UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Análise de Solubilização Micelar
Através do Uso de Parâmetros
Derivados de Química Quântica**

G.A.R. Lima
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Universidade de São Paulo
Instituto de Química**

**Análise de Solubilização Micelar Através do Uso de
Parâmetros Derivados de Química Quântica**

G. A. R. Lima

Tese de Doutorado

Orientador : Dr. Frank Herbert Quina

**São Paulo
1999**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

L732a Lima, Gilson Alberto Rosa
 Análise de solubilização micelar através do uso de parâmetros
 derivados de química quântica / Gilson Alberto Rosa Lima. -- São Paulo,
 1999.
 124p.

 Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
 São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
 Orientador: Quina, Frank Herbert

 1. Físico-química : Orgânica 2. Química quântica 3. Detergentes :
 Físico-química 4. QSAR : Química farmacêutica I. T.
 II. Quina, Frank Herbert, orientador.

547.13 CDD

“Análise de Solubilização Micelar Através do Uso de Parâmetros Derivados de Química Quântica”.

GILSON ALBERTO ROSA LIMA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. VICENTE DE PAULO EMERENCIANO
IQ - USP
(Presidente)

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ - USP

Prof. Dr. HARRALD VICTOR LINNERT
IQ - USP

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN
IQSC – USP

Prof. Dr. WATSON LOH
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
26 DE JANEIRO DE 2000.

Dedicação

Em Nome de Deus, O Clemente, O Misericordioso.

*Com Genuína Humildade Eu Reconheço A Tua Ajuda, **Oh Deus!**
No Verdadeiro Espirito Do Islam, Eu Aprecio A Tua Graça, **Oh Deus!**
Agradeço A Ti De Todo O Meu Coração
Sem A Tua Orientação E Amor, Esse Trabalho Não Seria Possível
Essa Humilde Contribuição Nunca Se Tornaria Realidade
E Se Valer A Pena Dedicar Este Trabalho Por Favor, Abençoe Com Tua Aceitação
Este Trabalho Dedico, A Ti, **Oh Meu Senhor!***

Alharamain Foundation

Dedication

In The Name Of God The Most Gracious Most Merciful.

*With Genuine Humility, I Acknowledge Your Aid, O God !
In The True Spirit Of Islam, I Appreciate Your Grace, O God !
With All My Heart, I Thank You, O God !
Without Your Guidance And Love,
This Work Would Not Have Been Possible
Were It Not For Your Help and Cause,
This Humble Contribution Would Have Never Become A Reality.
And If It Is Worth Dedicating,
Please Bless It With Your Acceptance;
It Is Dedicated To You, O God !*

Alharamain Foundation

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Atalício S. Lima e Mariah H.R. Lima pelo constante apoio e pelos ensinamentos de vida.

Agradeço ao Dr. F.H. Quina pela orientação e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Agradeço aos Drs. J.P.S. Farah e V.P. Emerenciano pelo incentivo e apoio e aos Drs. A. Fazzio e J.A. Kintop pela amizade e companheirismo.

Agradeço aos colegas do laboratório A.A. Freitas, C. Yihwa, C.M. Tcacenco, C.N. Ochiai, F.J.K. Tanabe, K. Shimizu, P. F. Moreira Jr. e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial agradeço às “*Isabéis*” pelo amor, carinho, compreensão, confiança e por tantos favores concedidos.

Este trabalho teve o suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – *FAPESP* (projeto temático 1994/3505-3) e PADCT-FINEP (Projeto No 6592-0063-00).

Índice

Resumo	iii
Abstract	iv
Introdução	1
1 Detergentes	4
1.1 Micelas e detergentes	5
2 Correlação Linear de Energia Livre de Solvatação (LSERs)	9
2.1 Correlação e regressão linear múltipla	10
2.2 Correlação e causalidade	10
2.3 Relação linear de energia livre de solvatação	11
2.4 Modelo de solvatação da cavidade	12
2.5 Aplicação da relação linear de energia livre de solvatação em sistemas micelares	15
3 Correlação Linear Teórica de Energia Livre de Solvatação (TLSEr)	20
3.1 Correlação linear teórica de energia livre de solvatação	21
3.2 Modelo de Faminí	21
4 Formalismo Matemático Hartree-Fock-Roothaan (semi-empírico)....	25
4.1 Cálculo de estrutura eletrônica	26
4.2 Teoria do orbital molecular	26
4.3 A equação de Schrödinger independente do tempo	27
4.4 Aproximação de Born-Oppenheimer	28
4.5 Aproximação de Hartree-Fock	30
4.6 Métodos SCF-LCAO semi-empíricos	32
4.6.1 Aproximação dos elétrons de valência	33
4.6.2 Aproximação ZDO – Zero Differential Overlap	34
4.6.3 Elementos de matriz HFR	34
4.7 Método semi-empíricos MNDO-PM3.....	36
5 Metodologia: cálculo dos parâmetros teóricos	41
5.1 Metodologia	42
5.2 Volume do soluto	42

5.3 Interações por pontes de hidrogênio	42
5.3.1 (q_+ , ϵ_{IUMO}) caráter ácido das pontes de hidrogênio	43
5.3.2 ($ q_- $, ϵ_{IOMO}) caráter básico das pontes de hidrogênio	43
5.3.3 Cálculo da carga formal	43
5.4 Momento de dipolo	45
5.5 Dipolaridade / Polarizabilidade	46
5.5.1 Cálculo semi-empírico de polarizabilidade.....	46
5.5.2 Procedimento MNDO-PM3 para cálculo da polarizabilidade	47
5.6 Análise dos dados	63
6 Resultados e Discussão	88
6.1 Resultados	89
6.1.1 Micelas formadas por SDS e SDS-PEG	89
6.1.2 Micelas formadas por DTAB e CTAB	100
6.1.3 Micelas formadas por Brij-35	110
6.2 Limitações da metodologia	115
6.3 Discussão e interpretação físico-química dos resultados	117
7 Conclusão	120
7.1 Conclusão	121
Apêndice A	123
Trabalho Publicado no <i>Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)</i>	124

Resumo

Uma das propriedades fundamentais de soluções de micelas aquosas é sua capacidade de solubilizar uma ampla faixa de solutos orgânicos com diferentes graus de polaridade e hidrofobicidade. Recentemente Quina et. al., estudaram as interações químicas específicas que governam a solubilidade para uma ampla faixa de solutos orgânicos em micelas usando relações lineares de energia livre de solvatação (*LSERs*), baseado nos parâmetros empíricos do soluto desenvolvido por Abraham. O presente trabalho trata a solubilização de solutos orgânicos em micelas baseado em parâmetros obtidos unicamente da estrutura molecular do soluto através de cálculos de química quântica.

Nossos resultados mostram que valores experimentais de K_s para solubilização de solutos orgânicos em detergentes aniônicos (micelas de *SDS*, dodecil sulfato de sódio e agregados de *SDS* com *PEG-polietilenoglicol*) podem ser reproduzidos usando parâmetros teóricos. A relação linear teórica de energia livre de solvatação resultante é quimicamente condizente com *LSERs* baseados em parâmetros empíricos do soluto.

No caso de detergentes catiônicos e não iônicos, a metodologia apresenta limitações, por que o método de cálculo de cargas formais usando a definição de análise populacional de Mulliken não descreve de maneira apropriada o caráter ácido e básico das pontes de hidrogênio entre os solutos e a água. Alternativas para resolver o problema da limitação imposta pelos parâmetros teóricos, mantendo a aproximação linear de energia livre, são discutidas.

Abstract

One of the most fundamental properties of aqueous micellar solutions is their ability to solubilize a wide variety of organic solutes with quite distinct polarities and degree of hydrophobicity. Recently Quina et al., studied the specific chemical interactions governing the solubilities of a wide range of solutes in micelles using linear solvation energy relationships (*LSERs*) based on empirical solute parameters developed by Abraham. This work reports an investigation of the solubilization of organic solutes in micelles based on the use of theoretical solute parameters derived from quantum chemical calculations

Our results show that the experimental K_s values for solubilization of organic solutes in anionic detergents (micelles of *SDS*-sodium dodecyl sulfate and aggregate formed between *SDS* and *PEG*-poly(ethylene glycol)) can be reproduced using theoretical parameters. The resultant theoretical linear solvation energy relationships are chemically consistent with *LSERs* based on empirical solute parameters.

In the case of cationic and nonionic detergents, the theoretical parameters used to describe hydrogen bonding fail because methods of calculating formal charges using the concept of Mulliken populational analysis cannot describe hydrogen bonding donor and acceptor character in an appropriate way. Possible strategies to solve the theoretical descriptor problem in the context of the linear free energy approximation are discussed.

Introdução

Aproximadamente 75 anos atrás, P. A. M. Dirac mencionou que o desenvolvimento da teoria quântica permitiria tornar a química um ramo da matemática aplicada e computacional. Embora isso seja verdade quando consideramos que, a solução exata da equação de Schrödinger, contém toda a informação necessária para descrever em detalhes o comportamento de qualquer sistema. Porém devido a química teórica ser fundamentada no tratamento aproximado da teoria quântica, a tentativa de substituir a experiência química por cálculos teóricos continua remota.

Por outro lado, o presente estudo aponta uma perspectiva de usar uma metodologia puramente matemática para investigar os fatores que influenciam na solubilização e/ou incorporação de solutos não iônicos em sistemas interfaciais formados por micelas aquosas de detergentes. A metodologia consiste na análise de regressão linear múltipla, usando como descritores parâmetros teóricos obtidos por métodos de química quântica.

Introdução

Nosso grupo de pesquisa, liderado pelo Dr. F. H. Quina vem investigando, já há duas décadas, as propriedades interfaciais de sistemas organizados formados por detergentes (micelas aquosas) e/ou polímeros e a modificação de reatividade química e fotoquímica de sondas e substratos em presença dos mesmos. Estas investigações visam esclarecer: (a) a maneira em que as propriedades da interface variam com a densidade de carga elétrica ali presente e com a natureza dos íons presentes no sistema; (b) os fatores que influenciam na solubilização ou incorporação de pequenas moléculas ou íons nestas interfaces; e, (c) a modificação de reatividade química e fotoquímica por estas interfaces. Aproveitam-se diferentes técnicas, incluindo técnicas fotofísicas (fluorimetria estática e dinâmica, determinação de rendimentos quânticos, fotólise por pulso de laser), espectroscopia de absorção e cromatografia líquida de alto desempenho. Em todos os estudos, o objetivo principal é o desenvolvimento de modelos físico-químicos capazes de reproduzir e prever fenômenos observados experimentalmente.

Uma das propriedades fundamentais de micelas aquosas é a sua capacidade de incorporar e solubilizar solutos orgânicos com diferentes polaridades e grau de hidrofobicidade. No caso de solutos não iônicos, costuma-se expressar essa propriedade através de um razão de concentração, K_s , definido¹ como: $K_s = [S_{mic}]/([S_{aq}]C_d)$, onde $[S_{mic}]$ é a concentração analítica do soluto ligado à fase organizada e $[S_{aq}]$, a concentração analítica do soluto no meio aquoso e C_d a concentração do detergente micelizado, a qual é igual à concentração total menos a concentração crítica de micelização (concentração na qual as micelas começam a formar-se), isto é, $C_d = C_t - cmc$.

Recentemente, relações lineares de energia livre de solvatação (*LSERs – Linear Solvation Energy Relationships*) vêm sendo utilizadas, com sucesso, para correlacionar e analisar coeficientes de partição para a incorporação de solutos não iônicos por micelas formadas por detergentes. No primeiro estudo, Quina et. al.² empregaram correlações lineares de energia livre de solvatação baseado nos parâmetros do soluto propostos por Abraham^{3,4}, mostrando que esta metodologia permite a previsão das eficácias de incorporação de solutos em micelas aquosas com base na interpretação da estrutura molecular do soluto e dos detergentes que compõem a micela.

Atualmente, outros grupos como Vitha et. al.^{5,6} e Abraham et. al.⁷, vêm aplicando essa metodologia ao estudo de solubilização em sistemas micelares. Mais recentemente, Quina et. al. demonstraram que esta metodologia também pode ser utilizada para correlacionar e prever tensões interfaciais entre líquidos orgânicos e a água⁸ e para analisar solubilização em micelas mistas formadas por brometo de hexadeciltrimetilamoníum (Hexadecyltrimethylammonium bromide) e éter dodecíl polioxietileno (polyoxyethylene (23) dodecyl ether), (CTAB+BRIJ-35)⁹.

O principal fator que limita a utilidade de relações lineares de energia livre de solvatação baseado nos parâmetros de soluto tabulados por Abraham é a falta dos valores destes parâmetros para solutos mais complexos, uma limitação acentuada pelo fato que os valores de vários dos parâmetros do soluto precisam ser determinados experimentalmente. Por esse motivo, tem-se procurado abordagens alternativas para o desenvolvimento de relações lineares de energia livre de solvatação que sejam úteis para uma quantidade maior de solutos. A possibilidade sob estudo em nosso laboratório é a viabilidade de substituir os parâmetros experimentais de Abraham por parâmetros alternativos, de origem “teórica”.

Nesse estudo apresentamos pela primeira vez uma análise detalhada do uso de parâmetros calculados por métodos de química computacional, em relações lineares de energia livre para correlacionar com os valores experimentais de K_s .

Para esta finalidade, efetuamos cálculos semi-empíricos e *ab-initio* (usando o formalismo *HF*) para determinar os valores dos parâmetros teóricos, utilizando os programas *MOPAC-93*¹⁰, *AMSOL-5.4*¹¹ e *Gaussian-94*¹².

Referências

1. Sepúlveda, L.; Lissi, E.; Quina, F. H.; **1986**, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **25**, 1.
2. Quina, F. H.; Alonso, E. O.; Farah, J. P. S.; **1995**, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11708.
3. Abraham, M. H.; **1993**, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 73.
4. Abraham, M. H.; Chadham, H. S.; Whiting, G. S.; Michell, R. C.; **1994**, *J. Pharm. Sci.*; **83**, 1085.
5. Vitha, M. F.; Weckwerth, J. D.; Odland, K.; Dema, V.; Carr, P. W.; **1996**, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18823.
6. Vitha, M. F.; Dallas, A. J.; Carr, P. W.; **1997**, *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 179.
7. Abraham, M. H.; Chadha, H. S.; Dixon, J. P.; Rafols, C.; Treiner, C.; **1997**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2*, 19.
8. Freitas, A.A.; Quina, F.H.; Carroll, F.A.; **1997**, *J. Phys. Chem B*; **101**, 7488.
9. Rodrigues, M. A.; Alonso, E. O.; Yihwa, C.; Farah, J. P. S.; Quina, F. H.; **1999**, *Langmuir*, **15**, 6770.
10. Stewart, J. J. P.; *Fujitsu Limited, Tokyo, Japan*, **1993**.
11. Hawkins, G. D.; Lynch, G. C.; Gissen, D. J.; Rossi, I.; Storer, J. W.; Liotard, D. A.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; *QCPE*, **1995**.
12. Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheesemam, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkar, A. A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andrea, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzales, C. e Pople, J. A.; *Gaussian-94, version C.3, Pittsburg PA*, **1995**.

Capítulo 1

Detergentes

Com a crescente disponibilidade de tensoativos sintéticos a partir da década de quarenta, os tensoativos passaram a ser estudados e usados em muitas áreas de pesquisa. Uma das propriedades fundamentais de soluções aquosas de micelas formadas por tensoativos, é sua habilidade de solubilizar uma ampla variedade de solutos não iônicos com diferentes graus de polaridade e hidrofobicidade. Embora muito tem-se estudado sobre solubilização micelar muito pouco se conhece sobre a relação entre a estrutura molecular do soluto e sua solubilização em diferentes tensoativos.

1.1 Micelas e Detergentes

Detergentes são substâncias que, em pequenas concentrações, reduzem de forma apreciável a tensão superficial da água ou a tensão interfacial entre dois líquidos não miscíveis. Suas moléculas interferem nas interações existentes entre moléculas de água (ligação por pontes de hidrogênio), diminuindo a força de interação atrativa entre elas.

Os detergentes caracterizam-se por possuírem na sua estrutura molecular duas regiões de polaridade distintas: uma polar (ou hidrofílica) e outra apolar (ou hidrofóbica). A região hidrofóbica é normalmente composta por uma ou mais cadeias carbônicas alquílicas ou alquil-fenílicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono, a região hidrofílica possui grupos iônicos ou não iônicos ligados à cadeia carbônica. A presença destas duas partes distintas em uma mesma estrutura é o fator responsável pela capacidade de adsorção na interface ar-água ou óleo-água e na superfície dos sólidos. As soluções aquosas formadas por detergentes podem, ou não, apresentar dissociação eletrolítica. Segundo este comportamento, temos, respectivamente, detergentes iônicos (catiônicos e aniônicos), não iônicos e zwitteriônicos (detergentes cuja estrutura molecular, apresenta uma densidade de cargas positivas e negativas, formando uma estrutura formalmente neutra). Na Figura 1.1, mostramos uma representação da estrutura molecular do dodecíl sulfato de sódio (*SDS* – sodium dodecyl sulfate).

Figura 1.1 Estrutura molecular do *SDS*, (A) parte apolar (solúvel em óleo, gordura e derivados de hidrocarbonetos), (B) parte polar (solúvel em água).

Os detergentes também possuem a propriedade de se auto-associar formando agregados que dependendo do tipo de tensoativo e da forma de agregação são denominadas micelas[&] (veja Figura 1.2), micelas mistas, cristais líquidos ou vesículas.

[&] Tipo de agregação de detergentes em um solvente.

Figura 1.2 Corte transversal de uma micela globular.

Os sistemas micelares apresentam propriedades interessantes de solubilização e é capaz de afetar a velocidade de reações químicas, deslocar equilíbrios e modificar o comportamento de espécies geradas fotoquimicamente. Por causa destas características, estas substâncias são utilizadas como detergentes[¶], agentes emulsificantes[†], dispersantes[§] e solubilizantes[§], encontrando atualmente um vasto campo de aplicações industriais. A formação destes agregados ocorre a partir de uma faixa de concentração conhecida como concentração micelar crítica (*cmc*), na qual observa-se descontinuidade nas propriedades físicas da solução, tais como condutividade, espalhamento de luz, tensão superficial etc. Depois de formados, estes agregados ou micelas são capazes de solubilizar solutos orgânicos com diferentes polaridades e grau de hidrofobicidade.

Na Figura 1.3 mostramos uma representação esquemática dos possíveis sítios de solubilização em uma micela globular.

Uma das aplicações mais recentes em química analítica de micelas formadas por *SDS* é em cromatografia eletrocinética ¹⁻⁴ (*MEKC – Micelar Electrokinetic Chromatography*), a qual é usado como separador de importantes compostos biológicos ⁵. Surfactantes como *SDS* também são usados como modificador da fase móvel em cromatografia líquida de alto desempenho (*HPLC – High Performance Liquid Chromatography*) para alterar a seletividade das separações ⁶. Micelas também são usadas em espectroscopia de absorção e emissão para melhorar a solubilidade das amostras de complexos metálicos com ligantes orgânicos ⁷⁻⁹.

[¶] Propriedade de formar micelas detergentes ou óleos dispersos em água.

[†] São substâncias ou preparação que favorecem o processo de remoção de sujeira de uma superfície.

[§] São tensoativos usados para manter partículas sólidas em suspensão, em meio líquido.

[§] É a formação de um sistema de pelo menos três componentes: água, um líquido insolúvel em água e detergentes, no qual o líquido insolúvel encontra-se solubilizado.

Figura 1.3 Representação esquemática dos possíveis sítios de solubilização na micela: (A) próximo às cadeias hidrocarbonáticas; (B) na interface com pequena penetração; (C) na interface com grande penetração; (D) adsorvido na superfície da micela.

Embora muito se tenha estudado sobre solubilização em meio micelar, atualmente pouco se conhece sobre a relação entre a estrutura molecular do soluto e sua solubilização em meio micelar. Diferentemente dos solventes homogêneos, as micelas possuem um ambiente de solubilização mais complexo pelo fato de possuir em sua estrutura duas regiões de polaridade distintas. Essa microheterogeneidade no ambiente de solubilização é um fator importante na determinação da natureza dos vários fatores que contribuem para a solubilização. Solutos com diferentes tipos de estrutura molecular poderiam solubilizar em regiões distintas na micela, assim como compostos com estrutura molecular similar, mas graus diferentes de hidrofobicidade.

No intuito de elucidar o aspecto estrutural da interação de diferentes solutos com a fase micelar, Quina et. al.^{10,11} vem utilizando o modelo de solvatação proposto por Abraham¹² o qual baseia-se no conceito de relações lineares de energia livre de solvatação. Considerando a heterogeneidade dos solutos quanto a sua estrutura molecular, tamanho, polaridade e capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, este tipo de estudo mostra a possibilidade de determinação dos possíveis ambientes (sítios) de solubilização. Do ponto de vista prático, a análise da correlação linear permite estimar os coeficientes de incorporação de solutos neutros para diferentes detergentes com uma margem de erro estabelecida pela equação de regressão, pois para a maioria das aplicações como catálise e cromatografia micelar, valores aproximados de K_s são freqüentemente suficientes.

No próximo capítulo apresentaremos as bases conceituais e a interpretação da relação linear de energia livre de solvatação.

Referências

1. Terabe, S.; Otsuka, K.; Ichikawa, K.; Tsuchaia, A.; Ando, T.; **1984**, *Anal. Chem.*, **56**, 111.
2. Balchunas, A. T.; Swaile, D. F.; Powel, A. C.; Sepaniak, M.; **1988**, *J. Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1891.
3. Terabe, S.; Koji, O.; Ando, T.; **1985**, *Anal. Chem.*, **57**, 834.
4. Sepaniak, M.; Cole, R. O.; **1987**, *Anal. Chem.*, **59**, 472.
5. Young, J. K.; Hicks, R. P.; **1994**, *Biopolymers*, **34**, 611.
6. Garcia, M. A.; Vera, S.; Bombin, M.; Marina, M. L.; **1993**, *J. Chromatogr.*, **34**, 123.
7. Cline-Love, L. J.; Habarta, J. G.; Dorsey, J. G.; **1984**, *Anal. Chem.*, **56**, 1132A.
8. McIntire, G. L.; **1990**, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **21**, 257.
9. Hinze, W.; **1979**, *Solution Chemistry of Surfactants*; Mittal, K. L., Ed. Plenum Press: New York.
10. Quina, F. H.; Alonso, E. O.; Farah, J. P. S.; **1995**, *J. Phys. Chem.*; **99**, 11708.
11. Freitas, A. A.; Quina, F. H.; Carroll, F. A.; **1997**, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7488.
12. Abraham, M. H.; **1993**, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 73.

Capítulo 2

Relação Linear de Energia Livre de Solvatação (LSERs)

A correlação e a regressão linear múltipla são técnicas destinadas a estimar o relacionamento entre uma variável dependente e duas ou mais variáveis independentes em uma determinada população. A correlação sintetiza o grau de relacionamento entre as variáveis, enquanto a equação de regressão equaciona matematicamente o relacionamento entre a variável dependente e as variáveis independentes. A equação matemática obtida pode ser usada para prever valores da variável dependente, conhecidos os valores das variáveis independentes.

A análise de regressão linear múltipla é muito útil, quando procuramos determinar quais as variáveis que são potencialmente importantes para um determinado estudo, neste caso, a informação está contida no grau ou na força do relacionamento.

Neste capítulo discutiremos como o método de análise de regressão linear múltipla pode ser usado para descrever a incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas com base no modelo de solvatação da cavidade, empregando parâmetros empíricos como descritore.

2.1 Correlação e Regressão Linear Múltipla

A correlação e a regressão linear múltipla são duas técnicas matemáticas estreitamente relacionadas que envolvem uma forma de estimativa de uma relação que possa existir em uma determinada população. Mais especificamente, o estudo da correlação múltipla compreende a análise de dados amostrais para saber se e como três ou mais variáveis estão relacionadas numa dada população. Como resultado, é obtido um número denominado de coeficiente de correlação (R), o qual indica o percentual de variação da variável (dependente) que é explicada estatisticamente pelas outras variáveis (independentes). Por exemplo, se (R) é igual a 0,81 significa que 81% da variação dos pontos em torno das médias grupais podem ser explicadas pelas variáveis independentes incluídas na correlação. Inversamente, ($1 - R$), ou 19% da variação, não pode ser explicada pela relação entre as variáveis e, assim, devemos considerar as variações como sendo devido a outros fatores não inclusos no estudo.

Há diversas maneiras em que as equações de regressão são utilizadas. Uma delas é em situações onde todas as variáveis medem aproximadamente a mesma coisa, mas uma delas é relativamente dispendiosa, ou difícil de lidar, enquanto que outras não. Outra utilização da equação de regressão é explicar valores de uma variável em termos de outras. Utiliza-se este último enfoque para estimar os valores dos coeficientes de incorporação de solutos neutros em micelas aquosas de SDS em função de parâmetros empíricos do soluto obtidos através de medidas experimentais.

É importante reconhecermos certos fatos relativos à equação de regressão. Um ponto importante, é que se trata de uma relação média. Assim, o valor da variável dependente (explicada) não terá necessariamente o valor exato indicado pela equação de regressão. Outro ponto importante é que seria muito arriscado extrapolar os resultados da equação de regressão para dados fora do conjunto usado como amostra. A análise de regressão apenas indica qual relação matemática poderá existir, se existir alguma. Em outras palavras, nem a regressão nem a correlação podem mostrar que uma variável tende a “causar” certos valores em outra variável. O método mais usado para obter a equação de regressão é a técnica dos mínimos quadrados¹. A denominação provém do fato de a reta resultante minimizar a soma dos quadrados dos desvios dos pontos em relação à reta. A obtenção da equação da reta é efetuada com auxílio de programas de tratamento estatístico.

2.2 Correlação e Causalidade

Quando três ou mais variáveis estão correlacionadas, é possível prever valores de uma delas com base no conhecimento das outras. Isso leva freqüentemente à conclusão de que uma variável é causa da outra. Isso é verdadeiro somente quando as variáveis explicativas (ou independentes) precedem a variável explicada no tempo. Entretanto, o fato de haver um relacionamento matemático entre as variáveis nada nos diz quanto à causa e o efeito. Logo, há três explicações plausíveis para a obtenção de uma correlação: (a) existe uma relação de causa e efeito; (b) as variáveis acham-se relacionadas com uma outra variável; e (c) a correlação é devida ao acaso. O perigo da utilização para fins de previsão de relações lineares que não tenham sido validadas em termos de causa e efeito é que modificações na variável independente possam não conduzir às modificações esperadas na variável dependente devido à presença de outros fatores não contemplados pela relação matemática obtida.

A análise da regressão envolve inferências quanto ao verdadeiro relacionamento existente na população, ou seja, a quão precisa é as diversas estimativas de regressão. A determinante principal da precisão é descrita pela quantidade de dispersão existente na população sendo descrito pelo desvio padrão (*sd*) da distribuição dos pontos em torno da reta de regressão, ou seja, quanto menor o desvio padrão mais precisa será as estimativas feitas usando-se a equação de regressão. O teste estatístico (*F*), serve como um critério padrão para teste de hipóteses em análise de regressão linear múltipla. *F* pode ser expresso em termos de (*R*²) modulado pelo número de graus de liberdade:

$$F = (R^2/k)/[(1-R^2)/(n-k-1)] \quad (2.1)$$

Onde *k* é o número de variáveis explicativas (independentes) usadas no modelo e *n* o número de dados usados no estudo. Em outras palavras, *F* é um critério para comparar a significância da regressão linear múltipla com a alternativa de hipótese nula (a qual assume que nenhuma variável explicativa correlaciona com a variável explicada). Quanto maior o valor de *F* mais coerente é o modelo proposto.

2.3 Relação Linear de Energia Livre de Solvatação.

Um dos principais instrumentos extensivamente usado em estatística é o modelo. Os modelos são versões simplificadas que permitem estudar um problema ou situação real. São usados para ilustrar certos aspectos do problema em estudo, evitando grande número de detalhes que talvez sejam irrelevantes, podendo ainda reduzir o grau de complexidade do problema em estudo. Neste intuito, as relações quantitativas de estrutura atividade (*QSAR* – *Quantitative Structure Activity Relationships*)² são usadas extensivamente para relacionar propriedades estruturais e eletrônicas com atividade biológica. A filosofia *QSAR* estabelece que existe uma relação quantitativa entre propriedades microscópicas (estrutura molecular) e macroscópicas particularmente atividades biológicas de compostos. O modelo correlaciona valores de atividades biológicas de uma determinada série de compostos com suas propriedades físico-químicas através de regressão linear múltipla. Similarmente relações quantitativas de estrutura-propriedade podem ser usadas para relacionar aspectos da estrutura molecular com propriedades físico-químicas. Em 1937 Hammett³, empregando um formalismo idêntico, propôs a equação que leva seu nome. Essa e outras equações que descrevem relações lineares são chamadas de relações lineares de energia livre (*LFER* – *Linear Free Energy Relationship*). Além de *QSAR* e *LFER*, outra relação linear de energia livre de solvatação (*LSER* – *Linear Solvation Energy Relationship*) foi desenvolvida por Kamlet, Taft e Abboud⁴ para explicar efeitos de solventes, onde o solvente é caracterizado por constantes que descrevem sua habilidade de doar e receber pontes de hidrogênio e sua dipolaridade/polarizabilidade. Os valores dos parâmetros usados nas relações lineares foram originalmente obtidos através das medidas espectroscópicas no UV e são chamados de parâmetros solvatocrômicos. Baseado no modelo de solvatação da cavidade, Abraham et. al.⁵⁻⁸ propuseram uma relação linear de energia livre de solvatação (*LSER*) que se baseiam em parâmetros solvatocrômicos específicos do soluto. Esta metodologia utiliza um único conjunto de parâmetros do soluto para correlacionar com sucesso uma ampla faixa de propriedades físicas, químicas e biológicas. A seguir, descreveremos o modelo de solvatação

da cavidade e a correspondente equação linear de onde provem o nome relação linear de energia livre de solvatação.

2.4 Modelo de Solvatação da Cavidade

O modelo de solvatação da cavidade de Abraham para a solubilização abrange os seguintes estágios: (a) formação de uma cavidade adequada ao tamanho do soluto no solvente; (b) introdução do soluto na cavidade e (c) reorganização das moléculas do solvente ao redor da cavidade. Estes estágios são descritos pela equação linear geral que descreve os três estágios da solubilização como segue:

$$\text{Propriedade} = \text{Constante} + \text{Termo da Cavidade} + \text{Termos de Dipolaridade/Polarizabilidade} + \text{Termos de Interação por Pontes de Hidrogênio} \quad (2.2)$$

Os termos da equação (2.2) podem ser interpretados em termos microscópicos (energéticos) e em termos macroscópicos (termodinâmicos). Microscopicamente o termo de cavidade mede a energia necessária para vencer as forças de coesão entre as moléculas do solvente para formar a cavidade para o soluto. O termo de dipolaridade/polarizabilidade mede a energia das interações de dipolo-dipolo e dipolo induzido entre as moléculas do solvente e soluto que contribuem para a formação da solução. Os termos de pontes de hidrogênio medem a energia das interações quando um complexo soluto-solvente é formado.

A interpretação macroscópica ou termodinâmica pode ser inferida pelo trabalho de Abraham et. al.⁸ A energia livre necessária para gerar a cavidade no solvente vai depender das forças de coesão entre as moléculas do solvente e do tamanho da cavidade. Uma maneira de medir a força entre as moléculas do solvente é proporcionada pelo parâmetro de densidade de energia coesiva de Hildebrand $(\delta_H)_1^2$, definido como a entalpia de vaporização (ΔH_v) do solvente a 298 K por unidade de volume de moléculas do solvente (V_1), sendo R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta⁹⁻¹¹,

$$(\delta_H)_1^2 = \frac{(\Delta H_v - RT)}{V_1} \quad (2.3)$$

Numa primeira aproximação, o tamanho da cavidade pode ser considerado como proporcional ao volume molar do soluto V_2 . A segunda consideração é que a energia de reorganização das moléculas do solvente ao redor da cavidade não é muito importante comparado com a energia necessária para formar a cavidade. Por último, o processo de incorporação do soluto na cavidade envolve interações gerais de dispersão (proporcionais ao volume V_2), bem como outras interações que dependem da natureza do soluto e do solvente.

Interações do tipo *ácido-base* ocorrem quando o solvente tem grupo funcional formadores de pontes de hidrogênio (de caráter “ácido” α_1) e o soluto, grupos aceptores de pontes de hidrogênio (de caráter “básico” $\Sigma\beta_2$) ou se o solvente é um aceptor (β_1) e o soluto um doador ($\Sigma\alpha_1$) de pontes de hidrogênio. Além do mais, podem existir interações do tipo dipolo-dipolo e dipolo induzido, as quais são proporcionais as dipolaridades do solvente (π_1) e soluto (π_2) e interações proporcionais à refração molar do soluto (R_2) e do solvente (δ_1).

Considerando estes termos, Abraham et. al.⁸ propuseram uma equação geral para a solução de um soluto num solvente:

$$\Delta G^0 = \Delta G_0^0 + a_1 \delta_1 R_2 + a_2 \pi_1 \pi_2 + a_3 \alpha_1 \sum \beta_2 + a_4 \beta_1 \sum \alpha_2 + a_5 \delta_1^2 V_2 \quad (2.4)$$

onde a_1, a_2, a_3, a_4 e a_5 correspondem a constantes de proporcionalidade e os índices 1 e 2 referem-se ao solvente e soluto, respectivamente. No caso de uma série de solutos num único solvente, todas as características relativas ao solvente são constantes na equação (2.4), obtendo-se a seguinte expressão para a energia livre de solvatação de solutos:

$$\Delta G^0 = a_0 + a_1 R_2 + a_2 \pi_2 + a_3 \sum \beta_2 + a_4 \sum \alpha_2 + a_5 V_2 \quad (2.5)$$

Na relação linear de energia livre de solvatação proposta por Abraham (*LSER*) a propriedade de interesse (*SP*) é frequentemente descrita pelo logaritmo da propriedade medida (que envolve interações do soluto-solvente) que, por sua vez, é relacionada à energia livre de Gibbs.

$$\log SP = a_0 + a_1 R_2 + a_2 \pi_2 + a_3 \sum \beta_2 + a_4 \sum \alpha_2 + a_5 (V_x / 100) \quad (2.6)$$

Os parâmetros empíricos são obtidos como segue; A refração molar em excesso (R_2) é determinada através do índice de refração do soluto¹². O parâmetro (π_2) que descreve a dipolaridade/polarizabilidade pode ser obtido a partir de experiências de cromatografia líquida gasosa^{6,13,14} para compostos voláteis ou através de medidas de coeficiente de partição água-solvente para solutos em geral. Os parâmetros que descrevem a capacidade acceptora ($\sum \beta_2$), e doadora ($\sum \alpha_2$) de pontes de hidrogênio são obtidos através de medidas de coeficiente de partição¹⁵ e experiência de cromatografia¹⁶ respectivamente. O parâmetro (V_x), volume molar do soluto, pode ser calculado a partir da estrutura molecular do soluto pelo método de McGowan¹⁷.

Além da constante (a_0), dependente da propriedade de interesse e da escolha do estado padrão, a equação contém cinco parâmetros específicos do soluto, insensíveis ao meio, cuja contribuição relativa é ditada pela magnitude dos cinco coeficientes numéricos (a_1, a_2, a_3, a_4 , e a_5). Para uma série de solutos num único solvente, podemos interpretar a equação (2.6) da seguinte forma:

Os parâmetros empíricos do soluto representam o efeito do soluto nas interações soluto-solvente e os coeficientes representam o efeito ponderado do solvente (pois na realidade temos dois solventes micela e água). Logo nos coeficientes está contida a informação química relacionada ao solvente em estudo. O coeficiente (a_1), descreve a tendência do solvente interagir com o soluto via elétrons- π . O coeficiente (a_2), descreve a tendência do solvente interagir com solutos polar ou polarizável. O coeficiente (a_3), descreve o caráter básico do solvente “basicidade” (por que solutos com caráter ácido interagem com solventes de caráter básico), e o coeficiente (a_4), descreve o caráter ácido do soluto “acidez” (por que solutos com caráter básico interagem com solventes de caráter ácido). O coeficiente (a_5), descreve as interações de dispersão e a energia envolvida no processo de criar uma cavidade no solvente do tamanho do soluto. A basicidade e a acidez referem-se a capacidade de doar ou receber prótons de moléculas vizinhas de acordo com a definição de ácido-base de Brønsted-Lowry.

Esse conjunto de parâmetros de solubilizações mostrou-se ser bastante útil para compreender os processos que envolvem transferência de solutos entre duas fases condensadas, como por exemplo, a partição de solutos não iônicos em água-octanol ^{5,6}. Na Figura 2.1, mostramos um esquema representando o significado físico-químico dos parâmetros empíricos R_2 , π_2 , $\Sigma\beta_2$, $\Sigma\alpha_2$ e V_x frente à transferência de um soluto da fase gasosa para um solvente qualquer.

Figura 2.1 Significado físico-químico dos parâmetros do soluto de Abraham inerentes à energia livre de solvatação (*LSERs*).

A seguir, mostraremos a aplicação desta metodologia ao caso da incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por (SDS).

2.5 Aplicação da Relação Linear de Energia Livre de Solvatação em Sistemas Micelares

Relações de energia livre de solvatação têm provado ser úteis no entendimento de processos que envolvam transferência de solutos entre duas fases condensadas. Isso levou-nos a examinar a aplicação da equação (2.6) em problemas de solubilização micelar. Para esse propósito, foram compilados da literatura valores da constante de incorporação (K_s) para solutos neutros em solução água-micela de SDS. Os valores de K_s e dos parâmetros do soluto de Abraham são mostrados na Tabela 2.1. Os solutos estudados cobrem uma ampla faixa de diferentes tipos de estruturas químicas, incluindo gases simples e hidrocarbonetos alifáticos (6 solutos), compostos halogenados (6 solutos), hidrocarbonetos aromáticos e derivados (11 solutos), álcoois alifáticos (14 solutos), fenóis e naftóis (11 solutos), cetonas (8 solutos), éteres (1 soluto), ácidos carboxílicos e derivados (7 solutos).

Tabela 2.1 Valores experimentais de $\log(K_s)$ e dos parâmetros empíricos de Abraham para a incorporação de (66) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por SDS. Os critérios adotados para a obtenção dos valores de K_s estão descritos na referência ¹⁸.

No	Soluto	^a $\log K_s$	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	$V_x/100$
<i>Álcoois</i>							
s324	Metanol	-0,574	0,278	0,440	0,430	0,470	0,308
s325	Etanol	-0,125	0,246	0,420	0,370	0,480	0,449
s326	1-Propanol	0,308	0,214	0,420	0,370	0,480	0,590
s327	2-Propanol	0,146	0,212	0,360	0,330	0,560	0,590
s328	1-Butanol	0,724	0,224	0,420	0,370	0,480	0,731
s330	2-Butanol	0,477	0,217	0,360	0,330	0,560	0,731
s331	2-Metil -2-Propanol	0,663	0,180	0,300	0,310	0,600	0,731
s332	1-Pentanol	1,224	0,219	0,420	0,370	0,480	0,872
s336	3-Metil-1-Butanol	1,161	0,192	0,390	0,370	0,480	0,872
s340	1-Hexanol	1,624	0,210	0,420	0,370	0,480	1,013
s341	2-Hexanol	1,591	0,187	0,360	0,330	0,560	1,013
s347	1-Heptanol	2,071	0,211	0,420	0,370	0,480	1,154
s351	1-Octanol	2,437	0,199	0,420	0,370	0,480	1,295
s653	Álcool Benzílico	0,996	0,803	0,870	0,330	0,560	0,916
<i>Gases e Hidrocarbonetos Alifáticos</i>							
s010	Oxigênio	-0,148	0,000	0,000	0,000	0,000	0,183
s009	Argônio	-0,137	0,000	0,000	0,000	0,000	0,190
s015	Metano	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250
s016	Etano	0,792	0,000	0,000	0,000	0,000	0,390
s017	Propano	1,342	0,000	0,000	0,000	0,000	0,531

Tabela 2.1 (continuação)

No	Soluto	^a log K _s	R ₂	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	V _x /100
s049	Ciclohexano	2,431	0,305	0,000	0,000	0,000	0,845
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados</i>							
s389	Benzeno	1,354	0,610	0,520	0,000	0,140	0,716
s564	Nitrobenzeno	1,356	0,871	1,110	0,000	0,280	0,891
s465	Clorobenzeno	1,841	0,718	0,650	0,000	0,070	0,839
s390	Tolueno	1,733	0,601	0,520	0,000	0,140	0,857
s391	Etilbenzeno	2,438	0,613	0,510	0,000	0,150	0,998
s394	<i>p</i> -Xileno	2,209	0,613	0,520	0,000	0,160	0,998
s490	Anisole	1,462	0,708	0,750	0,000	0,290	0,916
s423	Naftaleno	2,566	1,340	0,920	0,000	0,200	1,085
s424	1-Metilnaftaleno	3,064	1,344	0,900	0,000	0,200	1,226
s421	Bifenil	3,096	1,360	0,990	0,000	0,220	1,324
s443	Antraceno	3,772	2,290	1,340	0,000	0,260	1,454
<i>Ácidos Carboxílicos e Derivados</i>							
s576	Acetanilida	1,255	0,870	1,400	0,500	0,670	1,113
s250	1- Cianopropano	0,633	0,188	0,900	0,000	0,360	0,686
s580	Ácido Benzoico	1,560	0,730	0,900	0,590	0,400	0,932
s569	Benzamida	0,882	0,990	1,500	0,490	0,670	0,973
s532	Benzonitrila	1,387	0,742	1,110	0,000	0,330	0,871
s583	4-Metil Ácido Benzoico	1,851	0,730	0,900	0,600	0,380	1,073
s582	3-Metil Ácido Benzoico	1,919	0,730	0,900	0,590	0,380	1,073
<i>Éteres</i>							
s169	1,4-Dioxano	0,114	0,329	0,750	0,000	0,640	0,681
<i>Compostos Halogenados</i>							
s094	Diclorometano	0,556	0,387	0,570	0,100	0,050	0,494
s095	Cloroformio	1,025	0,425	0,490	0,150	0,020	0,617
s096	Tetraclorometano	1,548	0,458	0,380	0,000	0,000	0,739
s144	Iodoetano	1,342	0,640	0,400	0,000	0,150	0,649
s151	Halotano	1,057	0,102	0,380	0,150	0,050	0,741
s146	1-Iodobutano	2,057	0,628	0,400	0,000	0,150	0,930
<i>Aldeídos e Cetonas</i>							
s181	Propanona	-0,045	0,179	0,700	0,040	0,490	0,547
s182	2-Butanona	0,327	0,166	0,700	0,000	0,510	0,688
s183	2-Pentanona	0,799	0,143	0,680	0,000	0,510	0,829
s186	2-Hexanona	1,235	0,136	0,680	0,000	0,510	0,970
s190	2-Heptanona	1,676	0,123	0,680	0,000	0,510	1,111
s506	Acetofenona	1,522	0,818	1,010	0,000	0,480	1,014
s513	Benzofenona	2,653	1,447	1,500	0,000	0,500	1,481
s512	Etilfenil Cetona	1,732	0,804	0,950	0,000	0,510	1,155
<i>Aminas Aromáticas</i>							
s536	Anilina	0,676	0,955	0,960	0,260	0,500	0,860
s539	<i>p</i> -Toluidina	1,278	0,923	0,950	0,230	0,520	0,957
<i>Fenóis e Naftóis</i>							
s589	Fenol	0,967	0,805	0,890	0,600	0,300	0,775
s623	4-Fluorofenol	1,204	0,670	0,970	0,630	0,230	0,793
s626	4-Clorofenol	1,583	0,915	1,080	0,670	0,200	0,898
s633	4-Bromofenol	1,826	1,080	1,170	0,670	0,200	0,950

Tabela 2.1 (continuação)

No	Soluto	^a log K_s	R_2	π_2	$\Sigma\alpha_2$	$\Sigma\beta_2$	$V_x/100$
s636	4-Iodofenol	2,089	1,380	1,220	0,680	0,200	1,033
s645	4-Nitrofenol	1,284	1,070	1,720	0,820	0,260	0,949
s590	<i>o</i> -Cresol	1,330	0,840	0,860	0,520	0,300	0,916
s591	<i>m</i> -Cresol	1,348	0,822	0,880	0,570	0,340	0,916
s592	<i>p</i> -Cresol	1,372	0,820	0,870	0,570	0,310	0,916
s651	1-Naftol	2,017	1,520	1,050	0,610	0,370	1,144
s652	2-Naftol	2,232	1,520	1,080	0,610	0,400	1,144

As unidades de R_2 e V_x são expressas em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}/10$ e $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ respectivamente. ^a Os valores de $\log(K_s)$ são a média dos valores experimentais compilados na referência 18. Os valores de $\Sigma\beta_2$ para a anilina e *p*-toluidina foram substituídos por valores alternativos de $\Sigma\beta_2^{0,13}$.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 2.1 mostra que a correlação expressa pela equação (2.7) permite estimar o coeficiente de incorporação micelar com precisão de um fator de dois se conhecermos os parâmetros experimentais de Abraham.

O coeficiente de correlação (R), o qual determina o grau de correlação entre os parâmetros, o desvio padrão (sd) e o valor de (F) da equação de regressão são significativos para a amostragem de 66 solutos não iônicos.

$$\log(K_s) = -0,62 + 0,32R_2 - 0,57\pi_2 - 1,84 \sum \beta_2 - 0,08 \sum \alpha_2 + 3,25(V_x/100) \quad (2.7)$$

$$(SDS: n = 66; R = 0,989; sd = 0,13; F = 575)$$

O coeficiente de correlação múltipla mostra que existe uma boa correlação entre as variáveis; apenas 2% das estimativas não podem ser explicadas pela variação nos parâmetros escolhidos como variáveis independentes.

Uma boa correlação é necessária, porém não é uma condição suficiente para a validade da metodologia. A magnitude e sinal dos coeficientes devem também ser compatíveis com o processo de incorporação. Analisando a equação (2.7), as contribuições dominantes para o processo de incorporação do soluto vem dos termos V_x e $\Sigma\beta_2$. O grande valor positivo do coeficiente do termo V_x significa que é mais fácil criar uma cavidade na micela do que na água, refletindo a energia de coesão maior da água. Analisando a Tabela 2.1, verifica-se que, para os hidrocarbonetos alifáticos, todos os parâmetros são zero exceto V_x . Conseqüentemente, o coeficiente de V_x deve conter o efeito de hidrofobicidade expresso em termos do volume do soluto (ao invés da área da superfície de contato entre o soluto e a água), como notado por Quina et. al.¹⁸. O elevado valor do coeficiente do termo $\Sigma\beta_2$ implica que interações de ponte de hidrogênio entre o soluto como acceptor e a fase como doadora favorece a incorporação do soluto na fase aquosa, isto é, a fase aquosa é melhor doadora de pontes de hidrogênio do que os possíveis sítios de solubilização na micela. Em parte, isso se deve à menor concentração local de doadores por pontes de hidrogênio no sítio de solubilização da micela. Alternativamente, na região de contato hidrocarboneto-água, a água tem uma grande tendência de manter suas pontes de hidrogênio intactas¹⁹. Como conseqüência, na interface micela-água deve existir uma tendência a favorecer arranjos das moléculas de água em que as ligações O-H se orientam tangencialmente à interface ou com os átomos de hidrogênio

apontando na direção oposta a interface, isto é, na direção da fase aquosa. Orientações desse tipo reduziriam o caráter ácido das pontes de hidrogênio na interface micela-água relativo às na fase aquosa.

A equação (2.7) também contém a informação de que, no caso de micelas formadas por SDS, a incorporação micelar é muito pouco influenciada pelo termo de dipolaridade π_2 , indicando que a dipolaridade da fase aquosa é modestamente maior que nos sítios de solubilização da micela. A relativa insensibilidade de K_s em relação a dipolaridade é atribuída ao fato de que solutos com valor significativo de π_2 preferencialmente solubilizam nas proximidades da interface micela-água (veja Figura 1.3). A fraca dependência de K_s em relação a R_2 é atribuída ao fato de que nem a água, nem a micela formada por esse detergente, fornecem ambientes de solubilização polarizáveis. As pontes de hidrogênio de caráter ácido do soluto não contribuem ou contribuem muito pouco para a solubilização micelar, indicando que a basicidade do sítio de solubilização micelar é comparável com a da fase aquosa. Essa interpretação é consistente com a orientação preferencial das ligações O-H das moléculas de água na interface micela-água sugerida acima. Na Figura 2.2 mostramos uma comparação entre os valores de $\log(K_s)$ determinados através da equação (2.7) e obtidos partir de resultados experimentais.

Figura 2.2 Comparação entre valores experimentais de $\log(K_s)$ e calculados através da equação (2.7) para a incorporação de (66) solutos não iônicos em micelas formadas por SDS.

Dada a heterogeneidade tanto dos possíveis ambientes de solubilização quanto com relação à estrutura molecular e propriedades físico-química de cada soluto, é interessante que uma única equação de regressão linear seja adequada para correlacionar os dados. Entretanto essa metodologia deve ser aplicada depois do experimento. Além do mais, os valores dos parâmetros para moléculas complexas não são encontradas com facilidade e, em muitos casos, são de difícil obtenção experimental. Logo, a regressão linear pode somente ser usada em uma modalidade de previsão para o conjunto de parâmetros existentes. É nesse momento que a teoria pode trazer uma contribuição substancial.

Referências

1. Draper, N.R.; Smith, H.; *Applied Regression Analysis*, Wiley, New York, 1981.
2. Hansch, C.; **1993**, *Acc. Chem. Res.*, **26**,147.
3. Hammet, L. P.; **1937**, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**,96.
4. Kamlet, M. J.; Taft, R.W.; Abboud, J. L. M.; **1977**, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**,8325.
5. Kamlet, M. J.; Doherty, R. M.; Abraham, M. H; Taft, R.W.; **1988**, *Quant. Struct. Act. Relat.*, **7**, 71.
6. Abraham, M. H.; **1993**, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 73
7. Abraham, M. H.; **1995**, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 2503.
8. Abraham, M. H.; Whitting, G. S., Fuchs, R.; Chamber E. J.; **1990**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 291.
9. Taft, R.W.; Abraham, M. H.; Famini, G. R.; Doherty, R. M.; Abboud, J. M.; Kamlet, M. J.; **1985**, *J. Pharm.Sci.*, **74** , 8, 807.
10. Abraham, M. H., Kamlet, M. J., Taft, R.W., **1992**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 923.
11. Abraham, M.H, Grellier, P.L., Abboud, J.L., Doherty, R.M., Taft, R.W., **1988**, *Can. J. Chem.* **66**, 2673.
12. Abraham, M. H.; Whiting, G. S., Doherty, R. M. e Shuely, W. J., **1990**, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 1451.
13. Abraham, M. H.; Whiting, G. S., Dorety, R. M., Shuely, W. J., **1991**, *J. Chromatogr.*, **587**, 213.
14. Abraham, M. H.;Whiting, G. S., **1992**, *J. Chromatogr.*, **594**, 229.
15. Taft, R. W.; Abraham, M. H.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; **1985**, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3105.
16. Kamlet, M. J.; Carr, P. W.; Taft, R. W.; Abraham, M. H.; **1981**, *J. Am. Chem Soc.*, **103**, 6062.
17. Abraham, M. H., McGowam, J. C., **1987**, *Chromatographia*, **23**, 243.
18. Quina, F. H.; Alonso, E. O.; Farah, J. P. S.; **1995**, *J. Phys. Chem.*; **99**, 11708.
19. Brokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N.; **1993**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**,1545.

Capítulo 3

Relação Linear Teórica de Energia Livre de Solvatação

No capítulo 2, mostramos que a análise de regressão linear múltipla pode ser usada para estudar a transferência de um soluto e sua cavidade entre duas fases condensadas. A metodologia apresentada usa com sucesso um único conjunto de parâmetros do soluto, para correlacionar coeficientes de incorporação (K_s) obtidos experimentalmente. Porém a aplicação deste modelo é restrito para solutos cujos parâmetros já tenham sido determinados experimentalmente. Logo uma metodologia mais geral, aplicável a qualquer soluto de interesse é substituir os parâmetros do soluto determinados experimentalmente, por parâmetros determinados unicamente a partir da estrutura molecular do soluto.

Neste capítulo, apresentaremos o formalismo matemático e o significado físico-químico dos parâmetros teóricos, usados como descritores na análise de regressão linear teórica de energia livre de solvatação (*TLSER - Theoretical Linear Solvation Energy Relationship*).

3.1 Correlação Linear Teórica de Energia Livre de Solvatação

O principal fator, que limita a aplicabilidade das relações lineares de energia livre de solvatação baseadas nos parâmetros do soluto de Abraham, é a falta dos valores destes parâmetros para solutos mais complexos, devido a dificuldades encontradas na determinação experimental. Em princípio, uma metodologia mais geral, aplicável a qualquer soluto de interesse, é substituir os parâmetros do soluto determinados experimentalmente ou empiricamente por parâmetros calculados unicamente a partir da estrutura molecular do soluto.

O crescente uso do computador nas três últimas décadas tem evidenciado o impacto do uso da tecnologia da informação nas ciências exatas; em particular, o cálculo de propriedades eletrônicas é hoje uma prática comum. Essa prática tem feito uso de diferentes nomes, isto é, química computacional, modelagem molecular, etc. Porém neste estudo referimo-nos apenas como “teoria”. Identificamos primeiramente três truísmos onde a teoria deve ser aplicada: (a) a teoria deve ser aplicada *a posteriori* em situações onde exista ambigüidade na interpretação de resultados experimentais; (b) a teoria deve ser usada para melhorar a performance de um programa de pesquisa experimental; e, (c) a teoria deve ser usada para prever propriedades que sejam difíceis, perigosas ou impossíveis de serem determinadas experimentalmente.

Nosso principal interesse está no uso de métodos de química quântica para calcular propriedades de estrutura eletrônica e, a partir das grandezas físicas calculadas, estimar coeficientes de incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes através do uso de análise de regressão linear múltipla.

Para este propósito, consideramos duas possibilidades, a fim de estabelecer uma relação direta com a equação (2.6). Primeiramente, pode-se tentar correlacionar propriedades estruturais e/ou eletrônicas com os parâmetros empíricos do soluto e, desse modo, obter uma fórmula ou receita para estimá-los a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Tal metodologia foi explorada por Lewis¹ e recentemente por Abraham². Uma abordagem alternativa é manter o formalismo da relação linear de energia livre de solvatação, porém substituir os parâmetros empíricos por parâmetros calculados a partir da estrutura molecular do soluto. Neste segundo caso, Famini et. al. encontraram boas correlações no estudo de propriedades físico-químicas envolvendo equilíbrio, cinética e espectroscopia³⁻⁴. Nossa proposta é investigar a utilidade da abordagem de Famini para estimar coeficientes de incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos, catiônicos e não iônicos.

3.2 Modelo de Famini

Uma metodologia aplicável a qualquer soluto de interesse permitiria, em princípio, predições *a priori*. Neste intuito, Famini et. al. propuseram a relação linear teórica de energia livre de solvatação (*TLSE*- *Theoretical Linear Solvation Energy Relationship*). A metodologia adotada por Famini usa a filosofia e a estrutura de *LSE*s, porém faz uso de parâmetros obtidos teoricamente, levando em conta três características: (a) deve correlacionar com os parâmetros de *LSE*; (b) a equação de regressão deve estimar coeficientes de correlação e desvios padrões com a mesma precisão de *LSE*; e, (c) deve ser de aplicação geral para interações que envolvem soluto-solvente. Os parâmetros derivados de métodos computacionais foram escolhidos para ter uma correspondência com os parâmetros empíricos de relação linear de energia livre de

solvatação, os quais são descritos a seguir. O termo de volume para *TLSER* é descrito pelo volume molecular de van der Waals (V_{mv}) dado em Ångstrons ao cubo. O termo relativo a dipolaridade/polarizabilidade é descrito através do índice de polarizabilidade (π_F), o qual é obtido dividindo a polarizabilidade molecular (α) pelo volume molecular para produzir uma grandeza adimensional. Este termo define a facilidade com que a nuvem eletrônica é polarizável. Exatamente como na *LSERs*, o termo que descreve as interações por pontes de hidrogênio é separado em caráter ácido e básico. Porém, ao contrário da *LSERs*, a *TLSER* necessita de parâmetros individuais para essas contribuições, já que as ligações químicas são descritas por um termo covalente e outro eletrostático. A contribuição covalente para o caráter básico das interações de hidrogênio é descrita pela diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (ϵ_{HOMO}) do soluto e o orbital desocupado de energia mais baixa (ϵ_{LUMO}) da água. Por razões práticas, o resultado da diferença entre as energias (ϵ_{HOMO}) do soluto e (ϵ_{LUMO}) da água é dividido por 100 para produzir valores da mesma ordem de grandeza do índice de polarizabilidade. A contribuição eletrostática para o caráter básico da ligação é descrita pela magnitude da maior carga formal negativa (q_-) sobre o heteroátomo da molécula. Quanto maior o valor da carga formal negativa, maior deve ser a tendência a interagir ionicamente com os prótons das moléculas vizinhas.

A contribuição covalente para o caráter ácido é descrita pela diferença de energia entre o orbital molecular desocupado de energia mais baixa (ϵ_{LUMO}) do soluto e o orbital ocupado de mais alta energia (ϵ_{HOMO}) da água. Novamente por razões estéticas, o resultado da diferença de energia entre (ϵ_{LUMO}) do soluto e (ϵ_{HOMO}) da água é dividido por 100 para produzir valores da mesma ordem de grandeza do índice de polarizabilidade. Em analogia a basicidade, a contribuição eletrostática para a acidez é descrita pela maior carga formal positiva (q_+) sobre um átomo de hidrogênio contido na molécula e representa a porção da molécula do soluto com maior capacidade de interagir com a distribuição de cargas negativas das moléculas vizinhas. A partir da definição desses seis parâmetros teóricos, Famini propôs relação linear teórica de energia livre de solvatação, dada por:

$$\log SSP = a_0 + a_1 q_- + a_2 q_+ + a_3 \pi_F + a_4 \epsilon_{HOMO} + a_5 \epsilon_{LUMO} + a_6 (V_{mv}/100) \quad (3.1)$$

onde *SSP* representa a propriedade físico-química de interesse, sendo geralmente usado o logaritmo do valor da medida. Na Figura 3.1 mostramos um esquema representando o significado físico-químico dos parâmetros $|q_-|$, q_+ , π_F , ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} e V_{mv} . Em essência, no modelo de Famini a escolha do número apropriado de parâmetros a ser usado em um determinado estudo e a origem dos valores para esses parâmetros está baseado unicamente na intuição química do pesquisador, sendo que a função dos parâmetros escolhidos é espelhar as principais interações que envolvem o problema em estudo, especialmente em relação à magnitude e sinal dos coeficientes. A equação (3.1) tem sido aplicada para uma grande variedade de fenômenos físicos, químicos e biológicos. Na Tabela 3.1 mostramos algumas das propriedades investigadas usando *TLSER* e suas respectivas referências. Os parâmetros usados na *TLSER* apresentam uma boa correlação e interpretação físico-química satisfatória dos fenômenos estudados. Cabe aqui observar que quando comparações são feitas entre os resultados obtidos usando *TLSER* e *LSERs*, a interpretação físico-química é consistente com *LSER*, porém as correlações de *LSERs* são em geral estatisticamente mais significativas.

Figura 3.1 Significado físico-químico dos parâmetros teóricos do soluto inerentes a relação linear teórica de energia livre de solvatação (TLSE).

Tabela 3.1 Propriedades físico-químicas e biológicas estudadas usando *TLSE*.

Propriedades correlacionadas	Referência
Könemann poluentes industriais	3
Adsorção em carvão	3
Coeficiente de partição octanol-água	5
Concentração mínima de retenção	6
Solubilidade em CO ₂	7-9
Acidez em fase gasosa	10
Polarizabilidade	11
Parâmetros de Hammet	12
Formação de radicais livres	13
Metabolismo de ácidos benzóicos	14

Conseqüentemente, os parâmetros teóricos podem ser usados da mesma forma que os parâmetros obtidos experimentalmente. Em particular, cálculos de propriedades eletrônicas são largamente utilizados e requerem somente o cálculo da função de onda, a partir da qual poderemos calcular uma variedade de observáveis com potencial para serem empregados como descritores. No próximo capítulo apresentaremos as bases conceituais e o formalismo *HF* semi-empírico usado neste estudo para calcular parâmetros teóricos de energia livre.

Referências

1. Lewis, D. F. V.; **1987**, *J. Comput. Chem.*; **8**, 1084.
2. Platts, J. A.; Butina, D.; Abraham, M. H.; Hersey, A.; **1999**, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **39**, 835.
3. Famini, G. R.; Pensky, C. A.; Wilson, L. Y.; **1992**, *J. Phy. Org. Chem.*; **5**, 395.
4. Cramer, I. J.; Famini, G. R.; Lowey, A. H.; **1993**, *Acc. Chem. Res.*; **26**, 599.
5. Wilson, L. Y.; Famini, G. R.; **1991**, *J. Med. Chem.*; **5**, 1668.
6. Famini, G. R.; Kassel, R. J.; King, J. W.; Wilson, L. Y.; **1991**, *Quant. Struct-Act. Relat.*, **10**, 334.
7. Politzer, P.; Murray, J-S.; Lane, P.; Brinck, T.; **1993**, *J. Phys. Chem.*, **97**, 729.
8. Murray, J-S.; Lane, P.; Brinck, T.; Politzer, P.; **1993**, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5144.
9. Politzer, P.; Murray, J-S.; Concha, M. C.; Brinck, T.; **1993**, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **100**, 107.
10. Famini, G. R.; Marques, B. C.; Wilson, L. Y.; **1993**, *J. Chem. Perkin Trans. 2*, 773.
11. Brinck, T.; Murray, J-S.; Politzer, P.; **1993**, *J. Chem Phys.*, **98**, 4305.
12. Murray, J-S.; Brinck, T.; Politzer, P.; **1992**, *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, **87**, 271.
13. Paulina-Blumenfeld, M.; Hansz, M.; Hikichi, N. Soopani, A. O. M.; **1992**, *Free Radicals Res. Commun.*, **16**, 207.
14. Ghouri, F.Y.; Blackedge, C. A. Glen, R. C.; Sweatman, B. C.; Lindon, J. C.; Beddell, C. R.; Wilson, I. D.; Nicholson, J. K.; **1992**, *Biochem. Pharmacol.*, **44**, 1935.

Capítulo 4

Formalismo Matemático Hartree-Fock-Roothaan

Neste capítulo, apresentamos o formalismo matemático do método de Hartree-Fock-Roothaan em sua versão semi-empírica. Este formalismo está implementado nos programas MOPAC-93 e Amsol-5.4, os quais foram empregados para calcular os parâmetros teóricos usados como descritores nas relações lineares teórica de energia livre de solvatação..

4.1 Cálculos de Estrutura Eletrônica

Os métodos de cálculos de estrutura eletrônica fazem uso de princípios e leis da mecânica quântica como base fundamental para seu cômputo. Quanticamente falando, a energia de uma molécula e todas as suas propriedades podem ser determinadas através da solução da equação de Schrödinger. Poucos anos após a formulação da equação de Schrödinger, Hylleraas¹ conseguiu resolver o átomo de hélio com precisão impressionante e foi historicamente o primeiro suporte para a crença, hoje generalizada, da validação da equação de Schrödinger. Através do uso de coordenadas inter-eletrônicas, Hylleraas introduziu explicitamente a correlação do movimento dos elétrons. Apesar do sucesso desta formulação, cedo tornou-se aparente que o uso de coordenadas inter-eletrônicas tornava-se impraticável para sistemas com mais de cinco ou seis elétrons. Hoje é reconhecido que o uso de coordenadas inter-eletrônicas requer uma sofisticação computacional grande e deve ser reservada para sistemas muito pequenos.

Como a teoria deve satisfazer o requisito de ampla aplicação e este critério não é satisfeito pelo método de Hylleraas, a quase totalidade dos métodos *ab-initio* e semi-empíricos utilizados presentemente tem como ponto de partida o método desenvolvido independentemente por Hartree² e Fock³, sistematizado por Slater⁴, que mostrou sua característica variacional, e Roothaan⁵, que deu ao método sua estrutura atual. De certa forma, o método *HF* é uma continuação das idéias de Bohr⁶ e de seu modelo de partículas independentes, onde os processos são descritos a nível de 1-partícula, não podendo assim descrever efeitos de muitas partículas (efeitos de correlação eletrônica). Adicionalmente, cada partícula no modelo de *HF* move-se num campo médio provocado pelos outros elétrons, isto é, o movimento não é correlacionado pelo potencial coulombiano.

Atualmente, a obtenção da solução exata da equação de Schrödinger é possível somente para moléculas simples, como por exemplo H_2 e H_2^+ , ou seja, a química teórica está fundamentada no tratamento aproximado da teoria quântica e, como consequência, os métodos de cálculos de estrutura eletrônica caracterizam-se pelas aproximações matemáticas usadas para obter a solução da equação de Schrödinger. Diante disto, é compreensível que haja um grande número de teóricos que dirigem seus esforços na tentativa de resolver a equação de Schrödinger com um grau cada vez maior de precisão numérica. Nas últimas três décadas avanços consideráveis foram obtidos neste sentido.

4.2 Teoria do Orbital Molecular

A primeira aproximação que consideraremos é a aproximação do orbital molecular para ligações químicas. Nesta aproximação um elétron ocupa um orbital, isto é, uma região do espaço que se espalha por toda a molécula. Uma prática comum é construir orbitais moleculares através de uma combinação linear de orbitais atômicos (*LCAO* – *Linear Combination of Atomic Orbitals*) dos constituintes da molécula.

A aproximação *LCAO* descreve a estrutura eletrônica, a forma e a energia de uma molécula, considerando a interpretação da ligação química em termos de acúmulo de densidade de carga na região inter-nuclear. O ponto central dessa aproximação é construir orbitais moleculares, possuindo simetria apropriada, para que haja um sobreposição entre os diferentes orbitais atômicos tipo hidrogenóides (*s*, *p*, *d*, *f*,...). Um orbital molecular é então construído a partir da combinação linear de um conjunto de funções matemáticas

pré-definidas conhecidas como funções base. Podemos então expandir os orbitais moleculares com uma combinação linear de orbitais atômicos $\{\varphi_\mu\}$.

$$\psi_i = \sum c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (4.1)$$

onde os coeficientes $c_{\mu i}$ são conhecidos como coeficientes de expansão do orbital molecular. Se o conjunto de funções base $\{\varphi_\mu\}$ for completo, teremos uma solução exata. Na prática, entretanto, o conjunto é finito; com isto, usa-se uma aproximação de base finita e a solução da equação de Schrödinger não é exata, mas sim uma solução aproximada. Quanto mais completo for o conjunto das funções base, melhor será o valor obtido para a energia do molécula. Na literatura existe uma variedade de funções base compostas de diferentes funções atômicas, sendo duas as de uso mais corrente: as funções de Slater⁷ (*STO - Slater-Type Orbital*) e as gaussianas⁸ (*GTO - Gaussian - Type Orbital*). As funções de Slater são funções analíticas com parâmetros que são ajustados às soluções numéricas da equação de Schrödinger, e possuem a seguinte forma,

$$\psi_{(r,\theta,\phi)}^{STO} = N r^{n^*-1} e^{-\xi r} Y_{lm} \quad (4.2)$$

onde ξ é o exponencial orbital, dado por $\xi = (Z - \sigma)/n^*$, σ é a constante de blindagem, n^* está relacionado ao número quântico principal, N é o fator de normalização e Y_{lm} descreve os harmônicos esféricos. As funções de base *GTO* são formadas por funções gaussianas e, em geral, são utilizadas em substituição à base de Slater, com a qual é difícil encontrar uma forma analítica para integrais multicentradas.

$$\psi_{(r)}^{GTO} = N x^k y^l z^m \exp(-\alpha r^2) \quad (4.3)$$

Os orbitais atômicos expressos em funções gaussianas são a soma de várias gaussianas e, por isso, para descrever convenientemente um fenômeno físico-químico, precisa-se sempre de um número maior de gaussianas do que de funções de Slater.

Na aproximação de base mínima, ou seja, quando se toma o conjunto de funções de base igual ao número de orbitais atômicos ocupados, é mais conveniente a escolha das funções de Slater, apesar do processo de cálculo das integrais multicentradas ser mais simples quando efetuado com funções de base gaussianas.

4.3 A Equação de Schrödinger Independente do Tempo

A segunda aproximação que consideraremos está relacionada com o ponto de partida para qualquer estudo de estrutura eletrônica, isto é, a procura da solução aproximada da equação de Schrödinger para um sistema poliatômico.

$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(r,t) \right] \Psi(r,t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad (4.4)$$

Na equação de Schrödinger, $\Psi(r,t)$ é a função de onda do sistema em estudo, m a massa da partícula, $\hbar$ a constante de Planck e $V(r,t)$ o potencial no qual os elétrons se movem. Para

uma molécula $\Psi(r,t)$ será uma função das coordenadas de todas as partículas que compõem o sistema. Se o potencial $V(r,t)$ não é função do tempo, isto é, pode ser descrito apenas como função da posição $V(r)$, a equação de Schrödinger pode ser simplificada usando a técnica matemática de separação de variáveis. Então, podemos escrever a função de onda $\Psi(r,t)$ como um produto das partes espacial e temporal da função ou seja:

$$\Psi(r,t) = \Psi(r)\Phi(t) \quad (4.5)$$

Substituindo a equação (4.5) na equação (4.4) obteremos duas equações, uma que depende apenas da posição das partículas e é independente do tempo e outra que é função do tempo e independente da posição. Para os problemas de interesse físico-químico, a separação de variáveis é válida e o problema passa a ser focalizado na solução da equação de Schrödinger independente do tempo, sendo E a energia do sistema e H o operador hamiltoniano não relativístico.

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (4.6)$$

Para um sistema molecular, $\Psi(r)$ na equação (4.6) é uma função da posição dos elétrons e núcleos que compõe a molécula, os quais designaremos por r e R respectivamente. Os símbolos r e R representam o conjunto de coordenadas que descrevem a posição de cada partícula do sistema, onde

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(r) \quad (4.7)$$

e

$$V(r) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_i \sum_j \frac{e_j e_k}{r_{ik}} \quad (4.8)$$

Logo a equação (4.4) poderá ser escrita na forma da equação (4.6). A equação (4.6) é uma equação de autovalor do operador hamiltoniano H , sendo conhecida como a equação de Schrödinger independente do tempo, em oposição a equação (4.4) dependente do tempo. Em nosso estudo, estamos interessados em resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, a qual possibilita obter, entre todos os estados possíveis do sistema, aqueles que são estacionários.

4.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

A terceira aproximação a ser considerada é a aproximação de Born-Oppenheimer. Do ponto de vista de um sistema de coordenadas moleculares, podemos escrever o hamiltoniano (em unidades atômicas) para um sistema de N elétrons e M núcleos como segue:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>1}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{\substack{B=1 \\ B>A}}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.9)$$

onde M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A . O primeiro e segundo termos do hamiltoniano se referem às energias cinéticas dos elétrons e núcleos, respectivamente, o terceiro termo diz respeito à atração coulombiana entre elétrons e prótons e o quarto e quinto termos dizem respeito à repulsão mútua entre elétrons e prótons, respectivamente.

Uma vez que a massa do núcleo é da ordem de 10^4 vezes maior que a massa do elétron, é razoável considerarmos o movimento do núcleo como sendo lento em relação ao movimento do elétron. Logo, uma boa aproximação consiste em considerar os elétrons da molécula se movendo em torno de núcleos fixos. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer, cuja função de onda total tem a seguinte forma:

$$\Psi(r) = \Psi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Psi_{ele}(\{r_i\}; \{R_A\}) \Psi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (4.10)$$

Sendo a função de onda total do sistema expressa pela equação (4.9), podemos desprezar o segundo termo da equação (4.9) e o último termo pode ser considerado como uma constante. Os termos remanescentes constituem o chamado hamiltoniano eletrônico, isto é, um hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons em torno de M cargas pontuais,

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.11)$$

Portanto, temos que resolver a seguinte equação de autovalor

$$H_{ele} \Psi_{ele}(r) = E_{ele} \Psi_{ele}(r) \quad (4.12)$$

onde,

$$\Psi_{ele} = \Psi_{ele}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad (4.13)$$

ou seja, a função de onda eletrônica, solução da equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas dos núcleos. Desta forma, podemos obter a energia total do sistema, incluindo a constante de repulsão nuclear,

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.14)$$

Para resolver a parte nuclear, basta considerarmos o núcleo se movendo em um campo médio de N elétrons, ou seja,

$$H_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (4.15)$$

$$H_{nuc} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{ele}(\{R_A\}) = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\})$$

Portanto, a energia total funciona como um potencial para o movimento nuclear ou seja,

$$H_{nuc} \Psi(r) = E_{nuc} \Psi(r) \quad (4.16)$$

onde,

$$\Psi_{nuc} = \Psi_{nuc}(\{R_A\}) \quad (4.17)$$

A equação (4.15) pode ser usada para descrever as vibrações, rotações e translações da molécula. Devido a natureza e objetivo do nosso estudo, será suficiente resolver a equação de Schrödinger para os estados eletrônicos estacionários da molécula.

4.5 Aproximação de Hartree-Fock-Roothaan

A quarta aproximação que consideraremos diz respeito à maneira de resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema poliatômico. Já que não é possível resolver a equação de Schrödinger para um sistema de n -elétrons, o método de HF propõe a substituir este problema pelo problema mais simples de se resolver n -equações de 1-elétron. Desta forma, ao método de HF está associado um modelo de 1-elétron.

$$H\Psi(1,2,\dots,N) = E\Psi(1,2,\dots,N) \quad (4.18)$$

onde

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i<j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.19)$$

sendo

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (4.20)$$

dependente da coordenada de um único elétron. Nas equações acima, N é o número total de elétrons na molécula, M o número de átomos e r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j , Z_A é a carga nuclear do átomo A , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A . O operador $\sum \sum (1/r_{ij})$ corresponde à energia potencial devido à interação do elétron i com o elétron j . O operador Laplaciano $(-1/2 \nabla_i^2)$ corresponde à energia cinética do elétron i . O operador $\sum Z_A/r_{iA}$ dará a energia potencial de interação entre o elétron i e os M núcleos. $\Psi(1,2,\dots,N)$ é a função multieletrônica, com $(1,2,\dots,N)$ indicando as respectivas coordenadas dos N elétrons. A função de onda deve obedecer à lei da indistinguibilidade e da antissimetria quanto à permutação de duas partículas, o que leva ao princípio de exclusão de Pauli. Estas restrições estarão satisfeitas ao se expressar a função de onda multieletrônica através de determinante de Slater dos orbitais moleculares de 1-elétron $\psi(j)$

$$\Psi(1,2,\dots,N) = |\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\psi_n(N)| \quad (4.21)$$

As funções $\psi_i(j)$ são funções de 1-elétron obtidas pelo método de *HF* da solução de um conjunto de equações de autovalores

$$H(i)\psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad (4.22)$$

onde $H(i)$ é a hamiltoniana efetiva para um elétron no orbital $\psi_i(i)$ e a quantidade ε_i é a energia do orbital de um elétron. Este hamiltoniano depende das posições relativas dos outros elétrons através de seu campo coulômbico médio e do campo de troca (exchange)

$$H_{eff}(i) = h_i + \sum_l (2J_l - K_l) \quad (4.23)$$

onde J_l e K_l são, respectivamente, os operadores coulômbicos e de troca, definidos em termos de $\psi_k(i)$

$$J_l \psi_k(i) = \left\{ \int \psi_l(j)^* \frac{1}{r_{ij}} \psi_l(j) d\tau_j \right\} \psi_k(i) \quad (4.24)$$

$$K_l \psi_k(i) = \left\{ \int \psi_l(j)^* \frac{1}{r_{ij}} \psi_k(j) d\tau_j \right\} \psi_l(i) \quad (4.25)$$

A determinação de $\psi_k(i)$ implica no conhecimento das outras autofunções e, assim, este sistema de equações deve ser resolvido simultaneamente para todos os orbitais moleculares, o que é realizado por métodos autoconsistentes (*SCF – Self Consistent Field*). Os orbitais $\psi_i(i)$ são, então, autofunções do operador $H(i)$ e os autovalores ε_i as energias dos orbitais de um elétron. No método *HF*, a energia eletrônica total de um sistema poliatômico é dada pela equação

$$E = 2 \sum_j \langle i | h^N | i \rangle + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.26)$$

onde

$$\langle i | h^N | i \rangle = \int \psi_i(1) h^N \psi_i(1) d\tau_1 = H_{ii}^N \quad (4.27)$$

$$h^N = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (4.28)$$

$$J_{ij} = \langle ii | jj \rangle = \int \psi_i(1) J_j \psi_i(1) d\tau_1 \quad (4.29)$$

$$K_{ij} = \langle ij / ij \rangle = \int \psi_i(1) K_j \psi_i(1) d\tau_1 \quad (4.30)$$

Os símbolos J_{ij} e K_{ij} denotam respectivamente a integral de repulsão coulômbica e a integral de exchange, onde o *bra* se refere ao elétron 1 e o *ket* ao elétron 2.

Os orbitais moleculares ψ_i são expandidos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos $\{\varphi_\mu\}$, descritos pela equação (4.1) onde μ indica o orbital atômico e i o estado molecular. No processo variacional os coeficientes moleculares $c_{\mu i}$ são variados, obtendo-se as equações de *Hartree-Fock-Rootham* (HFR) e a seguinte expressão para a energia eletrônica

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^N + F_{\mu\nu}^{(0)}) \quad (4.31)$$

onde

$$H_{\mu\nu}^N = \langle \varphi_\mu(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (4.32)$$

e

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = H_{\mu\nu}^N + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\nu \rangle] \quad (4.33)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i}^* \quad (4.34)$$

a soma sendo feita sobre os estados moleculares ocupados, onde símbolo $\langle \lambda\mu | \lambda\sigma \rangle$ se refere-se a uma integral tal que $\mu\nu$ está associado ao elétron (1) e $\lambda\sigma$ ao elétron (2). Considerando como verdadeira a energia do sistema obtida experimentalmente, (E_{exp}), veremos que esta energia difere sempre da obtida por métodos *SCF*. A energia total do sistema será considerado como a soma da energia computada usando a aproximação *HF*, mais as correções de correlação eletrônica e de termos relativísticos.

$$E_{exp} = E_{corr} + E_{HF} + E_{rel} \quad (4.35)$$

Desta forma, podemos obter informação da qualidade da aproximação *HF*. Já que cálculos que envolvam E_{rel} ainda não são factíveis para sistemas poliatômicos, neste estudo, não levaremos em conta a E_{corr} e E_{rel} .

4.6 Métodos SCF -LCAO Semi-Empíricos

Um dos objetivos da química é explicar a maneira pela qual átomos se combinam para formar moléculas e estimar taxas de reações. Porém, do ponto de vista teórico tais informações dependem da possibilidade de calcular a energia de uma coleção de átomos, em função de seu arranjo geométrico espacial. Se quisermos obter informações dessa natureza que sejam úteis do ponto de vista do químico, duas condições devem ser satisfeitas. Os cálculos devem ser precisos o suficiente para serem quimicamente

significantes. Segundo, os cálculos devem ter custo inferior ao experimento equivalente, sendo que o valor desse custo dependerá do tipo de precisão desejada.

Hoje temos dois métodos para calcular o comportamento de um sistema poliatômico usando o método *SCF-LCAO*: Os métodos *ab-initio*, os quais não necessitam de parâmetros empíricos, ou seja, são calculados a partir de primeiros princípios; e os métodos semi-empíricos, que empregam parâmetros determinados experimentalmente. O método de (*HFR*) é um método *ab initio*. Existe, porém, uma grande dificuldade computacional nos cálculos de algumas integrais, principalmente no cálculo das integrais multicentradas de 2- elétrons, o que reduz a aplicação do método a sistemas com um número pequeno de átomos. Em um esquema *SCF-LCAO* semi-empírico, algumas dessas integrais são estimadas a partir de referências empíricas, podendo-se negligenciar certos elementos matriciais e fazer estimativas em outros. Nos métodos semi-empíricos têm-se duas etapas a cumprir. A primeira consiste em implementar uma aproximação que permita desprezar algumas partes das equações de *HFR* e a segunda consiste em estimar as partes restantes. Faz-se, portanto, uma simplificação formal de um método *ab initio* e adiciona-se informações baseadas em dados experimentais. Os métodos semi-empíricos existem para o tratamento de sistemas poliatômicos e são caracterizados através das aproximações que lhe são próprias. Os resultados obtidos, via métodos semi-empíricos, podem ser comparados com os provenientes de cálculos *ab initio* e com os valores experimentais, considerados como exatos. Neste estudo, faremos uso de métodos semi-empíricos nos quais se faz aproximação dos elétrons de valência.

4.6.1 Aproximação dos Elétrons de Valência

Experimentos indicam que os elétrons das camadas internas são relativamente inertes na formação de ligações químicas. Assim, poderemos expressar a função molecular eletrônica ψ como produto antissimétrico das funções de caroço ψ_{core} , que representam os elétrons das camadas internas, e ψ_{val} que descrevem os elétrons da camada de valência, sendo $\mathcal{R}$ um operador antissimetizador.

$$\psi = \mathcal{R} \left(\left| \psi \right\rangle_{core} \left| \psi \right\rangle_{val} \right) \quad (4.36)$$

Os elétrons das camadas internas e o núcleo representam uma fonte de potencial eletrostático para os elétrons da camada de valência. Assim, desta forma, as cargas eletrônicas dos elétrons das camadas internas são englobadas à carga nuclear Z_A , formando uma carga efetiva de caroço Z'_A . O operador de 1-elétron $h^e(I)$ é reescrito como (veja equação (4.19))

$$h^e(I) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z'_A}{r_{1A}} \quad (4.37)$$

Este operador é denominado hamiltoniano de caroço (*core-hamiltonian*). Ele representa o operador de energia total para um elétron se movendo num campo de N núcleos atômicos com carga nuclear efetiva Z'_A . Esta aproximação reduz o número de elétrons a ser tratado,

Porém o tratamento dos elétrons restantes ainda demanda um grande esforço computacional, sendo portanto necessário outras aproximações.

4.6.2 Aproximação ZDO (Zero Differential Overlap)

Este método foi introduzido independentemente por Pariser e Parr e por Pople⁹⁻¹⁰ onde são implementadas simplificações nas equações de *HFR*. As aproximações implementadas neste método são:

(a) o produto de dois orbitais atômicos é identicamente nulo a menos que estes orbitais se refiram a orbitais de mesmo átomo, isto é, $\mu = \nu$, ou seja, todas as integrais de 2-elétrons provenientes da sobreposição de dois orbitais atômicos centrados em diferentes átomos não são calculados.

$$\Phi_{\mu_A} \Phi_{\nu_B} = \delta_{\mu_A \nu_B} \delta \Phi_{\mu_A} \Phi_{\nu_B} \quad (4.38)$$

onde μ e ν especificam os orbitais atômicos e A e B os átomos em que os orbitais estão centrados.

(b) decorrentes da aproximação (a) temos que

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = (\mu_A \mu_A | \lambda_C \lambda_C) \delta_{\mu_A \nu_B} \delta_{\lambda_C \sigma_D} \quad (4.39)$$

Com isto, a teoria considera somente integrais de um e dois centros, ou seja as integrais de três e quatro centros não são consideradas, pois não há rotação que converta uma integral de 2-elétrons em um conjunto de integrais envolvendo três e quatro centros. A invariância rotacional não é comprometida pela aproximação.

(c) os elementos diagonais da matriz de caroço são fracionadas em um termo atômico $U_{\mu_A \nu_A}$ e em outro constituído pela soma de termos de dois centros sobre os átomos da molécula.

4.6.3 Elementos de Matriz HFR

Devido a aproximação *ZDO*, os elementos da matriz de Fock dada pela equação (4.37) são simplificados. Nos elementos de $H_{\mu\nu}$ que representam a atração do caroço efetivo Z_A pelos elétrons da camada de valência, termos com $\mu \neq \nu$ cancelam-se. Os termos que representam a atração dos elétrons μ_A pelo seu caroço A são descritos por

$$U_{\mu\mu}^A = -Z_A' \int \frac{\Phi_{\nu A}(i) \Phi_{\mu A}(i)}{r_{A\nu}} d\tau_i + \frac{1}{2} \int \Phi_{\mu A}(i) \nabla_i^2 \Phi_{\nu A}(i) d\tau_i \quad (4.40)$$

e, portanto,

$$H_{\mu\mu}^A = U_{\mu\mu}^A - \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu}^B \quad (4.41)$$

A segunda parcela da equação (4.41) expressa a atração do elétron μ pelos demais núcleos atômicos. Caso $\mu \neq \nu$, a atração elétron-carço é cancelada, restando apenas os termos da energia cinética, que usualmente são tratados em termos de parâmetros empíricos $\beta_{\mu\nu}$ proporcionais a integral de sobreposição.

$$H_{\mu\nu} \approx S_{\mu\nu} B_{\mu\nu} \quad (4.42)$$

Os termos da matriz de Fock para dois elétrons são dados por,

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = -\frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \lambda\mu \rangle \quad (4.43)$$

que na aproximação *ZDO* se modificam da seguinte forma:

(a) se $\mu=\nu$ e $\lambda=\sigma$, o segundo termo da equação (4.41) é zero, restando somente as integrais

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \quad (4.44)$$

(b) se $\mu=\sigma$ e $\nu=\lambda$, a primeira parcela da equação (4.41) será nula, restando as integrais

$$\frac{1}{2} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \quad (4.45)$$

(c) se $\mu=\nu=\lambda=\sigma$, haverá contribuição das duas parcelas da equação (4.41) e portanto as integrais:

$$\frac{1}{2} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \quad (4.46)$$

Desta forma, a aplicação da aproximação *ZDO* reduz em muito o trabalho computacional, sendo que a matriz de Fock será representada por

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu}^A - \sum_{B \neq A} V_{\mu\mu}^B + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \quad (4.47)$$

e

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \quad (4.48)$$

Dentro destas aproximações a matriz secular é dada por:

$$C_{\mu\nu} | F_{\mu\nu} - \epsilon S_{\mu\nu} | C_{\mu\nu} = 0 \quad (4.49)$$

onde a condição de normalização estabelece que, utilizando a equação (4.1)

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^i C_{\nu}^i S_{\mu\nu}^i = 1 \quad (4.50)$$

A energia do orbital molecular k será,

$$\varepsilon^k = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^k C_{\nu}^k F_{\mu\nu} \quad (4.51)$$

e a energia total do sistema

$$E_{HF} = \sum_{A < B} \frac{Z'_A Z'_B}{r_{AB}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \frac{1}{2} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (4.52)$$

As aproximações efetuadas em *ZDO* estão presentes em todos os métodos semi-empíricos *LCAO*. A equação (4.52) representa a energia envolvida quando átomos ionizados e elétrons de valência são combinados para formar a molécula. Porém, a grandeza física mais usada em química é o calor de formação da molécula, o qual é definido como,

$$\Delta H_f = \sum_A \Delta H_f^A - D \quad (4.53)$$

onde o primeiro termo representa a soma dos calores de formação de todos os átomos que compõem a molécula e D é a energia de dissociação (frequentemente chamada de energia de atomização ou energia de ligação). O calor de formação reflete a estabilidade da molécula em relação aos substratos que leva a sua formação. Quanto maior o valor absoluto do calor de formação maior a estabilidade da molécula.

O método de *HF* não prediz corretamente o calor de formação por causa de erros inerentes às aproximações usadas no desenvolvimento do formalismo. Para corrigir esses erros, nos métodos semi-empíricos o calor de formação é obtido a partir dos calores de formação atômicos (obtidos experimentalmente), sendo a energia de dissociação, D , descrita em sua versão empírica pela equação (4.54), e calculada segundo o método semi-empírico (hamiltoniano) específico.

$$D = \sum_A E_A - E \quad (4.54)$$

É dessa maneira que os métodos semi-empíricos são parametrizados para reproduzir calores de formação experimental em fase gasosa a temperatura de 298 K a partir de seus elementos constituintes no estado padrão.

4.7 Método Semi-Empírico MNDO-PM3

Os métodos semi-empíricos têm a mesma estrutura, são métodos *SCF-LCAO* que levam em conta a repulsão eletrostática e a estabilização de troca (exchange), onde todas as integrais são calculadas de forma aproximada. Também fazem uso de funções de base mínima, um orbital s e três orbitais p (p_x , p_y e p_z) por átomo. Existe na literatura uma série

de métodos semi-empíricos nos quais mantém-se o formalismo *SCF-LCAO* e implementa-se uma série de parâmetros que são obtidos experimentalmente. Apresentaremos aqui informações básicas sobre o método *MNDO-PM3* (*Modified Neglect of Differential Overlap – Parametric Method Number 3*)¹¹ decorrente da aproximação *ZDO*. O calor de formação calculado pelo hamiltoniano *MNDO-PM3* é dado pela equação (4.55),

$$\Delta H_f = E_{ele} + E_{nuc} - \sum_A E_{ele}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (4.55)$$

Onde o terceiro termo e quarto termo da equação, descrevem o calor de formação na fase gasosas do átomo *A* a partir de seus íons e o calor de formação experimental para o átomo *A* respectivamente.

$$E_{ele}^A = f(P_{ii}, U_{ii}, \langle ii | jj \rangle, \langle ij | ij \rangle) \quad (4.56)$$

onde P_{ii} representa a população do orbital atômico *i* no estado fundamental. U_{ii} são as energias de 1-elétron do orbital atômico do íon, resultante da remoção de todos seus elétrons de valência. U_{ii} é representado pelos parâmetros U_{ss} e U_{pp} . $\langle ii | jj \rangle$ são as integrais de 2-elétrons em um centro. Em geral, existem cinco integrais deste tipo para cada átomo, representadas pelos seguintes parâmetros.

$$\begin{aligned} G_{ss} &= \langle ss | ss \rangle \\ G_{pp} &= \langle pp | pp \rangle \\ H_{sp} &= \langle sp | sp \rangle \\ G_{pp} &= \langle pp | pp \rangle \\ G_{p'2} &= \langle pp | p'p' \rangle \end{aligned} \quad (4.57)$$

onde *p* e *p'* descrevem os orbitais do tipo (p_x , p_y e p_z) no mesmo centro, porém com diferente orientação angular. E_{nuc} é a energia de repulsão nuclear de caroço, dada por:

$$E_{nuc} = \sum_{i < j} E_N(i, j) \quad (4.58)$$

onde

$$\begin{aligned} E_N(i, j) &= Z_A Z_B \langle AA | BB \rangle (1 + e^{(-\alpha_A R_{ij})} + e^{(-\alpha_B R_{ij})}) + \\ &+ \left(\frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \right) \left(\sum_k a_{kB} e^{-bK_A(R_{ij} - C_{KA})} + \sum_k a_{kA} e^{-bK_B(R_{ij} - C_{KB})} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.59)$$

Os últimos dois termos representam funções exponenciais (duas por átomo). $\langle AA | BB \rangle$ é a integral de 2-elétrons do tipo $\langle ss | ss \rangle$, Z_i é o número de elétrons de valência do átomo A e R_{AB} é a distância interatômica. A energia eletrônica total é dada pela equação (4.31).

As quantidades α_A , a_{ik} , b_{ik} e c_{ik} são parâmetros ajustados para reproduzir o calor de formação. Há variações na expressão (4.59) quando interações O-H e N-H estão envolvidas¹². Neste contexto a Matrix diagonal de Fock é definida pela seguinte expressão,

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu} B + \sum_v P_{vv} [\langle \mu\mu | vv \rangle - \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \sum_B \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad (4.60)$$

onde $V_{\mu\mu B}$ é o potencial que o orbital atômico φ_μ experimenta devido a todos os núcleos do sistema. A matriz que descreve os elementos conectando orbitais em átomos diferentes é definida como,

$$F_{\mu\nu} = \frac{S_{\mu\nu}(\beta_\mu + \beta_\nu)}{2} - \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (4.61)$$

onde β_μ e β_ν são parâmetros atômicos do tipo β_s e β_p . As integrais do tipo $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ são funções de Slater complicadas, as quais são parametrizadas. A mais simples delas é a que envolve somente orbitais s ; todas as outras integrais envolvendo as funções p são descritas com detalhes na referência¹³.

$$\langle ss | s's' \rangle = \frac{27.21}{\sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{4} \left(\frac{27.21}{G_{ssA}} + \frac{27.21}{G_{ssB}} \right)^2}} \quad (4.62)$$

Para o hamiltoniano *MNDO-PM3* existem 18 parâmetros para serem otimizados para cada elemento, com exceção do átomo de hidrogênio, o qual necessita de apenas 11 parâmetros. Os valores desses 18 parâmetros para 12 átomos são apresentados na Tabela 4.1. Esses parâmetros foram otimizados para reproduzir calores de formação experimentais de sistemas químicos de interesse. Embora não haja um formalismo não ambíguo para determinar se esses parâmetros correspondem ou não a um mínimo global, análises da aplicabilidade desses parâmetros para uma faixa grande de compostos sugerem que não existem outros mínimos de energia que sejam significantes. No próximo capítulo apresentaremos a metodologia adotada para calcular os parâmetros teóricos de energia livre, os quais serão usados para analisar a incorporação de solutos não iônicos em micelas.

Tabela 4-1 Parâmetros otimizados para o hamiltoniano MNDO-PM3

	H	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl	Br	I
U _{ss}	-13,0733	-47,2703	-49,3357	-86,9930	-110,4353	-24,8454	-26,7635	-40,4131	-49,8954	-100,6267	-116,6193	-96,4540
U _{pp}		-36,2669	-47,5097	-71,8796	-105,6850	-22,2642	-22,8136	-29,5931	-44,3926	-53,6144	-74,2271	-61,0916
Z _s	0,9678	1,5651	2,0281	3,7965	4,7086	1,7029	1,6351	2,0176	1,8912	2,2462	5,3485	7,0010
Z _p		1,8423	2,3137	2,3894	2,4912	1,0736	1,3131	1,5047	1,6590	2,1510	2,1276	2,4544
B _s	-5,6265	-11,9100	-14,0625	-45,2027	-48,4059	-0,5943	-2,8621	-12,6159	-8,8275	-27,5286	-31,1713	-14,4942
B _p		-9,8028	-20,0438	-24,7525	-27,7447	-0,9566	-3,9331	-4,1600	-8,0914	-11,5939	-6,8140	-5,8947
G _{ss}	14,7942	11,2007	11,9048	15,7558	10,4967	5,7767	5,0472	7,8016	8,9647	16,0136	15,9434	13,6319
G _{sp}		10,2650	7,3786	10,6212	16,0737	11,6599	5,9491	5,1869	6,7859	8,0481	16,0617	14,9904
G _{pp}		10,7963	11,7547	13,6540	14,8173	6,3478	6,7594	6,6185	9,9682	7,5222	8,2828	7,2883
G _{p2}		9,0426	10,8073	12,4061	14,4184	6,1211	5,1613	6,0620	7,9702	7,5042	7,8168	5,9664
H _{sp}		2,2910	1,1367	0,5939	0,7278	4,0062	0,9198	1,5428	4,0418	3,4812	0,5789	2,6300
ALP	3,3564	2,7078	2,8305	3,2171	3,3589	1,5217	2,1358	1,9405	2,2697	2,5173	2,5118	1,9902
a ₁	1,1288	0,0501	1,5017	-1,1311	-0,0122	-0,4731	-0,3906	-0,6114	-0,3992	-0,1716	0,9605	-0,1315
b ₁	5,0963	6,0032	5,9011	6,0025	6,0236	1,9158	6,0001	1,9973	6,0007	6,0008	5,9765	5,2064
c ₁	1,5375	1,6422	1,7107	1,6073	1,8506	1,4517	0,6223	0,7946	0,9621	1,0875	2,3217	1,7488
a ₂	-1,0603	0,0507	-1,5058	1,1379	-0,0029	-0,1541	-0,0573	-0,0939	-0,0549	-0,0135	-0,0549	-0,0369
b ₂	6,0038	6,0030	6,0047	5,9505	6,0037	6,0051	6,0072	1,9984	6,0018	1,9666	5,9447	6,0101
c ₂	1,5702	0,8925	1,7161	1,5984	2,6362	2,5200	2,0200	1,9107	1,5799	2,2929	2,3281	2,7104

Referências

1. Helleraas, E.A.; **1929**, *J. Phys.*; **54**,347.
2. Hartree, D.R.; **1929**, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 89.
3. Fock, V.; **1930**, *J. Phys.*; **61**,1261.
4. Slater, J.C.; **1930**, *Phy. Rev.*, **35**,210.
5. Roothaan, C.C.J.; **1951**, *Rev. Mod. Phy.*; **26**,69.
6. Bohr, N.; **1923**, *Proc. Phys. Soc. (London)*; **35**,269.
7. Slater, J.C.; **1963**, *Quantum Theory of Atomic Structure; vols. 1 e 2*; McGraw-Hill, New York.
8. Huzinaga, S.; **1985**, *Comp. Phys. Rep.*; **2**,80.
9. Parises, R.; Parr, R.G.; **1953**, *J. Chem. Phys.*; **21**,466.
10. Pople, J.A.; Santry, D.P; Segal, G.A.; **1963**, *J. Chem. Phys.*; **43**,447.
11. Stewart, J.J.P.; **1989** *J. Comp. Chem.*; **10**, (2),221.
12. Dewar, M.J.S.; Thiel, W., **1977**, *J. Am. Chem. Soc.*; **99**, 4899.
13. Stewart, J.J.P.; **1993** *MOPAC-93 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan.

Capítulo 5

Metodologia: Cálculo dos Parâmetros Teóricos

Neste capítulo apresentamos a metodologia empregada para calcular os valores dos parâmetros teóricos (usando o hamiltoniano semi-empírico *MNDO-PM3*) para 693 solutos não iônicos distribuídos em 19 grupos funcionais.

5.1 Metodologia

A metodologia adotada neste estudo usa a filosofia e a estrutura do modelo de Famini, porém fará uso de sete parâmetros teóricos para representar às interações de soluto-solvente. Escolhemos os parâmetros de maneira a ter uma correspondência com os parâmetros experimentais de relação linear de energia livre de solvatação. Os sete parâmetros escolhidos são descritos a seguir.

5.2 (V) - Volume do Soluta

O parâmetro V pode ser representado pelo volume de van der Waals (V_{mv}), calculado diretamente da estrutura molecular através do método de Hopfinger¹ (este método está implementado no programa *AMSOL-5.4*), ou poderá ser calculado pelo método de McGowan²⁻⁴ (V_x), o qual considera o volume como sendo uma quantidade aditiva obtida a partir da estrutura molecular para qualquer tipo de soluto sólido, líquido ou gás. No caso do método de McGowan, o volume é calculado com o auxílio de um algoritmo para o cálculo do número de ligações químicas presentes na molécula, dado pela equação (5.1),

$$N_{lig} = N_{atom} - (1 + R) \quad (5.1)$$

onde N_{lig} é o número de ligações químicas, N_{atom} é o número de átomos na molécula, e R o número de anéis. Logo V_x pode ser calculado pela equação (5.2)

$$V_x = \sum_i N_{atom}^i \times V_{atom}^i - N_{lig} \times 6,56 \quad (5.2)$$

onde N_{atom}^i é o número de cada tipo (i) de átomo que compõe a molécula e V_{atom} o volume atômico característico. Na Tabela 5.1 mostramos os valores do volume atômico, usados no cálculo do volume molecular. Note que na equação (5.2) é subtraído de cada ligação 6,56 cm³ mol⁻¹. Esse valor corresponde ao volume da sobreposição das esferas que contém os átomos que participam da ligação química.

Tabela 5.1 Volume atômico característico (cm³ mol⁻¹)

C	16,39	N	14,39	O	12,43	F	10,48	H	8,71
Si	26,83	P	24,87	S	22,91	Cl	20,95	B	18,32
Ge	31,02	As	29,42	Se	27,81	Br	26,21		
Sn	39,35	Sb	37,74	Te	36,41	I	34,53		

O algoritmo para o cálculo do número de ligações químicas tem a mesma limitação em distinguir ligações simples, duplas e triplas como no cálculo do volume de van der Waals, ou seja, os dois métodos estimam o mesmo valor para o volume de isômeros estruturais.

5.3 Interação por Pontes de Hidrogênio

No modelo de Farni a interação por pontes de hidrogênio é separada em componentes do doador (caráter ácido) e do aceptor (caráter básico). Os parâmetros teóricos usados para descrever o caráter doador e aceptor são separados em duas componentes, uma covalente e outra eletrostática. Ao contrário de Farni, não usaremos a diferença de energia entre os orbitais ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO} para descrever o caráter covalente das ligações mas sim o valor da energia desses orbitais.

5.3.1 (q_+ , ϵ_{LUMO}) Caráter ácido da interação

A contribuição covalente para o caráter ácido da ponte de hidrogênio é descrita pelo parâmetro ϵ_{LUMO} calculado pela equação (4.51), e a contribuição eletrostática é descrita pela magnitude da maior carga formal positiva (q_+) sobre o átomo de hidrogênio pertencente à molécula de soluto. Essa região da molécula descreve um centro atrativo de cargas negativas para propiciar a formação de pontes de hidrogênio.

5.3.2 ($|q_-|$, ϵ_{HOMO}) Caráter básico da interação

A contribuição covalente para o caráter básico da ponte de hidrogênio é descrita pelo parâmetro ϵ_{HOMO} , também calculado através da equação (4.51), e a contribuição eletrostática é descrita pela magnitude do módulo da maior carga formal negativa $|q_-|$ sobre o heteroátomo da molécula do soluto. Esse orbital contém os elétrons que interagem com os prótons da vizinhança.

5.3.3 Cálculo da carga formal

Neste estudo faremos uso de uma ferramenta semi-empírica para o cálculo de carga formal chamada de *Charge Model-1 – CMI*⁵ (esta ferramenta está implementada no programa *AMSOL-5.4*). O modelo *CMI* transforma o conjunto de cargas obtido através da análise populacional de Mulliken⁶⁻⁸, (equação 4.34) em um novo conjunto de cargas parametrizado para reproduzir momentos de dipolo experimentais. Deste modo:

$$q_k^{CM} = f(q_k^{(o)}, A, B, \dots) \quad (5.3)$$

onde f é a funcional semi-empírica, q_k é o conjunto inicial de cargas obtido pela análise populacional de Mulliken e A e B são parâmetros ajustados para reproduzir momentos de dipolo experimentais sendo,

$$q_k^{(o)} = Z_k - \sum_{\mu \in k} P_{\mu\mu} \quad (5.4)$$

onde Z_k é a carga nuclear menos o número de elétrons de caroço, μ são os índices das funções de base e $P_{\mu\mu}$ são os elementos diagonais da matriz de densidade. A transformação

de um conjunto de cargas iniciais é feita em dois passos. Primeiro, as cargas parciais iniciais são ajustadas usando a seguinte relação,

$$q_k^{(1)} = q_k^{(o)} + B_k \Delta q_k \quad (5.5)$$

onde

$$\Delta q_k = c_k q_k^{(o)} + d_k \quad (5.6)$$

e onde c_k é o fator de escala, d_k a constante e B_k a soma dos elementos da matriz de ordem de ligação do átomo k em relação aos outros átomos. Os parâmetros c_k e d_k assumem a seguinte forma geral,

$$c_k = \hat{c}_k + \sum_{k' \neq k} f^{(c)}(B_{kk'}) c_{kk'} \quad (5.7)$$

e

$$d_k = \hat{d}_k + \sum_{k' \neq k} f^{(d)}(B_{kk'}) d_{kk'} \quad (5.8)$$

Nas equações (5.7) e (5.8), c_k e d_k são constantes que dependem do número atômico do átomo k , $B_{kk'}$, é a ordem de ligação entre os átomos k e k' , $f^{(c)}(B_{kk'})$ e $f^{(d)}(B_{kk'})$, são funções de $(B_{kk'})$, $(c_{kk'})$, e $(d_{kk'})$ que dependem do número atômico dos átomos k e k' . No segundo passo as cargas parciais são ajustadas para reproduzir a carga total da molécula, a carga formal final sendo dada por:

$$q_k = q_k^{(o)} + B_k \Delta q_k - \sum_{k' \neq k} B_{kk'} \Delta q_{k'} \quad (5.9)$$

onde $(B_{kk'})$ é a ordem de ligação entre os átomos k e k' . A soma das ordens de ligação a partir do átomo k até todos os outros átomos que compõe a molécula é dado por,

$$B_k = \sum_{k' \neq k} B_{kk'} \quad (5.10)$$

Nesta metodologia qualquer definição de ordem de ligação pode ser usada nas equações acima. Porém, neste estudo usamos o índice de ligação covalente como definido por Armstrong et al.⁹, ou seja,

$$B_{kk'} = \sum_{\mu \in k} \sum_{\nu \in k'} P_{\mu\nu}^2 \quad (5.11)$$

Cargas formais calculadas usando o método *CMI* são mais precisas que aquelas determinadas pela análise populacional de Mulliken, e possuem precisão similar aquelas calculadas por métodos *ab-initio ChelpG* usando funções de base *6-31G**¹⁰. Como a carga atômica não é uma quantidade rigorosamente definida em mecânica quântica, existem outras formas de obtê-la, como por exemplo através do ajuste do potencial eletrostático (*ESP* –

EletroStatic Potential), através do cálculo direto da função de onda¹¹ ou calculando a densidade de carga a partir da função de onda e depois integrando a equação de Poisson¹²; porém, neste estudo abordaremos somente as cargas formais calculadas usando o método *CM1*.

5.4 (μ) Momento de Dipolo

O momento de dipolo (μ) pode ser calculado usando-se tanto as cargas formais obtidas diretamente a partir da análise populacional de Mulliken quanto usando as cargas formais obtidas pelo método *CM1*, sendo calculado pela seguinte equação:

$$\mu = [(\sum q_k r_k)^2]^{1/2} \quad (5.12)$$

onde r_k e q_k são as coordenadas cartesianas e as cargas formais sobre cada átomo respectivamente. Para comparação mostramos na Tabela 5.2 os valores experimentais e calculados do momento de dipolo. Os valores foram calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3* usando os métodos *CM1* e diretamente a partir da análise populacional de Mulliken.

Tabela 5.2 Momento de dipolo de solutos contendo átomos de C, N, H, O, I, Br, F e Cl.

Solutos	<i>MNDO-PM3</i>			Solutos	<i>MNDO-PM3</i>		
	μ_{exp}	μ_{Mull}	μ_{CM1}		μ_{exp}	μ_{Mull}	μ_{CM1}
Água	1,850	1,739	1,920	Clorometano	1,892	1,377	1,757
Metanol	1,700	1,487	1,593	Diclorometano	1,600	1,363	1,831
Etanol	1,440	1,561	1,560	Cloroetano	2,050	1,548	1,973
2-Propanol	1,220	1,526	1,583	Clorobenzeno	1,690	0,953	1,583
Formato de Metila	1,770	1,587	1,789	Bromometano	1,821	1,549	1,664
Acetato de Metila	1,720	1,825	2,050	Dibromometano	1,430	1,449	1,547
Formaldeído	2,330	2,164	2,406	Tribromometano	0,990	0,995	1,045
Ciclopropanona	2,670	1,670	2,280	Bromoetano	2,030	1,846	2,010
Acetaldeído	2,750	2,538	2,704	Bromobenzeno	1,700	1,183	1,423
Acetona	2,880	2,781	2,915	Iodometano	1,647	1,203	1,695
Ciclopentanona	3,300	2,708	2,954	1-Iodopropano	2,030	1,776	1,930
Ácido Acético	1,700	1,835	1,958	Iodobenzeno	1,710	0,793	1,544
Ácido Propanóico	1,460	1,810	1,972	Piridina	2,150	1,935	1,648
Dimetil Éter	1,300	1,254	1,217	Acetonitrila	3,930	3,206	3,887
Dimetilamina	1,010	1,269	0,975	Formamida	3,730	3,113	3,561
Etilamina	1,220	1,434	1,141	Acetamida	3,760	3,272	3,678
Anilina	1,530	1,296	1,461	Fluorometano	1,858	1,436	1,381
1,2,3,4-Tetrafluorobenzeno	2,420	0,995	2,121	Fluorobenzeno	1,600	1,598	1,619

Os valores experimentais para o momento de dipolo expressos em unidades de Debye, foram compilados das referências¹³⁻¹⁶.

Neste estudo somente usaremos o momento de dipolo obtido a partir de cargas formais calculadas pelo método *CM1* por que a magnitude das cargas formais calculadas desta forma é mais próxima dos valores determinados experimentalmente. Quanto maior o valor do momento de dipolo indica que moléculas do soluto tem uma maior tendência a criar um ambiente polarizável.

5.5 (π_F) Dipolaridade/Polarizabilidade

O parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade pode ser descrito pelo índice (π_F), o qual é obtido dividindo o valor calculado da polarizabilidade (usando o método de Kurtz,¹⁷ como implementado no programa *MOPAC-93*), incluindo ou não correções atômicas¹⁸, dividido pelo volume (calculado pelo método de McGowan ou pelo método de Hopfinger) do soluto. Desta forma, obtém-se uma quantidade adimensional e independente do tamanho da molécula que indica a facilidade com que uma densidade de carga é polarizada e a tendência da fase interagir com solutos polar e/ou polarizável.

$$\pi_F = \frac{a}{V} \quad (5.13)$$

5.5.1 Cálculo semi-empírico de polarizabilidade (α)

Quando um campo elétrico $F(\lambda)$ é aplicado a um átomo ou molécula, a distribuição dos elétrons é modificada e a geometria molecular distorcida. Átomos e moléculas respondem ao campo elétrico, adquirindo um momento de dipolo elétrico induzido (somado ao momento de dipolo permanente no caso de moléculas polares). A polarizabilidade (α) é uma constante de proporcionalidade entre o campo elétrico aplicado e o momento de dipolo induzido (μ'), ou seja,

$$\mu' = \alpha F(\lambda) \quad (5.14)$$

A polarizabilidade total de uma molécula é composta de várias contribuições. A polarizabilidade atômica é a contribuição devido à distorção geométrica, sendo significativamente menor que a polarizabilidade eletrônica proveniente do deslocamento da distribuição eletrônica. A polarizabilidade de orientação é a contribuição devido a modificação média da orientação adotada por moléculas polares sob a ação do campo elétrico, logo a polarizabilidade depende da frequência do campo aplicado. Para baixas frequências (10^{12} Hz, ou da ordem de grandeza da taxa de rotação das moléculas) moléculas polares orientam-se na direção do campo aplicado e todas as contribuições para a polarizabilidade total estão presentes. Para frequências acima de 10^{12} Hz, as moléculas não conseguem se orientar a tempo e a polarizabilidade orientacional deixa de contribuir. Para frequências ainda maiores (acima de 10^{14} Hz, ou da ordem de grandeza da taxa de vibração das moléculas) os núcleos atômicos também não respondem à oscilação do campo e a contribuição atômica deixa de contribuir. As frequências maiores (na região do visível) somente as contribuições eletrônicas contribuem para a polarizabilidade total. Logo cálculos de polarizabilidade dependente da frequência são importantes para distinguir as várias contribuições.

A variação ΔE na energia (E) da molécula quando calculada sob a influência do campo elétrico $F(\lambda)$ pode ser expresso através de uma série de Taylor,

$$\frac{\partial E}{\partial F} = \left(\frac{\partial E}{\partial F} \right) F + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \right) F^2 + \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F^3} \right) F^3 + \dots \quad (5.15)$$

Quando o momento de dipolo permanente (μ) de uma molécula é orientado na direção do campo aplicado, sua energia é modificada pela quantidade $F\mu$. Comparando este termo com as equações (5.15) temos:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial F} \quad (5.16)$$

A polarizabilidade de uma molécula mede o momento de dipolo induzido quando um campo elétrico $F(\lambda)$ é aplicado, ou seja:

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial F} \quad (5.17)$$

Das equações (5.15) e (5.16) temos:

$$\alpha = \frac{\partial^2 E}{\partial F^2} \quad (5.18)$$

Se o campo elétrico aplicado for de intensidade alta o momento de dipolo induzido dependerá de variações não lineares chamadas de hiperpolarizabilidade. Neste estudo estamos interessados somente no cálculo da polarizabilidade (α). A polarizabilidade tem unidade de volume e é freqüentemente chamada de polarizabilidade volumétrica.

5.5.2 Procedimento MNDO-PM3 para cálculo da polarizabilidade

Os elementos de matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) na presença de campo elétrico são descritos pela seguinte equação

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{(o)} - \sum_i F_i D_{\mu\nu}^i \quad (5.19)$$

onde F_i é a i -ésimo elemento do vetor campo elétrico e $D_{\mu\nu}$ são as correspondentes componentes da matriz de momento de dipolo entre os orbitais atômicos φ_μ e φ_ν ;

$$D_{\mu\nu}^i = e \langle \mu | r_i | \nu \rangle \quad (5.20)$$

No hamiltoniano *MNDO-PM3*, $D_{\mu\nu}$ é negligenciada, a menos que os orbitais φ_μ e φ_ν estejam centradas no mesmo átomo. A componente para a polarizabilidade é descrita por,

$$\alpha_{ij} = - \sum_\mu \sum_\nu \left(\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial F_j} \right) D_{\mu\nu}^i \quad (5.21)$$

onde $P_{\mu\nu}$ é a matriz de ordem de ligação. Os cálculos são feitos para a geometria de equilíbrio. Valores experimentais $\alpha_{\text{exp}}(\lambda)$ são usualmente maiores que os valores calculados por métodos semi-empíricos, pois o procedimento *SCF-LCAO*, usando um conjunto de base mínima, subestima a polarizabilidade atômica. Como o valor da polarizabilidade atômica

independe da molécula no qual o átomo aparece, é possível fazer uma correção tratando as diferenças ($\delta\alpha_i$) entre o valor experimental e o calculado como parâmetro através de uma regressão linear, como indica a equação abaixo,

$$\alpha_{\text{exp}} \approx \alpha_{\text{Cal}}^{\text{MNDO-PM3}} + \sum_i \delta\alpha_i^{\text{atom}} \quad (5.22)$$

onde

$$\alpha_{\text{Cal}} = \sum_i \alpha_i^{\text{atom}} + \alpha_{\text{Cal}}^{\text{MNDO-PM3}} \quad (5.23)$$

sendo que $\sum \alpha_i^{\text{atom}}$ descreve a contribuição atômica dos átomos (i) que compõe a molécula e $\alpha_{\text{Cal}}^{\text{MNDO-PM3}}$ a contribuição devido a formação de ligações químicas calculada segundo o procedimento semi-empírico descrito acima. Para comparação, mostramos na Tabela 5.3 os valores de ($\delta\alpha_i$) obtidos por regressão linear através da equação (5.22) e os valores experimentais da polarizabilidade atômica (α_i). Este procedimento é uma maneira simples de estimar a polarizabilidade de moléculas neutras. Para calcular a correção da polarizabilidade atômica, desenvolvemos um algoritmo que, fornecendo a fórmula química da molécula, calcula a correção atômica da polarizabilidade e adiciona esse valor ao calculado pelo hamiltoniano escolhido.

Tabela 5.3 Correção atômica para a polarizabilidade

Atomo	$\delta\alpha_i (\text{\AA}^3)$	$\alpha_{i \text{ exp}} (\text{\AA}^3)$
Hidrogênio	0,2287	0,1917
Carbono	0,2647	1,5549
Nitrogênio	0,3584	1,2856
Oxigênio	0,2324	0,6034
Flúor	0,1982	0,3318
Cloro	1,3236	2,2550
Bromo	2,2583	3,3862
Iodo	4,0930	4,0930

Os valores calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3* para a polarizabilidade molecular considerando campo estático (α_0) e dependente da frequência $\alpha(\lambda)$ e as respectivas correções atômicas são apresentados no Tabela 5.4. Os valores calculados estão de acordo com os valores obtidos experimentalmente, usando a equação de *Clausius-Mossotti*, a qual descreve uma relação entre o índice de refração de uma solução e sua polarizabilidade.

$$\alpha(\lambda) = \frac{3}{4\pi N} V_x \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \times 10^{24} \text{\AA}^3 \quad (5.24)$$

onde N é o número de Avogadro, n o índice de refração do meio, e λ o comprimento de onda ($\lambda=5893$, Å linha D do sódio).

Tabela 5.4 Valores da polarizabilidade molecular calculada a partir do hamiltoniano semie-mpírico *MNDO-PM3* incluindo correções atômica.

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
<i>Água, Alcoois e Tióis</i>								
s352	2-octanol	<chem>C8H18O</chem>	9,456	8,939	6,467	15,923	15,405	
s367	2-hexafluoropropanol	<chem>C3H2OF6</chem>	4,206	4,007	2,673	6,879	6,680	
s366	2,2,2-trifluorpetanol	<chem>C2H3OF3</chem>	2,975	2,829	2,043	5,018	4,872	
s365	2-propeno-1-ol	<chem>C3H6O</chem>	4,656	4,208	2,399	7,055	6,606	
s364	1-adamantanol	<chem>C10H16O</chem>	10,884	10,305	6,539	17,423	16,843	
s363	Ciclooctanol	<chem>C8H16O</chem>	9,197	8,698	6,009	15,206	14,708	
s362	Cicloheptanol	<chem>C7H14O</chem>	8,077	7,640	5,287	13,364	12,927	
s361	Ciclohexanol	<chem>C6H12O</chem>	7,065	6,680	4,565	11,630	11,245	
s368	2-cloroetanol	<chem>C2H5OCl</chem>	3,999	3,743	3,229	7,228	6,972	
s360	Ciclopentanol	<chem>C5H10O</chem>	5,822	5,513	3,843	9,665	9,356	
s359	1-tetradecanol	<chem>C14H30O</chem>	16,150	15,251	10,799	26,949	26,050	
s358	1-tridecanol	<chem>C13H28O</chem>	15,038	14,202	10,077	25,115	24,279	
s357	1-dodecanol	<chem>C12H26O</chem>	13,926	13,153	9,355	23,281	22,508	
s356	1-undecanol	<chem>C11H24O</chem>	12,816	12,105	8,633	21,449	20,738	
s355	1-decanol	<chem>C10H22O</chem>	11,705	11,057	7,911	19,616	18,968	
s354	1-nonanol	<chem>C9H20O</chem>	10,595	10,010	7,189	17,784	17,198	
s370	2-etoxietanol	<chem>C4H10O2</chem>	5,770	5,458	3,811	9,580	9,269	
s369	2-metoxietanol	<chem>C3H8O2</chem>	4,595	4,349	3,089	7,684	7,438	
s353	4-octanol	<chem>C8H18O</chem>	9,471	8,952	6,467	15,938	15,418	
s335	2-metil-1-butanol	<chem>C5H12O</chem>	6,122	5,791	4,300	10,422	10,091	
s334	3-pentanol	<chem>C5H12O</chem>	6,132	5,801	4,300	10,432	10,101	
s333	2-pentanol	<chem>C5H12O</chem>	6,124	5,794	4,300	10,425	10,095	
s332	1-pentanol	<chem>C5H12O</chem>	6,163	5,825	4,300	10,463	10,125	
s331	2-metil-2-propanol	<chem>C4H10O</chem>	4,931	4,678	3,578	8,509	8,256	
s330	2-butanol	<chem>C4H10O</chem>	5,014	4,747	3,578	8,592	8,325	
s329	2-metil-1-propanol	<chem>C4H10O</chem>	4,984	4,716	3,578	8,562	8,294	
s328	1-butanol	<chem>C4H10O</chem>	5,058	4,782	3,578	8,637	8,360	
s327	2-propanol	<chem>C3H8O</chem>	3,916	3,709	2,856	6,772	6,566	
s326	1-propanol	<chem>C3H8O</chem>	3,953	3,737	2,856	6,809	6,593	
s325	Etanol	<chem>C2H6O</chem>	2,836	2,683	2,134	4,970	4,817	
s324	Metanol	<chem>CH4O</chem>	1,714	1,622	1,412	3,126	3,034	
s323	Água	<chem>H2O</chem>	0,520	0,501	0,690	1,210	1,190	1,450
s344	4-metil-2-pentanol	<chem>C6H14O</chem>	7,212	6,825	5,022	12,235	11,847	
s351	1-octanol	<chem>C8H18O</chem>	9,486	8,962	6,467	15,952	15,429	
s350	4-heptanol	<chem>C7H16O</chem>	8,356	7,900	5,745	14,101	13,644	
s349	3-heptanol	<chem>C7H16O</chem>	8,354	7,898	5,745	14,098	13,642	
s348	2-heptanol	<chem>C7H16O</chem>	8,338	7,884	5,745	14,083	13,629	
s347	1-heptanol	<chem>C7H16O</chem>	8,378	7,916	5,745	14,122	13,661	
s346	2,3-dimetil-2-butanol	<chem>C6H14O</chem>	7,146	6,771	5,022	12,169	11,794	
s336	3-metil-1-butanol	<chem>C5H12O</chem>	6,130	5,799	4,300	10,430	10,099	
s345	2-metil-3-pentanol	<chem>C6H14O</chem>	7,218	6,830	5,022	12,240	11,852	
s343	2-metil-2-pentanol	<chem>C6H14O</chem>	7,172	6,793	5,022	12,194	11,815	
s342	3-hexanol	<chem>C6H14O</chem>	7,243	6,850	5,022	12,265	11,872	
s341	2-hexanol	<chem>C6H14O</chem>	7,227	6,836	5,022	12,250	11,858	
s340	1-hexanol	<chem>C6H14O</chem>	7,271	6,871	5,022	12,294	11,894	
s339	2,2-dimetil-1-propanol	<chem>C5H12O</chem>	6,024	5,706	4,300	10,325	10,006	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}}(D)(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}}(o)(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s338	3-metil-2-butanol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	6,067	5,745	4,300	10,367	10,046	
s337	2-metil-2-butanol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	6,059	5,742	4,300	10,360	10,042	
s656	1-feniletanol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,423	9,552	4,637	15,060	14,189	
s655	4-metilbenzil álcool	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,840	9,846	4,637	15,477	14,483	
s654	3-metilbenzil álcool	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,758	9,796	4,637	15,395	14,433	
s653	Álcool benzílico	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	9,336	8,525	3,915	13,251	12,440	
s657	2-feniletanol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,475	9,587	4,637	15,112	14,224	
s658	3-fenilpropanol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	11,696	10,724	5,359	17,055	16,083	
Aldeídos								
s502	2-metilbenzaldeído	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	11,002	9,908	4,180	15,181	14,088	
s505	4-clorobenzaldeído	$\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$	11,645	10,295	4,552	16,197	14,847	
s504	4-metilbenzaldeído	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	11,190	10,028	4,180	15,370	14,207	
s503	3-metilbenzaldeído	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	10,994	9,903	4,180	15,173	14,083	
s501	Benzaldeído	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	9,584	8,645	3,458	13,041	12,102	12,8
s676	Paraldeído	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	8,451	8,013	5,030	13,481	13,043	
s172	Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	3,883	3,652	2,399	6,282	6,051	
s171	Acetaldeído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	2,761	2,596	1,677	4,438	4,273	4,57
s174	Isobutanal	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	4,948	4,661	3,121	8,069	7,782	
s173	Butanal	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	5,001	4,707	3,121	8,122	7,828	
s178	Octanal	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	9,448	8,904	6,009	15,457	14,913	
s180	<i>trans</i> -2-butanal	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	5,672	5,104	3,121	8,793	8,224	
s179	Nonanal	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	10,559	9,952	6,731	17,291	16,684	
s175	Pentanal	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	6,105	5,750	3,843	9,948	9,593	
s176	Hexanal	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	7,227	6,807	4,565	11,792	11,372	
s177	Heptanal	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	8,337	7,855	5,287	13,624	13,142	
s170	Formaldeído	CH_2O	1,569	1,469	0,955	2,524	2,424	
Hidrocarbonetos Alifáticos								
s048	Metilciclopentano	C_6H_{12}	6,386	6,040	4,333	10,718	10,372	
s049	Ciclohexano	C_6H_{12}	6,569	6,201	4,333	10,902	10,534	
s024	2-metilpentano	C_6H_{14}	6,711	6,342	4,790	11,501	11,132	
s050	Metilciclohexano	C_7H_{14}	7,628	7,205	5,055	12,682	12,260	
s023	<i>n</i> -hexano	C_6H_{14}	6,745	6,369	4,790	11,535	11,159	11,76
s046	Ciclopropano	C_3H_6	3,275	3,090	2,166	5,441	5,256	
s025	3-metilpentano	C_6H_{14}	6,698	6,332	4,790	11,488	11,122	
s045	<i>n</i> -tetradecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	15,615	14,741	10,567	26,182	25,308	
s047	Ciclopentano	C_5H_{10}	5,300	5,012	3,611	8,911	8,623	
s055	Eteno	C_2H_4	2,397	2,223	1,444	3,842	3,667	4,26
s021	2-metilbutano	C_5H_{12}	5,598	5,292	4,068	9,665	9,359	
s051	<i>cis</i> -1,2-dimetilciclohexano	C_8H_{16}	8,684	8,209	5,777	14,461	13,986	
s057	1-buteno	C_4H_8	4,842	4,491	2,888	7,730	7,379	
s020	<i>n</i> -pentano	C_5H_{12}	5,641	5,327	4,068	9,709	9,394	10,2
s056	Propeno	C_3H_6	3,736	3,444	2,166	5,902	5,610	
s022	2,2-dimetilpropano	C_5H_{12}	5,484	5,193	4,068	9,552	9,261	
s052	<i>trans</i> -1,4-dimetilciclohexano	C_8H_{16}	8,690	8,213	5,777	14,466	13,990	
s054	Adamanteno	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	10,405	9,839	6,306	16,711	16,146	
s053	Ciclooctano	C_8H_{16}	8,687	8,207	5,777	14,464	13,984	
s030	3-metilhexano	C_7H_{16}	7,818	7,386	5,512	13,330	12,898	
s036	3-metilheptano	C_8H_{18}	8,925	8,432	6,234	15,159	14,666	
s029	2-metilhexano	C_7H_{16}	7,816	7,385	5,512	13,328	12,897	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s038	2,3,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	8,884	8,402	6,234	15,119	14,636	
s037	2,2,4-trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	8,817	8,343	6,234	15,051	14,578	
s032	2,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	7,791	7,367	5,512	13,304	12,879	
s033	2,4-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	7,783	7,358	5,512	13,295	12,871	
s035	<i>n</i> -octano	C ₈ H ₁₈	8,957	8,457	6,234	15,191	14,691	
s031	2,2-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	7,741	7,323	5,512	13,253	12,835	
s034	3,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	7,724	7,308	5,512	13,236	12,820	
s043	<i>n</i> -dodecano	C ₁₂ H ₂₆	13,394	12,645	9,123	22,517	21,768	
s027	2,3-dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	6,675	6,314	4,790	11,465	11,104	
s042	<i>n</i> -undecano	C ₁₁ H ₂₄	12,284	11,597	8,401	20,685	19,998	
s044	<i>n</i> -tridecano	C ₁₃ H ₂₈	14,504	13,693	9,845	24,349	23,537	
s026	2,2-dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	6,612	6,259	4,790	11,402	11,049	
s039	<i>n</i> -nonano	C ₉ H ₂₀	10,065	9,503	6,956	17,021	16,459	
s041	<i>n</i> -decano	C ₁₀ H ₂₂	11,174	10,550	7,678	18,853	18,229	
s040	3,3-dimetilpentano	C ₇ H ₁₆	7,725	7,309	5,512	13,237	12,821	
s028	<i>n</i> -heptano	C ₇ H ₁₆	7,850	7,412	5,512	13,363	12,924	13,61
s068	Ciclohexeno	C ₆ H ₁₀	6,982	6,470	3,875	10,858	10,345	
s070	1,3-butadieno	C ₄ H ₆	5,937	5,224	2,431	8,368	7,655	
s069	1-metilciclohexano	C ₇ H ₁₂	8,285	7,649	4,597	12,883	12,246	
s065	1-hepteno	C ₇ H ₁₄	8,223	7,674	5,055	13,278	12,729	
s016	Etano	C ₂ H ₆	2,349	2,216	1,902	4,251	4,118	4,48
s067	1-noneno	C ₉ H ₁₈	10,451	9,775	6,499	16,950	16,274	
s015	Metano	CH ₄	1,183	1,123	1,180	2,363	2,302	2,60
s066	1-Octeno	C ₈ H ₁₆	9,337	8,724	5,777	15,114	14,501	
s083	2-Butino	C ₄ H ₆	4,927	4,573	2,431	7,358	7,004	
s082	1-Butino	C ₄ H ₆	4,454	4,177	2,431	6,885	6,608	
s081	Propino	C ₃ H ₄	3,318	3,106	1,709	5,027	4,815	
s080	Etino	C ₂ H ₂	1,708	1,745	0,987	2,695	2,732	3,33
s079	1,4-Ciclohexadieno	C ₆ H ₈	7,226	6,620	3,418	10,644	10,038	
s078	1,3-Ciclohexadieno	C ₆ H ₈	7,513	6,722	3,418	10,931	10,140	
s077	1,3,5-Cicloheptatrieno	C ₇ H ₈	8,851	7,940	3,683	12,534	11,622	
s084	1-Pentino	C ₅ H ₈	5,622	5,275	3,153	8,775	8,428	
s076	1,5-Ciclooctadieno	C ₈ H ₁₂	9,043	8,402	4,862	13,905	13,264	
s085	1-Hexino	C ₆ H ₁₀	6,745	6,334	3,875	10,620	10,209	
s075	1,5-Hexadieno	C ₆ H ₁₀	7,470	6,872	3,875	11,345	10,747	
s074	1,4-Hexadieno	C ₆ H ₁₀	7,824	7,124	3,875	11,699	11,000	
s088	1-Nonino	C ₉ H ₁₆	10,109	9,507	6,042	16,151	15,549	
s087	1-Octino	C ₈ H ₁₄	8,992	8,453	5,319	14,311	13,772	
s086	1-Heptino	C ₇ H ₁₂	7,868	7,393	4,597	12,466	11,990	
s071	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	6,933	6,174	3,153	10,086	9,328	
s073	1,4-Pentadieno	C ₅ H ₈	6,320	5,789	3,153	9,473	8,942	
s072	2,3-dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	7,506	6,863	3,875	11,382	10,738	
s062	2-metil-2-butenos	C ₅ H ₁₀	6,238	5,714	3,611	9,848	9,325	
s059	1-Penteno	C ₅ H ₁₀	5,980	5,561	3,611	9,591	9,171	
s019	2-metilpropano	C ₄ H ₁₀	4,482	4,238	3,346	7,828	7,584	
s017	Propano	C ₃ H ₈	3,444	3,251	2,624	6,067	5,875	6,38
s060	<i>cis</i> -2-penteno	C ₅ H ₁₀	6,234	5,749	3,611	9,845	9,360	
s018	<i>n</i> -butano	C ₄ H ₁₀	4,541	4,287	3,346	7,887	7,633	
s061	3-metil-1-butenos	C ₅ H ₁₀	5,891	5,492	3,611	9,501	9,102	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s058	Isobuteno	C ₄ H ₈	4,940	4,552	2,888	7,828	7,440	
s064	2-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	7,181	6,669	4,333	11,514	11,002	
s063	1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	7,104	6,620	4,333	11,437	10,952	
Amidas								
s573	<i>N,N</i> -dietilbenzamida	C ₁₁ H ₁₅ NO	15,384	14,073	6,933	22,317	21,006	
s572	<i>N,N</i> -dimetilbenzamida	C ₉ H ₁₁ NO	13,126	11,938	5,489	18,615	17,427	
s571	<i>n</i> -metilbenzamida	C ₈ H ₉ NO	11,859	10,765	4,767	16,625	15,532	
s570	3-metilbenzamida	C ₈ H ₉ NO	12,131	10,940	4,767	16,898	15,707	
s569	Benzamida	C ₇ H ₇ NO	10,741	9,664	4,045	14,786	13,708	
s299	<i>N,N</i> -dimetilpropanamida	C ₅ H ₁₁ NO	7,480	6,953	4,430	11,910	11,383	
s297	<i>N,N</i> -dimetilacetamida	C ₄ H ₉ NO	6,382	5,922	3,708	10,090	9,630	
s290	Propionamida	C ₃ H ₇ NO	5,052	4,695	2,986	8,038	7,681	
s291	Butanamida	C ₄ H ₉ NO	6,171	5,751	3,708	9,879	9,459	
s292	Isobutanamida	C ₄ H ₉ NO	6,112	5,700	3,708	9,820	9,408	
s298	<i>N,N</i> -dietilacetamida	C ₈ H ₁₃ NO	8,670	8,082	5,152	13,822	13,234	
s293	<i>n</i> -metilformamida	C ₂ H ₅ NO	4,159	3,818	2,264	6,423	6,082	
s294	<i>n</i> -metilacetamida	C ₃ H ₇ NO	5,174	4,795	2,986	8,160	7,780	
s295	<i>n</i> -butilacetamida	C ₆ H ₁₃ NO	8,610	8,025	5,152	13,762	13,177	
s296	<i>N,N</i> -dimetilformamida	C ₃ H ₇ NO	5,300	4,891	2,986	8,285	7,877	
s288	Formamida	CH ₃ NO	2,881	2,636	1,542	4,422	4,178	7,77
s289	Acetamida	C ₂ H ₅ NO	3,957	3,661	2,264	6,221	5,924	
s577	2-metilacetanilida	C ₉ H ₁₁ NO	13,462	12,135	5,489	18,951	17,624	
s578	3-metilacetanilida	C ₉ H ₁₁ NO	14,279	12,670	5,489	19,768	18,158	
s579	4-metilacetanilida	C ₉ H ₁₁ NO	14,591	12,828	5,489	20,079	18,317	
s576	Acetanilida	C ₈ H ₉ NO	12,534	11,166	4,767	17,300	15,933	
s575	4-metilformanilida	C ₈ H ₉ NO	14,272	12,033	4,767	19,039	16,800	
s574	Formanilida	C ₇ H ₇ NO	12,205	10,601	4,045	16,250	14,646	
Aminas e Nitroalcanos								
s257	Metilamina	CH ₃ N	2,139	2,008	1,767	3,905	3,775	
s562	<i>N,N</i> -dimetilbenzilamina	C ₉ H ₁₃ N	12,238	11,211	5,714	17,952	16,925	
s561	Benzilamina	C ₇ H ₉ N	9,698	8,845	4,270	13,968	13,114	
s258	Etilamina	C ₂ H ₇ N	3,254	3,065	2,489	5,743	5,553	5,65
s266	<i>n</i> -hexilamina	C ₆ H ₁₅ N	7,684	7,244	5,377	13,062	12,621	
s267	<i>n</i> -heptilamina	C ₇ H ₁₇ N	8,791	8,288	6,099	14,890	14,388	
s268	<i>n</i> -octilamina	C ₈ H ₁₉ N	9,900	9,335	6,821	16,721	16,156	
s270	Alilamina	C ₃ H ₇ N	4,654	4,306	2,753	7,408	7,059	
s271	Ciclohexilamina	C ₆ H ₁₃ N	7,474	7,051	4,920	12,394	11,970	
s272	Dimetilamina	C ₂ H ₇ N	3,327	3,127	2,489	5,816	5,615	5,87
s269	<i>n</i> -nonilamina	C ₉ H ₂₁ N	11,009	10,382	7,543	18,552	17,925	
s259	<i>n</i> -propilamina	C ₃ H ₉ N	4,359	4,106	3,211	7,570	7,317	
s261	<i>n</i> -butilamina	C ₄ H ₁₁ N	5,470	5,154	3,933	9,403	9,087	9,66
s262	Isobutilamina	C ₄ H ₁₁ N	5,412	5,104	3,933	9,344	9,037	
s263	<i>sec</i> -butilamina	C ₄ H ₁₁ N	5,421	5,116	3,933	9,354	9,049	
s264	<i>tert</i> -butilamina	C ₄ H ₁₁ N	5,334	5,045	3,933	9,267	8,978	
s265	<i>n</i> -pentilamina	C ₅ H ₁₃ N	6,579	6,200	4,655	11,234	10,855	
s260	Isopropilamina	C ₃ H ₉ N	4,327	4,082	3,211	7,538	7,292	
s282	1-nitropropano	C ₃ H ₇ NO ₂	5,435	5,080	3,218	8,653	8,298	
s283	2-nitropropano	C ₃ H ₇ NO ₂	5,423	5,068	3,218	8,641	8,287	
s284	1-nitrobutano	C ₄ H ₉ NO ₂	6,539	6,122	3,940	10,479	10,062	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc (D)}}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc (o)}}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s285	2-metil-2-nitropropano	<chem>C4H9NO2</chem>	6,473	6,065	3,940	10,413	10,005	
s286	1-nitropentano	<chem>C5H11NO2</chem>	7,649	7,169	4,662	12,311	11,831	
s287	1-nitrohexano	<chem>C6H13NO2</chem>	8,756	8,214	5,385	14,141	13,599	
s278	Trietilamina	<chem>C6H15N</chem>	7,925	7,469	5,377	13,302	12,846	
s274	Di- <i>n</i> -propilamina	<chem>C6H15N</chem>	7,831	7,378	5,377	13,208	12,755	
s275	Di-isopropilamina	<chem>C6H15N</chem>	7,754	7,319	5,377	13,131	12,696	
s276	Di- <i>n</i> -butilamina	<chem>C8H19N</chem>	10,059	9,481	6,821	16,880	16,302	
s277	Trimetilamina	<chem>C3H9N</chem>	4,483	4,219	3,211	7,694	7,430	
s281	Nitroetano	<chem>C2H5NO2</chem>	4,321	4,028	2,496	6,817	6,524	
s280	Nitrometano	<chem>CH3NO2</chem>	3,186	2,962	1,774	4,960	4,736	
s273	Dietilamina	<chem>C4H11N</chem>	5,609	5,281	3,933	9,542	9,213	
Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados								
s489	Iodobenzeno	<chem>C6H5I</chem>	10,616	9,372	6,825	17,441	16,196	
s494	3-metilanol	<chem>C6H10O</chem>	11,150	10,075	4,637	15,787	14,712	
s487	4-bromotolueno	<chem>C7H7Br</chem>	11,017	9,868	5,712	16,729	15,581	
s495	4-metilanol	<chem>C6H10O</chem>	11,353	10,193	4,637	15,990	14,830	
s486	3-bromotolueno	<chem>C7H7Br</chem>	10,817	9,842	5,712	16,529	15,555	
s485	2-bromotolueno	<chem>C7H7Br</chem>	10,810	9,716	5,712	16,522	15,428	
s484	1,4-dibromobenzeno	<chem>C6H4Br2</chem>	11,881	10,523	7,020	18,901	17,543	
s483	1,3-dibromobenzeno	<chem>C6H4Br2</chem>	11,770	10,443	7,020	18,790	17,462	
s482	1,2-dibromobenzeno	<chem>C6H4Br2</chem>	11,240	10,026	7,020	18,259	17,046	
s481	Bromobenzeno	<chem>C6H5Br</chem>	9,499	8,531	4,990	14,489	13,521	
s480	Cloreto de benzila	<chem>C7H7Cl</chem>	10,375	9,349	4,777	15,153	14,126	
s510	3-cloroacetofenona	<chem>C8H7OCl</chem>	12,217	11,019	5,275	17,491	16,294	
s488	Brometo de benzila	<chem>C7H7Br</chem>	11,724	10,236	5,712	17,436	15,948	
s509	4-fluoroacetofenona	<chem>C8H7OF</chem>	10,790	9,791	4,149	14,939	13,940	
s508	4-metilacetofenona	<chem>C9H10O</chem>	12,012	10,898	4,902	16,914	15,800	
s507	3-metilacetofenona	<chem>C9H10O</chem>	11,873	10,807	4,902	16,775	15,709	
s506	Acetofenona	<chem>C8H8O</chem>	10,625	9,657	4,180	14,804	13,837	
s493	2-metilanol	<chem>C8H10O</chem>	10,906	9,923	4,637	15,543	14,560	
s479	4-clorotolueno	<chem>C7H7Cl</chem>	10,633	9,511	4,777	15,411	14,289	
s500	1,4-dimetoxibenzeno	<chem>C8H10O2</chem>	12,404	11,056	4,869	17,273	15,925	
s499	1,3-dimetoxibenzeno	<chem>C8H10O2</chem>	12,175	10,986	4,869	17,045	15,855	
s498	Eter difenílico	<chem>C12H10O</chem>	17,480	15,515	5,696	23,176	21,211	
s497	4-cloroanol	<chem>C7H7OCl</chem>	11,696	10,392	5,010	16,706	15,402	
s496	2,6-dimetilanol	<chem>C9H12O</chem>	12,232	11,119	5,359	17,591	16,478	
s455	Naftaceno	<chem>C18H12</chem>	36,563	27,731	7,509	44,072	35,240	
s461	Benzo[ghi]perileno	<chem>C22H12</chem>	37,522	30,713	8,568	46,090	39,281	
s460	Benzo[a]pireno	<chem>C20H12</chem>	37,720	29,378	8,038	45,758	37,417	
s459	Dibenzo[c]antraceno	<chem>C22H14</chem>	46,887	33,324	9,025	55,913	42,349	
s458	3-metilcolantreno	<chem>C21H14</chem>	106,618	30,658	8,761	115,379	39,418	
s457	Perileno	<chem>C20H12</chem>	37,861	28,367	8,038	45,899	36,405	
s463	Fluorbenzeno	<chem>C6H5F</chem>	7,674	6,957	2,930	10,604	9,887	
s454	benzo[a]antraceno	<chem>C18H12</chem>	31,069	25,652	7,509	38,578	33,161	
s453	Pireno	<chem>C16H10</chem>	28,182	21,514	6,522	34,704	28,036	
s452	benzo[b]fluoreno	<chem>C17H12</chem>	27,378	22,828	7,244	34,622	30,073	
s451	benzo[a]fluoreno	<chem>C17H12</chem>	26,090	22,502	7,244	33,334	29,746	
s450	Fluorantreno	<chem>C16H10</chem>	25,229	21,254	6,522	31,752	27,777	
s449	3-metilfenantreno	<chem>C15H12</chem>	22,972	19,777	6,715	29,687	26,492	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s456	Criseno	<chem>C18H12</chem>	29,635	24,910	7,509	37,144	32,419	
s478	3-clorotolueno	<chem>C7H7Cl</chem>	10,514	9,448	4,777	15,291	14,225	
s477	2-clorotolueno	<chem>C7H7Cl</chem>	10,410	9,365	4,777	15,188	14,142	
s476	Hexaclorobenzeno	<chem>C6Cl6</chem>	19,030	16,102	9,530	28,560	25,632	
s475	Pentaclorobenzeno	<chem>C6HCl5</chem>	16,892	14,443	8,435	25,327	22,878	
s474	1,2,4,5-tetraclorobenzeno	<chem>C6H2Cl4</chem>	15,017	12,927	7,340	22,357	20,267	
s473	1,2,3,5-tetraclorobenzeno	<chem>C6H2Cl4</chem>	14,841	12,849	7,340	22,181	20,189	
s462	<i>p</i> -terfenilo	<chem>C18H14</chem>	30,225	24,844	7,966	38,192	32,810	
s471	1,3,5-triclorobenzeno	<chem>C6H3Cl3</chem>	12,903	11,336	6,245	19,148	17,581	
s470	1,2,4-triclorobenzeno	<chem>C6H3Cl3</chem>	12,902	11,269	6,245	19,147	17,514	
s469	1,2,3-triclorobenzeno	<chem>C6H3Cl3</chem>	12,561	11,040	6,245	18,806	17,285	
s468	1,4-diclorobenzeno	<chem>C6H4Cl2</chem>	11,077	9,776	5,150	16,227	14,926	
s467	1,3-diclorobenzeno	<chem>C6H4Cl2</chem>	10,921	9,698	5,150	16,071	14,849	
s466	1,2-diclorobenzeno	<chem>C6H4Cl2</chem>	10,758	9,554	5,150	15,908	14,704	
s465	Clorobenzeno	<chem>C6H5Cl</chem>	9,090	8,170	4,055	13,146	12,226	
s464	Trifluormetil benzeno	<chem>C7H5F3</chem>	8,779	8,031	3,591	12,370	11,622	
s472	1,2,3,4-tetraclorobenzeno	<chem>C6H2Cl4</chem>	14,654	12,693	7,340	21,994	20,033	
s565	2-nitrotolueno	<chem>C7H7NO2</chem>	11,282	10,162	4,277	15,559	14,439	
s568	1-cloro-4-nitrobenzeno	<chem>C6H4NO2Cl</chem>	12,071	10,641	4,650	16,721	15,291	
s567	4-nitrotolueno	<chem>C7H7NO2</chem>	11,506	10,279	4,277	15,783	14,556	
s564	Nitrobenzeno	<chem>C6H5NO2</chem>	9,832	8,879	3,555	13,387	12,434	12,92
s563	Azobenzeno	<chem>C12H10N2</chem>	22,221	18,706	6,180	28,402	24,887	
s560	4-aminobifenil	<chem>C12H11N</chem>	20,867	17,293	6,051	26,917	23,343	
s559	3-aminobifenil	<chem>C12H11N</chem>	19,391	16,683	6,051	25,442	22,734	
s566	3-nitrotolueno	<chem>C7H7NO2</chem>	11,274	10,161	4,277	15,551	14,438	
s519	benzoato de fenila	<chem>C13H10O2</chem>	18,941	16,971	6,193	25,133	23,164	
s518	Benzoato de <i>n</i> -butila	<chem>C11H14O2</chem>	14,924	13,697	6,578	21,502	20,276	
s517	Benzoato de isopropila	<chem>C10H12O2</chem>	13,717	12,574	5,856	19,574	18,430	
s516	Benzoato de <i>n</i> -propila	<chem>C10H12O2</chem>	13,777	12,619	5,856	19,633	18,476	
s515	Benzoato de etila	<chem>C9H10O2</chem>	12,626	11,538	5,134	17,761	16,672	
s514	Benzoato de metila	<chem>C8H8O2</chem>	11,381	10,370	4,412	15,793	14,782	
s513	Benzofenona	<chem>C13H10O</chem>	17,324	15,642	5,961	23,284	21,602	
s512	Etil fenil cetona	<chem>C9H10O</chem>	11,816	10,768	4,902	16,718	15,670	
s511	4-cloroacetofenona	<chem>C8H7OCl</chem>	12,657	11,298	5,275	17,931	16,572	
s534	3-fluornitrobenzeno	<chem>C6H4NO2F</chem>	10,113	9,093	3,524	13,637	12,617	
s448	2-metilfenantreno	<chem>C15H12</chem>	23,042	19,832	6,715	29,757	26,547	
s422	4-metilbifenilo	<chem>C13H12</chem>	19,310	16,660	6,186	25,495	22,846	
s421	Bifenilo	<chem>C12H10</chem>	17,356	15,113	5,463	22,819	20,576	
s420	1,2-difeniletano	<chem>C14H14</chem>	18,158	16,414	6,908	25,066	23,322	
s419	Difenilmethano	<chem>C13H12</chem>	16,643	15,050	6,186	22,829	21,235	
s418	Alilbenzeno	<chem>C9H8</chem>	11,098	10,169	4,212	15,310	14,381	
s417	α -metilestireno	<chem>C9H10</chem>	11,751	10,595	4,669	16,421	15,264	
s446	Fenantreno	<chem>C14H10</chem>	21,241	18,312	5,993	27,234	24,305	
s445	9,10-dimetilantraceno	<chem>C16H14</chem>	27,243	22,124	7,437	34,680	29,561	
s444	9-metilantraceno	<chem>C15H12</chem>	25,336	20,805	6,715	32,051	27,520	
s443	Antraceno	<chem>C14H10</chem>	23,513	19,471	5,993	29,505	25,464	
s442	Azuleno	<chem>C10H8</chem>	28,815	14,055	4,477	33,291	18,532	
s441	1-metilfluoreno	<chem>C14H12</chem>	19,800	17,356	6,450	26,250	23,806	
s440	Fluoreno	<chem>C13H10</chem>	18,438	16,122	5,728	24,166	21,850	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s415	Feniletino	C ₈ H ₆	11,010	9,807	3,490	14,500	13,297	
s438	Indano	C ₉ H ₁₀	11,043	10,056	4,669	15,712	14,725	
s437	Indeno	C ₉ H ₈	11,915	10,581	4,212	16,127	14,793	
s391	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	9,952	9,086	4,405	14,357	13,490	
s399	1,3,5-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	11,609	10,523	5,127	16,735	15,650	
s398	1,2,4-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	11,645	10,535	5,127	16,771	15,662	
s397	1,2,3-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	11,532	10,466	5,127	16,659	15,593	
s396	Isopropilbenzeno	C ₉ H ₁₂	10,987	10,075	5,127	16,114	15,202	
s395	<i>n</i> -propilbenzeno	C ₉ H ₁₂	11,145	10,199	5,127	16,272	15,326	
s394	<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	10,311	9,322	4,405	14,716	13,726	
s393	<i>m</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	10,215	9,267	4,405	14,619	13,671	
s416	Estireno	C ₈ H ₈	11,150	9,827	3,947	15,098	13,774	14,45
s400	2-etiltolueno	C ₉ H ₁₂	11,265	10,280	5,127	16,392	15,406	
s390	Tolueno	C ₇ H ₈	8,816	8,011	3,683	12,498	11,693	12,31
s389	Benzeno	C ₆ H ₆	7,415	6,756	2,960	10,376	9,716	10,33
s447	1-metilfenantreno	C ₁₅ H ₁₂	22,876	19,692	6,715	29,591	26,407	
s392	<i>o</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	10,163	9,229	4,405	14,568	13,634	
s414	Ciclopropilbenzeno	C ₉ H ₁₀	11,173	10,180	4,669	15,843	14,849	
s413	<i>n</i> -decilbenzeno	C ₁₆ H ₂₆	19,010	17,610	10,181	29,191	27,791	
s412	<i>n</i> -octilbenzeno	C ₁₄ H ₂₂	16,758	15,488	8,737	25,495	24,225	
s411	<i>n</i> -hexilbenzeno	C ₁₂ H ₁₈	14,533	13,389	7,293	21,826	20,682	
s410	Pentametilbenzeno	C ₁₁ H ₁₆	14,369	12,995	6,571	20,939	19,566	
s408	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	13,054	11,793	5,849	18,903	17,641	
s407	1,2,3,5-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	12,999	11,764	5,849	18,848	17,613	
s406	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	12,965	11,740	5,849	18,814	17,589	
s405	4-isopropiltolueno	C ₁₀ H ₁₄	12,500	11,402	5,849	18,349	17,251	
s404	<i>tert</i> -butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	12,060	11,094	5,849	17,909	16,943	
s403	Isobutilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	12,242	11,238	5,849	18,091	17,087	
s402	<i>n</i> -butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	12,273	11,262	5,849	18,122	17,111	
s401	4-etiltolueno	C ₉ H ₁₂	11,461	10,407	5,127	16,588	15,534	
s409	<i>n</i> -pentilbenzeno	C ₁₁ H ₁₆	13,404	12,327	6,571	19,975	18,897	
s672	Furano	C ₄ H ₄ O	5,198	4,754	2,206	7,404	6,960	7,23
s686	3,5-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,924	8,997	4,270	14,193	13,266	
s685	3,4-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,814	8,926	4,270	14,084	13,196	
s684	2,6-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,845	9,048	4,270	14,114	13,317	
s683	2,5-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	10,062	9,088	4,270	14,332	13,358	
s682	2,4-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,850	9,003	4,270	14,120	13,272	
s681	2,3-dimetilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,883	8,975	4,270	14,153	13,244	
s688	3-etilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,584	8,758	4,270	13,854	13,027	
s679	3-metilpiridina	C ₆ H ₇ N	8,513	7,732	3,548	12,060	11,280	
s678	2-metilpiridina	C ₆ H ₇ N	8,537	7,759	3,548	12,084	11,306	
s677	Piridina	C ₅ H ₅ N	7,088	6,462	2,825	9,914	9,287	9,54
s675	Dibenzofurano	C ₁₂ H ₈ O	18,171	15,843	5,238	23,409	21,081	
s674	Benzofurano	C ₈ H ₆ O	11,248	9,996	3,722	14,970	13,718	
s702	3-cianopiridina	C ₆ H ₄ N ₂	9,860	8,871	3,220	13,079	12,091	
s680	4-metilpiridina	C ₆ H ₇ N	8,456	7,702	3,548	12,004	11,249	
s694	2-cloropiridina	C ₅ H ₄ NCI	8,981	8,041	3,920	12,902	11,961	
s700	4-metoxipiridina	C ₆ H ₇ NO	9,392	8,528	3,780	13,172	12,308	
s699	2-metoxipiridina	C ₆ H ₇ NO	9,529	8,606	3,780	13,309	12,386	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}}(D)(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}}(o)(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s698	4-bromopiridina	C ₅ H ₄ NBr	8,999	8,243	4,855	13,854	13,098	
s697	3-bromopiridina	C ₅ H ₄ NBr	9,149	8,221	4,855	14,004	13,076	
s687	2-etilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,615	8,790	4,270	13,885	13,060	
s695	3-cloropiridina	C ₅ H ₄ NCl	8,608	7,904	3,920	12,528	11,824	
s693	2,6-difluorpiridina	C ₅ H ₃ NF ₂	7,582	6,848	2,764	10,346	9,612	
s692	3-fluorpiridina	C ₅ H ₄ NF	7,383	6,688	2,795	10,178	9,483	
s691	2-fluorpiridina	C ₅ H ₄ NF	7,329	6,651	2,795	10,124	9,446	
s690	4-n-propilpiridina	C ₈ H ₁₁ N	10,695	9,816	4,992	15,687	14,807	
s689	4-etilpiridina	C ₇ H ₉ N	9,526	8,722	4,270	13,795	12,991	
s696	4-cloropiridina	C ₅ H ₄ NCl	8,785	7,898	3,920	12,705	11,819	
s673	2-metilfurano	C ₅ H ₆ O	6,693	6,072	2,928	9,621	9,000	
s701	2-cianopiridina	C ₆ H ₄ N ₂	9,832	8,858	3,220	13,052	12,078	
s714	n-acetilpirrolidina	C ₆ H ₁₁ NO	8,371	7,793	4,695	13,066	12,488	
s713	n-metilpirrol	C ₅ H ₇ N	7,283	6,585	3,283	10,566	9,868	
s712	Pirrol	C ₄ H ₅ N	5,855	5,299	2,561	8,415	7,860	9,20
s711	n-etilpiperidina	C ₇ H ₁₅ N	8,826	8,316	5,642	14,467	13,958	
s710	n-metilpiperidina	C ₆ H ₁₃ N	7,672	7,228	4,920	12,592	12,148	
s708	Quinolina	C ₉ H ₇ N	13,727	12,111	4,342	18,069	16,453	
s707	4-acetilpiridina	C ₇ H ₇ NO	10,214	9,305	4,045	14,259	13,349	
s706	3-acetilpiridina	C ₇ H ₇ NO	10,285	9,355	4,045	14,330	13,400	
s705	4-formilpiridina	C ₆ H ₅ NO	9,156	8,281	3,323	12,478	11,603	
s704	3-formilpiridina	C ₆ H ₅ NO	9,220	8,327	3,323	12,542	11,650	
s703	4-cianopiridina	C ₆ H ₄ N ₂	9,758	8,805	3,220	12,978	12,025	
Ácidos Carboxílicos								
s204	γ-butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	5,337	5,042	2,896	8,232	7,938	
s321	Ácido dicloroacético	C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₂	5,951	5,463	4,099	10,050	9,562	
s301	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	3,211	3,040	1,909	5,120	4,949	5,13
s302	Ácido propanóico	C ₃ H ₆ O ₂	4,317	4,081	2,631	6,948	6,712	
s303	Ácido butanóico	C ₄ H ₈ O ₂	5,434	5,135	3,353	8,787	8,488	
s304	Ácido pentanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,584	6,219	4,075	10,659	10,295	
s300	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	2,068	1,960	1,187	3,255	3,147	
s305	Ácido-3-metilbutanóico	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,474	6,124	4,075	10,550	10,199	
s317	Ácido hexadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18,816	17,760	12,018	30,835	29,779	
s314	Ácido-2-propilpentanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	9,768	9,233	6,242	16,010	15,475	
s315	Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	12,092	11,418	7,686	19,778	19,104	
s316	Ácido tetradecanóico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	16,537	15,613	10,574	27,111	26,187	
s313	Ácido-2-etilhexanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	9,879	9,330	6,242	16,121	15,572	
s312	Ácido decanóico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	12,092	11,418	7,686	19,778	19,104	
s318	Ácido octadecanóico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	20,984	19,809	13,463	34,446	33,271	
s319	Ácido eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	23,210	21,909	14,907	38,117	36,816	
s322	Ácido tricloroacético	C ₂ H ₂ O ₂ Cl ₃	7,596	6,848	5,194	12,789	12,041	
s320	Ácido cloroacético	C ₂ H ₃ O ₂ Cl	4,420	4,134	3,004	7,424	7,138	
s306	Ácido hexanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,652	7,228	4,797	12,449	12,026	
s307	Ácido-2-metilpentanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,667	7,243	4,797	12,465	12,041	
s308	Ácido hexanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	8,761	8,276	5,520	14,281	13,795	
s310	Ácido heptanóico	C ₇ H ₁₄ O ₂	8,809	8,318	5,520	14,328	13,838	
s311	Ácido octanóico	C ₈ H ₁₆ O ₂	9,872	9,323	6,242	16,113	15,565	
s309	Ácido-2-etilbutanóico	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,573	7,159	4,797	12,370	11,957	
s584	Ácido-4-etilbenzóico	C ₉ H ₁₀ O ₂	12,814	11,588	5,134	17,948	16,722	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(o)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s521	Acetato de fenila	C ₈ H ₈ O ₂	11,734	10,643	4,412	16,146	15,055	
s520	2-metil benzoato de metila	C ₉ H ₁₀ O ₂	12,813	11,654	5,134	17,947	16,788	
s526	Acetato de 4-etilfenil	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	14,050	12,789	5,856	19,906	18,646	
s527	Acetato de benzila	C ₉ H ₁₀ O ₂	12,643	11,568	5,134	17,778	16,702	
s223	Propianoato de etila	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,848	6,454	4,075	10,923	10,530	
s224	Propianoato de <i>n</i> -propila	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,977	7,518	4,797	12,774	12,315	
s225	Propianoato de isopropila	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,925	7,476	4,797	12,722	12,273	
s221	Acetato de alila	C ₅ H ₈ O ₂	7,169	6,668	3,618	10,787	10,286	
s211	Acetato de metila	C ₃ H ₆ O ₂	4,505	4,253	2,631	7,137	6,884	
s212	Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	5,724	5,399	3,353	9,077	8,752	
s213	Acetato de <i>n</i> -propila	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,847	6,457	4,075	10,922	10,533	
s525	Acetato de 2-etilfenil	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	14,065	12,790	5,856	19,921	18,646	
s214	Acetato de isopropila	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,664	6,355	4,075	10,739	10,430	
s215	Acetato de <i>n</i> -butila	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,978	7,523	4,797	12,775	12,320	
s531	Dietyl ftalato	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	17,494	16,076	7,308	24,801	23,384	
s216	Acetato de isobutila	C ₆ H ₁₂ O ₂	7,907	7,460	4,797	12,704	12,258	
s530	Dimetil ftalato	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	14,790	13,569	5,864	20,654	19,433	
s217	Acetato de <i>n</i> -pentila	C ₇ H ₁₄ O ₂	9,092	8,574	5,520	14,611	14,094	
s529	Fenil acetato de etila	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	13,390	12,301	5,856	19,246	18,157	
s528	Fenil acetato de metila	C ₉ H ₁₀ O ₂	12,164	11,151	5,134	17,299	16,285	
s218	Acetato de isopentila	C ₇ H ₁₄ O ₂	9,064	8,552	5,520	14,583	14,071	
Éteres								
s492	<i>n</i> -propil fenil eter	C ₉ H ₁₂ O	12,273	11,156	5,359	17,632	16,516	
s491	Etil fenil eter	C ₈ H ₁₀ O	11,100	10,061	4,637	15,737	14,698	
s490	Metil fenil eter	C ₇ H ₈ O	9,763	8,828	3,915	13,678	12,743	
s154	Eter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	5,265	4,976	3,578	8,843	8,555	
s155	Eter di- <i>n</i> -propílico	C ₆ H ₁₄ O	7,498	7,083	5,022	12,520	12,106	
s156	Eter diisopropílico	C ₆ H ₁₄ O	7,397	7,003	5,022	12,420	12,026	
s157	Eter di- <i>n</i> -butílico	C ₈ H ₁₈ O	9,738	9,197	6,467	16,205	15,664	
s158	Metil <i>n</i> -propil eter	C ₄ H ₁₀ O	5,207	4,921	3,578	8,785	8,499	
s159	Etil <i>n</i> -butil eter	C ₆ H ₁₄ O	7,494	7,080	5,022	12,517	12,103	
s153	Eter dimetílico	C ₂ H ₆ O	2,917	2,761	2,134	5,051	4,895	5,08
s168	Tetrahidropirano	C ₅ H ₁₀ O	6,047	5,717	3,843	9,890	9,560	
s169	1,4-dioxano	C ₄ H ₈ O ₂	5,500	5,209	3,353	8,853	8,562	
s165	Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	4,762	4,507	3,121	7,882	7,628	
s160	Óxido de 1,2-propileno	C ₃ H ₆ O	3,857	3,650	2,399	6,256	6,049	
s167	2,5-dimetiltetrahidrofurano	C ₆ H ₁₂ O	6,990	6,621	4,565	11,555	11,186	
s166	2-metiltetrahidrofurano	C ₅ H ₁₀ O	5,865	5,555	3,843	9,708	9,398	
Gases								
s014	Dióxido de carbono	CO ₂	1,762	1,693	0,730	2,492	2,422	
s013	Monóxido de carbono	CO	1,239	1,197	0,497	1,736	1,694	1,96
s011	Nitrogênio	N ₂	1,189	1,142	0,717	1,906	1,859	1,76
s010	Oxgênio	O ₂	0,738	0,709	0,465	1,202	1,174	1,60
s009	Hidrogênio	H ₂	0,211	0,202	0,457	0,668	0,659	0,79
s012	Óxido nitroso	N ₂ O	2,028	1,918	0,949	2,977	2,868	
Compostos Halogenados								
s099	1,2-dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	4,887	4,500	4,091	8,978	8,592	
s139	1-bromooctano	C ₈ H ₁₇ Br	10,967	10,180	8,264	19,231	18,444	
s140	1-bromodecano	C ₁₀ H ₂₁ Br	13,183	12,274	9,708	22,891	21,982	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s138	1-bromoheptano	C ₇ H ₁₅ Br	9,845	9,122	7,542	17,386	16,664	
s141	Bromociclohexano	C ₆ H ₁₁ Br	8,760	8,043	6,362	15,123	14,405	
s142	Iodometano	CH ₃ I	3,308	2,956	5,044	8,352	8,000	
s143	Diiodometano	CH ₂ I ₂	9,277	5,704	8,908	18,185	14,612	12,91
s144	Iodoetano	C ₂ H ₅ I	4,978	4,388	5,766	10,744	10,154	
s130	1,2-dibromoetano	C ₂ H ₄ Br ₂	6,820	5,954	5,961	12,781	11,915	
s131	1-bromopropano	C ₃ H ₇ Br	5,333	4,878	4,653	9,987	9,532	
s132	2-bromopropano	C ₃ H ₇ Br	5,582	5,034	4,653	10,235	9,687	
s133	1-bromobutano	C ₄ H ₉ Br	6,480	5,953	5,375	11,855	11,328	
s145	1-iodopropano	C ₃ H ₇ I	6,053	5,427	6,488	12,541	11,915	
s134	1-bromo-2-metilpropano	C ₄ H ₉ Br	6,331	5,832	5,375	11,706	11,207	
s135	2-bromo-2-metilpropano	C ₄ H ₉ Br	6,756	6,103	5,375	12,132	11,478	
s136	1-bromopentano	C ₅ H ₁₁ Br	7,608	7,014	6,098	13,705	13,112	
s137	1-bromohexano	C ₆ H ₁₃ Br	8,726	8,068	6,820	15,545	14,887	
s146	1-iodobutano	C ₄ H ₉ I	7,223	6,517	7,210	14,433	13,727	
s147	1-iodopentano	C ₅ H ₁₁ I	8,366	7,590	7,932	16,298	15,522	
s148	1-iodohexano	C ₆ H ₁₃ I	9,491	8,649	8,654	18,146	17,303	
s150	Bromodiclorometano	CHCl ₂ Br	6,698	5,460	5,399	12,097	10,859	
s151	Polialotano	C ₂ HF ₃ ClBr	5,936	5,127	4,935	10,870	10,062	
s152	Teflurano	C ₂ HF ₄ Br	4,562	4,027	3,809	8,371	7,836	
s149	1-iodoheptano	C ₇ H ₁₅ I	10,616	9,705	9,376	19,992	19,082	
s111	1-cloro-2-metilpropano	C ₄ H ₉ Cl	5,660	5,307	4,441	10,101	9,747	
s109	1,3-dicloropropano	C ₃ H ₆ Cl ₂	5,910	5,481	4,814	10,723	10,294	
s112	2-clorobutano	C ₄ H ₉ Cl	5,802	5,418	4,441	10,242	9,859	
s113	2-cloro-2-metilpropano	C ₄ H ₉ Cl	5,850	5,455	4,441	10,291	9,895	
s114	1,4-diclorobutano	C ₄ H ₈ Cl ₂	7,059	6,561	5,536	12,595	12,097	
s110	1-clorobutano	C ₄ H ₉ Cl	5,774	5,402	4,441	10,214	9,843	
s091	1-fluorbutano	C ₄ H ₉ F	4,584	4,333	3,315	7,899	7,648	
s100	1,1,1-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	6,624	5,946	5,186	11,810	11,132	
s098	1,1-dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	4,990	4,558	4,091	9,081	8,649	
s097	Cloroetano	C ₂ H ₅ Cl	3,544	3,296	2,997	6,540	6,292	6,41
s101	1,1,2-tricloroetano	C ₂ H ₃ Cl ₃	6,278	5,715	5,186	11,464	10,901	
s096	Tetraclorometano	CCl ₄	7,268	6,338	5,559	12,827	11,897	10,48
s095	Clorofórmio	CHCl ₃	5,363	4,770	4,464	9,827	9,234	
s102	1,1,2,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄	7,736	6,990	6,281	14,017	13,271	
s094	Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	3,637	3,313	3,369	7,007	6,682	5,43
s093	Clorometano	CH ₃ Cl	2,224	2,077	2,274	4,499	4,351	6,48
s108	1,2-dicloropropano	C ₃ H ₆ Cl ₂	6,056	5,591	4,814	10,869	10,404	
s092	1-fluorpentano	C ₅ H ₁₁ F	5,685	5,373	4,037	9,722	9,411	
s104	Pentacloroetano	C ₂ HCl ₅	9,229	8,257	7,376	16,606	15,633	
s090	Tetrafluormetano	CF ₄	1,217	1,188	1,058	2,274	2,245	
s089	Fluormetano	CH ₃ F	1,237	1,173	1,149	2,386	2,322	2,59
s105	Hexacloroetano	C ₂ Cl ₆	10,802	9,594	8,471	19,273	18,065	
s106	1-cloropropano	C ₃ H ₇ Cl	4,648	4,342	3,719	8,366	8,061	
s107	2-cloropropano	C ₃ H ₇ Cl	4,747	4,417	3,719	8,466	8,136	
s103	1,1,1,2-tetracloroetano	C ₂ H ₂ Cl ₄	7,813	7,021	6,281	14,095	13,302	
s123	Tricloroeteno	C ₂ HCl ₃	7,246	6,230	4,729	11,975	10,959	
s124	Tetracloroeteno	C ₂ Cl ₄	9,367	7,821	5,824	15,191	13,645	
s125	1-cloro-2-propeno	C ₃ H ₅ Cl	5,131	4,673	3,261	8,393	7,934	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s122	<i>trans</i> -1,2-dicloroeteno	C ₂ H ₂ Cl ₂	5,509	4,850	3,634	9,143	8,484	
s127	Dibromometano	CH ₂ Br ₂	4,898	4,142	5,239	10,136	9,380	8,69
s128	Tribromometano	CHBr ₃	7,494	5,922	7,268	14,762	13,190	11,61
s129	Bromoetano	C ₂ H ₅ Br	4,260	3,849	3,931	8,191	7,781	7,50
s126	Bromometano	CH ₃ Br	2,772	2,529	3,209	5,981	5,738	
s115	1-cloropentano	C ₅ H ₁₁ Cl	6,894	6,459	5,163	12,057	11,621	
s116	1-clorohexano	C ₆ H ₁₃ Cl	8,008	7,509	5,885	13,892	13,394	
s117	1-cloroheptano	C ₇ H ₁₅ Cl	9,122	8,560	6,607	15,729	15,167	
s118	1-clorooctano	C ₈ H ₁₇ Cl	10,234	9,609	7,329	17,563	16,938	
s119	Cloroeteno	C ₂ H ₃ Cl	3,753	3,402	2,539	6,292	5,941	
s120	1,1-dicloroeteno	C ₂ H ₂ Cl ₂	5,318	4,726	3,634	8,952	8,360	
s121	<i>cis</i> -1,2-dicloroeteno	C ₂ H ₂ Cl ₂	5,282	4,658	3,634	8,916	8,292	
s164	Fluoroxeno	C ₄ H ₃ OF ₃	5,573	5,215	3,029	8,602	8,244	
s163	Enflurano	C ₃ H ₂ OF ₅ Cl	5,794	5,235	3,799	9,592	9,034	
s162	Isoflurano	C ₃ H ₂ OF ₅ Cl	5,794	5,314	3,799	9,593	9,112	
s161	Metoxiflurano	C ₃ H ₄ OF ₂ Cl ₂	7,056	6,229	4,985	12,041	11,214	
Cetonas								
s203	5-hexan-2-ona	C ₆ H ₁₀ O	7,538	7,016	4,108	11,646	11,124	
s202	Ciclododecanono	C ₁₂ H ₂₂ O	13,782	13,000	8,440	22,222	21,441	
s195	5-nonanona	C ₉ H ₁₈ O	10,534	9,921	6,731	17,265	16,652	
s196	5-metil-2-octanona	C ₉ H ₁₈ O	10,527	9,924	6,731	17,258	16,655	
s197	Di-butil cetona	C ₉ H ₁₈ O	10,362	9,774	6,731	17,094	16,506	
s198	2-decanona	C ₁₀ H ₂₀ O	11,642	10,973	7,453	19,096	18,427	
s199	2-undecanona	C ₁₁ H ₂₂ O	12,755	12,022	8,176	20,930	20,198	
s200	Ciclopentanona	C ₅ H ₈ O	5,817	5,491	3,386	9,203	8,877	
s201	Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	7,046	6,640	4,108	11,154	10,747	
s187	3-hexanona	C ₆ H ₁₂ O	7,234	6,804	4,565	11,799	11,369	
s186	2-hexanona	C ₆ H ₁₂ O	7,201	6,782	4,565	11,766	11,347	
s188	4-metil-2-pentanona	C ₆ H ₁₂ O	7,099	6,696	4,565	11,664	11,261	
s185	3-metil-2-butanona	C ₅ H ₁₀ O	6,021	5,674	3,843	9,864	9,517	
s189	3,3-dimetil-2-butanona	C ₆ H ₁₂ O	7,069	6,672	4,565	11,634	11,237	
s181	Propanona	C ₃ H ₆ O	3,857	3,635	2,399	6,256	6,034	
s182	Butanona	C ₄ H ₈ O	4,957	4,670	3,121	8,078	7,791	
s184	3-pentanona	C ₅ H ₁₀ O	6,090	5,730	3,843	9,933	9,573	
s183	2-pentanona	C ₅ H ₁₀ O	6,091	5,735	3,843	9,934	9,578	
s191	4-heptanona	C ₇ H ₁₄ O	8,314	7,828	5,287	13,602	13,115	
s192	5-metil-2-hexanona	C ₇ H ₁₄ O	8,278	7,803	5,287	13,565	13,091	
s193	2-octanona	C ₈ H ₁₆ O	9,409	8,866	6,009	15,418	14,875	
s194	2-nonanona	C ₉ H ₁₈ O	10,531	9,924	6,731	17,262	16,656	
s190	2-heptanona	C ₇ H ₁₄ O	8,307	7,826	5,287	13,594	13,113	
Compostos Multifuncionais								
s550	4-aminoacetofenona	C ₈ H ₉ NO	13,042	11,393	4,767	17,809	16,159	
Naftalenos								
s430	1,7-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,269	15,114	5,921	23,190	21,035	
s558	2-naftilamina	C ₁₀ H ₉ N	16,749	14,280	5,064	21,813	19,343	
s557	1-naftilamina	C ₁₀ H ₉ N	16,497	14,007	5,064	21,561	19,071	
s423	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	14,134	12,423	4,477	18,611	16,899	
s429	1,5-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,087	14,962	5,921	23,008	20,883	
s428	1,4-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,169	14,990	5,921	23,089	20,911	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s427	1,3-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,238	15,097	5,921	23,159	21,018	
s426	1,2-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,132	15,027	5,921	23,053	20,947	
s425	2-metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	15,595	13,681	5,199	20,794	18,880	
s431	1,8-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,141	14,978	5,921	23,062	20,899	
s424	1-metilnaftaleno	C ₁₁ H ₁₀	15,638	13,705	5,199	20,836	18,904	
s432	2,3-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,336	15,204	5,921	23,257	21,125	
s439	Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	16,617	14,584	5,463	22,080	20,048	
s436	2,3,6-trimetilnaftaleno	C ₁₃ H ₁₄	19,011	16,667	6,643	25,654	23,310	
s435	2-etilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	16,955	14,948	5,921	22,876	20,869	
s434	1-etilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	16,714	14,752	5,921	22,634	20,673	
s433	2,6-dimetilnaftaleno	C ₁₂ H ₁₂	17,115	14,970	5,921	23,036	20,890	
Anilinas e Compostos Heterocíclicos								
s556	N,N-dimetilanilina	C ₈ H ₁₁ N	12,073	10,717	4,992	17,065	15,709	
s555	N-metilanolina	C ₇ H ₉ N	10,759	9,515	4,270	15,028	13,784	
s549	4-nitroanilina	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	12,908	10,963	4,142	17,050	15,105	
s548	3-nitroanilina	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	12,110	10,536	4,142	16,252	14,678	
s547	2-nitroanilina	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	12,649	10,741	4,142	16,791	14,883	
s546	4-metoxianilina	C ₇ H ₉ NO	12,099	10,497	4,502	16,601	14,999	
s545	3-metoxianilina	C ₇ H ₉ NO	11,756	10,362	4,502	16,258	14,864	
s544	2-metoxianilina	C ₇ H ₉ NO	11,525	10,185	4,502	16,027	14,687	
s543	4-cloroanilina	C ₆ H ₆ NCI	11,464	9,872	4,642	16,106	14,514	
s540	2,6-dimetilanilina	C ₈ H ₁₁ N	12,016	10,671	4,992	17,007	15,663	
s539	p-toluidina	C ₇ H ₉ N	11,038	9,644	4,270	15,307	13,914	
s538	m-toluidina	C ₇ H ₉ N	10,778	9,525	4,270	15,048	13,795	
s537	o-toluidina	C ₇ H ₉ N	10,709	9,472	4,270	14,979	13,742	
s536	Anilina	C ₆ H ₇ N	9,405	8,278	3,548	12,953	11,826	12,07
s542	3-cloroanilina	C ₆ H ₆ NCI	11,199	9,772	4,642	15,841	14,415	
s541	2-cloroanilina	C ₆ H ₆ NCI	11,019	9,624	4,642	15,662	14,267	
s738	2,1-benzisoxazol	C ₇ H ₅ NO	12,187	10,263	3,587	15,775	13,850	
s737	1,2-benzisoxazol	C ₇ H ₅ NO	10,824	9,690	3,587	14,411	13,278	
s736	Isoxazol	C ₃ H ₃ NO	4,944	4,545	2,071	7,015	6,616	
s735	Benzoxazol	C ₇ H ₅ NO	10,801	9,667	3,587	14,388	13,254	
s734	Oxazol	C ₃ H ₃ NO	4,857	4,469	2,071	6,928	6,540	
s716	Indol	C ₈ H ₇ N	11,972	10,824	4,077	16,049	14,901	
s715	Acridina	C ₁₃ H ₉ N	22,917	19,161	5,858	28,775	25,019	
s718	Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂	5,513	5,020	2,426	7,939	7,446	
s709	Piperidina	C ₅ H ₁₁ N	6,477	6,101	4,198	10,674	10,298	
s725	Quinazolina	C ₈ H ₆ N ₂	13,243	11,703	4,207	17,449	15,909	
s727	Cinolina	C ₈ H ₆ N ₂	13,382	11,736	4,207	17,589	15,943	
s717	Pirazol	C ₃ H ₄ N ₂	5,525	5,011	2,426	7,951	7,437	
s724	Pirimidina	C ₄ H ₄ N ₂	6,755	6,156	2,690	9,446	8,847	
s723	Quinoxalina	C ₈ H ₆ N ₂	13,445	11,852	4,207	17,651	16,058	
s722	2,5-dimetilpirazina	C ₆ H ₈ N ₂	10,016	8,896	4,135	14,151	13,031	
s721	2-metilpirazina	C ₅ H ₆ N ₂	8,331	7,525	3,413	11,744	10,938	
s720	Pirazina	C ₄ H ₄ N ₂	6,853	6,209	2,690	9,544	8,899	
s719	N-metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	6,888	6,273	3,148	10,036	9,421	
s726	Piridazina	C ₄ H ₄ N ₂	6,847	6,190	2,690	9,537	8,880	
Nitrilas								
s250	1-cianopropano	C ₃ H ₇ N	5,200	4,905	3,018	8,218	7,923	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^{-1})$	$\alpha_0(\text{\AA}^{-1})$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^{-1})$	$\alpha_{\text{calc}}(D)(\text{\AA}^{-1})$	$\alpha_{\text{calc}}(o)(\text{\AA}^{-1})$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^{-1})$
s251	2-cianopropano	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	5,128	4,845	3,018	8,146	7,863	
s252	1-cianobutano	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	6,317	5,960	3,740	10,057	9,700	
s253	1-ciano-2-metilpropano	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	6,247	5,899	3,740	9,987	9,639	
s254	2-cianobutano	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	6,235	5,889	3,740	9,975	9,629	
s255	2-ciano-2-metilpropano	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$	6,164	5,832	3,740	9,904	9,572	
s256	1-cianopentano	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$	7,434	7,013	4,462	11,896	11,476	
s248	Acetonitrila	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	2,925	2,760	1,574	4,499	4,334	
s249	Propionitrila	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	4,052	3,824	2,296	6,348	6,120	
s533	2-metilbenzonitrila	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	11,349	10,383	4,077	15,426	14,460	
s532	Benzonitrila	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	10,185	9,162	3,355	13,540	12,517	
s535	Fenilacetnitrila	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	10,647	9,731	4,077	14,723	13,808	
Fenóis								
s642	4-cianofenol	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$	11,497	10,144	3,587	15,084	13,731	
s649	4-hidroxibenzoato de metila	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	12,716	11,376	4,644	17,360	16,021	
s652	2-naftol	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	15,265	13,305	4,709	19,974	18,014	
s651	1-naftol	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	15,277	13,240	4,709	19,986	17,949	
s648	Hidroquinona	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	9,455	8,348	3,425	12,880	11,773	
s647	Resorcinol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	9,267	8,271	3,425	12,692	11,696	
s646	Catecol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	9,225	8,233	3,425	12,651	11,658	
s645	4-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	11,085	9,842	3,787	14,873	13,629	
s644	3-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	9,696	9,722	3,787	13,483	13,510	
s643	2-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	11,051	9,768	3,787	14,839	13,556	
s650	4-hidroxibenzoato de <i>n</i> -butila	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$	16,275	14,732	6,811	23,086	21,543	
s620	4-fenilfenol	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	19,023	16,224	5,696	24,719	21,920	
s589	Fenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	8,350	7,520	3,193	11,543	10,713	
s618	2-fenilfenol	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	18,454	15,961	5,696	24,150	21,657	
s608	3-propilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,080	10,975	5,359	17,439	16,334	
s617	4- <i>tert</i> -pentilfenol	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$	14,474	13,155	6,803	21,277	19,959	
s616	2-isopropil-5-metilfenol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	13,406	12,144	6,081	19,487	18,225	
s628	3,5-diclorofenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$	11,974	10,556	5,383	17,356	15,939	
s619	3-fenilfenol	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	18,301	15,910	5,696	23,997	21,606	
s627	3,4-diclorofenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$	11,911	10,443	5,383	17,294	15,825	
s626	4-clorofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$	10,271	9,003	4,288	14,559	13,291	
s625	3-clorofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$	10,099	8,995	4,288	14,387	13,282	
s621	2-fluorfenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OF}$	8,664	7,754	3,162	11,826	10,916	
s624	2-clorofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$	10,055	8,934	4,288	14,342	13,222	
s623	4-fluorfenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OF}$	8,730	7,779	3,162	11,892	10,941	
s622	3-fluorfenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OF}$	8,594	7,717	3,162	11,756	10,880	
s598	3,5-dimetilfenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	11,119	10,020	4,637	15,756	14,657	
s607	2-propilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,087	10,963	5,359	17,446	16,322	
s599	2-etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,922	9,873	4,637	15,559	14,510	
s606	3,4,5-trimetilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,528	11,264	5,359	17,887	16,623	
s615	4- <i>tert</i> -butilfenol	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	13,140	11,947	6,081	19,221	18,028	
s605	2,3,6-trimetilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,520	11,265	5,359	17,879	16,624	
s609	4-propilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,221	11,041	5,359	17,580	16,400	
s604	2,4,6-trimetilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,560	11,304	5,359	17,919	16,663	
s600	3-etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	10,889	9,861	4,637	15,526	14,498	
s603	2,4,5-trimetilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,658	11,333	5,359	18,017	16,692	
s602	2,3,5-trimetilfenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	12,551	11,282	5,359	17,910	16,641	

Tabela 5.4 (continuação)

No	Soluto	Fórmula	$\alpha_D(\text{\AA}^3)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\Sigma\alpha_i(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(D)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{calc}(O)}(\text{\AA}^3)$	$\alpha_{\text{exp}}(\text{\AA}^3)$
s601	4-etilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,020	9,921	4,637	15,657	14,558	
s595	2,5-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,230	10,075	4,637	15,867	14,712	
s614	2- <i>tert</i> -butilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	13,007	11,864	6,081	19,088	17,946	
s593	2,3-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,081	9,984	4,637	15,718	14,621	
s613	2- <i>sec</i> -butilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	13,030	11,879	6,081	19,111	17,960	
s612	4-butilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	13,355	12,107	6,081	19,436	18,188	
s594	2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,258	10,084	4,637	15,895	14,721	
s597	3,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,189	10,044	4,637	15,826	14,681	
s610	2-isopropilfenol	C ₉ H ₁₂ O	11,913	10,826	5,359	17,272	16,186	
s596	2,6-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	11,098	9,995	4,637	15,735	14,632	
s611	4-isopropilfenol	C ₉ H ₁₂ O	12,052	10,916	5,359	17,411	16,275	
s632	3-bromofenol	C ₆ H ₅ OB _r	10,560	9,384	5,222	15,783	14,606	
s633	4-bromofenol	C ₆ H ₅ OB _r	10,535	9,356	5,222	15,757	14,578	
s634	2-iodofenol	C ₆ H ₅ OI	11,452	10,049	7,057	18,509	17,106	
s635	3-iodofenol	C ₆ H ₅ OI	11,711	10,245	7,057	18,768	17,303	
s636	4-iodofenol	C ₆ H ₅ OI	11,680	10,204	7,057	18,737	17,261	
s631	2-bromofenol	C ₆ H ₅ OB _r	10,364	9,231	5,222	15,586	14,454	
s638	3-metoxifenol	C ₇ H ₈ O ₂	10,718	9,604	4,147	14,866	13,752	
s639	4-metoxifenol	C ₇ H ₈ O ₂	10,874	9,663	4,147	15,021	13,810	
s640	2-cianofenol	C ₇ H ₅ NO	11,207	9,964	3,587	14,794	13,551	
s641	3-cianofenol	C ₇ H ₅ NO	11,194	9,969	3,587	14,781	13,557	
s590	<i>o</i> -cresol	C ₇ H ₈ O	9,747	8,771	3,915	13,662	12,686	
s591	<i>m</i> -cresol	C ₇ H ₈ O	9,743	8,772	3,915	13,658	12,687	13,05
s592	<i>p</i> -cresol	C ₇ H ₈ O	9,873	8,837	3,915	13,788	12,752	
s637	2-metoxifenol	C ₇ H ₈ O ₂	10,503	9,471	4,147	14,650	13,618	
s630	4-cloro-3-metilfenol	C ₇ H ₇ OCl	11,469	10,189	5,010	16,479	15,199	
s629	4-cloro-2-metilfenol	C ₇ H ₇ OCl	11,598	10,284	5,010	16,608	15,294	

α_D - polarizabilidade dependente da frequência – calculada com hamiltoniano *MNDO-PM3* para $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ sem correção atômica), α_0 - polarizabilidade estática – calculada com hamiltoniano *MNDO-PM3* sem correção atômica), $\Sigma\alpha_i$ - correção atômica da polarizabilidade para a polarizabilidade molecular calculada a partir dos constituintes da molécula. $\alpha_{\text{calc}(O)}$ e $\alpha_{\text{calc}(D)}$, são as polarizabilidade estática e dependente da frequência incluindo correções atômicas. α_{exp} - polarizabilidade molecular experimental.

5.6 Análise dos Dados

Considerando as múltiplas possibilidades de calcular os parâmetros teóricos, realizamos exaustivas análises do conjunto de valores obtidos para os parâmetros teóricos com o objetivo de estabelecer um critério de escolha do melhor conjunto de parâmetros que em princípio possibilitasse a obtenção de equações de regressão com significância estatística comparada com as obtidas por *LSE*. Na Tabela 5.5 mostramos dois conjuntos de valores para os parâmetros volume (V), e cargas formais (q_+ e q_-). As cargas formais foram obtidas diretamente da análise populacional de Mulliken e pela técnica semi-empírica *CM1*. Já os valores do volume são obtidos através dos métodos de Hopfinger e McGowan, ambos calculados a partir da estrutura molecular do soluto.

Tabela 5.5 Valores dos parâmetros teóricos calculado através do hamiltoniano *MNDO-PM3*.

No	Soluto	$q_{\text{c}}(\text{cm}^{-1})$	$q_{\text{c}}(\text{Mult})$	$q_{\text{c}}(\text{Mult})$	$q_{\text{c}}(\text{cm}^{-1})$	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_{F}	μ_{CM}	$V_{\text{H}}^{\text{HOMO}}$	$V_{\text{H}}^{\text{LUMO}}$
Água, Alcoóis e Tióis											
s323	Água	-0,714	-0,718	0,179	0,357	-12,316	4,060	0,063	1,924	0,167	0,192
s324	Metanol	-0,528	-0,370	0,181	0,355	-11,138	3,508	0,085	1,593	0,308	0,366
s325	Etanol	-0,529	-0,311	0,182	0,356	-11,126	3,358	0,092	1,607	0,449	0,539
s326	1-propanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,883	3,229	0,096	1,516	0,590	0,707
s327	2-propanol	-0,530	-0,312	0,185	0,359	-11,038	3,276	0,096	1,583	0,590	0,704
s328	1-butanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,887	3,159	0,098	1,531	0,731	0,877
s329	2-metilpropanol	-0,526	-0,308	0,182	0,355	-11,010	3,193	0,098	1,590	0,731	0,872
s330	2-butanol	-0,534	-0,319	0,191	0,363	-10,920	3,186	0,098	1,712	0,731	0,874
s331	2-metil-2-propanol	-0,525	-0,307	0,185	0,359	-11,278	3,254	0,098	1,553	0,731	0,872
s332	1-pentanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,889	3,114	0,100	1,497	0,872	1,045
s333	2-pentanol	-0,534	-0,318	0,191	0,363	-10,937	3,108	0,100	1,740	0,872	1,041
s334	3-pentanol	-0,532	-0,317	0,191	0,363	-10,923	3,128	0,100	1,653	0,872	1,038
s335	2-metil-1-butanol	-0,529	-0,310	0,184	0,358	-10,885	3,197	0,100	1,443	0,872	1,039
s336	3-metil-1-butanol	-0,528	-0,309	0,184	0,358	-10,782	3,155	0,100	1,570	0,872	1,038
s337	2-metil-2-butanol	-0,523	-0,305	0,185	0,358	-11,206	3,212	0,099	1,481	0,872	1,043
s338	3-metil-2-butanol	-0,533	-0,318	0,192	0,364	-10,825	3,120	0,100	1,665	0,872	1,036
s339	2,2-dimetil-1-propanol	-0,526	-0,307	0,184	0,358	-10,906	3,196	0,099	1,432	0,872	1,043
s340	1-hexanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,890	3,083	0,101	1,522	1,013	1,214
s341	2-hexanol	-0,534	-0,318	0,191	0,363	-10,936	3,050	0,101	1,764	1,013	1,208
s342	3-hexanol	-0,533	-0,317	0,191	0,363	-10,922	3,094	0,101	1,643	1,013	1,209
s343	2-metil-2-pentanol	-0,528	-0,312	0,191	0,362	-11,162	3,097	0,101	1,725	1,013	1,205
s344	4-metil-2-pentanol	-0,527	-0,309	0,184	0,358	-10,898	3,188	0,101	1,513	1,013	1,213
s345	2-metil-3-pentanol	-0,532	-0,317	0,191	0,363	-10,883	3,102	0,101	1,649	1,013	1,209
s346	2,3-dimetil-2-butanol	-0,521	-0,303	0,185	0,358	-11,132	3,155	0,101	1,436	1,013	1,199
s347	1-heptanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,891	3,061	0,102	1,491	1,154	1,386
s348	2-heptanol	-0,533	-0,318	0,191	0,363	-10,938	3,010	0,102	1,773	1,154	1,379
s349	3-heptanol	-0,532	-0,317	0,191	0,363	-10,921	3,071	0,103	1,642	1,154	1,372
s350	4-heptanol	-0,532	-0,317	0,191	0,363	-10,940	3,029	0,103	1,671	1,154	1,374
s351	1-octanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,893	3,046	0,103	1,518	1,295	1,554
s352	2-octanol	-0,528	-0,310	0,184	0,358	-11,043	3,122	0,102	1,505	1,295	1,562

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(cm)$	$q_{-}(mult)$	$q_{+}(mult)$	$q_{+}(cm)$	ϵ_{IOMO}	ϵ_{JUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{400}	V_{400}
s353	4-octanol	-0,532	-0,317	0,191	0,363	-10,939	3,011	0,103	1,672	1,295	1,547
s354	1-nonanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,894	3,034	0,103	1,488	1,435	1,723
s355	1-decanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,894	3,026	0,104	1,517	1,576	1,893
s356	1-undecanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,895	3,019	0,104	1,487	1,717	2,062
s357	1-dodecanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,895	3,014	0,104	1,516	1,858	2,231
s358	1-tridecanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,895	3,009	0,105	1,486	1,999	2,402
s359	1-tetradecanol	-0,530	-0,311	0,184	0,359	-10,895	3,006	0,105	1,515	2,140	2,569
s360	Ciclopentanol	-0,526	-0,308	0,184	0,358	-10,951	3,262	0,103	1,492	0,763	0,938
s361	Ciclohexanol	-0,528	-0,310	0,185	0,359	-10,902	3,154	0,105	1,564	0,904	1,104
s362	Cicloheptanol	-0,530	-0,313	0,183	0,356	-11,071	3,188	0,105	1,720	1,045	1,273
s363	Ciclooctanol	-0,525	-0,308	0,180	0,354	-10,830	3,158	0,106	1,606	1,186	1,436
s364	1-adamantanol	-0,521	-0,303	0,185	0,359	-10,692	3,162	0,112	1,576	1,250	1,558
s365	2-propeno-1-ol	-0,460	-0,236	0,188	0,362	-9,218	1,233	0,109	1,739	0,547	0,648
s366	2,2,2-trifluoretanol	-0,494	-0,276	0,197	0,369	-12,241	0,919	0,073	2,223	0,502	0,685
s367	2-hexafluoropropanol	-0,473	-0,257	0,104	0,106	-12,935	-0,098	0,069	3,102	0,696	0,998
s368	2-cloroetanol	-0,516	-0,299	0,183	0,357	-10,583	1,036	0,106	1,686	0,572	0,679
s369	2-metoxietanol	-0,531	-0,313	0,189	0,363	-10,629	2,703	0,097	0,371	0,649	0,794
s370	2-etoxietanol	-0,531	-0,313	0,189	0,363	-10,543	2,603	0,099	0,403	0,790	0,966
s653	Alcool benzílico	-0,522	-0,303	0,182	0,357	-9,641	0,319	0,120	1,618	0,916	1,102
s654	3-metilbenzil álcool	-0,523	-0,304	0,183	0,357	-9,389	0,346	0,122	1,474	1,057	1,265
s655	4-metilbenzil álcool	-0,523	-0,304	0,183	0,357	-9,321	0,311	0,123	1,448	1,057	1,258
s656	1-feniletanol	-0,525	-0,306	0,186	0,359	-9,580	0,352	0,119	1,649	1,057	1,261
s657	2-feniletanol	-0,531	-0,313	0,186	0,360	-9,595	0,288	0,119	1,520	1,057	1,271
s658	3-fenilpropanol	-0,529	-0,310	0,185	0,359	-9,474	0,359	0,119	1,615	1,198	1,428
s659	Tiofenol	-0,107	-0,177	0,119	0,120	-8,781	-0,013	0,226	1,000	0,880	1,017
<i>Aldeídos</i>											
s170	Formaldeído	0,375	0,297	0,007	0,014	-10,630	0,827	0,081	2,406	0,265	0,311
s171	Acetaldeído	-0,408	-0,315	0,068	0,068	-10,713	0,823	0,092	2,704	0,406	0,480
s172	Propanal	-0,408	-0,315	0,078	0,079	-10,619	0,836	0,096	2,719	0,547	0,653
s173	Butanal	-0,408	-0,315	0,080	0,081	-10,631	0,832	0,099	2,765	0,688	0,821
s174	Isobutanal	-0,403	-0,310	0,088	0,089	-10,544	0,842	0,099	2,662	0,688	0,815
s175	Pentanal	-0,412	-0,319	0,080	0,082	-10,627	0,833	0,101	2,796	0,829	0,990
s176	Hexanal	-0,407	-0,315	0,080	0,081	-10,632	0,828	0,102	2,803	0,970	1,159

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{(CM)}$	$q_{(Mull)}$	$q_{+(Mull)}$	$q_{+(CM)}$	ϵ_{TOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{CM}	V_{100}^A	V_{100}^B
s177	Heptanal	-0,407	-0,315	0,080	0,081	-10,633	0,827	0,102	2,810	1,111	1,330
s178	Octanal	-0,407	-0,315	0,080	0,081	-10,634	0,825	0,103	2,821	1,252	1,499
s179	Nonanal	-0,407	-0,314	0,080	0,081	-10,635	0,825	0,103	2,822	1,392	1,671
s180	<i>trans</i> -2-butanal	-0,528	-0,309	0,184	0,359	-9,555	1,057	0,108	1,504	0,645	0,817
s501	Benzaldeído	-0,410	-0,317	0,120	0,120	-10,050	-0,484	0,125	2,832	0,873	1,045
s502	2-metilbenzalaldeído	-0,410	-0,317	0,120	0,121	-9,751	-0,451	0,126	2,963	1,014	1,203
s503	3-metilbenzalaldeído	-0,411	-0,318	0,122	0,123	-9,742	-0,442	0,125	2,766	1,014	1,213
s504	4-metilbenzalaldeído	-0,412	-0,319	0,119	0,120	-9,757	-0,474	0,127	3,110	1,014	1,206
s505	4-clorobenzalaldeído	-0,406	-0,313	0,123	0,123	-9,662	-0,731	0,138	1,980	0,995	1,177
s676	Paraldeído	-0,391	-0,303	0,064	0,065	-10,879	2,450	0,105	2,264	1,022	1,287
Hidrocarbonetos Alifáticos											
s015	Metano	-0,110	-0,110	0,028	0,028	-13,642	4,245	0,084	0,000	0,250	0,283
s016	Etano	-0,105	-0,105	0,035	0,035	-11,976	3,892	0,094	0,000	0,390	0,454
s017	Propano	-0,110	-0,110	0,046	0,046	-11,506	3,715	0,097	0,034	0,531	0,623
s018	<i>n</i> -butano	-0,109	-0,109	0,048	0,048	-11,351	3,561	0,099	0,000	0,672	0,794
s019	2-metilpropano	-0,111	-0,111	0,059	0,059	-11,590	3,608	0,099	0,049	0,672	0,792
s020	<i>n</i> -pentano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,296	3,448	0,101	0,030	0,813	0,963
s021	2-metilbutano	-0,120	-0,120	0,061	0,061	-11,444	3,508	0,101	0,056	0,813	0,955
s022	2,2-dimetilpropano	-0,110	-0,110	0,041	0,041	-12,062	3,632	0,100	0,000	0,813	0,956
s023	<i>n</i> -hexano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,277	3,364	0,102	0,000	0,954	1,130
s024	2-metilpentano	-0,120	-0,120	0,061	0,061	-11,250	3,420	0,102	0,080	0,954	1,128
s025	3-metilpentano	-0,126	-0,126	0,064	0,064	-11,441	3,416	0,103	0,066	0,954	1,117
s026	2,2-dimetilbutano	-0,125	-0,125	0,051	0,051	-11,479	3,512	0,102	0,095	0,954	1,114
s027	2,3-dimetilbutano	-0,121	-0,121	0,063	0,063	-11,304	3,415	0,103	0,000	0,954	1,118
s028	<i>n</i> -heptano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,272	3,301	0,103	0,030	1,095	1,303
s029	2-metilhexano	-0,120	-0,120	0,061	0,061	-11,187	3,347	0,103	0,052	1,095	1,290
s030	3-metilhexano	-0,122	-0,122	0,064	0,064	-11,236	3,337	0,103	0,063	1,095	1,299
s031	2,2-dimetilpentano	-0,119	-0,119	0,057	0,057	-11,182	3,417	0,103	0,107	1,095	1,287
s032	2,3-dimetilpentano	-0,124	-0,124	0,066	0,066	-11,220	3,344	0,103	0,036	1,095	1,288
s033	2,4-dimetilpentano	-0,118	-0,118	0,069	0,069	-11,249	3,397	0,103	0,118	1,095	1,285
s034	3,3-dimetilpentano	-0,126	-0,126	0,050	0,050	-11,477	3,400	0,103	0,102	1,095	1,280
s035	<i>n</i> -octano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,272	3,252	0,103	0,000	1,236	1,470
s036	3-metilheptano	-0,122	-0,122	0,064	0,064	-11,177	3,283	0,104	0,037	1,236	1,464

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{(-CM1)}$	$q_{(-Mull)}$	$q_{(+Mull)}$	$q_{(+CM1)}$	ε_{10MO}	ε_{1UMO}	$i \pi_F$	μ_{CM1}	V_{M100}^*	V_{M100}^*
s037	2,2,4-trimetilpentano	-0,123	-0,123	0,073	0,073	-11,236	3,338	0,103	0,151	1,236	1,457
s038	2,3,4-trimetilpentano	-0,137	-0,137	0,065	0,065	-11,235	3,231	0,105	0,091	1,236	1,445
s039	<i>n</i> -nonano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,275	3,214	0,103	0,030	1,377	1,645
s040	3,3-dimetilpentano	-0,126	-0,126	0,050	0,050	-11,477	3,400	0,103	0,102	1,377	1,281
s041	<i>n</i> -decano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,275	3,184	0,104	0,000	1,518	1,809
s042	<i>n</i> -undecano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,268	3,159	0,104	0,029	1,659	1,980
s043	<i>n</i> -dodecano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,266	3,139	0,105	0,000	1,799	2,152
s044	<i>n</i> -tridecano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,265	3,123	0,105	0,029	1,940	2,323
s045	<i>n</i> -tetradecano	-0,109	-0,109	0,051	0,051	-11,267	3,109	0,105	0,000	2,081	2,485
s046	Ciclopropano	-0,152	-0,152	0,076	0,076	-11,777	3,099	0,099	0,000	0,423	0,550
s047	Ciclopentano	-0,096	-0,095	0,049	0,049	-11,075	3,507	0,104	0,022	0,705	0,859
s048	Metilciclopentano	-0,106	-0,106	0,062	0,062	-11,068	3,453	0,104	0,034	0,845	1,026
s049	Ciclohexano	-0,096	-0,096	0,049	0,049	-11,290	3,476	0,107	0,000	0,845	1,020
s050	Metilciclohexano	-0,110	-0,110	0,063	0,063	-11,254	3,401	0,107	0,040	0,986	1,188
s051	<i>cis</i> -1,2-dimetilciclohexano	-0,131	-0,131	0,062	0,062	-11,001	3,431	0,107	0,060	1,127	1,346
s052	<i>trans</i> -1,4-dimetilciclohexano	-0,110	-0,110	0,064	0,064	-11,190	3,349	0,107	0,000	1,127	1,356
s053	Ciclooctano	-0,106	-0,106	0,060	0,060	-10,941	3,421	0,108	0,075	1,127	1,344
s054	Adamanteno	-0,094	-0,094	0,061	0,061	-10,852	3,573	0,114	0,000	1,192	1,472
s055	Eteno	-0,153	-0,153	0,076	0,076	-10,642	1,228	0,096	0,000	0,347	0,399
s056	Propeno	-0,170	-0,170	0,094	0,094	-10,105	1,178	0,104	0,234	0,488	0,565
s057	1-buteno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,149	1,179	0,105	0,226	0,629	0,735
s058	Isobuteno	-0,175	-0,175	0,083	0,083	-9,803	1,123	0,107	0,339	0,629	0,733
s059	1-penteno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,144	1,168	0,106	0,223	0,770	0,903
s060	<i>cis</i> -2-penteno	-0,152	-0,152	0,097	0,097	-9,707	1,126	0,110	0,253	0,770	0,899
s061	3-metil-1-buteno	-0,163	-0,163	0,098	0,098	-10,264	1,174	0,106	0,172	0,770	0,900
s062	2-metil-2-buteno	-0,160	-0,160	0,100	0,100	-9,387	1,071	0,110	0,208	0,770	0,899
s063	1-hexeno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,146	1,165	0,107	0,231	0,911	1,068
s064	2-metil-1-penteno	-0,172	-0,172	0,083	0,083	-9,829	1,122	0,108	0,380	0,911	1,065
s065	1-hepteno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,151	1,162	0,106	0,227	1,052	1,248
s066	1-octeno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,153	1,160	0,108	0,233	1,193	1,405
s067	1-noneno	-0,167	-0,167	0,097	0,097	-10,154	1,159	0,107	0,229	1,334	1,579
s068	Ciclohexeno	-0,149	-0,149	0,096	0,096	-9,593	1,170	0,113	0,243	0,802	0,960
s069	1-metilciclohexano	-0,153	-0,153	0,100	0,100	-9,333	1,116	0,115	0,194	0,943	1,124

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{(CM)}$	$q_{(Mult)}$	$q_{(Mult)}$	$q_{(CM)}$	$q_{(CM)}$	ϵ_{HMO}	ϵ_{LMO}	τ_F	μ_{CM}	V_{H100}	V_{L100}
s070	1,3-butadieno	-0,148	-0,148	0,098	0,098	0,098	-9,468	0,263	0,124	0,000	0,586	0,677
s071	2-metil-1,3-butadieno	-0,161	-0,161	0,098	0,098	0,098	-9,344	0,312	0,120	0,232	0,727	0,841
s072	2,3-dimetil-1,3-butadieno	-0,164	-0,164	0,085	0,085	0,085	-9,650	0,831	0,112	0,298	0,868	1,012
s073	1,4-pentadieno	-0,166	-0,166	0,097	0,097	0,097	-10,052	1,028	0,112	0,203	0,727	0,845
s074	1,4-hexadieno	-0,167	-0,167	0,102	0,102	0,102	-9,708	1,011	0,115	0,257	0,868	1,016
s075	1,5-hexadieno	-0,164	-0,164	0,097	0,097	0,097	-10,104	1,049	0,112	0,139	0,868	1,012
s076	1,5-ciclooctadieno	-0,145	-0,145	0,094	0,094	0,094	-9,650	0,885	0,112	0,000	1,041	1,238
s077	1,3,5-cicloheptatrieno	-0,123	-0,123	0,099	0,099	0,099	-8,953	0,035	0,124	0,207	0,857	1,010
s078	1,3-ciclohexadieno	-0,135	-0,135	0,101	0,101	0,101	-8,914	0,296	0,121	0,385	0,759	0,902
s079	1,4-ciclohexadieno	-0,147	-0,147	0,097	0,097	0,097	-9,190	1,080	0,117	0,000	0,759	0,907
s080	Etileno	-0,193	-0,193	0,193	0,193	0,193	-11,438	2,132	0,078	0,000	0,304	0,344
s081	Propino	-0,193	-0,193	0,196	0,196	0,196	-10,893	1,916	0,099	0,511	0,445	0,510
s082	1-butino	-0,190	-0,190	0,195	0,195	0,195	-10,766	1,909	0,102	0,524	0,586	0,677
s083	2-butino	-0,184	-0,184	0,046	0,046	0,046	-10,345	1,830	0,109	0,000	0,586	0,676
s084	1-pentino	-0,190	-0,190	0,196	0,196	0,196	-10,759	1,888	0,103	0,531	0,727	0,850
s085	1-hexino	-0,190	-0,190	0,196	0,196	0,196	-10,761	1,882	0,104	0,552	0,868	1,017
s086	1-hepino	-0,190	-0,190	0,196	0,196	0,196	-10,763	1,878	0,105	0,547	1,009	1,191
s087	1-octino	-0,189	-0,189	0,196	0,196	0,196	-10,764	1,876	0,105	0,562	1,150	1,361
s088	1-nonino	-0,189	-0,189	0,196	0,196	0,196	-10,766	1,874	0,106	0,553	1,291	1,528
<i>Amidas</i>												
s288	Formamida	-0,671	-0,369	0,080	0,328	0,328	-10,150	1,001	0,104	3,561	0,365	0,427
s289	Acetamida	-0,651	-0,366	0,072	0,330	0,330	-10,089	0,950	0,105	3,678	0,506	0,595
s290	Propionamida	-0,648	-0,365	0,080	0,329	0,329	-10,070	0,977	0,105	3,686	0,647	0,764
s291	Butanamida	-0,649	-0,365	0,082	0,329	0,329	-10,068	0,970	0,106	3,707	0,788	0,932
s292	Isobutanamida	-0,643	-0,368	0,090	0,329	0,329	-10,023	1,008	0,105	3,695	0,788	0,935
s293	N-metilformamida	-0,529	-0,367	0,084	0,348	0,348	-9,793	1,015	0,106	3,111	0,506	0,605
s294	N-metilacetamida	-0,504	-0,360	0,072	0,330	0,330	-9,759	0,988	0,106	3,722	0,647	0,772
s295	N-butilacetamida	-0,506	-0,369	0,076	0,334	0,334	-9,703	1,027	0,108	3,689	1,070	1,279
s296	N,N-dimetilformamida	-0,441	-0,362	0,077	0,090	0,090	-9,559	1,038	0,106	3,118	0,647	0,780
s297	N,N-dimetilacetamida	-0,442	-0,362	0,070	0,072	0,072	-9,511	0,972	0,107	3,198	0,788	0,939
s298	N,N-dietilacetamida	-0,451	-0,371	0,083	0,084	0,084	-9,470	1,082	0,108	3,305	1,070	1,277
s299	N,N-dimetilpropanamida	-0,442	-0,362	0,077	0,078	0,078	-9,469	1,015	0,107	3,232	0,929	1,114
s569	Benzamida	-0,645	-0,369	0,124	0,331	0,331	-10,040	-0,410	0,128	3,649	0,973	1,152

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(\text{cm})$	$q_{-}(\text{mult})$	$q_{+}(\text{mult})$	$q_{+}(\text{cm})$	$\varepsilon_{\text{HOMO}}$	$\varepsilon_{\text{LUMO}}$	π_F	μ_{cm}	V_{HOMO}	V_{LUMO}
s570	3-metilbenzamida	-0,645	-0,370	0,127	0,330	-9,786	-0,367	0,129	3,501	1,114	1,314
s571	<i>n</i> -metilbenzamida	-0,501	-0,358	0,114	0,346	-9,699	-0,123	0,126	3,325	1,114	1,323
s572	<i>N,N</i> -dimetilbenzamida	-0,432	-0,351	0,113	0,113	-9,484	-0,071	0,125	3,370	1,255	1,495
s573	<i>N,N</i> -dietilbenzamida	-0,443	-0,365	0,113	0,113	-9,426	-0,034	0,121	3,456	1,536	1,844
s574	Formanilida	-0,442	-0,362	0,113	0,351	-8,981	-0,069	0,140	2,927	0,973	1,161
s575	4-metilformanilida	-0,443	-0,363	0,112	0,351	-8,832	-0,075	0,144	3,230	1,113	1,320
s576	Acetanilida	-0,431	-0,349	0,126	0,332	-9,028	0,155	0,130	3,426	1,113	1,335
s577	2-metilacetanilida	-0,440	-0,347	0,107	0,331	-9,226	0,179	0,126	3,354	1,254	1,502
s578	3-metilacetanilida	-0,450	-0,369	0,122	0,348	-9,099	-0,054	0,132	3,393	1,254	1,495
s579	4-metilacetanilida	-0,450	-0,369	0,118	0,348	-8,995	-0,091	0,135	3,488	1,254	1,491
Aminas e Nitroalcanos											
s257	Metilamina	-0,026	-0,114	0,044	0,292	-9,404	3,109	0,097	1,213	0,349	0,402
s258	Etilamina	-0,671	-0,142	0,057	0,295	-9,501	3,124	0,101	1,141	0,490	0,570
s259	<i>n</i> -propilamina	-0,671	-0,109	0,062	0,296	-9,381	2,991	0,102	1,110	0,631	0,743
s260	Isopropilamina	-0,675	-0,114	0,052	0,297	-9,380	2,980	0,102	1,098	0,631	0,740
s261	<i>n</i> -butilamina	-0,669	-0,132	0,060	0,295	-9,492	3,047	0,103	1,136	0,772	0,912
s262	Isobutilamina	-0,670	-0,113	0,062	0,296	-9,455	3,108	0,103	1,163	0,772	0,905
s263	<i>sec</i> -butilamina	-0,676	-0,132	0,072	0,300	-9,445	3,081	0,103	1,079	0,772	0,912
s264	<i>tert</i> -butilamina	-0,674	-0,144	0,053	0,299	-9,467	3,008	0,102	1,012	0,772	0,911
s265	<i>n</i> -pentilamina	-0,669	-0,131	0,060	0,295	-9,495	3,022	0,105	1,163	0,913	1,071
s266	<i>n</i> -hexilamina	-0,669	-0,131	0,060	0,295	-9,497	3,004	0,105	1,140	1,054	1,238
s267	<i>n</i> -heptilamina	-0,669	-0,131	0,060	0,295	-9,498	2,990	0,106	1,167	1,195	1,408
s268	<i>n</i> -octilamina	-0,669	-0,131	0,060	0,295	-9,499	2,979	0,106	1,143	1,335	1,573
s269	<i>n</i> -nonilamina	-0,669	-0,131	0,060	0,295	-9,500	2,971	0,107	1,169	1,476	1,741
s270	Alilamina	-0,667	-0,183	0,098	0,297	-9,531	0,905	0,108	1,078	0,588	0,684
s271	Ciclohexilamina	-0,673	-0,126	0,073	0,298	-9,447	2,997	0,109	1,030	0,945	1,136
s272	Dimetilamina	-0,508	-0,102	0,046	0,311	-9,219	2,909	0,101	0,975	0,490	0,577
s273	Dietilamina	-0,522	-0,112	0,054	0,315	-9,144	2,760	0,103	0,889	0,772	0,923
s274	Di- <i>n</i> -propilamina	-0,519	-0,109	0,061	0,314	-9,161	2,692	0,105	0,863	1,054	1,257
s275	Diisopropilamina	-0,522	-0,142	0,076	0,320	-9,174	2,695	0,105	0,736	1,054	1,253
s276	Di- <i>n</i> -butilamina	-0,518	-0,109	0,064	0,315	-9,166	2,654	0,105	0,840	1,335	1,602
s277	Trimetilamina	-0,348	-0,090	0,046	0,047	-9,070	2,730	0,103	0,556	0,631	0,748
s278	Trietilamina	-0,358	-0,115	0,063	0,063	-9,012	2,556	0,106	0,433	1,054	1,250

Tabela 5.5 (continuação)

Nº	Soluto	$q_{(CM1)}$	$q_{(Mult)}$	$q_{(Mult)}$	$q_{(CM1)}$	ϵ_{IOMO}	ϵ_{IUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{400}^*	V_{400}^*
s280	Nitrometano	-0,522	-0,589	0,101	0,103	-12,174	-0,022	0,095	3,692	0,424	0,521
s281	Nitroetano	-0,516	-0,582	0,101	0,104	-12,081	0,029	0,098	3,830	0,565	0,694
s282	1-nitropropano	-0,517	-0,583	0,104	0,106	-12,090	0,033	0,101	3,962	0,706	0,859
s283	2-nitropropano	-0,516	-0,582	0,112	0,114	-11,920	0,094	0,101	3,958	0,706	0,857
s284	1-nitrobutano	-0,516	-0,583	0,104	0,106	-12,050	0,035	0,101	4,029	0,847	1,034
s285	2-metil-2-nitropropano	-0,515	-0,581	0,069	0,069	-11,808	0,165	0,101	4,043	0,847	1,028
s286	1-nitropentano	-0,516	-0,583	0,104	0,106	-11,875	0,034	0,103	4,062	0,988	1,197
s287	1-nitrohexano	-0,516	-0,583	0,104	0,106	-11,719	0,034	0,103	4,099	1,129	1,376
s561	Benzilamina	-0,669	-0,126	0,107	0,298	-9,455	0,142	0,124	1,197	0,957	1,128
s562	N,N-dimetilbenzilamina	-0,345	-0,105	0,110	0,110	-9,086	0,352	0,121	0,486	1,239	1,480
Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados											
s389	Benzeno	-0,102	-0,102	0,102	0,102	-9,751	0,396	0,122	0,000	0,716	0,851
s390	Tolueno	-0,109	-0,109	0,105	0,105	-9,442	0,377	0,125	0,255	0,857	1,003
s391	Etilbenzeno	-0,115	-0,115	0,112	0,112	-9,444	0,388	0,122	0,300	0,998	1,174
s392	<i>o</i> -xileno	-0,105	-0,105	0,105	0,105	-9,300	0,389	0,124	0,452	0,998	1,174
s393	<i>m</i> -xileno	-0,111	-0,111	0,108	0,108	-9,306	0,392	0,125	0,252	0,998	1,174
s394	<i>p</i> -xileno	-0,101	-0,101	0,105	0,105	-9,182	0,357	0,125	0,025	0,998	1,173
s395	<i>n</i> -propilbenzeno	-0,112	-0,112	0,112	0,112	-9,448	0,380	0,121	0,290	1,139	1,344
s396	Isopropilbenzeno	-0,118	-0,118	0,113	0,113	-9,515	0,385	0,120	0,255	1,139	1,343
s397	1,2,3-trimetilbenzeno	-0,110	-0,110	0,105	0,105	-9,253	0,437	0,124	0,549	1,139	1,339
s398	1,2,4-trimetilbenzeno	-0,108	-0,108	0,108	0,108	-9,089	0,376	0,125	0,254	1,139	1,340
s399	1,3,5-trimetilbenzeno	-0,114	-0,114	0,108	0,108	-9,274	0,432	0,125	0,024	1,139	1,336
s400	2-etiltolueno	-0,116	-0,116	0,105	0,105	-9,325	0,386	0,122	0,476	1,139	1,340
s401	4-etiltolueno	-0,115	-0,115	0,112	0,112	-8,554	0,865	0,124	0,079	1,139	1,337
s402	<i>n</i> -butilbenzeno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-9,449	0,379	0,119	0,307	1,280	1,523
s403	Isobutilbenzeno	-0,123	-0,123	0,115	0,115	-9,486	0,375	0,119	0,231	1,280	1,514
s404	<i>tert</i> -butilbenzeno	-0,119	-0,119	0,113	0,113	-9,502	0,404	0,119	0,303	1,280	1,501
s405	4-isopropiltolueno	-0,118	-0,118	0,112	0,112	-9,243	0,364	0,122	0,036	1,280	1,507
s406	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	-0,104	-0,104	0,104	0,104	-9,017	0,426	0,127	0,517	1,280	1,487
s407	1,2,3,5-tetrametilbenzeno	-0,111	-0,111	0,108	0,108	-9,033	0,421	0,126	0,302	1,280	1,501
s408	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	-0,099	-0,099	0,107	0,107	-8,957	0,382	0,126	0,000	1,280	1,504
s409	<i>n</i> -pentilbenzeno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-9,452	0,376	0,118	0,300	1,421	1,687
s410	Pentametilbenzeno	-0,106	-0,106	0,108	0,108	-8,916	0,429	0,126	0,343	1,421	1,659

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(cm)$	$q_{-}(mul)$	$q_{+}(mul)$	$q_{+}(cm)$	ϵ_{IOMO}	ϵ_{IUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{H100}^*	V_{H100}
s411	<i>n</i> -hexilbenzeno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-9,453	0,375	0,117	0,311	1,562	1,861
s412	<i>n</i> -octilbenzeno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-9,455	0,374	0,117	0,313	1,844	2,185
s413	<i>n</i> -decilbenzeno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-9,456	0,373	0,115	0,314	2,125	2,539
s414	Ciclopentilbenzeno	-0,155	-0,155	0,112	0,112	-9,419	0,322	0,124	0,217	1,031	1,274
s415	Fenileto	-0,168	-0,168	0,196	0,196	-9,396	-0,081	0,135	0,337	0,912	1,075
s416	Estireno	-0,158	-0,158	0,111	0,111	-9,130	-0,122	0,136	0,022	0,955	1,112
s417	α -Metilestireno	-0,162	-0,162	0,108	0,108	-9,380	0,195	0,127	0,235	1,096	1,289
s418	Alilbenzeno	-0,184	-0,184	0,197	0,197	-9,079	0,614	0,125	0,286	1,096	1,226
s419	Difenilmetano	-0,108	-0,108	0,111	0,111	-9,519	0,251	0,132	0,174	1,465	1,724
s420	1,2-difeniletano	-0,112	-0,112	0,111	0,111	-9,458	0,264	0,132	0,074	1,606	1,900
s421	Bifenilo	-0,102	-0,102	0,111	0,111	-8,918	-0,361	0,146	0,000	1,324	1,567
s422	4-metilbifenilo	-0,103	-0,103	0,111	0,111	-8,777	-0,351	0,148	0,321	1,465	1,718
s437	Indeno	-0,152	-0,152	0,116	0,116	-8,970	-0,077	0,136	0,509	0,988	1,186
s438	Indano	-0,105	-0,105	0,105	0,105	-9,219	0,413	0,126	0,467	1,031	1,243
s440	Fluoreno	-0,106	-0,106	0,107	0,107	-8,842	-0,335	0,148	0,362	1,357	1,628
s441	1-metilfluoreno	-0,106	-0,106	0,108	0,108	-8,811	-0,309	0,147	0,608	1,497	1,791
s442	Azuleno	-0,171	-0,171	0,118	0,118	-8,165	-1,016	0,258	1,360	1,085	1,291
s443	Antraceno	-0,100	-0,100	0,108	0,108	-8,248	-0,970	0,171	0,000	1,454	1,728
s444	9-metilantraceno	-0,101	-0,101	0,111	0,111	-8,134	-0,964	0,170	0,359	1,595	1,886
s445	9,10-dimetilantraceno	-0,101	-0,101	0,112	0,112	-8,020	-0,957	0,170	0,042	1,736	2,041
s446	Fenantreno	-0,102	-0,102	0,111	0,111	-8,740	-0,535	0,158	0,039	1,454	1,720
s447	1-metilfenantreno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-8,645	-0,519	0,157	0,303	1,595	1,884
s448	2-metilfenantreno	-0,103	-0,103	0,111	0,111	-8,719	-0,504	0,158	0,325	1,595	1,887
s449	3-metilfenantreno	-0,103	-0,103	0,114	0,114	-8,639	-0,516	0,157	0,341	1,595	1,889
s450	Fluorantreno	-0,111	-0,111	0,107	0,107	-8,725	-1,044	0,167	0,201	1,595	1,898
s451	Benzo[a]fluoreno	-0,105	-0,105	0,108	0,108	-7,746	-0,214	0,162	0,366	1,726	2,060
s452	Benzo[b]fluoreno	-0,106	-0,106	0,110	0,110	-7,846	-0,163	0,167	0,345	1,726	2,072
s453	Pireno	-0,101	-0,101	0,106	0,106	-7,585	-0,684	0,183	0,000	1,585	1,901
s454	Benz[a]antraceno	-0,102	-0,102	0,114	0,114	-8,328	-0,934	0,177	0,039	1,823	2,175
s455	Naftaceno	-0,100	-0,100	0,108	0,108	-7,871	-1,353	0,204	0,000	1,823	2,158
s456	Criseno	-0,102	-0,102	0,111	0,111	-8,496	-0,783	0,172	0,000	1,823	2,160
s457	Perileno	-0,100	-0,100	0,111	0,111	-7,987	-1,275	0,198	0,000	1,954	2,323
s458	3-metilcolantreno	-0,121	-0,121	0,115	0,115	-7,327	-0,933	0,462	0,462	2,138	2,499

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{(-CM)}$	$q_{(-Mult)}$	$q_{(+Mult)}$	$q_{(+CM)}$	ϵ_{10MO}	ϵ_{10MO}	μ_F	μ_{CM}	V_{100}	V_{100}
s459	Dibenzol[<i>a,h</i>]nitraceno	-0,100	-0,100	0,113	0,113	-7,613	-0,620	0,214	0,048	2,192	2,612
s460	Benzof[a]pireno	-0,101	-0,101	0,111	0,111	-8,042	-1,221	0,196	0,051	1,954	2,333
s461	Benzol[ghi]perileno	-0,098	-0,098	0,111	0,111	-8,139	-1,167	0,185	0,040	2,084	2,498
s462	<i>p</i> -terfenilo	-0,101	-0,101	0,111	0,111	-8,592	-0,686	0,166	0,000	1,932	2,297
s463	Fluorobenzeno	-0,133	-0,133	0,122	0,122	-9,806	0,027	0,118	1,619	0,734	0,899
s464	Benzotrifluorido	-0,181	-0,183	0,120	0,120	-10,341	-0,488	0,106	3,151	0,910	1,164
s465	Clorobenzeno	-0,102	-0,124	0,117	0,117	-9,388	0,063	0,133	1,583	0,839	0,986
s466	1,2-diclorobenzeno	-0,089	-0,135	0,118	0,118	-9,294	-0,168	0,142	2,455	0,961	1,117
s467	1,3-diclorobenzeno	-0,100	-0,114	0,130	0,130	-9,420	-0,191	0,144	1,516	0,961	1,116
s468	1,4-diclorobenzeno	-0,086	-0,129	0,119	0,119	-9,235	-0,243	0,145	0,000	0,961	1,119
s469	1,2,3-triclorobenzeno	-0,088	-0,148	0,120	0,120	-9,379	-0,333	0,151	2,638	1,084	1,249
s470	1,2,4-triclorobenzeno	-0,087	-0,141	0,132	0,132	-9,241	-0,435	0,153	1,308	1,084	1,251
s471	1,3,5-triclorobenzeno	-0,101	-0,111	0,132	0,132	-9,587	-0,381	0,154	0,000	1,084	1,246
s472	1,2,3,4-tetraclorobenzeno	-0,075	-0,138	0,122	0,123	-9,281	-0,556	0,159	2,121	1,206	1,381
s473	1,2,3,5-tetraclorobenzeno	-0,089	-0,154	0,133	0,134	-9,298	-0,592	0,161	1,116	1,206	1,378
s474	1,2,4,5-tetraclorobenzeno	-0,074	-0,131	0,133	0,134	-9,190	-0,636	0,162	0,000	1,206	1,381
s475	Pentaclorobenzeno	-0,076	-0,144	0,134	0,135	-9,251	-0,737	0,168	1,090	1,329	1,510
s476	Hexaclorobenzeno	-0,013	-0,134	0,000	0,000	-9,309	-0,832	0,174	0,000	1,451	1,639
s477	2-clorotolueno	-0,097	-0,127	0,116	0,116	-9,295	0,093	0,133	1,423	0,980	1,144
s478	3-clorotolueno	-0,107	-0,118	0,119	0,120	-9,317	0,092	0,134	1,761	0,980	1,143
s479	4-clorotolueno	-0,094	-0,131	0,116	0,116	-9,191	0,054	0,135	1,883	0,980	1,146
s480	Cloroto de benzila	-0,182	-0,117	0,108	0,108	-9,750	-0,058	0,132	2,023	0,980	1,150
s481	Bromobenzeno	-0,097	-0,109	0,123	0,123	-9,806	-0,051	0,141	1,423	0,891	1,027
s482	1,2-dibromobenzeno	-0,092	-0,117	0,124	0,124	-9,863	-0,448	0,154	1,869	1,066	1,186
s483	1,3-dibromobenzeno	-0,087	-0,111	0,141	0,141	-9,945	-0,429	0,157	1,288	1,066	1,200
s484	1,4-dibromobenzeno	-0,077	-0,110	0,127	0,127	-9,869	-0,319	0,157	0,000	1,066	1,202
s485	2-bromotolueno	-0,103	-0,114	0,122	0,122	-9,642	-0,020	0,139	1,209	1,032	1,186
s486	3-bromotolueno	-0,100	-0,102	0,126	0,126	-9,690	0,019	0,139	1,616	1,032	1,187
s487	4-bromotolueno	-0,097	-0,115	0,122	0,122	-9,549	-0,006	0,141	1,735	1,032	1,186
s488	Benzil bromido	-0,172	-0,140	0,109	0,109	-9,720	-0,639	0,146	2,139	1,032	1,194
s489	Iodobenzeno	-0,099	-0,129	0,122	0,123	-9,042	-0,426	0,161	1,544	0,975	1,083
s493	2-metilanol	-0,301	-0,208	0,116	0,116	-9,405	0,235	0,124	1,384	1,057	1,256
s494	3-metilanol	-0,288	-0,192	0,121	0,122	-9,053	0,338	0,126	1,326	1,057	1,253

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(CM1)$	$q_{-}(Mult)$	$q_{+}(Mult)$	$q_{+}(CM1)$	ε_{HOMO}	ε_{LUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{H100}^A	V_{H100}^B
s495	4-metilanisol	-0,286	-0,189	0,119	0,120	-8,902	0,388	0,127	1,029	1,057	1,259
s496	2,6-dimetilanisol	-0,300	-0,207	0,107	0,107	-9,361	0,278	0,123	1,248	1,198	1,427
s497	4-cloroanisol	-0,284	-0,187	0,123	0,123	-8,962	0,114	0,136	1,929	1,038	1,226
s498	Eter difenilico	-0,230	-0,152	0,122	0,122	-9,088	0,077	0,140	1,167	1,383	1,657
s499	1,3-dimetoxibenzeno	-0,285	-0,221	0,137	0,139	-9,043	0,391	0,126	1,786	1,116	1,350
s500	1,4-dimetoxibenzeno	-0,284	-0,188	0,119	0,120	-8,680	0,285	0,128	1,946	1,116	1,354
s506	Acetofenona	-0,408	-0,315	0,119	0,119	-10,008	-0,355	0,123	2,989	1,014	1,200
s507	3-metilacetofenona	-0,399	-0,306	0,112	0,112	-9,689	-0,084	0,121	3,144	1,155	1,382
s508	4-metilacetofenona	-0,401	-0,308	0,112	0,112	-9,688	-0,143	0,123	3,199	1,155	1,380
s509	4-fluoroacetofenona	-0,395	-0,302	0,126	0,126	-10,038	-0,454	0,118	2,450	1,032	1,263
s510	3-cloroacetofenona	-0,395	-0,301	0,120	0,120	-9,597	-0,344	0,130	2,386	1,137	1,347
s511	4-cloroacetofenona	-0,405	-0,312	0,122	0,122	-9,618	-0,608	0,134	2,369	1,136	1,334
s512	Etil fenil cetona	-0,404	-0,311	0,118	0,118	-9,999	-0,318	0,122	2,890	1,155	1,371
s513	Benzofenona	-0,389	-0,295	0,111	0,111	-9,888	-0,275	0,132	3,007	1,481	1,762
s514	Metil benzoato	-0,463	-0,378	0,119	0,119	-10,075	-0,353	0,121	2,285	1,073	1,300
s515	Etil benzoato	-0,468	-0,382	0,119	0,119	-10,058	-0,326	0,121	2,283	1,214	1,469
s516	<i>n</i> -propil benzoato	-0,467	-0,381	0,119	0,119	-10,061	-0,329	0,120	2,300	1,354	1,638
s517	Isopropil benzoato	-0,468	-0,382	0,118	0,118	-10,040	-0,294	0,120	2,144	1,354	1,632
s518	<i>n</i> -butil benzoato	-0,467	-0,382	0,119	0,119	-10,061	-0,331	0,119	2,280	1,495	1,807
s519	Fenil benzoato	-0,454	-0,367	0,166	0,169	-9,328	-0,453	0,136	2,259	1,540	1,849
s534	3-fluoronitrobenzeno	-0,529	-0,594	0,152	0,153	-10,635	-1,416	0,121	4,345	0,889	1,124
s559	3-aminobifenil	-0,571	-0,147	0,118	0,300	-8,578	-0,330	0,153	1,446	1,424	1,667
s560	4-aminobifenil	-0,567	-0,144	0,110	0,301	-8,321	-0,302	0,161	1,608	1,424	1,668
s563	Azobenzeno	-0,126	-0,114	0,121	0,122	-9,273	-0,829	0,160	0,002	1,481	1,770
s564	Nitrobenzeno	-0,534	-0,600	0,133	0,134	-10,602	-1,134	0,124	5,075	0,891	1,080
s565	2-nitrotolueno	-0,539	-0,602	0,130	0,131	-10,242	-1,052	0,126	4,644	1,032	1,230
s566	3-nitrotolueno	-0,535	-0,600	0,136	0,137	-10,279	-1,089	0,125	5,279	1,032	1,241
s567	4-nitrotolueno	-0,536	-0,602	0,132	0,133	-10,481	-1,171	0,127	5,571	1,032	1,247
s568	1-cloro-4-nitrobenzeno	-0,533	-0,598	0,135	0,136	-10,221	-1,357	0,138	3,729	1,013	1,215
s672	Furano	-0,177	-0,179	0,147	0,148	-9,377	0,609	0,112	0,538	0,536	0,662

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{(-CM1)}$	$q_{(-Mult)}$	$q_{(+Mult)}$	$q_{(+CM1)}$	ε_{HOMO}	ε_{LUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{H100}	V_{H100}
s673	2-metilfurano	-0,175	-0,177	0,146	0,147	-9,104	0,596	0,116	0,548	0,677	0,830
s674	Benzofurano	-0,186	-0,168	0,143	0,145	-9,066	-0,146	0,136	0,856	0,905	1,102
s675	Dibenzofurano	-0,184	-0,128	0,122	0,122	-9,019	-0,476	0,152	1,203	1,274	1,544
s677	Piridina	-0,355	-0,151	0,118	0,120	-10,104	-0,005	0,125	1,648	0,675	0,793
s678	2-metilpiridina	-0,354	-0,160	0,117	0,119	-9,802	0,003	0,125	1,423	0,816	0,964
s679	3-metilpiridina	-0,351	-0,145	0,120	0,122	-9,811	-0,009	0,125	1,808	0,816	0,965
s680	4-metilpiridina	-0,362	-0,155	0,117	0,119	-10,060	0,002	0,124	2,001	0,816	0,967
s681	2,3-dimetilpiridina	-0,350	-0,155	0,117	0,119	-9,599	0,027	0,125	1,615	0,957	1,128
s682	2,4-dimetilpiridina	-0,360	-0,162	0,118	0,120	-9,187	0,347	0,124	1,762	0,957	1,135
s683	2,5-dimetilpiridina	-0,349	-0,148	0,119	0,121	-9,532	-0,005	0,126	1,529	0,957	1,133
s684	2,6-dimetilpiridina	-0,350	-0,163	0,116	0,118	-9,023	0,437	0,125	1,148	0,957	1,133
s685	3,4-dimetilpiridina	-0,357	-0,150	0,119	0,121	-9,745	0,021	0,125	2,159	0,957	1,130
s686	3,5-dimetilpiridina	-0,346	-0,116	0,120	0,122	-9,622	0,016	0,126	1,909	0,957	1,128
s687	2-etilpiridina	-0,349	-0,157	0,117	0,119	-9,862	0,003	0,122	1,409	0,957	1,136
s688	3-etilpiridina	-0,353	-0,148	0,120	0,122	-9,879	-0,008	0,122	1,804	0,957	1,139
s689	4-etilpiridina	-0,360	-0,150	0,117	0,119	-10,054	0,003	0,122	1,993	0,957	1,133
s690	4-n-propilpiridina	-0,360	-0,151	0,117	0,119	-10,058	-0,005	0,120	2,003	1,098	1,303
s691	2-fluorpiridina	-0,367	-0,168	0,132	0,133	-10,211	-0,371	0,120	2,960	0,693	0,845
s692	3-fluorpiridina	-0,328	-0,123	0,135	0,137	-10,185	-0,376	0,121	1,620	0,693	0,842
s693	2,6-difluorpiridina	-0,381	-0,184	0,137	0,138	-10,373	-0,707	0,116	3,648	0,711	0,894
s694	2-cloropiridina	-0,336	-0,154	0,126	0,128	-9,652	-0,301	0,138	2,743	0,798	0,932
s695	3-cloropiridina	-0,340	-0,183	0,130	0,132	-9,670	-0,317	0,135	1,566	0,798	0,931
s696	4-cloropiridina	-0,355	-0,154	0,127	0,129	-9,924	-0,312	0,137	0,233	0,798	0,927
s697	3-bromopiridina	-0,347	-0,175	0,135	0,138	-10,115	-0,335	0,144	1,501	0,850	0,973
s698	4-bromopiridina	-0,349	-0,130	0,133	0,135	-10,404	-0,386	0,143	0,405	0,850	0,969
s699	2-metoxipiridina	-0,373	-0,219	0,125	0,127	-9,479	-0,025	0,127	2,604	0,875	1,047
s700	4-metoxipiridina	-0,387	-0,237	0,130	0,133	-9,750	-0,011	0,126	2,070	0,875	1,049
s701	2-cianopiridina	-0,315	-0,132	0,126	0,127	-10,435	-0,908	0,135	5,244	0,829	0,970
s702	3-cianopiridina	-0,351	-0,151	0,131	0,133	-10,441	-0,940	0,135	3,710	0,829	0,971
s703	4-cianopiridina	-0,336	-0,122	0,127	0,128	-10,627	-0,947	0,135	2,452	0,829	0,964
s704	3-formilpiridina	-0,402	-0,308	0,135	0,137	-10,386	-0,823	0,126	3,538	0,832	0,992
s705	4-formilpiridina	-0,396	-0,304	0,131	0,133	-10,380	-0,842	0,126	1,882	0,832	0,993
s706	3-acetilpiridina	-0,401	-0,308	0,134	0,136	-10,336	-0,704	0,124	3,759	0,973	1,153

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}^{(CM1)}$	$q_{-}^{(Mult)}$	$q_{+}^{(Mult)}$	$q_{+}^{(CM1)}$	δ_{HOMO}	δ_{LUMO}	π_F	μ_{CM1}	$V_{H100}^{(CM1)}$	$V_{H100}^{(Mult)}$
s707	4-acetilpiridina	-0,397	-0,304	0,129	0,131	-10,348	-0,706	0,124	2,343	0,973	1,153
s708	Quinolina	-0,336	-0,154	0,120	0,121	-9,241	-0,648	0,145	1,522	1,044	1,249
s710	<i>n</i> -metilpiperidina	-0,351	-0,097	0,060	0,061	-9,013	2,659	0,109	0,480	0,945	1,151
s711	<i>n</i> -etilpiperidina	-0,354	-0,118	0,062	0,063	-8,992	2,592	0,110	0,412	1,086	1,318
s712	Pirrol	-0,199	-0,310	0,142	0,322	-8,928	1,114	0,122	2,123	0,577	0,692
s713	<i>n</i> -metilpirrol	-0,176	-0,286	0,142	0,144	-8,871	1,078	0,121	1,791	0,712	0,872
s714	<i>n</i> -acetilpirrolidina	-0,450	-0,371	0,071	0,073	-9,354	1,086	0,111	3,517	0,961	1,182
Ácidos Carboxílicos											
s204	γ -butirolactona	-0,415	-0,327	0,087	0,088	-11,166	1,049	0,102	4,513	0,638	0,805
s300	Ácido fórmico	-0,534	-0,396	0,113	0,120	-11,565	0,967	0,083	1,617	0,324	0,392
s301	Ácido acético	-0,523	-0,397	0,227	0,395	-11,440	0,927	0,091	1,958	0,465	0,561
s302	Ácido propanóico	-0,519	-0,395	0,226	0,394	-11,335	0,955	0,095	1,972	0,606	0,731
s303	Ácido butanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,356	0,948	0,097	1,978	0,747	0,902
s304	Ácido pentanóico	-0,516	-0,407	0,227	0,395	-11,328	0,964	0,100	2,226	0,888	1,070
s305	Ácido-3-metilbutanóico	-0,520	-0,396	0,226	0,394	-11,322	0,956	0,099	2,059	0,888	1,067
s306	Ácido hexanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,350	0,943	0,101	2,009	1,028	1,238
s307	Ácido-2-metilpentanóico	-0,515	-0,398	0,226	0,394	-11,221	0,977	0,101	2,226	1,028	1,235
s308	Ácido heptanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,350	0,940	0,102	2,038	1,169	1,406
s309	Ácido-2-etilbutanóico	-0,516	-0,400	0,226	0,394	-11,180	1,016	0,100	2,129	1,028	1,235
s310	Ácido heptanóico	-0,516	-0,407	0,227	0,395	-11,330	0,961	0,102	2,260	1,169	1,406
s311	Ácido octanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,350	0,939	0,102	2,031	1,310	1,579
s312	Ácido decanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,351	0,938	0,103	2,036	1,592	1,918
s313	Ácido-2-etilhexanóico	-0,516	-0,398	0,226	0,394	-11,134	0,993	0,103	2,262	1,310	1,572
s314	Ácido-2-propilpentanóico	-0,515	-0,400	0,226	0,394	-11,187	1,001	0,101	2,082	1,310	1,580
s315	Ácido decanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,351	0,938	0,103	2,036	1,592	1,919
s316	Ácido tetradecanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,314	0,937	0,105	2,040	2,156	2,593
s317	Ácido hexadecanóico	-0,516	-0,407	0,227	0,395	-11,308	0,958	0,105	2,299	2,437	2,933
s318	Ácido octadecanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,293	0,936	0,105	2,040	2,719	3,278
s319	Ácido eicosanóico	-0,519	-0,396	0,226	0,394	-11,288	0,936	0,106	2,040	3,001	3,597
s320	Ácido cloroacético	-0,506	-0,377	0,230	0,398	-10,803	0,196	0,106	1,484	0,587	0,702
s321	Ácido dicloroacético	-0,493	-0,360	0,116	0,119	-10,894	-0,114	0,119	0,062	0,710	0,842
s322	Ácido tricloroacético	-0,491	-0,339	0,236	0,403	-10,940	-0,458	0,131	1,284	0,832	0,976
s580	Ácido benzoico	-0,519	-0,404	0,229	0,397	-10,133	-0,533	0,122	2,386	0,932	1,125

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(\text{cm})$	$q_{-}(\text{mM})$	$q_{+}(\text{mM})$	$q_{+}(\text{mM})$	$q_{+}(\text{cm})$	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{cm}	V_{HOMO}	V_{LUMO}
s581	Ácido-2-metilbenzóico	-0,513	-0,389	0,223	0,391	-9,806	-0,121	0,121	2,094	1,073	1,289	1,288
s582	Ácido-3-metilbenzóico	-0,519	-0,404	0,228	0,396	-9,817	-0,496	0,123	2,663	1,073	1,288	1,289
s583	Ácido-4-metilbenzóico	-0,520	-0,406	0,228	0,396	-9,865	-0,522	0,125	2,724	1,073	1,289	1,289
s584	Ácido-4-etilbenzóico	-0,520	-0,406	0,228	0,396	-9,860	-0,509	0,124	2,825	1,214	1,451	1,451
s585	Ácido-3-clorobenzóico	-0,518	-0,398	0,230	0,398	-9,675	-0,728	0,132	2,801	1,054	1,258	1,258
s586	Ácido-4-clorobenzóico	-0,518	-0,400	0,229	0,397	-9,742	-0,768	0,135	1,359	1,054	1,254	1,254
s587	Ácido-3-nitrobenzóico	-0,531	-0,597	0,233	0,401	-10,943	-1,475	0,123	5,437	1,172	1,354	1,354
s588	Ácido-4-nitrobenzóico	-0,526	-0,592	0,200	0,372	-11,117	-1,899	0,125	2,236	1,172	1,346	1,346
Ésteres												
s205	Formiato de metila	-0,464	-0,379	0,104	0,113	-11,348	1,045	0,092	1,789	0,465	0,567	0,567
s206	Formiato de etila	-0,425	-0,338	0,087	0,099	-11,158	1,094	0,099	4,138	0,606	0,736	0,736
s207	Formiato de <i>n</i> -propila	-0,425	-0,338	0,087	0,100	-11,157	1,090	0,101	4,125	0,747	0,906	0,906
s208	Formiato de Isopropila	-0,429	-0,342	0,089	0,101	-10,876	1,176	0,100	4,299	0,747	0,903	0,903
s209	Formiato de isobutila	-0,427	-0,339	0,090	0,102	-11,034	1,120	0,102	4,197	0,888	1,070	1,070
s210	Formiato de isopentila	-0,425	-0,338	0,087	0,099	-11,129	1,096	0,104	4,195	1,028	1,234	1,234
s211	Acetato de metila	-0,464	-0,378	0,070	0,071	-11,266	1,013	0,098	2,049	0,606	0,730	0,730
s212	Acetato de etila	-0,468	-0,383	0,069	0,071	-11,250	1,053	0,101	2,093	0,747	0,902	0,902
s213	Acetato de <i>n</i> -propila	-0,467	-0,382	0,070	0,071	-11,250	1,048	0,101	2,113	0,888	1,076	1,076
s214	Acetato de isopropila	-0,469	-0,384	0,072	0,074	-11,174	1,083	0,100	1,976	0,888	1,074	1,074
s215	Acetato de <i>n</i> -butila	-0,467	-0,382	0,070	0,071	-11,250	1,046	0,103	2,096	1,028	1,241	1,241
s216	Acetato de isobutila	-0,471	-0,387	0,069	0,071	-11,225	1,062	0,102	2,172	1,028	1,244	1,244
s217	Acetato de <i>n</i> -pentila	-0,470	-0,386	0,069	0,071	-11,248	1,048	0,103	2,127	1,169	1,415	1,415
s218	Acetato de isopentila	-0,468	-0,382	0,070	0,071	-11,140	1,050	0,104	2,034	1,169	1,401	1,401
s219	Acetato de <i>n</i> -hexila	-0,470	-0,386	0,069	0,071	-11,248	1,047	0,104	2,101	1,310	1,578	1,578
s220	Acetato de vinila	-0,449	-0,363	0,112	0,114	-10,089	0,690	0,105	2,123	0,704	0,849	0,849
s221	Acetato de alila	-0,470	-0,385	0,114	0,115	-10,263	0,917	0,106	2,047	0,845	1,018	1,018
s222	Propionato de metila	-0,463	-0,377	0,074	0,076	-11,152	1,038	0,099	2,048	0,747	0,906	0,906
s223	Propionato de etila	-0,467	-0,382	0,074	0,076	-11,132	1,078	0,101	2,086	0,888	1,078	1,078
s224	Propionato de <i>n</i> -propila	-0,466	-0,381	0,074	0,076	-11,139	1,073	0,103	2,102	1,028	1,242	1,242
s225	Propionato de isopropila	-0,468	-0,383	0,074	0,075	-11,069	1,107	0,102	1,972	1,028	1,243	1,243
s226	Propionato de <i>n</i> -pentila	-0,466	-0,381	0,074	0,076	-11,138	1,070	0,104	2,113	1,310	1,581	1,581
s227	Butanoato de metila	-0,463	-0,377	0,077	0,078	-11,175	1,028	0,101	2,057	0,888	1,072	1,072
s228	Butanoato de etila	-0,467	-0,382	0,077	0,078	-11,157	1,068	0,103	2,089	1,028	1,242	1,242

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(cm)$	$q_{-}(muli)$	$q_{+}(muli)$	$q_{+}(cm)$	ϵ_{IOMO}	ϵ_{IUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{A100}	V_{H100}
s229	Butanoato de <i>n</i> -propila	-0,466	-0,381	0,077	0,078	-11,163	1,063	0,104	2,108	1,169	1,408
s230	Pentanoato de metila	-0,463	-0,377	0,076	0,078	-11,169	1,026	0,102	2,078	1,028	1,246
s231	Pentanoato de etila	-0,467	-0,382	0,076	0,078	-11,150	1,065	0,103	2,107	1,169	1,419
s232	Pentanoato de <i>n</i> -butila	-0,466	-0,381	0,076	0,078	-11,155	1,058	0,104	2,107	1,451	1,759
s233	Hexanoato de metila	-0,463	-0,377	0,077	0,078	-11,169	1,023	0,103	2,073	1,169	1,410
s234	Hexanoato de etila	-0,467	-0,382	0,076	0,078	-11,151	1,063	0,104	2,101	1,310	1,577
s235	Nonanoato de metila	-0,462	-0,377	0,077	0,078	-11,171	1,020	0,104	2,093	1,592	1,920
s236	Decanoato de metila	-0,462	-0,377	0,077	0,078	-11,171	1,019	0,105	2,082	1,733	2,086
s237	Isobutanoato de etila	-0,464	-0,379	0,084	0,085	-11,044	1,113	0,102	1,997	1,028	1,244
s238	Isobutanoato de isobutil	-0,470	-0,385	0,085	0,086	-10,986	1,134	0,103	2,097	1,310	1,408
s239	Acrilato de metila	-0,461	-0,376	0,122	0,124	-11,074	0,044	0,105	2,360	0,704	0,847
s240	Acrilato de etila	-0,468	-0,383	0,122	0,123	-11,036	-0,079	0,107	2,522	0,845	1,014
s241	Acrilato de <i>n</i> -butila	-0,465	-0,380	0,122	0,124	-11,055	0,081	0,107	2,392	1,126	1,354
s242	Acrilato de isobutila	-0,465	-0,380	0,122	0,124	-11,049	0,068	0,106	2,467	1,126	1,358
s243	Metacrilato de metila	-0,456	-0,371	0,088	0,088	-10,559	0,413	0,106	2,023	0,845	1,013
s244	Methacrilato de etila	-0,461	-0,376	0,088	0,088	-10,541	0,439	0,108	2,065	0,986	1,181
s245	Metacrilato de isopropila	-0,461	-0,376	0,088	0,089	-10,517	0,489	0,107	1,948	1,127	1,357
s246	Metacrilato de <i>n</i> -butila	-0,460	-0,375	0,088	0,089	-10,546	0,429	0,108	2,070	1,268	1,523
s247	Metacrilato de isobutila	-0,461	-0,375	0,089	0,089	-10,541	0,393	0,107	2,132	1,268	1,522
s250	2-metil benzoato de metila	-0,464	-0,378	0,118	0,119	-9,734	-0,318	0,124	2,243	1,214	1,446
s521	Acetato de fenila	-0,416	-0,329	0,124	0,124	-9,694	-0,104	0,125	4,456	1,073	1,290
s522	Acetato de-2-metil fenila	-0,458	-0,371	0,166	0,170	-9,210	0,197	0,125	2,178	1,214	1,444
s523	Acetato de-3-metil fenila	-0,446	-0,360	0,117	0,118	-9,360	0,267	0,122	1,736	1,214	1,455
s524	Acetato de-4-metil fenila	-0,446	-0,360	0,114	0,115	-9,225	0,224	0,125	1,731	1,214	1,456
s525	Acetato de-2-etil fenila	-0,454	-0,367	0,167	0,170	-9,180	0,208	0,124	2,264	1,354	1,608
s526	Acetato de-4-etil fenila	-0,446	-0,360	0,114	0,115	-9,446	0,125	0,123	1,670	1,354	1,625
s527	Acetato de benzila	-0,423	-0,336	0,106	0,106	-9,827	0,077	0,122	4,386	1,214	1,457
s528	Acetato de metil fenila	-0,461	-0,376	0,114	0,114	-9,742	0,075	0,118	2,010	1,214	1,472
s529	Acetato de etil fenila	-0,465	-0,380	0,114	0,114	-9,726	0,089	0,118	2,041	1,355	1,634
s530	Fialato de dimetila	-0,453	-0,367	0,117	0,117	-10,524	-0,661	0,119	4,785	1,429	1,735
s531	Fialato de dietila	-0,456	-0,370	0,116	0,116	-10,317	-0,511	0,119	2,663	1,711	2,087
s551	4-aminobenzoato de metila	-0,562	-0,387	0,118	0,304	-8,914	-0,321	0,137	3,272	1,172	1,401
s552	4-aminobenzoato de etila	-0,562	-0,391	0,118	0,304	-8,900	-0,297	0,134	3,161	1,313	1,573

Tabela 5.5 (continuação)

Nº	Soluto	$q_{-}(CMI)$	$q_{-}(Mult)$	$q_{+}(Mult)$	$q_{+}(CMI)$	ϵ_{IOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{CMI}	V_{H00}	V_{H100}
s553	4-aminobenzoato de <i>n</i> -propila	-0,562	-0,390	0,118	0,304	-8,903	-0,300	0,132	3,166	1,454	1,741
s554	4-aminobenzoato de <i>n</i> -butila	-0,562	-0,389	0,119	0,304	-8,903	-0,307	0,130	3,655	1,595	1,911
Éteres											
s153	Eter dimetilico	-0,356	-0,264	0,044	0,045	-10,686	3,200	0,094	1,217	0,449	0,540
s154	Eter dietilico	-0,360	-0,269	0,048	0,049	-10,479	2,865	0,101	1,144	0,731	0,878
s155	Eter di- <i>n</i> -propilico	-0,359	-0,268	0,060	0,060	-10,485	2,754	0,103	1,060	1,013	1,218
s156	Eter diisopropilico	-0,353	-0,261	0,052	0,052	-10,652	2,794	0,102	1,238	1,013	1,216
s157	Eter di- <i>n</i> -butilico	-0,358	-0,267	0,062	0,062	-10,490	2,701	0,104	1,091	1,295	1,554
s158	Eter metil <i>n</i> -propilico	-0,357	-0,266	0,060	0,060	-10,575	2,939	0,100	1,144	0,731	0,881
s159	Eter etil <i>n</i> -butilico	-0,359	-0,268	0,062	0,062	-10,485	2,774	0,103	1,117	1,013	1,215
s160	Óxido 1,2-propileno	-0,356	-0,267	0,090	0,091	-11,285	2,344	0,098	2,473	0,481	0,642
s165	Tetrahidrofurano	-0,364	-0,273	0,057	0,057	-10,262	3,289	0,101	1,647	0,622	0,784
s166	2-metil-tetrahidrofurano	-0,359	-0,268	0,063	0,064	-10,392	3,197	0,102	1,577	0,763	0,950
s167	2,5-dimetil-tetrahidrofurano	-0,360	-0,269	0,063	0,063	-10,415	3,048	0,104	1,564	0,904	1,115
s168	Tetrahidropirano	-0,353	-0,261	0,060	0,060	-10,573	3,206	0,105	1,344	0,829	0,941
s169	1,4-dioxano	-0,348	-0,256	0,063	0,064	-10,448	2,840	0,103	0,000	0,681	0,858
s490	Metil fenil eter	-0,287	-0,191	0,120	0,120	-9,140	0,338	0,126	1,080	0,916	1,089
s491	Etil fenil eter	-0,289	-0,193	0,120	0,121	-9,083	0,359	0,125	1,093	1,057	1,259
s492	<i>n</i> -propil fenil eter	-0,287	-0,191	0,120	0,120	-9,076	0,365	0,123	1,015	1,198	1,429
Gases											
s010	Oxigênio	0,000	0,000	0,000	0,000	-10,733	-0,982	0,053	0,000	0,183	0,228
s011	Nitrogênio	0,000	0,000	0,000	0,000	-13,804	0,553	0,081	0,000	0,222	0,236
s012	Óxido nitroso	-0,468	-0,502	0,000	0,000	-12,153	0,440	0,093	0,113	0,281	0,320
s013	Monóxido de carbono	-0,276	-0,164	0,000	0,000	-13,028	1,000	0,065	1,507	0,222	0,268
s014	Dióxido de carbono	-0,344	-0,259	0,000	0,000	-12,735	1,036	0,074	0,000	0,281	0,337
s009	Hidrogênio	0,000	0,000	0,000	0,000	-16,108	4,755	0,064	0,000	0,109	0,104
Compostos Halogenados											
s100	1,1,1-tricloroetano	-0,150	-0,155	0,074	0,075	-10,751	-0,073	0,136	1,903	0,757	0,868
s101	1,1,2-tricloroetano	-0,140	-0,127	0,105	0,107	-10,690	0,185	0,130	1,450	0,757	0,879
s102	1,1,2,2-tetracloretoano	-0,104	-0,143	0,115	0,117	-10,703	-0,098	0,139	0,002	0,880	1,010
s103	1,1,1,2-tetracloretoano	-0,119	-0,155	0,094	0,096	-10,730	-0,233	0,140	1,751	0,880	1,009
s104	Pentacloretoano	-0,087	-0,188	0,119	0,121	-10,765	-0,375	0,145	1,331	1,002	1,146
s105	Hexacloretoano	-0,054	-0,206	0,000	0,000	-10,842	-0,564	0,151	0,000	1,125	1,281

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(CMI)$	$q_{-}(Mull)$	$q_{+}(Mull)$	$q_{+}(CMI)$	δ_{IOMO}	δ_{IUMO}	π_f	μ_{CMI}	V_{400}^*	V_{400}^*
s106	1-cloropropano	-0,187	-0,118	0,063	0,063	-10,413	1,239	0,110	1,984	0,654	0,763
s107	2-cloropropano	-0,199	-0,133	0,073	0,074	-10,417	1,166	0,111	2,109	0,654	0,764
s108	1,2-dicloropropano	-0,176	-0,138	0,089	0,090	-10,646	0,525	0,120	0,458	0,776	0,904
s109	1,3-dicloropropano	-0,172	-0,143	0,079	0,079	-10,551	0,833	0,118	1,984	0,776	0,905
s110	1-clorobutano	-0,186	-0,125	0,065	0,065	-10,412	1,232	0,110	2,020	0,795	0,931
s111	1-cloro-2-metilpropano	-0,186	-0,120	0,076	0,076	-10,374	1,259	0,109	1,923	0,795	0,928
s112	2-clorobutano	-0,198	-0,133	0,077	0,078	-10,390	1,188	0,110	2,059	0,795	0,932
s113	2-cloro-2-metilpropano	-0,202	-0,130	0,056	0,056	-10,411	1,118	0,111	2,184	0,795	0,928
s114	1,4-diclorobutano	-0,180	-0,120	0,066	0,066	-10,530	0,970	0,117	0,000	0,917	1,074
s115	1-cloropentano	-0,186	-0,123	0,065	0,065	-10,414	1,228	0,109	2,023	0,936	1,103
s116	1-clorohexano	-0,186	-0,123	0,065	0,065	-10,415	1,226	0,109	2,046	1,077	1,276
s117	1-cloroheptano	-0,186	-0,123	0,065	0,065	-10,416	1,225	0,109	2,039	1,218	1,443
s118	1-clorooctano	-0,186	-0,123	0,065	0,065	-10,417	1,224	0,109	2,057	1,359	1,616
s119	Cloroeteno	-0,155	-0,172	0,116	0,118	-9,837	0,704	0,118	1,436	0,470	0,532
s120	1,1-dicloroeteno	-0,143	-0,228	0,103	0,105	-9,744	0,327	0,134	1,427	0,592	0,670
s121	cis-1,2-dicloroeteno	-0,065	-0,201	0,125	0,128	-9,491	0,288	0,133	2,001	0,592	0,669
s122	trans-1,2-dicloroeteno	-0,070	-0,196	0,130	0,132	-9,515	0,261	0,137	0,000	0,592	0,668
s123	Tricloroeteno	-0,059	-0,261	0,136	0,139	-9,377	-0,043	0,149	1,069	0,715	0,804
s124	Tetracloroeteno	-0,004	-0,275	0,000	0,000	-9,222	-0,320	0,162	0,000	0,837	0,936
s125	1-cloro-2-propeno	-0,181	-0,170	0,112	0,112	-10,312	0,526	0,119	1,954	0,611	0,708
s126	Bromometano	-0,022	-0,054	0,056	0,057	-11,005	-0,143	0,127	1,664	0,425	0,469
s127	Dibromometano	-0,081	-0,086	0,091	0,091	-10,587	-0,701	0,157	1,547	0,600	0,645
s128	Tribromometano	-0,066	-0,166	0,138	0,139	-10,836	-1,171	0,182	1,045	0,775	0,813
s129	Bromoetano	-0,178	-0,146	0,068	0,068	-10,910	-0,154	0,128	2,010	0,565	0,640
s130	1,2-dibromoetano	-0,141	-0,109	0,089	0,089	-11,222	-1,084	0,156	0,000	0,740	0,818
s131	1-bromopropano	-0,172	-0,140	0,070	0,070	-10,928	-0,153	0,124	1,986	0,706	0,805
s132	2-bromopropano	-0,199	-0,168	0,084	0,084	-10,858	-0,153	0,128	2,232	0,706	0,802
s133	1-bromobutano	-0,171	-0,139	0,072	0,072	-10,925	-0,157	0,122	2,025	0,847	0,973
s134	1-bromo-2-metilpropano	-0,172	-0,141	0,084	0,084	-10,859	-0,133	0,120	1,917	0,847	0,974
s135	2-bromo-2-metilpropano	-0,212	-0,181	0,063	0,063	-10,797	-0,143	0,126	2,358	0,847	0,965
s136	1-bromopentano	-0,171	-0,139	0,072	0,072	-10,927	-0,159	0,120	2,029	0,988	1,145
s137	1-bromohexano	-0,171	-0,139	0,072	0,072	-10,928	-0,161	0,118	2,053	1,129	1,315
s138	1-bromoheptano	-0,171	-0,139	0,072	0,072	-10,929	-0,162	0,117	2,046	1,270	1,485

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(\text{cm})$	$q_{-}(\text{Mull})$	$q_{+}(\text{Mull})$	$q_{+}(\text{cm})$	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{cm}	$V_{\text{H}}^{\text{HOMO}}$	$V_{\text{H}}^{\text{LUMO}}$
s139	1-bromooctano	-0,171	-0,139	0,072	0,072	-10,930	-0,163	0,117	2,065	1,411	1,644
s140	1-bromodecano	-0,170	-0,139	0,072	0,072	-10,931	-0,164	0,115	2,072	1,693	1,995
s141	Bromociclohexano	-0,188	-0,157	0,087	0,087	-10,865	-0,110	0,126	2,306	1,020	1,198
s142	Iodometano	-0,135	-0,105	0,058	0,058	-9,468	3,490	0,159	1,612	0,508	0,525
s143	Diiodometano	-0,086	-0,120	0,094	0,094	-8,978	-0,888	0,242	1,695	0,766	0,751
s144	Iodoetano	-0,160	-0,142	0,070	0,070	-9,445	-0,445	0,155	1,944	0,649	0,691
s145	1-iodopropano	-0,155	-0,134	0,071	0,071	-9,450	-0,447	0,146	1,930	0,790	0,860
s146	1-iodobutano	-0,154	-0,134	0,072	0,072	-9,447	-0,451	0,141	1,973	0,930	1,026
s147	1-iodopentano	-0,154	-0,134	0,072	0,072	-9,449	-0,453	0,136	1,979	1,070	1,202
s148	1-iodohexano	-0,154	-0,133	0,072	0,072	-9,450	-0,455	0,133	2,004	1,213	1,366
s149	1-iodoheptano	-0,154	-0,133	0,072	0,072	-9,451	-0,456	0,131	1,998	1,354	1,532
s150	Bromodiclorometano	-0,096	-0,159	0,116	0,116	-10,679	-1,015	0,163	1,447	0,547	0,742
s151	Halotano	-0,150	-0,210	0,137	0,137	-11,036	-1,420	0,119	1,775	0,741	0,912
s152	Teflurano	-0,144	-0,119	0,120	0,120	-11,899	-1,661	0,101	1,756	0,636	0,827
s161	Metoxiflurano	-0,373	-0,284	0,122	0,122	-11,162	-0,613	0,111	1,865	0,870	1,086
s162	Isoflurano	-0,352	-0,265	0,097	0,097	-11,829	-0,918	0,088	2,845	0,801	1,094
s163	Enflurano	-0,410	-0,322	0,103	0,103	-11,449	-0,729	0,088	0,514	0,801	1,093
s164	Fluroxeno	-0,279	-0,274	0,127	0,127	-10,288	0,442	0,089	2,678	0,741	0,967
s089	Fluormetano	-0,188	-0,151	0,032	0,032	-12,923	2,946	0,071	1,381	0,267	0,335
s090	Tetrafluormetano	-0,138	-0,115	0,000	0,000	-16,789	0,506	0,048	0,000	0,320	0,476
s091	1-fluorbutano	-0,191	-0,153	0,064	0,064	-11,653	2,743	0,094	1,616	0,690	0,843
s092	1-fluorpentano	-0,191	-0,153	0,064	0,064	-11,561	2,719	0,096	1,623	0,831	1,011
s093	Clorometano	-0,175	-0,064	0,050	0,050	-10,477	3,650	0,106	1,757	0,372	0,425
s094	Diclorometano	-0,137	-0,106	0,075	0,075	-10,582	0,521	0,124	1,831	0,494	0,567
s095	Cloroformio	-0,101	-0,153	0,104	0,107	-10,839	-0,117	0,140	1,462	0,617	0,704
s096	Tetrachlorometano	-0,064	-0,219	0,000	0,000	-10,987	-0,629	0,153	0,001	0,739	0,839
s097	Cloroetano	-0,190	-0,132	0,060	0,060	-10,410	1,236	0,110	1,973	0,513	0,595
s098	1,1-dicloroetanp	-0,146	-0,149	0,089	0,091	-10,576	0,525	0,124	2,154	0,635	0,733
s099	1,2-dicloroetano	-0,164	-0,099	0,076	0,076	-10,676	0,535	0,122	0,000	0,635	0,735
Cetonas											
s181	Propanono	-0,407	-0,314	0,068	0,068	-10,773	0,793	0,097	2,915	0,547	0,647
s182	Butanono	-0,404	-0,312	0,074	0,075	-10,655	0,807	0,099	2,877	0,688	0,816
s183	2-pentanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,673	0,820	0,100	2,780	0,829	0,989

Tabela 5.5 (continuação)

Nº	Soluto	$q_1^-(CM1)$	$q_1^-(Mult)$	$q_1^+(Mult)$	$q_1^+(CM1)$	ϵ_{10MO}	ϵ_{1UMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{H100}	V_{H100}
s184	3-pentanona	-0,402	-0,308	0,074	0,075	-10,544	0,841	0,101	2,788	0,829	0,988
s185	3-metil-2-butanona	-0,401	-0,308	0,071	0,072	-10,560	0,837	0,100	2,765	0,829	0,988
s186	2-hexanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,675	0,818	0,102	2,787	0,970	1,152
s187	3-hexanona	-0,403	-0,310	0,071	0,073	-10,557	0,853	0,102	2,678	0,970	1,155
s188	4-metil-2-pentanona	-0,407	-0,315	0,078	0,078	-10,654	0,814	0,101	2,764	0,970	1,154
s189	3,3-dimetil-2-butanona	-0,403	-0,310	0,069	0,070	-10,504	0,864	0,101	2,858	0,970	1,150
s190	2-heptanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,676	0,815	0,102	2,752	1,111	1,329
s191	4-heptanona	-0,403	-0,310	0,077	0,077	-10,579	0,826	0,102	2,739	1,111	1,328
s192	5-metil-2-hexanona	-0,405	-0,312	0,079	0,081	-10,662	0,830	0,102	2,827	1,111	1,329
s193	2-octanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,678	0,813	0,103	2,774	1,252	1,496
s194	2-nonanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,679	0,812	0,103	2,743	1,392	1,671
s195	5-nonanona	-0,402	-0,309	0,076	0,077	-10,578	0,822	0,104	2,755	1,392	1,665
s196	5-metil-2-octanona	-0,405	-0,312	0,079	0,081	-10,664	0,827	0,104	2,834	1,392	1,654
s197	Di- <i>tert</i> -butil cetona	-0,404	-0,311	0,059	0,059	-10,279	0,917	0,104	2,846	1,392	1,646
s198	2-decanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,680	0,811	0,104	2,769	1,533	1,840
s199	2-undecanona	-0,405	-0,312	0,070	0,072	-10,681	0,811	0,104	2,738	1,674	2,008
s200	Ciclopentanona	-0,408	-0,315	0,080	0,081	-10,600	0,845	0,104	2,954	0,720	0,888
s201	Ciclohexanona	-0,406	-0,313	0,076	0,077	-10,477	0,853	0,106	3,046	0,861	1,048
s202	Ciclododecanona	-0,400	-0,307	0,082	0,083	-10,536	0,838	0,109	3,137	1,707	2,030
s203	5-hexen-2-ona	-0,404	-0,311	0,101	0,101	-10,372	0,715	0,106	2,761	0,927	1,101
Composto Multifuncional											
s550	4-aminoacetofenona	-0,565	-0,316	0,113	0,303	-8,841	-0,175	0,135	3,380	1,114	1,319
Naftalinas											
s423	Naftaleno	-0,101	-0,101	0,105	0,105	-8,835	-0,408	0,145	0,000	1,085	1,285
s424	1-metilnaftaleno	-0,111	-0,111	0,112	0,112	-8,690	-0,401	0,145	0,314	1,226	1,441
s425	2-metilnaftaleno	-0,108	-0,108	0,108	0,108	-8,712	-0,405	0,143	0,281	1,226	1,456
s426	1,2-dimetilnaftaleno	-0,104	-0,104	0,112	0,112	-8,617	-0,369	0,143	0,500	1,367	1,609
s427	1,3-dimetilnaftaleno	-0,110	-0,110	0,111	0,111	-8,625	-0,367	0,144	0,356	1,367	1,606
s428	1,4-dimetilnaftaleno	-0,103	-0,103	0,108	0,108	-8,587	-0,406	0,143	0,016	1,367	1,617
s429	1,5-dimetilnaftaleno	-0,109	-0,109	0,108	0,108	-8,608	-0,405	0,143	0,000	1,367	1,614
s430	1,7-dimetilnaftaleno	-0,110	-0,110	0,116	0,116	-8,621	-0,368	0,144	0,479	1,367	1,612
s431	1,8-dimetilnaftaleno	-0,116	-0,116	0,106	0,106	-8,532	-0,383	0,144	0,607	1,367	1,602
s432	2,3-dimetilnaftaleno	-0,103	-0,103	0,108	0,108	-8,687	-0,352	0,144	0,573	1,367	1,620

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(cm)$	$q_{-}(mult)$	$q_{+}(mult)$	$q_{+}(cm)$	δ_{HOMO}	δ_{LUMO}	π_F	μ_{CM}	V_{H100}	V_{L100}
s433	2,6-dimetilnaftaleno	-0,112	-0,112	0,112	0,112	-8,585	-0,401	0,142	0,036	1,367	1,617
s434	1-etilnaftaleno	-0,118	-0,118	0,117	0,117	-8,730	-0,403	0,141	0,310	1,367	1,611
s435	2-etilnaftaleno	-0,112	-0,112	0,113	0,113	-8,753	-0,352	0,142	0,393	1,367	1,612
s436	2,3,6-trimetilnaftaleno	-0,102	-0,102	0,108	0,108	-7,810	0,268	0,144	0,297	1,508	1,781
s439	Acenafteno	-0,094	-0,094	0,106	0,106	-8,590	-0,352	0,146	0,587	1,259	1,514
s557	1-naftilamina	-0,572	-0,160	0,111	0,304	-8,261	-0,382	0,154	1,488	1,185	1,396
s558	2-naftilamina	-0,569	-0,151	0,113	0,300	-8,368	-0,362	0,155	1,516	1,185	1,405
Anilinas e Compostos Heterocíclicos											
s536	Anilina	-0,571	-0,146	0,109	0,300	-8,610	0,418	0,135	1,461	0,860	0,960
s537	<i>o</i> -toluidina	-0,572	-0,146	0,108	0,302	-8,539	0,412	0,134	1,511	0,957	1,121
s538	<i>m</i> -toluidina	-0,572	-0,153	0,112	0,300	-8,567	0,414	0,134	1,364	0,957	1,125
s539	<i>p</i> -toluidina	-0,570	-0,141	0,108	0,299	-8,361	0,458	0,136	1,304	0,957	1,128
s540	2,6-dimetilanilina	-0,575	-0,129	0,104	0,303	-8,478	0,431	0,132	1,550	1,098	1,286
s541	2-cloroanilina	-0,563	-0,171	0,114	0,308	-8,664	0,128	0,144	1,812	0,939	1,091
s542	3-cloroanilina	-0,567	-0,153	0,123	0,302	-8,761	0,118	0,145	2,530	0,939	1,092
s543	4-cloroanilina	-0,566	-0,158	0,114	0,301	-8,584	0,103	0,148	2,848	0,939	1,089
s544	2-metoxianilina	-0,566	-0,212	0,112	0,312	-8,577	0,278	0,132	0,656	1,016	1,214
s545	3-metoxianilina	-0,571	-0,228	0,122	0,302	-8,560	0,391	0,134	2,156	1,016	1,212
s546	4-metoxianilina	-0,570	-0,189	0,118	0,299	-8,315	0,363	0,137	1,729	1,016	1,213
s547	2-nitroanilina	-0,577	-0,636	0,128	0,367	-9,164	-1,003	0,143	4,644	0,991	1,177
s548	3-nitroanilina	-0,560	-0,601	0,139	0,307	-9,286	-1,054	0,137	5,780	0,991	1,184
s549	4-nitroanilina	-0,549	-0,608	0,130	0,309	-9,464	-1,097	0,144	6,818	0,991	1,188
s555	<i>n</i> -metilanilina	-0,422	-0,148	0,115	0,318	-8,530	0,428	0,133	1,124	0,957	1,128
s556	<i>N,N</i> -dimetilanilina	-0,265	-0,153	0,115	0,116	-8,443	0,454	0,131	0,788	1,098	1,299
s709	Piperidina	-0,512	-0,097	0,060	0,315	-9,156	2,857	0,109	0,800	0,804	0,976
s715	Acridina	-0,326	-0,098	0,120	0,121	-8,606	-1,205	0,171	1,464	1,414	1,685
s716	Indol	-0,237	-0,225	0,136	0,330	-8,379	0,130	0,142	1,682	0,946	1,134
s717	Pirazol	-0,415	-0,279	0,148	0,351	-9,685	0,535	0,123	2,268	0,536	0,649
s718	Imidazol	-0,384	-0,329	0,163	0,337	-9,467	0,696	0,122	3,720	0,536	0,648
s719	<i>N</i> -metilimidazol	-0,383	-0,305	0,162	0,167	-9,363	0,691	0,122	3,490	0,677	0,821
s720	Pirazina	-0,309	-0,108	0,129	0,133	-10,156	-0,444	0,127	0,000	0,634	0,751
s721	2-metilpirazina	-0,311	-0,118	0,131	0,134	-10,105	-0,413	0,127	0,447	0,775	0,921
s722	2,5-dimetilpirazina	-0,306	-0,106	0,130	0,133	-9,747	-0,386	0,130	0,037	0,916	1,091

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	q_c (CMI)	q_c (Mull)	q_+ (Mull)	q_+ (CMI)	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{CMI}	V_{H100}	V_{H100}
s723	Quinoxalina	-0,291	-0,102	0,126	0,130	-9,585	-0,898	0,147	0,165	1,003	1,198
s724	Pirimidina	-0,390	-0,202	0,139	0,144	-10,290	-0,413	0,126	1,754	0,634	0,752
s725	Quinoxalina	-0,395	-0,138	0,138	0,143	-9,593	-0,932	0,146	2,335	1,003	1,193
s726	Piridazina	-0,168	-0,115	0,131	0,134	-9,936	-0,502	0,127	3,094	0,634	0,749
s727	Cinnolina	-0,135	-0,137	0,132	0,135	-9,612	-0,965	0,148	2,947	1,030	1,192
s734	Oxazol	-0,399	-0,152	0,171	0,176	-10,027	0,218	0,112	1,333	0,495	0,619
s735	Benzoxazol	-0,376	-0,121	0,166	0,171	-9,564	-0,387	0,135	1,128	0,864	1,062
s736	Isoxazol	-0,265	-0,256	0,149	0,154	-10,326	-0,140	0,114	2,828	0,495	0,617
s737	1,2-benzisoxazol	-0,238	-0,184	0,147	0,151	-9,744	-0,690	0,136	3,375	0,864	1,062
s738	2,1-benzisoxazol	-0,275	-0,200	0,151	0,156	-9,015	-1,067	0,149	3,255	0,864	1,058
<i>Nitrilas</i>											
s248	Acetonitrila	-0,341	-0,157	0,062	0,066	-12,333	1,402	0,098	3,887	0,404	0,458
s249	Propionitrila	-0,341	-0,158	0,068	0,072	-12,012	1,423	0,101	3,962	0,545	0,628
s250	1-cianopropano	-0,341	-0,156	0,070	0,074	-11,885	1,407	0,103	4,024	0,686	0,797
s251	2-cianopropano	-0,341	-0,155	0,077	0,081	-12,073	1,459	0,102	4,002	0,686	0,799
s252	1-cianobutano	-0,341	-0,156	0,070	0,074	-11,802	1,404	0,104	4,072	0,827	0,968
s253	1-ciano-2-metilpropano	-0,344	-0,153	0,072	0,077	-11,988	1,415	0,104	4,008	0,827	0,963
s254	2-cianobutano	-0,343	-0,151	0,080	0,084	-12,000	1,472	0,103	4,008	0,827	0,966
s255	2-ciano-2-metilpropano	-0,341	-0,148	0,052	0,052	-12,338	1,502	0,103	4,026	0,827	0,959
s256	1-cianopentano	-0,341	-0,156	0,070	0,074	-11,699	1,402	0,105	4,085	0,968	1,137
s532	Benzonitrila	-0,334	-0,103	0,116	0,116	-10,095	-0,576	0,132	4,363	0,871	1,022
s533	2-metilbenzonitrila	-0,339	-0,111	0,115	0,115	-9,581	-0,360	0,131	4,211	1,012	1,179
s535	Fenilacetnitrila	-0,338	-0,155	0,108	0,108	-9,990	-0,093	0,124	4,065	1,012	1,188
<i>Fenóis</i>											
s589	Fenol	-0,449	-0,228	0,196	0,368	-9,175	0,291	0,124	1,250	0,775	0,929
s593	2,3-dimetilfenol	-0,451	-0,229	0,197	0,369	-8,994	0,292	0,125	0,777	1,057	1,255
s594	2,4-dimetilfenol	-0,448	-0,226	0,196	0,368	-8,848	0,345	0,127	1,031	1,057	1,247
s595	2,5-dimetilfenol	-0,449	-0,227	0,196	0,368	-8,910	0,304	0,127	1,235	1,057	1,253
s596	2,6-dimetilfenol	-0,449	-0,228	0,199	0,370	-8,961	0,299	0,126	1,196	1,057	1,250
s597	3,4-dimetilfenol	-0,450	-0,228	0,196	0,368	-8,894	0,313	0,127	1,208	1,057	1,249
s598	3,5-dimetilfenol	-0,451	-0,229	0,196	0,368	-9,037	0,297	0,125	1,353	1,057	1,259
s599	2-etilfenol	-0,450	-0,228	0,197	0,369	-9,010	0,331	0,124	0,864	1,057	1,253
s600	3-etilfenol	-0,451	-0,229	0,196	0,368	-9,102	0,293	0,124	1,121	1,057	1,254

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(\text{cm})$	$q_{-}(\text{Mult})$	$q_{+}(\text{Mult})$	$q_{+}(\text{cm})$	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{CM1}	V_{HOMO}	V_{LUMO}
s601	4-etilfenol	-0,450	-0,228	0,196	0,368	-8,953	0,337	0,125	1,411	1,057	1,254
s602	2,3,5-trimetilfenol	-0,451	-0,229	0,197	0,368	-8,885	0,297	0,126	1,053	1,198	1,416
s603	2,4,5-trimetilfenol	-0,448	-0,227	0,195	0,367	-8,753	0,338	0,127	1,328	1,198	1,417
s604	2,4,6-trimetilfenol	-0,449	-0,229	0,199	0,370	-8,612	0,409	0,127	1,214	1,198	1,409
s605	2,3,6-trimetilfenol	-0,451	-0,230	0,199	0,370	-8,907	0,288	0,126	0,953	1,198	1,419
s606	3,4,5-trimetilfenol	-0,451	-0,229	0,195	0,367	-8,826	0,336	0,127	1,491	1,198	1,414
s607	2-propilfenol	-0,450	-0,228	0,197	0,369	-9,012	0,324	0,122	0,866	1,198	1,427
s608	3-propilfenol	-0,451	-0,229	0,196	0,368	-9,108	0,286	0,122	1,144	1,198	1,424
s609	4-propilfenol	-0,449	-0,228	0,196	0,368	-8,958	0,331	0,123	1,420	1,198	1,430
s610	2-isopropilfenol	-0,450	-0,229	0,197	0,369	-9,076	0,299	0,121	1,010	1,198	1,423
s611	4-isopropilfenol	-0,450	-0,228	0,196	0,368	-9,002	0,336	0,123	1,366	1,198	1,420
s612	4-butilfenol	-0,449	-0,228	0,196	0,368	-8,959	0,330	0,122	1,417	1,339	1,591
s613	2-sec-butilfenol	-0,449	-0,228	0,197	0,369	-9,061	0,309	0,120	0,976	1,339	1,589
s614	2-tert-butilfenol	-0,450	-0,228	0,196	0,367	-9,043	0,317	0,120	0,947	1,339	1,588
s615	4-tert-butilfenol	-0,449	-0,228	0,196	0,368	-8,989	0,356	0,122	1,353	1,339	1,581
s616	2-isopropil-5-metilfenol	-0,448	-0,226	0,195	0,367	-8,964	0,286	0,122	1,317	1,339	1,602
s617	4-tert-pentilfenol	-0,449	-0,228	0,195	0,367	-8,898	0,343	0,122	1,474	1,480	1,751
s618	2-fenilfenol	-0,447	-0,227	0,196	0,366	-8,700	-0,298	0,149	1,492	1,383	1,625
s619	3-fenilfenol	-0,450	-0,228	0,197	0,369	-8,913	-0,406	0,147	1,167	1,383	1,629
s620	4-fenilfenol	-0,447	-0,225	0,197	0,369	-8,642	-0,335	0,152	1,205	1,383	1,629
s621	2-fluorfenol	-0,431	-0,209	0,199	0,371	-9,358	-0,053	0,122	2,806	0,793	0,967
s622	3-fluorfenol	-0,445	-0,223	0,199	0,371	-9,464	-0,059	0,121	2,641	0,793	0,970
s623	4-fluorfenol	-0,446	-0,224	0,198	0,370	-9,273	-0,057	0,123	1,784	0,793	0,968
s624	2-clorofenol	-0,437	-0,216	0,200	0,371	-9,041	0,028	0,136	2,661	0,898	1,054
s625	3-clorofenol	-0,446	-0,224	0,198	0,370	-9,276	-0,023	0,135	2,587	0,898	1,063
s626	4-clorofenol	-0,446	-0,224	0,198	0,370	-9,009	0,048	0,138	1,761	0,898	1,056
s627	3,4-diclorofenol	-0,443	-0,221	0,199	0,371	-9,055	-0,217	0,146	3,033	1,020	1,188
s628	3,5-diclorofenol	-0,442	-0,221	0,201	0,372	-9,423	-0,271	0,145	1,701	1,020	1,194
s629	4-cloro-2-metilfenol	-0,445	-0,223	0,198	0,370	-8,925	0,079	0,135	1,734	1,038	1,226
s630	4-cloro-3-metilfenol	-0,447	-0,225	0,198	0,369	-8,937	0,086	0,135	1,848	1,038	1,222
s631	2-bromofenol	-0,426	-0,203	0,195	0,367	-9,309	0,023	0,142	2,307	0,950	1,098
s632	3-bromofenol	-0,444	-0,222	0,199	0,370	-9,419	-0,075	0,143	2,448	0,950	1,103
s633	4-bromofenol	-0,446	-0,224	0,199	0,370	-9,313	-0,027	0,143	1,630	0,950	1,098

Tabela 5.5 (continuação)

No	Soluto	$q_{-}(\text{CMI})$	$q_{-}(\text{Mull})$	$q_{+}(\text{Mull})$	$q_{+}(\text{CMI})$	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	π_F	μ_{CMI}	V_{HOMO}	V_{LUMO}
s634	2-iodofenol	-0,425	-0,203	0,194	0,366	-8,741	-0,286	0,161	2,483	1,033	1,151
s635	3-iodofenol	-0,445	-0,223	0,198	0,370	-9,037	-0,446	0,162	2,554	1,033	1,158
s636	4-iodofenol	-0,447	-0,225	0,198	0,370	-8,960	-0,408	0,162	1,710	1,033	1,156
s637	2-metoxifenol	-0,437	-0,215	0,196	0,368	-9,154	0,158	0,125	2,147	0,975	1,176
s638	3-metoxifenol	-0,449	-0,279	0,196	0,368	-8,944	0,285	0,127	1,783	0,975	1,172
s639	4-metoxifenol	-0,449	-0,227	0,195	0,367	-8,757	0,217	0,128	2,206	0,975	1,176
s640	2-cianofenol	-0,435	-0,213	0,204	0,375	-9,608	-0,567	0,134	5,590	0,930	1,101
s641	3-cianofenol	-0,443	-0,222	0,201	0,372	-9,624	-0,690	0,134	3,156	0,930	1,101
s642	4-cianofenol	-0,442	-0,220	0,201	0,373	-9,522	-0,573	0,136	4,386	0,930	1,105
s643	2-nitrofenol	-0,590	-0,645	0,259	0,423	-9,904	-1,222	0,130	4,150	0,949	1,146
s644	3-nitrofenol	-0,532	-0,598	0,202	0,373	-9,995	-1,240	0,116	5,955	0,949	1,160
s645	4-nitrofenol	-0,541	-0,606	0,206	0,377	-10,169	-1,081	0,128	5,236	0,949	1,161
s646	Catecol	-0,463	-0,244	0,208	0,380	-8,920	0,240	0,126	2,127	0,834	1,000
s647	Resorcinol	-0,448	-0,294	0,196	0,368	-9,004	0,223	0,127	1,745	0,834	1,003
s648	Hidroquinona	-0,449	-0,227	0,195	0,367	-8,762	0,174	0,128	2,373	0,834	1,004
s649	Meil paraben	-0,475	-0,390	0,201	0,372	-9,530	-0,423	0,127	1,589	1,132	1,364
s650	<i>n</i> -butilparaben	-0,478	-0,394	0,201	0,372	-9,452	-0,395	0,124	1,436	1,555	1,864
s590	<i>o</i> -cresol	-0,448	-0,226	0,196	0,368	-9,036	0,306	0,125	0,970	0,916	1,090
s591	<i>m</i> -cresol	-0,450	-0,228	0,196	0,368	-9,077	0,302	0,126	1,522	0,916	1,085
s592	<i>p</i> -cresol	-0,450	-0,228	0,196	0,368	-8,952	0,326	0,127	1,332	0,916	1,088
s651	1-naftol	-0,449	-0,227	0,199	0,371	-8,543	-0,357	0,147	0,973	1,144	1,361
s652	2-naftol	-0,449	-0,227	0,197	0,369	-8,720	-0,450	0,147	1,000	1,144	1,360

As energias ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO} estão em unidades de (Hartree), $\langle\mu\rangle$ em (Debye), $V_{\text{H}}/100$ em ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e $V_{\text{m}}/100$ em ($\text{\AA}^3$).

Todos os sete parâmetros teóricos foram calculados para geometria otimizada pelo algoritmo *BFGS* (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*)¹⁹⁻²² como implementado nos programas *AMSOL-5.4* e *MOPAC-93*. A geometria molecular é considerada otimizada quando passa pelos critérios de convergência adotado. Neste estudo, todas as moléculas foram otimizadas, calculando-se a força resultante sobre os átomos na molécula, através do deslocamento dos átomos na direção determinada pela força até que a energia total convirja para um valor mínimo pre definido e que não haja diferença de energia entre dois ciclos *SCF* consecutivos, ou seja, quando atingimos um ponto de mínima na superfície de energia potencial. O critério adotado neste estudo para a convergência do processo *SCF* foi de 10^{-8} kcal mol⁻¹ para a diferença de energia entre dois ciclos *SCF* e $\leq 0,01$ para a norma do gradiente

Análogo ao modelo de Famini, podemos descrever o logaritmo da constante de incorporação (propriedade físico-química de interesse) através de uma relação linear teórica de energia livre de solvatação dada pela equação (5.25) a qual contém sete parâmetros teóricos.

$$\text{Log}(K_s) = a_0 + a_1 \epsilon_{\text{HOMO}} + a_2 \epsilon_{\text{LUMO}} + a_3 \langle \mu \rangle + a_4 \pi_F + a_5 q_+ + a_6 |q_-| + a_7 (V/100) \quad (5.25)$$

Cabe aqui observar que neste estudo mostraremos pela primeira vez uma análise detalhada do uso de regressão linear múltipla usando parâmetros teóricos (obtidos através de cálculos de química quântica) como descritores para estudar solubilização em sistema micelar. No próximo capítulo mostraremos os resultados do uso destes parâmetros teóricos como descritores em estudos que envolvam transferência de um soluto e sua cavidade da fase aquosa até a micela micelizada.

Referências

1. Hopfinger, A.J.; **1980**, *J. Am. Chem. Soc.*; **102**, 7126.
2. McGowan, J.C.; **1978**, *J. App. Chem. Biotechnol.*; **28**, 599.
3. McGowan, J.C.; Ahmad, P.; Mellors, A.; **1979**, *Canad. J. Pharm. Sci.*; **14**, 72.
4. McGowan, J.C.; **1984**, *J. App. Chem. Biotechnol.*; **34A**, 38.
5. Storer, J.W.; Giensen, D.J.; Cramer, J.C.; Truhlar, D.G.; **1995**, *J Comput-Aided Mol. Design*; **9**, 87.
6. Mulliken, R.S.; **1935**, *J. Chem. Phys.*, **3**, 564.
7. Mulliken, R.S.; **1955**, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833.
8. Mulliken, R.S.; **1962**, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3428.
9. Armstrong, D.R.; Perkins, P.G.; Stewart, J.J.P.; **1973**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 838.
10. Jorgensen, W.L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.D.; Impey, R.W.; Klein, **1983**, *J. Chem. Phys.*; **79**, 926.
11. Scrocco, E.; **1978**, *Adv. Quantum Chem.*, **11**, 115.
12. Srebrenik, S.; Weinstein, H.; Pauncz, R.; **1972**, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 4, 19.
13. Stark, B.; em Hellwege, K.H. e Hellwege, A.M. (Eds), **1982**, *Molecular Constants from Microwave Spectroscopy, Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol 4*, Springer-Verlag, Berlin, 136.

14. Demaison, J.; Hutner, W.; Stark, B.; Buck, I.; Ticher, R.; Winnewisser, M.; em Hellwege, K.H.; (Eds), **1974**, *Molecular Constants, Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 6*, Springer-Verlag, Berlin, 261.
15. Demaison, J.; Hutner, W.; Tiemann, E.; em Hellwege, K.H.; (Eds), **1982**, *Molecular Constants, Landolt-Börnstein, New Series, Group II, Vol. 14a*, Springer-Verlag, Berlin, 584.
16. Nelson, R.D.; Lide, D.R.; Maryott, A. A.; **1967**, *Natl. Stand., Ref. Data Ser., United States National Bureau of Standards*, NSRDS-NBS 10.
17. Kurtz, H.A.; Stewart, J.J.P.; Dieter, J.; **1990**, *J. Comp. Chem.*; **82**, 11.
18. Dewar, M.J.S.; Stewart, J.J.P. ; **1994**, *Chem. Phys. Lett.*; **111**, 416.
19. Broyden, C.G.; **1967**, *Math. Comput.*, **21**, 368.
20. Fletcher, R.; **1970**, *J. Comput.*, **13**, 317.
21. Goldfarb, D.; **1970**, *Math. Comput.*, **24**, 23.
22. Shanno, F.; **1970**, *Math. Comput.*, **24**, 647.

Capítulo 6

Resultado e Discussão

Nossos resultados mostram que as equações de regressão linear teórica usadas para descrever a incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos são quimicamente consistentes com aquelas obtidas empregando os parâmetros empíricos de Abraham. Porém a metodologia apresenta algumas limitações quando aplicada a micelas formadas por detergentes catiônicos e não iônicos.

6.1 Resultados

Neste capítulo, mostraremos pela primeira vez uma análise detalhada do uso de parâmetros teóricos como descritores, para estudar incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes. Discutiremos os resultados, para a incorporação de uma série de solutos em micelas aquosas formadas por *SDS*, *SDS* modificado pela adição do polímero poli(etilenoglicol) (*PEG-poly (ethylene glycol)*), brometo de dodeciltrimetilamônio (*DTAB – dodecyltrimethylammonium bromide*), brometo de hexadeciltrimetilamônio, (*CTAB – hexadecyltrimethylammonium bromide*) e éter dodecíl (23) polioxietileno (*Brij-35 – polyoxyethylene (23) dodecyl ether*).

6.1.1 Micelas formadas por *SDS* e *SDS-PEG*

Primeiro, mostraremos os resultados da análise por regressão linear múltipla, efetuados com a equação (5.25), para parâmetros calculados através do hamiltoniano *MNDO*. A incorporação de 66 solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *SDS*, é descrita pela seguinte equação:

$$\log (K_s) = - 0,48 - 3,76 |q_-| + 1,27 q_+ + 2,97 (V_x/100) \quad (6.1)$$

$$(SDS: n = 66; R = 0,969; sd = 0,21; F = 316)$$

Os coeficientes dos parâmetros teóricos ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle \mu \rangle$ e π_F da equação (5.25) são essencialmente zero e não são estatisticamente significativos; por isso, não aparecem na equação (6.1). O relativo sucesso do emprego da metodologia no estudo de incorporação de solutos não iônicos em micelas de *SDS*¹ (os resultados são apresentados com maiores detalhes no Apêndice A) levou-nos a aplicar a metodologia para o mesmo conjunto de solutos porém usando parâmetros calculados a partir do hamiltoniano *MNDO-PM3*, o qual difere do hamiltoniano *MNDO* no método de parametrização, no conjunto de parâmetros usados para reproduzir o calor de formação de moléculas e no segundo termo da equação (4.59) acrescentado para corrigir os excessos de longo alcance no termo de repulsão caroço-carço.

Na Tabela 6.1, mostramos os valores de $\log (K_s)$ obtidos por técnicas experimentais e os valores dos parâmetros teóricos calculados a partir do hamiltoniano *MNDO-PM3*. Cabe aqui observar que, no caso do gás nobre Argônio, somente calculamos o parâmetro V_x ; conseqüentemente, este soluto só entra no cômputo da equação de regressão final. A equação de regressão final que correlaciona melhor os parâmetros teóricos com $\log (K_s)$ contém somente os termos $|q_-|$, q_+ e $V_x/100$.

$$\log (K_s) = - 0,56 - 2,94 |q_-| + 1,66 q_+ + 3,00 (V_x/100) \quad (6.2)$$

$$(SDS: n = 66; R = 0,971; sd = 0,20; F = 345,3)$$

Tabela 6.1 Valores de $\log(K_s)$ e dos sete parâmetros teóricos (calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3*) usados para descrever a incorporação de (66) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *SDS*.

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q_- $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CMI}	$V_x/100$
<i>Álcoois</i>									
s324	Metanol	-0,574	0,528	0,355	0,085	-11,138	3,508	1,593	0,308
s325	Etanol	-0,125	0,529	0,356	0,092	-11,126	3,358	1,607	0,449
s326	1-Propanol	0,308	0,530	0,359	0,096	-10,883	3,229	1,516	0,590
s327	2-Propanol	0,146	0,530	0,359	0,096	-11,038	3,276	1,583	0,590
s328	1-Butanol	0,724	0,530	0,359	0,098	-10,887	3,159	1,531	0,731
s330	2-Butanol	0,477	0,534	0,363	0,098	-10,920	3,186	1,712	0,731
s331	2-Metil-2-Propanol	0,663	0,525	0,359	0,098	-11,278	3,254	1,553	0,731
s332	1-Pentanol	1,224	0,530	0,359	0,100	-10,889	3,114	1,497	0,872
s336	3-Metil-1-Butanol	1,161	0,528	0,358	0,100	-10,782	3,155	1,570	0,872
s340	1-Hexanol	1,624	0,530	0,359	0,101	-10,890	3,083	1,522	1,013
s341	2-Hexanol	1,591	0,534	0,363	0,101	-10,936	3,050	1,764	1,013
s347	1-Heptanol	2,071	0,530	0,359	0,102	-10,891	3,061	1,491	1,154
s351	1-Octanol	2,437	0,530	0,359	0,103	-10,893	3,046	1,518	1,295
s653	Alcool Benzílico	0,996	0,522	0,357	0,120	-9,641	0,319	1,618	0,916
<i>Gases e Hidrocarbonetos Alifáticos</i>									
s010	Oxigênio	-0,148	0,000	0,000	0,053	-10,733	-0,982	0,000	0,183
s009	Argônio	-0,137	0,000	0,000					0,190
s015	Metano	0,079	0,000	0,000	0,084	-13,642	4,245	0,000	0,250
s016	Etano	0,792	0,000	0,000	0,094	-11,976	3,892	0,000	0,390
s017	Propano	1,342	0,000	0,000	0,097	-11,506	3,715	0,000	0,531
s049	Ciclohexano	2,431	0,000	0,000	0,107	-11,290	3,476	0,000	0,845
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados</i>									
s389	Benzeno	1,354	0,102	0,102	0,122	-9,751	0,396	0,000	0,716
s564	Nitrobenzeno	1,356	0,534	0,134	0,124	-10,602	-1,134	5,075	0,891
s465	Clorobenzeno	1,841	0,102	0,117	0,133	-9,388	0,063	1,583	0,839
s390	Tolueno	1,733	0,109	0,105	0,125	-9,442	0,377	0,255	0,857
s391	Etilbenzeno	2,438	0,115	0,112	0,122	-9,444	0,388	0,300	0,998
s394	<i>p</i> -Xileno	2,209	0,101	0,105	0,125	-9,182	0,357	0,025	0,998
s490	Anisole	1,462	0,287	0,120	0,126	-9,140	0,338	1,080	0,916
s423	Naftaleno	2,566	0,101	0,105	0,145	-8,835	-0,408	0,000	1,085
s424	1-Metilnaftaleno	3,064	0,111	0,112	0,145	-8,690	-0,401	0,314	1,226
s421	Bifenil	3,096	0,102	0,111	0,146	-8,918	-0,361	0,000	1,324
s443	Antraceno	3,772	0,100	0,108	0,171	-8,248	-0,970	0,000	1,454
<i>Ácidos Carboxílicos e Derivados</i>									
s576	Acetanilida	1,255	0,431	0,332	0,130	-9,028	0,155	3,426	1,113
s250	1-Cianopropano	0,633	0,341	0,074	0,103	-11,885	1,407	4,024	0,686
s580	Ácido Benzóico	1,560	0,519	0,397	0,122	-10,133	-0,533	2,386	0,932
s569	Benzamida	0,882	0,645	0,331	0,128	-10,040	-0,410	3,649	0,973
s532	Benzonitrila	1,387	0,334	0,116	0,132	-10,095	-0,576	4,363	0,871
s582	3-Metil Ácido Benzóico	1,919	0,519	0,396	0,123	-9,817	-0,496	2,663	1,073
s583	4-Metil Ácido Benzóico	1,851	0,520	0,396	0,125	-9,865	-0,522	2,724	1,073
<i>Éteres</i>									
s169	1,4-Dioxano	0,114	0,348	0,064	0,103	-10,448	2,840	0,000	0,681

Tabela 6.1 (continuação)

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q_- $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CM1}	$V_x/100$
<i>Compostos Halogenados</i>									
s144	Iodoetano	1,342	0,160	0,070	0,155	-9,445	-0,445	1,944	0,649
s146	1-Iodobutano	2,057	0,154	0,072	0,141	-9,447	-0,451	1,973	0,930
s151	Halotano	1,057	0,150	0,138	0,119	-11,036	-1,420	1,775	0,741
s094	Diclorometano	0,556	0,137	0,076	0,124	-10,582	0,521	1,831	0,494
s095	Clorofórmio	1,025	0,101	0,107	0,140	-10,839	-0,117	1,462	0,617
s096	Tetraclorometano	1,548	0,064	0,000	0,153	-10,987	-0,629	0,000	0,739
<i>Aldeídos e Cetonas</i>									
s181	Propanona	-0,045	0,407	0,068	0,097	-10,773	0,793	2,915	0,547
s182	2-Butanona	0,327	0,404	0,075	0,099	-10,655	0,807	2,877	0,688
s186	2-Hexanona	1,235	0,405	0,072	0,102	-10,675	0,818	2,787	0,970
s190	2-Heptanona	1,676	0,405	0,072	0,102	-10,676	0,815	2,752	1,111
s506	Acetofenona	1,522	0,408	0,119	0,123	-10,008	-0,355	2,989	1,014
s183	2-Pentanona	0,799	0,405	0,072	0,100	-10,673	0,820	2,780	0,829
s512	Etilfenil Cetona	1,732	0,404	0,118	0,122	-9,999	-0,318	2,890	1,155
s513	Benzofenona	2,653	0,389	0,111	0,132	-9,888	-0,275	3,007	1,481
<i>Aminas Aromáticas</i>									
s536	Anilina	0,676	0,571	0,300	0,135	-8,610	0,418	1,461	0,816
s539	<i>p</i> -Toluidina	1,278	0,570	0,299	0,136	-8,361	0,458	1,304	0,957
<i>Fenóis e Naftóis</i>									
s589	Fenol	0,967	0,449	0,368	0,124	-9,175	0,291	1,250	0,775
s623	4-Fluorofenol	1,204	0,446	0,370	0,123	-9,273	-0,057	1,784	0,793
s626	4-Clorofenol	1,583	0,446	0,370	0,138	-9,009	0,048	1,761	0,898
s633	4-Bromofenol	1,826	0,446	0,370	0,143	-9,313	-0,027	1,630	0,950
s636	4-Iodofenol	2,089	0,447	0,370	0,162	-8,960	-0,408	1,710	1,033
s645	4-Nitrofenol	1,284	0,541	0,377	0,128	-10,169	-1,081	5,236	0,949
s590	<i>o</i> -Cresol	1,330	0,448	0,368	0,125	-9,036	0,306	0,970	0,916
s591	<i>m</i> -Cresol	1,348	0,450	0,368	0,126	-9,077	0,302	1,522	0,916
s592	<i>p</i> -Cresol	1,372	0,450	0,368	0,127	-8,952	0,326	1,332	0,916
s651	1-Naftol	2,017	0,449	0,371	0,147	-8,543	-0,357	0,973	1,144
s652	2-Naftol	2,232	0,449	0,369	0,147	-8,720	-0,450	1,000	1,144

^a Os valores de log (K_s) foram obtidos a partir da média dos valores experimentais de (K_s) apresentados na referência², as energias de ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO} são expressas em (hartree), momento de dipolo $\langle\mu\rangle$ em Debye (D) e V_x em ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Para que os parâmetros teóricos escolhidos espelhem as propriedades específicas no ambiente de solubilização dos solutos, os valores e os sinais dos coeficientes da equação de regressão linear teórica, devem ser compatíveis com os da equação (2.7). Esta foi obtida para o mesmo conjunto de dados (porém usando parâmetros empíricos) o qual, foi mostrado por Quina et al.², ser compatível com o processo de transferir um soluto e sua cavidade da fase aquosa até a fase micelar. Para este propósito, é instrutivo comparar a equação (6.2) com a equação (2.7). Comparando as duas equações, podemos esperar que o coeficiente do termo $|q_-|$ fosse grande e negativo e que o termo q_+ fosse desprezível. Embora essa expectativa é confirmada para $|q_-|$, o termo q_+ contribui para a equação (6.2), ou seja, é estatisticamente significativa. A origem dessa aparente discrepância é solucionada pela análise da correlação do termo $\Sigma\beta_2$ da equação (2.7) com o equivalente calculado através das cargas formais, dada pela seguinte relação.

$$\Sigma\beta_2 = 0,04 + 1,22 |q_-| - 0,62 q_+ \quad (6.3)$$

(SDS: $n = 66$; $R = 0,874$; $sd = 0,09$; $F = 102,2$)

Quando a equação (6.3) é levada em consideração, as equações (6.2) e (2.7) levam à mesma conclusão sobre a natureza dos fatores envolvidos na incorporação, pois nas duas equações, (6.2) e (2.7), os termos estatisticamente significativos são $\Sigma\beta_2$ e $V_x/100$.

Como era de se esperar, o resultado da análise por regressão linear múltipla, efetuado com a equação (5.25) para o conjunto de dados da Tabela 6.1, mostra novamente que, os coeficientes dos parâmetros teóricos $\varepsilon_{\text{HOMO}}$, $\varepsilon_{\text{LUMO}}$, $\langle\mu\rangle$ e π_F da equação (5.25) são essencialmente zero e não são estatisticamente significativos. Este resultado é confirmado através da análise de sd e F parciais, cujos resultados são mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Resumo da análise estatística (desvio padrão sd e valores de F parcial) para os coeficientes da equação (5.25), mantendo todos os termos, e para a equação final (6.2) onde somente as cargas formais e o termo de cavidade são mantidos.

termo	eq. (5.25) coeficiente	sd	F parcial	eq. (6.2) coeficiente	sd	F parcial
constante	-1,838	0,746		-0,562	0,088	
$ q_- $	-2,943	0,424	117,681	-2,937	0,230	117,68
q_+	1,565	0,404	20,013	1,655	0,307	20
π_F	0,055	0,023	0,371 ^b			
$\varepsilon_{\text{HOMO}}$	-0,067	0,057	2,063 ^b			
$\varepsilon_{\text{LUMO}}$	0,048	0,036	3,108 ^b			
μ_{CM1}	-0,003	0,043	-0,464 ^b			
$V_x/100$	2,910	0,144	594	2,998	0,09	594

Os parâmetros usados na análise estatística (Tabela 6.1) foram calculados através o hamiltoniano MNDO-PM3. ^b Valores estatisticamente não significativos.

Note que as duas equações (6.1) e (6.2) são similares, isto é, descrevem o mesmo comportamento, diferindo apenas na magnitude dos coeficientes. A similaridade das equações de regressão (6.1) e (6.2), indica que o tipo de hamiltoniano semi-empírico empregado para calcular os valores dos parâmetros teóricos não é relevante no contexto da metodologia.

A correlação expressa através da equações (6.2), permite estimar os coeficientes de incorporação micelar para uma série de 66 solutos não iônicos com precisão de um fator dois usando parâmetros teóricos como descritores e calculados unicamente a partir da estrutura molecular do soluto.

Em termos matemáticos, os resultados obtidos através de relações lineares teóricas de energia livre de solvatação, são consistentes com os resultados obtidas através de *LSERs*, usando como descritores, os parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham.

Na Figura (6.1), mostramos uma comparação entre os valores experimentais de (K_s) e calculados através da equação (6.2).

Figura 6.1 Comparação entre os valores experimentais e calculados de (K_s) para a incorporação de (66) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por SDS.

Os resultados mostrados acima, confirmam nossa expectativas quanto ao uso de relações lineares teóricas de energia livre de solvatação para identificar e quantificar os fatores que contribuem para a incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas. A interpretação físico-química das equações de regressão linear teórica será discutida na seção (6.2).

Nosso próximo passo foi aplicar a metodologia para um outro tipo de sistema organizado formado por detergente aniônico. Recentemente, em nosso laboratório Leiva³ utilizou métodos fotofísicos, cromatográficos e de solubilização em saturação para determinar valores de K_s para a incorporação de solutos não iônicos em agregados de detergente-polímero formado por dodecil sulfato de sódio (SDS) e poli(etilenoglicol) (PEG) em solução aquosa de NaCl 0,1M. Na Tabela 6.3, mostramos os valores de $\log(K_s)$ determinados por Leiva e os valores dos parâmetros teóricos para cada soluto, usados para descrever a incorporação de 37 solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por SDS-PEG. O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.3, levando em conta os sete parâmetros teóricos, fornece a seguinte equação de regressão.

$$\log(K_s) = -0,27 - 3,31 |q_-| + 2,58 q_+ + 0,16 \pi_F + 0,22 \epsilon_{\text{HOMO}} - 0,08 \epsilon_{\text{LUMO}} + 0,03 \langle \mu \rangle + 2,27 (V_x/100) \quad (6.4)$$

$$(SDS\text{-}PEG: n = 37; R = 0,969; sd = 0,30; F = 65)$$

Analisando a equação de regressão (6.4), observamos que, como no caso das micelas formadas por SDS, os coeficientes dos parâmetros ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle \mu \rangle$ e π_F não são estatisticamente significativos. A equação de regressão final, que melhor descreve o processo de incorporação novamente contém apenas os termos $|q_-|$, q_+ e $V_x/100$.

Tabela 6.3 Valores de $\log(K_s)$ e dos parâmetros teóricos (calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3*) usados para descrever a incorporação de (37) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *SDS* e agregados de *-PEG*

No	Soluto	$^a \log(K_s)$	$ q $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CM1}	$V_x/100$	R_2	$\alpha_{calc}(O)$	$\alpha_{calc}(D)$
<i>Alcoois</i>												
s653	Álcool Benzílico	0,620	0,522	0,357	0,120	-9,641	0,319	1,618	0,916	0,803	1,244	1,325
s657	2-Feniletanol	0,640	0,531	0,360	0,119	-9,595	0,288	1,520	1,057	0,811	1,422	1,511
<i>Amidas</i>												
s569	Benzamida	0,320	0,645	0,331	0,128	-10,040	-0,410	3,649	0,973	0,990	1,371	1,479
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i>												
s389	Benzeno	1,460	0,102	0,102	0,122	-9,751	0,396	0,000	0,716	0,610	0,972	1,038
s390	Tolueno	1,710	0,109	0,105	0,125	-9,442	0,377	0,255	0,857	0,601	1,169	1,250
s421	Bifenil	2,880	0,102	0,111	0,146	-8,918	-0,361	0,000	1,324	1,360	2,058	2,282
s443	Antraceno	4,510	0,100	0,108	0,171	-8,248	-0,970	0,000	1,454	2,290	2,546	2,951
s457	Perileno	5,490	0,100	0,111	0,198	-7,987	-1,275	0,000	1,954	3,256	3,641	4,590
s465	Clorobenzeno	1,900	0,102	0,117	0,133	-9,388	0,063	1,583	0,839	0,718	1,223	1,315
s482	1,2-Dibromobenzeno	2,350	0,092	0,124	0,154	-9,863	-0,448	1,869	1,066	1,190	1,705	1,826
s483	1,3-Dibromobenzeno	2,340	0,087	0,141	0,157	-9,945	-0,429	1,288	1,066	1,170	1,746	1,879
s484	1,4-Dibromobenzeno	2,330	0,077	0,127	0,157	-9,869	-0,319	0,000	1,066	1,150	1,754	1,890
s513	Benzofenona	2,320	0,389	0,111	0,132	-9,888	-0,275	3,007	1,481	1,447	2,160	2,328
s423	Naftaleno	2,110	0,101	0,105	0,145	-8,835	-0,408	0,000	1,085	1,340	1,690	1,861
s432	2,3-Dimetilnaftaleno	3,380	0,103	0,108	0,144	-8,687	-0,352	0,573	1,367	1,431	2,112	2,326
s439	Acenafieno	2,900	0,094	0,106	0,146	-8,590	-0,352	0,587	1,259	1,604	2,005	2,208
<i>Compostos Halogenados</i>												
s142	Iodometano	0,840	0,135	0,058	0,159	-9,468	3,490	1,612	0,508	0,676	0,800	0,835
s144	Iodotano	0,960	0,160	0,070	0,155	-9,445	-0,445	1,944	0,649	0,640	1,015	1,074
s145	1-Iodopropano	1,190	0,155	0,071	0,146	-9,450	-0,447	1,930	0,790	0,634	1,191	1,254
s146	1-Iodobutano	1,400	0,154	0,072	0,141	-9,447	-0,451	1,973	0,930	0,628	1,373	1,443
s095	Clorofórmio	1,200	0,101	0,107	0,140	-10,839	-0,117	1,462	0,617	0,425	0,923	0,983
s096	Tetraclorometano	1,430	0,064	0,000	0,153	-10,987	-0,629	0,000	0,739	0,458	1,190	1,283
<i>Aminas Aromáticas e Compostos Heterocíclicos</i>												
s557	1-Naftilamina	2,100	0,572	0,304	0,154	-8,261	-0,382	1,488	1,185	1,670	1,907	2,156
s558	2-Naftilamina	1,910	0,569	0,300	0,155	-8,368	-0,362	1,516	1,185	1,670	1,934	2,181

Tabela 6.3 (continuação)

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CMI}	$V_x/100$	R_2	$\alpha_{calc} (O)$	$\alpha_{calc} (D)$
s536	Anilina	0,980	0,571	0,300	0,135	-8,610	0,418	1,461	0,816	0,955	1,183	1,295
s549	4-Nitroanilina	1,530	0,549	0,309	0,144	-9,464	-1,097	6,818	0,991	1,220	1,510	1,705
s556	<i>N,N</i> -Dimetilaniilina	1,330	0,265	0,116	0,131	-8,443	0,454	0,788	1,098	0,957	1,571	1,706
s715	Acridina	3,460	0,326	0,121	0,171	-8,606	-1,205	1,464	1,414	2,356	2,502	2,878
s677	Prídina	0,110	0,355	0,120	0,125	-10,104	-0,005	1,648	0,675	0,631	0,929	0,991
<i>Nitrilas</i>												
s532	Benzonitrila	1,310	0,334	0,116	0,132	-10,095	-0,576	4,363	0,871	0,742	1,252	1,354
<i>Fenóis e Naftóis</i>												
s589	Fenol	1,120	0,449	0,368	0,124	-9,175	0,291	1,250	0,775	0,805	1,071	1,154
s598	3,5-Dimetilfenol	1,830	0,451	0,368	0,125	-9,037	0,297	1,353	1,057	0,820	1,466	1,576
s651	2-Naftol	2,490	0,449	0,371	0,147	-8,543	-0,357	0,973	1,144	1,520	1,795	1,999
s652	1-Naftol	2,230	0,449	0,369	0,147	-8,720	-0,450	1,000	1,144	1,520	1,801	1,997
s590	<i>o</i> -Cresol	1,330	0,448	0,368	0,125	-9,036	0,306	0,970	0,916	0,840	1,269	1,366
s591	<i>m</i> -Cresol	1,220	0,450	0,368	0,126	-9,077	0,302	1,522	0,916	0,822	1,269	1,366
s592	<i>p</i> -Cresol	1,290	0,450	0,368	0,127	-8,952	0,326	1,332	0,916	0,820	1,275	1,379

^aOs valores de log (K_s) foram obtidos por Leiva³, as energias de ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO} são expressas em (hartree), momento de dipolo $\langle\mu\rangle$ em Debye (D), V_x em (cm³ mol⁻¹) e a refração molar em excesso R_2 em (cm³ mol⁻¹)/10. As polarizabilidades molecular $\alpha_{calc} (O)$ e $\alpha_{calc} (D)$ são expressas em ($\text{\AA}^3$)/10.

$$\log(K_s) = -0,81 - 3,02 |q_-| + 1,66 q_+ + 3,11 (V_x/100) \quad (6.5)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,938; sd = 0,37; F = 81,7)$$

No entanto, comparando a equação (6.5) com as equações (6.1) e (6.2), observa-se que, embora as três equações contenham a mesma informação, a equação (6.5) tem grau de correlação (expresso através valores de R e F) nitidamente inferior ao das equações (6.1) e (6.2). Porém note que na Tabela 6.3 foram incluídas três novas colunas em comparação com a Tabela 6.1, pois como mencionamos na seção 3.2 a escolha apropriada dos parâmetros a ser usado em um determinado estudo está baseado unicamente na intuição química do pesquisador. Estas colunas mostram os valores tabulados por Abraham para refração molar em excesso (R_2) e a polarizabilidade molecular calculada para os casos de campo elétrico estático ($\alpha_{calc(0)}$) e dependente da frequência ($\alpha_{calc(D)}$). A inclusão de novos parâmetros no estudo requer uma análise de multicolinearidade. Esta análise mostra a existência ou não de correlação linear simples entre os descritores. Se houver colinearidade significativa entre eles, não haverá uma única solução para a correlação linear múltipla e o modelo perde sua validade. Na Tabela 6.4, mostramos a matriz de correlação para o conjunto de dados exibidos na Tabela 6.3.

Tabela 6.4 Matriz de correlação para os parâmetros teóricos da Tabela 6.3

	$ q_- $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CM1}	$V_x/100$	R_2	$\alpha_{calc(0)}/10$	$\alpha_{calc(D)}/10$
$ q_- $	1,000									
q_+	0,858	1,000								
π_F	-0,405	-0,411	1,000							
ϵ_{HOMO}	0,192	0,282	0,339	1,000						
ϵ_{LUMO}	0,042	0,077	-0,362	-0,109	1,000					
μ_{CM1}	0,487	0,230	-0,205	-0,275	-0,109	1,000				
$V_x/100$	-0,029	0,005	0,537	0,600	-0,550	-0,188	1,000			
R_2	-0,018	-0,003	0,737	0,675	-0,496	-0,182	0,905	1,000		
$\alpha_{calc(0)}/10$	-0,127	-0,094	0,700	0,591	-0,567	-0,226	0,975	0,957	1,000	
$\alpha_{calc(D)}/10$	-0,125	-0,092	0,719	0,596	-0,557	-0,226	0,960	0,964	0,996	1,000

Analisando a Tabela 6.4 observa-se que há graus de colinearidade significativos entre as variáveis $V_x/100$ e $\alpha_{calc(0)}/10$ (0,975), $V_x/100$ e $\alpha_{calc(D)}/10$ (0,960), R_2 e $V_x/100$ (0,905), R_2 e $\alpha_{calc(0)}/10$ (0,957), R_2 e $\alpha_{calc(D)}/10$ (0,964) e $\alpha_{calc(0)}/10$ e $\alpha_{calc(D)}/10$ (0,996). Como os pares de variáveis correlacionados descrevem o mesmo fato, isto é, tem o mesmo significado, podemos fazer uma mudança de variável e usar $\alpha_{calc(0)}/10$ ou $\alpha_{calc(D)}/10$ no lugar de $V_x/100$ e, com isso, melhorar o grau de correlação da equação de regressão linear teórica que descreve a incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por SDS e agregados de PEG. Para esse propósito, mostramos através das equações (6.6) e (6.7), o grau de correlação entre os parâmetros $V_x/100$ e $\alpha_{calc(0)}/10$ e $V_x/100$ e $\alpha_{calc(D)}/10$ respectivamente. Sem perda de generalidade podemos fazer a troca de parâmetro, pois o grau de correlação das equações (6.6) e (6.7) descrito por R e F é satisfatório.

$$V_x/100 = 0,34 + 0,39 (\alpha_{\text{calc}(D)}/10) \quad (6.6)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,958; sd = 0,08; F = 393,4)$$

$$V_x/100 = 0,23 + 0,50 (\alpha_{\text{calc}(0)}/10) \quad (6.7)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,975; sd = 0,06; F = 664,9)$$

Quando a mudança de parâmetro é levada em consideração, a equação de regressão linear teórica que melhor correlaciona $\log(K_s)$ com os parâmetros teóricos, passa a ser descrita através das equações (6.8) e (6.9).

$$\log(K_s) = -0,05 - 2,78 |q_-| + 2,01 q_+ + 1,32 (\alpha_{\text{calc}(D)}/10) \quad (6.8)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,962; sd = 0,29; F = 137,8)$$

$$\log(K_s) = -0,39 - 2,78 |q_-| + 2,03 q_+ + 1,67 (\alpha_{\text{calc}(0)}/10) \quad (6.9)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,967; sd = 0,28; F = 142,7)$$

Comparando as equações (6.8) e (6.9) com a equação (6.5), as equações (6.8) e (6.9) apresentam grau de correlação superior ao da equação (6.5) e grau de correlação compatível ao das equações (6.1) e (6.2) para uma amostragem de 66 solutos. Porém, como a equação (6.9) apresenta grau de correlação superior ao da equação (6.8), consequentemente, esta equação deverá reproduzir os coeficientes de incorporação com maior grau de precisão, pois o valor de R está mais próximo a 1 e o valor de F é maior.

Para que, a nova equação de regressão, usando $\alpha_{\text{calc}(0)}/10$ como descritor no lugar de $V_x/100$ espelhe as propriedades específicas no ambiente de solubilização dos solutos, os valores e os sinais dos coeficientes da equação de regressão linear teórica devem ser compatíveis com os da equação de *LSER* para o mesmo conjunto de dados, porém, usando parâmetros determinados experimentalmente. Na Tabela 6.5 mostramos os valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham⁴, para o mesmo conjunto de dados, usados para obter a equação (6.9).

Tabela 6.5 Valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham para o conjunto de dados usados para obter a equação de regressão (6.9)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
<i>Alcoois</i>						
s653	Álcool Benzílico	0,803	0,870	0,560	0,330	0,916
s657	2-Feniletanol	0,811	0,910	0,650	0,300	1,057
<i>Amidas</i>						
s569	Benzamida	0,990	1,500	0,670	0,490	0,973
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i>						
s389	Benzeno	0,610	0,520	0,140	0,000	0,716
s390	Tolueno	0,601	0,520	0,140	0,000	0,857
s421	Bifenil	1,360	0,990	0,220	0,000	1,324
s443	Antraceno	2,290	1,340	0,260	0,000	1,454
s457	Perileno	3,256	1,760	0,400	0,000	1,954

Tabela 6.5 (continuação)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
s465	Clorobenzeno	0,718	0,650	0,070	0,000	0,839
s482	1,2-Dibromobenzeno	1,190	0,960	0,040	0,000	1,066
s483	1,3-Dibromobenzeno	1,170	0,880	0,040	0,000	1,066
s484	1,4-Dibromobenzeno	1,150	0,860	0,040	0,000	1,066
s513	Benzofenona	1,447	1,500	0,500	0,000	1,481
s423	Naftaleno	1,340	0,920	0,200	0,000	1,085
s432	2,3-Dimetilnaftaleno	1,431	0,950	0,200	0,000	1,367
s439	Acenafteno	1,604	1,050	0,200	0,000	1,259
Compostos Halogenados						
s142	Iodometano	0,676	0,430	0,130	0,000	0,508
s144	Iodoetano	0,640	0,400	0,150	0,000	0,649
s145	1-Iodopropano	0,634	0,400	0,150	0,000	0,790
s146	1-Iodobutano	0,628	0,400	0,150	0,000	0,930
s095	Cloroformio	0,425	0,490	0,020	0,150	0,617
s096	Tetraclorometano	0,458	0,380	0,000	0,000	0,739
Aminas Aromáticas e Compostos Heterocíclicos						
s557	1-Naftilamina	1,670	1,260	0,570	0,200	1,185
s558	2-Naftilamina	1,670	1,280	0,550	0,220	1,185
s536	Anilina	0,955	0,960	0,500	0,260	0,816
s549	4-Nitroanilina	1,220	1,910	0,380	0,420	0,991
s556	N,N-Dimetilanilina	0,957	0,840	0,420	0,000	1,098
s715	Acridina	2,356	1,330	0,580	0,000	1,414
s677	Piridina	0,631	0,840	0,520	0,000	0,675
Nitrilas						
s532	Benzonitrila	0,742	1,110	0,330	0,000	0,871
Fenóis e Naftóis						
s589	Fenol	0,805	0,890	0,300	0,600	0,775
s598	3,5-Dimetilfenol	0,820	0,840	0,360	0,570	1,057
s651	1-Naftol	1,520	1,050	0,370	0,610	1,144
s652	2-Naftol	1,520	1,080	0,400	0,610	1,144
s590	<i>o</i> -Cresol	0,840	0,860	0,300	0,520	0,916
s591	<i>m</i> -Cresol	0,822	0,880	0,340	0,570	0,916
s592	<i>p</i> -Cresol	0,820	0,870	0,310	0,570	0,916

Os valores de R_2 , π_2 , $\Sigma\beta_2$, $\Sigma\alpha_2$ e $V_x/100$ foram compilados da referência 4. As unidades de R_2 e V_x são expressas em $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})/10$ e $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ respectivamente. O valor de $\Sigma\beta_2$ para Anilina foi substituído pelo valor alternativo $\Sigma\beta_2^{0.5}$.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.5, fornece a seguinte equação de *LSER*.

$$\log(K_s) = -0,34 + 1,24R_2 - 0,30\pi_2 - 2,42\Sigma\beta_2 - 0,13\Sigma\alpha_2 + 1,75(V_x/100) \quad (6.10)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,982; sd = 0,22; F = 166,6)$$

Agora podemos comparar a equação (6.9) com a equação (6.10). Como no caso das micelas de *SDS* o termo $\Sigma\beta_2$ da equação (6.10) é descrito pelo seu equivalente calculado através das cargas formais dada pela seguinte relação.

$$\Sigma\beta_2 = 0,07 + 1,09 |q_-| - 0,40 q_+ \quad (6.11)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,867; sd = 0,10; F = 51,6)$$

Os termos R_2 e $V_x/100$ da equação (6.10) são descritos pelo equivalente calculado através da polarizabilidade molecular, (incluindo correções atômica) conforme a seguinte relação.

$$\alpha_{\text{calc}(0)}/10 = -0,08 + 0,39 R_2 + 1,18 (V_x/100) \quad (6.12)$$

$$(SDS-PEG: n = 37; R = 0,991; sd = 0,08; F = 912,6)$$

Quando as equações (6.11) e (6.12) são levadas em consideração, as equações (6.9) e (6.10) levam à mesma conclusão sobre a natureza dos fatores envolvidos na incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por *SDS* e agregados de *PEG*, pois nas duas equações os termos dominantes que contribuem para a incorporação são R_2 , $\Sigma\beta_2$ e $V_x/100$.

Analisando a equação de regressão final (6.5), observamos que, os coeficientes dos parâmetros teóricos ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle\mu\rangle$ e π_F da equação (5,25) não são estatisticamente significativos. Esse fato é novamente confirmado pela análise de *sd* e *F* parcial, cujo resultado é mostrado na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 Resumo da análise estatística (desvio padrão *sd* e valores de *F* parcial) para os coeficientes da equação (6.4), mantendo todos os termos da equação (6.5) onde somente as cargas formais e o termo de cavidade são mantidos e para equação (6.9) que utiliza o parâmetro $\alpha_{\text{calc}(0)}/10$.

termo	eq. (6.4)			eq. (6.5)			eq. (6.9)		
	coeficiente	<i>sd</i>	<i>F</i> parcial	coeficiente	<i>sd</i>	<i>F</i> parcial	coeficiente	<i>sd</i>	<i>F</i> parcial
constante	-0,275	1,460		-0,814	0,26		-0,425	0,17	
$ q $	-3,307	0,631	83,6	-3,023	0,65	42	-3,028	0,49	48
$q +$	2,581	0,890	9,7	1,663	1,02	9,40	2,448	0,76	86,3
π_F	0,160	0,004	0,014 ^b						
ϵ_{HOMO}	0,224	0,108	1,763 ^b						
ϵ_{LUMO}	-0,081	0,055	1,144 ^b						
μ_{CMI}	-0,030	0,052	0,498 ^b						
$V_x/100$	2,270	0,291	471	3,114	0,23	197			
$\alpha_{\text{calc}(0)}/10$							1,708	0,09	396

Os parâmetros usados na análise estatística (Tabela 6.3) foram calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3*. ^bValores estatisticamente não significativos.

O fato dos parâmetros teóricos ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle\mu\rangle$ e π_F não serem estatisticamente significativos, implica que esses parâmetros não são relevantes para reproduzir coeficientes de incorporação (K_s) de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos e conseqüentemente não devem ser relevantes para descrever processos de incorporação em meio organizado.

Na Figura 6.2, mostramos uma comparação entre os valores experimentais de (K_s) determinados por Leiva e os valores teóricos calculados através da equação (6.9).

Figura 6.2 Comparação entre os valores experimentais e calculados de (K_s) para a incorporação de (37) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *SDS* e agregados de *PEG*.

6.1.2 Micelas formadas por *DTAB* e *CTAB*

Os resultados apresentados na seção anterior indicam que valores experimentais de K_s para incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos podem ser reproduzidos através da técnica de regressão linear múltipla usando parâmetros teóricos como descritores.

Nosso próximo passo foi verificar se a metodologia pode ser aplicada para analisar incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por outros tipos de detergentes. Na Tabela 6.7, mostramos os valores de $\log(K_s)$ obtidos através de técnicas experimentais e os valores dos parâmetros teóricos usados para descrever a incorporação de 39 solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *DTAB*. O detergente *DTAB*, difere de *SDS* e *SDS-PEG* por constituir um sistema catiônico.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.7 mostra que, como no caso dos detergentes aniônicos, os coeficientes dos termos ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle \mu \rangle$ e π_F da equação (5.25) não são estatisticamente significativos e novamente a equação de regressão final contém somente as cargas formais $|q_-|$, q_+ e o termo de cavidade expresso por $V_x/100$. O fato dos parâmetros teóricos ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle \mu \rangle$ e π_F não serem relevantes para descrever incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes catiônico, indica que esses parâmetros não são relevantes para descrever o processo de incorporação em micelas formadas por detergentes, pois na seção 6.1.1, mostramos que este comportamento também ocorre para a incorporação em micelas formadas por detergentes aniônicos. Porém, ao contrário dos detergentes aniônicos, a equação de regressão final não fornece uma boa correlação, isto é, os valores de R , sd e F não são estatisticamente significativos ao nível de estabelecer uma correlação entre $\log(K_s)$ e os parâmetros teóricos. Este resultado é descrito através da equação (6.13).

$$\log(K_s) = -0,74 - 2,83 |q_-| + 2,10 q_+ + 2,91 (V_x/100) \quad (6.13)$$

$$(DTAB: n = 39; R = 0,897; sd = 0,31; F = 48,1)$$

Tabela 6.7 Valores de $\log(K_s)$ e dos parâmetros teóricos (calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3*) usados para descrever a incorporação de (39) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *DTAB*.

No	Soluto	$^a \log(K_s)$	$ q_- $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CMI}	$V_x/100$
<i>Alcoois</i>									
s324	Metanol	-0,700	0,528	0,355	0,085	-11,138	3,508	1,593	0,308
s325	Etanol	-0,260	0,529	0,356	0,092	-11,126	3,358	1,607	0,449
s326	1-Propanol	0,090	0,530	0,359	0,096	-10,883	3,229	1,516	0,590
s327	2-Propanol	0,130	0,530	0,359	0,096	-11,038	3,276	1,583	0,590
s328	1-Butanol	0,590	0,530	0,359	0,098	-10,887	3,159	1,531	0,731
s330	2-Butanol	0,380	0,534	0,363	0,098	-10,920	3,186	1,712	0,731
s332	1-Pentanol	0,960	0,530	0,359	0,100	-10,889	3,114	1,497	0,872
s361	Ciclohexanol	1,110	0,528	0,359	0,105	-10,902	3,154	1,564	0,904
s347	1-heptanol	1,860	0,530	0,359	0,102	-10,891	3,061	1,491	1,154
s653	Álcool Benzílico	1,050	0,522	0,357	0,120	-9,641	0,319	1,618	0,916
s340	1-Hexanol	1,502	0,530	0,359	0,101	-10,890	3,083	1,522	1,013
s331	2-Metil-2-Propanol	0,190	0,525	0,359	0,098	-11,278	3,254	1,553	0,731
<i>Aldeídos</i>									
s501	Benzaldeído	1,110	0,410	0,120	0,125	-10,050	-0,484	2,832	0,873
s173	Butanal	0,360	0,408	0,081	0,099	-10,631	0,832	2,765	0,688
<i>Aminas</i>									
s272	Dimetilamina	0,200	0,508	0,311	0,101	-9,219	2,909	0,975	0,490
s561	Benzilamina	0,950	0,669	0,298	0,124	-9,455	0,142	1,197	0,957
s278	Trietilamina	1,040	0,358	0,063	0,106	-9,012	2,556	0,433	1,054
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i>									
s389	Benzeno	1,920	0,102	0,102	0,122	-9,751	0,396	0,000	0,716
s465	Clorobenzeno	1,810	0,102	0,117	0,133	-9,388	0,063	1,583	0,839
s564	Nitrobenzeno	1,400	0,109	0,134	0,124	-10,602	-1,134	5,075	0,891
s390	Tolueno	1,610	0,102	0,105	0,125	-9,442	0,377	0,255	0,857
<i>Éster e Éteres</i>									
s213	Acetato de <i>n</i> -Propila	0,700	0,467	0,071	0,101	-11,250	1,048	2,113	0,888
s154	Éter Dietílico	0,150	0,334	0,049	0,101	-10,479	2,865	1,144	0,731
s165	Tetrahydrofuran	-0,050	0,341	0,057	0,101	-10,262	3,289	1,647	0,622
s169	1,4-Dioxano	-0,300	0,360	0,064	0,103	-10,448	2,840	0,000	0,681
<i>Compostos Halogenados</i>									
s094	Diclorometano	0,710	0,364	0,076	0,124	-10,582	0,521	1,831	0,494
s095	Cloroformio	0,920	0,348	0,107	0,140	-10,839	-0,117	1,462	0,617
s151	Halotano	0,980	0,137	0,138	0,119	-11,036	-1,420	1,775	0,741
s133	1-Bromobutano	1,320	0,101	0,072	0,122	-10,925	-0,157	2,025	0,847
<i>Cetonas</i>									
s506	Acetofenona	1,280	0,534	0,119	0,123	-10,008	-0,355	2,989	1,014
s182	Butanona	-0,050	0,150	0,075	0,099	-10,655	0,807	2,877	0,688
s181	Propanona	0,410	0,171	0,068	0,097	-10,773	0,793	2,915	0,547
s201	Ciclohexanona	0,560	0,404	0,077	0,106	-10,477	0,853	3,046	0,861
<i>Aminas e Nitrilas Aromáticas</i>									
s536	Anilina	1,110	0,407	0,300	0,135	-8,610	0,418	1,461	0,860
s532	Benzonitrila	1,180	0,406	0,116	0,871	-10,095	4,363	-0,576	0,132
s250	1-Cianopropano	0,430	0,408	0,074	0,686	-11,885	4,024	1,407	0,103

Tabela 6.7 (continuação)

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q_- $	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CM1}	$V_x/100$
Fenóis e Naftóis									
s589	Fenol	1,370	0,449	0,368	0,775	-9,175	1,250	0,291	0,124
s645	4-Nitrofenol	1,320	0,541	0,377	0,128	-10,169	-1,081	5,236	0,949
s652	2-Naftol	2,080	0,449	0,369	0,147	-8,720	-0,450	1,000	1,144

^a Os valores de log (K_s) foram obtidos a partir da média dos valores experimentais de (K_s) apresentados na referência², as energias de ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO} são expressas em (hartree), momento de dipolo $\langle\mu\rangle$ em Debye (D) e V_x em (cm³ mol⁻¹).

O fato dos valores de R , sd e F para a equação (6.13) não serem estatisticamente significativos ao nível de estabelecer uma correlação entre os parâmetros teóricos e o coeficiente de incorporação K_s , levou-nos a não incluir no cálculo da equação de regressão, os solutos cujos resíduos fossem 50% acima ou a baixo do valor experimental de log (K_s). Este tipo de procedimento deverá dar-nos subsídios para determinar se a perda da significância estatística, da equação de regressão final, deve-se à maneira pela qual os parâmetros teóricos foram obtidos, ou à escolha do conjunto de parâmetros usados para descrever o processo de incorporação, em micelas formadas por detergentes catiônicos. O resultado deste procedimento é mostrado na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 DTAB - Resultados da análise por regressão linear múltipla para os coeficientes da equação de regressão final mantendo somente os termos $|q_-|$, q_+ e $V_x/100$.

No	Fórmula	^d Soluto	a_0	a_1	a_2	a_7	R	n	sd	F
			-0,74	-2,83	2,10	2,91	0,897	39	0,31	48,1
s564	C ₆ H ₅ NO ₂	Nitrobenzeno	-0,66	-3,15	2,46	2,85	0,917	38	0,28	59,9
s169	C ₄ H ₈ O ₂	1,4-Dioxano	-0,60	-3,05	2,23	2,80	0,927	37	0,26	65,8
s181	C ₃ H ₆ O	Propanona	-0,73	-2,72	2,08	2,81	0,934	36	0,24	73,5
s389	C ₆ H ₆	Benzeno	-0,82	-2,92	2,38	2,93	0,947	35	0,22	90,9
s536	C ₆ H ₇ N	Anilina	-0,79	-3,04	2,42	2,93	0,957	34	0,20	108,2
s331	C ₄ H ₁₀ O	2-Metil-2-Propanol	-0,78	-3,03	2,51	2,91	0,963	33	0,18	123,5
s589	C ₆ H ₆ O	Fenol	-0,79	-2,95	2,35	2,91	0,967	32	0,18	134,5
s278	C ₆ H ₁₅ N	Trimetilamina	-0,84	-2,89	2,20	2,98	0,971	31	0,16	151

log (K_s) = $a_0 + a_1 |q_-| + a_2 q_+ + a_3 \pi_F + a_4 \epsilon_{HOMO} + a_5 \epsilon_{LUMO} + a_6 \langle\mu\rangle + a_7 (V_x/100)$. ^d Solutos não incluídos na equação de regressão final.

Analisando a Tabela 6.8, nota-se que, para $n = 31$, a equação de regressão final passa a ter significância estatística: Logo a perda da significância estatística da equação de regressão final, para $n = 39$, é atribuída unicamente a inclusão dos solutos listados na Tabela 6.8. Baseado nesta premissa podemos inicialmente supor que a natureza da perda de significância estatística deve-se aos valores dos parâmetros teóricos $|q_-|$ e q_+ . Estes parâmetros foram obtidos para os solutos listados na Tabela 6.8, pois, quando retiramos estes solutos do cômputo da equação de regressão final, esta passa a ter significância estatística e, quando incluímos, o grau de correlação entre os parâmetros teóricos e o coeficiente de incorporação K_s , decresce até atingir um nível de insignificância estatística. Na Tabela 6.9 mostramos os valores dos parâmetros teóricos q_+ e $|q_-|$ e os valores dos correspondentes parâmetros empíricos $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ (tabulados por Abraham) para os solutos listados na Tabela 6.8.

Tabela 6.9 Valores dos parâmetros empíricos do soluto $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ e dos correspondentes parâmetros teóricos q_+ e $|q_-|$ respectivamente.

No	Fórmula	Soluto	$\Sigma\alpha_2$	q_+	$\Sigma\beta_2$	$ q_- $
s564	C ₆ H ₅ NO ₂	Nitrobenzeno	0,000	0,134	0,280	0,534
s181	C ₄ H ₈ O ₂	Propanona	0,040	0,068	0,490	0,407
S169	C ₃ H ₆ O	1,4-Dioxano	0,000	0,064	0,640	0,360
s389	C ₆ H ₆	Benzeno	0,000	0,102	0,140	0,102
s536	C ₆ H ₇ N	Anilina	0,260	0,300	0,500	0,571
s331	C ₄ H ₁₀ O	2-Metil-2-Propanol	0,310	0,359	0,600	0,525
s589	C ₆ H ₆ O	Fenol	0,600	0,368	0,300	0,449
s278	C ₆ H ₁₅ N	Trimetilamina	0,000	0,063	0,790	0,358

O valor de $\Sigma\beta_2$ para Anilina foi substituídos pelo valor alternativos $\Sigma\beta_2^{0.5}$.

Note que há uma discrepância entre os valores dos parâmetros $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ obtidos experimentalmente e os valores calculados para os correspondentes parâmetros teóricos q_+ e $|q_-|$ respectivamente. Essa discrepância confirma nossa suposição de que, a perda de significância estatística, deve-se a maneira como os parâmetros teóricos são calculados e não a escolha do conjunto de parâmetros usados para descrever a incorporação. Por outro lado, quando levamos em conta apenas os solutos cujas cargas formais descrevem de forma satisfatória a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, isto é, para $n = 31$, a equação de regressão final passa a ter significância estatística. Este resultado é mostrado através da equação (6.14).

$$\log(K_s) = -0,84 - 2,89 |q_-| + 2,20 q_+ + 2,98 (V_x/100) \quad (6.14)$$

$$(DTAB: n = 31; R = 0,971; sd = 0,16; F = 151)$$

Em analogia ao procedimento adotado para micelas formadas por detergentes aniônicos, podemos comparar a equação (6.14) com a correspondente equação de *LSE*R para o mesmo conjunto de dados. Na Tabela 6.10, mostramos os valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham, para o mesmo conjunto de dados usados para obter a equação (6.14).

Tabela 6.10 Valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham para o conjunto de dados usados para obter a equação de regressão (6.14)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
<i>Alcoois</i>						
s324	Metanol	0,278	0,440	0,470	0,430	0,308
s325	Etanol	0,246	0,420	0,480	0,370	0,449
s326	1-Propanol	0,214	0,420	0,480	0,370	0,590
s327	2-Propanol	0,212	0,360	0,560	0,330	0,590
s328	1-Butanol	0,224	0,420	0,480	0,370	0,731
s330	2-Butanol	0,217	0,360	0,560	0,330	0,731
s332	1-Pentanol	0,219	0,420	0,480	0,370	0,872
s361	Ciclohexanol	0,460	0,540	0,570	0,320	0,904
s347	1-heptanol	0,211	0,420	0,480	0,370	1,154
s653	Álcool Benzílico	0,803	0,870	0,560	0,330	0,916

Tabela 6.10 (continuação)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
s340	1-Hexanol	0,210	0,420	0,480	0,370	1,013
<i>Aldeídos</i>						
s501	Benzaldeído	0,820	1,000	0,390	0,000	0,873
s173	Butanal	0,187	0,650	0,450	0,000	0,688
<i>Aminas</i>						
s272	Dimetilamina	0,189	0,300	0,660	0,080	0,490
s561	Benzilamina	0,829	0,880	0,720	0,100	0,957
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos</i>						
s465	Clorobenzeno	0,718	0,650	0,070	0,000	0,839
s390	Tolueno	0,601	0,520	0,140	0,000	0,857
<i>Éster e Éteres</i>						
s213	Acetato de <i>n</i> -Propila	0,092	0,600	0,450	0,000	0,888
s154	Éter Dietílico	0,041	0,250	0,450	0,000	0,731
s165	Tetrahidrofuran	0,289	0,520	0,480	0,000	0,622
<i>Compostos Halogenados</i>						
s094	Diclorometano	0,387	0,570	0,050	0,100	0,494
s095	Cloroformio	0,425	0,490	0,020	0,150	0,617
s151	Halotano	0,102	0,380	0,050	0,150	0,741
s133	1-Bromobutano	0,360	0,400	0,120	0,000	0,847
<i>Cetonas</i>						
s506	Acetofenona	0,818	1,010	0,480	0,000	1,014
s182	Butanona	0,166	0,700	0,510	0,000	0,688
s201	Ciclohexanona	0,403	0,860	0,560	0,000	0,861
<i>Aminas e Nítrilas Aromáticas</i>						
s532	Bezonitrila	0,742	1,110	0,330	0,000	0,871
s250	1-Cianopropano	0,188	0,900	0,360	0,000	0,686
<i>Fenóis e Naftóis</i>						
s645	4-Nitrofenol	1,070	1,720	0,260	0,820	0,949
s652	2-Naftol	1,520	1,080	0,400	0,610	1,144

Os valores de R_2 , π_2 , $\Sigma\beta_2$, $\Sigma\alpha_2$ e $V_x/100$ foram compilados da referência 4. As unidades de R_2 e V_x são expressas em $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})/10$ e $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ respectivamente. O valor de $\Sigma\beta_2$ para Anilina foi substituído pelo valor alternativo $\Sigma\beta_2^0$.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.10 fornece a seguinte equação de *LSER*.

$$\log(K_s) = -0,82 + 0,55R_2 - 0,49\pi_2 - 1,57\Sigma\beta_2 + 0,14\Sigma\alpha_2 + 2,93(V_x/100) \quad (6.15)$$

$$(DTAB: n = 31; R = 0,978; sd = 0,15; F = 112,5)$$

Agora podemos comparar a equação (6.14) obtida a partir do conjunto de dados exibidos na Tabela 6.7 porém, excluindo os solutos listados na Tabela 6.9, com a correspondente equação de *LSER*, obtida a partir do conjunto de dados exibidos da Tabela 6.10. Comparando as duas equações verificamos que os termos dominantes, da equação (6.15), que contribuem para a incorporação são, $\Sigma\beta_2$ e $V_x/100$. Como no caso das micelas formadas por detergentes aniônicos, o termo $\Sigma\beta_2$ é descrito pelo seu equivalente calculado a partir das cargas formais $|q_-|$ e q_+ através da seguinte relação.

$$\Sigma\beta_2 = -0,04 + 1,35 |q_-| - 0,50 q_+ \quad (6.16)$$

$$(DTAB: n = 31; R = 0,923; sd = 0,07; F = 80,5)$$

Quando as equações (6.14) e (6.16) são levadas em consideração, as equações (6.14) e (6.15) levam a mesma conclusão sobre os fatores envolvidos na incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosa formadas por *DTAB*. Na Figura 6.3 mostramos uma comparação entre os valores experimentais de (K_s) e calculados através da equação (6.14).

Figura 6.3 Comparação dos valores experimentais e calculados de (K_s) para a incorporação de (31) solutos não iônicos em micelas aquosa formadas por *DTAB*.

Os resultados apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9, mostram que, para alguns solutos, os valores das cargas formais $|q_-|$ e q_+ , calculadas através de métodos semi-empíricos usando a definição de análise populacional de Mulliken, não descrevem de forma satisfatória o caráter doador e aceptor por pontes de hidrogênio. Este resultado mostra particularidades da aplicação da metodologia em estudos de incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes catiônicos. Nosso próximo passo foi verificar se o comportamento apresentado pelas cargas formais $|q_-|$ e q_+ , também ocorre quando o sistema em estudo é composto por micelas formadas por outros detergentes catiônicos, como por exemplo *CTAB*. Na Tabela 6.11, mostramos os valores experimentais de $\log(K_s)$ e os valores dos parâmetros teóricos usados para descrever a incorporação de 50 solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *CTAB*.

O resultado da análise regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.11 mostra que, como no caso das micelas formadas por detergentes aniônicos e *DTAB*, os coeficientes dos parâmetros ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle\mu\rangle$ e π_F da equação (5.25) não são estatisticamente significativos e a equação de regressão final contém somente os termos $|q_-|$ e q_+ e $V_x/100$.

$$\log(K_s) = -0,52 - 3,02 |q_-| + 0,68 q_+ + 3,44 (V_x/100) \quad (6.17)$$

$$(CTAB: n = 50; R = 0,960; sd = 0,37; F = 181,7)$$

Tabela 6.11 Valores de $\log(K_s)$ e dos parâmetros teóricos (calculados através do hamiltoniano *MNDO-PM3*) usados para descrever a incorporação de (50) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *CTAB*.

No	Soluto	^a log (K_s)	q -	q_+	π_F	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	μ_{CMI}	$V_X/100$
<i>Álcoois</i>									
s326	1-Propanol	-0,301	0,530	0,359	0,096	-10,883	3,229	1,516	0,590
s327	2-Propanol	-0,398	0,530	0,359	0,096	-11,038	3,276	1,583	0,590
s328	1-Butanol	0,462	0,530	0,359	0,098	-10,887	3,159	1,531	0,731
s330	2-Butanol	0,146	0,534	0,363	0,098	-10,920	3,186	1,712	0,731
s331	2-Metil 2-Propanol	0,000	0,525	0,359	0,098	-11,278	3,254	1,553	0,731
s340	1-Hexanol	1,415	0,530	0,359	0,101	-10,890	3,083	1,522	1,013
s361	Ciclohexanol	0,792	0,528	0,359	0,105	-10,902	3,154	1,564	0,904
s653	Álcool Benzílico	1,146	0,522	0,357	0,120	-9,641	0,319	1,618	0,916
<i>Aldeídos e Cetonas</i>									
s501	Benzaldeído	1,301	0,410	0,120	0,125	-10,050	-0,484	2,832	0,873
s512	Etil Fenil Cetona	1,690	0,404	0,118	0,122	-9,999	-0,318	2,890	1,155
s506	Acetofenona	1,342	0,408	0,119	0,123	-10,008	-0,355	2,989	1,014
<i>Hidrocarbonetos Alifáticos</i>									
s015	Metano	0,279	0,000	0,000	0,084	-13,642	4,245	0,000	0,250
s016	Etano	0,939	0,000	0,000	0,094	-11,976	3,892	0,000	0,390
s017	Propano	1,518	0,000	0,000	0,097	-11,506	3,715	0,000	0,531
s049	Ciclohexano	2,698	0,000	0,000	0,107	-11,290	3,476	0,000	0,845
<i>Amidas</i>									
s569	Benzamida	1,041	0,645	0,331	0,128	-10,040	-0,410	3,649	0,973
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados</i>									
s389	Benzeno	1,602	0,102	0,102	0,122	-9,751	0,396	0,000	0,716
s390	Tolueno	2,049	0,109	0,105	0,125	-9,442	0,377	0,255	0,857
s391	Etilbenzeno	2,576	0,115	0,112	0,122	-9,444	0,388	0,300	0,998
s421	Bifenil	3,176	0,102	0,111	0,146	-8,918	-0,361	0,000	1,324
s443	Antraceno	4,633	0,100	0,108	0,171	-8,248	-0,970	0,000	1,454
s465	Clorobenzeno	2,113	0,102	0,117	0,133	-9,388	0,063	1,583	0,839
s481	Bromobenzeno	2,297	0,097	0,123	0,141	-9,806	-0,051	1,423	0,891
s423	Naftaleno	3,176	0,101	0,105	0,145	-8,835	-0,408	0,000	1,085
s453	Pireno	5,223	0,101	0,106	0,183	-7,585	-0,684	0,000	1,585
s457	Perileno	5,653	0,100	0,111	0,198	-7,987	-1,275	0,000	1,954
s564	Nitrobenzeno	1,591	0,534	0,134	0,124	-10,602	-1,134	5,075	0,891
<i>Aminas e Nitrilas Aromáticas</i>									
s536	Anilina	1,342	0,571	0,300	0,135	-8,610	0,418	1,461	0,816
s539	<i>p</i> -Toluidina	1,623	0,570	0,299	0,136	-8,361	0,458	1,304	0,957
s532	Benzonitrila	1,322	0,334	0,116	0,132	-10,095	-0,576	4,363	0,871
s543	4-Cloroanilina	2,114	0,566	0,301	0,148	-8,584	0,103	2,848	0,939
<i>Ácidos Carboxílicos</i>									
s580	Ácido Benzoico	2,146	0,519	0,397	0,122	-10,133	-0,533	2,386	0,932
s583	4-Metil Ácido Benzoico	2,505	0,520	0,396	0,125	-9,865	-0,522	2,724	1,073
s584	4-Etil Ácido Benzoico	3,041	0,520	0,396	0,124	-9,860	-0,509	2,825	1,214
<i>Ésteres e Éteres</i>									
s514	Benzoato de Metila	1,716	0,463	0,119	0,121	-10,075	-0,353	2,285	1,073
s515	Benzoato de Etila	2,301	0,468	0,119	0,121	-10,058	-0,326	2,283	1,214
s552	4-Aminobenzoato de Metila	2,397	0,562	0,304	0,134	-8,900	-0,297	3,161	1,313
s490	Anisole	1,663	0,287	0,120	0,126	-9,140	0,338	1,080	0,916

Tabela 6.11 (continuação)

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q_- $	q_+	π_F	ε_{HOMO}	ε_{LUMO}	μ_{CM1}	$V_X/100$
<i>Gases</i>									
s010	Oxigênio	-0,143	0,000	0,000	0,053	-10,733	-0,982	0,000	0,183
s008	Argônio	-0,060	0,000	0,000					0,190
<i>Compostos Halogenados</i>									
s146	1-Iodobutano	2,653	0,154	0,072	0,141	-9,447	-0,451	1,973	0,930
s094	Diclorometano	0,763	0,137	0,076	0,124	-10,582	0,521	1,831	0,494
s095	Cloroformio	1,415	0,101	0,107	0,140	-10,839	-0,117	1,462	0,617
s090	Tetrafluorometano	0,519	0,136	0,000	0,047	-16,789	0,506	0,000	0,320
s096	Tetraclorometano	2,000	0,064	0,000	0,153	-10,987	-0,629	0,000	0,739
<i>Fenóis e Naftóis</i>									
s589	Fenol	1,845	0,449	0,368	0,124	-9,175	0,291	1,250	0,775
s592	<i>p</i> -Cresol	2,230	0,450	0,368	0,127	-8,952	0,326	1,332	0,916
s601	4-Etil Fenol	2,591	0,450	0,368	0,125	-8,953	0,337	1,411	1,057
s609	4-Propil Fenol	2,991	0,449	0,368	0,123	-8,958	0,331	1,420	1,198
s615	4-Butil Fenol	3,114	0,449	0,368	0,123	-8,989	0,356	1,353	1,339

^a Os valores de log (K_s) foram obtidos através da média dos valores apresentados nas referência^{2,6}, as energias de ε_{HOMO} e ε_{LUMO} são expressas em (hartree), momento de dipolo μ_{CM1} em Debye (D) e V_X em ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Novamente, os valores de R , sd e F indicam um grau apenas aceitável de correlação entre os parâmetros teóricos log (K_s). Porém, exatamente como no caso das micelas formadas por *DTAB*, quando retiramos do cômputo da equação de regressão final os solutos cujos resíduos são 50% acima ou a baixo do valor experimental de log (K_s), a significância estatística da correlação é resgatada. O resultado deste procedimento é mostrado na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 *CTAB* - Resultados da análise por regressão linear múltipla para os coeficientes da equação final mantendo somente as cargas formais $|q_-|$ e q_+ e o termo de cavidade $V_X/100$.

No	Fórmula	^d Soluto	a_0	a_1	a_2	a_7	R	n	sd	F
s589	C_6H_6O	Fenol	-0,52	-3,02	0,68	3,44	0,960	50	0,37	181
s580	$C_7H_6O_2$	Ácido Benzoico	-0,54	-3,04	0,57	3,48	0,964	49	0,36	199,8
s592	C_7H_8O	<i>p</i> -Cresol	-0,55	-3,10	0,47	3,49	0,968	48	0,34	223
s583	$C_8H_8O_2$	4-Metil Ácido Benzoico	-0,55	-3,12	0,38	3,51	0,972	47	0,32	251,3
s536	C_6H_7N	Anilina	-0,54	-3,18	0,29	3,51	0,976	46	0,30	284,7
s536	C_6H_7N	Anilina	-0,54	-3,29	0,28	3,54	0,979	45	0,28	329,5
s564	$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzeno	-0,54	-3,45	0,39	3,53	0,983	44	0,26	387,3
s539	C_7H_9N	<i>p</i> -Toluidina	-0,53	-3,56	0,40	3,54	0,986	43	0,24	448,8
s584	$C_9H_{10}O_2$	4-Etil Ácido Benzoico	-0,50	-3,62	0,43	3,50	0,988	42	0,22	524,6
s361	C_6H_{12}	Ciclohexanol	-0,52	-3,65	0,43	3,55	0,989	41	0,21	571,1
s017	C_3H_8	Propano	-0,454	-3,68	0,34	3,58	0,991	40	0,20	647,2

log (K_s) = $a_0 + a_1 |q_-| + a_2 q_+ + a_3 \pi_F + a_4 \varepsilon_{HOMO} + a_5 \varepsilon_{LUMO} + a_6 <\mu> + a_7 (V_X/100)$. ^d Solutos não inclusos na equação de regressão final.

Este resultado mostra novamente que, para alguns solutos, os parâmetros $|q_-|$ e q_+ , calculadas via método semi-empírico, não podem ser associados a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, quando o sistema em estudo é composto por micelas formadas por detergentes catiônicos pois o valor calculado para as cargas formais $|q_-|$ e q_+ não reflete este caráter de forma adequada. Quando levamos em conta apenas os solutos

cujas cargas formais $|q_-|$ e q_+ descrevem de forma satisfatória a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, isto é, para $n = 40$, a equação de regressão final passa a ter significância estatística sendo descrita pela equação (6.18).

$$\log(K_s) = -0,54 - 3,58 |q_-| + 0,34 q_+ + 3,58 (V_x/100) \quad (6.18)$$

$$(CTAB: n = 40; R = 0,991; sd = 0,20; F = 647,2)$$

Em analogia ao procedimento adotado nas seções anteriores, devemos comparar a equação (6.18) com a correspondente equação de *LSE* para o mesmo conjunto de dados. Na tabela 6.13, mostramos os valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham para o conjunto de dados usados para obter a equação (6.18).

Tabela 6.13 Valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham para o conjunto de dados usados para obter a equação de regressão (6.18)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
<i>Álcoois</i>						
s326	1-Propanol	0,370	0,480	0,214	0,420	0,590
s327	2-Propanol	0,330	0,560	0,212	0,360	0,590
s328	1-Butanol	0,370	0,480	0,224	0,420	0,731
s330	2-Butanol	0,330	0,560	0,217	0,360	0,731
s331	2-Metil 2-Propanol	0,310	0,600	0,180	0,300	0,731
s340	1-Hexanol	0,370	0,480	0,210	0,420	1,013
s361	Ciclohexanol	0,320	0,570	0,460	0,540	0,904
s653	Álcool Benzílico	0,330	0,560	0,803	0,870	0,916
<i>Aldeídos e Cetonas</i>						
s501	Benzaldeído	0,000	0,390	0,820	1,000	0,873
s506	Acetofenona	0,000	0,480	0,818	1,010	1,014
<i>Hidrocarbonetos Alifáticos</i>						
s015	Metano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250
s016	Etano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,390
s017	Propano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,531
s049	Ciclohexano	0,000	0,000	0,305	0,100	0,845
<i>Amida</i>						
s569	Benzamida	0,490	0,670	0,990	1,500	0,973
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados</i>						
s389	Benzeno	0,000	0,140	0,610	0,520	0,716
s390	Tolueno	0,000	0,140	0,601	0,520	0,857
s391	Etilbenzeno	0,000	0,150	0,613	0,510	0,998
s421	Bifenil	0,000	0,220	1,360	0,990	1,324
s443	Antraceno	0,000	0,260	2,290	1,340	1,454
s465	Clorobenzeno	0,000	0,070	0,718	0,650	0,839
s481	Bromobenzeno	0,000	0,090	0,882	0,730	0,891
s423	Naftaleno	0,000	0,200	1,340	0,920	1,085
s453	Pireno	0,000	0,290	2,808	1,710	1,585
s457	Perileno	0,000	0,400	3,256	1,760	1,954
<i>Aminas e Nítilas Aromáticas</i>						
s532	Benzonitrila	0,000	0,330	0,742	1,110	0,871

Tabela 6.13 (continuação)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
s543	4-Cloroanilina	0,300	0,350	1,060	1,130	0,939
<i>Ésteres e Éteres</i>						
s514	Benzoato de Metila	0,000	0,460	0,733	0,850	1,073
s515	Benzoato de Etila	0,000	0,460	0,689	0,850	1,214
s552	4-Aminobenzoato de Metila	0,320	0,640	1,040	1,520	1,313
s490	Anisole	0,000	0,290	0,708	0,750	0,916
<i>Gases</i>						
s010	Oxigênio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,183
s009	Argônio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,190
<i>Compostos Halogenados</i>						
s146	1-Iodobutano	0,000	0,150	0,628	0,400	0,930
s094	Diclorometano	0,100	0,050	0,387	0,570	0,494
s095	Cloroformio	0,150	0,020	0,425	0,490	0,617
s090	Tetrafluorometano	0,000	0,000	-0,280	-0,200	0,320
s096	Tetraclorometano	0,000	0,000	0,458	0,380	0,739
<i>Fenóis e Naftóis</i>						
s601	4-Etil Fenol	0,550	0,360	0,800	0,900	1,057
s609	4-Propil Fenol	0,550	0,370	0,793	0,880	1,198
s616	4-Butil Fenol	0,796	0,890	0,380	0,550	1,339

Os valores de R_2 , π_2 , $\Sigma\beta_2$, $\Sigma\alpha_2$ e $V_x/100$ foram compilados da referência 4. As unidades de R_2 e V_x são expressas em $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})/10$ e $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ respectivamente. O valor de $\Sigma\beta_2$ para Anilina foi substituído pelo valor alternativo $\Sigma\beta_2^{0.5}$.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.13, fornece a seguinte equação de *LSE*.

$$\log(K_s) = -0,82 + 0,36R_2 - 0,02\pi_2 - 3,69\Sigma\beta_2 + 0,78\Sigma\alpha_2 + 3,70(V_x/100) \quad (6.19)$$

$$(CTAB: n = 40; R = 0,992; sd = 0,18; F = 462,6)$$

Comparando a equação (6.18) com a equação (6.19), verifica-se que, os termos dominantes que contribuem para a incorporação são, $\Sigma\beta_2$ e $V_x/100$. Como no caso das micelas formadas por detergentes aniônicos e por *DTAB*, o termo $\Sigma\beta_2$ é descrito pelo seu equivalente calculado a partir das cargas formais através da seguinte relação.

$$\Sigma\beta_2 = -0,03 + 0,87|q_-| + 0,20q_+ \quad (6.20)$$

$$(CTAB: n = 40; R = 0,933; sd = 0,08; F = 124,6)$$

Na Figura 6.4, mostramos uma comparação entre os valores experimentais de (K_s) e os valores teóricos calculados a partir da equação (6.18).

Figura 6.4 Comparação dos valores experimentais e calculados de (K_s) para a incorporação de (40) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *CTAB*.

Os resultados apresentados nesta seção revela uma particularidade quanto ao uso da metodologia, relacionada com os valores calculados para os parâmetros teóricos $|q_-|$ e q_+ . Exatamente como no caso das micelas formadas por *DTAB*, quando não incluímos no cômputo da equação de regressão final, os solutos cujas cargas formais não descrevem de forma satisfatória o caráter doador e aceptor por pontes de hidrogênio, as equações de regressão linear teórica levam a mesma conclusão sobre a natureza dos fatores envolvidos no processo de incorporação.

Como o principal objetivo deste estudo é investigar a potencialidade de uso do enfoque de Famini, para prever eficácias de incorporação, nosso próximo passo foi investigar a aplicação da metodologia para a incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergente não iônico.

6.1.3 Micelas formadas por *Brij-35*

Na Tabela 6.14, mostramos os valores experimentais de $\log(K_s)$ e os valores dos parâmetros teóricos usados para descrever a incorporação de 27 solutos não iônicos em micelas aquosas formadas pelo detergente não iônico *Brij-35*.

Tabela 6.14 Valores experimentais de $\log(K_s)$ e dos parâmetros teóricos usados para descrever a incorporação de (27) solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por *Brij-35*.

No	Soluto	^a $\log(K_s)$	$ q_- $	q_+	$V_x/100$	R_2	$\alpha_{\text{calc}}(0)$
<i>Álcoois, Aldeídos e Amidas</i>							
s653	Álcool Benzílico	1,217	0,522	0,357	0,916	0,803	1,244
s501	Benzaldeído	1,255	0,410	0,120	0,873	0,820	1,210
s569	Benzamida	1,513	0,645	0,331	0,973	0,990	1,371
<i>Hidrocarbonetos Alifáticos</i>							
s015	Metano	0,373	0,000	0,000	0,250	0,000	0,230

Tabela 6.14 (continuação)

No	Soluto	^a log (K_s)	$ q_- $	q_+	$V_x/100$	R_2	$\alpha_{calc(0)}$
s017	Propano	1,550	0,000	0,000	0,531	0,000	0,587
s016	Etano	1,000	0,000	0,000	0,390	0,000	0,412
Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados							
s389	Benzeno	1,576	0,102	0,102	0,716	0,610	0,972
s390	Tolueno	1,984	0,109	0,105	0,857	0,601	1,169
s391	Etilbenzeno	2,464	0,115	0,112	0,998	0,613	1,349
s481	Bromobenzeno	2,547	0,097	0,123	0,891	0,882	1,352
s421	Bifenil	3,650	0,102	0,111	1,324	1,360	2,058
s443	Antraceno	4,600	0,100	0,108	1,454	2,290	2,546
s564	Nitrobenzeno	1,744	0,534	0,134	0,891	0,871	1,243
s465	Clorobenzeno	2,456	0,102	0,117	0,839	0,718	1,223
s395	<i>n</i> -Propil Benzeno	2,970	0,112	0,112	1,139	0,604	1,533
Ácidos Carboxílicos, Éteres e Cetonas							
s303	Ácido Butanóico	0,663	0,519	0,394	0,747	0,210	0,849
s304	Ácido Pentanóico	1,230	0,516	0,395	0,888	0,205	1,029
s305	Ácido 3-Metil Butanóico	1,089	0,520	0,394	0,888	0,178	1,020
s306	Ácido Hexanóico	1,699	0,519	0,394	1,028	0,174	1,203
s506	Acetofenona	1,415	0,408	0,119	1,014	0,818	1,384
s514	Metilbenzoato	1,799	0,463	0,119	1,073	0,733	1,478
s490	Éter Metil Fenil	1,756	0,287	0,120	0,916	0,708	1,274
Gases e Compostos Halogenados							
s010	Oxigênio	0,086	0,000	0,000	0,183	0,000	0,117
s009	Argônio	0,000					
s096	Tetraclorometano	1,960	0,064	0,000	0,739	0,458	1,190
Nítrilas e Fenóis							
s532	Benzonitrila	1,290	0,334	0,116	0,871	0,742	1,252
s589	Fenol	2,318	0,449	0,368	0,775	0,805	1,071

^aOs valores de log (K_s) foram obtidos através da média dos valores apresentados na referência^{4b}, e V_x em (cm³ mol⁻¹). A polarizabilidade $\alpha_{calc(0)}/10$ em (Å³) e R_2 em (cm³ mol⁻¹)/10.

O resultado da análise por regressão linear múltipla, para o conjunto de dados da Tabela 6.14 mostra que, como no caso dos detergentes aniônicos e catiônicos, os coeficientes dos parâmetros ϵ_{HOMO} , ϵ_{LUMO} , $\langle\mu\rangle$ e π_F não são estatisticamente significativos e, a equação final contém somente as cargas formais e o termo de cavidade.

$$\log(K_s) = -0,40 - 2,96 |q_-| + 1,11 q_+ + 3,28 (V_x/100) \quad (6.21)$$

$$(Brij-35: n = 27; R = 0,943; sd = 0,35; F = 61,6)$$

Novamente como no caso das micelas formadas por detergentes catiônicos, os valores de R , sd e F para a equação (6.21) indicam um grau apenas razoável de correlação entre log (K_s) e os parâmetros teóricos usados para descrever a incorporação. Note que na Tabela 6.14 mostramos os valores dos parâmetros teóricos $|q_-|$, q_+ , $V_x/100$, R_2 e $\alpha_{calc(0)}/10$ por que, exatamente como no caso das micelas formadas por *SDS-PEG*, devemos trocar o parâmetro $V_x/100$ por $\alpha_{calc(0)}/10$, quando o termo que descreve a refração molar em excesso tem contribuição significativa na equação de *LSE*, pois o parâmetro teórico equivalente que descreve esta contribuição é o termo de polarizabilidade molecular $\alpha_{calc(0)}/10$. Quando a troca de parâmetro é levada em consideração, a equação de regressão final

que descreve a incorporação de 27 solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes não iônicos passa a ser descrito pela seguinte equação.

$$\log (K_s) = 0,05 - 2,69 |q_-| + 1,92 q_+ + 1,82 (\alpha_{\text{calc}(0)} / 10) \quad (6.22)$$

$$(Brij-35: n = 27; R = 0,960; sd = 0,29; F = 91,1)$$

Porém, ao contrário das equações que descrevem a incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por detergentes aniônicos, os valores de R , sd e F , indicam um grau apenas aceitável de correlação entre $\log (K_s)$ e os parâmetros teóricos. Porém, como no caso das micelas aquosas formadas por detergentes catiônicos, quando retiramos da equação de regressão final os solutos cujos resíduos são 50% acima ou abaixo do valor experimental de $\log (K_s)$, a significância estatística da equação de regressão final é resgatada. O resultado deste procedimento é mostrado na Tabela 6.15.

Tabela 6.15 Brij-35 - Resultados da análise por regressão linear múltipla para os coeficientes da equação de regressão final mantendo somente as cargas formais e o termo de polarizabilidade molecular.

No	Fórmula	^d Solute	a_0	a_1	a_2	a_7	R	n	sd	F
			0,04	-2,69	1,92	1,83	0,960	27	0,29	91,1
s589	C ₆ H ₆ O	Fenol	0,03	-2,50	1,25	1,86	0,975	26	0,23	144,5
s564	C ₆ H ₅ NO ₂	Nitrobenzeno	0,03	-3,12	2,11	1,86	0,984	25	0,19	219,7
s017	C ₃ H ₈	Propano	-0,04	-3,07	2,17	1,89	0,988	24	0,17	284,4
s465	C ₆ H ₅ Cl	Clorobenzeno	-0,10	-3,03	2,21	1,92	0,989	23	0,16	308,5
s016	C ₂ H ₆	Etano	-0,12	-2,93	2,11	1,91	0,991	22	0,15	337,8

$\log (K_s) = a_0 + a_1 |q_-| + a_2 q_+ + a_3 \pi_F + a_4 \varepsilon_{HOMO} + a_5 \varepsilon_{LUMO} + a_6 \langle \mu \rangle + a_7 (\alpha_{\text{calc}(0)} / 10)$. ^d Solutos não incluídos na equação de regressão final.

O resultado apresentado na Tabela 6.15 revela novamente que as cargas formais $|q_-|$ e q_+ para alguns solutos não refletem de forma satisfatória a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio. Quando levamos em conta apenas os solutos cuja carga formal descrevem de forma satisfatória a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, isto é, para $n = 22$, a equação de regressão final passa a ter significância estatística sendo descrita pela equação (6.23).

$$\log (K_s) = -0,12 - 2,93 |q_-| + 2,11 q_+ + 1,91 (\alpha_{\text{calc}(0)} / 10) \quad (6.23)$$

$$(Brij-35B: n = 22; R = 0,991; sd = 0,15; F = 337,8)$$

Em analogia ao procedimento adotado para micelas formadas por detergentes aniônicos e catiônicos, podemos comparar a equação (6.23) com a correspondente equação de *LSE*R para o mesmo conjunto de dados. Na Tabela 6.16, mostramos os valores dos

parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham, para o mesmo conjunto de dados usados para obter a equação (6.23).

Tabela 6.16 Valores dos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham para o conjunto de dados usados para obter a equação de regressão (6.23)

No	Soluto	R_2	π_2	$\Sigma\beta_2$	$\Sigma\alpha_2$	$V_x/100$
<i>Álcoois, Aldeídos e Amidas</i>						
s653	Álcool Benzílico	0,803	0,870	0,330	0,560	0,916
s501	Benzaldeído	0,820	1,000	0,000	0,390	0,873
s569	Benzamida	0,990	1,500	0,490	0,670	0,973
<i>Hidrocarboneto Alifático</i>						
s015	Metano	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250
<i>Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados</i>						
s389	Benzeno	0,610	0,520	0,000	0,140	0,716
s390	Tolueno	0,601	0,520	0,000	0,140	0,857
s391	Etilbenzeno	0,613	0,510	0,000	0,150	0,998
s395	n-Propil Benzeno	0,604	0,500	0,000	0,150	1,139
s481	Bromobenzeno	0,882	0,730	0,000	0,090	0,891
s506	Acetofenona	0,818	1,010	0,000	0,480	1,014
s514	Metilbenzoato	0,733	0,850	0,000	0,460	1,073
s421	Bifenil	1,360	0,990	0,000	0,220	1,324
s443	Antraceno	2,290	1,340	0,000	0,260	1,454
<i>Ácidos Carboxílicos, Éteres e Cetonas</i>						
s303	Ácido Butanóico	0,210	0,620	0,600	0,450	0,747
s304	Ácido Pentanóico	0,205	0,600	0,600	0,450	0,888
s305	Ácido 3-Metil Butanóico	0,178	0,570	0,600	0,490	0,888
s306	Ácido Hexanóico	0,174	0,600	0,600	0,450	1,028
s490	Éter Metil Fenil	0,708	0,750	0,000	0,290	0,916
<i>Gases e Compostos Halogendos</i>						
s008	Argônio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,190
s010	Oxigênio	0,000	0,000	0,000	0,000	0,183
s096	Tetraclorometano	0,458	0,380	0,000	0,000	0,739
<i>Nitrila</i>						
s532	Benzonitrila	0,742	1,110	0,000	0,330	0,871

Os valores de R_2 , π_2 , $\Sigma\beta_2$, $\Sigma\alpha_2$ e $V_x/100$ foram compilados da referência 4. As unidades de R_2 e V_x são expressas em $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})/10$ e $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ respectivamente. O valor de $\Sigma\beta_2$ para Anilina foi substituído pelo valor alternativo $\Sigma\beta_2^{0.5}$.

O resultado da análise por regressão linear múltipla para o conjunto de dados da Tabela 6.16, fornece a seguinte equação de *LSE*.

$$\log(K_s) = -0,44 + 0,84R_2 - 0,21\pi_2 - 3,14\Sigma\beta_2 + 0,80\Sigma\alpha_2 + 2,93(V_x/100) \quad (6.24)$$

$$(Brij-35: n = 22; R = 0,995; sd = 0,12; F = 316,9)$$

Agora podemos comparar a equação (6.23) com a correspondente equação de (*LSER*) para o mesmo conjunto de dados, comparando as equações (6.23) e (6.24), os termos dominantes que contribuem para a incorporação são R_2 , $\Sigma\beta_2$ e $V_x/100$. Como no caso das micelas aniônicas e catiônicas o termo $\Sigma\beta_2$ é descrito pelo seu equivalente calculado através da carga formal através da seguinte relação.

$$\Sigma\beta_2 = 0,04 + 0,95 |q_-| - 0,07 q_+ \quad (6.25)$$

$$(Brij-35: n = 22; R = 0,965; sd = 0,05; F = 128,1)$$

e como no caso das micelas formadas por *SDS-PEG*, os termos R_2 e $V_x/100$ da equação (6.24) são descritos pelo equivalente calculado através da polarizabilidade molecular conforme a seguinte relação;

$$\alpha_{calc(0)}/10 = -0,08 + 0,39 R_2 + 1,19 (V_x/100) \quad (6.26)$$

$$(n = 22; R = 0,996; sd = 0,06; F = 792,8)$$

Quando as equações (6.25) e (6.26) são levadas em consideração, as equações (6.23) e (6.24) levam à mesma conclusão sobre os fatores envolvidos na incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosa formadas por *Brij-35*. Na Figura 6.5 mostramos uma comparação entre os valores experimentais de $\log(K_s)$ e os valores teóricos calculados a partir da equação (6.23).

Figura 6.5 Comparação dos valores experimentais e calculados de (K_s) para a incorporação de (22) solutos não iônicos em micelas formadas por *Brij-35*.

Em resumo, os resultados obtidos neste estudo confirma nossa expectativa de usar relações lineares teóricas de energia livre de solvatação para elucidar e quantificar os fatores envolvidos no processo de incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por detergentes aniônicos, catiônicos e não iônicos. As particularidades apresentadas no caso da incorporação em micelas formadas por detergentes catiônicos e não iônicos, será discutido na próxima seção 6.2 e na seção seguinte discutiremos o significado físico-químico das equações de regressão linear teórica.

6.2 Limitações da Metodologia

Os resultados mostrados nas seções 6.1.2 e 6.1.3 indicam claramente que, quando incluímos no cômputo das equações de regressão final os solutos listados nas Tabelas 6.8, 6.12 e 6.15, o grau de correlação entre os parâmetros teóricos e o coeficiente de incorporação K_s , decresce até atingir um nível de insignificância estatística. A natureza desse comportamento foi inicialmente associada ao fato de que os parâmetros teóricos $|q_-|$ e q_+ calculados a partir de hamiltonianos semi-empíricos e usando a definição de análise populacional de Mulliken são incapazes de refletir de forma satisfatória a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio, o que se torna importante em sistemas compostos de micelas aquosas formadas por detergentes catiônicos e não iônicos. Do ponto de vista do formalismo matemático, este comportamento está intimamente ligado ao fato dos métodos semi-empíricos empregarem funções de base mínima no cômputo da análise populacional de Mulliken, e por isso não conseguem descrever de forma satisfatória uma distribuição de carga que possa ser associada às capacidades doadora e aceptora de pontes de hidrogênio.

No intuito de remover esta fragilidade da metodologia, uma alternativa seria manter o enfoque de Famini, porém fazer uso de cargas formais proveniente de método *ab-initio* devido à flexibilidade oferecida na escolha do conjunto de funções de base, assim como pelo rigor e a precisão de cálculo oferecido por este método. Quanto mais completo for o conjunto de funções de base melhor será descrito a distribuição e a transferência de carga envolvida na formação da molécula. Desta forma esperamos, melhorar a performance da metodologia. Neste sentido, calculamos e analisamos os valores das cargas formais obtidas através de método *ab-initio* usando funções de base 3-21G para o conjunto fechado de 693 solutos não iônicos distribuídos em vários grupos funcionais (veja a Tabela 5.4). Porém, as cargas formais obtidas a partir da definição de análise populacional de Mulliken, e calculada através de método *ab-initio*, apresentam o mesmo comportamento das cargas formais calculadas usando hamiltonianos semi-empírico, diferindo apenas na magnitude, ou seja, ambas as maneiras de calcular cargas formais são incapazes de revelar sutilezas na distribuição da carga de forma que possamos associar a magnitude das cargas formais $|q_-|$ e q_+ com a magnitude dos parâmetros empíricos $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$, respectivamente. Na Tabela 6.13 mostramos, para alguns casos, o comportamento das cargas formais calculadas através de métodos semi-empírico e *ab-initio*.

Tabela 6.17 Valores dos parâmetros empíricos de Abraham e dos correspondentes parâmetros teóricos usados para descrever a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio.

No	Soluto	$^c\Sigma\alpha_2$	q_+	$^c q_+$	$^c\Sigma\beta_2$	$ q_- $	$^c q_- $
<i>Alcoois</i>							
s324	Metanol	0,430	0,355	0,375	0,470	0,528	0,684
s325	Etanol	0,370	0,356	0,375	0,480	0,529	0,681
s326	1-Propanol	0,370	0,359	0,374	0,480	0,530	0,685
s327	2-Propanol	0,330	0,359	0,373	0,560	0,530	0,679
s328	1-Butanol	0,370	0,359	0,373	0,480	0,530	0,685
s330	2-Butanol	0,330	0,363	0,370	0,560	0,534	0,672
s332	1-Pentanol	0,370	0,359	0,374	0,480	0,530	0,686
s333	2-Pentanol	0,330	0,359	0,380	0,560	0,530	0,686

Tabela 6.17 (continuação)

No	Soluto	$^{\circ}\Sigma\alpha_2$	q_+	$^{\circ}q_+$	$^{\circ}\Sigma\beta_2$	$ q_- $	$^{\circ} q_- $
s334	3-Pentanol	0,330	0,363	0,381	0,560	0,532	0,688
Hidrocarbonetos Alifáticos							
s080	Etino	0,210	0,193	0,236	0,150	0,193	0,234
s081	Propino	0,120	0,196	0,333	0,170	0,193	0,607
s082	1-Butino	0,120	0,195	0,320	0,150	0,190	0,559
s083	2-Butino	0,000	0,046	0,237	0,150	0,184	0,569
s016	Etano	0,000	0,000	0,198	0,000	0,000	0,593
s017	Propano	0,000	0,000	0,201	0,000	0,000	0,568
Hidrocarbonetos Aromáticos e Derivados							
s389	Benzeno	0,00	0,102	0,237	0,140	0,102	0,237
s564	Nitrobenzeno	0,00	0,134	0,303	0,280	0,534	0,404
Aminas e Nitrocompostos Alifáticos							
s261	Dimetilamina	0,080	0,311	0,286	0,660	0,508	0,764
s265	Trimetilamina	0,000	0,047	0,287	0,670	0,348	0,764
s284	1-Nitrobutano	0,000	0,106	0,266	0,290	0,516	0,415
s286	1-Nitropentano	0,000	0,106	0,266	0,290	0,516	0,415
Anilinas							
s536	Anilina	0,260	0,300	0,311	0,410	0,571	0,851
s541	2-Cloroanilina	0,250	0,308	0,343	0,310	0,536	0,855
s542	3-Cloroanilina	0,300	0,302	0,316	0,300	0,567	0,851
s543	4-Cloroanilina	0,300	0,301	0,315	0,310	0,566	0,851
s547	2-Nitroanilina	0,300	0,367	0,384	0,360	0,577	0,907
s548	3-Nitroanilina	0,400	0,307	0,320	0,350	0,560	0,850
s549	4-Nitroanilina	0,420	0,309	0,328	0,380	0,549	0,864
Ácidos Carboxílicos							
s580	Ácido Benzoico	0,590	0,397	0,418	0,400	0,519	0,732
s582	3-Metil Ácido Benzoico	0,590	0,396	0,417	0,380	0,519	0,732
Fenóis							
s589	Fenol	0,600	0,368	0,389	0,300	0,449	0,730
s621	2-Fluorofenol	0,610	0,371	0,395	0,260	0,431	0,714
s622	3-Fluorofenol	0,680	0,371	0,394	0,170	0,445	0,726
s623	4-Fluorofenol	0,630	0,370	0,391	0,230	0,446	0,728
s624	2-Clorofenol	0,320	0,371	0,397	0,310	0,437	0,713
s625	3-Clorofenol	0,690	0,370	0,394	0,150	0,446	0,726
s626	4-Clorofenol	0,670	0,370	0,392	0,200	0,446	0,727

[°] Os valores de $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ foram compilados das referências ⁴⁵. As cargas atômicas foram calculadas através do hamiltoniano *MNDO-PM3* usando o método *CMI*. [°] cargas atômicas calculadas por método *ab-initio* usando funções de base 3-21G.

Analisando a Tabela 6.13, notamos que além da discrepância entre os valores dos parâmetros $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ e os valores das cargas formais q_+ e $|q_-|$ calculados por métodos semi-empírico e *ab-initio*, os valores calculados para as cargas formais em ambos os métodos apresentam o mesmo comportamento. A discrepância encontrada deve-se ao fato de que as capacidades doadora e aceptora de pontes de hidrogênio diferem para solutos que sejam membros de uma série homóloga e/ou apresentem isomeria de posição. Por outro lado cargas formais calculadas, usando a definição de análise populacional de Mulliken para solutos homólogos e/ou isômeros de posição apresentam praticamente a mesma distribuição de carga. Isto deve-se à uma limitação intrínseca do cálculo da distribuição de carga no método de Mulliken, isto é, o método de Mulliken calcula apenas uma distribuição média de carga sobre cada átomo que compõem a molécula.

Em resumo nossos resultados mostram que valores experimentais de K_s para a incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos podem ser reproduzidos usando parâmetros teóricos como descritores. As equações de regressão linear teórica finais são consistentes com correspondentes equações de *LSER* baseadas em parâmetros experimentais. Porém quando o sistema em estudo é composto por micelas formadas por detergentes catiônicos ou não iônicos a metodologia apresenta limitações devido ao fato que os valores calculados para as cargas formais de solutos homólogos e/ou isômeros de posição, não poderam ser associadas a capacidade doadora e aceptora por pontes de hidrogênio. Na próxima seção discutiremos a interpretação físico-químico dos resultados apresentados nas seções 6.1.1 à 6.1.3, tomando como referência as equações de *LSER* para os mesmos conjunto de dados.

6.3 Discussão e Interpretação Físico-Química dos Resultados

Nas seções 6.1.1 à 6.1.3 mostramos os resultados da análise dos coeficientes de incorporação (K_s) através de regressão linear múltipla usando parâmetros teóricos para descrever a incorporação de uma série de solutos não iônicos em micelas aniônicas, catiônicas e não iônicas. Mostramos que, para o mesmo conjunto de dados, as equações de regressão linear teóricas apresentam grau de correlação compatíveis com os das equações de *LSER*. Porém, uma boa correlação não é suficiente para determinar a validade da metodologia. Se os parâmetros teóricos escolhidos de fato espelham as propriedades específicas no ambiente de solubilização dos solutos, os valores e os sinais dos coeficientes da equação de regressão linear múltipla (teórica) devem ser compatíveis com aqueles das equações de *LSER*, os quais foram mostrado por Quina et al.² e Leiva³ ser compatível com o processo de transferir um soluto e sua cavidade da fase aquosa até a fase micelar. Para este propósito, discutiremos a seguir, a interpretação físico-química das equações de regressão linear teórica tomando como base as equações de *LSER*.

Primeiramente, observamos que, para os cinco detergentes estudados, os termos dominantes que contribuem para descrever a incorporação de solutos não iônicos em micelas de detergentes aniônicos, catiônicos e não iônicos são o volume molar e a basicidade (capacidade aceptora de pontes de hidrogênio) do soluto. O elevado valor positivo do coeficiente do termo V_x reflete o fato de que é mais fácil criar uma cavidade na micela do que na água, devido à energia livre de coesão da água ser maior. Esta informação está contida nas equações (6.1) e (6.2) no caso das micelas formada por *SDS*, equações (6.9) e (6.12) no caso de micelas formadas por *SDS-PEG*, equações (6.15) e (6.18) no caso de micelas formadas por *DTAB* e *CTAB*, respectivamente, e equações (6.23) e (6.26) no caso de micelas formadas por *Brij-35*.

O principal fator que favorece a partição para a fase aquosa é a basicidade do soluto, evidenciada pelo elevado valor negativo do coeficiente do termo $\Sigma\beta_2$ nas equações de *LSER*. Este termo reflete o fato de que a água é melhor doador de pontes de hidrogênio do que os possíveis sítios de solubilização da micela. Em termos dos parâmetros teóricos, esta informação está contida nas equações (6.3), (6.11), (6.16), (6.20) e (6.25) para os casos de micelas formadas por *SDS*, *SDS-PEG*, *DTAB*, *CTAB* e *Brij-35* respectivamente. O significado físico-químico destas equações é que, para um próton ligado a um heteroátomo, como por exemplo um oxigênio hidroxílico ou fenólico, a proporcionalidade entre a basicidade do átomo de hidrogênio e a carga formal negativa do heteroátomo é modulada pela carga formal positiva do átomo de hidrogênio adjacente.

As equações de *LSE*R mostram que a solubilização micelar em geral é fracamente dependente da dipolaridade/polarizabilidade do soluto. A aparente insensibilidade de K_s em relação a dipolaridade é atribuído ao fato de que moléculas com valor significativo de dipolaridade serão solubilizadas próximo a interface micela-água, sugerindo assim uma similaridade nas dipolaridade da água e na região dos possíveis sítios de solubilização da micela. Esta interpretação é compatível com o fato de que os termos que descrevem a dipolaridade (π_F) e o momento de dipolo $\langle \mu \rangle$ nas equações de regressão linear teórica não ser estatisticamente significativo (veja Tabela 6.2 e 6.4 para os casos de incorporação em micelas formadas por *SDS* e *SDS-PEG*, respectivamente) e por isso, não aparece nas equações de regressão final.

A fraca dependência da incorporação em relação a refração molar em excesso (R_2) no caso de micelas formadas pelos detergentes *SDS*, *DTAB* e *CTAB* é associada ao fato que tanto a água quanto a micela formada por estes detergentes não geram um ambiente de solubilização polarizável. Porém, ao contrário, no caso das micelas formadas por agregados de detergente-polímero (*SDS-PEG*) e *Brij-35*, a refração molar em excesso contribui de forma significativa para o processo de incorporação favorecendo a incorporação na fase micelar. Uma possível interpretação para este comportamento em termos de parâmetros teóricos está associada a troca de variável feita no estudo destes dois sistemas, isto é, podemos reescrever a equação (5.24) na forma abaixo, onde R_m representa a refração molar.

$$\alpha(\lambda) = (3/4 \pi N) R_m 10^{24} \text{ \AA}^3 \quad (6.27)$$

Analisando a equação (6.27), verifica-se que, o parâmetro teórico $\alpha_{\text{calc}}^{(0)}$ contém contribuições devido a R_m observado diretamente através da equação (6.27) e devido ao volume molar descrito pelas relações (6.12) e (6.26). Desta forma a informação contida nas equações de regressão linear teórica para estes dois sistemas (quando a troca de parâmetro é levada em consideração) passa a ser consistente com o resultado descrito através das respectivas equações de *LSE*R. O fato do coeficiente de R_2 ser maior para a incorporação de solutos em *SDS-PEG* do que em *SDS* indica que o arranjo na interface agregado-água é bastante distinto daquela da micela de *SDS*, com participação simultânea de *SDS* e de segmentos do *PEG*. A interpretação físico-química destas equações em termos da natureza do sítio de solubilização é que o meio que rodeia o soluto nas micelas de *SDS-PEG* é significantemente menos hidrofóbico que o meio que rodeia o soluto nas micelas de *SDS* puro. Assim, quando comparadas com micelas de *SDS*, o soluto incorporado nos agregados *SDS-PEG* deverá ter mais contato residual com água. Esta conclusão está de acordo com as observações experimentais de Zana et al⁷, mostrando que a relação entre as intensidades das bandas vibracionais (I_1/I_3) do espectro de fluorescência do pireno é maior em agregados *SDS-PEG* do que em micelas de *SDS*, indicando um ambiente mais polar. Já no caso do *Brij-35*, a contribuição do termo R_2 é associado ao grupo polar polioxietileno do detergente *Brij-35* que contribui para a polarizabilidade nos possíveis sítios de solubilização da micela.

A interpretação físico química para a contribuição do termo que descreve a acidez do soluto no processo de incorporação é a seguinte: No caso da incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos, a acidez do soluto praticamente não contribui para a incorporação micelar, indicando que a basicidade das ligações por pontes de hidrogênio no ambiente de solubilização micelar é comparável à da água. Esta interpretação é consistente com fato de haver uma orientação preferencial das ligações O-H

das moléculas de água na interface, sendo que os átomos de hidrogênio apontam na direção da fase aquosa. Por outro lado, a capacidade doadora de pontes de hidrogênio do soluto contribui para a incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes catiônico e não iônicos, favorecendo a incorporação na fase micelar. A distribuição de carga negativa na superfície das micelas formadas por *SDS*, e positiva nas micelas formadas por detergentes catiônicos, deve propiciar uma maneira de estabilizar as orientações das ligações O-H das moléculas de água na interface de forma que os átomos de hidrogênio apontem na direção da fase aquosa. Além do mais nos detergentes catiônico as moléculas de água que rodeiam o contraíon devem ter capacidade acceptora de pontes de hidrogênio maior que na fase aquosa. Estes fatores devem aumentar a contribuição do termo $\Sigma\alpha_2$ para o caso de incorporação de solutos em micelas catiônicas, sendo maior no caso do *CTAB*, porque este possui um potencial de superfície maior que *DTAB*^{8,9}. No caso do *Brij-35* a interpretação é consistente com aquela sugerida para o termo R_2 , isto é, a capacidade acceptora de pontes de hidrogênio no sítio de solubilização da micela é melhorada pela presença dos átomos de oxigênio do grupo polioxietileno.

Nossos resultados mostram que valores experimentais de K_s para incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por detergentes aniônico (micelas de *SDS*, dodecil sulfato de sódio e agregados de *SDS* com *PEG-polietilenoglicol*) podem ser reproduzidos usando parâmetros teóricos. A relação linear resultante é quimicamente condizente com *LSERs* baseados nos parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham.

No caso de detergentes catiônico e não iônico, a metodologia apresenta limitações quando usamos no conjunto de teste solutos homólogos e/ou que apresentem isômeria de posição por que, os métodos de calcular cargas formais usando a definição de análise populacional de Mulliken não podem ser associada ao caráter ácido e básico das pontes de hidrogênio. Alternativas para resolver a limitação imposta pelos parâmetros teóricos q_+ e $|q_-|$, porém mantendo a aproximação linear de energia livre são apontadas nos próximo capítulo.

Referências

1. Farah, J.P.S.; Lima, G.A.R.; Quina, F.H., **1997**, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **394**, 167.
2. Quina, F.H.; Alonso, E. O.; Farah, J.P.S.; **1995**, *J. Phys. Chem.*; **99**, 11708.
3. Leiva, O.W.; **1996**, *Dissertação de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brasil.
4. Abraham, M.H.; Chadham, H.S.; Whiting, G.S.; Michell, R.C., **1994**, *J. Pharm. Sci.*, **83**, 1085.
5. Abraham, M.H.; **1993**, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 73.
6. Rodrigues, M.A.; Alonso, E.O.; Yihwa, C.; Farah, J.P.S.; Quina, F.H., **1999**, *Langmuir*, **15**, 6770.
7. Zana, R.; Lang, J.; Lianos, P.; **1982**, *Polym. Prep. ACS*, **23**(1), 39.
8. Zana, R.; **1980**, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 330.
9. Buckingham, S.A.; Garvey, C.J.; Warr, G.G.; **1993**, *J. Phys. Chem.*, **97**, 102

Conclusão

Os resultados apresentados neste estudo, confirmam nossa expectativa em substituir os parâmetros empíricos do soluto tabulados por Abraham, por parâmetros teóricos obtidos a partir da estrutura molecular do soluto.

No caso de detergentes catiônicos e não iônicos a metodologia apresenta limitações quanto ao emprego de solutos homólogos e/ou isômeros de posição, devido as cargas formais calculadas para estes solutos não poderem ser associadas a capacidade doadora e aceptora por pontes de hidrogênio.

7.1 Conclusão

Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho mostram que, valores experimentais de K_s para incorporação de solutos não iônicos em micelas formadas por detergentes aniônicos, podem ser reproduzidos, usando parâmetros teóricos como descritores. As equações de regressão linear resultantes permitem estimar coeficientes de incorporação micelar com precisão de um fator de dois, se conhecermos a estrutura molecular do soluto. A interpretação físico-química das equações de regressão linear teórica, são consistentes com as equações de *LSE*R (baseadas em parâmetros experimentais) obtidas por Quina et. al. e Leiva para o mesmo conjunto de dados. Além do mais, o fato do termo $\Sigma\beta_2$ das equações de *LSE*R poder ser descrito através das cargas formais ($\Sigma\beta_2 = \text{cte} + |q_-| - q_+$), adiciona uma informação importante ao entendimento dos fatores que contribuem para a incorporação. Ou seja, para um próton ligado a um heteroátomo como por exemplo, o oxigênio hidroxílico ou fenólico, a proporcionalidade entre a basicidade do átomo de hidrogênio e a carga formal negativa do heteroátomo é modulada pela carga formal positiva do átomo de hidrogênio adjacente ¹.

Os resultados confirmam nossa expectativa de substituir os parâmetros empíricos tabulados por Abraham por parâmetros teóricos obtidos unicamente a partir da estrutura molecular do soluto.

No caso de detergentes catiônicos e não iônicos a metodologia apresenta limitações quanto ao emprego de solutos homólogos e/ou isômeros de posição, devido as cargas formais calculadas (a partir da definição de análise populacional de Mulliken) para estes solutos não poderem ser associadas a capacidade doadora e aceptora por pontes de hidrogênio. Uma alternativa para expandir o uso da metodologia para micelas formadas por detergentes catiônicos e não iônicos mantendo o enfoque de Famini e incluindo solutos homólogos e/ou isômeros de posição é, procurar outras maneiras de calcular cargas formais que possam ser associadas a capacidade doadora e aceptora de pontes de hidrogênio. Neste sentido realizamos estudos preliminares enfocando a descrição da ligação química através do uso direto da distribuição da densidade de carga e relacionando esta quantidade as forças atuantes entre os núcleos através do teorema de *Hellmann-Feynman*, ou seja, a distribuição total de carga é analisada em termos da quantidade de carga obtida em diferentes regiões do espaço que envolve a molécula, em outras palavras uma análise topológica da distribuição de carga ².

Uma abordagem alternativa é tentar correlacionar propriedades estruturais e/ou eletrônicas com os parâmetros empíricos do soluto, e desse modo obter uma fórmula ou receita para estimá-los a partir de cálculos de estrutura eletrônica. Neste sentido realizamos exaustivas análises de regressão linear envolvendo uma série de parâmetro extraídos de cálculos de química quântica. Os resultados obtidos para o conjunto teste de 672 solutos mostram que, podemos usar a equação de *Clausius-Mossotti* para obter o parâmetro R_2 a partir do cálculo da polarizabilidade molecular e volume molar ($R_2 = 0,30 - 3,06 V_x/100 + 2,47 \alpha_{\text{calc}(0)}/10$; $R = 0,963$, $sd = 0,15$, $F = 4329,5$). Para os parâmetros empíricos $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$ respectivamente obtivemos as seguintes equações de regressão ($\Sigma\alpha_2 = -0,10 + 1,48q_+$; $R = 0,883$; $sd = 0,10$; $F = 2435,3$) e ($\Sigma\beta_2 = 0,06 + 0,87|q_-|$; $R = 0,81$; $sd = 0,12$; $F = 1300$). Recentemente Abraham et. al.³ realizaram estudos envolvendo equivalente de grupo (usando 31 fragmentos como descritores) para tentar reproduzir os

parâmetros empíricos do soluto por parâmetros calculados a partir da estrutura molecular. Nossos resultados apresentam grau de correlação na mesma ordem de grandeza daqueles obtidos por Abraham. Porém nossa metodologia necessita de dois parâmetros teóricos para correlacionar com R_2 e, um parâmetros para correlacionar com $\Sigma\alpha_2$ e $\Sigma\beta_2$.

Nossos resultados também mostram que os parâmetros ϵ_{HOMO} , e ϵ_{LUMO} , escolhidos para refletir possíveis contribuições covalentes na formação de pontes de hidrogênio e o momento de dipolo $\langle\mu\rangle$ escolhido para descrever as interações do tipo dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido da fase com o soluto não exercem influencia nos fatores envolvidos na incorporação micelar. Observamos ainda que, o parâmetro teórico π_F sugerido por Famini para refletir as interações de dipolaridade/polarizabilidade não tem relação com o parâmetro empírico de dipolaridade/polarizabilidade π_2 e que o nível de cálculo empregado não é relevante para obter o valor dos parâmetros teóricos.

Em resumo, este estudo mostra pela primeira vez, uma análise detalhada do uso de relação linear teórica de energia livre de solvatação para estudar incorporação de solutos não iônicos em micelas aquosas formadas por detergentes aniônicos, catiônicos e não iônicos visando elucidar e esclarecer os fatores que influenciam na solubilização ou incorporação de solutos nestas micelas.

Referências

1. Farah, J.P.S.; Lima, G.A.R.; Quina, F.H.; **1997**, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **394**, 267.
2. Bader, R.F.W.; **1990**, *Atom in Molecules: A quantum theory*, Claredon Press, Oxford.
3. Platts, J.A.; Butina, D.; Abraham, M.H.; Hersey, A.; **1999**, *J. Chem. Inf. Comput. Sci*, **39**, 835.

OBSERVAÇÃO

NÃO FOI AUTORIZADA A INCLUSÃO DO
TRABALHO NESTE ARQUIVO