

O Fluorossolvatocromismo da Merocianina de Brooker em Solventes Misturados

Viviane Cavalli^{1,2} (PG), Domingas C. da Silva² (PG), Clodoaldo Machado¹ (PQ), Valdir Soldi² (PQ) e Vanderlei G. Machado¹ (PQ)* gageiro@furb.br

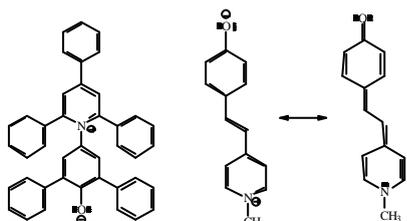
¹Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, 89010-971 Blumenau, SC

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC

Palavras Chave: fluorossolvatocromismo, merocianina de Brooker, solventes misturados.

Introdução

Muitas merocianinas são solvatocromicas, i.e., seus espectros de UV/vis variam se a polaridade do meio é mudada.¹ O corante de Reichardt (**1**)^{2,3} e a merocianina de Brooker (**2**)⁴ são dois exemplos bastante conhecidos. Embora as bandas de UV/vis de **1**, **2** e de outros corantes sejam freqüentemente usadas no estudo da polaridade do meio, relativamente poucas merocianinas fluorescentes têm sido empregadas como sondas de polaridade. Estes compostos são denominados como sendo fluorossolvatocromicos.⁵ O corante **1** não é fluorossolvatocromico à temperatura ambiente devido às muitas possibilidades para transformar sua energia eletrônica em energia termal. No entanto, a merocianina **2** apresenta um fluorossolvatocromismo acentuado.⁵ Neste trabalho, foi estudado o fluorossolvatocromismo de **2** em misturas binárias de solventes contendo um solvente aceitador de ligações de hidrogênio (ALH: acetonitrila, DMF e DMSO) e um solvente hidroxílico (ROH: água, metanol, etanol, propan-2-ol e butan-1-ol).



Resultados e Discussão

Todos os espectros de fluorescência foram registrados a 25°C e as misturas foram preparadas de acordo com a metodologia já descrita.⁴ As amostras foram excitadas a 485 nm. Os máximos nos valores de emissão de fluorescência ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$) nos espectros foram transformados em energias de transição (E_{T}^{fl}), através da expressão $E_{\text{T}}^{\text{fl}}(\text{2})=28591/\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}}$. Foram então montados gráficos de E_{T}^{fl} vs. X_2 , a fração em mol do componente hidroxílico nas misturas. Os dados experimentais foram então bem ajustados a curvas teóricas traçadas com a equação de Rosés.^{3,4} Observou-se que o fluorossolvatocromismo de **2** é similar, embora em uma extensão menor, ao seu solvatocromismo.⁴ Para as misturas envolvendo

acetonitrila, observou-se que o corante foi solvatado preferencialmente pelo cossolvente hidroxílico em todas as misturas. O gráfico DMSO-água exibiu uma forma sigmóide, mostrando solvatação preferencial do corante pela água na região rica em DMSO e pelo DMSO na região rica em água. A mesma curva característica foi observada para a curva DMF-água. A solvatação preferencial de **2** pelo componente alcoólico ocorreu em todas as misturas DMF-álcool e DMSO-álcool. A percentagem molar do componente hidroxílico para uma fração em mol total 1:1 para cada mistura pôde ser estimada. Foi observado, por exemplo, que no sistema acetonitrila-água, a região cibatática do corante em uma mistura contendo 50% de cada um dos componentes totais misturados compreende 65% de moléculas de água. Na mistura DMSO-água com a mesma composição total, somente 43% de moléculas de água encontram-se presentes na esfera de solvatação do corante. Os resultados obtidos sugerem que a formação de espécies complexas formadas por ligações de hidrogênio entre o solvente ALH e o solvente ROH são importantes para a solvatação de **2**. Como o corante, embora dipolar, é uma molécula hidrofóbica, o efeito hidrofóbico relacionado com a interação corante:solvente representa um papel importante na solvatação de **2**, por meio dos grupos alquila presentes nas moléculas do solvente.

Conclusões

Os resultados ilustram a versatilidade da merocianina **2** como sonda fluorossolvatocromica no estudo de solventes misturados.

Agradecimentos

FURB, UFSC, Capes e CNPq.

¹ Mishra, A.; Behera, R.K.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; Behera, G.B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973.

² Reichardt, C. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1903.

³ Rosés, M.; Rafols, C.; Ortega, J.; Bosch, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1607.

⁴ da Silva, D.C.; Ricken, I.; Silva, M.A.R.; Machado, V.G. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 420; Bevilaqua, T.; da Silva, D.C.; Machado, V.G. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 951.

⁵ Cavalli, V.; da Silva, D.C.; Machado, C.; Machado, V.G.; Soldi, V. *J. Fluorescence* **2006**, no prelo.