UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESE DE UMA SONDA SOLVATOFLUOROCRÔMICA APRESENTANDO GRUPOS *N*-METILACRIDÍNIO ELÉTRON-ACEITADOR E DIMETILAMINOFENIL ELÉTRON-DOADOR

BERNARDO LYRA JUCÁ DUARTE SILVA

Florianópolis
Junho/2023

Bernardo Lyra Jucá Duarte Silva

SÍNTESE DE UMA SONDA SOLVATOFLUOROCRÔMICA APRESENTANDO GRUPOS *N*-METILACRIDÍNIO ELÉTRON-ACEITADOR E DIMETILAMINO FENIL ELÉTRON-DOADOR

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Documento assinado digitalmente
VANDERLEI GAGEIRO MACHADO
Data: 10/07/2023 19:00:20-0300
CPF: ***.346.539-**
Verifique as assinaturas em https://v.ufsc.br

GOV.BR

Vanderlei Gageiro Machado

Florianópolis
Junho/2023

Agradecimentos

Ao meu namorado William, por estar sempre ao meu lado trazendo força e leveza independente do desafio. Não teria chegado aqui sem a nossa parceria.

À Isa, Murilo, Angelo, Leticia, Lari, Lou, Bea, Bruno, Dimas, Marco, Mah, Sabrina, Teles, Chaise, Alcir e Renato, pela amizade e pelas boas memórias que fiz nesses últimos anos em suas companhias.

À minha família por ter investido em minha formação.

Aos colegas de curso, que me acompanharam ao longo da trajetória da graduação e que contribuíram de alguma forma com este trabalho, em especial a Gisele, Yara, Jean, Hari, Marie, Yasmim, Gab, Damasceno, Fernanda e Lara.

À Franciely Souto e Lucas Mendes por terem preparado preliminarmente e compreendido a metodologia por trás da síntese da 9-metilacridina e pelo tempo e atenção dispensados me ajudando com as reações. Foram a partir de suas orientações que pude chegar ao composto final.

Aos colegas do LABSELEN, pelo apoio durante a etapa de síntese.

Ao Prof. Vanderlei por todas as oportunidades e pela paciência durante os três anos de pesquisa sob sua orientação.

Aos integrantes dos grupos SOLVUNTUR e POLISSOL, em especial a Profa. Juliana, Samara, Luiza, Julia e Ana Maria pelo apoio constante durante a realização deste trabalho.

A UFSC, CAPES e CNPq pelo fomento à pesquisa durante os anos como bolsista PIBITI/PIBIC.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9

2 REVISÃO DA LITERATURA.....11
2.1 Corantes solvatocrômicos.....11
2.2 Solvatocromismo reverso.....14
2.3 Escalas multiparamétricas de Kamlet-Abboud-Taft e Catalán.....16
2.4 Estudos de micropolaridade com ciclodextrinas.....17

3 OBJETIVOS.....19
3.1 Objetivo geral.....19
3.2 Objetivos específicos.....19

4 MATERIAL E MÉTODOS.....20
4.1 Síntese dos compostos.....20
4.1.1 Iodeto de 9,10-dimetilacridínio.....20
4.1.2 Iodeto de 9-(4-(dimetilamino)estiril)-10-metilacridínio.....21
4.2 Estudo do solvatocromismo da sonda em solventes puros.....21
4.3 Estudo da fluorescência da sonda em água na presença de ciclodextrina....22
4.4 Tratamento dos resíduos.....22

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....24
5.1 Obtenção dos compostos.....24
5.1.1 Síntese do composto 1.....24
5.2 Estudo das propriedades fotofísicas.....26

5.2.1 Estudo da sonda por espectrofotometria de UV-vis.....26
5.2.2 Correlação com a escala de Reichardt.....29
5.2.3 Estudos de fluorescência em solventes puros.....30

6 CONCLUSÕES 38

7 REFERÊNCIAS 39

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Variação da energia de transição molar (E_T) entre os estados fundamental e excitado em função do aumento da polaridade (*P*) do solvente no solvatocromismo positivo (a) e negativo (b).....12
FIGURA 2 Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico do corante de Reichardt (**CR**).....13
FIGURA 3 Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico do corante de Effenberger (**CE**).....14
FIGURA 4 Representação geral do comportamento solvatocrômico reverso.....14
FIGURA 5 Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico da merocianina de Brooker (**MB**).....15
FIGURA 6 Representação das estruturas moleculares dos compostos nitro-benzilidenoaminofenóis (NB1-NB4).....15
FIGURA 7 Representação das estruturas moleculares dos compostos nitro-estirilfenóis (NE1-NE7).....16
FIGURA 8 Representação da estrutura molecular da sonda **1**.....19
FIGURA 9 Rota sintética proposta para a síntese do composto **1**.....23
Figura 10. Espectro de RMN de ^{1}H da 9-metilacridina (acetona-d_6, 200 MHz).....25
Figura 11. Espectro de RMN de ^{1}H da sonda **1** (400 MHz, $CDCl_3$).....26
Figura 12. Espectros de UV-vis de soluções da sonda a $1{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1} em álcool benzílico, propan-2-ol, diclorometano e acetona.....27
Figura 13. Valores de E_T (corante) em função de E_T (30) para o corante **1**.....29
Figura 14. Comparativo entre soluções a $1{,}0\times10^{-5}$ mol/L da sonda em diferentes solventes sob incidência da iluminação ambiente e sob luz ultravioleta, evidenciando a fluorescência do composto.....31
Figura 15. Espectros de emissão da sonda **1** em diferentes solventes.....32
Figura 16. Espectro de emissão 3D para a solução a 1×10^{-5} mol/L da sonda em etano-1,2-diol.....32
Figura 17. Valores de E_T (corante), calculados a partir do comprimento de onda de emissão máxima, em função de E_T (30) para o corante **1**.....33

Figura 18. Soluções aquosas da sonda na ausência (a) e presença de *β*-CD (b).....35
Figura 19. Espectros de emissão da sonda **1** em água na presença de quantidades crescentes de *β*-CD.....36
Figura 20. Intensidade de emissão a 450 nm da sonda em água variando em função da concentração de *β*-CD.....37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores tabelados de para cada solvente e valores de λ_{max} e energia de transição molar obtidos para o corante **1** em diferentes solventes.....26
Tabela 2. Valores dos coeficientes de absorção molar da sonda **1** em propan-2-ol e diclorometano.....27
Tabela 3. Valores de comprimento de onda de emissão máxima obtidos para o corante **1** em diferentes solventes.....32
Tabela 4. Valores de comprimento de onda de emissão máxima obtidos para o corante **1** em água na presença de quantidades crescentes de *β*-CD.....36

LISTA DE ABREVIATURAS

CD	Ciclodextrina
CE	Corante de Effenberger
CR	Corante de Reichardt
DMA	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_T	Energia de transição molar
E_T **(30)**	Energia de transição molar do corante de Reichardt
E_T^N	Valores normalizados de energia de transição molar do corante de Reichardt
E_T **(corante)**$_0$	Energia de transição molar em um solvente inerte
KAT	Kamlet-Abboud-Taft
MB	Merocianina de Brooker
NB	Nitro-benzilidenoaminofenol
NE	Nitro-estirilfenol
P	Polaridade
RMN	Ressonância magnética nuclear
SA	Acidez do solvente (da equação de Catalán)
SB	Basicidade do solvente (da equação de Catalán)
SdP	Dipolaridade do solvente (da equação de Catalán)
SP	Polaridade do solvente (da equação de Catalán)
TLC	Cromatografia em camada delgada
UV-vis	Ultravioleta visível
α	Acidez (da equação de KAT)
β	Basicidade (da equação de KAT)
β**-CD**	β-ciclodextrina
δ	Fator de correção do solvente
λ_{max}	Comprimento de onda de absorção máxima
π^*	Dipolaridade/polarizabilidade (da equação de KAT)

RESUMO

Os solventes exercem influência sobre as velocidades e os cursos de muitos processos e sobre os espectros de muitos solutos. Essa influência é comumente creditada a mudanças na polaridade do meio, que embora sejam fáceis de descrever qualitativamente, são difíceis de serem compreendidos de maneira quantitativa. Assim, muitos compostos solvatocrômicos têm sido empregados nas últimas décadas. Esses compostos têm a posição e intensidade de suas bandas de absorção e/ou emissão modificadas com a mudança na polaridade do meio. Este trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de uma sonda solvatocrômica inédita contendo o grupo elétron-aceitador *N*-metilacridínio e o grupo elétron-doador *N*,*N*-dimetilaminofenil. A sonda foi sintetizada através de uma rota sintética de duas etapas, sendo a primeira uma reação de alquilação da 9-metilacridina com iodometano para formar o iodeto de 9,10-dimetilacridínio, obtendo-se um rendimento de 63%. A seguir, uma condensação de Knoevenagel com 4-(dimetilamino)benzaldeído levou à obtenção da sonda, com um rendimento de 15%. A caracterização do composto foi realizada através das técnicas de espectrometria de RMN de ^{1}H e ^{13}C, sendo possível verificar sua estrutura e pureza. Não foi possível traçar uma correlação clara entre o solvatocromismo da sonda e a escala de polaridade de Reichardt, e, portanto, o comportamento solvatocrômico do composto não pôde ser determinado. Os estudos de emissão da sonda em diferentes solventes apontaram que em meios de baixa polaridade o composto apresenta uma intensidade de emissão mais pronunciada. De modo a investigar essa propriedade, foram realizados ensaios de fluorescência envolvendo soluções da sonda em água na presença de *β*-ciclodextrina. Verificou-se que a intensidade de emissão das soluções aumentou em função da concentração de *β*-ciclodextrina, indicando a formação de um complexo de inclusão do corante na cavidade da macromolécula. Os resultados sugerem que a sonda apresenta um potencial significativo de ser aplicada na avaliação da micropolaridade de receptores sintéticos, tais como as ciclodextrinas, e enquanto fluoróforo para detecção de água em solventes orgânicos, abrindo margem para estudos mais aprofundados acerca da análise de seu comportamento em solução e sua otimização enquanto dispositivo de detecção.

Palavras-chave: *Solvatocromismo, sondas fluorescentes, corantes solvatocrômicos.*

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, sondas solvatocrômicas têm sido empregadas no estudo do fenômeno da solvatação.[1,2] Esses compostos possuem bandas de absorção e/ou emissão na região do visível que apresentam modificações em sua posição caso eles sejam colocados em solventes diferentes.[1,3,4] Para o caso específico das sondas que apresentam modificações na sua capacidade para fluorescer, quando a polaridade do meio é modificada, elas recebem a denominação de sondas solvatofluorocrômicas.[2]

Para além do estudo dos efeitos de solvente, as sondas solvatocrômicas possuem outras aplicações relevantes no que diz respeito à análise qualitativa e quantitativa de misturas de solventes[1,2] e à investigação de outros fenômenos e propriedades relativos ao meio, tais como o halocromismo[5-17] e a polaridade de superfícies sólidas e de sistemas micro-heterogêneos.[18,19] Investiga-se também o emprego desses sistemas no desenvolvimento de quimiossensores fluorogênicos e cromogênicos que permitam a detecção tanto de íons como de moléculas neutras.[20] A possibilidade de se empregar sondas moleculares para a avaliação da polaridade de diferentes ambientes, para além dos solventes orgânicos puros faz com que esses sistemas se comportem como sondas pericrômicas, sendo esse fenômeno geral reconhecido como pericromismo.[21,22]

A investigação dos fenômenos de solvatocromismo/pericromismo com o emprego de sondas contendo grupos elétron-aceitadores conjugados a grupos elétron-doadores é um tópico de pesquisa proeminente no grupo de estudos em efeitos do solvente e processos supramoleculares (SOLVUNTUR).[22-26] Em diversos trabalhos do grupo analisou-se a influência de diferentes grupos elétron-aceitadores e elétron-doadores e de pequenas modificações sintéticas nessas sondas em um esforço para se expandir os estudos relacionados ao solvatocromismo e investigar as vantagens e limitações do uso destes sistemas na análise de processos físico-químicos.

Embora muitos grupos elétron-aceitadores tenham sido empregados na montagem de sondas pericrômicas, é interessante fazer modificações na parte elétron-aceitadora desses sistemas. Além de se poder modular a ação do corante, as novas famílias de sondas geradas podem receber uma ampla gama de aplicações. Um grupo elétron-aceitador que pode ser visto como bastante atraente pelo seu

potencial de aplicações é o grupo acridínio. Esse grupo apresenta uma série de aplicações associadas a suas propriedades fluorescentes, sendo utilizado em biossensores, agentes de intercalação de DNA e em técnicas de identificação e mapeamento de material genético.[27-30]

Assim, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de um corante inédito contendo o grupo elétron-aceitador *N*-metilacridínio e o grupo elétron-doador dimetilaminofenil. De modo a ampliar a compreensão acerca do fenômeno do solvatocromismo, investigou-se o comportamento solvatocrômico da sonda em solventes puros. Concomitantemente, foram realizados estudos centrados na fluorescência do composto. Finalmente, o comportamento da banda de emissão do corante em solventes puros e em soluções aquosas trouxe inspiração para se verificar o potencial pericrômico da sonda. Para esse fim, estudou-se a interação da sonda com um receptor, a *β*-ciclodextrina (*β*-CD).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Corantes solvatocrômicos

Diversos fenômenos físico-químicos que se dão nas soluções são atribuídos a mudanças na polaridade do solvente. Entretanto, este continua sendo um fator de difícil interpretação quantitativa, visto que a solvatação de um determinado soluto depende de uma gama de interações, específicas e não específicas, envolvendo o soluto e as moléculas do solvente.[1] Caso haja outros agentes interagindo com esse soluto, como numa mistura binária de solventes, esse estudo torna-se ainda mais difícil, em função dos vários tipos de interações decorrentes.[1,2]

Durante as últimas décadas, sondas solvatocrômicas têm sido empregadas no estudo do fenômeno da solvatação.[1,2] Estes compostos possuem bandas com caráter de transferência de carga na região visível do espectro eletromagnético sensíveis a variações na polaridade do meio, o que faz com que apresentem mudanças de coloração.[1,3,4] Uma grande variedade desses corantes também apresentam fluorescência (fluorossolvatocromismo), o que permite que sejam utilizados na investigação da micropolaridade do meio.[2] Dessa forma, a síntese de compostos solvatocrômicos pode ser feita para estudar metodologias de análise simples que através da mudança de coloração, ou da técnica de fluorescência, possibilitem a caracterização físico-química de sistemas mais complexos, como por exemplo misturas de solventes. Concomitantemente, encontra-se descrito na literatura o emprego de sondas solvatocrômicas no estudo da polaridade de superfícies sólidas, no estudo da polaridade de sistemas micro-heterogêneos, tais como ciclodextrinas (CDs), microemulsões e sistemas micelares, e na concepção de quimiossensores fluorogênicos e cromogênicos para a detecção de ânions,[5-18] cátions [19] e moléculas neutras.[20]

Dentre os compostos que exibem solvatocromismo, as classes das merocianinas e das betaínas estão entre as mais estudadas, sendo amplamente utilizadas na investigação das propriedades de solventes.[1-4, 21] Em estudos de solvatocromismo, verifica-se a ocorrência de dois tipos de comportamento ao se analisar a influência do aumento da polaridade (*P*) do solvente sobre os valores das energias de transição molar (E_T) para a banda de maior comprimento de onda de absorção (ou de emissão) do corante. A banda eletrônica pode deslocar-se para comprimentos de onda maiores (desvio batocrômico), caracterizando um

solvatocromismo positivo (**Figura 1a**), ou, ela pode deslocar-se para comprimentos de onda menores (desvio hipsocrômico), no que se compreende por *solvatocromismo negativo* (**Figura 1b**). O deslocamento da banda em ambos os comportamentos está associado ao alinhamento do momento de dipolo das moléculas do solvente com o dipolo do estado fundamental ou excitado da sonda solvatocrômica. Caso o estado fundamental ou o excitado sejam polares, ocorrerá uma interação que diminui a energia desse estado através da solvatação.[22] Dessa forma, os corantes que possuem o estado fundamental mais polar que o estado excitado são mais propensos a apresentar um comportamento solvatocrômico negativo, pois o aumento na polaridade do solvente estabilizará mais o estado fundamental que o estado excitado. Isso leva ao aumento progressivo dos valores de E_T para a sonda com o aumento na polaridade do meio (**Figura 1b**). Os corantes que apresentam o estado excitado mais polar que seu estado fundamental são mais propensos a apresentar solvatocromismo positivo. Nesse último caso, o aumento na polaridade do solvente estabilizará mais o estado excitado em comparação com o estado fundamental. Isso leva à diminuição progressiva dos valores de E_T para a sonda com o aumento na polaridade do meio (**Figura 1a**).

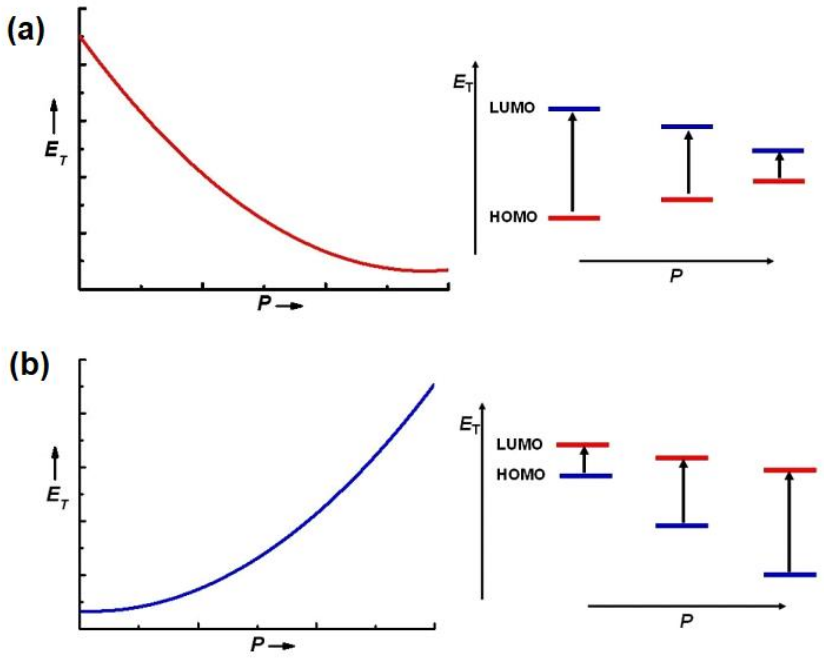


Figura 1. Variação da energia de transição molar (E_T) entre os estados fundamental e excitado em função do aumento da polaridade (*P*) do solvente no solvatocromismo positivo **(a)** e negativo **(b)**.[22]

Destaca-se como exemplo de solvatocromismo negativo o corante piridinio-*N*-fenolato de Reichardt **(Figura 2)**, composto extensivamente empregado em estudos em solução. O corante de Reichardt é a base da escala empírica de polaridade do solvente $E_T(30)$, que classifica os solventes de acordo com suas polaridades, utilizando a **Equação 1,** onde $E_T(30)$ corresponde ao valor da energia de transição molar (em kcal mol^{-1}) e λ_{max} ao comprimento de onda (em nanômetros) em que ocorre a absorção máxima de radiação eletromagnética no UV-vis para o corante.[31]

$$E_T(30) = 28591/\lambda_{max} \qquad \textbf{(1)}$$

Os valores normalizados da escala de Reichardt foram empregados na construção da escala E_T^N, que é utilizada como padrão no estudo do solvatocromismo de corantes.[1,3,4]

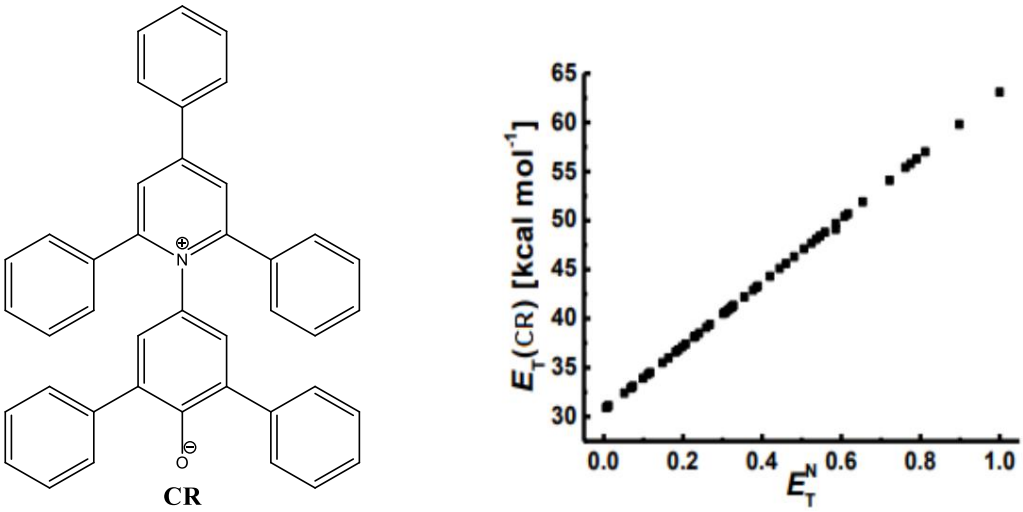


Figura 2. Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico do corante de Reichardt **(CR)**.

Dentre os exemplos de sondas que apresentam solvatocromismo positivo, o corante de Effenberger (**Figura 3**) é uma das referências mais clássicas.[32]

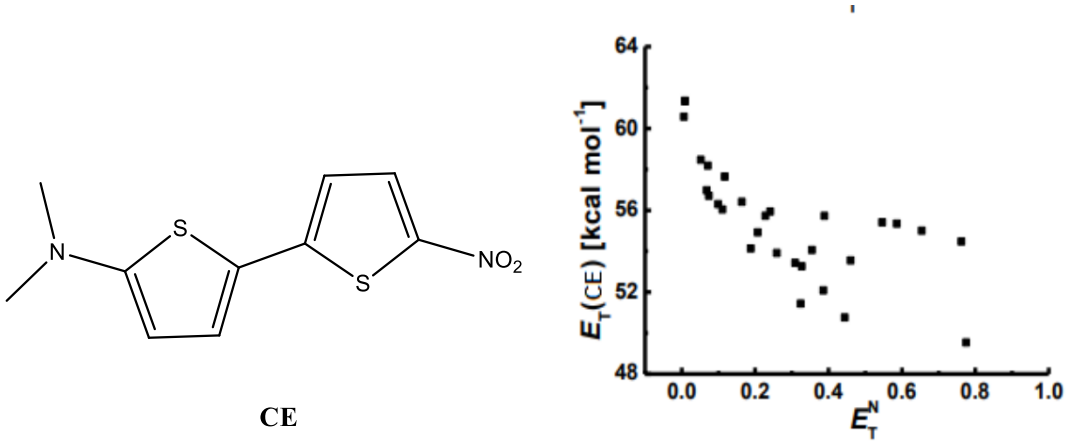


Figura 3. Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico do corante de Effenberger **(CE)**.

2.2 Solvatocromismo reverso

A literatura tem registrado ainda o fenômeno do solvatocromismo reverso.[22] Esta ocorrência é caracterizada por uma mudança inicial da banda de absorção para valores maiores de λ_{max} em função do aumento da polaridade do solvente. Conforme a polaridade aumenta ainda mais, este comportamento solvatocrômico positivo é revertido, havendo um solvatocromismo negativo, com a banda de absorção se deslocando para valores de λ_{max} menores **(Figura 4)**.

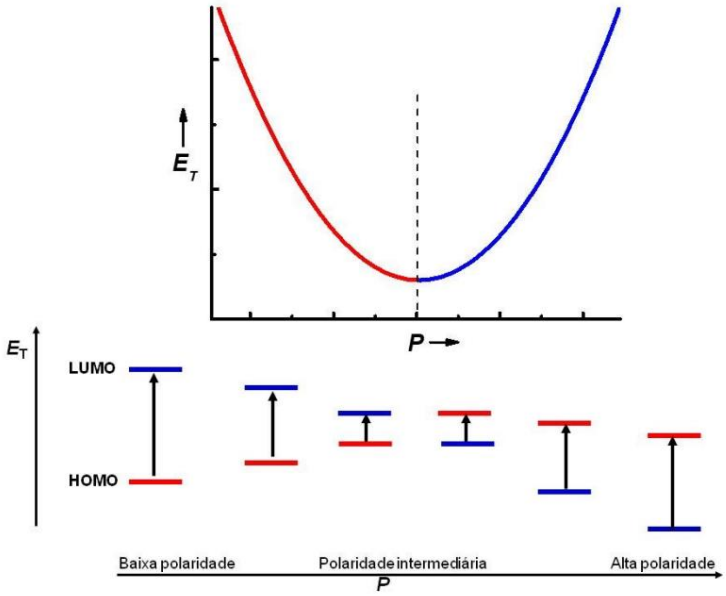


Figura 4. Representação geral do comportamento solvatocrômico reverso.[22]

O fenômeno do solvatocromismo reverso foi primeiramente verificado para a merocianina de Brooker **(Figura 5)**.[33,34] Esta merocianina tem sido utilizada em múltiplos estudos recentes acerca do solvatocromismo,[1-4] halocromismo,[35-38] misturas de solventes [1-4] e micro-heterogeneidade em solução.[39-41]

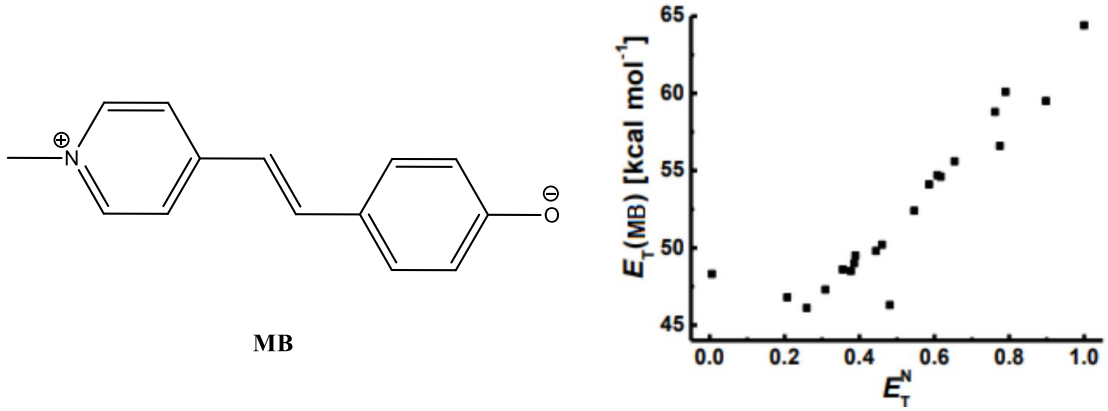
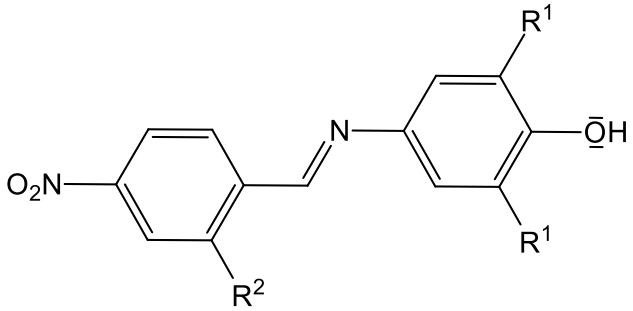


Figura 5. Representação da estrutura molecular e do comportamento solvatocrômico da merocianina de Brooker **(MB)**.

Em estudos mais recentes, foram preparados diversos nitro-benzilidenoaminofenóis (**Figura 6;** compostos **NB1-NB4**) que ao serem desprotonados geraram fenolatos que exibem um solvatocromismo reverso acentuado.[23] Estes compostos são relativamente fáceis de serem sintetizados e têm se tornado simples modelos para o entendimento da natureza do solvatocromismo reverso.



NB1: R^1 = H; R^2 = H

NB2: R^1 = H; R^2 = NO_2

NB3: R^1 = C_6H_5; R^2 = H

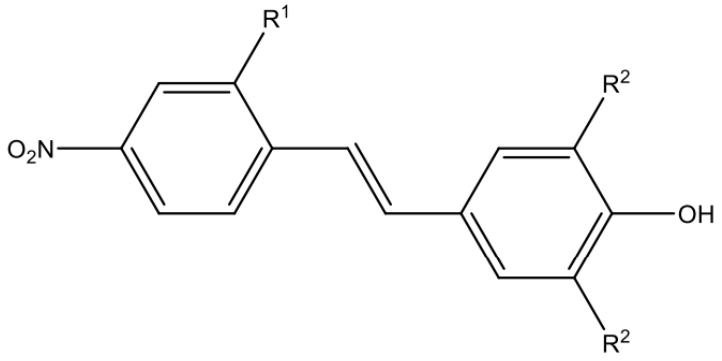
NB4: R^1 = C_6H_5; R^2 = NO_2

Figura 6. Representação das estruturas moleculares dos compostos nitro-benzilidenoaminofenóis (**NB1-NB4)**.

A comunidade científica tem classicamente atribuído três hipóteses ao fenômeno do solvatocromismo reverso verificado para sondas em solução. A primeira,

é a de que estaria ocorrendo uma autoagregação dos corantes em função do meio em que se encontram.[42,43] Já a segunda hipótese aponta para a ocorrência de uma possível fotoisomerização *cis-trans*.[44] A terceira hipótese sustenta que o solvente estabiliza diferentemente as estruturas de ressonância benzenoide e quinonoide do corante, o que alteraria o peso da contribuição de ambas para o híbrido de ressonância.[1] Estudos relacionados à investigação do solvatocromismo dos compostos **NB1-NB4** sugerem que a terceira hipótese deve ser a mais adequada para explicar o caráter desse comportamento.[23]

No intuito de se investigar o papel do nitrogênio e das pontes conjugadas de sistemas imínicos sobre o solvatocromismo, assim como a influência dos substituintes no comportamento solvatocrômico, foram realizados estudos com compostos nitro-estirilfenóis **(Figura 7**, compostos **NE1-NE7)**.[23-26,45,46] A estrutura molecular desses compostos difere dos anteriores pela modificação da ponte conjugada, que neste caso é constituída por uma ligação dupla C=C. Verificou-se um comportamento típico de solvatocromismo reverso acentuado para esses compostos. [23-26,45,46] Mais uma vez, os dados experimentais apontam para a hipótese de que o comportamento solvatocrômico da sonda está associado à solvatação diferencial das formas de ressonância benzenoide e quinonoide.



NE1: $R^1 = NO_2$; $R^2 = H$
NE2: $R^1 = H$; $R^2 = H$
NE3: $R^1 = NO_2$; $R^2 = Br$
NE4: $R^1 = H$; $R^2 = Br$
NE5: $R^1 = NO_2$; $R^2 = Cl$
NE6: $R^1 = H$; $R^2 = Cl$
NE7: $R^1 = NO_2$; $R^2 = CH_3$

Figura 7. Representação das estruturas moleculares dos compostos nitro-estirilfenóis (**NE1-NE7)**.

3.3 Escalas multiparamétricas

As escalas de Kamlet-Abboud-Taft (**KAT**) [47, 48] e Catalán[49-52] são ferramentas utilizadas para descrever e comparar propriedades de diferentes solventes associadas

à sua capacidade de solvatar diferentes solutos. Ambas são construídas experimentalmente a partir da normalização dos espectros de absorção no UV-vis de corantes solvatocrômicos, e levam em consideração parâmetros que influenciam a relação solvente-soluto, tais como a polaridade, basicidade, acidez e a capacidade doadora ou aceptora de ligação de hidrogênio.

A escala de **KAT** considera três parâmetros principais: dipolaridade-polarizabilidade (π^*), acidez (α) e basicidade (β). O parâmetro da polaridade refere-se à capacidade do solvente de interagir com moléculas polares, ao passo que a acidez e basicidade referem-se à capacidade do solvente para doar ou receber uma ligação de hidrogênio, respectivamente. [47, 48] Os parâmetros descritos por essa escala estão correlacionados através da **Equação 2**, na qual E_T (corante) corresponde ao valor da energia de transição molar e E_T (corante)$_0$ à energia de transição molar em um solvente inerte. Os coeficientes *a*, *b* e *c* são associados à sensibilidade do sistema ao parâmetro que magnificam, e δ refere-se ao fator de correção do solvente.

$$E_T(corante) = E_T(corante)_0 + a\cdot\alpha + b\cdot\beta + c\cdot(\pi^* + d\delta) \qquad \textbf{(2)}$$

A escala de Catalán, por sua vez, tem como parâmetros a polarizabilidade (*SP*), dipolaridade (*SdP*), basicidade (*SB*) e acidez (*SA*) de solvente.[49-52] A utilização dessa escala no estudo de interações específicas, tais como as ligações de hidrogênio, demonstrou ser bastante vantajosa, permitindo a comparação entre solventes com base na capacidade dos mesmos de interagir com solutos específicos.[52] Os parâmetros descritos por ela estão correlacionados através da **Equação 3**.

$$E_T(corante) = E_T(corante)_0 + a\cdot SA + b\cdot SB + c\cdot SP + d\cdot SdP \qquad \textbf{(3)}$$

O estudo combinado dos parâmetros de ambas as escalas fornece uma compreensão mais clara acerca dos efeitos de solvente. Isso se deve ao fato de que se pode investigá-los sob a ótica das interações específicas que regem o fenômeno da solvatação.[47-52]

3.4 Estudos de micropolaridade com ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos macrocíclicos derivados do amido e caracterizados por possuírem uma cavidade com interior hidrofóbico. Essas cavidades são capazes de encapsular moléculas lipofílicas em meio aquoso,

formando complexos de inclusão com moléculas variadas que têm suas propriedades modificadas pela complexação.[53] A formação desses complexos é condicionada pela capacidade do substrato de se adaptar à cavidade, mesmo que parcialmente. Por conta desta propriedade, as CDs vêm sendo aplicadas no estudo de interações não covalentes envolvendo diferentes compostos. É registrado na literatura a formação de complexos de inclusão de CDs com uma variedade de substratos, incluindo gases nobres, derivados de benzeno, corantes aromáticos e água.[54] A estequiometria desses complexos pode variar, a depender do tamanho e da estrutura do substrato, sendo considerados mais comuns os complexos CD:Substrato de estequiometria 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2.[55]

O emprego de corantes solvatocrômicos no estudo da micropolaridade da cavidade de ciclodextrinas oferece uma abordagem interessante para se investigar as propriedades de soluções e sistemas supramoleculares.[56,57] Em ensaios envolvendo soluções do **CR** e da **MB** na presença de CDs observou-se que o microambiente de baixa polaridade no interior da cavidade influencia na posição e intensidade da banda de absorção das soluções dos corantes. Para as soluções em água, foi verificado um deslocamento batocrômico e a absorbância aumentou conforme a concentração de CD era elevada, apontando para a formação de complexos de inclusão CD-corante.[56,57] Além disso, o deslocamento batocrômico forneceu evidência para uma mudança na polaridade do meio no qual a sonda se encontra, da água pura para o interior hidrofóbico da CD. Já em soluções de álcoois, foi verificado um deslocamento hipsocrômico, que aumentou em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica, ao passo que em solventes aceitadores de ligação de hidrogênio o deslocamento hipsocrômico aumentou à medida que a basicidade (β) do meio diminuiu. Estes comportamentos estão associados às interações solvente-CD que se estabelecem através de ligações de hidrogênio envolvendo os grupos hidroxila das CDs. A intensidade dessas interações é menor conforme o caráter aceitador de ligação de hidrogênio do meio é reduzido, o que aumenta a capacidade dos corantes interagirem com a CD através de seus grupos fenolato. [56,57]

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo geral a síntese e caracterização da sonda solvatocrômica **1**, que contém o grupo *N*-metilacridínio como grupo elétron-aceitador e o grupo dimetilaminofenil elétron-doador (**Figura 8**). Almeja-se estudar as propriedades fotofísicas da sonda em solventes puros e em β-CD, no intuito de ampliar a compreensão em torno do fenômeno do solvatocromismo.

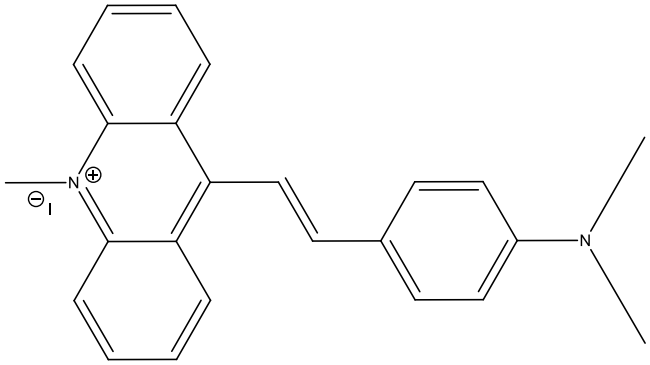


Figura 8. Representação da estrutura molecular do composto **1**.

3.2 Objetivos específicos

3.2.1 Realizar a síntese e caracterização do composto **1**;

3.2.2 estudar o comportamento espectroscópico do composto sintetizado em solventes puros utilizando as técnicas de UV-vis e fluorescência;

3.2.3 fazer o ajuste dos dados espectrais obtidos através de modelos matemáticos fundamentados em um parâmetro (escala $E_T(30)$ de Reichardt);

3.2.4 interpretar a intensidade e as particularidades do solvatocromismo exibido pelos corantes estudados;

3.2.5 investigar a fluorescência do composto em soluções aquosas na presença de β-CD.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos de síntese e caracterização inicial das reações, por cromatografia em camada delgada (TLC), foram realizados no laboratório 305 do Departamento de Química da UFSC utilizando reagentes de fontes comerciais (Sigma-Aldrich, Merck e Synth) que já se encontravam disponíveis no laboratório. A 9-metilacridina utilizada como reagente de partida foi preparada em colaboração com Francielly Thaís Souto e Lucas Mendes de Souza. Os solventes utilizados nas análises espectrais eram de grau HPLC e foram secos usando peneiras moleculares conforme metodologia descrita na literatura.[58,59]

Os compostos foram caracterizados na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC através da técnica de espectrometria de RMN de ^{1}H.

Os espectros de UV-vis foram realizados em um espectrofotômetro modelo HP-8453 da Agilent com arranjo de diodo. Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro modelo F-4500 da Hitachi. Um banho termostático foi conectado aos equipamentos a fim de se obter os espectros a 25,0 ^{o}C.

4.1 Síntese dos compostos

4.1.1 9-Metilacridina (2)

O composto **2** foi preparado através de uma reação em alta temperatura utilizando difenilamina e ácido acético como reagentes e cloreto de zinco, conforme uma metodologia descrita na literatura.[60] Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 4,0 g (33 mmol) de difenilamina e 16,0 g (115 mmol) de cloreto de zinco em 6,0 mL de ácido acético. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética e aquecimento a 250 °C por 6 h. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 100 °C e foram adicionados 15 mL de uma solução de ácido sulfúrico 1,0 mol L^{-1} e 40 mL de solução de hidróxido de amônio. O sistema foi imerso em um banho de gelo, de modo a favorecer a precipitação do produto. O sólido resultante foi então filtrado a vácuo e separado por coluna cromatográfica, utilizando como eluente uma mistura de *n*-hexano com acetato de etila (1:1). O produto foi obtido na forma de um sólido amarelo

cristalino, com rendimento de 26%. Ponto de fusão: 116-118 °C (literatura:[61] 117-118 °C).

RMN de ^{1}H (acetona-d_6, 200 MHz) *δ*/ppm: 8,10 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H); 7,86 (*d*, *J* = 10,0 Hz, 2H); 7,59-7,45 (m, 2H); 7,39-7,26 (m, 2H); 2,88 (s, 3H).

4.1.2 Iodeto de 9,10-dimetilacridínio

A preparação do iodeto de 9,10-dimetilacridínio foi realizada por meio de uma reação de alquilação utilizando iodometano.[62] Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram dissolvidos 0,386 g (2 mmol) de 9-metilacridina em 20 mL de álcool isopropílico. A solução foi resfriada através de um banho de gelo e em seguida foram adicionados lentamente 1,25 mL (20 mmol) de iodometano. A mistura foi mantida em refluxo por 6 h, e a reação foi monitorada por TLC. O produto foi coletado na forma de um precipitado marrom que foi filtrado a vácuo e lavado com álcool isopropílico gelado. A reação teve um rendimento de 63%.

4.1.3 Iodeto de 9-(4-(dimetilamino)estiril)-10-metilacridínio (1)

O composto **1** foi preparado por uma reação de condensação de Knoevenagel utilizando piperidina como base catalisadora.[62] Em um balão de fundo redondo, 0,335 g (1,0 mmol) de iodeto de 9,10-dimetilacridínio e 0,024 g (1,0 mmol) de 4-(dimetilamino)benzaldeído foram dissolvidos em 10 mL de álcool isopropílico. Em seguida, 0,10 mL de piperidina foram adicionados e o sistema foi mantido em refluxo por 6 h. O produto foi obtido na forma de um precipitado marrom, que foi filtrado a vácuo e em seguida recristalizado três vezes em uma mistura de álcool isopropílico com acetona (4:1), sendo isolado na forma de um sólido escuro com aspecto azulado, totalizando 15% de rendimento.

RMN de ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm 8,54 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 2H), 8,10–8,02 (*m*, 2H), 7,89 (*d*, *J* = 15,9 Hz, 2H), 7,77–7,69 (*m*, 2H), 7,66 (*d*, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,33 (*d*, *J* = 15,9 Hz, 2H), 6,82 (*d*, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,13 (*s*, 3H), 1,60 (*s*, 6H).

4.2 Estudo do solvatocromismo da sonda em solventes puros

Para os estudos associados ao solvatocromismo, foi preparada uma solução estoque de 1,0 x 10^{-3} mol L^{-1} do composto **1** em diclorometano. Foram transferidas alíquotas de 100 μL da solução estoque para balões volumétricos de 10 mL e o solvente foi evaporado em temperatura ambiente. Constatada a remoção do diclorometano, os corantes foram então dissolvidos em solventes puros, obtendo-se soluções com concentração final de cerca de 1,0 × 10^{-5} mol L^{-1}. Foram preparadas soluções em 16 solventes distintos previamente purificados.

Em seguida, foram realizadas as análises espectrofotométricas de cada solução em um espectrofotômetro de UV-vis. Os valores correspondentes aos comprimentos de onda de máxima absorção (λ_{max}) (em nanômetros) a 25,0 °C foram obtidos a partir da primeira derivada dos espectros de absorção. Os dados obtidos foram convertidos em valores de energia de transição molar (E_T) (em kcal mol $^{-1}$) conforme a **Equação 4**. Na equação, *h* representa a constante de Planck, *c* a constante de velocidade da luz no vácuo, e N_a é a constante de Avogadro.[1-4]

$$E_T(corante) = \frac{hcN_a}{\lambda_{max}} = 25891/\lambda_{max} \qquad \textbf{(4)}$$

4.2 Estudo da fluorescência da sonda em água na presença de *β*-CD

Para os estudos envolvendo o comportamento espectroscópico da sonda em água na presença de *β*-CD seguiu-se uma metodologia similar à empregada nos estudos em solventes puros. Foram preparadas soluções estoque de *β*-CD em água em 6 concentrações diferentes. Essas soluções foram então utilizadas para solubilizar alíquotas já evaporadas da solução estoque da sonda de modo a preparar soluções com concentração final igual a 1,0 × 10^{-5} mol L^{-1} do corante. Em seguida, foram coletados os espectros de emissão de cada solução em um fluorímetro.

4.3 Tratamento dos resíduos

Para minimizar o volume de rejeitos, as análises espectrofotométricas realizadas neste trabalho foram dimensionadas para que fossem utilizadas as

menores quantidades possíveis de reagentes e solventes. Os eventuais resíduos gerados foram tratados de acordo com as metodologias adequadas descritas na literatura.[63]

Os resíduos da síntese foram transferidos para recipientes rotulados de acordo com o solvente utilizado e armazenados em local adequado até o recolhimento por uma empresa terceirizada responsável pela coleta e transporte de resíduos químicos gerados na universidade.[64]

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção dos compostos

5.1.1 Síntese do composto 1

O corante **1** foi preparado através de uma rota sintética de três etapas conforme mostrado na **Figura 9**.

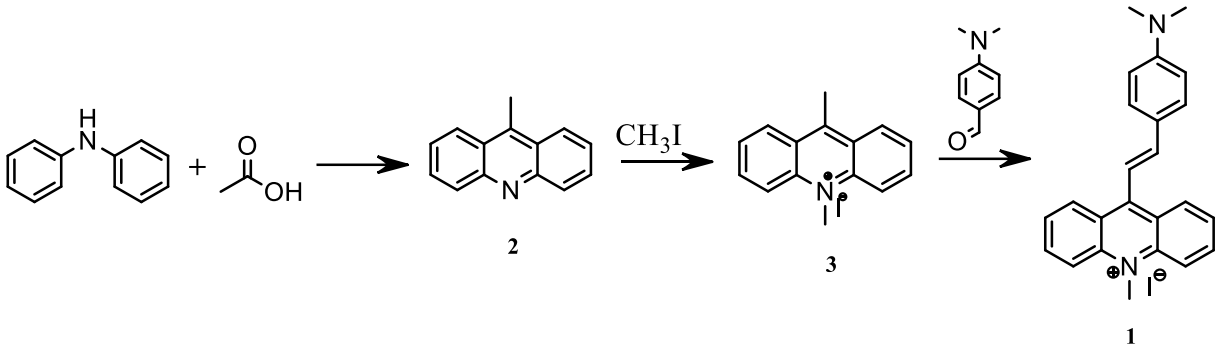


Figura 9. Rota sintética proposta para a síntese do composto **1**.

A primeira etapa da síntese foi realizada em colaboração com Francielly Thaís Souto e Lucas Mendes de Souza, e teve por objetivo o preparo da 9-metilacridina (**2**), que pôde ser obtida através de uma reação envolvendo difenilamina e ácido acético catalisada por cloreto de zinco, conforme descrito na literatura. [60]

O espectro de RMN de ^{1}H do composto **2** (**Figura 10**) permite verificar a existência de todos os sinais esperados para a molécula. Em δ 2,88 ppm localiza-se um simpleto, integrado para 3 átomos de hidrogênio, referente aos hidrogênios do grupo metil na posição 9 da acridina. Na região característica dos aromáticos localizam-se quatro sinais. Dentre eles, destacam-se 2 multipletos entre δ 7,59-7,45 e δ 7,39-7,26 ppm, ambos integrados para 2 átomos de hidrogênio e referentes aos hidrogênios nas posições 2 e 3 da acridina. Observam-se também 2 dupletos localizados em δ 7,86 e δ 8,10 ppm, ambos integrados para dois átomos de hidrogênio e referentes aos hidrogênios nas posições 1 e 4 da acridina.

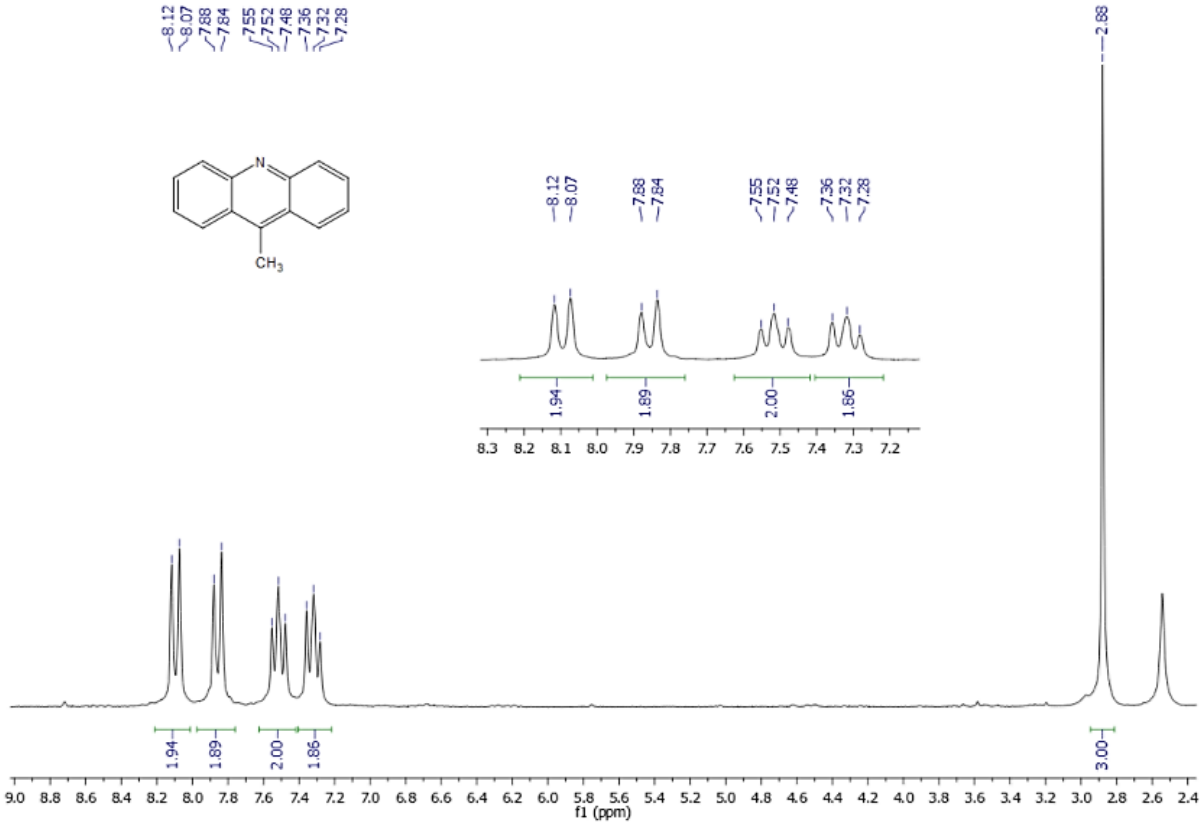


Figura 10. Espectro de RMN de ^{1}H do composto **2** (acetona-d_6, 200 MHz).

A segunda etapa da síntese teve por objetivo a obtenção do iodeto de 9,10-dimetilacridínio (**3**), que foi preparado através de uma reação de alquilação da 9-metilacridina com iodometano, conforme uma metodologia descrita na literatura comumente utilizada para a formação de sais de piridínio.[62]

A terceira etapa teve por objetivo o preparo do corante **1**, o qual foi obtido através de uma reação de condensação de Knoevenagel com 4-(dimetilamino)benzaldeído utilizando piperidina como base catalisadora. A reação foi feita conforme uma metodologia descrita na literatura para a condensação de sais de piridínio com aldeídos na posição *para*.[62]

No espectro de RMN de ^{1}H do composto **1** (**Figura 11**), é possível verificar a presença de todos os sinais esperados para a molécula sintetizada. Em δ 1,60 ppm localiza-se um simpleto integrado para 6 átomos de hidrogênio, referente aos hidrogênios do grupo dimetilamino. Em δ 3,13 ppm encontra-se outro simpleto, integrado para 3 átomos de hidrogênio, referente aos hidrogênios do grupo metila ligado ao nitrogênio da acridina. Na região característica dos aromáticos localizam-se

sete sinais, dentre os quais destacam-se dois multipletos, ambos integrados para 2 átomos de hidrogênio e localizados em δ 7,72 e δ 8,06 ppm, sendo referentes aos dois hidrogênios localizados nas posições 2 e 3 da acridina. Destacam-se também cinco dupletos, localizados em δ 6,82, δ 7,33, δ 7,66, δ 7,89 e δ 8,54 ppm, cada um integrado para 2 núcleos, sendo referentes aos dois hidrogênios aromáticos do grupo dimetilaminofenil, aos 2 hidrogênios da ponte conjugada, e a aos hidrogênios localizados nas posições 1 e 4 da acridina, respectivamente.

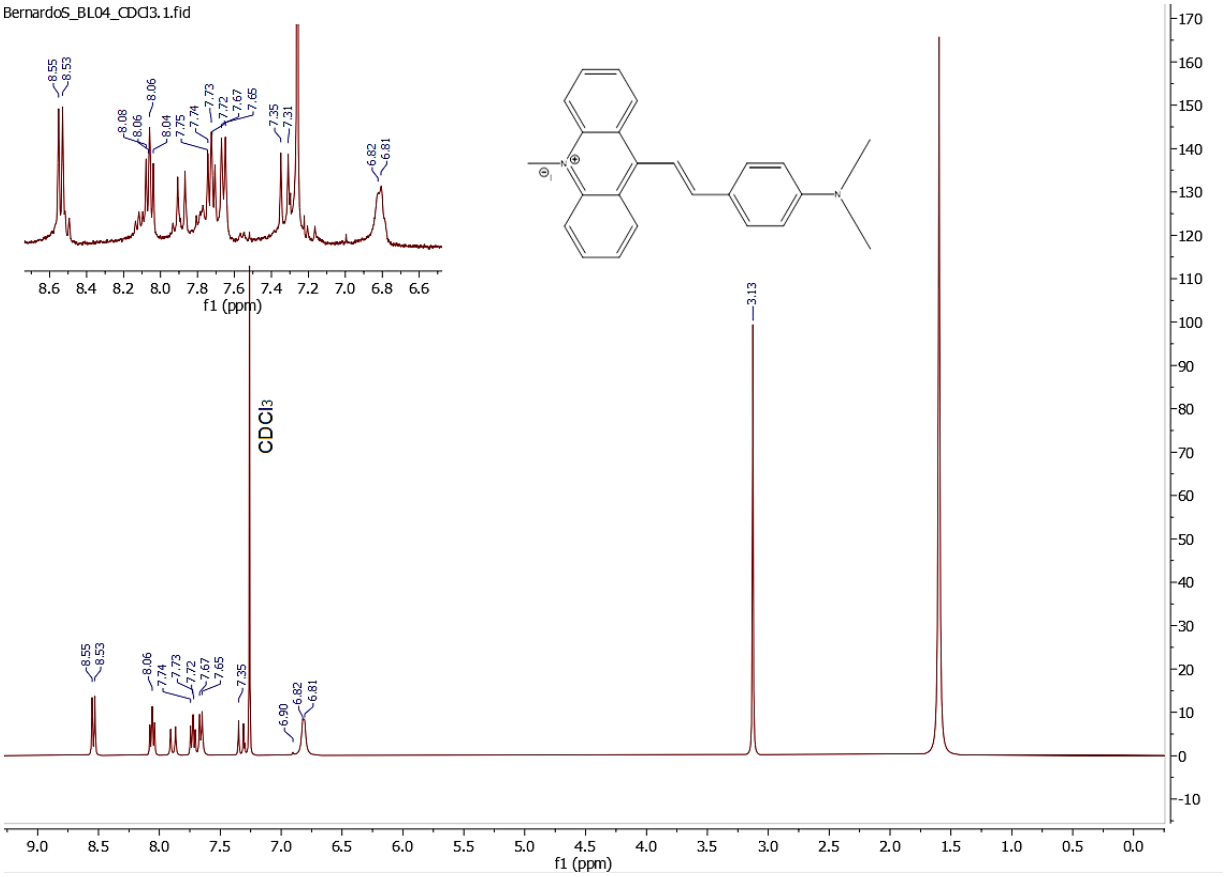


Figura 11. Espectro de RMN de ^{1}H da sonda **1** (400 MHz, $CDCl_3$).

5.2 Estudo das propriedades fotofísicas

5.2.1 Estudo da sonda por espectrofotometria de UV-vis

A **Figura 12** apresenta espectros de UV-vis para a sonda **1** em solventes selecionados. A sonda apresentou um solvatocromismo intenso, mas não tão perceptível visualmente para alguns meios, de modo que as soluções em solventes

mais polares, tais como o metanol, possuem uma coloração fraca beirando a região da luz visível, ao passo que em alguns solventes menos polares, tais como a acetona, diclorometano e acetonitrila, as soluções da sonda exibiram colorações mais intensas, absorvendo na região entre 560 e 620 nm.

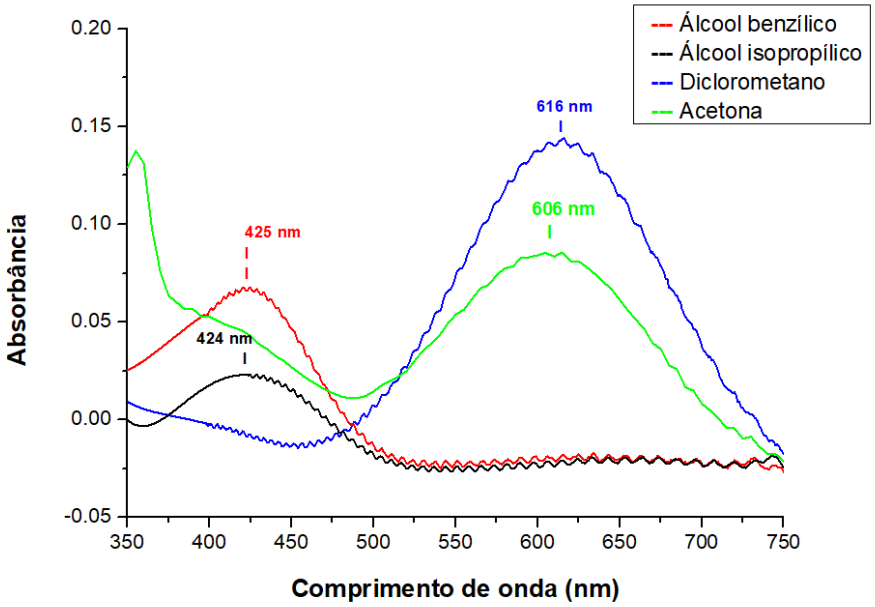


Figura 12. Espectros de UV-vis de soluções da sonda a 1,0 × 10^{-5} mol L^{-1} em álcool benzílico, propan-2-ol, diclorometano e acetona.

Conforme descrito anteriormente na metodologia, foram coletados os valores de comprimento de onda de máxima absorção para cada sistema sonda/solvente. De modo a viabilizar a análise do solvatocromismo da sonda, os valores obtidos foram convertidos em valores de energia de transição molar através da **Equação 4**, estando dispostos na **Tabela 1** junto com os respectivos valores de $E_T(30)$ para cada solvente.

Tabela 1. Valores tabelados de para cada solvente e valores de λ_{max} e energias de transição molar obtidos para o corante **1** em diferentes solventes.

Solvente	$E_T(30)^a$	λ_{max}^b	$E_T(1)^a$
Água	63,1	358,0	72,3
Etano-1,2-diol	56,3	429,0	60,4
Metanol	55,4	424,5	61,0
Etanol	51,9	433,0	59,8
Álcool benzílico	50,4	425,0	60,9
Butan-1-ol	49,7	419	61,8
Pentan-1-ol	49,1	429,0	60,4
Propan-2-ol	48,4	424,0	61,1
Octan-1-ol	48,1	428,0	60,5
Acetonitrila	45,6	605	42,8
DMSO	45,1	437,0	59,5
DMA	42,9	429,0	60,4
Acetona	42,2	606,0	42,7
1,2-Dicloroetano	41,9	615,0	42,0
Diclorometano	40,7	616,0	42,1
Clorofórmio	39,1	574,0	45,1

[a] Em kcal mol^{-1}. [b] Em nanômetros (nm).

É possível verificar de maneira simples o solvatocromismo da sonda ao comparar os dados mostrados na **Tabela 1**. O deslocamento batocrômico verificado para as soluções do composto foi de $\Delta\lambda_{max}$ = +258,0 nm (λ_{max} = 358,0 nm para a solução da sonda em água e 616,0 nm para a solução em diclorometano), reforçando a intensidade de seu solvatocromismo.

Através da Lei de Lambert-Beer (**Equação 5**), foram determinados os valores de coeficientes de absorção molar (ε_{max}) do composto **1** em álcool isopropílico e diclorometano no intuito de investigar a forma como a sonda **1** interage com o meio. Na equação, A corresponde à absorbância, b ao caminho óptico (1 cm) e c a concentração (em mol L^{-1}). Os valores obtidos foram organizados na **Tabela 2.**

(5)

Tabela 2. Coeficientes de absorção molar da sonda **1** em propan-2-ol e diclorometano

Solvente	ε_{max}[a]
Álcool isopropílico	2040
Diclorometano	14410

[a] em L mol^{-1} cm^{-1}

Os valores de ε_{max} obtidos para as soluções da sonda em propan-2-ol e diclorometano apresentam uma diferença acentuada, sendo o valor em propan-2-ol consideravelmente mais baixo. Este resultado indica que a interação soluto/solvente neste sistema não é tão intensa, o que pode estar associado à capacidade da sonda em estabelecer ligações de hidrogênio. Em sua estrutura molecular, há apenas um grupo dimetilamino disponível para essas interações, atuando nelas como aceitador, o que pode implicar em interações fracas com solventes hidroxilados, refletindo em valores de ε_{max} menores.

5.2.2 Correlação com a escala de Reichardt

A correlação dos valores de E_T obtidos para o corante **1** com os valores da escala de Reichardt [E_T (30)] fornece informações relevantes sobre o comportamento solvatocrômico da sonda. Dessa forma, construiu-se um gráfico (**Figura 13**) dos valores de E_T (corante) variando em função dos respectivos valores de E_T (30) tabelados para cada solvente.

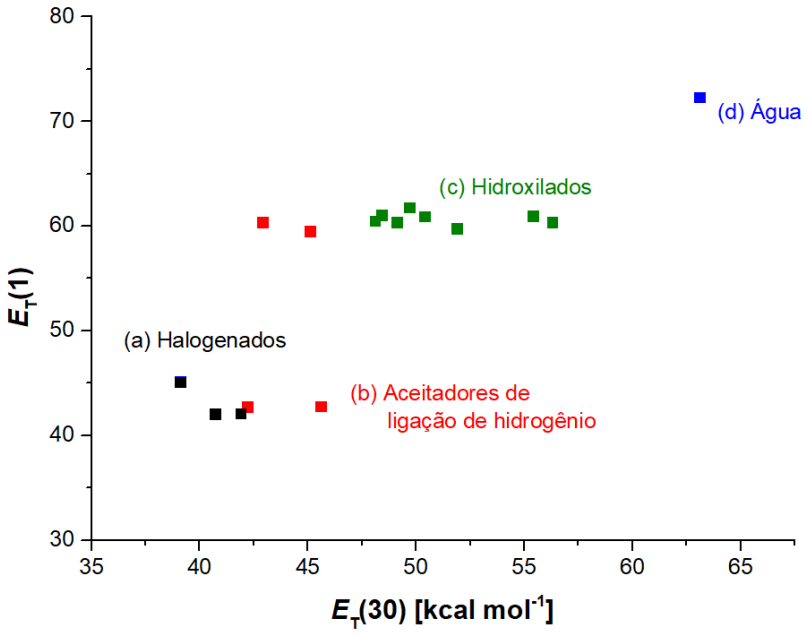


Figura 13. Valores de E_T (corante) em função de E_T (30) para o corante **1**.

A observação do gráfico exposto na **Figura 13** não permite traçar uma correlação adequada entre os valores, mas permite traçar paralelos acerca da forma como a sonda interage com determinados grupos de solventes. A água, enquanto solvente de maior polaridade, apresenta um valor de E_T (**1**) mais acentuado em comparação aos demais solventes, ao passo que na região dos solventes hidroxilados, doadores de ligação de hidrogênio, a variação de E_T (**1**) é bastante sutil e não segue nenhuma tendência. Os resultados sugerem que a água consegue atuar como solvente doador de ligações de hidrogênio, interagindo fortemente com o nitrogênio aceptor de ligações de hidrogênio da sonda. Já os outros solventes hidroxilados parecem ter grande dificuldade em interagir por ligações de hidrogênio com a sonda. Aparentemente as metilas ligadas ao nitrogênio da sonda obstruem a aproximação da hidroxila do álcool. Assim, os álcoois interagem mais com a sonda usando os seus grupos alquila. Entre os solventes aceitadores de ligação de hidrogênio também não é possível traçar nenhuma correlação linear, entretanto, são verificadas diferenças significativas entre os valores de E_T (**1**). Este comportamento pode estar associado a interações não específicas de caráter dipolo-dipolo induzido, as quais são favorecidas em solventes como o DMSO e DMA pela sua maior polarizabilidade.[65] Assim como entre os solventes hidroxilados, a variação de E_T (**1**) entre os solventes halogenados também é bastante sutil. De modo a viabilizar uma

interpretação mais detalhada do comportamento solvatocrômico exibido pela sonda, faz-se necessário um estudo que contemple um maior número de sistemas sonda-solvente, de modo a permitir uma melhor correlação entre os valores de E_T (**1**) e a escala de Reichardt.

5.2.3 Estudos de fluorescência em solventes puros

A fluorescência da sonda foi verificada de maneira simples ao incidir uma fonte de luz UV sob suas soluções. Foi possível constatar visualmente um comportamento solvatofluorocrômico moderado, conforme é possível observar na **Figura 14.**

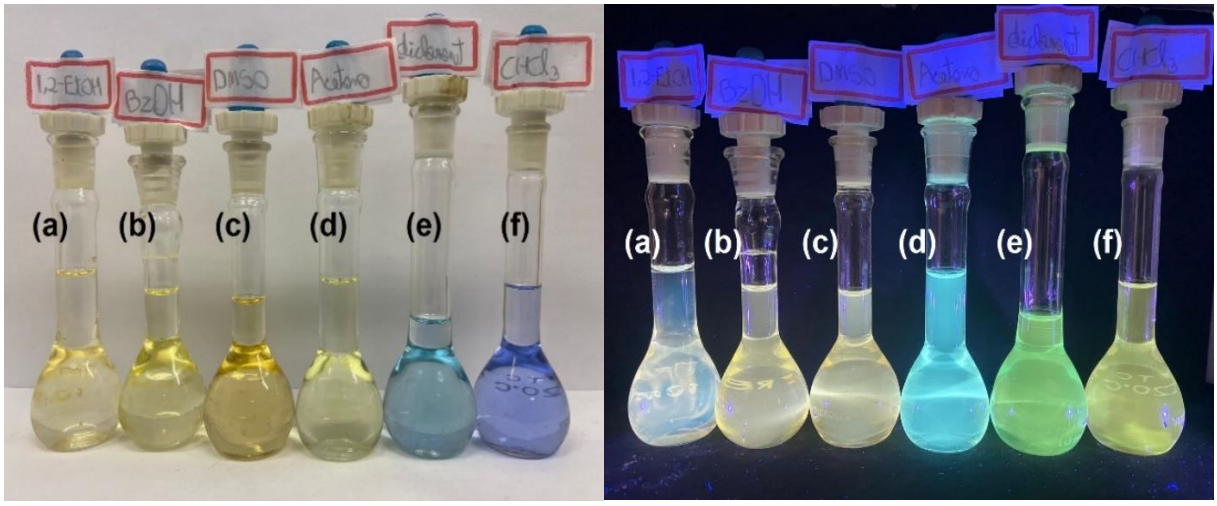


Figura 14. Comparação entre soluções a 1,0 × 10^{-5} mol L^{-1} da sonda em (a) etano-1,2-diol, (b) álcool benzílico, (c) DMSO, (d) acetona, (e) diclorometano e (f) clorofórmio sob incidência da iluminação ambiente e sob luz ultravioleta, evidenciando a fluorescência do composto.

As variações observadas na fluorescência do composto podem fornecer informações importantes acerca de suas interações com o meio. Dessa forma, partiu-se para a obtenção dos espectros de emissão da sonda em diferentes solventes. A metodologia utilizada para o preparo das soluções neste estudo foi a mesma que a utilizada nos estudos de absorção. Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram determinados através da leitura do espectro 3D das soluções, escolhendo-se o comprimento de onda capaz de formar a banda de maior intensidade de emissão possível. Como um exemplo, na **Figura 15** é mostrado o espectro 3D da sonda em

DMA. Na Figura, a região de maior intensidade de emissão está localizada no ponto central em que as curvas de nível estão mais próximas umas das outras, conforme indicado pelo cursor colorido em formato de cruz.

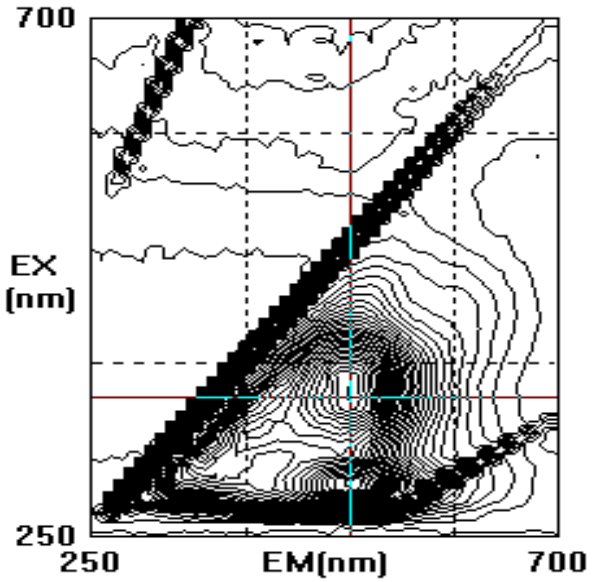


Figura 15. Espectro de fluorescência 3D para a solução a 1,0 × 10^{-5} mol/L da sonda em DMA. **EM** corresponde ao comprimento de onda de emissão (em nm) e **EX** ao comprimento de onda de excitação (em nm).

Os espectros de emissão foram então obtidos, conforme se pode verificar na **Figura 16** para alguns solventes selecionados. A partir dos espectros obtidos, os valores de comprimento de onda de excitação e intensidade de emissão máxima obtidos foram organizados na **Tabela 3**, seguindo a ordem de polaridade do solvente de acordo com a escala de Reichardt.

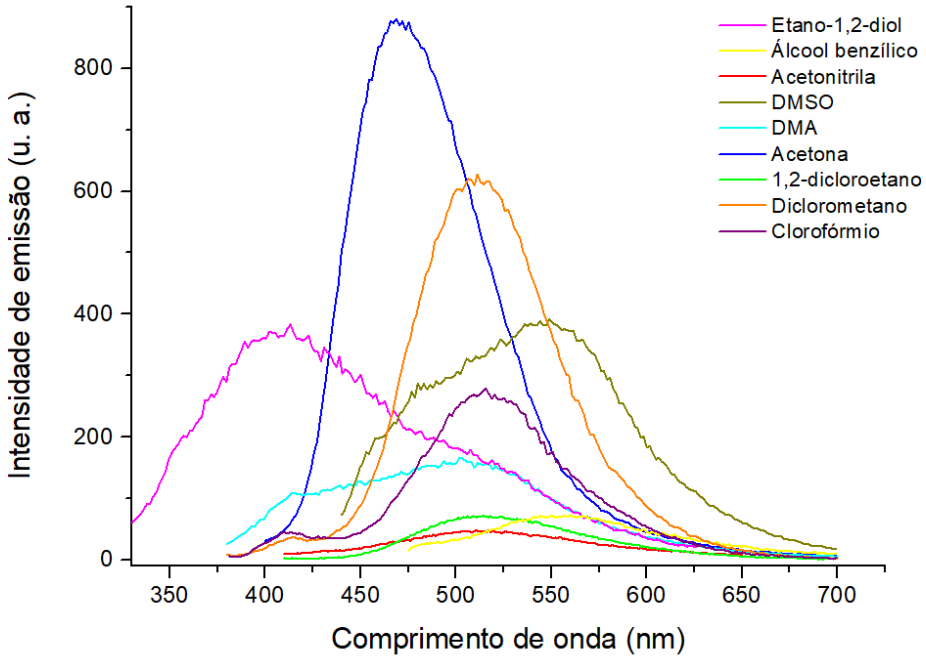


Figura 16. Espectros de emissão da sonda **1** em diferentes solventes. A concentração da sonda foi igual a 1,0 × 10^{-5} mol/L. Os comprimentos de onda de excitação utilizados foram escolhidos a partir da leitura do espectro 3D de cada sistema sonda-solvente. As leituras foram realizadas a temperatura ambiente (25,0 °C).

Tabela 3. Valores de comprimento de onda de emissão máxima obtidos para o corante **1** em diferentes solventes.

Solvente	Excitação[a]	Emissão[a]
Água	360,0	456,4
Etano-1,2-diol	320,0	413,1
Álcool benzílico	390,0	504,8
Acetonitrila	390,0	517,0
DMSO	430,0	548.8
DMA	370,0	501,6
Acetona	390,0	468,8
1,2-Dicloroetano	390,0	514,0
Diclorometano	370,0	511,2
Clorofórmio	370,0	515,2

[a] Em nanômetros (nm).

De modo a ter uma ideia da influência da polaridade na fluorescência da sonda, os valores de comprimento de onda de emissão máxima obtidos foram convertidos em valores de E_T (corante) e correlacionados com a escala de Reichardt (**Figura 16**).

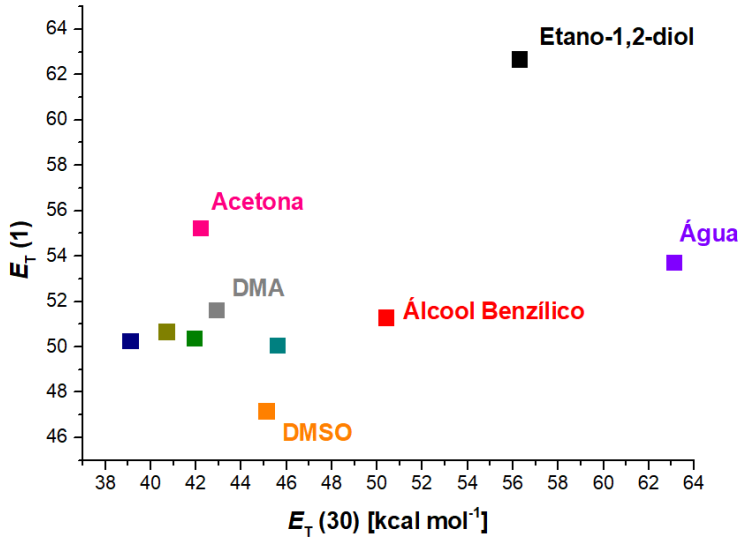


Figura 17. Valores de E_T (corante) calculados a partir do comprimento de onda de emissão máxima para o corante **1** em função de E_T (30). Alguns dos solventes são apontados para melhor visualização.

A observação da **Figura 16** não permite traçar uma correlação direta entre a variação dos valores de E_T (corante) e a escala E_T (30). A diferença entre os valores de E_T (corante) na região dos solventes aceitadores de ligação de hidrogênio e dos halogenados é sutil, sendo significativa apenas para a acetona e o DMSO, ao passo que entre os solventes hidroxilados, álcool benzílico e etano-1,2-diol, há uma diferença acentuada. Para uma compreensão mais abrangente e estatisticamente significativa, seria importante fazer a análise de um grupo mais amplo de sistemas sonda-solvente, o que permitiria a identificação mais clara de tendências nas variações de E_T (corante) em relação à polaridade.

A intensidade de emissão mais acentuada em acetona e diclorometano sugere que em ambientes de baixa polaridade há uma menor ocorrência de interações moleculares capazes de dissipar a energia do estado excitado. De modo a investigar este comportamento mais a fundo, foram coletados os espectros de emissão da sonda em água na presença de concentrações crescentes de *β*-CD. Considerou-se que o microambiente de baixa polaridade localizado na cavidade destas moléculas pudesse

ter alguma influência nos espectros de emissão obtidos, caso o corante fosse incluso na cavidade da CD.

A **Figura 18** mostra a foto de duas soluções de **1** em água, na ausência e na presença de *β*-CD. É possível verificar uma diferença bastante nítida no aspecto visual das duas soluções. A solução contendo a CD mostra-se muito mais fluorescente que a solução sem CD, o que sugere que esteja ocorrendo inclusão do corante na cavidade da CD.

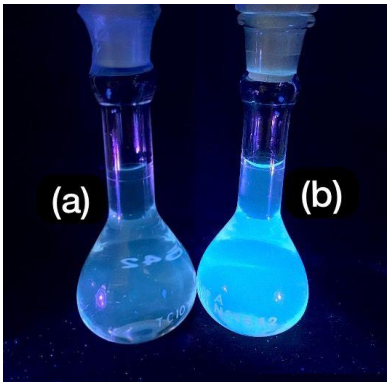


Figura 18. Soluções aquosas da sonda **1** na ausência (a) e presença (b) de *β*-CD. A concentração da sonda em ambas as soluções foi igual a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e a concentração de *β*-CD em (b) foi igual a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}.

A **Figura 19** mostra os espectros de emissão de fluorescência para o corante **1** na ausência e na presença da CD. Diferentemente do comportamento da banda de absorção observado nos estudos realizados com o **CR** e a **MB**,[52] a posição da banda de emissão da sonda **1** não apresentou nenhuma variação significativa em função da concentração de *β*-CD. No entanto, observa-se claramente que com a adição da CD ocorrem aumentos significativos nas intensidades de emissão.

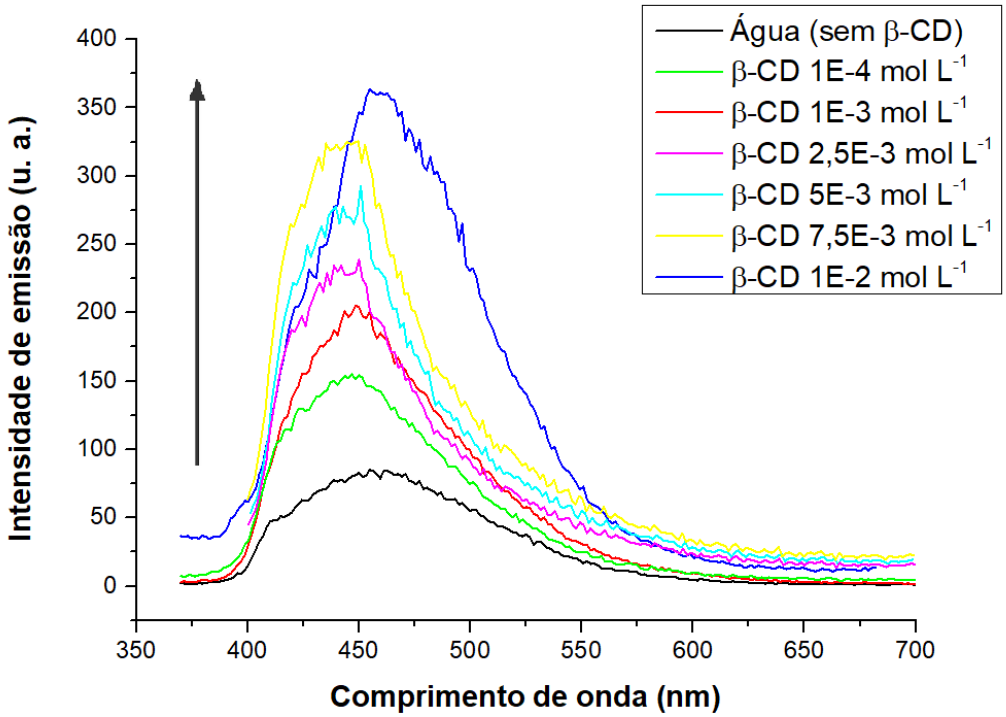


Figura 19. Espectros de emissão da sonda **1** em água na presença de quantidades crescentes de *β*-CD. A concentração da sonda foi igual a 1,0 × 10^{-5} mol/L e as intensidades de emissão foram coletadas em 450 nm.

Os espectros da **Figura 19** foram usados na montagem da **Tabela 4**. Considerando-se uma emissão fixa em 450 nm, verifica-se um aumento na intensidade de emissão de 84 para 347 com a adição de *β*-CD, o que corresponde a um aumento em mais de 4 vezes no valor da emissão. A **Figura 20** mostra a variação das intensidades de emissão em 450 nm como uma função da concentração da CD adicionada. É possível verificar que o aumento na intensidade de emissão ocorre de forma não linear. Entretanto, os dados sugerem que o comportamento do sistema não parece ser do tipo 1:1. É necessário fazer o experimento posteriormente com mais concentrações de CD, até chegar a uma concentração para a qual não haja mais mudanças na intensidade de emissão, para então tentar utilizar diferentes equações para avaliar a correta estequiometria do processo.

Tabela 4. Valores de comprimentos de onda máxima e intensidades de emissão em 450 nm obtidos para o corante **1** em água na ausência e na presença de quantidades crescentes de *β*-CD. As excitações foram feitas em 360 nm.

[β-CD] [a]	Emissão, nm	Intensidade de emissão
0	456,4	84
$1,0\times10^{-4}$	448,4	155
$1,0\times10^{-3}$	446,8	205
$2,5\times10^{-3}$	450,0	239
$5,0\times10^{-3}$	450,8	293
$7,5\times10^{-3}$	449,6	326
$1,0\times10^{-2}$	454,8	347

[a] Em mol L^{-1}.

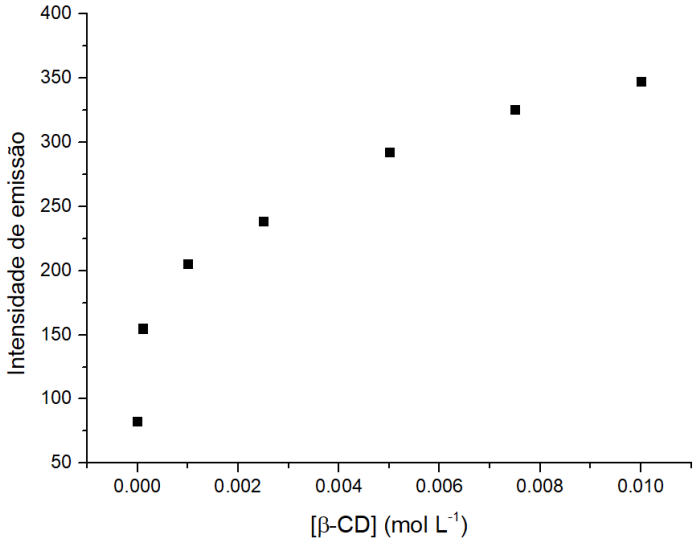


Figura 20. Intensidade de emissão da sonda em água variando em função da concentração de *β*-CD. A concentração da sonda foi igual a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L e as intensidades de emissão foram coletadas em 450 nm.

O comportamento observado indica que se forma um complexo de inclusão do corante na cavidade da *β*-CD. Esse resultado corrobora com a ideia de que em ambientes de baixa polaridade predominam interações corante-solvente com pouca influência na dissipação da energia do estado excitado, resultando em uma fluorescência mais intensa.

6 CONCLUSÕES

Foi realizada a síntese e a caracterização de um composto apresentando o grupo elétron-aceitador *N*-metilacridínio visando sua aplicação como sonda solvatocrômica em estudos de polaridade. A reação de alquilação da 9-metilacridina com iodometano apresentou um rendimento moderado de cerca de 63%, permitindo que fosse caracterizada sem complicações, ao passo que a condensação de Knoevenagel para obtenção do composto **1** apresentou um rendimento consideravelmente baixo de 15%, o que pode estar associado às perdas durante as sucessivas etapas de recristalização pelas quais o produto foi submetido.

O estudo do comportamento solvatocrômico da sonda não foi conclusivo, destacando a necessidade de investigações adicionais que envolvam soluções da sonda em mais solventes e ajustes mais complexos aos dados espectrais. Desse modo, a interpretação dos valores de E_T (corante) através de modelos multiparamétricos representarão uma forma de ampliar a compreensão em torno da maneira pela qual a sonda interage com o meio.

O solvatofluorocromismo da sonda pôde ser verificado visualmente e foi estudado a partir de seus espectros de emissão. A comparação entre os valores de intensidade de emissão aponta para a influência de interações de caráter específico e não específico da sonda com os solventes. Novamente, dada a complexidade que a sonda apresenta em relação a outros compostos solvatocrômicos comumente estudados, exigirá mais esforços para coletar os dados em mais solventes e para interpretar os resultados pelo uso de estratégias multiparamétricas de análise.

As intensidades de emissão mais acentuadas em solventes de baixa polaridade e em soluções aquosas contendo β-CD sugerem um potencial significativo de que a sonda possa ser aplicada enquanto fluoróforo na avaliação da micropolaridade de receptores sintéticos, tais como CDs e para a detecção de água em solventes orgânicos. Estudos subsequentes podem se dedicar de forma mais abrangente a este campo de aplicação promissor visando a otimização da sonda e a compreensão mais detalhada de seu comportamento em diferentes solventes.

7 REFERÊNCIAS

1. REICHARDT, Christian; WELTON, Thomas. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th ed. Weinheim, Germany: Wiley–VCH, 2011.

2. SUPPAN, Paul.; GHONEIM, Nagwa. **Solvatochromism.** Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1997.

3. REICHARDT, Christian. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 94, n. 8, p. 2319-2358, dez. 1994. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr00032a005.

4. MACHADO, Vanderlei G.; STOCK, Rafaela I.; REICHARDT, Christian. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 114, n. 20, p. 10429-10475, 12 set. 2014. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr5001157.

5. WISKUR, Sheryl L.; AIT-HADDOU, Hassan; LAVIGNE, John J.; ANSLYN, Eric V.. Teaching Old Indicators New Tricks. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 34, n. 12, p. 963-972, 9 nov. 2001. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ar9600796.

[6]ANSLYN, Eric V.. Supramolecular Analytical Chemistry. **The Journal Of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 72, n. 3, p. 687-699, 12 jan. 2007. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jo0617971.

7. SUKSAI, Chomchai; TUNTULANI, Thawatchai. Chromogenic anion sensors. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 32, n. 4, p. 192, 2003. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b209598j.

8. SUKSAI, Chomchai; TUNTULANI, Thawatchai. Chromogenic Anion Sensors. **Topics In Current Chemistry**, [S.L.], p. 163-198, 28 abr. 2005. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/b101166.

9. SESSLER, Jonathan L; CAMIOLO, Salvatore; A GALE, Philip. Pyrrolic and polypyrrolic anion binding agents. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 240, n. 1-2, p. 17-55, maio 2003. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545(03)00023-7.

10. CHO, Dong-Gyu; SESSLER, Jonathan L.. Modern reaction-based indicator systems. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 38, n. 6, p. 1647, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b804436h.[11]GALE, P.A. **Chem. Soc. Rev**. 2010, 39, 3746.

12. WENZEL, Marco; HISCOCK, Jennifer R.; GALE, Philip A.. Anion receptor chemistry: highlights from 2010. **Chemical Society Reviews.**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 480-520, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15257b.

13. MARTÍNEZ-MÁÑEZ, Ramón; SANCENÓN, Félix. Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 103, n. 11, p. 4419-4476, 28 out. 2003. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr010421e.

14. KUBIK, Stefan; REYHELLER, Carsten; STÜWE, Sabine. Recognition of Anions by Synthetic Receptors in Aqueous Solution. **Journal Of Inclusion Phenomena And Macrocyclic Chemistry**, [S.L.], v. 52, n. 3-4, p. 137-187, ago. 2005. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s10847-005-0601-6.

15. CALLAN, John F.; SILVA, A. Prasanna de; MAGRI, David C.. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. **Tetrahedron**, [S.L.], v. 61, n. 36, p. 8551-8588, set. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2005.05.043.

16. ZIMMERMANN-DIMER, Lizandra Maria; MACHADO, Vanderlei Gageiro. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, [S.L.], v. 31, n. 8, p. 2134-2146, 2008. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000800038.

17. MORAGUES, María E.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, Ramón; SANCENÓN, Félix. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 40, n. 5, p. 2593, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c0cs00015a.

18. YANG, Yuming; ZHAO, Qiang; FENG, Wei; LI, Fuyou. Luminescent Chemodosimeters for Bioimaging. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 113, n. 1, p. 192-270, 18 jun. 2012. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr2004103.

19. PRODI, Luca. Luminescent chemosensors: from molecules to nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 20, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b411758a.

20. MOHR, G. J. Chromo – and Fluororeactands: Indicators for Detection of Neutral Analytes by Using Reversible Covalent-Bond Chemistry. **Chem. Eur. J**. 2004, 10, 1082-1090.

21. MISHRA, Amaresh; BEHERA, Rajani K.; BEHERA, Pradipta K.; MISHRA, Bijaya K.; BEHERA, Gopa B.. Cyanines during the 1990s: ∴ a review. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 100, n. 6, p. 1973-2012, 9 maio 2000. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr990402t

22. DE MELO, Carlos E. A de. **Síntese de novas famílias de corantes pericrômicos e sua aplicação como sondas de polaridade em solventes puros e em misturas binárias de solventes**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

23. MELO, Carlos E. A. de; NICOLETI, Celso R.; NANDI, Leandro G.; SCHNEIDER, Felipe S.s.; OLIBONI, Robson da S.; CARAMORI, Giovanni F.; MACHADO, Vanderlei G.. Solvatochromism of new substituted 4-[(E)-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenolate dyes. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 301, p. 112330, mar. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112330.

24. STOCK, Rafaela I. **Síntese de (E)-4-(nitroestiril)fenóis substituídos, de fenóis precursores da merocianina de Brooker e de seus derivados para aplicações como sondas pericrômicas no estudo da polaridade do meio e no planejamento de sistemas poliméricos funcionalizados para a detecção de espécies aniônicas.** Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

25. STOCK, Rafaela I.; NANDI, Leandro G.; NICOLETI, Celso R.; SCHRAMM, Adriana D. S.; MELLER, Sheila L.; HEYING, Renata S.; COIMBRA, Daniel F.; ANDRIANI, Karla F.; CARAMORI, Giovanni F.; BORTOLUZZI, Adailton J.. Synthesis and Solvatochromism of Substituted 4-(Nitrostyryl)phenolate Dyes. **The Journal Of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 80, n. 16, p. 7971-7983, 7 ago. 2015. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.5b00983.

26. STOCK, Rafaela I.; SCHRAMM, Adriana D. S.; REZENDE, Marcos C.; MACHADO, Vanderlei G.. Reverse solvatochromism in solvent binary mixtures: a case study using a 4-(nitrostyryl)phenolate as a probe. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 18, n. 30, p. 20266-20269, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c6cp03875a.

27. BROWN, Richard C.; LI, Zhaoqiang; RUTTER, Andrew J.; MU, Xiaojing; WEEKS, Owen H.; SMITH, Keith; WEEKS, Ian. Development and application of a novel acridinium ester for use as a chemiluminescent emitter in nucleic acid hybridization assays using chemiluminescence quenching. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 386-394, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b811947c.

28. HUTSKALOVA, Valeriia; SPARR, Christof. 15.9.4 Synthesis and Applications of Acridinium Salts (Update 2022). **Science of Synthesis: Knowledge Updates 2022/1**, [S.L.], p. 1-44, dez. 2022. Georg Thieme Verlag KG. http://dx.doi.org/10.1055/sos-sd-115-00850.

29. FAN, Aiping; CAO, Zhijuan; LI, Huan; KAI, Masaaki; LU, Jianzhong. Chemiluminescence Platforms in Immunoassay and DNA Analyses. **Analytical Sciences**, [S.L.], v. 25, n. 5, p. 587-597, maio 2009. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.2116/analsci.25.587.

30. NAKAZONO, Manabu; OSHIKAWA, Yuji; NAKAMURA, Mizuho; KUBOTA, Hidehiro; NANBU, Shinkoh. Strongly Chemiluminescent Acridinium Esters under Neutral Conditions: synthesis, properties, determination, and theoretical study. **The Journal Of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 82, n. 5, p. 2450-2461, 16 fev. 2017. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.6b02748.

31. CATALÁN, Javier; PAZ, Jose Luis Garcia de; REICHARDT, Christian. On the Molecular Structure and UV/vis Spectroscopic Properties of the Solvatochromic and Thermochromic Pyridinium-N-Phenolate Betaine Dye B30. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [S.L.], v. 114, n. 21, p. 6226-6234, 6 maio 2010. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jp1009302.

32. STEYBE, Felix; EFFENBERGER, Franz; BECKMANN, Stefan; KRÄMER, Peter; GLANIA, Christoph; WORTMANN, Rüdiger. Enhanced nonlinear optical properties and thermal stability of donor-acceptor substituted oligothiophenes. **Chemical Physics**, [S.L.], v. 219, n. 2-3, p. 317-331, jul. 1997. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0301-0104(97)00103-1.

33. MORLEY, John O.; MORLEY, Richard M.; DOCHERTY, Robert; CHARLTON, Michael H.. Fundamental Studies on Brooker's Merocyanine. **Journal Of The**

American Chemical Society, [S.L.], v. 119, n. 42, p. 10192-10202, 1 out. 1997. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ja971477m.

34. MURUGAN, N. Arul; KONGSTED, Jacob; RINKEVICIUS, Zilvinas; ÅGREN, Hans. Demystifying the solvatochromic reversal in Brooker's merocyanine dye. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 13, n. 4, p. 1290-1292, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c0cp01014f.

35. GAGEIRO, Vanderlei; AILLON, Milton; REZENDE, Marcos Caroli. Interpretation of the halochromism of pyridiniophenoxide dyes. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 201, 1992. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/ft9928800201.

36. ZANOTTO, Sandra P.; SCREMIN, Marivania; MACHADO, Clodoaldo; REZENDE, Marcos Caroli. Cationic and anionic halochromism. **Journal Of Physical Organic Chemistry**, [S.L.], v. 6, n. 11, p. 637-641, nov. 1993. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/poc.610061108.

37. MACHADO, Vanderlei Gageiro; NASCIMENTO, Maria da Graça; REZENDE, Marcos Caroli. The Halochromism of the 1-Methyl-8-Oxyquinolinium Dye. **Spectroscopy Letters**, [S.L.], v. 31, n. 2, p. 359-367, mar. 1998. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/00387019808003260.

38. MACHADO, Clodoaldo; NASCIMENTO, Maria da Graça; REZENDE, Marcos Caroli; BEEZER, Anthony e. Calorimetric evidence of aggregation of the ET(30) dye in alcoholic solutions. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 328, n. 1-2, p. 155-159, mar. 1999. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6031(98)00636-4.

39. NOVAKI, Luzia P.; SEOUD, Omar A. El. Microscopic Polarities of Interfacial Regions of Aqueous Cationic Micelles: ∷ effects of structures of the solvatochromic probe and the surfactant. **Langmuir**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 35-41, 5 ago. 1999. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/la981768o.

40. TADA, Erika B.; NOVAKI, Luzia P.; SEOUD, Omar A. El. Solvatochromism in Cationic Micellar Solutions: ∷ effects of the molecular structures of the solvatochromic probe and the surfactant headgroup. **Langmuir**, [S.L.], v. 17, n. 3, p. 652-658, 13 jan. 2001. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/la001135l.

41. MCHEDLOV-PETROSSYAN, Nikolay O.; VODOLAZKAYA, Natalya A.; REICHARDT, Christian. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium n-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles?. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.L.], v. 205, n. 3, p. 215-229, jun. 2002. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00022-5.

42. NIEDBALSKA, Malgorzata; GRUDA, Ilona. Effect of substituents on the solvatochromism of stilbazolium merocyanines. **Canadian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 68, n. 5, p. 691-695, 1 maio 1990. Canadian Science Publishing. http://dx.doi.org/10.1139/v90-106.

43. MARTINS, Clarissa T.; LIMA, Michelle S.; BASTOS, Erick L.; SEOUD, Omar A. El. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes – What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annelation? **European Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 2008, n. 7, p. 1115-1115, mar. 2008. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.200890012.

44. TSUKADA, Mitsuo; MINEO, Yasushi; ITOH, Koichi. Resonace Raman and surface-enhanced resonance Raman scattering study on the structure of a merocyanine dye, 4-(2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)-1-methylpyridinium. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 93, n. 24, p. 7989-7992, nov. 1989. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/j100361a008.

45. STOCK, Rafaela I.; MELO, Carlos E. A. de; SCHRAMM, Adriana D. S.; NICOLETI, Celso R.; BORTOLUZZI, Adailton J.; HEYING, Renata da S.; MACHADO, Vanderlei G.; REZENDE, Marcos C.. Structure–behavior study of a family of “hybrid cyanine” dyes which exhibit inverted solvatochromism. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 18, n. 47, p. 32256-32265, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/c6cp06708e.

46. STOCK, Rafaela I.; SANDRI, Crislaine; REZENDE, Marcos C.; MACHADO, Vanderlei G.. Solvatochromic behavior of substituted 4-(nitrostyryl)phenolate dyes in pure solvents and in binary solvent mixtures composed of water and alcohols. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 264, p. 327-336, ago. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.042.

47. KAMLET, Mortimer J.; ABBOUD, Jose Luis M.; ABRAHAM, Michael H.; TAFT, R. W.. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, .pi.*, .alpha., and .beta., and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 48, n. 17, p. 2877-2887, ago. 1983. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jo00165a018.

48. MARCUS, Yizhak.. The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 22, n. 6, p. 409, 1993. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/cs9932200409.

49. CATALÁN, Javier; LÓPEZ, Vicenta; PÉREZ, Pilar. Solvent dipolarity/polarizability (SPP) of alcoholic solvents. **Liebigs Annalen**, [S.L.], v. 1995, n. 5, p. 793-795, maio 1995. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/jlac.1995199505116.

50. CATALÁN, Javier; LÓPEZ, Vicenta; PÉREZ, Pilar; MARTIN-VILLAMIL, Rosa; RODRÍGUEZ, José-Gonzalo. Progress towards a generalized solvent polarity scale: the solvatochromism of 2-(dimethylamino)-7-nitrofluorene and its homomorph 2-fluoro-7-nitrofluorene. **Liebigs Annalen**, [S.L.], v. 1995, n. 2, p. 241-252, fev. 1995. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/jlac.199519950234.

51. CATALÁN, Javier; DÍAZ, Cristina; LÓPEZ, Vicenta; PÉREZ, Pilar; PAZ, José-Luis G. de; RODRÍGUEZ, José Gonzalo. A Generalized Solvent Basicity Scale: the solvatochromism of 5-nitroindoline and its homomorph 1-methyl-5-

nitroindoline. **Liebigs Annalen**, [S.L.], v. 1996, n. 11, p. 1785-1794, nov. 1996. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/jlac.199619961112.

52. CATALÁN, Javier; GÓMEZ, Javier; SAIZ, José L.; COUTO, Angeles; FERRARIS, Marisa; LAYNEZ, José. Calorimetric quantification of the hydrogen-bond acidity of solvents and its relationship with solvent polarity. **J. Chem. Soc.,** Perkin Trans. 2, [S.L.], n. 12, p. 2301-2305, 1995. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/p29950002301.

53. VENTURINI, Cristina de Garcia; NICOLINI, Jaqueline; MACHADO, Clodoaldo; MACHADO, Vanderlei Gageiro. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, [S.L.], v. 31, n. 2, p. 360-368, 2008. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000200032.

54. SAENGER, Wolfram; JACOB, Joël; GESSLER, Katrin; STEINER, Thomas; HOFFMANN, Daniel; SANBE, Haruyo; KOIZUMI, Kyoko; SMITH, Steven M.; TAKAHA, Takeshi. Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger AnaloguesBeyond the Doughnut. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 98, n. 5, p. 1787-1802, 30 jul. 1998. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr9700181.

55. TAKAHASHI, Keiko. Organic Reactions Mediated by Cyclodextrins. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 98, n. 5, p. 2013-2034, 30 jul. 1998. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/cr9700235.

56. VENTURINI, Cristina de Garcia; ANDREAUS, Jürgen; MACHADO, Vanderlei Gageiro; MACHADO, Clodoaldo. Solvent effects in the interaction of methyl-β-cyclodextrin with solvatochromic merocyanine dyes. **Organic & Biomolecular Chemistry**, [S.L.], v. 3, n. 9, p. 1751, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b419246j.

57. NICOLINI, Jaqueline; VENTURINI, Cristina de Garcia; ANDREAUS, Jürgen; MACHADO, Clodoaldo; MACHADO, Vanderlei Gageiro. Interaction of Cyclodextrins with Brooker's Merocyanine in Aqueous Solution. **Spectroscopy Letters**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 35-41, 24 dez. 2008. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/00387010802425142.

58. Vogel, A. I.; Tatchell, A. R.; Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**, 5th ed.; Longman Group UK Limited: London, 1996.

59. WILLIAMS, D. Bradley G.; LAWTON, Michelle. Drying of Organic Solvents: quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants. **The Journal Of Organic Chemistry**, [S.L.], v. 75, n. 24, p. 8351-8354, 14 out. 2010. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jo101589h.

60. JANA, Avijit; SAHA, Biswajit; KARTHIK, S.; BARMAN, Sharabani; IKBAL, Mohammed; GHOSH, Sudip Kumar; SINGH, N. D. Pradeep. Fluorescent photoremovable precursor (acridin-9-ylmethyl)ester: synthesis, photophysical, photochemical and biological applications. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 1041-1052, jun. 2013. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1039/c3pp25362g.

61. KELLMAN, Arlette. Action des rayonnements U.V. et γ sur les solutions d'acridine. **Journal de Chimie Physique**, [S.L.], v. 54, p. 468-472, 1957. EDP Sciences. http://dx.doi.org/10.1051/jcp/1957540468.

62. MINCH, M. J.; SHAH, S. Sadiq. Merocyanin dye preparation for the introductory organic laboratory. **Journal of Chemical Education**, [S.L.], v. 54, n. 11, p. 709, nov. 1977. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ed054p709

63. ARMOUT, Margaret-Ann. **Hazardous Laboratory Chemicals Disposal Guide**, Third Edition. Taylor & Francis, 2003. ISBN 9781566705677.

64. FLORIANÓPOLIS. Coordenadoria de Gestão Ambiental - CGA/UFSC. Universidade Federal de Santa Catarina. **Acondicionamento e Descarte dos Resíduos Químicos**. Disponível em: https://gestaoderesiduos.ufsc.br/risco-quimico/. Acesso em: 16 nov. 2022.

65. ALIMMARI, Adel; BOžIć, Bojan; MIJIN, Dušan; MARINKOVIć, Aleksandar; VALENTIć, Nataša; UŁćUMLIć, Gordana. Synthesis, structure and solvatochromic properties of some novel 5-arylazo-6-hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3-cyano-2-pyridone dyes: hydrazone-azo tautomeric analysis. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 269-278, mar. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.001.