

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JULIANA DA SILVA GOULART

**DERIVADOS DE AMINOFENIL-NAFTOQUINONAS: síntese,
propriedades fotofísicas e possíveis aplicações**

**RIO DE JANEIRO
2025**

JULIANA DA SILVA GOULART

DERIVADOS DE AMINOFENIL-NAFTOQUINONAS: síntese, propriedades fotofísicas e
possíveis aplicações

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dr. Simon John Garden
Prof. Dr. Nanci Camara de Lucas Garden

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

G694d Goulart, Juliana da Silva
Derivados de aminofenil-naftoquinonas: síntese,
propriedades fotofísicas e possíveis aplicações /
Juliana da Silva Goulart. -- Rio de Janeiro, 2025.
227 f.

Orientador: Simon John Garden.
Coorientadora: Nanci Camara de Lucas Garden.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

1. naftoquinonas. 2. solvatochromismo. 3.
acidocromismo. 4. fotossensibilizadores. 5.
transferência de carga. I. Garden, Simon John,
orient. II. Garden, Nanci Camara de Lucas,
coorient. III. Título.

JULIANA DA SILVA GOULART

DERIVADOS DE AMINOFENIL-NAFTOQUINONAS: síntese, propriedades fotofísicas e possíveis aplicações

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 SIMON JOHN GARDEN
Data: 20/03/2025 18:12:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Simon John Garden – IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 NANCY CAMARA DE LUCAS GARDEN
Data: 20/03/2025 18:19:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Nanci Camara de Lucas Garden -IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 ERICK LEITE BASTOS
Data: 20/03/2025 22:12:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Erick Leite Bastos – IQ/USP

Documento assinado digitalmente
 VANDERLEI GAGEIRO MACHADO
Data: 21/03/2025 01:26:01-0300
CPF: ***.246.539-**
Verifique as assinaturas em <https://uolsc.br>

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado – IQ/UFSC

Documento assinado digitalmente
 MARCIO CONTRUCCI SARAIWA DE MATTOS
Data: 21/03/2025 12:09:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Contrucci Saraiwa de Mattos – IQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
 PIERRE MOTHE ESTEVES
Data: 21/03/2025 12:54:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Pierre Mothe Esteves – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2025

AGRADECIMENTOS

Para mim a parte dos agradecimentos deveria ser um capítulo inteiro de pelo menos 10 páginas. Mas vou tentar fazê-lo em apenas três. Então vamos lá...

Agradeço primeiramente a Deus, Mioya ayokami, Eu ou “força que está em todo lugar” (ou o que for mais compatível com a ideia para você, leitor) por ter ajudado a escolher esse caminho, que não, não era desejado de início por N motivos e a principal acredito que seja: frustração. Mas que graças a força e, acredito eu, que proteção e guia, me fez concluir esse doutorado com um trabalho incrível que tenho muito orgulho de dizer que é meu.

Agradeço aos meus pais por terem se dedicado à nossa criação de forma exemplar e de muito sacrifício, algo que agora como mãe, comprehendo muito bem. Sou grata por terem nos incentivado a seguir o caminho do estudo. Pai, sei que, por uma frustração sua, sempre desejou que fizéssemos graduação. E você, mãe, sempre quis que eu fizesse concurso público e eu, inúmeras vezes, quis seguir o caminho contrário. Mas agora eu consigo entender melhor essa ideia. Eu dedico os meus diplomas a vocês.

À minha irmã, Annie, ou “cabeça”, por sempre acreditar em mim e ver um potencial enorme mesmo nos momentos que para mim aquilo não fazia muito sentido. Obrigada por todo carinho que você me dá e todo apoio nas minhas escolhas, sei que posso sempre contar com você. Obrigada pelos ensinamentos sobre TDAH e TEA: ver sua luta com seu diagnóstico me ajuda com minhas particularidades também.

Agradeço a João, meu marido, e Lia, minha filha, que entraram de paraquedas no meio do meu doutorado e jogaram todas as peças do tabuleiro para cima e como um milagre tudo caiu da forma que deveria ser e tudo fez sentido. Vocês deram um novo significado para a minha vida e eu sou extremamente grata por isso.

Aos meus avós, por todo carinho comigo desde bebezinha até aqui na fase adulta. Em especial para o meu avô Jorge e minha avó Noemia que infelizmente não vão ver a conclusão dessa etapa da minha vida aqui, mas estão acompanhando lá de cima. Para minha avó Hélia, que sabe dos meus objetivos e desejos e reza todos os dias antes de dormir para que eu consiga alcançá-los. Dedico-te, vó, minha guerreira, todas as minhas conquistas. Eu te amo muito muito muito (só ela vai entender).

Agradeço a meus orientadores por toda paciência e ensinamento que vocês me passaram todos esses anos. Por toda a amizade e carinho que faziam a minha estadia no laboratório mais leve e familiar. Nanci, rainha do laser flash photolysis, você é tão incrível, eu tenho um carinho de filha por você. Aprendi tanto com os processos rápidos, transientes de nanosegundos, mas minha admiração e carinho pela pessoa e profissional que você é serão na ordem do decaimento radioativo do carbono, ou seja, estável, duradouro. Simon, te admiro tanto por toda sua genialidade e forma

como lida com seu trabalho. Seu amor pela química e pelo laboratório são coisas raras de se ver. Você é uma enciclopédia ambulante sobre todos os assuntos, não só sobre química orgânica, e estar ao seu lado faz com que, mesmo sem querer, a gente pegue um pouco de sabedoria para a gente. Muito obrigada por confiarem em mim e acreditarem que eu poderia executar um trabalho de qualidade. Eu amo vocês.

Não podia deixar de agradecer a minha psicóloga, Raquel Panzera, que me salvou quando tudo parecia não fazer sentido mais. E aí veio a importância de cuidarmos da nossa saúde mental nessa fase de graduação e pós-graduação. As escolhas teriam sido diferentes, o caminho não seria tão longo, eu iria ter me conhecido melhor bem antes. Mas tudo bem, eu também estou em paz em relação a isso. Às vezes, o caminho que percorremos é essencial para nossa transformação, de modo que tomar atalhos não iria dar no mesmo resultado que atravessar uma estrada tortuosa.

Obrigada a vocês colegas de laboratório, amigos de luz: Bruna, Matheus, Vinicius, João, Douglas, Micaeli, Rodolfo, Lorena (ou Loirena), Julia, em especial Bruna, Vinícius, João, Marcelo, Micaeli, que não dividiram apenas báquetas, cubetas e balões, mas sentimentos, experiências, amizade. Muito obrigada por tudo, mas principalmente pela presença e companhia de vocês.

Um agradecimento especial ao Raphael Henrique, cuja ajuda foi indispensável em diversos momentos nos experimentos realizados no laboratório de Fotoquímica após minha mudança para Barbacena. Rapha, sem o seu trabalho e dedicação, esta tese não estaria completa. Sou imensamente grata por todo o seu apoio – essa conquista também é sua.

A Mariana, Rafael, Mayky e Carol, pelo grupo de quarta, pela descontração e relaxamento ao meio de tantos momentos tensos. A leveza das quartas me deu forças para prosseguir.

Ao Igor pela sua dedicação com meus filhinhos cristais, obrigada pela elucidação das estruturas de Raio-X, pela paciência, pela amizade.

Ao Otávio e José Carlos pelo trabalho com a interação das moléculas com albumina humana sérica.

Ao Marcel, que é sem dúvidas o meu engenheiro favorito nesse mundo. Obrigada por toda amizade e parceria em todos esses anos. Agradeço por nossas vidas terem se cruzado lá na UFF e aqui na UFRJ. Obrigada por ser sempre animado e animar a todos a sua volta. Você é uma potência no mundo da pesquisa e indústria. A MAGTech vai longe com você e sua equipe.

A todos os envolvidos na PGQu, em especial à Luciana e ao Marcelo da secretaria do PGQu, pelo compromisso e dedicação em nos auxiliar, tornando nossa jornada na pós-graduação mais leve e enriquecedora. Muito obrigada por cuidarem de nós e sempre fazer o possível para nos ajudar. Por nos lembrar dos prazos e por nos socorrer quando os prazos são esquecidos, hehe.

Ao grupo de caronas de São Gonçalo/Itaboraí-Fundão por todas as viagens animadas e garantias de chegar há tempo na faculdade. Pelas amizades feitas dentro de cada carro, pelas risadas e desabafos. Que saudade de pegar um trânsito com vocês.

Ao professor Fabio Miranda do IQ-UFF por toda a amizade de longa data, desde a graduação, mestrado e não seria diferente aqui. Obrigada por sua dedicação em ajustar o UV no LAME-UFF para que eu pudesse usar e fazer minhas medidas de reflectância difusa. Parabéns a todos os professores do IQ-UFF que contribuem direta e indiretamente com a administração e manutenção do LAME e dos demais laboratórios multiusuários, é de dar orgulho.

Aos professores do IQ por toda troca que tivemos esses anos.

Para todos aqueles que se mostraram preocupados em "quando" eu ia terminar o doutorado. Pronto, tá aqui.

Em suma, posso afirmar com certeza que os aprendizados adquiridos ao longo do doutorado vão muito além do que está registrado nesta tese.

Às agências de fomento FAPERJ, CNPq e CAPES por financiar a nossa pesquisa.

À banca examinadora por aceitar o convite.

Muito Obrigada!

“Se queres vencer o mundo inteiro, vence-te a ti mesmo.”

-Fiódor Dostoievski

RESUMO

As nafto-1,4-quinonas são compostos facilmente encontrados na natureza e apresentam um amplo potencial para aplicações biológicas e tecnológicas, devido às suas propriedades redox, fotofísicas e fotoquímicas. A presença de duas carbonilas na sua estrutura confere às moléculas características de aceitadoras de elétrons, tornando-as adequadas para o *design* de novos corantes do tipo doador-aceitador (*push-pull*). Esses corantes são formados, essencialmente, por um fragmento rico em elétrons (doador) e um fragmento deficiente em elétrons (aceitador). Quando esses grupos estão conectados na mesma molécula, a fotoestimulação resulta em uma transferência de carga intramolecular (ICT), que reorganiza a densidade eletrônica no estado excitado em relação ao estado fundamental. Neste trabalho, apresentamos a síntese, o estudo fotofísico e as potenciais aplicações de derivados de nafto-1,4-quinonas com diferentes grupos doadores de elétrons: *N*-metilanilina (**1**), *N,N'*-dimetilanilina (**2**), 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (**3**), 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (**4**), difenilanilina (**5**), trifenilanilina (**6**), 9-*H*-carbazol (**7**) e 10-*H*-fenotiazina (**8**). A síntese dos derivados foi realizada via acoplamento oxidativo em acetonitrila (ACN) na presença de 10 mol% de ácido tríflico, resultando em rendimentos de 30-81%. A caracterização estrutural foi realizada utilizando as técnicas de FTIR, RMN ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$), HRMS e DRX. Para o estudo fotofísico foram utilizadas as técnicas de UV-vis e fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo. Todas as moléculas sintetizadas absorvem na região do visível (400-700 nm). As moléculas **1**, **3** e **5** demonstraram potencial como sondas colorimétricas de polaridade e foram avaliadas como possíveis sondas de etanol em meio polar, apresentando aplicabilidade como sondas para detecção de adulteração em gasolina. Além disso, **1** a **5** exibiram acidocromismo negativo ácido trifluoracético, enquanto **6** e **7** mostraram acidocromismo positivo após a adição de ácido tríflico em ACN, com reversibilidade após a adição de trietilamina. Foi possível determinar o pK_a (ACN) dessas moléculas por meio de espectroscopia UV-vis. Deslocamentos de Stokes elevados foram observados em cicloexano (88-181 nm), e o efeito em pastilhas de parafina foi avaliado. Os compostos **5**, **6** e **7** mostraram-se promissores como sondas fluorimétricas para detecção de adulteração de gasolina com hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, a interação intermolecular entre o composto **1** e **6** com albumina sérica humana (HSA) foi investigada utilizando espectroscopia. Por fim, **1**, **5**, **6** e **7** apresentaram elevados rendimentos de formação de oxigênio singlete, tornando-os candidatos promissores para uso como fotossensibilizadores tipo II, ampliando suas potenciais aplicações tecnológicas e biomédicas.

Palavras chaves: naftoquinonas, sondas colorimétricos, transferência de carga, fotossensibilizadores, acidocromismo.

ABSTRACT

Naphtho-1,4-quinones are compounds easily found in nature and exhibit significant potential for biological and technological applications due to their redox, photophysical, and photochemical properties. The presence of two carbonyl groups in their structure imparts electron-accepting characteristics to these molecules, making them suitable for the design of new donor-acceptor (push-pull) dyes. These dyes essentially consist of an electron-rich fragment (donor) and an electron-deficient fragment (acceptor). When these groups are connected within the same molecule, photoexcitation results in intramolecular charge transfer (ICT), which reorganizes the electronic density in the excited state compared to the ground state. In this study, we present the synthesis, photophysical properties, and potential applications of naphtho-1,4-quinone derivatives with various electron-donating groups: *N*-methylaniline (**1**), *N,N'*-dimethylaniline (**2**), 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (**3**), 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (**4**), diphenylaniline (**5**), triphenylaniline (**6**), 9-*H*-carbazole (**7**), and 10-*H*-phenothiazine (**8**). The products were synthesized via oxidative coupling in acetonitrile (ACN) in the presence of 10 mol% triflic acid, achieving yields ranging from 30-81%. Structural characterization was performed using FTIR, NMR ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$), HRMS, and XRD techniques. The photophysical studies were conducted using UV-vis absorption and steady-state/time-resolved fluorescence techniques. All synthesized molecules absorb in the visible region (400-700 nm). Molecules **1**, **3**, and **5** demonstrated potential as polarity-sensitive colorimetric sensors and were evaluated as possible ethanol sensors in polar media, showing applicability in detecting gasoline adulteration. Additionally, **1** to **5** exhibited negative acidichromism upon the addition of trifluoroacetic acid, while **6** and **7** showed positive acidichromism upon the addition triflic acid in ACN, with reversibility upon the addition of triethylamine. The $\text{pK}_\text{a}(\text{ACN})$ values of these molecules were determined using UV-vis spectroscopy. Large Stokes shifts were observed in cyclohexane (88-181 nm), and the effect in paraffin pellets were evaluated. Compounds **5**, **6**, and **7** showed promise as fluorimetric sensors for detecting gasoline adulteration with long-chain hydrocarbons. Furthermore, the intermolecular interaction between compounds **1** and **6** with human serum albumin (HSA) was investigated using spectroscopy. Finally, compounds **1**, **5**, **6**, and **7** exhibited large singlet oxygen generation yields, making them promising candidates for use as type II photosensitizers, thereby broadening their potential technological and biomedical applications.

Keywords: naphthoquinones, colorimetric sensors, charge transfer, photosensitizers, acidichromism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transições eletrônicas envolvidas na absorção de luz e seus comprimentos de onda característicos em compostos orgânicos.....	25
Figura 2. Representação esquemática do Princípio de Franck-Condon: transição vertical entre os estados vibracionais do estado fundamental e do estado excitado.....	26
Figura 3. Representação simplificada do diagrama de Jablonski. As setas retas representam processos radiativos, enquanto as setas onduladas indicam processos não radiativos. 1. Absorção; 2. Fluorescência; 3. Fosforescência; a. Relaxação vibracional; b. Conversão interna; c. Cruzamento intersistema.	27
Figura 4. Esquerda: definição do deslocamento de Stokes. Direita: Exemplos de deslocamento de Stokes com os espectros da Rodamina 6G em etanol e do 4-(Dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilaminostiril)-4H-pirano (DCM) em H_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹	28
Figura 5. Processo de supressão intermolecular estático e dinâmico.....	29
Figura 6. A estrutura química dos estados de excitação local (LE), TICT, PICT, RICT, WICT e ICT parcialmente torcido (pTICT) dos derivados de ABN.	31
Figura 7. Ilustração do solvatocromismo positivo e negativo: efeito da polaridade do solvente na estabilização dos estados eletrônico excitado e fundamental.	32
Figura 8. Posição das carbonilas e estrutura dos diferentes tipos de quinonas.	33
Figura 9. Estrutura molecular da lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona).....	33
Figura 10. Síntese de 1,4-naftoquinonas substituídas.....	34
Figura 11. Esquema do processo redox em meio prótico e aprótico de quinonas.....	35
Figura 12. Ciclo redox induzido por quinonas em sistemas biológicos.....	36
Figura 13. Parte superior: Diagrama dos orbitais moleculares do oxigênio no estado triplete (${}^3\text{O}_2$) e no estado singlete (${}^1\text{O}_2$). Parte inferior: Esquema da transferência de energia de um sensibilizador no estado triplete para o ${}^3\text{O}_2$, resultando na formação de ${}^1\text{O}_2$	37
Figura 14. Mecanismo da fotossensibilização tipo I (transferência de elétron) e tipo II (transferência de energia).	37
Figura 15. Reação de tetrahidroquinolina com a 1,4-naftoquinona utilizando o método I.	56
Figura 16. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ (400 MHz, CDCl_3) do produto A com contaminação de naftoquinona.	57
Figura 17. Espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$ (101 MHz, CDCl_3) do produto A com contaminação de naftoquinona.	57

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto B	58
Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) do produto B	58
Figura 20. Representação esquemática dos intermediários de reação da tetrahidroquinolina com a 1,4-naftoquinona para a formação do produto de acoplamento carbono-carbono pelo método I	59
Figura 21. Estrutura do produto de duplo acoplamento oxidativo, composto B: formação de ligações C-N e C-C entre um equivalente de THQ e dois equivalentes de naftoquinona.	60
Figura 22. Fotos do resultado da análise por CCD (eluente: hexanos/ CH_2Cl_2 , 1:1 V/V, x3) de reações entre naftoquinona (NQ) e THQ na presença de Cu(II) em AcOH. A foto 01 mostra a formação de três produtos coloridos após uma hora de aquecimento (a) 1:1 NQ/THQ; (b) 2:1 NQ/THQ). A foto 02 compara: (a) a reação de NQ/THQ (2:1); (b) a reação do produto A (NQ-THQ acoplado CC obtido pelo método I) com naftoquinona (mostrando a formação do produto B) e (c) o produto B (NQ ₂ -THQ acoplado CC/CN obtido pelo método I). As fotos 03 e 04 (sob luz UV, 254 nm) mostram as reações: (a) 1:1 NQ/THQ e (b) 2:1 NQ/THQ, ambas após 5 horas de aquecimento e depois 20 h na temperatura ambiente e, (c) a reação do produto A (NQ-THQ acoplado CC) com NQ após 2 h de aquecimento e 20 h na temperatura ambiente (NQ é visível na parte superior da placa cromatográfica sob luz UV, 254 nm, análises (b) e (c)).....	61
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto C obtido por Método II.	62
Figura 24. Expansão da região aromática do espectro de ^1H - ^1H COSY do produto C obtido pelo Método II mostrando os acoplamentos entre os hidrogênios dos dois grupos benzo (da naftoquinona e da tetraidroquinona).....	63
Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto C obtido por Método II.	63
Figura 26. Expansão do espectro HMBC mostrando os acoplamentos de 2J e 3J de hidrogênios com os carbonos quaternários Csp^2 em 152,7 e 141,3 ppm evidenciando a ligação com nitrogênio.....	64
Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto B obtido por Método II.	65
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) do produto B obtido por Método II.	65
Figura 29. Esquema de possíveis intermediários para a formação dos produtos A (de acoplamento C-C), B (de acoplamento C-C e C-N), e C (de acoplamento C-N) por método II (AcOH, 10 mol % $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	66
Figura 30. Reação da 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina com 1,4-naftoquinona em ácido acético glacial, na presença de 10 mol% $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67

Figura 31. Espectros na região do UV-vis em hexanos (Hex), acetonitrila (ACN) e etanol (EtOH) dos produtos da reação de 1,4-naftoquinona com tetrahidroquinolina.....	68
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da NQMA (1).....	72
Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) da NQMA (1).....	73
Figura 34. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da NQDMA (2).....	74
Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) da NQDMA (2).....	74
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) do composto 3 (THQ-NQ).....	76
Figura 37. Expansões do espectro 2D ^1H - ^1H COSY de 3 mostrando os acoplamentos de 3J entre os hidrogênios da região aromática (esquerda) e alifática (direita).....	76
Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) do composto 3 (THQ-NQ).....	77
Figura 39. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) do produto 4.	78
Figura 40. Expansão das regiões aromática (esquerda) e alifática (direita) do espectro bidimensional ^1H - ^1H COSY mostrando os acoplamentos homonuclear 3J do produto 4 (MeTHQ-NQ).....	79
Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d_6) do produto 4.	79
Figura 42. Esquerda: Espectro bidimensional HSQC mostrando os acoplamentos 1J entre ^1H e ^{13}C do produto 4. Direita: Espectro bidimensional HMBC mostrando os acoplamentos 3J entre ^1H e ^{13}C do produto 4.	80
Figura 43. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) do produto 5.	81
Figura 44. Acoplamentos de ^1H com ^{13}C à longa distância na estrutura de composto 5.	82
Figura 45. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto 6.	83
Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto 6.	83
Figura 47. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) do produto 7.	84
Figura 48. Espectro bi-dimensional ^1H - ^1H COSY (400 MHz, DMSO-d_6) do produto 7.....	85
Figura 49. Espectros de RMN de ^{13}C (esquerda, 101 MHz, DMSO-d_6) e DEPT-90 (direita) do produto 7.....	85
Figura 50. Espectro bidimensional HSQC do produto 7, o espectro DEPT-90 é utilizado como referência no eixo y.	86
Figura 51. Espectro bidimensional HMBC do produto 7 e uma expansão do espectro de HMBC mostrando os acoplamentos da região mais congestionada.	86
Figura 52. Assinalamento parcial dos sinais de ^1H e de ^{13}C da estrutura do produto 7.	87
Figura 53. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) do produto 8.	88
Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d_6) do produto 8.	89

Figura 55. Espectro bidimensional HSQC mostrando os acoplamentos 1J entre ^1H e ^{13}C do produto 8.....	89
Figura 56. Expansão do espectro bidimensional HMBC mostrando os acoplamentos 3J da ligação NH com ^{13}C do produto 8	90
Figura 57. A estrutura do produto 8 mostrando os sistemas de <i>spin</i> dos dois anéis aromáticos da fenotiazina e o acoplamento 3J da ligação NH com os carbonos das ligações CH vizinhas.....	90
Figura 58. Representação ORTEP (elipsoides com 50% de probabilidade) da unidade assimétrica de 2, 3, 6 e 7. Hidrogênios foram omitidos para melhor clareza.....	91
Figura 59. Representação da distribuição de cargas parciais na molécula 2 atribuídas à deslocalização eletrônica por ressonância.....	94
Figura 60. Espectro UV-vis normalizado na região do UV dos compostos 1-8 em ACN e comprimentos de onda máximos na região do visível.....	95
Figura 61. Espectros de absorção normalizados e fotografias das soluções dos compostos 1 e 2 em cicloexano (CH), tolueno (tol), clorobenzeno (PhCl), tetraidrofurano (THF), diclorometano (DCM), triclorometano (CHL), acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol (EtOH), respectivamente da esquerda para a direita.....	97
Figura 62. Valores de E_T (corante) contra E_T (30) para os corantes 1-8 em 12 solventes.....	100
Figura 63. Valores de E_T (corante) contra E_T (30) para os corantes 1-8 sem solventes polares próticos.....	101
Figura 64. Correlação dos valores de E_T para os pares de moléculas 1-3 (A), 2-4 (B), 5-7 (C) e 3-8 (D).	102
Figura 65. Esquerda: TMS - Molécula sintetizada no trabalho de Kothavale e colaboradores. Direita: Espectros de UV-vis da TMS em 9 solventes com diferentes polaridades. (Kothavale & Sekar, 2017).....	105
Figura 66. Espectros de absorção de 2 ($2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em ACN com adição de ácido trifluoroacético.....	106
Figura 67. Representação da protonação do composto 2 e inibição da doação de elétrons do grupo dimetilamino para o grupo naftoquinona.	107
Figura 68. Gráfico $[A]$ e $[\text{HA}^+]$ versus $[\text{TFA}]$ de 2.....	108
Figura 69. Correlação linear para determinação do $\text{pKa}(\text{ACN})$ da NQDMA (2)	109
Figura 70. A) Alterações na concentração de $[A]$ e $[\text{HA}^+]$ com a adição gradual de TFA. B) Gráfico para determinar o valor de $\text{pKa}(\text{ACN})$ do composto NQTHQ (3).....	109

Figura 71. Espectros UV-vis em acetonitrila de 5 (A) e 6 (B) na presença de 0,435 mol.L ⁻¹ de ácido trifluoracético.....	110
Figura 72. A) Espectro de absorção no UV-vis de 5 em acetonitrila com adição parcial de solução de TfOH; B) Gráfico [A]/[HA ⁺] versus [TfOH] de 5; C) Determinação do valor de pKa(ACN) de 5 com adição de TfOH.	111
Figura 73. À esquerda: Espectros UV-vis de 6 em ACN com adição de TfOH. À direita: Representação da espécie formada na presença do TfOH.....	112
Figura 74. A) Alterações na concentração de [A] e [HA ⁺] com a adição gradual de TFA. B) Gráfico para determinar o valor de pKa(ACN) do composto 6.	113
Figura 75. Compostos orgânicos conhecidos e os respectivos valores de pKa(ACN) dos ácidos conjugados de cada composto. (Tshepelevitsh <i>et al.</i> , 2019)	113
Figura 76. Espectros de fluorescência dos corantes 1-8 em solução de CH.	114
Figura 77. Espectros de fosforescência do ¹ O ₂ de soluções de 1-7 (λ_{exc} = 500nm) e da perinaftenona (λ_{exc} = 355nm) em CCl ₄	117
Figura 78. Gráficos do ajuste linear da intensidade da fosforescência do oxigênio singlete versus a intensidade da luz de excitação do Exp 2 para as amostras 1-7 e para perinaftenona.	118
Figura 79. Estruturas análogas ao DMABN.....	120
Figura 80. Ilustração da liberdade rotacional do D-π-A: DMABN e os corantes 1 a 8.....	120
Figura 81. Ilustração do ângulo de torção entre os grupos naftoquinona e aminofenileno para os corantes 2, 3, 6, e 7 como determinado por raio-X de mono-cristal.....	120
Figura 82. Discos de parafina contendo aproximadamente 100 ppm de 1-6.	121
Figura 83. (A) Espectro de emissão dos discos de parafina contendo 1-6. B) Tempo de vida de 4 em CH e parafina.....	122
Figura 84. Voltamogramas cílicos de 1 (cima), 2 (meio) e 3 (baixo) em ACN contendo 0.1 mol·L ⁻¹ de NBu ₄ PF ₆ . Eletrodos: referência = Ag/AgCl; trabalho = carbono; auxiliar = platina. Velocidade de varredura: 100 mV·s ⁻¹ ; referência interna: ferroceno.	123
Figura 85. Os dados experimentais de VC (esquerda) e UV (direita) do composto 1 no solvente ACN, mostrando a determinação das posições de onset e offset utilizadas para calcular os níveis de energia experimentais do HOMO e LUMO.....	125
Figura 86. Supressão da fluorescência de 3 em hexanos por adição de etanol absoluto.....	126
Figura 87. Cubetas contendo as moléculas 1, 3 e 5 em gasolina tratada (cubeta da esquerda) e bruta (cubeta da direita) sob iluminação com luz branca e UV, evidenciando as diferenças de coloração e emissão fluorescente.	127

Figura 88. À esquerda: Espectros de emissão normalizados da gasolina bruta, de 1, 3, e 5 em gasolina tratada. À direita: Adição de etanol em solução de 1 em gasolina tratada.....	128
Figura 89. Espectros de emissão das sondas 5 (esquerda) e 6 (direita) em cicloexano e tolueno e a diferença de comprimento de onda de emissão (λ_{\max}) entre os solventes.....	128
Figura 90. À esquerda: Espectro de emissão de 5 em cicloexano com adições sucessivas de tolueno. À direita: comparação com a emissão de 5 em gasolina tratada (espectro em vermelho).....	129
Figura 91. Esquerda, superior: mudanças no espectro de emissão de 5 em gasolina tratada com adição sucessiva de dodecano. Direita, superior: curva relacionando a porcentagem de dodecano com o comprimento de emissão máxima de 5 em gasolina tratada. Inferior: Emissão de 5 em gasolina tratada com adição sucessiva de querosene comercial.....	130
Figura 92. Espectros UV-Vis dos compostos 1, 3, e 5 em hexano com adição de etanol absoluto.....	131
Figura 93. Sensoriamento de etanol baseado na mudança de λ_{\max} das sondas 1, 3 e 5 em hexano com adição de alíquotas de etanol absoluto.	131
Figura 94. Gráficos de variação de λ_{\max} em função da porcentagem de EtOH e suas equações exponenciais obtidas pela análise dos dados das sondas 1, 3 e 5 em hexano com adição de etanol absoluto.	132
Figura 95. Comparação da mudança solvocrômica em cicloexano, gasolina tratada, tolueno, etanol e gasolina bruta das sondas: A) 1, B) 3 e C) 5 como sondas colorimétricas.	134
Figura 96. Gráficos de variação de λ_{\max} em função da porcentagem de EtOH e suas equações exponenciais obtidas pela análise dos dados das sondas 1, 3 e 5 em gasolina tratada com adição de etanol absoluto.....	136
Figura 97. Sensoriamento baseado em comprimento de onda máximo de absorção da sonda 3 em uma mistura de cicloexano com 18% de tolueno com adição de etanol absoluto....	137
Figura 98. Moléculas utizadas no trabalho de interação de aminonaftoquinonas com albumina sérica humana. Dentre elas, 1 (MeQNH) e 6 (NQPhNPh ₂), utilizadas nesse trabalho.	138
Figura 99. Espectros na região do UV-Vis de ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão PBS (vinho com aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (vermelho claro ao azul). (a) adição de 1 nas concentrações 0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83 e $3,22 \times 10^{-5}$ mol/L. (b) adição de 6 nas concentrações 0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50 e $6,28 \times 10^{-6}$ mol/L.	139

Figura 100. Gráficos de Stern-Volmer, em três temperaturas diferentes, construídas para ASH 1,00 x 10 ⁻⁵ mol/L na presença do supressor 1 (MeQNH), à esquerda, nas concentrações 0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83 e 3,22 x 10 ⁻⁵ mol/L e 6 (NQPhNHPh ₂), à direita, nas concentrações 0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50 e 6,28 x 10 ⁻⁶ mol/L.	140
Figura 101. Espectro de emissão de ASH 1,00 x 10 ⁻⁵ mol/L em tampão PBS (pH 7,4), $\lambda_{\text{ex}} = 280\text{nm}$	142
Figura 102. Espectros de emissão de ASH 1,00 x 10 ⁻⁵ mol/L (preto) na presença de ibuprofeno 1,00x10 ⁻⁵ mol/L em solução (verde) e subsequente aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (vermelho claro ao azul). À esquerda: 1 nas concentrações 0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83 e 3,22 x 10 ⁻⁵ mol/L. À direita: 6 nas concentrações 0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50 e 6,28 x 10 ⁻⁶ mol/L. Todos realizados em tampão PBS, pH 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$	142
Figura 103. Espectros de fluorescência sincronizada $\Delta\lambda = 15$ nm (cima) e $\Delta\lambda = 60$ nm (baixo) de ASH 1,00 x 10 ⁻⁵ mol/L (azul) com aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (azul claro ao vinho) (a) 1 (esquerdo) nas concentrações 0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83 e 3,22 x 10 ⁻⁵ mol/L. (b) 6 (direito) nas concentrações 0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50 e 6,28 x 10 ⁻⁶ mol/L. Todos realizados em tampão PBS, pH 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos deslocamentos químicos dos sinais de ^{13}C dos produtos A (do método I) e C (do método II). ^a	64
Tabela 2. Estruturas dos substratos doadores e dos produtos e dados de rendimento de produto purificado, ponto de fusão, e massa de alta resolução.....	69
Tabela 3. Comparação dos dados de deslocamento químico (δ) de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos 1 e 2	75
Tabela 4. Assinalamento dos hidrogênios e carbonos da estrutura do produto 3 por técnicas bi-dimensionais	77
Tabela 5. Assinalamento dos hidrogênios e carbonos da estrutura do produto 4 por técnicas de RMN bi-dimensionais (HSQC e HMBC).....	80
Tabela 6. Assinalamento dos acoplamentos observados nos espectros de RMN bi-dimensional de HSQC e HMBC do composto 5.....	82
Tabela 7. Comprimentos de ligação dos grupos carbonila e o desvio padrão estimado para as diferenças.....	92
Tabela 8. Dados de absorção de 1-8 em cicloexano (CH), acetonitrila (ACN) e <i>t</i> -butanol (<i>t</i> -BuOH).	96
Tabela 9. Valores de $E_T(30)$ e E_T (corante) para os compostos 1-8 em 12 solventes.....	98
Tabela 10. Coeficientes a , b e s obtidos para os compostos (1-8) a partir da equação multiparamétrica de KAT, considerando E_T como variável dependente.....	103
Tabela 11. Coeficientes a , b , c e d obtidos para os compostos (1-8) a partir da equação multiparamétrica de Catalán, considerando E_T como variável dependente.....	104
Tabela 12. Dados de concentração do ácido TFA e valores de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de 2 em acetonitrila.....	107
Tabela 13. Dados de concentração do ácido TFA e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de 2 em acetonitrila.	108
Tabela 14. Propriedades fotofísicas dos compostos 1-8 em solução de cicloexano.....	115
Tabela 15. Dados de comprimento de onda máximo de emissão (λ_{max}), rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}) e tempos de vida (τ) em nanosegundos dos compostos 1-8 em cicloexano, tolueno, clorobenzeno e tetracloreto de carbono.....	116
Tabela 16. Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete de 1-7 em solução de CCl_4	119

Tabela 17. Comprimentos de onda máximo de emissão e tempos de vida das moléculas 1-6 em parafina.....	122
Tabela 18. Potenciais de meia-onda ($E^{1/2}$), picos catódicos (Ic e IIc) e anódicos (Ia e IIa) dos compostos a 100 mV.s^{-1} . Referência interna: Fc/Fc^+	124
Tabela 19. Potenciais de meia-onda ($E^{1/2}$), picos catódicos (E_{pa}) e anódicos (E_{pc}) dos compostos a 100 mV.s^{-1} . Referência interna: Fc/Fc^+	124
Tabela 20. Níveis de energia experimental dos compostos 1, 2 e 3.....	125
Tabela 21. Comprimento de onda máximo de emissão observado para as moléculas 1, 3 e 5 em cicloexano, tolueno e em gasolina tratada.....	127
Tabela 22. Resultado do teste da proveta com três amostras de gasolina colhidas em postos diferentes e valores de λ_{max}/E_T de cada amostra utilizando as sondas 1, 3 e 5.....	133
Tabela 23. Comparação entre as equações obtidas do corante 3 em gasolina tratada e a equação obtida usando uma mistura de 18% tolueno em CH.....	137
Tabela 24. Valores de K_{sv} e K_a obtidos para 1. E valores de k_q calculados utilizando $\tau_0 = 6,23 \times 10^{-9} \text{ s}$ para ASH	141
Tabela 25. Tempo de vida de fluorescência as ASH na ausência e na presença de 1 e 6 em duas concentrações diferentes. Em ambos a concentração de ASH foi de 10^{-5} mol/L . [S] é a concentração do supressor em solução. Rel é contribuição relativa de cada tempo de vida encontrado. χ^2 mede a adequação ao modelo experimental (biexponencial) escolhido.....	144

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES

A: Absorvância

ACN: Acetonitrila

BuOH: Butanol

CCD: Cromatografia em camada delgada

CH₂Cl₂: Diclorometano

CHCl₃: Triclorometano

CI: Conversão interna

Dec.: Decomposição

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfóxido

EROs: Espécies reativas de oxigênio

ESI-MS: Espectrometria de massas por *eletrospray*

EtOH: Etanol

FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy*

Hz: Hertz

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

HRMS: *High Resolution Mass Spectra*

iPrOH: 2-propanol

J: Constante de acoplamento de spin

KAT: Kamlet-Aboud-Taft

k_{NR}: Constante não-radiativa

k_R: Constante radiativa

KSV: Constante de Stern-Volmer

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

M⁺: Íon molecular em espectrometria de massas

MeOH: Metanol

m/z: Relação massa/carga

¹O₂: Oxigênio singlete

PF: Ponto de fusão

RMN de ¹H: Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ¹³C: Ressonância magnética nuclear de carbono

S₀: Estado fundamental

S₁: Estado excitado singlete

T₁: Estado excitado triplete

ICT: *Intramolecular Charge Transfer* - Transferência de carga interna

IV: Infravermelho

T.A. Temperatura Ambiente

TICT: *Twisted-Intramolecular Charge Transfer* - Transferência de carga interna torcida

TFA: Ácido trifluoroacético

TfOH: Ácido tríflico

THF: Tetraidrofurano

UV: Ultravioleta

UV-vis: Ultravioleta visível

Φ_f: Rendimento quântico de fluorescência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. ESTUDOS FOTOFÍSICOS E PROPRIEDADES ÓPTICAS	25
1.1.1. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência.	25
1.1.2. Transferência de carga intramolecular (ICT) e impacto na reorganização da densidade eletrônica.	29
1.1.3. Solvatochromismo.....	31
1.2. 1,4- NAFTOQUINONAS.....	32
1.2.1. Presença na natureza e diversidade estrutural.....	32
1.2.2. Síntese de derivados de naftoquinonas	33
1.2.3. Propriedades redox, fotofísicas e fotoquímicas.....	35
1.2.4. Aplicações biológicas e tecnológicas.....	38
2. OBJETIVOS	41
2.1. OBJETIVO GERAL.....	41
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1. REAGENTES E SOLVENTES	42
3.2. INSTRUMENTAÇÃO	42
3.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	42
3.2.2. Ponto de fusão	42
3.2.3. Espectroscopia RMN	42
3.2.4. Espectrometria de massas de alta resolução	43
3.2.5. Espectroscopia UV-vis.....	43
3.2.6. Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário	43
3.2.7. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	43
3.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS	44
3.3.1. 2-(4-N-metilaminofenil)nafto-1,4-quinona (1)	44

3.3.2.	2-(4- <i>N,N'</i> -dimetilaminofenil)nafto-1,4-quinona (2)	45
3.3.3.	2-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-6-il)nafto-1,4-quinona (3)	45
3.3.4.	2-(1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-6-il)naftaleno-1,4-diona (4)	46
3.3.5.	2-(4-(fenilamino)fenil)naftaleno-1,4-diona (5)	46
3.3.6.	2-(4-(difenilamino)fenil)naftaleno-1,4-diona (6)	47
3.3.7.	2-(9 <i>H</i> -carbazol-3-il)naftaleno-1,4-diona (7)	47
3.3.8.	2-(10 <i>H</i> -fenotiazin-3-il)naftaleno-1,4-diona (8)	48
3.4.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	48
3.4.1.	Determinação do coeficiente de absorção molar (ϵ)	48
3.4.2.	Solvatocromismo	49
3.4.3.	Determinação do <i>pKa</i> (ACN) utilizando TFA e ácido tríflico	49
3.4.4.	Espectros de emissão de fluorescência	49
3.4.5.	Rendimento quântico de fluorescência	50
3.4.6.	Tempos de vida	50
3.4.7.	Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete	50
3.4.8.	Pastilhas de parafina	51
3.5.	POTENCIAIS APLICAÇÕES	51
3.5.1.	Adulteração em gasolina	51
3.5.2.	Curva analítica em hexano com adição de etanol absoluto	52
3.5.3.	Curva analítica em gasolina comercial tratada com adição de etanol absoluto	52
3.5.4.	Curva analítica em cicloexano com adição de tolueno mimetizando a gasolina comercial tratada	53
3.5.5.	Curva analítica em gasolina comercial tratada com adição de dodecano	53
3.6.	INTERAÇÃO COM ALBUMINA	53
3.6.1.	Preparo das Soluções	53
3.6.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	54
3.6.3.	Espectroscopia de Emissão de Fluorescência	54

3.6.4. Supressão de Fluorescência com Variação de Temperatura	54
3.7. CRYSTALOGRAFIA.....	54
3.8. ELETROQUÍMICA	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. PRIMEIROS PASSOS NA SÍNTESE DE DERIVADOS DE NAFTOQUINONA.....	56
4.2. PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE NAFTOQUINONAS SUBSTITUÍDAS COM GRUPOS DOADORES.....	69
4.3. ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAIS	90
4.4. ESTUDO FOTOFÍSICO	93
4.4.1. Absorção das moléculas no UV-vis	93
4.4.2. Estudo do solvatocromismo dos compostos 1-8.	98
4.4.3. Acidocromismo e determinação do pKa(ACN) dos Derivados de Naftoquinona.....	105
4.4.4. Fluorescência dos compostos 1-8.....	114
4.4.5. Formação de Oxigênio Singlete	116
4.4.6. Avaliação da rotação das moléculas	119
4.5. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS	122
4.6. SONDAS FLUORIMÉTRICAS E COLORIMÉTRICAS	126
4.7. INTERAÇÃO COM ALBUMINA	137
4.7.1. Ensaio de Competição	142
4.7.2. Fluorescência Sincronizada	143
4.7.3. Tempo de vida de emissão.....	144
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	146
REFERÊNCIAS	149
ANEXOS	165

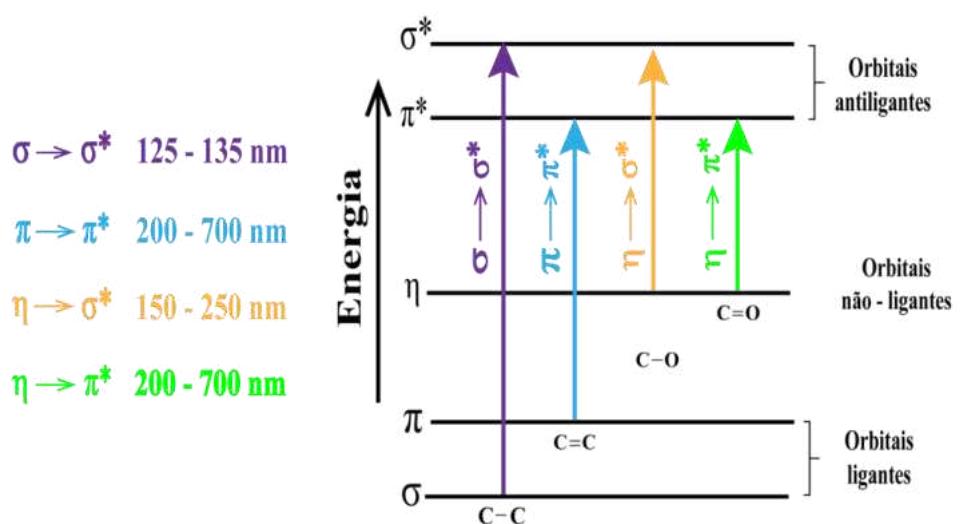
1. INTRODUÇÃO

1.1. ESTUDOS FOTOFÍSICOS E PROPRIEDADES ÓPTICAS

1.1.1. Espectroscopia UV-Vis e fluorescência.

A região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético são as de maior interesse para o estudo da fotofísica de compostos orgânicos e inorgânicos. A absorção de fótons nessa região é capaz de promover transições eletrônicas entre os orbitais de maior energia do estado fundamental e de menor energia do estado excitado. Os orbitais moleculares presentes nas ligações químicas dos compostos podem ser do tipo σ e π . Os orbitais σ envolvidos em uma ligação simples são os de mais baixa energia, já os orbitais π , presentes em ligações duplas ou triplas são mais energéticos do que os orbitais σ . Além disso, em moléculas orgânicas, é comum a presença de heteroátomos contendo pares de elétrons não compartilhados em ligações químicas. Esses elétrons ocupam orbitais não ligantes, cuja energia é superior à dos orbitais ligantes, mas inferior à dos orbitais antiligantes σ^* e π^* . As transições eletrônicas são determinadas pela energia dos orbitais envolvidos. Assim, as transições que exigem menor energia são as do tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto a transição que requer a maior quantidade de energia é a $\sigma \rightarrow \sigma^*$. (Figura 1)(Wardle, 2009).

Figura 1. Transições eletrônicas envolvidas na absorção de luz e seus comprimentos de onda característicos em compostos orgânicos



Fonte: a autora.

Um outro fator importante que diminui a energia das transições é a conjugação das ligações duplas: quanto maior a conjugação, menor será a energia necessária para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Conhecendo a natureza ondulatória e quantizada da luz, sabemos que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (Equação 1), logo essa diminuição energética faz com que a absorção de fótons ocorra em uma região de comprimento de onda maior, ou seja, mais para o vermelho.

$$\text{Equação 1. } E = \frac{hc}{\lambda},$$

Onde h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Js), c é a velocidade da luz ($3,00 \times 10^8$ m.s $^{-1}$) e λ o comprimento de onda.

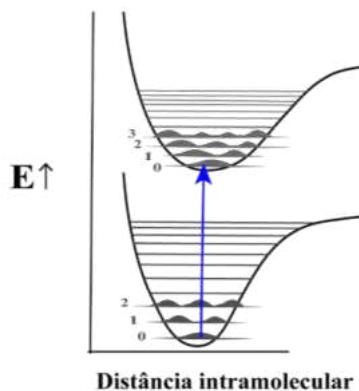
Segundo a lei de Lambert-Beer (Equação 2) é possível ter uma relação entre a absorção obtida com a concentração da molécula analisada e até mesmo o monitoramento de reações químicas em tempo real. Além disso, é possível determinar o coeficiente de extinção molar, ou coeficiente de absorção molar, ou absorção molar (ϵ), que é uma grandeza intrínseca da molécula que está sendo analisada.

$$\text{Equação 2. } A = \epsilon b C,$$

Onde ϵ é a absorção molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b o caminho ótico (cm) e C a concentração (mol/L).

A absorção de fótons é tratada pelo princípio de Franck-Condon que considera que quando ocorre uma transição de um estado eletrônico para outro, essa mudança acontece tão rapidamente que os núcleos da molécula podem ser considerados fixos durante o processo. Dessa forma, a transição eletrônica associada à absorção de um fóton é frequentemente chamada de transição vertical ou transição de Franck-Condon (Figura 2).

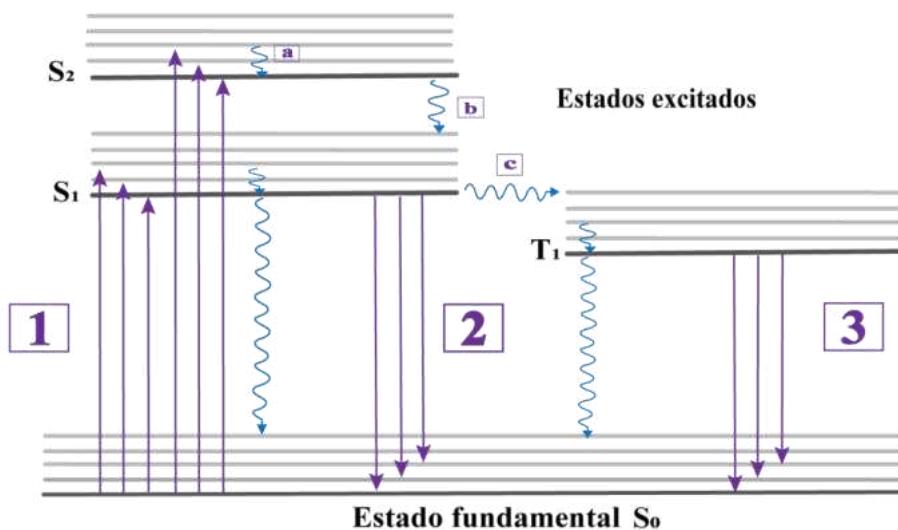
Figura 2. Representação esquemática do Princípio de Franck-Condon: transição vertical entre os estados vibracionais do estado fundamental e do estado excitado.



Fonte: a autora.

A fluorescência, por sua vez, é um fenômeno fotoquímico que ocorre quando uma molécula, após absorver luz, retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton. Esse processo, descrito pelo diagrama de Jablonski, envolve a excitação eletrônica seguida por processos de relaxação não radiativos e, posteriormente, a emissão de fluorescência (Valeur; Berberan-Santos, 2012).

Figura 3. Representação simplificada do diagrama de Jablonski. As setas retas representam processos radiativos, enquanto as setas onduladas indicam processos não radiativos. 1. Absorção; 2. Fluorescência; 3. Fosforescência; a. Relaxação vibracional; b. Conversão interna; c. Cruzamento intersistema.



Fonte: a autora.

Após a absorção do fóton e a ocorrência da transição eletrônica, a molécula encontra-se no estado excitado. A partir deste estado, uma molécula possui diversos caminhos para retornar ao estado fundamental. O resumo destes processos é ilustrado pelo diagrama de Jablonski (Figura 3). Dentre os processos descritos pelo diagrama, as transições radiativas são descritas por:

1. **Absorção:** processo em que ocorre a absorção de um fóton pela molécula promovendo a excitação de um elétron para um nível de energia superior. A escala de tempo é na ordem de 10^{-15} s.
2. **Emissão de fluorescência:** Liberação da energia em forma de luz, geralmente ocorre do menor nível vibracional do estado excitado S_1 até o estado fundamental S_0 . A escala de tempo é na ordem de $10^{-10} - 10^{-6}$ s.

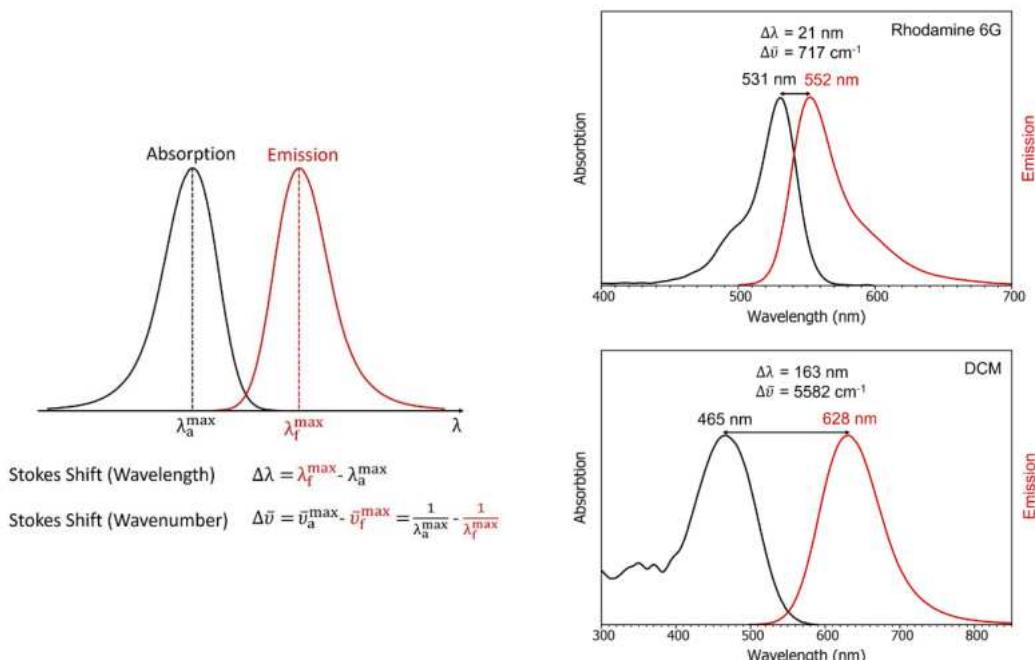
3. **Emissão de fosforescência:** Liberação de energia na forma de luz, do nível vibracional menos energético do estado excitado triplete T_1 até o estado fundamental S_0 . É um processo mais lento que a fluorescência, na ordem de 10^{-6} s – minutos.

Os processos que não envolvem a absorção ou emissão de luz, são conhecidos como transições não-radiativas:

- Relaxação Vibracional:** Processo rápido ($10^{-13} – 10^{-12}$ s) de mudança de nível vibracional dentro de um mesmo nível eletrônico.
- Conversão interna:** Processo mais rápido que fluorescência ($10^{-12} – 10^{-6}$ s) e ocorre entre níveis de mesma multiplicidade de spin, como $S_2 \rightarrow S_1$.
- Cruzamento intersistema:** É uma transição entre estados excitados, onde ocorre mudança de multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow T_1$) e ocorre na ordem de $10^{-12} – 10^{-6}$ s.

O deslocamento de Stokes, nomeado em homenagem ao físico G. G. Stokes (G. G. Stokes, 1852), refere-se à diferença de energia entre os máximos de absorção e emissão de uma molécula fluorescente (Figura 4). Esse parâmetro fundamental da fluorescência está diretamente associado à reorganização da densidade eletrônica e às interações do fluoróforo com seu ambiente, fornecendo informações sobre o meio onde ocorre o processo fotofísico (Valeur; Berberan-Santos, 2012).

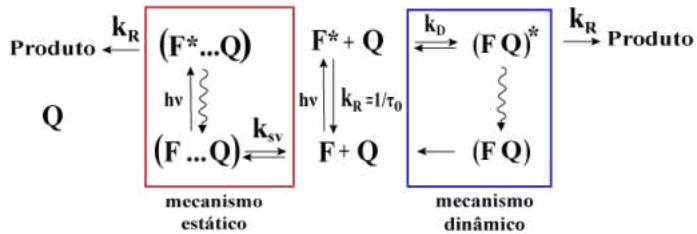
Figura 4. Esquerda: definição do deslocamento de Stokes. Direita: Exemplos de deslocamento de Stokes com os espectros da Rodamina 6G em etanol e do 4-(Dicianometileno)-2-metil-6-(4-dimetilaminostiril)-4H-pirano (DCM) em H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹.



Fonte: a autora, adaptado de Edinburgh Instruments, 2021.

Uma ampla variedade de substâncias pode atuar como supressores de fluorescência. O requisito fundamental para que uma espécie química exerça essa função está relacionado ao seu nível de energia no estado excitado. Para que a supressão ocorra de forma eficiente, o estado excitado do supressor deve possuir uma energia inferior à do fluoróforo. Podemos chamar de supressão de fluorescência qualquer processo que reduz a intensidade da fluorescência intrínseca de um composto. O processo de supressão de fluorescência pode se dar através de vários caminhos inter- e intra-moleculares. Para os processos de supressão intermoleculares podemos destacar dois mecanismos: um estático e outro dinâmico como mostrado abaixo.

Figura 5. Processo de supressão intermolecular estático e dinâmico.



Fonte: a autora, adaptado de LAKOWICZ, 2006.

No mecanismo de supressão estática, o fluoróforo e o supressor formam um complexo não fluorescente ainda no estado fundamental. Já na supressão dinâmica, o supressor no estado fundamental se difunde até encontrar o fluoróforo durante o tempo de vida do seu estado excitado. Esse contato resulta no retorno do fluoróforo ao estado fundamental sem a emissão de um fóton. De modo geral, a supressão ocorre sem causar modificações permanentes nas moléculas envolvidas, ou seja, sem a ocorrência de uma reação fotoquímica (Lakowicz, 2006).

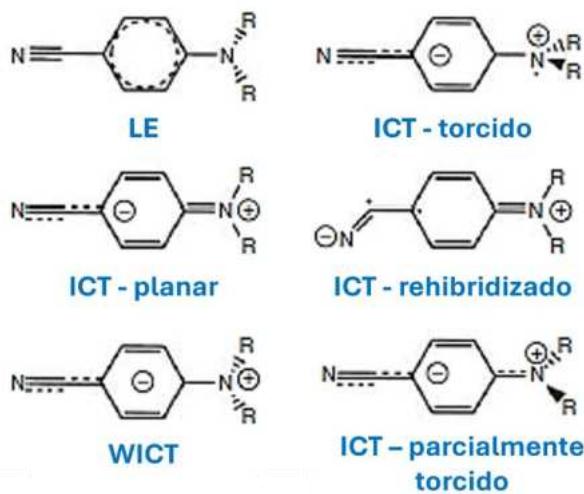
1.1.2. Transferência de carga intramolecular (ICT) e impacto na reorganização da densidade eletrônica.

O fenômeno de Transferência de Carga Intramolecular (ICT – *Intramolecular Charge Transfer*) está diretamente ligado à organização eletrônica dos estados fundamental e excitado de uma molécula. Durante a excitação eletrônica, um elétron é promovido a um nível de energia superior, resultando em uma redistribuição da densidade eletrônica, que tende a se deslocar em direção ao fragmento aceitador. Esse novo equilíbrio de cargas dentro da estrutura molecular afeta significativamente suas propriedades ópticas, frequentemente causando deslocamentos espectrais nos espectros de absorção e emissão, além de influenciar a estabilidade conformacional dos estados excitados.

Os fenômenos observados de dupla emissão de fluorescência em sistemas doador e aceitador é um fenômeno aparentemente induzido por solvente e essa segunda banda emissiva é deslocada para o vermelho. Esse fenômeno foi primeiramente observado por Lippert e colaboradores (Lippert *et al.*, 1961) (Lippert *et al.*, 1987), enquanto estudava a 4-(*N,N*-dimetilamino)benzonitrila (4-DMABN) e derivados em diversos solventes. Ele verificou que cada uma das bandas de dupla emissão de fluorescência se referia a diferentes estados excitados, a qual a segunda banda deslocada para maior comprimento de onda, foi posteriormente chamada de banda do ICT, é do estado de transferência de carga. Enquanto que a banda de emissão “normal” esperada, posteriormente chamada de banda LE é do estado localmente excitado. Lippert explicou o fenômeno como sendo uma reversão do estado excitado induzida pelo solvente, porém isso só é verdade para moléculas que possuem os dois estados excitados próximos em energia. Esse fenômeno foi observado em diversas moléculas desde então (Haberhauer; Gleiter; Burkhart, 2016) (Demeter *Et Al.*, 2000) (Grabowski; Rotkiewicz; Rettig, 2003).

Diversos modelos foram desenvolvidos para explicar o fenômeno observado. Grabowski e colaboradores (Rotkiewicz; Grellmann; Grabowski, 1973) propuseram o modelo de Transferência de Carga Intramolecular Torcida (TICT) para justificar o comportamento de emissão do DMABN. Por outro lado, Zachariasse e colaboradores (Demeter *et al.*, 2000) apresentaram o modelo PICT (*Planar Intramolecular Charge Transfer*), no qual o grupo dimetilamino permanece coplanar ao anel benzênico. Esse modelo descarta a necessidade de torção do grupo dimetilamino e destaca a importância do intervalo de energia entre os estados S_2 e S_1 . Além desses, existem os modelos WICT (*Wagging Intramolecular Charge Transfer*) propostos por Gorse e Pesquer (Gorse; Pesquer, 1995) e RICT (*Rehybridized Intramolecular Charge Transfer*) proposto por Sobolewski e Domcke (Sobolewski; Domcke, 1996b) (Sobolewski; Domcke, 1996a). No entanto, esses últimos têm recebido menos suporte da comunidade científica. Apesar dos inúmeros estudos realizados, a estrutura geométrica do estado ICT emissor e o mecanismo de formação do estado ICT a partir do estado LE do DMABN permanecem como questões abertas e alvo de intenso debate até os dias atuais.

Figura 6. A estrutura química dos estados de excitação local (LE), TICT, PICT, RICT, WICT e ICT parcialmente torcido (pICT) dos derivados de ABN.



Fonte: a autora, adaptado de Misra; Bhattacharyya, 2018.

Logo, a restrição rotacional representa outro fator determinante na modulação das propriedades fotofísicas de moléculas com caráter ICT. Em solução, a livre rotação de grupos doadores e aceitadores pode favorecer a dissipação não radiativa da energia excitada, resultando na redução da intensidade e eficiência da fluorescência. No entanto, quando essa rotação é limitada, seja por confinamento em matrizes poliméricas (Cazeau-Dubroca *et al.*, 1986) ou por aumento da viscosidade do meio (Haidekker *et al.*, 2005), a emissão fluorescente pode ser significativamente intensificada (Wardle, [s.d.]). Esse fenômeno é amplamente explorado no *design* de materiais fluorescentes para sondas de viscosidade, estudos de dinâmica molecular em meios biológicos e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

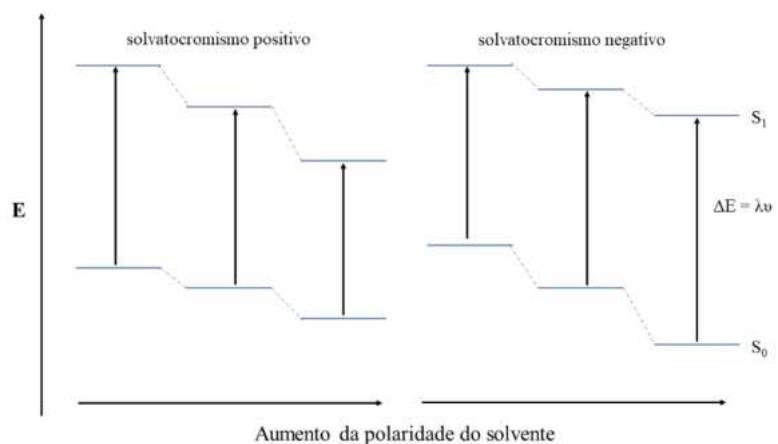
No caso de sistemas TICT, a formação do estado torcido depende da liberdade conformacional da molécula. Em meios altamente viscosos ou em estado sólido, a restrição rotacional pode impedir a formação desse estado, levando à predominância de estados excitados planarizados (*planar ICT states*) ou até mesmo favorecendo estados fluorescentes convencionais (Grabowski; Rotkiewicz; Rettig, 2003).

1.1.3. Solvatocromismo

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; Welton, 2011). O deslocamento hipsocrômico (ou azul) com o aumento da polaridade do solvente é geralmente chamado de solvatocromismo negativo. Por outro lado, o deslocamento batocrômico (ou vermelho) é conhecido como

solvatocromismo positivo. Alguns compostos apresentam um solvatocromismo reverso, observando-se primeiramente um solvatocromismo positivo seguido de um solvatocromismo negativo, com o aumento da polaridade do solvente. Dessa forma, em solventes apolares há uma estabilização maior de uma estrutura menos polar e em solventes polares em uma estrutura mais polar (de Melo *et al.*, 2015) (Figura 7).

Figura 7. Ilustração do solvatocromismo positivo e negativo: efeito da polaridade do solvente na estabilização dos estados eletrônico excitado e fundamental.



Fonte: a autora, adaptado de de Melo *et al.*, 2015.

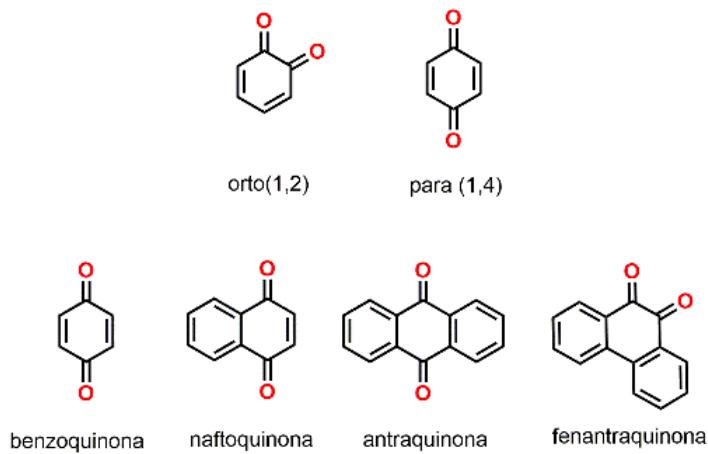
1.2. 1,4- NAFTOQUINONAS

1.2.1. Presença na natureza e diversidade estrutural.

De maneira geral, as quinonas são compostos amplamente encontrados na natureza e são de grande interesse por uma série de razões, além de suas cores frequentemente vivas (Thomson, 1957). (Thomson, 1971) (Thomson, 1997) (Thomson, 1987). Tanto as quinonas naturais quanto as sintéticas exibem uma ampla gama de bioatividades, como inseticidas, antifúngicos, antibacterianos, antimaláricos, tripanocidas, anti-inflamatórios e anticancerígenos. A atividade desses compostos está provavelmente associada às suas propriedades de aceitadores de Michael, redox e/ou fotossensibilizantes.

Estruturalmente, as quinonas possuem dois grupamentos carbonila em um anel insaturado de seis carbonos, podendo estar nas posições *ortho* (1,2) ou *para* (1,4) e, dependendo do número de anéis condensados, podem ser divididas em benzoquinonas, naftoquinonas, antraquinonas e fenantraquinonas (Thomson, 1971).

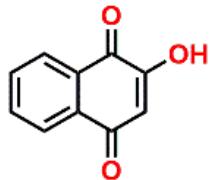
Figura 8. Posição das carbonilas e estrutura dos diferentes tipos de quinonas.



Fonte: a autora.

Dentre as quinonas mencionadas, as naftoquinonas têm se destacado na síntese de novos compostos bioativos com potencial farmacêutico. O derivado da naftoquinona natural mais conhecido é a lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), que é encontrada nas folhas da árvore popularmente conhecida como henna; tal popularidade deve-se ao fato de suas folhas servirem para o preparo de um corante natural amarelo-avermelhado muito utilizada em tinturas temporárias corporais ou de cabelo (Dweck, 2002).

Figura 9. Estrutura molecular da lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona).



Fonte: a autora.

1.2.2. Síntese de derivados de naftoquinonas

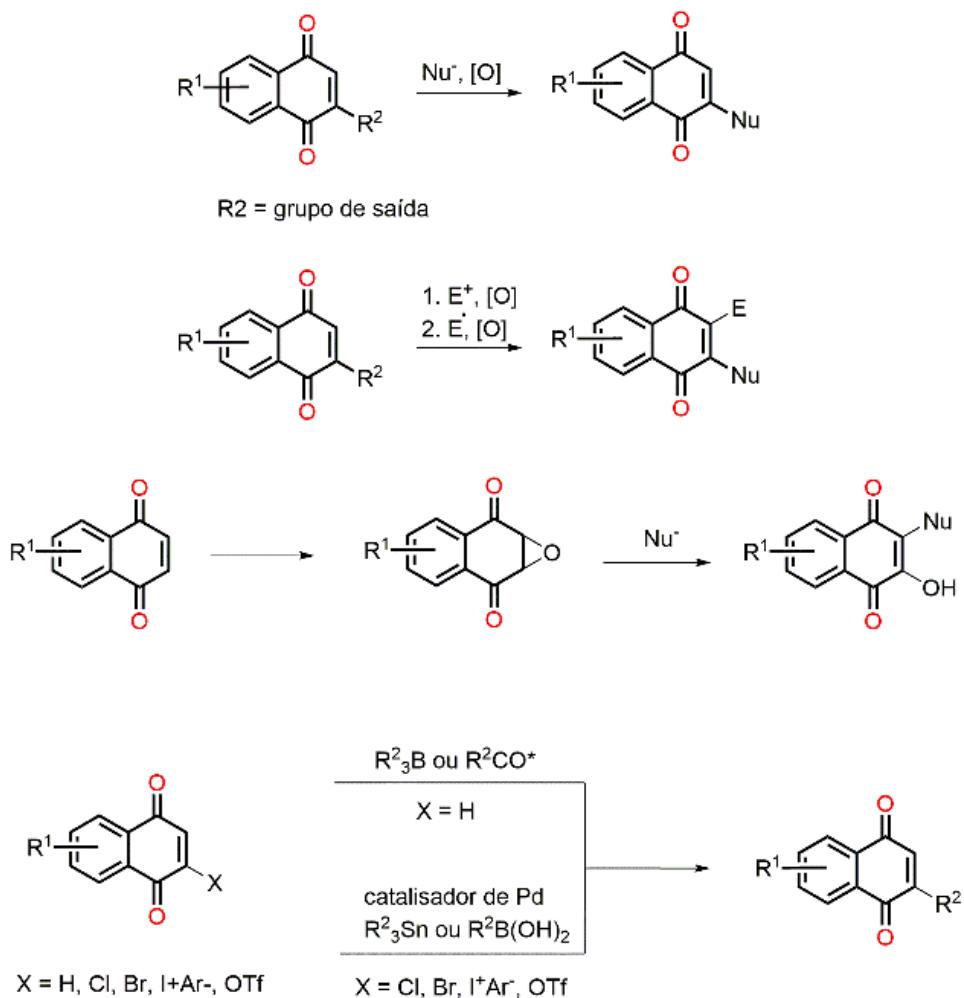
As nafto-1,4-quinonas atuam como aceitadores de Michael típicos na presença de nucleófilos. Dependendo do potencial redox da quinona e das condições da reação, a oxidação pode ocorrer de forma espontânea ao longo do processo. Esse processo pode acontecer a partir da própria quinona de partida (geralmente utilizada em excesso), pela exposição ao oxigênio do ar durante o tratamento da reação ou pela adição de um agente oxidante, seja ao final da reação ou durante a adição do nucleófilo. (A.G. Griesbeck; D. Bellus, 2006).

A arilação de naftoquinonas foi inicialmente realizada em 1922 por meio de uma reação do tipo Friedel-Crafts promovida por AlCl_3 e posteriormente reinvestigada em 1993, utilizando fenóis e benzoquinonas (Sartori *et al.*, 1993). Já no início da década de 1960, (Bagli; L'écuyer,

1961) sais de arildiazônio foram empregados para a síntese de derivados de quinonas ariladas via um mecanismo radicalar e tem sido utilizado desde então (Lin; Sartorelli, 1976) (Honraedt *et al.*, 2013). No entanto, a síntese desses sais apresenta desafios (Firth; Fairlamb, 2020) e para contornar essa limitação, diversos grupos de pesquisa desenvolveram metodologias alternativas que utilizam reagentes comercialmente disponíveis, não tóxicos e quimicamente estáveis para a arilação de quinonas. Essas metodologias podem ser classificadas em duas principais abordagens: arilação catalisada por metais (Zhang *et al.*, 2013) (Dutta; Jeganmohan, 2022) e arilação mediada por radicais, esta última ocorrendo predominantemente por vias oxidativas.

Mais recentemente, protocolos baseados em processos fotoinduzidos têm despertado grande interesse na comunidade científica, pois permitem a arilação de quinonas em condições livres de metais e/ou utilizando luz como catalisador (Nagar; Dhar, 2022).

Figura 10. Síntese de 1,4-naftoquinonas substituídas.



Fonte: a autora, adaptado de A.G. Griesbeck; D. Bellus, 2006.

Apesar desses avanços, ainda há desafios a serem superados, como a busca por condições de reação mais brandas, abordagens livres de metais, reagentes de baixo custo e uma

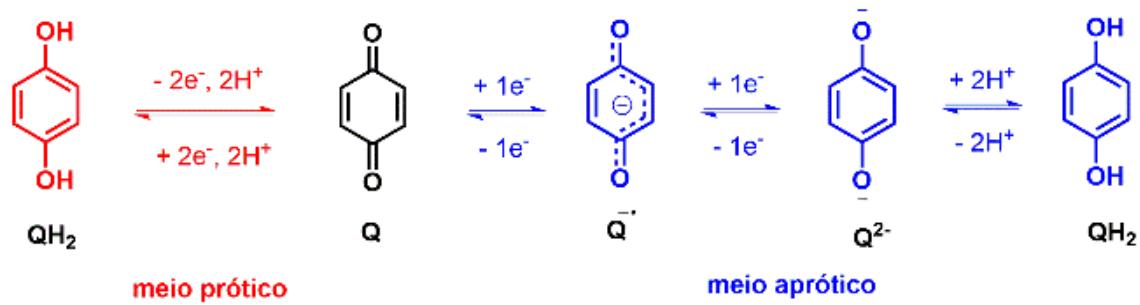
maior abrangência de substratos (de Luna Martins *et al.*, 2024). Em 2016, Jiang e colaboradores sintetizaram benzoquinonas e naftoquinonas a partir de fenóis e naftóis por meio de uma metodologia livre de metais, utilizando um processo de oxidação seguido de arilação catalisada por ácido trifluormetanosulfônico (TfOH) (Jiang *et al.*, 2016). Mais recentemente, Xue e colaboradores, publicaram um acoplamento carbono-carbono eletrooxidativo entre arilhidrazinas e aminonaftoquinonas para produção de aminonaftoquinonas aril-substituídas (Xue; Wang, 2025).

1.2.3. Propriedades redox, fotofísicas e fotoquímicas

Além das diversas aplicações biológicas, as quinonas possuem importantes aplicações tecnológicas, como catalisadores fotorredox para síntese de produtos químicos finos (Cervantes-González *et al.*, 2020) (Bardagi *et al.*, 2018) (Romero; Nicewicz, 2016) (Teixeira; Garden; de Lucas, 2020), produção de peróxido de hidrogênio (Vibbert *et al.*, 2022) e materiais ativos em baterias redox de fluxo (Yang *et al.*, 2023) (Hasan; Mahanta; Abdelazeez, 2023) (Monni *et al.*, 2022) e células solares sensibilizadas por corantes (Wedgege *et al.*, 2018) (Son *et al.*, 2016) (Liao *et al.*, 2016).

Os processos eletroquímicos que ocorrem nas quinonas começam com a redução dos dois grupos carbonila a qual pode ocorrer de duas formas: a) transferência de dois elétrons em uma única etapa, em meio aquoso, levando à redução da quinona (Q) em hidroquinona (QH₂); b) redução da quinona em duas etapas monoeletrônicas, em meio aprótico (Prince; Dutton; Gunner, 2022). Neste último caso, a primeira redução resulta na formação do radical ânion (Q^{·-}) e o segundo processo, no diânion (Q²⁻), como mostrado abaixo. Além disso, as duas ondas de redução das quinonas são frequentemente *quasi-reversíveis*. (Guin; Das; Mandal, 2011)

Figura 11. Esquema do processo redox em meio prótico e aprótico de quinonas.



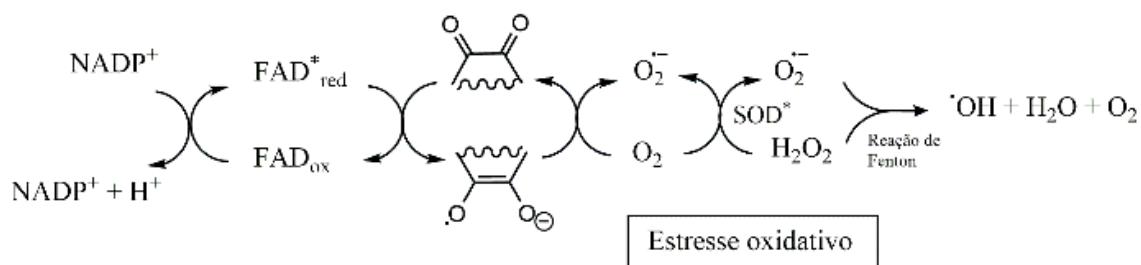
Fonte: a autora

Outra característica relevante da eletroquímica das quinonas é o deslocamento dos potenciais de pico catódicos, influenciado pelos radicais ligados ao esqueleto básico das

quinonas e pela natureza dos substituintes no anel. De maneira geral, a redução ocorre em potenciais menos negativos à medida que aumenta a deficiência eletrônica nos grupos quinônicos. Por outro lado, quanto maior a densidade eletrônica nesses grupos, mais negativo será o potencial necessário para a redução (Zuman, 1967).

O principal interesse no estudo das quinonas é devido às suas diversas atividades biológicas que advém da sua capacidade de induzir o estresse oxidativo nas células conforme ilustrado na Figura 12, que apresenta o ciclo redox das quinonas (Silva; Ferreira; Souza, 2003)(El-Najjar *et al.*, 2011) (Dong *et al.*, 2024). A indução de apoptose e os danos causados pelo estresse oxidativo estão entre os principais efeitos das quinonas em sistemas biológicos.

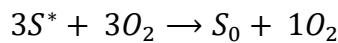
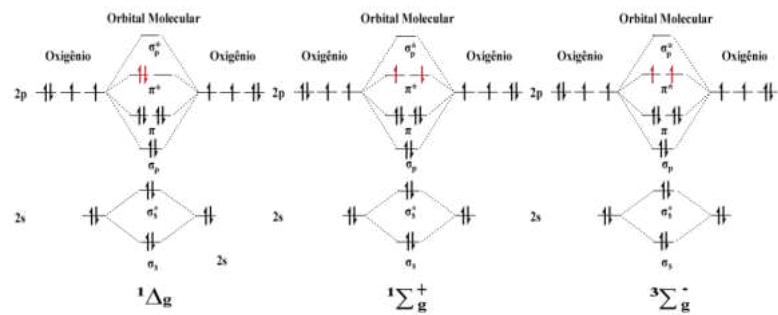
Figura 12. Ciclo redox induzido por quinonas em sistemas biológicos.



Fonte: a autora, adaptado de Silva; Ferreira; Souza, 2003

Sob ação enzimática, um substrato Q, sofre redução para formar o ânion semiquinona, $Q^{\cdot-}$. Essa espécie reduz o oxigênio molecular, gerando o ânion-radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) que, por reações sucessivas, leva à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical hidroxila (HO^{\cdot}). Essas espécies são conhecidas como espécies reativas de oxigênio (EROs ou ROS- *Reactive Oxygen Species*), desempenham um papel central no estresse oxidativo (Lucas; Ferreira; Netto-Ferreira, 2015). Além disso, as quinonas também podem produzir oxigênio singlete (1O_2), espécie altamente reativa. O oxigênio molecular é encontrado na sua forma triplete, mas o 1O_2 pode ser facilmente formado a partir do processo de transferência de energia de um doador adequado, normalmente um estado excitado triplete de um sensibilizador (Figura 13).

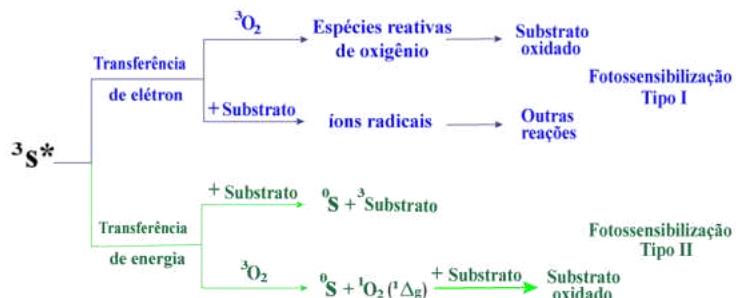
Figura 13. Parte superior: Diagrama dos orbitais moleculares do oxigênio no estado triplete (${}^3\text{O}_2$) e no estado singlete (${}^1\text{O}_2$). Parte inferior: Esquema da transferência de energia de um sensibilizador no estado triplete para o ${}^3\text{O}_2$, resultando na formação de ${}^1\text{O}_2$.



Fonte: a autora.

De modo geral, as quinonas não exibem fluorescência devido à rápida conversão intersistemas (ISC), na qual o estado singlete excitado é eficientemente convertido para o estado triplete excitado de menor energia. Devido à vida útil relativamente longa do estado triplete, as quinonas atuam como excelentes fotossensibilizadores nos mecanismos do tipo I e tipo II. No mecanismo tipo I, o estado excitado do sensibilizador reage diretamente com o substrato, produzindo um radical ou um íon radical, via abstração de H ou transferência de elétron, respectivamente. Na presença de oxigênio molecular estes radicais podem reagir produzindo outras espécies reativas de oxigênio, como radical peroxila e ânion superóxido, e produtos oxigenados. No mecanismo tipo II, o estado excitado do fotossensibilizador, particularmente um estado triplete de tempo de vida longo, é eficientemente suprimido pelo oxigênio molecular devido à transferência de energia entre estas duas espécies, gerando oxigênio singlete e regenerando o sensibilizador no estado fundamental.

Figura 14. Mecanismo da fotossensibilização tipo I (transferência de elétron) e tipo II (transferência de energia).



Fonte: a autora.

Muitos grupos têm desenvolvido quinonas para aplicação em terapia fotodinâmica, pois $^1\text{O}_2$ está envolvido na maioria dos processos de foto-oxidação. (Aleena *et al.*, 2025)(Xue *et al.*, 2023) (Maharjan; Bhattacharai, 2022)(Rajendran, 2016).

Nosso grupo tem investigado diversas quinonas, como pirenoquinonas, e derivados de 1,2- e 1,4-naftoquinonas que atuaram como fotossensibilizadores tanto pelo mecanismo do tipo I quanto do tipo II, apresentando elevados rendimentos quânticos de formação de oxigênio singlete (Teixeira; Garden; De Lucas, 2020) (Teixeira *et al.*, 2019) (de Lucas *et al.*, 2014) (de Lucas *et al.*, 2012).

Além disso, foi estudado o uso de nanopartículas de sílica dopadas com antraquinona modificada para avaliar seu potencial como sensibilizadores na terapia fotodinâmica (de Souza Oliveira *et al.*, 2016). Nesse estudo, a apoptose de células cancerígenas foi induzida por meio de sensibilização via mecanismos do tipo I e II.

1.2.4. Aplicações biológicas e tecnológicas

Estudos recentes na literatura revelam que as quinonas oferecem uma estrutura molecular excepcionalmente versátil para a modificação de suas propriedades fotofísicas (Dias *et al.*, 2018). A incorporação de grupos doadores de elétrons, como tri-arylfosfinas, resulta em uma banda de transferência de carga intramolecular π - π^* (ICT) deslocada para o vermelho nos espectros UV-vis, onde o comprimento de onda e a intensidade da banda ICT correlacionam-se com os potenciais redox (Sasaki *et al.*, 2014). Sensores cromogênicos contendo estruturas redox ativas de quinona e ferroceno, conectadas por um grupo imidazol, exibiram um grande deslocamento para o vermelho na banda de absorção ICT na presença de íons fluoreto ou cianeto, devido à ligação de hidrogênio com o grupo NH livre da porção imidazol (Satheshkumar; Manivannan; Elango, 2014).

Embora os corantes naturais de naftoquinona, como lausona, juglona e plumbagina (Aliaga *et al.*, 2016), sejam fluorescentes, a maioria das estruturas de quinonas não apresenta fluorescência. No entanto, um número crescente de quinonas fluorescentes tem sido identificado e caracterizado nos últimos anos, como os derivados de Mannich obtidos na reação de condensação de três componentes entre anilinas, benzaldeído e lausona (Dabiri; Tisseh; Bazgir, 2011). Além disso, foi observado que a lausona reage com aminoácidos primários para formar um produto fluorescente, que pode ser usado para detectar marcas latentes de impressões digitais em superfícies de papel (Jelly *et al.*, 2008).

Derivados de benzoquinona conectados com fluoreno exibiram transferência de carga no estado fundamental e baixa emissão de fluorescência. O ciclo redox da quinona/hidroquinona

alterou a emissão de vermelho para azul, enquanto a oxidação por espécies reativas de oxigênio (ROS) revertia a emissão para vermelho (Yucel *et al.*, 2012). Derivados de naftoquinonas fusionados com pirroloindol mostraram ser fluorescentes com emissão no vermelho no estado sólido (Prasanna Kumari; Philip Anthony; Selva Ganesan, 2022). Derivados de nafto-8,13-quinocarbazol foram observados como materiais fracamente fluorescentes (Xu *et al.*, 2023). Acenoquinonas lineares policíclicas, com sistemas π altamente estendidos e substituintes metoxi doadores de densidade eletrônica, revelaram baixos rendimentos quânticos de fluorescência. De maneira geral, as acenoquinonas assimetricamente substituídas por grupos metoxi apresentaram grandes deslocamentos de Stokes consistentes com transferência de carga intramolecular, enquanto a tetrametoxinonacenotriquinona simétrica revelou um deslocamento de Stokes negligível (Mohamed Abdelmoniem; Abdelshafy Abdelhamid; Butenschon, 2021).

Recentemente, quinonas incorporadas como parte de estruturas estendidas de benzoporfirinas demonstraram ser materiais luminescentes duais eficazes, devido à fluorescência atrasada ativada termicamente (TADF) e à fosforescência. Estes sistemas permitiram a determinação simultânea de temperatura e detecção de oxigênio, onde a razão de emissão TADF/fosforescência dependia da temperatura e o tempo de decaimento de cada uma permitia determinar a concentração de oxigênio (Schwendt; Borisov, 2023). Um benzoditiofeno-4,8-diona substituído com carbazol, uma estrutura do tipo D- π -A- π -D com um núcleo de 1,4-benzoquinona deficiente em elétrons, exibiu TADF deslocado para o vermelho em comparação com um emissor análogo baseado em antraquinona (Montanaro *et al.*, 2019). Tetraarilbenzoquinonas, obtidas por uma reação de acoplamento Suzuki-Miyaura catalisada por paládio de ácidos arilborônicos com tetrabromo-*p*-benzoquinona, se mostraram fluorescentes na região azul. Esses compostos exibiram grandes deslocamentos de Stokes (180 ± 30 nm) entre os máximos de absorção e emissão e espectros de emissão do tipo Gaussiano sem estrutura vibracional (Hassan *et al.*, 2013). Fenilnafto[2,3-*b*]furan-4,9-dionas foram obtidas por meio de uma reação em dominó entre α -bromonitroalcenos e lausona em condições aquosas. Esses compostos apresentaram baixa fluorescência, variando de azul a amarelo, dependendo do substituinte (Zhang; Xu; Xie, 2012).

A 2,3-Bis(feniltio)-1,4-naftoquinona ($\Phi_f = 54\%$) tem sido utilizada como uma sonda fluorimétrica do tipo “switch off” para a detecção seletiva de serina, enquanto outros aminoácidos apresentaram pouco efeito sobre a emissão da sonda (Chauhan; Bhasin; Chaudhary, 2021). Plumbagina foi observada como uma sonda seletiva para arginina em solução aquosa, na qual o aminoácido induziu uma mudança colorimétrica visível a olho nu e o apagamento da fluorescência induzida por ESIPT, enquanto outros aminoácidos tiveram

efeito mínimo (Shahida Parveen; Affrose; Pitchumani, 2015). Em um estudo recente, quatro derivados de naftoquinona foram identificados como corantes fluorescentes do tipo "switch-on" para placas amiloides- β , tanto difusas quanto densamente nucleadas (Neo Shin *et al.*, 2019).

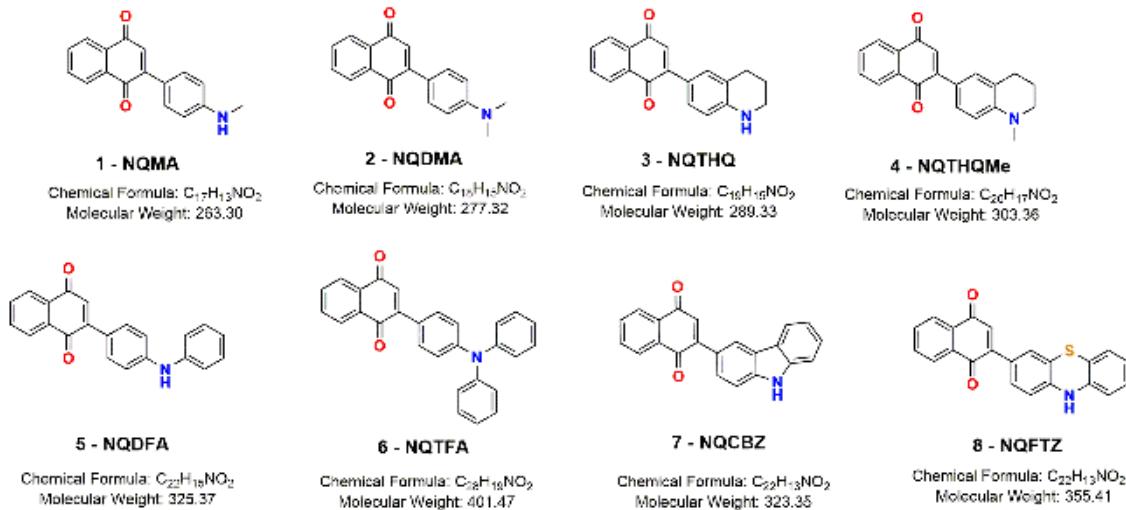
Derivados de naftoquinona com um grupo benzotiazol conjugado exibiram respostas colorimétricas e fluorimétricas seletivas do tipo "switch-off" na presença de ânions de cianeto (Kim; Ramalingam; Son, 2017). Enquanto isso, aminonaftoquinonas substituídas com aciltioureias exibiram respostas colorimétricas e fluorimétricas do tipo "switch-on" para ânions de cianeto e fluoreto (Nural *et al.*, 2022).

Derivados de naftoquinona foram caracterizados como sondas fluorescentes do tipo "switch-on" para íons Sn^{2+} (Ravichandiran *et al.*, 2020), Ba^{2+} (Bhasin; Chauhan; Chaudhary, 2019) e Fe^{2+} (Ravichandiran *et al.*, 2019). O acoplamento de sais de diazônio com lausona gerou adutos fluorescentes que mostraram ser sondas do tipo "switch-off" para Cu^{2+} (Sonawane *et al.*, 2015) e Fe^{3+} (Sonawane *et al.*, 2016).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar as moléculas de **1-8** e avaliar como os diferentes grupos doadores no fragmento nafto-1,4-quinona influenciam nas propriedades fotofísicas, em especial o solvatocromismo, de forma a correlacionar as estruturas e estabelecer possíveis aplicações tecnológicas.



2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Síntese das nafto-1,4-quinonas **1-8**: caracterização via RMN de 1H e ^{13}C , IV e massas de alta resolução;
2. Estudo do solvatocromismo utilizando escalas de polaridade (Reichardt) e equações multiparamétricas (Kamlet-Aboud-Taft e Catalán);
3. Determinação de pK_a (ACN) utilizando a espectroscopia no UV-vis;
4. Estudo/caracterização das propriedades fotofísicas: coeficiente de absorção molar (ϵ), rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}), tempo de vida de fluorescência (τ) e rendimento quântico da geração de oxigênio singlete (Φ_{Δ})
5. Aplicação das moléculas como sondas para quantificação de etanol na gasolina;
6. Avaliação da interação em albumina sérica humana: obtenção de constantes de associação, tipo de supressão e identificação do sítio de interação;
7. Estudo eletroquímico: obtenção dos potenciais de redução e oxidação e comparação com os dados espectroscópicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados na síntese dos compostos, no estudo fotofísico e nos testes de aplicação foram obtidos da Sigma-Aldrich, Acros, Merck ou VETEC e foram usados como recebidos: Nafto-1,4-quinona; *N*-metilanilina; *N,N'*-dimetilanilina; 1,2,3,4-tetrahidroquinolina; 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina; difenilanilina; trifenilanilina; 9-*H*-carbazol; 10-*H*-fenotiazina; ácido trílico; ácido trifluoracético, rubreno; cumarina 485; perclorato de cresil violeta, tetrafenilporfírina, azul do Nilo, perinaftenona, tampão PBS pH 7,4; albumina sérica humana (ASH); Paraplast Plus®.

Os solventes utilizados na síntese e purificação dos compostos eram de grau analítico (Sigma-Aldrich® e Synth®), enquanto os empregados nos estudos fotofísicos e testes de aplicação eram de grau UV/HPLC (Tedia®), sendo todos utilizados conforme recebidos. Entre os solventes usados estão: hexano, cicloexano, clorobenzeno, tolueno, acetato de etila, tetraidrofurano, triclorometano, diclorometano, dimetilsulfóxido, acetonitrila, metanol, etanol, 2-propanol, *terc*-butanol, pentano, éter etílico, metilcicloexano e tetracloreto de carbono.

A água empregada foi previamente destilada, e, nos testes de interação com albumina, utilizou-se água Milli-Q. O gás argônio de alta pureza ($\geq 99,99\%$) foi utilizado para desoxigenação das soluções.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

3.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos utilizando um espectroscópico de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Nicolet 505 Magma. Os espectros de IV foram obtidos com pastilha de KBr.

3.2.2. Ponto de fusão

Os pontos de fusão (P.F.) foram determinados em aparelho Mel-Temp II e os valores obtidos não foram corrigidos.

3.2.3. Espectroscopia RMN

As análises utilizando a técnica de RMN de ^1H , ^{13}C e DEPT-135 foram realizadas no laboratório LABRMN do Instituto de Química da UFRJ, utilizando os aparelhos Bruker DPX-200 MHz e DPX-500 MHz. Foram utilizados os solventes deuterados DMSO-d_6 e CDCl_3 e TMS como padrão interno. Os deslocamentos químicos foram medidos em partes por milhão

(ppm) da frequência aplicada e as constantes de acoplamento (J) medidas em Hertz (Hz). As multiplicidades foram descritas como: simpleto (s), duplo (d), triplo (t), multiplo (m), dd (duplo duplo) ou br (sinal largo, do inglês broad signal). Os espectros foram processados utilizando o programa MestReNova versão 6.0.2.

3.2.4. Espectrometria de massas de alta resolução

A espectrometria de massas de alta resolução (HR-MS, *High-Resolution Mass Spectrometry*) foi realizada utilizando-se um espectrômetro de massas QTOF (Micromass; UFRJ). As análises foram realizadas por cromatografia líquida (CL) acoplada ao espectrômetro de massas (EM): CL-EM sob fluxo de MeOH como fase móvel por 15 min a 300 μ L/min com pré-coluna Poroshell 120EC-C18 (2,1x5mmx2,7um CA) e coluna Poroshell 120EC-C18 (2,1x100mmx2,7um CA). A coluna foi termostatizada a 35 graus Celsius. A técnica de ionização utilizada foi a de ionização por eletrospray (ESI, *Electron Spray Ionization*), ou com fonte de APCI (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*).

3.2.5. Espectroscopia UV-vis

Os experimentos foram realizados no espectrofotômetro UV-vis da marca Shimadzu® modelo UV-2450 com feixe duplo na região de 200-800 nm. Para os experimentos, foram utilizadas cubetas de quartzo com quatro faces polidas e um caminho óptico de 1 cm.

3.2.6. Espectroscopia de fluorescência do estado estacionário

Os espectros de emissão/excitação foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando cubetas de quartzo de quatro faces em um espectrofluorímetro da marca Edinburgh Instruments® modelo FS5 com Lâmpada de arco de Xenônio (150W), monocromador TMS300 e fotomultiplicadora R928P. Os espectros de fosforescência de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), em 1270 nm, também foram obtidos no mesmo equipamento, acoplado a uma fotomultiplicadora NIR da marca Hamamatsu Photonics®, modelo H1033-45, com lâmpada de Xenônio 450 W (Xe 900). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica (IQ-UFRJ).

3.2.7. Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

Os decaimentos de tempo de vida de fluorescência foram realizados em um espectrofluorímetro resolvido no tempo da marca Edinburgh Instruments® modelo 980, utilizando laser modelo EPL de 475 nm. Para o ajuste, “fit”, dos decaimentos (monoexponenciais/biexponenciais) utilizou-se o teste χ^2 a partir do software do próprio

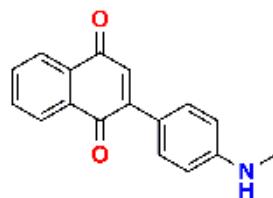
equipamento, considerando um bom ajuste $0,99 \leq \chi^2 \leq 1,20$. As constantes de decaimento radioativo e não-radioativo foram calculadas através das seguintes equações:

$$k_R = \frac{\Phi_{fl}}{\tau_f}, k_{NR} = \frac{1-\Phi_{fl}}{\tau_{fl}}$$

3.3. SÍNTESE DOS COMPOSTOS

As moléculas desse trabalho foram sintetizadas de forma análoga a metodologia proposta por Jiang e colaboradores.(Jiang *et al.*, 2016) À uma solução de nafto-1,4-quinona (1 mmol) e derivado aminofenil (2 mmol) em ACN (5 mL) foi adicionado ácido trílico (0,1 mmol). A mistura reacional foi colocada sob agitação e mantida sob refluxo por 24h (exceto quando mencionado). Os voláteis foram evaporados em evaporador rotatório e o resíduo foi solubilizado em 20 ml de acetato de etila. A fase orgânica foi lavada com água, salmoura, seca com Na_2SO_4 e evaporado em evaporador rotatório. O resíduo obtido foi purificado por coluna cromatográfica em sílica com gradiente eluente de hexano/acetato de etila. As frações obtidas foram combinadas e evaporadas, gerando os produtos correspondentes.

3.3.1. 2-(4-N-metilaminofenil)nafto-1,4-quinona (1)



Sólido roxo, 77% de rendimento.

P.F.: 134-136°C, lit. 135-137°C.(Jiang *et al.*, 2016)

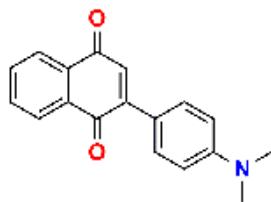
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3423, 3375, 1666, 1643, 1612, 1588, 1560, 1527, 1330, 1300, 1258, 1189, 1159, 1123, 1083, 1020, 828, 778, 733, 703, 530.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 8,19 – 8,13 (m, 1H), 8,11 – 8,06 (m, 1H), 7,81 – 7,69 (m, 2H), 7,55 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,01 (s, 1H), 6,73 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 2,91 (s, 2H).

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): 185,4, 185,4, 150,3, 147,6, 133,7, 133,6, 132,9, 132,4, 131,9, 131,3, 127,1, 125,9, 122,6, 112,9, 31,0.

HRMS (ESI) m/z : calculada para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ $[\text{M}-\text{H}]^+$: 264,1025, encontrada: 264,1035.

3.3.2. 2-(4-N,N'-dimetilaminofenil)nafto-1,4-quinona (2)



Tempo de reação de 18 horas, sólido roxo, 81% de rendimento.

P.F.: 139-140°C, lit. 128-130°C.(Zhang *et al.*, 2013)

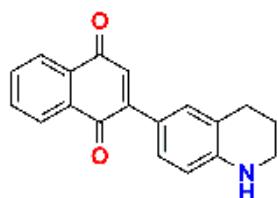
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2955, 2923, 2854, 2819, 1655, 1608, 1588, 1571, 1526, 1446, 1372, 1326, 1308, 1262, 1194, 1119, 1082, 1046, 1018, 999, 883, 821, 798, 778, 730, 715, 698, 664, 529.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 8,17-8,14 (m, 1H), 8,10-8,08 (m, 1H), 7,74-7,72 (m, 2H), 7,60 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 7,01 (s, 1H), 6,75 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 3,04 (s, 3H).

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 185,6, 185,3, 151,9, 147,5, 133,6, 133,5, 133,1, 132,5, 131,3, 131,1, 127,0, 125,8, 120,7, 111,9, 40,2.

HRMS (ESI) m/z : calculada para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ [M-H] $^+$: 278,1181, encontrada: 278,1191.

3.3.3. 2-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-6-il)nafto-1,4-quinona (3)



Sólido roxo, 70% de rendimento.

P.F.: 129-130°C

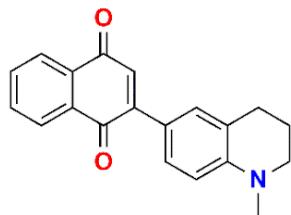
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3520, 3409, 2952, 2927, 2838, 1666, 1642, 1605, 1560, 1520, 1472, 1323, 1307, 1290, 1263, 1241, 1210, 1138, 1116, 1048, 1005, 890, 785, 716, 668, 612, 587, 564, 513, 495, 448.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8,17-8,13 (m, 1H), 8,10-8,07 (m, 1H), 7,75-7,71 (m, 2H), 7,33-7,32 (m, 2H), 6,99 (s, 1H), 6,52 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 3,38 (t, J = 5,4 Hz, 2H), 2,82 (t, J = 6,3 Hz, 2H), 1,97 (p, J = 6,2 Hz, 2H).

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) δ 185,7, 185,4, 147,7, 146,9, 133,6, 133,5, 133,1, 132,4, 131,3, 131,2, 129,0, 127,0, 125,8, 121,5, 121,6, 113,9, 42,0, 27,2, 21,7.

HRMS (ESI) m/z : calculada para $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ [M-H] $^+$: 289,1103, encontrada: 289,1087.

3.3.4. 2-(1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-6-il)naftaleno-1,4-diona (4)



Sólido azul, 56% de rendimento.

P.F.: 118-119°C

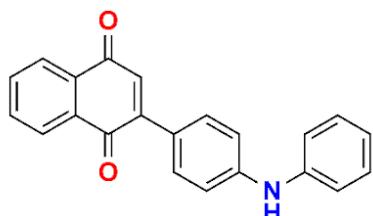
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2923, 2834, 1660, 1642, 1602, 1588, 1567, 1520, 1321, 1298, 1246, 1206, 1155, 1118, 1081, 1022, 999, 900, 883, 781, 717, 567, 549, 505.

RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d₆): δ 8,07-8,03 (m, 1H), 7,99-7,96 (m, 1H), 7,87-7,84 (m, 2H), 7,43 (dd, $J = 8,7$ e 2,3 Hz, 1H), 7,31 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,62 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 3,30 (t, 2H), 2,92 (s, 3H), 2,73 (t, 2H), 1,89 (q, 2H).

RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d₆): δ 185,2, 184,3, 148,2, 146,8, 134,0, 133,8, 132,6, 131,8, 129,9, 129,6, 129,5, 126,5, 125,2, 121,8, 119,6, 110,1, 50,5, 38,4, 27,3, 21,5.

HRMS (ESI) m/z : calculada para C₂₀H₁₈NO₂ [M-H]⁺: 304,1338, encontrada: 304,1349.

3.3.5. 2-(4-(fenilamino)fenil)naftaleno-1,4-diona (5)



Sólido roxo, 51% de rendimento.

P.F.: 162-164°C

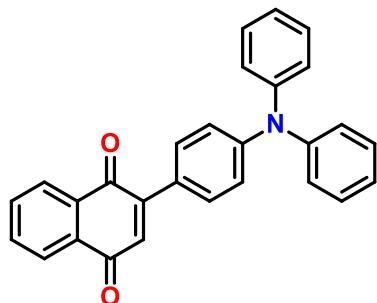
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3381, 3371, 2957, 2922, 2852, 1657, 1643, 1587, 1567, 1526, 1493, 1327, 1307, 1259, 1186, 1118, 1082, 1048, 1021, 901, 835, 775, 751, 697, 664, 612, 563, 529, 495.

RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 8,66 (s, 1H), 8,11-8,06 (m, 1H), 8,02-7,99 (m, 1H), 7,91-7,86 (m, 2H), 7,59 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,31 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,18 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,12 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,08 (s, 1H), 6,94 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H).

RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d₆): δ = 184,7; 184,5; 146,7; 145,9; 141,9; 134,0; 133,9; 131,5; 131,2; 129,3; 126,6; 125,2; 123,3; 121,2; 118,5; 114,9.

HRMS (ESI) m/z : calculada para C₂₂H₁₆NO₂ [M-H]⁺: 326,1181, encontrada: 326,1189.

3.3.6. 2-(4-(difenilamino)fenil)naftaleno-1,4-diona (6)



Tempo de reação de 30 minutos, sólido roxo, 62% de rendimento. Para remover nafto-1,4-quinona não reagida foi feita uma segunda coluna cromatográfica em sílica gel com eluente Hex/THF (100:1).

P.F.: 188-190°C

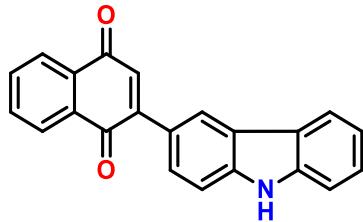
IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2958, 2925, 2855, 1736, 1665, 1646, 1587, 1509, 1486, 1329, 1299, 1283, 1260, 1194, 1178, 1118, 1074, 844, 760, 702, 539, 513.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8,20-8,16 (m, 1H), 8,13-8,09 (m, 1H), 7,78-7,74 (m, 2H), 7,49 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,31 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,17 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,13-7,07 (m, 4H), 7,05 (s, 1H).

RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): δ 185,3, 185,1, 150,0, 147,3, 147,0, 133,9, 133,8, 133,2, 132,8, 132,4, 130,7, 129,6, 127,2, 126,0, 125,7, 124,2, 121,4.

HRMS (ESI) m/z : calculada para $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ [M-H] $^+$: 402,1494, encontrada: 402,1490.

3.3.7. 2-(9H-carbazol-3-il)naftaleno-1,4-diona (7)



Sólido vermelho, 30% de rendimento.

P.F.: 186-188°C (dec.)

IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3352, 3049, 2957, 2921, 2851, 1665, 1651, 1595, 1569, 1494, 1458, 1446, 1402, 1324, 1306, 1250, 1209, 1160, 1141, 1117, 1080, 1020, 1005, 889, 823, 800, 780, 738, 714, 668, 601, 579, 528.

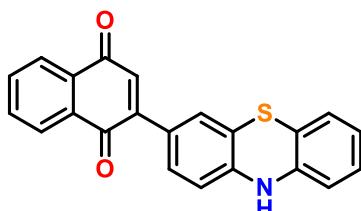
RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6): δ 11,55 (s, 1H), 8,48 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 8,19 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,16-8,10 (m, 1H), 8,06-8,01 (m, 1H), 7,94-7,88 (m, 2H), 7,70 (dd, $J = 8,5, 1,8$ Hz,

3H), 7,57 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,53 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,43 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,21 (t, J = 7,4 Hz, 1H).

RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO-d₆): δ 184.8, 184.6, 167.0, 148.2, 140.8, 140.2, 134.1, 134.1, 133.2, 132.5, 131.8, 131.6, 128.7, 127.5, 126.6, 126.1, 125.4, 123.6, 122.5, 122.5, 122.2, 120.5, 119.2, 111.3, 110.8.

HRMS (ESI) m/z : calculada para C₂₂H₁₄NO₂ [M-H]⁺: 324,1025, encontrada: 324,1035.

3.3.8. 2-(10H-fenotiazin-3-il)naftaleno-1,4-diona (8)



Sólido azul, 44% de rendimento.

P.F.: 240-242°C

IV (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3334, 2957, 2920, 2850, 1732, 1666, 1649, 1590, 1571, 1497, 1478, 1433, 1329, 1308, 1252, 1208, 1154, 1119, 1083, 1051, 1024, 885, 825, 773, 750, 703, 578.

RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,95 (s, 1H), 8,09 – 8,03 (m, 1H), 8,02 – 7,96 (m, 1H), 7,90 – 7,85 (m, 2H), 7,32 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,23 (s, 1H), 7,07 (s, 1H), 7,00 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 6,92 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 6,78 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 6,71 (dd, J = 15,9, 8,1 Hz, 2H),

RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d₆): δ 184,5, 184,3, 145,9, 143,5, 140,7, 134,1, 134,0, 132,3, 132,0, 131,7, 129,6, 127,7, 127,4, 126,6, 126,4, 126,3, 125,3, 122,4, 116,1, 116,0, 114,8, 113,9.

HRMS (ESI) m/z : calculada para C₂₂H₁₃NO₂S [M]⁺: 355,0667, encontrada: 355,0683.

3.4. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

3.4.1. Determinação do coeficiente de absorção molar (ϵ)

A determinação do coeficiente de absorção molar (ϵ) para os compostos **1-8** foi realizada nos solventes: cicloexano (CyH), tolueno (tol), clorobenzeno (PhCl), tetraidrofurano (THF), triclorometano (CLF), diclorometano (DCM), *terc*-butanol (*t*-BuOH), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN), 2-propanol (*i*-PrOH), etanol (EtOH) e metanol (MeOH). Para isso, foram utilizadas soluções de cada composto com as concentrações de 10⁻⁵ a 10⁻⁶ mol L⁻¹. A partir do ajuste linear dos pontos, é possível obter o coeficiente angular da reta, que está diretamente relacionado ao coeficiente de absorção molar (ϵ), de acordo com a Lei de Lambert-Beer, em que A é a absorbância medida, b é o caminho ótico e c a concentração da amostra.

$$A = \varepsilon bc$$

3.4.2. Solvatocromismo

O ensaio de solvatocromismo foi realizado em 12 solventes: cicloexano (CyH), tolueno (tol), clorobenzeno (PhCl), tetraidrofurano (THF), triclorometano (CLF), diclorometano (DCM), *terc*-butanol (*t*-BuOH), dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrila (ACN), 2-propanol (*i*-PrOH), etanol (EtOH) e metanol (MeOH). Inicialmente, soluções padrão de cada molécula foram preparadas em diclorometano. Em seguida, 250 μ L de cada solução foram transferidos para balões volumétricos de 5 mL ou 10 mL. Após a evaporação completa do diclorometano, o solvente de interesse foi adicionado. As soluções finais apresentavam concentrações na faixa de 10^{-5} a 10^{-6} mol L⁻¹.

3.4.3. Determinação do *pKa*(ACN) utilizando TFA e ácido tríflico

Em uma cubeta de quartzo foi adicionado uma solução (3 mL) de **1-8** em acetonitrila na ordem de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. A essa solução, alíquotas de uma solução estoque de 0,327 mol.L⁻¹ de ácido trifluoracético (TFA) para **1-4** foram adicionados. Já para **5** foram adicionados 0.01786 mol.L⁻¹ e para **6** e **7**, 2.265 mol.L⁻¹ de solução estoque de ácido tríflico (TfOH). Os valores de absorção foram anotados e através de modificações matemáticas, chegou-se à expressão abaixo (ALBERT; SERJEANT, 1984):

$$\log \frac{(A - A_{\infty})}{(A_0 - A)} = pK - \log[H^+]$$

Sendo A a absorção em cada ponto concentração de TFA/TfOH, A_{∞} a absorção no ponto de saturação e A_0 absorbância sem adição de ácido. Plotando os dados e calculando a regressão linear, os valores de *pKa*(ACN) foram obtidos como sendo a interseção no eixo y.

3.4.4. Espectros de emissão de fluorescência

Os espectros de fluorescência em solução foram registados utilizando o espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments modelo FS5 utilizando amostras com absorção máxima no comprimento de onda de excitação de 0,1 para minimizar efeito filtro. As amostras foram excitadas no comprimento de onda máximo da banda de absorção de menor energia.

Os experimentos em baixa temperatura (77 K) foram realizados em soluções desaeradas de metilcicloexano e EPA (éter dietílico-n-pentano-ethanol-5:5:2) ($A_{exc}^{\lambda} = 0.3$), utilizando o espectrofluorímetro Edinburgh Instruments FS5. As amostras foram colocadas em um tubo de quartzo (5 mm de diâmetro) que foi então imerso em um Dewar contendo nitrogênio líquido

durante 2 minutos. As medidas foram feitas imediatamente após remover o tubo com amostra do Dewar.

3.4.5. Rendimento quântico de fluorescência

(Valeur & Berberan-Santos, 2012)(Vijila & Ramalingam, 2001) O rendimento quântico de fluorescência em cicloexano foi determinado pelo método do padrão relativo, utilizando os seguintes padrões de referência: para os compostos **1**, **3** e **5**, utilizou-se o rubreno ($\Phi_{fl} = 0,54$, CHCl_3)(Flora; Hall; Armstrong, 2003); para o composto **4**, o perclorato de cresil violeta ($\Phi_{fl} = 0,57$, MeOH)(Brouwer, 2011); para o composto **6** e **8**, a tetrafenilporfirina ($\Phi_{fl} = 0,15$, ACN)(Brouwer, 2011); e para o composto **7**, a cumarina 485 ($\Phi_{fl} = 0,19$, EtOH)(Vijila; Ramalingam, 2001). O padrão utilizado nas soluções em tolueno foi o azul do Nilo ($\Phi_{fl} = 0,27$, EtOH)(Valeur; Berberan-Santos, 2012). Os rendimentos quânticos de fluorescência foram calculados através da Eq.:

$$\Phi_{fl}(A) = \frac{\Phi_{fl(P)} I(A)}{I(P) \left(\frac{\eta(A)}{\eta(P)} \right)}$$

Onde Φ_{fl} se refere ao rendimento quântico de fluorescência, I se refere à área integrada do espectro de emissão; η se refere ao índice de refração do solvente e os subscritos P e A se referem ao padrão e à amostra, respectivamente.

3.4.6. Tempos de vida

Os decaimentos de fluorescência foram monitorizados utilizando um espectrofluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS5 e excitação com um laser EPL de 475 nm. Os valores de tempo de vida foram obtidos a partir do sinal de decaimento de emissão mono-exponencial monitorado no comprimento de onda máximo de emissão utilizando o software do equipamento e analisados com o teste χ^2 (Eaton, 1990).

3.4.7. Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete

O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete (${}^1\text{O}_2$) foi determinado usando o espectrofluorímetro FS5 Edinburgh Instruments com um monocromador TMS300. O sistema de detecção foi equipado com uma fotomultiplicadora NIR Hamamatsu modelo H1033-45. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xenônio 450 W (Xe 900). A formação de oxigênio singlete foi observada monitorando a fosforescência a 1270 nm após a excitação das moléculas no comprimento de onda de máxima absorção ($A_{exc}^\lambda = 0,3$, in CCl_4) em comparação com uma

solução padrão. O padrão utilizado foi a perinaftenona ($\Phi_{\Delta}/\text{CCl}_4 = 0,96$)(Martí *et al.*, 1996) e o rendimento quântico para a formação de oxigênio singlete (Φ_{Δ}) foi determinado a partir da inclinação dos gráficos do valor da área integrada na região de 1230–1290 nm versus intensidade de luz usando um conjunto de filtros de densidade neutra, empregando a Eq.:

$$\Phi_{\Delta}(A) = \Phi_{\Delta}(P) \alpha(A) / \alpha(P)$$

Onde P e A se referem aos valores do padrão e da amostra, respectivamente; Φ_{Δ} é o rendimento quântico da formação de oxigênio singlete; α é a inclinação do gráfico da área integrada da intensidade de emissão de fosforescência $^1\text{O}_2$ versus intensidade de luz. A amostra e o padrão foram excitados no comprimento de onda máximo de absorção e a mesma área de emissão foi analisada.

3.4.8. Pastilhas de parafina

Foram utilizados 350 μL da solução estoque da molécula correspondente em DCM, com concentração na ordem de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, equivalente a aproximadamente 100-190 ppm de cada molécula. As alíquotas foram adicionadas a um bêquer e aquecidas até a completa evaporação do solvente. Em seguida, foi adicionado 1 g de parafina (Paroplast Plus® da Sigma Aldrich) ao bêquer previamente aquecido. Após a fusão completa da parafina, o material fundido foi vertido em um bêquer de 500 mL com fundo reto contendo água destilada aquecida, de forma a manter a parafina em estado líquido. O aquecimento foi então interrompido, e o sistema foi deixado em temperatura ambiente para resfriamento. A pastilha solidificada foi cuidadosamente removida da água e seca com papel absorvente, resultando em pastilhas com diâmetro de 4 cm. Esse procedimento foi repetido para todas as moléculas. As emissões e tempos de vida das pastilhas contendo as moléculas **1-8** foram medidas utilizando o módulo front face no espectrofluorímetro da Edinburgh Instruments modelo FS5.

3.5. POTENCIAIS APLICAÇÕES

3.5.1. Adulteração em gasolina

3.5.1.1. Teste da proveta

Foram utilizados 25 mL de gasolina bruta, adicionados a uma proveta de 50 mL, seguidos pela adição de 25 mL de uma solução de NaCl a 10%. A mistura foi mantida em repouso por 15 minutos, e o volume foi medido após esse período. Gasolina proveniente de três diferentes postos de combustíveis foi utilizada neste estudo.

3.5.1.2. Tratamento da gasolina

Tendo em vista que a gasolina vendida no Brasil apresenta 27% de etanol anidro e corante em sua composição, foi necessário realizar um tratamento na gasolina denominado *salting-out* para remoção dessas substâncias. O tratamento foi feito seguindo metodologia já descrita na literatura.(Goulart Isoppo *et al.*, 2020) Uma solução de NaCl 10% (p/v) foi adicionada à gasolina (1:1) em um funil de separação. Após 15 minutos as fases foram separadas. A gasolina sem etanol foi seca com Na₂SO₄, filtrada e reservada. Para remoção do corante comercial, a gasolina foi passada por uma coluna de sílica gel e recolhida em um Erlenmeyer. Carvão ativo foi adicionado e a mistura permaneceu sob agitação por 2 horas. No final, foi centrifugado e uma gasolina sem etanol e incolor foi obtida. A gasolina tratada foi armazenada protegida da luz e sob refrigeração.

3.5.2. Curva analítica em hexano com adição de etanol absoluto

As soluções das naftoquinonas **1**, **3** e **5** foram inicialmente preparadas em hexano, com concentrações na ordem de 10⁻⁵ mol/L, ajustadas para obter uma absorção inicial de aproximadamente 0,1. Durante o experimento, volumes crescentes de etanol absoluto foram adicionados às soluções, com incrementos que variaram conforme a naftoquinona: inicialmente em adições de 10 µL, seguidas por incrementos de 20 µL, 50 µL, 100 µL e valores superiores, conforme necessário para cada molécula. Esse processo resultou em concentrações finais de etanol, expressas em v/v, variando de 0% a aproximadamente 40% para as moléculas **2** e **5**, e de 0% a aproximadamente 60% para a molécula **1**. As curvas analíticas foram geradas com base na variação observada no comprimento de onda máximo de absorção da banda na região do visível, à medida que as alíquotas de etanol absoluto foram adicionadas.

3.5.3. Curva analítica em gasolina comercial tratada com adição de etanol absoluto

As soluções das naftoquinonas **1**, **3** e **5** foram inicialmente preparadas em gasolina comercial previamente tratada, com concentrações na ordem de 10⁻⁵ mol/L, ajustadas para obter uma absorção inicial de aproximadamente 0,1. Durante o experimento, volumes crescentes de etanol absoluto foram adicionados às soluções. Os incrementos de etanol variaram conforme a naftoquinona: para as moléculas **1** e **5**, os incrementos começaram em 2 µL e dobraram progressivamente, enquanto para a molécula **2**, os incrementos iniciais foram de 10 µL, aumentando progressivamente. Esse procedimento resultou em concentrações finais de etanol,

expressas em v/v, variando de 0% a aproximadamente 50% para as moléculas **1** e **2**, e de 0% a aproximadamente 65% para a molécula **5**. As curvas analíticas foram geradas com base na variação observada no comprimento de onda máximo de absorção da banda na região do visível, à medida que as alíquotas de etanol absoluto foram adicionadas.

3.5.4. Curva analítica em cicloexano com adição de tolueno mimetizando a gasolina comercial tratada

À uma solução da naftoquinona **5** em cicloexano, com absorção inicial de 0,1, volumes crescentes de tolueno foram adicionados. Os incrementos de tolueno começaram com 2,5 μ L e foram dobrando progressivamente. Esse procedimento resultou em concentrações finais de tolueno, expressas em v/v, variando de 0% a aproximadamente 95%. A curva analítica foi gerada com base na variação observada no comprimento de onda máximo de emissão, à medida que as alíquotas de tolueno foram adicionadas.

3.5.5. Curva analítica em gasolina comercial tratada com adição de dodecano

À uma solução da naftoquinona **5** em gasolina comercial tratada, com absorção inicial de 0,1, foi adicionado volumes crescentes de dodecano. Os incrementos de dodecano começaram com 25 μ L e foram dobrando progressivamente. Esse procedimento resultou em concentrações finais de dodecano, expressas em v/v, variando de 0% a aproximadamente 95%. A curva analítica foi gerada com base na variação observada no comprimento de onda máximo de emissão, à medida que as alíquotas de dodecano foram adicionadas.

3.6. INTERAÇÃO COM ALBUMINA

3.6.1. Preparo das Soluções

As soluções-estoque das amino-naftoquinonas foram preparadas em metanol, com concentrações de $2,45 \times 10^{-3}$ mol/L e $0,477 \times 10^{-3}$ mol/L para as naftoquinonas **1** e **6**, respectivamente.

A solução tampão PBS (pH 7,4) foi preparada dissolvendo-se pastilhas comerciais da Sigma-Aldrich em 200 mL de água deionizada. A solução de albumina sérica humana (ASH) foi preparada em tampão PBS (pH 7,4), com concentração final de $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L, utilizando o produto comercial da Sigma-Aldrich.

3.6.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Foram registrados espectros UV-Vis da ASH em concentração de $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão PBS. À solução de ASH foram realizadas adições subsequentes das soluções de amino-naftoquinonas preparadas em metanol, garantindo que o volume final de metanol adicionado não ultrapassasse 2% (v/v). Essa precaução foi tomada para assegurar que as variações observadas fossem exclusivamente atribuídas à interação entre as naftoquinonas e a proteína, eliminando possíveis interferências causadas pelo solvente.

3.6.3. Espectroscopia de Emissão de Fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 280$ nm) foram registrados para a ASH em concentração de $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão PBS. Estudos de supressão de fluorescência foram realizados com adições crescentes das naftoquinonas **1** e **6** às soluções de ASH, garantindo que o teor de metanol não excedesse 2% (v/v).

Nos experimentos de competição, o mesmo procedimento foi seguido com a inclusão de ibuprofeno em concentração equimolar à ASH. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

Os tempos de vida da emissão de fluorescência foram determinados em um espectrofluorímetro Edinburgh Instruments FS5, utilizando excitação por laser de diodo (280 nm). Os sinais de decaimento da emissão foram ajustados a um modelo biexponencial, monitorados no comprimento de onda de 343 nm. Os valores de tempo de vida e os ajustes foram obtidos com o software do equipamento, minimizando os valores de χ^2 .

3.6.4. Supressão de Fluorescência com Variação de Temperatura

Os estudos de supressão de fluorescência foram realizados em diferentes temperaturas (305, 310 e 315 K) utilizando um espectrofluorímetro Jasco FP-8250 equipado com controle de temperatura via termostato PCT-118. A excitação foi realizada em $\lambda_{exc} = 295$ nm, visando excitar especificamente o resíduo de triptofano (Trp-214), que absorve nesta região, minimizando a excitação da tirosina.

3.7. CRISTALOGRAFIA

Os cristais foram obtidos por evaporação lenta de soluções das moléculas **2**, **3**, **6** e **7** em diclorometano. Para isso, utilizou-se um béquer tampado, no qual foi feito um pequeno orifício para permitir a evaporação controlada do solvente. O dado da amostra **6** foi coletado no

Laboratório CENABIO – UFRJ utilizando um difratômetro Bruker D8 Venture equipado com um monocromador de grafite. A coleta dos dados e o refinamento da célula unitária foram realizados a 150 K utilizando radiação de CuKa ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com o programa APEX3 (Bruker, 2012). A coleta dos dados dos compostos **2**, **3** e **7** foi realizada na linha MANACÁ do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron utilizando um monocromador de cristal duplo de silício e detector PILATUS2M. A coleta foi realizada a 100 K com radiação monocromática ($\lambda = 0,67018 \text{ \AA}$), utilizando o programa MXCuBE (Gabadinho *et al.*, 2010). A redução dos dados de todos os compostos foi realizada com o programa CrysAlisPro (Agilent, 2014) utilizando os algoritmos implementados SCALE3 e ABSPACK para realizar a correção por absorção empírica. A determinação das estruturas foi realizada utilizando o programa SHELXT (Sheldrick, 2015a) e o refinamento utilizando o programa SHELXL (Sheldrick, 2015b) baseado em F2 e através do método de mínimos quadrados full-matrix. Os átomos de hidrogênio ligados a átomos de nitrogênio foram localizados no mapa diferencial de Fourier, enquanto os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono foram refinados isotropicamente utilizando riding model.

3.8. ELETROQUÍMICA

Os voltamogramas das naftoquinonas **1-3** foram obtidos no laboratório LAME do Instituto de Química da UFF, utilizando um Potenciómetro-galvanostato BASi Modelo Epsilon, com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. As amostras foram solubilizadas na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila seca com hexafluorfosfato de tetrabutilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Após todas as análises serem efetuadas, ferroceno foi adicionado para referência.

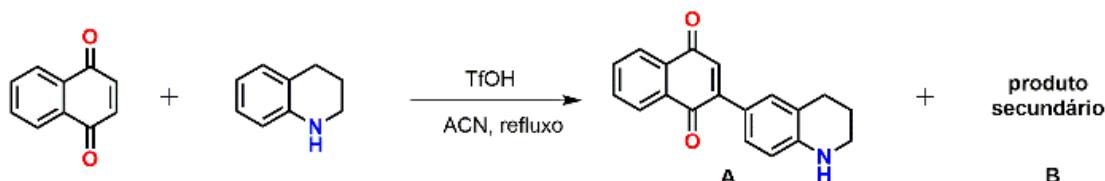
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PRIMEIROS PASSOS NA SÍNTESE DE DERIVADOS DE NAFTOQUINONA

A metodologia sintética utilizada para a síntese dos compostos deste trabalho foi adaptada a partir da metodologia publicada por Jiang e colaboradores,(Jiang *et al.*, 2016) referida aqui como Método I. Na abordagem original, partia-se do 1-naftol, que era oxidado *in situ*, seguido pela adição de derivados de anilina. Em nosso estudo, optamos por iniciar diretamente com a 1,4-naftoquinona e empregamos 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (THQ) como reagente.

Utilizando uma proporção molar de 1:1 entre a naftoquinona e a THQ, observamos a formação de dois produtos distintos (Figura 15). A análise por cromatografia em camada delgada (CCD) em sílica gel, utilizando hexanos e acetato de etila (8:1) como eluente, revelou duas manchas de coloração arroxeadas, com uma delas apresentando maior polaridade ($R_f = 0,2$ e 0,06) e naftoquinona não reagida. A separação dos produtos foi realizada por cromatografia *flash* em sílica gel, aplicando um gradiente de polaridade com os solventes hexanos e acetato de etila, variando de 20:1 até 8:1 V/V.

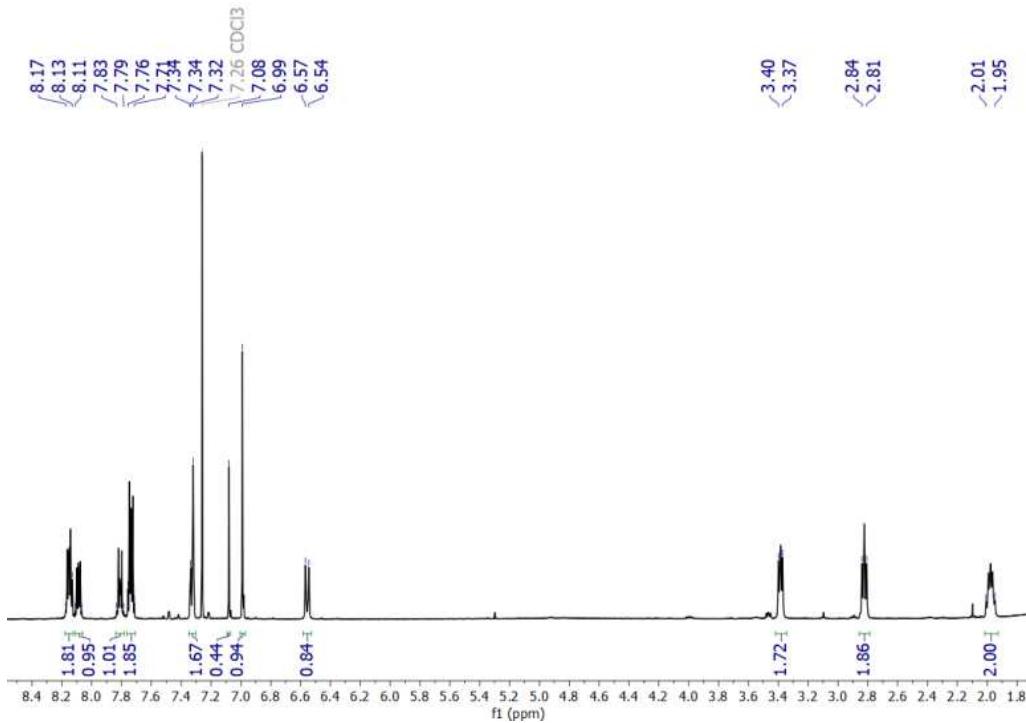
Figura 15. Reação de tetrahidroquinolina com a 1,4-naftoquinona utilizando o método I.



Fonte: a autora.

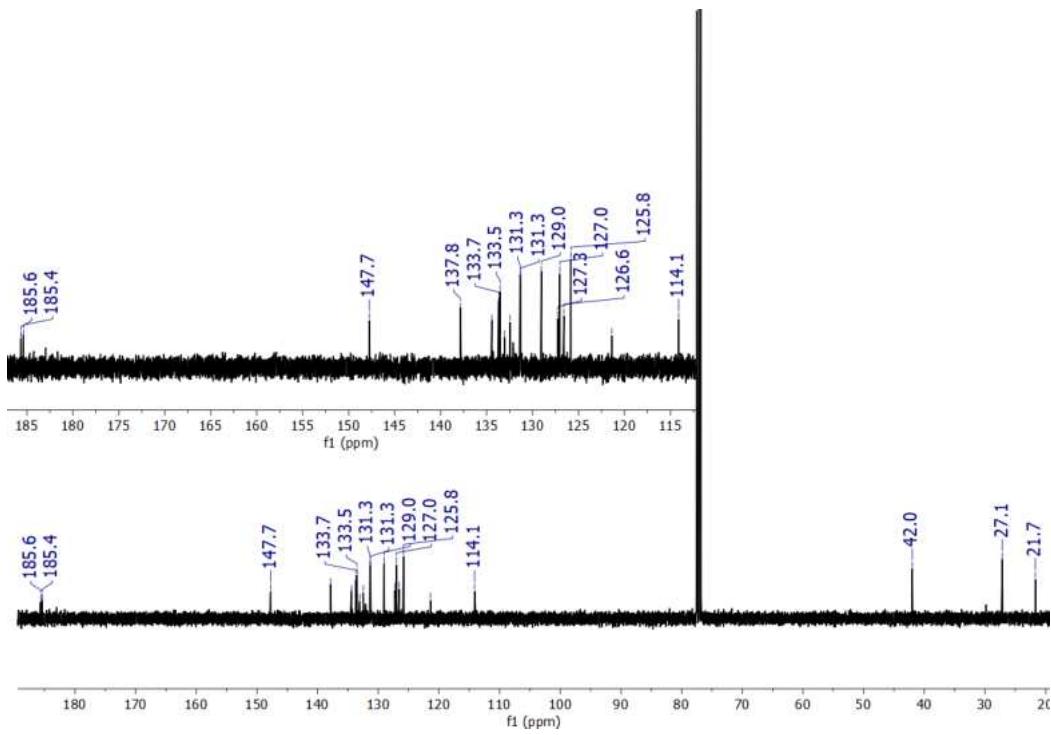
As frações correspondentes a cada produto foram reunidas, concentradas, sob pressão reduzida, utilizando um evaporador rotatório e enviadas para análises de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , permitindo a caracterização estrutural dos compostos obtidos. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos produtos **A** ($R_f = 0,2$) e **B** ($R_f = 0,06$) estão apresentados nas figuras 16-19. O espectro de RMN de ^1H integrado do produto **A** apresenta sinais correspondentes a 9 hidrogênios na região aromática, enquanto o do produto **B** apresenta sinais correspondentes a 13 hidrogênios na região aromática (Figuras 16 e 18). Ambos os espectros mostram os 6 hidrogênios dos três grupos metilênicos alifáticos. A integração total dos sinais indica a presença de 15 e 19 hidrogênios, respectivamente.

Figura 16. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto A com contaminação de naftoquinona.



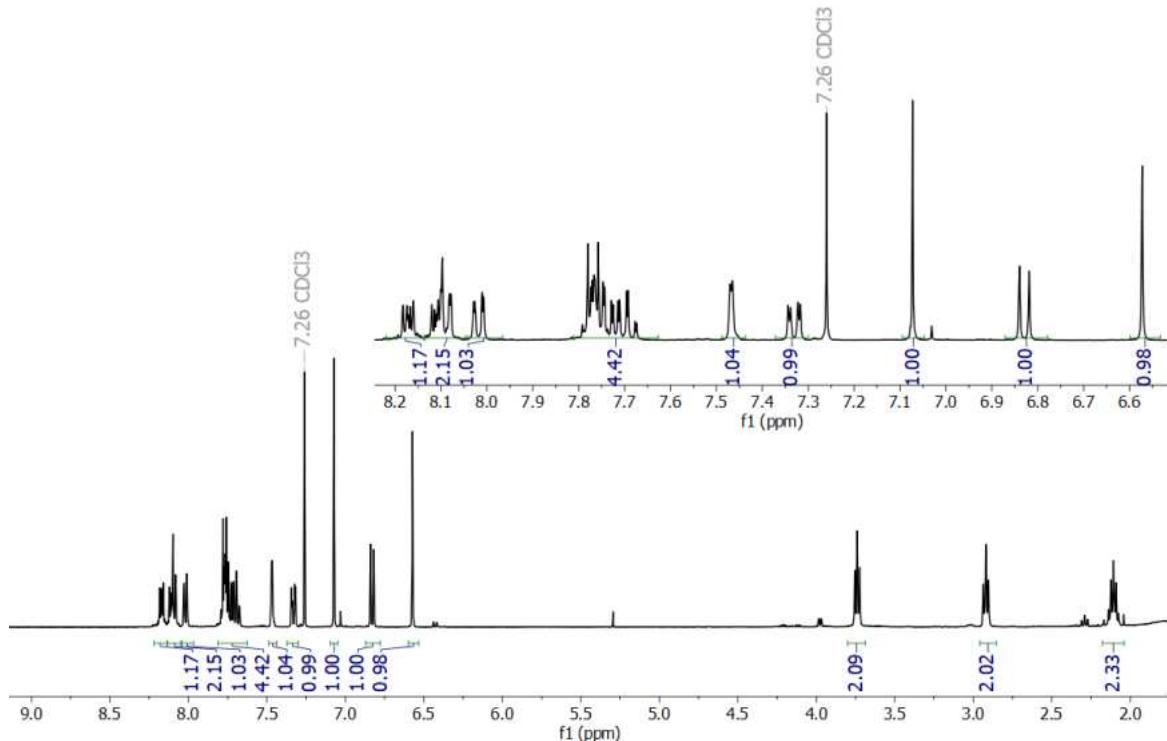
Fonte: a autora.

Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) do produto A com contaminação de naftoquinona.



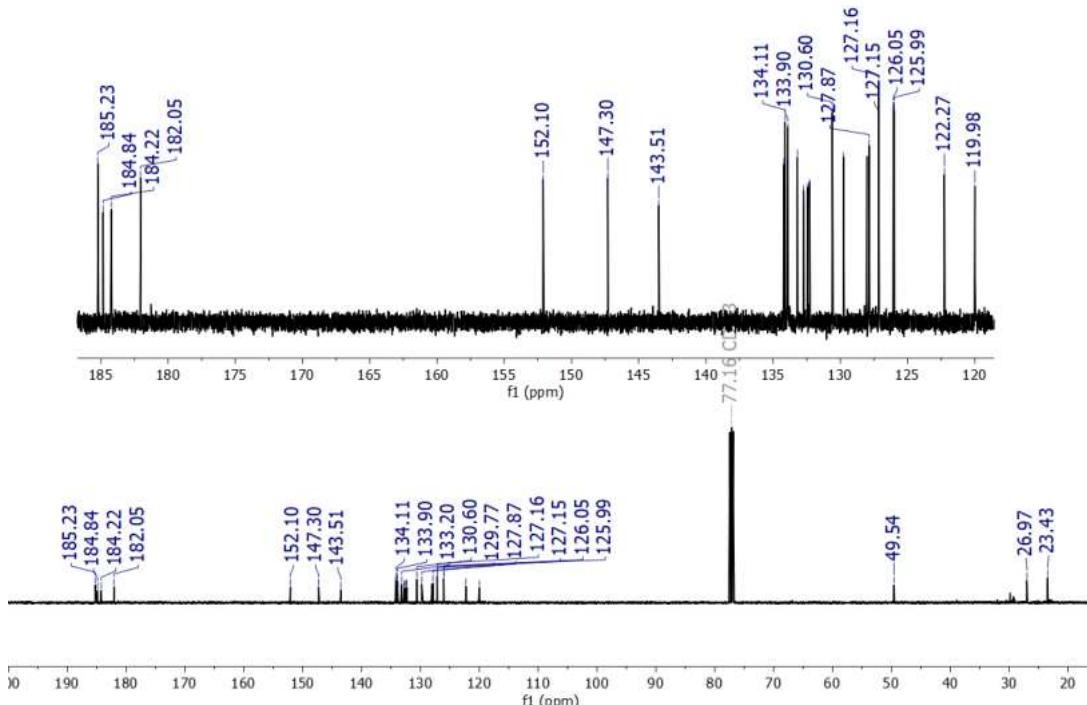
Fonte: a autora

Figura 18. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto B.



Fonte: a autora.

Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) do produto B.

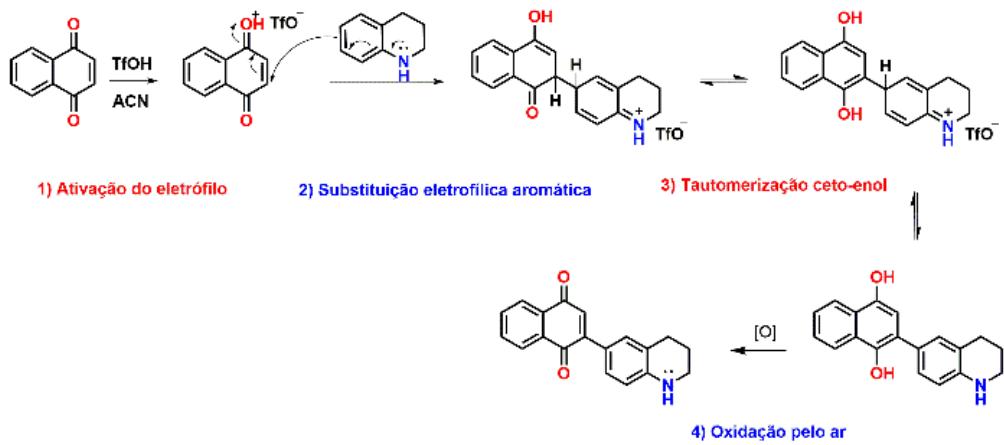


Fonte: a autora.

Além disso, há a presença de dois sinais singletos vinílicos, localizados em 6,57 e 7,07 ppm, no produto **B** e ausência do sinal NH. No caso dos espectros de ^{13}C , o produto **A** tem 19 carbonos sendo duas carbonilas, 8 x $\text{Csp}^2\text{-H}$, 6 x Csp^2 quaternário e 3 x $\text{Csp}^3\text{-H}$; enquanto o produto **B** esperávamos observar 26 sinais (mas apenas 25 foram observados): $^{13}\text{Csp}^2$ (4 x C=O , 13 x $\text{Csp}^2\text{-H}$, e 9 x Csp^2 quaternários e 3 sinais de $\text{Csp}^3\text{-H}$). No espectro de RMN de ^{13}C do produto **B**, observam-se quatro sinais referentes às carbonilas, localizados em 182,1, 184,2, 184,8, e 185,2 ppm, sugerindo a presença de duas unidades de naftoquinona na estrutura do produto **B** (Figura 19).

O esquema de intermediários proposto para a formação do produto **A** pelo Método I (Figura 20) envolve uma ativação da carbonila pelo ácido trifílico, seguida da substituição eletrofílica aromática pela THQ. Após tautomerização ceto-enol, gera-se a hidroquinona, que é então oxidada pelo ar.

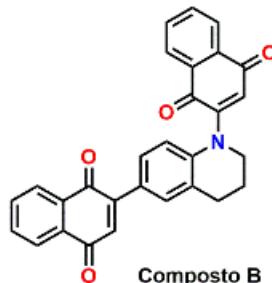
Figura 20. Representação esquemática dos intermediários de reação da tetrahidroquinolina com a 1,4-naftoquinona para a formação do produto de acoplamento carbono-carbono pelo método I.



Fonte: a autora, adaptado de JIANG *et al.*, 2016.

Os produtos isolados e caracterizados da reação utilizando o método I foram o produto **A**, com uma ligação C-C entre a naftoquinona e a THQ, e o produto **B**, resultado de duas reações de acoplamento oxidativo formando as ligações C-C e C-N entre THQ e duas unidades de naftoquinona (Figura 21).

Figura 21. Estrutura do produto de duplo acoplamento oxidativo, composto B: formação de ligações C-N e C-C entre um equivalente de THQ e dois equivalentes de naftoquinona.



Fonte: a autora.

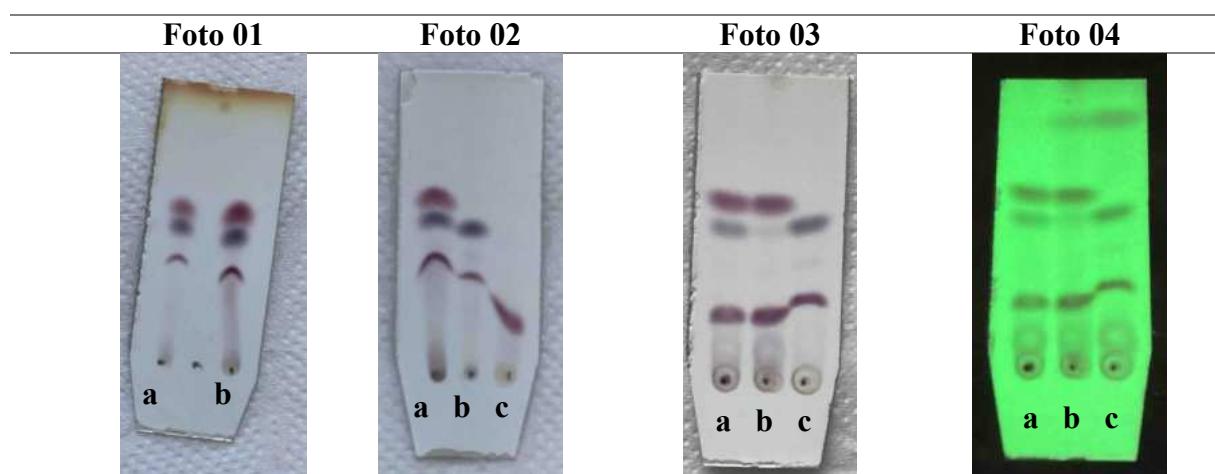
Em estudos anteriores, (Lisboa *et al.*, 2011) nosso grupo desenvolveu uma metodologia sintética, referida como Método II, para promover a reação de acoplamento oxidativo entre anilinas primárias e naftoquinona, formando uma nova ligação C-N utilizando $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ hidratado como catalisador em ácido acético. Visando aprofundar este estudo, a reação entre naftoquinona e tetraidroquinolina foi investigada utilizando o método II. O aquecimento de quantidades estequiométricas (1:1, NQ/THQ) dos reagentes, ou com um excesso de naftoquinona (2:1, NQ/THQ), na presença do catalisador de Cu(II) (10 mol%) em AcOH resultou no desenvolvimento rápido (10 minutos) de uma solução intensamente colorida (vermelho-escuro-arroxeadas). Após uma hora de aquecimento a análise por CCD (hexanos/CH₂Cl₂, 1:1 V/V, x3) mostrou (em ordem de aumento de polaridade) a presença dos substratos (detectado com luz UV), um produto avermelhado seguido por um produto azul-arroxeados (com intensidades aproximadamente iguais), e um terceiro produto (avermelhado) em menor quantidade (Figura 22 – foto 01).

O aquecimento prolongado da reação resultou na degradação parcial dos produtos (como evidenciado pelo aumento de material polar que se arrastava da origem na análise por CCD). A análise cromatográfica comparando o produto **B** (do método I) com as reações do método II mostrou que o produto avermelhado polar era o mesmo produto (Figura 22, foto 02). Por outro lado, a reação utilizando dois equivalentes de naftoquinona mostrou um comportamento diferente. Com o prolongamento do tempo da reação a análise por CCD revelou o consumo do produto azul-arroxeados (**B**) e a presença dos dois produtos avermelhados (Figura 22, fotos 3 e 4). O produto azul-arroxeados (composto **A**), com R_f próximo ao produto avermelhado menos polar, estava quase ausente. A comparação da reação (Método II) com o produto **B** obtido utilizando Método I, constatou-se que era idêntico com o produto mais polar da reação (Método II). Desta forma, o produto **A** (do método I) foi tratado com 1,5 equivalentes

de naftoquinona sob as condições do método II. Após uma hora de aquecimento a análise por CCD mostrou a formação do produto **B** (Figura 22, foto 02). Da mesma forma, o composto **C**, após seu isolamento, foi tratado com 1,5 equivalentes de naftoquinona conforme o Método II. Porém, não houve a formação do produto **B**.

Figura 22. Fotos do resultado da análise por CCD (eluente: hexanos/CH₂Cl₂, 1:1 V/V, x3) de reações entre naftoquinona (NQ) e THQ na presença de Cu(II) em AcOH. A foto 01 mostra a formação de três produtos coloridos após uma hora de aquecimento (a) 1:1 NQ/THQ; (b) 2:1

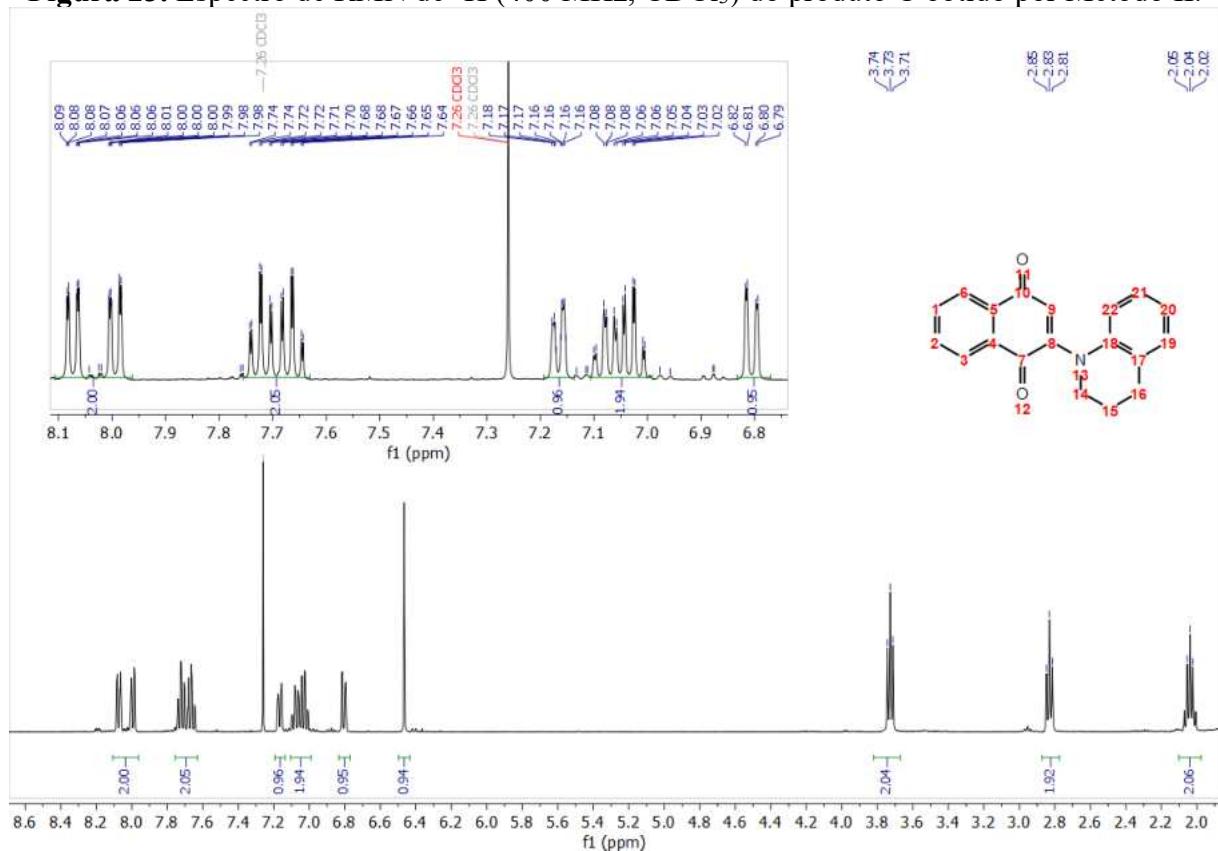
NQ/THQ). A foto 02 compara: (a) a reação de NQ/THQ (2:1); (b) a reação do produto A (NQ-THQ acoplado CC obtido pelo método I) com naftoquinona (mostrando a formação do produto B) e (c) o produto B (NQ₂-THQ acoplado CC/CN obtido pelo método I). As fotos 03 e 04 (sob luz UV, 254 nm) mostram as reações: (a) 1:1 NQ/THQ e (b) 2:1 NQ/THQ, ambas após 5 horas de aquecimento e depois 20 h na temperatura ambiente e, (c) a reação do produto A (NQ-THQ acoplado CC) com NQ após 2 h de aquecimento e 20 h na temperatura ambiente (NQ é visível na parte superior da placa cromatográfica sob luz UV, 254 nm, análises (b) e (c)).



Fonte: a autora.

Os dois produtos avermelhados da reação do método II foram separados por cromatografia. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C dos compostos obtidos confirmaram a formação do produto com ligação C-N (produto **C**, Figuras 23, 24 e 25) e o produto devido ao acoplamento de dois equivalentes de naftoquinona com THQ (produto **B**).

Figura 23. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto C obtido por Método II.



Fonte: a autora.

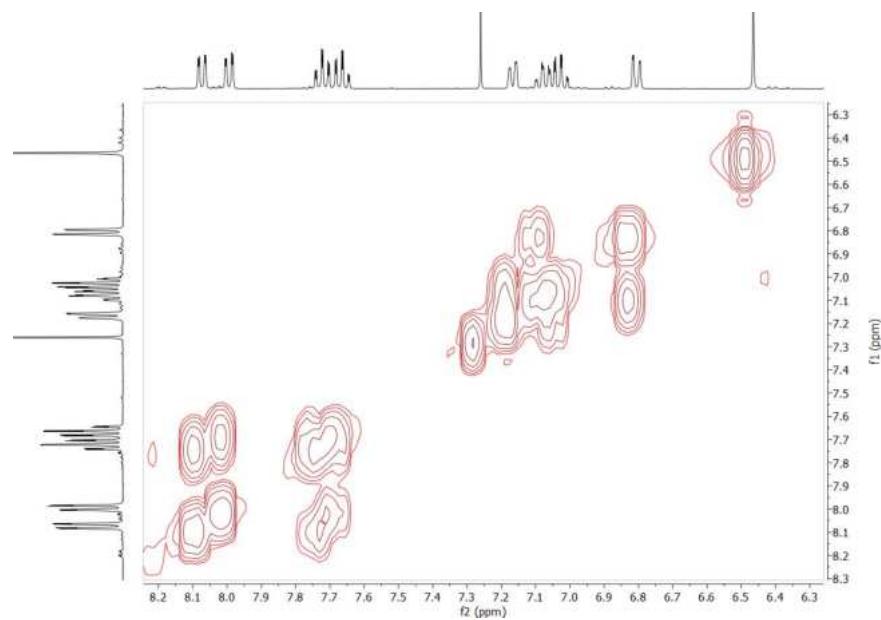
O espectro de RMN de ^1H do produto **C** (Figura 23) mostra a presença de 9 hidrogênios ligados aos carbonos hibridizados Csp^2 , sendo 4 hidrogênios do grupo benzo da naftoquinona (7,6 – 8,1 ppm), 4 hidrogênios do grupo benzo da tetraidroquinolina (6,75 – 7,2 ppm) (Figura 24) e o hidrogênio vinílico da naftoquinona (6,46 ppm); além dos três grupos metilenos (2,0 – 3,8 ppm). A ausência de uma ligação N-H no espectro de ^1H (Figura 23) é condizente com a formação de uma nova ligação C-N via a reação de acoplamento oxidativo.

O espectro de ^{13}C do composto **C** (Figura 25) mostra duas carbonilas da naftoquinona (184,1 e 182,5 ppm), dois sinais de Csp^2 desblindado devido às ligações com nitrogênio (152,7 e 141,3 ppm, (Figura 26) um conjunto de 10 carbonos Csp^2 com e sem ligação ao hidrogênio na faixa de 120 – 135 ppm, o $\text{Csp}^2\text{-H}$ vinílico em 117,6 ppm, e os três carbonos metilenos da THQ: CH_2N 49,2 ppm, benzo- CH_2 26,8 ppm, e $-\text{CH}_2-$ 23,8 ppm.

O produto **A** (acoplamento C-C) do Método I é um isômero estrutural do produto **C** (acoplamento C-N) do método II. É interessante comparar os dados de RMN de ^{13}C dos dois produtos visando obter informação estrutural que poderia facilitar a distinção de isômeros semelhantes resultante do acoplamento de anilinas secundárias com naftoquinona (Figura 17

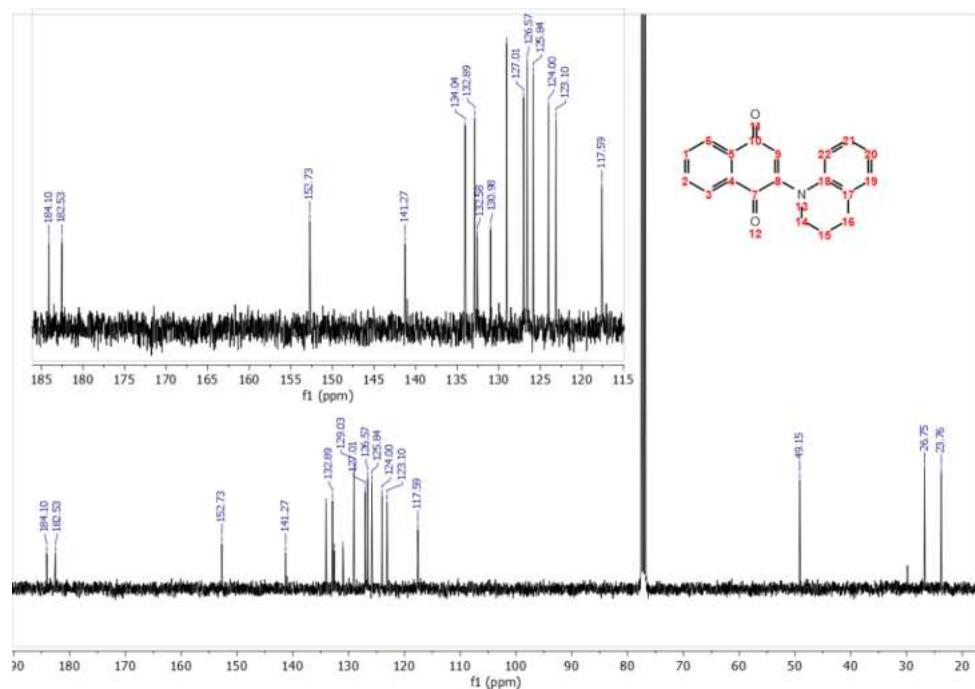
^{13}C do A e Figura 25 ^{13}C do C). A Tabela 1 detalha os deslocamentos de ^{13}C dos produtos A e C.

Figura 24. Expansão da região aromática do espectro de ^1H - ^1H COSY do produto C obtido pelo Método II mostrando os acoplamentos entre os hidrogênios dos dois grupos benzo (da naftoquinona e da tetraidroquinona).



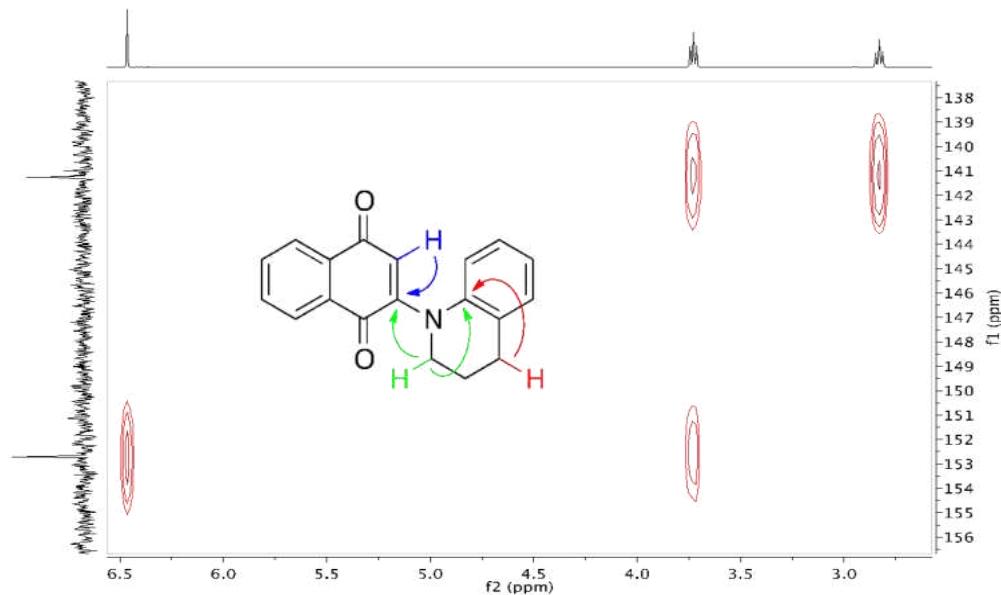
Fonte: a autora.

Figura 25. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto C obtido por Método II.



Fonte: a autora.

Figura 26. Expansão do espectro HMBC mostrando os acoplamentos de 2J e 3J de hidrogênios com os carbonos quaternários Csp^2 em 152,7 e 141,3 ppm evidenciando a ligação com nitrogênio.



Fonte: a autora.

A análise da Tabela 1 revela uma separação maior dos deslocamentos químicos dos carbonos das carbonilas e dos carbonos Csp^2 quaternários referentes aos carbonos em que o substituinte é ligado à naftoquinona e a ligação N-C_{benzo} da THQ no caso do isômero **C** relativo ao isômero **A**. Além disso, o carbono Csp^2 -H vinílico da naftoquinona é mais desblindado no isômero **C** relativo ao isômero **A** em função do carbono Csp^2 quaternário vizinho estar ligado ao nitrogênio. As diferenças entre os respectivos carbonos dos isômeros **A** e **C** são condizentes com as estruturas de acoplamento C-N de anilinas primárias com naftoquinona previamente reportado pelo grupo. (Lisboa *et al.*, 2011)

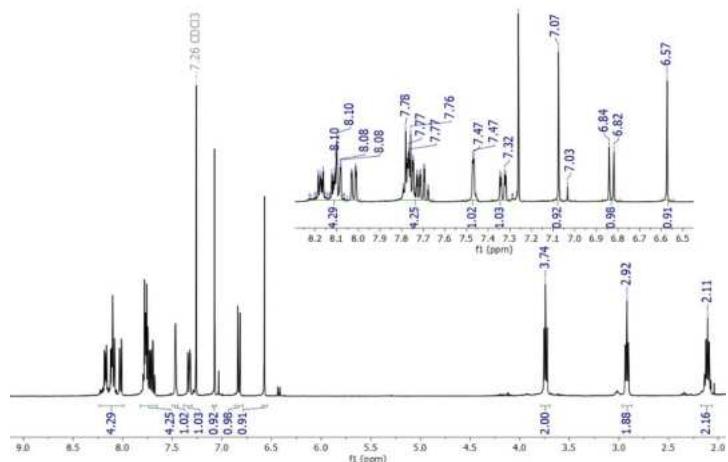
Tabela 1. Comparaçao dos deslocamentos químicos dos sinais de ^{13}C dos produtos A (do método I) e C (do método II).^a

Prod.	^{13}C Deslocamento químico (δ , ppm)										
A	185,7 185,4 147,7 146,9 113,9 42,0 27,2 21,7										
C	184,1 182,5 152,7 141,3 117,6 49,2 26,8 23,8										
A	133,7	133,5	133,1	132,5	131,3	131,2	129,0	127,0	125,8	121,5	121,2
C	134,0	132,9	132,9	132,6	131,0	129,0	127,0	126,6	125,8	124,0	123,1

^a Os dados de RMN de ^{13}C dos compostos **A** e **C** foram divididos em dois grupos, o primeiro grupo (parte superior da tabela) são os sinais distintos de campo mais baixo e de campo mais alto. O segundo grupo de sinais (parte inferior da tabela) representa o miolo de campo intermediário onde a maior parte dos sinais estão aglomerados.

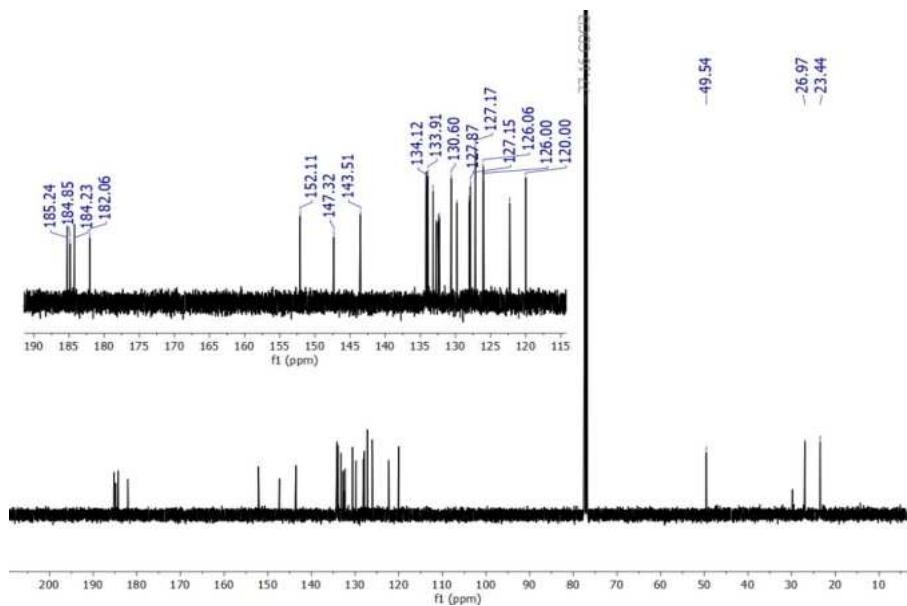
Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C do segundo produto avermelhado obtido pelo Método II, o produto polar identificado como produto **B**, são mostrados nas figuras 27 e 28. Os espectros são equivalentes aos espectros previamente mostrados nas Figuras 18 e 19.

Figura 27. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto B obtido por Método II.



Fonte: a autora.

Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) do produto B obtido por Método II.

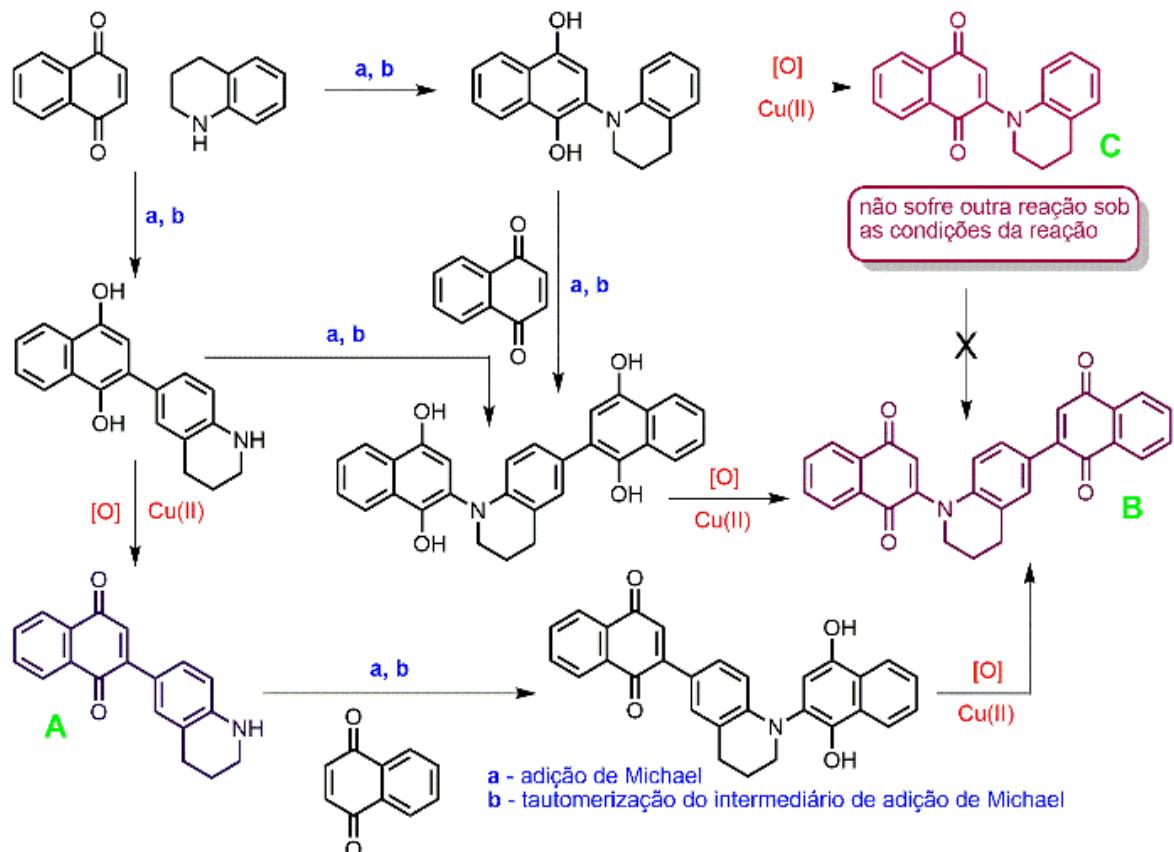


Fonte: a autora.

O esquema de intermediários proposto para a formação dos produtos A e C pelo método II (Figura 29) envolve uma adição de Michael e tautomerização do intermediário de adição resultando na formação de uma hidroquinona. A oxidação da hidroquinona, catalisada por

Cu(II), levaria à formação dos produtos **A** e **C**. O sal de Cu(II), por ser um ácido de Lewis, também pode ajudar a promover a reação de adição de Michael, caso este forme sob as condições da reação, um complexo com o oxigênio do grupo carbonila. Desta forma, há semelhança entre os dois esquemas de intermediários (Método I e Método II) para a formação dos isômeros **A** e **C**. Existem outras possibilidades para a formação dos produtos **A** e **C**. Por exemplo, os substratos poderiam formar um complexo de transferência de carga, que por transferência de um elétron resulta na formação de um cátion radical e de um ânion radical, que por acoplamento formam os produtos isoméricos. De forma geral, a combinação aditiva dos reagentes levaria a formação de uma hidroquinona, que subsequentemente seria oxidada nas condições da reação, resultando na formação de **A** e **C**. A diferença de reatividade dos isômeros **A** e **C** foi observada pelo consumo seletivo de **A** para formar **B**. Esta diferença na reatividade pode ser atribuída à diferença estrutural dos isômeros, sendo o isômero **A** mais nucleofílico do que o isômero **C**, onde o nitrogênio está diretamente ligado à quinona.

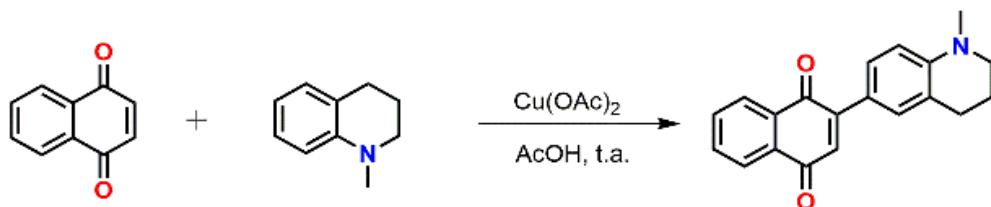
Figura 29. Esquema de possíveis intermediários para a formação dos produtos **A** (de acoplamento C-C), **B** (de acoplamento C-C e C-N), e **C** (de acoplamento C-N) por método II (AcOH, 10 mol % Cu(OAc)₂.H₂O).



Fonte: a autora.

Por fim, utilizou-se 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (MeTHQ) no Método II (Figura 30) para verificar se haveria a formação do produto de acoplamento via C-C, considerando que a MeTHQ não poderia formar o produto de acoplamento C-N por ser uma amina terciária. A coloração arroxeadas observada no meio reacional indicou a formação do produto via acoplamento C-C, que foi confirmado por CCD, pelo seu isolamento com 69% de rendimento e por caracterização espectroscópica. Esses resultados demonstram que ambas as metodologias podem ser empregadas para obter produtos com ligações C-C e C-N, dependendo do substrato utilizado.

Figura 30. Reação da 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina com 1,4-naftoquinona em ácido acético glacial, na presença de 10 mol% Cu(OAc)₂.H₂O.



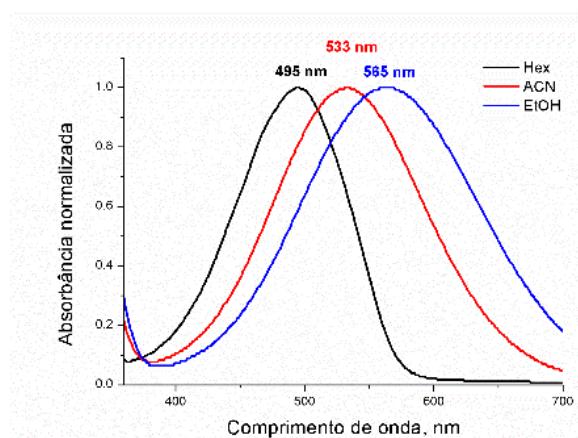
Fonte: a autora.

As cores dos sólidos dos produtos B e C foram semelhantes (avermelhados), mas o produto A apresentou uma cor arroxeadas escura intensa. Visando visualizar melhor esta diferença, os espectros de UV-Vis dos produtos (A, B e C) foram registrados em três solventes com polaridades distintas: hexanos (Hex), acetonitrila (ACN) e etanol (EtOH).

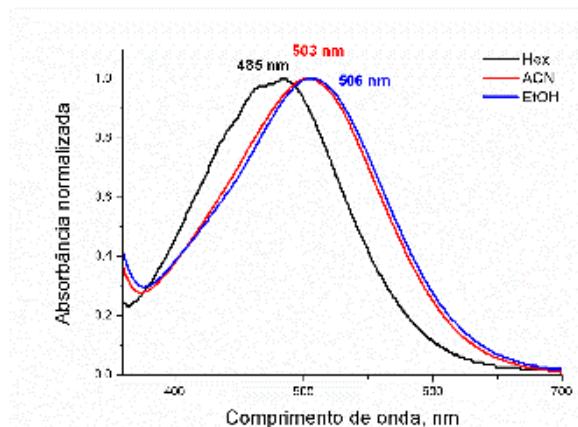
Os espectros de absorção dos produtos **B** e **C** foram semelhantes e com um pequeno deslocamento de λ_{max} em função da polaridade do meio, mas o produto **A** (devido ao acoplamento C-C) apresentou um efeito solvatocrômico pronunciado, com um deslocamento batocrômico de λ_{max} de 70 nm entre os solventes hexanos e EtOH (Figura 31).

Figura 31. Espectros na região do UV-vis em hexanos (Hex), acetonitrila (ACN) e etanol (EtOH) dos produtos da reação de 1,4-naftoquinona com tetrahidroquinolina.

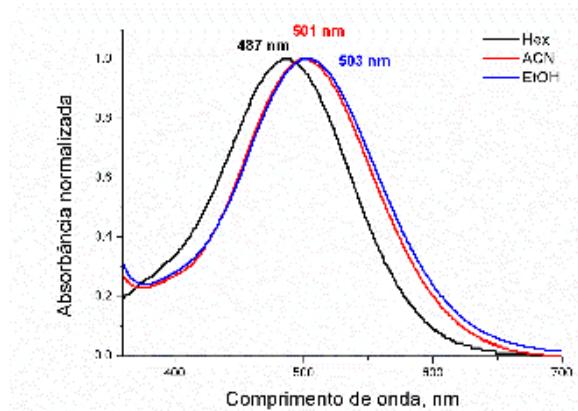
Produto A - acoplamento C-C



Produto B – acoplamento C-N e C-C



Produto C – acoplamento C-N



O efeito marcante sobre os espectros de absorção resultante de acoplamento C-N ou C-C entre a naftoquinona e a THQ mostrou que o produto **A** é um sistema do tipo doador- π -aceptor, onde o grupo doador (-NRR') está afastado do grupo acceptor (naftoquinona) por um sistema π (o grupo feníleno). No caso do produto **B** (acoplado C-N e C-C) o acoplamento C-N anula o efeito de separação entre o grupo doador e o grupo acceptor, resultando em espectros de absorção semelhantes ao produto **C** (apenas acoplado C-N).

Devido aos resultados apresentados, escolhemos a metodologia de Jiang (Método I) por sua simplicidade de execução, maior regiosseletividade na formação do produto de acoplamento C-C e ausência de metais no processo sintético. Essa metodologia foi adotada para a síntese dos compostos obtidos neste trabalho.

Fonte: a autora.

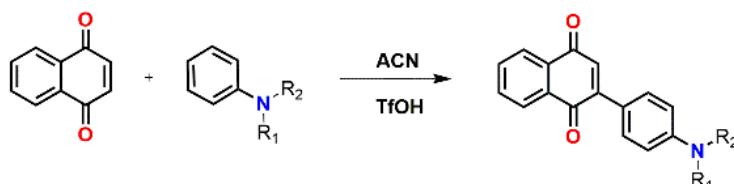
4.2. PREPARAÇÃO DA SÉRIE DE NAFTOQUINONAS SUBSTITUÍDAS COM GRUPOS DOADORES

Para a síntese dos compostos investigados, selecionamos os seguintes derivados de anilina: *N*-metilanilina, *N,N*-dimetilanilina, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (THQ), 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (MeTHQ), difenilanilina, trifenilanilina, 9-*H*-carbazol e 10-*H*-fenotiazina.

A *N*-metilanilina e a *N,N*-dimetilanilina representam os derivados mais simples da série. Os derivados THQ e MeTHQ são análogos aos derivados de metilanilinas, porém são impossibilitados a sofrer rotação relativa ao grupo fenila. Além disso, incluímos compostos com substituintes aromáticos no lugar dos grupos alquils, como a difenilanilina e a trifenilanilina, e o carbazol, por ser planar, com o intuito de analisar e comparar os efeitos desses grupos no solvatocromismo. A inclusão da fenotiazina teve como objetivo examinar o impacto da presença de um heteroátomo, além do nitrogênio na estrutura, permitindo explorar as possíveis diferenças nos efeitos fotofísicos e solvatocrônicos em comparação com os outros derivados da série.

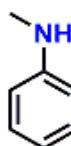
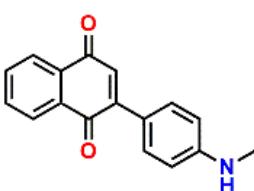
Como observado anteriormente, há um consumo do produto desejado com a formação do produto de duplo acoplamento. Portanto, com o objetivo de melhorar o rendimento das reações, foi utilizado um excesso do derivado de anilina.

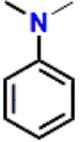
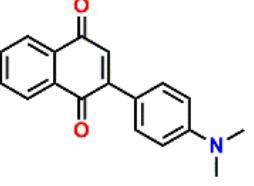
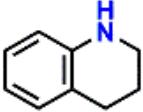
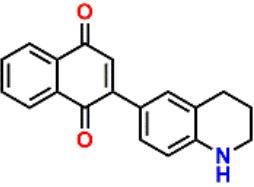
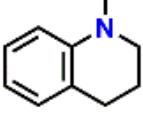
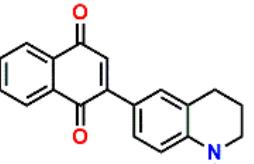
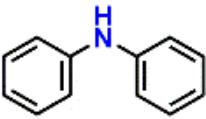
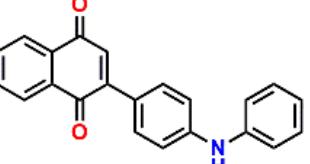
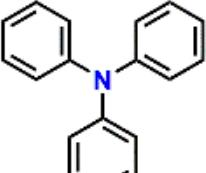
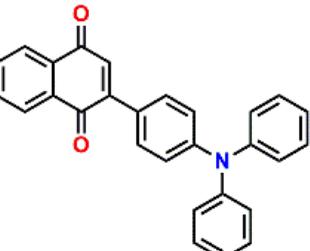
Tabela 2. Estruturas dos substratos doadores e dos produtos e dados de rendimento de produto purificado, ponto de fusão, e massa de alta resolução.

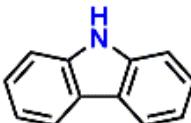
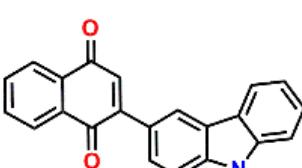
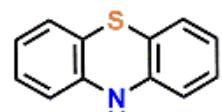
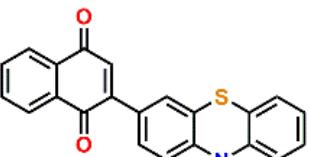


Condições reacionais: Naftoquinona (1,0 mmol), derivado de anilina (2,0 mmol), TfOH (0,1 mmol), ACN (5 mL), 24 h de reação, refluxo, exposto ao ar. ^a(Jiang *et al.*, 2016)

^b(Zhang *et al.*, 2013)

Estrutura do substrato doador	Estrutura do produto	Rendimento Ponto de fusão EMAR [HRMS]
 <i>N</i> -Metilanilina	 2-(4- <i>N</i> -Methylaminophenyl)-1,4-naphthoquinona (NQMA - 1)	77% 134-136°C, lit. ^a 135-137°C Calc. [C ₁₇ H ₁₄ NO ₂]-H ⁺ : 264,1025, encontrada: 264,1035

		81% 139-140°C, lit. ^b 128-130°C Calc. [C ₁₈ H ₁₆ NO ₂ [M-H] ⁺ : 278,1181, encontrada: 278,1191 Obs.: Tempo de reação de 18 horas
<i>N,N</i> -dimethylanilina	2-(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-1,4-naftoquinona (NQDMA - 2)	
		70% 129-130°C Calc. C ₁₉ H ₁₆ NO ₂ [M-H] ⁺ : 289,1103, encontrada: 289,1087.
1,2,3,4-tetrahydroquinolina	2-(1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-il)-1,4-naftoquinona (NQTHQ - 3)	
		56% 118-119°C Calc. C ₂₀ H ₁₈ NO ₂ [M-H] ⁺ : 304,1338, encontrada: 304,1349
1-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina	2-(1-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-il)-1,4-naftoquinona (NQTHQMe - 4)	
		51% 162-164°C Calc. C ₂₂ H ₁₆ NO ₂ [M-H] ⁺ : 326,1181, encontrada: 326,1189.
difenilanilina	2-(4-(fenilamino)fenil)-1,4-naftoquinona (NQDFA - 5)	
		62 % 188-190°C Calc. C ₂₈ H ₂₀ NO ₂ [M-H] ⁺ : 402,1494, encontrada: 402,1490. Obs.: Tempo de reação de 30 minutos
trifenilanilina	2-(4-(difenilamino)fenil)-1,4-naftoquinona (NQTFA - 6)	

		30%
9- <i>H</i> -carbazol	2-(9H-carbazol-3-il)-1,4-naftoquinona (NQCBZ - 7)	186-188°C (dec.) Calc. C ₂₂ H ₁₄ NO ₂ [M-H] ⁺ : 324,1025, encontrada: 324,1035.
		44%
10- <i>H</i> -fenotiazina	2-(10H-fenotiazin-3-il)-1,4-naftoquinona (NQFTZ - 8)	240-242°C Calc. C ₂₂ H ₁₃ NO ₂ S [M] ⁺ : 355,0667, encontrada: 355,0683

Todos os compostos descritos foram caracterizados por ponto de fusão, espectro de infravermelho (IV), espectrometria de massas de alta resolução e RMN de ¹H e ¹³C. Os dados espectroscópicos completos estão disponíveis na seção experimental deste trabalho, e todos os espectros obtidos encontram-se anexados. As moléculas **1**, **2** e **6** foram previamente reportadas na literatura, enquanto as demais são inéditas. (Jiang *et al.*, 2016) (이승재빈종관이방숙서보민, 2015).

As análises de massas de alta resolução mostram que todos os compostos possuem massa compatível com as massas calculadas, com erros menores que 0,001%.

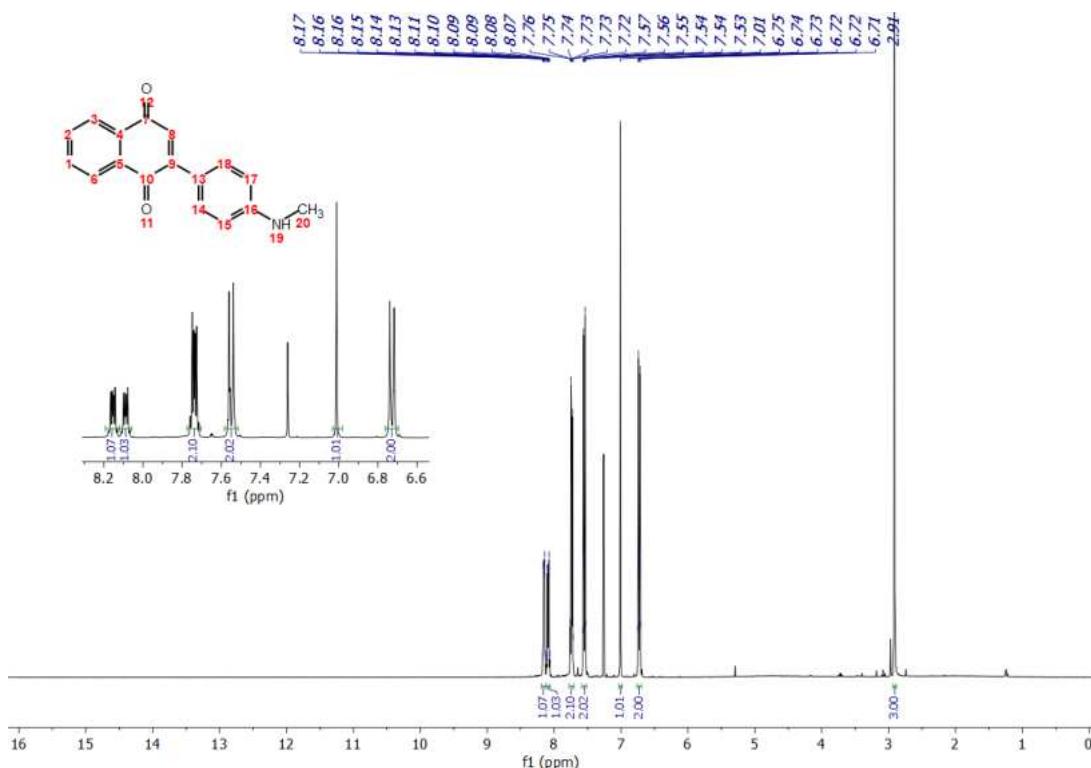
Começando com as moléculas **1** e **2**, os pontos de fusão foram analisados e comparados com os relatados na literatura (Jiang *et al.*, 2016). Os espectros de infravermelho de **1-8**, apresentados no Anexo, Figura A 1 a Figura A 8, mostram principalmente as bandas de deformação axial N-H próxima a 3400 cm⁻¹, para **1**, **3**, **5**, **7** e **8**, e as bandas de C=O na região de 1655-1665 cm⁻¹, que se encontram em frequência mais baixa, quando comparada com benzofenona (1666 cm⁻¹) e acetofenona (1686 cm⁻¹), (Pavia *et al.*, 2010) devido ao efeito de conjugação.

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C estão de acordo com a estrutura do composto **1** e são mostrados nas figuras 32 e 33. O espectro de RMN de ¹H do composto **1** (NQMA) mostra dois hidrogênios multipletos desblindados (\approx 8,1 ppm) e um multipleto correspondente à dois hidrogênios (\approx 7,75 ppm). Estes sinais são devido aos hidrogênios ligados aos carbonos 3/6, e 1/2 respectivamente do anel benzo da naftoquinona. Os dois dupletos (7,55 ppm e 6,75 ppm)

com acoplamento *orto* ($^3J = 8,7$ Hz) correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos 14/18 e 15/17 respectivamente do anel feníleno. Um singlete (7,01 ppm, 1H) com integração de um único hidrogênio é atribuído ao hidrogênio vinílico (carbono 8) da naftoquinona. Por fim, o singlete (2,91 ppm, 3H) é atribuído ao grupo *N*-metila. O sinal N-H não foi observado no espectro em CDCl_3 .

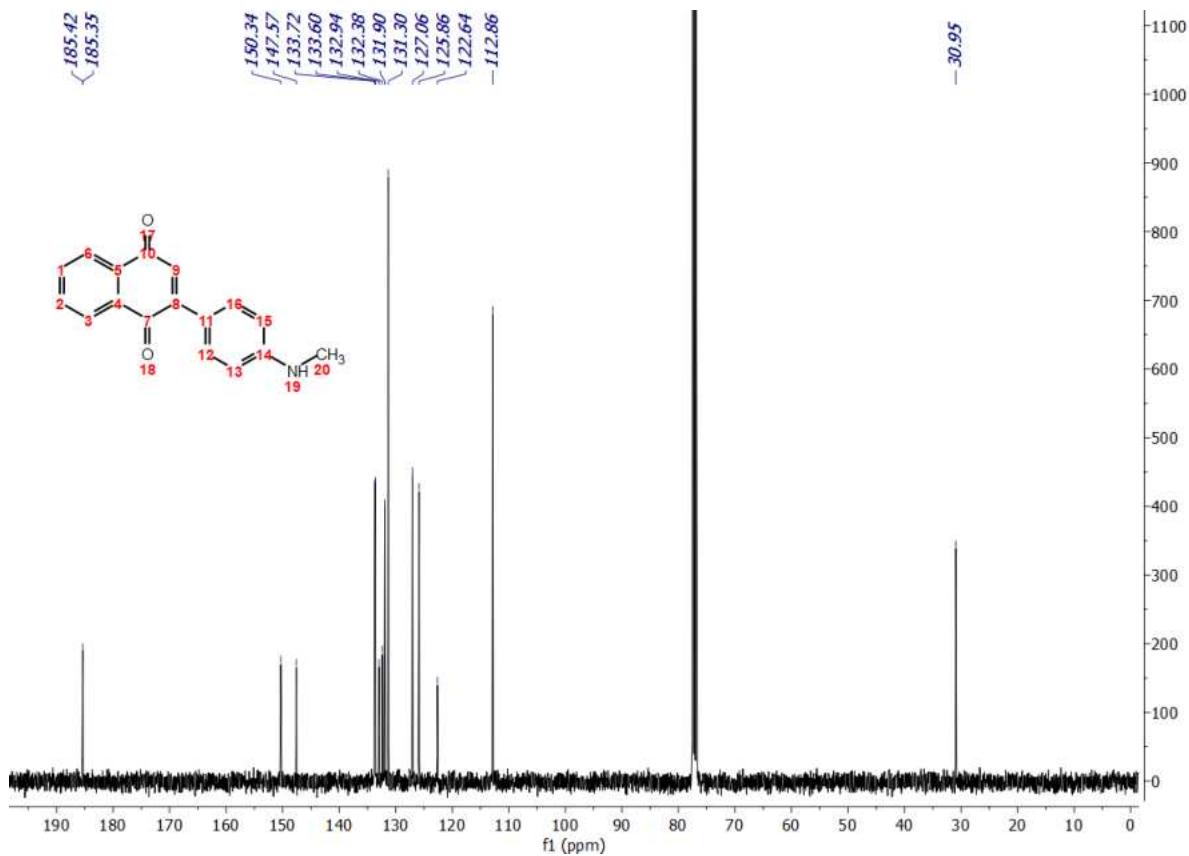
O espectro de RMN de ^{13}C mostra 15 sinais. Do espectro, os sinais que mais se destacam são: as carbonilas (C7/10, 185,4 ppm), os dois sinais de maior intensidade (C14/18, 112,9 ppm e C15/17, 131,7 ppm) do grupo feníleno *para*-disubstituído, cinco sinais de intensidade moderado (125,8, 127,0, 131,6, 133,6, 133,7 ppm) correspondentes aos carbonos das ligações CH do grupo benzo (C1, 2, 3, e 6) da naftoquinona e a ligação C-H vinílica (C9). O sinal em 30,9 ppm é do grupo *N*-metila. Os demais sinais, de menor intensidade, são os carbonos quaternários (C4, 5, 9, 13, e 16). É importante destacar que a rotação do substituinte -NHMe e a rotação do grupo feníleno relativo à unidade naftoquinona é livre na temperatura ambiente uma vez que não há distinção dos sinais de ^{13}C dos pares de carbonos 14/18 e 15/17.

Figura 32. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da NQMA (1).



Fonte: a autora.

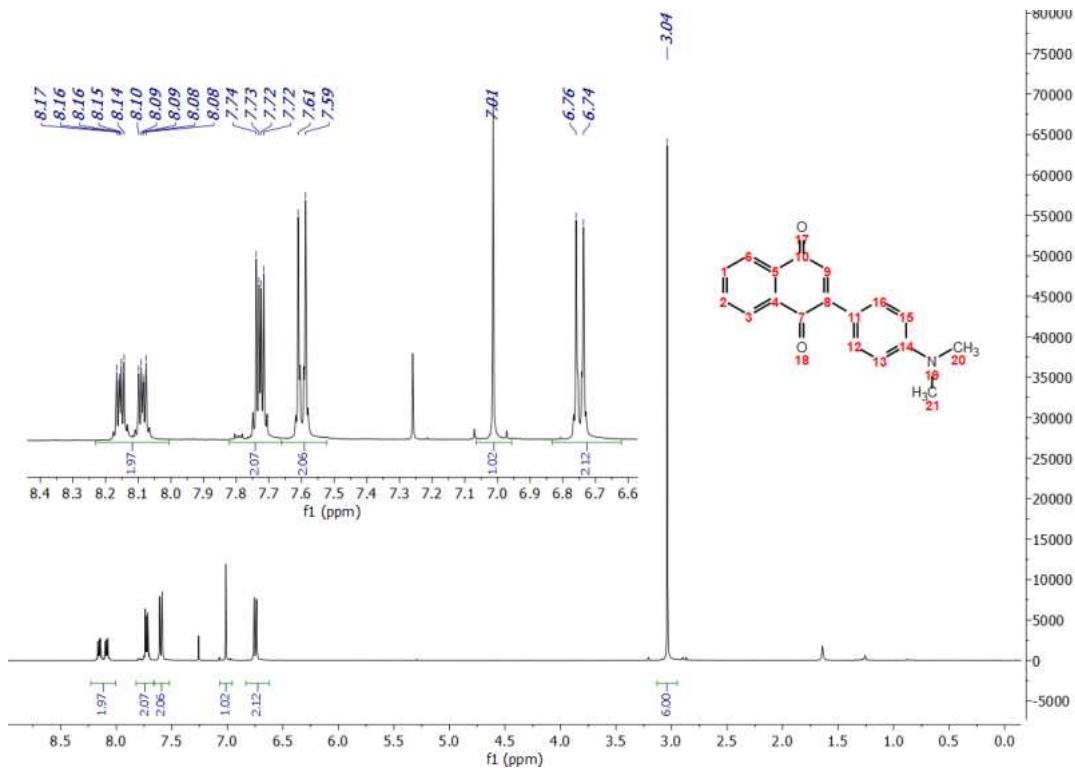
Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) da NQMA (**1**).



Fonte: a autora.

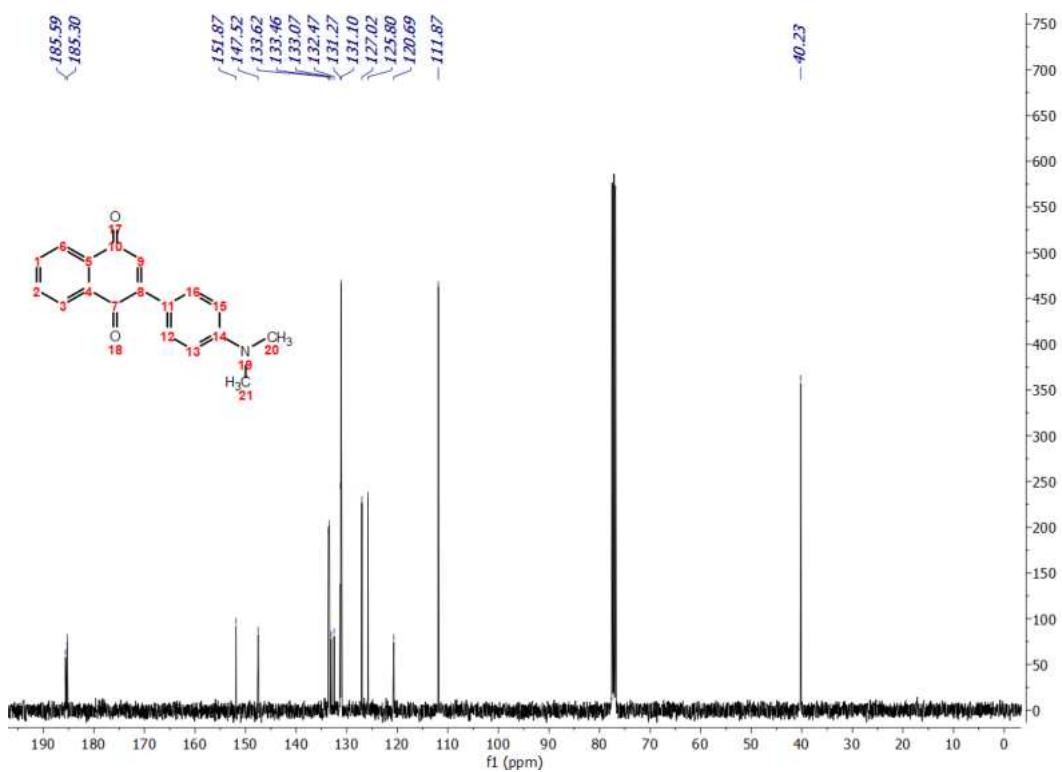
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C obtidos com o composto **2** são mostrados nas figuras 34 e 35. O espectro de RMN de ^1H é análogo ao espectro de RMN de ^1H do composto **1**. Os 4 hidrogênios do grupo benzo da naftoquinona são os mais desblindados e aparecem como um conjunto de multipletos (8,16 [1H], 8,09 [1H], e 7,72 ppm [2H]). O singlete em 7,01 ppm, com integração de um hidrogênio, é devido ao H vinílico da naftoquinona. Os dois multipletos (quase dupletos) em 7,6 e 6,7 ppm são assinalados aos 4H do grupo fenílico *para*-disubstituído e o singlete em $\delta = 3,04$ ppm, com integração de seis hidrogênios, refere-se aos hidrogênios das duas metilas ligadas ao nitrogênio.

Figura 34. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) da NQDMA (2).



Fonte: a autora.

Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) da NQDMA (2).



Fonte: a autora.

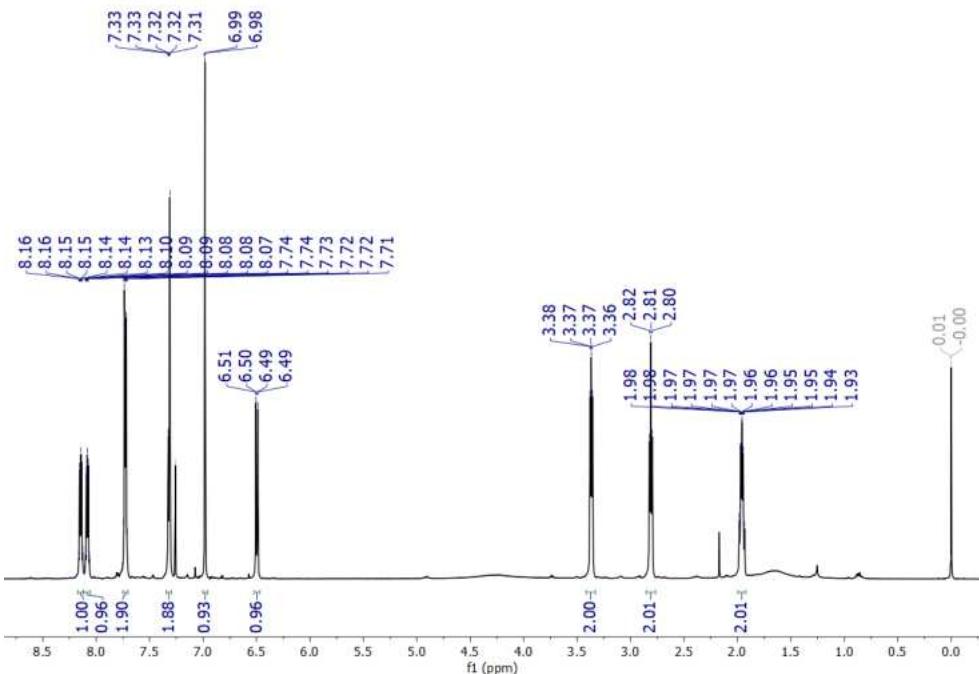
Tabela 3. Comparação dos dados de deslocamento químico (δ) de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos **1** e **2**

^1H	1 (^1H)	2 (^1H)	^{13}C	1 (^{13}C)	2 (^{13}C)	^{13}C	1 (^{13}C)	2 (^{13}C)
CH _{NQ}	8.15	8.16	C=O	185.4	185.6	CH	131.9	131.3
CH _{NQ}	8.09	8.09	C=O	185.3	185.3	CH (x2)	131.3	131.1
CH _{NQ} (x2)	7.74	7.73	Cq	150.3	151.9	CH	127.1	127.0
CH (x2)	7.54	7.60	Cq	147.6	147.5	CH	125.9	125.8
CH _{NQ}	7.01	7.01	CH	133.7	133.6	Cq	122.6	120.7
CH (x2)	6.65	6.75	CH	133.6	133.5	CH (x2)	112.9	111.9
NCH ₃	2.91	3.04	Cq	132.9	133.1	NCH ₃	31.0	40.2
			Cq	132.4	132.5			

As reações empregando THQ e MeTHQ resultaram na obtenção dos produtos **3** (70%) e **4** (56%) respectivamente, com rendimentos ligeiramente e显著mente menores em comparação com os produtos **1** (77%) e **2** (81%). É importante destacar que a metodologia sintética não foi otimizada, então a razão para a diferença nos rendimentos não é óbvio. O ponto de fusão de **3** (derivado NH) é um pouco mais elevado do que de **4** (derivado *N*-Me), possivelmente devido à formação de ligações de hidrogênio intermolecular no estado sólido.

As figuras 36 e 38 apresentam os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , respectivamente, do composto **3** (THQ-NQ). A Figura 37 mostra expansão das regiões aromática e alifática do espectro de ^1H - ^1H COSY. Na região 7,7 – 8,2 ppm, encontram-se os 4 hidrogênios do grupo benzo e um singuleto em 6,99 ppm referente ao hidrogênio vinílico da naftoquinona. O substituinte, o grupo tetraidroquinolina, apresenta três hidrogênios aromáticos, sendo dois doubletos (6,5 e 7,3 ppm, $J = 9$ Hz, acoplamento *ortho*) e um singuleto (sobreposto com o doubleto em 7,3 ppm), além dos três grupos metilenos (3,38 ppm, triplete, $J = 6$ Hz, N-CH₂-C; 2,82 ppm, triplete, $J = 6$ Hz, Ph-CH₂-C; 1,97 ppm, quinteto, $J = 6$ Hz, C-CH₂-C).

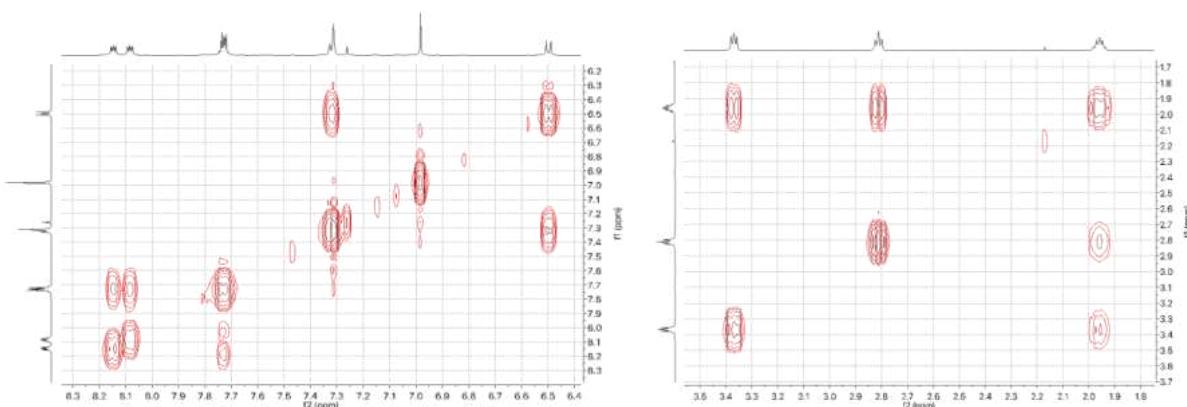
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) do composto **3** (THQ-NQ).



Fonte: a autora.

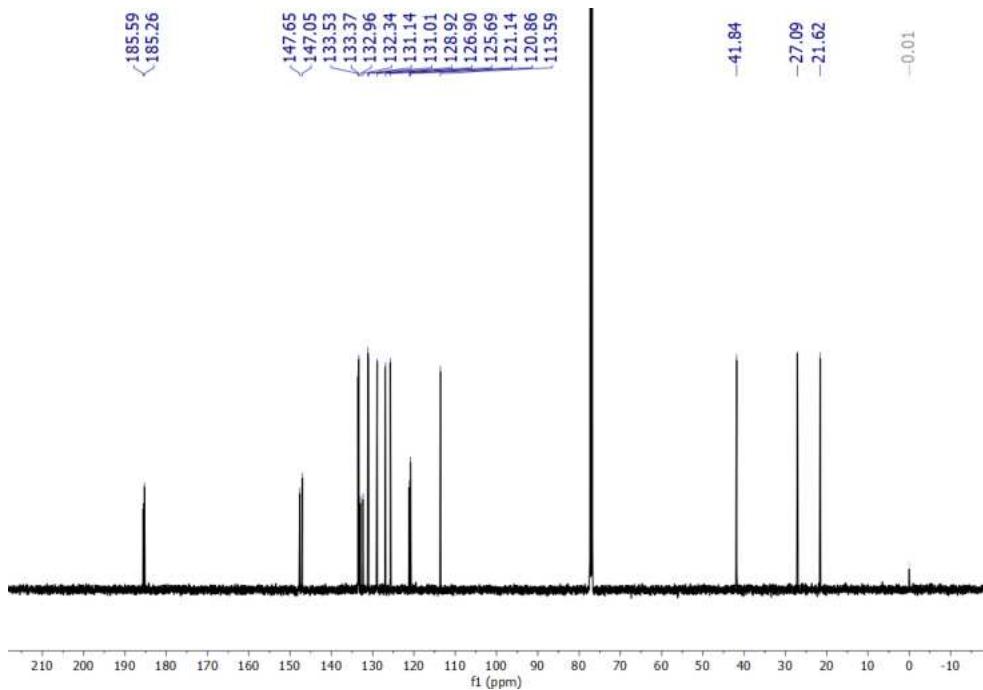
Comparando com os espectros de RMN de ^{13}C dos produtos **1** e **2**, o espectro de RMN de ^{13}C do composto **3** é um pouco mais complexo devido à ausência de simetria no substituinte ligado à naftoquinona. De forma geral, o espectro mostra dois grupos carbonilas (185,7 e 185,4 ppm), 8 sinais de $^{13}\text{Csp}^2\text{-H}$ (110 – 135 ppm), 6 sinais $^{13}\text{Csp}^2\text{-quaternário}$ (120 – 150 ppm) e 3 sinais $^{13}\text{Csp}^3\text{-H}_2$ (20 – 45 ppm) nas respectivas regiões indicadas consistente com a estrutura do produto **3**. O assinalamento de todos os hidrogênios e carbonos foi feito utilizando os espectros bi-dimensionais (COSY, HSQC, e HMBC) e os dados estão resumidos na Tabela 4.

Figura 37. Expansões do espectro 2D ^1H - ^1H COSY de **3** mostrando os acoplamentos de 3J entre os hidrogênios da região aromática (esquerda) e alifática (direita).



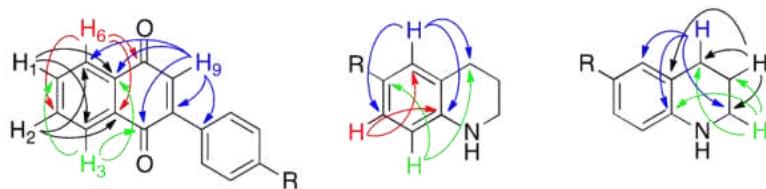
Fonte: a autora.

Figura 38. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3) do composto **3** (THQ-NQ).



Fonte: a autora.

Tabela 4. Assinalamento dos hidrogênios e carbonos da estrutura do produto **3** por técnicas bi-dimensionais.



	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H	^1H
^{13}C	ppm									
$-\text{CH}_2-$	21,74									
PhCH_2	27,20									
NCH_2	41,96									
$\text{HC}(\text{fen})$	113,70									
Cq B	120,97									
Cq C	121,25									
HC 6	125,79	^1J		$^3\text{J H2}$			^4Jw			
HC 3	127,00	^1J		$^3\text{J H1}$				^3J		
$\text{HC}(\text{fen})$	129,02				^1J	^3J				
$\text{HC}(\text{vin})$	131,25						^1J			
$\text{HC}(\text{fen})$	131,26				^3J	^1J				^3J
Cq E	132,45	^3J		$^3\text{J H1}$			^3J			
Cq F	133,07		^3J	$^3\text{J H2}$						
HC 1/2	133,47	$^3\text{J C1}$	$^3\text{J C2}$	^1J						
HC 1/2	133,64	$^3\text{J C1}$	$^3\text{J C2}$	^1J						
Cq-N A	147,16				^3J	^3J			^3J	^3J
Cq D	147,75						^2J			
O=C10	185,36		^3J							
O=C7	185,69	^3J				^3J				

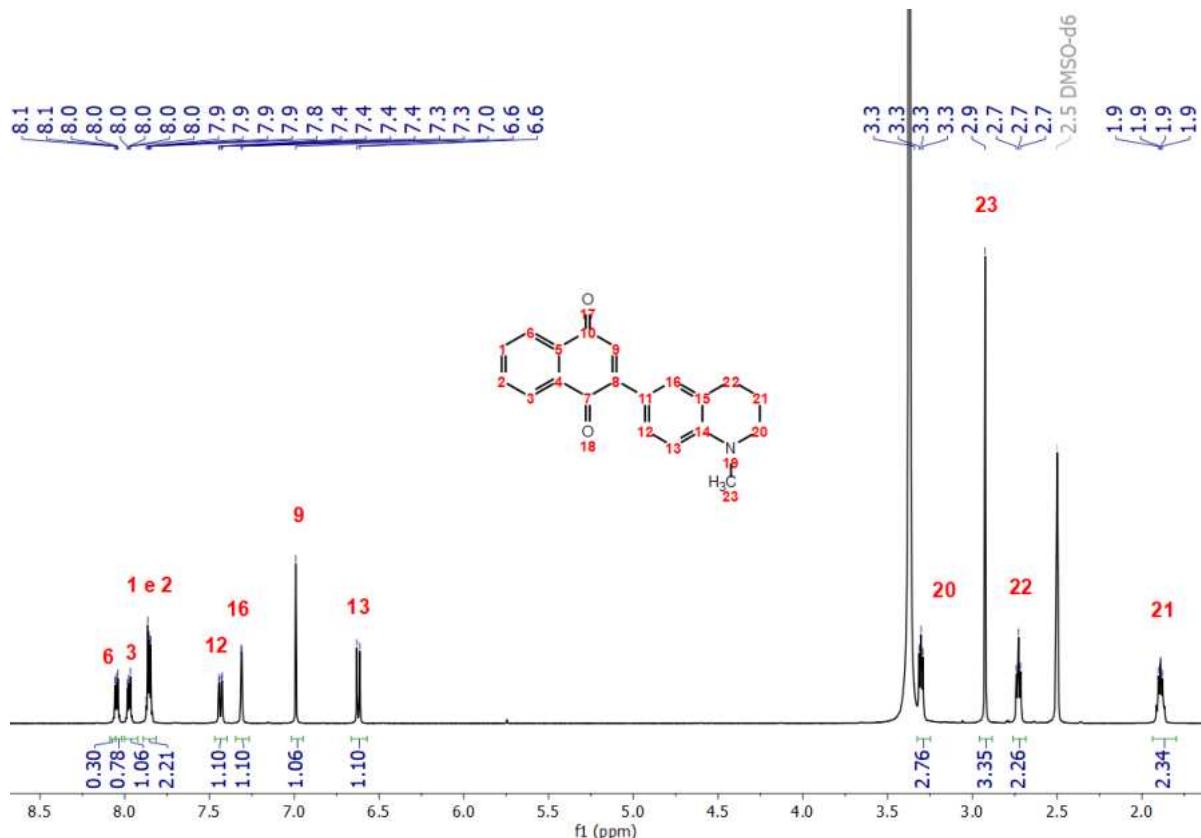
Assinalamentos: ^1J pela técnica HSQC; assinalamentos ^2J , ^3J , e ^4Jw pela técnica de HMBC.

Observação: Não foi possível determinar o assinalamento de C1 e C2 em função da proximidade dos sinais.

O espectro de RMN de ^1H do composto **4** (Figura 39) foi obtido em DMSO-d_6 , e é semelhante ao espectro de RMN de ^1H do produto **3**. O espectro de ^1H mostra 11 sinais distintos, referentes as 17 ligações C-H, sendo 4 sinais na região alifática e 7 na região aromática. O singlete característico do grupo metila ligado ao nitrogênio está localizado em 2,9 ppm. O sinal alargado em 3,4 ppm corresponde à água presente no solvente deuterado. Os três grupos metilenos tem valores de deslocamento químico de: 3,30 (triploto, $J = 6$ Hz), 2,73 (triploto, $J = 6$ Hz), e 1,89 (penteto, $J = 6$ Hz) ppm. O singlete em 7,0 ppm refere-se ao hidrogênio vinílico da naftoquinona e os demais hidrogênios da naftoquinona na faixa de 7,8 – 8,1 ppm. Os três hidrogênios do anel aromático da THQ foram identificados em função dos acoplamentos entre eles. O hidrogênio em 6,6 ppm é um duploto (H13 , $J = 8,7$ Hz, *ortho*) que acopla com o hidrogênio em 7,4 ppm (H12 , dd, $J = 8,7$ e 2 Hz, *ortho* e *meta*) que por si está acoplado com o hidrogênio em 7,3 ppm (H16 , d, $J = 2$ Hz, *meta*).

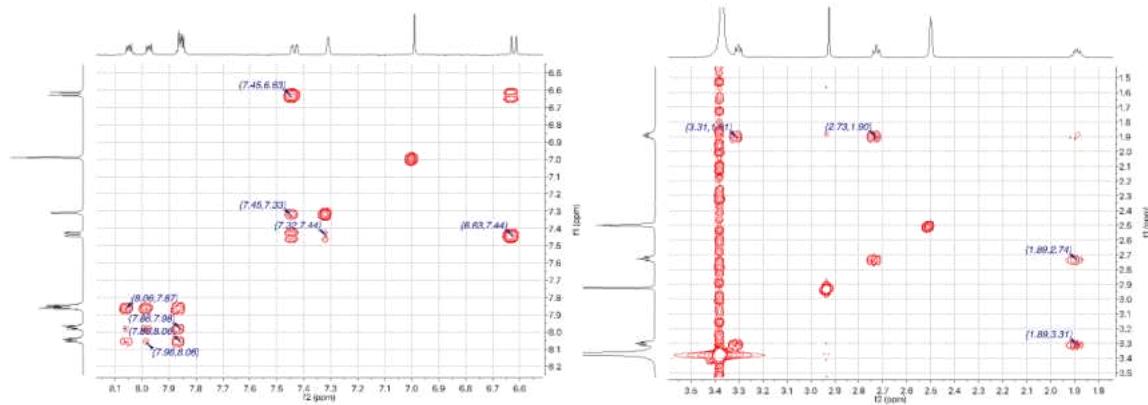
A Figura 40 mostra expansões das regiões aromáticas e alifáticas do espectro bidimensional ^1H - ^1H COSY ilustrando os respectivos acoplamentos 3J entre os sinais de hidrogênio.

Figura 39. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO-d_6) do produto **4**.



Fonte: a autora.

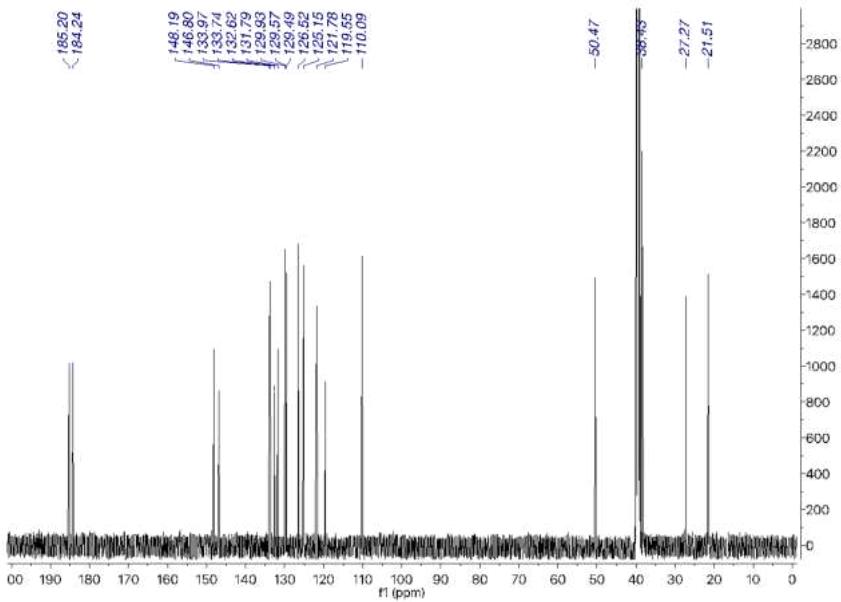
Figura 40. Expansão das regiões aromática (esquerda) e alifática (direita) do espectro bidimensional ^1H - ^1H COSY mostrando os acoplamentos homonuclear 3J do produto **4** (MeTHQ-NQ).



Fonte: a autora.

O espectro de ^{13}C , Figura 41, mostra os quatro carbonos Csp^3 (entre 20–51 ppm) e duas carbonilas em torno de 185 ppm, além de 14 sinais de $^{13}\text{Csp}^2$ ($7 \times \text{CH}$ e $7 \times \text{Cq}$) consistente com a estrutura do produto **4**.

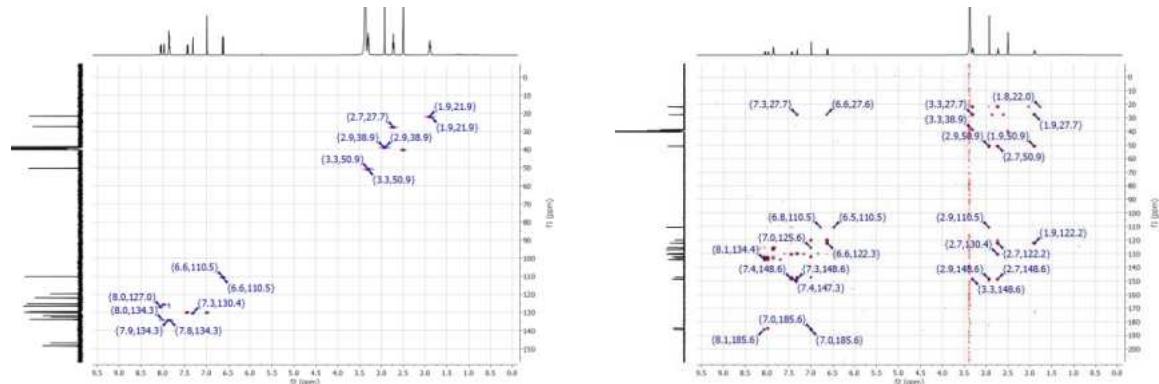
Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO-d_6) do produto **4**.



Fonte: a autora.

Visando assinalar todos os sinais de ^1H e de ^{13}C , os espectros bidimensionais de heteroacoplamento ^1J (HSQC) e de múltiplas ligações (HMBC) foram obtidos e são reproduzidos nas figuras 42.

Figura 42. Esquerda: Espectro bidimensional HSQC mostrando os acoplamentos 1J entre ^1H e ^{13}C do produto 4. Direita: Espectro bidimensional HMBC mostrando os acoplamentos 3J entre ^1H e ^{13}C do produto 4.



Fonte: a autora.

O espectro HSQC permitiu a identificação de todos os carbonos ligado a hidrogênio (1J) e a interpretação do espectro HMBC permitiu decifrar a conectividade entre os carbonos a partir das ligações C-H (principalmente 3J). A Tabela 5 interpreta os sinais dos espectros 2D, HSQC e HMBC, em termos da identificação dos respectivos átomos (^1H e ^{13}C) da estrutura do 4 e o resultado é apresentado de forma gráfica no topo da Tabela 5.

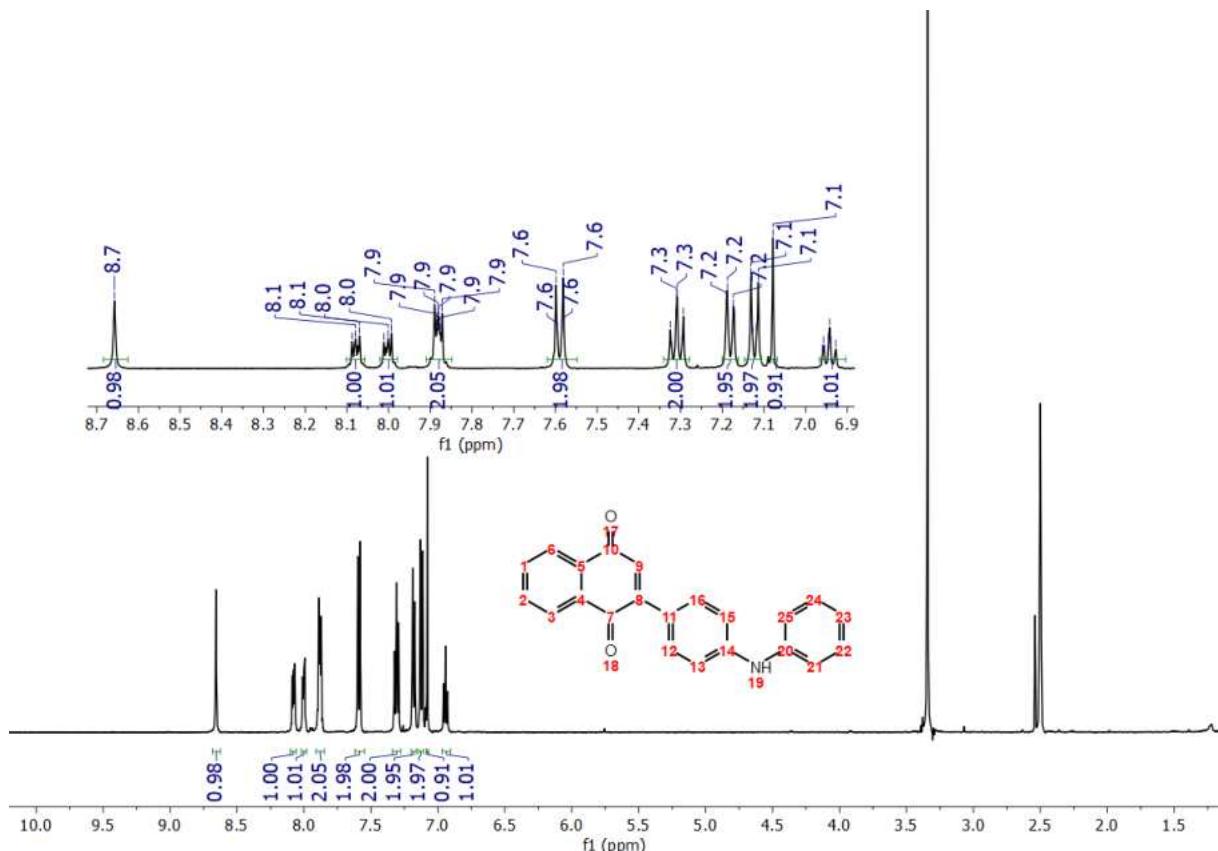
Tabela 5. Assinalamento dos hidrogênios e carbonos da estrutura do produto 4 por técnicas de RMN bi-dimensionais (HSQC e HMBC).

^{13}C	^1H ppm	CHnq (m, 1H)	CHnq (m, 1H)	CHnq (m, 2H)	CH (dd, 1H)	CH (d, 1H)	CH(vin) (s, 1H)	CH (d, 1H)	NCH ₂ (t, 2H)	NMe (s, 3H)	Ph-CH ₂ (s, 3H)	CH ₂ (t, 2H)	CH ₂ (p, 2H)
CH ₂	21,51												
CH ₂	27,27												
NMe	38,43												
NCH ₂	50,47												
CH	110,09												
C-Cq	119,55												
B-Cq	121,78												
CHnq	125,15												
CHnq	126,52	¹ J											
CH	129,49												
CHnq	129,57												
CH	129,93												
E-Cq	131,79	³ J											
F-Cq	132,62		³ J										
CHnq	133,74		³ J										
CHnq	133,97	³ J		¹ J									
D-Cq	146,80				³ J		³ J		² J				
N-Cq	148,19					³ J		³ J			³ J		
C=O	184,24												
C=O	185,20	³ J						³ J					

Assinalamentos: ¹J pela técnica HSQC; assinalamentos ²J, ³J e ⁴Jw pela técnica de HMBC. Observação: A análise dos espectros bidimensionais permitiu o assinalamento de todos os sinais de ^1H e de ^{13}C sem ambiguidade.

Os derivados 5 e 6 apresentam sinais exclusivamente na região de campo baixo, sem hidrogênios em campo alto. A simetria de suas estruturas facilita a atribuição dos sinais observados. O assinalamento foi realizado com base no tipo de sinal e nas correlações detectadas nos espectros bidimensionais. No caso do derivado 5, o espectro de RMN de ^1H (Figura 43) mostra um singuleto em 8,7 ppm devido ao sinal NH, os quatro hidrogênios do grupo benzo da naftoquinona na faixa de 7,85 – 8,1 ppm, e o singuleto correspondente ao C9-H vinílico em 7,1 ppm. Os nove hidrogênios do substituinte *N*-fenilaminofenileno são facilmente distinguidos na faixa de 6,9 – 7,6 ppm. Os sinais de ^1H relativos às ligações CH 13/15 e 21/25 foram atribuídos com base nas correlações de três ligações ($^3J_{\text{CH}}$) com o hidrogênio N-H. O sinal dos hidrogênios 21/25 foi distinguido devido ao acoplamento à longa distância (3J) do hidrogênio 23 com os carbonos das ligações CH 21/25 no espectro de HMBC. A Tabela 6 apresenta os dados de acoplamento de ^1H com ^{13}C e o assinalamento completo da estrutura do composto 5 que também é ilustrada na Figura 44.

Figura 43. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) do produto 5.



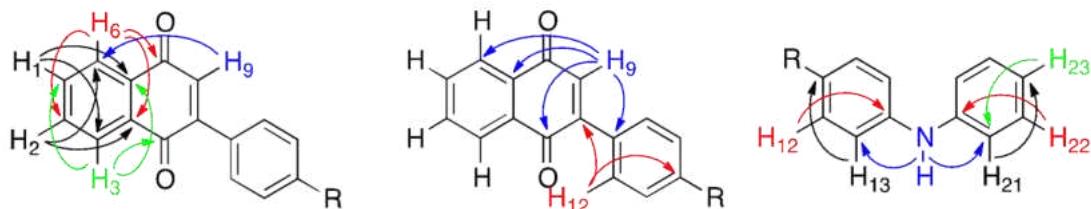
Fonte: a autora.

Tabela 6. Assinalamento dos acoplamentos observados nos espectros de RMN bi-dimensional de HSQC e HMBC do composto **5**.

¹³ C	¹ H	NH	H ₃	H ₆	H _{1/2}	H _{12/16}	H _{22/24}	H _{21/25}	H _{13/15}	H ₉	H ₂₃
	ppm										
HC _{13/15}	114,86									¹ J	
HC _{21/25}	118,53										³ J
HC ₂₃	121,21										¹ J
Cq ₁₁	123,31									³ J	³ J
HC ₆	125,25				¹ J		³ J H ₂				⁴ J _W
HC ₃	126,55			¹ J			³ J H ₁				
HC _{22/24}	129,32							¹ J			
HC _{12/16}	131,19						¹ J				
HC ₉	131,46									¹ J	
Cq ₅	131,71		³ J				³ J H ₁				³ J
Cq ₄	132,44				³ J		³ J H ₂				
HC ₁	133,93		³ J				¹ J				
HC ₂	134,04			³ J			¹ J				
Cq ₂₀	141,89							³ J			
Cq ₁₄	145,90						³ J				
Cq ₈	146,69						³ J			² J	
O=C ₁₀	184,49			³ J							
O=C ₇	184,70			³ J						³ J	

Assinalamentos: ¹J pela técnica HSQC; assinalamentos ²J, ³J e ⁴J_W pela técnica de HMBC.

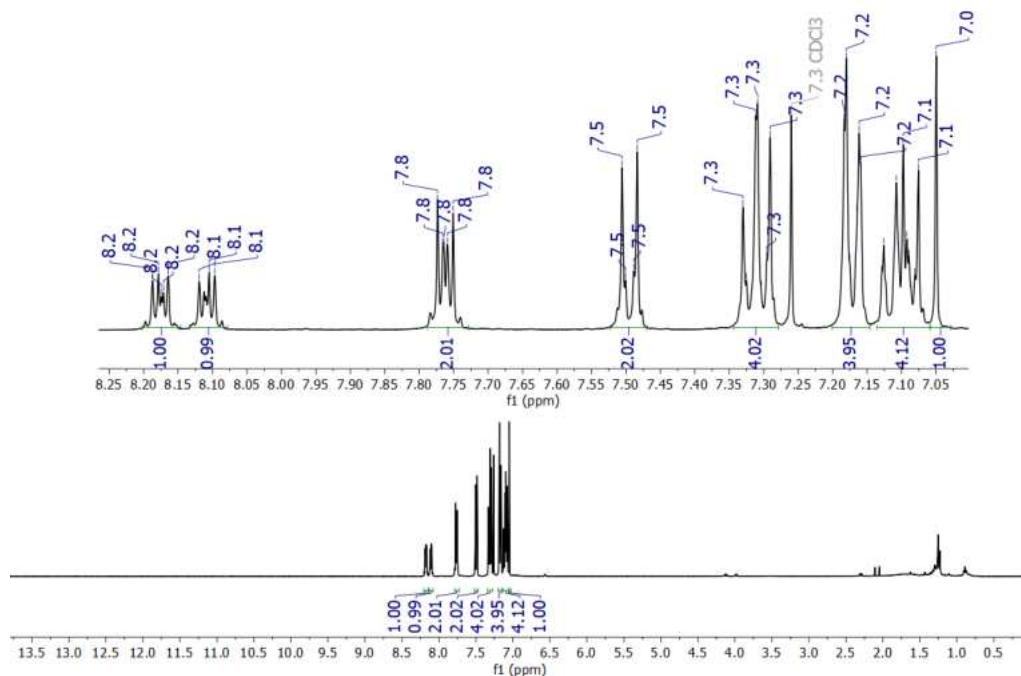
Figura 44. Acoplamentos de ¹H com ¹³C à longa distância na estrutura de composto **5**.



Fonte: a autora.

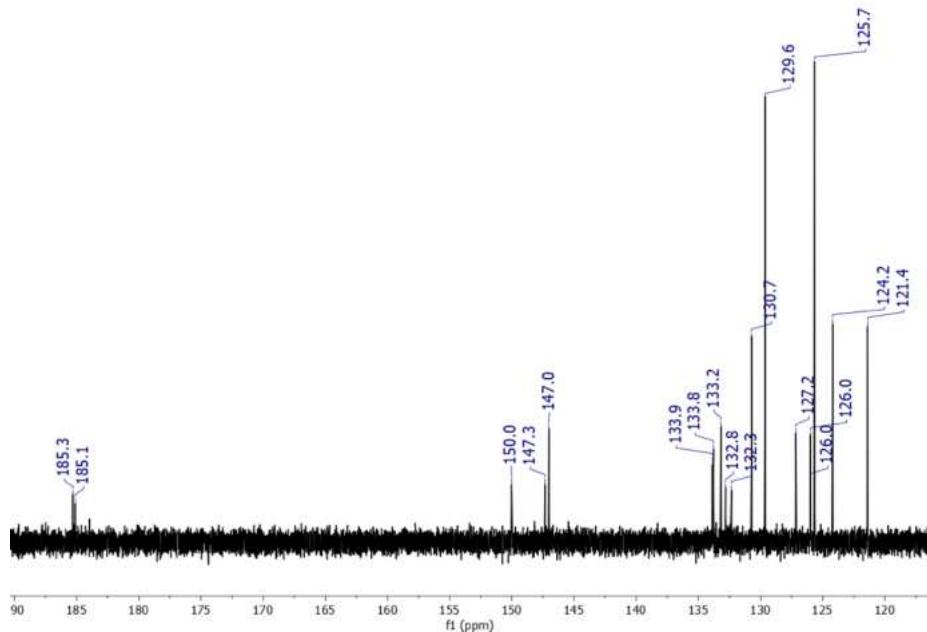
No espectro de RMN de ¹H de **6** (Figura 45), observa-se apenas sinais de hidrogênios aromáticos sendo os quatro hidrogênios do grupo benzo da naftoquinona na faixa 7,7 – 8,2 ppm e o singleto vinílico em 7,0 ppm. Os outros 14 hidrogênios, na faixa de 7,1 – 7,8 ppm, são devido ao substituente *N,N*-difenilaminofenileno. O assinalamento do espectro de RMN de ¹H foi realizado com base nas integrações dos sinais e na comparação com o espectro de RMN de ¹H do composto **5** previamente analisada.

Figura 45. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do produto **6**.



O espectro de RMN de ^{13}C do **6** (Figura 46) é semelhante ao espectro de RMN de ^{13}C do **5** com a exceção de alguns sinais que são deslocados em função da mudança estrutural do substituinte. O assinalamento dos hidrogênios e carbonos foi dificultado por uma falta de resolução no espectro bidimensional HMBC.

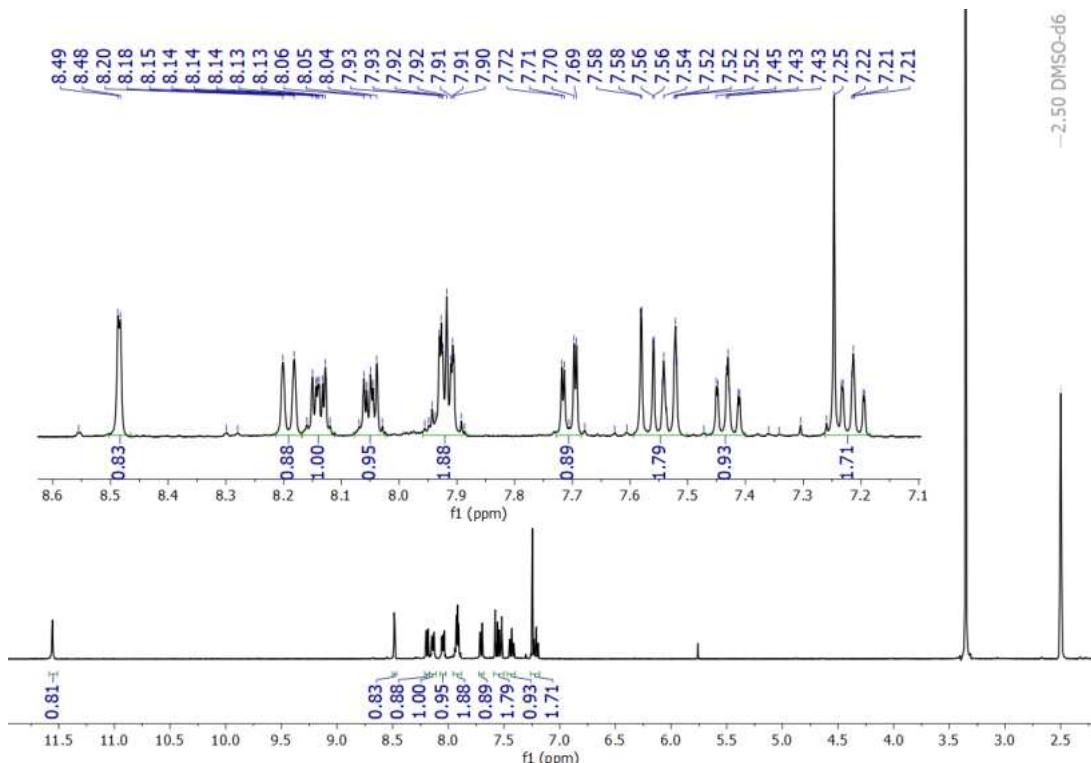
Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) do produto **6**.



No caso do derivado carbazol, composto 7, a reação foi menos eficiente devido à menor disponibilidade do par de elétrons do nitrogênio, que está mais deslocalizado no sistema aromático. Essa característica reduz a reatividade do nitrogênio, impactando negativamente o rendimento da reação.

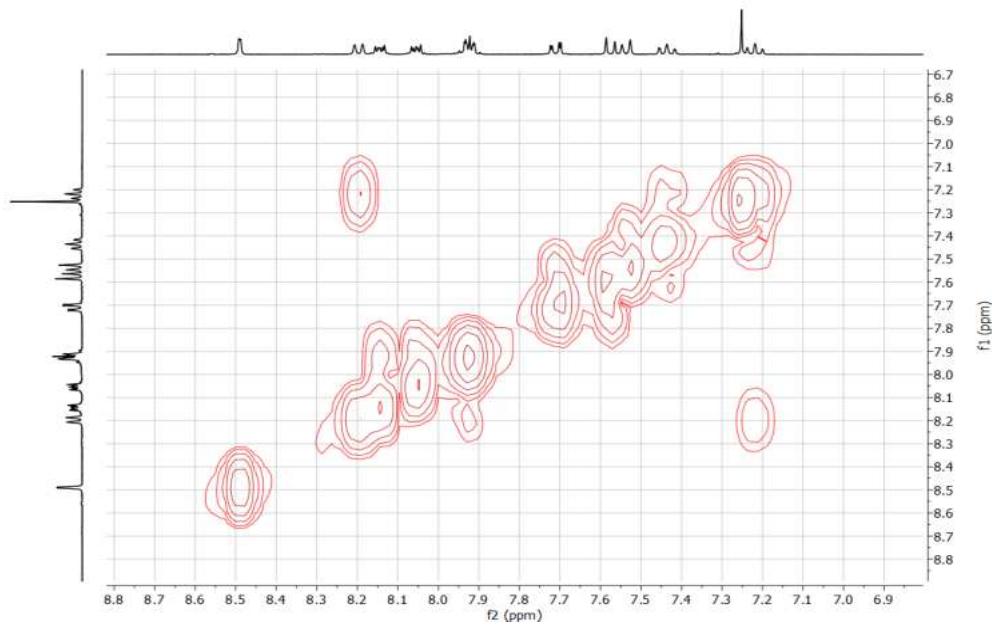
O espectro de RMN de ^1H do composto 7, Figura 47, é significantemente diferente em relação aos espectros de RMN dos outros produtos análogos. O espectro mostra um sinal NH mais desblindado em 11,56 ppm e dois hidrogênios do grupo carbazol que estão mais desblindados (8,49 e 8,19 ppm) do que os quatro hidrogênios (na faixa de 7,88 – 8,16 ppm) do grupo benzo da naftoquinona. O singuleto vinílico da naftoquinona está em 7,25 ppm. O grupo carbazol tem dois conjuntos de sinais CH aromáticos. A unidade arila ligado à naftoquinona mostra três sinais de ^1H : δ 8,49 (d, J = 1,7 Hz, *meta* 1H), 7,71 (d, J = 8,5 e 1,7 Hz, *ortho* e *meta* 1H), 7,57 (d, J = 8,5 Hz, *ortho* 1H) e a outra unidade benzo mostra 4 sinais de ^1H : δ 8,19 (d, J = 7,8 Hz, *ortho* 1H), 7,53 (dt, J = 8,1/0,9 Hz, *ortho* e *meta* 1H), 7,43 (ddd, J = 8,1/7,1/1,2 Hz, 2x *ortho*, e *meta* 1H), 7,21 (ddd, J = 7,8/7,1/1,0 Hz, 2x *ortho*, e *meta* 1H). Os conjuntos de sinais foram facilmente distinguidos em função dos acoplamentos de 3J entre os prótons. A proximidade do deslocamento químico de diversos sinais de ^1H dificulta a interpretação do espectro de ^1H - ^1H COSY uma vez que os respectivos sinais sobrepor o diagonal (Figura 48).

Figura 47. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) do produto 7.



Fonte: a autora.

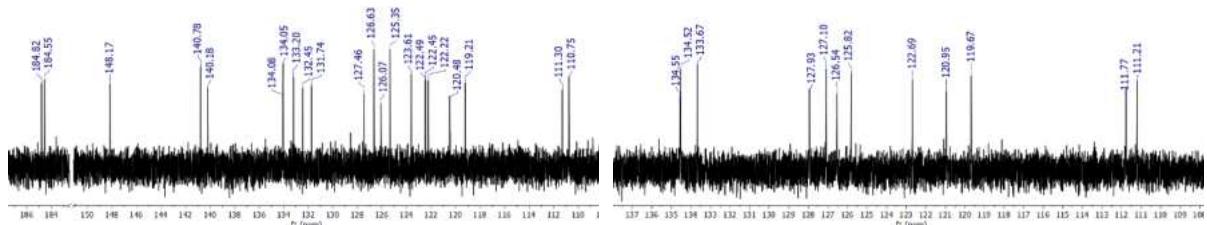
Figura 48. Espectro bi-dimensional ^1H - ^1H COSY (400 MHz, DMSO- d_6) do produto 7.



Fonte: a autora.

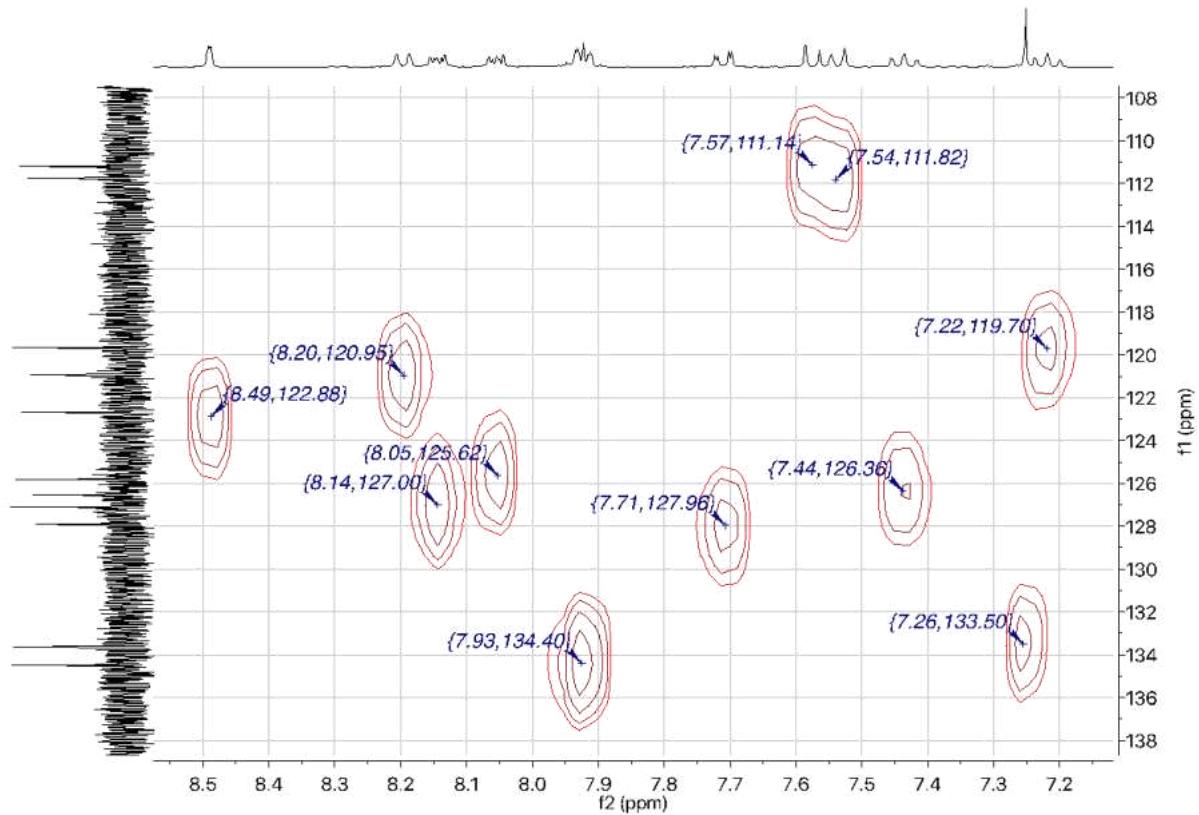
O espectro de ^{13}C mostra os 22 sinais de carbono e o espectro DEPT-90 identifica os sinais CH (Figura 49). O assinalamento completo de todos os sinais de ^1H e de ^{13}C não foi possível, mas um assinalamento parcial baseado nos espectros bidimensionais de HSQC (Figura 50) e HMBC (Figura 51) está mostrado na Figura 52.

Figura 49. Espectros de RMN de ^{13}C (esquerda, 101 MHz, DMSO- d_6) e DEPT-90 (direita) do produto 7.



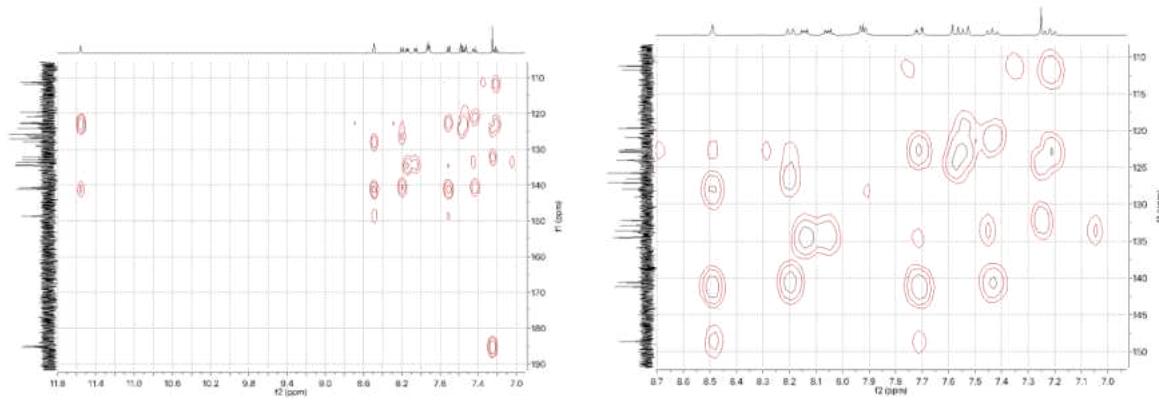
Fonte: a autora.

Figura 50. Espectro bidimensional HSQC do produto 7, o espectro DEPT-90 é utilizado como referência no eixo y.



Fonte: a autora.

Figura 51. Espectro bidimensional HMBC do produto 7 e uma expansão do espectro de HMBC mostrando os acoplamentos da região mais congestionada.

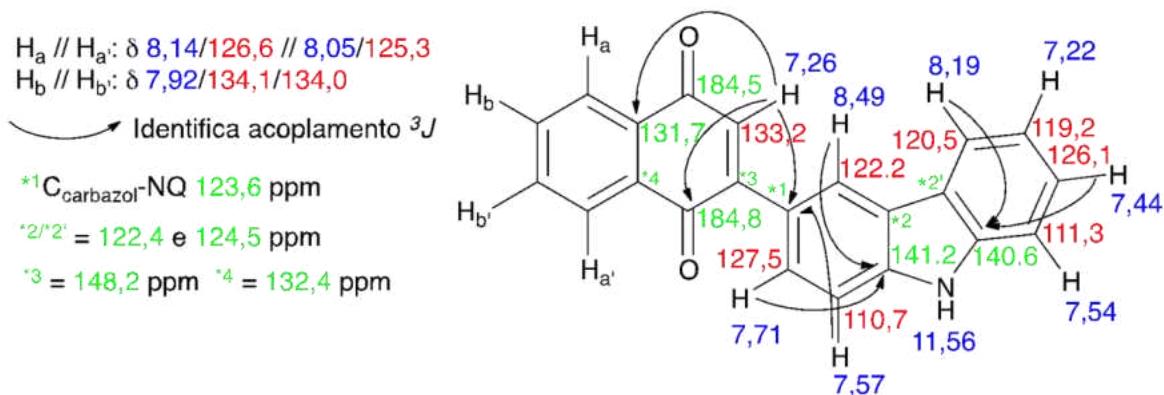


Fonte: a autora.

O espectro de HMBC mostra os acoplamentos 3J entre o NH e os carbonos (metinos) adjacentes, assim permitindo o assinalamento dos respectivos sinais de ^1H e de ^{13}C dos anéis aromáticos da unidade carbazol. Os carbonos quaternários das ligações C-N da unidade de carbazol foram identificados devido aos acoplamentos 3J com os hidrogênios *meta* em relação

ao respectivo carbono quaternário. O ^1H vinílico da naftoquinona mostra um acoplamento 3J com a carbonila mais desblindado e com dois carbonos quaternários. O ^1H em 7,57 ppm mostra um acoplamento com um dos mesmos carbonos quaternários, assim definido o carbono C^{*1} . O outro carbono, C^{*3} , da ligação “biarila” entre carbazol e naftoquinona foi assinalado por analogia com os outros compostos (148,2 ppm). Ao contrário dos espectros dos outros compostos não foi observado os acoplamentos 3J dos sinais de ^1H do grupo benzo com as carbonilas, desta forma, o assinalamento dos átomos do grupo benzo fica ambígua, mas por analogia com os outros compostos o C^{*4} foi assinalado como o sinal de 132,4 ppm. Por fim, os carbonos C^{*2} e $\text{C}^{*2'}$ (122,4 e 124,5 ppm) do carbazol foram assinalados por exclusão dos outros assinalamentos.

Figura 52. Assinalamento parcial dos sinais de ^1H e de ^{13}C da estrutura do produto 7.



Fonte: a autora.

O composto **8** apresenta uma unidade de fenotiazina ligado à naftoquinona. Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C estão apresentados nas Figuras 53 e 54. De forma semelhante aos compostos **1–6**, os quatro hidrogênios do grupo benzo da naftoquinona são os mais desblindados e se encontram na faixa 7,8–8,1 ppm e o hidrogênio vinílico em 7,1 ppm no espectro de RMN de ^1H . Os sete hidrogênios (e o deslocamento do respectivo sinal de ^{13}C ao qual o hidrogênio é ligado) estão organizados em dois sistemas de *spin* (com 3 e 4 hidrogênios respectivamente) devido aos dois anéis aromáticos do grupo fenotiazina. Os sinais de ^1H , e os respectivos sinais de ^{13}C (Figura 55) aparecem com os seguintes deslocamentos químicos: o primeiro sistema de *spin* com 3 prótons em 7,33 (dd, $J = 8,4$ e 2,1 Hz, *ortho* e *meta*, ${}^{13}\text{C}$ 129,7), 7,23 (d, $J = 2,1$ Hz, *meta*, ${}^{13}\text{C}$ 127,4), e 6,72 (d, $J = 8,3$ Hz, *ortho*, ${}^{13}\text{C}$ 113,9); e o segundo sistema de *spin* com 4 prótons em 7,00 (td, $J = 7,7$ e 1,3 Hz, 2x *ortho*, e *meta*, ${}^{13}\text{C}$ 127,7), 6,92 (dd, $J = 7,8$ e 1,3 Hz, *ortho* e *meta*, ${}^{13}\text{C}$ 126,2), 6,78 (t, $J = 7,7$ Hz, 2x *ortho*, ${}^{13}\text{C}$ 122,4), e 6,69 (d, $J = 7,9$

Hz, *ortho*, ^{13}C 114,8) ppm. Em princípio, a reação da fenotiazina com a naftoquinona poderia ter fornecido mais de um regioisômero, ou com a nova ligação C-C na posição *para* ao nitrogênio (como mostrado) ou com a nova ligação C-C na posição *para* ao enxofre. Porém, em função dos efeitos eletrônicos dos heteroátomos era esperada que a reação gera o regioisômero resultante da reação na posição *para* ao nitrogênio. A análise do espectro bidimensional de HMBC mostrou acoplamentos da ligação NH com os carbonos metinos em 113,9 e 114,8 ppm e os carbonos quaternários em 116,0 e 116,1 ppm (Figura 56). Em conformidade com os respectivos acoplamentos dos hidrogênios ligados a esses carbonos, o composto **8** é o regioisômero mostrado na Figura 57.

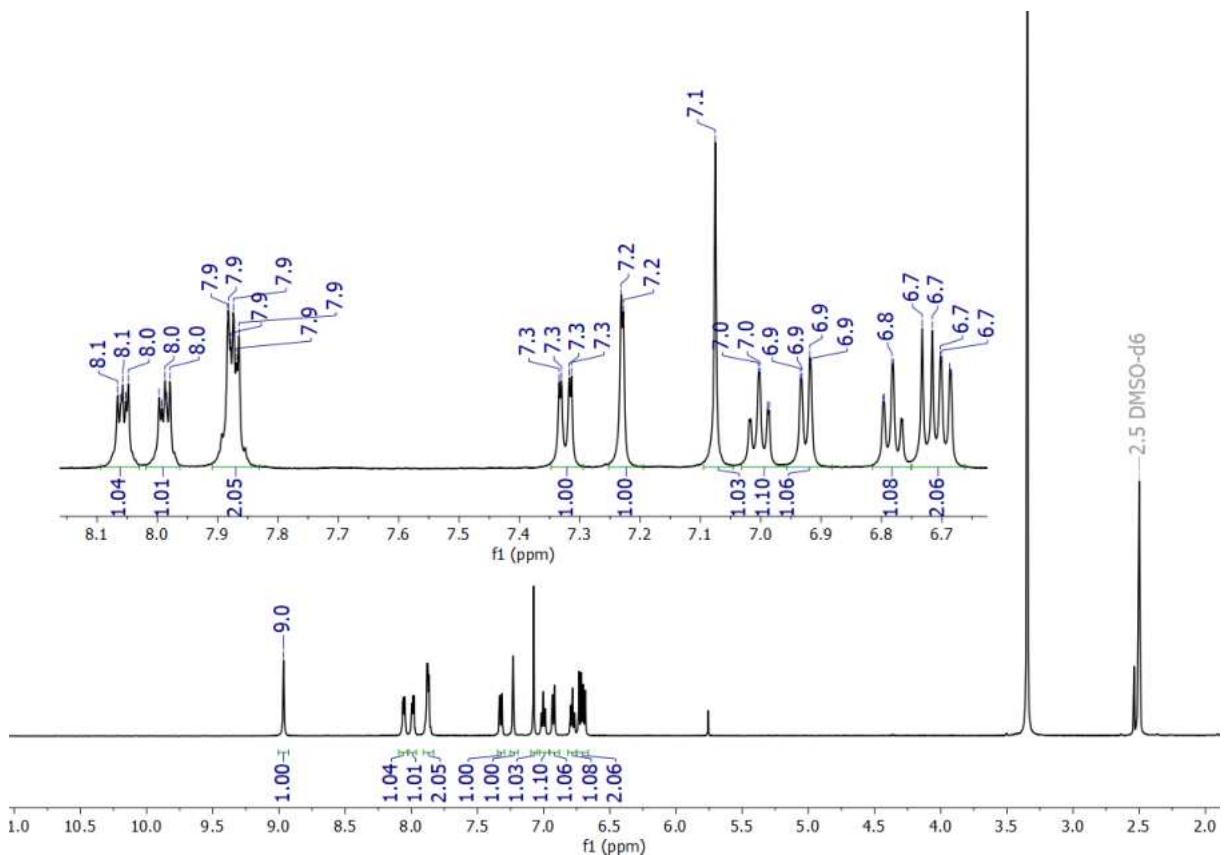


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) do produto **8**.

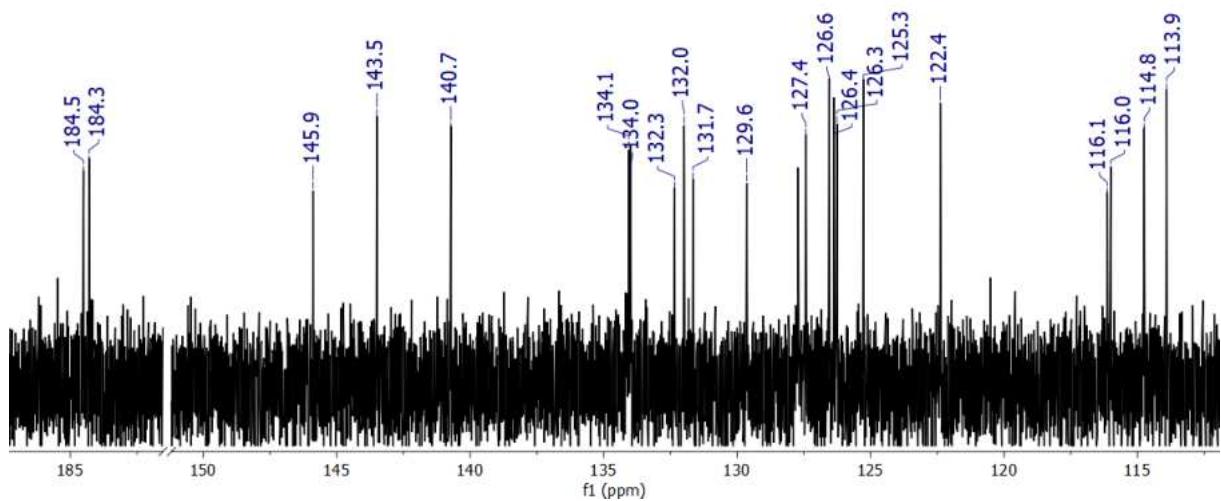


Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C (126 MHz, DMSO- d_6) do produto **8**.

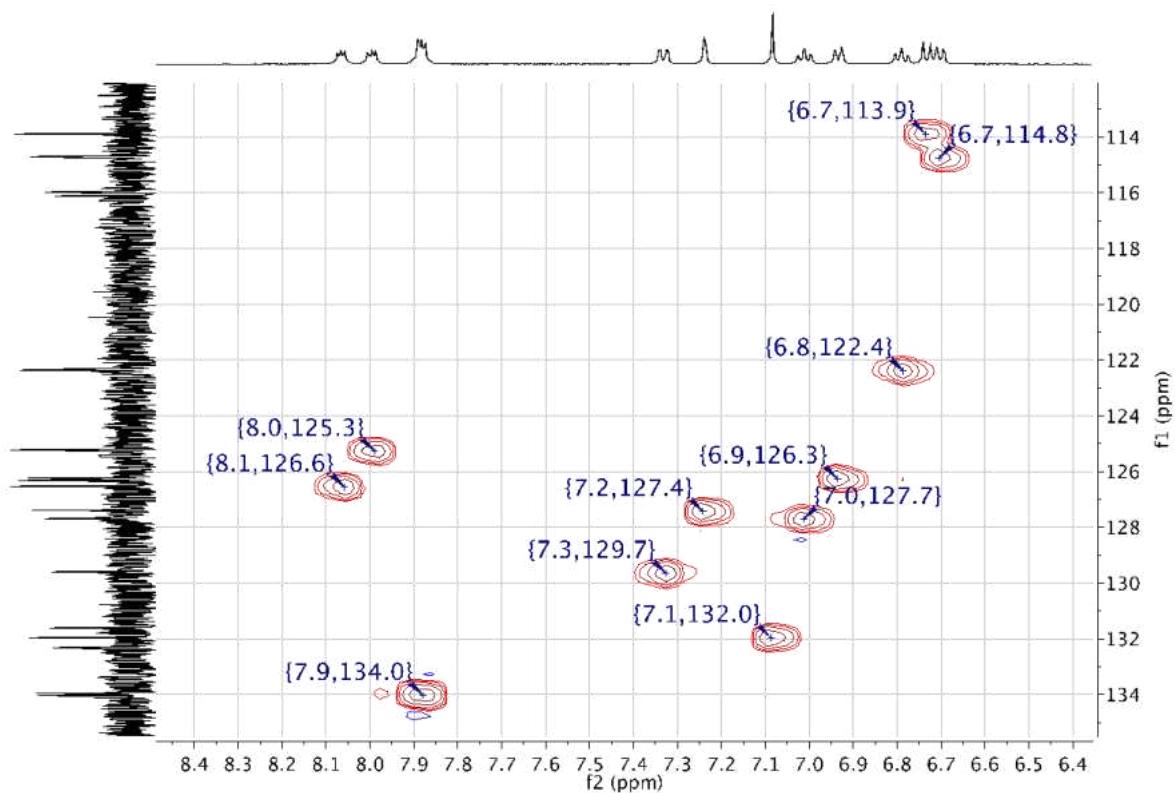


Figura 55. Espectro bidimensional HSQC mostrando os acoplamentos 1J entre ^1H e ^{13}C do produto **8**.

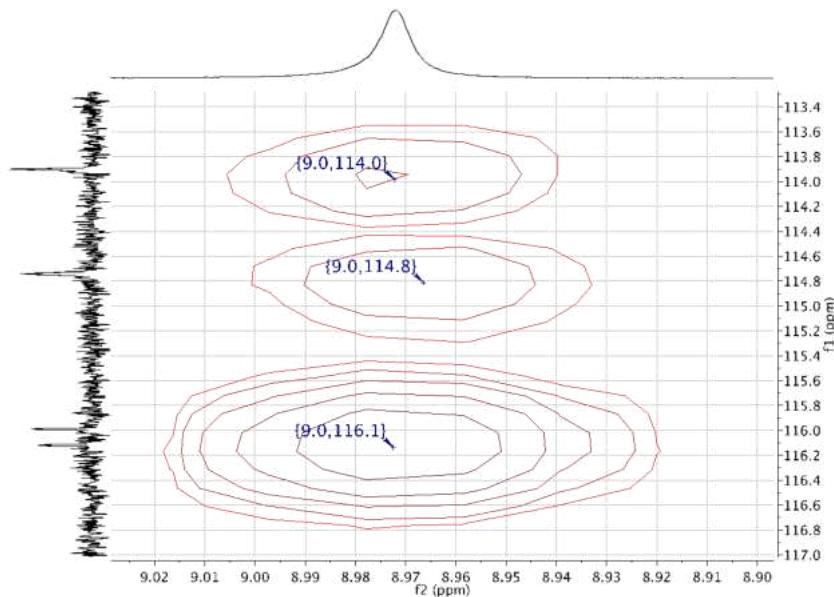


Figura 56. Expansão do espectro bidimensional HMBC mostrando os acoplamentos 3J da ligação NH com ^{13}C do produto **8**.

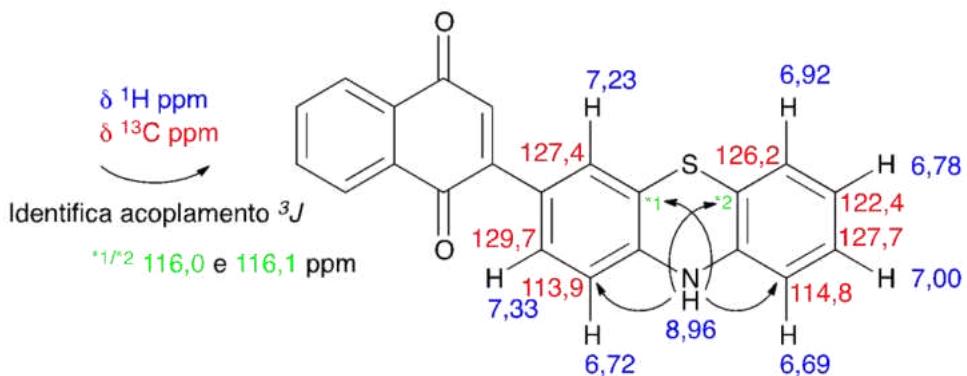


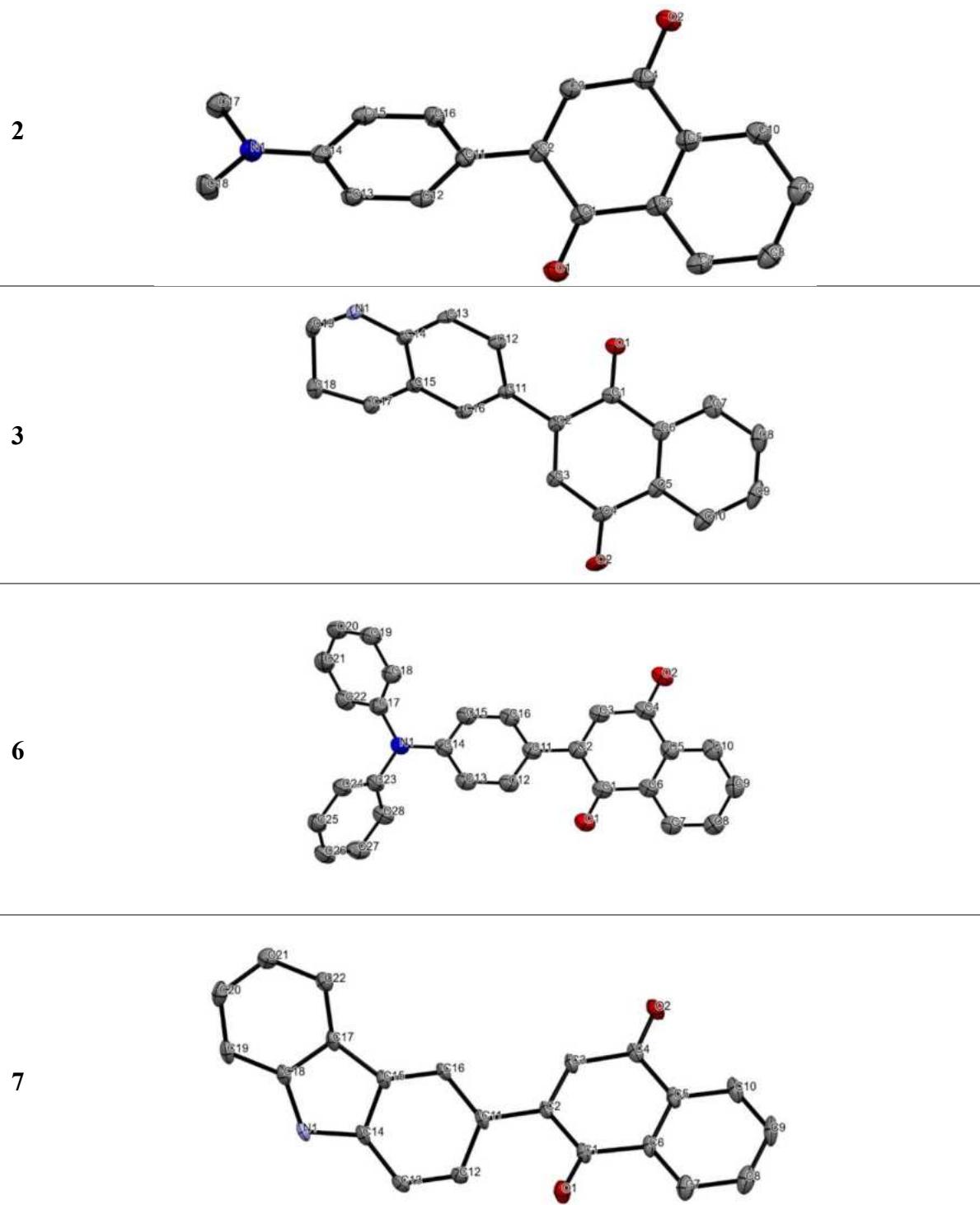
Figura 57. A estrutura do produto **8** mostrando os sistemas de *spin* dos dois anéis aromáticos da fenotiazina e o acoplamento 3J da ligação NH com os carbonos das ligações CH vizinhas.

4.3. ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAIS

Monocristais das aminonaftoquinonas 2, 3, 6 e 7 foram obtidos por evaporação lenta de diclorometano, utilizado para solubilizar as respectivas moléculas. As soluções foram acondicionadas em frascos de vidro vedados, com um pequeno furo para permitir a evaporação controlada do solvente. As estruturas dos compostos 2, 3, 6 e 7 foram resolvidas por Difração de Raios X de monocristais (Figura 58). Os compostos 2 e 3 cristalizaram nos grupos espaciais ortorrômbicos Fdd2 e Pna2₁, respectivamente, enquanto, os compostos 6 e 7 cristalizaram nos grupos espaciais monoclínicos P2₁/c e P2₁, respectivamente. Os parâmetros cristalográficos e de refinamento estão apresentados nas Tabela A 1 a Tabela A 4, e os comprimentos e ângulos

de ligação estão nas Tabela A 5 a Tabela A 12. Embora os compostos **2**, **3** e **7** cristalizem em grupos espaciais não centrossimétricos, não foi possível determinar a estrutura absoluta.

Figura 58. Representação ORTEP (elipsoides com 50% de probabilidade) da unidade assimétrica de **2**, **3**, **6** e **7**. Hidrogênios foram omitidos para melhor clareza.



Fonte: a autora

Todos os compostos apresentam um grupo naftoquinona ligado a um anel fenil substituído, onde o ângulo entre os planos dessas duas unidades, definido pelo ângulo de torção C1-C2-C11-C12, varia em cada estrutura e está entre 39,2 ° em **6** e -48,8 ° em **7** (Tabela A 13). Os comprimentos de ligação C=O da naftoquinona (Tabela 7) estão de acordo com a faixa observada na literatura (Allen *et al.*, 2006) No entanto, ao analisar os compostos **3** e **6**, observa-se que o comprimento da ligação C(1)-O(1) é diferente de C(4)-O(2). A Tabela 7 apresenta a diferença entre os valores de comprimento das ligações C(1)-O(1) e C(4)-O(2) e o desvio padrão estimado (σ) para todos os compostos. Essa diferença, nos compostos **3** e **6**, é maior do que 3σ , o que significa que há aproximadamente 99,7% de probabilidade de que esses comprimentos de ligação sejam diferentes.

Tabela 7. Comprimentos de ligação dos grupos carbonila e o desvio padrão estimado para as diferenças.

Composto	Ligação	Comprimento de ligação (Å)	Incerteza	$\Delta d^{(a)}$	$\sigma_{\Delta d}^{(b)}$	$2\sigma_{\Delta d}^{(b)}$	$3\sigma_{\Delta d}^{(b)}$
2	C(1)-O(1)	1,219	0,004	0,008	0,006	0,011	0,017
	C(4)-O(2)	1,227	0,004				
3	C(1)-O(1)	1,211	0,002	0,018	0,003	0,006	0,008
	C(4)-O(2)	1,229	0,002				
6	C(1)-O(1)	1,219	0,002	0,012	0,003	0,006	0,008
	C(4)-O(2)	1,231	0,002				
7	C(1)-O(1)	1,225	0,003	0,001	0,004	0,008	0,013
	C(4)-O(2)	1,226	0,003				

^a diferença entre as duas ligações; ^bdesvio padrão da incerteza das ligações

A diferença nos comprimentos de ligação dos grupos carbonila pode ser atribuída aos efeitos de ressonância em função da substituição assimétrica da ligação dupla da quinona. O deslocamento de densidade eletrônica do grupo aminofenil via a ligação dupla da quinona teria um efeito de enfraquecer a ligação dupla da carbonila C(4)-O(2) nos compostos **3** e **6**. Apesar de o composto **2** também possuir um substituinte aminofenila, e, portanto, espera-se que

apresente diferenças nos comprimentos das ligações C=O, a diferença entre elas está dentro do intervalo de 3σ . Consequentemente, não é possível afirmar que essas ligações sejam diferentes com a mesma certeza observada nos compostos **3** e **6**.

Na estrutura cristalina, todos os compostos interagem por meio de ligações de hidrogênio fracas (C-H \cdots O e/ou C-H \cdots π), enquanto ligações de hidrogênio clássicas estão presentes apenas nos compostos **3** e **7**. Os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio estão apresentados nas Tabela A 14 a Tabela A 17. Essas interações também podem ser observadas por meio da análise de superfície de Hirshfeld, mapeando d_{norm} (Figura A 17 a Figura A 20) e d_e na superfície (Figura A 21 a Figura A 24). Nas superfícies d_{norm} , podem ser notadas áreas vermelhas, relacionadas a contatos mais próximos do que a soma dos raios de Van der Waals. Para os compostos **2**, **3**, **6** e **7**, essas áreas estão associadas a contatos H \cdots O e H \cdots C, relacionados às interações C-H \cdots O e C-H \cdots π . Essas últimas interações são bem observadas nos mapas d_e (Figura A 21 a Figura A 24), onde áreas vermelhas estão relacionadas a distâncias curtas de um ponto da superfície até um núcleo fora dela. Para o composto **7**, interações C-H \cdots π não foram evidenciadas por meio da análise usando o PLATON.(Spek, 2009) No entanto, a superfície de Hirshfeld apresenta uma grande contribuição de contatos C \cdots H, que podem estar associados a esse tipo de interação (Figura A 24).(Mckinnon; Spackman; Mitchell, 2004) O arranjo cristalino dos compostos **2**, **3** e **7** também apresenta contribuições de interações π - π paralelas (Tabela A 18 a Tabela A 20 e Figura A 25 a Figura A 27).

4.4. ESTUDO FOTOFÍSICO

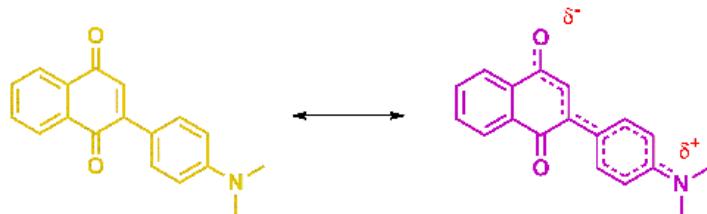
4.4.1. Absorção das moléculas no UV-vis

Embora os compostos **1**, **2** e **6** não sejam inéditos, há uma escassez de informações sobre suas propriedades fotofísicas na literatura. Os estudos disponíveis concentram-se principalmente nas propriedades biológicas do composto **1** (da Silva Moreira *et al.*, 2024), algo comum no universo das naftoquinonas, enquanto para os compostos **2** e **6**, as referências são predominantemente em documentos de língua oriental. Especificamente, as propriedades fotofísicas do composto **2** foram reportadas por Blackburn & Griffiths (Blackburn & Griffiths, 1983) e as propriedades fotoeletrônicas do composto **6** foram estudadas no contexto de diodos emissores de luz (○]승재빈종관이방숙서보민, 2015).

Os compostos **1**–**8** são sólidos de coloração roxa/azul, com exceção do composto **7**, que apresenta coloração vermelha. Em solução, esses compostos apresentam comportamento

solvatocrômico, com a coloração da solução variando de amarelo (em solventes apolares) a roxo (em solventes polares) dependendo da molécula. As aminonaftoquinonas substituídas exibiram uma estrutura clássica D- π -A, formando um sistema de transferência de carga intramolecular (ICT), no qual a densidade eletrônica é transferida do grupo doador aminofenil substituído para a unidade naftoquinona (Figura 59). Dado que as propriedades fotofísicas das moléculas D- π -A dependem fortemente da polaridade do solvente, as propriedades de absorção e emissão desses compostos foram investigadas em uma gama de solventes com diferentes índices de polaridade para avaliar o impacto da solvatação em suas propriedades espectroscópicas no estado estacionário.

Figura 59. Representação da distribuição de cargas parciais na molécula 2 atribuídas à deslocalização eletrônica por ressonância.



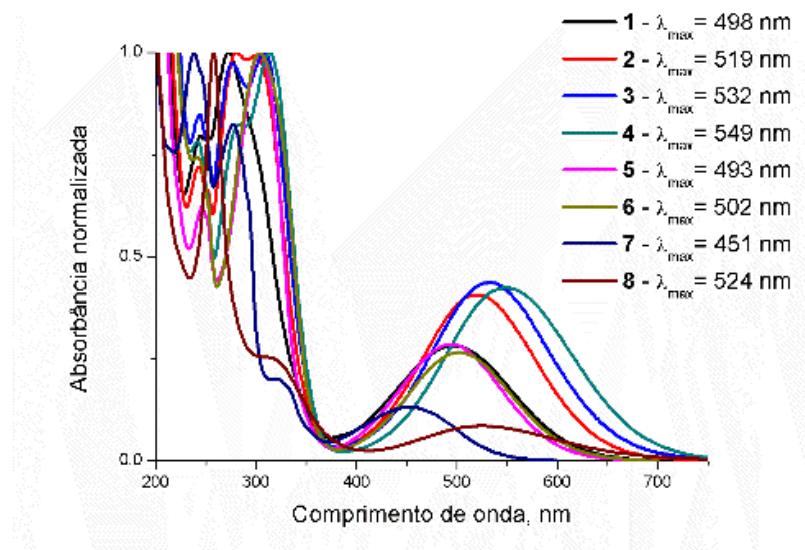
Fonte: a autora

Os espectros de absorção UV-vis de soluções em acetonitrila dos compostos **1–8**, apresentados na Figura 60, foram normalizados em relação à banda ultravioleta mais intensa (na faixa de 250 – 330 nm). Os espectros revelam uma banda de absorção larga na região do visível (λ_{max} na legenda da Figura 60), caracterizada por um coeficiente de absorção molar moderado (Tabela 8), e o λ_{max} da banda é influenciado pela natureza do(s) substituinte(s) no nitrogênio.

A Tabela 8 apresenta os valores de λ_{max} para a banda de absorção no visível em três solventes de polaridades diferentes. É evidente, devido aos valores de λ_{max} e de $\Delta\lambda_{\text{max}}$, que os derivados com um nitrogênio secundário (NH) exibem um comportamento diferente em comparação com os derivados terciários (NR), e que a natureza do(s) substituinte(s) ligado(s) ao nitrogênio, seja alifático ou aromático, e a rigidez do grupo anilina afeta a absorção no UV-vis. O derivado *N,N*'-dimetilamina (**2**) apresenta um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 20 nm em comparação com o derivado *N*-metilamina (**1**) em acetonitrila. Os derivados de tetrahidroquinolina (**3** e **4**) absorvem em toda a faixa do visível, de 400 a 700 nm, onde o derivado **4** (*N*-metilado) provoca um leve deslocamento para o vermelho no λ_{max} . O grupo tetrahidroquinolina, dos compostos **3** e **4**, atua como o melhor doador de transferência de

carga em comparação com os compostos **1** (-NHMe) e **2** (-NMe₂) possivelmente em função da rigidez estrutural. (von der Haar *et al.*, 2008)(Zachariasse *et al.*, 2004)

Figura 60. Espectro UV-vis normalizado na região do UV dos compostos **1-8** em ACN e comprimentos de onda máximos na região do visível.



Fonte: a autora.

Os compostos **5**, **6** e **7** com substituintes fenila ligados ao nitrogênio causam um deslocamento hipsocrômico no λ_{max} em comparação com os compostos **1-4**, com exceção do derivado de fenotiazina (**8**). O substituinte fenil no composto **7**, que apresenta um anel fundido entre o nitrogênio e a ponte π (derivado do carbazol), resulta em um deslocamento azul ainda mais pronunciado em comparação com o composto **5**. A adição de um segundo substituinte fenil no composto **6** leva a um leve deslocamento para o vermelho no λ_{max} em comparação com o derivado monofenil (**5**).

De forma geral, há uma pequena variação no valor de épsilon para a banda de transferência de carga. Para os derivados com substituintes alifáticos os compostos com um nitrogênio terciário (**2** e **4**) apresentam um valor de épsilon maior em relação aos compostos com nitrogênio secundário (**1** e **3**). Também podemos perceber que os compostos **7** e **8** tendem a apresentar um menor valor de épsilon para as bandas de transferência de carga, indicando que nestas moléculas a probabilidade da transição eletrônica é menor.

Um deslocamento solvatocrômico para o vermelho na transição eletrônica S₀→S₁ foi observado para todas as estruturas ao passar de cicloexano para ACN (com a exceção de **6**) e de forma ainda mais pronunciada para *t*-butanol (Tabela 8), indicando uma transição eletrônica π- π*.

Tabela 8. Dados de absorção de 1-8 em cicloexano (CH), acetonitrila (ACN) e *t*-butanol (*t*-BuOH).

Composto	Solvente / λ_{\max} nm (log ϵ)				
	CH	ACN	<i>t</i> -BuOH	$\Delta\lambda_{\max}^A$ (nm) (<i>t</i> -BuOH - CH)	$\Delta\lambda_{\max}^B$ (nm) (<i>t</i> -BuOH-ACN)
1	474 (3.76)	498 (3.71)	536 (3.65)	62	38
2	499 (3.92)	519 (3.76)	532 (3.92)	33	13
3	500 (3.57)	532 (3.75)	576 (3.87)	76	44
4	523 (3.92)	549 (3.92)	563 (4.14)	40	14
5	474 (3.80)	493 (4.02)	543 (3.92)	69	50
6	508 (3.83)	502 (3.75)	525 (3.26)	17	23
7	435 (3.47)	451 (3.64)	493 (3.72)	58	42
8	513 (3.04)	524 (3.45)	593 (3.50)	80	69

^A $\Delta\lambda_{\max} = (\lambda_{\max} \text{ } t\text{-BuOH} - \lambda_{\max} \text{ CH})$; ^B $\Delta\lambda_{\max} = (\lambda_{\max} \text{ } t\text{-BuOH} - \lambda_{\max} \text{ ACN})$;

A natureza do solvente teve um impacto significativo nos espectros UV-vis, exceto para o composto **7**, sugerindo uma diferença substancial nos momentos de dipolo entre os estados fundamental e excitado. A variação de λ_{\max} em álcoois para os pares **1-2**, **3-4** e **5-6** é consistente com a formação de ligações de hidrogênio entre o grupo N-H e o álcool no estado fundamental, o que aumenta a capacidade doadora de elétrons do átomo de nitrogênio. Esse efeito é refletido no aumento do coeficiente de absorção molar, particularmente nos compostos contendo N-H. (Tabela A 21)

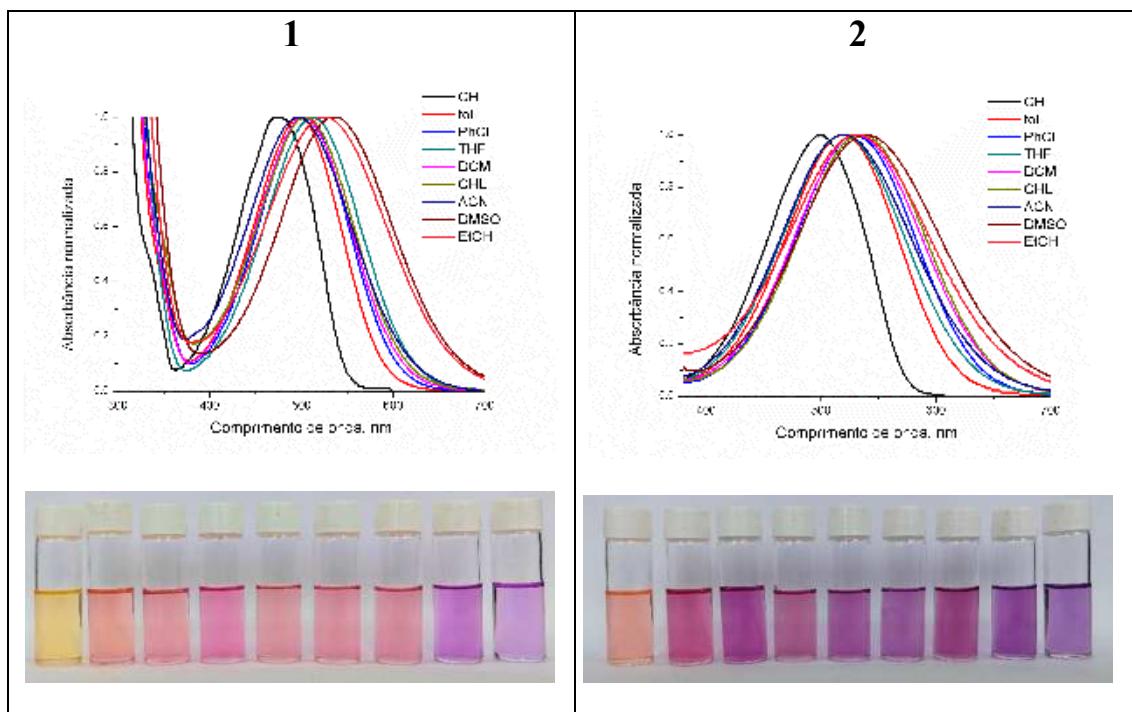
As aminofenilenonaftoquinonas exibem uma estrutura clássica do tipo D- π -A, formando um sistema de transferência de carga intramolecular (ICT) onde a densidade eletrônica é transferida do grupo amino, via o grupo fenílico, para o núcleo de naftoquinona. Dado que as propriedades fotofísicas de moléculas D- π -A dependem fortemente da polaridade do solvente, investigamos o comportamento de absorção e fotoluminescência (PL) desses compostos em nove solventes com diferentes índices de polaridade para avaliar o impacto da solvatação em suas propriedades espectroscópicas no estado estacionário.

A Figura 61 apresenta os espectros dos compostos **1** e **2** em nove solventes diferentes, e a variação de coloração das soluções pode ser mais bem apreciada nas respectivas fotografias, para os outros compostos veja Figura A 29 no anexo. Um efeito solvatocrômico pronunciado é evidente (Tabela 8), com um deslocamento batocrômico de 62 nm observado para o composto

1 à medida que o solvente muda de cicloexano ($\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}, 21097 \text{ cm}^{-1}$) para *t*-BuOH ($\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}, 18657 \text{ cm}^{-1}$). Em contraste, o composto 2 apresenta um deslocamento batocrômico de 33 nm apenas. De forma semelhante, o deslocamento batocrômico do composto 3 é maior que o do composto 4, assim como o do composto 5 em relação ao do composto 6. Além disso, os compostos 7 e 8, que também possuem um átomo de nitrogênio secundário, apresentam deslocamentos batocrônicos maiores do que os derivados de aminas terciárias (compostos 2, 4 e 6, Tabela 8).

A diferença na magnitude do deslocamento batocrômico entre os substituintes de aminas secundárias e terciárias está claramente associada à transição para solventes próticos polares. Isso é atribuído à ligação N-H da amina secundária, que atua como doadora de ligação de hidrogênio. Essa interação soluto-solvente intensifica a transferência de carga intramolecular, resultando em um deslocamento batocrômico maior. Por outro lado, observa-se que um solvente prótico (alcoólico) atuando como doador de ligação de hidrogênio para o átomo de nitrogênio do substituinte não é relevante, indicando que o par de elétrons não-ligantes interage pouco com o solvente prótico.

Figura 61. Espectros de absorção normalizados e fotografias das soluções dos compostos 1 e 2 em cicloexano (CH), tolueno (tol), clorobenzeno (PhCl), tetraidrofurano (THF), diclorometano (DCM), triclorometano (CHL), acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol (EtOH), respectivamente da esquerda para a direita.



Fonte: a autora

4.4.2. Estudo do solvatochromismo dos compostos 1-8.

Os espectros UV-vis de todos os corantes em doze solventes forneceram os valores de λ_{max} , os quais foram utilizados para calcular o parâmetro empírico da polaridade do solvente ($E_T(\text{corante})$). A escala elaborada por Reichardt é uma das escalas de polaridade mais conhecidas e foi baseada no corante betaína 30 (Reichardt, 1994) (Reichardt; Welton, 2011). Esse parâmetro se baseia na energia de transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado do corante e pode ser calculado através da equação abaixo:

$$E_T(\text{kcal.mol}^{-1}) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{máx}}} = \frac{28591}{\lambda_{\text{máx}}}$$

Onde, h é a constante de Planck ($1,58367 \times 10^{-34}$ cal s), c é a velocidade da luz no vácuo (2,99792 $\times 10^8$ m s $^{-1}$), N_A é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$) e o $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda máximo de absorção da banda da transição envolvida na excitação eletrônica (nm). O valor de E_T é obtido em kcal mol $^{-1}$.

A Tabela 9 apresenta os valores correspondentes de $E_T(30)$ para os solventes orgânicos puros utilizados. (Machado *et al.*, 2014) (Reichardt & Welton, 2011) Em contraste ao betaína 30, utilizado para gerar a escala $E_T(30)$, os compostos **1 – 8** apresentam um maior valor para $E_T(\text{corante})$ em solventes apolares (por exemplo cicloexano) e um menor valor de $E_T(\text{corante})$ em *t*-BuOH ou DMSO (que não são os solventes mais polares do estudo). Esses dados foram utilizados para gerar os gráficos de $E_T(\text{corante})$ em função de $E_T(30)$ para cada corante, conforme ilustrado na Figura 62.

Tabela 9. Valores de $E_T(30)$ e $E_T(\text{corante})$ para os compostos **1–8** em 12 solventes.

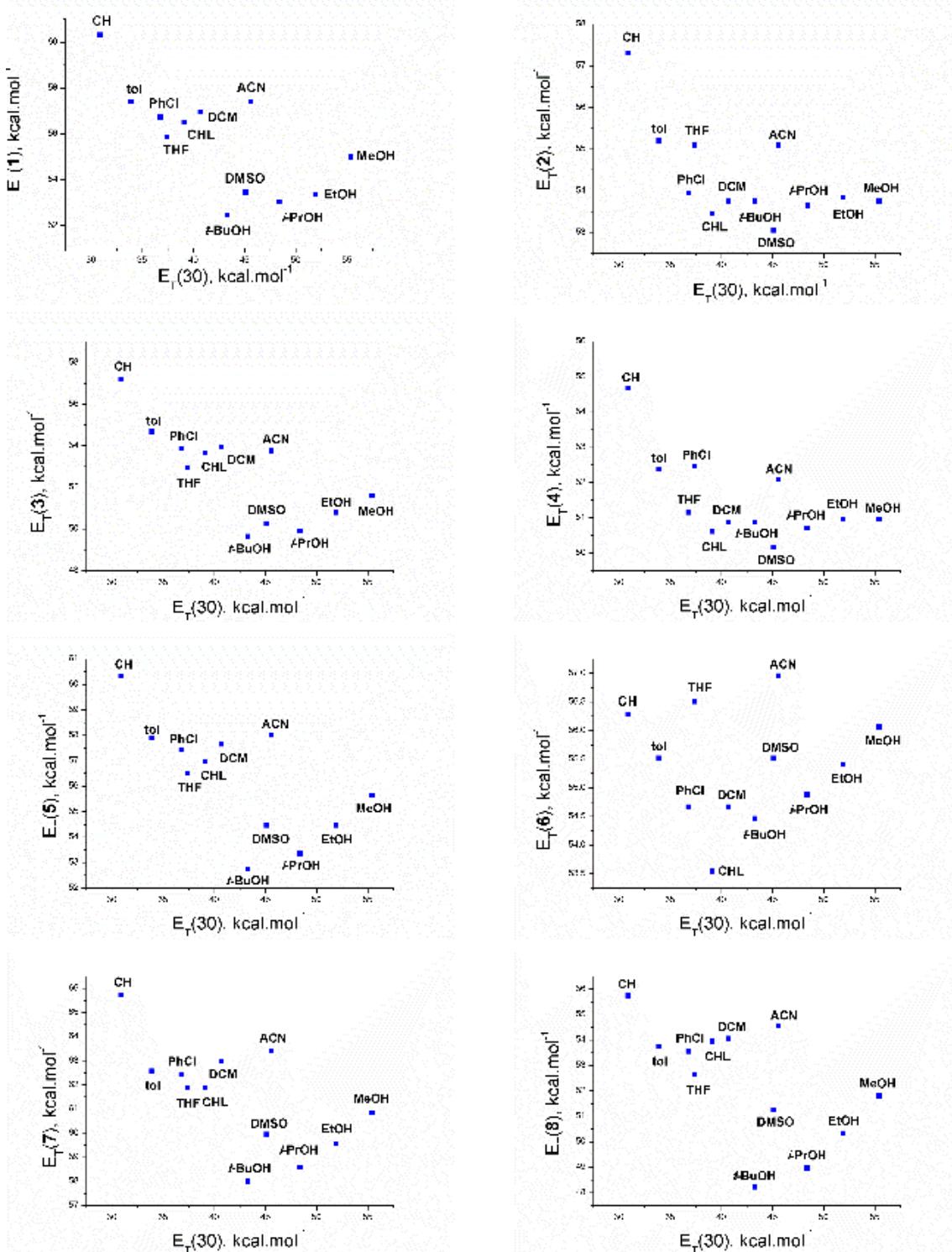
Solvente	$E_T(30)$	1	2	3	4	5	6	7	8
CyH	30,9	60,3	57,3	57,2	54,7	60,3	56,3	65,7	55,7
Tol	33,9	57,4	55,2	54,7	52,4	57,9	55,5	62,6	53,7
PhCl	36,8	56,7	53,9	53,8	51,1	57,4	54,7	62,4	53,5
THF	37,4	55,8	55,1	52,9	52,5	56,5	56,5	61,9	52,7
CHL	39,1	56,5	53,4	53,6	50,6	57,0	53,5	61,9	53,9
DCM	40,7	57,0	53,7	53,9	50,9	57,6	54,7	63,0	54,0
t-BuOH	43,3	52,5	53,7	49,6	50,9	52,8	54,5	58,0	48,2
DMSO	45,1	53,4	53,0	50,2	50,2	54,5	55,5	59,9	51,2
ACN	45,6	57,4	55,1	53,7	52,1	58,0	57,0	63,4	54,6
i-PrOH	48,4	53,0	53,6	49,9	50,7	53,3	54,9	58,6	49,0
EtOH	51,8	53,3	53,8	50,8	51,0	54,5	55,4	59,6	50,3
MeOH	55,4	55,0	53,7	51,6	51,0	55,6	56,1	60,8	51,8
$\Delta E_T(30)^a$	24,5	7,8	4,3	7,6	4,5	7,5	3,5	7,7	7,5

^a $\Delta E_T(X) = \text{Maior valor de } E_T(X) - \text{menor valor de } E_T(X)$

De forma genérica, todas as moléculas exibiram solvatochromismo, porém não há uma boa correlação com $E_T(30)$ utilizando todos os dados. Os valores de $E_T(\text{corante})$ variam consideravelmente menos em comparação com o maior e menor valor de $E_T(30)$, $\Delta E_T(X)$ na Tabela 9, refletindo que o efeito solvatochrônico é mais limitado para os corantes em comparação com o betaína 30 de Reichardt. Os gráficos de $E_T(\text{corante})$ contra $E_T(30)$ da Figura 62 mostram os pontos bem dispersados. Ao mesmo tempo é interessante comparar os gráficos entre eles. Podemos reparar que os gráficos dos corantes **1, 3, 5, 7, e 8** são semelhantes e que **2 e 4** são semelhantes. Por outro lado, o gráfico do corante **6** é diferente dos outros. De forma geral, os gráficos da Figura 62 parecem mostrar duas regiões distintas: os solventes não próticos e os solventes próticos. A classificação de DMSO seria um solvente polar aprótico, porém o DMSO é capaz de participar na formação de ligações de hidrogênio com por exemplo ligações NH ácidas. Os quatro pontos dos álcoois mostram uma tendência semelhante em todos os gráficos. O deslocamento batocrônico induzido pelo solvente alcoólico, relativo ao solvente cicloexano, segue a seguinte ordem [solvente (n_D , $E_T(30)$)]: MeOH (1,328, 55,4) < EtOH (1,361, 51,8) < *i*-PrOH (1,377, 48,4) < *t*-BuOH (1,383; 43,3). Ou seja, há um solvatochromismo negativo dos solventes alcoólicos e o efeito é mais notável para os corantes **5 a 8**. De certa forma, a solvatação dos corantes também necessita de uma contribuição de forças de dispersão. O gráfico do corante **6**, Figura 62, mostra uma reversão do efeito solvatochrônico. De cicloexano ao triclorometano há um deslocamento progressivo para o vermelho (solvatochromismo positivo) de λ_{max} . De triclorometano, passando pelos álcoois, até MeOH há um deslocamento progressivo para o azul (solvatochromismo negativo) de λ_{max} (Tabela A 21). Os solventes DCM, THF, ACN, e DMSO são espalhados na região delimitada pelo vértice formado pelos solventes apolares e polares próticos. Notavelmente, λ_{max} de **6** nos solventes THF e ACN é hipsocromicamente deslocado em relação ao cicloexano, mostrando que estes solventes tem um efeito bastante significativo na estabilização do estado fundamental.

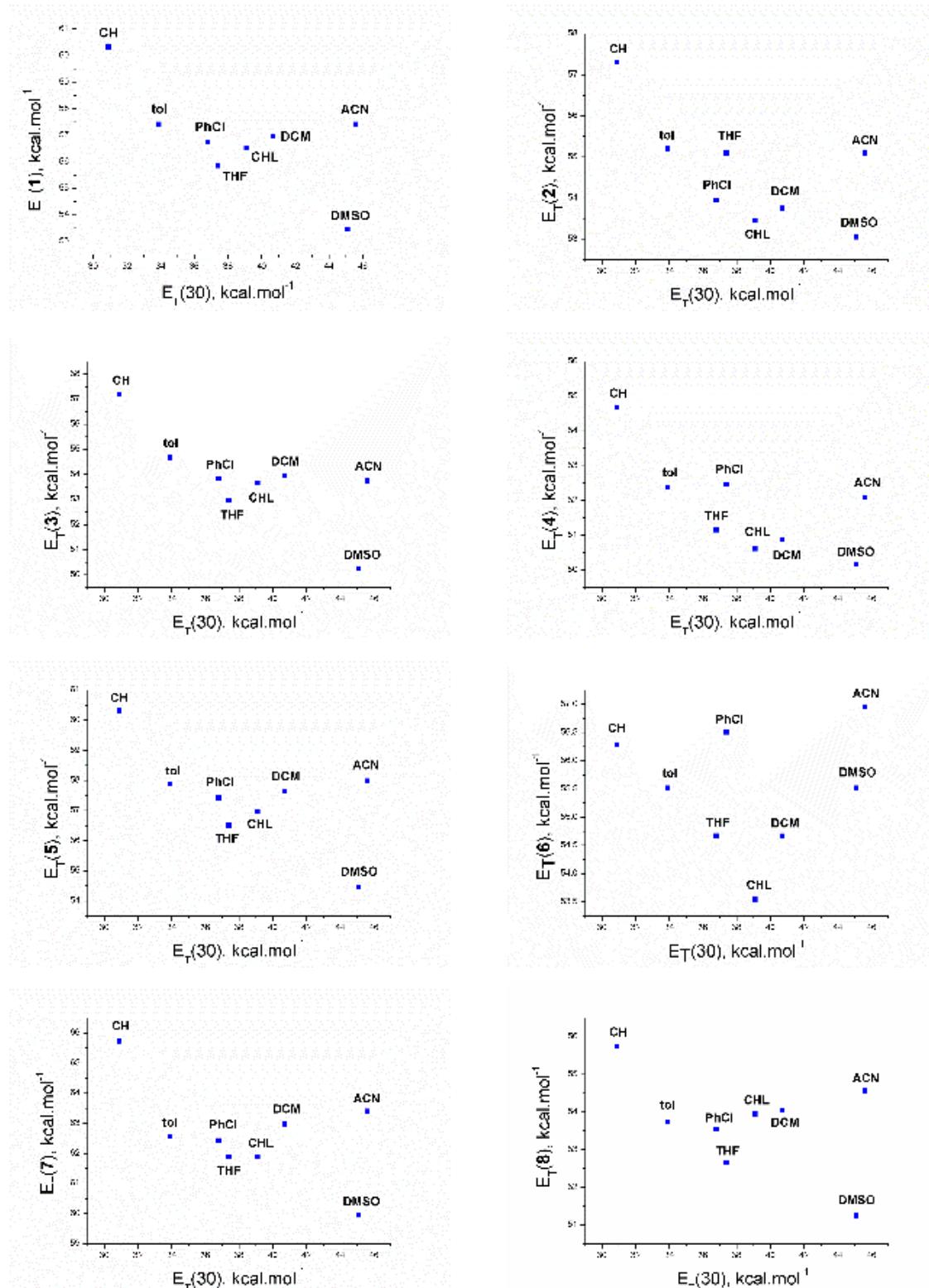
A Figura 63 mostra os gráficos de $E_T(\text{corante})$ contra $E_T(30)$ sem os álcoois. Para os corantes **1, 3, 5, 7, e 8** a inflexão do efeito solvatochrônico acontece usando THF ($E_T(30) = 37.4$). No caso dos corantes **2, 4, e 6**, a inflexão é observado com o solvente triclorometano ($E_T(30) = 39.1$). Um comportamento solvatochrônico semelhante foi relatado para exemplos de hemicianininas. (Panigrahi *et al.*, 2013) (Rezende, 2016) Apesar do número reduzido de solventes utilizados, os dados indicam a ocorrência de solvatochromismo positivo.

Figura 62. Valores de E_T (corante) contra $E_T(30)$ para os corantes 1–8 em 12 solventes.



Fonte: a autora.

Figura 63. Valores de E_T (corante) contra E_T (30) para os corantes **1–8** sem solventes polares próticos.

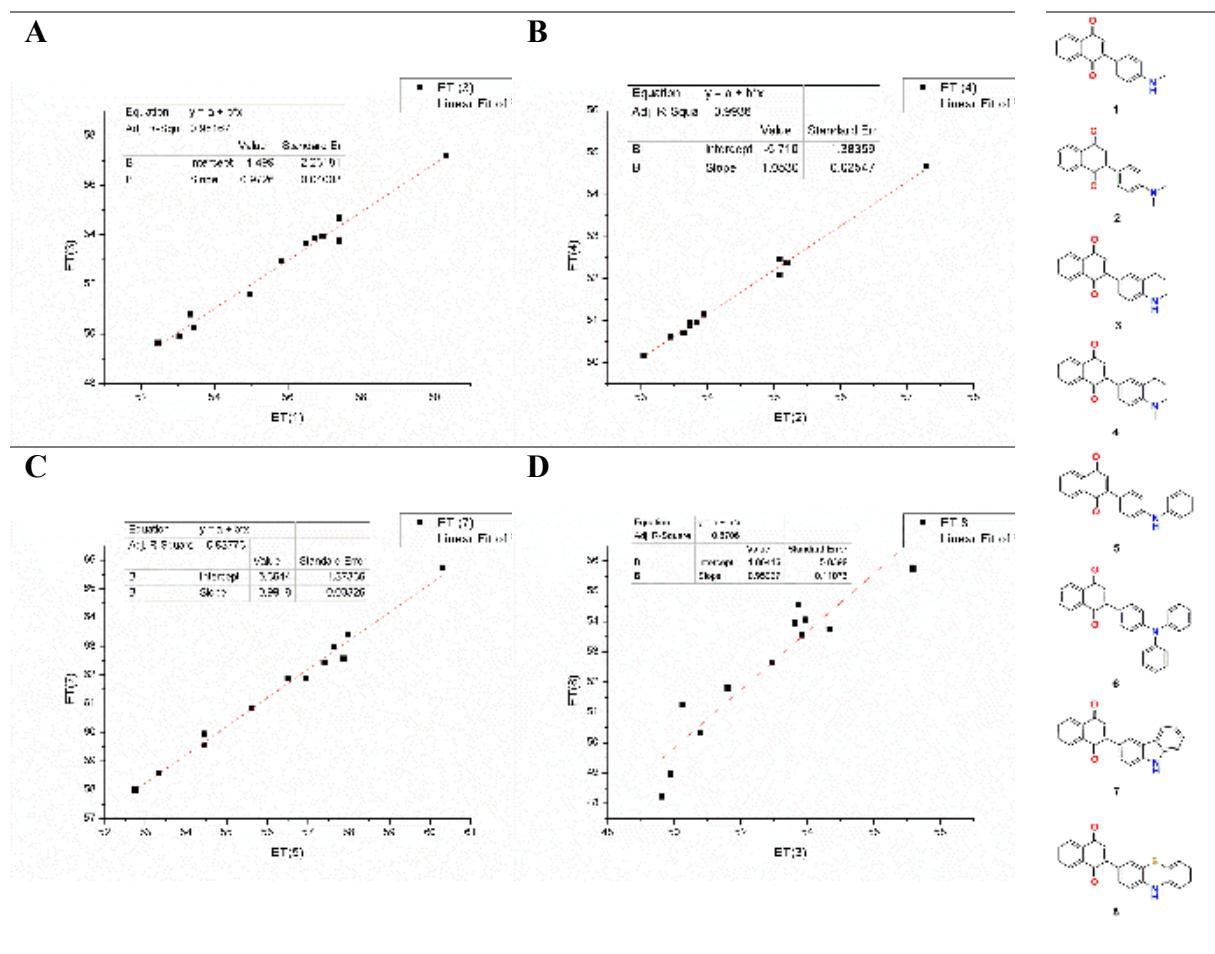


Fonte: a autora

Ao comparar os valores de E_T (corante) dos pares de moléculas **1 e 2**, **3 e 4**, **5 e 6**, não se observa uma correlação linear entre as aminas secundárias e terciárias estruturalmente

relacionadas (Figura A 30). No entanto, ao comparar apenas as aminas secundárias (**1**, **3**, **5**, **7** e **8**) entre si (por exemplo **1** e **3**, gráfico A da Figura 64) e, de forma semelhante, as aminas terciárias **2** e **4** (mas não **6**) (gráfico B de Figura 64), uma correlação linear é evidente, mostrando que a solvatação dos corantes de aminas secundárias é semelhante entre eles, mas é diferente do que a solvatação das aminas terciárias. A diferença provavelmente é atribuída a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio dos corantes de aminas secundárias. O gráfico C, Figura 64, também demonstra que, neste contexto, a rigidez do sistema é menos importante do que as ligações de hidrogênio. Por outro lado, a comparação dos valores de E_T (corante) dos compostos **3** e **8** (Figura D), mostra uma leve diferença no efeito solvatocrômico destes compostos, como indicado por uma redução no valor de R^2 para 0,87. A comparação dos valores de E_T (corante) com os demais pares de moléculas pode ser observada na Figura A 30 no anexo.

Figura 64. Correlação dos valores de E_T para os pares de moléculas **1-3** (A), **2-4** (B), **5-7** (C) e **3-8** (D).



Fonte: a autora.

Escalas de polaridade multiparamétricas foram introduzidas para entender melhor os efeitos dos solventes. Cada parâmetro reflete um tipo particular de interação do solvente, específica e não específica, na capacidade geral de solvatação. Iniciamos o estudo usando a equação de Kamlet-Abraham-Taft (KAT), que é dada da seguinte forma:

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

Onde $E_T(\text{corante})$ é a energia de transição do composto investigado no determinado solvente. Os resultados da correlação são o intercepto $E_T(\text{corante})_0$, representando a energia de transição do corante em um solvente inerte, e os coeficientes independentes do solvente a , b e s , que refletem as contribuições individuais dos efeitos do solvente em termos de $E_T(\text{corante})$. O parâmetro π^* representa a polaridade/polarizabilidade do solvente e assume que as interações são resultado apenas de interações não específicas, na ausência de ligação de hidrogênio. O parâmetro α denota a capacidade do solvente de ser o doador de ligação de hidrogênio (HBD), geralmente relacionado à acidez. E β reflete a capacidade do solvente de ser o receptor da ligação de hidrogênio (HBA), geralmente relacionado à basicidade. Os coeficientes calculados podem ser observados na Tabela 10 e os dados estatísticos das regressões podem ser observados no Figura A 31 a Figura A 38.

Tabela 10. Coeficientes a , b e s obtidos para os compostos (1-8) a partir da equação multiparamétrica de KAT, considerando E_T como variável dependente.

Comp	$E_{T(0)}$ (kcal.mol ⁻¹)	a	b	s	R^2
1	59.76 (± 0.81)	-1.63 (± 0.95)	-4.35 (± 0.92)	-2.81 (± 1.19)	0.88
2	56.96 (± 0.58)	-1.51 (± 0.67)	-0.38 (± 0.64)	-3.42 (± 0.85)	0.76
3	57.20 (± 0.44)	-1.71 (± 0.67)	-4.40 (± 0.67)	-3.44 (± 0.70)	0.95
4	54.69 (± 0.38)	-1.92 (± 0.59)	-0.18 (± 0.59)	-4.17 (± 0.62)	0.89
5	56.07 (± 0.74)	-1.87 (± 1.25)	0.47 (± 1.24)	-0.16 (± 1.26)	0.22
6	55.71 (± 0.91)	-1.07 (± 1.05)	0.90 (± 1.01)	-0.64 (± 1.34)	0.14
7	64.68 (± 1.02)	-1.45 (± 1.18)	-4.31 (± 1.14)	-1.57 (± 1.50)	0.78

8	54.87 (± 0.98)	-1.06 (± 1.13)	-5.18 (± 1.10)	0.08 (± 1.45)	0.82
----------	----------------------	----------------------	--------------------------------------	------------------------	------

A rationalização dos resultados obtidos também foi reforçada com a exclusão sistemática de parâmetros individuais e a observação do efeito nos valores de R^2 . Os pontos de dados destacados em vermelho tiveram o menor impacto, enquanto os destacados em azul exibiram a maior influência na solvatação dos corantes. Os resultados demonstraram uma tendência clara indicando que, para os corantes **1, 3, 7 e 8**, a propriedade determinante que mais influencia a solvatação dos compostos citados é o fator de basicidade do solvente. A ligação N-H na estrutura é tão enfraquecida pela ICT que se torna ácida o suficiente para doar próton ao meio. Os resultados dos corantes **7 e 8** demonstraram que os parâmetros de acidez e polaridade/polarizabilidade influenciam a solvatação de forma igualmente importante. Os corantes **5 e 6** apresentaram valores de R^2 muito baixos, sugerindo que a abordagem multiparamétrica para o tratamento dos dados com os parâmetros KAT não foi satisfatório. Os corantes **2 e 4** mostraram que a acidez e a polaridade/polarizabilidade são os parâmetros mais influentes, sendo este último o mais importante.

A equação de quatro parâmetros de Catalán foi empregada para fornecer mais detalhes sobre as interações não específicas:

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

Onde SA e SB correspondem aos parâmetros α e β do KAT, ou seja, a acidez e a basicidade do solvente, respectivamente. A principal vantagem dessa abordagem é a consideração separada da polarizabilidade e da dipolaridade do solvente, refletidas pelos parâmetros SP e SdP, respectivamente. Os coeficientes calculados podem ser observados na Tabela 11 e os dados estatísticos das regressões podem ser observados no Figura A 39 a Figura A 46.

Tabela 11. Coeficientes a , b , c e d obtidos para os compostos **(1-8)** a partir da equação multiparamétrica de Catalán, considerando E_T como variável dependente.

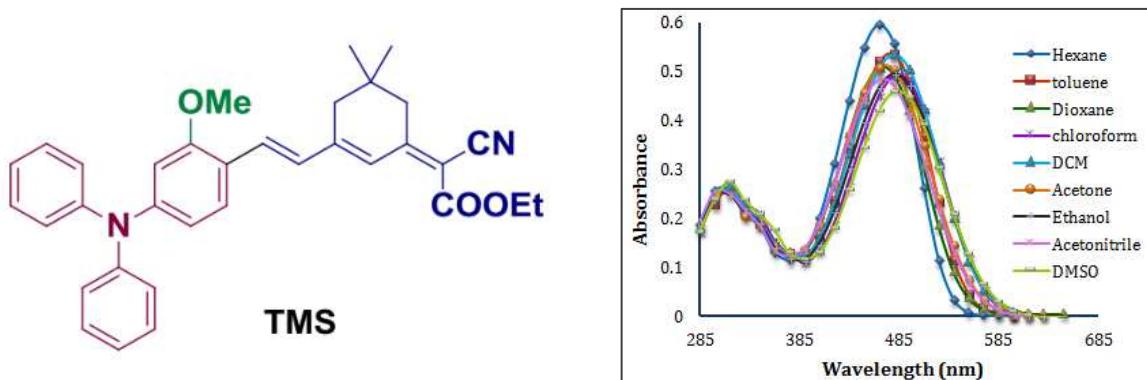
Comp	$E_{T(0)}$	a	b	c	d	R^2
1	66.58 (± 3.04)	-2.90 (± 1.84)	-6.60 (± 1.12)	-9.54 (± 4.05)	-1.27 (± 1.11)	0.92
2	62.58 (± 2.40)	-2.44 (± 1.44)	-1.07 (± 0.88)	-8.32 (± 3.19)	-2.23 (± 0.88)	0.80
3	62.06 (± 2.39)	-2.38 (± 1.44)	-5.99 (± 0.88)	-7.19 (± 3.19)	-2.02 (± 0.88)	0.95
4	59.66 (± 2.58)	-2.30 (± 1.56)	-0.99 (± 0.95)	-7.96 (± 3.44)	-2.55 (± 0.94)	0.80
5	65.31 (± 3.18)	-2.31 (± 1.92)	-6.57 (± 1.17)	-7.64 (± 4.24)	-0.69 (± 1.16)	0.90

6	60.68 (± 4.04)	-1.44 (± 2.43)	-0.73 (± 1.48)	0.41 (± 1.48)	-7.10 (± 5.38)	0.20
7	71.28 (± 3.87)	-3.00 (± 2.34)	-6.45 (± 1.42)	-8.97 (± 5.16)	-0.36 (± 1.42)	0.86
8	60.03 (± 3.26)	-2.58 (± 1.97)	-7.59 (± 1.20)	-6.52 (± 4.34)	0.87 (± 1.19)	0.91

Os dados de Catalán também mostraram a importância da contribuição da basicidade do solvente nos corantes com aminas secundárias, **1, 3, 5, 7** e **8**, consistente com o KAT. No entanto, aqui, o termo correspondente à polarizabilidade tem um impacto maior na solvatação, para todos os casos, exceto para o corante **8**. Para as aminas terciárias, **2** e **4**, o parâmetro de acidez mostrou basicamente o mesmo impacto que a dipolaridade, nesses casos a polarizabilidade é o parâmetro mais importante.

A molécula **6** também não apresentou R^2 satisfatório utilizando a equação de Catalán. Kothavale e colaboradores, sintetizaram derivados de trifenilamina para investigar suas propriedades fotofísicas. (Kothavale & Sekar, 2017) Nesse estudo, eles também obtiveram um ajuste insatisfatório com as equações multiparamétricas de KAT e Catalan ao analisar os dados de absorção. Eles constataram valores elevados de erros padrão dos parâmetros de acidez e basicidade do solvente, tanto na abordagem de Kamlet-Taft quanto na de Catalan, bem como no parâmetro SdP da equação de Catalan, comportamento semelhante ao observado para a molécula **6** (Figura 65).

Figura 65. Esquerda: TMS - Molécula sintetizada no trabalho de Kothavale e colaboradores. Direita: Espectros de UV-vis da TMS em 9 solventes com diferentes polaridades. (Kothavale & Sekar, 2017)



Fonte: a autora.

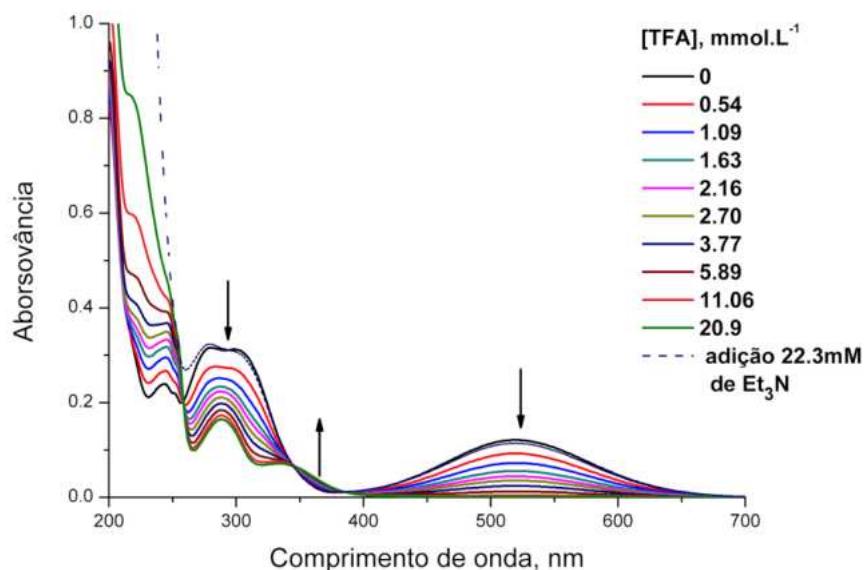
4.4.3. Acidocromismo e determinação do pKa(ACN) dos Derivados de Naftoquinona

Para investigar mais a fundo a natureza da transição eletrônica nesses corantes solvatocrônicos, foram feitas adições incrementais de ácido trifluoroacético (TFA) a uma solução do corante em acetonitrila. Os estudos sobre a determinação de pK em acetonitrila

tiveram início na década de 1960, com os trabalhos pioneiros de Kolthoff e Coetzee (Kolthoff *et al.*, 1961) (Kolthoff & Chantoni, 1965) (Kolthoff *et al.*, 1966) (Coetzee & Padmanabhan, 1965). Desde então, diversas pesquisas têm contribuído para a construção de uma escala abrangente de pK em acetonitrila. Atualmente, essa escala varia de 2,8 (para HII) até 32,57 (para o indol). (Kütt *et al.*, 2021)

Foram observadas mudanças espectrais com a adição de TFA nas soluções de **1**, **2**, **3** e **4** em acetonitrila. À medida que a concentração de TFA na solução aumentava, a banda de absorção na região visível diminuía e eventualmente desaparecia. A Figura 66 mostra o espectro UV-vis de **2**. Os espectros revelam dois pontos isosbésticos bem definidos, indicando a presença de duas espécies em equilíbrio: a base livre e a base protonada.

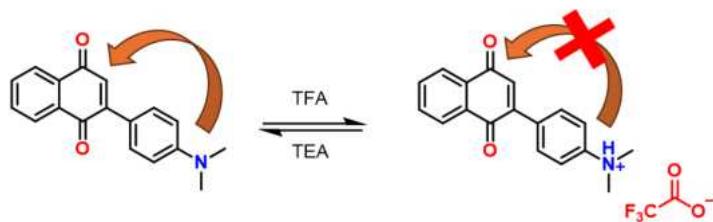
Figura 66. Espectros de absorção de **2** ($2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em ACN com adição de ácido trifluoroacético.



Fonte: a autora.

A descoloração após adição de solução de TFA ocorre devido a protonação do nitrogênio, o que interrompe a transferência intramolecular de carga (ICT). A adição de um excesso de uma base mais forte, como a trietilamina (TEA), restaura a banda ICT.

Figura 67. Representação da protonação do composto **2** e inibição da doação de elétrons do grupo dimetilamino para o grupo naftoquinona.



Fonte: a autora.

A partir das mudanças nos dados de absorção podemos determinar o valor de $pK_a(\text{ACN})$. Como mostrado por Adrien Albert e E.P. Serjeant no livro “The Determination of Ionization Constants - A Laboratory Manual”, utilizando os dados de absorção das espécies e concentração de ácido. E através de um ajuste matemático utilizando a lei de Lambert-Beer, constante de equilíbrio e considerando HA^+ a espécie protonada e A desprotonada chegamos a equação em azul abaixo que apresenta uma relação linear entre o pH e as absorbâncias (a resolução da equação encontra-se anexada na Figura A 47):

$\text{HA}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}$	$K = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{\text{HA}^+}$	$A = \varepsilon bc$
$\log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{(\text{A} - \text{A}_\infty)}{(\text{A}_0 - \text{A})} + pK$		

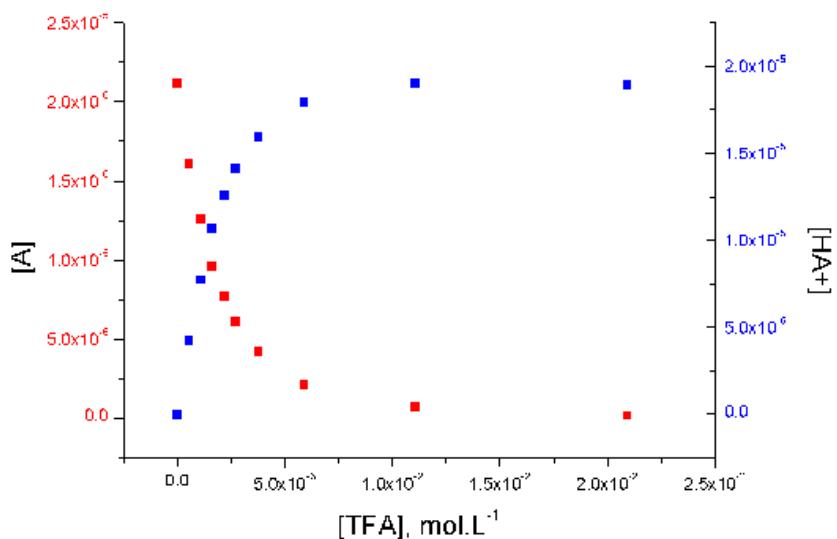
Os resultados para a molécula **2** são mostrados na Tabela 12. Plotando a curva de titulação da concentração das espécies neutra e ácido conjugado versus a concentração de ácido (Figura 68), temos que a partir da adição de 11 mmol.L⁻¹ de TFA, o equilíbrio foi atingido. Com isso a determinação do valor de A_∞ foi feita. A concentração $[\text{A}_0]$ é a concentração da espécie neutra inicial e as concentrações intermediárias $[\text{A}]$ são corrigidas pelo volume de ácido acrescentado à solução e calculados a partir das mudanças espectrais.

Tabela 12. Dados de concentração do ácido TFA e valores de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **2** em acetonitrila.

[TFA]	Abs ₍₅₁₉₎	[A ₀]	[A]	[HA] = [A ₀] - [A]
0	0.121	2.04E-05	2.12E-05	0
5.44E-04	0.092	2.04E-05	1.61E-05	4.26E-06
0.00109	0.072	2.03E-05	1.26E-05	7.73E-06

0.00163	0.055	2.03E-05	9.63E-06	1.07E-05
0.00217	0.044	2.03E-05	7.70E-06	1.26E-05
0.0027	0.035	2.02E-05	6.13E-06	1.41E-05
0.00377	0.024	2.02E-05	4.20E-06	1.60E-05
0.00589	0.012	2.00E-05	2.10E-06	1.79E-05
0.01106	0.004	1.97E-05	7.00E-07	1.90E-05
0.02092	1.00E-03	1.91E-05	1.75E-07	1.89E-05

Figura 68. Gráfico [A] e $[\text{HA}^+]$ versus [TFA] de **2**.



Fonte: a autora.

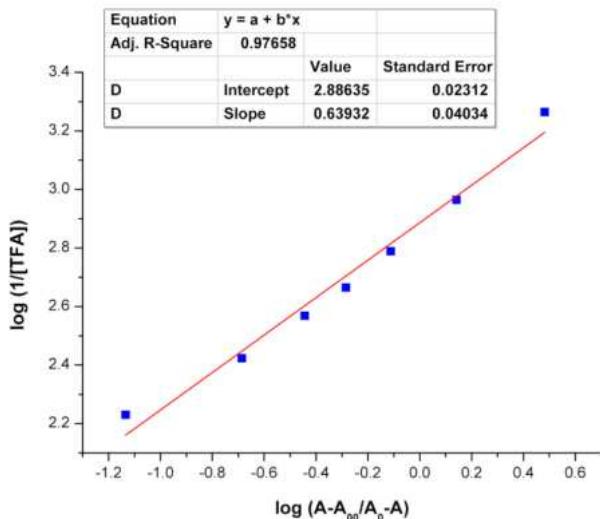
Plotando a reta utilizando os dados de absorção e concentração do ácido (Tabela 13), temos que o valor de $\text{pKa}(\text{ACN})$ do ácido conjugado da NQDMA corante **2** é obtido quando $\log(A-A_{00}/A_0-A) = 0$, logo é igual a 2,89 (Figura 69).

Tabela 13. Dados de concentração do ácido TFA e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **2** em acetonaítrila.

[TFA]	A_0-A	$A-A_{00}/A_0-A$	$\log(1/[TFA])$	$\log(A-A_{00}/A_0-A)$
0	0	A_0	A_0	A_0
5.44E-04	0.029	3.03448	3.26433	0.48208
0.00109	0.049	1.38776	2.96402	0.14231
0.00163	0.066	0.77273	2.78865	-0.11197
0.00217	0.077	0.51948	2.66443	-0.28443
0.0027	0.086	0.36047	2.56824	-0.44314

0.00377	0.097	0.20619	2.42354	-0.68574
0.00589	0.109	0.07339	2.2301	-1.13434
0.01106	0.117	0	1.95632	A ₀₀

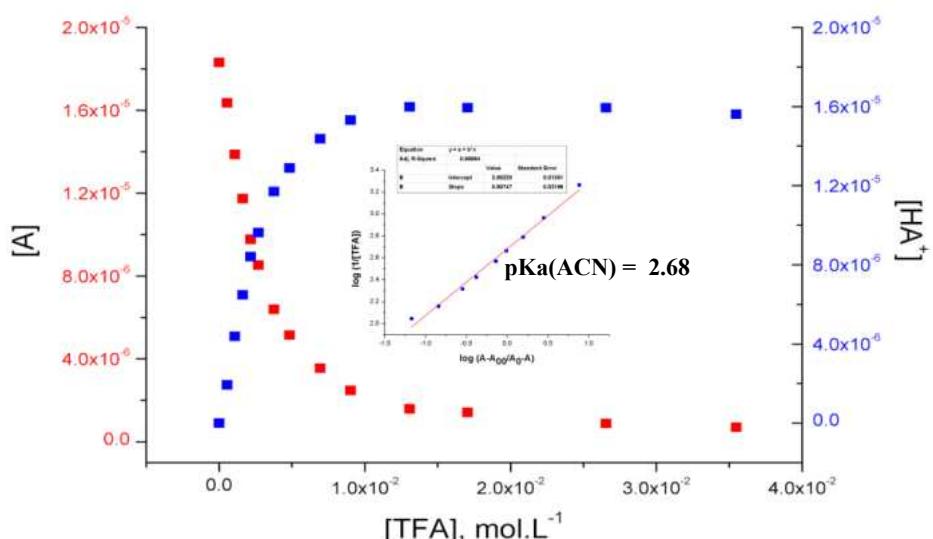
Figura 69. Correlação linear para determinação do pKa(ACN) da NQDMA (2).



Fonte: a autora.

Para **3** o equilíbrio foi alcançado entre 13 e 17 mmol de TFA. Ao analisar os dados graficamente, o valor de pKa(ACN) é determinado pela coordenada y onde o logaritmo das razões de absorção é igual a zero (Figura 70). Para o composto **3**, isso indica que o nitrogênio é muito fracamente básico devido à conjugação. Um valor similar de pKa(ACN) foi obtido para o composto **4**, o derivado THQMe.

Figura 70. A) Alterações na concentração de [A] e [HA⁺] com a adição gradual de TFA. B) Gráfico para determinar o valor de pKa(ACN) do composto NQTHQ (3).

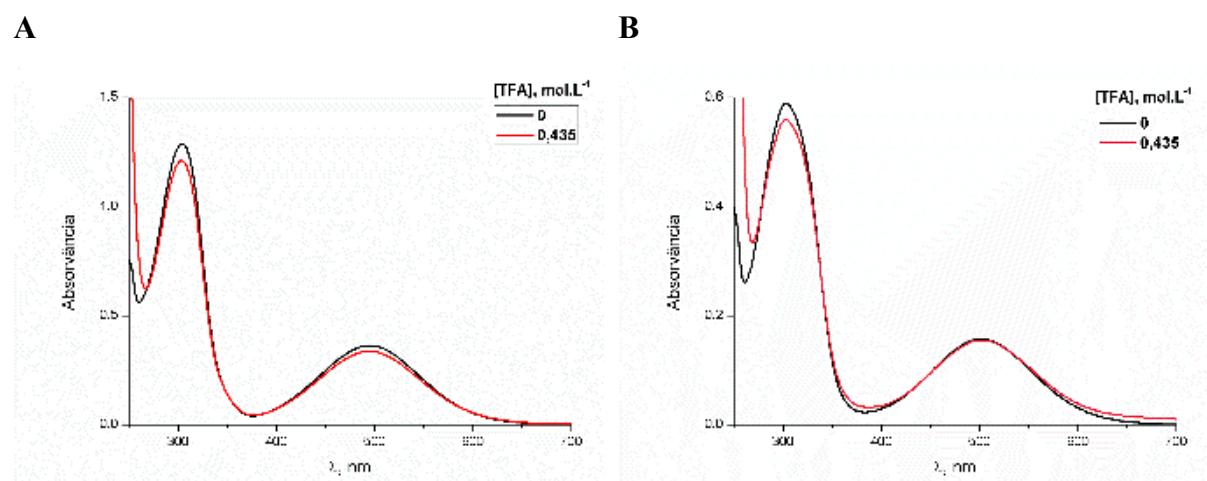


Fonte: a autora.

Os compostos **1-4** apresentaram valores de pK_a (ACN) bastante semelhantes, mostrando que as diferenças estruturais não são o suficiente para impedir a disponibilidade do par de elétrons no nitrogênio.

Ao substituir grupos alquil por grupos fenila, como observado nos compostos **5** a **8**, algumas modificações no procedimento experimental foram necessárias. Não foi observada mudança espectral com adição de TFA (Figura 71), fazendo-se necessário o uso de um ácido mais forte, como o ácido triflício (TfOH).

Figura 71. Espectros UV-vis em acetonitrila de **5** (A) e **6** (B) na presença de $0,435 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido trifluoracético.



Fonte: a autora.

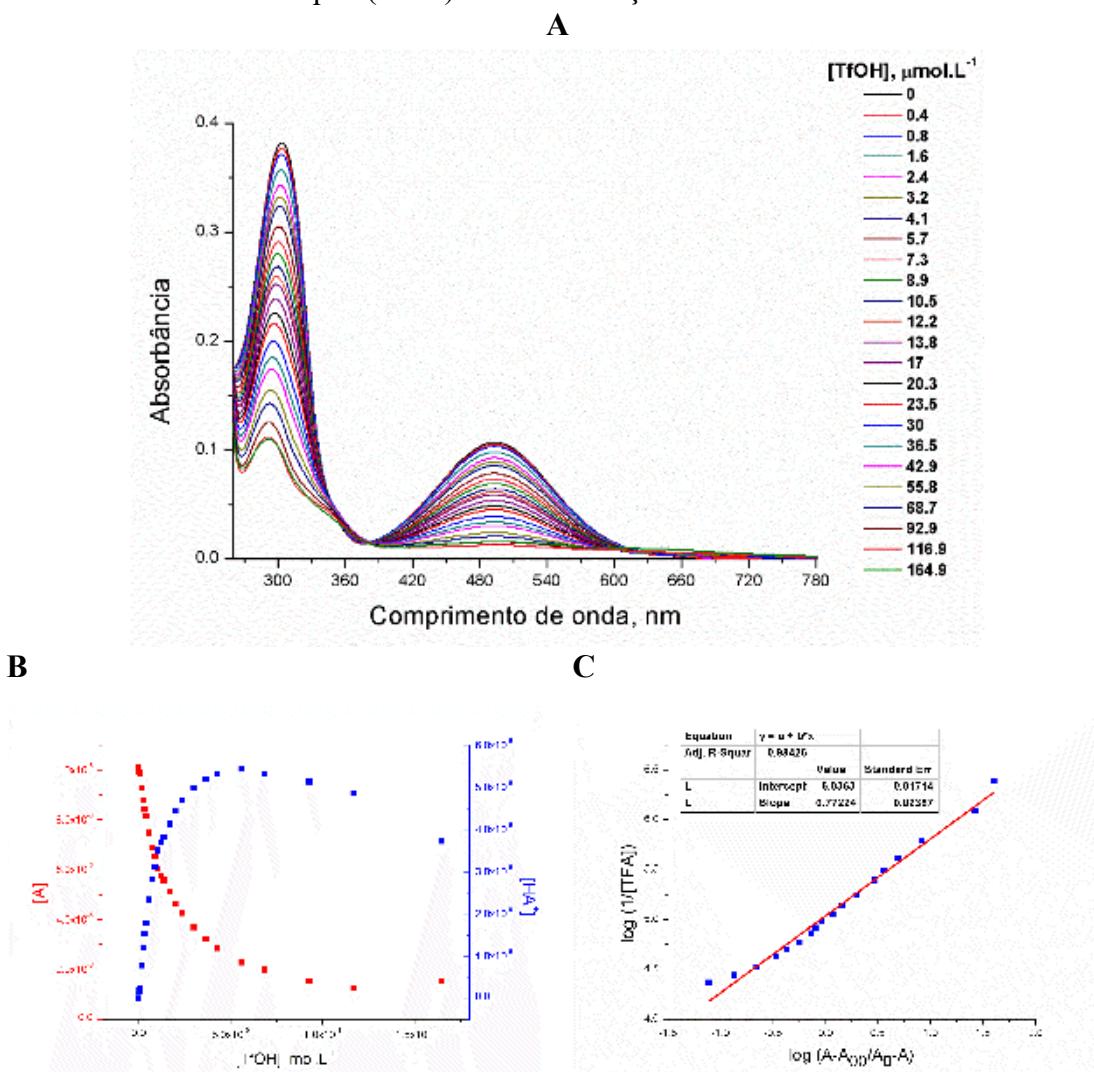
Um cuidado especial deve ser feito com o uso de ácido triflício em acetonitrila devido à formação de várias espécies que são formadas de acordo com a concentração e tempo de reação do TfOH com a ACN. Salnikov e colaboradores (Salnikov *et al.*, 2012) reportaram as diversas espécies catiônicas e neutras formadas devido a interação de ácido triflício com acetonitrila, o que causa variações na concentração de TfOH ao longo do tempo até mesmo para concentrações de 1:20 (ácido triflício:acetonitrila). Para minimizar esse problema, soluções frescas de ácido triflício foram preparadas antes de todos os experimentos e os experimentos não excederam uma hora.

No espectro obtido com a adição de TfOH à solução do composto **5** em ACN, observou-se a diminuição da banda correspondente à ICT da molécula. No entanto, surgiu uma nova banda com deslocamento batocromico (Figura 72 A). Na Figura 72 B, nota-se o “consumo de $[\text{HA}^+]$ ” a partir de uma concentração de TfOH na solução igual a $0,06874 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Devido a esse consumo, o valor de A_∞ foi definido como 0,024, correspondente à absorção em 493 nm

quando a concentração de ácido na solução era $0,05584 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para o composto **5**, determinamos um valor de $\text{pKa}(\text{ACN})$ de 5,0.

A concentração de $[\text{HA}^+]$ é calculada pela diferença entre a concentração inicial da molécula ajustada pelo fator de diluição ($[\text{HA}_0]$) e a concentração de $[\text{A}]$, obtida pela razão entre a absorção e o coeficiente de absorção molar da molécula em ACN. Assim, o “consumo de $[\text{HA}^+]$ ” representa, na verdade, a conversão da espécie A em um novo produto a partir de determinada concentração de ácido. Mas qual será esse novo produto? Essa questão será abordada a seguir.

Figura 72. A) Espectro de absorção no UV-vis de **5** em acetonitrila com adição parcial de solução de TfOH; B) Gráfico $[\text{A}]/[\text{HA}^+]$ versus $[\text{TfOH}]$ de **5**; C) Determinação do valor de $\text{pKa}(\text{ACN})$ de **5** com adição de TfOH.

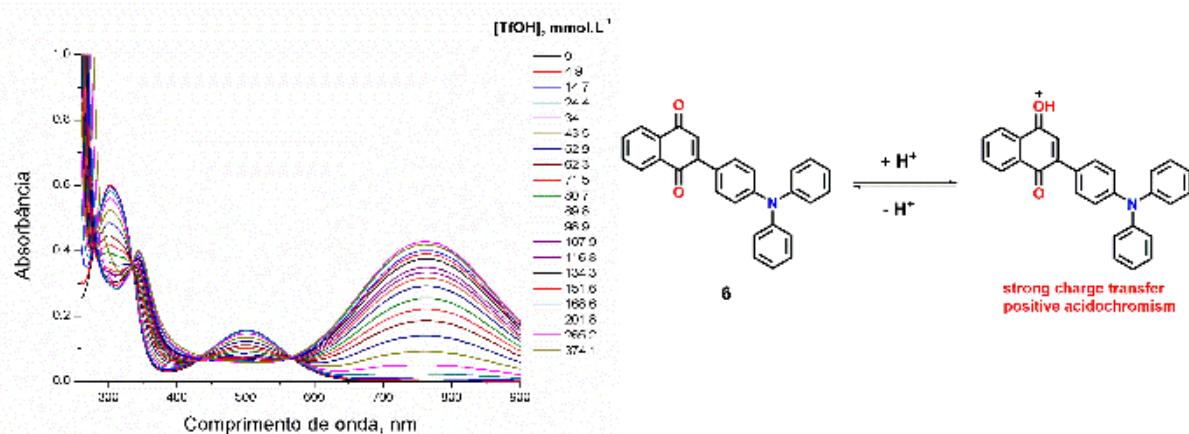


Fonte: a autora.

Para os compostos **6** e **7**, a adição de TfOH fez a solução adquirir uma cor azulada. Os espectros UV-vis mostraram o aparecimento de uma nova banda deslocada para o vermelho,

indicando acidocromismo positivo. Atribuimos isso à protonação do grupo naftoquinona, o que provavelmente aumenta a ICT da parte trifenilamina/cbazol para a naftoquinona protonada. Nenhuma alteração espectral foi observada para o composto **8** nessas condições. Logo, o que observamos em **5** provavelmente é a protonação da carbonila da naftoquinona, que acaba consumindo a molécula e por isso observamos a queda na $[HA^+]$ após $0,06874 \text{ mmol.L}^{-1}$ de TfOH.

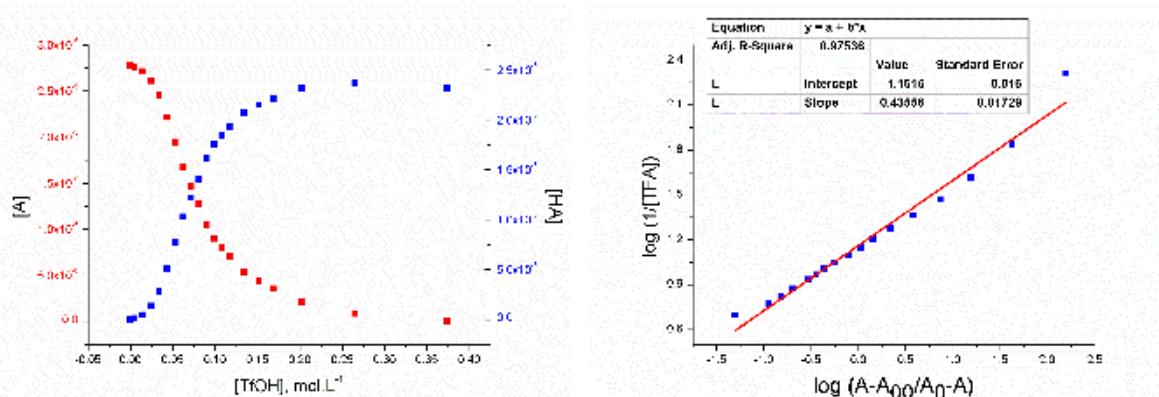
Figura 73. À esquerda: Espectros UV-vis de **6** em ACN com adição de TfOH. À direita: Representação da espécie formada na presença do TfOH.



Fonte: a autora.

Para a determinação do pK_a (ACN) em **6**, considerou-se que toda a molécula presente na solução fora protonada pelo TfOH após a concentração de ácido atingir 0.265 mol.L^{-1} . Após esse valor não foram observadas mudanças espectrais significativas. Assim foi considerado que $[HA^+]$ era a concentração de $[A_0]$ quando o excesso de ácido já estava presente, $2.449 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Assim, com o valor de absorção e o valor de concentração da espécie, achamos o ϵ da espécie protonada. E com isso os demais valores de concentração de $[HA]$. Além disso, devido a presença de absorção da espécie protonada na região da absorção da banda ICT da espécie neutra, foi considerado que $[A] = [A_0] - [HA]$. As mesmas considerações foram feitas para a molécula **7** e os resultados encontram-se no anexo.

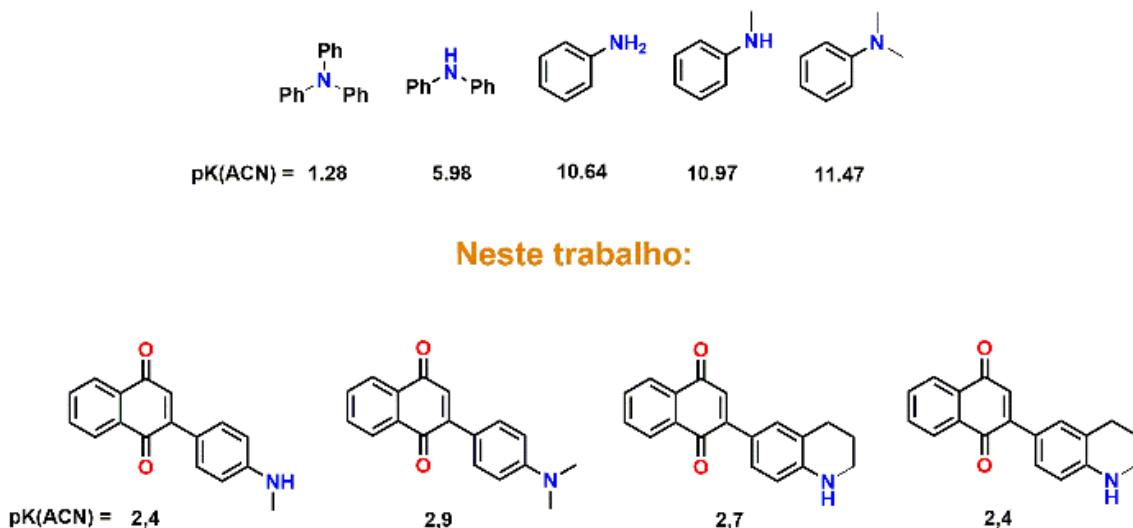
Figura 74. A) Alterações na concentração de $[A]$ e $[HA^+]$ com a adição gradual de TFA. B) Gráfico para determinar o valor de $pK_a(ACN)$ do composto **6**.



Fonte: a autora.

Comparando os valores obtidos de $pK_a(ACN)$ dos corantes **1-4** com os de diferentes ácidos conjugados de fenilaminas substituídas (Figura 75), observa-se que nossos corantes são ligeiramente menos ácidos do que a trifenilamina. Isso ocorre porque, na trifenilamina, o par de elétrons do nitrogênio se encontra distribuído entre as três fenilas ligadas diretamente a ele. No caso dos nossos corantes, a molécula apresenta um efeito de transferência interna de carga (ICT) tão eficiente que o par de elétrons do nitrogênio se deslocaliza ao longo da estrutura, direcionando-se predominantemente para a ligação C=O da carbonila da naftoquinona. E, apesar das variações estruturais dos compostos **1-4**, a conjugação do grupo aminofenil com o grupo quinona exerce um efeito nivelador sobre a basicidade dos corantes.

Figura 75. Compostos orgânicos conhecidos e os respectivos valores de $pK_a(ACN)$ dos ácidos conjugados de cada composto. (Tshepelevitsh *et al.*, 2019)

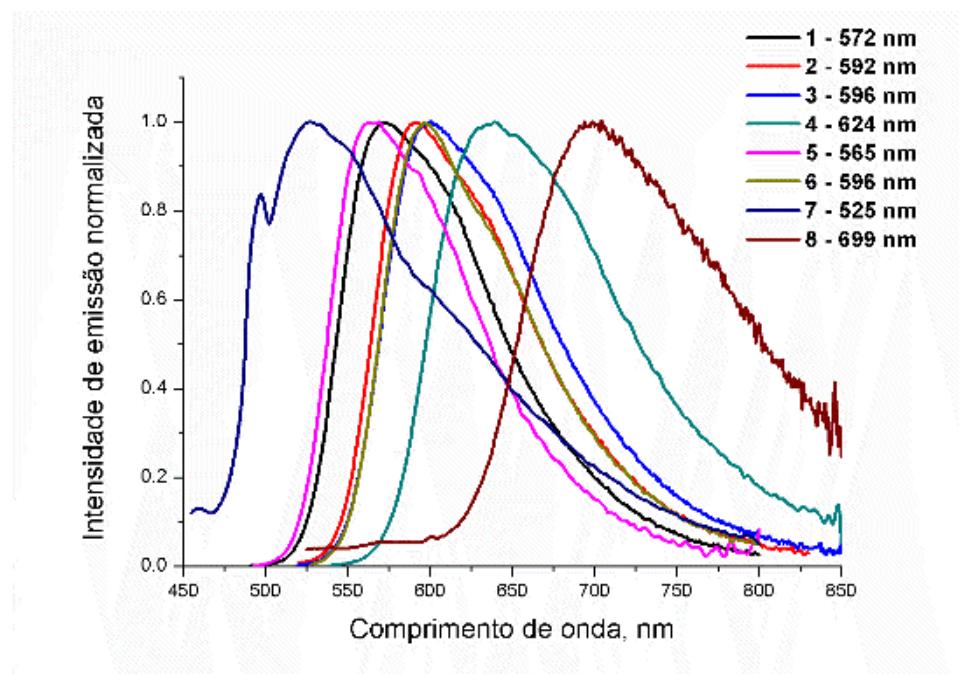


Fonte: a autora.

4.4.4. Fluorescência dos compostos 1-8.

Todos os derivados de aminofenilenonaftoquinona não apresentaram emissão em acetonitrila, sendo apenas fluorescente, e com baixa intensidade, em solventes não polares, como CH e hexano, e alguns em tolueno e clorobenzeno. Solventes próticos podem interagir com o grupo amino (ou com as carbonilas) formando ligações de hidrogênio, e as altas frequências dessas ligações permitem o forte acoplamento do estado excitado com o estado fundamental, promovendo assim a desativação via decaimento não radiativo. Além disso, os cromóforos de naftoquinona são tipicamente associados a um eficiente processo de cruzamento intersistema para o estado excitado triplete, o que reduz o decaimento por emissão de fluorescência.(Serpa & Arnaut, 2000) A Figura 76 mostra os espectros de fluorescência de **1-8** em solução de CH. Os espectros de excitação dos compostos se mostraram similares aos espectros de absorção, e podem ser vistos na Figura A 54 no anexo.

Figura 76. Espectros de fluorescência dos corantes **1-8** em solução de CH.



Fonte: a autora.

A emissão dos corantes cobre a faixa de 450-850 nm. Os compostos **4** e **8** são os que apresentaram emissão mais deslocada dos demais, 624 e 699 nm, respectivamente. Ao comparar o efeito do substituinte na fluorescência dos compostos, pode-se perceber que as moléculas **5** e **1** e **2**, **3** e **6** apresentaram emissão na mesma região. Os deslocamentos de Stokes para emissão são grandes, em torno de 100 nm, ou, no caso do composto **8**, 180 nm, refletindo uma grande mudança na estrutura do estado excitado singlete em comparação com o estado

fundamental como consequência da transferência de carga intramolecular (ICT). A Tabela 14 resume as propriedades fotofísicas dos compostos **1-8** em solução de cicloexano.

Os rendimentos quânticos de fluorescência em cicloexano foram determinados utilizando um método comparativo com padrões listados na Tabela 14. A escolha dos padrões utilizados foi devido as suas semelhanças com a amostra, possuindo área de fluorescência semelhante e absorvendo em uma mesma região, permitindo a excitação no mesmo comprimento de onda. Para cada composto em cada solvente, foram realizadas cinco medidas utilizando filtros de densidade neutra e absorção da amostra abaixo de 0,1, para evitar o efeito filtro interno e outros processos de desativacão.(Lakowicz, 2006) Todas as análises foram feitas em amostras abertas ao ar, e as mesmas condições usadas para a amostra foram também usadas para o padrão. Os valores obtidos de rendimento quântico de fluorescência são inferiores a 10%, exceto para os compostos **2** e **6** (Tabela 14). Os tempos de vida de fluorescência foram obtidos na presença de oxigênio em CH. Os valores obtidos para τ seguiram mesma tendência que o Φ_{CH} , o que indica o favorecimento da desativação do estado excitado por processos não radiativos. Como o solvente CH é um solvente de baixa polaridade ele oferece uma baixa estabilização do estado excitado, pois não há dipolos para reorientar em torno do estado excitado do fluoróforo, o que favorece a desativação por processos não radiativos, o que é observado com os altos valores de k_{nr} e baixo valor de Φ_{CH}

Tabela 14. Propriedades fotofísicas dos compostos **1-8** em solução de cicloexano.

Dados	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_{em} (nm) ^a	572	592	596	624	565	596	525	699
Deslocamento de Stokes (nm)	98	92	98	116	92	88	90	181
Φ_{CH} ^b	0,05	0,26	0,07	0,08	0,07	0,15	0,02	0,05
τ (ns) ^c	1,89	2,51	2,06	2,27	1,58	2,81	4,08	2,89
k_r ($10^7 s^{-1}$) ^d	2,64	10,2	3,50	3,57	4,68	5,34	0,441	1,59
k_{nr} ($10^8 s^{-1}$) ^e	5,29	29,5	4,50	4,05	5,86	3,02	2,41	3,30

^a Comprimento de onda máximo da emissão. ^b Rendimento quântico de fluorescência. Padrões: rubreno ($\Phi_{fl} = 0,54$, CHCl₃) para **1**, **3** e **5**; perclorato de cresil violeta ($\Phi_{fl} = 0,57$, MeOH) para **4**; tetrafenilporfirina ($\Phi_{fl} = 0,15$, ACN) para **6** e **8**; cumarina 485 ($\Phi_{fl} = 0,19$, EtOH) para **7**. ^c Tempo de vida. ^d Constante radiativa: $k_r = \Phi_{fl}/\tau$. ^e Constante não-radiativa: $\Sigma k_{nr} = (1/\tau) - k_r$.

A emissão dos corantes foi limitada aos solventes apolares e não foi observado em todos os casos. A Tabela 15 detalha os resultados para caracterizar, a emissão em função dos solventes

quando foi possível. De forma geral, os rendimentos quânticos de emissão foram baixos e as vezes tão baixo que não foi possível determinar. Os tempos de vida de emissão foram todos menos de 5 ns caracterizando o processo de fluorescência. O que foi notável foi a variação de λ_{max} da emissão, trocando o solvente de cicloexano para CCl_4 resultou em um deslocamento batocrômico de 60 a 80 nm e no caso do corante **6** de 90 nm. Os solventes tolueno (Tol) e clorobenzeno (PhCl) resultaram em deslocamentos batocrônicos ainda maiores, de 130 a 170 nm. Geralmente, o clorobenzeno resultou na emissão mais deslocada para o vermelho.

Tabela 15. Dados de comprimento de onda máximo de emissão (λ_{max}), rendimento quântico de fluorescência (Φ_{fl}) e tempos de vida (τ) em nanossegundos dos compostos **1–8** em cicloexano, tolueno, clorobenzeno e tetracloreto de carbono.

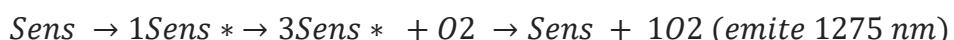
Composto	Solvente [λ_{max} ; ^a Φ_{fl} ; τ (ns)]			
	CH	Tol	PhCl	CCl_4
1	572; 0,05; 1,89	700; 0,0032; 0,38	-	646; 0,0179; 1,38
2	592; 0,26; 2,29	571 (ombro), 735; 0,0023; 0,307 (97,05%), 3,87 (2.95%)	760 ^b	655; 0,0199; 1,36
3	596; 0,07; 2,10	-	770 ^b	nr
4	624; 0,08; 2,27	-	790	698
5	565; 0,07; 1,58	685; 0,0121; 0,38	741; 0,024; 0,33	642; 0,0630; 1,36
6	596; 0,15; 2,81	724; 0,0105; 0,63	711; 0,0105; 0,63	689; 0,0391; 1,49
7	525; 0,02; 4,08	619; nr; nr	653	nr
8	699; 0,05; 2,89	-	-	770

^a Padrão: azul do Nilo ($\Phi_{\text{fl}} = 0,27$, EtOH). ^b baixa emissão, não foi possível determinar o tempo de vida e rendimento quântico. nr = experimento não realizado

4.4.5. Formação de Oxigênio Singlete

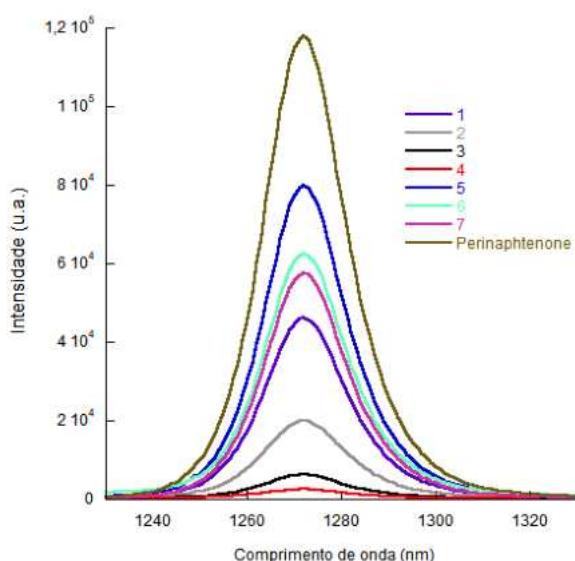
O oxigênio singlete (${}^1\text{O}_2$) pode ser formado por meio de um processo de transferência de energia triplete-triplete a partir de um doador adequado, um fotossensibilizador que atinge o estado excitado triplete eficientemente (Eq). Em geral o fotossensibilizador ao absorver luz vai

para o estado excitado singlete, que sofre cruzamento intersistema (CIS) para o estado excitado triplete, que então transfere energia para o oxigênio molecular ($^3\Sigma_g^-$), gerando o oxigênio singlete ($^1\Delta_g$). Uma pequena fração das moléculas de $^1\text{O}_2$ sofrem decaimento radiativo, emitindo assim um fóton na região do infravermelho próximo (NIR). Essa fosforescência extremamente fraca, centrada em 1275 nm, fornece o meio mais direto e inequívoco para a detecção do $^1\text{O}_2$. Indiretamente a detecção de $^1\text{O}_2$ singlete também fornece informação sobre a eficiência de um substrato sofrer CIS e gerar o estado excitado triplete.



A Figura 77 mostra os espectros de fosforescência do oxigênio singlete gerado a partir da excitação em 500 nm de soluções de **1-7** em CCl_4 .

Figura 77. Espectros de fosforescência do $^1\text{O}_2$ de soluções de **1-7** ($\lambda_{\text{exc}} = 500\text{nm}$) e da perinaftenona ($\lambda_{\text{exc}} = 355\text{nm}$) em CCl_4 .



Fonte: a autora.

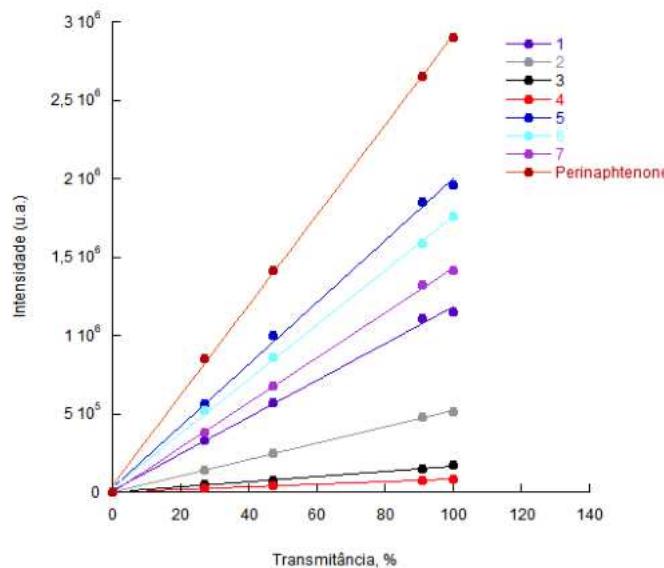
A fim de obter valores absolutos para a eficiência de formação de oxigênio singlete destas amostras, foram realizados experimentos comparando com perinaftenona, padrão normalmente utilizado. (Martí *et al.*, 1996) Porém, uma vez que os corantes **1-7** apresentam uma região de absorção bastante diferente da perinaftenona (Ver Figura A 57 em anexo), não foi possível excitar as amostras e o padrão no mesmo comprimento de onda, o que seria o mais indicado para minimizar erros de intensidade da lâmpada. Desta forma optamos por realizar o experimento de duas formas diferentes.

O primeiro experimento (Exp 1) foi realizado excitando o padrão em 355 nm e as amostras no seu máximo de absorção. Gráficos lineares da intensidade da fosforescência do oxigênio singlete em função da dependência da intensidade de luz de excitação (obtidos com o uso de filtros de densidade neutra) foram obtidos para 1-7 e para a perinaftenona (Figura A 58). A partir das inclinações desses gráficos foi possível calcular o rendimento quântico de formação do oxigênio singlete (${}^1\text{O}_2$) (Tabela 16 Exp.1).

O segundo experimento (Exp 2) foi realizado excitando todas as amostras em um mesmo comprimento de onda, 500 nm (Figura 78). Estes resultados mostram valores relativos de formação de oxigênio singlete das amostras **1-7**. Com exceção do corante **1**, que apresentou um resultado diferente do experimento anterior, pode-se notar que os corantes **5, 6 e 7** foram as que apresentam maior eficiência na formação de oxigênio singlete. Este resultado pode estar relacionado a maior eficiência de cruzamento intersistema ou a uma redução nos caminhos de desativação não radiativo para estas amostras.

Os resultados mostram que os corantes geram oxigênio singlete, o que está de acordo com o eficiente cruzamento intersistema de quinonas, (Serpa & Arnaut, 2000) demonstrando assim que os compostos **1-7** podem atuar como fotossensibilizadores tipo II.

Figura 78. Gráficos do ajuste linear da intensidade da fosforescência do oxigênio singlete versus a intensidade da luz de excitação do Exp 2 para as amostras **1-7** e para perinaftenona.



Fonte: a autora.

Tabela 16. Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete de **1-7** em solução de CCl₄.

Amostra	^a Exp 01 - Φ_{Δ} (absoluto)	^b Exp 02A Φ_{Δ} (relativo, %)	^b Exp 02B - Φ_{Δ} (absoluto)
1	0.31	59.3	0.39
2	0.14	26.4	0.17
3	0.14	8.4	0.06
4	0.09	4.1	0.03
5	0.46	100.0	0.66
6	0.52	87.7	0.58
7	0.46	72.0	0.48

^aPadrão perinaftenona ($\Phi_{\Delta}/\text{CCl}_4 = 0,96$)(Martí *et al.*, 1996), $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. ^aAmostras excitadas nos seus máximos de absorção. ^bAmostras excitadas em 500 nm. Solução de CCl₄.

4.4.6. Avaliação da rotação das moléculas

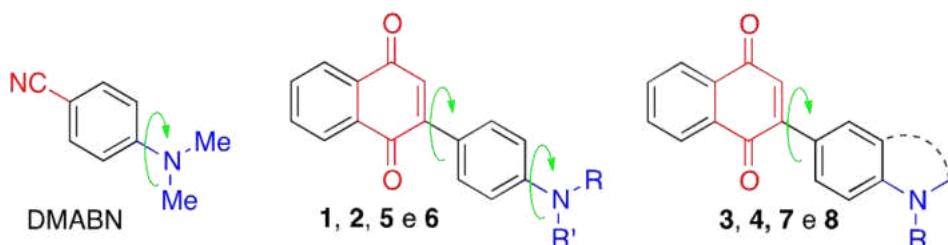
Ao discutir compostos do tipo *push-pull* e ICT, um exemplo clássico é o *p*-dimetilaminobenzonitrilo (DMABN) e seus derivados.(Zachariasse *et al.*, 1993)(Grabowski *et al.*, 2003)(Zachariasse *et al.*, 2009)(von der Haar *et al.*, 2008)(Kochman & Durbejj, 2020) O DMABN apresenta emissão dual, com uma banda atribuída à emissão localizada (LE) e a outra à transferência de carga intramolecular torcida (TICT). Diversos estudos modificando a estrutura de DMABN (Figura 79) concluíram que a rotação do grupo -NMe₂ para o estado TICT era responsável para a emissão anômala.(Rettig & Lutze, 2001)(Leinhos *et al.*, 1991)(Wermuth & Rettig, 1984)(Visser & Varma, 1980)(Grabowski *et al.*, 1979) Portanto, em contraste aos resultados destes estudos, a emissão observado do derivado NTC6 (Figura 79) foi demonstrado a ser devido à formação de um estado ICT (que só poderia ser “planar”). Os autores concluíram que a magnitude da diferença de energia entre os estados excitados S₁ e S₂ ($\Delta E(S_1/S_2)$) era responsável para determinar se o estado ICT era alcançável e portanto, pequenas modificações da natureza dos substituintes ligado ao nitrogênio eram responsáveis para determinar $\Delta E(S_1/S_2)$.(Zachariasse *et al.*, 2004)

Em contraste ao DMABN, os corantes **1** a **8** não mostraram o fenômeno de emissão dual e todos mostram emissão (em solventes apolares) a partir de um estado excitado ICT.

Figura 79. Estruturas análogas ao DMABN.

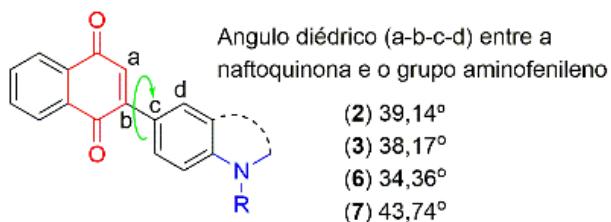
Fonte: a autora.

Apesar da controvérsia sobre a razão para a fluorescência dual de DMABN, e de forma análoga ao sistema DMABN, os corantes **1** a **8** possuem liberdade rotacional entre o grupo doador e o grupo aceptor (Figura 80). Porém, em contraste ao DMABN todos os corantes possuem liberdade rotacional entre o grupo fenila e o grupo aceptor (NQ).

Figura 80. Ilustração da liberdade rotacional do D-π-A: DMABN e os corantes **1** a **8**.

Fonte: a autora.

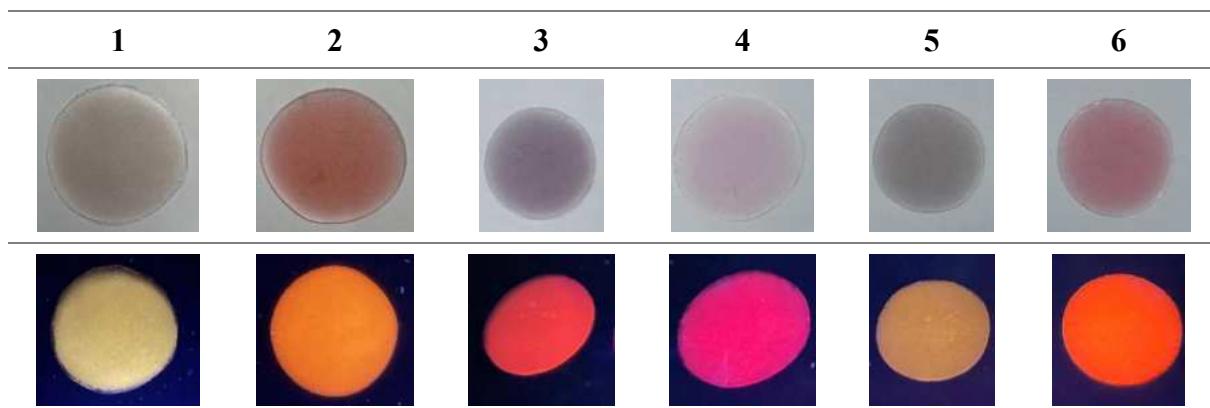
As estruturas dos corantes **3**, **6**, e **7** no estado fundamental (cristalino) foram determinadas por raio-X de monocristal (capítulo IV, seção 4.1). As estruturas mostram que a unidade estrutural da naftoquinona e o substituinte aminofenileno estão torcidas entre 34 e 44° (Figura 81). No caso do corante **6**, o substituinte **-NPh₂** tem uma conformação do tipo hélice. Os fatores associados com o empacotamento das moléculas no estado sólido podem resultar em estruturas que são levemente diferentes do que em solução, mas parece ser razoável considerar que as estruturas dos corantes são torcidas no estado fundamental em solução.

Figura 81. Ilustração do ângulo de torção entre os grupos naftoquinona e aminofenileno para os corantes **2**, **3**, **6**, e **7** como determinado por raio-X de mono-cristal.

Fonte: a autora.

Visando investigar se a liberdade rotacional das estruturas era um fator importante na emissão do estado excitado ICT dos corantes **1** a **8**, os corantes foram solubilizados em uma matriz “rígida”. Desta forma, foram preparados discos de parafina contendo os corantes. Os discos de parafina representam um meio apolar que em princípio por serem “sólidos” podem restringir os movimentos rotacionais dos corantes. Os discos contendo os corantes foram preparados por solubilização dos corantes em parafina fundida, que, quando resfriada, solidificava, formando os discos circulares de parafina. A emissão dos discos é claramente visível para os compostos **1** a **6** (Figura 82) e para **7** e **8** não foi observado emissão em parafina (Figura A 59).

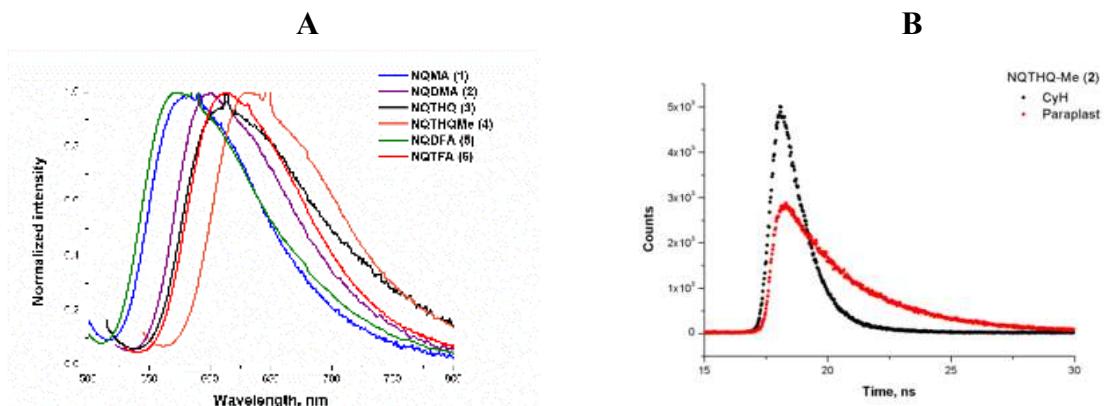
Figura 82. Discos de parafina contendo aproximadamente 100 ppm de **1-6**.



Fonte: a autora.

A emissão dos corantes em parafina é ligeiramente deslocada para o vermelho em comparação com a solução em cicloexano (Figura 83), e o tempo de vida para a emissão é maior (Tabela 17). O deslocamento (pequeno) para o vermelho é consistente com a parafina ser um meio mais polar em comparação com cicloexano, possivelmente em função de uma maior interação soluto-solvente por forças de dispersão. Para os compostos **7** e **8**, a rigidez da parafina parece ter sido suficiente para interferir no processo de desativação do estado excitado por emissão. Esta mudança em comportamento talvez indique que essas moléculas precisam sofrer rotação para se desativar por emissão.

Figura 83. (A) Espectro de emissão dos discos de parafina contendo **1-6**. B) Tempo de vida de **4** em CH e parafina.



Fonte: a autora.

Tabela 17. Comprimentos de onda máximo de emissão e tempos de vida das moléculas **1-6** em parafina.

Molécula	$\lambda_{\text{máx}}$ CH (nm)/ τ (ns)	$\lambda_{\text{máx}}$ parafina (nm)/ τ (ns)
1	572/1,82	580/2,30
2	592/2,29	601/3,27
3	596/2,10	609/2,78
4	624/2,27	629/2,97
5	565/1,58	572/2,39
6	596/2,81	613/3,75

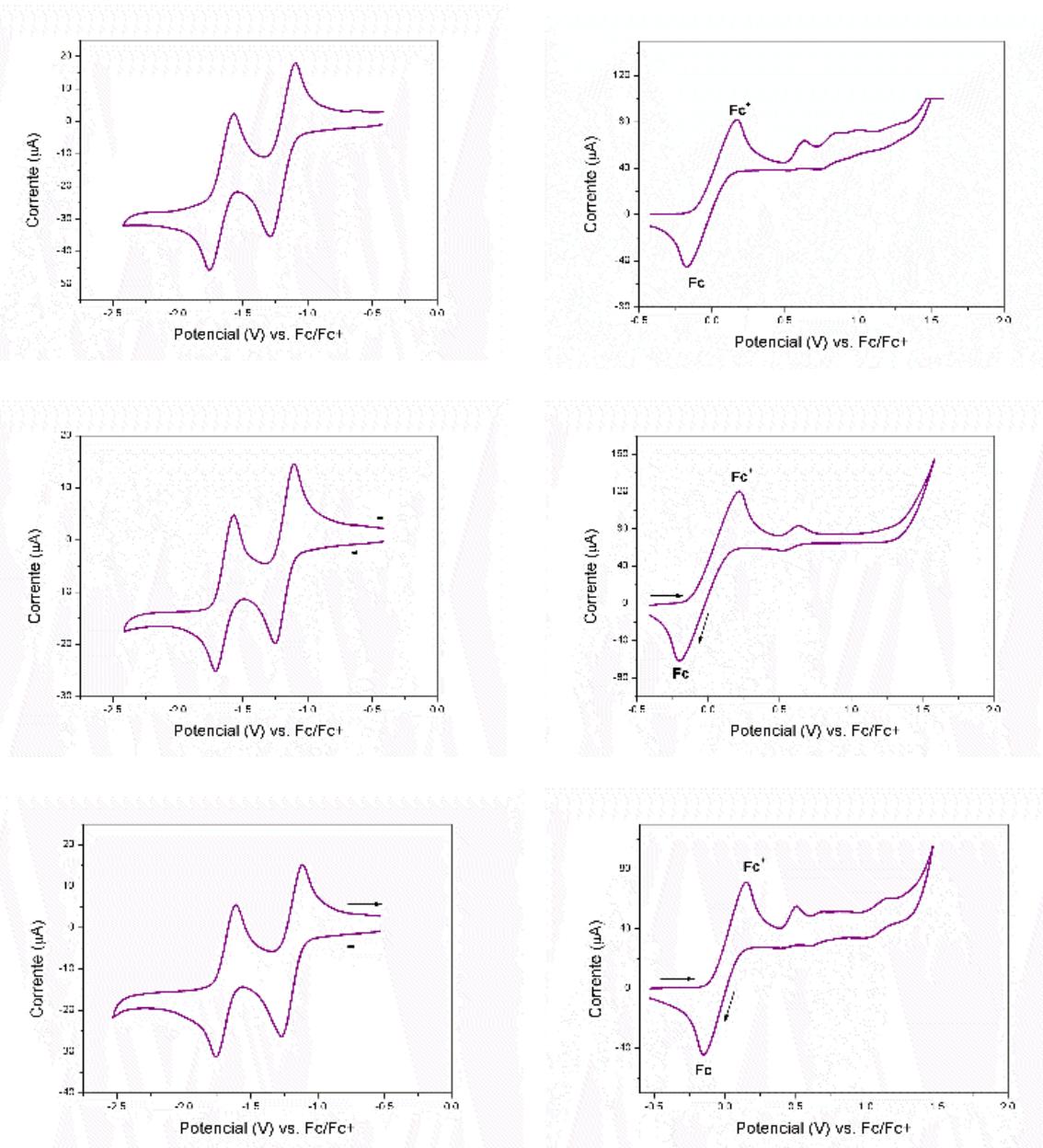
4.5. PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS

Para investigar as propriedades eletroquímicas das aminofenilenonaftoquinonas **1**, **2** e **3**, foi empregada a técnica de voltametria cíclica. Essa técnica baseia-se na medição da corrente em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, sob condições de completa polarização de concentração, em que a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela taxa de transferência de massa para a superfície do eletrodo.

O eletrodo de trabalho utilizado foi de carbono vítreo, enquanto o eletrodo de referência foi Ag/AgCl, isolado do meio orgânico por um capilar de Luggin artesanal. Como contra-eletrodo, empregou-se um fio de platina. As análises foram realizadas em acetonitrila anidra, com concentração da amostra na ordem de 10^{-3} mol·L⁻¹, utilizando n-Bu₄NPF₆ 0,1 mol·L⁻¹ como eletrólito de suporte e ferroceno como padrão interno. Os valores de potencial nos experimentos foram corrigidos com o $E_{1/2, \text{Fc}, \text{Fc}^+}$ (0,42 para **1**, 0,41 para **2** e 0,53 para **3**).

A seguir são mostrados os voltamogramas dos corantes 1, 2 e 3 na velocidade de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 84) e os respectivos potenciais de meia-onda de todas as moléculas (Tabela 18).

Figura 84. Voltamogramas cíclicos de **1** (cima), **2** (meio) e **3** (baixo) em ACN contendo 0,1 mol·L⁻¹ de NBu₄PF₆. Eletrodos: referência = Ag/AgCl; trabalho = carbono; auxiliar = platina. Velocidade de varredura: 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; referência interna: ferroceno.



Fonte: a autora.

Os compostos apresentaram dois processos de redução, *quasi-reversíveis*, referente às naftoquinonas e apresentam um valor de $E_{1/2}(1) = -1,189\text{V}$ e $E_{1/2}(2) = -1,664\text{V}$ ($\Delta E = 0,475\text{ V}$) para **1**, $E_{1/2}(1) = -1,177\text{V}$ e $E_{1/2}(2) = -1,648\text{V}$ ($\Delta E = 0,471\text{ V}$) para **2** e $E_{1/2}(1) = -1,194\text{V}$ e $E_{1/2}(2) = -1,684\text{V}$ ($\Delta E = 0,490\text{ V}$) para **3** (Tabela 2).

Tabela 18. Potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$), picos catódicos (Ic e IIc) e anódicos (Ia e IIa) dos compostos a 100 mV.s^{-1} . Referência interna: Fc/Fc^+ .

Composto	Potencial (V)						
	Redução						
	$E_{1/2}^a$ (1)	$E_{1/2}^a$ (2)	$E_{1/2}$ (1) - $E_{1/2}$ (2)	E_{pc} (I)	E_{pa} (I)	E_{pc} (II)	E_{pa} (II)
NQ^b	-0,705	-	-	-0,745	-0,665	-1,405	-
NQMA (1)	-1,189	-1,664	0,475	-1,286	-1,092	-1,753	-1,574
NQDMA (2)	-1,177	-1,648	0,471	-1,249	-1,106	-1,726	-1,570
NQTHQ (3)	-1,194	-1,684	0,490	-1,276	-1,112	-1,759	-1,608

^a $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$; ^b (CABRAL *et al.*, 2023)

Os compostos apresentaram processos de oxidação irreversíveis para **1** e **3** (Tabela 20), enquanto o composto **2** exibiu um processo *quasi*-reversível, com $E_{1/2}=0,574\text{V}$.

Tabela 19. Potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$), picos catódicos (E_{pa}) e anódicos (E_{pc}) dos compostos a 100 mV.s^{-1} . Referência interna: Fc/Fc^+ .

Compostos	Potencial (V)		
	Oxidação		
	$E_{1/2}^a$	E_{pa}	E_{pc}
NQMA (1)	b	0,634	b
NQDMA (2)	0,574	0,631	0,518
NQTHQ (3)	b	0,508	b

^a $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$; ^b não apresenta reversibilidade

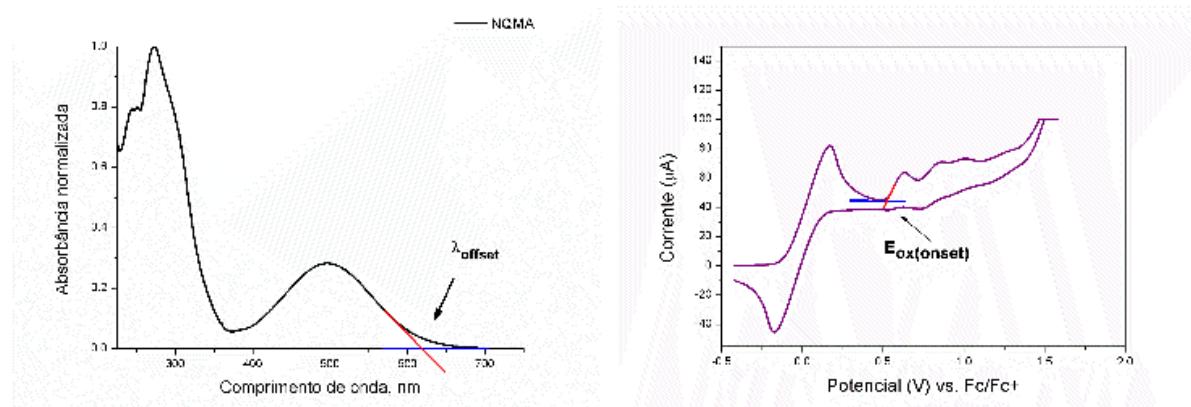
A análise dos voltamogramas revelou que:

- A substituição por diferentes derivados de aminofenil resulta em variações significativas nos potenciais de meia onda de oxidação, especialmente no caso do composto **3**. A inserção do grupo estruturalmente mais restrito reduz o potencial de oxidação, indicando uma maior facilidade na doação eletrônica pelo grupo THQ em comparação com os demais substituintes.
- Os potenciais de redução, tanto o primeiro quanto o segundo, seguem a ordem **3>1>2**, sugerindo que a maior doação por ressonância ocorre em **3**, enquanto **1** e **2** apresentam valores bastante próximos. De maneira geral, grupos doadores de elétrons dificultam o processo de redução, enquanto grupos retiradores o facilitam (Zuman, 1967).

- iii) Os corantes **1** a **3** são mais difíceis a serem reduzidos em comparação com naftoquinona mostrando o efeito doador de densidade eletrônica do substituinte aminofenila para a unidade de naftoquinona.

Os níveis de HOMO foram calculados pela equação $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{onset,ox}} + 4.8]$. (Deng *et al.*, 2012) A partir do espectro de absorção, o valor *onset* do comprimento de onda foi utilizado para determinar a energia do gap eletrônico Figura 85, denominado $E_{\text{óptico}}$, e os níveis correspondentes de LUMO foram obtidos pela equação $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{óptico}}$.

Figura 85. Os dados experimentais de VC (esquerda) e UV (direita) do composto **1** no solvente ACN, mostrando a determinação das posições de onset e offset utilizadas para calcular os níveis de energia experimentais do HOMO e LUMO.



Fonte: a autora.

O primeiro pico de redução da porção naftoquinona, correspondente ao processo NQ/NQ⁻, está diretamente relacionado à energia do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO). Já o primeiro pico de oxidação, referente à oxidação do grupo aminofenil, está associado à energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO).

Os dados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, bem como os valores de energia dos orbitais de fronteira, estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Níveis de energia experimental dos compostos **1**, **2** e **3**.

Composto	λ_{onset} (nm)	E_{onset} ox	$E_{\text{1/2}}$, Fe/Fe ⁺	E_{onset} red	E_{HOMO}^a (eV)	$E_{\text{óptico}}^b$ (eV)	E_{LUMO}^c (eV)
NQMA(1)	618	+0,53	0,42	-1,06	-5,33	2,01	-3,32
NQDMA(2)	638	+0,51	0,41	-1,09	-5,31	1,95	-3,36
NQTHQ(3)	659	+0,41	0,53	-1,09	-5,21	1,88	-3,33

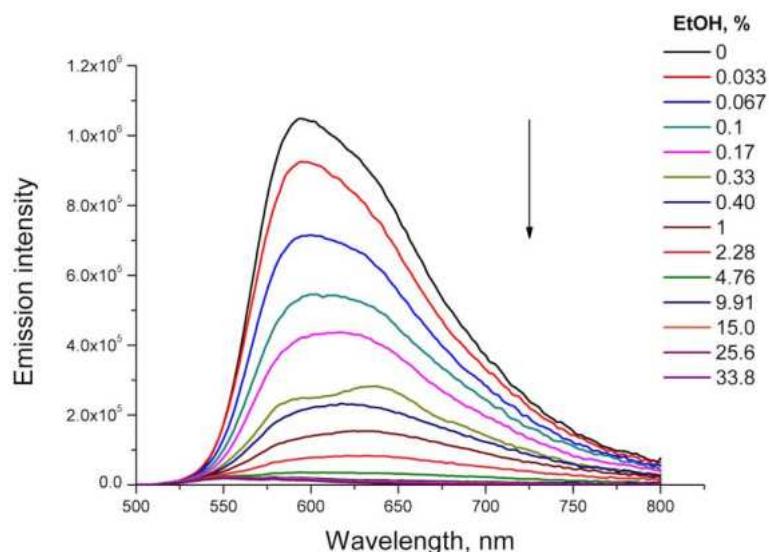
^a $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox, onset}})$; ^b $[E_{\text{óptico}}] = 1242/\lambda_{\text{onset}}$; ^c $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{óptico}}$

4.6. SONDAS FLUORIMÉTRICAS E COLORIMÉTRICAS

Há relatos na literatura sobre sondas fluorimétricas baseados em quinonas, especificamente uma pentacenoquinona. (Zhao *et al.*, 2018) Neste trabalho os autores observaram variações nas absorções e emissões da molécula quando em metanol, devido à intensificação do processo de ICT pela tautomerização ceto-enólica induzida pelo solvente. Além disso, a sonda demonstrou a capacidade de discriminar metanol em uma mistura com etanol em tempo real, com um limite de detecção de 0,038% (concentração em volume).

Uma vez que os corantes deste trabalho se mostraram fluorescentes apenas em solventes apolares, foi avaliado o efeito da adição de EtOH à uma solução do corante em hexanos (Figura 86). Foi observado que, para a molécula **3**, uma concentração maior do que 5% EtOH efetivamente desligou a fluorescência. Estes resultados indicam a possibilidade do uso da fluorescência de **3** para determinar baixas quantidades de solventes polares e polares próticos.

Figura 86. Supressão da fluorescência de **3** em hexanos por adição de etanol absoluto.



Fonte: a autora.

No Brasil, o etanol é uma proporção significativa da gasolina, e é importante controlar esse percentual, pois ele tem um impacto considerável no desempenho do motor. A mistura hexano-etanol ainda é uma abordagem simplificada para determinar o conteúdo de etanol, uma vez que a gasolina contém muitos outros componentes que devem apresentar um efeito de matriz. A gasolina bruta é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que emite com máximo em 406 nm (Figura 88).

Avaliando o comportamento das moléculas **1**, **3** e **5** (foram escolhidas por terem NH) em gasolina tratada (sem etanol), observamos que as moléculas emitem numa região entre a emissão em CH e Tol (Tabela 21).

Tabela 21. Comprimento de onda máximo de emissão observado para as moléculas **1**, **3** e **5** em cicloexano, tolueno e em gasolina tratada.

Moléculas	λ_{max}^{em} , nm		
	CH	Tol	Gasolina tratada
1	572	700	642
3	596	730	671
5	565	685	617

Quando solubilizadas em gasolina tratada, as sondas **1** e **5** exibem coloração alaranjada e a sonda **3** rosa. Já em gasolina bruta, as soluções adquirem cor rosa (**1** e **5**) e roxa (**3**), Figura 87. A emissão no visível observada em gasolina tratada é exclusivamente obtida pela emissão das moléculas **1**, **3** e **5**, uma vez que a gasolina bruta emite na região abaixo de 500 nm (Figura 88). A emissão observada em gasolina bruta (com sonda) é atribuída à presença de compostos aromáticos na gasolina, conforme esperado, uma vez que as moléculas utilizadas não emitem na presença de solventes polares, como o etanol, quando há uma porcentagem maior do componente polar prótico.

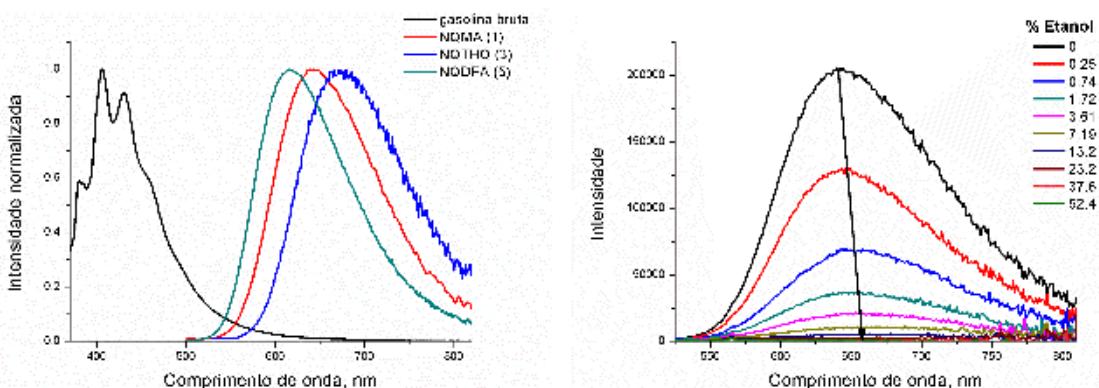
Figura 87. Cubetas contendo as moléculas **1**, **3** e **5** em gasolina tratada (cubeta da esquerda) e bruta (cubeta da direita) sob iluminação com luz branca e UV, evidenciando as diferenças de coloração e emissão fluorescente.

Luz/Molécula	1	3	5
branca			
UV			

Fonte: a autora.

Quando foi feito um experimento com adição de etanol na solução das sondas em gasolina tratada, observamos uma diminuição da emissão em baixas concentrações de etanol, concentração mais baixa que a quantidade de álcool presente na gasolina, inviabilizando o uso dessas moléculas como sondas fluorimétricas para detecção e quantificação de etanol em gasolina (Figura 88, direita).

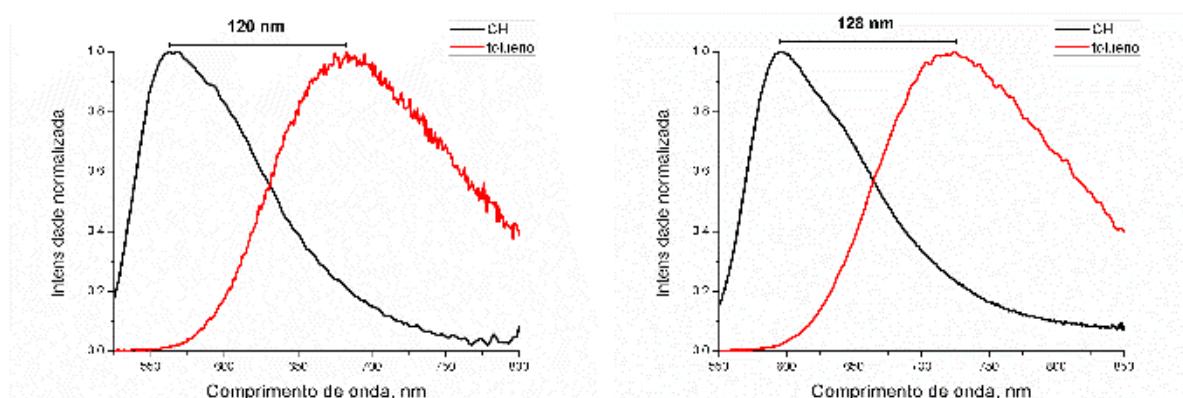
Figura 88. À esquerda: Espectros de emissão normalizados da gasolina bruta, de **1**, **3**, e **5** em gasolina tratada. À direita: Adição de etanol em solução de **1** em gasolina tratada.



Fonte: a autora.

As análises fotofísicas revelaram que os compostos **1** a **8**, embora sejam quinonas, apresentam um comportamento incomum, pois são quinonas fluorescentes. Para explorar essa emissão em solventes ou misturas com polaridade semelhante à do cicloexano e do tolueno, investigou-se as propriedades emissivas destes compostos nestes solventes. Dentre eles os compostos **5** e **6** foram os que exibiram o maior desvio de emissão, em torno de 120 nm (Figura 89). O corante **5** foi escolhido como sonda para os experimentos subsequentes.

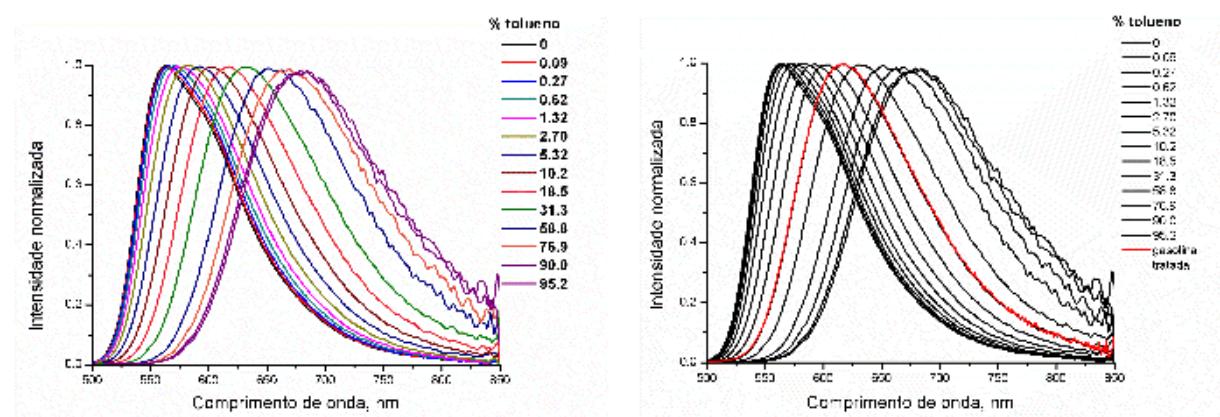
Figura 89. Espectros de emissão das sondas **5** (esquerda) e **6** (direita) em cicloexano e tolueno e a diferença de comprimento de onda de emissão (λ_{max}) entre os solventes.



Fonte: a autora.

Misturas de cicloexano com um percentual crescente de volume de tolueno resultam em um desvio sistemático de λ_{max} de emissão. Considerando a composição de gasolina, que geralmente apresenta cerca de 15 a 25% de aromáticos como percentual volumétrico na sua composição, a análise da região de emissão da gasolina sem álcool corresponde a uma mistura de cerca de 18% de tolueno em cicloexano. Assim, essa mistura foi usada no lugar da gasolina tratada em alguns experimentos, tornando o estudo mais rápido e eficiente.

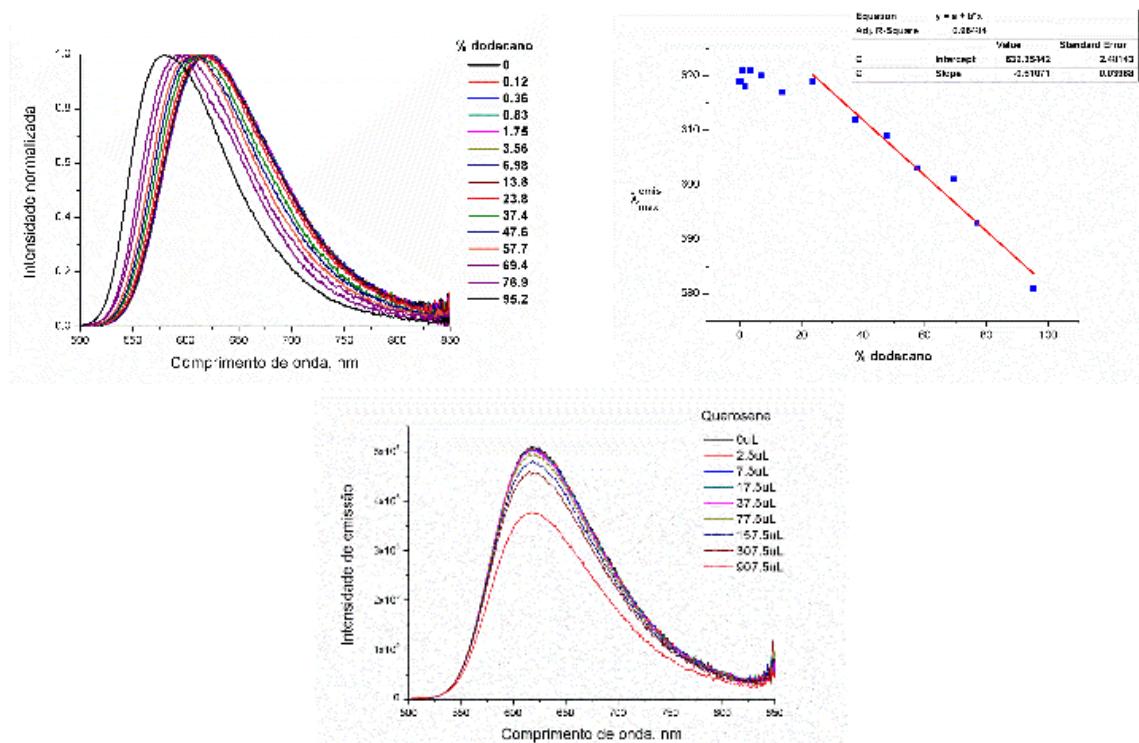
Figura 90. À esquerda: Espectro de emissão de **5** em cicloexano com adições sucessivas de tolueno. À direita: comparação com a emissão de **5** em gasolina tratada (espectro em vermelho).



Fonte: a autora.

A gasolina pode ser facilmente adulterada com outros solventes, de uma forma ou outra, com aguarrás, querosene, solventes para borracha, nafta petroquímica, diesel, álcoois e rejeitos de solventes orgânicos industriais. O querosene, um adulterante apolar composto por hidrocarbonetos de cadeia longa, pode provocar uma mudança na polaridade do meio que poderia ser detectada pelas sondas estudadas neste trabalho. O estudo de Gotor e colaboradores(Gotor; Bell; Rurack, 2019) utilizou fluorescência para detectar adulteração de gasolina com etanol e querosene. Visando simular uma adulteração por adição de querosene, um experimento de **5** em gasolina tratada (sem álcool) e com adição de dodecano demonstrou linearidade para volume% de dodecano acima de 20%, com valores de LoD e LoQ de 13,9% e 46,4%, respectivamente, além de um deslocamento da emissão para menores comprimentos de onda. O experimento com querosene comercial não apresentou deslocamento da banda de emissão, mas sim uma redução na intensidade da fluorescência, possivelmente devido à presença de contaminantes polares no querosene utilizado (Figura 91).

Figura 91. Esquerda, superior: mudanças no espectro de emissão de **5** em gasolina tratada com adição sucessiva de dodecano. Direita, superior: curva relacionando a porcentagem de dodecano com o comprimento de emissão máxima de **5** em gasolina tratada. Inferior: Emissão de **5** em gasolina tratada com adição sucessiva de querosene comercial.

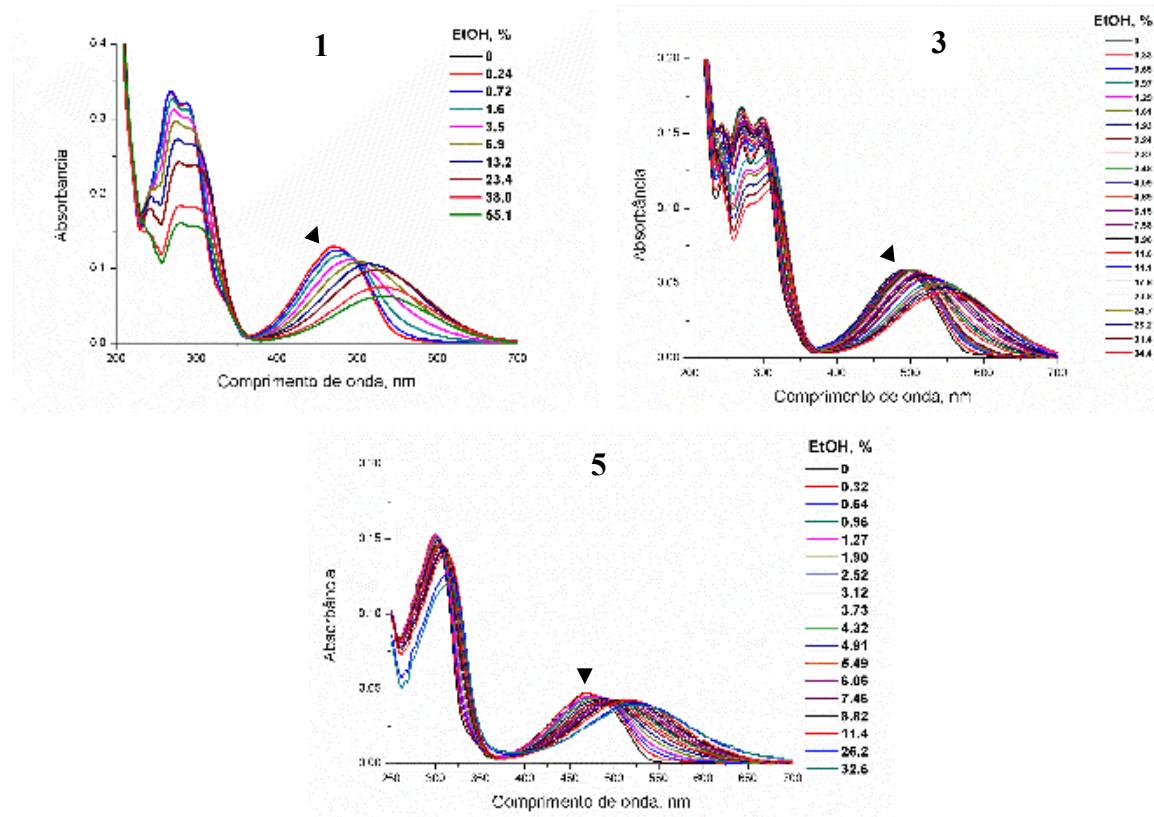


Fonte: a autora.

O pronunciado efeito solvatocrômico das aminofenilenonaftoquinonas é claramente evidenciado pela mudança de cor nas soluções, que passam de laranja, no solvente apolar hexano, para roxo, no solvente prótico polar etanol. Em misturas de hexano e etanol, observa-se um deslocamento gradual do λ_{\max} à medida que a concentração de etanol aumenta (Figura 92). A migração de λ_{\max} em função do aumento da concentração do solvente polar abre a possibilidade para estudar os corantes como sondas colorimétricas de polaridade.

Dentre as sondas estudadas, aquelas contendo aminas secundárias se mostraram mais sensíveis devido à maior janela solvatocrómica (diferença de comprimento de onda entre o λ_{\max} em um solvente prótico e o λ_{\max} em um solvente apolar). Assim, apenas amostras de **1**, **3** e **5** foram escolhidas para os estudos colorimétricos posteriores. Os compostos **7** e **8**, apesar de serem aminas secundárias, não foram utilizados devido ao baixo efeito solvatocrômico do composto **7** e à baixa solubilidade do composto **8**.

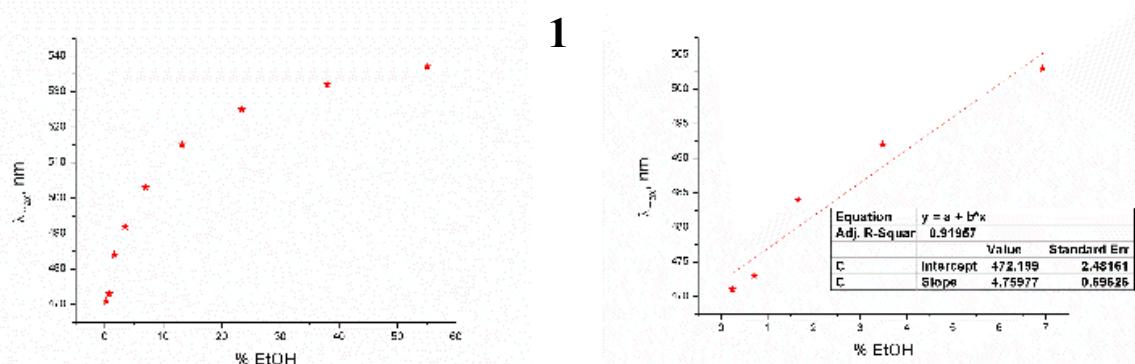
Figura 92. Espectros UV-Vis dos compostos **1**, **3**, e **5** em hexano com adição de etanol absoluto.



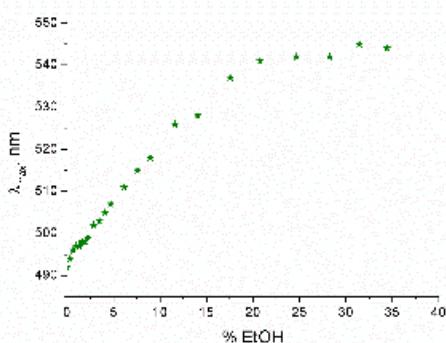
Fonte: a autora.

A variação de λ_{\max} dos espectros de absorção de **1**, **3** e **5**, em função da porcentagem de EtOH é apresentado nos gráficos da Figura 93. Pode-se observar uma maior mudança do valor de λ_{\max} na seguinte ordem para as sondas: **3** > **5** > **1**. Os gráficos mostram uma mudança não linear em função da concentração de EtOH, mas podemos observar que **1** apresenta linearidade até aproximadamente 7%, **3** até 15-20% e **5** até 5% de etanol.

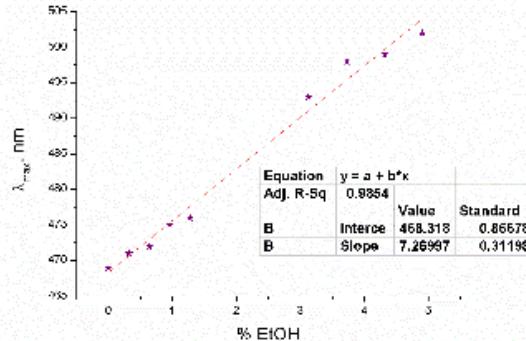
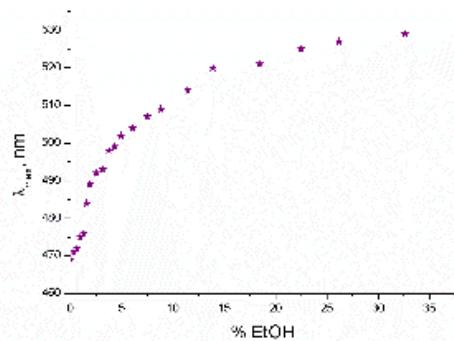
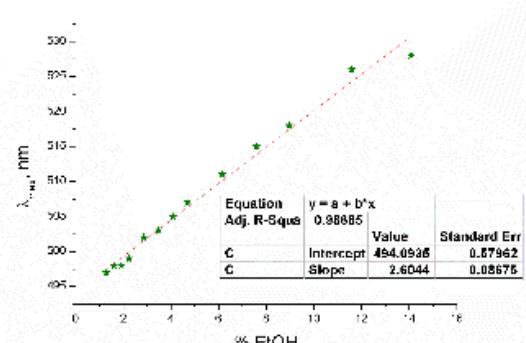
Figura 93. Sensoriamento de etanol baseado na mudança de λ_{\max} das sondas **1**, **3** e **5** em hexano com adição de alíquotas de etanol absoluto.



3



5

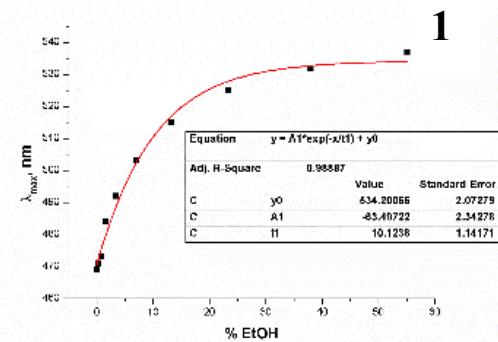


Fonte: a autora.

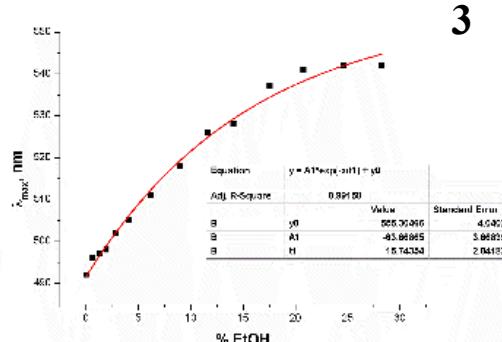
A fim de utilizar estas sondas na quantificação de etanol em meio apolar, foram determinadas equações relacionando a porcentagem de etanol ao λ_{max} de absorção da sonda. Modelos logarítmicos, polinomiais e exponenciais foram ajustados, todos apresentando R^2 superior a 0,93. As equações resultantes das análises estão apresentadas na Tabela A 35 no anexo. A Figura 94 ilustra os “fits” das equações exponenciais para os gráficos de volume% de EtOH em hexanos. As outras análises encontram-se na Figura A 61 e Figura A 62 no anexo.

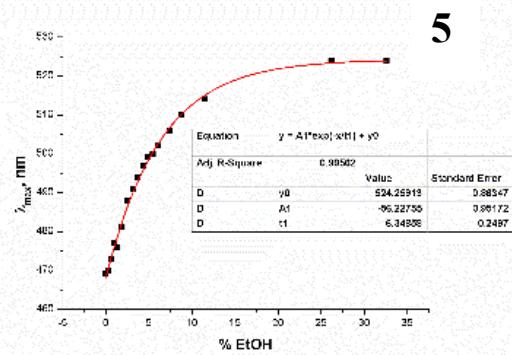
Figura 94. Gráficos de variação de λ_{max} em função da porcentagem de EtOH e suas equações exponenciais obtidas pela análise dos dados das sondas 1, 3 e 5 em hexano com adição de etanol absoluto.

1



3





Fonte: a autora.

Visando testar o modelo simples, feito utilizando misturas de hexanos/EtOH, foram realizados experimentos com amostras de gasolina de três postos diferentes com as sondas **1**, **3** e **5**. O valor de λ_{max} de absorção para cada sonda foi medido e o valor utilizado nas respectivas equações supracitadas. Para validar o método, estes resultados foram comparados a resultados do teste da proveta (teste comumente utilizado nos postos de gasolina) das amostras (Tabela 22).

Tabela 22. Resultado do teste da proveta com três amostras de gasolina colhidas em postos diferentes e valores de $\lambda_{\text{max}}/\text{EtT}$ de cada amostra utilizando as sondas **1**, **3** e **5**.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	EtOH absoluto
%Etanol	24%	28%	22%	99%
1 ($\lambda_{\text{máx}}$)/EtT	523/55,36	516/56,11	519/55,78	536
3 ($\lambda_{\text{máx}}$)/EtT	548/52,83	550/52,64	546/53,02	563
5 ($\lambda_{\text{máx}}$)/EtT	524/55,25	550/52,64	546/53,02	525

Os resultados da determinação de λ_{max} das respectivas sondas nas três amostras de gasolina (Tabela 22) mostram como não é possível determinar a quantidade de etanol na gasolina com as sondas utilizando um modelo simplificado de misturas de hexanos/etanol. Três resultados, **destacados em azul**, da Tabela 22 mostram inconsistência sem aplicar os resultados nas expressões matemáticas: a amostra **2** com sonda **1** registrou λ_{max} de 516 nm, um valor hipsocrômico em comparação com as amostras **1** e **3** apesar de ter uma maior quantidade de EtOH; as amostras **2** e **3** utilizando a sonda **5** registraram valores de λ_{max} de 550 e 546 nm respectivamente. Ambos estes valores são mais deslocados batocromicamente em comparação com EtOH absoluto.

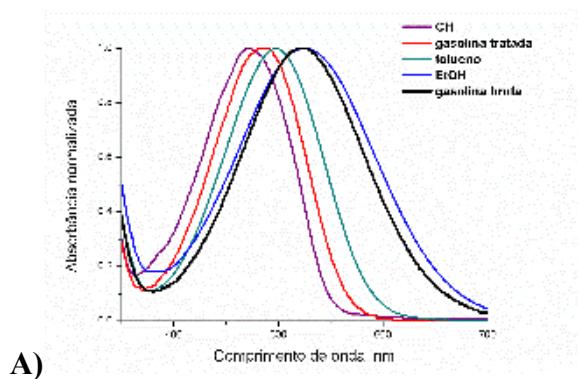
Apesar dos valores anômalos citados, os dados foram utilizados nas expressões matemáticas obtidas das análises dos gráficos de misturas de hexanos/EtOH. Os valores obtidos para o percentual de EtOH não correspondem à realidade (Tabela A 35), sugerindo que a

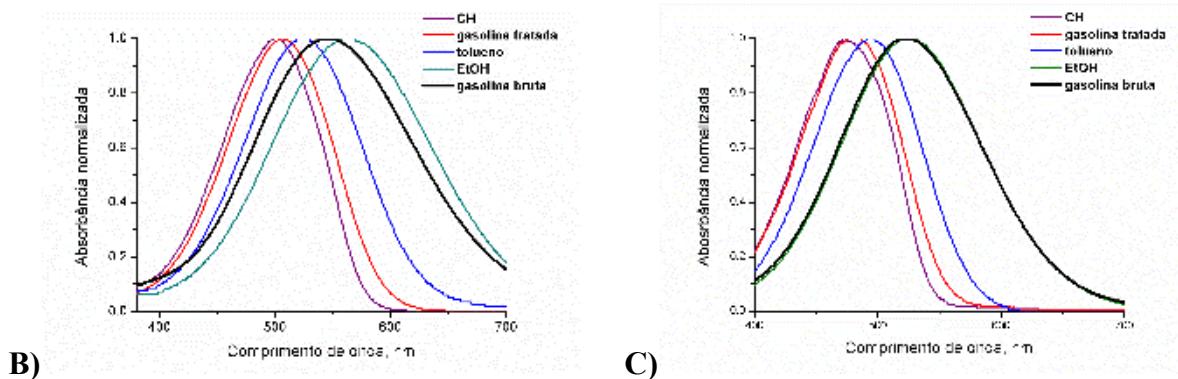
abordagem adotada pode estar excessivamente simplificada, considerando a complexidade do problema. Testamos a correlação entre a % de etanol e o parâmetro E_T , uma vez que estudos anteriores na literatura (Kumar; Mishra, 2012) relataram equações polinominais com $0,95 < R^2 < 0,99$. No entanto, mesmo com essa abordagem, os valores obtidos ainda não foram satisfatórios. Apesar disso, esses resultados levantam questões sobre quais são os fatores que precisam ser modificados no modelo, se há outra forma de tratar os dados, ou se há outra possível aplicação dessas moléculas como sondas de polaridade. Como por exemplo na detecção de solventes orgânicos prólicos em misturas com solventes apolares, não só em gasolina, mas com outros fluidos oleosos.

Apesar do problema facilmente identificado no estudo sobre a variação de λ_{max} de absorção em função da concentração de EtOH em um solvente apolar, e a observação de supressão da fluorescência da sonda com a adição de pequenas quantidades de etanol, foi questionado se seria possível investigar a porcentagem de EtOH utilizando duas abordagens: a) tratando gasolina para remover EtOH e posteriormente incrementando EtOH para gerar um gráfico de calibração e, b) utilizando a relação alcano/aromático da gasolina previamente determinado na parte inicial desta seção para gerar um modelo simplificado de segunda geração.

Desta forma, gasolina, adquirida em um posto de combustíveis, foi tratada para a remoção do etanol e do corante, permitindo seu uso como solvente para as sondas em estudo. A metodologia utilizada para esse tratamento seguiu um protocolo da literatura, (Goulart Isoppo *et al.*, 2020) e está detalhada na parte experimental da tese. Foram obtidos os espectros de UV-Vis das sondas **1**, **3** e **5** em cicloexano, tolueno, gasolina tratada e gasolina bruta (Figura 95).

Figura 95. Comparação da mudança solvocrómica em cicloexano, gasolina tratada, tolueno, etanol e gasolina bruta das sondas: A) **1**, B) **3** e C) **5** como sondas colorimétricas.



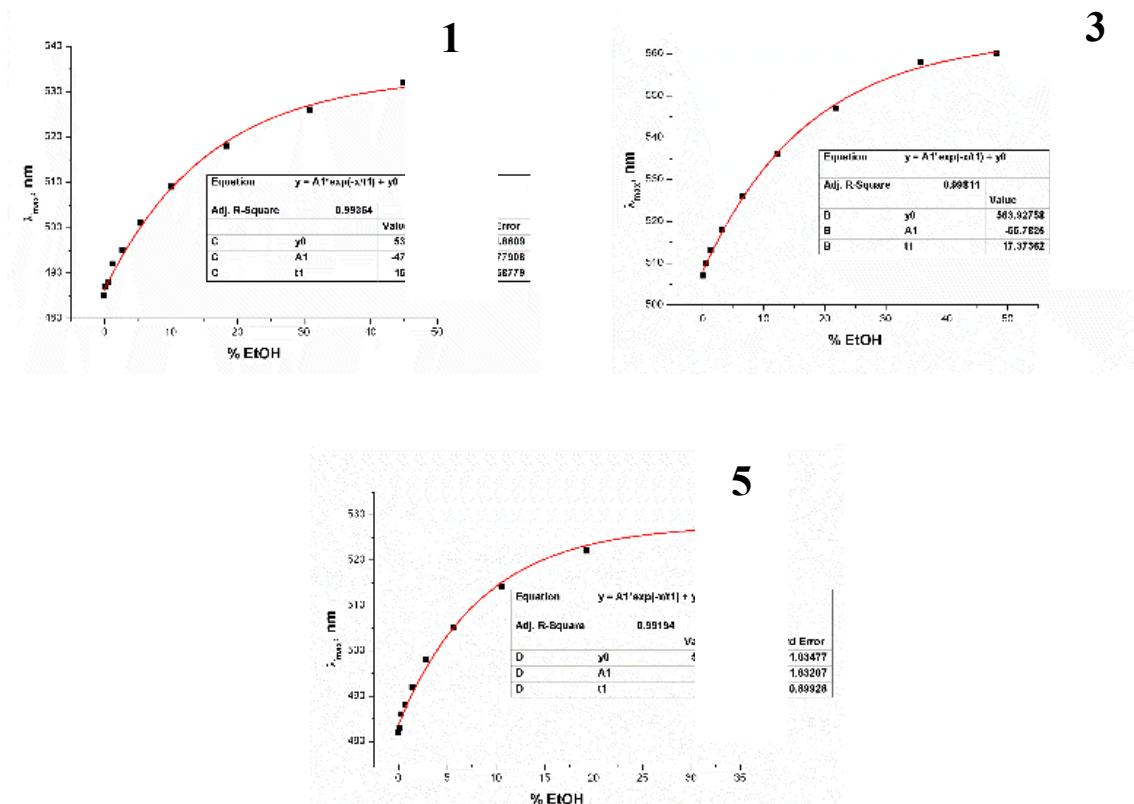


Fonte: a autora.

Ao comparar os espectros de absorção das sondas na gasolina bruta e na gasolina tratada observa-se que a sonda **3** apresenta uma janela solvatocrômica mais ampla em relação aos compostos **1** e **5**.

Então, utilizando a gasolina tratada (sem álcool) como solvente, foram preparadas soluções das sondas com diferentes quantidades de EtOH e foram determinados os valores de λ_{\max} de absorção (Figura A 63). Os dados de λ_{\max} em função da porcentagem de EtOH estão mostrados na Tabela A 36 a Tabela A 38 no anexo. O tratamento dos dados de λ_{\max} de absorção para estes experimentos resultaram em três tipos de equações: duas correlacionando a porcentagem de etanol ao λ_{\max} de absorção (uma de forma exponencial e a outra polinomial) e uma relacionando a porcentagem de etanol ao valor de E_T . As equações exponenciais e os gráficos correspondentes estão apresentados na Figura 96. As outras análises são mostradas na Tabela A 39 no anexo. A janela solvatocrônica (mínimo e máximo de λ_{\max} de absorção em função da porcentagem de EtOH) da sonda **3** é maior do que as outras duas sondas. Foi então determinado o valor de λ_{\max} de absorção das sondas em gasolina bruta. Com os valores de λ_{\max} , os valores da porcentagem de EtOH foram calculados utilizando as respectivas equações. Os resultados dos cálculos da porcentagem de EtOH nas amostras de gasolina bruta são apresentados Tabela A 39. A sonda **3** apresentou os melhores resultados para a quantificação de EtOH na gasolina bruta sendo que mais se assemelhou aos resultados do ensaio de proveta.

Figura 96. Gráficos de variação de λ_{\max} em função da porcentagem de EtOH e suas equações exponenciais obtidas pela análise dos dados das sondas 1, 3 e 5 em gasolina tratada com adição de etanol absoluto.

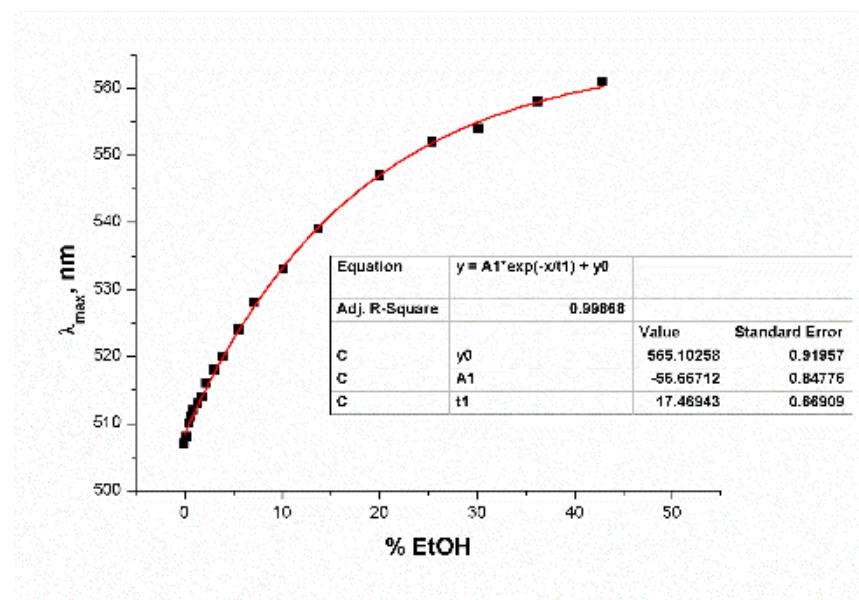


Fonte: a autora.

A princípio, a metodologia se mostrou adequada para quantificar o etanol na gasolina bruta e mostrou que as sondas tenham sensibilidade para determinar a quantidade de EtOH quando efeitos da matriz foram eliminados. Desta forma, voltamos a modificar o modelo simples (hexanos/EtOH) levando em consideração que a gasolina é uma mistura alifática/aromática. Conforme determinado no estudo de adição de tolueno a uma solução de **3** em CH, a sonda **3** apresentou um valor de λ_{\max} de absorção para gasolina tratada (isenta de álcool) equivalente ao observado em uma mistura contendo 18% de tolueno em CH. Assim, soluções de misturas com um volume% de EtOH crescente em uma solução de CH/18% tolueno, na presença da sonda **3**, foram analisados e os valores de λ_{\max} da sonda determinados. O resultado é graficamente mostrado na Figura 97 e o ajuste dos dados foi feito por uma equação exponencial (com $R^2 > 0,99$). Os resultados de λ_{\max} para as amostras de gasolina bruta usando a sonda **3** foram analisados utilizando a equação exponencial da Figura 97. Os resultados dos cálculos estão apresentados na Tabela 23. Podemos observar que obtivemos um padrão semelhante nos valores para a porcentagem de EtOH calculado nas gasolinas brutas,

independente da abordagem: a) utilizando a equação para gasolina tratada/x%EtOH, ou b) a equação para a mistura (CH/18% tolueno)/x%EtOH. As abordagens mostraram uma diferença de 3% entre os valores de erro obtidos pela gasolina tratada em comparação com a metodologia CH/18% tolueno (Tabela 23).

Figura 97. Sensoriamento baseado em comprimento de onda máximo de absorção da sonda 3 em uma mistura de cicloexano com 18% de tolueno com adição de etanol absoluto.



Fonte: a autora.

Apesar de apresentar um erro de 3% entre os dados obtidos pela equação exponencial obtida para as amostras de gasolina tratada, é notável o quanto heterogêneo as amostras de gasolina bruta podem ser.

Tabela 23. Comparação entre as equações obtidas do corante 3 em gasolina tratada e a equação obtida usando uma mistura de 18% tolueno em CH.

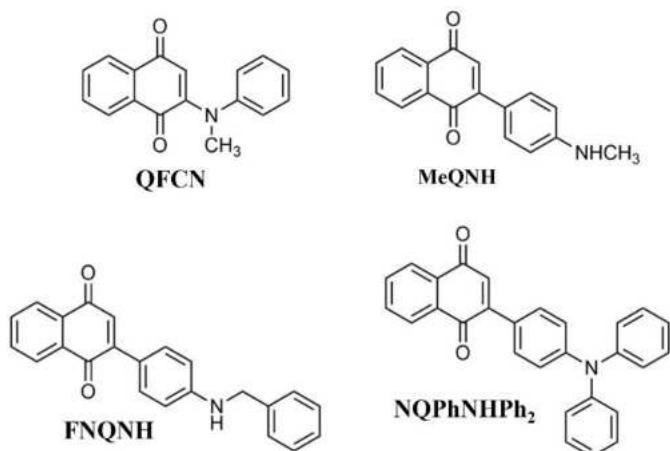
Ensaio da proveta	Exponencial gasolina tratada	Exponencial CH+18% tolueno	Erro gasolina tratada	Erro CyH+18% tolueno
Amostra 1	24	21,8	9,2%	12,9%
Amostra 2	28	24,1	14,2%	17,5%
Amostra 3	22	19,7	10,4%	13,6%

4.7. INTERAÇÃO COM ALBUMINA

Esta parte do trabalho foi realizado em colaboração com a aluna, Micaeli Louise, e os resultados utilizados no seu Trabalho de Conclusão de Curso e publicados.

É conhecido o potencial desta classe de compostos para diversas atividades, conforme citado na introdução deste trabalho. É conhecido também que, no processo de desenvolvimento de novos fármacos, parte do estudo do perfil farmacocinético de distribuição de uma droga se dá pela interação destas moléculas com albumina sérica humana, proteína integrante do plasma humano. Nessa proteína, um único resíduo de triptofano é encontrado na posição 214, subdomínio IIA. A supressão da fluorescência deste resíduo tem sido utilizada para o estudo da interação da proteína com moléculas exógenas. Neste sentido o projeto de TCC da aluna envolveu a interação com albumina de quatro amino naftoquinonas Figura 98, dentre elas as aminofenilenonaftoquinonas **1** e **6**. Os resultados da interação com albumina de **1** e **6** serão apresentados a seguir e parte destes resultados geraram a publicação (da Silva Moreira *et al.*, 2024) que segue em anexo.

Figura 98. Moléculas utilizadas no trabalho de interação de aminonaftoquinonas com albumina sérica humana. Dentre elas, **1** (MeQNH) e **6** (NQPhNHPH₂), utilizadas nesse trabalho.

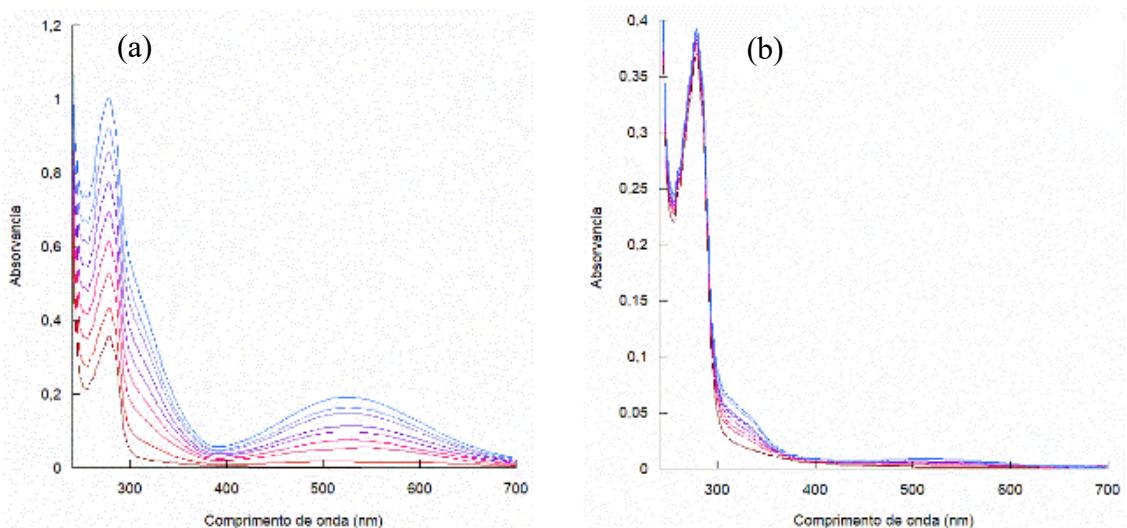


Fonte: a autora.

A albumina sérica humana (ASH) é a proteína plasmática mais abundante e a fluorescência intrínseca da ASH é atribuída principalmente ao resíduo Trp-214, localizado no domínio II da proteína, com $\lambda_{\text{max}} = 280$ nm. Essa fluorescência pode ser suprimida por interações com compostos bioativos, como as naftoquinonas, permitindo o estudo dessas interações por meio da variação espectral. Os espectros de absorção UV-Vis revelaram um efeito hipocrômico na banda da ASH com a adição das naftoquinonas **1** e **6**, além do surgimento de uma banda na região visível, indicando interações específicas entre os compostos e a proteína. O deslocamento hipsocrômico observado para **1** sugere que, ao se ligar à ASH, o composto passa a estar em um microambiente lipofílico.

Figura 99. Espectros na região do UV-Vis de ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão PBS (vinho) com aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (vermelho claro ao azul).

(a) adição de **1** nas concentrações $0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83$ e $3,22 \times 10^{-5}$ mol/L. (b) adição de **6** nas concentrações $0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50$ e $6,28 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: a autora.

A análise da supressão de fluorescência foi realizada em diferentes temperaturas (305, 310 e 315 K) e corrigida pelo efeito filtro. Os dados obtidos foram ajustados às equações de Stern-Volmer, permitindo diferenciar os mecanismos de supressão. Uma supressão dinâmica irá ocorrer devido à colisão entre supressor e fluoróforo durante o seu estado excitado, criando caminhos de desativação não radiativos e gerando uma diminuição da intensidade de fluorescência proporcional ao aumento da concentração de supressor. Este processo é descrito pela equação de Stern-Volmer (Equação 6) (Lakowicz, 2006).

$$\text{Equação 5. } k_q = \frac{K_{SV}}{\tau_0}$$

$$\text{Equação 6. } \frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

Onde: F_0 é a fluorescência sem a presença de supressor, F é a fluorescência observada na presença de supressor, k_q é a constante de velocidade de supressão, τ_0 é o tempo de vida de fluorescência da ASH, K_{SV} é a constante de supressão de Stern-Volmer e $[Q]$ é a concentração do supressor em solução.

Uma supressão estática é decorrente de uma interação no estado fundamental entre supressor e fluoróforo. Resultando num complexo que não será fluorescente. A supressão estática também apresentará comportamento linear, obedecendo a equação de Stern-Volmer com K_{SV} sendo substituído por K_s (Equação 7) (Lakowicz, 2006).

$$\text{Equação 7. } \frac{F_0}{F} = 1 + K_s [Q]$$

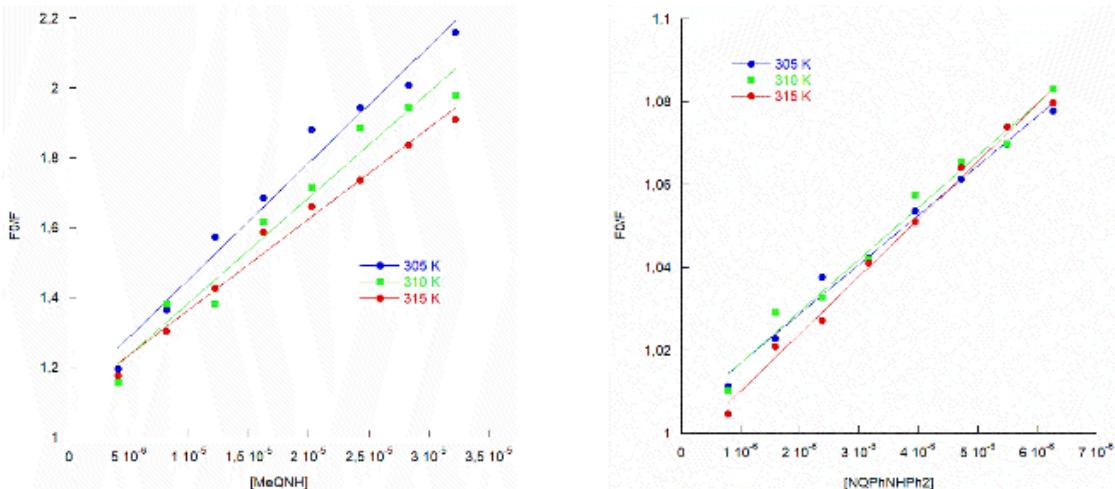
Onde: F_0 é a fluorescência sem a presença de supressor, F é a fluorescência observada na presença de supressor, K_s é a constante de supressão num mecanismo estático e $[Q]$ é a concentração do supressor em solução. K_s relaciona a concentração do complexo formado com a concentração de fluoróforo e supressor.

A supressão de fluorescência da albumina devido ao aumento da concentração das naftoquinonas **1** e **6** em solução foi obtida em três temperaturas diferentes, a saber 305, 310 e 315K e corrigida empregando a Equação 8, com os gráficos de Stern-Volmer sendo construídos monitorando-se a intensidade de fluorescência a $\lambda = 343\text{nm}$. A correção é para remover os efeitos de turbidez e efeito filtro causado pela absorção do supressor nos comprimentos de onda de excitação e emissão do fluoróforo.

$$\text{Equação 8. } F_{corr} = F_{obs} 10^{\frac{(Abs_{ex} + Abs_{em})}{2}}$$

Onde: F_{corr} é a fluorescência corrigida, F_{obs} é a fluorescência observada, Abs_{ex} é a absorção no comprimento de onda de excitação e Abs_{em} é a absorção no comprimento de onda de emissão.

Figura 100. Gráficos de Stern-Volmer, em três temperaturas diferentes, construídas para ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L na presença do supressor **1** (MeQNH), à esquerda, nas concentrações 0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83 e $3,22 \times 10^{-5}$ mol/L e **6** (NQPhNHPh₂), à direita, nas concentrações 0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50 e $6,28 \times 10^{-6}$ mol/L.



Fonte: a autora.

A partir das constantes de supressão, foram calculados os parâmetros termodinâmicos da interação entre a ASH e as naftoquinonas usando a equação de Van't Hoff. Os valores de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°) caracterizaram a natureza das interações. A equação do duplo logaritmo foi aplicada para estimar o número de sítios de

ligação na proteína, e a equação de Stern-Volmer modificada forneceu dados sobre a acessibilidade dos fluoróforos à supressão (Equação 9 e Equação 10).

$$\text{Equação 9. } \ln K_a = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$\text{Equação 10. } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Onde: ΔH_0 é a entalpia, ΔS_0 é a entropia, ΔG_0 é energia livre de Gibbs, T é a temperatura em Kelvin e R é a constante dos gases ideais (8,31 J/molK).

Tabela 24. Valores de K_{sv} e K_a obtidos para 1. E valores de k_q calculados utilizando $\tau_0 = 6,23 \times 10^{-9}$ s para ASH

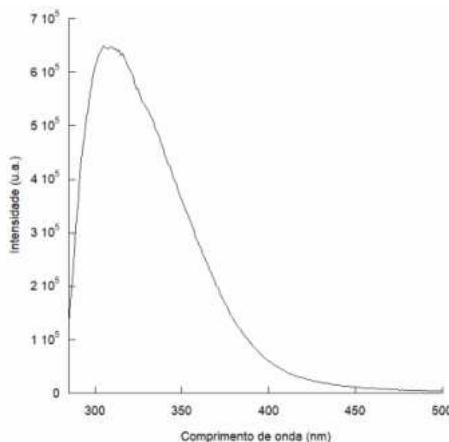
	T (K)	K_{sv} (10^4 L/mol)	R	K_a (10^4 L/mol)	R	k_q (10^{12} L/ mol.s)
1	305	3,33	0,987	4,11	0,999	5,34
	310	3,02	0,982	3,46	0,988	4,85
	315	2,60	0,992	3,14	0,998	4,17
6	305	1,19	0,994	5,22	0,996	1,91
	310	1,25	0,991	7,43	0,986	2,01
	315	1,38	0,996	70,2	0,982	2,22

Os resultados reforçam a importância do estudo das interações entre ASH e derivados naftoquinônicos, contribuindo para a compreensão dos processos de transporte e biodistribuição desses compostos no organismo.

A fluorescência intrínseca de proteínas provém dos resíduos de fenilalanina, triptofano e tirosina, sendo o triptofano o maior responsável por ela, pois a fluorescência da tirosina sofre supressão através da interação com a cadeia polipeptídica e o rendimento quântico da fluorescência da fenilalanina é dez vezes inferior àquele observado para a tirosina e o triptofano, a saber 0,02, 0,14 e 0,13 respectivamente.(Lakowicz, 2006)

Por essa razão a fluorescência observada para albumina sérica humana (ASH) é atribuída ao resíduo de triptofano que se encontra no domínio II da proteína (Figura 101).

Figura 101. Espectro de emissão de ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão PBS (pH 7,4), $\lambda_{\text{ex}} = 280\text{nm}$.

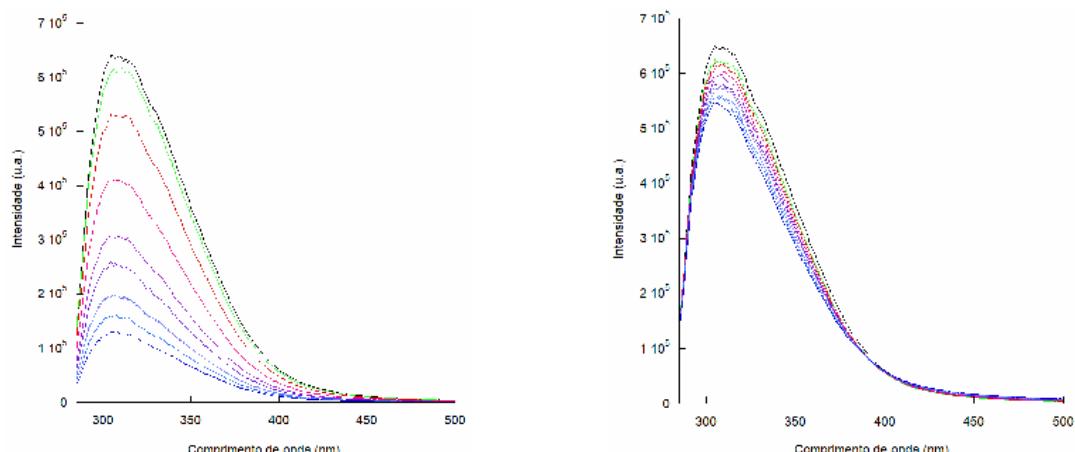


Fonte: a autora.

4.7.1. Ensaio de Competição

Ensaios de competição com ibuprofeno, em quantidade equimolar à ASH, foram realizados para **1** e **6**, a fim de determinar o local de interação das naftoquinonas com a albumina. A albumina sérica humana possui três domínios, cada um subdividido em dois subdomínios (IA, IB, IIA, IIB, IIIA e IIIB). Suas cavidades hidrofóbicas estão associadas aos sítios de Sudlow, onde fármacos específicos atuam como marcadores. (Fanali *et al.*, 2012) (Xing *et al.*, 2013). O ibuprofeno se liga preferencialmente ao sítio II (subdomínio IIIA). A ausência de variação na supressão da fluorescência na presença do marcador (Figura 102) sugere que os compostos se ligam ao sítio I, onde está localizado o resíduo de triptofano.

Figura 102. Espectros de emissão de ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L (preto) na presença de ibuprofeno $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L em solução (verde) e subsequente aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (vermelho claro ao azul). À esquerda: 1 nas concentrações $0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83$ e $3,22 \times 10^{-5}$ mol/L. À direita: 6 nas concentrações $0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50$ e $6,28 \times 10^{-6}$ mol/L. Todos realizados em tampão PBS, pH 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$.



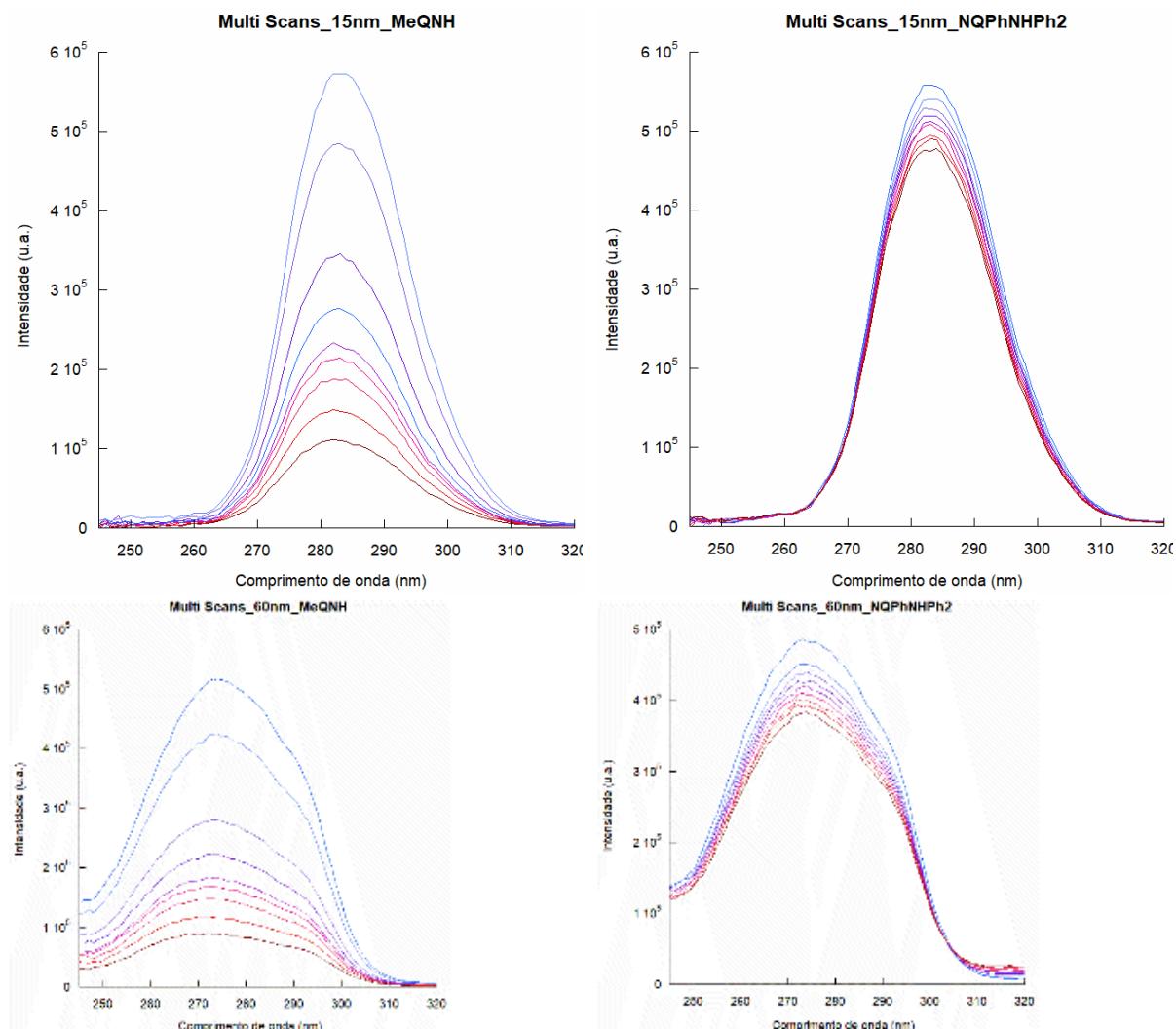
Fonte: a autora.

4.7.2. Fluorescência Síncronizada

Os experimentos de fluorescência síncronizada permitem investigar a vizinhança de fluoróforos e fornecem informações sobre mudanças conformacionais em macromoléculas devido à interação com pequenas moléculas (Chaves *et al.*, 2018b).

No caso da ASH, a análise dos resíduos de triptofano e tirosina foi realizada fixando-se $\Delta\lambda$ em 60 e 15 nm. Observou-se um deslocamento espectral mais significativo para o composto **1** em ambos os casos, quando comparado ao composto **6**, sugerindo que as naftoquinonas induzem alterações conformacionais na proteína (Figura 103).

Figura 103. Espectros de fluorescência síncronizada $\Delta\lambda = 15$ nm (cima) e $\Delta\lambda = 60$ nm (baixo) de ASH $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L (azul) com aumento da concentração das aminonaftoquinonas estudadas (azul claro ao vinho) (a) 1 (esquerdo) nas concentrações $0,408; 0,814; 1,22; 1,62; 2,02; 2,43; 2,83$ e $3,22 \times 10^{-5}$ mol/L. (b) 6 (direito) nas concentrações $0,794; 1,58; 2,37; 3,16; 3,94; 4,72; 5,50$ e $6,28 \times 10^{-6}$ mol/L. Todos realizados em tampão PBS, pH 7,4, $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$.



Fonte: a autora.

4.7.3. Tempo de vida de emissão

A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo permite diferenciar, sob o aspecto cinético, se a supressão da fluorescência ocorre por um mecanismo dinâmico ou estático, com base na análise do tempo de vida de emissão. (Lakowicz, 2006) Na supressão dinâmica, o tempo de vida da fluorescência diminui com o aumento da concentração do ligante, pois colisões moleculares extinguem o estado excitado sem emissão de fôtons. Já na supressão estática, apenas as espécies não complexadas com o ligante fluorescem, mantendo inalterado o tempo de vida, independentemente da concentração do ligante. (Lakowicz, 2006)

Para a ASH, foram observados dois tempos de vida, conforme descrito na literatura (Chaves *et al.*, 2018a). A adição de naftoquinonas em duas concentrações diferentes não alterou significativamente os tempos de vida de fluorescência para **1** e **6** (Tabela 25), indicando uma supressão predominantemente estática. Esses resultados corroboram os dados anteriores, confirmando a associação entre os supressores e a proteína no estado fundamental.

Tabela 25. Tempo de vida de fluorescência as ASH na ausência e na presença de **1** e **6** em duas concentrações diferentes. Em ambos a concentração de ASH foi de 10^{-5} mol/L. [S] é a concentração do supressor em solução. Rel é contribuição relativa de cada tempo de vida encontrado. χ^2 mede a adequação ao modelo experimental (biexponencial) escolhido.

	[S] (10^{-5} mol/L)	τ_1 (ns)	Rel %	τ_2 (ns)	Rel %	χ^2
ASH	1,00	2,28 ⁽¹⁾	35,06	6,23 ⁽¹⁾	64,94	1,15
	1,00	1,86 ⁽²⁾	28,55	5,84 ⁽²⁾	71,45	1,23
ASH: 1	1,62	1,47	36,80	5,06	63,20	1,27
	3,22	1,39	42,76	4,64	57,24	1,39
ASH: 6	0,320	1,85	29,31	5,71	70,69	1,32
	0,630	1,81	30,53	5,59	69,47	1,23

Quanto a interação de **1** e **6** com albumina sérica humana, a partir dos valores obtidos utilizando a equação de Stern-Volmer e a equação duplo logaritmo, podemos concluir que estas são termodinamicamente favoráveis. Sendo a interação com **1** entalpicamente favorecida, enquanto para **6** não. Contudo, em todos os casos há uma variação de entropia positiva, indicando uma espontaneidade para as interações. Além disso, uma alteração na conformação da proteína devido a interação com as aminonaftoquinonas pode ser identificada através dos espectros de emissão de fluorescência sincronizada. O estudo de tais alterações utilizando dicroísmo circular se faz necessário.

A avaliação do tempo de vida de fluorescência na presença dos supressores, sugere que **6** tem sua interação com ASH através de um mecanismo de supressão estático, enquanto os resultados obtidos para **1** sugerem um mecanismo de supressão dinâmico.

Por fim, através dos resultados observados para o ensaio de competição com ibuprofeno e de modelagem molecular (resultados apresentados no artigo em anexo) podemos concluir que o sítio com a maior probabilidade de ligação das aminonaftoquinonas com a proteína é o sítio I. Novos ensaios de competição com marcador para sítio I serão realizados. Para maiores detalhes sobre o estudo, o trabalho publicado está em anexo.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram obtidos com sucesso derivados de aminofenilenonaftoquinonas contendo um sistema push-pull (D- π -A), os quais apresentaram propriedades ópticas aprimoradas em comparação à naftoquinona. Foram sintetizados e caracterizados derivados de 2-(4-aminofenileno)nafto-1,4-quinonas sendo os grupos (aminofenileno) doadores de densidade eletrônica: *N*-metilanilina (**1**), *N,N'*-dimetilanilina (**2**), 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (**3**), 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (**4**), difenilanilina (**5**), trifenilanilina (**6**), 9-*H*-carbazol (**7**) e 10-*H*-fenotiazina (**8**). A síntese foi realizada via ativação da carbonila com ácido trílico, seguida de substituição eletrofílica aromática pelos substratos, arilaminas. Os produtos foram intensamente coloridos.

De forma geral, os corantes apresentaram solvatocromismo positivo, com deslocamento batocrômico crescente à medida que a polaridade (mas não apenas a polaridade) do solvente aumentava, indicando um estado excitado mais polar que o estado fundamental. Valores de E_T (corante) calculados a partir dos valores de λ_{max} para a banda de absorção de menor energia não se correlacionaram com o parâmetro $E_T(30)$, mas apresentou tendências dependentes da natureza dos solventes. Os corantes **3** e **4** mostraram o maior efeito solvatocrômico nos espectros UV-vis, indicando que os grupos doadores derivados de tetraidroquinolina foram os melhores doadores na transferência de carga em comparação com os corantes **1** e **2**, com substituintes metilaminofenileno, possivelmente devido à maior rigidez estrutural. A diferença na magnitude do deslocamento batocrômico entre aminas secundárias e terciárias foi atribuída à interação da ligação N-H das aminas secundárias com solventes próticos, intensificando a transferência de carga intramolecular.

A análise dos parâmetros multiparamétricos de solvatação (KAT e Catalán) revelou que os corantes com aminas secundárias (**1**, **3**, **5**, **7** e **8**) são mais influenciados pela basicidade do solvente no estado fundamental, enquanto os derivados com aminas terciárias (**2** e **4**) são impactados principalmente pela polaridade/polarizabilidade e, em menor grau, pela acidez do solvente. A exceção foi o corante **6**, que não apresentou correlação suficientemente robusta para avaliação.

A determinação experimental dos valores de pK_a (ACN) revelou a existência de equilíbrios ácido-base bem definidos para **1**, **2**, **3** e **4** na presença de TFA, com a formação de duas espécies em equilíbrio (base livre e base protonada). Nos compostos **5**, **6** e **7**, foi necessária

a adição de ácido trifluormetanosulfônico (TfOH), observando-se efeitos distintos: no composto **5**, a diminuição da banda ICT, seguida pelo surgimento de uma nova banda batocrômica; nos compostos **6** e **7**, a solução adquiriu coloração azulada, com o aparecimento de uma banda no UV-Vis deslocada para o vermelho, sugerindo acidocromismo positivo devido à protonação da naftoquinona. Nenhuma alteração espectral foi observada para o composto **8**.

Os derivados de aminofenilnaftoquinona não apresentaram fluorescência em acetonitrila, sendo emissivos apenas em solventes não polares (CH, hexanos, tolueno e clorobenzeno), porém com baixa intensidade. A supressão da fluorescência em solventes próticos foi atribuído à interação do grupo amino (ou carbonilas) com o solvente, por meio de ligações de hidrogênio, promovendo desativação via decaimento não radiativo. Além disso, foi observado um eficiente cruzamento intersistema para o estado excitado triplete, reduzindo ainda mais a emissão fluorescente. Os compostos emitiram na faixa de 450–850 nm em CH, destacando-se os derivados **4** ($\lambda_{max}^{em} = 624$ nm) e **8** ($\lambda_{max}^{em} = 699$ nm), com deslocamentos de Stokes superiores a 85 nm, refletindo uma significativa reorganização estrutural no estado excitado. A eficiência na geração de oxigênio singlete foi investigada em comparação com perinaftenona, destacando-se os compostos **5**, **6** e **7** como os mais eficientes nesse processo.

Estudos cristalográficos por difração de raios X dos compostos **3**, **6** e **7** indicaram que a unidade naftoquinona e o grupo aminofenileno apresentam torções estruturais entre 34° e 44°, enquanto o substituinte -NPh₂ no composto **6** adota uma conformação de hélice. Para investigar o impacto da liberdade rotacional na emissão ICT, os corantes foram solubilizados em uma matriz rígida de parafina. A emissão dos discos foi claramente visível para **1–6**, mas não para **7** e **8**. Para os compostos **1–6**, observou-se um deslocamento batocrômico em relação à solução em cicloexano, além de um tempo de vida maior. Para **7** e **8**, a rigidez da matriz parece ter interferido no processo de desativação do estado excitado, sugerindo que a rotação conformacional pode estar envolvida na emissão desses compostos.

A voltametria cíclica revelou dois processos de redução quasi-reversíveis associados à naftoquinona e processos de oxidação irreversíveis para **1** e **3**, enquanto **2** apresentou um processo quasi-reversível. Os valores de potencial de redução indicaram que **1–3** possuem potenciais mais elevados que a 1,4-naftoquinona, evidenciando o efeito doador dos substituintes aminofenila. O composto **3** apresentou o menor potencial de oxidação, indicando maior facilidade na doação eletrônica pelo grupo tetrahidroquinolína. A análise dos orbitais HOMO-LUMO revelou que o corante **3** possui um menor gap óptico em comparação com **1** e **2**.

Os corantes **1**, **3** e **5** demonstraram potencial como sondas colorimétricas de polaridade e foram avaliados como possíveis sondas de etanol em gasolina adulterada. O composto **3**

apresentou a melhor correlação entre os valores obtidos experimentalmente e os da proveta para detecção de adulteração. Para **5**, a adição de tolueno a uma solução em CH revelou que uma concentração de 18% de tolueno equivalia à emissão da sonda **5** em gasolina tratada (sem álcool). Além disso, foi possível obter uma curva de calibração para detecção de querosene em gasolina a partir da adição de dodecano a **5**.

Por fim, os compostos **1** e **6** foram investigados quanto à interação com albumina sérica humana (ASH). A análise dos dados por Stern-Volmer e equação do duplo logaritmo indicou interações termodinamicamente favoráveis, sendo a interação com **1** entalpicamente favorecida, enquanto para **6** houve predominância do fator entrópico. A avaliação do tempo de vida de fluorescência na presença dos supressores sugeriu que **6** interage via um mecanismo de supressão estática, enquanto **1** apresenta um mecanismo de supressão dinâmico. Ensaios de competição com ibuprofeno indicaram que o sítio de maior probabilidade de ligação das aminonaftoquinonas à ASH é o sítio I.

Como perspectivas para este trabalho, destaca-se a conclusão dos estudos de aplicação dessas moléculas, bem como a ampliação da investigação sobre os processos de ICT, incluindo ensaios em temperaturas mais baixas para avaliar o impacto da rigidez estrutural na emissão. Além disso, seria interessante aprofundar a síntese e caracterização das naftoquinonas formadas como subprodutos da reação utilizada neste estudo, as quais contêm duas unidades de naftoquinona e um único grupo doador, configurando um sistema A-D- π -A. A avaliação detalhada das propriedades fotofísicas e eletroquímicas desses novos sistemas poderá fornecer informações valiosas sobre a influência da arquitetura molecular na estabilização dos estados excitados e na eficiência da transferência de carga, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de sondas ópticas.

REFERÊNCIAS

- A.G. GRIESBECK; D. BELLUS. Quinones and Heteroatom Analogues. Em: **Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations**. 1. ed. [s.l: s.n.]. v. 28p. 217–322.
- AGILENT. CrysAlis PRO. Yarnton, Oxfordshire, England Agilent Technologies Ltd, , 2014.
- ALBERT, A.; SERJEANT, E. P. The Determination of Ionization Constants. [s.l.] Springer Netherlands, 1984.
- ALEENA *et al.* Quinones as photosensitizers for photodynamic therapy. Em: **Quinone-Based Compounds in Drug Discovery**. [s.l.] Elsevier, 2025. p. 191–208.
- ALIAGA, A. E. *et al.* Fluorescence and surface-enhanced vibrational spectroscopies of lawsone and plumbagin. **Spectroscopy Letters**, v. 49, n. 5, p. 326–335, 2016.
- ALLEN, F. H.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, A. G.; TAYLOR, R. Typical interatomic distances: organic compounds. Em: **International Tables for Crystallography**. Chester, England: International Union of Crystallography, 2006. p. 790–811. DOI: 10.1107/97809553602060000621.
- BAGLI, J. F.; L'ÉCUYER, PH. Arylation of quinones by diazonium salts: VII. Synthesis and structure of some aryl-chloro- p -benzoquinones. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 1037–1048, 1 maio 1961.
- BARDAGI, J. I. *et al.* Anthraquinones as Photoredox Catalysts for the Reductive Activation of Aryl Halides. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2018, n. 1, p. 34–40, 2018.

BHASIN, A. K. K.; CHAUHAN, P.; CHAUDHARY, S. A novel sulfur-incorporated naphthoquinone as a selective “turn-on” fluorescence chemical sensor for rapid detection of Ba²⁺ ion in semi-aqueous medium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 294, p. 116–122, 2019.

BLACKBURN, C.; GRIFFITHS, J. Naphthoquinone colouring matters. Part 6. Colour and constitution of electron donor-substituted 2-aryl- and 2-vinyl-1,4-naphthoquinones. **Journal of Chemical Research**, n. 7, p. 1556–1574, jul. 1983.

BRIAN WARDLE. **Principles and Applications of Photochemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.

BROUWER, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 31 ago. 2011.

BRUKER. APEX3. Madison, Wisconsin, USABruker AXS Inc., , 2012.

CABRAL, R. G. *et al.* Sustainable Synthesis, Antiproliferative and Acetylcholinesterase Inhibition of 1,4- and 1,2-Naphthoquinone Derivatives. **Molecules**, v. 28, n. 3, p. 1232, 27 jan. 2023.

CATALÁN, J.; LÓPEZ, V.; PÉREZ, P. Solvent dipolarity/polarizability (SPP) of alcoholic solvents. **Liebigs Annalen**, v. 1995, n. 5, p. 793–795, 25 maio 1995.

CAZEAU-DUBROCA, C. *et al.* TICT fluorescence in rigid matrices: a-delayed fluorescence. **Chemical Physics Letters**, v. 124, n. 2, p. 110-115, 14 fevereiro 1986

CERVANTES-GONZÁLEZ, J. *et al.* Anthraquinones: Versatile Organic Photocatalysts. **Chemical Catalysis and Chemical Engineering**, v. 12, n. 15, p. 3811–3827, 2020.

CHAUHAN, P.; BHASIN, A. K. K.; CHAUDHARY, S. Quinone-based fluorophore: A promising luminescent functional material for effective sensing of serine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1241, p. 130621, 2021.

CHAVES, O. A. *et al.* Synthesis, tyrosinase inhibition and transportation behavior of novel β -enamino thiosemicarbazide derivatives by human serum albumin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 280–290, mar. 2018b.

CHAVES, O. *et al.* Multiple Spectroscopic and Theoretical Approaches to Study the Interaction between HSA and the Antiparasitic Drugs: Benznidazole, Metronidazole, Nifurtimox and Megazol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018a.

COETZEE, J. F.; PADMANABHAN, G. R. Dissociation and Homoconjugation of Certain Phenols in Acetonitrile. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 9, p. 3193–3196, 1 set. 1965.

DA SILVA MOREIRA, M. L. *et al.* Spectroscopic and in silico characterization of the interaction between synthetic 2-substituted-naphtho-1,4-quinones and human serum albumin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 403, p. 124829, jun. 2024.

DABIRI, M.; TISSEH, Z. N.; BAZGIR, A. Synthesis of fluorescent hydroxyl naphthalene-1,4-dione derivatives by a three-component reaction in water. **Dyes and Pigments**, v. 89, n. 1, p. 63–69, 2011.

DE LUNA MARTINS, D. *et al.* Organometallic-Free Approches to the Direct Arylation of Benzoquinones and Naphthoquinones. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 27, n. 42, 11 nov. 2024.

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

DE SOUZA OLIVEIRA, R. C. *et al.* Silica nanoparticles doped with anthraquinone for lung cancer phototherapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 165, p. 1–9, dez. 2016.

DEMETER, A. *et al.* Dual fluorescence and fast intramolecular charge transfer with 4-(diisopropylamino)benzonitrile in alkane solvents. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 3–4, p. 351–360, jun. 2000.

DENG, P. *et al.* Supporting Information for N-acylation: an effective method for reducing the LUMO energy levels of conjugated polymers containing five-membered lactam units. [s.l: s.n.].

DIAS, G. G. *et al.* Quinone-based fluorophores for imaging biological processes. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 1, p. 12–27, 2018.

DONG, M. *et al.* Recent research on the physicochemical properties and biological activities of quinones and their practical applications: a comprehensive review. **Food & Function**, v. 15, n. 18, p. 8973–8997, 2024.

DUTTA, A.; JEGANMOHAN, M. Palladium-Catalyzed C–H Functionalization of Aryl Acetamides and Benzoquinones: Synthesis of Substituted Aryl Quinones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 87, n. 19, p. 13154–13167, 7 out. 2022.

DWECK, A. C. Natural ingredients for colouring and styling. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, n. 5, p. 287–302, 14 out. 2002.

EATON, D. F. Recommended methods for fluorescence decay analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62, n. 8, p. 1631–1648, 1 jan. 1990.

EL-NAJJAR, N. *et al.* The chemical and biological activities of quinones: overview and implications in analytical detection. **Phytochemistry Reviews**, v. 10, n. 3, p. 353–370, 20 set. 2011.

FANALI, G. *et al.* Human serum albumin: From bench to bedside. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 33, n. 3, p. 209–290, jun. 2012.

FIRTH, J. D.; FAIRLAMB, I. J. S. A Need for Caution in the Preparation and Application of Synthetically Versatile Aryl Diazonium Tetrafluoroborate Salts. **Organic Letters**, v. 22, n. 18, p. 7057–7059, 18 set. 2020.

FLORA, W. H.; HALL, H. K.; ARMSTRONG, N. R. Guest Emission Processes in Doped Organic Light-Emitting Diodes: Use of Phthalocyanine and Naphthalocyanine Near-IR Dopants. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 5, p. 1142–1150, 1 fev. 2003.

G. G. STOKES. On the change of refrangibility of light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 142, p. 463–562, 1852.

GABADINHO, J. *et al.* MxCuBE: a synchrotron beamline control environment customized for macromolecular crystallography experiments. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 17, n. 5, p. 700–707, 1 set. 2010.

GORSE, A.-D.; PESQUER, M. Intramolecular Charge Transfer Excited State Relaxation Processes in Para-Substituted N,N-Dimethylaniline: A Theoretical Study Including Solvent Effects. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 12, p. 4039–4049, 1 mar. 1995.

GOTOR, R.; BELL, J.; RURACK, K. Tailored fluorescent solvatochromic test strips for quantitative on-site detection of gasoline fuel adulteration. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 8, p. 2250–2256, 2019.

GOULART ISOPPO, V. *et al.* Highly fluorescent lipophilic 2,1,3-benzothiadiazole fluorophores as optical sensors for tagging material and gasoline adulteration with ethanol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 309, 15 abr. 2020.

GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K.; RETTIG, W. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. **Chemical Reviews**, out. 2003.

GRABOWSKI, Z. R.; ROTKIEWICZ, K.; SIEMIARCZUK, A. Dual fluorescence of donor-acceptor molecules and the Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) states. **Journal of Luminescence**, v. 18–19, p. 420–424, jan. 1979.

GUIN, P. S.; DAS, S.; MANDAL, P. C. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1–22, 2011.

HABERHAUER, G.; GLEITER, R.; BURKHART, C. Planarized Intramolecular Charge Transfer: A Concept for Fluorophores with both Large Stokes Shifts and High Fluorescence Quantum Yields. **Chemistry – A European Journal**, v. 22, n. 3, p. 971–978, 18 jan. 2016.

HAIDEKKER, M. A. *et al.* Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. **Bioorganic Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 415–425, dez. 2005.

HASAN, F.; MAHANTA, V.; ABDELAZEEZ, A. A. Quinones for Aqueous Organic Redox Flow Battery: A Prospective on Redox Potential, Solubility, and Stability. **Advanced Materials Interfaces**, v. 10, n. 24, p. 2300268, 2023.

HASSAN, Z. *et al.* Synthesis of tetraaryl-p-benzoquinones and 2,3-diaryl-1,4-naphthoquinones via Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions. **Tetrahedron**, v. 69, n. 2, p. 460–469, 2013.

HONRAEDT, A. *et al.* C–H Arylation of Benzoquinone in Water through Aniline Activation: Synergistic Effect of Graphite-Supported Copper Oxide Nanoparticles. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 9, p. 4604–4609, 3 maio 2013.

JELLY, R. *et al.* Lawsone: a novel reagent for the detection of latent fingermarks on paper surfaces. **Chemical Communications** (Cambridge, U. K.), n. 30, p. 3513–3515, 2008.

JIANG, Jia Heng; BOOMINATHAN, Siva Senthil Kumar; HU, Wan Ping; CHEN, Chung Yu; VANDAVASI, Jaya Kishore; LIN, Ying Ting; WANG, Jeh Jeng. Sequential, One-Pot Access to Arylated Benzoquinones/Naphthoquinones from Phenols/Naphthols. **European Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 2016, n. 13, p. 2284–2289, 2016. DOI: 10.1002/ejoc.201600119.

KAMLET, M. J. *et al.* Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, T^* , a , and 0 , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, n. 17, p. 2877–2887, 1 agosto 1983.

KIM, I. J.; RAMALINGAM, M.; SON, Y.-A. A reaction based colorimetric chemosensor for the detection of cyanide ion in aqueous solution. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 246, p. 319–326, 2017.

KOCHMAN, M. A.; DURBEEJ, B. Simulating the Nonadiabatic Relaxation Dynamics of 4-(N, N -Dimethylamino)benzonitrile (DMABN) in Polar Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 11, p. 2193–2206, 19 mar. 2020.

KOLTHOFF, I. M.; BRUCKENSTEIN, S.; CHANTOONI, M. K. Acid-Base Equilibria in Acetonitrile. Spectrophotometric and Conductometric Determination of the Dissociation of Various Acids 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 19, p. 3927–3935, 1 out. 1961.

KOLTHOFF, I. M.; CHANTOONI, M. K. Calibration of the Glass Electrode in Acetonitrile. Shape of Potentiometric Titration Curves. Dissociation Constant of Picric Acid 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 20, p. 4428–4436, 1 out. 1965.

KOLTHOFF, I. M.; CHANTOONI, M. K.; BHOWMIK, S. Acid-Base Properties of Mono- and Dinitrophenols in Acetonitrile 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 23, p. 5430–5439, 1 dez. 1966.

KOTHAVALE, S.; SEKAR, N. Methoxy supported, deep red emitting mono, bis and tris triphenylamine-isophorone based styryl colorants: Synthesis, photophysical properties, ICT, TICT emission and viscosity sensitivity. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 116–130, jan. 2017.

KUMAR, K.; MISHRA, A. K. Quantification of ethanol in petrol–ethanol blends: Use of Reichardt's ET(30) dye in introducing a petrol batch independent calibration procedure. **Talanta**, v. 100, p. 414–418, out. 2012.

KÜTT, A. *et al.* Strengths of Acids in Acetonitrile. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2021, n. 9, p. 1407–1419, 5 mar. 2021.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd. ed. [s.l.] Springer, 2006.

LEINHOS, U.; KUEHNLE, W.; ZACHARIASSE, K. A. Intramolecular charge transfer and thermal exciplex dissociation with p-aminobenzonitriles in toluene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 5, p. 2013–2021, 1 mar. 1991.

LIAO, S. *et al.* Integrating a dual-silicon photoelectrochemical cell into a redox flow battery for unassisted photocharging. **Nature Communications**, v. 7, p. 11474, 2016.

LIN, A. J.; SARTORELLI, A. C. Potential bioreductive alkylating agents. 7. Antitumor effects of phenyl-substituted 2-chloromethyl-3-phenyl-1,4-naphthoquinones. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 19, n. 11, p. 1336–1338, 1 nov. 1976.

LIPPERT, E. *et al.* Photophysics of internal twisting. In: **Advances in Chemical Physics**, v. 68, p. 1–174, 1987.

LIPPERT, E. *et al.* Umwandlung von Elektronenanregungsenergie. **Angewandte Chemie**, v. 73, n. 21, p. 695–706, 7 nov. 1961.

LISBOA, Cinthia da S.; SANTOS, Vanessa G.; VAZ, Boniek G.; DE LUCAS, Nanci C.; EBERLIN, Marcos N.; GARDEN, Simon J. C–H Functionalization of 1,4-

Naphthoquinone by Oxidative Coupling with Anilines in the Presence of a Catalytic Quantity of Copper(II) Acetate. **The Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 76, n. 13, p. 5264–5273, 2011. DOI: 10.1021/jo200354u.

LUCAS, N. C. DE; FERREIRA, A. B. B.; NETTO-FERREIRA, J. C. Photochemistry of Naphthoquinones. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, 2015.

MACHADO, V. G.; STOCK, R. I.; REICHARDT, C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Chemical Reviews** American Chemical Society, , 22 out. 2014.

MAHARJAN, P. S.; BHATTARAI, H. K. Singlet Oxygen, Photodynamic Therapy, and Mechanisms of Cancer Cell Death. **Journal of Oncology**, v. 2022, p. 1–20, 25 jun. 2022.

MARTÍ, C. *et al.* Aromatic ketones as standards for singlet molecular oxygen photosensitization. Time-resolved photoacoustic and near-IR emission studies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 97, n. 1–2, p. 11–18, jun. 1996.

MCKINNON, Joshua J.; SPACKMAN, Mark A.; MITCHELL, Anthony S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, [S. l.], v. 60, n. 6, p. 627–668, 2004. DOI: 10.1107/S0108768104020300.

MISRA, R.; BHATTACHARYYA, S. P. **Intramolecular Charge Transfer: Theory and Applications**. Weinheim, WILEY-VCH, 2018.

MOHAMED ABDELMONIEM, A.; ABDELSHAFY ABDELHAMID, I.; BUTENSCHON, H. Bidirectional Synthesis, Photophysical and Electrochemical Characterization of Polycyclic Quinones Using Benzocyclobutenes and Benzodicyclobutenes as Precursors. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2021, n. 46, p. 6319–6333, 2021.

MONNI, N. *et al.* Redox-active benzoquinones as challenging “non-innocent” linkers to construct 2D frameworks and nanostructures with tunable physical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 10, n. 5, p. 1548–1572, 2022.

MONTANARO, S. *et al.* Red-shifted delayed fluorescence at the expense of photoluminescence quantum efficiency - an intramolecular charge-transfer molecule based on a benzodithiophene-4,8-dione acceptor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 20, p. 10580–10586, 2019.

NAGAR, B.; DHAR, B. B. Photochemical C–H Arylation of Napthoquinones Using Eosin Y. **ACS Omega**, v. 7, n. 36, p. 32615–32619, 13 set. 2022.

NEO SHIN, N. *et al.* Fluorescent 1,4-Naphthoquinones To Visualize Diffuse and Dense-Core Amyloid Plaques in APP/PS1 Transgenic Mouse Brains. **ACS Chemical Neuroscience**, v. 10, n. 6, p. 3031–3044, 2019.

NURAL, Y. *et al.* Synthesis of novel acylthioureas bearing naphthoquinone moiety as dual sensor for high-performance naked-eye colorimetric and fluorescence detection of CN[–] and F[–] ions and its application in water and food samples. **Dyes and Pigments**, v. 198, p. 110006, 2022.

PANIGRAHI, M.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Solvatochromism of some hemicyanines. **Journal of Molecular Liquids**, v. 177, p. 335–342, jan. 2013.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à espectroscopia**. 4a ed. [s.l.] : Cengage Learning, 2019.

PRASANNA KUMARI, S.; PHILIP ANTHONY, S.; SELVA GANESAN, S. One-pot synthesis of indole-fused nitrogen heterocycles via the direct C(sp²)-H functionalization of naphthoquinones; accessibility for deep red emitting materials. **New Journal of Chemistry**, v. 46, n. 35, p. 16874–16879, 2022.

PRINCE, R. C.; DUTTON, P. L.; GUNNER, M. R. The aprotic electrochemistry of quinones. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1863, n. 6, p. 148558, ago. 2022.

RAJENDRAN, M. Quinones as photosensitizer for photodynamic therapy: ROS generation, mechanism and detection methods. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 13, p. 175–187, mar. 2016.

RAVICHANDIRAN, P. *et al.* Naphthoquinone-Based Colorimetric and Fluorometric Dual-Channel Chemosensor for the Detection of Fe^{2+} Ion and Its Application in Bio-Imaging of Live Cells and Zebrafish. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 20, p. 17210–17219, 2019.

RAVICHANDIRAN, P. *et al.* Naphthoquinone-Dopamine Linked Colorimetric and Fluorescence Chemosensor for Selective Detection of Sn^{2+} Ion in Aqueous Medium and Its Bio-Imaging Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 29, p. 10947–10958, 2020.

REICHARDT, C. .; WELTON, T. . **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. [s.l.] Wiley-VCH, 2011.

REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319–2358, 1 dez. 1994.

RETTIG, W.; LUTZE, S. Mechanistic considerations for the dual fluorescence of dimethylaminobenzonitrile: a fluorescence anisotropy study. **Chemical Physics Letters**, v. 341, n. 3–4, p. 263–271, jun. 2001.

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

ROMERO, N. A.; NICEWICZ, D. A. Organic Photoredox Catalysis. **Chemical Reviews** (Washington, DC, U. S.), v. 116, n. 17, p. 10075–10166, 2016.

ROTKIEWICZ, K.; GRELLMANN, K. H.; GRABOWSKI, Z. R. Reinterpretation of the anomalous fluorescense of p-n,n-dimethylamino-benzonitrile. **Chemical Physics Letters**, v. 19, n. 3, p. 315–318, abr. 1973.

SALNIKOV, G. E. *et al.* Interaction of acetonitrile with trifluoromethanesulfonic acid: unexpected formation of a wide variety of structures. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 2282, 2012.

SARTORI, G. *et al.* Reinvestigation of the Pummerer arylation of quinones: a selective approach to 2,2',5'-trihydroxybiaryls. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 1, p. 39–42, 1993.

SASAKI, S. *et al.* Synthesis and properties of sterically crowded triarylphosphines bearing anthra- and naphtho-quinones, and their oligomers. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 751, p. 525–533, 2014.

SATHESHKUMAR, A.; MANIVANNAN, R.; ELANGO, K. P. Spectroscopic, electrochemical and theoretical studies on anion recognition by receptors with redox active ferrocene and quinone centers bridged by imidazole. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 750, p. 98–106, 2014.

SCHWENDT, G.; BORISOV, S. M. Achieving simultaneous sensing of oxygen and temperature with metalloporphyrins featuring efficient thermally activated delayed fluorescence and phosphorescence. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 393, p. 134236, 2023.

SERPA, C.; ARNAUT, L. G. Does Molecular Size Matter in Photoinduced Electron Transfer Reactions? **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 47, p. 11075–11086, 1 nov. 2000.

SHAHIDA PARVEEN, S. D.; AFFROSE, A.; PITCHUMANI, K. Plumbagin as colorimetric and ratiometric sensor for arginine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 521–527, 2015.

SHELDICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 1 jan. 2015b.

SHELDRICK, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 1 jan. 2015a.

SILVA, M. N. DA; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. DE. Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na beta-lapachona e derivados. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 407–416, maio 2003.

SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. Charge transfer in aminobenzonitriles: do they twist? **Chemical Physics Letters**, v. 250, n. 3–4, p. 428–436, mar. 1996a.

SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. Promotion of intramolecular charge transfer in dimethylamino derivatives: twisting versus acceptor-group rehybridization. **Chemical Physics Letters**, v. 259, n. 1–2, p. 119–127, ago. 1996b.

SON, E. J. *et al.* Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 29, p. 11179–11202, 2016.

SONAWANE, M. *et al.* A lawsone azo dye-based fluorescent chemosensor for Cu^{2+} and its application in drug analysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 438, p. 37–41, 2015.

SONAWANE, M. *et al.* A new lawsone azo-dye for optical sensing of Fe^{3+} and Cu^{2+} and their DFT study. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 69, n. 18, p. 2785–2792, 2016.

SPEK, Anthony L. Structure validation in chemical crystallography. **Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography**, [S. l.], v. 65, n. 2, p. 148–155, 2009. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

TEIXEIRA, R. I.; GARDEN, S. J.; DE LUCAS, N. C. A photochemical study of the triplet excited state of pyrene-4,5-dione and pyrene-4,5,9,10-tetrone derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 401, p. 112777, 2020.

THOMSON, R. H. **Naturally Occurring Quinones III. Recent Advances**. [s.l.] Chapman and Hall, 1987.

THOMSON, R. H. **Naturally Occurring Quinones IV: Recent Advances**, 4th Edition. [s.l.] Blackie, 1997.

THOMSON, R. H. **Naturally Occurring Quinones**, 2nd ed. [s.l.] Academic, 1971.

THOMSON, R. H. **Naturally Occurring Quinones**. [s.l.] Academic Press, 1957.

TSHEPELEVITSH, S. *et al.* On the Basicity of Organic Bases in Different Media. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2019, n. 40, p. 6735–6748, 31 out. 2019.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence**. [s.l.] Wiley, 2012.

VIBBERT, H. B. *et al.* On-Demand Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide from Alkylated Anthraquinones. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 34, p. 11106–11116, 2022.

VIJILA, C.; RAMALINGAM, A. Photophysical characteristics of coumarin 485 dye doped poly(methyl methacrylate) modified with various additives. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 749–755, 2001.

VISSEER, R. J.; VARMA, C. A. G. O. Source of anomalous fluorescence from solutions of 4-N,N-dimethylaminobenzonitrile in polar solvents. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 76, p. 453, 1980.

VON DER HAAR, TH. *et al.* Fast intramolecular electron transfer and dual fluorescence. Configurational change of the amino nitrogen (pyramidal→planar). **AIP Conference Proceedings**, v. 364, p. 295–310, 1996.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. [s.l.] Wiley, [s.d.].

WEDEGE, K. *et al.* Solar Redox Flow Batteries with Organic Redox Couples in Aqueous Electrolytes: A Minireview. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 45, p. 25729–25740, 2018.

WERMUTH, G.; RETTIG, W. The interaction of close-lying excited states: solvent influence on fluorescence rate and polarization in substituted indolines. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 13, p. 2729–2735, 1 jun. 1984.

XING, A. *et al.* In vitro study on the interaction of methoxyflurane with human serum albumin: Phenotypic characterization. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 153, p. 107–113, set. 2013.

XU, H. *et al.* B(C₆F₅)₃-Catalyzed [4 + 2] Cyclization Strategy: Synthesis and Photophysical Properties of 5H-Naphtho[2,3-c]carbazole-8,13-dione Derivatives. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 88, n. 5, p. 2703–2713, 2023.

XUE, E. Y. *et al.* Design and synthesis of a NAD(P)H:quinone oxidoreductase 1-activatable photosensitiser for controlled photodynamic therapy. **Chemical Communications**, v. 59, n. 46, p. 7056–7059, 2023.

XUE, Y.; WANG, S. C–H Arylation of Aminoquinones through Electrochemical Denitrogenative Coupling. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 90, n. 6, p. 2553–2557, 14 fev. 2025.

YANG, G. *et al.* Organic Electroactive Materials for Aqueous Redox Flow Batteries. **Advanced Materials** (Weinheim, Ger.), v. 35, n. 33, p. 2301898, 2023.

YUCEL, B. *et al.* Colour-responsive fluorescent oxy radical sensors. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 9, p. 1775–1784, 2012.

ZACHARIASSE, K. A. *et al.* Intramolecular charge transfer in aminobenzonitriles: Requirements for dual fluorescence. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 8, p. 1745–1750, 1 jan. 1993.

ZACHARIASSE, K. A. *et al.* Intramolecular charge transfer of 4-(dimethylamino)benzonitrile probed by time-resolved fluorescence and transient absorption: No evidence for two ICT states and a $\pi\sigma^*$ reaction intermediate. **Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 22, 2009.

ZACHARIASSE, K. A. *et al.* Intramolecular Charge Transfer with the Planarized 4-Aminobenzonitrile 1-tert-Butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (NTC6). **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 6, p. 1705–1715, 18 fev. 2004.

ZHANG, R.; XU, D.; XIE, J. Efficient synthesis of 3-phenylnaphtho[2,3-b]furan-4,9-diones in water and their fluorimetric study in solutions. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1690–1694, 2012.

ZHANG, Shuai; SONG, Feijie; ZHAO, Dongbing; YOU, Jingsong. Tandem oxidation–oxidative C–H/C–H cross-coupling: synthesis of arylquinones from hydroquinones. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 49, n. 40, p. 4558, 2013. DOI: 10.1039/c3cc41067f.

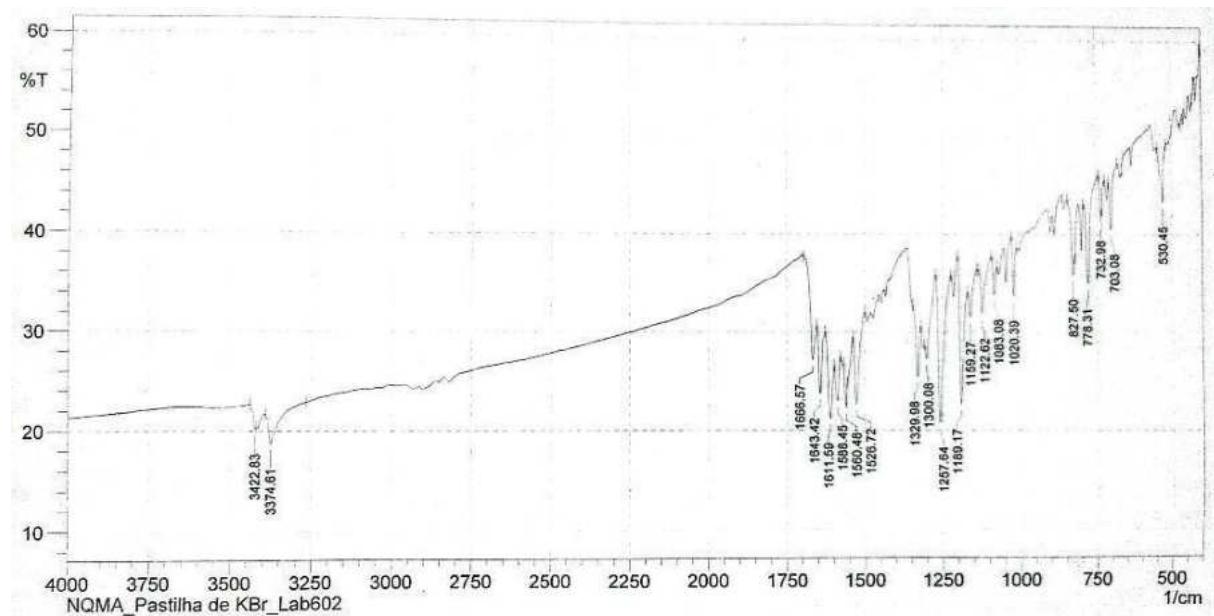
ZHAO, M. *et al.* A colorimetric and fluorometric dual-modal sensor for methanol based on a functionalized pentacenequinone derivative. **Chemical Communications**, v. 54, n. 60, p. 8339–8342, 2018.

ZUMAN, P. **Substituent Effects in Organic Polarography**. New York, NY: Springer US, 1967.

이승재·민종관·이방숙. Organic compound and light emitting diode and organic light emitting diode display device using the same, KR20170079350A, 2015.

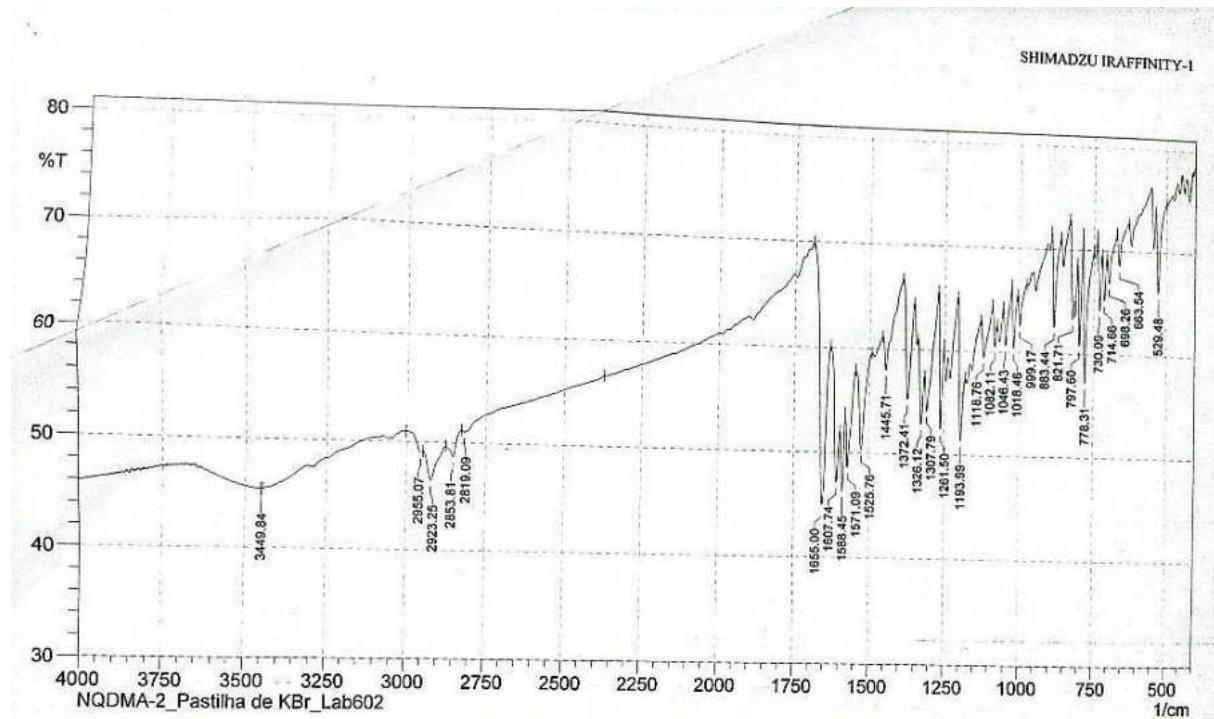
ANEXOS

Figura A 1. Espectro de infravermelho do composto 1.



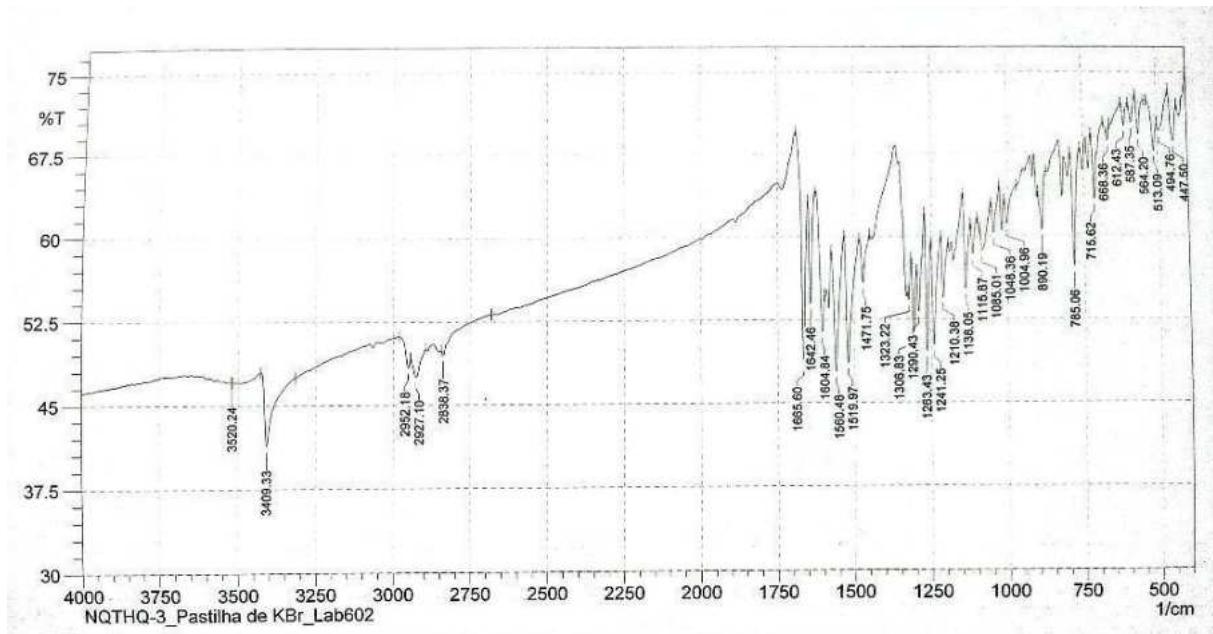
Fonte: a autora.

Figura A 2. Espectro de infravermelho do composto 2.



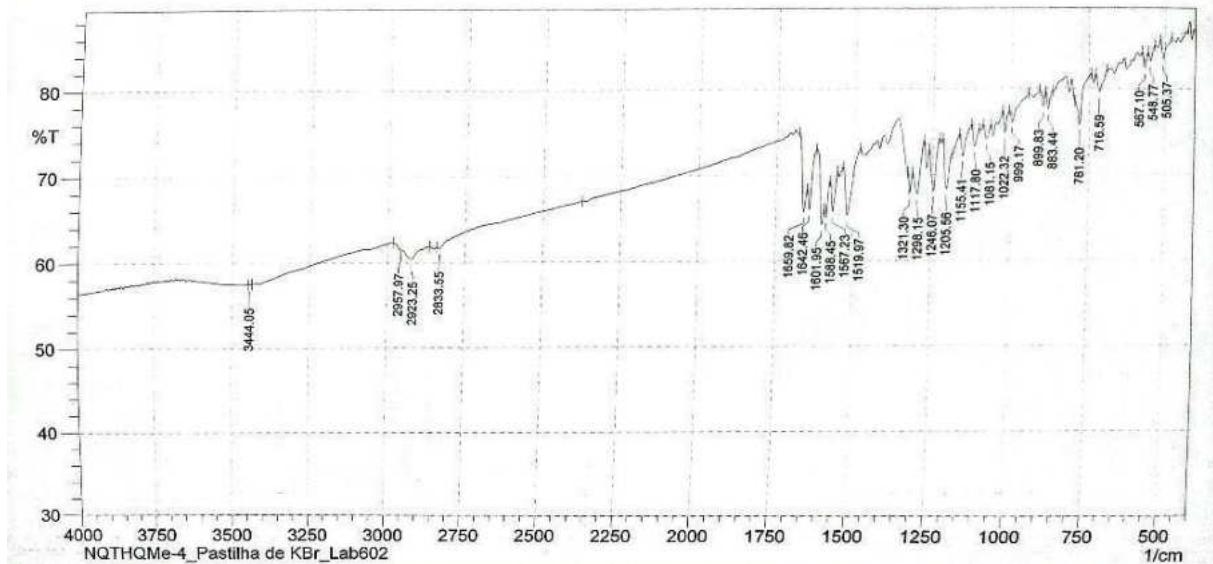
Fonte: a autora.

Figura A 3. Espectro de infravermelho do composto 3.



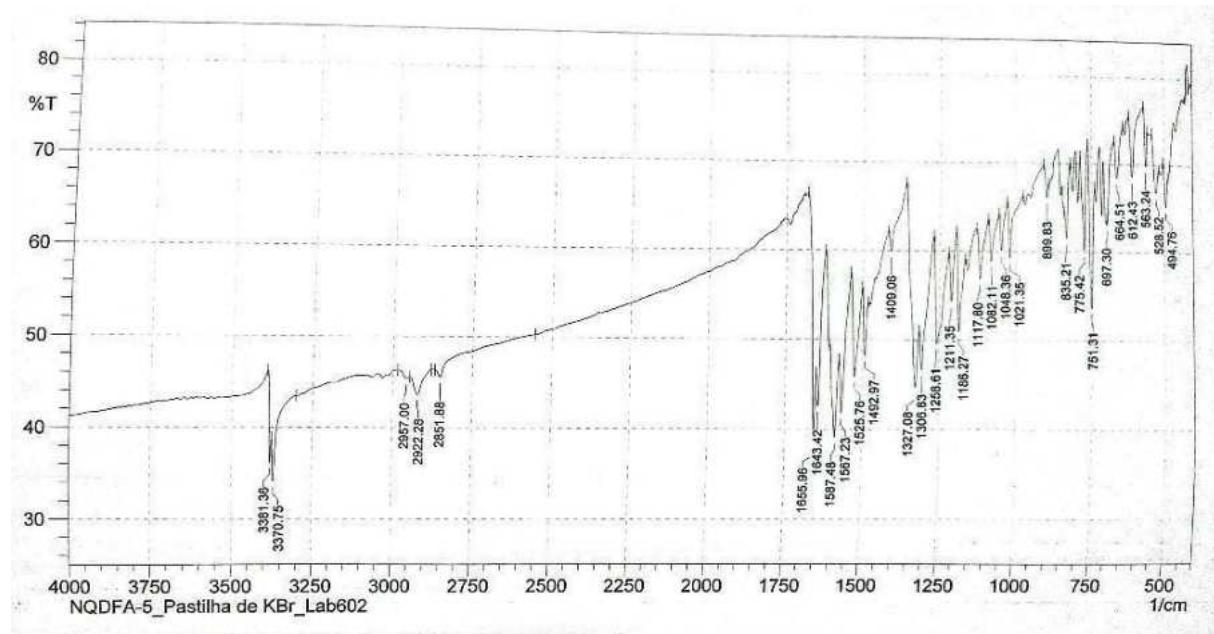
Fonte: a autora.

Figura A 4. Espectro de infravermelho do composto 4.



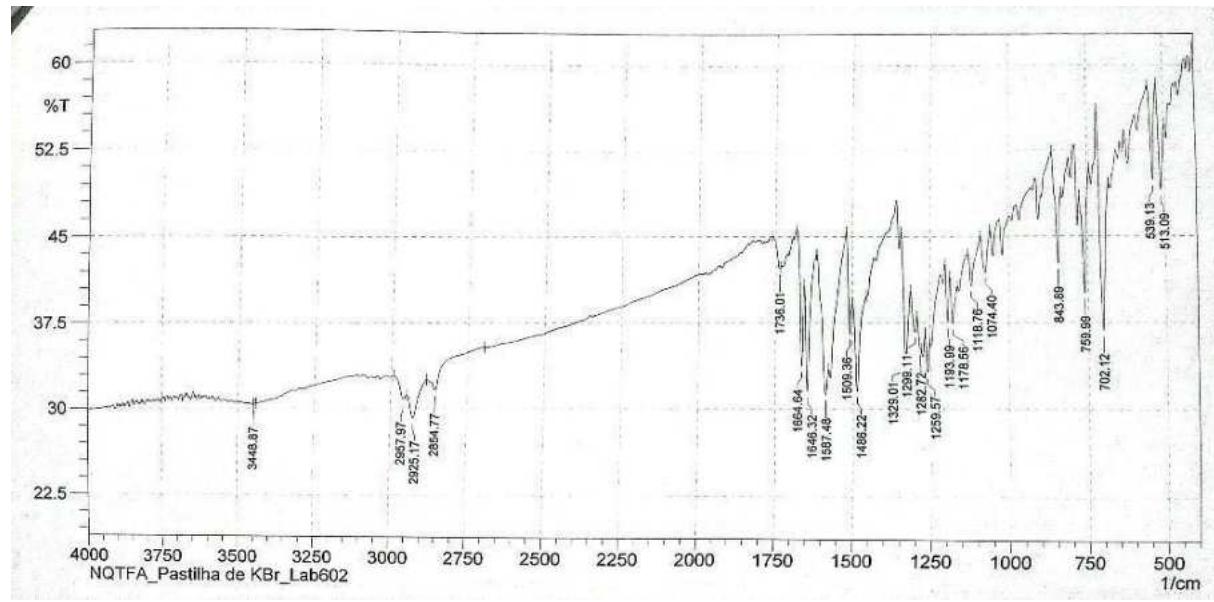
Fonte: a autora.

Figura A 5. Espectro de infravermelho do composto 5.



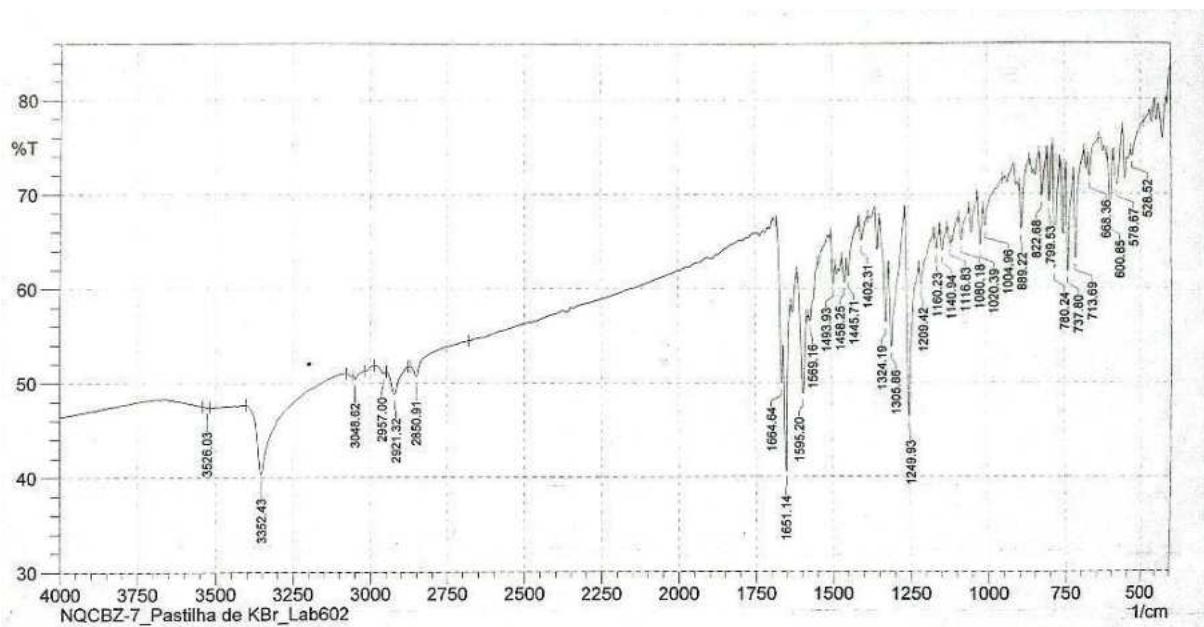
Fonte: a autora.

Figura A 6. Espectro de infravermelho do composto 6.



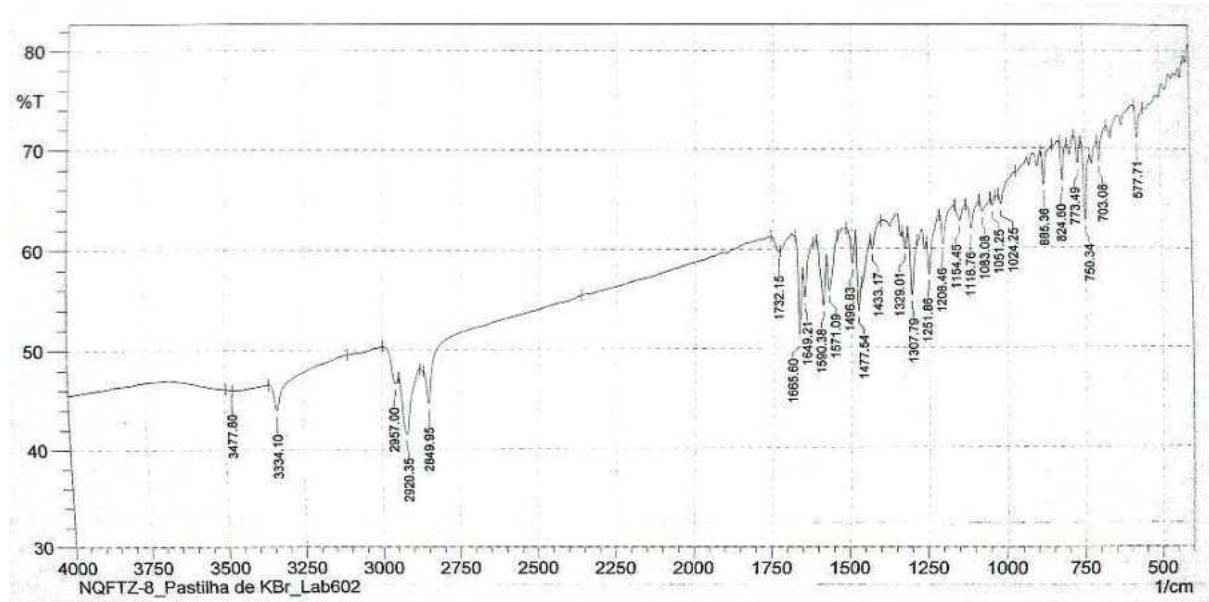
Fonte: a autora.

Figura A 7. Espectro de infravermelho do composto 7.



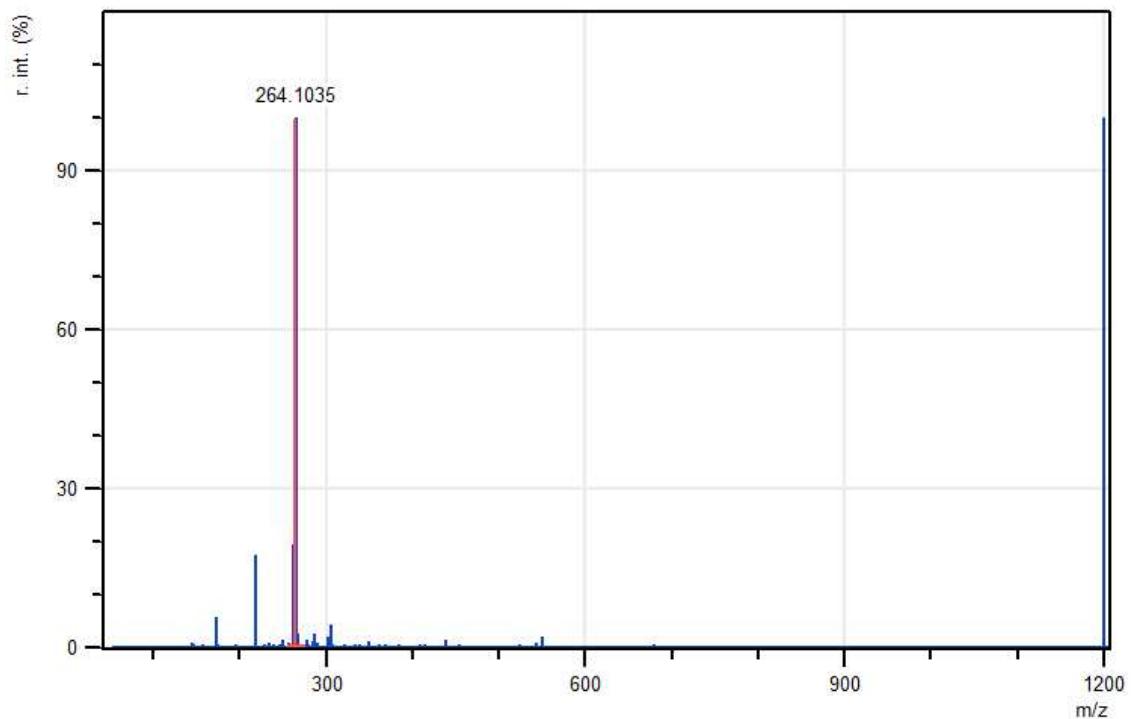
Fonte: a autora.

Figura A 8. Espectro de infravermelho do composto 8.



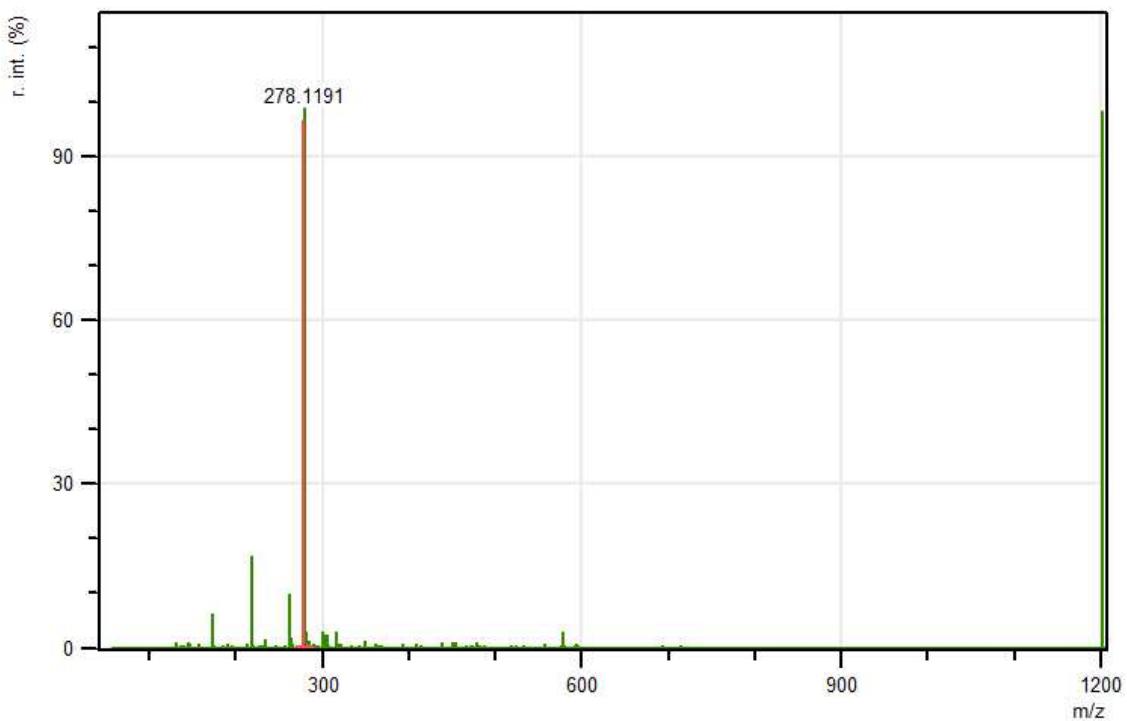
Fonte: a autora.

Figura A 9. Massas de Alta Resolução do composto **1**.



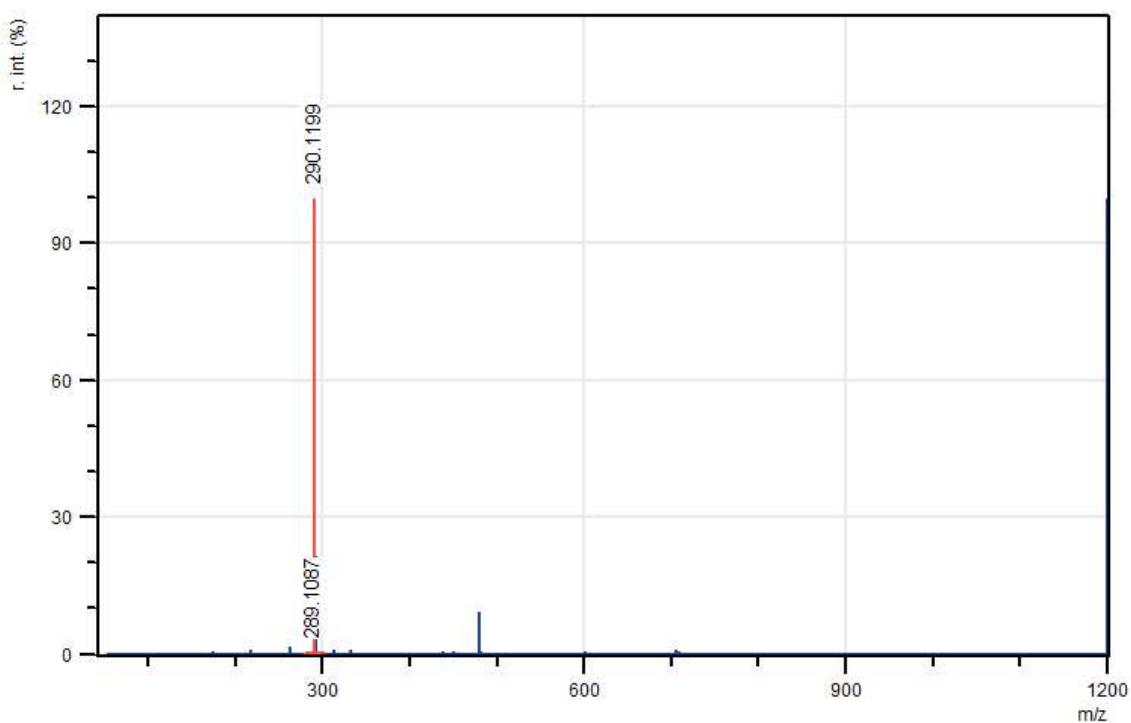
Fonte: a autora.

Figura A 10. Massas de Alta Resolução do composto **2**.



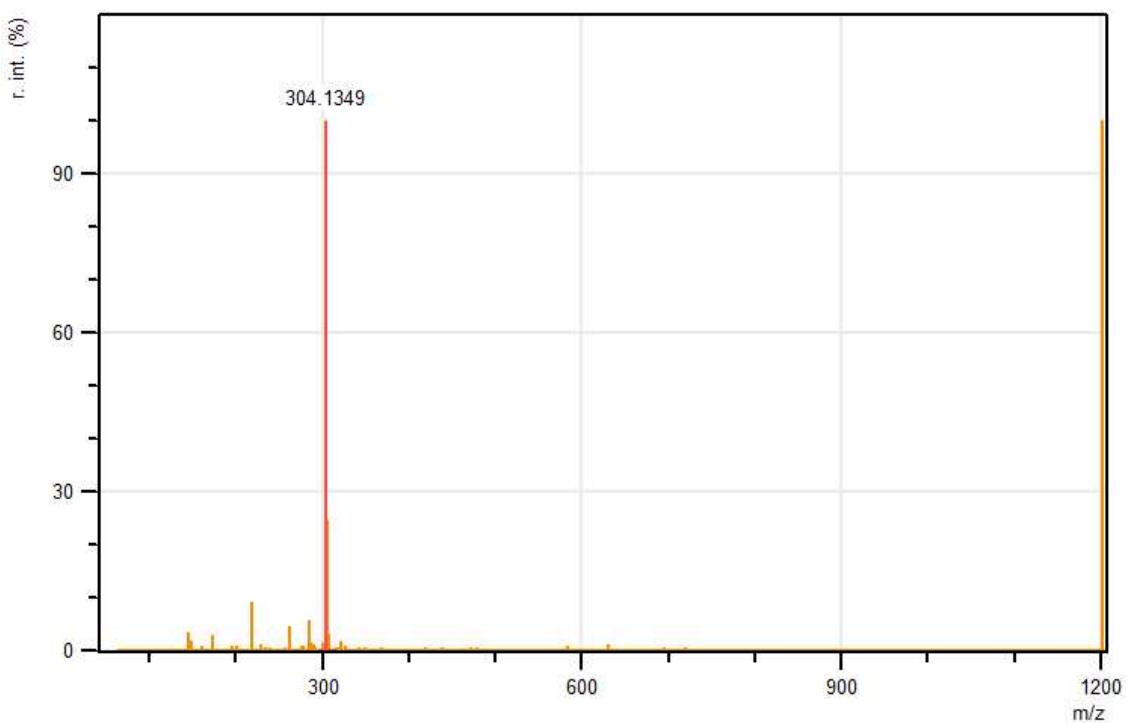
Fonte: a autora.

Figura A 11. Massas de Alta Resolução do composto 3.



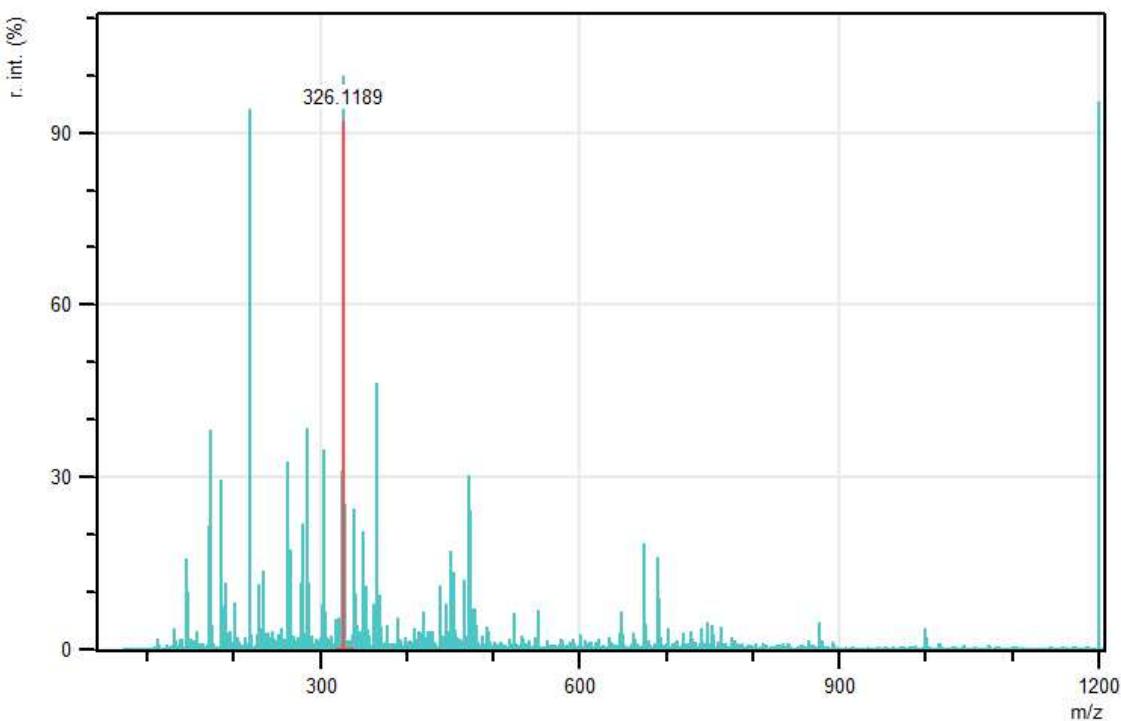
Fonte: a autora.

Figura A 12. Massas de Alta Resolução do composto 4.



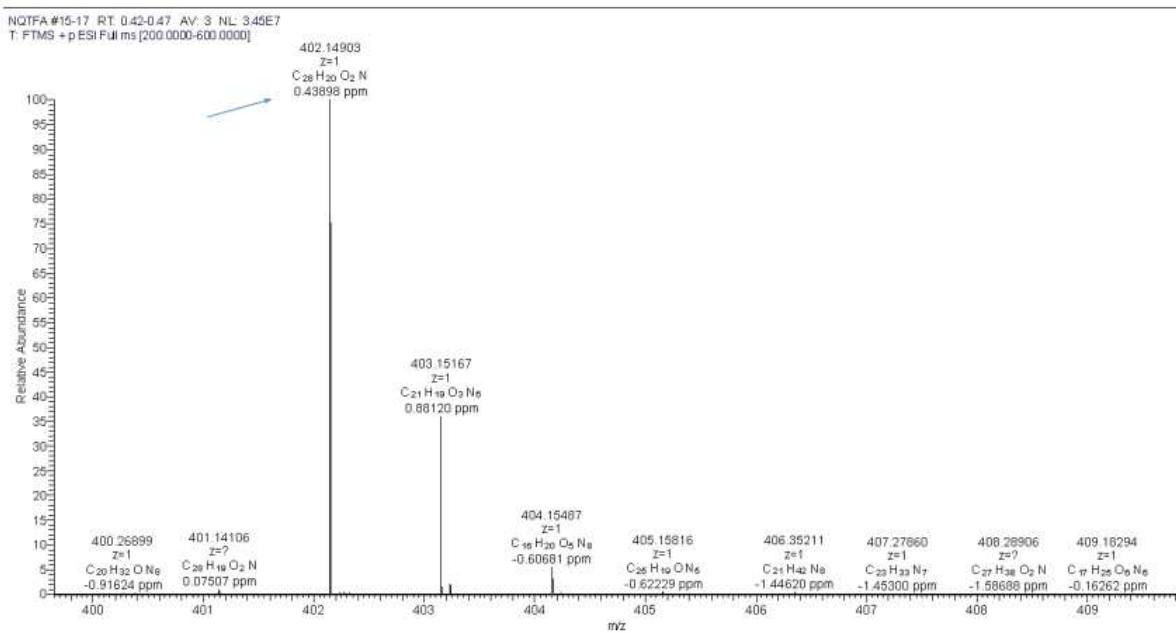
Fonte: a autora.

Figura A 13. Massas de Alta Resolução do composto 5.



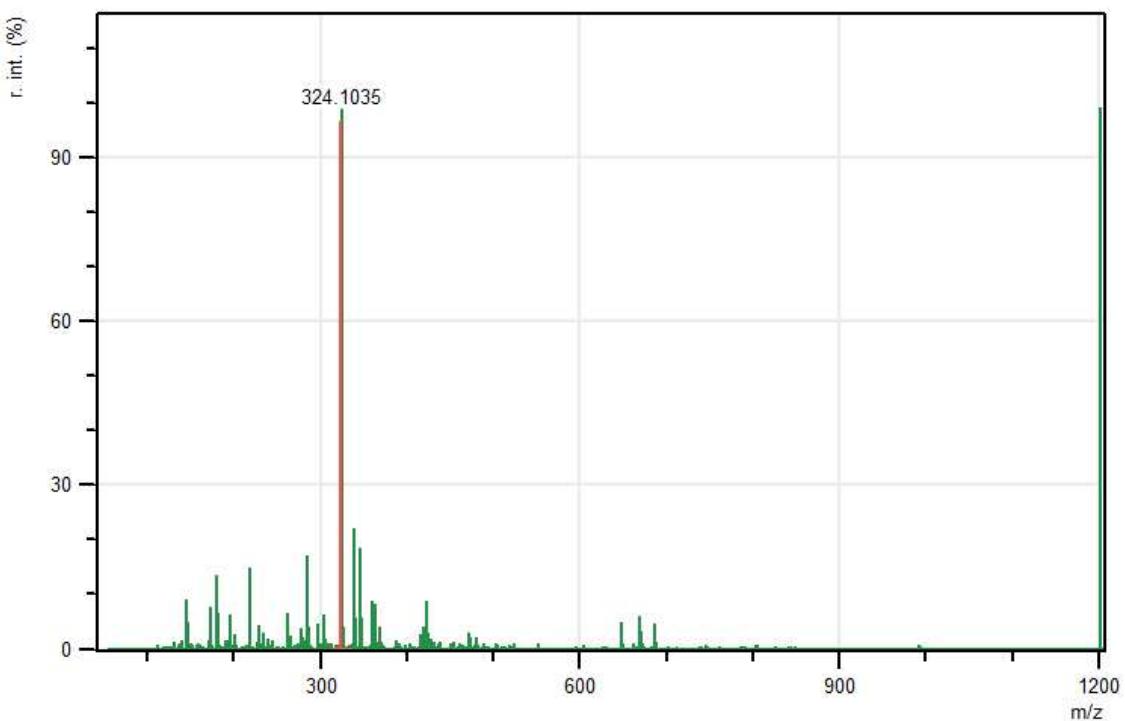
Fonte: a autora.

Figura A 14. Massas de Alta Resolução do composto 6.



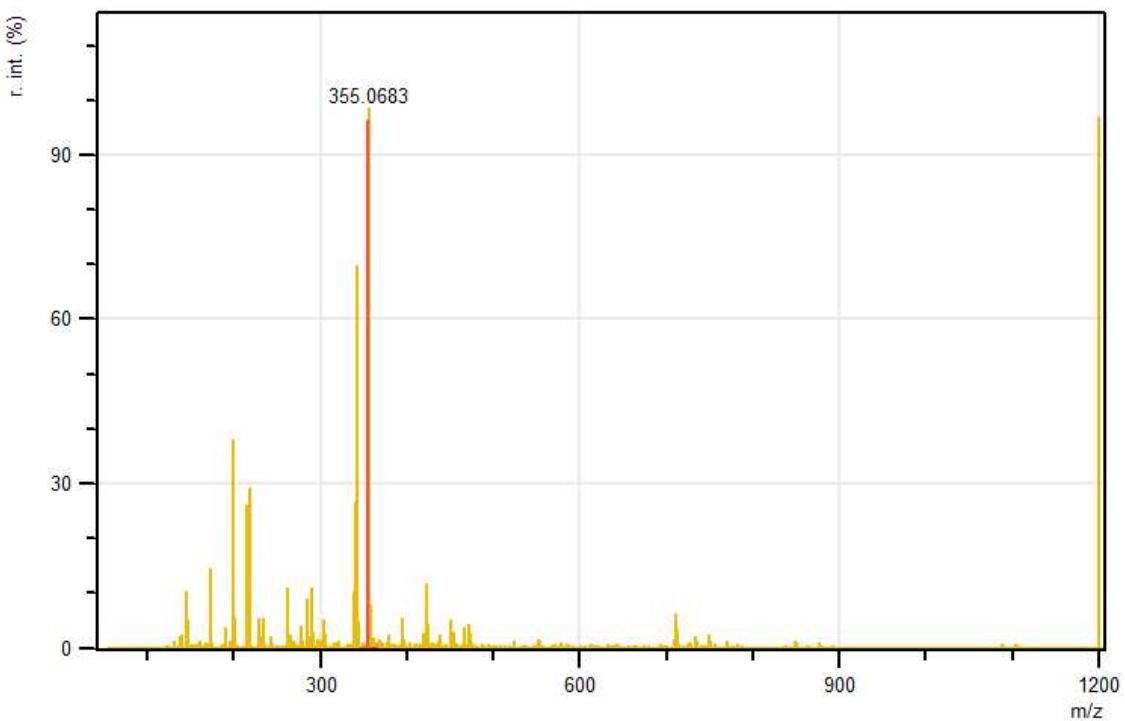
Fonte: a autora.

Figura A 15. Massas de Alta Resolução do composto 7.



Fonte: a autora.

Figura A 16. Massas de Alta Resolução do composto 8.



Fonte: a autora.

Tabela A 1. Dados Cristalográficos do composto **2**.

2	
Formula	C18 H15 N1 O2
M_w (g mol ⁻¹)	277.31
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.67018
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> (Å)	43.8714(11)
<i>b</i> (Å)	19.7533(5)
<i>c</i> (Å)	6.17580(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	5352.0 (2)
<i>Z</i>	16
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.377
μ (mm ⁻¹)	0.079
<i>F</i> (000)	2336
θ range (Deg.)	2.132 – 24.760 -54<=h<=54, -24<=k<=24, -7<=l<=7
Index ranges	
Data collected/ Independent reflections	9737/2715
R_{int}	0.0777
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2715 / 1 / 192
<i>GOF</i> on F^2	1.019
$R_{1;wR_2}$ [$I>2\sigma(I)$]	0.0491, 0.1178
$R_{I;wR_2}$ (all)	0.0553, 0.1247
$\Delta\rho_{max}$; $\Delta\rho_{min}$ (e·Å ⁻³)	0.216 and -0.248

Tabela A 2. Dados Cristalográficos do composto **3**.

3	
Formula	C19 H15 N1 O2
M_w (g mol ⁻¹)	289.32
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.6718
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pna2</i> ₁
<i>a</i> (Å)	11.1649(5)
<i>b</i> (Å)	17.9573(6)
<i>c</i> (Å)	7.0110(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1405.7(1)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.367
μ (mm ⁻¹)	0.078
<i>F</i> (000)	608
θ range (Deg.)	2.025 – 24.759 -13<=h<=13, -22<=k<=22, -8<=l<=8
Index ranges	
Data collected/ Independent reflections	16710/2876
R_{int}	0.0916
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2876 / 2 / 202
<i>GOF</i> on F^2	1.050
$R_1; wR_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0367, 0.0922
$R_1; wR_2$ (all)	0.0379, 0.0932
$\Delta\rho_{max}; \Delta\rho_{min}$ (e·Å ⁻³)	0.241 and -0.173

Tabela A 3. Dados Cristalográficos do composto **6**.

6	
Fórmula	C28 H19 N1 O2
M_w (g mol ⁻¹)	401.44
T (K)	150(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	12.9339(6)
b (Å)	8.6377(3)
c (Å)	18.0903(7)
α (°)	90
β (°)	92.258(4)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2019.5(1)
Z	4
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.320
μ (mm ⁻¹)	0.656
$F(000)$	840
θ range (Deg.)	3.420-68.240 -15<=h<=15, -10<=k<=10, -21<=l<=21
Index ranges	
Data collected/ Independent reflections	36171/3693
R_{int}	0.0947
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3693 / 0 / 280
GOF on F^2	1.061
$R_1; wR_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0572, 0.1558
R_{I,wR_2} (all)	0.0682, 0.1726
$\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min}$ (e·Å ⁻³)	0.273 and -0.292

Tabela A 4. Dados Cristalográficos do composto 7.

7	
Formula	C22 H13 N1 O2
F_w (g mol ⁻¹)	323.33
T (K)	100(2)
λ (Å)	0.67018
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
a (Å)	6.3634(3)
b (Å)	7.5873(3)
c (Å)	15.8580(7)
α (°)	90
β (°)	101.401(5)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	750.5(1)
Z	2
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.431
μ (mm ⁻¹)	0.081
$F(000)$	336
θ range (Deg.)	2.471-24.761
	-7<=h<=7,
Index ranges	-9<=k<=9, -19<=l<=19
Data collected/ Independent reflections	9675/3060
R_{int}	0.0462
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3060 / 2 / 230
GOF on F^2	1.023
$R_1; wR_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0356, 0.0876
$R_1; wR_2$ (all)	0.0389, 0.0888
$\Delta\rho_{\max}; \Delta\rho_{\min}$ (e·Å ⁻³)	0.193 and -0.210

Tabela A 5. Comprimentos de ligação selecionados para o composto 2.

Comprimento de ligação (Å)			
O(1)-C(1)	1.219(4)	C(5)-C(6)	1.390(4)
O(2)-C(4)	1.227(4)	C(6)-C(7)	1.397(4)
N(1)-C(14)	1.376(4)	C(7)-C(8)	1.385(5)
N(1)-C(17)	1.448(4)	C(8)-C(9)	1.391(5)
N(1)-C(18)	1.450(4)	C(9)-C(10)	1.380(5)
C(1)-C(2)	1.506(4)	C(11)-C(12)	1.403(4)
C(1)-C(6)	1.501(4)	C(11)-C(16)	1.397(5)
C(2)-C(11)	1.476(4)	C(12)-C(13)	1.377(5)
C(2)-C(3)	1.354(4)	C(13)-C(14)	1.414(4)
C(3)-C(4)	1.461(4)	C(14)-C(15)	1.407(4)
C(4)-C(5)	1.488(4)	C(15)-C(16)	1.383(4)
C(5)-C(10)	1.402(5)		

Tabela A 6. Ângulos de ligação selecionados para o composto 2.

Ângulo de ligação (°)			
O(1)-C(1)-C(2)	121.1(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.4(3)
O(1)-C(1)-C(6)	121.2(3)	C(7)-C(6)-C(1)	119.4(3)
O(2)-C(4)-C(3)	121.5(3)	C(7)-C(8)-C(9)	120.2(3)
O(2)-C(4)-C(5)	121.2(3)	C(8)-C(7)-C(6)	119.7(3)
N(1)-C(14)-C(13)	121.1(3)	C(9)-C(10)-C(5)	119.2(3)
N(1)-C(14)-C(15)	121.3(3)	C(10)-C(5)-C(4)	119.3(3)
C(14)-N(1)-C(17)	121.5(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.7(3)
C(14)-N(1)-C(18)	120.4(3)	C(11)-C(2)-C(1)	120.2(3)
C(17)-N(1)-C(18)	117.8(3)	C(12)-C(11)-C(2)	123.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	124.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	121.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.3(3)
C(3)-C(2)-C(11)	120.6(3)	C(15)-C(14)-C(13)	117.6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	117.2(3)	C(15)-C(16)-C(11)	122.2(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.8(3)	C(16)-C(11)-C(12)	117.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	119.8(3)	C(16)-C(11)-C(2)	119.4(3)
C(6)-C(1)-C(2)	117.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(6)-C(5)-C(10)	120.3(3)		

Tabela A 7. Comprimentos de ligação selecionados para o composto 3.

Comprimento de ligação (Å)			
O(1)-C(1)	1.211(2)	C(9)-C(10)	1.391(3)
O(2)-C(4)	1.229(2)	C(9)-C(8)	1.386(3)
N(1)-C(14)	1.369(2)	C(10)-C(5)	1.394(3)
N(1)-C(19)	1.457(3)	C(11)-C(12)	1.406(3)
C(1)-C(6)	1.493(3)	C(11)-C(16)	1.401(3)
C(2)-C(1)	1.513(3)	C(12)-C(13)	1.376(3)

C(2)-C(11)	1.463(2)	C(13)-C(14)	1.408(3)
C(2)-C(3)	1.352(3)	C(14)-C(15)	1.411(3)
C(3)-C(4)	1.458(2)	C(15)-C(16)	1.380(3)
C(4)-C(5)	1.487(3)	C(15)-C(17)	1.514(3)
C(5)-C(6)	1.398(3)	C(17)-C(18)	1.521(3)
C(6)-C(7)	1.397(3)	C(18)-C(19)	1.518(3)
C(7)-C(8)	1.382(3)		

Tabela A 8. Ângulos de ligação selecionados para o composto 3.

Ângulo de ligação (°)			
O(1)-C(1)-C(2)	121.40(17)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(2)
O(1)-C(1)-C(6)	121.06(18)	C(8)-C(9)-C(10)	120.4(2)
O(2)-C(4)-C(3)	120.68(19)	C(9)-C(10)-C(5)	119.4(2)
O(2)-C(4)-C(5)	121.69(17)	C(10)-C(5)-C(4)	120.10(19)
N(1)-C(14)-C(13)	120.37(18)	C(10)-C(5)-C(6)	120.45(19)
N(1)-C(14)-C(15)	121.01(18)	C(11)-C(2)-C(1)	120.25(16)
N(1)-C(19)-C(18)	110.21(16)	C(12)-C(11)-C(2)	123.23(18)
C(14)-N(1)-C(19)	121.97(18)	C(12)-C(13)-C(14)	121.31(18)
C(2)-C(3)-C(4)	125.06(18)	C(13)-C(12)-C(11)	120.66(18)
C(3)-C(2)-C(1)	118.47(17)	C(13)-C(14)-C(15)	118.61(17)
C(3)-C(2)-C(11)	121.28(17)	C(14)-C(15)-C(17)	119.10(17)
C(3)-C(4)-C(5)	117.62(17)	C(15)-C(16)-C(11)	122.82(18)
C(5)-C(6)-C(1)	121.74(17)	C(15)-C(17)-C(18)	110.81(17)
C(6)-C(1)-C(2)	117.53(16)	C(16)-C(11)-C(12)	117.46(17)
C(6)-C(5)-C(4)	119.41(17)	C(16)-C(11)-C(2)	119.16(17)
C(7)-C(6)-C(1)	118.98(19)	C(16)-C(15)-C(14)	118.96(18)
C(7)-C(6)-C(5)	119.25(19)	C(16)-C(15)-C(17)	121.90(18)
C(7)-C(8)-C(9)	120.3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	109.96(16)

Tabela A 9. Comprimentos de ligação selecionados para o composto 6.

Comprimento de ligação (Å)			
O(1)-C(1)	1.219(2)	C(11)-C(16)	1.396(3)
O(2)-C(4)	1.231(2)	C(12)-C(13)	1.379(3)
N(1)-C(14)	1.406(2)	C(13)-C(14)	1.393(3)
N(1)-C(17)	1.421(2)	C(14)-C(15)	1.402(3)
N(1)-C(23)	1.426(2)	C(15)-C(16)	1.382(3)
C(1)-C(6)	1.490(3)	C(17)-C(22)	1.386(3)
C(1)-C(2)	1.499(3)	C(17)-C(18)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.351(3)	C(18)-C(19)	1.389(3)
C(2)-C(11)	1.474(3)	C(19)-C(20)	1.385(3)
C(3)-C(4)	1.456(3)	C(20)-C(21)	1.384(3)
C(4)-C(5)	1.488(3)	C(21)-C(22)	1.385(3)
C(5)-C(10)	1.388(3)	C(23)-C(28)	1.387(3)
C(5)-C(6)	1.396(3)	C(23)-C(24)	1.387(3)

C(9)-C(10)	1.385(3)	C(24)-C(25)	1.389(3)
C(9)-C(8)	1.392(3)	C(25)-C(26)	1.382(3)
C(6)-C(7)	1.393(3)	C(26)-C(27)	1.383(3)
C(7)-C(8)	1.376(3)	C(27)-C(28)	1.385(3)
C(11)-C(12)	1.398(3)		

Tabela A 10. Ângulos de ligação selecionados para o composto 6.

Ângulo de ligação (°)			
O(1)-C(1)-C(2)	121.1(2)	C(10)-C(5)-C(4)	120.68(2)
O(1)-C(1)-C(6)	120.5 (2)	C(10)-C(5)-C(6)	120.27(2)
O(2)-C(4)-C(3)	121.1(2)	C(10)-C(9)-C(8)	119.47(2)
O(2)-C(4)-C(5)	120.9(2)	C(11)-C(2)-C(1)	119.88(2)
C(13)-C(14)-N(1)	120.5(2)	C(12)-C(11)-C(2)	122.16(2)
C(14)-N(1)-C(17)	120.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.73(2)
C(14)-N(1)-C(23)	120.6(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.35(2)
C(15)-C(14)-N(1)	121.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.42(2)
C(17)-N(1)-C(23)	118.3(2)	C(15)-C(16)-C(11)	121.44(2)
C(18)-C(17)-N(1)	120.1(2)	C(16)-C(11)-C(12)	117.58(2)
C(22)-C(17)-N(1)	120.3(2)	C(16)-C(11)-C(2)	120.14(2)
C(24)-C(23)-N(1)	119.4(2)	C(16)-C(15)-C(14)	120.36(2)
C(28)-C(23)-N(1)	121.0(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.57(2)
C(2)-C(3)-C(4)	124.7(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(2)	C(20)-C(21)-C(22)	119.9(2)
C(3)-C(2)-C(11)	122.0(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.76(2)
C(3)-C(4)-C(5)	118.0(2)	C(21)-C(22)-C(17)	120.52(2)
C(5)-C(6)-C(1)	121.2(2)	C(22)-C(17)-C(18)	119.66(2)
C(6)-C(1)-C(2)	118.4(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.03(2)
C(6)-C(5)-C(4)	119.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	119.40(2)
C(7)-C(6)-C(1)	119.6(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.36(2)
C(7)-C(6)-C(5)	119.3(2)	C(26)-C(27)-C(28)	120.68(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.8(2)	C(27)-C(28)-C(23)	119.92(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.1(2)	C(28)-C(23)-C(24)	119.59(2)
C(9)-C(10)-C(5)	120.1(2)		

Tabela A 11. Comprimentos de ligação selecionados para o composto 7.

Comprimento de ligação (Å)			
O(1)-C(1)	1.225(3)	C(11)-C(12)	1.415(3)
O(2)-C(4)	1.226(3)	C(12)-C(13)	1.385(3)
N(1)-C(14)	1.379(3)	C(13)-C(14)	1.397(3)
N(1)-C(18)	1.386(3)	C(15)-C(14)	1.414(3)
C(2)-C(1)	1.488(3)	C(15)-C(16)	1.400(3)
C(2)-C(3)	1.348(3)	C(15)-C(17)	1.447(3)
C(3)-C(4)	1.474(3)	C(16)-C(11)	1.391(3)
C(4)-C(5)	1.489(3)	C(18)-C(17)	1.416(3)

C(5)-C(10)	1.401(3)	C(18)-C(19)	1.391(3)
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(19)-C(20)	1.384(4)
C(6)-C(1)	1.501(3)	C(2)-C(11)	1.481(3)
C(6)-C(7)	1.393(3)	C(20)-C(21)	1.403(4)
C(7)-C(8)	1.389(3)	C(21)-C(22)	1.390(3)
C(8)-C(9)	1.390(4)	C(22)-C(17)	1.395(3)
C(9)-C(10)	1.385(4)		

Tabela A 12. Ângulos de ligação selecionados para o composto 7.

Ângulo de ligação (°)			
O(1)-C(1)-C(2)	121.3(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)
O(1)-C(1)-C(6)	120.6(2)	C(11)-C(16)-C(15)	119.3(2)
O(2)-C(4)-C(3)	120.7(2)	C(11)-C(2)-C(1)	119.82(19)
O(2)-C(4)-C(5)	122.0(2)	C(12)-C(11)-C(2)	119.7(2)
N(1)-C(14)-C(13)	129.5(2)	C(12)-C(13)-C(14)	117.7(2)
N(1)-C(14)-C(15)	108.8(2)	C(13)-C(12)-C(11)	121.6(2)
N(1)-C(18)-C(17)	108.90(19)	C(13)-C(14)-C(15)	121.69(19)
N(1)-C(18)-C(19)	129.3(2)	C(14)-C(15)-C(17)	106.88(19)
C(2)-C(1)-C(6)	118.11(19)	C(14)-N(1)-C(18)	109.17(18)
C(2)-C(3)-C(4)	123.8(2)	C(16)-C(11)-C(12)	120.0(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(2)	C(16)-C(11)-C(2)	119.91(19)
C(3)-C(2)-C(11)	120.5(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)	117.24(19)	C(16)-C(15)-C(17)	133.6(2)
C(5)-C(6)-C(1)	120.6(2)	C(18)-C(17)-C(15)	106.24(19)
C(5)-C(6)-C(7)	120.5(2)	C(19)-C(18)-C(17)	121.8(2)
C(6)-C(5)-C(10)	119.8(2)	C(19)-C(20)-C(21)	121.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.31(19)	C(20)-C(19)-C(18)	117.5(2)
C(7)-C(6)-C(1)	118.9(2)	C(21)-C(22)-C(17)	118.8(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.5(2)	C(22)-C(17)-C(15)	134.2(2)
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(2)	C(22)-C(17)-C(18)	119.6(2)
C(9)-C(10)-C(5)	119.7(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.6(2)
C(10)-C(5)-C(4)	119.9(2)		

Tabela A 13. Ângulo entre os planos definidos pelo grupo naftoquinona e o grupo fenila.

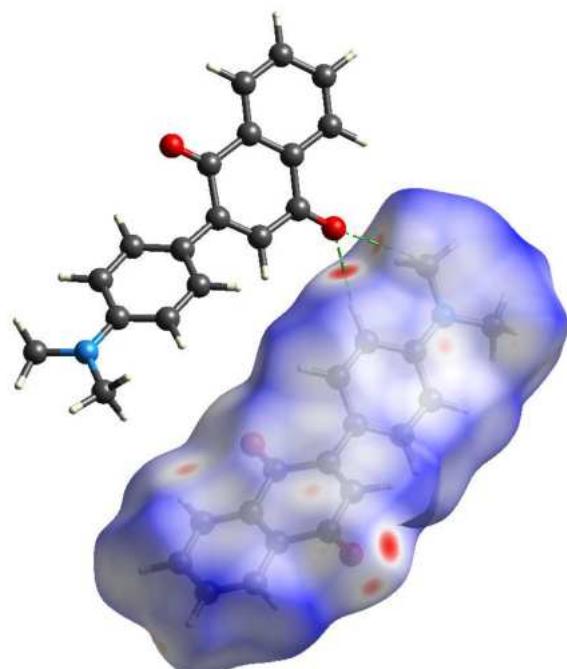
	2	3	6	7
C1-C2-C11-C12	46.6(4)°	-43.3(3)°	39.2(3)°	-48.8(3)°

Tabela A 14. Parâmetros de ligação de hidrogênio para o composto 2.

D-H (Å)	H···A (Å) ^a	D···A (Å) ^b	D-H···A (°)	Operação de simetria ^a

C9-H9···Cg1 ^{a,b}	0.95	2.78	3.517(4)	136	3/4-x, 1/4+y, -1/4+z
C17-H17A···Cg3 ^{a,b}	0.98	2.89	3.812(4)	158	1-x, 1/2-y, 1/2+y
C18-H18B···Cg2 ^{a,b}	0.98	2.88	3.768(4)	151	1/4+x, 3/4-y, -1/4+z
C18-H18C···Cg2 ^{a,b}	0.98	2.87	3.592(4)	131	1-x, 1-y, z
C13-H13···O2 ^a	0.95	2.49	3.357(4)	151	1-x, 1-y, -1+z
C18-H18C···O2 ^a	0.98	2.54	3.317(4)	1.36	1-x, 1-y, -1+z

Figura A 17. Superfície de Hirshfeld do composto **2** mapeada com d_{norm} . Linhas verdes tracejadas mostrando as ligações de hidrogênio.

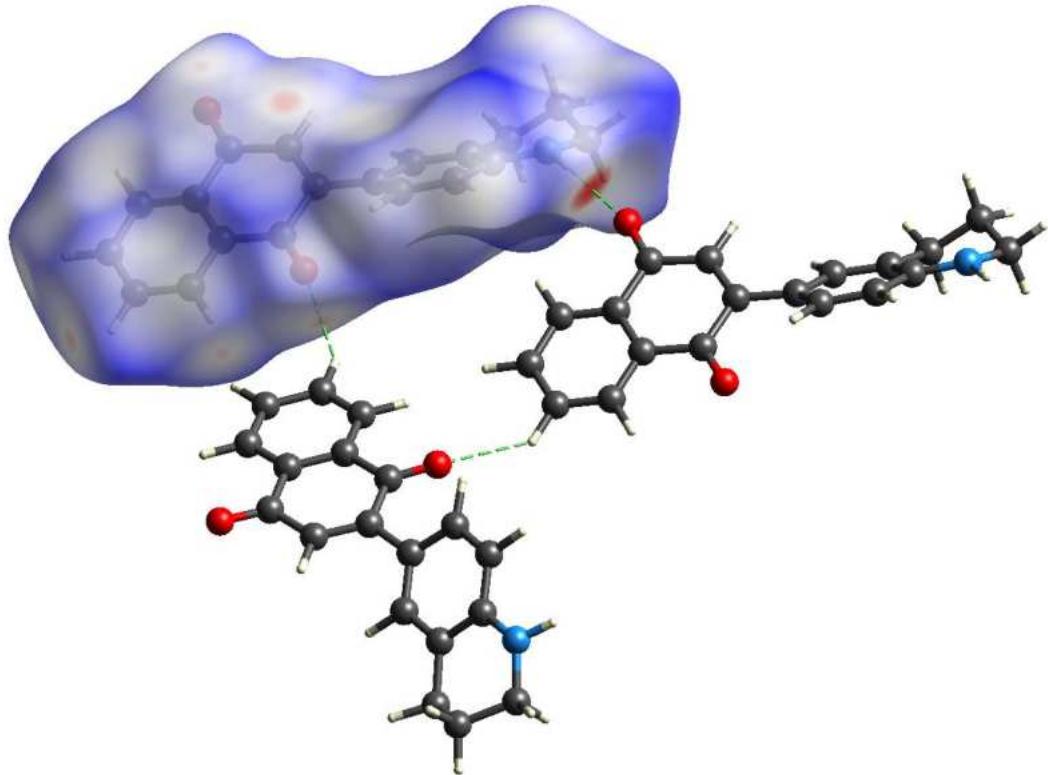


^bCg é o centroide do anel.

Fonte: a autora.

Tabela A 15. Parâmetros de ligação de hidrogênio para o composto 3.

	D-H (Å)	H···A (Å) ^a	D···A (Å) ^b	D-H···A (°)	Operação De simetria ^a
N1-H1···O2 ^a	0.90(2)	2.19(2)	2.963(2)	144(2)	-1+x, y, z
C8-H8···O1 ^a	0.95	2.58	3.368(3)	140	1/2+x, 1/2-y, z
C13-H13···Cg4 ^{a,b}	0.95	2.63	3.483(2)	150	-x, 1-y, -1/2+z

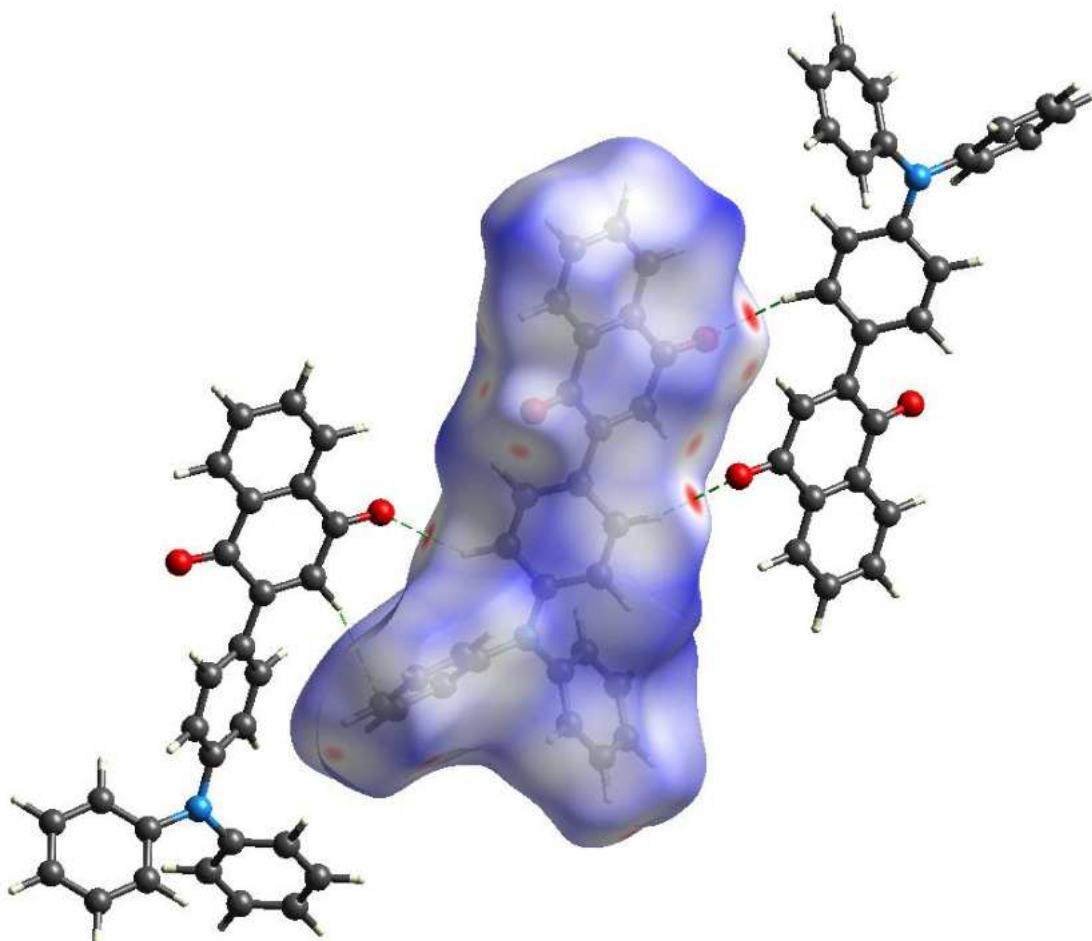
^bCg é o centroide do anel.**Figura A 18.** Superfície de Hirshfeld do composto 3 mapeada com d_{norm} . Linhas verdes tracejadas mostrando as ligações de hidrogênio.

Fonte: a autora.

Tabela A 16. Parâmetros de ligação de hidrogênio para o composto 6.

	D-H (Å)	H···A (Å) ^a	D···A (Å) ^b	D-H···A (°)	Operação de simetria ^a
C13-H13···O2 ^a	0.95	2.52	3.310(2)	140	x, 1/2-y, -1/2+z
C16-H16···O2 ^a	0.95	2.53	3.424(2)	157	1-x, 1-y, 2-z
C9-H9···Cg4 ^a	0.95	2.80	3.644(2)	149	1+x, 1/2-y, 1/2+z
C24-H24···Cg2 ^a	0.95	2.82	3.592(2)	139	1-x, -1/2+y, 3/2-z

Figura A 19. Superfície de Hirshfeld do composto **6** mapeada com d_{norm} . Linhas verdes tracejadas mostrando as ligações de hidrogênio.

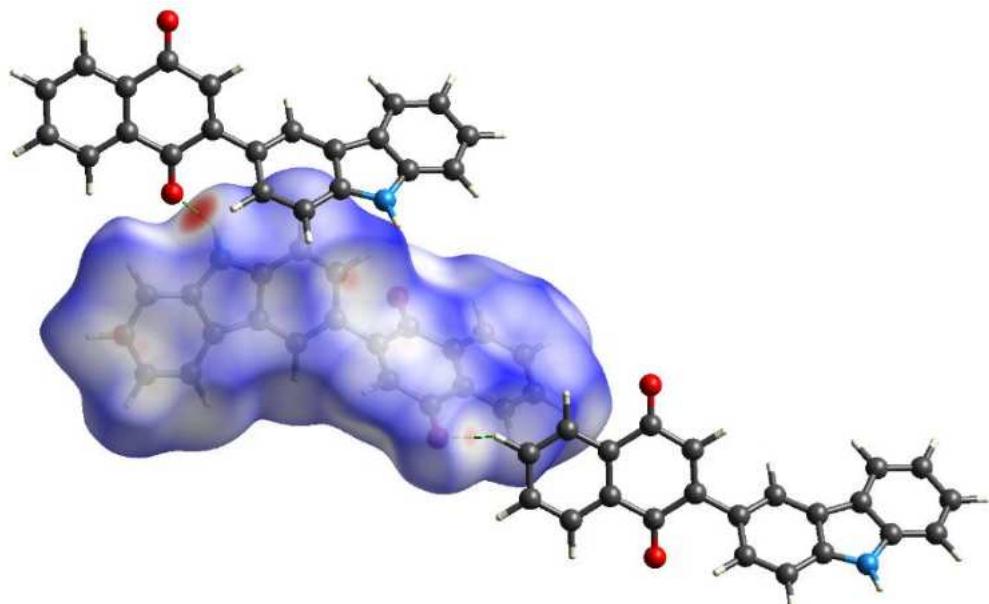


Fonte: a autora.

Tabela A 17. Parâmetros de ligação de hidrogênio para o composto **7**.

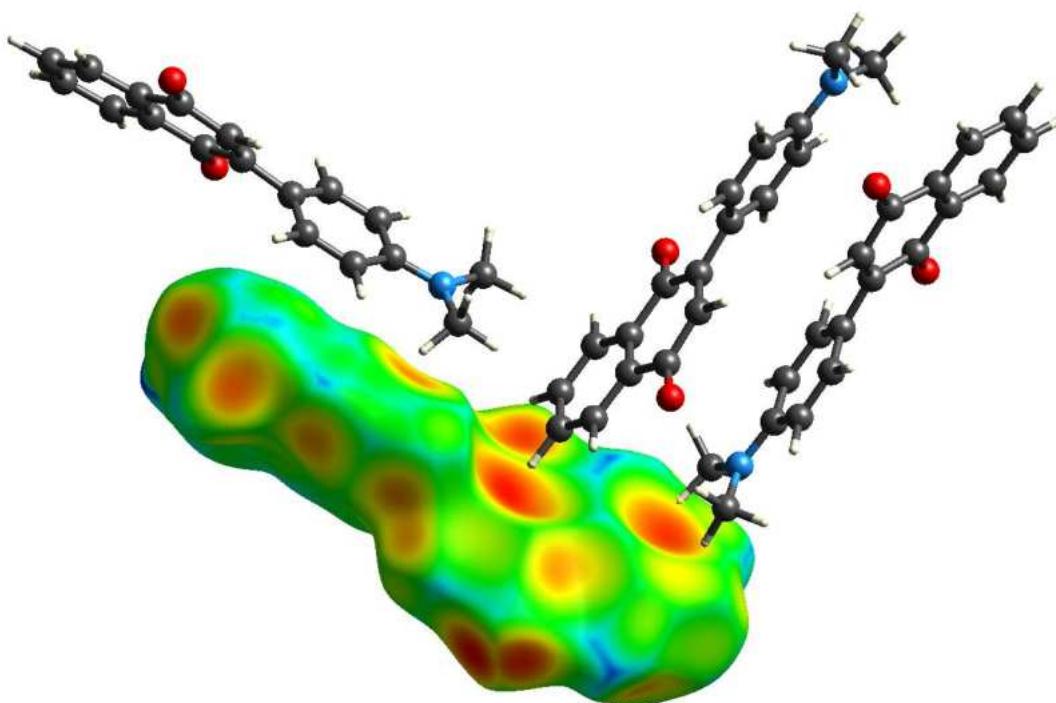
	D-H (Å)	H···A (Å) ^a	D···A (Å) ^b	D-H···A (°)	Operação de simetria ^a
N1-H1···O1 ^a	0.88(3)	2.14(3)	2.883(3)	143(2)	2-x, 1/2+y, 1-z
C9-H9···O2 ^a	0.95	2.55	3.215(3)	127	1-x, -1/2+y, 2-z

Figura A 20. Superfície de Hirshfeld do composto **7** mapeada com d_{norm} . Linhas verdes tracejadas mostrando as ligações de hidrogênio.



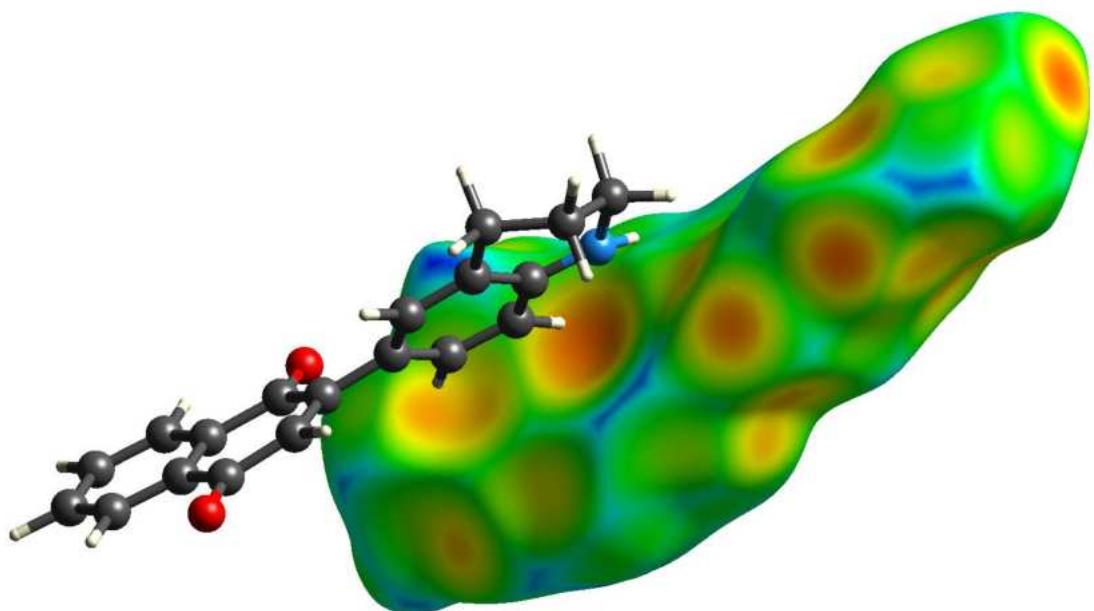
Fonte: a autora.

Figura A 21. Superfície de Hirshfeld do composto **2** mapeada com d_e .



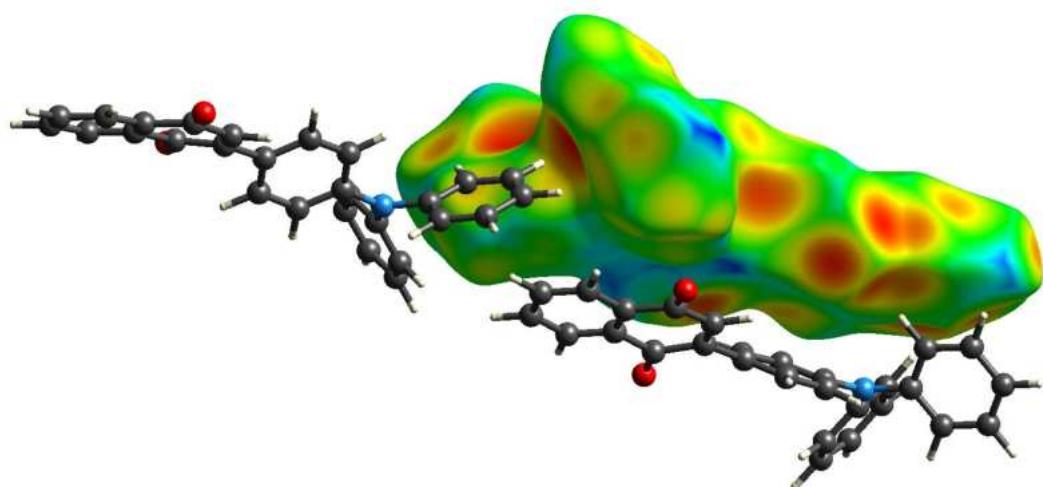
Fonte: a autora.

Figura A 22. Superfície de Hirshfeld do composto **3** mapeada com d_e .



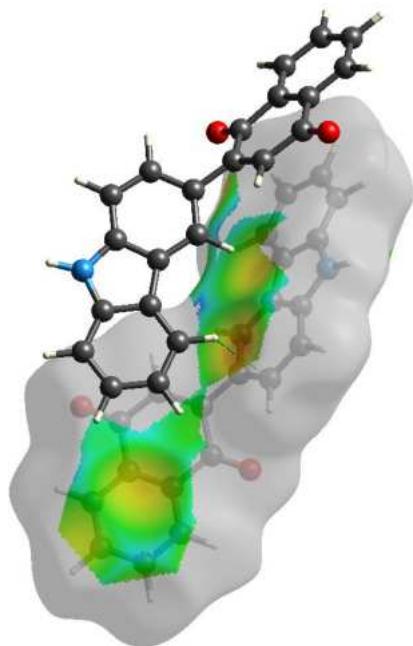
Fonte: a autora.

Figura A 23. Superfície de Hirshfeld do composto **3** mapeada com d_e .



Fonte: a autora.

Figura A 24. Superfície de Hirshfeld do composto **7** mapeada com d_e . A área colorida está relacionada aos contatos C...H.



Fonte: a autora.

Tabela A 18. Parâmetros de interação π - π para o composto **2**.

	$C_g \cdots C_g^a$ (Å)	Slippage (Å) ^b	a (°) ^c	Operação de simetria ^d
$Cg1 \cdots Cg3^d$	3.678(2)	1.594	7.3	1-x, 1-y, z
$Cg3 \cdots Cg1^d$	3.678(2)	1.187	7.3	1-x, 1-y, z

^aCg is the centroid of the ring. ^bOffset between ring centroids. ^cAngle between ring planes.

Tabela A 19. Parâmetros de interação π - π para o composto **3**.

	$C_g \cdots C_g^a$ (Å)	Slippage (Å) ^b	a (°) ^c	Operação de simetria ^d
$Cg2 \cdots Cg2^d$	3.800(1)	1.820	14.9(1)	1-x, 1-y, -1/2+z
$Cg2 \cdots Cg2^d$	3.800(1)	1.170	14.9(1)	1-x, 1-y, 1/2+z

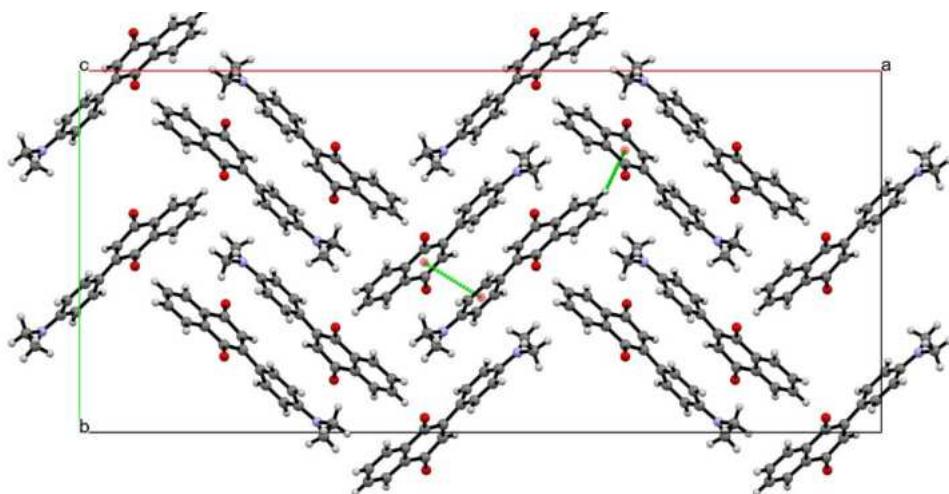
^aCg is the centroid of the ring. ^bOffset between ring centroids. ^cAngle between ring planes.

Tabela A 20. Parâmetros de interação π - π para o composto **7**.

	$C_g \cdots C_g^a$ (Å)	Slippage (Å) ^b	a (°) ^c	Operação de simetria ^d
$Cg2 \cdots Cg5^d$	3.828(1)	1.506	13.9(1)	1-x, -1/2+y, 1-z
$Cg5 \cdots Cg2^d$	3.828(1)	1.850	13.9(1)	1-x, 1/2+y, 1-z

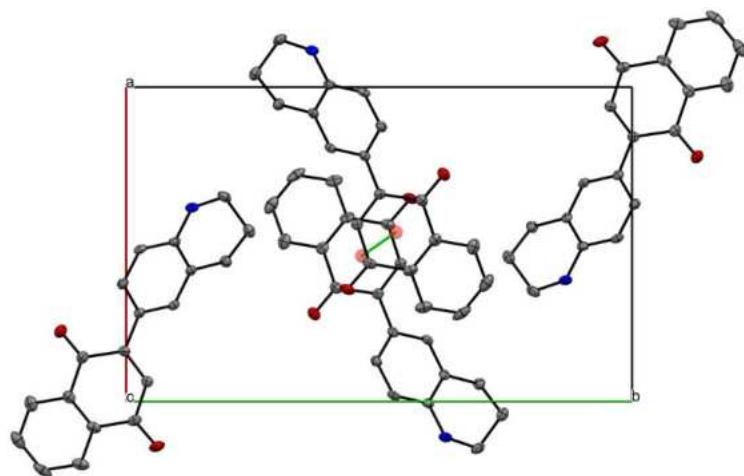
^aCg é o centroide do anel. ^bDeslocamento entre os centroides dos anéis. ^cÂngulo entre os planos dos anéis.

Figura A 25. Vista do arranjo cristalino do composto **2** ao longo do eixo **b**. Linhas verdes tracejadas indicando interações π - π e ligações de hidrogênio.



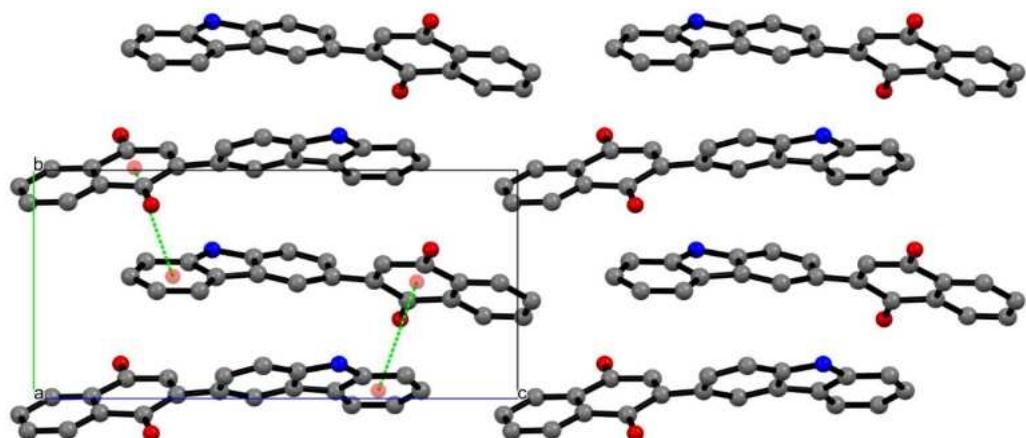
Fonte: a autora.

Figura A 26. Vista do arranjo cristalino do composto **3** ao longo do eixo **b**. Linhas verdes tracejadas indicando interações π - π e ligações de hidrogênio.



Fonte: a autora.

Figura A 27. Vista do arranjo cristalino do composto 7 ao longo do eixo b. Linhas verdes tracejadas indicando interações π - π e ligações de hidrogênio.



Fonte: a autora.

ANEXOS

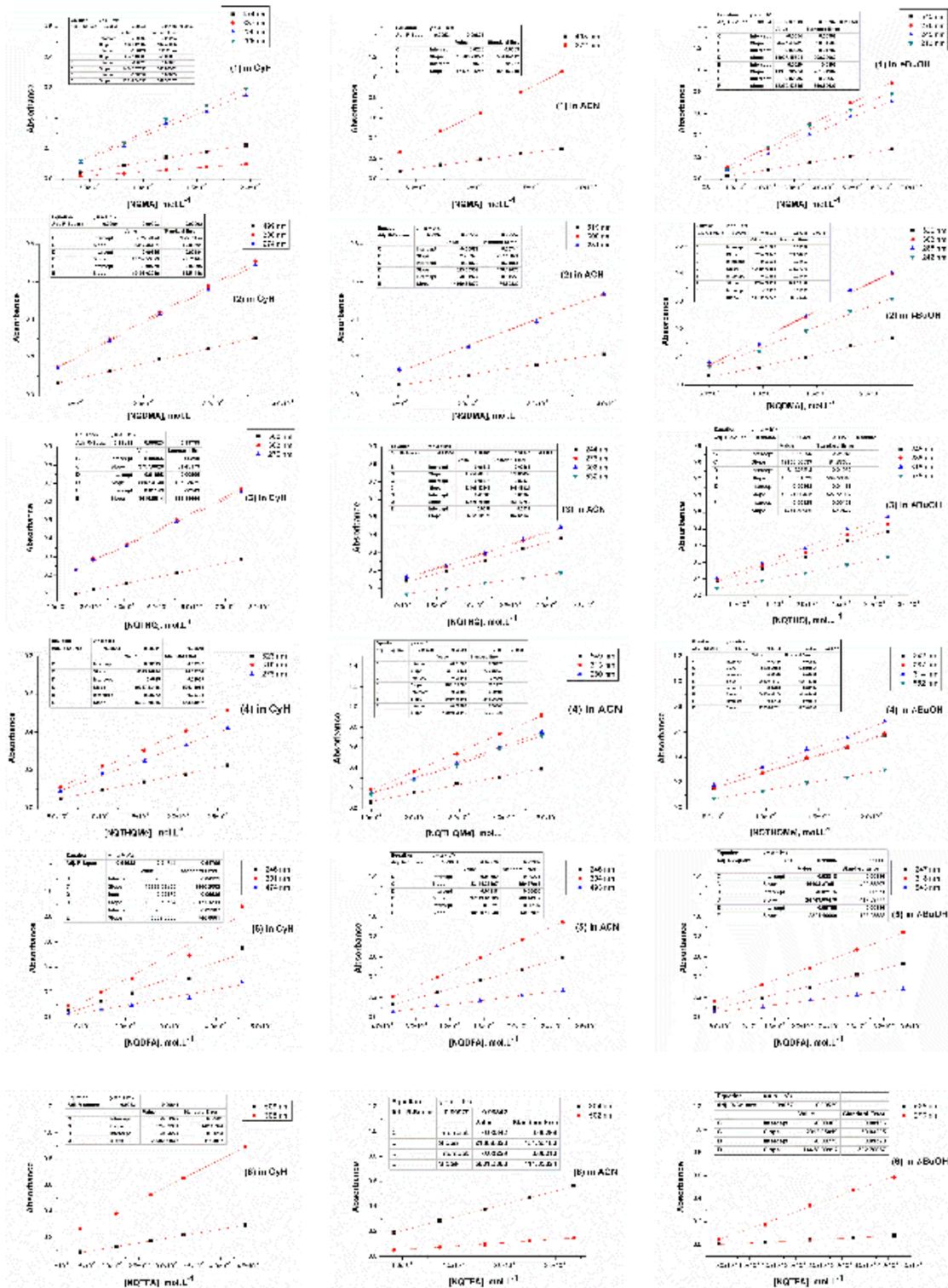
Tabela A 21. Tabela com os máximos de absorção de **1-8** em 12 solventes.

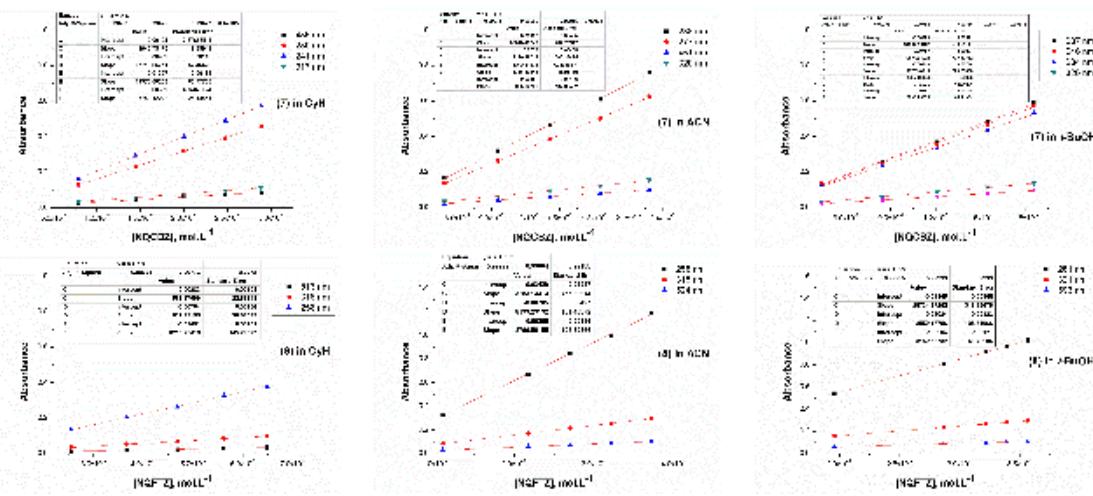
Solvente	1		2		3		4		5		6		7		8	
	$\lambda_{\text{máx}}$	$\log \epsilon$														
CH	474	3,76	499	3,92	500	3,57	523	3,92	474	3,80	508	3,84	317	3,57	513	3,04
	337	3,41	300	4,20	303	3,94	310	4,28	301	4,30	306	4,32	280	4,20	316	3,49
	290	4,16	274	4,28	270	3,94	276	4,19	246	4,09			241	4,29	258	4,08
	269	4,19														
PhCl	504	3,80	530	3,72	531	3,76	559	3,85	498	3,82	523	3,71	458	3,58	534	3,38
	293	4,21	308	4,09	310	4,12	319	4,22	308	4,35	309	4,26	320	3,79	314	3,88
Tol	498	3,87	518	3,86	523	3,99	546	4,13	494	3,89	515	3,72	457	3,65	532	3,44
	294	4,28	304	4,24	307	4,38	315	4,51	308	4,41	303	4,47	321	3,85	318	3,93
THF	512	3,79	519	3,80	540	3,89	545	3,58	506	3,87	506	3,74	462	3,67	543	3,53
	300	4,17	304	4,17	313	4,22	314	3,95	310	4,38	302	4,45	322	3,83	320	3,95
	277	4,18	289	4,16	281	4,16	283	3,87	246	4,18			282	4,45	260	4,51
CHL	506	3,84	535	3,85	533	3,94	565	4,17	502	3,92	534	3,72	462	3,78	530	3,59
	274	4,32	308	4,22	310	4,30	319	4,53	306	4,46	311	4,23	320	3,97	320	4,08
	254	4,27	284	4,21	277	4,31	285	4,45					282	4,55	260	4,63
DCM			532	3,92	530	3,89	562	4,07	496	3,87	523	3,72	454	3,65	529	3,42
	502	3,89	307	4,29	308	4,23	314	4,41	305	4,41	304	4,38	320	3,83	323	3,91
	274	4,34	283	4,28	277	4,25	287	4,35	247	4,22			279	4,43	259	4,51
			244	4,16			242	4,34					240	4,52		
DMSO	535	3,78	539	3,72	569	3,80	570	3,94	525	3,77	515	3,72	477	3,58	558	3,42
	304	4,17	309	4,11	320	4,14	309	4,31	317	4,30	303	4,47	284	4,38	321	3,92
	282	4,16														
ACN	498	3,71	519	3,76	532	3,75	549	3,92	493	4,02	502	3,75	451	3,64	524	3,45
	272	4,26	300	4,15	276	4,13	313	4,28	304	4,57	304	4,32	277	4,43	315	3,91
			281	4,15	244	4,07	241	4,17					238	4,52	258	4,51

ANEXOS

Solvente	1		2		3		4		5		6		7		8	
	λmáx	log ε														
MeOH	520	3,81	532	3,84	554	3,86	561	4,13	514	3,87	510	3,15	470	3,45	552	3,50
	276	4,32	299	4,23	312	4,21	314	4,50	309	4,40	298	4,08	328	3,55	316	3,97
EtOH	536	3,76	531	3,88	563	3,80	561	3,87	525	3,90	516	3,48	480	3,47	568	3,53
	275	4,25	302	4,26	314	4,16	315	4,24	314	4,41	304	4,02	322	3,61	319	3,98
iPrOH	539	3,82	533	3,72	573	3,89	564	3,88	536	3,89	521	3,42	488	3,46	584	3,57
	302	4,17	301	4,09	316	4,24	316	4,24	317	4,38	303	4,00	326	3,55	324	4,02
t-BuOH	282	4,18	285	4,09	283	4,14	283	4,15	246	4,18	241	3,91	283	4,19	260	4,56
	243	4,05	243	3,97	242	4,11	242	4,13	246	4,20	236	4,23	246	4,46	261	4,47

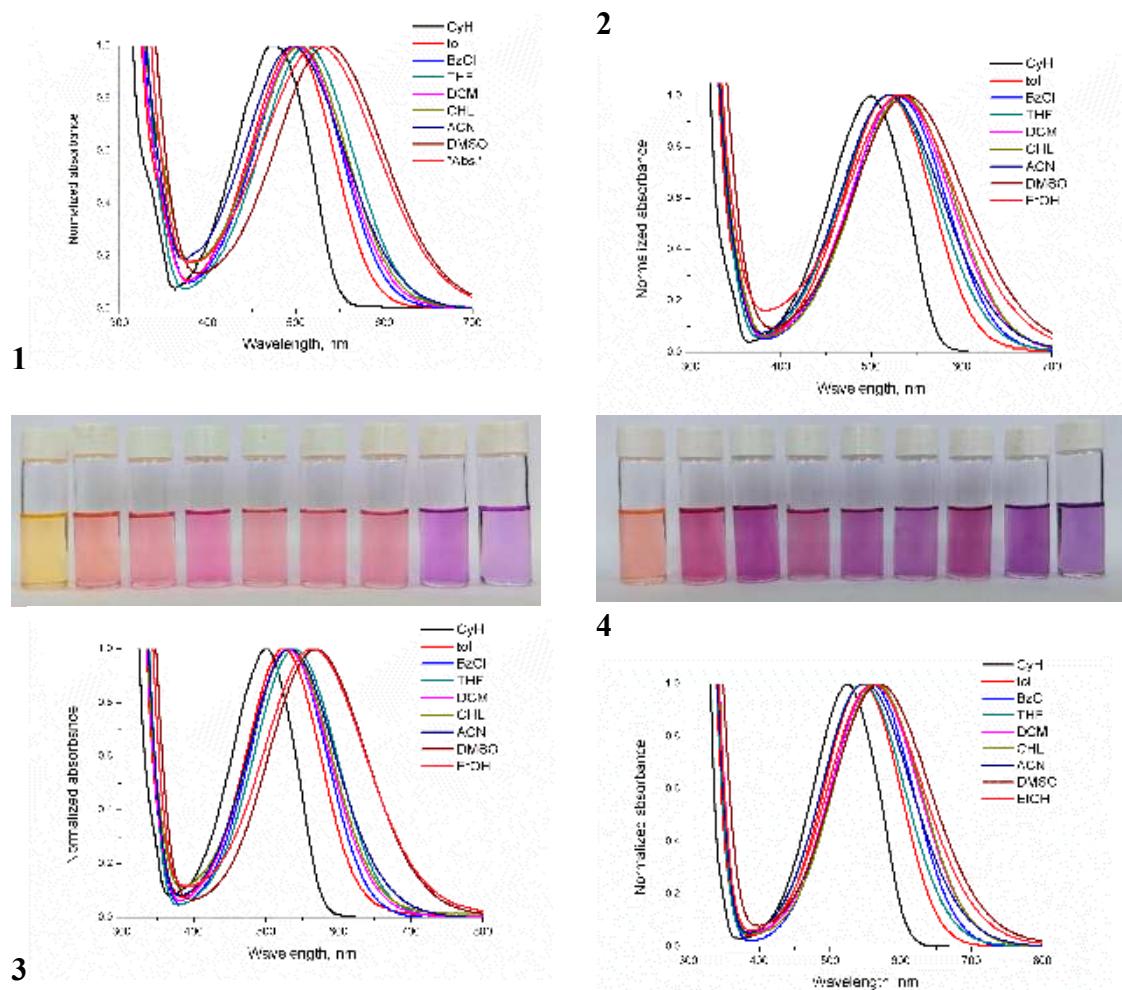
Figura A 28. Gráfico obtidos para determinação do coeficiente de absorção molar (ε) dos compostos 1-8 em solventes de diferentes polaridades (cicloexano, acetonitrila e t-butanol).





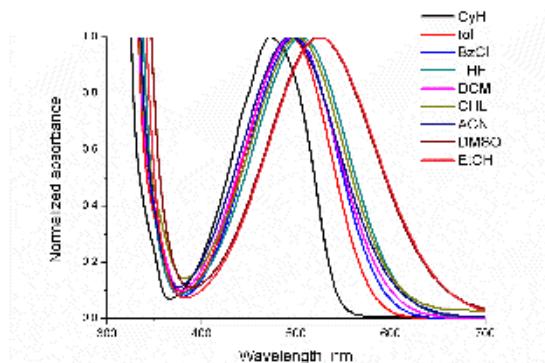
Fonte: a autora.

Figura A 29. Soluções dos compostos **1-8** em cicloexano (CyH), tolueno (Tol), clorobenzeno (BzCl), tetraidrofurano (THF), diclorometano (DCM), triclorometano (CHL), acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO) e etanol (EtOH), respectivamente, da esquerda para a direita.

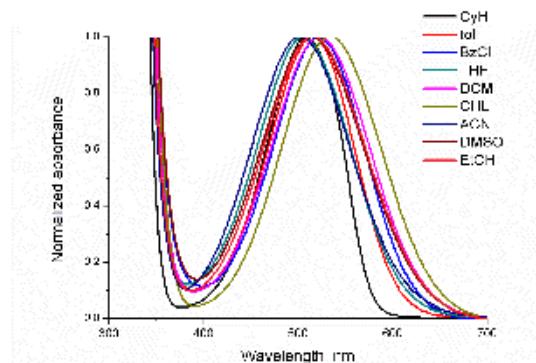




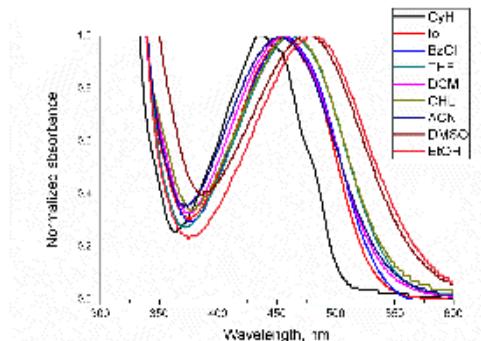
5



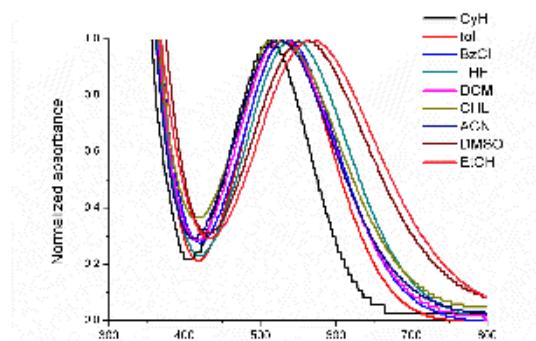
6



7

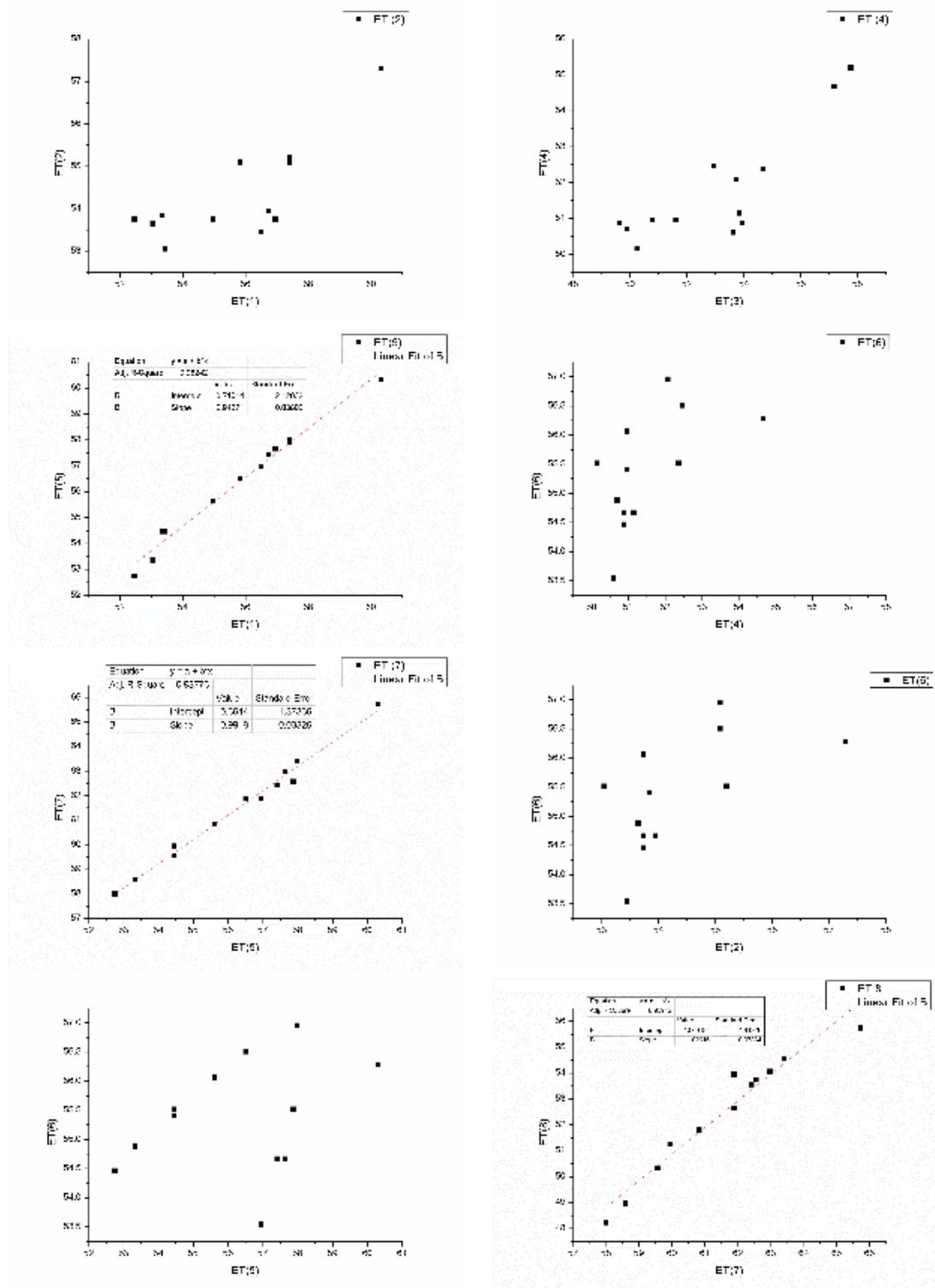


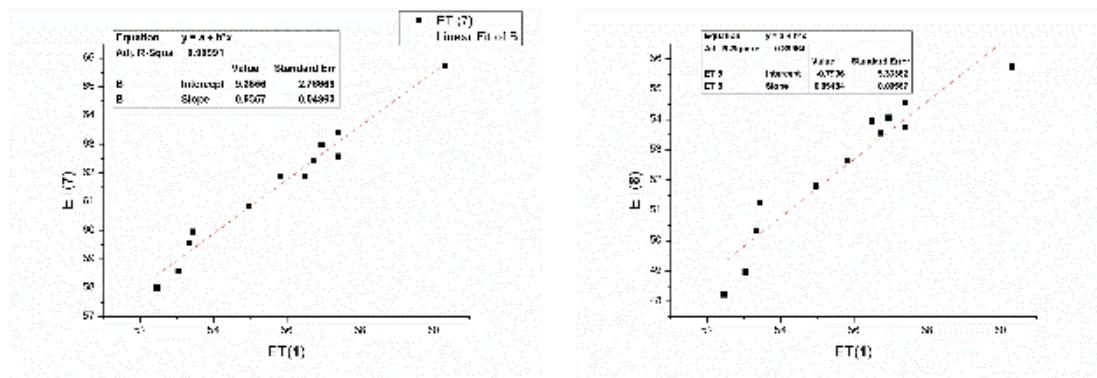
8



Fonte: a autora.

Figura A 30. Correlação dos valores de ET para os pares de moléculas 1-2, 3-4, 1-5, 4-6, 5-7, 2-6, 5-6, 7-8, 1-7 e 1-8.





Fonte: a autora.

Tabela A 22. Coeficientes de regressão a, b e s obtidos a partir da análise multiparamétrica de Kamlet–Abboud–Taft, por meio do tratamento dos valores de E_T (corante) para os corantes **1–5** e **7–8** em diversos solventes.

Dye	E_T (dye)0	a	b	s	r	S.D.
1	59.8	-1.63	-4.35	-2.81	0.88	0.94
	59.3	—	-5.26	-2.38	0.84	1.04
	59.4	-3.91	—	-4.20	0.55	1.72
	58.1	-1.16	-4.77	—	0.80	1.15
2	57.0	-1.51	-0.38	-3.42	0.76	0.67
	56.6	—	-1.11	-3.12	0.60	0.82
	56.9	-1.71	—	-3.50	0.74	0.65
	55.0	-1.10	-0.83	—	0.26	1.11
3	56.9	-1.60	-4.37	-3.03	0.93	0.69
	56.9	—	-5.42	3.24	0.91	0.85
	57.0	-4.36	—	-4.72	0.70	1.56
	55.6	-1.33	-5.3	—	0.81	1.24
4	54.7	-1.92	-0.18	-4.18	0.89	0.60
	54.4	—	-1.32	-3.95	0.76	0.84
	54.7	-4.23	—	-2.02	0.89	0.57
	52.7	-1.45	-1.27	—	0.33	1.40
7	64.7	-1.45	-4.31	-1.57	0.78	1.20
	64.3	—	-5.01	-1.29	0.74	1.23
	64.1	-2.54	—	-3.66	0,40	1.88
	63.8	-1.26	-4.51	—	0.75	1.20
8	54.9	-1.06	-5.18	0.08	0.82	1.15

54.6	–	-5.69	0.29	0.80	1.15
54.2	-3.72	–	-1.08	0.32	2.11
54.9	-1.07	-5.16	–	0.82	1.09

Figura A 31. Dados estatísticos da regressão KAT para 1, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.938482802
R-Quadrado	0.880749969
R-quadrado ajustado	0.836031208
Erro padrão	0.939488328
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	52.15151173	17.38383724	19.69531221	0.000473302
Resíduo	8	7.061106546	0.882638318		
Total	11	59.21261828			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	59.76507014	0.810768543	73.71409591	1.27795E-12	57.89543453	61.63470576	57.89543453	61.63470576
alfa	-1.633830307	0.946845736	-1.725550683	0.122707853	-3.817260489	0.549599876	-3.817260489	0.549599876
beta	-4.347457426	0.921395856	-4.718338375	0.001505388	-6.472200081	-2.222714772	-6.472200081	-2.222714772
pi*	-2.808899565	1.189327303	-2.361754882	0.045832502	-5.551493244	-0.066305885	-5.551493244	-0.066305885

Fonte: a autora.

Figura A 32. Dados estatísticos da regressão KAT para 2, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.869760332
R-Quadrado	0.756483036
R-quadrado ajustado	0.665164174
Erro padrão	0.676493942
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	11.37333375	3.791111251	8.283973574	0.007763121
Resíduo	8	3.661152434	0.457644054		
Total	11	15.03448619			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	56.9613446	0.576113133	98.87180378	1.22281E-13	55.63282534	58.28986387	55.63282534	58.28986387
alfa	-1.509519436	0.666074158	-2.26629335	0.053197296	-3.045489199	0.026450328	-3.045489199	0.026450328
beta	-0.383631721	0.645223981	-0.594571393	0.568560126	-1.87152089	1.104257448	-1.87152089	1.104257448
pi*	-3.415751045	0.848702194	-4.024675636	0.003816231	-5.372861815	-1.458640275	-5.372861815	-1.458640275

Fonte: a autora.

Figura A 33. Dados estatísticos da regressão KAT para 3, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.96565385
R-Quadrado	0.932487358
R-quadrado ajustado	0.907170117
Erro padrão	0.693333112
Observações	12

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	53.11677751	17.7055925	36.83210851	4.97252E-05
Resíduo	8	3.845686434	0.480710804		
Total	11	56.96246394			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Interseção	56.86746418	0.598339181	95.04218669	1.67688E-13	55.48769156	58.24723681	55.48769156	58.24723681
alfa	-1.596063279	0.698762807	-2.284127409	0.05173694	-3.2074132	0.015286643	-3.2074132	0.015286643
beta	-4.374138594	0.679981046	-6.432736056	0.000201976	-5.942177699	-2.806099489	-5.942177699	-2.806099489
pi*	-3.029417669	0.87771181	-3.451494711	0.008675689	-5.053424731	-1.005410606	-5.053424731	-1.005410606

Fonte: a autora.

Figura A 34. Dados estatísticos da regressão KAT para 4, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.943322757
R-Quadrado	0.889857825
R-quadrado ajustado	0.853143766
Erro padrão	0.60041016
Observações	13

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	26.21232522	8.737441741	24.23752267	0.000120516
Resíduo	9	3.244431237	0.36049236		
Total	12	29.45675646			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Interseção	54.69478785	0.384087441	142.4019168	2.11077E-16	53.82592169	55.563654	53.82592169	55.563654
alfa	-1.915984706	0.592772907	-3.232240685	0.010285667	-3.256930182	-0.575039229	-3.256930182	-0.575039229
beta	-0.183452643	0.588168276	-0.311905028	0.762217456	-1.513981721	1.147076436	-1.513981721	1.147076436
pi*	-4.179815366	0.62008293	-6.740736061	8.45318E-05	-5.582540407	-2.777090325	-5.582540407	-2.777090325

Fonte: a autora.

Figura A 35. Dados estatísticos da regressão KAT para 5, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>								
R múltiplo	0.46507							
R-Quadrado	0.21629							
R-quadrado ajustado	-0.01882							
Erro padrão	1.27062							
Observações	14							

ANOVA								
	gl	SQ	MQ	F	F de significação			
Regressão	3	4.4556541	1.48521803	0.91994212	0.466014444			
Resíduo	10	16.14469	1.614469					
Total	13	20.6003441						

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	56.0688	0.7369066	76.086677	3.7547E-15	54.42684414	57.71070459	54.42684414	57.71070459
alfa	-1.8664	1.24715315	-1.49652717	0.16539459	-4.645228968	0.91243182	-4.645228968	0.91243182
beta	0.46638	1.23652215	0.37717377	0.71392533	-2.288759313	3.221526758	-2.288759313	3.221526758
pi*	-0.16347	1.26579505	-0.12914027	0.89980716	-2.983832236	2.65690201	-2.983832236	2.65690201

Fonte: a autora.

Figura A 36. Dados estatísticos da regressão KAT para 6, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>								
R múltiplo	0.376208466							
R-Quadrado	0.14153281							
R-quadrado ajustado	-0.180392386							
Erro padrão	1.064139955							
Observações	12							

ANOVA								
	gl	SQ	MQ	F	F de significação			
Regressão	3	1.493553949	0.497851316	0.439645022	0.73092438			
Resíduo	8	9.059150748	1.132393844					
Total	11	10.5527047						

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% Inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	55.71350264	0.906238718	61.47773379	5.44715E-12	53.62371241	57.80329287	53.62371241	57.80329287
alfa	-1.069441404	1.047749404	-1.020703424	0.337266398	-3.485555861	1.346673053	-3.485555861	1.346673053
beta	0.90437768	1.014951613	0.89105497	0.398904907	-1.436104937	3.244860296	-1.436104937	3.244860296
pi*	-0.647085688	1.335027349	-0.484698451	0.640882656	-3.725664277	2.4314929	-3.725664277	2.4314929

Fonte: a autora.

Figura A 37. Dados estatísticos da regressão KAT para 7, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>							
R múltiplo	0.885310534						
R-Quadrado	0.783774741						
R-quadrado ajustado	0.702690269						
Erro padrão	1.200349432						
Observações	12						

ANOVA							
	gl	SQ	MQ	F	F de significação		
Regressão	3	41.78209453	13.92736484	9.666150888	0.004890883		
Resíduo	8	11.52671007	1.440838758				
Total	11	53.3088046					

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	64.67772236	1.022236901	63.27077636	4.32984E-12	62.32043984	67.03500488	62.32043984	67.03500488
alfa	-1.452216835	1.181860897	-1.228754449	0.254080441	-4.17759295	1.27315928	-4.17759295	1.27315928
beta	-4.306588884	1.144865003	-3.761656505	0.005531214	-6.946652314	-1.666525454	-6.946652314	-1.666525454
pi*	-1.567908027	1.505910302	-1.0411696	0.328236983	-5.040543409	1.904727356	-5.040543409	1.904727356

Fonte: a autora.

Figura A 38. Dados estatísticos da regressão KAT para 8, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>							
R múltiplo	0.905792852						
R-Quadrado	0.820460691						
R-quadrado ajustado	0.75313345						
Erro padrão	1.154643353						
Observações	12						

ANOVA							
	gl	SQ	MQ	F	F de significação		
Regressão	3	48.73982161	16.2466072	12.18616239	0.002365955		
Resíduo	8	10.66561018	1.333201272				
Total	11	59.40543179					

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	54.86862397	0.983312868	55.79976194	1.18072E-11	52.60110043	57.13614751	52.60110043	57.13614751
alfa	-1.062309977	1.136858811	-0.9344256	0.37742675	-3.683911097	1.559291144	-3.683911097	1.559291144
beta	-5.176540436	1.101271621	-4.700511967	0.001540441	-7.716077349	-2.637003523	-7.716077349	-2.637003523
pi*	0.085074348	1.448569286	0.058729913	0.954607755	-3.255332416	3.425481112	-3.255332416	3.425481112

Fonte: a autora.

Tabela A 23. Coeficientes de regressão a, b, c e d obtidos a partir da análise multiparamétrica de Catalán, por meio do tratamento dos valores de E_T (corante) para os corantes 1–5 e 7–8 em diversos solventes.

Dye	E_T (dye) ₀	a	b	c	d	r	S.D.
1	66.6	-2.90	-6.60	-9.54	-1.27	0.92	0.82
	64.1	—	-6.66	-6.00	-1.90	0.89	0.90

	58.7	-3.30	–	0.77	-4.47	0.52	1.88
	59.6	-0.51	-5.46	–	-2.20	0.86	1.03
	67.2	-3.65	-7.21	-11.2	–	0.90	0.84
2	62.6	-2.44	-1.07	-8.32	-2.23	0.80	0.65
	60.5	–	-1.13	-5.34	-2.77	0.72	0.72
	61.3	-2.51	–	-6.64	-2.75	0.76	0.67
	56.5	-0.36	-0.08	–	-3.04	0.61	0.85
	63.8	-3.77	-2.16	-11.2	–	0.62	0.84
3	62.1	-2.38	-5.99	-7.19	-2.02	0.95	0.65
	60.0	–	-6.05	-4.28	-2.55	0.93	0.71
	54.9	-2.75	–	2.18	-4.93	0.61	1.67
	56.8	-0.58	-5.14	–	-2.72	0.91	0.80
	63.1	-3.59	-6.99	-9.80	–	0.91	0.80
4	59.6	-2.30	-0.99	-7.96	-2.55	0.80	0.70
	57.7	–	-1.04	-5.15	-3.06	0.73	0.75
	58.5	-2.36	–	-6.41	-3.04	0.76	0.70
	53.8	-0.31	-0.045	–	-3.33	0.64	0.87
	61.0	-3.82	-2.24	-11.2	–	0.58	0.94
5	65.3	-2.31	-6.57	-7.64	-0.69	0.90	0.86
	63.3	–	-6.62	-4.82	-1.20	0.88	0.89
	57.4	-2.71	–	2.63	-3.88	0.46	1.89
	59.7	-0.40	-5.66	–	-1.44	0.86	0.98
	65.7	-2.72	-6.91	-8.54	–	0.90	0.83
7	71.3	-3.00	-6.45	-8.97	-0.36	0.86	1.05
	68.7	–	-6.52	-5.30	-1.02	0.82	1.09
	63.5	-3.40	–	1.12	-3.49	0.43	1.95
	64.7	-0.76	-5.38	–	-1.23	0.79	1.17
	71.5	-3.22	-6.63	-9.43	–	0.85	0.98
8	60.0	-2.58	-7.59	-6.52	0.87	0.91	0.88
	57.8	–	-7.65	-3.36	0.30	0.88	0.92
	50.9	-3.05	–	5.35	-2.81	0.38	2.14
	55.2	-0.95	-6.82	–	0.24	0.88	0.94
	59.6	-2.06	-7.17	-5.39	–	0.90	0.86

Figura A 39. Dados estatísticos da regressão Catalán para 1, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.959036768
R-Quadrado	0.919751523
R-quadrado ajustado	0.87389525
Erro padrão	0.823903812
Observações	12

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	54.46089584	13.61522396	20.05726744	0.000617663
Resíduo	7	4.751722437	0.678817491		
Total	11	59.21261828			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Interseção	66.57810187	3.041063265	21.89303413	1.04723E-07	59.38712992	73.76907381	59.38712992	73.76907381
SP	-9.538752459	4.05240878	-2.353847545	0.050799055	-19.12117654	0.04367162	-19.12117654	0.04367162
SdP	-1.270428688	1.113284564	-1.1411536	0.291337438	-3.902928367	1.362070991	-3.902928367	1.362070991
SA	-2.896669025	1.835000053	-1.57856618	0.158444252	-7.235754652	1.442416603	-7.235754652	1.442416603
SB	-6.595217791	1.118813735	-5.894830915	0.000602616	-9.240791881	-3.949643701	-9.240791881	-3.949643701

Fonte: a autora.

Figura A 40. Dados estatísticos da regressão Catalán para 2, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.896530849
R-Quadrado	0.803767564
R-quadrado ajustado	0.691634743
Erro padrão	0.649203231
Observações	12

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	12.08423234	3.021058085	7.167995593	0.012763972
Resíduo	7	2.95025385	0.421464836		
Total	11	15.03448619			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
Interseção	62.57587211	2.396236151	26.11423422	3.08912E-08	56.90967399	68.24207022	56.90967399	68.24207022
SP	-8.321754063	3.193135943	-2.606138358	0.035110071	-15.87232075	-0.771187373	-15.87232075	-0.771187373
SdP	-2.230070495	0.877223683	-2.542191391	0.038540481	-4.304374891	-0.1557661	-4.304374891	-0.1557661
SA	-2.445198195	1.445906606	-1.691117659	0.134655802	-5.864224021	0.973827631	-5.864224021	0.973827631
SB	-1.070481475	0.881580448	-1.214275426	0.264012976	-3.155087983	1.014125033	-3.155087983	1.014125033

Fonte: a autora.

Figura A 41. Dados estatísticos da regressão Catalán para 3, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.973865039
R-Quadrado	0.948413114
R-quadrado ajustado	0.918934894
Erro padrão	0.647910502
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	54.02394782	13.50598695	32.17335029	0.000134684
Resíduo	7	2.938516127	0.419788018		
Total	11	56.96246394			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	62.06457117	2.391464632	25.95253567	3.22512E-08	56.4096559	67.71948643	56.4096559	67.71948643
SP	-7.190944483	3.186777592	-2.25649399	0.058633788	-14.72647606	0.344587096	-14.72647606	0.344587096
SdP	-2.025482786	0.875476906	-2.313576487	0.053902051	-4.09565671	0.044691139	-4.09565671	0.044691139
SA	-2.383403573	1.443027436	-1.651668925	0.142584235	-5.795621244	1.028814098	-5.795621244	1.028814098
SB	-5.99376022	0.879824996	-6.812445937	0.000250361	-8.074215743	-3.913304697	-8.074215743	-3.913304697

Fonte: a autora.

Figura A 42. Dados estatísticos da regressão Catalán para 4, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.892072516
R-Quadrado	0.795793375
R-quadrado ajustado	0.679103874
Erro padrão	0.699413646
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	13.34432878	3.336082194	6.819751334	0.014566058
Resíduo	7	3.424256137	0.489179448		
Total	11	16.76858491			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	59.6571307	2.581564881	23.10890233	7.20646E-08	53.55269978	65.76156163	53.55269978	65.76156163
SP	-7.96209391	3.440098176	-2.314496128	0.053829079	-16.09663348	0.172445665	-16.09663348	0.172445665
SdP	-2.554809627	0.945069564	-2.703303254	0.030492943	-4.789544037	-0.320075217	-4.789544037	-0.320075217
SA	-2.300011531	1.557735332	-1.476509831	0.183321427	-5.983470274	1.383447212	-5.983470274	1.383447212
SB	-0.993259493	0.949763288	-1.045796891	0.330417606	-3.239092798	1.252573811	-3.239092798	1.252573811

Fonte: a autora.

Figura A 43. Dados estatísticos da regressão Catalán para 5, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.950185698
R-Quadrado	0.902852861
R-quadrado ajustado	0.84734021
Erro padrão	0.862405424
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	48.38468982	12.09617246	16.26391184	0.001188767
Resíduo	7	5.206201804	0.743743115		
Total	11	53.59089163			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	65.31442481	3.183174318	20.51864532	1.63852E-07	57.78741362	72.841436	57.78741362	72.841436
SP	-7.644624551	4.241780729	-1.80220586	0.114511664	-17.67484213	2.385593031	-17.67484213	2.385593031
SdP	-0.691736866	1.165309145	-0.59360803	0.571449015	-3.447255129	2.063781398	-3.447255129	2.063781398
SA	-2.310147363	1.920750913	-1.202731363	0.268178345	-6.852001552	2.231706827	-6.852001552	2.231706827
SB	-6.573378893	1.171096697	-5.613011212	0.000804926	-9.342582544	-3.804175241	-9.342582544	-3.804175241

Fonte: a autora.

Figura A 44. Dados estatísticos da regressão Catalán para 6, considerando E_T como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.452497102
R-Quadrado	0.204753627
R-quadrado ajustado	-0.249672872
Erro padrão	1.094923359
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	2.160704561	0.54017614	0.450575896	0.769900469
Resíduo	7	8.392000136	1.198857162		
Total	11	10.5527047			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	60.67600407	4.041407696	15.01358156	1.39653E-06	51.11959342	70.23241471	51.11959342	70.23241471
SP	-7.103916526	5.385430885	-1.319099006	0.22864664	-19.838437	5.63060395	-19.838437	5.63060395
SdP	0.412473058	1.479494641	0.278793209	0.788459996	-3.08597585	3.910921967	-3.08597585	3.910921967
SA	-1.443361068	2.438615277	-0.591877317	0.572544563	-7.209769893	4.323047756	-7.209769893	4.323047756
SB	-0.732442894	1.486842608	-0.492616293	0.637357949	-4.248266984	2.783381196	-4.248266984	2.783381196

Fonte: a autora.

Figura A 45. Dados estatísticos da regressão Catalán para 7, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.924917544
R-Quadrado	0.855472464
R-quadradu ajustado	0.772885301
Erro padrão	1.049121413
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	45.60421443	11.40105361	10.35841927	0.004584077
Resíduo	7	7.70459017	1.100655739		
Total	11	53.3088046			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	71.28317201	3.872350805	18.40824233	3.45985E-07	62.12651739	80.43982664	62.12651739	80.43982664
SP	-8.968778092	5.160151906	-1.738084122	0.125759622	-21.17059843	3.233042246	-21.17059843	3.233042246
SdP	-0.360141119	1.417605621	-0.254048879	0.806758652	-3.712245749	2.991963511	-3.712245749	2.991963511
SA	-3.001281029	2.336605099	-1.284462244	0.239851966	-8.526474114	2.523912055	-8.526474114	2.523912055
SB	-6.454238521	1.424646214	-4.530414962	0.002698374	-9.822991508	-3.085485535	-9.822991508	-3.085485535

Fonte: a autora.

Figura A 46. Dados estatísticos da regressão Catalán para 8, considerando Et como variável dependente.

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0.952976593
R-Quadrado	0.908164386
R-quadradu ajustado	0.855686893
Erro padrão	0.882814839
Observações	12

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	53.94989751	13.48747438	17.3057882	0.00098077
Resíduo	7	5.455534274	0.779362039		
Total	11	59.40543179			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95.0%	Superior 95.0%
Interseção	60.0332252	3.258506318	18.42354114	3.44014E-07	52.32808213	67.73836826	52.32808213	67.73836826
SP	-6.517159428	4.342165374	-1.500900787	0.177071148	-16.78474898	3.75043012	-16.78474898	3.75043012
SdP	0.871776092	1.192886983	0.730811975	0.488627585	-1.948953398	3.692505582	-1.948953398	3.692505582
SA	-2.585009186	1.966206798	-1.314718873	0.23003806	-7.234349465	2.064331092	-7.234349465	2.064331092
SB	-7.594981124	1.198811503	-6.335425635	0.000390644	-10.42971988	-4.760242372	-10.42971988	-4.760242372

Fonte: a autora.

Figura A 47. Resolução da equação de pKa(ACN) utilizada no trabalho.

Considerando o Equilíbrio químico a seguir:



Sendo HA^+ a forma protonada do composto e sedo A a forma neutra.

Desta forma, pode-se escrever uma expressão para a constante de equilíbrio de forma:

$$K = \frac{[A][H^+]}{HA^+}$$

Considerando a Lei de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon bc$$

Assim, a absorção em um determinado ponto, considerando as A e HA⁺ espécies que absorvem luz num mesmo comprimento de onda, pode ser dado por:

$$A = b\varepsilon_A[A] + b\varepsilon_{HA}[HA^+]$$

Para conseguir resolver a expressão para a constante de equilíbrio é preciso saber as concentrações de todas as espécies. Considerando uma concentração inicial [A]₀ de moléculas, e uma adição de ácido para gerar HA⁺. A concentração [HA⁺] como ser descrita da seguinte forma:

$$[HA^+] = [A]_0 - [A]$$

Substituindo na Equação anterior é possível descobrir a concentração a contração de [A] em função da absorção do sistema.

$$\begin{aligned} A &= b\varepsilon_A[A] + b\varepsilon_{HA}[A]_0 - b\varepsilon_{HA}[A] \\ A - b\varepsilon_{HA}[A]_0 &= b\varepsilon_A[A] - b\varepsilon_{HA}[A] \\ A - b\varepsilon_{HA}[A]_0 &= [A](b\varepsilon_A - b\varepsilon_{HA}) \\ [A] &= \frac{A - b\varepsilon_{HA}[A]_0}{(b\varepsilon_A - b\varepsilon_{HA})} \end{aligned}$$

Pela Lei de Lambert-Beer

$$\begin{aligned} A_A &= \varepsilon_A b[A] \\ A_{HA} &= \varepsilon_{HA} b[HA^+] \end{aligned}$$

Considerando que na ausência de ácido a absorção A₀ é somente da espécie A, e que com excesso de ácido a absorção A_∞ é somente da espécie HA⁺, então podemos reescrever a equações de Lambert-Beer da seguinte forma:

$$b\varepsilon_A = \frac{A_0}{[A]_0}$$

$$b\varepsilon_{HA} = \frac{A_\infty}{[HA^+]_\infty}$$

Assim, a concentração [A] pode ser calculada em termos das absorções seguindo a dedução a seguir:

$$[A] = \frac{A - b\varepsilon_{HA}[A]_0}{(b\varepsilon_A - b\varepsilon_{HA})}$$

$$[A] = \frac{A - \frac{A_\infty}{[HA^+]_\infty}[A]_0}{\frac{A_0}{[A]_0} - \frac{A_\infty}{[HA^+]_\infty}}$$

Assumindo que com excesso de ácido, todos o composto A é convertido em HA^+ , temos que:

$$[HA^+]_\infty = [A]_0$$

Assim:

$$[A] = \frac{A - \frac{A_\infty}{[A]_0}[A]_0}{\frac{A_0}{[A]_0} - \frac{A_\infty}{[A]_0}}$$

Simplificando a equação, tem-se:

$$[A] = \frac{(A - A_\infty)[A]_0}{(A_0 - A_\infty)}$$

Considerando então a equação do equilíbrio:

$$K = \frac{[A][H^+]}{HA^+}$$

Então

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty)HA^+}$$

E sendo

$$[HA^+] = [A]_0 - [A]$$

Então

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty)([A]_0 - [A])}$$

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty)[A]_0 - (A_0 - A_\infty)[A])}$$

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty)[A]_0 - (A_0 - A_\infty) \frac{(A - A_\infty)[A]_0}{(A_0 - A_\infty)}}$$

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty)[A]_0 - (A - A_\infty)[A]_0}$$

$$K = \frac{(A - A_\infty)[A]_0[H^+]}{(A_0 - A_\infty - A + A_\infty)[A]_0}$$

$$K = \frac{(A - A_\infty)}{(A_0 - A)} [H^+]$$

Desta forma é possível obter a constante de equilíbrio para o sistema somente em termo das absorções e da concentração de ácido.

Por conveniência, pode-se linearizar o sistema rescrevendo a equação da seguinte forma:

$$\frac{(A - A_\infty)}{(A_0 - A)} = K \frac{1}{[H^+]}$$

Assim, a partir das absorções e da concentração de ácido pode-se obter a constante de equilíbrio como o coeficiente angular de uma reta.

Pode-se também calcular o pK ao invés do K , modificando a equação descrita acima multiplicando em ambos os lados por \log . Assim, tem-se que:

$$\log \frac{(A - A_\infty)}{(A_0 - A)} + pK = -\log [H^+]$$

Fonte: a autora.

Tabela A 24. Dados de concentração do ácido TFA e valores de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de 1 em acetonitrila.

Volume TFA (mL)	[TFA]	Abs 502	[A ₀]	[A]	[HA] = [A ₀] - [A]
0	0	0.113	2.20E-05	2.20E-05	0
5.00E-03	7.41497E-4	0.103	2.20E-05	2.01E-05	1.90E-06
1.00E-02	0.00148	0.094	2.19E-05	1.83E-05	3.60E-06
1.50E-02	0.00221	0.082	2.19E-05	1.60E-05	5.90E-06
2.00E-02	0.00295	0.072	2.18E-05	1.40E-05	7.80E-06
2.50E-02	0.00367	0.067	2.18E-05	1.31E-05	8.72E-06
3.00E-02	0.0044	0.058	2.17E-05	1.13E-05	1.04E-05
0.035	0.00512	0.053	2.17E-05	1.03E-05	1.14E-05
0.04	0.00584	0.047	2.16E-05	9.16E-06	1.25E-05
0.045	0.00655	0.044	2.16E-05	8.58E-06	1.30E-05

0.05	0.00727	0.04	2.15E-05	7.80E-06	1.37E-05
0.06	0.00868	0.034	2.14E-05	6.63E-06	1.48E-05
0.07	0.01008	0.029	2.14E-05	5.65E-06	1.57E-05
0.08	0.01147	0.026	2.13E-05	5.07E-06	1.62E-05
0.09	0.01285	0.023	2.12E-05	4.48E-06	1.67E-05
0.11	0.01557	0.019	2.10E-05	3.70E-06	1.73E-05
0.13	0.01824	0.017	2.08E-05	3.31E-06	1.75E-05
0.15	0.02087	0.016	2.06E-05	3.12E-06	1.75E-05
0.2	0.02725	0.013	2.02E-05	2.53E-06	1.77E-05
0.3	0.03924	0.011	1.94E-05	2.14E-06	1.72E-05
0.4	0.05031	0.01	1.86E-05	1.95E-06	1.67E-05

Tabela A 25. Dados de concentração do ácido TFA e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **1** em acetonitrila.

Abs 502	A₀-A	1/[TFA]	A-A₀₀/A₀-A	log (A-A₀₀/A₀-A)	log (1/[TFA])
0.113	0	--	--	--	--
0.103	0.01	1348.62385	9.3	0.96848	3.12989
0.094	0.019	675.84098	4.42105	0.64553	2.82984
0.082	0.031	451.58002	2.32258	0.36597	2.65473
0.072	0.041	339.44954	1.5122	0.17961	2.53078
0.067	0.046	272.17125	1.23913	0.09312	2.43484
0.058	0.055	227.31906	0.87273	-0.05912	2.35664
0.053	0.06	195.28178	0.71667	-0.14468	2.29066
0.047	0.066	171.25382	0.56061	-0.25134	2.23364
0.044	0.069	152.56541	0.49275	-0.30737	2.18346
0.04	0.073	137.61468	0.41096	-0.3862	2.13866
0.034	0.079	115.18858	0.3038	-0.51742	2.06141
0.029	0.084	99.16994	0.22619	-0.64553	1.99638
0.026	0.087	87.15596	0.18391	-0.7354	1.9403
0.023	0.09	77.81176	0.14444	-0.8403	1.89105
0.019	0.094	64.22018	0.09574	-1.01889	1.80767
0.017	0.096	54.81063	0.07292	-1.13717	1.73886
0.016	0.097	47.9103	0.06186	-1.20862	1.68043
0.013	0.1	36.69725	0.03	-1.52288	1.56463
0.011	0.102	25.4842	0.0098	-2.0086	1.40627
0.01	0.103	19.87768	0	--	1.29837

Tabela A 26. Dados de concentração do ácido TFA e valores de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **3** em acetonitrila.

Volume TFA (L)	[TFA]	Abs 532	[A₀]	[A]	[HA]=[A₀]-[A]
0	0	0.103	1.83E-05	1.83E-05	0
5.00E-06	5.33E-04	0.092	1.83E-05	1.64E-05	1.93E-06

1.00E-05	1.07E-03	0.078	1.83E-05	1.39E-05	4.39E-06
1.50E-05	1.60E-03	0.066	1.82E-05	1.17E-05	6.49E-06
2.00E-05	2.12E-03	0.055	1.82E-05	9.78E-06	8.42E-06
2.50E-05	2.65E-03	0.048	1.82E-05	8.54E-06	9.63E-06
3.50E-05	3.70E-03	0.036	1.81E-05	6.40E-06	1.17E-05
4.50E-05	4.74E-03	0.029	1.81E-05	5.16E-06	1.29E-05
6.50E-05	6.80E-03	0.02	1.79E-05	3.56E-06	1.44E-05
8.50E-05	8.84E-03	0.014	1.78E-05	2.49E-06	1.53E-05
1.25E-04	1.28E-02	0.009	1.76E-05	1.60E-06	1.60E-05
1.65E-04	1.67E-02	0.008	1.74E-05	1.42E-06	1.60E-05
2.65E-04	2.61E-02	0.005	1.69E-05	8.89E-07	1.60E-05
3.65E-04	3.49E-02	0.004	1.64E-05	7.11E-07	1.57E-05

Tabela A 27. Dados de concentração do ácido TFA e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **3** em acetonitrila.

Abs 532	A₀-A	1/[TFA]	A-A₀₀/A₀-A	log (A-A₀₀/A₀-A)	log(1/[TFA])
0.103	0	--	--	--	--
0.092	0.011	1.87E+03	7.63636364	0.882886601	3.272912794
0.078	0.025	9.35E+02	2.8	0.447158031	2.970616222
0.066	0.037	6.25E+02	1.56756757	0.195226269	2.795880017
0.055	0.048	4.72E+02	0.97916667	-0.009143379	2.673664139
0.048	0.055	3.77E+02	0.72727273	-0.138302698	2.576754126
0.036	0.067	2.70E+02	0.41791045	-0.378916771	2.431798276
0.029	0.074	2.11E+02	0.28378378	-0.547012425	2.324221658
0.02	0.083	1.47E+02	0.14457831	-0.839896846	2.167491087
0.014	0.089	1.13E+02	0.06741573	-1.171238756	2.053547735
0.009	0.094	7.79E+01	0.0106383	-1.973127854	1.891773344
0.008	0.095	5.98E+01	0	--	1.776504059
0.005	0.098	3.84E+01	-0.0306122	--	1.584025589
0.004	0.099	2.87E+01	-0.040404	--	1.457797218

Tabela A 28. Dados de concentração do ácido TFA e valores de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **4** em acetonitrila.

Volume TFA (L)	[TFA]	abs 550	[A₀]	[A]	HA = [A]-[A₀]
0	0	0.242	2.97E-05	2.97E-05	0
1.00E-05	0.00109	0.215	2.96E-05	2.58E-05	3.72E-06
2.00E-05	0.00217	0.176	2.95E-05	2.12E-05	8.31E-06
3.00E-05	0.00324	0.156	2.94E-05	1.88E-05	1.06E-05
4.00E-05	0.0043	0.126	2.93E-05	1.51E-05	1.41E-05
5.00E-05	0.00536	0.108	2.92E-05	1.30E-05	1.62E-05
7.00E-05	0.00746	0.08	2.90E-05	9.62E-06	1.94E-05
9.00E-05	0.00952	0.06	2.88E-05	7.21E-06	2.16E-05
1.40E-04	0.01458	0.035	2.83E-05	4.21E-06	2.41E-05

1.90E-04	0.01948	0.022	2.79E-05	2.64E-06	2.53E-05
-----------------	---------	-------	----------	----------	----------

Tabela A 29. Dados de concentração do ácido TFA e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TFA em solução de **4** em acetonitrila.

Abs 550	A₀-A	1/[TFA]	A-A₀₀/A₀-A	log (A-A₀₀/A₀-A)	log (1/[TFA])
0.242	0	--	--	--	--
0.215	0.027	920.4893	7.14815	0.85419	2.96402
0.176	0.066	461.7737	2.33333	0.36798	2.66443
0.156	0.086	308.8685	1.55814	0.19261	2.48977
0.126	0.116	232.4159	0.89655	-0.04742	2.36627
0.108	0.134	186.5443	0.64179	-0.19261	2.27078
0.08	0.162	134.1197	0.35802	-0.44609	2.12749
0.06	0.182	104.9949	0.20879	-0.68029	2.02117
0.035	0.207	68.5889	0.0628	-1.20203	1.83625
0.022	0.22	51.34396	0	--	1.71049

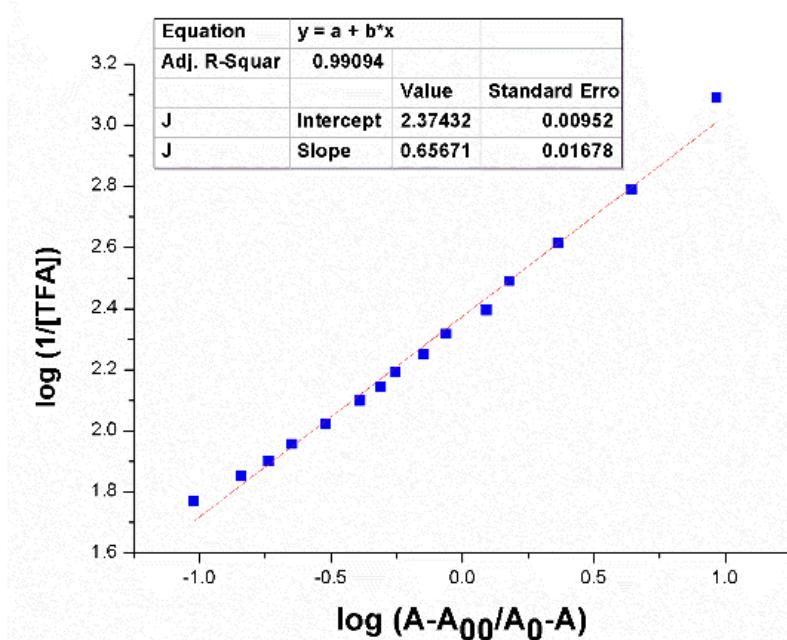
Tabela A 30. Dados de concentração do ácido trifílico (TfOH) e valores de absorção antes, durante e pós adição de TfOH em solução de **7** em acetonitrila.

volume TfOH (mL)	[TfOH]	Abs 451	Abs 708	[A₀]	HA	[A] = [A₀] - [HA]
0	0	0.157	0.00E+00	3.60E-05	7.59E-08	3.59E-05
0.02	0.02041	0.157	0.002	3.56E-05	1.52E-07	3.55E-05
0.04	0.04045	0.156	0.003	3.53E-05	2.28E-07	3.50E-05
0.06	0.06013	0.155	0.005	3.49E-05	3.79E-07	3.45E-05
0.08	0.07947	0.154	0.01	3.46E-05	7.59E-07	3.38E-05
0.1	0.09848	0.152	0.022	3.43E-05	1.67E-06	3.26E-05
0.12	0.11716	0.148	0.042	3.39E-05	3.19E-06	3.07E-05
0.14	0.13551	0.146	0.064	3.36E-05	4.85E-06	2.88E-05
0.16	0.15356	0.142	0.085	3.33E-05	6.45E-06	2.69E-05
0.18	0.17113	0.138	0.109	3.30E-05	8.27E-06	2.47E-05
0.2	0.18875	0.135	0.127	3.27E-05	9.63E-06	2.31E-05
0.22	0.20591	0.132	0.145	3.24E-05	1.10E-05	2.14E-05
0.24	0.22279	0.13	0.157	3.21E-05	1.19E-05	2.02E-05
0.26	0.23939	0.127	0.172	3.18E-05	1.30E-05	1.88E-05
0.3	0.27118	0.121	0.205	3.13E-05	1.56E-05	1.57E-05
0.34	0.30319	0.117	0.228	3.07E-05	1.73E-05	1.34E-05
0.38	0.33336	0.11	0.262	3.02E-05	1.99E-05	1.04E-05
0.42	0.36309	0.109	0.272	2.97E-05	2.06E-05	9.09E-06
0.46	0.39169	0.108	0.283	2.92E-05	2.15E-05	7.77E-06
0.5	0.41944	0.109	0.291	2.88E-05	2.21E-05	6.70E-06
0.58	0.47255	0.106	0.307	2.79E-05	2.33E-05	4.59E-06
0.7	0.54672	0.105	0.321	2.66E-05	2.43E-05	2.29E-06
0.9	0.65758	0.102	0.327	2.48E-05	2.48E-05	-1.21E-10

Tabela A 31. Dados de concentração do ácido tríflico (TfOH) e tratamento dos dados de absorção antes, durante e pós adição de TfOH em solução de 7 em acetonitrila.

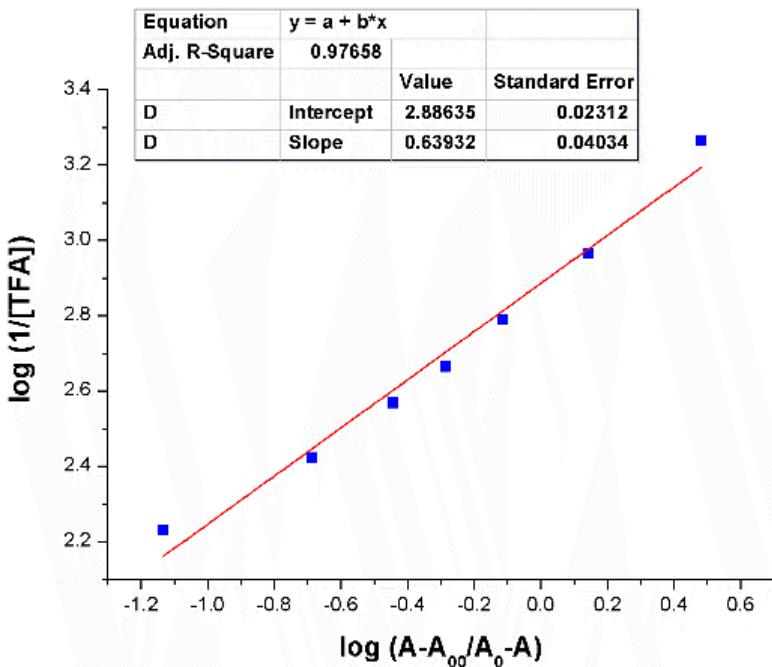
A considerando a [A]	Abs 451	1/[TfOH]	(A-A ₀₀)/(A ₀ -A)	log (A-A ₀₀ /A ₀ -A)	log (1/[TfOH])
0.15667	0.157	--	--	--	--
0.15478	0.157	49.00662	66.24574	1.82116	1.69025
0.15293	0.156	24.72406	35.83517	1.55431	1.39312
0.15077	0.155	16.62987	23.27091	1.36681	1.22089
0.14765	0.154	12.58278	15.39715	1.18744	1.09978
0.14224	0.152	10.15453	9.61808	0.98309	1.00666
0.1342	0.148	8.53569	6.05333	0.78199	0.93124
0.12554	0.146	7.37938	4.32201	0.63569	0.86802
0.11722	0.142	6.51214	3.31829	0.52091	0.81372
0.10794	0.138	5.83763	2.60901	0.41648	0.76624
0.10067	0.135	5.29801	2.21903	0.34616	0.72411
0.09343	0.132	4.85651	1.91892	0.28306	0.68632
0.08819	0.13	4.48859	1.74382	0.2415	0.65211
0.08198	0.127	4.17728	1.55954	0.193	0.62089
0.06864	0.121	3.67918	1.25613	0.09903	0.56575
0.05869	0.117	3.29827	1.08831	0.03675	0.51829
0.04518	0.11	2.99756	0.89419	-0.04857	0.47677
0.03969	0.109	2.75413	0.84381	-0.07376	0.43998
0.03393	0.108	2.55303	0.79624	-0.09895	0.40706
0.02924	0.109	2.38411	0.77483	-0.11079	0.37733
0.02005	0.106	2.11616	0.70092	-0.15433	0.32555
0.01001	0.105	1.82908	0.64622	-0.18962	0.26223

Figura A 48. Gráfico para determinação dos valores de pKa(ACN) por espectroscopia UV-Vis para o composto 1.



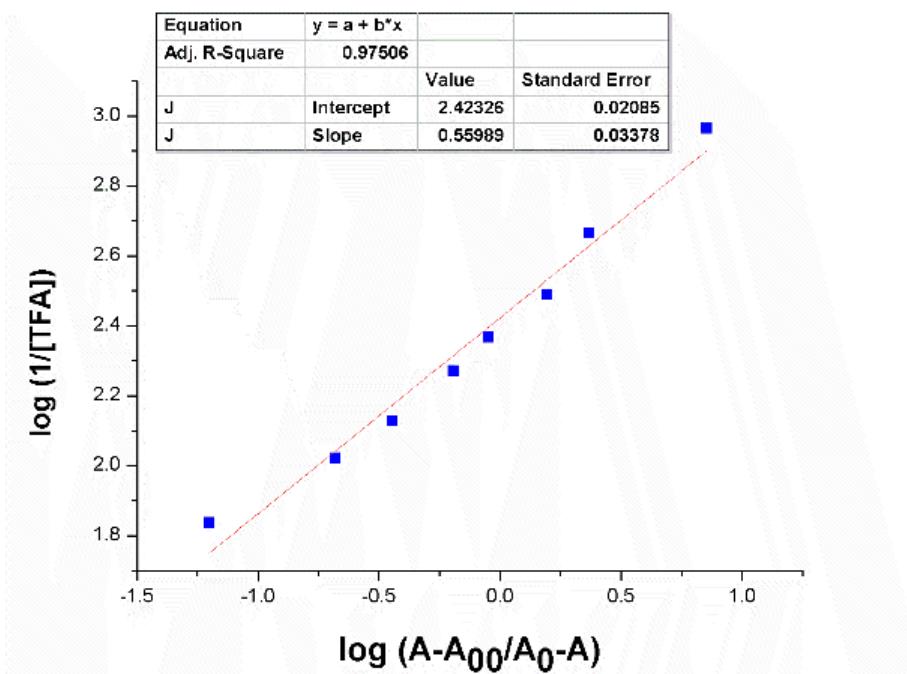
Fonte: a autora.

Figura A 49. Gráfico para determinação dos valores de pKa(ACN) por espectroscopia UV-Vis para o composto 2.



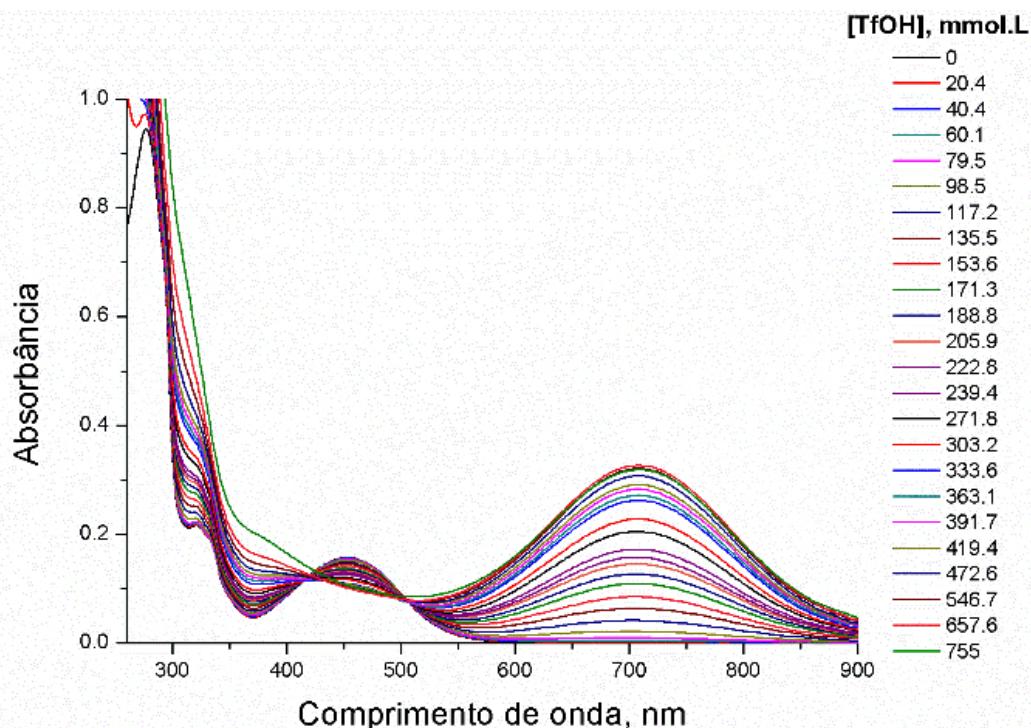
Fonte: a autora.

Figura A 50. Gráfico para determinação dos valores de pKa(ACN) por espectroscopia UV-Vis para o composto 4.



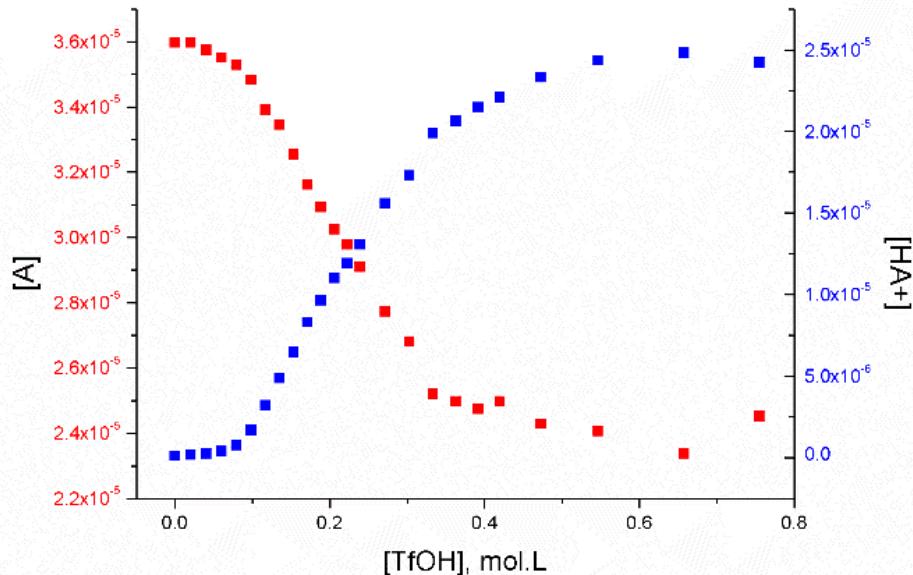
Fonte: a autora.

Figura A 51. Espectros de absorção de 7 em ACN com adição de ácido trílico.



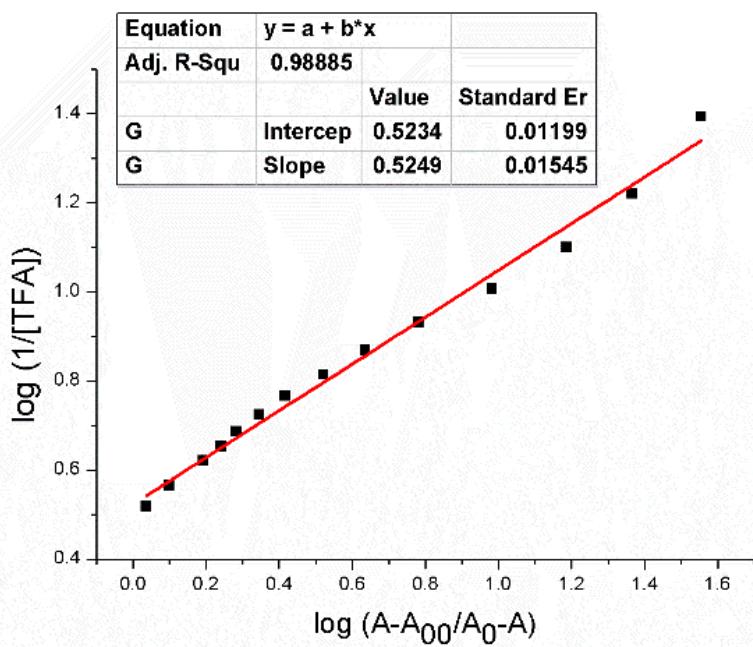
Fonte: a autora.

Figura A 52. Alterações na concentração da espécie neutra e do ácido conjugado de 7 com a adição gradual de TfOH.



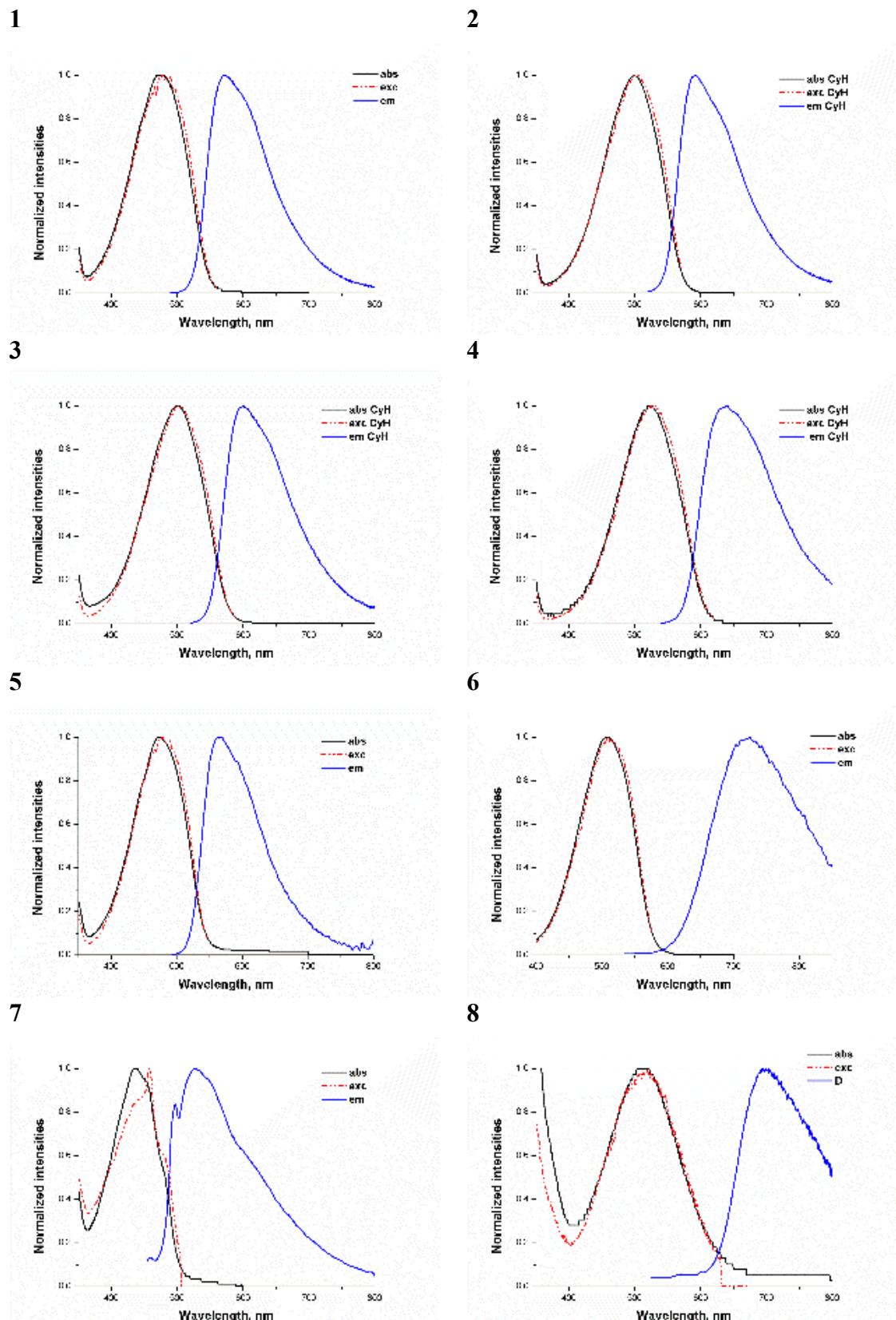
Fonte: a autora.

Figura A 53. Gráfico e regressão linear utilizada para determinação do valor de pKa(ACN) do composto 7.



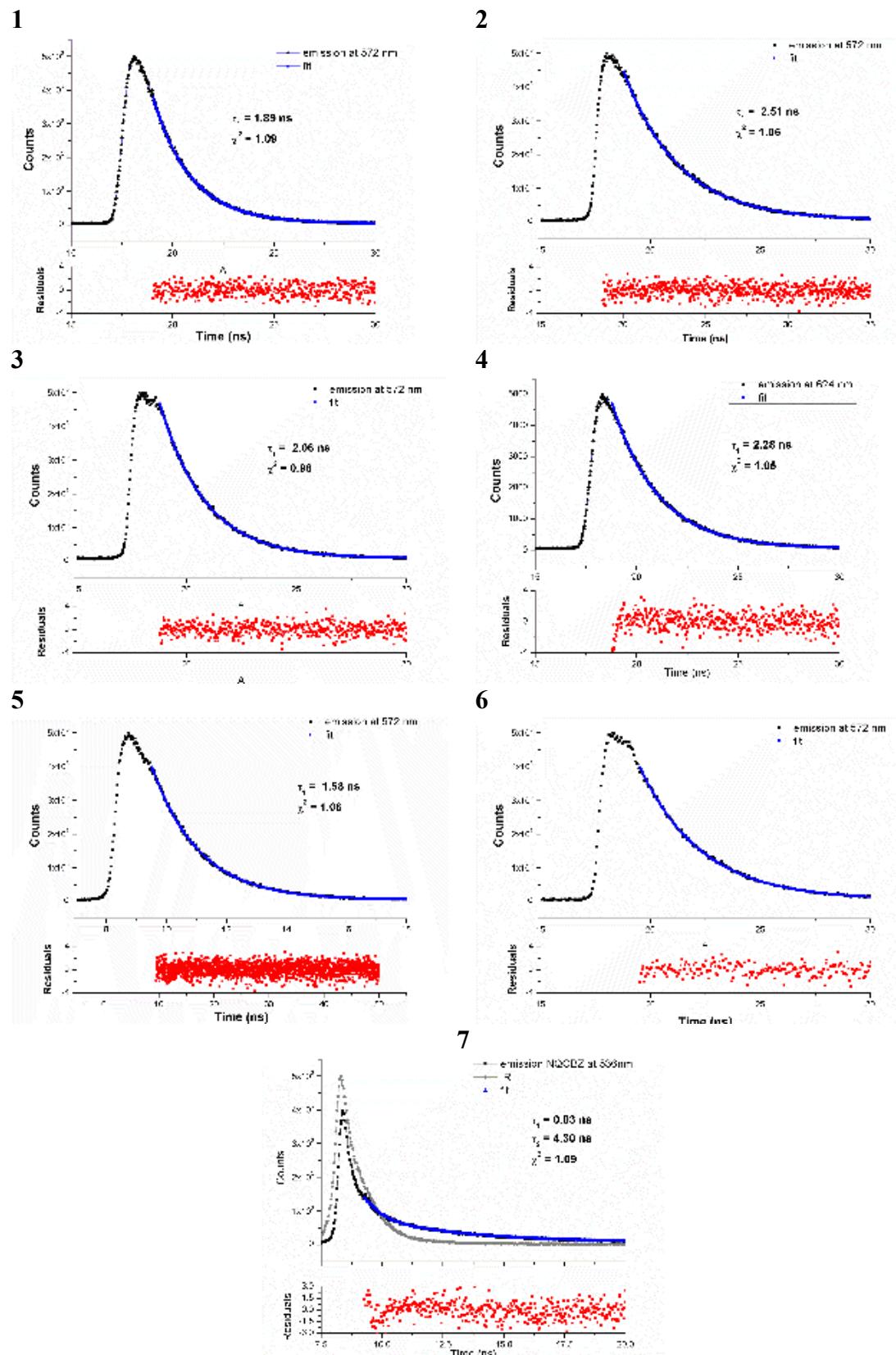
Fonte: a autora.

Figura A 54. Espectros normalizados de absorção (preto), emissão (azul) e excitação (vermelho) dos compostos **1-8** em cicloexano.



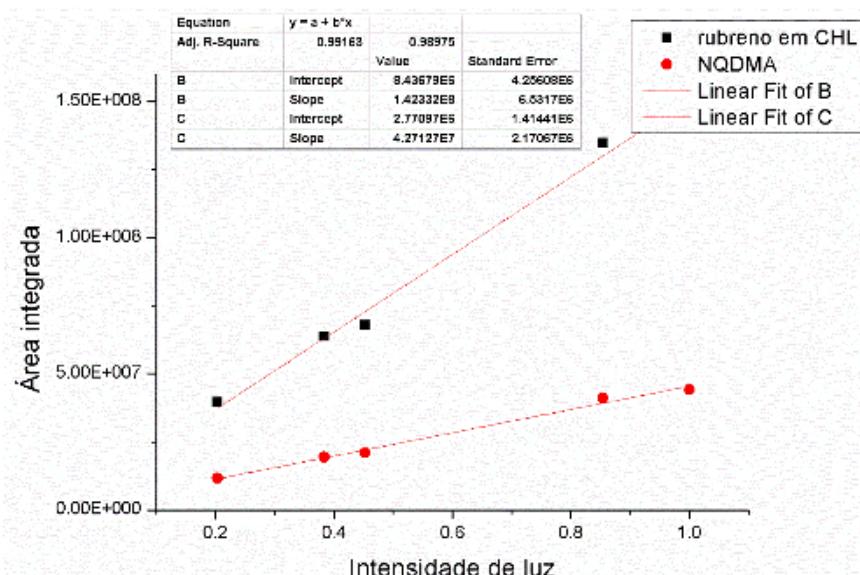
Fonte: a autora.

Figura A 55. Decaimentos do tempo de vida de fluorescência para os corantes 1-7 em cicloexano.



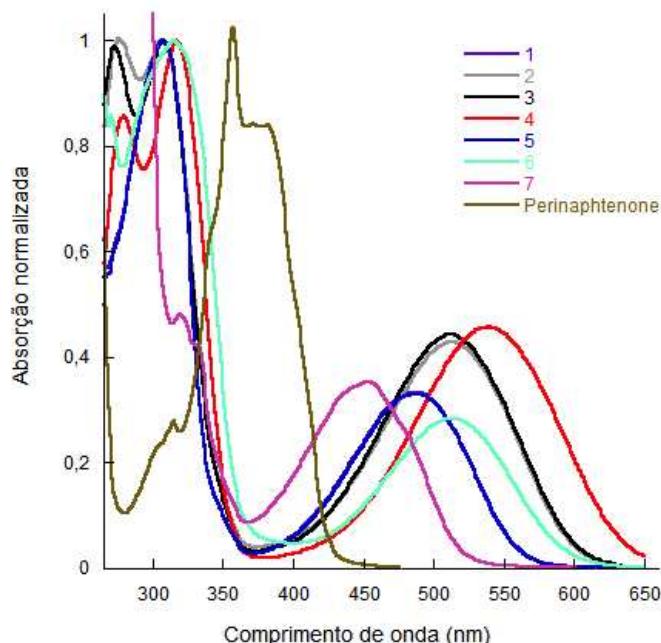
Fonte: a autora.

Figura A 56. Gráfico representativo para determinação de rendimento quântico para o composto **2** em cicloexano.



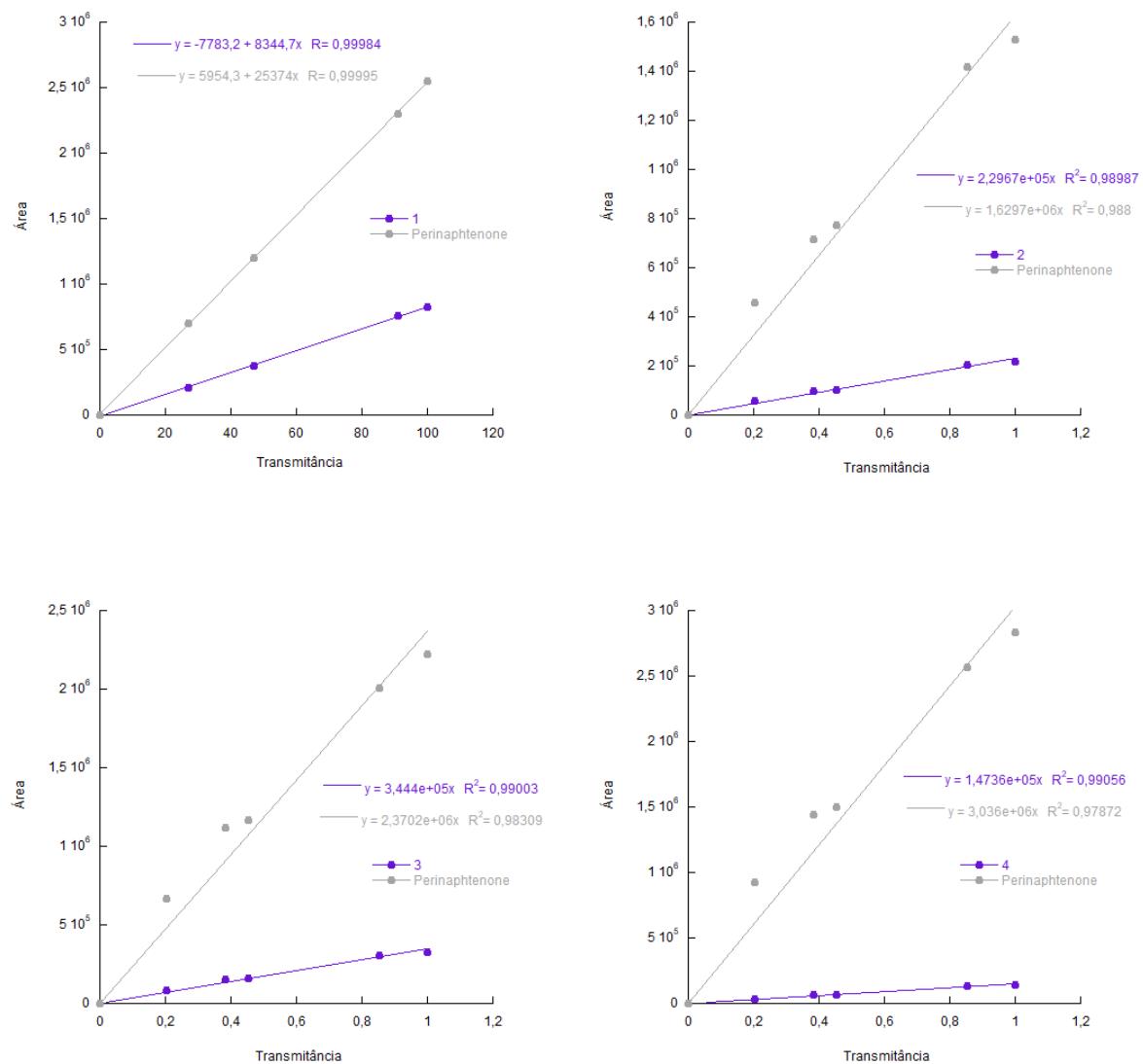
Fonte: a autora.

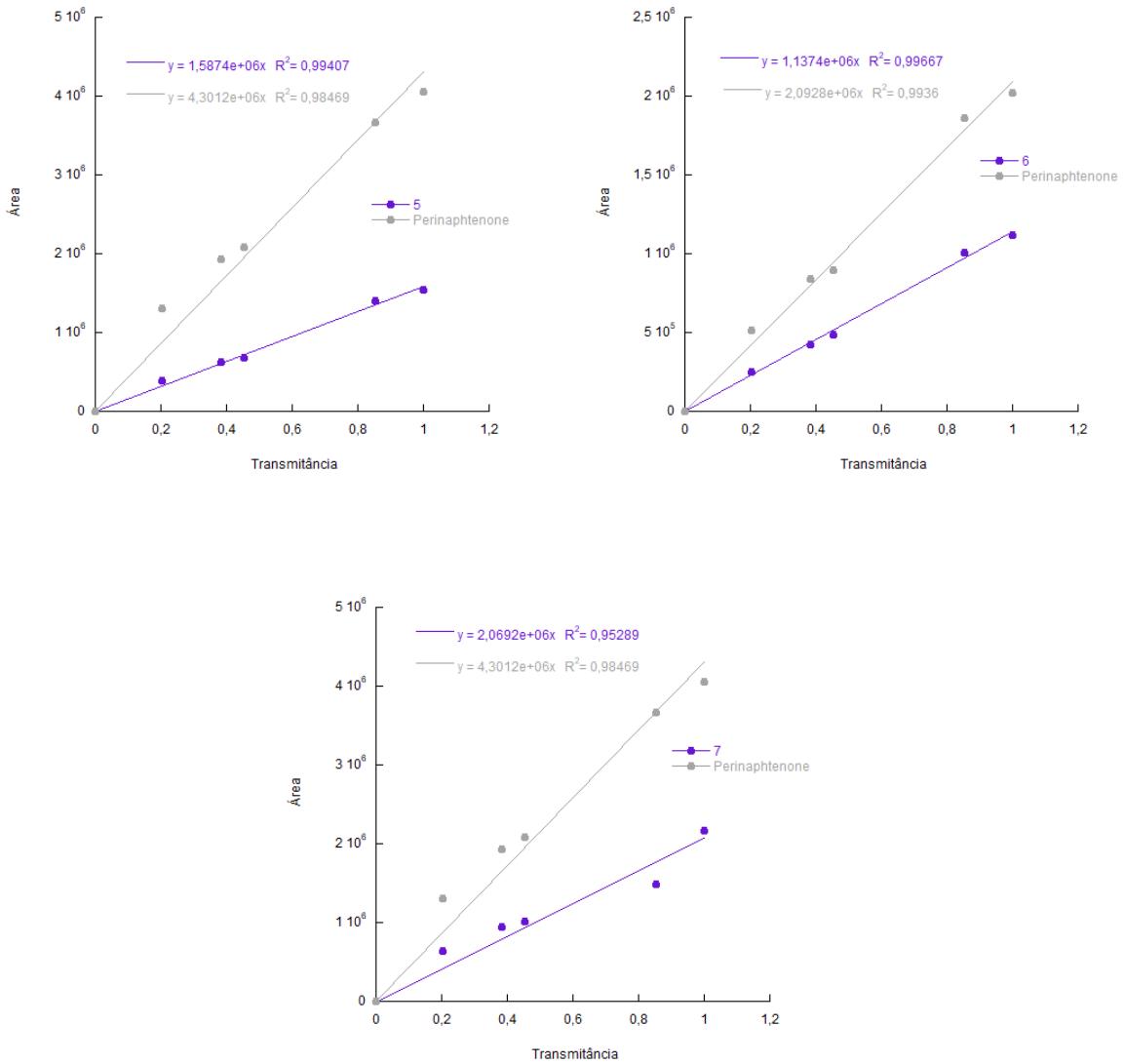
Figura A 57. Espectro UV-vis normalizado na região do UV dos compostos 1-8 e da perinaftenonas em CCl_4 .



Fonte: a autora.

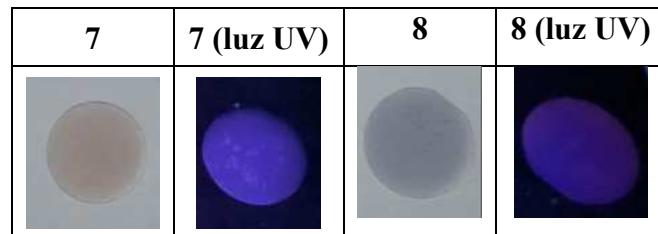
Figura A 58. Gráfico da área integrada *versus* a intensidade de luz (utilizando filtros de densidade ótica) para o cálculo do Φ_{Δ} de 1-7.





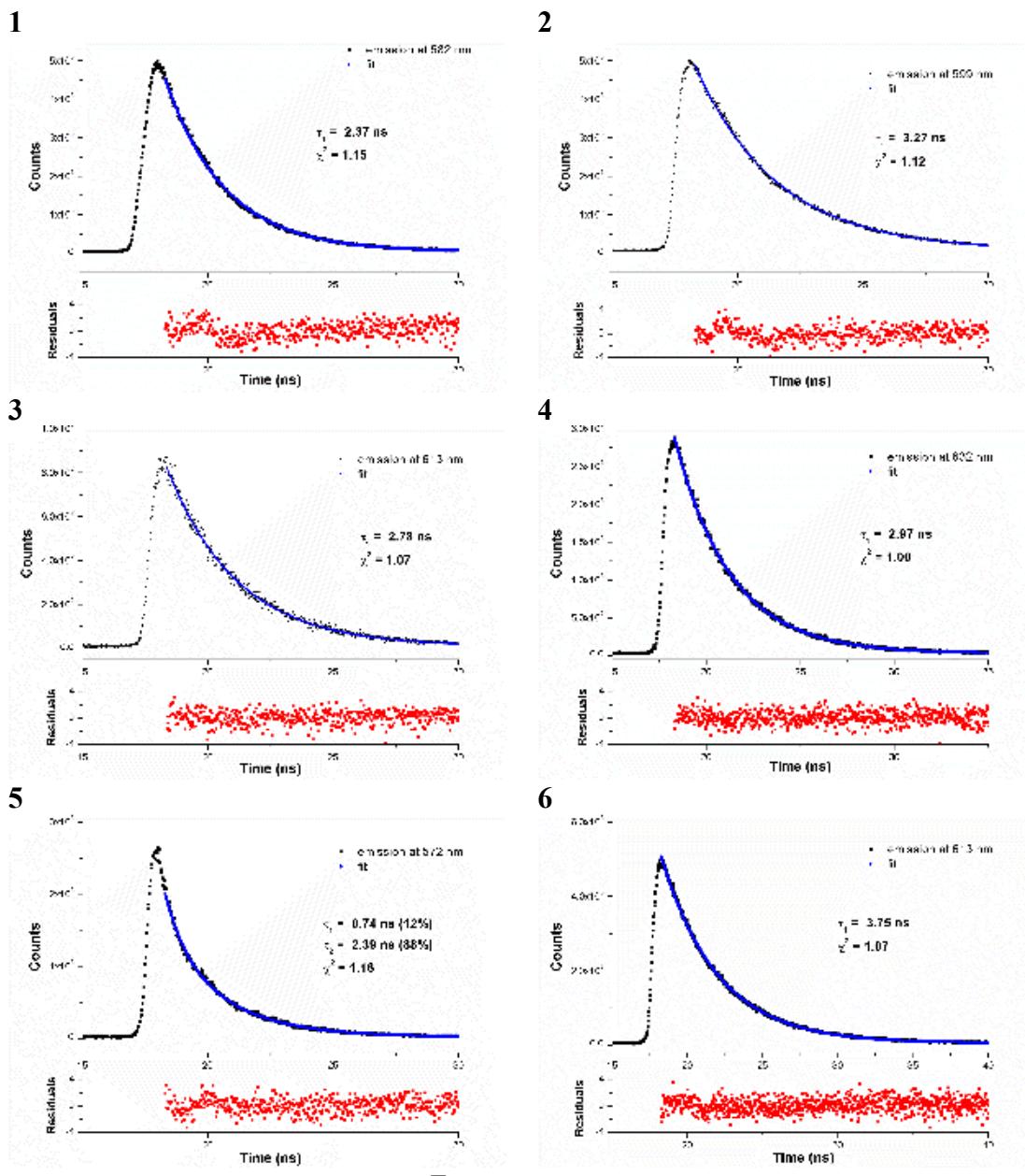
Fonte: a autora.

Figura A 59. Discos de parafina contendo aproximadamente 100 ppm de **7** e **8**.



Fonte: a autora.

Figura A 60. Decaimentos de tempo de vida de fluorescência para os corantes **1-6** em paraplast®.



Fonte: a autora.

Tabela A 32. Relação entre a % de Etanol, λ_{max} de Absorção do corante NQMA (**1**) em hexanos e o Parâmetro ET.

%EtOH	λ_{max}	ET
0	469	61.72921
0.23981	471	61.46709
0.71599	473	61.20719
1.65485	484	59.81612
3.48028	492	58.8435
6.93512	503	57.55666

13.1524	515	56.21553
23.38858	525	55.14476
38.00298	532	54.41917
55.12406	537	53.91248

Tabela A 33. Relação entre a % de Etanol, λ_{\max} de Absorção do corante NQTHQ (3) em hexanos e o Parâmetro E_T .

%EtOH	nm	ET
0	492	58.8435
0.3268	494	58.60526
0.65147	496	58.36895
0.97403	497	58.25151
1.2945	497	58.25151
1.6129	498	58.13454
1.92926	498	58.13454
2.24359	499	58.01804
2.86624	502	57.67131
3.48101	503	57.55666
4.08805	505	57.32871
4.6875	507	57.10256
6.15385	511	56.65558
7.57576	515	56.21553
8.95522	518	55.88996
11.5942	526	55.03992
14.08451	528	54.83144
17.56757	537	53.91248
20.77922	541	53.51386
24.69136	542	53.41513
28.23529	542	53.41513
31.46067	545	53.1211
34.4086	544	53.21875

Tabela A 34. Relação entre a % de Etanol, λ_{\max} de Absorção do corante NQDFA (5) em hexanos e o Parâmetro E_T .

%EtOH	nm	ET
0	469	61.72921
0.32154	471	61.46709
0.64103	472	61.33686
0.95847	475	60.94947
1.27389	476	60.82143
1.5873	484	59.81612
1.89873	489	59.2045
2.51572	492	58.8435

3.125	493	58.72414
3.72671	498	58.13454
4.32099	499	58.01804
4.90798	502	57.67131
6.06061	504	57.44246
7.46269	507	57.10256
8.82353	509	56.87819
11.42857	514	56.3249
13.88889	520	55.675
18.42105	521	55.56814
22.5	525	55.14476
26.19048	527	54.93548
32.6087	529	54.72779

Tabela A 35. Resultado do cálculo da porcentagem de etanol utilizando as equações obtidas pela análise da variação de λ_{\max} das sondas 1, 3 e 5 para utilizando três amostras de gasolina.

Sonda 1

	Equação: $y = 13,271\ln(x) + 480,99$ $R^2 = 0,966$	Equação $y = -63,49722e^{(-x/10,1238)} + 534,20$ $R^2 = 0,98887$	Equação (E_T) $y = 0,0044x^2 - 0,3632x + 60,873$ $R^2 = 0,9378$
Amostra 1	$x = 23,7$	$x = 17,6$	$x_1 = 17,5; x_2 = 65,0$
Amostra 2	$x = 14,0$	$x = 12,6$	$x_1 = 16,4; x_2 = 66,2$
Amostra 3	$x = 17,5$	$x = 14,5$	$x_1 = 17,9; x_2 = 64,6$

Sonda 3

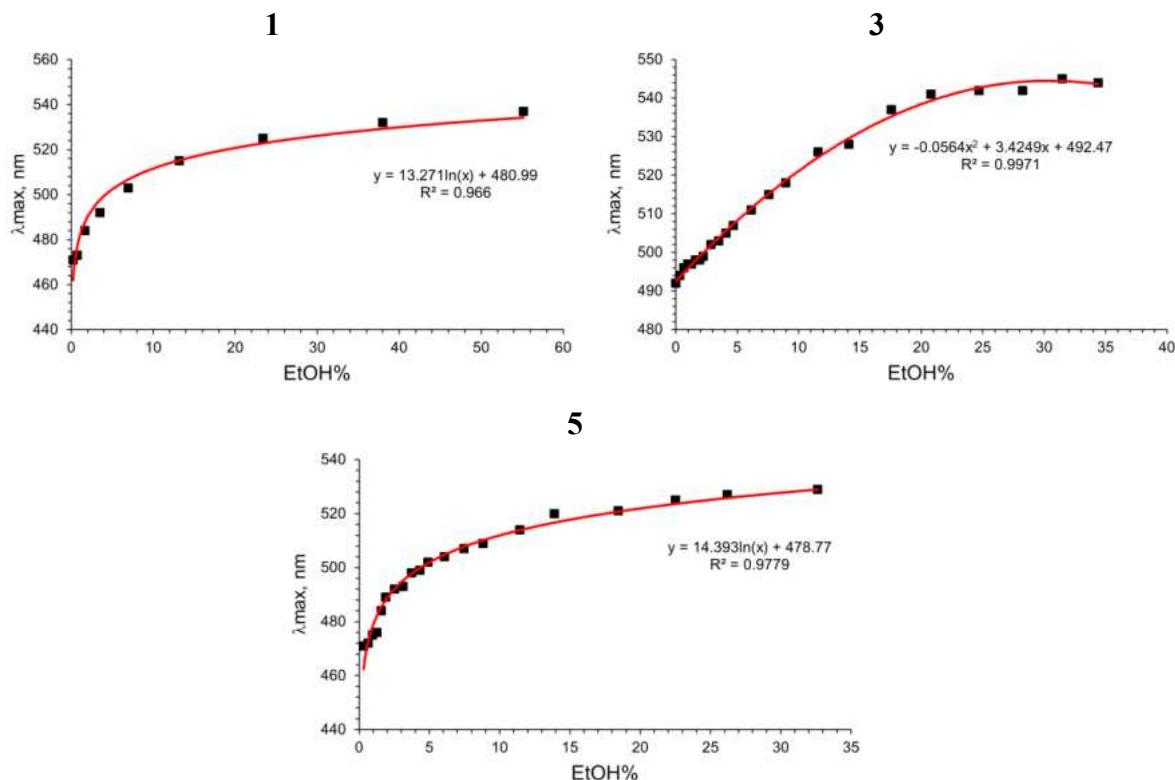
	Equação: $y = -0,0564x^2 + 3,4249x + 492,47$ $R^2 = 0,9971$	Equação $y = -63,66865e^{(-x/15,74354)} + 555,30466$ $R^2 = 0,99158$	Equação (E_T) $0,0064x^2 - 0,3793x + 58,74$ $R^2 = 0,9973$
Amostra 1	Raízes complexas	$x = 34,1$	Raízes complexas
Amostra 2	Raízes complexas	$x = 39,1$	Raízes complexas
Amostra 3	Raízes complexas	$x = 30,3$	Raízes complexas

Sonda 5

	Equação: $y = 14,393\ln(x) + 478,77$ $R^2 = 0,9779$	Equação $y = -56,22755e^{(-x/6,34858)} + 524,25913$ $R^2 = 0,99562$	Equação (E_T) $y = -0,0007x^3 + 0,0434x^2 - 0,895x + 61,423$ $R^2 = 0,9705$
Amostra 1	$x = 23,2$	$x = 34,2$	$x_1 = 24,6;$ $x_1 \text{ e } x_2 = \text{complexas}$
Amostra 2	$x = 141,0$	não existe solução	$x_1 = 36,3;$

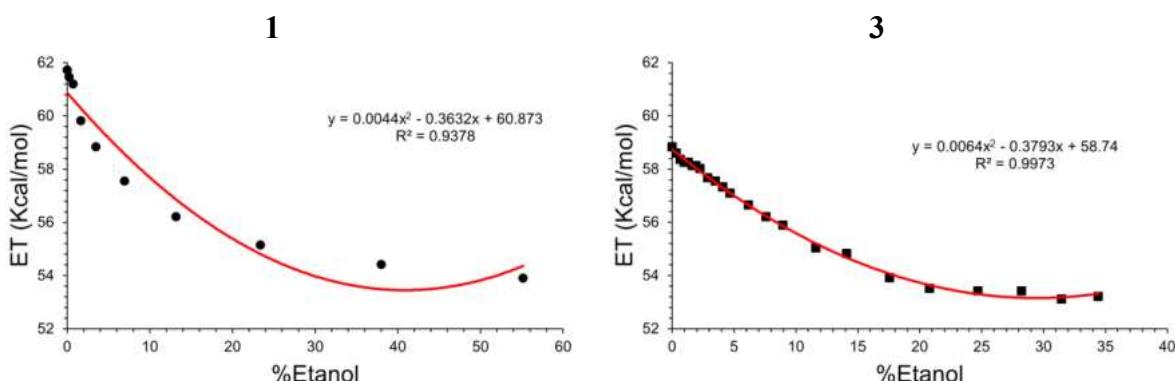
			x_1 e x_2 = complexas
Amostra 3	$x = 106,8$	não existe solução	$x_1 = 35,5$; x_1 e x_2 = complexas
x = %etanol; O ensaio de proveta, porcentagem de EtOH: amostra 1 – 24%; amostra 2 – 28%; amostra 3 – 22%			

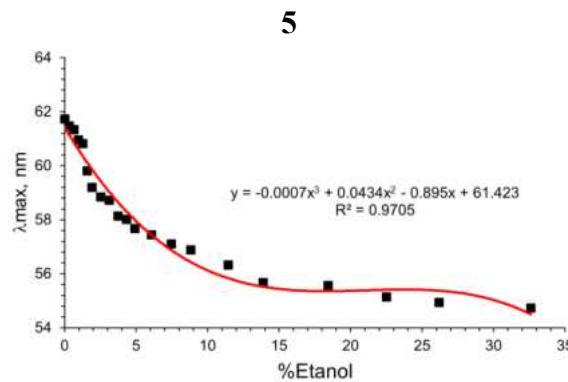
Figura A 61. Equações logarítmicas e polinomial obtidas pelo sensoriamento baseado em comprimento de onda máximo dos compostos 1, 3 e 5 em hexano com adição de etanol absoluto.



Fonte: a autora.

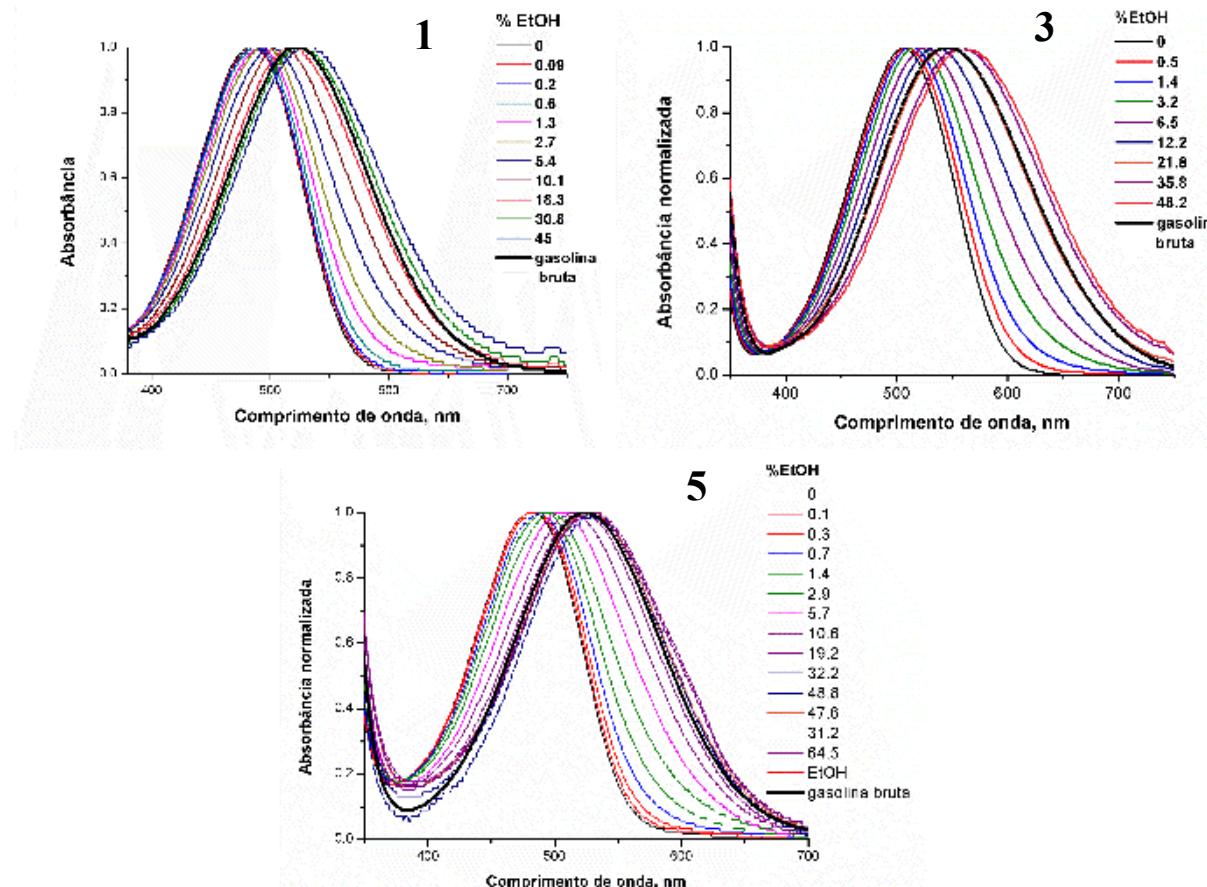
Figura A 62. Equações polinomiais obtidas pelo sensoriamento baseado em E_T dos compostos 1, 3 e 5 em hexano com adição de etanol absoluto.





Fonte: a autora.

Figura A 63. Espectros UV-Vis dos compostos **1**, **3**, e **5** em gasolina tratada com adição de etanol



Fonte: a autora.

Tabela A 36. NQMA (1) em gasolina tratada seguida de adição de etanol absoluto.

%etanol	λ_{max}	ET
0	485	58.95052
0.09251	487	58.70842
0.18484	487	58.70842
0.55249	488	58.58811
1.27971	492	58.11179
2.7027	495	57.7596
5.42907	501	57.06786
10.14975	509	56.17092
18.3056	518	55.19498
30.85787	526	54.35551
44.95413	532	53.74248

Tabela A 37. NQTHQ (3) em gasolina tratada seguida de adição de etanol absoluto.

%etanol	λ_{max}	ET
0	507	56.3925
0.5	510	56.06078
1.4	513	55.73294
3.2	518	55.19498
6.5	526	54.35551
12.2	536	53.34142
21.8	547	52.26874
35.8	558	51.23835
48.2	560	51.05536

Tabela A 38. NQDFA (5) em gasolina tratada seguida de adição de etanol absoluto.

%etanol	λ_{max}	ET
0	482	60.06432
0.09515	483	59.93996
0.2849	486	59.56996
0.66225	488	59.32582
1.40845	492	58.8435
2.86772	498	58.13454
5.66038	505	57.32871
10.6383	514	56.3249
19.23077	522	55.46169
32.25806	528	54.83144
50	528	54.83144
57.69231	528	54.83144

Tabela A 39. Cálculo da porcentagem de etanol nas três amostras de gasolina bruta utilizando as equações obtidas da análise dos gráficos de gasolina (sem álcool) tratada com a adição de etanol e as sondas 1, 3 e 5.

Sonda 1			
	Equação: $y = -0,0258x^2 + 2,1081x + 488,28$ $R^2 = 0,9896$	Equação $y = -47,28172e^{(-x/15,64184)} + 533,6024$ $R^2 = 0,99354$	Equação (E_T) $y = 0,0032x^2 - 0,2482x + 58,616$ $R^2 = 0,9846$
Amostra 1	$x_1 = 22,9; x_2 = 58,8$	x = 23,4	$x_1 = 16,8; x_2 = 60,8$
Amostra 2	$x_1 = 16,5; x_2 = 65,2$	x = 15,4	$x_1 = 11,9; x_2 = 65,6$
Amostra 3	$x_1 = 19,0; x_2 = 62,7$	x = 18,4	$x_1 = 13,9; x_2 = 63,6$
Sonda 3			
	Equação: $y = -0,0271x^2 + 2,3243x + 510,36$ $R^2 = 0,9965$	Equação $y = -55,7825e^{(-x/17,37362)} + 563,92758$ $R^2 = 0,99811$	$y = 0,0031x^2 - 0,2496x + 56,102$ $R^2 = 0,9922$
Amostra 1	$x_1 = 21,7; x_2 = 64,1$	x = 21,8	$x_1 = 16,5; x_2 = 64,0$
Amostra 2	$x_1 = 23,5; x_2 = 62,3$	x = 24,1	$x_1 = 17,8; x_2 = 62,7$
Amostra 3	$x_1 = 20,0; x_2 = 65,8$	x = 19,7	$x_1 = 15,2; x_2 = 65,3$
Sonda 5			
	Equação: $y = 0,0007x^3 - 0,0877x^2 + 3,4635x + 485,41$ $R^2 = 0,9878$	Equação $y = -44,07954e^{(-x/8,63025)} + 527,99334$ $R^2 = 0,99507$	Equação $y = -0,0001x^3 + 0,0119x^2 - 0,4259x + 59,662$ $R^2 = 0,9844$
Amostra 1	$x_1 = 18,6;$ $x_1 \text{ e } x_2 = \text{complexas}$	x = 20,7	Raízes complexas
Amostra 2	$x_1 = 76,3;$ $x_1 \text{ e } x_2 = \text{complexas}$	não existe solução	Raízes complexas
Amostra 3	$x_1 = 74,4;$ $x_1 \text{ e } x_2 = \text{complexas}$	não existe solução	Raízes complexas

x = %etanol; O ensaio de proveta, porcentagem de EtOH: amostra 1 – 24%; amostra 2 – 28%; amostra 3 – 22%

Artigo Publicado

Journal of Molecular Liquids 403 (2024) 124829



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



Spectroscopic and in silico characterization of the interaction between synthetic 2-substituted-naphtho-1,4-quinones and human serum albumin

Micaeli Louise da Silva Moreira ^a, Otávio Augusto Chaves ^{b,c,*}, Nanci Camara de Lucas ^a, Juliana da Silva Goulart ^a, Simon J. Garden ^a, Carlos Serpa ^b, José Carlos Netto-Ferreira ^{d,*}

^a Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, RJ 21941-909, Brazil

^b CQC-IMS, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra, Portugal

^c Laboratório de Imunofarmacologia, Centro de Pesquisa, Inovação e Vigilância em COVID-19 e Emergências Sanitárias (CPIV), Instituto Oswaldo Cruz (IOC), Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Rio de Janeiro 21040-361, RJ, Brazil

^d Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR-465 km 7, Seropédica 23970-000, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Naphtho-1,4-quinone derivatives
Human Serum Albumin
Spectroscopy
Molecular Docking

ABSTRACT

The intermolecular interaction between 2-(*N*-phenyl-*N*-methyl)aminonaphtho-1,4-quinone (1) and 2-(4-*N*-methylaminophenyl)naphtho-1,4-quinone (2) and human serum albumin (HSA) was investigated using spectroscopic techniques combined with in silico calculations via molecular docking. Steady-state titration of HSA fluorescence by 1 and 2 (λ_{exc} 295 nm) in PBS at 305, 310, and 315 K, as well as studies employing time-resolved fluorescence emission, demonstrated that the HSA:1 and HSA:2 interaction occurs through a static quenching mechanism. The Stern-Volmer constant (K_{sv}) values, (1.56 ± 0.08) and $(3.05 \pm 0.10) \times 10^4$ L/mol at 310 K for HSA:1 and HSA:2, respectively, indicate a moderate binding affinity. Van't Hoff plots showed that HSA:1 and HSA:2 interactions are spontaneous (negative ΔG°) with a hydrophobic character (ΔS° value of 0.00707 ± 0.00106 and 0.0392 ± 0.0062 kJ/mol for HSA:1 and HSA:2, respectively) and specific electrostatic interactions (ΔH° value of -22.7 ± 3.3 and -14.4 ± 1.9 kJ/mol for HSA:1 and HSA:2, respectively). Synchronous fluorescence results showed significant perturbation in the microenvironment of the tryptophan residue (Trp-214). Circular dichroism indicated that after interaction with naphthoquinones 1 and 2, the HSA structure remains predominantly in the α -helix form. Finally, molecular docking revealed the formation of hydrophobic, electrostatic, and hydrogen bond interactions with the surrounding amino acid residues in subdomain IIA of HSA, which contains the Trp-214 residue, validated with the experimental drug-displacement assays. Overall, spectroscopic and in silico characterization of HSA:1 and HSA:2 might reflect in a low half-life in the human bloodstream, indicating the necessity of methods to improve the bioavailability, e.g., studies on the type of administration (oral versus intravenous).

1. Introduction

Naphthoquinones are the most common quinones found in nature as both primary and secondary metabolites that are widespread among all living organisms. They have a broad spectrum of biological activities [1], including antimicrobial, antifungal, antitumor, antimalarial, anti-allergic, and anti-inflammatory properties [1–3].

Quinones, in general, have demonstrated pharmacological importance. Mitomycins, for example, are of recognized clinical use in anti-cancer chemotherapy and as antibiotics; anthracyclines (from cultures of *Streptomyces* spp. Fungi), in turn, are quinones derived from

anthracenes that have antibiotic activity [1,4].

The antibiotic, antifungal, and cytotoxic activity of quinones is mainly attributed to their redox properties [1,5] as well as being associated with the position and number of nitrogen and sulfur atoms in their structure [6,7]. The ability of the quinoid system to generate oxidative stress, which can lead to cell death, is related to its capacity to receive an electron through redox cycling to generate a semi-quinone radical-anion [8–10]. This reactive intermediate can, in turn, generate a hydroxyl radical (HO^\bullet) and other reactive oxygen species (ROS), such as superoxide – a radical anion, singlet oxygen, and hydrogen peroxide. This latter species, which can also give rise to HO^\bullet within cells, is responsible

* Corresponding authors at: CQC-IMS, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra, Portugal (O.A.Chaves).
E-mail addresses: otavioaugustochaves@gmail.com (O.A. Chaves), jcnetto.ufrrj@gmail.com (J.C. Netto-Ferreira).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124829>

Received 29 December 2023; Received in revised form 22 April 2024; Accepted 24 April 2024

Available online 25 April 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.