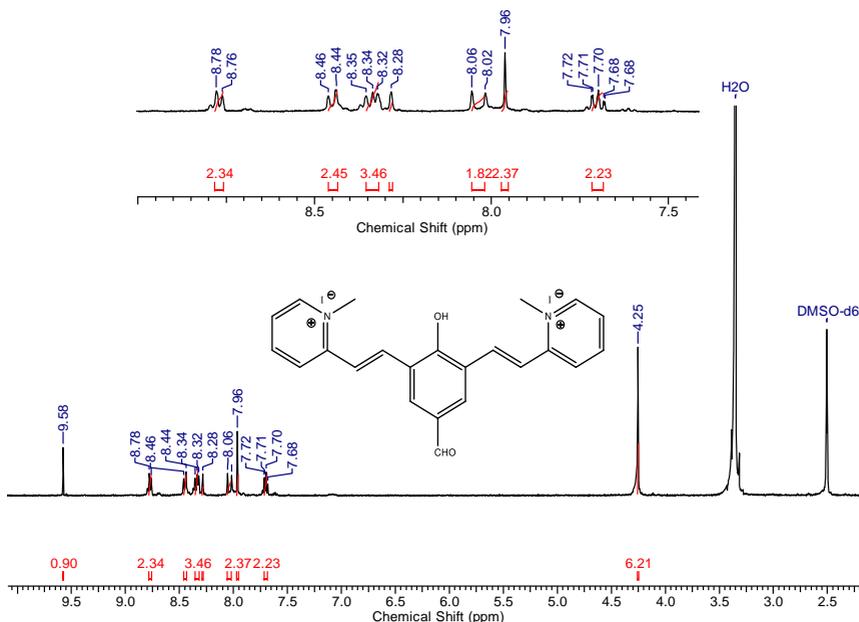
Figura 19. Espectro de massas do composto **6a**.



No espectro de RMN de ¹H (**Figura 20**) observa-se um simpleto em δ 9,58 ppm referente ao hidrogênio do aldeído, um duplete em δ 8,77 ppm referente aos hidrogênios que estão mais próximos do

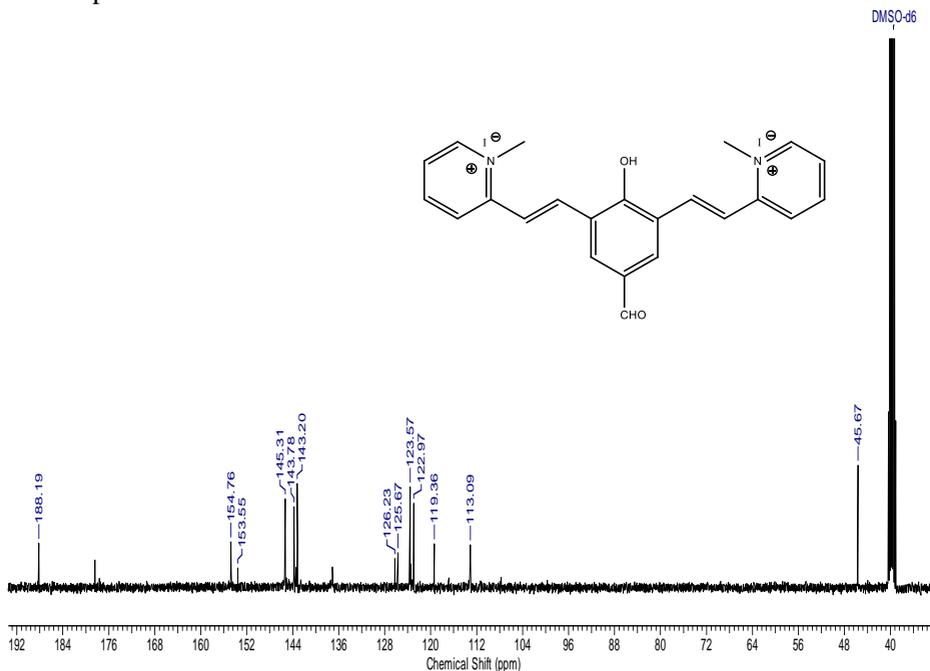
nitrogênio (*orto*) e um segundo duplete em δ 8,45 ppm que está relacionado com os hidrogênios que estão em posição *meta* ao átomo de nitrogênio. Em δ 8,33 ppm tem-se um tripleto que está relacionado com os hidrogênios do anel piridínico que estão na posição *orto* em relação à ponte conjugada. Em δ 8,30 e 8,04 ppm tem-se dois dupletos, respectivamente, para os quais a constante de acoplamento é igual a $J = 15,4$ Hz, sendo que estes sinais referem-se aos hidrogênios da dupla ligação CH=CH. A partir do valor de J pode-se inferir que aquela dupla ligação orienta-se na forma do isômero geométrico *trans*, visto que esse valor é típico para hidrogênios em duplas ligações de alcenos dissustituídos na posição *trans* (SILVERSTEIN et al., 2007). Pode-se observar também que em δ 7,96 ppm tem-se um simpleto que está relacionado com os hidrogênios do anel aromático, como também outro tripleto em δ 7,69 ppm que está relacionado aos hidrogênios do anel que estão mais distantes do nitrogênio (*para*), e por fim observa-se um último simpleto em δ 4,25 ppm que representa os seis hidrogênios dos grupamentos metilas.

Figura 20. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do composto **6a**.



A **Figura 21** ilustra o espectro de RMN de ^{13}C do composto **6a**, que mostra que o número de sinais no espectro obtido condiz com a estrutura do composto. Pode-se destacar o sinal em δ 188,19 ppm, que corresponde ao carbono do aldeído, e o sinal em δ 45,67 ppm que representa os carbonos das metilas.

Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **6a**.

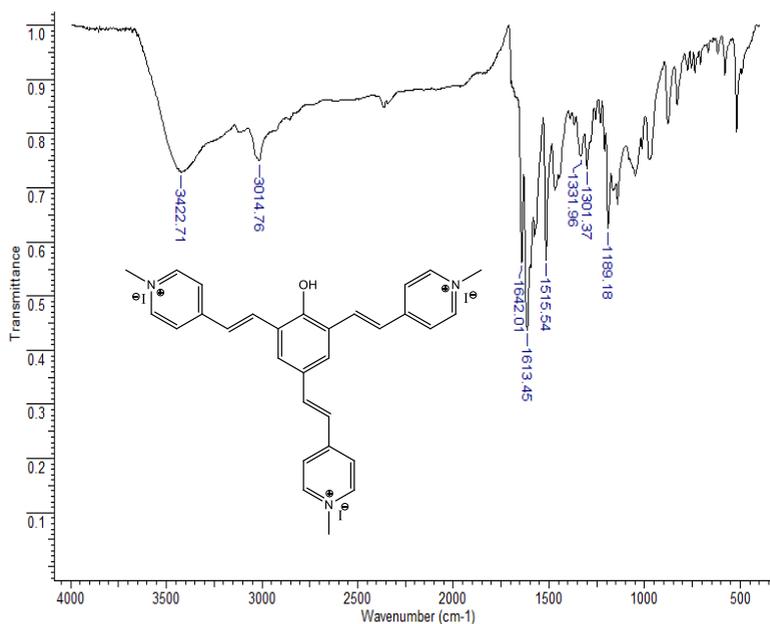


Nas **Figuras 22-25** se encontram os espectros de IV, RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e de massas para o composto **7a**.

No espectro de IV do composto **7a** (**Figura 22**), observa-se uma banda em 3422 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação O-H e em 3014 cm^{-1} tem-se o estiramento axial das ligações C-H aromático. Em 1642 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação C=C alifático e em 1613 cm^{-1} é possível observar o estiramento da ligação C=C aromático. O espectro de IV aponta ainda a existência de uma banda em 1515 cm^{-1} que representa as vibrações angulares das ligações C-H. Já em 1331 e 1301 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação C-N e por fim em 1189 cm^{-1} tem-se o estiramento da ligação C-O.

A comparação com o espectro de IV do composto **5a**, precursor para a obtenção do composto **7a**, revela a ausência das bandas em 2804 e 2716 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H do aldeído na molécula e também a ausência da banda em 1666 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O. Esse aspecto foi de importância para o acompanhamento da reação de obtenção do composto **7a** a partir de **5a**.

Figura 22. Espectro de IV do composto **7a** em pastilha de KBr.

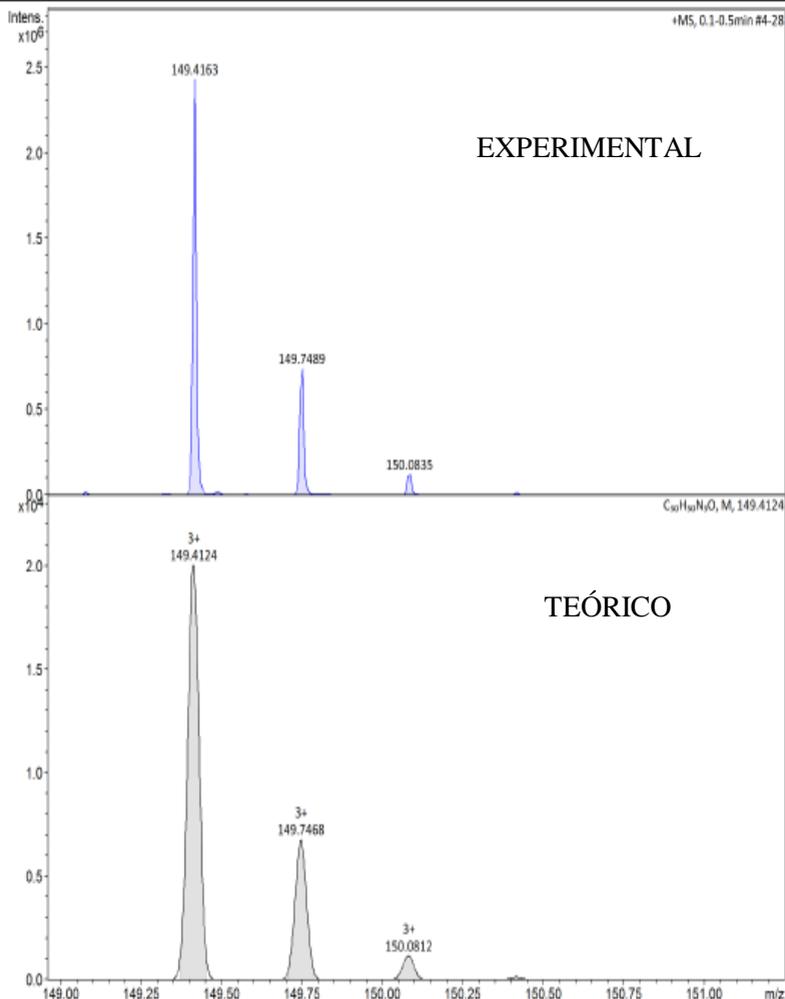


A **Figura 23** mostra o espectro de massas do composto **7a**. O mesmo foi realizado utilizando fonte ESI-MS no modo positivo, podendo-se observar que os valores experimentais e teóricos do pico do íon molecular, com ganho de um próton, estão muito próximos, ESI-MS: m/z $[M+H]^+$ 149,4124 (teórico) e 149,4163 (experimental), significando que o composto desejado foi obtido. Os outros picos em $[M+H]^+$ $m/z = 149,74$ e $[M+H]^+$ $m/z = 150,08$ aparentes no espectro devem-se à ocorrência de isótopos.

Figura 23. Espectro de massas do composto **7a**.

Acquisition Parameter

Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 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	4.0 l/min
Scan End	1000 m/z	Set Collision Cell RF	140.0 Vpp	Set Divert Valve	Waste



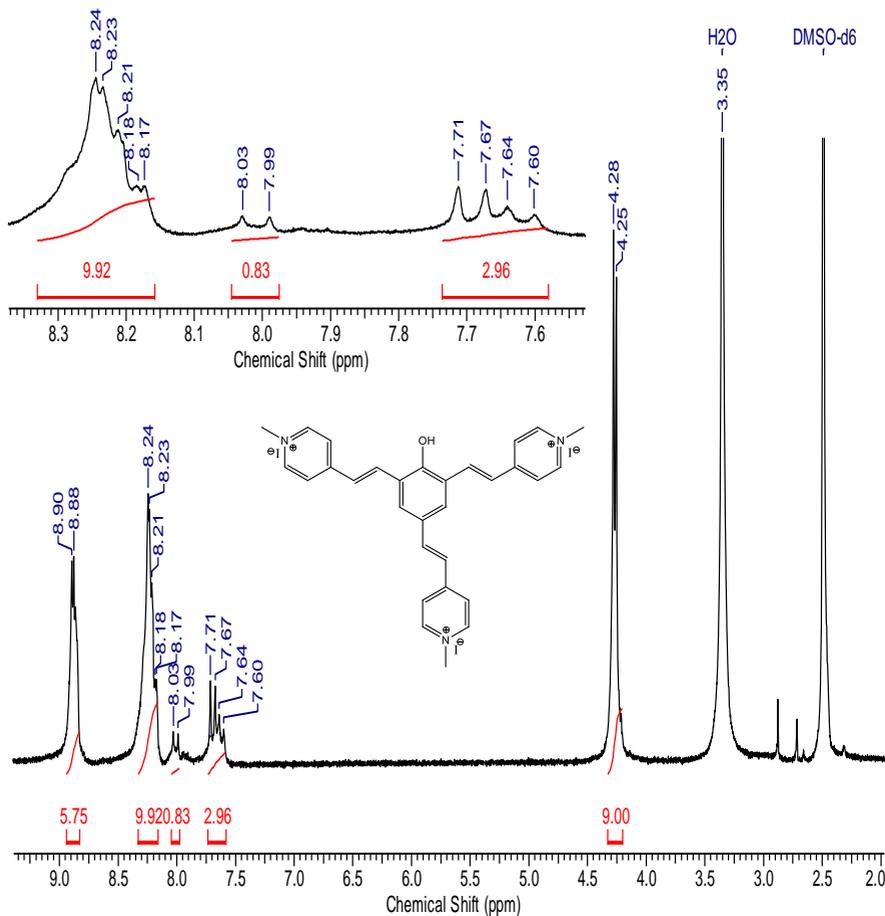
No espectro de RMN de 1H (**Figura 24**) observa-se um multipeto em δ 8,97-8,83 ppm referente aos seis hidrogênios que estão mais próximos aos nitrogênios (posições *orto*). Em δ 8,37-8,16 ppm tem-se novamente um multipeto, que por sua vez refere-se a 10

hidrogênios da molécula. Não foi possível calcular com precisão qualquer constante de acoplamento ao longo do multipletto, visto que ele está englobando vários hidrogênios da molécula. Pode-se assumir, comparando-se a estrutura química do composto **7a** com aquela parte do espectro, que os dados sugerem que o emaranhado de sinais refere-se aos seis hidrogênios que estão em *meta* ao nitrogênio, como também aos dois hidrogênios do anel fenólico e também aos dois hidrogênios da dupla ligação CH=CH, nas posições *orto* da porção fenólica do composto **7a**, visto que ambos os lados são quimicamente equivalentes e estão mais próximos à hidroxila.

No espectro de RMN de ^1H também se observam dois dupletos centrados em δ 8,01 e 7,62 ppm, ambos com integração para um hidrogênio e apresentando $J = 15,7$ Hz. Os sinais se referem assim aos dois hidrogênios da dupla ligação CH=CH em posição *para* considerando-se a parte fenólica na molécula. Em δ 7,69 ppm aparece um duplete ($J = 16,4$ Hz), com integração para dois hidrogênios, e que se referem aos hidrogênios das duplas ligações CH=CH nas posições *orto* do centro fenólico. Os dados sugerem que os dupletos em δ 7,62 e 7,69 ppm se referem aos hidrogênios das duplas que estão mais próximos do centro fenólico. Por fim, em δ 4,28 e 4,25 ppm tem-se dois simpletos referentes aos hidrogênios das metilas.

A comparação com o espectro referente ao composto **5a** mostra que o sinal do hidrogênio da carbonila, que aparece para o composto **5a** em δ 9,49 encontra-se ausente no espectro de **7a**, o que ajuda a comprovar que ocorreu a reação de condensação.

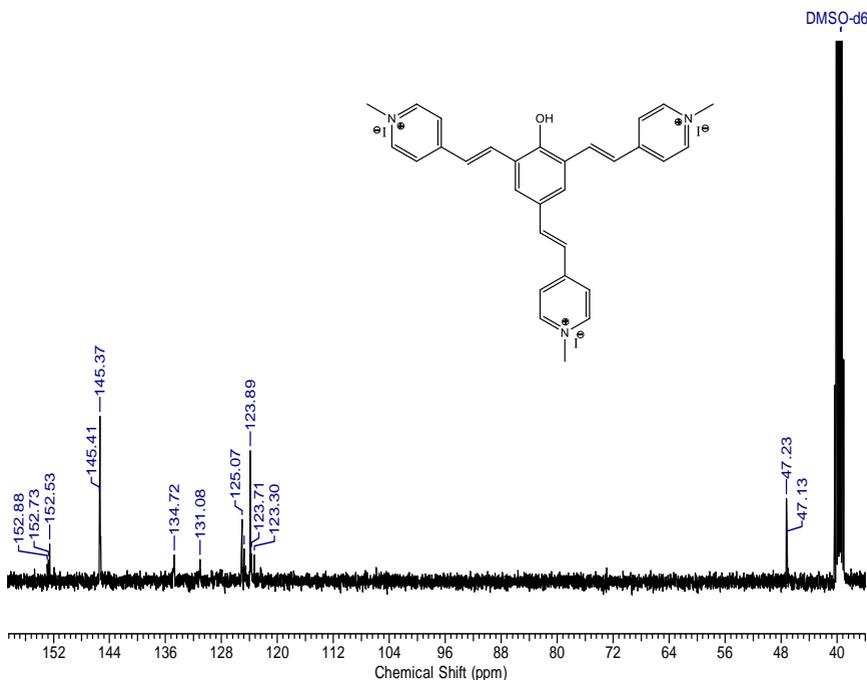
Figura 24. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **7a**.



A **Figura 25** ilustra o espectro de RMN de ^{13}C do composto **7a**. O número de sinais no espectro obtido condiz com a estrutura do composto. Pode-se destacar o sinal da extremidade do espectro, em δ 152,88 ppm, que corresponde ao carbono que está ligado à hidroxila e os sinais em δ 47,23 e 47,13 ppm que representam os carbonos dos grupamentos metila. Também verifica-se que o sinal em δ 188,26 ppm

que corresponde ao carbono do aldeído precursor, assinalado para o composto **5a**, encontra-se ausente do espectro do composto **7a**.

Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do composto **7a**.



5.2 ESTUDOS SOLVATOCRÔMICOS DOS CORANTES SINTETIZADOS

Os compostos **5b**, **6b** e **7b**, são solvatocrômicos e exibem uma grande variedade de cores em solução, como observado nas **Figuras 26 (A)**, **27 (A)** e **28A**. Por exemplo, pode ser observado que o corante **5b** é amarelo em água e azul em acetofenona, indicando que há uma dependência da polaridade do meio com a cor do composto.

As **Figuras 26 (B)**, **27 (B)** e **28 (B)** mostram um conjunto de espectros de UV-vis para os corantes sintetizados, na concentração de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, dissolvidos em seis solventes. Pode-se claramente

observar que a posição da banda de absorção e a intensidade da banda na região visível destes compostos são alteradas, indicando que a banda de absorção é fortemente dependente do solvente, como verificado anteriormente por meio da análise visual.

Figura 26. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante **5b** em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.

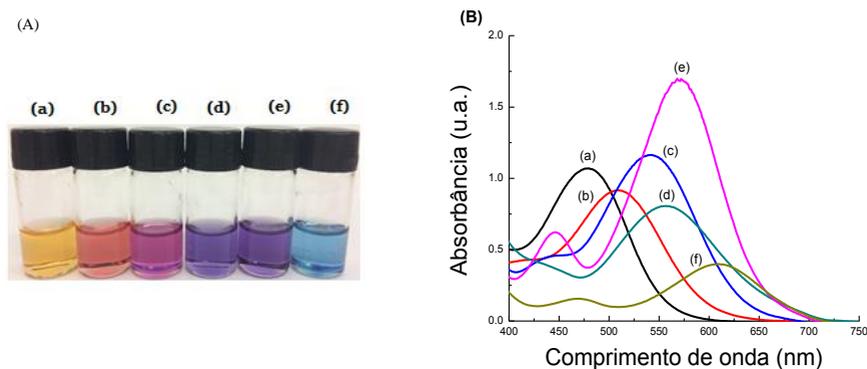


Figura 27. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante **6b** em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.

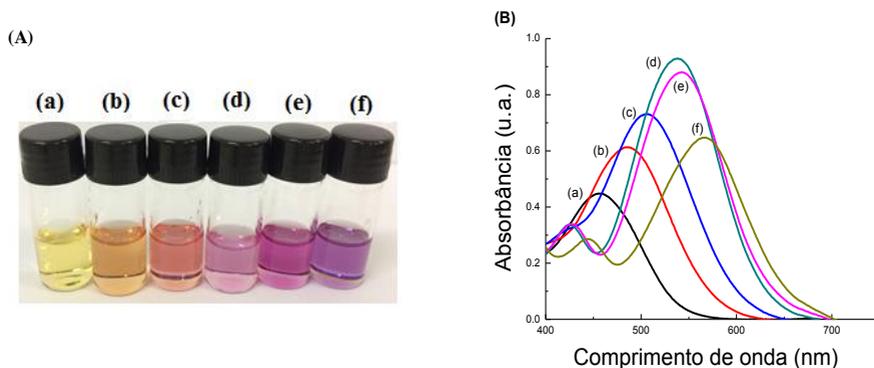
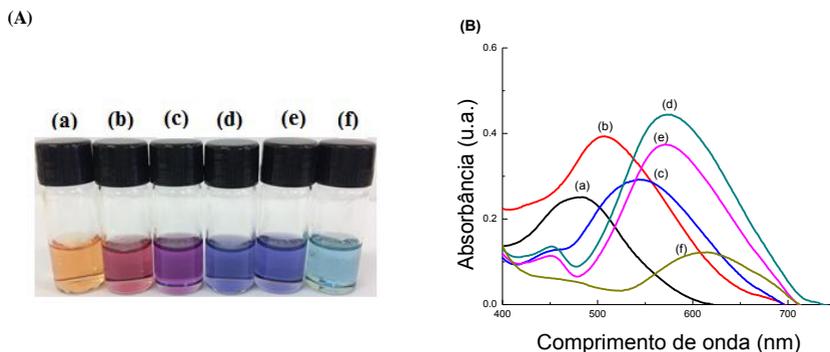


Figura 28. (A) Soluções e (B) espectros de UV-vis do corante **7b** em (a) água, (b) etilenoglicol, (c) álcool benzílico, (d) acetonitrila, (e) DMSO e (f) acetofenona.



Com os espectros de UV-vis apresentados foi possível observar o deslocamento da banda de absorção destes corantes quando colocados frente a diferentes solventes. Observa-se, por exemplo, que o composto **5b** em água apresenta comprimento de onda máximo em 479 nm com coloração amarela, enquanto em acetofenona o comprimento de onda máximo é 613 nm exibindo coloração azul, uma diferença de 134 nm entre esses solventes.

As bandas de absorção observadas nos espectros de UV-vis dos compostos **5b-7b** são decorrentes de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, essa transição ocorre por uma transferência de carga intermolecular do grupo fenolato (grupo doador de elétrons) e o grupamento *N*-metilpiridínio (grupo aceitador de elétrons).

Os corantes foram estudados em 28 solventes puros de polaridades diferentes. No entanto, os compostos não foram solúveis em todos os solventes. Os solventes com menores polaridades apresentaram maior dificuldade em dissolver estes compostos e isso se deve à estrutura molecular dos corantes estudados.

Os compostos **5b** e **6b** apresentaram solubilidade em 18 solventes dos 28 testados e o composto **7b** apresentou solubilidade em apenas 15 solventes. Tentou-se forçar a dissolução desses compostos por agitação magnética e aquecimento, porém não houve alteração quanto à solubilidade destes corantes.

A partir dos espectros de UV-vis realizados para os compostos **5b-7b**, foi possível obter os valores de comprimento de onda máximo (λ_{max}) e subsequentemente com o auxílio da **Equação 2** calcular a energia de transição molar de cada composto nos diferentes solventes estudados. Os valores de $E_T(\text{corante})$ estão descritos na **Tabela 1**, assim como os valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{MB})$ encontrados na literatura, como também os valores de energia de transição experimental para **MB**.

É válido ressaltar que na **Tabela 1** estão listados apenas os solventes nos quais os corantes estudados, incluindo a **MB**, mostraram-se solúveis, sendo que os solventes tolueno, ciclo-hexano, 1,2-dimetoxietano, e éter etílico, foram testados, porém não foi possível obter os espectros nem para a **MB**.

Tabela 1. Valores de $E_T(30)$, $E_T(\text{MB})$ e E_T dos corantes **5b-7b** em kcal mol⁻¹.

Solvente	$E_T(30)^a$	$E_T(\text{MB})$	$E_T(5b)$	$E_T(6b)$	$E_T(7b)$
Água	63,1	64,53	59,68	62,56	59,07
Etano-1,2 diol	56,3	60,44	56,39	58,95	56,06
Metanol	55,4	58,95	55,51	57,75	55,19
Etanol	51,9	55,62	53,34	56,50	52,84
1-Propanol	50,7	54,66	53,24	56,28	51,88
Álcool benzílico	50,4	54,25	52,84	56,61	52,55
1-Butanol	49,7	53,94	52,36	55,84	51,51
1-Pentanol	49,1	53,34	52,46	56,84	50,60
2-Propanol	48,4	52,07	51,79	55,62	51,23
1-Octanol	48,1	51,88	b	b	b
1-Decanol	47,7	51,05	b	b	b
Acetonitrila	45,6	49,89	51,33	53,14	49,89
DMSO	45,1	49,63	50,24	52,65	50,07
2- Metil-2-propanol	43,3	49,72	b	b	b
DMF	43,2	49,04	49,37	51,98	49,20
DMA	42,9	48,95	49,20	51,79	48,87
Acetona	42,2	50,15	48,87	51,60	48,70
1,2- Dicloroetano	41,3	46,87	48,29	50,15	d
Diclorometano	40,7	46,79	46,87	50,24	d
Acetofenona	40,6	48,05	46,64	50,42	46,48
Triclorometano	39,1	46,11	b	b	b
Acetato de etila	38,1	47,17	b	b	b
THF	37,4	47,02	45,23	49,89	b
n-Hexano	31,0	57,18	b	b	b

^aValores obtidos de (REICHARDT, 1994). ^bInsolúvel.

A **Tabela 2** ilustra os valores de energia de transição molar para a **MB** que estão disponíveis na literatura, bem como os respectivos valores de energia de transição molar do **CR**. Assim com os dados apresentados nas **Tabelas 1** e **2** foi possível verificar por meio de gráficos de $E_T(\text{MB})$ em função de $E_T(30)$ (**Figura 29**) que os dados

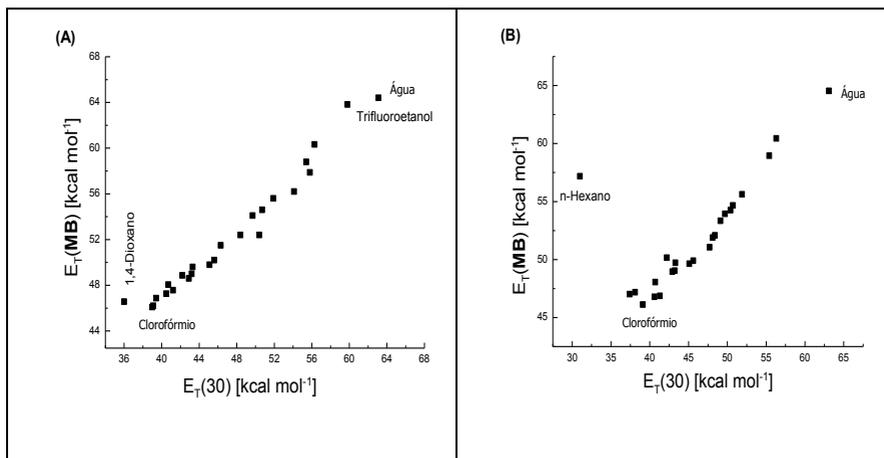
obtidos nesta Dissertação são comparáveis aos dados experimentais compilados a partir de diversos trabalhos da literatura. O trabalho realizado de compilação dos dados da literatura, acrescidos dos dados obtidos por este trabalho, permitem apresentar um conjunto de dados de solvatocromismo para a **MB** em 33 solventes puros.

Tabela 2. Valores de $E_T(30)$ e de $E_T(\mathbf{MB})$ somente para dados obtidos da literatura, em kcal mol⁻¹.

Solventes	$E_T(30)^a$	$E_T(\mathbf{MB})^b$
Água	63,1	64,4
Trifluoroetanol	59,8	63,8
Etano-1,2-diol	56,3	60,3
Formamida	55,8	57,8
Metanol	55,4	58,8
N-Metilformamida	54,1	56,2
Etanol	51,9	55,6
1-Propanol	50,7	54,6
Álcool benzílico	50,4	52,4
1-Butanol	49,7	54,1
2-Propanol	48,4	52,4
Nitrometano	46,3	51,5
Acetonitrila	45,6	50,2
DMSO	45,1	49,8
2- Metil-2-propanol	43,3	49,6
DMF	43,2	49,0
DMA	42,9	48,6
Acetona	42,2	48,8
Nitrobenzeno	41,2	47,5
Diclorometano	40,7	48,1
Piridina	40,5	47,3
Quinolina	39,4	46,8
Triclorometano	39,1	46,2
Clorofórmio deuterado	39,0	46,1
1,4-Dioxano	36,0	46,5

^aValores obtidos de (REICHARDT, 1994). ^bValores obtidos de (CAVALLI et al., 2006), (TESTONI et al., 2009), (BEVILAQUA et al., 2004), (ABDELHALIM et al., 2005), (DA SILVA et al., 2002), (MORLEY et al., 1997), (JACQUES, 1986), (BROOKER et al., 1951).

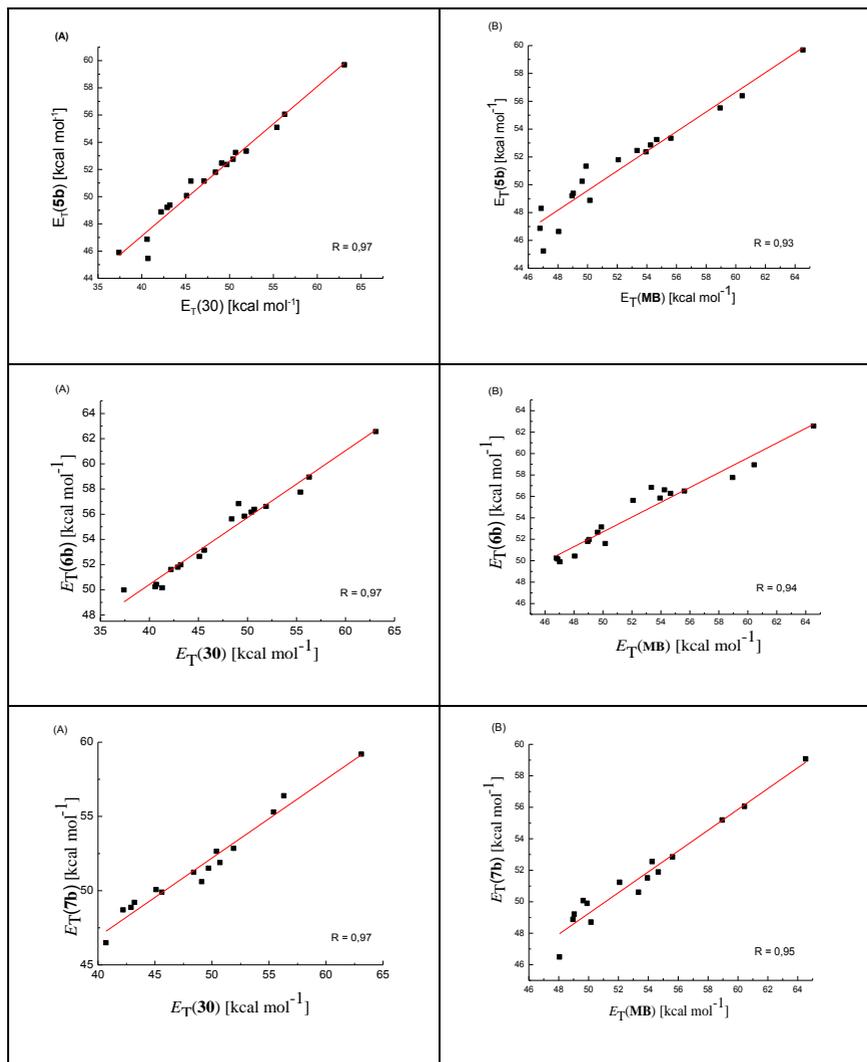
Figura 29. Gráficos de $E_T(\text{MB})$ em função de $E_T(30)$ (A) utilizando os dados de $E_T(\text{MB})$ exibidos na literatura (Tabela 2) e (B) utilizando os dados de $E_T(\text{MB})$ obtidos neste trabalho (Tabela 1).



Analisando os gráficos apresentados na **Figura 29**, podemos observar que a **MB** exibe solvatocromismo reverso, verificando-se deslocamento batocrômicos na região de solventes de baixa polaridade, como o 1,4-dioxano e o *n*-hexano, e que à medida que a polaridade continua aumentando observa-se um deslocamento hipsocrômico para os solventes de maior polaridade.

Com os dados descritos na **Tabela 1** foi possível definir também qual o solvatocromismo apresentado pelos compostos **5b-7b** quando colocados frente aos corantes **CR** e **MB** (**Figura 30**). Os dados solvatocrômicos referentes aos compostos **5b-7b** foram comparados também com os da **MB** devido à similaridade estrutural entre os corantes.

Figura 30. Valores de $E_T(\text{corante})$ **5b-7b** como uma função de (A) $E_T(30)$ e (B) $E_T(\text{MB})$.



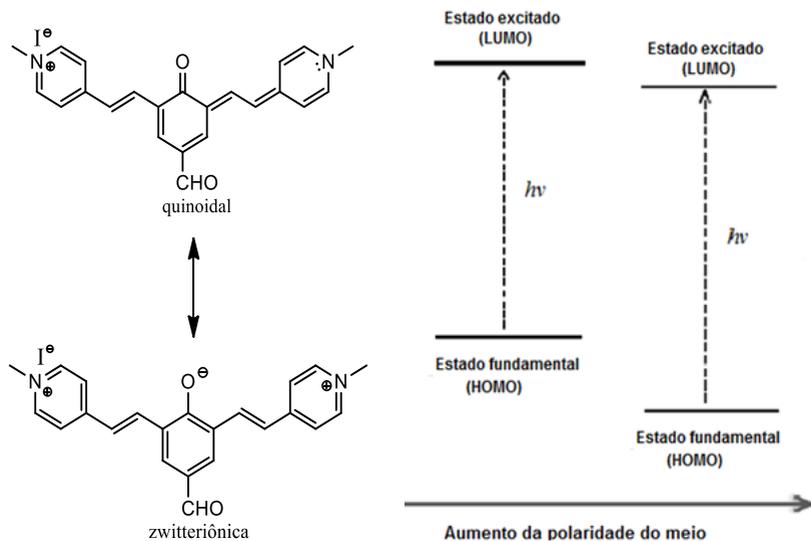
A partir da **Figura 30** foi possível sugerir o tipo de solvatocromismo dos corantes sintetizados. Os três compostos apresentaram solvatocromismo negativo na faixa de solventes estudados. Utilizando o composto **5b** como exemplo, é possível analisar os dois pontos das extremidades do gráfico (**Figura 30**), com os valores de $E_T(30)$ decrescendo da água para o THF, ocorrendo assim um deslocamento hipsocrômico da banda solvatocrômica do corante com o aumento da polaridade do meio. Verifica-se um deslocamento hipsocrômico da ordem de -153 nm quando o solvente é mudado de água ($\lambda_{\max} = 479$ nm) para o THF ($\lambda_{\max} = 632$ nm). O comportamento hipsocrômico também é observado para o composto **6b**, de -116 nm de água ($\lambda_{\max} = 457$ nm) para THF ($\lambda_{\max} = 573$ nm), e para **7b**, na ordem de -131 nm de água ($\lambda_{\max} = 484$ nm) para acetofenona ($\lambda_{\max} = 615$ nm).

A **Figura 30** mostra também que quando são comparados os gráficos de energia de transição para os compostos **5b-7b** em função da energia de transição do **CR** e **MB**, que os corantes não exibem solvatocromismo reverso, diferentemente do que a **MB** apresenta. Assim, os dados para os corantes correlacionam melhor com **CR** do que com a **MB**, conforme se pode verificar pela simples comparação dos coeficientes de correlação dos compostos investigados. Tomando-se como exemplo o composto **6b**, pode-se observar que o valor de R é igual a 0,97 para o gráfico de $E_T(\text{corante})$ em função do $E_T(30)$, já para o gráfico de $E_T(\text{corante})$ em função do $E_T(\text{MB})$ o valor de R é igual a 0,94.

Como descrito acima, o solvatocromismo apresentado pelos compostos **5b-7b** é negativo de acordo com os gráficos apresentados na **Figura 30**. No entanto, é importante ressaltar que a falta de solubilidade desses compostos em solventes apolares, como por exemplo, 1-octanol, 1-decanol, *n*-hexano, não permitiu aplicar os estudos solvatocrômicos para a região de menor polaridade do meio, logo não é possível afirmar com asserção que os compostos exibem realmente solvatocromismo negativo, deixando assim aberta a possibilidade dos corantes **5b-7b** apresentarem solvatocromismo reverso.

A **Figura 31** ilustra, por meio da apresentação das estruturas de ressonância zwitteriônica e quinoidal para o corante **5b**, o solvatocromismo negativo apresentado pelo corante nos solventes estudados.

Figura 31. Formas zwitteriônica e quinoidal do corante **5b**, e representação do solvatocromismo negativo.



Analisando a estrutura molecular dos compostos **5b-7b**, observamos que se trata de um sistema conjugado. Sendo que, quanto maior for à conjugação do sistema molecular menor será a diferença energética entre os orbitais HOMO (ocupado) e LUMO (desocupado). Por sua vez a molécula consegue absorver energia em maiores comprimentos de onda (CLAYDEN et al., 2012).

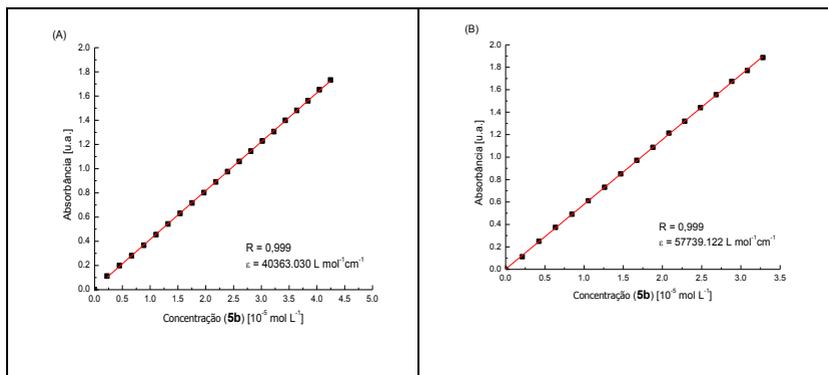
Assim, para os compostos **5b-7b**, no conjunto de solventes estudados, verifica-se que a forma dipolar é o principal contribuinte no estado fundamental, enquanto a forma quinoidal é o principal contribuinte no estado excitado. Com o aumento da polaridade do meio o solvente estabiliza muito bem o estado fundamental em comparação com o estado excitado. Isso leva ao aumento da diferença de energia entre HOMO e LUMO com o aumento na polaridade do meio, caracterizando assim o solvatocromismo negativo exibido pelos corantes (MACHADO; STOCK; REICHARDT, 2014; PANIGRAHI et al., 2007; REICHARDT, 1994).

5.3 ESTUDOS DE AUTOAGREGAÇÃO DOS CORANTES

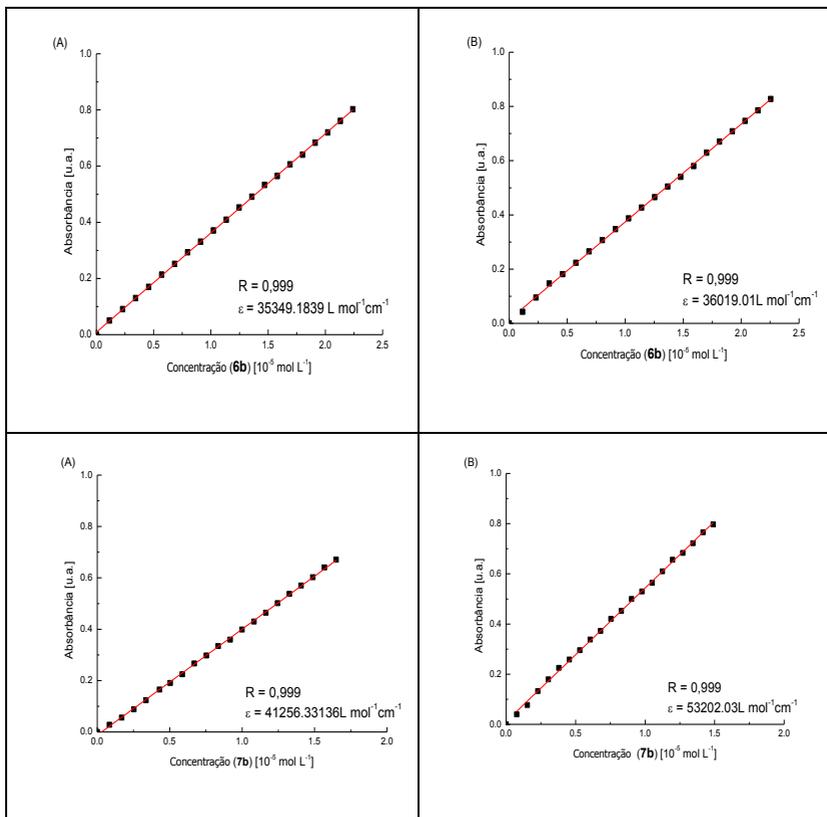
Com o propósito de avaliar a possibilidade de autoagregação dos corantes **5b-7b** na faixa de concentração trabalhada, foram realizados estudos de titulação nestes compostos em dois solventes de polaridades bem distintas (metanol e DMF). Foi possível observar a partir dos gráficos de absorvância no valor de λ_{\max} do corante em função da concentração do corante, que em ambos os solventes os compostos seguiram a lei de Lambert-Beer na faixa de concentração estudada, e com o aumento progressivo da concentração do corante a banda de absorção solvatocrômica não sofreu alteração em sua forma e/ou na sua posição.

A **Figura 32** ilustra os gráficos de absorvância em função da concentração dos corantes nos dois solventes trabalhados, sendo possível observar o comportamento linear em todos os gráficos, podendo assim descartar a possibilidade de autoagregação soluto-soluto na faixa de concentração estudada, que corresponde à faixa de concentrações empregada nos ensaios de solvatocromismo.

Figura 32. Gráficos de absorvância em função da concentração para os corantes **5b-7b** em (A) metanol e em (B) DMF.



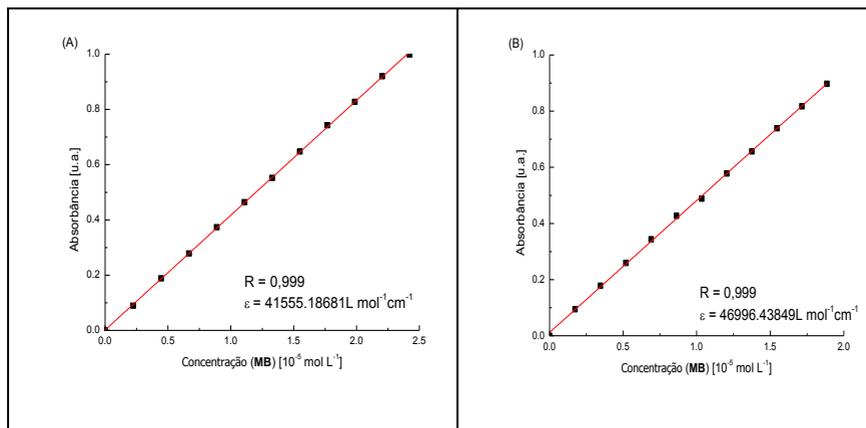
(Continua)



(final)

A fim de estabelecer uma comparação dos valores de absorptividade molar dos compostos **5b-7b** com a **MB**, fez-se o mesmo experimento com a **MB** em metanol e em DMF (**Figura 33**). Pode-se observar que de maneira análoga aos compostos **5b-7b** a **MB** apresentou correlação linear, não sendo observada autoagregação do corante nas condições experimentais escolhidas.

Figura 33. Valores de absorvância em função da concentração do corante **MB** em (A) metanol e em (B) DMF.



A partir dos gráficos apresentados nas **Figuras 32 e 33** e fazendo-se uso da **Equação 5** foi possível calcular a absorvidade molar dos compostos. A é a absorvância, ϵ é a absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b é o caminho óptico (cm) e c é a concentração do corante (mol L^{-1}). A **Tabela 3** lista os valores de absorvidade molar dos corantes trabalhados, juntamente com as faixas de concentração estudadas e os coeficientes de correlação.

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

Equação 5

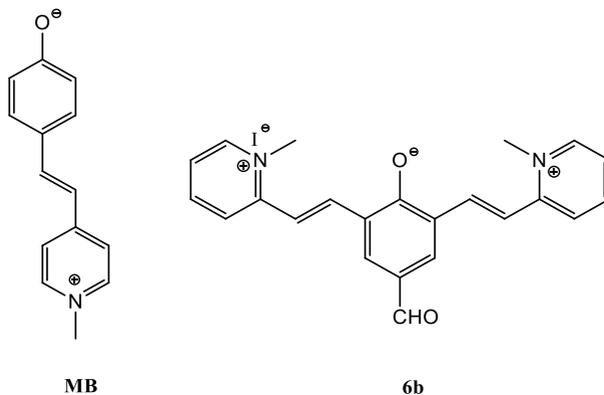
Os compostos apresentaram valores de absorvidade molar elevados. No entanto, os valores de absorvidade molar foram superiores em DMF em comparação com os valores obtidos em metanol em todos os casos. Isso ocorre porque o metanol é um solvente doador de ligações de hidrogênio e interage de forma mais efetiva com o fenolato, estabilizando melhor a carga negativa do oxigênio e, conseqüentemente, diminuindo a probabilidade da transição eletrônica de transferência de carga ocorrer, logo o valor de ϵ torna-se menor.

Tabela 3. Valores de absorvidade molar, faixa de concentração e correlação linear dos compostos **5b-7b** e **MB**, obtidos em metanol e DMF.

Corante	Solvente	Faixa de concentração (mol L ⁻¹)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	R ²
5b	Metanol	2,23×10 ⁻⁶ – 4,24×10 ⁻⁵	40363	0,999
	DMF	2,13×10 ⁻⁶ – 3,28×10 ⁻⁵	57739	0,999
6b	Metanol	1,14×10 ⁻⁶ – 2,24×10 ⁻⁵	35349	0,999
	DMF	1,16×10 ⁻⁶ – 2,25×10 ⁻⁵	36019	0,999
7b	Metanol	5,04×10 ⁻⁶ – 1,64×10 ⁻⁵	41256	0,999
	DMF	7,63×10 ⁻⁷ – 1,49×10 ⁻⁵	53202	0,999
MB	Metanol	1,73×10 ⁻⁶ – 1,88×10 ⁻⁵	41555	0,999
	DMF	2,22×10 ⁻⁶ – 2,42×10 ⁻⁵	46996	0,999

Verificou também que os valores de ϵ da **MB** são próximos aos valores encontrados para os compostos **5b** e **7b**, porém, quando os valores de ϵ da **MB** são comparados com os valores calculados para o corante **6b** uma grande diferença é verificada, ou seja, os valores de ϵ diminuem bastante. A estrutura molecular do composto **6b** (**Figura 34**) apresenta maior estereopimpimento do que ocorre com os corantes **5b**, **7b** e **MB**. Isso deve levar a um sistema menos conjugado e, conseqüentemente, a uma maior dificuldade de transferência de densidade eletrônica, o que levará à diminuição nos valores de ϵ .

Figura 34. Formas zwitteriônicas da **MB** e do corante **6b**.



5.4 ESTUDOS PARA INVESTIGAR A POSSIBILIDADE DE TERMOISOMERIZAÇÃO *CIS-TRANS* DOS CORANTES

Para a realização dos estudos de isomerização *cis-trans*, utilizou-se como base o trabalho de El Seoud et al. (MARTINS et al., 2008). Os compostos **5b-7b** foram testados em dois solventes de polaridades distintas (metanol e DMF) em duas temperaturas diferentes (25 e 50 °C), sendo possível observar durante o experimento que não houve alteração significativa na banda de absorção solvatocrômica, em ambas as temperaturas. As **Figuras 35-37** mostram conjuntos de espectros de UV-vis coletados para os corantes **5b-7b** em metanol e DMF em duas temperaturas diferentes, 25 e 50 °C, obtidos sucessivamente em um período de 60 min.

Figura 35. Espectros de UV-vis do composto **5b** em metanol e DMF a (A) 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.

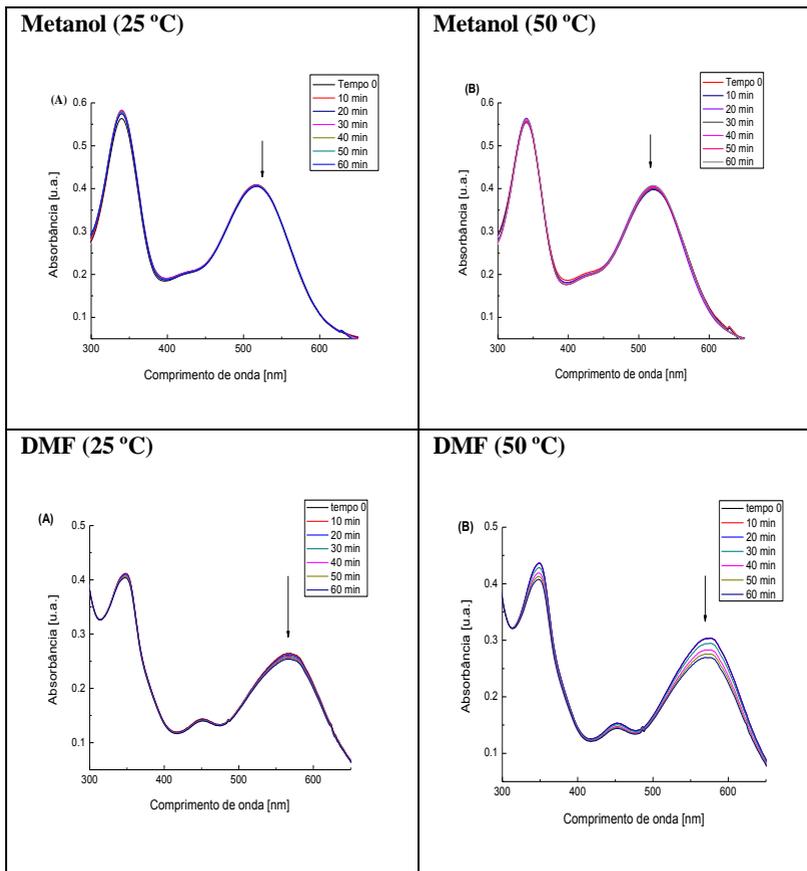


Figura 36. Espectros de UV-vis do composto **6b** em metanol e DMF a (A) 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.

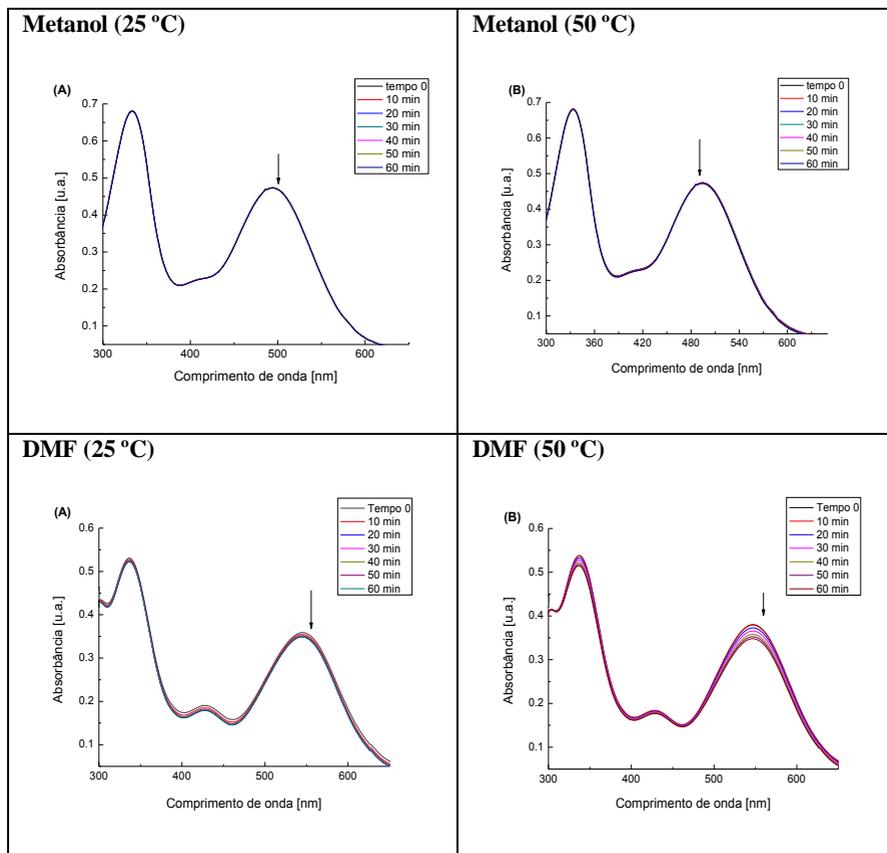
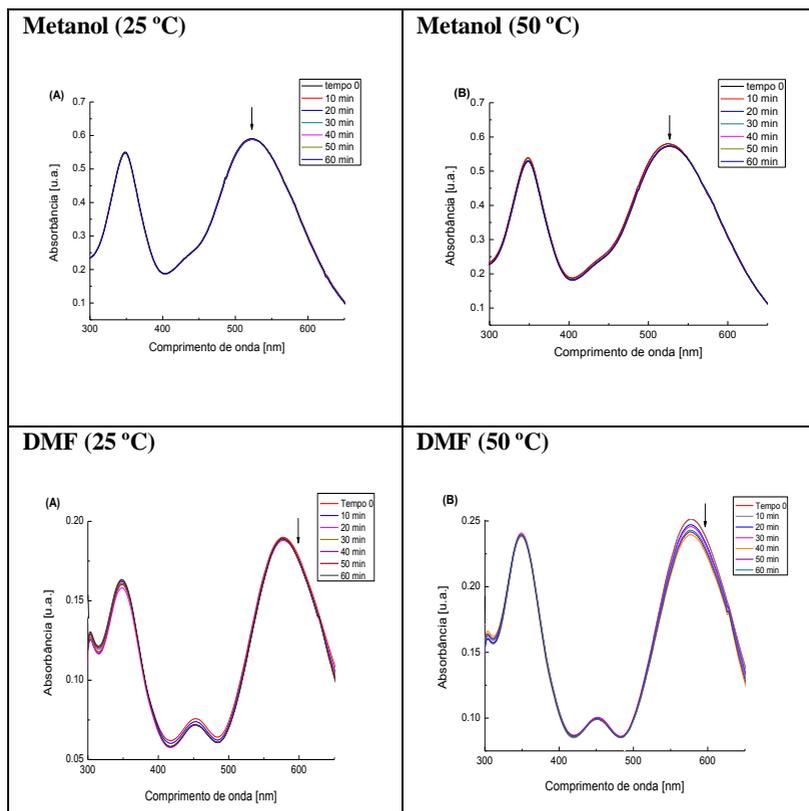


Figura 37. Espectros de UV-vis do composto **7b** em metanol e DMF (A) a 25 °C e (B) 50 °C, obtidos sucessivamente em um intervalo de tempo de 60 min.



Observa-se, ao se analisar as **Figuras 35-37**, que quando o experimento foi realizado em temperatura de 50 °C houve um pequeno decréscimo na intensidade da banda solvatocrômica de absorção. No entanto, esta alteração na intensidade da banda de absorção não indica que os compostos estão sofrendo isomerização, e sim evidencia que os compostos são termossolvato-crômicos, e que à medida que a temperatura é aumentada a solvatação desses corantes é afetada. Isso ocorre devido à energia de transição molar do corante diminuir em função do aumento da temperatura, por causa da dessolvatação do soluto, o que leva ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre os componentes (SEOD, 2010).

5.5 APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES MULTIPARAMÉTRICAS DE KAMLET-ABBOUD-TAFT E DE CATALÁN PARA OS CORANTES

A comparação dos dados solvatocrômicos de cada corante com a escala de polaridade $E_T(30)$ permitiu definir o tipo de comportamento solvatocrômico dos compostos analisados. No entanto, a escala de polaridade de Reichardt é uma escala uniparamétrica, que leva em consideração apenas um parâmetro para elucidar o nível de interação soluto-solvente.

Assim, as equações multiparamétricas de KAT (**Equação 3**) e de Catalán (**Equação 4**) foram aplicadas aos corantes **5b-7b**, a fim de determinar qual ou quais parâmetros do solvente estavam afetando diretamente a solvatação de cada corante estudado. Para fins de comparação, as estratégias multiparamétricas foram aplicadas também para a **MB** e o **CR**.

Nas **Tabelas 4** e **5** estão descritas as contribuições das propriedades do solvente (acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade) para cada um dos corantes estudados, em que a, b e s são os coeficientes de correlação para a equação de KAT e a, b, c e d são os coeficientes de correlação para estratégia multiparamétrica de Catalán. Por sua vez, os parâmetros α , β e π^* da estratégia de KAT e os parâmetros SA , SB , SdP e SP da estratégia de Catalán para cada solvente trabalhado foram obtidos da literatura (CATALÁN, 2009; KAMLET et al., 1983) e estão compilados na **Tabela S1**.

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir da aplicação da equação multiparamétrica de KAT para os corantes **CR**, **MB** e **5b-7b**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	S.D.	R^2
CR	30,71	14,89	2,07	11,29	28	1,72	0,97
MB	49,63	10,54	-4,25	0,39	24	3,04	0,80
5b	42,96	7,96	0,60	5,79	18	1,45	0,93
6b	46,06	7,94	1,51	5,06	18	0,79	0,97
7b	46,35	7,28	-3,03	4,47	15	1,49	0,92

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir da aplicação da equação multiparamétrica de Catalán para os corantes **CR**, **MB** e **5b-7b**.

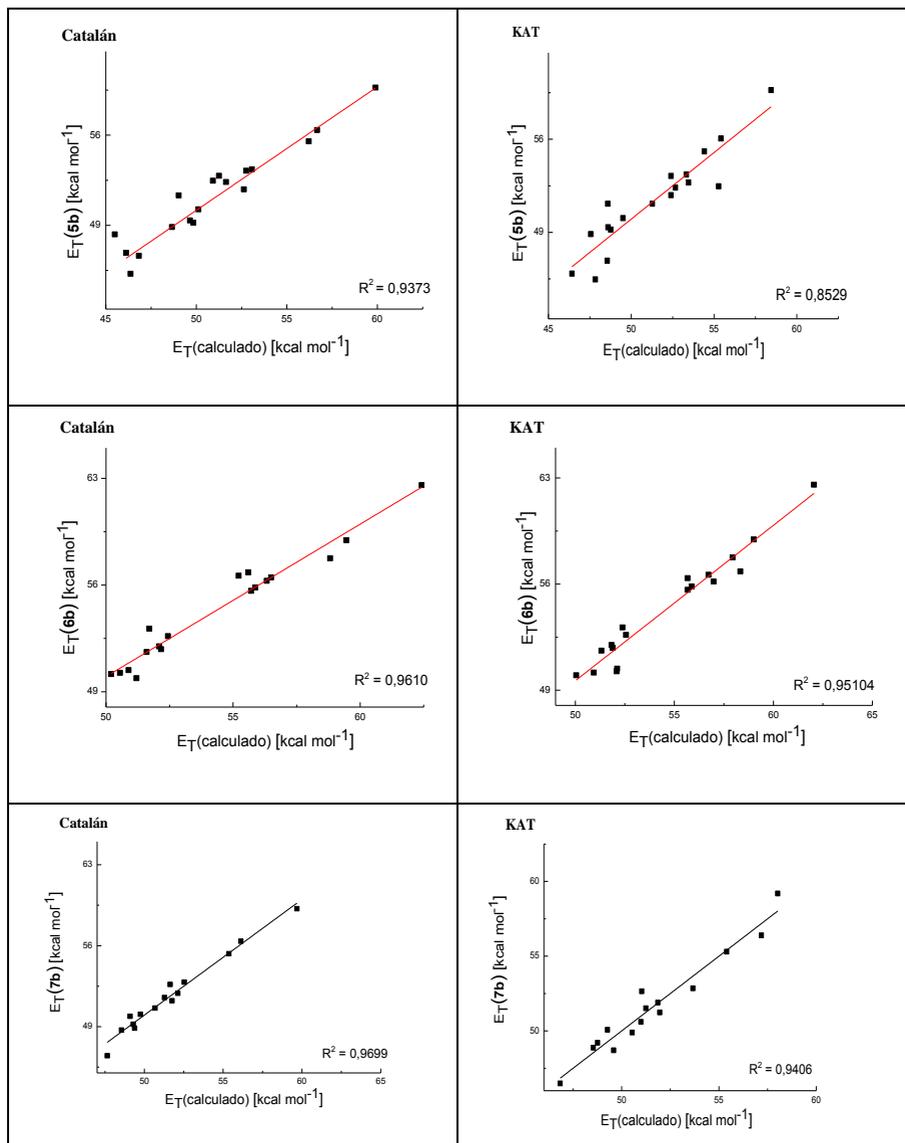
Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	S.D.	R^2
CR	29,37	22,65	4,93	2,28	9,19	28	1,65	0,98
MB	59,59	15,80	-1,88	-11,58	-2,71	24	2,01	0,92
5b	41,96	11,70	4,08	-5,12	8,92	18	0,86	0,95
6b	50,90	11,34	2,86	-3,61	1,86	18	0,77	0,98
7b	43,79	10,86	1,96	-2,80	6,23	15	0,64	0,98

Ao analisar as **Tabelas 4 e 5** observa-se que o parâmetro com maior influência na solvatação do soluto para os quatro corantes trabalhados foi a acidez, como também observa-se que a estratégia multipamétrica de Catalán conseguiu ajustar melhor os dados experimentais dos corantes **5b-7b** e **MB** apresentando maiores valores de correlação linear (R^2) e menores valores de desvio padrão.

Com os valores descritos na **Tabela 5**, verifica-se que para a **MB** os valores de b, c e d apresentam sinais negativos, evidenciando que essa sonda exibe solvatocromismo reverso. Já para os compostos **5b-7b** encontram-se valores negativos apenas para o parâmetro de polarizabilidade, o que se pode explicar pelo fato de que não puderam ser obtidos dados solvatocrômicos em solventes de menor polaridade.

A **Figura 38** ilustra os gráficos de $E_T(\text{experimental})$ para os corante **5b-7b** em função da energia de transição molar calculada, utilizando as estratégias multipamétricas de KAT e Catalán. A análise dos dados sugere que os valores de R^2 obtidos para a estratégia multiparamétrica de Catalán são superiores aos apresentados a partir da estratégia multiparamétrica de KAT, evidenciando assim, mais uma vez, que a equação de Catalán consegue ajustar melhor os dados experimentais para os corantes estudados.

Figura 38. Relação entre os valores de E_T calculados e de E_T obtidos experimentalmente para os corantes **5b-7b**, considerando as estratégias multiparamétricas de Catalán e KAT.



A fim de comprovar a influência de cada parâmetro na solvatação dos corantes estudados, utilizaram-se as **Equações 3 e 4** em um estudo de exclusão alternada de cada parâmetro (acidez, basicidade, polaridade e polarizabilidade). Desse modo, pode-se verificar qual é o peso da contribuição de cada parâmetro sobre o caráter solvatocrômico do corante estudado. Os dados estão descritos nas **Tabelas 6 e 7**.

Tabela 6. Influência de cada parâmetro na correlação linear utilizando a estratégia multiparamétrica de KAT para os corantes **5b-7b** e **MB**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	s	N	S.D.	R^2
5b	44,47	x	5,69	4,61	18	3,62	0,38
	43,43	8,08	x	5,57	18	1,41	0,93
	48,34	7,78	-0,89	x	18	1,79	0,88
6b	47,56	x	6,58	3,88	18	3,41	0,43
	47,23	8,24	x	4,50	18	0,84	0,97
	50,75	7,78	0,20	x	18	1,24	0,94
7b	51,81	x	-1,52	1,10	15	3,52	0,13
	43,46	7,20	x	5,68	15	1,51	0,90
	51,69	6,90	-5,63	x	15	1,66	0,88
MB	50,06	x	2,96	0,35	24	4,91	0,18
	47,80	9,13	x	0,44	24	3,17	0,77
	49,90	10,56	4,25	x	24	2,97	0,81

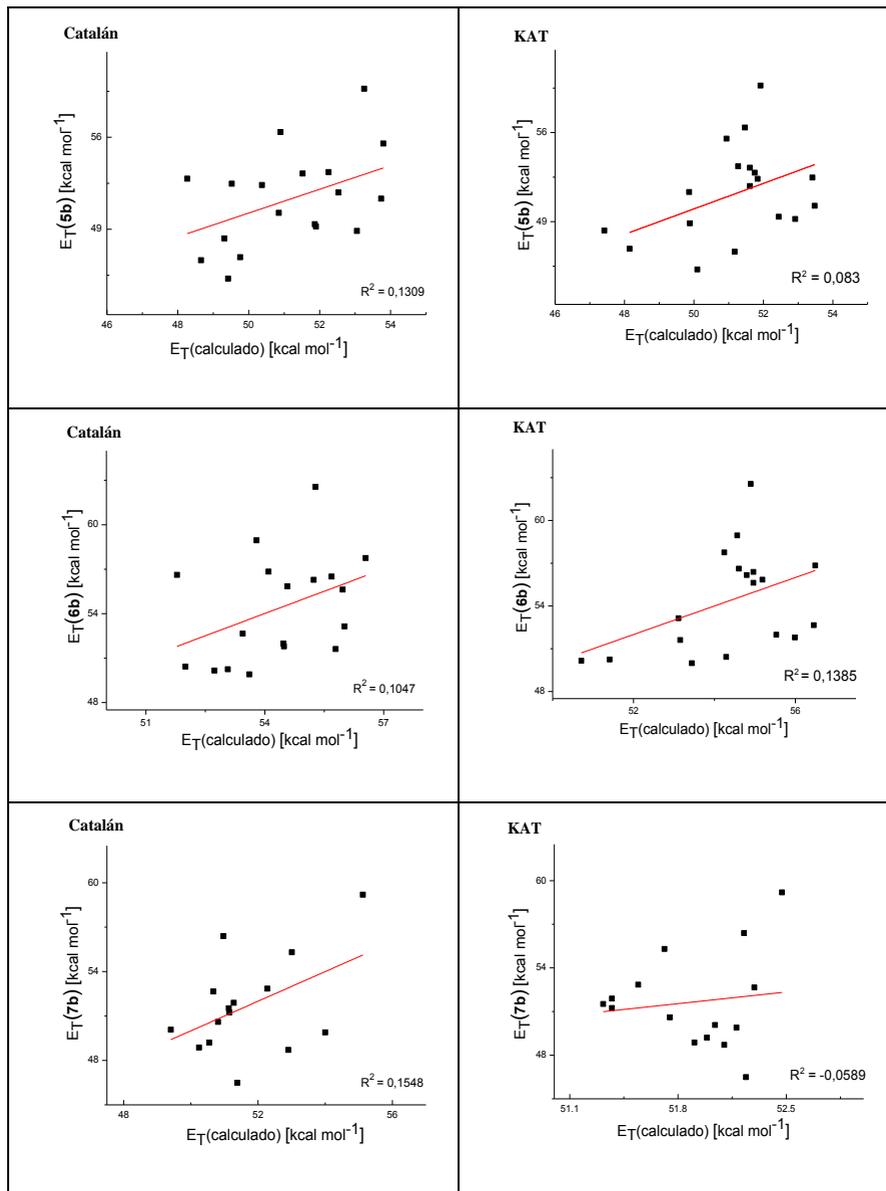
Tabela 7. Influência de cada parâmetro na correlação linear utilizando a estratégia multiparamétrica de Catalán para os corantes **5b**, **6b**, **7b** e **MB**.

Corante	$E_T(\text{corante})_0$	a	b	c	d	N	S.D.	R^2
5b	56,69	x	0,22	-17,57	8,60	18	3,59	0,46
	49,26	10,83	x	-6,72	4,81	18	1,15	0,95
	42,14	11,44	2,49	x	5,79	18	1,11	0,96
	51,04	11,33	1,09	-4,61	x	18	1,31	0,94
6b	61,85	x	0,96	-16,40	4,59	18	3,60	0,39
	55,39	11,04	x	-5,84	0,30	18	1,03	0,96
	48,16	11,62	3,16	x	1,76	18	0,80	0,98
	52,48	11,43	2,55	-3,45	x	18	0,79	0,98
7b	66,03	x	-6,22	-12,37	-2,33	15	3,28	0,46
	47,33	10,30	x	-3,54	4,22	15	0,71	0,98
	41,58	11,09	2,22	x	6,22	15	0,67	0,98
	50,68	10,16	-0,44	-2,76	x	15	0,93	0,97
MB	67,90	x	-1,84	-23,62	2,52	24	4,77	0,36
	57,59	15,79	x	-10,14	-2,77	24	2,04	0,92
	51,69	16,46	-1,34	x	-3,79	24	2,15	0,91
	59,44	15,16	-1,93	-13,96	x	24	2,06	0,91

A partir dos dados apresentados nas **Tabelas 6 e 7** pode-se verificar que o parâmetro de acidez do solvente apresenta a maior influência sobre os sistemas estudados, pois os valores de correlação linear são muito baixos quando o parâmetro referente à acidez do meio é excluído da correlação, o que torna os valores de desvio padrão mais altos.

Assim, pode-se dizer que a solvatação dos compostos **5b-7b** se dá principalmente através de interações específicas do solvente, ou seja, por meio das ligações de hidrogênio do meio com o grupo fenolato presente no corante, tendo em vista que a acidez do solvente reflete a sua capacidade em doar ligações de hidrogênio (KAMLET et al., 1983; VALEUR, 2001, REICHARDT, 2003). A **Figura 39** exemplifica de forma gráfica a influência da acidez sobre a solvatação do soluto.

Figura 39. Relação entre E_T calculado e E_T dos corantes **5b-7b**, utilizando as estratégias de Catalán e KAT e desconsiderando o parâmetro de acidez (SA).



6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foram sintetizados e caracterizados três novos corantes derivados da merocianina de Brooker. Os compostos, na sua forma desprotonada, apresentaram solvatocromismo negativo e puderam ser utilizados como sondas solvatocrômicas.

Os compostos foram estudados em 28 solventes puros de diferentes polaridades, no entanto, em solventes apolares, os corantes sintetizados não apresentaram solubilidade, como por exemplo, *n*-hexano, ciclo-hexano, tolueno e éter etílico, impossibilitando a análise do solvatocromismo em solventes de baixa polaridade. A partir dos estudos com os solventes puros, foi possível determinar que os compostos exibem solvatocromismo negativo.

Os corantes estudados não apresentaram termoisomerização, uma vez que não houve praticamente deslocamento da banda solvatocrômica, como também, na faixa de concentração trabalhada, não ocorreu o fenômeno de auto-agregação soluto-soluto.

Os estudos com as equações multiparamétricas revelaram que a equação de Catalán ajusta melhor os dados experimentais dos corantes trabalhados que a equação de KAT, tendo em vista que os valores obtidos de correlação linear foram superiores e os valores de desvio padrão foram menores para a estratégia de Catalán. Verificou-se a partir desse estudo que o parâmetro de acidez do solvente é o que apresenta maior influência no solvatocromismo observado para os corantes estudados.

Tem-se como perspectiva para os estudos efetuados a síntese do composto trissubstituído a partir da reação do composto **6a** com o iodeto de 1,2-dimetilpiridínio (**9**). Além disso, pode-se pensar no planejamento de corantes análogos aos já sintetizados apresentando grupos alquila ligados ao nitrogênio piridínico diferentes do grupo metil, a fim de tornar os sistemas mais lipofílicos e assim solúveis em solventes menos polares. Isso permitiria ampliar a gama de solventes explorados a fim de avaliar se os corantes poderiam apresentar reversão de seu solvatocromismo em solventes menos polares. Os sistemas sintetizados abrem a possibilidade de serem utilizados na montagem de dispositivos de detecção de analitos, como também em estudos envolvendo polímeros funcionalizados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HALIM, S. T.; AWAD, M. K. Absorption, fluorescence, and semiempirical ASED-MO studies on a typical Brooker's merocyanine dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 754, n. 1–3, p. 16–24, 2005.

ALI, K. et al. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **Phytochemistry Reviews**, v. 9, n. 3, p. 357–378, 2010.

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

BURGER, K. **Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents: experimental methods for their investigation**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1983.

BROOKER, L. G. S.; KEYES, G. Color and Constitution XL. Anhydronium Bases of p-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1398, p. 5350–5356, 1951.

BROOKER, L. G. S. et al. Studies in the cyanine dye series. XI. The merocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 5326–5331, 1951.

CAVALLI, V. et al. The fluorosolvatochromism of Brooker's merocyanine in pure and in mixed solvents. **Journal of Fluorescence**, v. 16, n. 1, p. 77–86, 2006.

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.

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

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

DOGONADZE, Revaz R. **The chemical physics of solvation**. Amsterdam: Elsevier, 1985.

EFFENBERGER, F.; WURTHNER, F. 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophene-a New Dye with Pronounced Positive Solvatochromism. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 32, p. 719–721, 1993.

GAO, S. LIU.; ZHANG, X.; LIU, C.; OIAO, Z. LIU. Two-photon fluorescence and fluorescence imaging of two styryl heterocyclic dyes combined with DNA. **Spectrochimica Acta Part A; Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.156, p. 1-8, 2016.

GUTIÉRREZ-ARZALUZ, L.; ROCHA-RINZA, T.; CORTÉS-GUZMÁN, F. Stilbene photoisomerization driving force as revealed by the topology of the electron density and QTAIM properties. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1053, p. 214–219, 2015.

ISAAD, J.; SALAÜN, F. Functionalized poly (vinyl alcohol) polymer as chemodosimeter material for the colorimetric sensing of cyanide in pure water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 26–33, 2011.

ISHCHENKO, A. A. et al. Electronic structure and fluorescent properties of malonitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism. **Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)**, v. 104, n. 1, p. 57–68, 2008.

JACQUES, P. On the Relative Contributions of Nonspecific and Specific Interactions to the Unusual Solvatochromism of a Typical Merocyanine Dye. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 22, p. 5535–5539, 1986.

KAMLET, M. J. et al. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π , α , and β , and some methods for simplifying the generalized Solvatochromic Equation. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, p. 2877–2877, 1983.

KASIOTIS, K. M. et al. Resveratrol and related stilbenes: Their anti-aging and anti-angiogenic properties. **Food and Chemical Toxicology**, v. 61, p. 112–120, 2013.

KISELEV, K. V. et al. Stilbene biosynthesis in the needles of spruce *Picea jezoensis*. **Phytochemistry**, v. 131, p. 57–67, 2016.

KOOPMANS, C.; RITTER, H. Color Change of N - Isopropylacrylamide Copolymer Bearing Reichardt's Dye as Optical Sensor for Lower Critical Solution Temperature and for Host–Guest Interaction with β -Cyclodextrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3502–3503, 2007.

KOSOWER, M. E. 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.

KUSWANDI, B. et al. Tripodal Receptors for Cation and Anion Sensors. **Sensors**, v. 6, p. 978–1017, 2006.

LIMMONGKON, A. et al. Antioxidant activity, total phenolic, and resveratrol content in five cultivars of peanut sprouts. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 7, n. 4, p. 332–338, 2017.

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 Solvents**. Wiley; Israel: The Hebrew University of Jerusalem, v. 4, 1998.

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**, n. 7, p. 1165–1180, 2008.

MANZONI, V.; COUTINHO, K.; CANUTO, S. An insightful approach for understanding solvatochromic reversal. **Chemical Physics Letters**, v. 655–656, p. 30–34, 2016.

MESSINA, F. et al. Effect of substituted stilbenes on platelet function. **Fitoterapia**, v. 105, p. 228–233, 2015.

MISHRA, A. et al. Cyanines during the 1990s: A Review. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 1973–2011, 2000.

MOHR, G. J. Chromo- and Fluororeactands: Indicators for Detection of Neutral Analytes by Using Reversible Covalent-Bond Chemistry. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 5, p. 1082–1090, 2004.

MORLEY, J. O. et al. Fundamental Studies on Brooker's Merocyanine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 42, p. 10192–10202, 1997.

NANDI, L. G. et al. Optical devices for the detection of cyanide in water based on ethyl(hydroxyethyl)cellulose functionalized with perichromic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1548–1556, 2017.

NICOLINI, J. et al. Interaction of Cyclodextrins with Brooker's Merocyanine in Aqueous Solution. **Spectroscopy Letters**, v. 42, n. 1, p. 35–41, 2009.

OELGEMÖLLER, M. et al. Synthesis, structural characterization and photoisomerization of cyclic stilbenes. **Tetrahedron**, v. 68, n. 21, p. 4048–4056, 2012.

OGATA, Y., KAWASAKI, A., SUGIURA, F. kinetics and Mechanism of the Duff Reaction. **Tetrahedron**, v. 24, p. 5001–5010, 1968.

OROZCO, M.; LUQUE, F. J. Theoretical methods for the description of the solvent effect in biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 4187–4225, 2001.

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.

PETRYK, M., SZYMKOWIAK, J., GIERCZYK, B., et al. Chiral, triformylphenol-derived salen-type [4 + 6] organic cages. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 14, p. 7495-7499, 2016.

PAVIA, D. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

QIN, C. et al. Optical properties of stilbene-type dyes containing various terminal donor and acceptor groups. **Optical Materials**, v. 30, n. 10, p. 1607–1615, 2008.

REICHARDT, C. Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chi ro-Solvatochromism of Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes. **Chemical Society Reviews**, v. 21, n. 3, p. 147–153, 1992.

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

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

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, terceira edição, 2003.

REZENDE, M. C. A generalized reversal model for the solvatochromism of merocyanines. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 460–467, 2016.

SEOUD, E. A. O. Solvation Simplified. **Quimica Nova**, v. 33, n. 10, p. 2187–2192, 2010.

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

SVETLICHNYI, V. A.; MESHALKIN, Y. P. Two-photon absorption and laser photolysis of trans-stilbene substitutes. **Optics Communications**, v. 280, n. 2, p. 379–386, 2007.

TESTONI, F. M. et al. Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond accepting solvents. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 1704–1711, 2009.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

VAZ, R. et al. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2015.

XIAO, K. et al. A colorimetric and fluorescent dual-channel cyanide ion probe using crosslinked polymer microspheres functionalized with protonated Brooker's merocyanine. **Dyes and Pigments**, v. 116, p. 82–88, 2015.

XI, W. et al. A novel stilbene-based organic dye with trans-cis isomer, polymorphism and aggregation-induced emission behavior. **Dyes and Pigments**, v. 122, p. 31–39, 2015.

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

ZHAO, X. et al. Antiviral effect of resveratrol in ducklings infected with virulent duck enteritis virus. **Antiviral Research**, v. 130, p. 93–100, 2016.

ZHU, B., ZHANG, H. et al. The determination of thiols based using a probe that utilizes both an absorption red-shift and fluorescence enhancement. **Dyes and Pigments**, v. 86, p. 87-92, 2010.

ZHOU, Y. et al. Aptamer adaptive binding assessed by stilbene photoisomerization towards regenerating aptasensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, p. 245–255, 2018.

ZHU, Y. C. et al. Synthesis, fluorescence properties and applications of two novel oxadiazole-based stilbene optical brighteners as UV protectants for insect baculovirus. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 125, p. 8–12, 2013.

8. ANEXOS

Figura S1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do iodeto de 1,4-dimetilpiridínio.

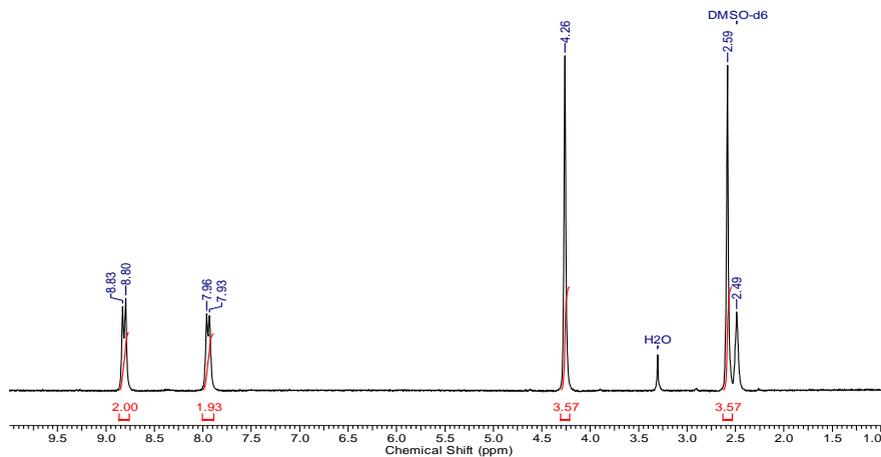


Figura S2. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do iodeto de 1,2-dimetilpiridínio.

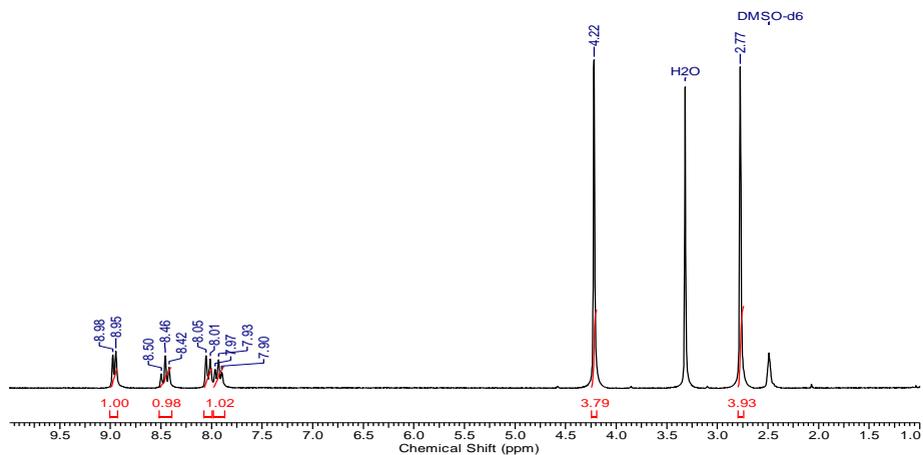


Figura S3. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) do 2-Hidroxibenzeno-1,3,5-tricarboxaldeído.

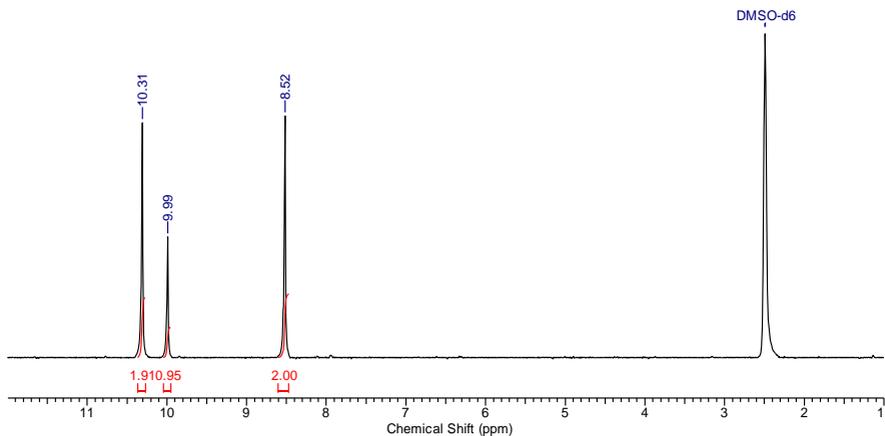


Figura S4. Gráfico de DSC para o composto **5b**.

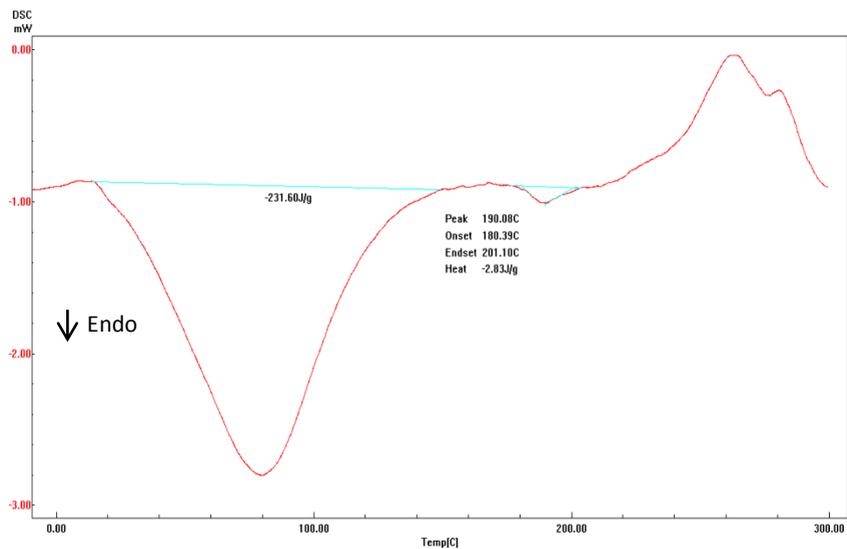


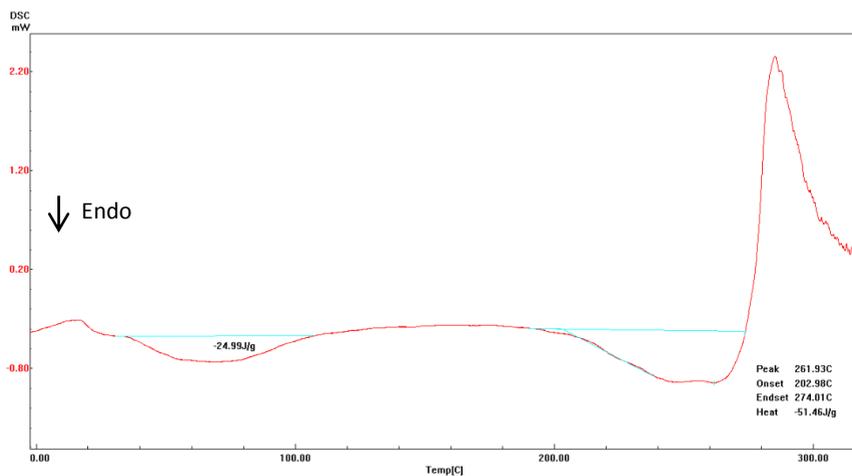
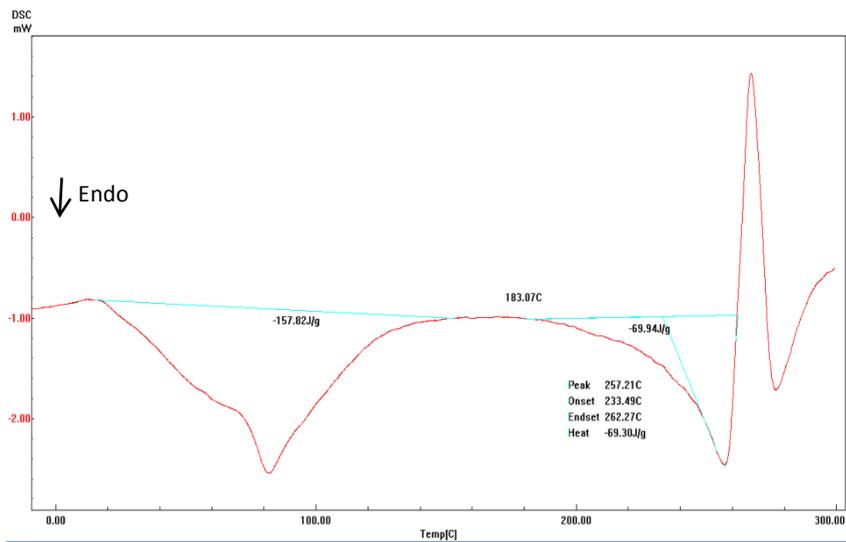
Figura S5. Gráfico de DSC para o composto **6b**.**Figura S6.** Gráfico de DSC para o composto **7b**.

Tabela S1. Valores dos parâmetros de Kamlet-Abboud-Taft e de Catalán para os 28 solventes testados.

Solvente	α^b	β^b	π^{*b}	SA^a	SB^a	SdP^a	SP^a
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
Etanol	0,860	0,750	0,540	0,400	0,658	0,783	0,633
Éter Etilico	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
1-Butanol	0,790	0,880	0,470	0,341	0,809	0,655	0,674
2-Propanol	0,760	0,840	0,480	0,283	0,83	0,808	0,633
1-Octanol	0,770	0,810	0,400	0,299	0,923	0,454	0,713
1-Decanol	0,700	0,820	0,450	0,259	0,912	0,383	0,722
1,2-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
Clorofórmio	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

(continua)

1-Pentanol	0,840	0,860	0,840	0,000	0,056	0,000	0,616
1-Propanol	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
Ciclo-hexano	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-Metil-2-propanol	0,420	0,930	0,410	0,000	0,128	0,284	0,782

^aValores obtidos de (CATALÁN, 2009) ; ^b Valores obtidos de (KAMLET et al., 1983).

(Final)

Tabela S2. Comprimentos de onda máximos dos compostos **5b**, **6b**, **7b** e **MB**.

Comprimento de onda máximo (nm)				
Solventes	5b	6b	7b	MB
Água	479	457	484	443
Etano-1,2-diol	507	485	510	473
Metanol	515	495	518	485
Etanol	536	506	541	514
Éter etílico	--	--	--	--
Álcool benzílico	541	505	544	527
1-Butanol	546	512	555	530
2-Propanol	552	514	558	549
1-Octanol	--	--	--	551
1-Decanol	--	--	--	560
1,2-Dimetoxietano	--	--	--	--
Acetonitrila	557	538	573	573
DMSO	569	543	571	576
DMF	579	550	581	583
DMA	581	552	585	584
Acetona	585	554	587	570
1,2-Dicloroetano	592	570	--	610
Diclorometano	610	569	--	611
Acetofenona	613	567	615	595
Clorofórmio	--	--	--	620
Acetato de etila	--	--	--	606
<i>n</i> -Hexano	--	--	--	500
1-Pentanol	545	503	565	536
1-Propanol	537	508	551	523
THF	632	573	--	608
Ciclo-hexano	--	--	--	--
Tolueno	--	--	--	--
2-Metil-2-propanol	--	--	--	575