

OBTENÇÃO DE DERIVADOS DE ESPIROPIRANO COM NAFTALDEÍDOS PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES COMO SENSORESNathália Elisa Nunes Mendonça¹ (IC), Frederico Barros de Sousa (PQ)¹¹LSPS – Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares, UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave: Espiropiranos. Derivados. Naftaldeídos. Sensores.****Introdução**

Os espiropiranos são moléculas orgânicas compostas por um anel pirano e um anel espirocíclico ligados por um átomo de oxigênio (Figura 1) capazes de sofrer uma transição reversível entre a forma fechada (espiropirano) e a aberta (merocianina). (KHODONOV AA, 2023) (CHIBISOV; GÖRNER, 1997) A interconversão, associada a propriedades como fotoisomerismo reversível, solvatocromismo e sensibilidade ao pH, confere a esses compostos grande potencial para aplicações na área da tecnologia. (WU; FENG; HU; ZHANG et al., 2023) Este comportamento fotocromico baseia-se na conversão entre o estado incolor e inativo (espiropirano) e o estado colorido e altamente conjugado (merocianina) e tem despertado interesse na ciência dos materiais, permitindo o desenvolvimento de dispositivos responsivos à luz que requerem alterações rápidas e reversíveis de coloração ou transmissão luminosa.

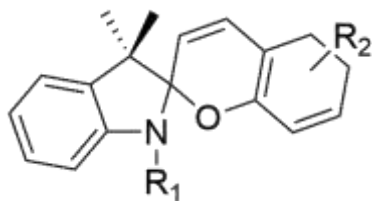


Figura 1: Estrutura geral espiropiranos. Fonte: autora.

A síntese e a modificação estrutural dos espiropiranos constituem áreas de pesquisa dinâmicas, nas quais a introdução de diferentes grupos funcionais e variações estruturais busca aprimorar suas propriedades físico-químicas e ampliar suas aplicações. (SAMAT; DE KEUKELEIRE; GUGLIELMETTI, 1991) Nesse cenário, os naftaldeídos destacam-se como precursores promissores para a funcionalização desses compostos, uma vez que o núcleo naftalênico amplia o sistema conjugado, favorecendo a absorção de luz e a estabilidade das formas isoméricas. (COELHO, 2006) (LI; LI; WANG; MATSUURA *et al.*, 2004) Além disso, a modulação dos grupos funcionais presentes nesses aldeídos permite direcionar a reatividade durante a síntese, possibilitando a obtenção de derivados com características específicas para aplicações tecnológicas.

(COELHO, 2006) (LI; LI; WANG; MATSUURA *et al.*, 2004)

A funcionalização de espiropiranos com unidades derivadas de naftaldeídos é realizada por meio de rotas sintéticas que combinam etapas de condensação, ciclização e funcionalização seletiva. (COELHO, 2006) (LI; LI; WANG; MATSUURA *et al.*, 2004) Nessa abordagem, a reação entre um espiropirano precursor e um naftaldeído permite a obtenção de derivados que incorporam o núcleo naftalênico, resultando em compostos com propriedades ópticas e estabilidade aprimoradas, alinhando-se às estratégias voltadas para a expansão do potencial tecnológico desses materiais. (BALMOND; TAUTGES; FAULKNER; OR *et al.*, 2016).

Diante da crescente demanda por materiais inteligentes e funcionais, os derivados de espiropiranos despontam como uma área promissora para o desenvolvimento de tecnologias inovadoras. Este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar a síntese de derivados de espiropiranos funcionalizados com naftaldeídos, explorando suas propriedades fotocromicas para aplicação como sensores químicos. Para isso, serão realizadas a caracterização dos compostos obtidos por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, FTIR, RMN) e análise térmica, a fim de avaliar sua estrutura e estabilidade. Também será investigada a resposta dos derivados a estímulos de luz bem como seu desempenho e aplicabilidade como sensores químicos e ópticos.

Metodologia**• Síntese de derivados:**

Os derivados sintetizados neste trabalho foram denominados: SPNAFCO, SPNAFOH e SPNAFSO3.

➤ SPNAFCO

Para a síntese do SPNAFCO (Figura 2), adicionou-se 2,3,3-trimetilindolenina e ácido 3-iodopropanóico, sem a presença de solvente. A mistura foi submetida à agitação com presença de gás nitrogênio e aquecida a 100°C por 3 horas. Após a conclusão da reação, realizou-se uma extração líquido-líquido utilizando uma fase aquosa e clorofórmio. A fase orgânica foi separada e submetida à

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

rotaevaporação para remoção do solvente, obtendo-se o intermediário da reação. O intermediário obtido foi então submetido à reação com 2-hidroxi-1-naftaldeído, na presença de 4-metilpiperidina, sob refluxo a 79°C por um período de 6 horas (overnight), utilizando etanol anidro como solvente. Após o término da reação, o produto foi precipitado, filtrado e lavado com éter etílico gelado, resultando no composto final.

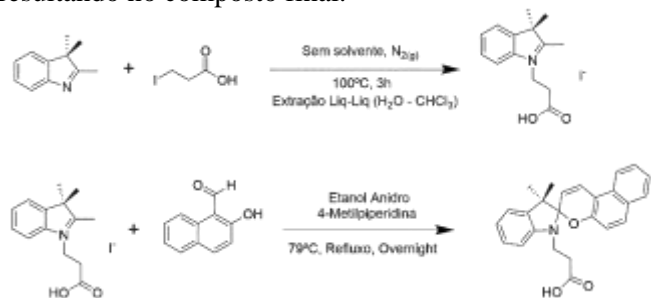


Figura 2: Rota sintética SPNAFCO. Fonte: autora.

➤ SPNAFOH

Para a síntese da SPNAFOH (Figura 3), adicionou-se 2,3,3-trimetilindolenina e 2-Iodoetanol, utilizando acetonitrila como solvente. A reação foi conduzida sob agitação e refluxo a 81°C, sob atmosfera de nitrogênio, por um período de 24 horas. Após a conclusão da reação, o solvente foi removido por rotaevaporação. O resíduo obtido foi resuspenso em ciclohexano e posteriormente recristalizado em clorofórmio, resultando no produto purificado. A partir do produto recristalizado, adicionou-se aproximadamente 120 mg de hidróxido de potássio (KOH) dissolvidos em 10 mL de água, mantendo em agitação por 10 minutos.

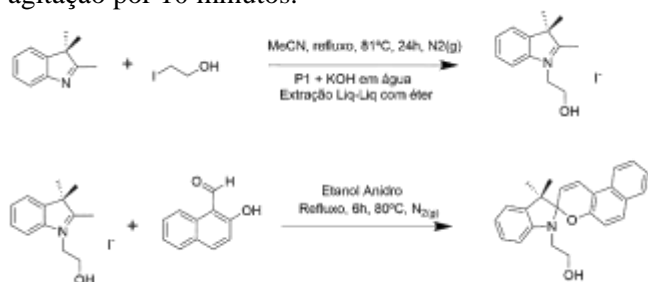


Figura 3: Rota sintética SPNAFOH. Fonte: autora.

Em seguida, realizou-se uma extração líquido-líquido com éter etílico. O solvente orgânico foi evaporado, resultando na formação de um óleo. O óleo obtido foi submetido à reação com 2-hidroxi-1-naftaldeído sob refluxo a 80°C por 6 horas, com presença de gás nitrogênio, utilizando etanol anidro como solvente. Após o término da reação, o produto foi precipitado, filtrado e lavado com etanol gelado, obtendo-se o composto final.

➤ SPNAFSO₃

Para o derivado SPNAFSO₃ (Figura 4) a primeira etapa da reação foi conduzida pela interação entre 2-3-trimetilindolenina e Propanosulfona, sem a presença de solvente, utilizando agitação e aquecimento a 90°C por 4 horas. Após a formação do intermediário, a reação prosseguiu com 2-hidroxi-1-naftaldeído na presença de 4-metilpiperidina sob refluxo a 79°C por 6 horas (overnight), utilizando Etanol anidro como solvente. Após a formação do produto, realizou-se a precipitação, seguida de filtração e lavagem com Éter Etílico gelado.

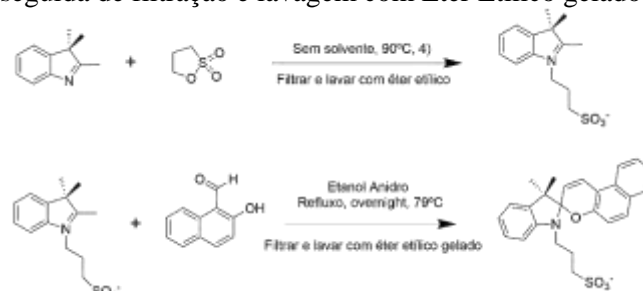


Figura 4: Rota sintética SPNAFSO₃. Fonte: autora.

• Caracterização

➤ Espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis)

Foram realizados testes "On-Off", para os 3 derivados em 4 solventes diferentes, incluindo Etanol (EtOH), Acetonitrila (MeCN), Álcool Isopropílico (IPA) e Tetraidrofurano (THF), com o intuito de verificar o efeito da polaridade destes nas propriedades solvatocrômicas dos derivados. (MENDONÇA, 2025) A metodologia envolveu a preparação de uma solução base de 1 mg do derivado em 5 mL de solvente, seguida de diluição para análise. A análise "On" foi realizada com exposição à radiação ultravioleta (UV) e, em seguida, a amostra foi submetida à luz visível para a análise "Off", utilizando um espectrofotômetro UV-Vis.

➤ Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Em seguida, foi realizada a espectroscopia de infravermelho a fim de confirmar a formação das moléculas através da presença dos grupos funcionais na estrutura. Adicionalmente, as amostras dos derivados foram enviadas para análise de Ressonância Magnética Nuclear, a fim de confirmar a estrutura dos derivados de espiropiranos (dados não apresentados).

Resultados e Discussão

- Espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis)
- SPNAFCO

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Os espectros indicam que não ocorre conversão para a forma MC em nenhum dos solventes analisados (EtOH, MeCN, IPA e THF), uma vez que não há aumento significativo na absorbância no estado *On*. No estado *Off*, o espectro apresenta baixa absorbância na região do visível, o que sugere que a forma espiro (SP) predomina. Logo, não há resposta ao solvotocromismo para esse derivado de espiropirano. (Figura 5)

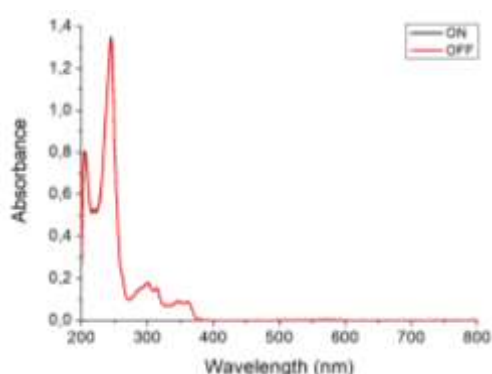


Figura 5: Espectro “On-Off” SPNAFCO em EtOH. Fonte: autora.

➤ SPNAFOH

Para o composto SPNAFOH, a caracterização no ultravioleta indica que para todos os solventes utilizados, não ocorre um aumento significativo na absorbância no estado *On*, indicando que não há conversão para a forma merocianina (MC). No estado *Off*, o espectro apresenta baixa absorbância na região do visível, o que sugere predominância na forma espiro (SP). (Figura 6)

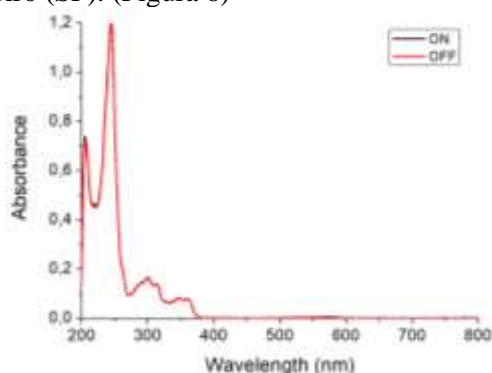


Figura 6: Espectro “On-Off” SPNAFOH em EtOH. Fonte: autora.

➤ SPNAFSO₃

O mesmo ocorre para o derivado SPNAFSO₃, apesar de para os solventes MeCN e IPA ser observado uma variação na absorbância, o valor exposto não é significativo, para afirmar a conversão total em merocianina. Portanto, nenhum dos

derivados apresentados respondem a estímulos foto e solvatocromicos. (Figura 7)

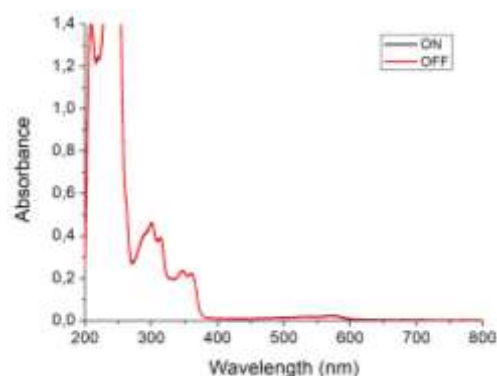


Figura 7: Espectro “On-Off” SPNAFSO₃ em EtOH. Fonte: autora.

➤ Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

De modo geral, para os três derivados foram observados picos entre 3000–3100 cm⁻¹, característicos do estiramento C–H de anéis aromáticos; sinais em 1500–1600 cm⁻¹, referentes ao estiramento C=C aromático; e deformações fora do plano de C–H aromático na faixa de 700–900 cm⁻¹. Além disso, observam-se bandas em 2800–3000 cm⁻¹, indicativas do estiramento C–H *sp*³ de cadeias alifáticas. Assim, a análise segue de picos específicos para cada estrutura.

1. SPNAFCO

O espectro FTIR (Figura 8) apresentou bandas características que confirmam a formação do produto esperado, com destaque para banda larga em 3200–3500 cm⁻¹ característico do estiramento O–H de ácidos carboxílicos e, pico intenso por volta de 1700 cm⁻¹ indicando o estiramento C=O de ácido carboxílico.

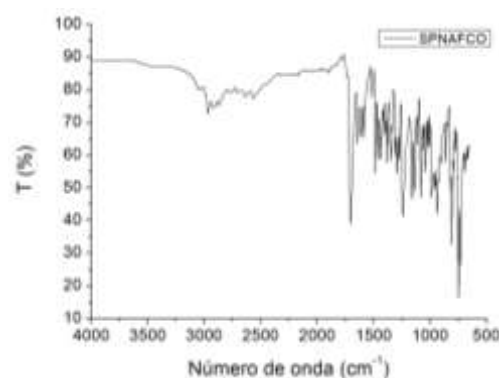


Figura 8: Espectro FTIR SPNAFCO. Fonte: autora.

2. SPNAFOH

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

O espectro FTIR (Figura 9) obtido apresenta as principais bandas esperadas para a substância analisada, banda larga em 3200–3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O–H de álcool com formação de ponte de hidrogênio e absorção em ~1050–1080 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C–O típico de álcoois primários. Esses resultados confirmam a presença dos grupos funcionais previstos e a compatibilidade do espectro com a estrutura proposta.



Figura 9: Espectro FTIR SPNAFOH. Fonte: autora.

3. SPNAFSO₃

O grupo sulfonato (SO_3^-) exibe bandas intensas devido à presença do enxofre e do oxigênio, com estiramento assimétrico na faixa de 1300–1400 cm^{-1} e estiramento simétrico entre 1100–1200 cm^{-1} . Dessa forma, a correlação entre as bandas infravermelhas identificadas e o grupo funcional esperado na estrutura molecular indica que o espectro IR analisado é compatível com a estrutura apresentada. (Figura 10)

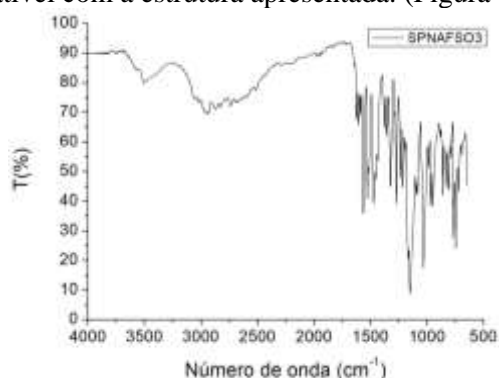


Figura 10: Espectro FTIR SPNAFSO₃. Fonte: autora.

Conclusões

A análise das propriedades fotocromicas dos derivados de espiropiranos funcionalizados com naftaldeídos, demonstrou ausência de resposta a estímulos de radiação visível e ultravioleta. Embora esse resultado não estivesse previsto, ele abre perspectivas para a investigação de respostas a outros estímulos, como variações de temperatura e pH.

Conclui-se assim, que os derivados de espiropiranos apresentam elevado potencial como sensores, sendo a otimização das condições experimentais fundamental para maximizar sua precisão e sensibilidade. Assim, esses compostos configuram-se como ferramentas promissoras para aplicações em áreas como monitoramento ambiental e saúde pública.

Agradecimentos

Este estudo foi conduzido com o suporte do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC). A autora expressa sua gratidão às agências financiadoras CNPq, FAPEMIG, assim como ao Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pela disponibilidade de infraestrutura.

Referências

BALMOND, E.I.; TAUTGES, B.K.; FAULKER A.L. *et al.* Comparative Evaluation of Substituent Effect on the Photochromic Properties of Spiropyrans and Spirooxazines. **The Journal of Organic Chemistry**, 2016 81 (19), 8744–8758 DOI: 10.1021/acs.joc.6b01193

CHIBISOV, A. K.; GÖRNER, H. Photoprocesses in Spiropyran-Derived Merocyanines. **The Journal of Physical Chemistry A**, 101, n. 24, p. 4305–4312, 1997/06/01 1997.

COELHO, P. J. Estudo do comportamento fotocromico de um naftopirano: uma experiência simples ilustrativa do fotocromismo. **Química Nova**, 29, 2006.

KHODONOV AA, B. N., LUKIN AY, LAPTEV AV, BARACHEVSKY VA, VARFOLOMEEV SD, ET AL. **Spectral Properties and Chemistry of Spiropyrans**. 2023. Disponível em: <https://encyclopedia.pub/entry/46397>

LI, X.; LI, J.; WANG, Y.; MATSUURA, T. *et al.* Synthesis of functionalized spiropyran and spirooxazine derivatives and their photochromic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 161, n. 2, p. 201–213, 2004/01/30/ 2004.

MENDONÇA, Nathália E. N. *et al.* Exploiting Spiropyran Solvatochromism for Heavy Metal Ion Detection in Aqueous Solutions. **ACS Omega**, [S. l.], 2025. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.5c04821>.

SAMAT, A.; DE KEUKELEIRE, D.; GUGLIELMETTI, R. Synthesis and Spectrokinetic Properties of Photochromic Spiropyrans. **Bulletin des Sociétés Chimiques Belges**, 100, n. 9, p. 679–700, 1991.

WU, Y.; FENG, J.; HU, G.; ZHANG, E. *et al.* Colorimetric Sensors for Chemical and Biological Sensing Applications. **Sensors**, 23, n. 5, p. 2749, 2023.