

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-Graduação em Química

PRISCILLA LEANDRO SILVA

**Solvatação em Solventes Puros e Misturas  
Binárias: Fundamentos e Aplicações.**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:  
10/02/2011

PRISCILLA LEANDRO SILVA

**Solvatação em Solventes Puros e Misturas  
Binárias: Fundamentos e Aplicações.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química (Química  
Orgânica)*

*Orientador(a): Prof. Dr. Omar A. El Seoud*

São Paulo  
2011

Priscilla Leandro Silva

Solvatação em Solventes Puros e Misturas Binárias: Fundamentos e Aplicações.

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química (Química  
Orgânica)*

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

***A Deus, que em sua infinita misericórdia me permitiu a conclusão deste e, à minha família, por todo o apoio e carinho a mim ofertados nesta caminhada.***

## **AGRADECIMENTO(S)**

Ao Prof. Omar pelos anos dedicados a mim e ao meu trabalho.

Aos meus pais, Goretti e Belmiro, pelo amor incondicional, por sempre terem me apoiado e confiado em meu potencial, mesmo nas horas em que eu própria não confiava. Ao meu irmão Raphael, pelo carinho e amizade.

Ao Mauricio, meu namorado, pelo amor e compreensão e, por ter compartilhado comigo a todos os momentos de incerteza e angústia, tornando meu fardo mais leve.

A toda minha família, à minha avó, meus tios e primos. Em especial, à Graça, minha “tia-madrinha” e exemplo de luta e dedicação; à Marilse, o maior e mais generoso coração que já conheci e aos meus tios, Natalina e Hélio, com toda certeza, a quem dedico um afeto especial.

Ao pessoal do laboratório, Bruno, Carina, Haq, Ludmila, Paula, Romeu, Shirley, Valdinéia, e Valter pela amizade e contribuições ao meu trabalho e, em especial ao Paulo e ao Cezar, pelo já citado e pela ajuda com os aspectos técnicos do laboratório.

Ao Marco Aurélio, meu fiel estagiário, por toda sua valiosa ajuda e paciência comigo.

À Clarissa e à Érika minhas sempre co-orientadoras e amigas.

Ao Prof. Dr. Erick Bastos, por toda sua contribuição, pelos cálculos teóricos e pelas palavras de encorajamento.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Filomena Martins, Universidade de Lisboa, pelo carinho com que me recebeu em seu laboratório e por sua valiosa colaboração ao meu trabalho.

Às minhas amigas de ouro, Liliane, Sandra, Priscila, Vânia e Flávia por absolutamente TUDO, por terem tornado minha estadia no IQ – USP muito mais agradável. Parodiando um versículo citado pela própria Sandra, “há amigos mais chegados que irmãos”.

Ao pessoal da Seção de Pós-Graduação do IQ-USP pela dedicação com que desempenharam sua função.

À Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.

***Valeu a pena?  
Tudo vale a pena Se a alma não é pequena.***

*Fernando Pessoa*

## RESUMO

Silva, P.L. **Solvatação em Solventes Puros e Misturas Binárias: Fundamentos e Aplicações**. 2011. 199p, Tese - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho visou compreensão da solvatação em solventes puros e misturas binárias, e aplicar as informações obtidas para analisar o efeito de solventes na síntese de líquido iônico, e na dependência das propriedades de filmes de acetatos de celulose, AC, sobre o grau de substituição do éster.

Para a compreensão da solvatação utilizou-se compostos (sondas solvatocrômicas) cujos espectros Uv-Vis são sensíveis às propriedades do meio. Juntamente com tais sondas, foram usadas outras duas ferramentas:

(i) Modelo de solvatação preferencial; proposto por nosso grupo e que descreve a composição da camada de solvatação da sonda, considerando a existência de um “agregado” água – solvente orgânico.

(ii) Correlações multi-paramétricas de energia livre de solvatação; que correlacionam uma propriedade dependente do meio com as propriedades dos solventes e suas misturas.

Primeiramente, estudamos a solvatação de pares de sondas que possuíam pKas semelhantes e lipofilidades diferentes em solventes próticos. Concluiu-se que a acidez e a dipolaridade/polarizabilidade dos solventes são as propriedades mais importantes. As conclusões foram corroboradas por cálculos teóricos, que mostraram a relação entre as características estruturais da sonda e suas susceptibilidades às propriedades do meio.

O mesmo conjunto de sondas foi usado no estudo de misturas água-solventes próticos. Neste, aplicou-se com sucesso o modelo de solvatação acima mencionado e, de forma inédita, conseguimos racionalizar as constantes de equilíbrio para a troca das espécies presentes (água, solvente e água-solvente) na camada de solvatação com as propriedades dos solventes puros e/ou das misturas binárias. Os resultados revelaram que a composição da camada de solvatação é regida pelas propriedades de solventes, em particular a lipofilidade e basicidade.

As sondas RB e WB foram estudadas em misturas de água com alcoóis e com solventes apróticos. O intuito era ampliar a aplicabilidade do modelo de solvatação, para o qual precisávamos conhecer o volume molar do agregado,  $V_{\text{Solv}}$ .



$A$ , e a constante de dissociação,  $K_{\text{dissoc}}$ , do agregado água-solvente. Estas duas grandezas eram obtidas de forma *simultânea*, através de dados de densidade. Desta vez, fizemos uso de cálculos teóricos para obter, *de forma independente*, o volume molar e depois utilizá-lo, como parâmetro constante (não ajustável) na cálculo de  $K_{\text{dissoc}}$ . A comparação dos resultados mostrou que, por ambas as abordagens, o desvio entre os valores de  $K_{\text{dissoc}}$  era mínimo. Por outro lado, em nenhum caso a ordem de  $K_{\text{dissoc}}$  se alterava. Esta observação deve-se ao fato de que o cálculo simultâneo de  $K_{\text{dissoc}}$  e  $V_{\text{Solv-A}}$  foi sempre baseado em número grande de dados de densidade (18) de forma que os ajustes por interação não convergissem para um falso mínimo; o nível de teoria usado nos cálculos teóricos foi adequado.

Quanto às aplicações, ficou evidente como a escolha do solvente afeta a velocidade da síntese do líquido iônico. Em relação aos filmes de AC, tentamos reproduzir as propriedades dos mesmos, através de uso de dois modelos etanol-acetato de etila e celulose-triacetato de celulose. Os dados da mistura líquida mostraram solvatação preferencial; foram tratados com sucesso pelo mesmo modelo aplicado para misturas binárias aquosas. O modelo sólido reproduziu os dados da AC qualitativamente.

**Palavras-chave:** solvatocromismo; solvatação em solventes puros; solvatação em misturas binárias; equações de energia livre de solvatação; líquidos iônicos; acetatos de celulose.

## ABSTRACT

Silva, P.L. **Solvation in Pure Solvents and Binary Mixtures: Fundamentals and Applications**. 2011. 199p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry ou Biochemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work is aimed at understanding solvation in pure solvents and binary mixtures and, the application of the information obtained in order to analyze the solvents effects on the synthesis of an ionic liquid, and on the dependence of the properties of cellulose acetate films, CA, on the degree of substitution of the ester.

To understand solvation, we have used compounds (solvatochromic probes), whose UV-vis spectra are susceptible to the environment properties. In addition to these probes, we used more two tools:

- (i) Preferential solvation model; it was proposed by our research group and describes the composition of the probe solvation shell, considering the existence of an aggregate between water and organic solvent.
- (ii) Multi-parameter solvation free energy equations that correlate the solvent dependent properties with solvents properties and their mixtures.

At first, we have studied pairs of probes that have similar pKa values and different lipophilicity in protic solvents. We have concluded that solvent acidity and dipolarity/polarizability are the most important properties. These conclusions are supported by theoretical calculations, that have shown the relationship between structural features of the probe and its susceptibility to environment properties.

The same set of probes was used in order to study water – protic solvents mixtures. In this, we have applied the above cited solvation model successfully and rationalized the equilibrium constants of the exchange of species present (water, solvent and water –solvent) in the solvation shell with the properties of pure solvents and / or binary mixtures. These results revealed that the composition of solvation shell is controlled by the properties of solvents, in special, lipophilicity and basicity.

The probes RB and WB were studied in mixtures of water with alcohols and with aprotic solvents. The intention was to broaden the applicability of the solvation model, for which, we needed to know the molar volume of the aggregate  $V_{\text{Solv-W}}$ , and the dissociation constant,  $K_{\text{dissoc}}$ , of the same. Previously, these two quantities were obtained, simultaneously, by iteration of density data. We have used theoretical calculations in order to obtain  $V_{\text{Solv-W}}$  and then use it as constant

parameter (not adjustable one) in the calculation of  $K_{\text{dissoc}}$ . Comparison of the results showed that, in both approaches, the differences between  $K_{\text{dissoc}}$  values were minimal. Moreover, the order of  $K_{\text{dissoc}}$  has not changed. This observation is due to the fact that the simultaneous calculation of  $K_{\text{dissoc}}$  and  $V_{\text{Solv-W}}$  was always based on a large number of density data (18) so that the iteration did not converge to a false minimum; the level of theory used in the theoretic calculations was appropriate.

Regarding applications, our results showed the importance of the choice of solvent to the synthesis of an ionic liquid. We have attempted to reproduce the properties of CA by the use of two models, ethanol-ethyl acetate and cellulose triacetate-cellulose. The data of the liquid mixture showed preferential solvation; were successfully treated by the same model applied to aqueous binary mixtures. The solid model reproduces the CA data qualitatively.

**Keywords:** solvatochromism; solvation in pure solvents; solvation in binary mixtures, equations of solvation free energy, ionic liquids; cellulose acetates.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Esquema da descarboxilação espontânea do carboxilato de 3-benzisoxazol.(Kemp e Paul, 1975).....	24
<b>Figura 2.</b> Equilíbrio ceto-enólico de acetilacetona.(Reichardt e Welton, 2010)	25
<b>Figura 3.</b> Esquema da isomerização térmica cis-trans de 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno.(Wildes et al., 1971) .....	25
<b>Figura 4.</b> Reação de Diels-alder, ciclopentadieno reagindo com metil-acrilato.(Bini et al., 2008) .....	26
<b>Figura 5.</b> Esquema da hidrólise independente de pH de carbonato de bis - 2,4-dinitrofenila.(El Seoud et al. 1997) .....	28
<b>Figura 6.</b> Dependência de $\log(k_{\text{obs}})$ da hidrólise de carbonato de bis- 2,4-dinitrofenila em função da concentração de água a 25,0 °C.(El Seoud et al. 1997).....	29
<b>Figura 7.</b> Gráficos de $\Delta G^\ddagger$ , $\Delta H^\ddagger$ e $-T\Delta S^\ddagger$ em função da fração molar de água, $x_A$ , para a hidrólise do carbonato de bis-1,4-dinitrofenila em misturas aquosas acetonitrila a 25 °C.(El Seoud et al. 1997).....	30
<b>Figura 8.</b> Reação de Hidrólise do éster Cloroformiato de 4-nitrofenila (El Seoud e Siviero, 2006) .....	30
<b>Figura 9.</b> Dependência de $k_2$ para a reação de iodometil-benzeno e iodeto de sódio com iodo radioativo, sobre a variação da composição de misturas binárias.(Leary e Kahn, 1959).....	31
<b>Figura 10.</b> Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB.(Reichardt e Welton, 2010) .....	33
<b>Figura 11.</b> Coloração da sonda MePMB <sub>2</sub> nos solventes, da esquerda para direita, etanol água, acetona e diclorometano, respectivamente. ....	34
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo. ....	38
<b>Figura 13.</b> Possibilidades de solvatação de um soluto em uma mistura binária aquosa.(Silva et al. 2009).....	44
<b>Figura 14.</b> Esquema da síntese do 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído .....	57
<b>Figura 15.</b> Designação de prótons do composto 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído	58
<b>Figura 16.</b> Esquema da síntese da merocianina 1-metil-4-[2-(3-bromo-4-hidróxifenil)etenil piridínio .....	58

<b>Figura 17.</b> Designação dos prótons da sonda 1-Bromofenolato de 4-[2-(1-metilpiridínio-4-il)etenil] (MePBr) .....	59
<b>Figura 18.</b> Determinação experimental do pKa do composto MePBr.....	60
<b>Figura 19.</b> Sondas solvatocrômicas utilizadas, agrupadas de acordo com seus pKas. ....	70
<b>Figura 20.</b> Correlações lineares entre $E_T(\text{RB}) \times E_T(\text{MePM})$ , $E_T(\text{QB}) \times E_T(\text{MePMBR})$ e $E_T(\text{WB}) \times E_T(\text{MePMBR}_2)$ , respectivamente, a 25 °C .....	72
<b>Figura 21.</b> Correlação entre os valores de momento de dipolo ( $\mu$ ) e de $\beta_{\text{Estatístico SKTA}}$ das sondas estudadas.(Silva et al. 2008) .....	75
<b>Figura 22.</b> Estruturas de ressonância representativas para a sonda $\text{MePMNO}_2$ .....	83
<b>Figura 23.</b> Dependência do $E_T(\text{sonda})$ sob $\chi_A$ para as seis sondas estudadas a 25°C, em misturas álcool alílico- água. As linhas retas, ligando as extremidades os pontos referentes à polaridade dos solventes puros, representam o comportamento ideal da mistura.(Silva et al. 2009) .....	84
<b>Figura 24.</b> Aplicações da Eq. de van't Hoff para $K_{\text{assoc}} (= 1/K_{\text{dissoc}})$ das misturas álcool alílico / água.....	86
<b>Figura 25.</b> Comportamento da densidade das misturas água – álcool em função da fração de volume do álcool, a diversas temperaturas. ....	87
<b>Figura 26.</b> Distribuição das espécies; água (círculos vermelho), álcool(quadrados pretos) e do agregado água – álcool (triângulos verdes, para o 2-cloroetanol, a 25 °C. ....	88
<b>Figura 27.</b> Superfícies acessíveis do solvente (a) Moléculas isoladas de água e metanol, (b) molécula do agregado ROH – A isolada, (c) molécula do agregado ROH – A solvatada por 11 moléculas de água. ....	112
<b>Figura 28.</b> Dependência do volume em excesso ( $V_M^{E,\alpha}$ ) do etanol aquoso sob a fração de volume do álcool, $\alpha_{\text{EtOH}}$ , em diferentes temperaturas. A linha tracejada vertical representa quando a fração molar do etanol é 0,5, isto é, onde a estequiometria do álcool-água é de 1:1. ....	113
<b>Figura 29.</b> Ajustes representativos para a dependência da densidade da solução sobre a fração de volume de ROH na mistura ROH-A a 25 °C. Os quadrados em cor sólida são os dados experimentais, as curvas tracejadas mostram os ajustes obtidos pelo procedimento descrito usando a	

soma dos volume dos solventes (entre parênteses) e os valores calculados para $V_A + V_{ROH}$ (entre colchetes).....	116
<b>Figura 30.</b> Aplicação da equação de Van't Hoff para as $K_{dissoc}$ dos alcoóis. .	118
<b>Figura 31.</b> Distribuição das espécies (A, ROH e ROH – A) para as misturas de água com os alcoóis MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH, respectivamente, a 25°C. ....	119
<b>Figura 32.</b> Curva de polaridade / temperatura / composição do solvente para RB em EtOH / A. ....	121
<b>Figura 33.</b> Geometrias otimizadas para o agregado Solv-A, com a água atuando como doadora de ligação de hidrogênio. ....	125
<b>Figura 34.</b> Relação entre os volumes molares dos solvente, $V_M$ e volumes teóricos, $V_M^{SC}$ para os solventes próticos a apróticos. O ícone utilizado para cada solvente compreende a faixa de temperatura de 25 a 50°C.....	127
<b>Figura 35.</b> Dependência da densidade da mistura binária água – solvente aprótico, em função da fração de volume do solvente, a 25°C. Os dados representados pelos quadradinhos são os experimentais, linha ligando estes é o ajuste feito para a obtenção de $K_{dissoc}$ . ....	129
<b>Figura 36.</b> Aplicação da Equação de vant't Hoff aos valores de $K_{dissoc}$ em diferentes temperaturas. ....	131
<b>Figura 37.</b> Distribuição das espécies a 25°C, para acetona, acetonitrila, DMF, DMSO e piridina.....	132
<b>igura 38.</b> Dependência da polaridade empírica do solvente em função da fração molar analítica de água, a 40 ° C para as misturas de água com acetona e DMSO, respectivamente. As retas representam a solvatação ideal da sonda pela mistura binária. ....	133
<b>Figura 39.</b> Contornos de $E_T(RB)$ , temperatura em função de $\chi_A$ , em acetona e DMSO, respectivamente. ....	133
<b>Figura 40.</b> Esquema da síntese do LI brometo de 1-metil-4-benzilimidazol .	139
<b>Figura 41.</b> kobs a 40°C em função da [Melm], para acetonitrila e MeOEtOH, respectivamente. ....	141
<b>Figura 42.</b> Log $k_{OBS}$ ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) em função do log T (°C) para os solventes acetonitrila e 2-metóxi-etanol, respectivamente. ....	143

<b>Figura 43.</b> Respectivamente, dependência da $E_T(33)$ , acidez ( $\alpha$ ), da basicidade ( $\beta$ ) e da polarizabilidade / dipolarizabilidade ( $\pi^*$ ) sobre o grau de substituição médio (DS) dos acetatos de celulose. ....	151
<b>Figura 44.</b> Perfil da distribuição das espécies; etanol (EtOH), acetato de etila (EtAc) e o complexo (EtOH – EtAc) em função da fração molar analítica de acetato de etila ( $\chi^{\text{Efeito}}$ ).....	153
<b>Figura 45.</b> Respectivamente, dependência da acidez ( $\alpha$ ), da basicidade ( $\beta$ ), da polarizabilidade / dipolarizabilidade ( $\pi^*$ ) e de $E_T(33)$ sobre o grau de substituição médio (DS) dos acetatos de celulose.....	155
<b>Figura 46.</b> Dependência do $E_T(33)$ em função do DS de vários sistemas. Parte (A) refere-se a misturas de celulose e triacetato de celulose, $E_T(33) = 61.437 - 1.422 \text{ DS}$ , $r = -0.9996$ . Parte (B) mostra os resultados dos filmes de acetato de celulose $E_T(33) = 69.153 - 4.234 \text{ DS}$ , $r = -0.9985$ . ....	156
<b>Figura 47.</b> Representação esquemática para as ligações de hidrogênio entre duas cadeias vizinhas em filmes de $\text{DS} = 2$ . A parte (A) representa a mistura de celulose e TAC, e parte (B) as amostras de acetatos de celulose. ....	157

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Seleção de alguns compostos solvatocrômicos representativos, seus respectivos valores de $\lambda_{\max}$ em solvente apolar e polar e o $\Delta\lambda_{\max}$ correspondente. .....	36
<b>Tabela 2.</b> Aplicação da equação de Kamlet -Taft – Abboud, eq. (38), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.....	73
<b>Tabela 3.</b> Aplicação da equação de Kamlet-Taft-Abboud, eq. (38), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.....	74
<b>Tabela 4.</b> Aplicação da equação de Catalán, eq. (5), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.....	76
<b>Tabela 5.</b> Aplicação da equação de Catalán, eq.(44), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.....	77
<b>Tabela 6.</b> Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) e ângulos diédricos selecionados para as sondas WB e RB. <sup>a</sup> .....	78
<b>Tabela 7.</b> Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) selecionados para a sonda MePM e derivados. <sup>a</sup> .....	78
<b>Tabela 8.</b> Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) e ângulos diédricos selecionados para a sonda QB. <sup>a</sup> .....	79
<b>Tabela 9.</b> Propriedades calculadas para as sondas solvatadas pelos solventes de interesse.....	80
<b>Tabela 10.</b> Valores das constantes de dissociação dos agregados ROH-A, a 25 °C .....	85
<b>Tabela 11.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda RB, nos diversos solventes, a 25 °C.....	89
<b>Tabela 12.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePM, nos diversos solventes, a 25 °C. ....	90
<b>Tabela 13.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda QB, nos diversos solventes, a 25 °C.....	91
<b>Tabela 14.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePMBr, nos diversos solventes, a 25 °C. ....	92
<b>Tabela 15.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda WB, nos diversos solventes, a 25 °C.....	93



<b>Tabela 16.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePMBr, nos diversos solventes, a 25 °C. ....	94
<b>Tabela 17.</b> Parâmetros solvatocrômicos para as misturas binárias, a 25 °C. ....	96
<b>Tabela 18.</b> Coeficientes da regressão da dependência de $\varphi_{A/ROH}$ sob $\alpha$ , $\beta$ e $\pi^*$ 99	
<b>Tabela 19.</b> Coeficientes da regressão da dependência de $\varphi_{A/ROH}$ sob $\alpha$ , $\pi^*$ e $\log P$ .....	100
<b>Tabela 20.</b> Coeficientes da regressão da dependência de $\varphi_{ROH-A/ROH}$ sob $\alpha$ , $\pi^*$ e $\log P$ .....	103
<b>Tabela 21.</b> Coeficientes da regressão da dependência de $K_{\text{dissoc}}$ sob os parâmetros solvatocrômicos dos solventes puros. ....	105
<b>Tabela 22.</b> Momento de dipolo para alcoóis, calculados por DFT com função B3LYPe 6-31 + G (3d, p) e experimentais. ....	107
<b>Tabela 23.</b> Momentos de dipolo, distâncias e ângulos de ligação para os complexos ROH – Água, calculados por B3LYP/6-31+G(3d,p). <sup>a</sup> .....	108
<b>Tabela 24.</b> Volumes molares ( $V_M^{\text{SC}}$ , em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) para as três espécies, água (A), álcool m(ROH) e espécie mista (ROH – A), calculados por modelos de solvatação usando B3LYP / 6 – 31 +(G(3d,p) bases de dados. ....	109
<b>Tabela 25.</b> Regressões obtidas pela correlação dos volumes molares experimentais ( $V_M$ ) com os volumes molares teóricos ( $V_M^{\text{SC}}$ ), obtidos a partir das geometrias otimizadas dos alcoóis. ....	110
<b>Tabela 26.</b> Volumes molares dos complexos 1:1 água - álcool obtidos pelos dois modelos de solvatação, utilizando B3LYP/6-31 + G (3d, p) bases de dados, corrigidos para a não-idealidade das misturas em diferentes temperaturas. .	113
<b>Tabela 27.</b> Volumes molares dos complexos ROH – A e constantes de dissociação ( $K_{\text{dissoc}}$ ) obtidas, a diferentes temperaturas. ....	117
<b>Tabela 28.</b> Coeficientes da regressão polinomial $E_T(30)_{\text{obs}} = E_T(30)_{\text{ROH}} + B (\chi_A) + C (\chi_A)^2 + D (\chi_A)^3 + E (\chi_A)^4 + F (\chi_A)^5 + G (\chi_A)^6$ para misturas ROH – A à 25 °C. ....	120
<b>Tabela 29.</b> Coeficientes da regressão polinomial $E_T(30)_{\text{obs}} = E_T(30)_{\text{EtOH}} + B (\chi_A) + C (\chi_A)^2 + D (\chi_A)^3 + E (\chi_A)^4 + F (\chi_A)^5$ para misturas EtOH – A à diversas temperaturas. ....	120
<b>Tabela 30.</b> Dados solvatocrômicos para as misturas binárias ROH – A, a 25 °C. ....	121
<b>Tabela 31.</b> Dados termo-solvatocrômicos para as misturas água – etanol, a diferentes temperaturas. ....	121

<b>Tabela 32.</b> Comparação entre os valores de momento de dipolo, experimental e calculado, para a água e os solventes apróticos.....	124
<b>Tabela 33.</b> Parâmetros geométricos calculados para os complexos água – solvente aprótico. ....	124
<b>Tabela 34.</b> Volumes molares calculados para os solventes puros e dos agregados Solv-A, calculados pelo COSMO/B3LYP/6-31+G(3d,p). ....	126
<b>Tabela 35.</b> Expressões obtidas a partir da correlação dos volumes molares experimentais ( $V_M$ ) versus volume molar ( $V_M^{SC}$ ), obtido a partir de geometrias otimizadas de solventes, calculado usando o modelo COSMO. ....	127
<b>Tabela 36.</b> Volumes molares dos complexos Solv-A ( $V_{S-A}$ ), obtidos pela adição de volume de excesso, $V_M^{E, \alpha}$ , devido à não-idealidade das misturas binárias. ..	128
<b>Tabela 37.</b> Valores de $K_{dissoc}$ e volumes dos complexos Solv – A, a diversas temperaturas. ....	129
<b>Tabela 38.</b> Resultados da aplicação do modelo de solvatação para as sondas WB e RB, em acetona e DMSO, a diversas temperaturas.....	134
<b>Tabela 39.</b> Constantes observadas de velocidades para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol a diferentes temperaturas, em diversos solventes moleculares.....	141
<b>Tabela 40.</b> Coeficientes da equação (49) para reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol.....	144
<b>Tabela 41.</b> Coeficientes da equação (50) para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol.....	144
<b>Tabela 42.</b> Parâmetros termodinâmicos para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol.....	146
<b>Tabela 43.</b> Coeficientes da equação (61) para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol.....	146
<b>Tabela 46.</b> Parâmetros solvatocrômicos para a mistura binária etanol – acetato de etila, a 25°C.....	152
<b>Tabela 47.</b> Constantes de associação para a mistura etanol – acetato de etila, a diferentes temperaturas. ....	153
<b>Tabela 48.</b> Valores dos fatores de fracionamento ( $\phi$ ) para a mistura etanol / acetato de etila, a 25°C.....	154

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\alpha$ . parâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio
- $\beta$ . parâmetro solvatocrômico que indica a habilidade do solvente de doar ligações de hidrogênio
- $\beta_{\text{Estatístico}}$ . Coeficiente obtido através da subtração dos coeficientes da regressão da equação de multi-correlação pela média e dividido pelo desvio padrão
- $\pi^*$ . parâmetro solvatocrômico que indica a polarizabilidade / dipolaridade do solvente
- $\delta$ . parâmetro solvatocrômico que corrige a polarizabilidade do termo  $\pi^*_{\text{Solv}}$
- $\lambda_{\text{max}}$ . comprimento de onda de máxima absorvância da banda de absorção  $\pi \rightarrow \pi^*$  da sonda
- $\mu$ . Momento de dipolo.
- $\Delta G^\ddagger$ . energia livre de ativação.
- $\Delta H^\ddagger$ . entalpia de ativação
- $\Delta S^\ddagger$ . entropia de ativação
- $\Phi_{\text{A/Solv}}$ . fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pela água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- $\Phi_{\text{Solv-A/Solv}}$ . fator de fracionamento do solvente, referente à substituição do solvente orgânico pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- $\Phi_{\text{Solv-A/A}}$ . fator de fracionamento do solvente, referente à substituição da água pelo “complexo” Solv-Água na camada de solvatação de uma sonda solvatocrômica
- $\chi$ . Fração molar
- 1-PrOH**. 1-propanol
- 2-PrOH**. 2-propanol
- AC**. Acetato de celulose
- BrBz**. Brometo de benzila
- BuOEtOH**. 2-(butóxi)-1-etanol
- C**. velocidade da luz no vácuo

**ClEtOH.** 2-cloroetanol

**ClPrOH.** 3-cloro-1-propanol

**CT.** Banda de transferência intramolecular de carga

**DEGME.** Dietileno glicol monometil éter

**DMAc.** *N,N*-dimetilacetamida

**DMF.** dimetilformamida

**DMSO.** dimetilsulfóxido

**E<sub>T</sub>(30):** escala de polaridade baseada na sonda RB

**E<sub>T</sub>(33):** escala de polaridade baseada na sonda WB

**E<sub>T</sub>(sonda):** escala de polaridade baseada na sonda discriminada.

**EtOH.** Etanol

**EtOEtOH.** 2-etoxietanol

**h.** constante de Planck

**HMPA.** Hexametilfosforamida.

**k<sub>2</sub>.** Constante de velocidade de segunda ordem.

**k<sub>e</sub>.** Constante de equilíbrio ceto – enólica.

**k<sub>obs</sub>.** Constante de velocidade observada em condições de pseudo primeira ordem.

**Log P.** coeficiente de partição água / 1-octanol.

**Melm.** 1-metilimidazol

**MePM:** sonda solvatocrômica 1-metil-4-[2-(4-hidróxifenil)etenil piridínio

**MePMBr.** Sonda solvatocrômica 1-Bromofenolato de 4-[2-(1-metilpiridínio-4-il)etenil]

**MePMBr<sub>2</sub>.** Sonda solvatocrômica 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-*N*-metilpiridínio-4-il-etenil)]

**MeOH.** Metanol

**MeOEtOH.** 2-metoxietanol

**NO<sub>2</sub>Me.** Nitrometanol

**PDS.** Propriedade dependente do solvente

**PrOEtOH.** 2-(propóxi)-1-etanol

**Py.** piridina

**QB:** sonda solvatocrômica 1-metil-8-óxido-quinolínio

**RB:** sonda solvatocrômica de Reichardt

**ROH.** Álcool (função orgânica)

**ROH – A.** “complexo” formado por uma molécula de álcool e uma de água

**Solv-A:** “complexo” formado por uma molécula de solvente orgânico polar e uma de água

**S-m.** solvente molecular

**TAC.** Triacetato de celulose

**WB:** sonda solvatocrômica de Wolfbeis, fenolato de 2,6-diclorol-4-(2,4,6-trifenil-*N*-piridínio)

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	23
1.1. Influência do Solvente sob Fenômenos Químicos .....	23
1.2. Solvatação por Misturas: Relevância da Solvatação Preferencial .....	27
1.3. Aplicação de Solvatocromismo: Racionalização dos Efeitos de Solventes e suas Misturas sobre Fenômenos Químicos .....	32
1.4. Relação entre Fenômenos Dependentes do Solvente e as Propriedades do Mesmo: Uso de Correlações Multi-Paramétricas de Energia Livre de Solvatação .....	38
1.5. Modelos de Solvatação Preferencial .....	43
2. Objetivos .....	53
3. Materiais e Métodos .....	55
3.1. Purificação dos Solventes .....	55
3.2. Purificação de Reagentes .....	56
3.3. Sonda MePBr .....	56
3.4. Preparação de misturas binárias .....	61
3.5. Determinação da densidade de solventes puros e misturas binárias .....	62
3.6. Medidas de polaridade para solventes puros e misturas binárias .....	62
3.7. Determinação dos parâmetros de Kamlet – Taft – abboud .....	63
3.8. Efeitos do solvente sobre a formação do líquido iônico brometo de 1-benzil-3-metilimidazólio .....	64
3.9. Cálculos .....	65
3.9.1. Cálculos de constantes de associação .....	65
3.9.2. Cálculos referentes à aplicação do modelo de solvatação .....	65
3.9.3. Cálculo das constantes de velocidade observadas e parâmetros de ativação de arrhenius .....	66
3.9.4. Cálculos quânticos .....	67
4. Resultados e discussão .....	69
4.1. Solvatação por Solventes Puros .....	70
4.2. Solvatação por Misturas Binárias .....	83
4.2.1. Uso de pares de sondas no estudo de misturas binárias .....	83
4.2.2. Estudo de misturas binárias: o uso de cálculos teóricos na aplicação do modelo de solvatação preferencial .....	106

4.2.2.1. Solventes próticos.....	106
4.2.2.2. Solventes Apróticos .....	123
4.3. Efeito de Solventes na Síntese de um Líquido Iônico.....	138
4.4. Aplicação de Solvatocromismo no Estudo de Propriedades de Filmes de Acetatos de Celulose .....	149
5. Conclusões.....	158
6.Referências .....	162
<i>SÚMULA CURRICULAR</i> .....	195

## 1. INTRODUÇÃO

É conhecido que a maioria das reações químicas ocorre em solução e que são fortemente afetadas pelos efeitos do meio, o qual pode ser representado por um solvente, uma mistura de solventes ou, até mesmo, um sistema organizado, tal como uma solução micelar ou um líquido iônico. Com o advento da Química Verde, torna-se cada vez mais necessário a busca de solventes ou mistura de solventes que, além de convenientes do ponto de vista químico em termos, por exemplo, de estabilidade térmica e química, possuam baixo ou nenhum impacto ambiental. Neste sentido, é necessária a compreensão dos efeitos do meio sob os mais diversos processos químicos e o desenvolvimento de ferramentas eficazes na interpretação e quantificação dos efeitos do meio, de forma a conduzir à escolha mais assertiva possível do solvente.

**Desta forma, nesta introdução veremos inicialmente alguns exemplos de efeito de solventes sob fenômenos químicos e, na seqüência, como o fenômeno de solvatocromismo pode auxiliar na elucidação destes efeitos.**

### 1.1. INFLUÊNCIA DO SOLVENTE SOB FENÔMENOS QUÍMICOS

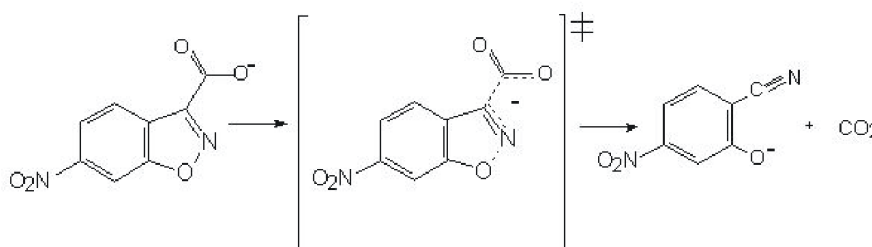
Através de uma simples inspeção da literatura, podemos vislumbrar inúmeros exemplos de como o meio pode afetar fenômenos químicos, uma vez que, muitas vezes, o solvente não é apenas “espectador” do processo. Participa, por exemplo, como agente de transferência de massa e calor; na transferência de



prótons (para reações catalisadas por ácido/base) e na estabilização dos estados de reagente e transição de maneira diferenciada por solvatação.

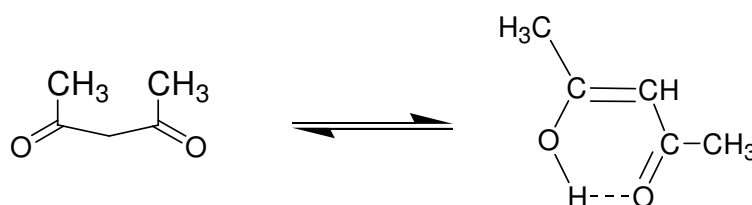
Por exemplo, em metanol e em água, a primeira e a segunda constantes de dissociação ácida ( $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$ ) do ácido fumárico apresenta uma diferença de 5,8 e 5,5 unidades, respectivamente.(Chantooni e Kolthoff, 1975) A constante de velocidade da reação de solvólise ( $S_N1$ ) (é  $S_{N1}$  e não  $S_{N1}$ ) do cloreto de *tert*-butila em água é 335000 vezes maior que em etanol.(Fainberg e Winstein, 1956; Winstein e Fainberg, 1957) A reação  $I^- + CH_3I \rightarrow CH_3I^* + I^-$ , via  $S_N2$  (é  $S_{N2}$  e não  $S_{N2}$ ), é 1300 vezes mais rápida em acetona que em água.(Swart, 1956 e 1957)

A reação de decomposição espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol, Figura 1, ilustra, de maneira exemplar os efeitos de solventes sobre a reatividade. O valor da constante observada de velocidade aumenta de  $7,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , em água, para  $7,0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ , em hexametilfosforamida, HMPA.(Kemp e Paul, 1975) Fato este que implica a referida reação termina em 7,6 dias e 0,007 s, em água e HMPA, respectivamente. Isto se deve à estabilização pelo solvente (em particular os próticos) do reagente aniônico (via ligação de H) em relação ao complexo ativado, onde a carga negativa é dispersa.



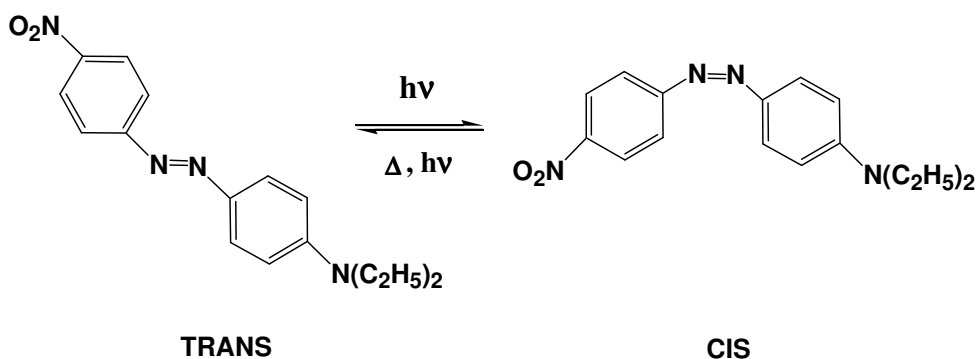
**Figura 1.** Esquema da descarboxilação espontânea do carboxilato de 3-benzisoxasol.(Kemp e Paul, 1975)

Os tautômeros de compostos 1,3-dicarbonílicos, Figura 2, como a acetilcetona, também são influenciados pelo solvente; o equilíbrio é deslocado na direção da forma enólica por solventes apolares em comparação com solventes polares próticos e apróticos. Os valores de  $K_e$  são 42, 10, 5,9 e 0,23 em benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e água, respectivamente. Isto indica que formação da forma enólica, por ligação de hidrogênio intra- molecular, é favorecida por solventes apróticos pouco polares, ou seja, que não competem com a formação de tal ligação. (Reichardt e Welton 2010)



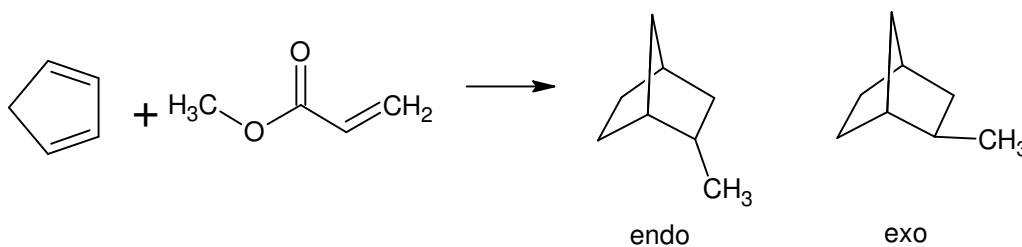
**Figura 2.** Equilíbrio ceto-enólico de acetilacetona. (Reichardt e Welton, 2010)

A isomerização térmica cis-trans do composto 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno, Figura 3, sofre um aumento de velocidade por um fator de  $10^4$  vezes com a mudança de n-hexano a *N,N*-dimetilformamida. (Wildes et al., 1971)



**Figura 3.** Esquema da isomerização térmica cis-trans de 4-dietilamino-4'-nitroazobenzeno. (Wildes et al., 1971)

Até mesmo, reações Diels-Alder são influenciadas pelo solvente, a reação entre ciclopentadieno e metil-acrilato, Figura 4, tem sua velocidade e seletividade afetadas pelo solvente.(Bini et al. 2008)



**Figura 4.** Reação de Diels-alder, ciclopentadieno reagindo com metil-acrilato.(Bini et al., 2008)

Solventes bastante polares favorecem a formação do produto endo, enquanto que solventes apolares a formação do produto exo; endo/exo: [Hbim][N(Tf)<sub>2</sub>] = 6.1; acetona = 3.4 e hexano = 2.5. A velocidade é maior quanto maior for a polaridade do solvente; a velocidade da reação é cerca de 8 vezes maior no líquido iônico [Hbim][N(Tf)<sub>2</sub>] quando comparado em acetona.

Tais efeitos observados são devidos ao fenômeno de solvatação diferenciada das espécies envolvidas, o qual envolve várias interações específicas e não específicas entre estados de reagente/transição (ou reagentes e produtos) e solvente, assim é necessário a compreensão das mesmas.

## 1.2. SOLVATAÇÃO POR MISTURAS: RELEVÂNCIA DA SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL

Como visto, o uso de diferentes solventes puros em uma reação química pode ocasionar variações significativas na velocidade, no rendimento e na seletividade da mesma, por exemplo. O uso de misturas de solventes pode ocasionar os mesmos efeitos e, são bastante empregadas, pois suas propriedades podem ser continuamente modificadas pela variação de composição.

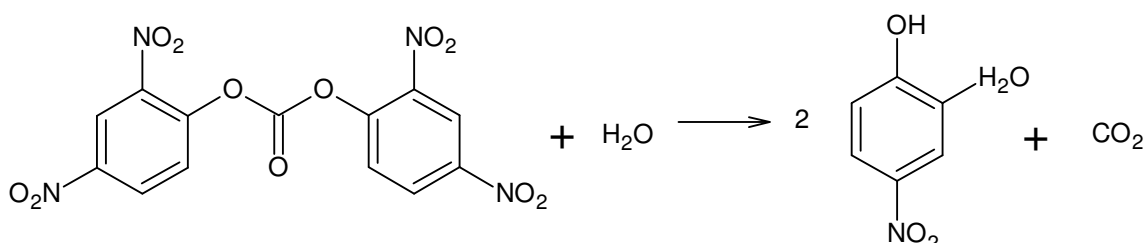
Entretanto, a compreensão das interações envolvidas nas misturas é mais difícil, uma vez que em soluções pode haver o fenômeno de solvatação preferencial. Estudos envolvendo espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ -NOESY (Bagno et al. 1997; Bagno 2002), de infravermelho (Jamroz et al. 1993) e de fluorescência estão entre aqueles que detectaram a solvatação preferencial de compostos orgânicos.

A consequência mais importante da solvatação preferencial é que a composição da camada de solvatação da espécie de interesse (reagente, estado de transição, etc.) é diferente da composição do seio da solução, encontrando-se enriquecida por um dos componentes da mistura, em detrimento dos demais. Este fenômeno está presente na maioria dos estudos envolvendo misturas; (Ghoneim 2001; Migron e Marcus 1991; Toselli et al. 1988) é fruto das possíveis interações soluto-solvente que podem ser estabelecer, a saber: (i) o fenômeno de “enriquecimento dielétrico”, significa que na camada de solvatação, o soluto interage preferencialmente com o componente de maior  $\epsilon_r$ ; (ii) interações específicas entre soluto e solvente, em particular ligações de hidrogênio. (Toselli et al. 1988; Cattana et al. 1992; Suppan 1997)

Além disto, a maioria das misturas são micro-heterogêneas, ou seja, apresentam diferentes microdomínios, formados por clusters de solventes. Esses clusters foram detectados em misturas binárias de água com álcoois e com solventes apróticos, por espectrometria de massas (Wakisaka et al. 1995;Wakisaka et al. 2001) e fluorescência,(Zana e Eliebari, 1993) há também evidências através dos cálculos das integrais de Kirkwood-Buff.(Marcus, 2001)

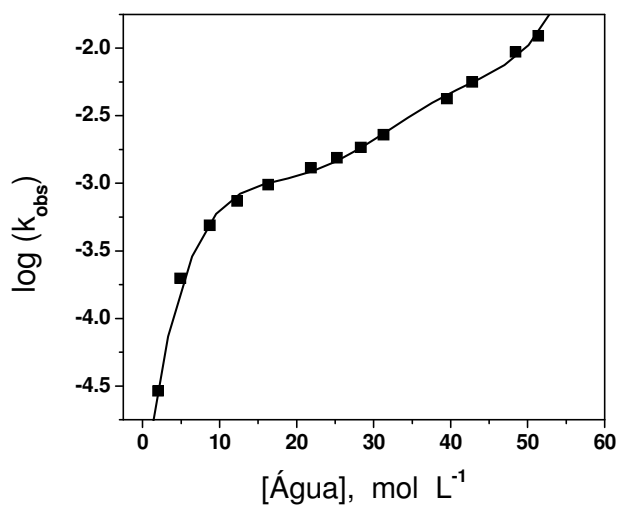
A discussão acima mostra a complexidade da solvatação em misturas de solventes. **A discussão desta Tese limita-se às misturas binárias embora, o mesmo enfoque possa ser aplicado, usando simplificações, para misturas de maior número de componentes.**(Nunes et al. 2009)

Um exemplo do efeito de misturas binárias, é a hidrólise, independente do pH, de carbonato de bis-2,4-dinitrofenila (Figura 5) em misturas binárias de água-acetonitrila.(El Seoud et al. 1997)



**Figura 5.** Esquema da hidrólise independente de pH de carbonato de bis - 2,4-dinitrofenila.(El Seoud et al. 1997)

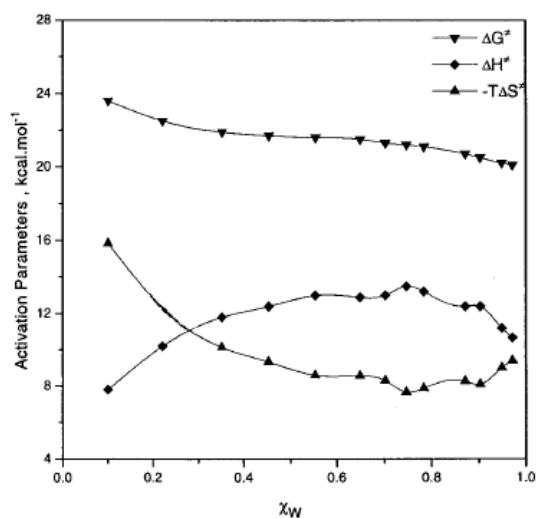
Na Figura 6 têm-se a relação entre os valores do logaritmo das constantes de velocidade e a concentração de água a 25,0 °C.



**Figura 6.** Dependência de  $\log(k_{\text{obs}})$  da hidrólise de carbonato de bis- 2,4-dinitrofenila em função da concentração de água a 25,0 °C.(El Seoud et al. 1997)

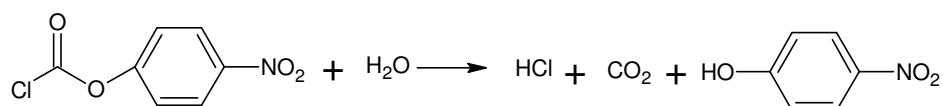
A ordem cinética desta reação em relação à água é dada pelo coeficiente angular do gráfico de  $\log(k_{\text{obs}})$  em função de  $\log[\text{Água}]$  e, como visto pela Figura 6, tal coeficiente varia em toda a faixa de  $[\text{H}_2\text{O}]$  utilizada, assumindo valores entre 2 (faixa de maior concentração de água) a 4 (faixa pobre em água), o que é contra a intuição química. Entretanto, a aplicação da técnica de inventário protônico mostrou que a ordem em relação à água é constante e igual a duas moléculas, em toda a faixa de composição.

Os parâmetros de ativação,  $\Delta H^\ddagger$  e  $\Delta S^\ddagger$ , também mostram dependências complexas em relação à composição do meio, sendo um, praticamente, imagem especular do outro, Figura 7, havendo assim compensação entre os efeitos dos dois parâmetros sobre a energia livre de ativação da reação. Tais fatos observados são racionalizados em termos da micro-heterogenidade da mistura binária ao longo da composição, os micro-domínios formados afetam na polaridade da água e conseqüentemente em sua reatividade.



**Figura 7.** Gráficos de  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  e  $-T\Delta S^\ddagger$  em função da fração molar de água,  $x_A$ , para a hidrólise do carbonato de bis-1,4-dinitrofenila em misturas aquosas de acetonitrila a 25 °C. (El Seoud et al. 1997)

Outra reação que apresenta comportamento semelhante a este na mesma mistura água – acetonitrila é a hidrólise, independente do pH do cloroformiato de 4-nitrofenila, Figura 8. (El Seoud e Siviero, 2006)

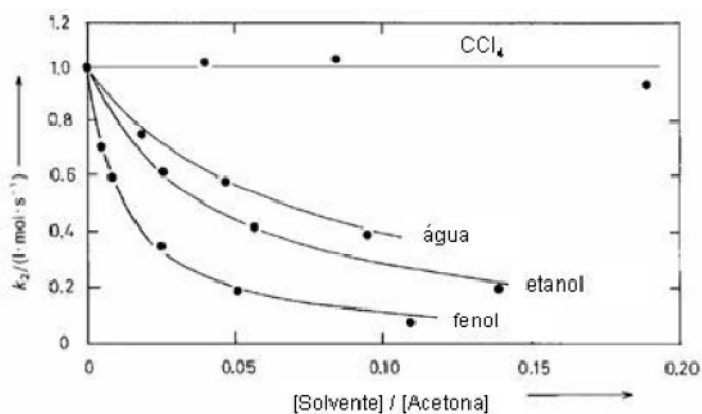


**Figura 8.** Reação de Hidrólise do éster Cloroformiato de 4-nitrofenila (El Seoud e Siviero, 2006)

A constante de pseudo-primeira ordem ( $k_{\text{obs}}$ ) mostrou-se também depende da composição do meio. Provou-se, ainda, que a variação não linear de  $k_{\text{obs}}$  em função da composição do meio não se tratava de uma mudança na estrutura do estado de transição, em decorrência de um maior ou menor número de moléculas de água participantes do mesmo, mas sim, um reflexo da micro-heterogeneidade do meio,

como comprovado com a comparação da resposta de uma sonda solvatocrômica QB.

Um outro exemplo, dos efeitos de uma mistura sobre uma reação, é a reação via  $S_N2$ , entre iodo radioativo e iodeto de benzila, a mesma foi estudada em uma série de misturas solvente/acetona. A Figura 9 mostra os efeitos da mudança da composição do meio para esta reação. (Leary e Kahn 1959; Reichardt 2003)



**Figura 9.** Dependência de  $k_2$  para a reação de iodometil-benzeno e iodeto de sódio com iodo radioativo, sobre a variação da composição de misturas binárias. (Leary e Kahn, 1959)

Para as misturas com solventes apróticos, constante de velocidade é praticamente não varia enquanto que, para misturas com solventes próticos há uma diminuição considerável. A diminuição da velocidade ocorre na sequencia: água < etanol < fenol, a mesma direção em que ocorre o aumento da tendência de formação de ligação de hidrogênio com o iodo nucleofílico.

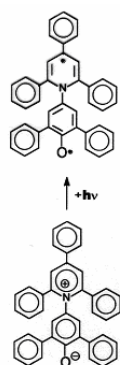


### **1.3. APLICAÇÃO DE SOLVATOCROMISMO: RACIONALIZAÇÃO DOS EFEITOS DE SOLVENTES E SUAS MISTURAS SOBRE FENÔMENOS QUÍMICOS**

Os resultados acima, aparentemente sem conexão, são devidos as interações específicas soluto-solvente e/ou entre os componentes da mistura binária. Em princípio, podem ser explicadas se entendemos as referidas interações a nível molecular.

Os espectros de absorção de alguns compostos, denominados solvatocrômicos, são bastante influenciados pelo meio onde estão solubilizados (solventes, misturas de solventes, ou agregados micelares). Tal influencia é refletida em alterações da forma, intensidade e posição da banda de absorção (Uv-vis) ou de emissão (fluorescência). E este fenômeno é conhecido por solvatocromismo.(Reichardt, 2003a)

Uma das sondas mais estudada até o presente é o 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), também denominada RB (Reichardt Betaine, nome dado por nosso grupo), em homenagem a C. Reichardt, que a sintetizou e que tem contribuído bastante para o desenvolvimento desta área de pesquisa.(Dimroth e Reichard, 1966) Na Figura 10, estão representados os estados fundamental e excitado desta sonda.



**Figura 10.** Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB.(Reichardt e Welton, 2010)

Desta forma, o comportamento de tais “sondas” tornou-se uma ferramenta importante na investigação detalhada de solvatação, por exemplo, das interações solvente-soluto e, para misturas binárias, solvente-solvente.(Reichardt 1994;Reichardt 2003a) Dados estes importantes na elucidação dos efeitos do meio, e da temperatura sobre equilíbrios químicos e velocidade de reações. Por outro lado, os resultados em sistemas micelares possibilitam o cálculo da concentração “efetiva” de água na região da interface micelar.(Tada et al. 2000;Tada et al. 2001)

As propriedades solvatocrômicas de um composto dependem essencialmente de sua estrutura química, a qual determina a força de interação soluto-solvente nos estados fundamental e excitado da sonda. Os estados fundamentais das sondas são mais polares que os estados excitados correspondentes. Logo, um solvente polar estabiliza mais o estado fundamental, aumentando a energia de transição eletrônica, resultando em  $\lambda_{m\acute{a}x}$  menor, ou seja, em solvatocromismo negativo. Este ponto será detalhado mais adiante.

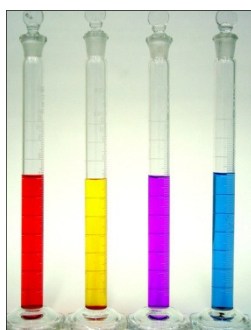
Baseado nesta diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da sonda, calcula-se uma escala empírica de polaridade do solvente, conforme a equação:

$$E_T = hc/\lambda_{\text{máx}} = 28591.5/\lambda_{\text{máx}} (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

Onde,  $h$  = constante de Planck ,  $c$  = velocidade da luz no vácuo e  $\lambda_{\text{máx}}$  é o comprimento de onda da banda de transferência intramolecular de carga (CT) da sonda. A eq.(1) fornece a diferença entre as energias de interação (solvatação) do solvente com os estados fundamental e excitado. Como o último estado interage muito pouco com o solvente, a escala  $E_T$  reflete, essencialmente, a solvatação do estado fundamental, e quantifica a mesma, em termos de energia; conforme maior o valor de  $E_T$ , maior a polaridade na camada de solvatação da sonda.

Assim, algumas considerações são necessárias sobre estes compostos:

(i)- O fenômeno de solvatocromismo é evidenciado visualmente pela coloração das soluções contendo sonda. Para RB, por exemplo, temos soluções: vermelha, roxa, verde e azul, em metanol, etanol, acetona e anisol com 4% de metanol, respectivamente.

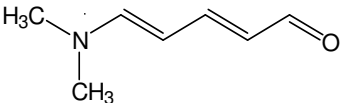
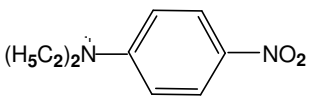
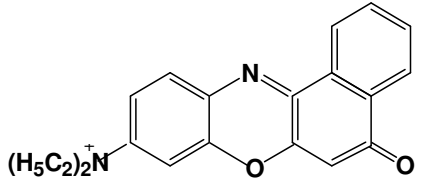
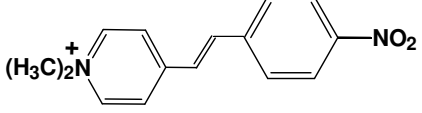
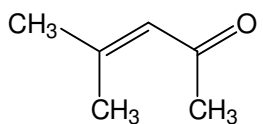
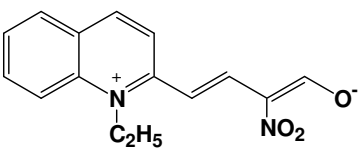
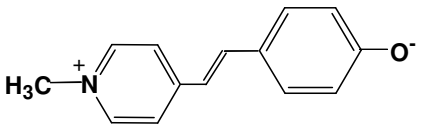


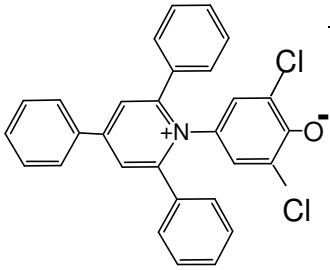
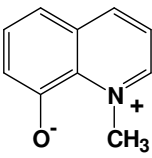
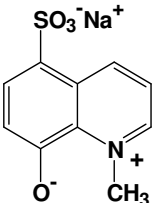
**Figura 11.** Coloração da sonda  $\text{MePMBBr}_2$  nos solventes, da esquerda para direita, etanol água, acetona e diclorometano, respectivamente.

(ii)-Como mostrado na Figura 10, os estados fundamental e excitado da sonda tem caráter de zwitteriôn e biradical, respectivamente. A diferença de momento dipolar do estado fundamental e excitado da RB é significativa ( $\mu_g = 15$  D;  $\mu_e = 6$  D), devido à transferência intra-molecular de carga (do átomo de oxigênio fenólico para o átomo de nitrogênio quaternário,  $O^- \rightarrow N^+$ ). No primeiro estado, os dipolos do solvente estão alinhados na direção do dipolo, para estabilizá-lo. Ocorrendo absorção de luz, tais dipolos deveriam mudar sua orientação para estabilizar o biradical resultante. Entretanto, o tempo de excitação eletrônica é bem menor ( $10^{-15}$  s) que o tempo necessário para a re-orientação dos dipolos de solvente ( $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  s). (Kosower e Mohammad, 1968) Conseqüentemente, há grande diferença entre a estabilização dos estados fundamental e excitado pelos solventes;

(iii)- Para o mesmo conjunto de solventes, a referida escala *empírica* de polaridade depende da estrutura da sonda, uma vez que sondas de carga, pKa e caráter hidrofóbico/hidrofílico diferentes interagem diferentemente com os solventes. Na Tabela 1, estão reunidos alguns compostos solvatocrômicos com os respectivos valores de  $\lambda_{max}$  em solvente apolar e polar e o  $\Delta\lambda_{max}$  correspondente. (Reichardt ,2003b)

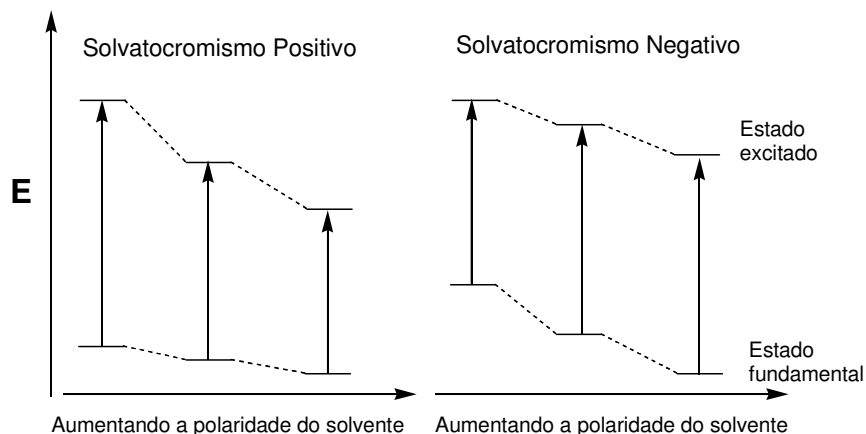
**Tabela 1.** Seleção de alguns compostos solvatocrômicos representativos, seus respectivos valores de  $\lambda_{\max}$  em solvente apolar e polar e o  $\Delta\lambda_{\max}$  correspondente. (Reichard, 2010)

Nº	Sonda Solvatocrômica	$\lambda_{\max}$ (solvente apolar ou menos polar)	$\lambda_{\max}$ (solvente polar)	$\Delta\lambda_{\max}$
1		331,5 (n-hexano)	382,6 (água)	51,1
2		365,0 (ciclohexano)	430,5 (água)	65,5
3		521,1 (benzeno)	620 (DMSO)	98,9
4		414,9 (ciclohexano)	425,5 (metanol)	10,6
5		230,6 (iso-octano)	242,6 (água)	12,0
6		526,0 (benzeno)	452,9 (água)	73,1
7		620 (clorofórmio)	442 (água)	178,0

8		690,6 (benzeno)	407,3 (água)	283,3
9		574,1 (benzeno)	443,3 (água)	130,8
10		529,5 ( <i>N,N</i> -dimetilformamida)	440,5 (água)	89,0

(iv) - Empregam-se os termos solvatocromismo negativo e positivo para designar as situações onde  $\lambda_{\max}$  de absorção diminui ou aumenta em função do aumento da polaridade de solvente, respectivamente. Por exemplo, quando uma sonda apresenta solvatocromismo negativo, é porque o estado fundamental é bem mais polar que o excitado, sendo o primeiro estabilizado pela solvatação. Quanto mais polar for o solvente, maior será a estabilização do estado fundamental da sonda por ele promovida, resultando numa maior energia de transição,  $E_T$ , ou seja, menor o valor de  $\lambda_{\max}$  da eq.(1) (deslocamento para o azul ou hipsocrômico). O solvatocromismo é denominado positivo, se  $\lambda_{\max}$  aumenta com o aumento da polaridade de solvente (deslocamento para o vermelho ou batocrômico). Este tipo de solvatocromismo é observado no caso de sondas neutras e fluorescentes, em que o estado excitado triplete é bem mais polar que o estado fundamental e é estabilizado pela solvatação devido a seu tempo de vida relativamente longo (na faixa de  $10^{-8}$  s).

Os dois tipos de solvatocromismo estão representados esquematicamente na Figura 12.(Reichardt, 2003a)



**Figura 12.** Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo.

(v) O solvatocromismo é também influenciado pela temperatura; o termo usado para descrever tal efeito é termo-solvatocromismo. A temperatura afeta o valor de  $E_T$  das sondas, uma vez que as interações intermoleculares entre sonda-solvente e solvente-solvente dependem da temperatura, sendo menos favoráveis a temperaturas mais altas. Estudos deste tipo contribuem para uma investigação mais aprofundada do efeito da temperatura sobre solvatação em solventes puros e misturas de solventes, bem como da energia envolvida neste processo.

#### **1.4. RELAÇÃO ENTRE FENÔMENOS DEPENDENTES DO SOLVENTE E AS PROPRIEDADES DO MESMO: USO DE CORRELAÇÕES MULTIPARAMÊTRICAS DE ENERGIA LIVRE DE SOLVATAÇÃO**

Como já dito, baseado no solvatocromismo de alguns compostos podemos construir escalas empíricas de polaridade, por exemplo, as construídas a partir da eq. (1). A mais conhecida destas escalas, conhecida como  $E_T(30)$  (Reichardt 1994) é

baseada na betaina de Reichardt, pode-se citar também a escala Z. (Mohammad and Kosower, 1971) Entretanto, muitos exemplos de processos conhecidos como dependentes do solvente não podem ser correlacionados por um único parâmetro empírico do solvente.

O conceito de "polaridade", atribuído a estas escalas, é apenas uma simplificação de todas as interações envolvidas em um processo químico. O poder de solvatação de um solvente pode ser dividido em interações específicas e não - específicas entre soluto – solvente e solvente - solvente. (Katritzky et al. 2004)

Assim, foram desenvolvidas abordagens multi-paramétricas a partir da combinação linear de parâmetros solvatocrômicos. Tais abordagens visam quantificar a importância relativa de cada uma das interações soluto – solvente existentes no meio sob o processo químico analisado. Entre estas podemos destacar duas, a equação de Kamlet – Taft – Abboud e a de Catalán.

Este tipo de abordagem é muito útil uma vez que, permite racionalizar qualquer propriedade dependente do solvente (PDS) em função das interações soluto-solvente, por exemplo, podemos correlacionar constantes de velocidade, constantes de equilíbrio, tempos de retenção em colunas cromatográficas, variação de deslocamentos químicos de RMN e, até mesmo, as próprias escalas de polaridade, como a  $E_T(30)$ , por exemplo.

A equação de Taft-Kamlet-Abboud, uma das mais utilizadas, possui a seguinte forma:

$$PDS = \text{Constante} + s_{KTA} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a_{KTA} \alpha_{\text{solv}} + b_{KTA} \beta_{\text{solv}} + h_{KTA} (\delta^2_H) \quad (2)$$

Onde;



- $\pi^*_{\text{solv}}$ : representa a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, ou seja, indica a capacidade do solvente em estabilizar os dipolos do soluto,  $\delta$  é termo de correção, sendo igual a 0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para solventes alifático clorados e 1 para solventes aromáticos. Experimentalmente, este parâmetro é determinado através de uma sonda solvatocrômica que não seja sujeita a doar ou receber ligações de hidrogênio, logo, está sujeita apenas a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, são exemplos destas sondas: 4-nitroanisol, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, *N,N*-dietil-4-nitroanilina.
- $\alpha_{\text{solv}}$ : é a acidez do solvente, ou seja, a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio para o soluto. É obtido através de um par de indicadores, um com a capacidade de receber ligações de hidrogênio do solvente e outro entre os que são utilizados para a determinação de  $\pi^*_{\text{solv}}$  desta forma,  $\alpha_{\text{solv}}$  é obtido pela diferença entre eles. A sonda mais utilizada com este intuito é a RB.
- $\beta_{\text{solv}}$ : é a basicidade do solvente, representa a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio do soluto. A forma de determinação é semelhante àquela descrita para  $\alpha_{\text{solv}}$ . As sondas mais utilizadas são 2-nitroanilina, 4-nitroanilina e 4-nitrofenol.
- $\delta^2_{\text{H}}$ : é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, este parâmetro representa o trabalho necessário para criar-se uma cavidade no solvente para abrigar a soluto. Entretanto, no caso de a propriedade do dependente do solvente que está sendo analisada, for a polaridade de uma sonda, este termo deve ser nulo. Segundo o Princípio de Franck-Condon, o tempo de excitação da sonda é mais rápido do que o tempo de reorganização dos dipolos do solvente, e portanto não existe mudança do

tamanho da cavidade / volume ocupado pela a sonda quando esta é excitada. E a equação (3) assume a seguinte forma:

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s_{KTA} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a_{KTA} \alpha_{\text{solv}} + b_{KTA} \beta_{\text{solv}} \quad (3)$$

Os valores dos coeficientes de regressão ( $s_{KTA}$  e  $d_{KTA}$ ,  $a_{KTA}$ ,  $b_{KTA}$ ) correspondem às suscetibilidades das interações da propriedade dependente do solvente para a dipolaridade/polarizabilidade, acidez e basicidade de solvente, respectivamente.

Baseado em estudos recentes de nosso grupo, os quais mostraram que nos casos das sondas solvatocrômicas, a lipofilicidade do solvente influencia na resposta da sonda e, desta forma, fizemos a inserção do termo  $\log P_{\text{solv}}$  (coeficiente de partição do soluto entre água e 1-octanol), representando a lipofilicidade do meio à equação (4):

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Cte} + a_{KTA} \alpha_{\text{solv}} + b_{KTA} \beta_{\text{solv}} + s_{KTA} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + p \log P_{\text{solv}} \quad (4)$$

A equação de Catalán é bastante semelhante a Kamlet – Taft – Abboud e, é dada por:

$$\text{PDS: } a_c SA + b_c SB + s_c SPP \quad (5)$$

Os coeficientes da regressão;  $a_c$ ,  $b_c$  e  $s_c$ ; representam a susceptibilidade

Onde, cada um dos parâmetros, analogicamente à equação de Kamlet – Taft – Abboud representam:

- SA: acidez do solvente;
- SB: basicidade do solvente ;
- SPP: dipolaridade/polarizabilidade.

Uma das aparentes vantagens da equação de Catalán em relação a de Kamlet – Taft – Abboud é que, os parâmetros nesta equação são determinados usando apenas um par de indicadores para cada propriedade, ao invés de várias sondas, como na equação de Kamlet – Taft - Abboud.

Uma ressalva que deve ser feita é que os coeficientes das regressões, tanto para a equação de Kamlet – Taft – Abboud como para a de Catalán permitem apenas a comparação da resposta de sondas diferentes para uma mesma propriedade, por exemplo, a acidez do solvente; não permitem uma comparação direta da importância relativa de cada uma das propriedades do solvente testadas para uma mesma sonda. Por exemplo, para a equação de Kamlet – Taft – Abboud uma simples comparação entre os valores obtidos para  $a_{KTA}$  e  $s_{KTA}$ , não é o suficiente para inferir qual das duas propriedades exerce maior influência sob a solvatação da sonda em estudo. A razão é que tanto as propriedades dos solventes testados, como os valores de  $E_T(\text{sonda})$  possuem diferentes escalas. Uma forma de resolver este problema é o uso de coeficientes padronizados. Quando diferentes escalas são padronizadas dentro de um mesmo intervalo, de 0 a 1, por exemplo, temos estes coeficientes padronizados, os quais também são denominados  $\beta_{\text{Estatístico}}$ ; **onde a letra  $\beta$  aqui é usada para fins estatísticos; não está relacionada com a**

**basicidade do solvente.** Desta forma, toda vez em que neste trabalho forem empregadas as equações multi-paramétricas aqui citadas, serão reportados os valores de para cada um dos coeficientes da correlação, a fim de possibilitar a comparação de dados e discussão.

### 1.5. MODELOS DE SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL

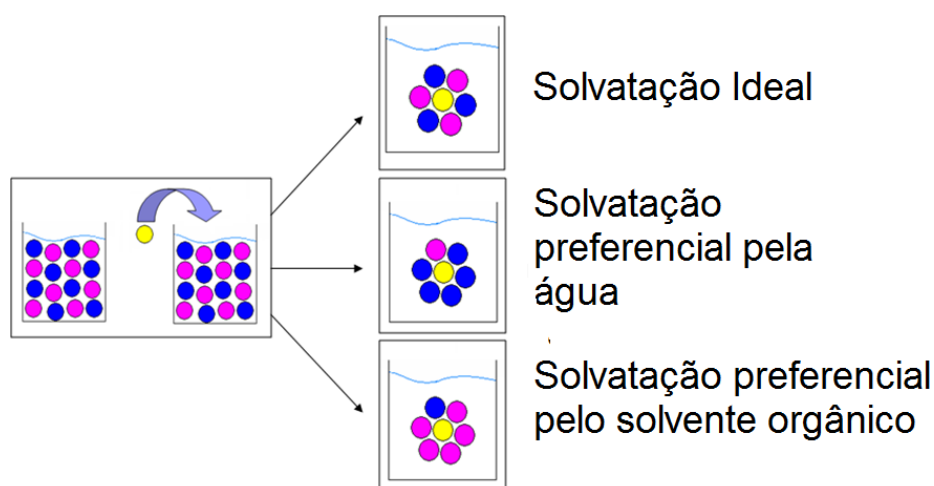
Quando consideramos a presença de soluto, como uma sonda solvatocrômica em uma mistura de solventes, água – solvente orgânico, por exemplo, há três situações que podem ocorrer em relação à solvatação da mesma:

(i) A composição da camada de solvatação é a mesma da solução, têm-se solvatação ideal;

(ii) A composição da camada de solvatação possui mais água que a composição da mistura, têm-se solvatação preferencial pela água ou;

(iii) A composição da camada de solvatação possui mais solvente orgânico que a composição da mistura, têm-se solvatação preferencial pelo solvente orgânico.

Estas três possibilidades encontram-se ilustradas na Figura 13.



**Figura 13.** Possibilidades de solvatação de um soluto em uma mistura binária aquosa. (Silva et al. 2009)

Desta forma, alguns modelos foram propostos para explicar e quantificar a solvatação preferencial para de sondas de estruturas variadas em misturas binárias.

O primeiro modelo foi proposto por Bosh & Rosés, (Bosch e Roses, 1992) este modelo considera a existência apenas de dois componentes na mistura binária em competição pela camada de solvatação da sonda, ou seja, apenas a água e o solvente, sem levar em conta a possibilidade de formação de agregados entre estas duas espécies. Assim, em uma situação em que se têm uma solução ideal e ausência de solvatação preferencial, a polaridade da solução ( $E_T^{OBS}$ ) é dada pela contribuição da polaridade individual de cada componente da mistura,  $E_T$ , em função da fração molar do mesmo:

$$E_T^{OBS} = \chi_1 E_T^1 + \chi_2 E_T^1 \quad (6)$$

Em uma mistura onde haja solvatação preferencial, são introduzidos fatores de correção  $f_1$  e  $f_2$  à eq. (6), que correspondem às razões entre a composição da

camada de solvatação da sonda ( $\chi_1^{\text{Sonda}}$  e  $\chi_2^{\text{Sonda}}$ ) com composição do seio da solução ( $\chi_1$  e  $\chi_2$ ), conforme:

$$f_1 = \frac{\chi_1^{\text{Sonda}}}{\chi_1} \quad (7)$$

$$f_2 = \frac{\chi_2^{\text{Sonda}}}{\chi_2} \quad (8)$$

A polaridade da mistura passa, então, a ser descrita pela eq.(9) e a solvatação preferencial é expressa pelo fator de solvatação preferencial ( $f_2 / f_1$ ).

$$E_T - E_T^1 = a\chi_2(1 + b\chi_2) \quad (9)$$

em que (a) e (b) são definidos como segue eq.(10) e (11):

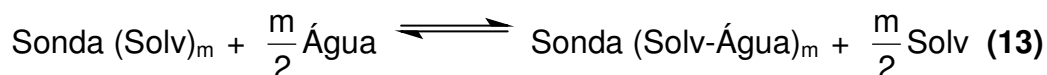
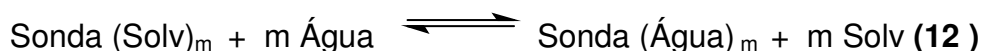
$$a = (f_2 / f_1)(E_T^2 - E_T^1) \quad (10)$$

$$b = (f_2 / f_1) - 1 \quad (11)$$

Tal modelo, apesar de ter ajustado bem algumas misturas, é demasiadamente simples e não foi capaz de descrever de forma satisfatória outras misturas em todo o intervalo de composição, desta forma, o conjunto de dados relativo a estas misturas foram divididos em dois e cada intervalo tratado de modo independente pelo modelo. Entretanto, esta abordagem deu origem a resultados incoerentes: por exemplo, a sonda RB, praticamente insolúvel em água (solubilidade em água =  $2 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>),

revela-se preferencialmente solvatada pela água em misturas aquosas de 2-metil-2-propanol no intervalo de fração molar de água ( $x_{\text{Água}}$ ) de 0 a 0,6 (Novaki e El Seoud, 1997)

Com o intuito de resolver estes problemas, o modelo foi aperfeiçoado (Bosch et al. 1996; Ortega et al. 1996; Buhvestov et al. 1998; Herodes et al. 1999; Rafols et al. 1997; Bosch et al. 1995; Bosch et al. 1997), ao invés de duas espécies, agora são consideradas três em competição pela camada de solvatação das sondas - a água, o solvente orgânico (Solv), e o agregado formado por uma molécula de solvente orgânico e outra de água (Solv-Água), sendo que este último se forma *apenas na camada ou micro-esfera de solvatação da sonda*. As equações (12), (13) e (14) descrevem os equilíbrios envolvidos:



Onde m representa o número de número de moléculas de solvente, cuja troca, na camada de solvatação da sonda, afeta o valor de  $E_T^{\text{OBS}}$ , o emprego do quociente (m/2) é necessário para manter o número de moléculas solventes na camada de solvatação da sonda constante.

A aplicação deste modelo foi capaz de ajustar satisfatoriamente conjuntos de dados solvatocrômicos (Buhvestov et al. 1998; Ortega et al. 1996; Rafols et al.

1997; Bosch et al. 1995) entretanto, algumas observações devem ser tecidas a respeito de tais ajustes:

(i) A formação do agregado Solv-Água apresenta uma estequiometria duvidosa ( $\text{Água} + \text{Solv} \rightarrow 2 \text{Solv-Água}$ )

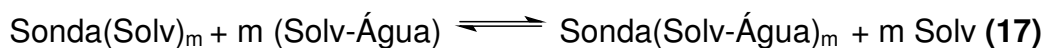
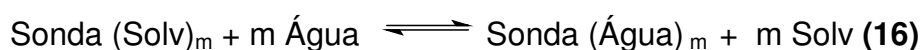
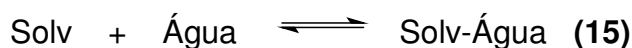
(ii) Evidências experimentais atestam que a espécie Solv-Água não se forma *apenas na camada de solvatação* da sonda, há a presença da mesma em misturas binárias, mesmo na ausência de soluto. Os exemplos da comprovação da presença das espécies mistas em misturas binárias são abundantes: a variação não linear de densidade, viscosidade, índice de refração com a variação da composição de misturas aquosas de 1,4-dioxano (Skulski e Kinart, 1992), análises de espectros de espalhamento de raio X a baixo ângulo de misturas aquosas de 2-metil-2-propanol (Nishikawa et al. 1989) e de espectros de infravermelho de misturas de água e 1-propanol, (Max et al. 2002; Marcus, 2001), além de cálculos de integrais de Kirkwood-Buff (Huelsekopf e Ludwig 2000; Marcus, 2001; Shulgin e Ruckenstein, 1999), análise de espectros de UV-Vis a diferentes composições. em misturas aquosas de metanol e acetonitrila (Nigam et al. 2000), espectrometria de massas (eletronspray) para misturas aquosas de álcoois e acetonitrila (Wakisaka et al. 1995; Shin et al. 2001).

(iii) Este modelo é incapaz de descrever um comportamento ideal de solvatocromismo, em que a camada de solvatação da sonda apresenta a composição igual à da solução, porque a espécie Solv-Água só existe na micro-esfera de solvatação da sonda.

Com o intuito de contornar estes problemas, um terceiro modelo de solvatação preferencial foi proposto pelo nosso grupo de pesquisa, em que as



espécies as três espécies, água, (Solv) e (Solv-água) competem pela camada de solvatação da sonda e, estão presentes também em solução (Tada et al. 2003a). Nas eq.(15 - 18) estão representados os equilíbrios de troca de solvente envolvidos.



Onde (m) possui o mesmo significado anteriormente apresentado.

A partir destes equilíbrios são definidos os fatores de fracionamento do solvente, os mesmos descrevem a composição da camada de solvatação da sonda em relação ao seio da solução com base nas trocas de solvente que ocorrem na mesma:

- $\Phi_{(A/Solv)}$ , água substituindo o solvente orgânico;
- $\Phi_{(Solv-A/Solv)}$ , o complexo substituindo o solvente orgânico, e
- $\Phi_{(Solv-A/A)}$ , o complexo substituindo a água.

As eqs. (19 – 21) descrevem os fatores de fracionamento citados.

$$\varphi(\text{Água} / \text{Solv}) = \frac{\chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} / \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}}{(\chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}} / \chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}})^m} \quad (19)$$

$$\varphi(\text{Solv} - \text{Água} / \text{Solv}) = \frac{\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} / \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}}{(\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}} / \chi_{\text{Solv}}^{\text{Efetiva}})^m} \quad (20)$$

$$\varphi(\text{Solv} - \text{Água} / \text{Água}) = \frac{\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} / \chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}}}{(\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Efetiva}} / \chi_{\text{Água}}^{\text{Efetiva}})^m} \quad (21)$$

Onde  $\chi_i^{\text{Efetiva}}$  refere-se à fração molar efetiva da espécie "i" em solução e  $\chi_i^{\text{Sonda}}$  representa a fração molar da espécie "i" na camada de solvatação da sonda.

Quando  $\varphi(\text{Água/Solv})$  é maior que 1, temos que a razão entre a concentração de água e a de solvente orgânico na camada de solvatação é maior que a razão entre as mesmas espécies em solução, devido à solvatação preferencial da sonda pela água. Analogamente,  $\varphi(\text{Água/Solv})$  menor que 1 indica solvatação preferencial pelo solvente orgânico. O mesmo raciocínio se aplica para os demais  $\varphi$ .

Assim a polaridade observada para a mistura,  $E_T^{\text{Obs}}$ , é a soma das polaridades de cada componente,  $E_T^{\text{Água}}$ ,  $E_T^{\text{Solv}}$ , e  $E_T^{\text{Solv-Água}}$ , multiplicadas pelas frações molares dos mesmos no referido ambiente,  $\chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}}$ ,  $\chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}}$  e  $\chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}}$ , como apresentado na eq.(22).

$$E_T^{\text{Obs}} = \chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Água}} + \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv}} + \chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} E_T^{\text{Solv-Água}} \quad (22)$$

Como  $\chi_{\text{Água}}^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv}}^{\text{Sonda}} + \chi_{\text{Solv-Água}}^{\text{Sonda}} = 1$  e que a composição da camada de solvatação pode ser descrita pelas eq. (19 – 21), temos que a eq (22) fica:

$$E_T^{obs} = \frac{\left(\chi_{Solv}^{Efetiva}\right)^m E_T^{Solv} + \varphi_{\text{Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Água}}^{Efetiva}\right)^m E_T^{\text{Água}} + \varphi_{\text{Solv-Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-Água}}^{Efetiva}\right)^m E_T^{\text{Solv-Água}}}{\left(\chi_{Solv}^{Efetiva}\right)^m + \varphi_{\text{Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Água}}^{Efetiva}\right)^m + \varphi_{\text{Solv-Água/Solv}} \left(\chi_{\text{Solv-Água}}^{Efetiva}\right)^m} \quad (23)$$

Uma das falhas do modelo de Bosch et al, já apresentado aqui, era não ser aplicável em casos de soluções ideais, onde há ausência de solvatação preferencial, já para este modelo, na ausência de solvatação preferencial, todos os  $\varphi$  são iguais a 1,0, fato este que reflete que a composição da camada de solvatação da sonda e o seio da solução é a mesma, desta forma a eq.(23) é reduzida à eq.(24) para soluções ideais,

$$E_T^{obs} = \left(\chi_{Solv}^{Efetiva} E_T^{Solv}\right) + \left(\chi_{\text{Água}}^{Efetiva} E_T^{\text{Água}}\right) + \left(\chi_{\text{Solv-Água}}^{Efetiva} E_T^{\text{Solv-Água}}\right) \quad (24)$$

Desta forma temos que a aplicação da a eq.(23) a dados solvatocrômicos de misturas binárias é capaz de fornecer valores para  $(m)$ ,  $\varphi_{(\text{Água/Solv})}$ ,  $\varphi_{(\text{Solv-Água/Solv})}$ ,  $\varphi_{(\text{Solv-Água/Água})}$  e  $E_T^{\text{Solv-Água}}$ , parâmetros estes capazes de descrever solvatação da sonda na mistura de solventes. Entretanto, para que tais parâmetros possam ser obtidos é necessário conhecer-se a composição efetiva de cada espécie no meio, e não analítica, ou seja, a que resulta após o estabelecimento do equilíbrio de formação do agregado Solv-Água. Desta forma, é necessária a constante de associação da formação do complexo Solv-Água,  $K_{assoc}$ .

Até o presente momento, para a obtenção  $K_{\text{assoc}}$  utiliza-se modelo proposto por Katz et al. (Katz et al. 1986; Katz et al. 1989), segundo o qual a  $K_{\text{assoc}}$  é determinada a partir da dependência da densidade da mistura binária em relação à sua composição. Assume-se a formação de um agregado Solv-Água com estequiometria de 1:1, cuja constante de dissociação,  $K_{\text{dissoc}}$ , é descrita conforme eq.(25), em que os termos  $[\text{Solv}]$ ,  $[\text{Água}]$  e  $[\text{Solv-Água}]$  referem-se à concentração molar efetiva das espécies na mistura binária. A  $K_{\text{assoc}}$  de interesse é o inverso de  $K_{\text{dissoc}}$ . O emprego da estequiometria de 1:1 é sustentada por estudos anteriores envolvendo medidas de RMN de  $^1\text{H}$  e IV de FT. (Chen and Shiao 1994; Eblinger and Schneider, 1996; Max et al. 2002)

$$K_{\text{dissoc}} = \frac{[\text{Solv}][\text{Água}]}{[\text{Solv-Água}]} \quad (25)$$

A densidade de uma mistura binária Solv – Água é descrita pela eq. (26):

$$d = \frac{[\text{Água}]M_{\text{Água}} + [\text{Solv}]M_{\text{Solv}} + [\text{Solv-Água}]M_{\text{Solv-Água}}}{[\text{Água}]V_{\text{Água}} + [\text{Solv}]V_{\text{Solv}} + [\text{Solv-Água}]V_{\text{Solv-Água}}} \quad (26)$$

Onde  $[i]$ ,  $M_i$  e  $V_i$  referem-se à concentração molar, massa molar e volume molar das espécies apropriadas. As eq. (27 – 29) fornecem os valores de  $[\text{Água}]$ ,  $[\text{Solv}]$ ,  $[\text{Solv-Água}]$ , em que  $f_v$  representa a fração de volume do componente orgânico

$$[\text{Água}] = \frac{-b + (b^2 + 4c)^{0.5}}{2} \quad (27)$$

$$[\text{Solv}] = \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} - [\text{Solv} - \text{Água}] \quad (28)$$

$$[\text{Solv} - \text{Água}] = \frac{1 - f_v}{V_{\text{Água}}} - [\text{Água}] \quad (29)$$

Os termos (b) e (c) da eq.(27) são obtidos através das eq.(30 – 31).

$$b = K_{\text{dissoc}} + \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} + \frac{f_v}{V_{\text{Água}}} - \frac{1}{V_{\text{Água}}} \quad (30)$$

$$c = K_{\text{dissoc}} \left( \frac{1}{V_{\text{Água}}} - \frac{f_v}{V_{\text{Água}}} \right) \quad (31)$$

A principal vantagem deste modelo é não ser preciso usar um terceiro solvente “inerte” para a determinação de  $K_{\text{assoc}}$ , como acontece com medidas de IV e RMN.

Este modelo foi utilizado com êxito em trabalhos anteriores do grupo (Tada et al. 2003b; Tada et al. 2005; Tada et al. 2003a), embora possa apresentar a seguinte incerteza: Calcula-se a constante de associação do solvente misto ( $K_{\text{assoc}}$ ) e o volume molar do mesmo,  $V_{\text{Solv-A}}$ , simultaneamente a partir correlação entre a densidade da mistura binária e sua composição. Questionamos a precisão desta abordagem, já que  $K_{\text{assoc}}$  e  $V_{\text{Solv-A}}$  são dependentes.

Desta forma, o que se propôs nesta Tese foi uma abordagem na qual  $V_{\text{Solv-A}}$  é obtido através de cálculos *ab initio* para, posteriormente ser utilizado como parâmetro fixo, não ajustável, no cálculo de  $K_{\text{assoc}}$ , a partir dos dados de densidade. Detalhes dos cálculos podem ser encontrados na parte de *Materiais e Métodos* desta tese.

## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- (i) Entender como a solvatação depende das propriedades físico-químicas estruturais do soluto. Este objetivo foi alcançado usando sondas inéditas, de estrutura adequada para mostrar o efeito desejado.
- (ii) Entender as importâncias relativas das interações soluto-solvente para a solvatação;
- (iii) Entender a solvatação por misturas binárias, água-solvente aprótico ou prótico.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

Todos os solventes e reagentes foram adquiridos da Acros, Aldrich ou Merck; foram tratados com os agentes secantes adequados, conforme literatura (Armarego, 2003), e destilados, a pressão ambiente ou reduzida, conforme necessidade.

Etanol e etilenoglicol foram refluxados com sódio metálico e destilados. Os solventes; acetato de etila, acetonitrila, álcool benzílico, BuOEtOH, 1-butanol, 2-butanol, *tert*-butanol, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, DMAc, DMF, DMSO, EtOEtOH, 1-hexanol, metanol, MeOEtOH, 1-octanol, PrOEtOH, 1-propanol, 2-propanol, nitrometano foram agitados com CaH<sub>2</sub> e destilados. Os alcoóis 2-cloroetanol e 3-cloro-1-propanol foram agitados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e MgSO<sub>4</sub> anidros e filtrados, e destilado na presença de uma nova porção de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Os alcoóis alílico e propargílico foram agitados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e filtrados, adiciona- ácido succínico e destila-se.

Diclorometano foi lavado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, água, solução aquosa de NaHCO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, água, seco com MgSO<sub>4</sub> anidro, filtrado e destilados na presença de CaH<sub>2</sub>. O 1,4-dioxano, etilenoglicol dimetil éter, piridina, THF, éter etílico, carbonato de metila foram refluxados com sódio metálico, na presença de benzofenona como indicador. Quando os referidos solventes adquiriam coloração azul intensa, o que indica ausência de peróxidos, eram então destilados.

Todos os solventes, com exceção da acetona, após destilados eram acondicionados com peneira molecular 4A ativada, a ativação da mesma se dava por aquecimento a 150 °C por três horas, resfriamento a pressão reduzida e



emprego imediato. Tal medida visava minimizar a absorção de água pelo solvente. A pureza dos solventes eram conferidas através de medidas de densidade e polaridade ( $E_T(30)$ ). (Reichardt 2003b)

### 3.2. PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

Os reagentes  $MgSO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaH_2$ ,  $P_2O_{10}$ , ácidos e bases, sódio metálico,  $Br_2$  e benzofenona foram utilizados sem tratamento prévio. Os solventes deuterados também foram utilizados sem tratamento prévio, com exceção de  $D_2O$ , utilizado em experimentos cinéticos, o qual foi destilado à pressão reduzida.

O 4-hidróxibenzaldeído foi recristalizado em etanol e seco a pressão reduzida, na presença de  $P_2O_{10}$ . Iodometano, 4-picolina e piperidina foram agitados com  $CaH_2$  e destilados. O brometo de benzila foi utilizado como recebido. O 1-metilimidazol foi seco com sódio metálico e destilado.

### 3.3. SONDA MEPBR

#### 3.3.1. SÍNTESE DA SONDA MEPMBR

A sonda MePMBR foi sintetizada em três etapas, de acordo com procedimento adaptado de Minch e Shah, 1977:

A – Síntese do iodeto de *N*-metil-4-picolínio

B – Síntese de 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído

C – Condensação de iodeto de *N*-metil-4-picolínio com 3-bromo-4-hidróxibenzaldeído

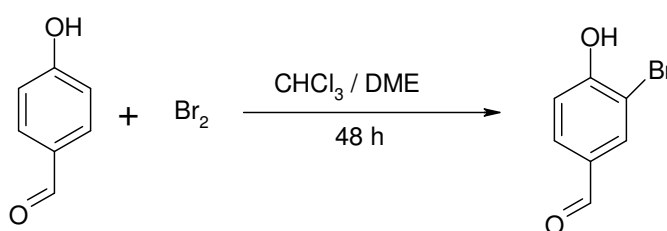
Os quais serão detalhados a seguir.

#### A - Iodeto de *N*-metil-4-picolínio

Dissolveu-se 4-picolina (8,84 g; 0,095 mol) em 20 mL de acetonitrila, na seqüência adiciona-se iodometano (14,2g; 0,1 mol). A reação foi mantida sob refluxo por 4 horas. Ao fim do refluxo, o solvente é evaporado a pressão reduzida, obtendo-se um sólido branco, o qual foi recristalizado em etanol e seco a pressão reduzida. Ponto de fusão determinado (145 °C; lit. 144 °C).(Minch e Shah, 1977)Foram obtidos 12,5g (56% de rendimento) do iodeto de iodeto de *N*-metil-4-picolínio.

#### B– Síntese de 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído(Manley e Chapman, 1978)

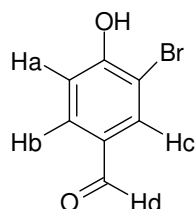
O 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído foi sintetizado como representado no esquema da Figura 14.



**Figura 14.** Esquema da síntese do 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído

O bromo (24,83 mL; 0,155 mol) foi adicionado lentamente ao 4-hidróxibenzaldeído (18,97g; 0,155 mol) dissolvido numa mistura de 200 mL de clorofórmio e 50 mL de dimetóxietano. A mistura foi protegida da luz, e mantida sob agitação à temperatura ambiente, por 72 horas. A seguir, a mistura reacional foi lavada com água, o solvente foi evaporado, e o produto recristalizado uma vez em

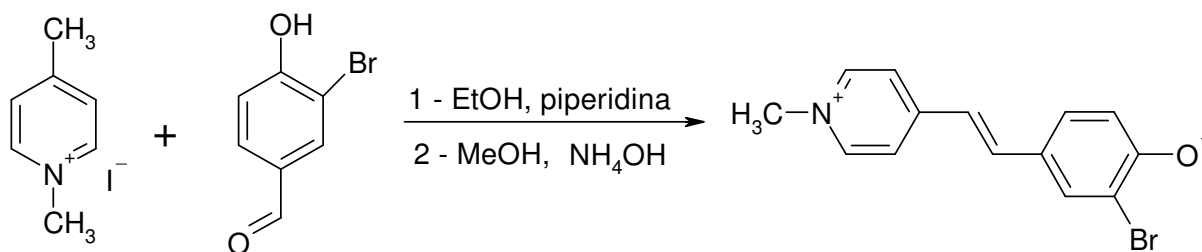
mistura de água e etanol e uma vez em água fervente. O sólido branco resultante foi seco a pressão reduzida, na presença de  $P_4O_{10}$ . Rendimento = 24,7g, 79,3%, p.f. = 119-121 °C; lit.: 120-122 °C, analisado para  $C_7H_5O_2Br$ , em %: C: 41,18; H: 2,44, valores calculados: C:41,79; H: 2,48. O espectro de RMN de  $^1H$  em  $DMSO-d_6$  apresentou os seguintes sinais ( $\delta$  em ppm e J em Hz): 7,11 (d, 1H, *Ha*,  $J_{a-b} = 8,4$ ); 7,76 (dd, 1H, *Hb*); 8,04 (d, 1H, *Hc*,  $J_{b-c} = 1,9$ ); 9,78 (s, 1H, *Hd*). As designações dos prótons deste composto é apresentada na Figura 15.



**Figura 15.** Designação de prótons do composto 3-bromo-4-hidroxibenzaldeído

C – Condensação de iodeto de N-metil-4-picolínio com 3-bromo-4-hidróxibenzaldeído

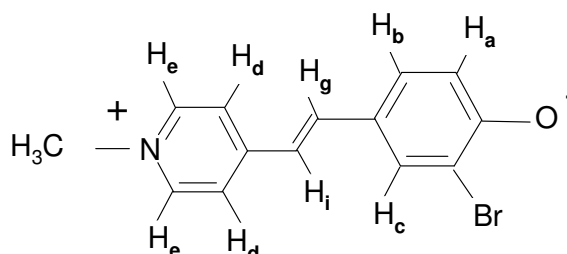
A condensação de iodeto de N-metil-4-picolínio com 3-bromo-4-hidróxibenzaldeído foi realizada conforme esquema indicado na Figura 12.



**Figura 16.** Esquema da síntese da merocianina 1-metil-4-[2-(3-bromo-4-hidróxifenil)etenil]piridínio

Dissolveu-se o iodeto de 1-metil-4-picolina (3,26g; 0,014 mol), o 3-bromo-4-hidroxi-benzaldeído (2,813g; 0,014 mol) e a piperidina (1,4mL; 0,014 mol) em 30 mL de etanol seco, esta mistura foi mantida sob refluxo por 8 horas. Houve a formação de um precipitado vermelho, o qual foi filtrado e seco a pressão reduzida, na presença de  $P_4O_{10}$ . Rendimento = 5,98g, 98 %. O iodeto de 1-metil-4-[2-hidróxi-2-(3-bromo-4-hidróxifenil)]etil piridínio (5,98g; 0,0137mol) foi solubilizado em metanol a quente e, solução de hidróxido de amônio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionado até precipitação de um sólido vermelho escuro. A solução foi mantida sob aquecimento brando e agitação por 1 hora e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O sólido foi lavado com acetona, recristalizado três vezes neste solvente, para a remoção do iodeto de amônio e, seco a pressão reduzida, na presença de  $P_4O_{10}$ . Rendimento de MePMBr = 3,18g, 80%.

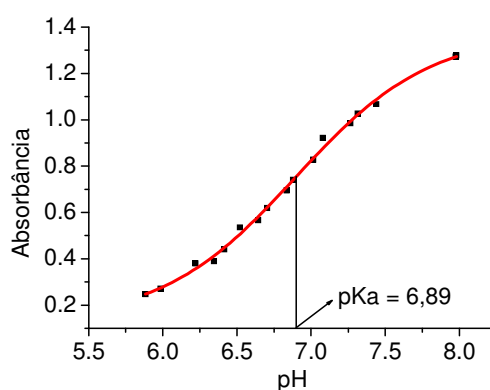
Seu espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{DMSO-}d_6$  apresentou os seguintes sinais ( $\delta$  em ppm e J em Hz): 3,99 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{C-N}^+$ ); 6,19 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{J}_{a-b} = 8,8$ ); 6,61 (d, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $\text{J}_{g-i} = 15,1$ ); 7,26(dd, 1H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{J}_{b-c} = 1,9$ ); 7,68 (m, 4H,  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_c$ ); 8,30 (d, 2H,  $\text{H}_e$ ,  $\text{J}_{d-e} = 7,1$ ). Na Figura 17, é apresentada a designação dos prótons desta sonda.



**Figura 17.** Designação dos prótons da sonda 1-Bromofenolato de 4-[2-(1-metilpiridínio-4-il)etenil] (MePBr)

### 3.3.2. DETERMINAÇÃO DO pKa APARENTE DA Sonda MEPBR

A determinação do pKa da sonda MePBr foi realizada a 25 °C, usando um espectrofotômetro de Uv-vis, Shimadzu UV 2550, munido com comportamento termotatizados de cubetas. Preparou-se tampões  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{NaOH}$  na faixa de pH de 5,80 a 8,00, e solução estoque de MePBr na concentração de  $0,05 \text{ mols L}^{-1}$ . Pipetou-se na cubeta 1 mL da solução tampão e  $20 \mu\text{L}$  da solução estoque de sonda, registrou-se o espectro correspondente, e determinou-se as absorbância a  $\lambda = 437 \text{ nm}$ .



**Figura 18.** Determinação experimental do pKa do composto MePBr

Plota-se a média dos valores de absorbância encontrados em função do pH, o ponto de inflexão da função encontrada equivale ao valor experimental do pKa e corresponde a  $6,89 (\pm 0,01)$ , conforme Figura 18.

### 3.3.3. DETERMINAÇÃO DO LOG P APARENTE DA Sonda MEPBR

Na determinação do logP de MePBr utilizou-se tampão  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  /  $\text{HCl}$  com pH = 9, saturado com 1-octanol e, 1-octanol saturado com o referido tampão. O tempo

para saturação de foi de 8 horas. O procedimento adotado para a determinação do log P foi o seguinte: (i) Dissolução da sonda no tampão saturado com 1-octanol, seguido da filtração da solução; (ii) Preparação de três amostras com a seguinte composição 1 ml de tampão / sonda + 1 ml de 1-octanol, e um “branco” composto apenas da solução tampão / sonda. As amostras foram mantidas sob agitação por 8 horas; (iii) Centrifugação das três amostras e separação das fases; (iv) Medida da absorbância do branco e da fase aquosa das três amostras, cada medida foi feita em triplicata a 25 °C ( $\pm 0,05^\circ$ ), em  $\lambda = 441$  nm e velocidade de varredura = 120 nm  $\text{min}^{-1}$ .

- O valor de log P de foi dado por:

$$\log P = \log \left( \frac{Abs_{H_2O}^{Inicial} - Abs_{H_2O}^{Final}}{Abs_{H_2O}^{Final}} \right) \quad (32)$$

Obtendo-se através deste procedimento um valor de  $\log P_{\text{MePBr}} = -1,0$ .

### 3.4. PREPARAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS

As amostras, tanto para as medidas de densidade como de polaridade, foram preparadas por volumes e massa. Para as amostras de polaridade, a adição de sonda foi feita seguindo o seguinte procedimento:

- preparação de solução estoque, em acetona, de concentração conhecida;
- em tubos de 1mL, pipeta-se o volume adequado da solução estoque, de forma que, na solução final a concentração das mesmas ficasse entre  $2$  e  $5 \times 10^{-4}$

mol L<sup>-1</sup>; após isso a acetona foi evaporada à pressão reduzida em estufa (modelo 280, Fisher Scientific) na presença de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>;

- adiciona-se a mistura ao tubo contendo sonda, a solubilização da mesma se dá com o auxílio de tubos (Labquake, Lab Industries).

### **3.5. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SOLVENTES PUROS E MISTURAS BINÁRIAS**

As medidas de densidade foram efetuadas com densímetro digital (DMA 40 digital densimeter, Anton Paar) dotado de compartimento termostatizado a 15, 25, 35, 40 e 50 °C. Nos casos das misturas com álcool alílico e propargílico, foram adotadas as seguintes temperaturas (10, 15, 20, 25 e 35°C), em virtude do odor fortemente irritante de ambos.

### **3.6. MEDIDAS DE POLARIDADE PARA SOLVENTES PUROS E MISTURAS BINÁRIAS**

As medidas foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro Shimadzu UV 2550, equipado com compartimento termostatizado, com controle de temperatura de  $\pm 0.05$  °C (termômetro digital modelo 4000A, Yellow Springs Instruments). Para cada amostra foram registrados dois espectros, com velocidade de varredura de 140 nm min<sup>-1</sup> a 25°C. Foram empregadas celas de 1 a 4 cm de caminho ótico.

### 3.7. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE KAMLET – TAFT – ABOUD

Os parâmetros de Kamlet – Taft – Abboud foram determinados para os solventes : 2- cloroetanol, 3 – cloro – 1 – propanol, alcoóis alílico e propargílico e monometil éter. Para os demais solventes puros, os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$  já constavam na literatura. Também foram determinados para misturas aquosas de alcoóis às frações molares de água de 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8; para os seguintes solventes: MeOH, EtOH, 1-PrOH, MeOEtOH, EtOEtOH, PrOEtOH, BuOEtOH, dietilenoglicol monometil éter, 2 – cloroetanol, 3 – cloro – 1 – propanol, álcoos alílico e álcool propargílico.

A determinação dos parâmetros se dá a partir do  $\nu$  (número de onda) das sondas: 4-nitroanisol, 4-nitroanilina, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e RB e, as correlações utilizadas para o cálculos são mostradas a seguir:

-  $\pi^*$

Valores de  $\pi^*$  foram calculados pela sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, conforme a equação (33), tendo-se como referência os valores de  $\tilde{\nu}$  (a frequência da banda intermolecular de transferência de carga) em DMSO e ciclohexano:

$$\pi^* = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{Ciclohexano}} / \tilde{\nu}_{\text{DMSO}} - \tilde{\nu}_{\text{Ciclohexano}} = (\tilde{\nu} - 28.18) / -3.52 \quad (33)$$

-  $\beta$

Os valores de  $\beta$  foram calculados pelo uso das sondas 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, , conforme equações (34) E (35), tendo-se como referência os valores de  $\tilde{\nu}$  em hexametilfosforamida (HMPA):



$$\beta_{\text{BM}} = \Delta\Delta\tilde{\nu} / \Delta\Delta\nu_{(\text{HMPA})} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{\text{BM}} / 2.759 \quad (34)$$

$$\Delta\Delta\nu = 0.9841 \tilde{\nu} (\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina}) + 3.49 - \tilde{\nu} (\text{4-nitroanilina}) \quad (35)$$

-  $\alpha$

Os valores de  $\alpha$  foram calculados pelo uso das sondas 4-nitroanisol e RB, conforme equações (36) e (37), tendo-se como referência os valores de  $\tilde{\nu}$  em metanol.

$$\alpha_{\text{BM}} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{\text{BM}} / \Delta\Delta\tilde{\nu}_{(\text{methanol})} = \Delta\Delta\tilde{\nu}_{(\text{RB} - \text{4-nitroanisole})} / 6.24 \quad (36)$$

$$\Delta\Delta\tilde{\nu}_{\text{BM}} = 1.873\tilde{\nu}_{(\text{4-nitroanisol})} + 74.58 + \tilde{\nu}_{(\text{RB})} \quad (37)$$

### 3.8. EFEITOS DO SOLVENTE SOBRE A FORMAÇÃO DO LIQUIDO IÔNICO BROMETO DE 1-BENZIL-3-METILIMIDAZÓLIO

As curvas cinéticas da reação entre N-metil-imidazol foram acompanhadas sob condições de pseudo-primeira ordem, usando eletrodo Fisher Accumet 50 ion-meter, ( $k = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ) (Digimed, São Paulo), com controle de temperatura foi de  $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ . As temperaturas utilizadas foram: 25, 30, 35, 40 e 45  $^\circ\text{C}$ . Monitorou-se o aumento da condutividade da solução, cada experimento foi realizado três vezes, no mínimo. As concentrações finais na cela de reação para o N-metilimidazol e para o brometo de benzila foram, respectivamente, 0.4 e 0.018M.

### 3.9. CÁLCULOS

#### 3.9.1. CÁLCULOS DE CONSTANTES DE ASSOCIAÇÃO

As constantes de associação das misturas aquosas de solventes próticos ou apróticos foram calculadas no programa S-Plus 2000 (MathSoft Inc., Seattle, USA) ou no programa Origin versão 7.0 (Microcal Software Inc, Massachusetts, EUA), através de um algoritmo de ajuste não linear de curvas.

#### 3.9.2. CÁLCULOS REFERENTES À APLICAÇÃO DO MODELO DE SOLVATAÇÃO

Da aplicação do modelo de solvatação aos dados, obtemos os fatores de fracionamento do solvente, bem como o valor de  $E_T^{OBS}$  para a espécie mista água – solvente orgânico. Os fatores de fracionamento de solvente, assim como os valores de  $E_T^{Obs}$  de misturas aquosas de solventes polares próticos e apróticos foram calculados a partir de um algoritmo de ajuste não linear de curvas, com o emprego do programa S-Plus 2000 (MathSoft Inc., Seattle, USA).

Para a aplicação do modelo de solvatação que implica na determinação dos fatores de fracionamento da mistura, os valores de  $E_T^{Obs}$  das misturas aquosas, e demais variáveis, implantou-se um algoritmo de ajuste não linear das curvas no programa Origin versão 6.0 (Microcal Software Inc, Massachusetts, EUA).

### 3.9.3. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS E PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO DE ARRHENIUS

As constantes de velocidades observadas foram obtidas através dos coeficientes angulares dos gráficos de  $\ln \Delta(\text{propriedade})$  em função do tempo, onde  $\Delta(\text{propriedade})$  é a absorvância, para as reações de hidrólise do cloroformiato de 4-nitrofenila e, condutância para as reações entre N-metil-imidazol e brometo de benzila . Para ambas as reações, foi seguido a formação do produto. Conseqüentemente, os valores de  $\Delta(\text{Propriedade})$  correspondem a  $[(\text{Absorvância})_{\infty} - (\text{Absorvância})_t]$  e  $[(\text{Condutância})_{\infty} - (\text{Condutância})_t]$ , respectivamente; sendo ( $\infty$ ) e (t) representam o tempo “infinito” (ou seja, final da reação) e qualquer tempo, respectivamente.

As energias de ativação,  $\Delta^\ddagger E$  (kcal mol<sup>-1</sup>), foram calculadas a partir dos coeficientes angulares dos gráficos de  $\ln(k)$  em função do inverso da temperatura. Os demais parâmetros de ativação foram obtidos através das equações 38 - 40,(Schaleger e Long, 1963) nas quais T se refere à temperatura (298,15 K), R = 1,987 cal.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>;  $\Delta^\ddagger H$  e  $\Delta^\ddagger G$  são dados em kcal mol<sup>-1</sup> e,  $\Delta^\ddagger S$  é dado em caloria/mol.

$$\Delta^\ddagger H = \Delta^\ddagger E - RT \quad (38)$$

$$\Delta^\ddagger S = R [\ln k - \ln(5,665 \cdot 10^{10} T)] + \Delta^\ddagger E/T \quad (39)$$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad (40)$$

#### 3.9.4. CÁLCULOS QUÂNTICOS

Para o cálculo de propriedades das sondas solvatocrômicas, como energia livre de solvatação ( $\Delta G_{\text{Solv}}$ ) e momento de dipolo ( $\mu$ ) realizou-se a otimização da geometria das mesmas em fase gasosa na ausência de restrições geométricas. Utilizou-se o Gaussian 03, (Frisch et al. 2004) com função B3LYP com base de dados 6-31+G(d,p).

Após isto, as sondas foram solvatadas em quatro solventes representativos, água, metanol, acetona e DMSO e, a qualidade das otimizações foram checadas pela comparação de dados experimentais, tais como, comprimentos de ligação, valor do ângulo diédrico e  $\lambda_{\text{máx}}$  com os valores obtidos pelo cálculo. Os cálculos foram realizados utilizando-se o modelo CPCM e nível de teoria DFT, com função B3LYP com base de dados 6-31+G(d,p).

As cargas atômicas e os momentos de dipolo foram então por fim calculados usando-se o modelo de Merz – Singh – Kollman de cargas derivadas do potencial eletrostático.

Para o cálculo das constantes de associação do agregado água – solvente orgânico. A estrutura dos solventes e dos agregados foram otimizados com a Teoria de Densidade Funcional com os 3 parâmetros funcionais híbridos de Beck., usando correlação funcional de Lee, Yang e Parr (B3LYP) com base de dados 6-31+G(3d,p). (Lee et al. 1988; Becke, 1993) O ponto estacionário foi confirmado via cálculos de frequência vibracional. O volume de acesso ao solvente foi calculado

utilizando COSMO-RS e IEFPCM com 6-31+G(3d,p) base de dados.(Cances et al. 1997;Tomasi et al. 1999;Eckert and Klamt 2002) Cálculos *ab initio* foram executados no programa Gaussian 03.(Frisch et al. 2003) Estruturas tri-dimensionais e superfícies calculadas utilizando software ArgusLab 4.0.1.(Thompson, 2005)

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

**O objetivo deste trabalho é compreender como as propriedades de solventes puros e de suas misturas binárias aquosas se correlacionam com a solvatação e, como esta se correlaciona com fenômenos químicos que observamos.**

Muitos trabalhos já foram feitos neste sentido, utilizando sondas solvatocrômicas, abordagem a qual também usaremos, para obter informações do meio (solvente puro ou misturas binárias de solventes), entretanto, tais estudos utilizaram um número limitado de solventes e sondas, o que restringe em muito as conclusões que podem ser retiradas dos resultados. Além disto, os mesmos não contavam com as propriedades de misturas binárias (acidez, basicidade e polarizabilidade / dipolorazibilidade) e com estudos teóricos para corroborar com os dados experimentais.

Desta forma, vale enfatizar que o que se busca aqui, não é repetir estudos, mas aprofundar os estudos já existentes nos pontos em que estes estudos foram omissos.

Assim, os resultados e discussão estão organizados da seguinte forma:

(i)Primeiramente tentou-se compreender a relação entre solvente puro e solvatação, fazendo uso, simultaneamente, de sondas estruturalmente correlacionadas e sondas estruturalmente diferentes, mas com propriedades físico-químicas semelhantes. Este foi o primeiro estudo da solvatação através da variação sistemática da estrutura das sondas e das suas propriedades. Logo esta é a primeira parte da discussão.

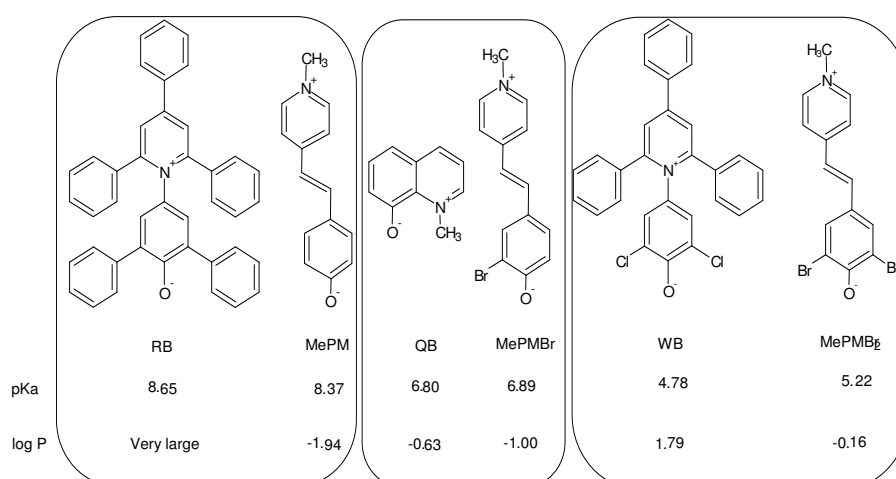
(ii)-Na seqüência, aplicamos estas mesmas sondas para o estudo de misturas binárias, estudo este mais complexo em virtude da já citada micro-heterogeneidade do meio.

(iii)-Feito isto, exploramos mais o modelo de solvatação desenvolvido por nosso grupo de pesquisa, o mesmo já demonstrou ser satisfatório para compreender o fenômeno de solvatação preferencial e explicar dados experimentais, entretanto, apresenta um ponto que pode gerar dúvidas em relação aos cálculos efetuados.

(iv)-Por fim, mostraremos aplicações para essas informações obtidas.

#### 4.1. SOLVATAÇÃO POR SOLVENTES PUROS

Para o estudo do solvatocromismo em solventes puros, utilizou-se as sondas RB, MePM, QB, MePMBr, WB e MePMB<sub>2</sub>, presentes na Figura 19, em diversos solventes orgânicos.



**Figura 19.** Sondas solvatocrômicas utilizadas, agrupadas de acordo com seus pKas.

A escolha destas sondas foi baseada no seguinte argumento: As seis sondas da Figura 19 podem ser agrupadas aos pares, cada par possui valores de pKa

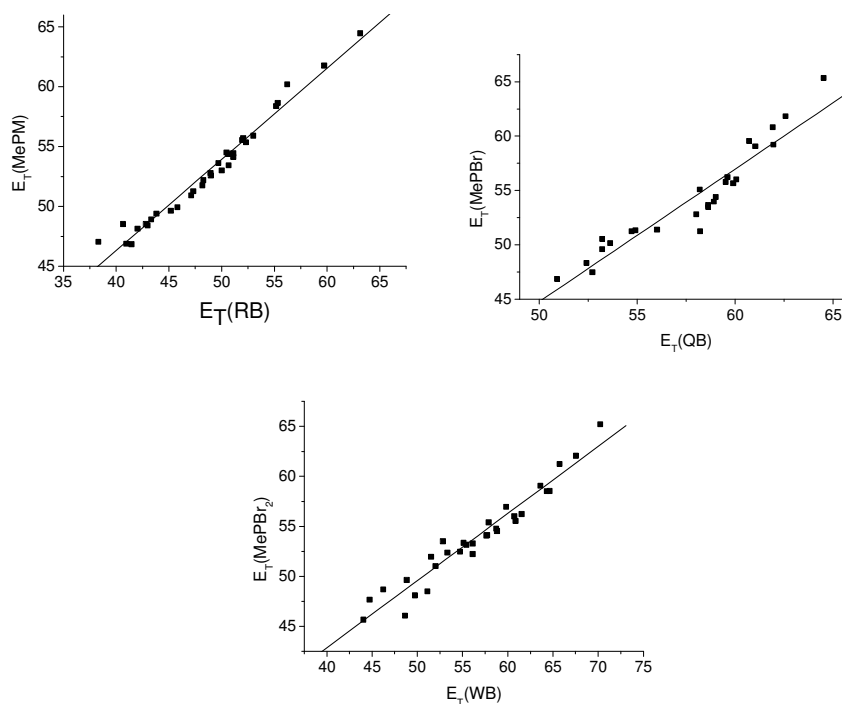
semelhantes, porém estruturas e lipofilicidades diferentes . O objetivo é avaliar os efeitos de estrutura e da habilidade de formar ligações de hidrogênio sobre a solvatação.

Há também que se notar que as sondas MePM, MePMBBr e MePMBBr<sub>2</sub> constituem-se em sondas homologas, MePM constitui a estrutura básica e as outras duas são derivadas desta, diferindo apenas pela inserção de um ou dois átomos de bromo. Tal fato propicia avaliar os efeitos desta variação sistemática da estrutura, que acarreta em variações de pKa e hidrofobicidade, sobre a solvatação. Além disto, contamos com a conveniência das sondas RB, QB e WB já terem sido anteriormente estudadas pelo grupo, em diversos solventes.

Entretanto, tão importante quanto o número de solventes utilizados é que, as propriedades físico – químicas dos mesmos cubram uma grande faixa de variação das mesmas. Por exemplo, a diferença entre os pKa's do solvente mais básico (1-propanol) e do menos básico (2-etoxietanol), usados nos estudos anteriores, é de apenas 1 unidade e, agora, com a inserção de novos solventes, esta diferença foi para 4.9 unidades. Buscou-se também na escolha dos solventes uma grande variação da polaridade, com o uso de solventes próticos, apróticos polares e apróticos pouco polares. Desta forma, o grande número de solventes e a grande variação nas propriedades dos mesmos garantem a qualidade estatística das correlações que foram feitas. A Tabela A1, do Apêndice, traz as propriedades de alguns dos solventes utilizados. A Tabela A2 do Apêndice traz os valores de  $E_T(\text{MePBr})$ , os quais são inéditos, a Tabela A3 traz os valores de  $E_T(\text{Sonda})$  inéditos para as demais sondas. E por fim, a Tabela A4 traz os demais valores de  $E_T(\text{Sonda})$  utilizados.



Para cada par de sondas, temos que  $E_T(\text{sonda}_1)$  correlaciona de maneira linear com  $E_T(\text{sonda}_2)$ , como pode ser visto através da Figura 20 e, das equações 41 – 43, as quais apresentam bons coeficientes de correlação.



**Figura 20.** Correlações lineares entre  $E_T(\text{RB}) \times E_T(\text{MePM})$ ,  $E_T(\text{QB}) \times E_T(\text{MePMBr})$  e  $E_T(\text{WB}) \times E_T(\text{MePMBr}_2)$ , respectivamente, a 25 °C

$$E_T(\text{MePM}) = 15.8883 + 0.7608 E_T(\text{RB}) \quad r = 0.9860, \text{ sd} = 0.7403, n = 33 \quad (41)$$

$$E_T(\text{MePMBr}) = 16.3552 + 1.2231 E_T(\text{QB}), r = 0.9548, \text{ sd} = 1.3999, n = 26 \quad (42)$$

$$E_T(\text{MePMBr}_2) = 16.0523 + 0.6706 E_T(\text{WB}), r = 0.9681, \text{ sd} = 1.1764, n = 31 \quad (43)$$

Este comportamento linear observado para os pares de sonda indica que estas estão sujeitas as mesmas interações soluto-solvente, apesar de serem estruturalmente diferentes. Isto nos dá segurança para compararmos o comportamento das sondas constituintes do mesmo par. Da observação das eqs.

41-43 também podemos concluir que as sondas MePM e MePMBr<sub>2</sub> possuem menor solvatocromismo que seus respectivos pares, uma vez que o coeficiente angular das equações em questão é menor que a unidade.

De posse destas correlações, submeteu-se os resultados obtidos à aplicação da Eq. (3). Apesar da equação, em sua forma completa, possuir quatro descritores, pode-se optar por utilizar um número inferior a este, de forma que seja empregado um número mínimo de descritores que convenientemente descrevam os resultados solvatocrômicos. Esta abordagem será adotada em todo este trabalho, sempre a fim de verificar qual mínima de descritores necessários para explicar satisfatoriamente um determinado fenômeno. As melhores correlações obtidas das diversas tentativas de ajuste encontram-se na Tabelas 2 e 3.

Na Tabela 2, utilizou-se nas correlações apenas dois parâmetros,  $\alpha$  e  $\pi^*$ , assim a equação (3) ficou reduzida a:

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Cte} + a \alpha_{\text{Solv}} + s (\pi^*_{\text{Solv}} + d\delta) \quad (44)$$

Já na Tabela 3, temos a aplicação integral da equação (3).

**Tabela 2.** Aplicação da equação de Kamlet -Taft – Abboud, eq. (38), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25°C.

Sonda / número de solventes	$\beta_{\text{Estatístico}} (a_{\text{TKA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (s_{\text{TKA}})$	$r^2$	$\Sigma Q^2$
RB/ 68	0.78 ( $\pm 0.02$ )	0.45 ( $\pm 0.02$ )	0.9725	114.28
MePM/ 34	0.93 ( $\pm 0.04$ )	0.56 ( $\pm 0.05$ )	0.9435	33.27
QB/ 33	0.87 ( $\pm 0.06$ )	0.34 ( $\pm 0.06$ )	0.9035	52.95
MePMBr/ 34	0.88 ( $\pm 0.04$ )	0.64 ( $\pm 0.05$ )	0.9476	28.44
WB/ 36	0.79 ( $\pm 0.05$ )	0.49 ( $\pm 0.05$ )	0.9347	106.95
MePMBr <sub>2</sub> / 36	0.81 ( $\pm 0.05$ )	0.67 ( $\pm 0.05$ )	0.9305	41.27

**Tabela 3.** Aplicação da equação de Kamlet-Taft-Abboud, eq. (38), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.

Sonda / número de	$\beta_{\text{Estatístico}}$	$\beta_{\text{Estatístico}}$	$\beta_{\text{Estatístico}}$	$r^2$	$\Sigma Q^2$
RB/ 68	0.79 ( $\pm 0.02$ )	-0.03 ( $\pm 0.02$ )	0.45 ( $\pm 0.02$ )	0.9732	111.53
MePM/ 34	0.95 ( $\pm 0.04$ )	-0.11 ( $\pm 0.05$ )	0.51 ( $\pm 0.05$ )	0.9514	28.34
QB/ 33	0.87 ( $\pm 0.06$ )	-0.01 ( $\pm 0.07$ )	0.34 ( $\pm 0.06$ )	0.9037	52.84
MePMBr/ 34	0.90 ( $\pm 0.04$ )	-0.09 ( $\pm 0.05$ )	0.60 ( $\pm 0.05$ )	0.9532	25.37
WB/ 36	0.80 ( $\pm 0.05$ )	-0.05 ( $\pm 0.06$ )	0.48 ( $\pm 0.05$ )	0.9364	104.18
MePMBr <sub>2</sub> / 36	0.80 ( $\pm 0.05$ )	0.03 ( $\pm 0.06$ )	0.68 ( $\pm 0.05$ )	0.9311	40.81

Note-se que para as sondas RB, WB e QB, são suficientes apenas  $\alpha$  e  $\pi^*$ , já para as merocianinas, a adição do terceiro termo leva a melhores correlações. Entretanto, para fins de comparação das duas sondas de cada par, utilizaremos os resultados obtidos com dois parâmetros.

Em relação comparação das respostas obtidas para cada par de sonda temos:

(i)-A sensibilidade para a acidez do solvente depende do pKa da sonda, como mostrado pelos valores muito próximos de  $\beta_{\text{Estatístico } a_{\text{KTA}}}$  para os pares QB / MePMBr e WB / MePMBr<sub>2</sub>, as diferenças entre tais valores é inferior a 2,5%.

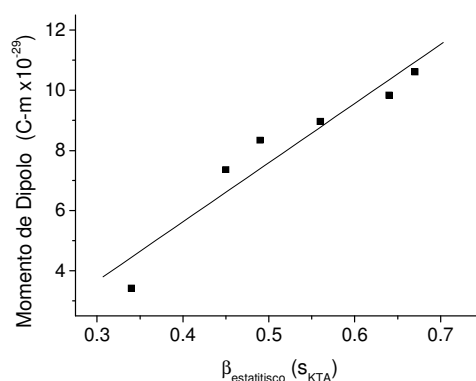
(ii)-A exceção é o par RB / MePM, no qual o valor de  $\beta_{\text{Estatístico } a_{\text{KTA}}}$  para RB é 16% menor do que o de MePM, tal fato pode ser explicado com base no grande impedimento estérico existente ao redor do anel fenolato, o qual atenua sua capacidade de receber estabelecer ligações de hidrogênio com o solvente.

(iii)- Comparando o resultado na série homologa das merocianinas, temos que a adição sistemática de átomos de bromo diminui de maneira sistemática a

capacidade destas sondas em formar ligações de hidrogênio com o solvente, de acordo com a equação

$$(a_{TKA}) = 0.9333 - 0.06 (\text{número de átomos de Br}) \quad r = 0.9954 \quad (45)$$

(iv)-O valor de  $\beta_{\text{Estatístico } SKTA}$  reflete a sensibilidade da sonda para dipolarizabilidade / polarizabilidade do solvente e, está intimamente relacionado com o momento de dipolo ( $\mu$ ) da sonda. Valores de momento de dipolo para as sondas foram obtidos através de cálculos teóricos e serão comentados posteriormente, porém podem ser encontrados na Tabela 7. Assim, quando comparamos os valores de  $\beta_{\text{Estatístico } SKTA}$  para um mesmo par de sondas, a sonda com maior valor de  $\mu$  é também a com maior valor de  $\beta_{\text{Estatístico } SKTA}$  do par, por exemplo,  $\beta_{\text{Estatístico } SKTA} \text{ MePM} > \beta_{\text{Estatístico } SKTA} \text{ (STKA) RB}$ . Tal evidência pode ser melhor constatada e de forma quantitativa pela Figura 21 e, pela equação 46.



**Figura 21.** Correlação entre os valores de momento de dipolo ( $\mu$ ) e de  $\beta_{\text{Estatístico } SKTA}$  das sondas estudadas. (Silva et al. 2008)

$$\mu_{\text{(sonda)}} = -2.24 + 19.67 (\beta_{\text{estatístico}} (S_{TKA})) \quad r = 0.9542, \text{ sd} = 0.8537 \quad (46)$$

(v)-Para todas as sondas  $\beta_{\text{Estatístico}}(a_{TKA})$  é maior que  $\beta_{\text{Estatístico}}(s_{TKA})$ , ou seja, todas as sondas são mais sensíveis à capacidade de doar ligações de hidrogênio do solvente do que à dipolarizabilidade / polarizabilidade do mesmo. Além, disto para as merocianinas, a susceptibilidade das mesmas a dipolarizabilidade / polarizabilidade do solvente é afetada pela presença de átomos de bromo, como mostra a equação (47):

$$\beta_{\text{Estatístico}}(s_{TKA}) = 0.5683 - 0.055 (\text{número de átomos de Br}) \quad r = 0.9673 \quad (47)$$

Por fim, os resultados solvatocrômicos fora também submetidos à equação de Catalán, eq. (5), os resultados encontram-se nas Tabelas 4 e 5, sendo que a tabela 5 corresponde a aplicação integral desta equação e, a Tabela 4 corresponde à equação de Catalán na forma reduzida, com apenas dois parâmetros, conforme eq. (43).

$$E_T(\text{sonda}) = a_c SA + s_c SPP \quad (48)$$

**Tabela 4.** Aplicação da equação de Catalán, eq. (5), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.

Sonda (número de solventes)	$\beta_{\text{Estatístico}}(a_c)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(s_c)$	$r^2$	$\Sigma Q^2$
RB (42)	0.94 ( $\pm 0.05$ )	0.03 ( $\pm 0.05$ )	0.8864	236.54
MePM (26)	0.97 ( $\pm 0.04$ )	0.06 ( $\pm 0.04$ )	0.9563	23.23
QB (26)	0.87 ( $\pm 0.08$ )	0.16 ( $\pm 0.08$ )	0.8796	58.15
MePMBr (26)	0.94 ( $\pm 0.06$ )	0.15 ( $\pm 0.06$ )	0.9200	38.63
WB (28)	0.82 ( $\pm 0.07$ )	0.28 ( $\pm 0.07$ )	0.8918	151.77
MePMBr <sub>2</sub> (28)	0.86 ( $\pm 0.05$ )	0.30 ( $\pm 0.05$ )	0.9293	30.21

**Tabela 5.** Aplicação da equação de Catalán, eq.(44), para os dados solvatocrômicos das sondas estudadas a 25 °C.

Sonda (número de solventes)	$\beta_{\text{Estatístico}} (a_c)$	$\beta_{\text{Estatístico}} (b_c)$	$\beta_{\text{Estatístico}} (s_c)$	$r^2$	$\Sigma Q^2$
RB (29)	0.81 ( $\pm 0.09$ )	0.17 ( $\pm 0.08$ )	-0.10 ( $\pm 0.09$ )	0.8592	201.94
MePM (24)	0.97 ( $\pm 0.05$ )	0.00 ( $\pm 0.05$ )	0.06 ( $\pm 0.05$ )	0.9551	22.02
QB (21)	0.85 ( $\pm 0.10$ )	0.20 ( $\pm 0.08$ )	-0.08 ( $\pm 0.10$ )	0.8823	49.92
MePMBr (24)	0.95 ( $\pm 0.06$ )	-0.01 ( $\pm 0.06$ )	0.18 ( $\pm 0.06$ )	0.9307	30.78
WB (21)	0.73 ( $\pm 0.15$ )	0.12 ( $\pm 0.15$ )	-0.11 ( $\pm 0.14$ )	0.7286	140.58
MePMBr2 (26)	0.84 ( $\pm 0.06$ )	0.09 ( $\pm 0.06$ )	0.33 ( $\pm 0.05$ )	0.9361	32.28

Ao analisarmos os resultados das Tabelas 4 e 5, algumas constatações podem ser feitas:

(i)-A comparação entre os resultados das Tabelas 2 e 3 com os das Tabelas 4 e 5, revelam que, com exceção da sonda MePM, o uso da equação de Catalán produz valores menores de  $r^2$  e muitos maiores de  $\Sigma Q^2$ .

(ii)-Considerando-se as Tabelas 2 e 4, quando se compara os valores  $\beta_{\text{Estatístico}} (a_{TKA})$  com  $\beta_{\text{Estatístico}} (a_c)$ , ambos são bastante semelhantes. Entretanto, quando comparamos os valores de  $\beta_{\text{Estatístico}} (s_{KTA})$  e  $\beta_{\text{Estatístico}} (s_c)$ , tais valores são bastante discrepantes. Os resultados obtidos pela aplicação da equação de Catalán indicam que a dipolarizibilidade / polarizibilidade do solvente possui importância bem menor quando comparada com a da acidez e, menor também que a estimada pela equação de Taft-Kamlet -Abboud para a mesma propriedade.

Cálculos teóricos foram realizados com o intuito de compreender melhor as peculiaridades estruturais e físico-químicas de cada sonda e que, influenciam a solvatação das mesmas. As Tabelas 6, 7 e 8 permitem a comparação entre os dados experimentais e aqueles obtidos pelos cálculos teóricos e, atestam a qualidade dos cálculos realizados, uma vez que os dados calculados estão em excelente concordância com os dados experimentais.

**Tabela 6.** Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) e ângulos diédricos selecionados para as sondas WB e RB.<sup>a</sup>

Ligação	RB			WB
	Comprimento de ligação			
	DFT <sup>b</sup>	Raio - X <sup>c</sup>	Outros Métodos	DFT <sup>b</sup>
O1-C2	0.1251	0.1291	0.126, 0.1250 <sup>d</sup>	0.1240
C5-N8	0.1436	0.1479	0.143, 0.1466 <sup>d</sup>	0.1436
C3-C4	0.1385	0.1391	0.1368 <sup>e</sup>	
C9-C10	0.1388	0.1390	0.1378 <sup>e</sup>	
Ângulos Diédricos				
C4-C5-N8-C9	56.1	65	89, 65.6, 60, 52, 49 <sup>f</sup>	57.4
C10-C11-C14-C15	33.0	18	90, 26 <sup>g</sup>	33.3
C25-C20-C9-C10	53.6	54; 70	90, 49 <sup>g</sup>	53.3
C37-C32-C3-C4	36.4	26; 65	90, 46 <sup>g</sup>	--

- a- A numeração dos átomos encontra-se na Figura A1, do Apêndice.  
b- Calculados neste trabalho, em fase gasosa.  
c- Dados obtidos da referência (Allmann 1969).  
d- Dados obtidos das referências (Paley e Harris, 1991) e (Jasien e Weber 2001).  
e- Dados obtidos da referência (Jasien e Weber, 2001).  
f- Dados obtidos das referências (Paley e Harris 1991), (Jasien e Weber, 2001), (Bartkowiak e Lipinski, 1998), e (Rao e Bhanuprakash, 1999), respectivamente.  
g- Dados obtidos das referências (Paley e Harris, 1991) e (Lobaugh e Rosicky, 1999), respectivamente.

**Tabela 7.** Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) selecionados para a sonda MePM e derivados.<sup>a</sup>

Ligação	MePM; DFT <sup>b</sup>	MePM; Raio-X <sup>c</sup>	MePMBR; DFT <sup>b</sup>	MePMBR <sub>2</sub> ; DFT <sup>b</sup>	MePMNO <sub>2</sub> ; DFT <sup>b,d</sup>
O1-C2	0.1261	0.1304	0.1253	0.1247	0.1226
C5-C8	0.1410	0.1439	0.1412	0.1415	0.1397
C8-C9	0.1413	0.1441	0.1410	0.1407	0.1398
C9-C10	0.1410	0.1441	0.1411	0.1413	0.1397
N13-C16	0.1473	0.1479	0.1474	0.1475	0.1463

- a- A numeração dos átomos encontra-se na Figura A1, do Apêndice.  
b- Calculados neste trabalho, em fase gasosa.  
c- Difração de raio-X para MePM.3H<sub>2</sub>O, obtida da referência (Deridder et al. 1990).  
d- MePMNO<sub>2</sub> é o composto fenolato de 2-nitro-4-[(E)2-(1-metilpiridinio-4-yl)etenil].

**Tabela 8.** Valores experimentais e calculados de comprimentos de ligação (em nm) e ângulos diédricos selecionados para a sonda QB.<sup>a</sup>

	DFT <sup>b</sup>	Raio - X <sup>c</sup>	Outras técnicas <sup>d</sup>
Comprimento de Ligação			
O1-C2	0.1260	0.1295	0.135
C2-C3	0.1480	0.1463	
C3-C4	0.1451	0.1435	
C3-N8	0.1384	0.1391	
N8-C12	0.1490	0.1489	0.147
Ângulos Diédricos			
O1-C2-C3	122.8	122.1	
C12-N8-C9	116.1	115.3	
C2-C3-N8	121.0	122.0	

- a- A numeração dos átomos encontra-se na Figura A1, do Apêndice.  
 b- Calculados neste trabalho, em fase gasosa.  
 c- Dados da difração de raio – X obtidos das referência (Romming e Uggerud, 1983).  
 d- Dados obtidos da referência (Zuika et al. 1976).

Na Tabela 9 têm-se as propriedades de interesse, obtidas pelos cálculos teóricos, a saber, a energia de livre de solvatação ( $\Delta G_{\text{Solv}}$ ), momento de dipolo ( $\mu$ ) e a diferença entre  $\lambda_{\text{máx}}$  experimental e calculado ( $\Delta \lambda_{\text{máx}}$ ).



**Tabela 9.** Propriedades calculadas para as sondas solvatadas pelos solventes de interesse.

Solvente	RB			MePM		
	$\Delta G_{\text{Solv}}$ , kcal/mol	$\mu$ , C-m x 10 <sup>-29</sup>	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ , %	$\Delta G_{\text{Solv}}$ kcal/mol	$\mu$ , C-m x 10 <sup>-29</sup>	$\Delta\lambda_{\text{max}}$ , %
Água	-14.27	7.36	26.4	-13.91	8.96	3.1
MeOH	-26.06	7.29	34.6	-24.26	8.84	11.8
Acetona	-22.37	7.17	42.1	-18.20	8.72	26.9
DMSO	-15.99	7.25	46.1	-16.07	8.88	23.5
	QB			MePMBr		
Água	-7.36	3.42	16.8	-14.60	9.83	2.4
MeOH	-16.03	3.39	22.8	-26.08	9.71	10.9
Acetona	-10.65	3.36	30.6	-19.16	9.59	25.2
DMSO	-9.11	3.40	28.8	-16.92	9.74	21.6
	WB			MePMBr <sub>2</sub>		
Água	-13.80	8.34	26.7	-15.31	10.61	4.2
MeOH	-32.50	8.27	32.0	-27.95	10.49	13.7
Acetona	-20.51	8.17	44.5	-20.09	10.37	24.1
DMSO	-15.87	8.25	41.6	-17.75	10.52	19.8

a-  $\Delta G_{\text{Solvation}}$  = Energia de solvatação da sonda no solvente;  $\mu$  = momento de dipolo da sonda solvatada; %  $\Delta\lambda_{\text{max}}$  = 100 x [(Experimental  $\lambda_{\text{max}}$  -  $\lambda_{\text{max}}$  calculado no solvente) / Experimental  $\lambda_{\text{max}}$ ].

Além dos valores obtidos por tais cálculos, algumas informações obtidas pela aplicação dos mesmos também se fazem relevantes:

(i)-Na sonda RB, os anéis fenílicos, indicados pelos carbonos 3, 7, 9 e 13 encontram-se “torcidos” em oposições opostas aos anéis fenolato e pirídínio. E cada par de anéis encontra-se com o mesmo ângulo diédrico em relação aos anéis

fenolato e pirídínio. A presença destes grupos volumosos ao redor do anel fenolato compromete a habilidade deste grupo em formar ligações de hidrogênio com solventes, por exemplo, RB não se liga ao 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol.(Coleman e Murray, 1992) O comprimento da ligação O1 – C2 é maior que na sonda WB, em virtude do efeito sacador de elétrons dos átomos de cloro, presentes em WB. Tal fato implica na grande diferença de pKa's destas sondas e no menor solvatocromismo de WB em relação a RB.

(ii)-Quanto às merocianinas, estas são praticamente planas (desvio máximo de planaridade de 0,16°), conforme cálculos; este mesmo valor foi encontrado para os composto MePM.3H<sub>2</sub>O e dihidrogenofosfato de 1-metil-4-[2 -(4 - hidroxifenil) piridínio] etenil através de experimentos de difração de raio-X.(Derrider et al. 1990) Os comprimentos calculados das ligações, O1-C2, C5-C8, C8-C9, C9-C10, C16 e N13-C16 de MePM também estão em excelente concordância com os valores experimentais.

(iii) A introdução de átomos de bromo à estrutura da sonda MePM resulta em mudanças graduais nas propriedades físico-químicas, como mostra as seguintes correlações lineares, onde (r) é coeficiente de correlação:

$$\text{pKa em água:} = 8.40167 - 1.575 (\text{número de átomos de Br}) \quad r = 0.9976 \quad (49)$$

$$\text{Comprimento da ligação O1-C2} = 0.12607 - 0.0007 (\text{número de átomos de Br}) \quad r = 0.9966 \quad (50)$$

$$\text{Comprimento da ligação C8-C9} = 0.1413 - 0.0003 (\text{número de átomos de Br}) \quad r = 1.000 \quad (51)$$

Tais efeitos também podem ser visualizados na resposta solvatocrômica das merocianinas conforme as correlações 52 e 53, a adição dos bromos diminui o coeficiente angular das retas:

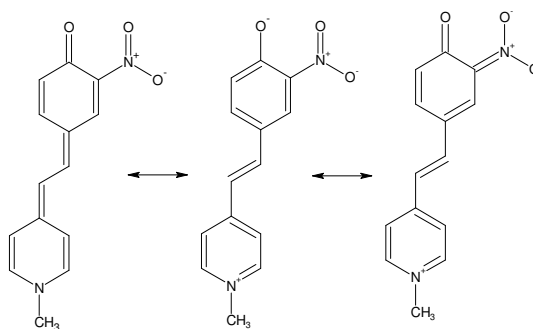
$$E_T(\text{MePMBr}) = 2.4559 + 0.9655 E_T(\text{MePM}), r = 0.9919, sd = 0.5667, n = 32 \quad (52)$$

$$E_T(\text{MePBR}_2) = 9.3835 + 0.8473 E_T(\text{MePM}), r = 0.9772, sd = 0.8248, n = 34 \quad (53)$$

Onde, dp = desvio padrão, n = número de solventes investigados.

Estes resultados refletem a interação do oxigênio do fenolato com o átomo de bromo, o qual saca elétrons, em detrimento do complexo de transferência de carga intra-molecular entre O1-N16.

Uma evidência adicional deste efeito (-I) do bromo sobre as propriedades das sondas é a comparação entre a extensão do efeito solvatocrômico das sondas fenolato de 2-nitro-4-[(E) 2-(1-metilpiridínio-4-il) etenil], MePNO<sub>2</sub> e MePM. Para a primeira, a diferença entre  $\lambda_{\text{máx}}$  entre piridina e etanol ( $\Delta\lambda = \lambda_{\text{máx, piridina}} - \lambda_{\text{máx, etanol}}$ ) é de 31 nm, quanto que para a segunda é de 93 nm. Tal efeito provém do maior efeito (-I, -M) do grupo NO<sub>2</sub> quando comparado com o bromo, isto é facilmente compreendido quando olhamos a Figura 20 e, comparamos os comprimentos de ligação, obtidos por cálculos DFT, para as sondas MePMNO<sub>2</sub> e MePMBR<sub>2</sub>, os da primeira são menores que os da segunda, para as ligações O1-C2 e C8-C9 em MePMNO<sub>2</sub>, 0.1247 e 0.1226, respectivamente e, para a sonda MePMBR<sub>2</sub>, 0.1407 e 0.1398.



**Figura 22.** Estruturas de ressonância representativas para a sonda MePMNO<sub>2</sub>.

Desta forma, as informações obtidas através dos cálculos teóricos foram satisfatoriamente correlacionadas com os dados experimentais, possibilitando o uso das mesmas na racionalização dos resultados solvatocrômicos, conforme já exposto. Por exemplo,  $\mu_{WB} > \mu_{RB}$  devido à presença de dois átomos de cloro no anel fenolatos;  $\mu$  de cada merocianina é maior que seu par correspondente, devido à maior distância entre as cargas e a estrutura essencialmente plana das merocianinas.

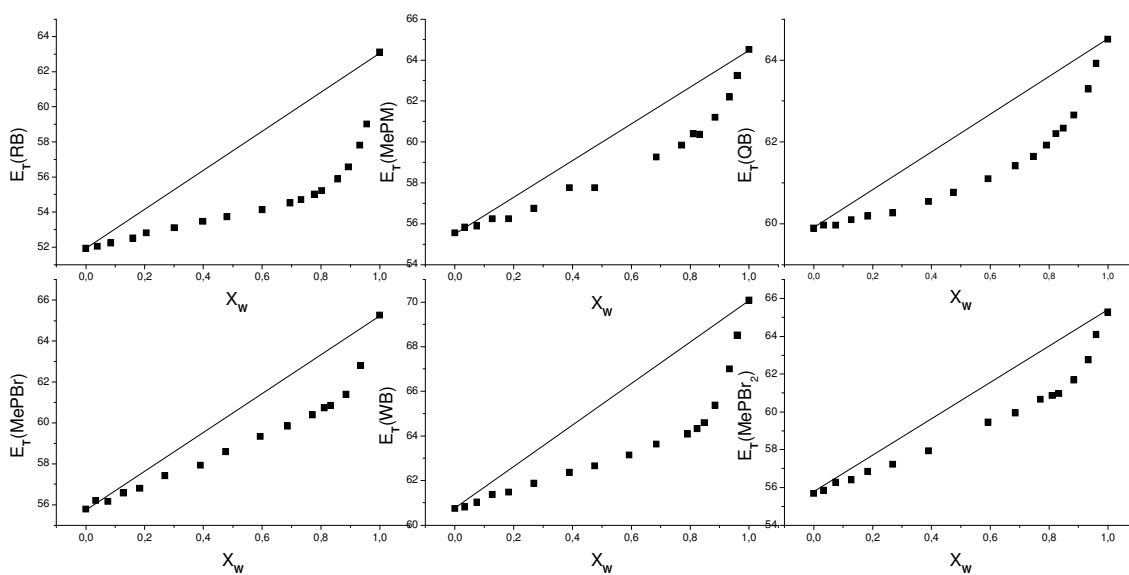
## 4.2. SOLVATAÇÃO POR MISTURAS BINÁRIAS

### 4.2.1. USO DE PARES DE SONDAS NO ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS

Após os pares de sondas (Figura 19) terem sido empregados com sucesso no estudo de solventes puros, intentou-se estender este estudo para misturas binárias. Em relação aos solventes, utilizou-se 12 solventes polares próticos, miscíveis com água na faixa inteira de composição. Estes incluem alcoóis mono e bifuncionais, tais como insaturados, clorados e alcoxialcoóis. O uso desta gama de alcoóis visa expandir a o intervalo de pK<sub>a</sub> e de log P dos solventes utilizados, e sistematizar

também o alcoóis utilizados. Os alcoóis utilizados foram metanol, etanol, 1-propanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-(1-propoxi)etanol, 2-(1-butoxi)etanol. As propriedades destes alcoóis podem ser encontradas na Tabela 1A do Apêndice. Todos os estudos foram efetuados à temperatura de 25°C

Desta forma, foram estudadas seis sondas em doze misturas binárias, numa faixa de fração molar de água de 0 a 1, totalizando um conjunto 72 experimentos. A Figura 23 mostra curvas típicas da dependência da  $E_T$ (sonda) na  $\chi_A$  para as sondas utilizadas. As regressões polinomiais de todas as curvas obtidas encontram-se nas Tabelas A5-A10 do Apêndice. O grau de polinômio utilizado no ajuste foi o que ofereceu melhor correlação, de acordo com o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e desvio padrão (sd).



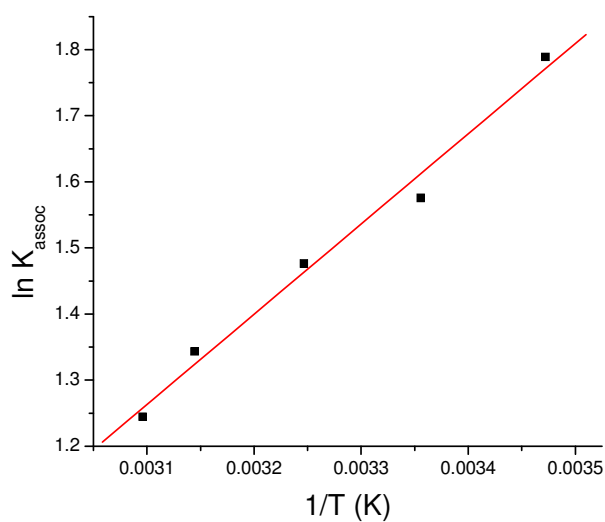
**Figura 23.** Dependência do  $E_T$ (sonda) sob  $\chi_A$  para as seis sondas estudadas a 25°C, em misturas álcool alílico- água. As linhas retas, ligando as extremidades os pontos referentes à polaridade dos solventes puros, representam o comportamento ideal da mistura. (Silva et al. 2009)

O próximo passo para compreensão da solvatação destas sondas pelas misturas utilizadas foi a aplicação do modelo de solvatação preferencial, explicitado no item 1.5. Para tanto, primeiramente, era necessário os valores das constantes de dissociação do agregado solvente-água ( $K_{\text{dissoc}}$ ), os quais são obtidos através dos valores de densidade da misturas binárias. Os valores para metanol, etanol, 1-propanol e todos os alcóxiálcoois já estavam disponíveis na literatura, de trabalhos anteriores.(Tada et al. 2003a;Tada et al. 2005) Valores inéditos para os demais solventes foram obtidos para as misturas binárias, nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 50 °C. As únicas exceções foram os alcoóis alílico e propargílico, para os quais as medidas foram realizadas apenas a 15, 20, 25 e 35 °C, tal fato deveu-se ao odor fortemente irritante deste solvente, o qual era agravado a temperaturas mais elevadas.

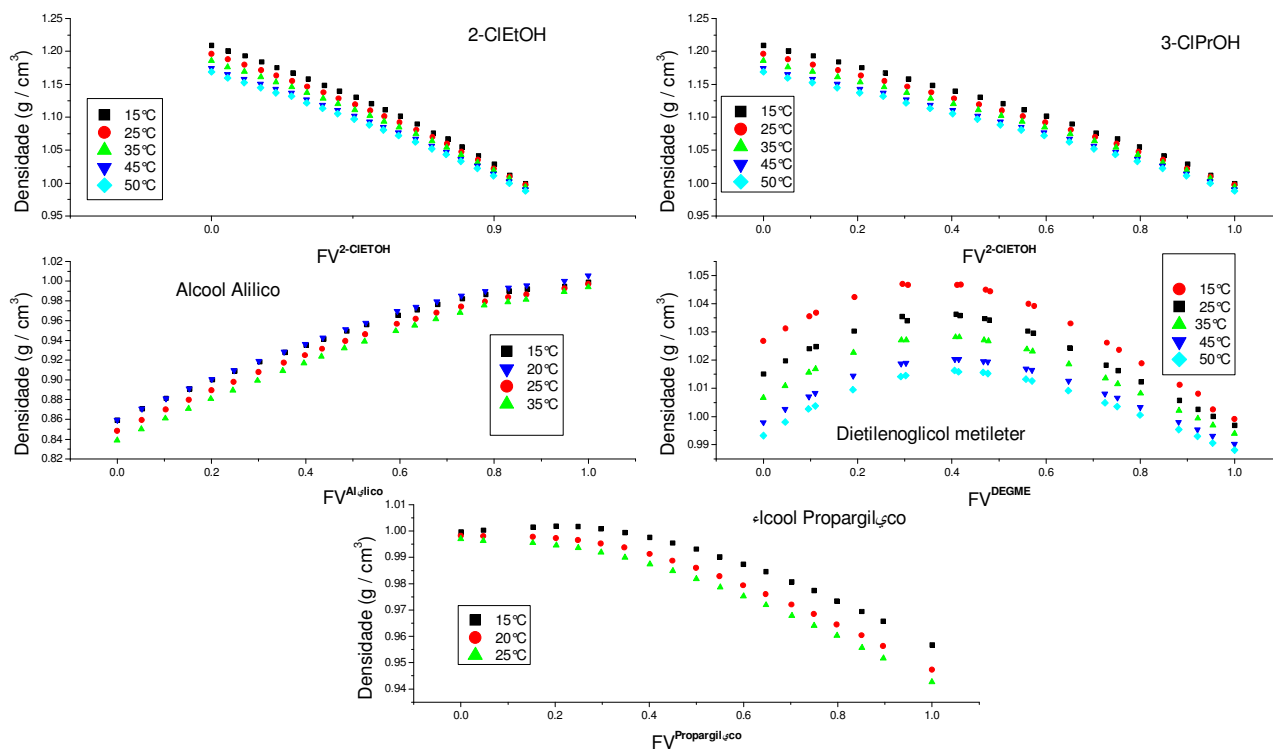
Na Tabela 10 encontram-se os valores de  $K_{\text{dissoc}}$  a 25 °C utilizados neste trabalho, uma vez que os dados de polaridade das sondas nas diferentes misturas binárias, também foram obtidos nesta mesma temperatura. Entretanto, a obtenção de constantes a outras temperaturas foi necessária, afim de validar a confiabilidade da constante a 25 °C, isto foi feito através da aplicação da equação de van't Hoff aos valores das constantes de associação ( $1/K_{\text{dissoc}}$ ). Todas as correlações apresentaram boa aplicabilidade desta equação, um exemplo típico pode ser visto na Figura 24, para 2-cloroetanol. As demais constantes podem ser encontradas na Tabela A11, do Apêndice. Na Figura 25 encontram-se os valores de densidade plotados em função da fração de volume do solvente.

**Tabela 10.** Valores das constantes de dissociação dos agregados ROH-A, a 25 °C

Solvente	$K_{\text{dissoc}}$	Solvente	$K_{\text{dissoc}}$
MeOH	0.0045	BuOEtOH	0.2222
EtOH	0.0357	DEGME	0.1050
1-PrOH	0.0813	CIEtOH	0.2069
MeOEtOH	0.0311	CIPrOH	0.4062
EtOEtOH	0.0800	Álcool alílico	0.1694
PrOEtOH	0.1429	Álcool Propargílico	0.2842



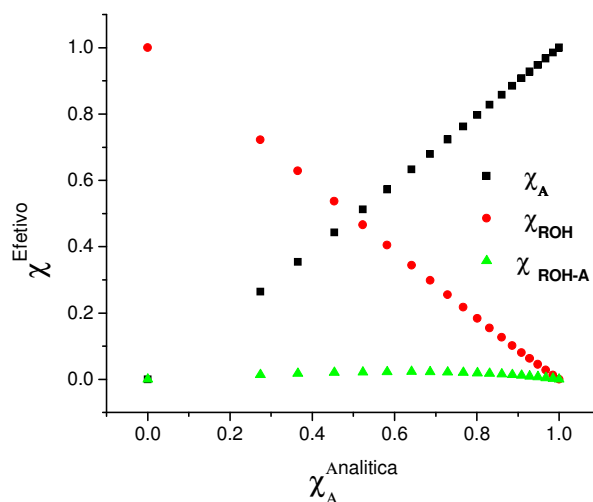
**Figura 24.** Aplicações da Eq. de van't Hoff para  $K_{\text{assoc}}$  ( $= 1/K_{\text{dissoc}}$ ) das misturas álcool alílico / água.



**Figura 25.** Comportamento da densidade das misturas água – álcool em função da fração de volume do álcool, a diversas temperaturas.

De posse dos valores de  $K_{\text{dissoc}}$ , os mesmos foram usados para calcular as concentrações efetivas de cada componente da mistura binária, ou seja, as concentrações de água, álcool e do agregado ROH-A. Na Figura 26 está a distribuição das espécies em função da fração molar de água analítica da água, para o 2-cloroetanol, esta é uma distribuição típica, bastante semelhante à dos demais alcoóis.





**Figura 26.** Distribuição das espécies; água (círculos vermelho), álcool(quadrados pretos) e do agregado água – álcool (triângulos verdes, para o 2-cloroetanol, a 25°C).

O ajuste da polaridade das misturas em função da fração molar efetiva de água resulta nos valores de  $E_T(\text{ROH-A})$ ,  $\varphi_A$  e de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$ , o valor de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  é obtido pela divisão de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  por  $\varphi_A$ . Os resultados destes ajustes encontram-se na Tabelas 11 – 16.

**Tabela 11.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda RB, nos diversos solventes, a 25 °C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(RB)_S$	$E_T(RB)_A$	$E_T(RB)_{S-A}$	$r^2$	Chi <sup>2</sup>
MeOH	1.37	0.51	3.71	7.27	55.39 [±0.06]	63.08 [±0.08]	56.63 [±0.20]	0.9990	0.0074
EtOH	1.36	0.40	15.73	39.03	52.14 [±0.09]	63.12 [±0.12]	53.83 [±0.32]	0.9990	0.0152
PrOH	1.73	0.34	186.11	547.38	50.59 [±0.09]	63.15 [±0.13]	52.66 [±0.18]	0.9989	0.0175
DEGME	1.07	0.32	19.44	60.20	50.61 [±0.01]	63.12 [±0.02]	50.92 [±0.18]	0.9999	0.0004
MeOEtOH	1.63	0.29	26.61	90.19	52.18 [±0.01]	63.11 [±0.02]	53.29 [±0.05]	0.9999	0.0003
EtOEtOH	1.47	0.28	38.11	138.07	51.04 [±0.01]	63.12 [±0.01]	51.10 [±0.10]	0.9999	0.0001
PrOEtOH	1.21	0.23	72.50	313.87	50.41 [±0.04]	63.11 [±0.05]	51.66 [±0.18]	0.9998	0.0024
BuOEtOH	1.08	0.19	78.43	417.18	50.02 [±0.03]	63.11 [±0.04]	52.64 [±0.06]	0.9999	0.0016
CIEtOH	1.21	0.29	131.28	448.06	55.14 [±0.01]	63.12 [±0.01]	55.48 [±0.02]	0.9999	0.0001
CIPrOH	1.14	0.28	190.13	679.03	52.97 [±0.05]	63.11 [±0.06]	53.66 [±0.17]	0.9996	0.0041
Álcool Alílico	1.28	0.37	89.48	243.81	51.92 [±0.02]	63.11 [±0.02]	53.15 [±0.09]	0.9999	0.0005
Álcool Propargílico	0.90	0.41	78.46	192.30	55.69 [±0.01]	63.11 [±0.01]	55.96 [±0.09]	0.9999	0.0002

**Tabela 12.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePM, nos diversos solventes, a 25 °C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(\text{MePM})_S$	$E_T(\text{MePM})_A$	$E_T(\text{MePM})_{S-A}$	$r^2$	Chi <sup>2</sup>
MeOH	1.09	0.37	1.42	3.78	58.97 [0.02]	64.56 [±0.02]	60.34 [±0.18]	0.9999	0.0005
EtOH	1.51	0.35	13.25	37.76	56.34 [±0.04]	64.38 [±0.06]	58.68 [±0.25]	0.9996	0.0038
PrOH	1.31	0.27	23.28	84.96	54.63 [±0.06]	64.58 [±0.07]	58.57 [±0.26]	0.9995	0.0005
DEGME	0.94	0.34	4.66	13.66	54.37 [±0.01]	64.38 [±0.01]	54.80 [±0.32]	0.9999	0.0001
MeOEtOH	1.26	0.32	6.89	21.72	55.51 [±0.11]	64.50 [±0.13]	57.80 [±0.89]	0.9984	0.0171
EtOEtOH	1.19	0.29	13.10	45.50	54.23 [±0.06]	64.53 [±0.08]	57.50 [±0.58]	0.9995	0.0062
PrOEtOH	1.05	0.25	17.32	69.27	53.55 [±0.12]	64.49 [±0.12]	58.40 [±0.77]	0.9987	0.0164
BuOEtOH	0.98	0.23	14.32	63.10	52.89 [±0.19]	64.42 [±0.20]	58.98 [±2.52]	0.9787	0.0399
Cl-EtOH	1.13	0.21	16.14	75.06	58.46 [±0.12]	64.52 [±0.16]	59.51 [±2.48]	0.9952	0.0263
ClPrOH	1.11	0.19	38.10	195.36	55.97 [±0.11]	65.54 [±0.15]	58.33 [±1.27]	0.9974	0.0215
Álcool Alílico	1.33	0.28	43.20	152.64	55.67 [±0.11]	64.53 [±0.15]	58.74 [±1.03]	0.9980	0.0243
Álcool Propargílico	1.38	0.39	63.71	255.04	59.19 [±0.06]	64.48 [±0.08]	60.45 [±0.59]	0.9984	0.0063

**Tabela 13.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda QB, nos diversos solventes, a 25 °C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(QB)_S$	$E_T(QB)_A$	$E_T(QB)_{S-A}$	$r^2$	Chi <sup>2</sup>
MeOH	0.95	0.38	1.17	3.08	60.77 [±0.03]	64.78 [±0.03]	61.79 [±0.35]	0.9995	0.0011
EtOH	1.21	0.35	5.05	14.48	59.32 [±0.03]	64.90 [±0.03]	60.68 [±0.33]	0.9998	0.0010
PrOH	1.36	0.30	29.57	96.96	58.65 [±0.03]	64.55 [±0.04]	61.00 [±0.14]	0.9995	0.0022
DEGME	0.80	0.31	4.91	15.94	58.15 [±0.03]	64.51 [±0.04]	59.57 [±1.20]	0.9997	0.0013
MeOEtOH	1.31	0.34	4.82	14.31	59.64 [±0.05]	64.71 [±0.06]	59.74 [±1.99]	0.9990	0.0040
EtOEtOH	1.23	0.31	11.84	37.57	58.93 [±0.04]	64.51 [±0.05]	59.53 [±0.88]	0.9993	0.0032
PrOEtOH	1.06	0.28	15.25	54.29	58.73 [±0.05]	64.70 [±0.05]	60.19 [±0.49]	0.9992	0.0031
BuOEtOH	0.99	0.24	16.45	69.12	58.87 [±0.06]	64.42 [±0.06]	61.27 [±0.07]	0.9988	0.0042
CIEtOH	1.49	0.31	99.57	319.13	61.02 [±0.01]	64.51 [±0.02]	61.25 [±0.14]	0.9999	0.0003
CIPrOH	1.35	0.30	194.55	652.86	59.98 [±0.04]	64.53 [±0.06]	60.61 [±0.37]	0.9988	0.0036
Álcool alílico	1.39	0.25	42.12	171.21	59.93 [±0.03]	64.53 [±0.05]	60.49 [±0.61]	0.9993	0.0021
Álcool Propargílico	1.42	0.28	81.99	293.87	61.92 [±0.03]	64.49 [±0.05]	61.95 [±0.74]	0.9977	0.0025

**Tabela 14.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePMBr, nos diversos solventes, a 25 °C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T$ (MePMBr) <sub>S</sub>	$E_T$ (MePMBr) <sub>A</sub>	$E_T$ (MePMBr) <sub>S-A</sub>	$r^2$	Chi <sup>2</sup>
MeOH	1.10	0.34	1.60	4.71	59.43 [±0.05]	65.08 [±0.07]	61.19 [±0.35]	0.9990	0.0053
EtOH	1.25	0.31	4.29	13.67	55.96 [±0.07]	65.15 [±0.09]	60.27 [±0.44]	0.9993	0.0085
PrOH	1.34	0.30	27.89	94.23	54.69 [±0.10]	65.19 [±0.13]	59.23 [±0.34]	0.9986	0.0188
DEGME	1.03	0.36	4.91	13.58	55.16 [±0.05]	65.14 [±0.07]	55.34 [±2.26]	0.9996	0.0043
MeOEtOH	1.32	0.38	5.05	13.26	56.17 [±0.07]	65.25 [±0.10]	58.80 [±0.54]	0.9991	0.0106
EtOEtOH	1.26	0.31	13.50	42.87	54.90 [±0.08]	65.26 [±0.09]	58.19 [±0.60]	0.9994	0.0089
PrOEtOH	1.16	0.28	22.01	77.50	54.05 [±0.17]	65.13 [±0.19]	59.16 [±0.80]	0.9971	0.0382
BuOEtOH	1.07	0.26	32.69	123.81	53.68[±0.11]	65.13 [±0.14]	60.08 [±0.49]	0.9986	0.0189
CIEtOH	1.26	0.20	20.03	99.64	59.08 [±0.09]	65.26 [±0.13]	60.08 [±2.38]	0.9971	0.0161
CIPrOH	1.15	0.17	57.90	342.59	56.16 [±0.02]	65.14 [±0.03]	59.38 [±0.15]	0.9999	0.0010
Álcool Alílico	1.35	0.34	55.57	163.43	55.95 [±0.10]	65.28 [±0.13]	59.61[±0.54]	0.9983	0.0179
Álcool Propargílico	1.41	0.36	91.08	252.31	59.30 [±0.05]	65.25 [±0.07]	60.99 [±0.36]	0.9990	0.0047

**Tabela 15.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda WB, nos diversos solventes, a 25°C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(WB)_S$	$E_T(WB)_A$	$E_T(WB)_{S-A}$	$r^2$	Chi <sup>2</sup>
MeOH	1.06	0.60	2.21	3.68	64.50 [±0.01]	70.01 [±0.01]	65.61[±0.09]	0.9999	0.0003
EtOH	1.28	0.55	11.48	20.73	61.09 [±0.02]	70.17 [±0.03]	62.38[±0.19]	0.9999	0.0010
PrOH	1.70	0.26	149.21	563.04	59.08 [±0.06]	70.32 [±0.09]	62.26[±0.13]	0.9993	0.0093
DEGME	0.80	0.51	4.54	8.85	57.86 [±0.04]	70.08 [±0.05]	58.12 [±1.08]	0.9998	0.0022
MeOEtOH	1.17	0.48	5.66	11.81	59.96 [±0.02]	70.20 [±0.03]	60.71 [±0.42]	0.9999	0.0008
EtOEtOH	1.29	0.41	23.47	56.55	58.80 [±0.05]	70.53 [±0.07]	59.37 [±0.66]	0.9997	0.0047
PrOEtOH	1.10	0.28	27.20	95.43	58.23 [±0.05]	70.53 [±0.22]	60.19 [±1.32]	0.9963	0.0508
BuOEtOH	0.99	0.19	56.45	294.02	57.47 [±0.07]	70.15 [±0.07]	61.55 [±0.13]	0.9996	0.0048
ClEtOH	1.34	0.32	130.65	404.50	63.61 [±0.02]	70.08 [±0.03]	64.06 [±0.11]	0.9998	0.0009
ClPrOH	1.13	0.23	207.07	884.91	61.51 [±0.02]	70.08 [±0.03]	62.86 [±0.05]	0.9998	0.0007
Álcool Alílico	1.16	0.31	224.15	720.75	60.69 [±0.03]	70.09 [±0.05]	62.76 [±0.14]	0.9997	0.0028
Álcool Propargílico	1.57	0.42	372.28	894.91	64.28 [±0.03]	70.09 [±0.04]	65.10 [±0.13]	0.9996	0.00158

**Tabela 16.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para a sonda MePMBr, nos diversos solventes, a 25 °C.

Solvente	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/ROH}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(\text{MePMBr}_2)_S$	$E_T(\text{MePMBr}_2)_A$	$E_T(\text{MePMBr}_2)_{S-A}$	$r^2$	$\text{Chi}^2$
MeOH	1.01	0.58	1.80	3.12	59.27 [±0.03]	65.27 [±0.02]	60.99 [±0.03]	0.9999	0.0008
EtOH	1.39	0.46	7.59	16.45	56.16 [±0.08]	65.30 [±0.10]	60.48 [±0.37]	0.9990	0.0122
1-PrOH	1.36	0.21	32.55	151.38	54.95 [±0.08]	65.42 [±0.11]	59.68 [±0.25]	0.9990	0.0133
DEGME	1.10	0.28	7.87	28.01	55.57 [±0.05]	65.30 [±0.06]	56.25 [±1.75]	0.9997	0.0042
MeOEtOH	1.37	0.32	8.30	26.28	57.02 [±0.04]	65.24 [±0.07]	59.17 [±0.39]	0.9995	0.0049
EtOEtOH	1.36	0.27	14.13	51.58	55.64 [±0.08]	65.26 [±0.10]	58.94 [±0.61]	0.9992	0.0141
PrOEtOH	1.28	0.25	35.16	138.44	54.75 [±0.11]	65.28 [±0.14]	58.98 [±0.54]	0.9984	0.0200
BuOEtOH	1.21	0.24	55.14	230.73	54.34 [±0.07]	65.28 [±0.09]	59.72 [±0.30]	0.9992	0.0090
ClEtOH	1.40	0.18	51.25	289.56	59.12 [±0.06]	65.25 [±0.09]	60.16 [±0.69]	0.9984	0.0089
ClPrOH	1.22	0.14	79.76	557.80	56.27 [±0.03]	65.28 [±0.05]	59.41 [±0.19]	0.9998	0.0022
Álcool Alílico	1.49	0.24	96.77	398.24	55.85 [±0.11]	65.35 [±0.16]	59.79 [±0.52]	0.9980	0.0278
Álcool Propargílico	1.52	0.25	103.42	415.32	59.24 [±0.00]	65.27 [±0.00]	60.76 [±0.00]	1.0000	0.0000

A qualidade dos ajustes pode ser conferido pelos excelentes valores de  $r^2$  e  $\chi^2$  e, pela também excelente concordância entre os valores experimentais e calculados de  $E_T(\text{sonda})$ , em ambos os solventes puros.

Analisando os resultados da aplicação do modelo, algumas constatações devem ser feitas:

(i)-Como pode ser observado, os valores de  $(m)$  são próximos a 1 (81% dos valores obtidos estão entre 1 e 1,5), indicando que apenas uma molécula afeta de forma significativa a resposta solvatocrômica da sonda.

(ii)-As sondas são solvatadas, preferencialmente, pelas espécies menos polares, em detrimento da água, que é o componente mais polar da mistura. Isto é constatado pelo fato que todos  $\varphi_{A/S}$  são  $<1$  e todas  $\varphi_{S-A/A} \gg 1$ , que indica que a água não é eficiente para deslocar o álcool puro ou o agregado da camada de solvatação das sondas. As três espécies podem interagir com a sonda através de ligações de hidrogênio, entretanto, tanto o álcool como o agregado, podem solvatar a sonda por interações hidrofóbicas. A importância desta interação já foi evidenciada no item anterior, quando estudamos os solventes puros. Além disto, a ordem observada é  $\varphi_{A/MeOH} > \varphi_{A/PrOH} > \varphi_{A/MeOEtOH} > \varphi_{A/BuOEtOH}$  para todas as sonda, ou seja, a água é mais eficiente para deslocar solventes que são ácidos mais fortes (MeOH ou MeOEtOH,  $pK_a = 15,5$  e  $14,8$ , respectivamente) e, menos hidrofóbicos ( $\log P = -0,77$  e  $-0,77$ ), do que outros que são ácidos mais fracos (1-PrOH ou BuOEtOH,  $pK_a = 16,1$  e  $15,3$ , respectivamente) e, mais hidrofóbicos ( $\log P = 0,25$  e  $0,83$ , respectivamente). A importância deste tipo de interação também pode ser observada quando observamos isoladamente os pares de sondas, cada par possui  $pK_a$  muito semelhante, mas diferem bastante na hidrofobicidade. Na maior parte dos casos o



que se observa é que a sonda mais hidrofóbica do par possui maior valor de  $\varphi_{A/ROH}$ .

Em todos os casos, os valores de  $E_T(\text{sonda})_{ROH-W}$  encontram-se entre os valores de  $E_T(\text{sonda})_S$  e  $E_T(\text{sonda})_A$  e, em geral, muito mais próximo de  $E_T(\text{sonda})_S$  que de  $E_T(\text{sonda})_A$ .

Em princípio, os valores de  $\varphi$  são dependentes das propriedades da mistura binária e, se isto é verdadeiro, a equação de Taft-Kamlet-Abboud (eqs. 3 e 4) deve ser aplicável e capaz de racionalizar estas constantes em função das propriedades do solvente. Entretanto, os parâmetros do solvente, no caso, das misturas binárias, necessários para a aplicação da equação de Taft-Kamlet-Abboud não encontravam-se na literatura. Assim, decidiu-se por determinar tais parâmetros; ver os itens 1.4 e 3.7. Utilizaram-se misturas binárias com  $\chi_A$  igual a 0.2, 0.4, 0.6, e 0.8 e temperatura de 25°C. Os valores encontrados estão na Tabela 17.

**Tabela 17.** Parâmetros solvatocrômicos para as misturas binárias, a 25°C.

Solvente	$\chi_A$	$\alpha_{MB}$	$\beta_{MB}$	$\pi^*_{BM}$
MeOH	0.2	0.95	0.69	0.76
	0.4	0.96	0.61	0.88
	0.6	0.98	0.53	0.99
	0.8	1.03	0.50	1.10
EtOH	0.2	0.76	0.93	0.61
	0.4	0.78	0.81	0.76
	0.6	0.83	0.70	0.89
	0.8	0.91	0.64	0.97
PrOH	0.2	0.73	0.55	0.93
	0.4	0.75	0.52	0.98
	0.6	0.77	0.50	1.01

	0.8	0.78	0.47	1.06
MeOEtOH	0.2	0.67	0.41	1.07
	0.4	0.68	0.38	1.11
	0.6	0.70	0.37	1.15
	0.8	0.73	0.35	1.20
EtOEtOH	0.2	0.69	0.34	1.03
	0.4	0.71	0.31	1.08
	0.6	0.73	0.28	1.11
	0.8	0.74	0.26	1.16
PrOEtOH	0.2	0.67	0.37	0.98
	0.4	0.69	0.35	1.02
	0.6	0.71	0.33	1.06
	0.8	0.73	0.31	1.11
BuOEtOH	0.2	0.71	0.32	0.98
	0.4	0.73	0.29	1.02
	0.6	0.74	0.28	1.04
	0.8	0.76	0.26	1.08
DEGME	0.2	0.56	0.34	1.11
	0.4	0.59	0.31	1.14
	0.6	0.61	0.30	1.17
	0.8	0.64	0.29	1.22
ClEtOH	0.2	0.75	0.43	1.17
	0.4	0.77	0.39	1.19
	0.6	0.79	0.35	1.21
	0.8	0.81	0.30	1.23
ClPrOH	0.2	0.59	0.33	1.15
	0.4	0.61	0.30	1.18
	0.6	0.63	0.29	1.20
	0.8	0.66	0.27	1.22
Álcool alílico	0.2	0.66	0.39	1.06
	0.4	0.68	0.38	1.09

	0.6	0.70	0.36	1.11
	0.8	0.73	0.35	1.15
Álcool Propargílico	0.2	0.71	0.34	1.13
	0.4	0.74	0.33	1.16
	0.6	0.76	0.32	1.18
	0.8	0.79	0.31	1.21

Os valores dispostos na Tabela 17 foram correlacionados com os valores  $\varphi$ . Vale ressaltar que os coeficientes da equação 3 serão apresentados normalizados ( $\beta_{\text{estatístico}}$ ), para tornar viável a comparação de grandezas com escalas diferentes.

Embora nós optamos por determinar os parâmetros para as misturas binárias contendo, pode-se considerar a seguinte aproximação: como  $\varphi_{A/S}$  é menor que um, e é muito menor que  $\varphi_{ROH-A/A}$ , as propriedades da camada de solvatação da sonda podem ser descritas pelas propriedades dos solventes orgânicos puros. Portanto, nós incluímos em nossos cálculos um esta aproximação também.

Afim de avaliar o número mínimo de variáveis necessários para descrever de forma satisfatória o comportamento dos  $\varphi$ 's, a equação 3 foi aplicada com dois, três ou quatro parâmetros. Foram obtidos os seguintes resultados:

(i)-Para  $\varphi_{A/S}$ , a aplicação da equação (3) com apenas dois parâmetros resultou em coeficientes de correlação baixos, o melhor resultado foi atingido utilizando-se  $\alpha$  e  $\pi^*$ , ver a Tabela A12, do Apêndice. E em muitos casos, observou-se que a acidez do meio ( $\alpha$ ) possui maior importância que a polarizibilidade/ dipolarizibilidade ( $\pi^*$ ).

(ii)- Para três parâmetros, os resultados com melhor correlação foram  $\varphi_{A/S}$  em função  $\alpha, \beta$  e  $\pi^*$  e em função de  $\alpha, \pi^*$  e  $\log P$ . O uso da lipofilicidade do solvente ( $\log P$ ), no lugar da basicidade ( $\beta$ ) resultou em melhores correlações (maior  $r^2$ ). Tal fato

evidência como funciona o mecanismo de competição pela camada de solvatação da sonda entre a água e o solvente orgânico. Os resultados podem ser conferidos nas Tabelas 18 e 19.

**Tabela 18.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\phi_{A/ROH}$  sob  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$r^2$
RB	0	$0.79 \pm 0.17$	$-0.18 \pm 0.30$	$0.41 \pm 0.33$	0.8230
	0.2	$0.79 \pm 0.19$	$0.00 \pm 0.32$	$0.61 \pm 0.37$	0.7936
	0.4	$0.78 \pm -0.10$	$-0.10 \pm 0.27$	$0.46 \pm 0.30$	0.8236
	0.6	$0.81 \pm 0.15$	$-0.11 \pm 0.23$	$0.47 \pm 0.24$	0.8633
	0.8	$0.88 \pm 0.14$	$-0.13 \pm 0.20$	$0.45 \pm 0.20$	0.8917
MC	0	$0.67 \pm 0.15$	$0.58 \pm 0.30$	$-0.59 \pm 0.20$	0.8560
	0.2	$0.67 \pm 0.16$	$0.72 \pm 0.28$	$0.80 \pm 0.32$	0.8494
	0.4	$0.67 \pm 0.13$	$0.62 \pm 0.21$	$0.68 \pm 0.24$	0.8922
	0.6	$0.68 \pm 0.12$	$0.59 \pm 0.19$	$0.63 \pm 0.20$	0.9060
	0.8	$0.76 \pm 0.12$	$0.54 \pm 0.18$	$0.56 \pm 0.18$	0.9105
QB	0	$0.81 \pm 0.19$	$0.74 \pm 0.34$	$0.97 \pm 0.38$	0.7720
	0.2	$0.82 \pm 0.20$	$0.92 \pm 0.34$	$1.22 \pm 0.40$	0.7709
	0.4	$0.80 \pm 0.17$	$0.76 \pm 0.27$	$1.01 \pm 0.30$	0.8273
	0.6	$0.81 \pm 0.17$	$0.69 \pm 0.26$	$0.93 \pm 0.28$	0.8182
	0.8	$0.90 \pm 0.19$	$0.63 \pm 0.27$	$0.83 \pm 0.27$	0.8017
MePBr	0	$0.79 \pm 0.18$	$0.57 \pm 0.33$	$0.85 \pm 0.36$	0.7915

	0.2	$0.81 \pm 0.18$	$0.76 \pm 0.31$	$1.11 \pm 0.36$	0.8141
	0.4	$0.80 \pm 0.14$	$0.64 \pm 0.22$	$0.96 \pm 0.25$	0.8830
	0.6	$0.79 \pm 0.16$	$0.55 \pm 0.24$	$0.85 \pm 0.6$	0.8441
	0.8	$0.87 \pm 0.17$	$0.51 \pm 0.24$	$0.78 \pm 0.25$	0.8337
WB	0	$0.76 \pm 0.19$	$0.81 \pm 0.35$	$1.00 \pm 0.39$	0.7598
	0.2	$0.77 \pm 0.20$	$0.95 \pm 0.35$	$1.22 \pm 0.40$	0.7613
	0.4	$0.75 \pm 0.17$	$0.81 \pm 0.28$	$1.04 \pm 0.31$	0.8102
	0.6	$0.78 \pm 0.15$	$0.77 \pm 0.23$	$0.99 \pm 0.25$	0.8554
	0.8	$0.83 \pm 0.16$	$0.71 \pm 0.23$	$0.88 \pm 0.23$	0.8523
MePBr <sub>2</sub>	0	$0.88 \pm 0.18$	$0.29 \pm 0.33$	$0.40 \pm 0.37$	0.7862
	0.2	$0.87 \pm 0.22$	$0.48 \pm 0.37$	$0.64 \pm 0.43$	0.7279
	0.4	$0.86 \pm 0.20$	$0.37 \pm 0.32$	$0.49 \pm 0.36$	0.7502
	0.6	$0.92 \pm 0.16$	$0.38 \pm 0.24$	$0.50 \pm 0.26$	0.8491
	0.8	$0.96 \pm 0.17$	$0.36 \pm 0.24$	$0.51 \pm 0.25$	0.8359

**Tabela 19.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\phi_{A/ROH}$  sob  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$0.74 \pm 0.18$	$0.44 \pm 0.25$	$-0.19 \pm 0.21$	0.7373
	0.2	$0.70 \pm 0.10$	$-0.43 \pm 0.25$	$-0.28 \pm 0.20$	0.8398
	0.4	$0.73 \pm 0.18$	$0.41 \pm 0.26$	$-0.18 \pm 0.22$	0.8359
	0.6	$0.78 \pm 0.16$	$0.45 \pm 0.24$	$-0.14 \pm 0.20$	0.8675
	0.8	$0.85 \pm 0.15$	$0.44 \pm 0.19$	$-0.14 \pm 0.18$	0.8940

MC	0	$0.34 \pm 0.09$	$-0.23 \pm 0.13$	$-0.59 \pm 0.10$	0.9571
	0.2	$0.31 \pm 0.10$	$-0.23 \pm 0.15$	$-0.63 \pm 0.12$	0.9401
	0.4	$0.32 \pm 0.11$	$-0.23 \pm 0.16$	$-0.61 \pm 0.13$	0.9409
	0.6	$0.33 \pm 0.09$	$-0.23 \pm 0.14$	$-0.63 \pm 0.12$	0.9547
	0.8	$0.34 \pm 0.08$	$-0.18 \pm 0.11$	$-0.60 \pm 0.10$	0.9669
QB	0	$0.38 \pm 0.11$	$-0.11 \pm 0.15$	$-0.78 \pm 0.12$	0.9409
	0.2	$0.35 \pm 0.11$	$-0.11 \pm 0.16$	$-0.82 \pm 0.13$	0.9304
	0.4	$0.37 \pm 0.11$	$-0.13 \pm 0.16$	$-0.80 \pm 0.13$	0.9376
	0.6	$0.36 \pm 0.11$	$-0.15 \pm 0.16$	$-0.82 \pm 0.14$	0.9404
	0.8	$0.37 \pm 0.11$	$-0.10 \pm 0.14$	$-0.80 \pm 0.13$	0.9468
MePBr	0	$0.45 \pm 0.14$	$0.02 \pm 0.20$	$-0.60 \pm 0.17$	0.8956
	0.2	$0.43 \pm 0.13$	$0.03 \pm 0.20$	$-0.65 \pm 0.16$	0.8980
	0.4	$0.47 \pm 0.13$	$0.06 \pm 0.20$	$-0.58 \pm 0.16$	0.9068
	0.6	$0.45 \pm 0.14$	$0.02 \pm 0.21$	$-0.61 \pm 0.18$	0.8978
	0.8	$0.46 \pm 0.15$	$0.07 \pm 0.19$	$-0.59 \pm 0.17$	0.8982
WB	0	$0.32 \pm 0.14$	$-0.13 \pm 0.19$	$-0.77 \pm 0.16$	0.9008
	0.2	$0.30 \pm 0.13$	$-0.14 \pm 0.20$	$-0.81 \pm 0.16$	0.8955
	0.4	$0.30 \pm 0.14$	$-0.13 \pm 0.21$	$-0.79 \pm 0.18$	0.8921
	0.6	$0.33 \pm 0.13$	$-0.11 \pm 0.20$	$-0.78 \pm 0.17$	0.9087
	0.8	$0.36 \pm 0.13$	$-0.06 \pm 0.16$	$-0.75 \pm 0.15$	0.9236
MePBr <sub>2</sub>	0	$0.68 \pm 0.18$	$-0.06 \pm 0.25$	$-0.38 \pm 0.21$	0.8391
	0.2	$0.61 \pm 0.19$	$-0.09 \pm 0.28$	$-0.48 \pm 0.22$	0.7965

	0.4	$0.63 \pm 0.20$	$-0.09 \pm 0.30$	$-0.42 \pm 0.25$	0.7891
	0.6	$0.70 \pm 0.16$	$-0.04 \pm 0.24$	$-0.38 \pm 0.21$	0.8682
	0.8	$0.70 \pm 0.18$	$0.04 \pm 0.23$	$-0.356 \pm 0.22$	0.8454

(iii)-O uso de quatro parâmetros para descrever  $\varphi_{A/ROH}$  apresentou o melhor coeficiente de correlação ( $r^2$ ) entre todas as possibilidades. Embora o número de solventes empregados não seja suficiente para sustentar a generalidade desta conclusão, ainda assim, há de se observar que para todos os casos, com exceção de RB, a lipofilicidade apresenta maior importância que a basicidade do solvente. Os resultados encontram-se na Tabela A13, do Apêndice.

(iv)- Para  $\varphi_{ROH-A/A}$ , os resultados utilizando dois descritores tiveram coeficientes de correlação ruins, porém, os que continham  $\log P$ , apresentaram melhores resultados. Os resultados mais representativos encontram-se nas Tabelas A14 e A15 do Apêndice. As correlações com três parâmetros ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ , ou  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ ) para  $\varphi_{ROH-A/A}$ , tiveram melhores coeficientes de correlação com o primeiro conjunto de descritores. Além disso, o uso de  $\log P$ , ao invés de  $\beta$  resultou em erros relativamente maiores em  $\beta_{\text{Estatístico}}$ . Estes resultados podem ser encontrados nas Tabelas A16 – A18, do Apêndice. O uso de quatro descritores,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ , e  $\log P$ , resultou em melhores correlações em relação ao uso de apenas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$ , em especial, para as sondas RB e MePMB<sub>r2</sub>. A curiosidade neste caso é que a basicidade apresenta-se como a propriedade estatisticamente mais significativa para explicar  $\varphi_{ROH-A/A}$  de RB. Os dados referentes a esta correlação encontram-se na Tabela A19, do Apêndice.

(v)-O comportamento de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$ , em todas as correlações, foi bastante semelhante ao já descrito para  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$ . Ou seja, as correlações com dois descritores apresentaram coeficientes de correlação baixos ( $r^2$ ), já com três descritores,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$  foi a que apresentou melhor qualidade do resultado, com maior valor de  $r^2$ . O uso de quatro descritores  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ , resultou em melhores correlações. A basicidade do meio mostrou-se estatisticamente significativa, como a propriedade mais importante. Os resultados da correlação de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  com  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$  encontra-se na Tabela 20; os demais resultados (com dois, três e quatro parâmetros), encontram-se nas Tabelas A20 - A24, do Apêndice.

**Tabela 20.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.27 \pm 0.23$	$-0.59 \pm 0.42$	$-1.0 \pm 0.47$	0.6522
	0.2	$-0.27 \pm 0.23$	$-0.64 \pm 0.40$	$-1.13 \pm 0.47$	0.6780
	0.4	$-0.22 \pm 0.23$	$-0.49 \pm 0.37$	$-0.95 \pm 0.42$	0.6642
	0.6	$-0.30 \pm 0.21$	$-0.49 \pm 0.33$	$-0.92 \pm 0.35$	0.7121
	0.8	$-0.40 \pm 0.23$	$-0.44 \pm 0.33$	$-0.82 \pm 0.33$	0.6979
MC	0	$-0.24 \pm 0.11$	$-1.49 \pm 0.20$	$-0.47 \pm 0.22$	0.9192
	0.2	$-0.26 \pm 0.11$	$-1.52 \pm 0.20$	$-0.59 \pm 0.23$	0.9223
	0.4	$-0.22 \pm 0.12$	$-1.42 \pm 0.19$	$-0.47 \pm 0.21$	0.9110
	0.6	$-0.27 \pm 0.10$	$-1.42 \pm 0.16$	$-0.45 \pm 0.17$	0.9324
	0.8	$-0.31 \pm 0.10$	$-1.41 \pm 0.15$	$-0.45 \pm 0.15$	0.9379
QB	0	$-0.16 \pm 0.11$	$-0.78 \pm 0.20$	$-0.40 \pm 0.22$	0.9228
	0.2	$-0.17 \pm 0.12$	$-0.77 \pm 0.20$	$-0.42 \pm 0.23$	0.9213



	0.4	$-0.14 \pm 0.12$	$-0.66 \pm 0.20$	$-0.27 \pm 0.22$	0.9052
	0.6	$-0.15 \pm 0.12$	$-0.66 \pm 0.18$	$-0.26 \pm 0.20$	0.9099
	0.8	$-0.17 \pm 0.12$	$-0.66 \pm 0.18$	$-0.26 \pm 0.18$	0.9112
MePBr	0	$-0.44 \pm 0.10$	$-1.54 \pm 0.19$	$-0.65 \pm 0.20$	0.9330
	0.2	$-0.47 \pm 0.10$	$-1.59 \pm 0.17$	$-0.78 \pm 0.20$	0.9390
	0.4	$-0.44 \pm 0.11$	$-1.46 \pm 0.17$	$-0.61 \pm 0.19$	0.9286
	0.6	$-0.47 \pm 0.08$	$-1.45 \pm 0.13$	$-0.60 \pm 0.14$	0.9551
	0.8	$-0.53 \pm 0.08$	$-1.44 \pm 0.11$	$-0.59 \pm 0.11$	0.9642
WB	0	$-0.14 \pm 0.14$	$-1.40 \pm 0.26$	$-0.44 \pm 0.29$	0.8694
	0.2	$-0.17 \pm 0.15$	$-1.42 \pm 0.25$	$-0.56 \pm 0.29$	0.8754
	0.4	$-0.13 \pm 0.14$	$-1.34 \pm 0.23$	$-0.47 \pm 0.26$	0.8689
	0.6	$-0.19 \pm 0.13$	$-1.36 \pm 0.20$	$-0.48 \pm 0.21$	0.8943
	0.8	$-0.25 \pm 0.13$	$-1.36 \pm 0.18$	$-0.47 \pm 0.19$	0.9061
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.44 \pm 0.10$	$-1.50 \pm 0.18$	$-0.68 \pm 0.19$	0.9399
	0.2	$-0.47 \pm 0.12$	$-1.50 \pm 0.20$	$-0.73 \pm 0.23$	0.9200
	0.4	$-0.44 \pm 0.10$	$-1.41 \pm 0.17$	$-0.62 \pm 0.19$	0.9325
	0.6	$-0.47 \pm 0.08$	$-1.40 \pm 0.12$	$-0.62 \pm 0.13$	0.9596
	0.8	$-0.52 \pm 0.09$	$-1.38 \pm 0.13$	$-0.58 \pm 0.13$	0.9551

(vi)-Um fato interessante, que se pode observar a partir de todas as correlações apresentadas é que tanto o uso dos parâmetros da mistura, como o uso dos parâmetros dos solventes puros, *utilizados como uma aproximação*, resultaram em resultados muito próximos. Isto leva a inferir que as mesmas conclusões podem ser tiradas tanto usando os parâmetros para mistura, como os parâmetros dos solventes orgânicos puros. Isto ainda é corroborado pelo fato de ROH e ROH-A solvatarem a sonda preferencialmente, em detrimento da água, o que nos leva a concluir que as características do álcool é que são dominantes e, logo, tal aproximação é válida.

(vii)- Outro fato que chama a atenção é a importância que a basicidade assume em  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  e  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$ , tal constatação contrasta com o fato da aplicação eqn. 3 para a polaridade destas sondas em solventes puros, nos quais a lipofilicidade do solvente apresentou maior importância que a basicidade. Isto pode ser compreendido, se lembrarmos que apesar de  $\varphi$  e  $E_T(\text{sonda})$  serem dependentes do meio, ambas referem-se a processos distintos, o primeiro trata-se de uma constante de equilíbrio de troca dos solventes na camada de solvatação e, o segundo a uma transição eletrônica. Neste sentido, é relevante que a susceptibilidade das constantes de equilíbrio para outras propriedades do meio sejam semelhantes à de  $\varphi$ . Assim, correlacionamos também as constantes de dissociação de ROH-A com as propriedades dos solventes. Os resultados encontram-se na Tabela 21. Observe-se que com  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$ , obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0.9171 enquanto que, para  $\alpha$ ,  $\pi^*$ , e  $\log P$ , um coeficiente de 0.7964, indicando a importância da basicidade também para esta constante de equilíbrio.

**Tabela 21.** Coeficientes da regressão da dependência de  $K_{\text{dissoc}}$  sob os parâmetros solvatocrômicos dos solventes puros.

$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
$-0.40 \pm 0.22$	-----	$0.34 \pm 0.30$	-----	0.6193
-----	$-0.67 \pm 0.16$	-----	$0.43 \pm 0.16$	0.7684
$-0.51 \pm 0.13$	$-0.76 \pm 0.13$	-----	-----	0.8493
$-0.16 \pm 0.20$	-----	$0.68 \pm 0.28$	$0.57 \pm 0.23$	0.7964
$-0.40 \pm 0.13$	$-0.71 \pm 0.12$	-----	$0.24 \pm 0.13$	0.8939
$-0.54 \pm 0.11$	$-1.04 \pm 0.21$	$-0.52 \pm 0.23$	-----	0.9176

#### 4.2.2. ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS: O USO DE CÁLCULOS TEÓRICOS NA APLICAÇÃO DO MODELO DE SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL

Como colocado no item 1.5 e no tópico imediatamente anterior, as constantes de associação ( $K_{\text{dissoc}}$ ) água - solvente são calculadas através da dependência da densidade com a composição da mistura binária, conforme modelo de Katz, (Katz et al. 1986) explicitado no tópico 1.5. Desta forma, obtinha-se *simultaneamente*, por interação, valores de  $K_{\text{dissoc}}$  e  $V_{\text{Solv-A}}$ . Entretanto, tal abordagem esta sujeita a incerteza, pois  $K_{\text{dissoc}}$  e  $V_{\text{Solv-A}}$  são dependentes. A consequência de tal dependência poderia variar entre altos desvios padrão até, em casos limite, obtenção de mais que um conjunto de resultados, calculados a partir do mesmo conjunto de dados experimentais. (Shimizu et al. 2003) Cientes desta possibilidade, procuramos sempre empregar numero elevado de pontos (16 misturas binárias mais os dois solventes puros) no cálculo destes parâmetros por interação ver, por exemplo, a Figura 23. Um outro enfoque, mais rigoroso, é obter valores independentes de  $V_{\text{Solv-A}}$ , por exemplo, através de cálculos teóricos para, posteriormente utilizá-los, *como constante e não parâmetro ajustável*, no cálculo de  $K_{\text{dissoc}}$ , a partir dos dados de densidade.

##### 4.2.2.1. SOLVENTES PRÓTICOS (BASTOS ET AL. 2006)

. Inicialmente, para efetuar os cálculos dos volumes molares dos alcoóis (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e 2-metil-2-propanol), realizou-se a otimização da geometria molecular dos complexos Solv – Á e de seus precursores. Para a escolha do nível de teoria para otimização escolheu-se aquele que forneceu os melhores valores para propriedades experimentais da água, tais como, momento

de dipolo ( $\mu$ ) e entalpia de dimerização ( $\Delta E_{\text{água}}$ ). Desta forma, utilizou-se DFT com função B3LYP e 6-31 + G (3d, p) bases de dados resultou em  $\mu(\text{água}) = 1.885 \text{ D}$  e  $\Delta E_{\text{água}} = -4,81 \text{ kcal mol}^{-1}$ , em concordância com os valores experimentais,  $\mu(\text{água}) = 1.854 \text{ D}$ ,  $\Delta E_{\text{água}} = -4.9$  a  $-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . (Rablen et al. 1998) O uso da base 6-31 + G (3d,p) apresentou melhores resultados do que as mais popularmente usadas, B3LYP/6-31G (d, p):  $\mu(\text{água}) = 2,044 \text{ D}$  e  $\Delta E_{\text{água}} = -7,54 \text{ kcal mol}^{-1}$  e B3LYP/6-31 + G (d,p):  $\mu(\text{água}) = 2.195 \text{ D}$  e  $\Delta E_{\text{água}} = -6,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ . (Rablen et al. 1998) A base B3LYPe 6-31 + G (3d, p) também apresentou bons resultados para os álcoois para valores de momento de dipolo dos álcoois, Tabela 22.

**Tabela 22.** Momento de dipolo para álcoois, calculados por DFT com função B3LYPe 6-31 + G (3d, p) e experimentais.

Álcool	$\mu^{\text{Calculado}}$ (D)	$\mu^{\text{Experimental}}$ (D)
MeOH	1.67	1.70 <sup>a</sup>
EtOH	1.60	1.69 <sup>a</sup>
PrOH	1.48	1.55 <sup>a</sup>
2-PrOH	1.64	1.58 <sup>a</sup>
2-Me-2PrOH	1.60	1.66 <sup>b</sup>

a - CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition, D. Lide (ed.), CRC Press, 2004.

b- Mohapatra, U. S., Roy, G. S., Dash, S. K. J. Molec. Liq. 2003,106, 69.

Na formação do complexo água – ROH, tanto o álcool como a água podem atuar como doadores e / ou receptores de ligação de hidrogênio. Entretanto, cálculos teóricos e experimentos de espectroscopia de tunelamento mostraram que o complexo MeOH - água é energeticamente mais favorável (por cerca de  $1. \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), que o complexo com o metanol atuando como um aceptor de ligações de

H.(Stockman et al. 1997) Esta disposição foi empregada para os outros alcoóis também, uma vez que são mais básicos do que o metanol. As distâncias, ângulos e momentos de dipolo, que caracterizam o complexo ROH - Água estão listados na Tabela 23

**Tabela 23.** Momentos de dipolo, distâncias e ângulos de ligação para os complexos ROH – Água, calculados por B3LYP/6-31+G(3d,p).<sup>a</sup>

Complexo	d(HO..H <sub>A</sub> ..O(H)R, (Å))	∠(O..H <sub>w</sub> ..O(H)R, °)	μ <sub>vácuo</sub> (D)
MeOH-A	1.918	170.59	2.5161
EtOH- A	1.916	170.69	2.7056
1-PrOH- A	1.914	171.84	2.9040
2-PrOH- A	1.909	171.82	2.6517
2-Me-2-PrOH-A	1.906	171.58	2.5701

<sup>a</sup> d(HO..H<sub>A</sub>..O(H)R) é a distância entre o OH da água e o próton do álcool que está sendo transferido para a água; o ângulo correspondente, formado entre os dois oxigênios (da água e do álcool) é dado por ∠(O..H<sub>w</sub>..O(H)R). Para os álcoois estudados, o grupo de ponto é C<sub>1</sub>.

Para calcular o volume da cavidade ocupado pelo ROH em um contínuo de água, empregou-se os modelos COSMO-RS e IEFPCM com função B3LYP e 6-31 + G (3d, p) base de dados. Em ambos os casos, as cavidades foram calculadas mediante a aplicação do “modelo topológico de átomos unidos” ao raio atômico definido pelo campo de força UFF. O volume obtido da cavidade ocupada pelo solvente (VSC, Å<sup>3</sup>) foi então convertido no volume molar (VSCM, em cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) através da multiplicação do mesmo pela constante de Avogrado e, posterior divisão por 10<sup>24</sup>. O volume da cavidade da espécie mista foi calculado da mesma forma. A Tabela 24 apresenta os valores dos volumes molares calculados para as três espécies.

**Tabela 24.** Volumes molares ( $V_M^{SC}$ , em  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) para as três espécies, água (A), álcool m(ROH) e espécie mista (ROH – A), calculados por modelos de solvatação usando B3LYP / 6 – 31 +(G(3d,p) bases de dados.

Solvente/ROH-A	$V_M^{SC}$ , COSMO-RS	$V_M^{SC}$ , IEFPCM
Água	15.30	18.70
MeOH	29.00	43.96
EtOH	41.28	57.65
1-PrOH	53.47	72.18
2-PrOH	53.44	76.68
2-Me-2-PrOH	65.43	96.19
MeOH-A	42.93	61.78
EtOH-A	55.22	75.96
1-PrOH-A	67.44	90.44
2-PrOH-A	67.34	94.89
2-Me-2-PrOH-A	79.23	113.34

Entretanto, os dados apresentados na Tabela 24 não levam em consideração efeitos de variação de temperatura e da não idealidade das misturas binárias. Tal problema poderia ser contornado com cálculos de dinâmica molecular, porém este procedimento seria muito custoso em termos de tempo de uso de CPU. Desta forma, assumiu-se que a dependência do volume molar da espécie ROH – A segue a mesma equação de dependência da temperatura que seus precursores, conforme procedimento a seguir:

(i)-Os volumes molares da água e do álcool foram plotados em função dos valores experimentais da mesma propriedade, obtidos a partir de valores de densidade de 10 a 55 °C, utilizando-se intervalos de 5 °C.

(ii)-A dependência sob a temperatura dos volumes molares foi calculada usando os mesmos coeficientes obtidos para as regressões com os solventes puros, foram 20 regressões no total (10 temperaturas, 2 modelos de solvatação). Os resultados encontram-se na Tabela 25.

**Tabela 25.** Regressões obtidas pela correlação dos volumes molares experimentais ( $V_M$ ) com os volumes molares teóricos ( $V_M^{SC}$ ), obtidos a partir das geometrias otimizadas dos alcoóis.

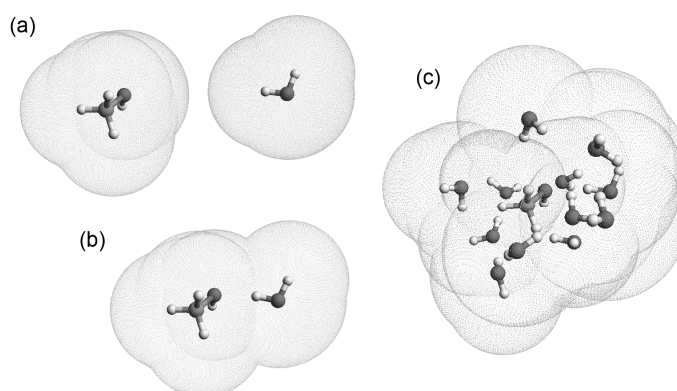
T(°C)	COSMO-RS/B3LYP/6-31+G(3d,p)a	IEFPCM/B3LYP/6-31+G(3d,p)a
10	$V_M = -$ $3.87187(\pm 1.06291) + 1.48029(\pm 0.02304)V_M^{SC}$ $R=0.99952; SD=0.94634$	$V_M = -$ $0.9702(\pm 2.55764) + 0.99735(\pm 0.03889)V_M^{SC}$ $R=0.99697; SD=2.36548$
15	$V_M = -$ $4.00398(\pm 1.10816) + 1.49103(\pm 0.02402)V_M^{SC}$ $R=0.99948; SD=0.98662$	$V_M = -$ $1.09043(\pm 2.52706) + 1.00474(\pm 0.03843)V_M^{SC}$ $R=0.99709; SD=2.33721$
20	$V_M = -$ $4.13461(\pm 1.15324) + 1.50184(\pm 0.02499)V_M^{SC}$ $R=0.99945; SD=1.02676$	$V_M = -$ $1.20892(\pm 2.49679) + 1.012117(\pm 0.03797)V_M^{SC}$ $R=0.9972; SD=2.3092$
25	$V_M = -$ $4.26359(\pm 1.2005) + 1.51271(\pm 0.02602)V_M^{SC}$ $R=0.99941; SD=1.06883$	$V_M = -$ $1.32589(\pm 2.46536) + 1.01964(\pm 0.03749)V_M^{SC}$ $R=0.99731; SD=2.28013$
30	$V_M = -$ $4.39045(\pm 1.24862) + 1.52365(\pm 0.02706)V_M^{SC}$ $R=0.99937; SD=1.11168$	$V_M = -$ $1.44062(\pm 2.43376) + 1.02717(\pm 0.03701)V_M^{SC}$ $R=0.99741; SD=2.25092$
35	$V_M = -$ $4.51585(\pm 1.29812) + 1.53467(\pm 0.02813)V_M^{SC}$ $R=0.99933; SD=1.15576$	$V_M = -$ $1.55387(\pm 2.40166) + 1.03475(\pm 0.03652)V_M^{SC}$ $R=0.99752; SD=2.22122$
40	$V_M = -$	$V_M = -$

	$4.63914(\pm 1.34918) + 1.54574(\pm 0.02924)V_M^S$ $c$ $R=0.99929; SD=1.20121$	$1.66507(\pm 2.36863) + 1.04237(\pm 0.03602)V_M^{SC}$ $R=0.99762; SD=2.19067$
45	$V_M=-$ $4.76352(\pm 1.40153) + 1.55696(\pm 0.03037)V_M^S$ $c$ $R=0.99924; SD=1.24782$	$V_M=-$ $1.77715(\pm 2.33557) + 1.05009(\pm 0.03552)V_M^{SC}$ $R=0.99772; SD=2.1601$
50	$V_M=-$ $4.88569(\pm 1.45542) + 1.56824(\pm 0.03154)V_M^S$ $c$ $R=0.99919; SD=1.2958$	$V_M=-$ $1.88708(\pm 2.30167) + 1.05785(\pm 0.035)V_M^{SC}$ $R=0.99782; SD=2.12874$
55	$V_M=-$ $5.00727(\pm 1.51117) + 1.57962(\pm 0.03275)V_M^S$ $c$ $R=0.99914; SD=1.34544$	$V_M=-$ $1.99636(\pm 2.26754) + 1.06568(\pm 0.03448)V_M^{SC}$ $R=0.99791; SD=2.09718$

Os volumes calculados na etapa anterior referem-se a espécie ROH-A isolada, ou seja, sem considerar as mudanças de volume devido à presença de destas espécies em solução e o, comportamento não ideal da mesma

Tal comportamento pode ser observado de modo qualitativo na Figura 23, em (a) temos as moléculas isoladas de metanol e água. A soma dos volumes de ambos é  $73.57 \text{ \AA}^3$ . No item (b), temos o agregado ROH – A isolado, o qual apresenta volume de  $71.30 \text{ \AA}^3$ . Neste último a contração de volume (3%; COSMO-RS) é ainda mais significativa se considerar-se a camada de solvatação (A, MeOH e MeOH-A), como mostrado na parte (c) da Figura 27. Se forem consideradas, os volumes isolados de cada molécula presente, o volume total é de  $353.12 \text{ \AA}^3$ , em comparação ao valor de  $329,15 \text{ \AA}^3$  para a geometria otimizada (redução de 7%. Para aglomerados com número maior de moléculas, esta contração é ainda maior. Desta forma, é necessária a aplicação de uma correção, a fim de corrigir o comportamento não-ideal da mistura, em relação a não aditividade dos volumes.





**Figura 27.** Superfícies acessíveis do solvente (a) Moléculas isoladas de água e metanol, (b) molécula do agregado ROH – A isolada, (c) molécula do agregado ROH – A solvatada por 11 moléculas de água.

Tal correção foi feita pela adição da propriedade de excesso apropriada, uma vez que a não – idealidade das misturas pode ser expressa em termos das propriedades de excesso. O volume de excesso é definido como a diferença entre os volumes experimental e esperado, diferença esta expressa em função da fração molar do solvente ( $\alpha$ ) (eq.54).

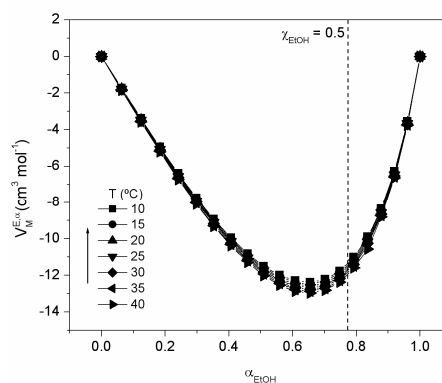
$$V_M^{E,\alpha} = V_M - [\alpha_W V_W + \alpha_{ROH} V_{ROH}] \quad (54)$$

Onde, o volume molar experimental ( $V_M$ ) é dado pelo uso da fração de volume e pela densidade de ambos solventes, de acordo com a equação (55).

$$V_M = \frac{\alpha_W \rho_W + \alpha_{ROH} \rho_{ROH}}{\rho [\alpha_W \rho_W M_W^{-1} + \alpha_{ROH} \rho_{ROH} M_{ROH}^{-1}]} \quad (55)$$

A razão para expressar o volume de excesso em termos da fração de volume, ao invés da fração molar, é porque a primeira escala é empregada no cálculo do  $K_{dissoc}$ . Na Figura 28 têm-se a dependência dos volumes de excesso de etanol aquoso ( $V_{ME}, \alpha$ ) sobre a fração de volume de etanol ( $\alpha_{EtOH}$ ) na faixa de temperatura de 10 a 40 ° C. Os volumes de excesso correspondentes foram

utilizados para corrigir os volumes dos agregados ROH – A do passo anterior, a diferentes temperaturas. Estes valores e os  $V_{\text{ROH-A}}$  corrigidos encontram-se na Tabela 26.



**Figura 28.** Dependência do volume em excesso ( $V_M^{E,\alpha}$ ) do etanol aquoso sob a fração de volume do álcool,  $\alpha_{\text{EtOH}}$ , em diferentes temperaturas. A linha tracejada vertical representa quando a fração molar do etanol é 0,5, isto é, onde a estequiometria do álcool-água é de 1:1.

**Tabela 26.** Volumes molares dos complexos 1:1 água - álcool obtidos pelos dois modelos de solvatação, utilizando B3LYP/6-31 + G (3d, p) bases de dados, corrigidos para a não-idealidade das misturas em diferentes temperaturas.

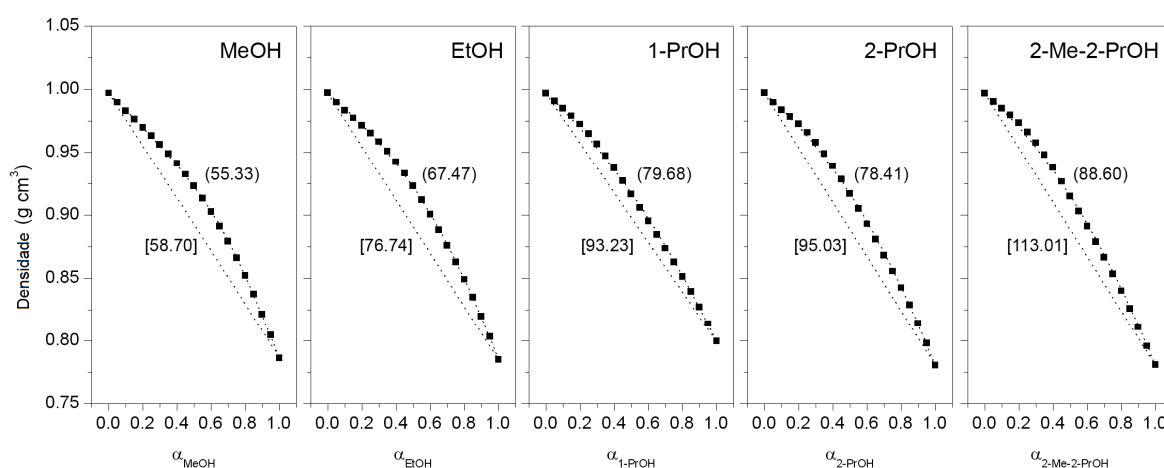
T(°C)	Solvente	$V_M^{E,\alpha}$	COSMO-RS		IEFPCM	
			$V_M^{\text{Th}}$	$V_{\text{ROH-A}}$	$V_M^{\text{TH}}$	$V_{\text{ROH-A}}$
10	Etanol - água	-11.51	77.88	66.37	74.79	63.28
15	Etanol - água	-11.61	78.34	66.73	75.23	63.62
	2- Propanol – água	-18.90	96.40	77.50	94.25	75.35
20	Etanol -	-11.71	78.80	67.09	75.68	63.97

	água					
25	Metanol - água	-5.35	60.68	55.33	61.67	56.32
	Etanol – água	-11.80	79.27	67.47	76.13	64.33
	1- Propanol - água	-18.08	97.76	79.68	90.89	72.81
	2- Propanol - água	-19.20	97.61	78.41	95.43	76.23
	2-Metil-2- propanol - água	-26.98	115.58	88.60	114.24	87.26
30	Etanol - água	-11.90	79.75	67.85	76.58	64.68
	1- Propanol - água	-18.20	98.37	80.17	91.45	73.25
35	Metanol - água	-5.48	61.38	55.90	62.37	56.89
	Etanol – água	-12.00	80.23	68.23	77.05	65.05
	1- Propanol – água	-18.32	98.99	80.67	92.03	73.71
	2-Metil-2- propanol -	-27.50	117.07	89.57	115.73	88.23

	água					
40	Metanol - água	-5.58	61.73	56.15	62.73	57.15
	Etanol - água	-12.10	80.72	68.62	77.51	65.41
	1- Propanol - água	-18.45	99.61	81.16	92.60	74.15
	2- Propanol - água	-19.71	99.45	79.74	97.25	77.54
	2-Metil-2- propanol - água	-27.76	117.83	90.07	116.48	88.72
50	1- Propanol- água	-18.69	100.88	82.19	93.78	75.09
	2- Propanol - água	-19.99	100.72	80.73	98.49	78.50
	2-Metil-2- propanol - água	-28.31	119.36	91.05	118.01	89.70

Executados estes cálculos então, procedeu-se aos cálculos para obtenção de  $K_{\text{dissoc}}$  dos agregados ROH – A, usando  $V_{\text{Solv-A}}$  como constante (não parâmetro ajustável), conforme procedimento explicitado no item 1.5. O uso dos valores de  $V_{\text{ROH-A}}$  obtidos pelo modelo IEFPCM ( $r^2 \leq 0.93$ ) resultaram em ajustes com menor

qualidade quando comparados com aqueles utilizando os valores obtidos pelo modelo COSMO-RS ( $r^2 \geq 0.98$ ), de forma que se optou por utilizar apenas os dados obtidos por este último. A Figura 29 traz os ajustes típicos obtidos para a eq. (26) e, as  $K_{\text{dissoc}}$  encontram-se na Tabela 27.

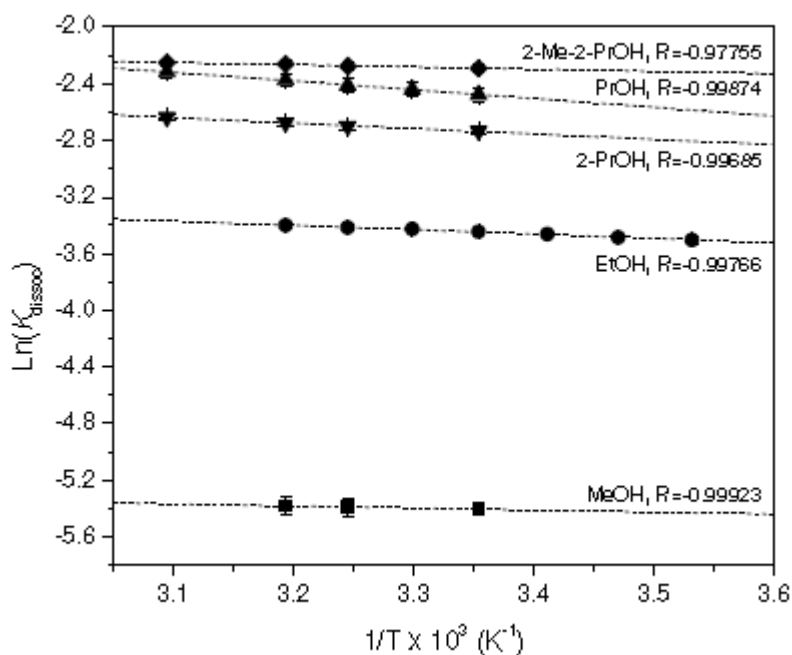


**Figura 29.** Ajustes representativos para a dependência da densidade da solução sobre a fração de volume de ROH na mistura ROH-A a 25 °C. Os quadrados em cor sólida são os dados experimentais, as curvas tracejadas mostram os ajustes obtidos pelo procedimento descrito usando a soma dos volume dos solventes (entre parênteses) e os valores calculados para  $V_A + V_{\text{ROH}}$  (entre colchetes).

**Tabela 27.** Volumes molares dos complexos ROH – A e constantes de dissociação ( $K_{\text{dissoc}}$ ) obtidas, a diferentes temperaturas.

T (°C)	ROH-A	$V_{\text{ROH-A;}}$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$K_{\text{dissoc}}^a$	$r^2$	$10^6 \times \text{Chi}^2$
10	EtOH-A	66.37	0.0301	0.9994	2.27
15	EtOH-A	66.73	0.0307	0.9995	1.74
	2-PrOH-A	77.50	0.0624	0.9989	4.32
20	EtOH-A	67.09	0.0313	0.9996	1.32
25	MeOH-A	55.33	0.0045	0.9997	0.92
	EtOH-A	67.47	0.0319	0.9997	1.08
	1-PrOH-A	79.68	0.0840	0.9994	2.95
	2-PrOH-A	78.41	0.0649	0.9992	3.34
	2-Me-2-PrOH-A	88.60	0.1010	0.9994	2.63
30	EtOH- A	67.85	0.0325	0.9998	0.86
	1-PrOH-A	80.17	0.0870	0.9995	2.55
30	EtOH-A	67.85	0.0325	0.9998	0.86
	1-PrOH-A	80.17	0.0870	0.9995	2.55
40	MeOH-A	56.15	0.0046	0.9994	2.29
	EtOH-A	68.62	0.0334	0.9997	0.96
	1-PrOH-A	81.16	0.0931	0.9997	1.47
	2-PrOH-A	79.74	0.0689	0.9993	2.99
	2-Me-2-PrOH-W	90.07	0.1043	0.9995	0.70
50	1-PrOH-W	82.19	0.0984	0.9996	1.89
	2-PrOH-W	80.73	0.0717	0.9994	2.53
	2-Me-2-PrOH-W	91.05	0.1052	0.9997	1.26

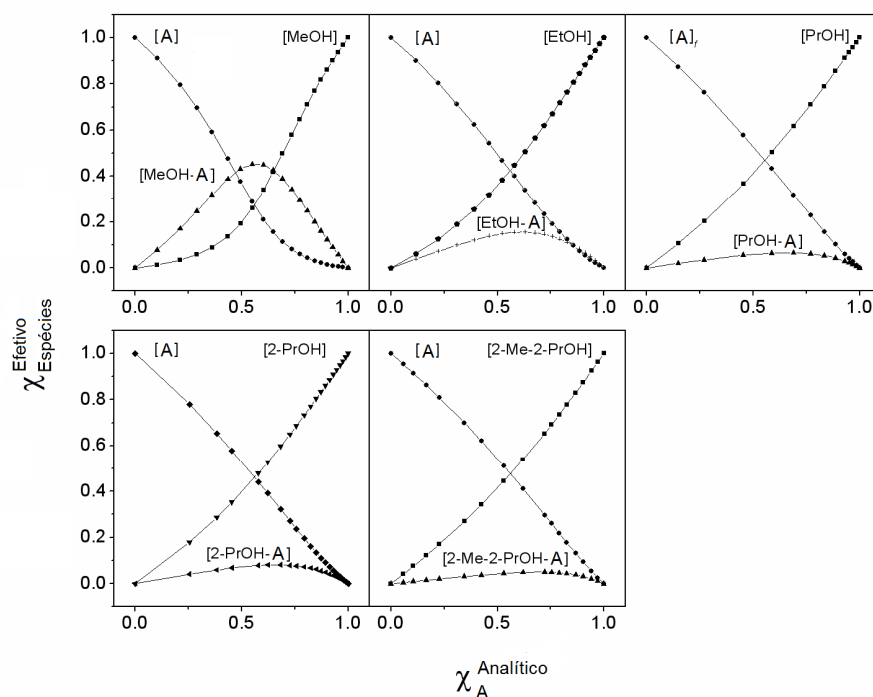
Como esperado, os valores de  $K_{\text{dissoc}}$  aumentam conforme a temperatura também aumenta, resultados satisfatórios foram alcançados na aplicação da equação de Van't Hoff para todos os alcoóis estudados(Figura 30).



**Figura 30.** Aplicação da equação de Van't Hoff para as  $K_{\text{dissoc}}$  dos alcoóis.

As concentrações efetivas de cada espécie presente em solução foram calculadas através das equações 19, 20 e 21 e, encontram-se representadas graficamente na Figura 31, para todos os alcoóis estudados a 25°C. Da observação desta figura, constata-se que a concentração máxima de ROH – A alcança valores maiores nos alcoóis de cadeia menores e, não nos alcoóis mais básicos, como era de se esperar. Tal fato indica que o aumento da cadeia atenua a capacidade de formação de ligação de hidrogênio pelo álcool, em virtude do aumento das interações hidrofóbicas. Dados anteriores de nosso grupo de pesquisa também

indicaram que as interações sonda – solvente são bastante sensíveis às interações hidrofóbicas com o componente orgânico da mistura binária.



**Figura 31.** Distribuição das espécies (A, ROH e ROH – A) para as misturas de água com os alcoóis MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH, respectivamente, a 25 °C.

As tabelas 28 e 29 trazem os coeficientes das regressões polinomiais para os dados solvatocrômicos de RB nas diferentes misturas ROH – A.



**Tabela 28.** Coeficientes da regressão polinomial  $E_T(30)_{obs} = E_T(30)_{ROH} + B (\chi_A) + C (\chi_A)^2 + D (\chi_A)^3 + E (\chi_A)^4 + F (\chi_A)^5 + G (\chi_A)^6$  para misturas ROH – A à 25 °C.

Mistura binária	$E_T(30)_{ROH}$	B	C	D	E	F	G	$r^2$
MeOH/A	55.37	1.77	6.79	-16.58	16.80			0.9978
1-PrOH/ A	50.90	2.88	24.78	- 147.90	370.04	-42.68	182.04	0.9983
2- PrOH/A	48.31	-2.45	126.81	- 630.14	1416.64	- 1474.63	578.39	0.9990
2-Me-2-PrOH / A	44.78	11.03	49.24	- 396.03	1071.91	- 1231.24	511.60	0.9990

**Tabela 29.** Coeficientes da regressão polinomial  $E_T(30)_{obs} = E_T(30)_{EtOH} + B (\chi_A) + C (\chi_A)^2 + D (\chi_A)^3 + E (\chi_A)^4 + F (\chi_A)^5$  para misturas EtOH – A à diversas temperaturas.

T (°C)	$E_T(30)_{ROH}$	B	C	D	E	F	$r^2$
10	52.06	2.70	1.93	24.52	-78.91	61.43	0.9988
25	52.00	9.99	-52.75	172.92	-241.80	122.87	0.9986
40	51.32	14.50	-85.56	259.13	-331.42	154.88	0.9993
60	50.55	7.30	-30.94	107.12	-151.26	79.44	0.9998

As frações molares efetivas e os valores observados de  $E_T(30)$  foram usados para calcular  $m$ , os fatores de fracionamento ( $\phi$ ) e  $E_T^{ROH-A}$  para os cinco alcoóis a 25 °C e para mistura binária água –etanol a diferentes temperaturas (10, 25, 40 e 60 °C). Os dados encontram-se, respectivamente, nas tabelas 30 e 31. A Figura 32 mostra a curva da polaridade da mistura em função da composição da mistura e da temperatura.

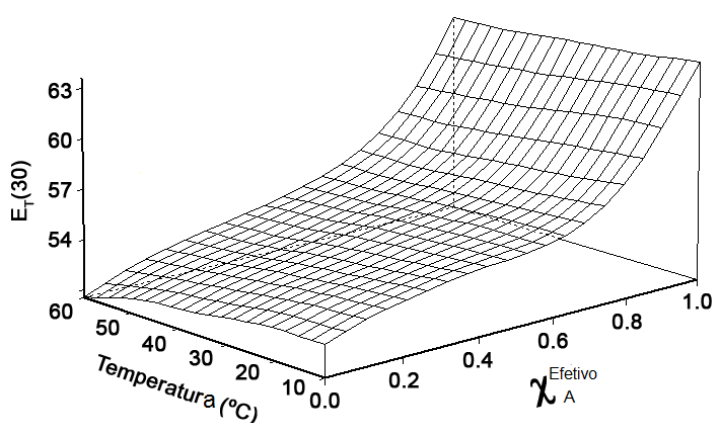
**Tabela 30.** Dados solvatocrômicos para as misturas binárias ROH – A, a 25 °C.

	$M$	$\varphi_{A/ROH}$	$\varphi_{ROH-A/ROH}$	$\varphi_{ROH-A/A}$	$E_T(30)^A$	$E_T(30)^{ROH}$	$E_T(30)^{ROH-A}$	$r^2$	$\text{Chi}^2$
MeOH	1.29	0.696	3.913	5.620	63.05	55.37	56.76	0.9999	0.0008
EtOH	1.34	0.581	26.072	44.903	63.08	52.34	53.53	0.9993	0.0091
1-PrOH	1.42	0.391	76.944	196.698	63.12	50.48	52.41	0.9992	0.0183
2-PrOH	1.31	0.327	28.835	88.058	63.11	48.23	52.05	0.9996	0.0063
2-Me- 2-PrOH	1.18	0.478	42.532	88.970	62.96	44.75	49.92	0.9995	0.0149

<sup>a</sup> Os valores de  $E_T(30)$  aqui expostos foram calculados pela regressão de  $E_T(30)$  versus a composição do solvente. Experimental  $E_T(30)_{\text{Solvente}}$  – calculado  $\Delta E_T(30)_{\text{Solvente}}$ , com uma diferença menor que  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

**Tabela 31.** Dados termo-solvatocrômicos para as misturas água – etanol, a diferentes temperaturas.

$T(^{\circ}\text{C})$	$M$	$\varphi_{A/ROH}$	$\varphi_{ROH-A/ROH}$	$\varphi_{ROH-A/A}$	$E_T(30)^A$	$E_T(30)^{ROH}$	$E_T(30)^{ROH-A}$	$r^2$	$\text{Chi}^2$
10	1.45	0.547	28.161	51.448	63.36	52.49	53.67	0.99859	0.0215
25	1.34	0.581	26.072	44.903	63.08	52.34	53.53	0.99932	0.0090
35	1.27	0.606	24.524	40.460	62.76	51.94	53.14	0.99940	0.0087
45	1.25	0.622	23.725	38.131	62.51	51.66	52.83	0.99969	0.0045
60	1.23	0.632	23.350	36.935	62.36	50.53	51.60	0.99988	0.0019

**Figura 32.** Curva de polaridade / temperatura / composição do solvente para RB em EtOH / A.

Em relação aos resultados expostos nas Tabelas 30 e 31, as seguintes observações se fazem necessárias:

(i)-A qualidade dos ajustes pode ser atestada pelos excelentes valores de  $\chi^2$  e  $r^2$  e, pelos valores calculados de  $E_T(30)^{ROH}$  e  $E_T(30)^A$ , que estão em concordância com os valores experimentais.

(ii)-Todos os resultados indicam que  $E_T(30)$  é solvatada preferencialmente pelo álcool, em detrimento da água, como era de se esperar pela baixíssima solubilidade da mesma em água ( $7.2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

(iii)-A sonda funciona como aceptora de ligações de hidrogênio do solvente, através do oxigênio do fenolato; há também interações hidrofóbicas entre a sonda e a cadeia alquílica do álcool. A solvatação preferencial deve ser dependente do pKa e do caráter hidrofílico / hidrofóbico da sonda e do álcool. Para comparar estas duas propriedades deve-se restringir a discussão aos alcoóis lineares (MeOH, EtOH, e 1-PrOH), para evitar complicações em virtude dos efeitos estéricos provenientes dos alcoóis ramificados, no caso, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH. Para todos os alcoóis e para a mistura A – EtOH em todas as temperaturas,  $\phi_{A/ROH} > 1$ ; o álcool é sempre favorecido na competição pela solvatação da sonda. A importância das interações hidrofóbicas pode ser melhor compreendida pela observação da Tabela 30, onde a ordem dos  $\phi_{A/ROH}$  é (MeOH) > (EtOH) > (1-PrOH), ou seja, quanto maior é o comprimento da cadeia do álcool, maior é a solvatação preferencial da RB pelo mesmo. Entretanto, o que se esperava era que a capacidade de formação de ligação de hidrogênio para o oxigênio do fenolato de RB diminu-se em função do aumento do pKa do álcool. Os valores de pKa dos alcoóis são 15.5, 15.9 e 16.1, respectivamente ou seja, a ordem observada para  $\phi_{A/ROH}$  deveria ter sido o inverso.

Logo, esta atenuação das ligações de hidrogênio é compensada pelas interações hidrofóbicas entre a sonda e o álcool.

(iv)-Quanto aos fatores de fracionamento envolvendo A – ROH da Tabela 30, as seguintes observações devem ser feitas: (a) Todos os valores de  $\phi_{\text{ROH-A/ROH}}$  e  $\phi_{\text{ROH-A/A}}$  são maiores que 1 (b) todos os valores de  $\phi_{\text{ROH-A/ROH}}$  são maiores que  $\phi_{\text{ROH-A/A}}$  (c) a ordem para ambos os fatores de fracionamento é MeOH < EtOH < 1-PrOH. O ponto (a) indica que RB é preferencialmente solvatada pelo agregado, ROH-A. O ponto (b) mostra que ROH-A é mais eficiente no deslocamento da água da microesfera de solvatação da sonda, do que do álcool. O ponto (c) mostra que solvatação preferencial por ROH-A aumenta em função do aumento da hidrofobicidade de seu componente orgânico.

Em resumo, os dados dos diferentes  $\phi$  apontam na mesma direção observada para solventes puros. A intensidade de solvatação depende das propriedades físico-químicas tanto da sonda como do solvente, em particular pKa, e lipofilicidade.

#### 4.2.2.2. SOLVENTES APRÓTICOS

A metodologia para cálculo das constantes de associação foi a mesma adotada para as misturas água – solventes próticos; utilizou-se apenas o modelo COSMO-RS. A qualidade dos cálculos pode ser atestada pela comparação entre os valores de momento dipolo experimentais e obtidos através da otimização da geometria dos solventes puros e cálculo dos momentos de dipolos, estes valores encontram-se na Tabela 32 e encontram-se em excelente concordância com os dados experimentais.

**Tabela 32.** Comparação entre os valores de momento de dipolo, experimental e calculado, para a água e os solventes apróticos.

solvente	$\mu_{\text{calc}}$ (D)	$\mu_{\text{expt.}}^{\text{a}}$ (D)	Bias (%)
H <sub>2</sub> O	1.88	1.85	1.60
Me <sub>2</sub> CO	3.08	2.90	5.84
MeCN	4.05	3.90	3.70
DMF	4.16	3.24	22.1
DMSO	4.06	4.06	0.00
Py	2.28	2.20	3.51

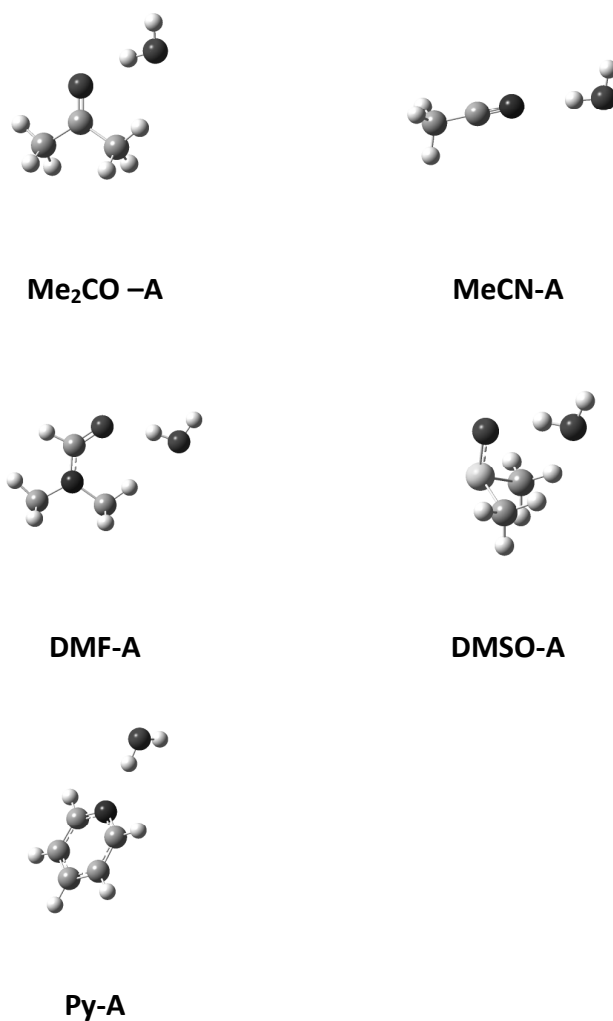
<sup>a</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85<sup>th</sup> edition, D. Lide (ed.), CRC Press, 2004.

O agregado solvente orgânico-água (Solv-A) também teve sua geometria otimizada, as quais se encontram caracterizadas através da distância entre o próton da água, que é parcialmente transferido para o heteroátomo do solvente orgânico, o ângulo correspondente a esta ligação e o momento de dipolo desta espécie mista. Os valores encontram-se na Tabela 33. A Figura 32 traz as estruturas otimizadas.

**Tabela 33.** Parâmetros geométricos calculados para os complexos água – solvente aprótico.

Espécie mista Solv-A	$d(\text{HO}..H_{\text{A}}..X(\text{S})), (\text{Å})$	$\angle(\text{O}..H_{\text{A}}..X(\text{S})), ^{\circ}$	$\mu_{\text{vacuo}} (\text{D})$
MeCN-A	2.07	177.85	6.06
Me <sub>2</sub> CO-A	1.91	165.84	4.10
DMF-A	1.89	167.26	4.26
DMSO-A	1.84	159.19	2.72
Py-A	1.94	176.30	4.70

a-  $d(\text{HO}..H_{\text{A}}..X(\text{S}))$  distância entre OH da água e o próton que está sendo transferido para o heteroátomo (X) do solvente; o ângulo correspondente a esta ligação é dado por  $\angle(\text{O}..H_{\text{A}}..X(\text{S}))$ . Para todos os complexos estudados o grupo de ponto é C<sub>1</sub>.



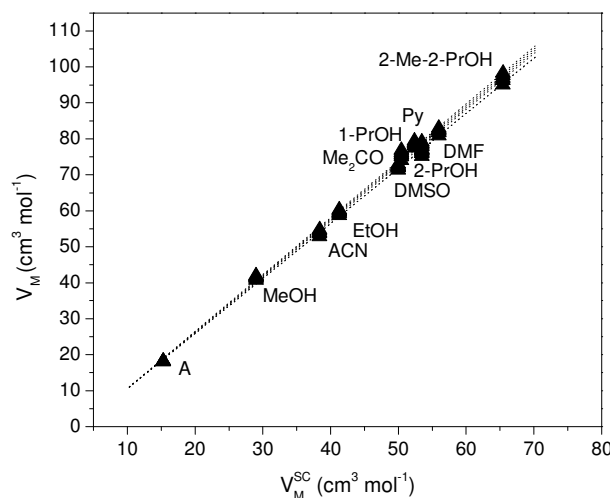
**Figura 33.** Geometrias otimizadas para o agregado Solv-A, com a água atuando como doadora de ligação de hidrogênio.

O próximo passo, após a obtenção das geometrias otimizadas foi a aplicação do modelo COSMO-RS para a obtenção dos volumes das cavidades ocupadas por Solv-A. Estes dados encontram-se na Tabela 34.

**Tabela 34.** Volumes molares calculados para os solventes puros e dos agregados Solv-A, calculados pelo COSMO/B3LYP/6-31+G(3d,p).

Solvente	$V_M^{sc}$ , COSMO
Água	15.30
Me <sub>2</sub> CO	50.46
MeCN	38.36
DMF	52.39
DMSO	50.00
Py	55.95
Me <sub>2</sub> CO-A	64.00
MeCN-A	52.26
DMF-A	74.28
DMSO-A	69.48
Py-A	78.44

Como já dito, estes cálculos não fornecem previsão para o efeito da temperatura desta forma, assumiu-se que os agregados seguem a mesma tendência que seus precursores puros, assim como feito para os alcoóis. Os volumes molares dos solventes puros foram plotados em função dos volumes molares calculados, a 25, 25, 40 e 45°C. Estes dados são mostrados em conjunto com os dados dos alcoóis, discutidos no item anterior desta tese. Os pontos dos 11 solventes, próticos e apróticos, recaem sobre a mesma linha, isto mostra que os resultados são satisfatórios e que, a metodologia de cálculos adotada adequada. As equações que descrevem a relação entre estes volumes encontram-se na Tabela 35.



**Figura 34.** Relação entre os volumes molares dos solvente,  $V_M$  e volumes teóricos,  $V_M^{SC}$  para os solventes próticos a apróticos. O ícone utilizado para cada solvente compreende a faixa de temperatura de 25 a 50 °C.

**Tabela 35.** Expressões obtidas a partir da correlação dos volumes molares experimentais ( $V_M$ ) versus volume molar ( $V_M^{SC}$ ), obtido a partir de geometrias otimizadas de solventes, calculado usando o modelo COSMO.

T(°C)	COSMO/B3LYP/6-31+G(3d,p)
25	$V_M = -4.74347(\pm 1.31354) + 1.53091(\pm 0.02746)V_M^{SC}$ $r = 0.99856; sd = 1.22075$
35	$V_M = -4.9366(\pm 1.36471) + 1.55161(\pm 0.02853)V_M^{SC}$ $r = 0.99848; sd = 1.26831$
40	$V_M = -5.02595(\pm 1.40099) + 1.56197(\pm 0.02929)V_M^{SC}$ $r = 0.99842; sd = 1.30202$
45	$V_M = -5.11321(\pm 1.43229) + 1.5723(\pm 0.02994)V_M^{SC}$ $r = 0.99837; sd = 1.33111$
55	$V_M = -5.20304(\pm 1.47091) + 1.58277(\pm 0.03075)V_M^{SC}$ $r = 0.99831; sd = 1.367$

Além da previsão do efeito da temperatura, também foi necessária a correção referente à não idealidade da mistura binária e, assim como para os alcoóis, a mesma foi feita através dos volumes de excesso. Os resultados, volumes de



excesso utilizados assim como os volumes corrigidos a diversas temperaturas encontram-se na Tabela 36.

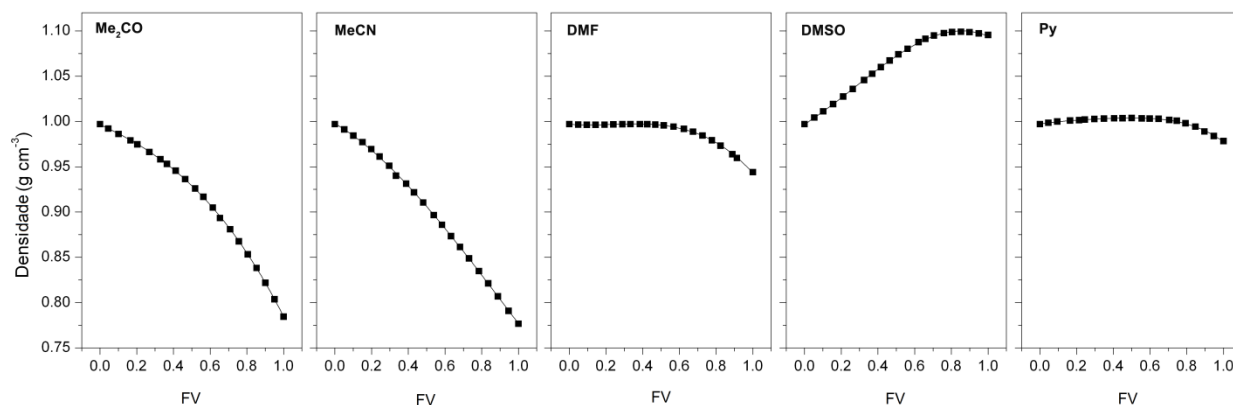
**Tabela 36.** Volumes molares dos complexos Solv-A ( $V_{S-A}$ ), obtidos pela adição de volume de excesso,  $V_M^{E,\alpha}$ , devido à não-idealidade das misturas binárias.

T (°C)	Solvent	$V_M^{E,\alpha}$ (1:1)	$V_M^{Th}$	$V_{S-A}$
15	Me <sub>2</sub> CO	-18.26	94.06	75.80
25	Me <sub>2</sub> CO	-18.58	95.59	77.01
	MeCN	-9.03	69.00	59.97
	DMF	-18.85	108.97	90.12
	DMSO	-16.95	101.63	84.68
	Py	-20.65	115.34	94.68
35	Me <sub>2</sub> CO	-19.05	97.09	78.04
	MeCN	-9.28	69.78	60.50
	DMF	-19.15	110.29	91.14
	DMSO	-17.21	102.87	85.66
	Py	-21.02	116.77	95.75
40	Me <sub>2</sub> CO	-19.29	97.88	78.59
	MeCN	-9.41	70.18	60.77
	DMF	-19.30	110.96	91.66
	DMSO	-17.33	103.50	85.99
	Py	-21.18	117.49	96.31
45	Me <sub>2</sub> CO	-19.46	98.63	79.17
	MeCN	-9.54	70.58	61.03
	DMF	-19.45	111.62	92.17
	DMSO	-17.46	104.13	86.44
	Py	-21.33	118.21	96.88
50	MeCN	-9.68	70.98	61.30
	DMF	-19.59	112.30	92.71
	DMSO	-17.57	104.77	86.73
	Py	-21.51	118.94	97.43

O próximo passo foi o cálculo de  $K_{dissoc}$ , utilizando  $V_{Solv-A}$  e os dados de densidade experimentais.

Foram medidas as densidades das cinco misturas binárias, nas temperaturas de 25, 35, 40, 45 e 50 °C, a exceção foi acetona, em virtude de seu menor ponto de

ebulição, as densidades para esta foram determinadas a 15, 25, 35 e 40 °C. Os perfis das curvas de densidade em função da fração molar do solvente podem ser vistas na Figura 35.



**Figura 35.** Dependência da densidade da mistura binária água – solvente aprótico, em função da fração de volume do solvente, a 25 °C. Os dados representados pelos quadradinhos são os experimentais, linha ligando estes é o ajuste feito para a obtenção de  $K_{\text{dissoc}}$ .

As constantes foram então calculadas, o resultado encontra-se na Tabela 37.

**Tabela 37.** Valores de  $K_{\text{dissoc}}$  e volumes dos complexos Solv – A, a diversas temperaturas.

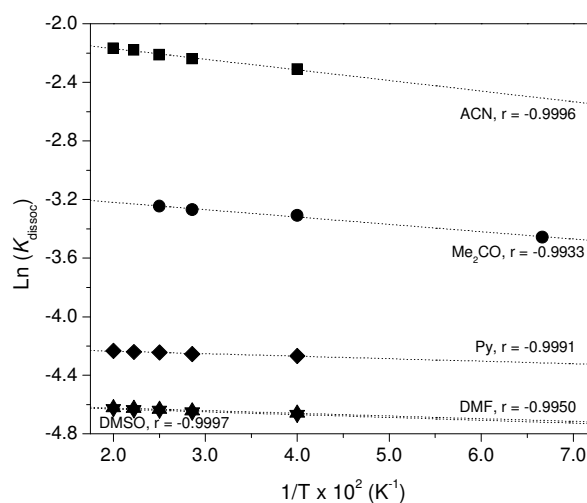
T (°C)	S-A	$V_{\text{S-A}}$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$K_{\text{dissoc}}$	$r^2$	$10^6 \times$ $\text{Chi}^2$
15	Me <sub>2</sub> CO	75.80	0.03153	0.9990	0.882
25	Me <sub>2</sub> CO	77.01	0.03520	0.9905	0.981
	MeCN	59.97	0.09923	0.9893	2.282
	DMF	90.12	0.00949	0.9992	0.937
	DMSO	84.68	0.00940	0.9916	1.029
	Py	94.68	0.01401	0.9808	1.421
35	Me <sub>2</sub> CO	78.04	0.03806	0.9869	1.915

	MeCN	60.50	0.10658	0.9978	2.005
	DMF	91.14	0.00963	0.9965	2.954
	DMSO	85.66	0.00956	0.9876	1.654
	Py	95.75	0.01421	0.9935	0.898
40	Me <sub>2</sub> CO	78.59	0.03895	0.9975	3.585
	MeCN	60.77	0.10952	0.9835	1.164
	DMF	91.66	0.00973	0.9891	0.809
	DMSO	85.99	0.00963	0.9866	1.123
	Py	96.31	0.01432	0.9932	0.850
45	Me <sub>2</sub> CO <sup>a</sup>	79.17	0.04034	0.9979	0.866
	MeCN	61.03	0.11313	0.9911	2.034
	DMF	92.17	0.00980	0.9924	1.498
	DMSO	86.44	0.00970	0.9864	1.136
	Py	96.88	0.01440	0.9881	0.672
50	MeCN	61.30	0.11662	0.9960	2.311
	DMF	92.71	0.00984	0.9985	0.747
	DMSO	86.73	0.00978	0.9920	1.496
	Py	97.43	0.01451	0.9911	4.544

a. Coeficientes obtidos através da correlação dos dados experimentais de densidade com o composição da mistura.

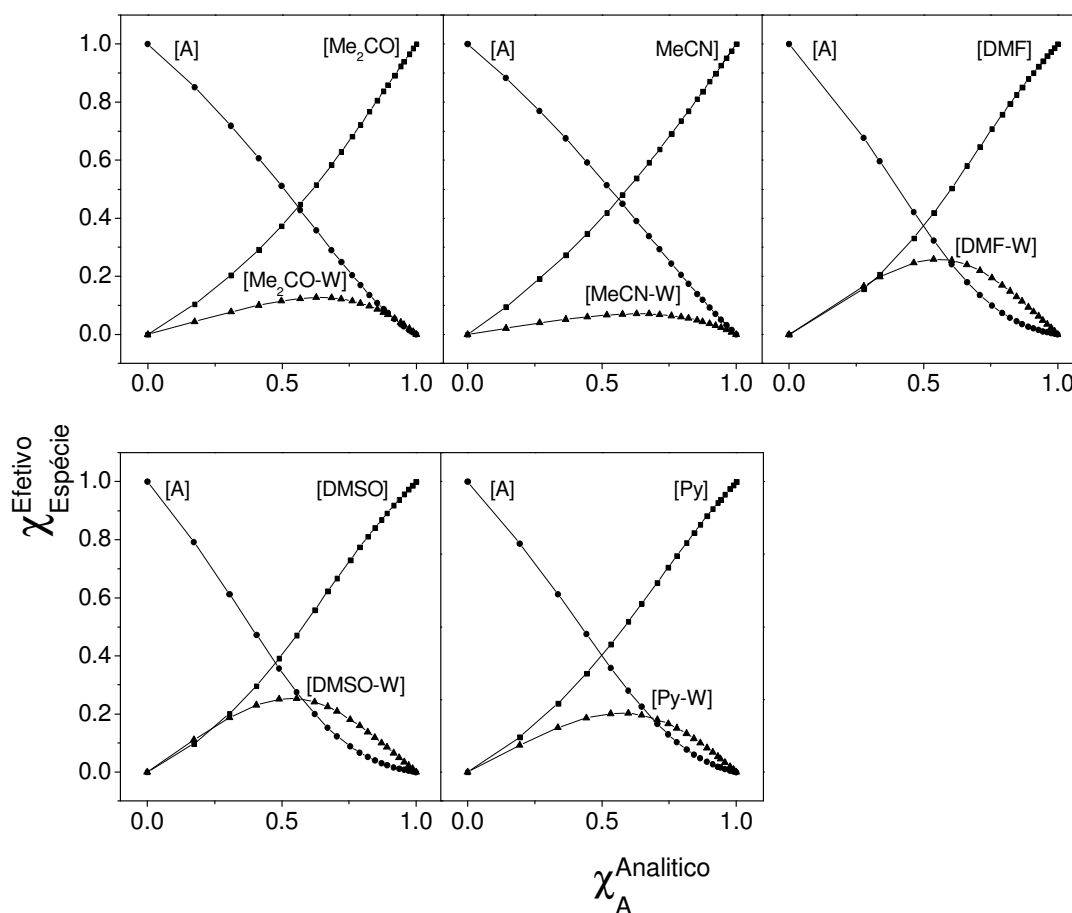
b. Valor obtido por extrapolação

A equação da van't Hoff foi aplicada à  $K_{\text{dissoc}}$  com sucesso, como pode ser visto na Figura 36.



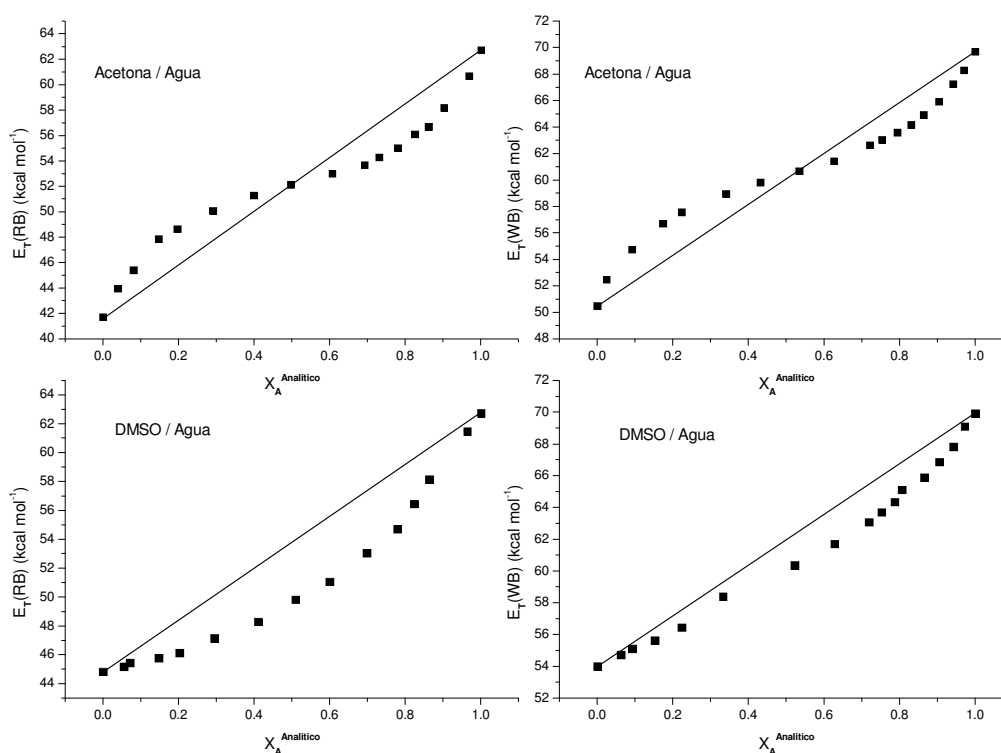
**Figura 36.** Aplicação da Equação de van't Hoff aos valores de  $K_{\text{dissoc}}$  em diferentes temperaturas.

Logo, a próxima etapa foi utilizar os valores de  $K_{\text{dissoc}}$  para calcular as concentrações efetivas de cada um dos componentes da mistura e, estas concentrações, por sua vez, foram utilizadas para calcular os valores de  $\phi$ . A distribuição das espécies pode ser encontrada na Figura 37.

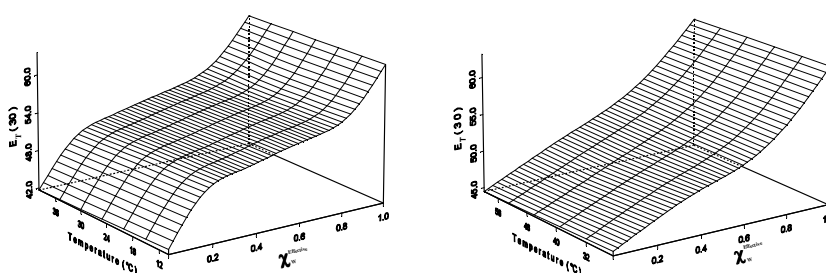


**Figura 37.** Distribuição das espécies a 25°C, para acetona, acetonitrila, DMF, DMSO e piridina.

A polaridade das sondas RB e WB foram medidas nestas misturas binárias, a diferentes temperaturas, a saber, 10, 25, 40 e 60°C. Os ajustes polinomiais que descrevem estas curvas encontram-se nas Tabela A25 e A26, do Apêndice. Na Figura 38, têm-se a dependência de  $E_T(\text{sonda})$ , a 40°C em função da fração molar analítica de água. Estas curvas representam o comportamento típico da polaridade, para estes sistemas estudados, nas demais temperaturas também. A Figura 39 traz os contornos para a polaridade e a temperatura em função de  $\chi_A$ .



**Figura 38.** Dependência da polaridade empírica do solvente em função da fração molar analítica de água, a 40 ° C para as misturas de água com acetona e DMSO, respectivamente. As retas representam a solvatação ideal da sonda pela mistura binária.



**Figura 39.** Contornos de  $E_T(\text{RB})$ , temperatura em função de  $\chi_A$ , em acetona e DMSO, respectivamente.

Os resultados numéricos da aplicação do modelo de solvatação para as misturas água – solvente aprótico, com as sondas WB e RB encontram-se na Tabela 38.

**Tabela 38.** Resultados da aplicação do modelo de solvatação para as sondas WB e RB, em acetona e DMSO, a diversas temperaturas.

Sonda	Solvente	Temperatura (°C)	m	$\varphi_{A/S}$	$\varphi_{S-A/S}$	$\varphi_{S-A/A}$	$E_T(S)$	$E_T(A)$	$E_T(S-A)$	Chi <sup>2</sup>	r <sup>2</sup>
WB	Acetona	10	0.997	2.907	20.098	6.913	51.80 [± 0.12]	70.72 [± 0.12]	58.37 [± 0.53]	0.0170	0.9996
		25	0.975	2.969	18.488	6.277	51.34 [± 0.09]	70.26 [± 0.09]	57.08 [± 0.52]	0.0094	0.9997
		40	0.953	3.067	16.729	5.455	50.56 [± 0.10]	69.77 [± 0.10]	55.59 [± 0.78]	0.0129	0.9997
	DMSO	25	1.070	0.412	2.417	5.869	54.28 [± 0.08]	70.27 [± 0.09]	61.83 [± 0.58]	0.0101	0.9998
		40	1.047	0.452	2.358	5.219	53.97 [± 0.18]	69.91 [± 0.19]	61.25 [± 1.39]	0.0424	0.9990
		60	1.029	0.476	2.284	4.798	53.66 [± 0.18]	69.35 [± 0.19]	60.60 [± 1.59]	0.0417	0.9990
RB	Acetona	10	1.209	2.475	41.697	16.847	42.62 [± 0.19]	63.69 [± 0.18]	51.02 [± 0.41]	0.0405	0.9992
		25	1.143	2.516	39.455	15.681	42.13 [± 0.22]	63.17 [± 0.21]	50.38 [± 0.54]	0.0539	0.99884
		40	1.128	2.547	35.168	13.808	41.71 [± 0.15]	62.65 [± 0.15]	49.53 [± 0.50]	0.0270	0.99944
	DMSO	25	1.321	0.490	3.285	6.704	45,35 [± 0.08]	63,08 [± 0.11]	49,13 [± 0.15]	0,0295	0,99936
		40	1.289	0.519	3.160	6.089	44.94 [± 0.14]	62.65 [± 0.18]	48.41 [± 1.68]	0.0394	0.99932
		60	1.236	0.545	2.968	5.442	44.62 [± 0.07]	62.24 [± 0.09]	48.41 [± 0.93]	0.0097	0.99983

Em relação a estes resultados mostrados aqui, referentes às curvas de polaridade e à aplicação do modelo de solvatação preferencial, os seguintes comentários são relevantes:

(i)-Todas as curvas apresentadas nas Figuras 38 e 39 apresentam comportamento não linear, ou seja, que fogem da idealidade. Tal fato pode ser atribuído às interações soluto – solvente. Uma das possibilidades seria o enriquecimento dielétrico da camada de solvatação, em relação ao seio da solução, ou seja, uma maior proporção do componente de maior constante dielétrica na camada de solvatação. Entretanto, esta hipótese pode ser rejeitada, uma vez que as curvas apresentam desvio para baixo da linha indicadora do comportamento ideal, o que indica que a camada possui, proporcionalmente, mais do solvente com menor constante dielétrica.

Outro motivo para a não-idealidade é a solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura, devido às interações soluto-solvente, por exemplo, ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo. Um grande conjunto de dados experimentais e cálculos teóricos, por exemplo, as funções integrais de Kirkwood-Buff indicam que as misturas binárias são heterogêneas,(Blandamer et al. 1990; Marcus 2001) ou seja, são compostas por micro domínios de água rodeada por solvente e, de solvente rodeado por água. E existe a possibilidade da sonda encontrar-se em ambos, dependendo do par de solventes e da sonda; neste caso, reportados na Figura 38, temos a sonda no micro domínio menos polar.

(ii)-Em relação aos resultados mostrados na Tabela 38, os mesmos têm sua qualidade atestada pelos excelentes valores de  $r^2$   $\chi^2$  e, pela concordância entre os valores de  $E_T(\text{Sonda})^{\text{Solv}}$  e  $E_T(\text{sonda})^A$  calculados e experimentais. A discussão destes dados se dará



em função da estrutura da sonda, do solvente a uma determinada temperatura, para uma mesma mistura binária. Os valores de ( $m$ ) são próximos da unidade e, conforme aumenta-se a temperatura os mesmos diminuem. Da mesma forma, todos os valores de  $\varphi$ ,  $E_T(\text{sonda})^{\text{Solv}}$ ,  $E_T(\text{sonda})^A$  e  $E_T(\text{sonda})^{\text{ROH-A}}$  também diminuem com o aumento da temperatura. Tal efeito denuncia a gradual dessolvatação da sonda pelo aumento da temperatura, a qual atenua a capacidade as ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo.

(iii)-As misturas aquosas de acetona e DMSO apresentam comportamentos distintos. Para a competição entre solventes puros temos que,  $\varphi_{A/\text{Me}_2\text{CO}} > 1$ , enquanto que  $\varphi_{A/\text{DMSO}} < 1$ , ou seja, a água desloca de forma mais eficiente a acetona que o DMSO da camada de solvatação da sonda. A acetona é um solvente que possui momento de dipolo menor que o DMSO (2,91 e 3,96 D, respectivamente) e possui uma capacidade melhor de solvatar centros positivos que negativos. Desta forma a interação deste solvente com as sondas é baixa, sendo deslocada pela água, que tem a capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com as sondas. Em compensação, o DMSO possui comportamento semelhante ao dos alcoóis, ou seja, desloca eficientemente a água mesma da camada de solvatação, apesar de não ter a mesma capacidade que os alcoóis de formar ligações de hidrogênio. Entretanto, possui valor relativamente alto de  $\mu$ , e a capacidade de estabelecer interações hidrofóbicas com as sondas, o que justifica o resultado obtido.

(iv)-Em relação aos  $\varphi$  relacionados com a espécie Solv-A, todos são  $>1$ , ou seja, o agregado desloca de forma eficiente os dois solventes puros da camada de solvatação da sonda. Ainda vale ressaltar que para a acetona,  $\varphi_{\text{Solv-A/A}} > \varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$ , o que indica que o complexo possui maior facilidade em deslocar a acetona que a água e, colabora com o

exposto no item anterior, na comparação entre a solvatação pela acetona e DMSO. Quando os resultados dos alcoóis foram discutidos, o observado foi exatamente o oposto, o complexo sempre deslocava preferencialmente a água. Para o DMSO observou-se  $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}} > \varphi_{\text{Solv-A/A}}$  e; o agregado desloca mais à água do que o DMSO. Entretanto, os valores de  $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$  e  $\varphi_{\text{Solv-A/A}}$  para o DMSO são muito menores que os respectivos valores para a acetona, tal fato pode ser explicado pela forte interação entre o DMSO e a água, que atenua a capacidade do agregado em formar ligações de hidrogênio com a sonda. Há diversos outros estudos que colaboram com esta hipótese, tais como cálculos teóricos, (Borin e Skaf, 1999) estudos por infravermelho, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia de massas. (Shin et al. 2001)

(v)- Os valores de  $(m)$ ,  $E_{\text{T}}(\text{sonda})_{\text{Solv}}$ ,  $E_{\text{T}}(\text{sonda})_{\text{A}}$ ,  $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$ ,  $\varphi_{\text{Solv-A/A}}$  diminuem em função do aumento da temperatura, enquanto que  $\varphi_{\text{A/Solv}}$  aumenta. O fato da polaridade dos solventes diminuir com a temperatura pode ser atribuídos em razão da menor estabilização que estes oferecem ao estado fundamental da sonda, em decorrência da desestruturação do solvente e menor capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio. A diminuição também dos  $\varphi$ 's associados ao agregado está relacionada com o enfraquecimento da ligação Solv – A, a qual leva a uma menor habilidade em deslocar os solventes precursores da camada de solvatação da sonda. Em relação a  $\varphi_{\text{A/Solv}}$ , temos que a interação através de ligações de hidrogênio é menos susceptível ao aumento de temperatura que a interação da sonda com solvente orgânico, isto faz com que a camada de solvatação enriqueça-se com água levando ao aumento da constante citada.

Ao fim da exposição destes resultados, para misturas binárias água – solvente apróticos, bem como para as misturas água – solventes próticos resta uma dúvida ainda;

se a precisão dos dados calculados nos estudos anteriores a este Tese, nos quais utilizavam-se valores de  $K_{\text{dissoc}}$  obtidos simultaneamente com valores de  $V_{\text{Solv-A}}$ .

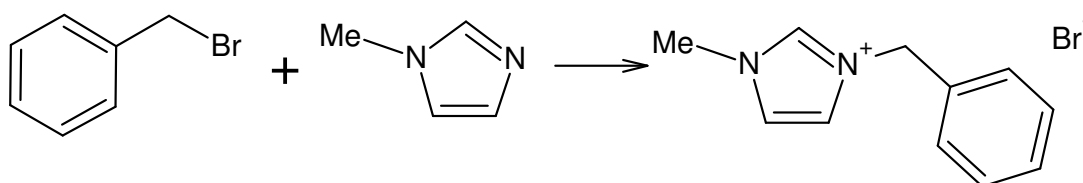
Assim, de posse destes novos valores de  $K_{\text{dissoc}}$ , obtidos de forma independente de  $V_{\text{ROH-A}}$ , foram recalculados 17 conjuntos de dados, com quatro sondas zwitteriônicas diferentes, numa faixa de temperatura de 10 a 60 °C. A diferença porcentual entre os resultados foi de no máximo: 0.4% ( $m$ ); 5.4 %  $\phi_{\text{A/ROH}}$ ; 11.9%  $\phi_{\text{ROH - A/ROH}}$ ; 7.7%  $\phi_{\text{ROH - A/A}}$ ; 0.13%  $E_{\text{T}}(\text{ROH-A})$ ; 0.05% tanto em  $E_{\text{T}}(\text{A})$  como em  $E_{\text{T}}(\text{ROH})$ . Os dados dos ajustes encontram-se na Tabela A27 do Apêndice. Estes resultados são satisfatórios, uma vez que as diferenças são pequenas e, em nenhum dos casos a ordem de solvatação observada previamente foi alterada ( $\text{ROH} > \text{A}$ ,  $\text{ROH} - \text{A} > \text{ROH}$ ,  $\text{A}$ ). Além disto, estes resultados não invalidam os resultados anteriores, obtidos com  $K_{\text{dissoc}}$  e  $V_{\text{ROH-A}}$  calculados simultaneamente. A concordância obtida decorre do número grande de pontos utilizados (18 no total), o que garante que os dados não convergem para um falso mínimo.

#### 4.3. EFEITO DE SOLVENTES NA SÍNTESE DE UM LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos (LIs) são classificados como solventes verdes, uma vez que pressão de vapor extremamente baixa, alta estabilidade química e térmica, o que significa que podem ser reciclados no processo químico. Assim representam uma boa alternativa para os tradicionais solventes orgânicos voláteis; o uso de alguns destes (clorados, por exemplo) representa um problema ambiental e de saúde pública (Chiappe e Pieraccini, 2005). Até o presente, a síntese da maioria dos LIs é feita pela reação de aminas terciárias, na maior parte dos casos derivados de imidazol e um haleto orgânico, (Seddon et al. 2001) através de longos períodos de refluxo em solventes orgânicos, por exemplo,

72 horas para cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, (Huddleston et al. 2001) seguida de purificação por extração com solvente. Muitos LIs são solventes viscosos, por exemplo, a 25 °C a viscosidade de cloreto de 1-alil-3-butylimidazólio é 3 vezes maior que a da glicerina (Fidale et al, 2009). Durante a síntese, a partir dos reagentes puros, a viscosidade da solução aumenta, diminuindo a transferência de massa/calor, o que pode resultar num super-aquecimento localizado e escurecimento (decomposição) do LI. Observamos este resultado na síntese do LI acima mencionado usando reator de micro-ondas, provavelmente devido a forte dissipação da energia aplicada pelo meio iônico (Possidonio et al, 2010). A adição de um solvente molecular, Solv-m, como diluente deve melhorar esta situação, pois sua presença diminui a viscosidade e melhora a transporte de massa/calor.

Porém, até o presente não existem estudos consistentes que auxiliem na escolha do melhor solvente molecular e no dimensionamento do tempo de reação. **Neste intuito, o que se fará aqui é o estudo cinético da reação entre 1-metilimidazol (Melm) e brometo de benzila (BrBenz) (Figura 40), com a formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol, a qual servirá como modelo para outras reações de formação de LIs.**



**Figura 40.** Esquema da síntese do LI brometo de 1-metil-4-benzilimidazol

O objetivo era avaliar o efeito do solvente molecular, S-m, sob a reação e, compreender quais interações soluto-solvente estão envolvidas neste efeito para tanto, avaliou-se dependência das constantes de velocidade e dos parâmetros de ativação da

reação constante na Figura 40, sobre as propriedades dos diferentes S-m utilizados, tais propriedades são acidez, basicidade e polarizabilidade / dipolarizabilidade. A intenção com isto era de

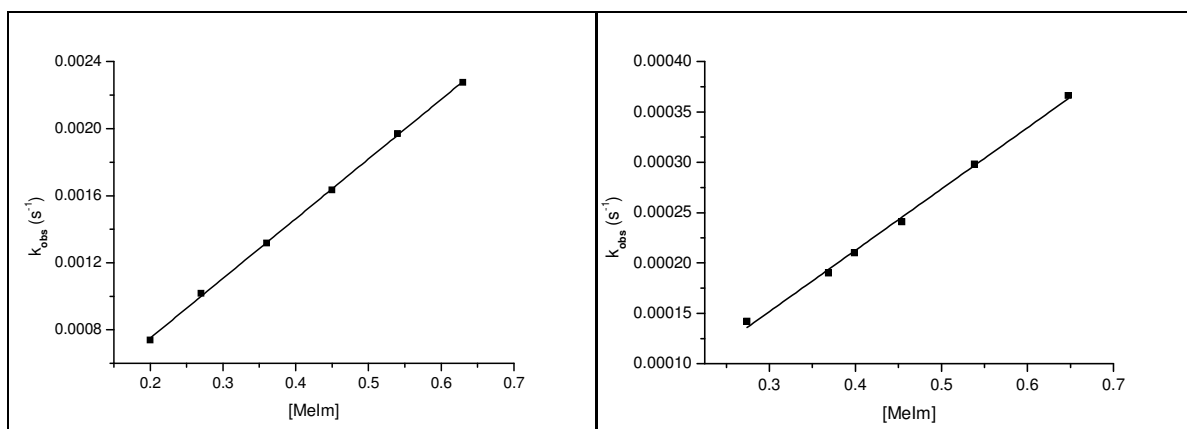
- (i) Avaliar a vantagem da utilização de solventes molecular na síntese de LIs,
- (ii) Em caso de resultados favoráveis, decidir qual S-m é o melhor,
- (iii) A partir dos parâmetros de ativação, prever qualitativamente os efeitos e da solvatação e da temperatura sobre o rendimento da síntese.

Entretanto, antes de iniciarem-se os estudos cinéticos duas informações eram necessárias, no intuito de validar o presente estudo:

- (i) Se a reação é de primeira ordem em relação ao Melm, tanto em um solvente prótico quanto em um solvente aprótico e;
- (ii) Se há competição mensurável para a reação entre BzBr com Melm e a reação entre BzBr com ROH. Para a última, a reação é dada por:  $\text{ROH} + \text{BzBr} \rightarrow \text{ROBz} + \text{HBr}$ . Se esta reação ocorre em paralelo complica a cinética, pois o HBr consome Melm.

Em resposta a (i) foram construídos os gráficos presentes na Figura 41, de [Melm] em função das constantes observadas de velocidade ( $k_{\text{OBS}}$ ) e, como pode-se constatar a resposta observada é linear, o que indica que a reação é de primeira ordem em relação ao Melm.

Em relação a (ii) acompanhou-se a reação de Melm em etanol por 24 horas a 40°C, não observou-se variação significativa da condutância, neste período a reação variou apenas 0.6  $\mu\text{S}$ , valor este que quando comparado com o da reação com o brometo de benzila, que é de 44.3  $\mu\text{S}$  em 38 horas, torna está reação pouco significativa.



**Figura 41.**  $k_{obs}$  a 40°C em função da [Melm], para acetonitrila e MeOEtOH, respectivamente.

Desta forma, foram obtidas  $k_{OBS}$  para os 18 solventes em 5 temperaturas. Estes valores foram transformados em suas respectivas constantes de segunda ordem,  $k_2$ , pela divisão por [Melm]. Na Tabela 39 têm-se tais constantes.

**Tabela 39.** Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol a diferentes temperaturas, em diversos solventes moleculares.

Solvente	$k_2^a$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ( $k_2 \times 10^{-3}$ )				
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
DMF	1,55	2,15	3,01	4,19	5,78
DMAC	9,78	1,42	2,00	2,76	4,02
NO <sub>2</sub> Me	2,07	2,78	3,80	5,30	7,04
Carbonato de propileno	2,57	3,66	5,04	7,61	9,79
1-PrOH	5,54	8,90	0,141	0,233	0,368
DMSO	3,30	5,02	7,07	9,83	13,5
CH <sub>3</sub> CN	1,28	1,83	2,50	3,57	4,75
Acetona	0,430	0,611	0,929	1,23	1,97
Álcool Benzílico	1,28	0,197	0,296	0,468	0,723
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,34	0,480	0,708	0,961	-----
TFE	0,051	0,0891	0,145	0,252	0,370
2-MeOEtOH	0,134	0,197	0,321	0,487	0,772
2-EtOEtOH	0,084	0,136	0,202	0,317	0,453

2-PrOEtOH	0,067	0,102	0,156	0,243	0,374
2-BuOEtOH	0,058	0,0956	0,158	0,232	0,345
EtOH	0,064	0,0979	0,161	0,268	0,409
Etilenoglicol	0,319	0,0503	0,920	1,43	2,25
Trietilenoglicol	0,303	0,465	0,718	1,06	1,66

a As concentrações de BzBr e Melm foram mantidas constantes em 0,018 e 0,4 mol/L, respectivamente..

Os valores das correspondentes  $k_{OBS}$  podem ser calculados por:  $k_{OBS} = k_2 \times 0,4$ .

Nota-se que a reação é altamente dependente da polaridade do solvente. O mecanismo envolvido na reação é  $S_N2$ , (Yoh et al. 2000) no qual ao longo da reação há uma variação de polaridade entre reagentes e o estado de transição, parte-se de dois reagentes neutros e pouco polares para um estado de transição com separação parcial de cargas, o que indica que efeitos de solvatação destas espécies devam afetar fortemente a velocidade de reação.

Assim, alguns comentários sobre estes resultados são relevantes:

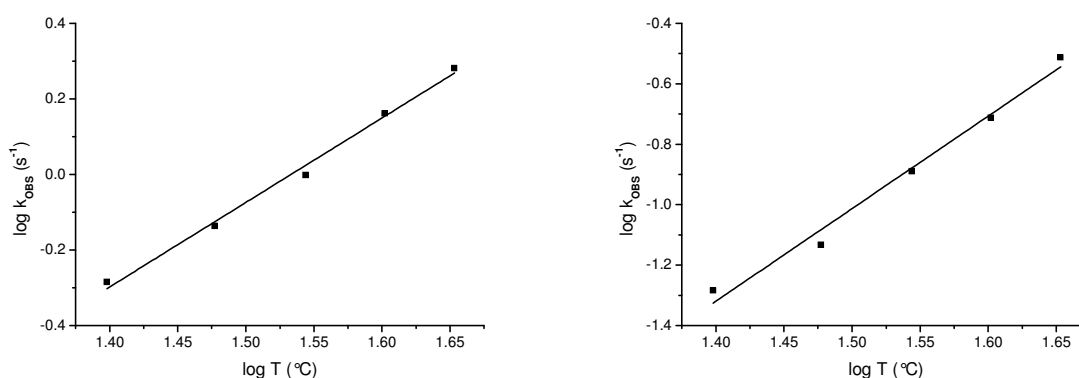
(i) A reação possui maior velocidade em solventes apróticos do que em próticos, por exemplo, a reação é mais rápida em DMSO que em 1-PrOH, fato este coerente se levarmos em conta que o Melm pode formar ligação de hidrogênio com solvente prótico.

(ii) Na série dos alcooxiálcoois, a ordem observada de  $k_2$  é MeOEtOH > EtOEtOH > PrOEtOH > BuOEtOH, logo, o que sugere que quanto maior a hidrofobicidade do solvente menor a velocidade de reação, tal fato evidencia a importância das interações hidrofóbicas na estabilização dos reagentes.

(iii) Com o aumento da temperatura, observa-se aumento da velocidade da reação devido, em parte, a dessolvatação gradual dos reagentes.

(iv) O incremento na velocidade em função da temperatura é maior para solventes próticos do que para solventes apróticos. Fato este que fica evidenciado pelos gráficos de  $\log k_{OBS}$  em função do  $\log T$  para os solventes acetonitrila e 2-metoxietanol, presentes na

Figura 42 e nos ajuste lineares destes mesmos gráficos, representados pelas equações (56) e (57). Ou seja, as interações estabelecidas entre os reagentes/estados de transição e os solventes próticos são mais susceptíveis à variações de temperaturas que as interações estabelecidas com solventes apróticos.



**Figura 42.** Log  $k_{\text{OBS}}$  ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) em função do log T ( $^{\circ}\text{C}$ ) para os solventes acetonitrila e 2-metóxi-etanol, respectivamente.

$$\text{Log } k_{\text{OBS}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = -3.43 + 2.23 \log T \quad (56)$$

$$\text{Log } k_{\text{OBS}}^{\text{MeOEtOH}} = -5.50 + 3.06 \log T \quad (57)$$

A fim de entender melhor estas interações soluto-solvente e como as mesmas contribuem na diferença de reatividade nos diferentes solventes, utilizou-se a equação de Kamlet-Taft-Abboud (eq.2) aplicada aos dados cinéticos:

$$\log k_{\text{obs}} = \text{Constante} + s_{\text{KTA}} (\pi_{\text{solv}}^* + d\delta) + a_{\text{KTA}} \alpha_{\text{solv}} + b_{\text{KTA}} \beta_{\text{solv}} \quad (58)$$

Os resultados encontram-se na Tabela 40, onde  $\beta_{\text{Estatístico}}$  é o mesmo parâmetro estatístico definido no item 1.4.



**Tabela 40.** Coeficientes da equação (49) para reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol

Temperatura (°C)	$\beta_{\text{Estatístico}} (a_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (b_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (s_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (d_{\text{KTA}})$	$r^2$
25	$-0.58 \pm 0.07$	$-0.37 \pm 0.07$	$0.51 \pm 0.07$	$-0.42 \pm 0.08$	0.9463
30	$-0.57 \pm 0.07$	$-0.37 \pm 0.07$	$0.53 \pm 0.07$	$-0.43 \pm 0.08$	0.9445
35	$-0.54 \pm 0.07$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.55 \pm 0.07$	$-0.46 \pm 0.08$	0.9460
40	$-0.51 \pm 0.08$	$-0.39 \pm 0.08$	$0.57 \pm 0.08$	$-0.47 \pm 0.08$	0.9346
45	$-0.56 \pm 0.07$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.54 \pm 0.07$	$-0.38 \pm 0.08$	0.9523

À equação (58) adicionou-se mais um termo, o coeficiente de partição água / octanol ( $\log P$ ), para mensurar a importância da hidrofobicidade sob a reação (eq. 59). Os resultados estão na Tabela 41.

$$\log k_{\text{obs}} = \text{Constante} + s_{\text{KTA}} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a_{\text{KTA}} \alpha_{\text{solv}} + b_{\text{KTA}} \beta_{\text{solv}} + p_{\text{KTA}} \log P \quad (59)$$

**Tabela 41.** Coeficientes da equação (50) para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol

Temperatura (°C)	$\beta_{\text{Estatístico}} (a_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (b_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (s_{\text{KTA}})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (d)$	$\beta_{\text{Estatístico}} (p)$	$r^2$
25	$-0.65 \pm 0.09$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.30 \pm 0.16$	$-0.17 \pm 0.19$	$-0.27 \pm 0.19$	0.9541
30	$-0.63 \pm 0.09$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.34 \pm 0.17$	$-0.21 \pm 0.20$	$-0.23 \pm 0.20$	0.9503
35	$-0.60 \pm 0.09$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.38 \pm 0.17$	$-0.25 \pm 0.20$	$-0.23 \pm 0.19$	0.9518
40	$-0.58 \pm 0.10$	$-0.39 \pm 0.08$	$0.38 \pm 0.19$	$-0.25 \pm 0.22$	$-0.24 \pm 0.22$	0.9407
45	$-0.61 \pm 0.09$	$-0.38 \pm 0.07$	$0.37 \pm 0.16$	$-0.20 \pm 0.18$	$-0.19 \pm 0.17$	0.9572

Da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, conclui-se:

(i) Tanto a acidez como a basicidade do solvente contribuem para a diminuição da velocidade da reação. A influência destas duas propriedades sob a velocidade reacional pode ser entendida em termos das ligações de hidrogênio que podem ser estabelecidas

entre reagentes e solvente, as quais estabilizam os mesmos aumentando o custo energético para formação do estado de transição.

A importância das ligações de hidrogênio na solvatação dos reagentes fica também evidenciada pelo efeito da temperatura sob as reações realizadas em solventes próticos, que é maior que em solventes apróticos como mostrado pela Figura 43. Como o aumento da temperatura leva à gradual dessolvatação dos reagentes, logo, atenua a formação das ligações de hidrogênio e acelera a reação.

(ii) Em relação à polarizibilidade / dipolarizibilidade, esta propriedade contribui para o aumento da velocidade da reação, uma vez que estabiliza o estado de transição da reação, o qual possui uma separação parcial de cargas, diminuindo a diferença de energia entre reagentes e estado de transição.

(iii) A adição de  $\log P$  à correlação melhora a mesma, mostrando que tem importância na compreensão dos efeitos solvofóbicos sob a cinética da reação e, contribui para que a reação ocorra de modo mais lento. Assim como, a acidez e a basicidade do solvente, esta propriedade estabiliza os reagentes por solvatação, aumentando a energia necessária para que a reação ocorra.

Além das correlações de Kamlet-Taft-Abboud, como as reações foram estudadas a diferentes temperaturas pode-se calcular os parâmetros de ativação da reação, constantes na Tabela 42.

**Tabela 42.** Parâmetros de ativação para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol

Solvente	$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-T\Delta S^\ddagger$ (kcal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ), 25°C
DMF	21.29	11.82	9.47
DMAC	21.56	12.56	8.99
Nitrometano	21.12	11.05	10.07
Carbonato de propileno	20.99	12.27	8.72
n-PrOH	23.27	17.31	5.96
DMSO	20.82	12.56	8.26
CH <sub>3</sub> CN	21.40	11.83	9.56
Acetona	22.06	13.51	8.55
Álcool benzílico	22.78	15.69	7.08
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22.19	12.62	9.58
TFE	23.29	18.24	5.06
2-MeOEtOH	22.76	16.01	6.75
2-EtOEtOH	23.00	15.29	7.71
2-PrOEtOH	23.16	15.62	7.54
2-BuOEtOH	23.21	16.17	7.04
EtOH	23.19	17.21	5.98
Etilenoglicol	22.20	17.66	4.54
Trietilenoglicol	22.26	15.35	6.91

Os parâmetros de ativação também foram correlacionados com as propriedades dos solventes através de equação de Kamlet-Taft-Abboud (eq.2), os dados encontram-se na Tabela 43.

$$\text{Parâmetro de ativação} = \text{Constante} + s_{KTA} (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a_{KTA} \alpha_{\text{solv}} + b_{KTA} \beta_{\text{solv}} \quad (60)$$

**Tabela 43.** Coeficientes da equação (61) para a reação de formação do brometo de 1-metil-4-benzilimidazol.

Parâmetro Termodinâmico	$\beta_{\text{Estatístico}} (a_{KTA})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (b_{KTA})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (s_{KTA})$	$\beta_{\text{Estatístico}} (d)$	$r^2$
$\Delta G^\ddagger$	$0.57 \pm 0.07$	$0.38 \pm 0.07$	$-0.52 \pm 0.07$	$0.43 \pm 0.08$	0.9477
$\Delta H^\ddagger$	$0.89 \pm 0.08$	$0.32 \pm 0.08$	$-0.05 \pm 0.08$	$0.12 \pm 0.09$	0.9284
$\Delta S^\ddagger$	$0.97 \pm 0.11$	$0.25 \pm 0.11$	$0.20 \pm 0.11$	$-0.06 \pm 0.12$	0.8694

Da Tabela 42, temos que a reação é dominada pela entalpia. E que este parâmetro de ativação alcança os maiores valores em solventes próticos. Tal fato deve-se a capacidade que estes solventes têm de formar ligações de hidrogênio com o reagente, estabilizando os mesmos e fazendo com que a diferença de energia entre reagentes e estados de transição, aumente, desfavorecendo a reação.

Ainda considerando entalpia de ativação da reação, quando olhamos a Tabela 43, temos que este parâmetro, a propriedade que possui maior importância é a acidez, o que concorda com o postulado no parágrafo anterior. De todas as interações específicas e não específicas que podem se estabelecer com o solvente, a ligação de hidrogênio é a que possui maior energia, de 10 – 40 kJ mol<sup>-1</sup>, uma interação do tipo dipolo – dipolo, a mais energética das interações não específica não passa dos 10 kJ mol<sup>-1</sup>.

Em contrapartida temos que a polarizibilidade / dipolarizibilidade do solvente estabiliza o estado de transição, o qual possui grande separação de cargas, diminuindo a diferença de energia entre este e os reagentes, logo valores menores de  $\Delta H^\ddagger$  devem ser observados no caso de solventes apróticos e altamente dipolares, e de fato, é o ocorre, os menores valores são encontrados para nitrometanol, DMSO, DMAc, etc..

Tudo isto esta em concordância também com os resultados observados para a aplicação da equação de Kamlet-Taft-Abboud para  $\Delta G^\ddagger$ . Temos que as propriedades relacionadas a ligações de hidrogênio aumentam  $\Delta G^\ddagger$ , a polarizibilidade/dipolarizibilidade diminuem, da mesma forma que afetam a entalpia de reação, que o parâmetro que rege a reação.

Quando analisamos a entropia, os solventes próticos são os que possuem os menores valores de  $-T\Delta S$ , enquanto que os apróticos possuem os maiores. Isto indica

menor perda de graus de liberdade para (reagentes → estado de transição) nos próticos, certamente devido a formação de ligações de hidrogênio do tipo, por exemplo, ROH---ImMe.

Assim, a primeira conclusão que tiramos é que na escolha de um solvente para esta reação, menores tempos de reação serão encontrados para os solventes apróticos e altamente dipolares.

Entretanto, esta reação foi conduzida em pequena escala, em uma síntese real, utilizamos volumes de reagentes muito maiores que os usados aqui e em proporções diferentes, já que aqui usamos um largo excesso de Melm para atendermos às condições de pseudo-primeira ordem. É sabido, que em maior escala, há outras variáveis que afetam o desempenho da reação, tais como a transferência de calor no sistema.

Assim, nos propusermos a realizar a reação em escala maior e averiguar que outras condições, afetariam a reação. Primeiro, averiguamos se de fato há a necessidade do uso de um solvente molecular à reação. Reagiu-se BrBenz e Melm na proporção de 1 para 1 e, observamos que o líquido iônico formado é extremamente viscoso, a reação muito exotérmica e, que se a agitação não for vigorosa o suficiente, o produto se degrada, resultado em uma solução de cor escura. Assim, ficou evidente que a transferência de calor é outro ponto crucial na reação e, que o usar um S-m é vantajoso quando o LI é viscoso. Atentando a isso, repetimos a reação em três S-m; acetonitrila, acetona e nitrometano, as três reações foram mantidas a 60°C, por duas horas. Ao fim obteve-se, respectivamente, 95,4; 88,90 e 100% de rendimento; rendimentos estes que estão em pleno acordo com os dados constantes na Tabela 39.

Entretanto, o produto com melhor aspecto, ou seja, com menor sinal de degradação foi o em acetona. Em nitrometano, o próprio nitrometano sofre degradação, afetando a qualidade do produto. Outro ponto, é que S-m precisa ser removido depois da mistura reacional, isto geralmente requer temperatura alta, em virtude da viscosidade da LI presente e da presença de Melm não consumido na reação. A acetonitrila apresenta ponto de ebulição maior logo, precisou de um período de tempo maior para sua total remoção, o que levou à mudança de cor do LI. A acetona, quando comparada, com os outros dois, por seu menor ponto de ebulição e estabilidade, ofereceu o melhor produto.

Assim, na escolha de um Solv-m para a síntese de um LI devemos levar em conta se é prótico ou aprótico, além de características como sua dipolaridade; viscosidade; p.e., e estabilidade térmica.

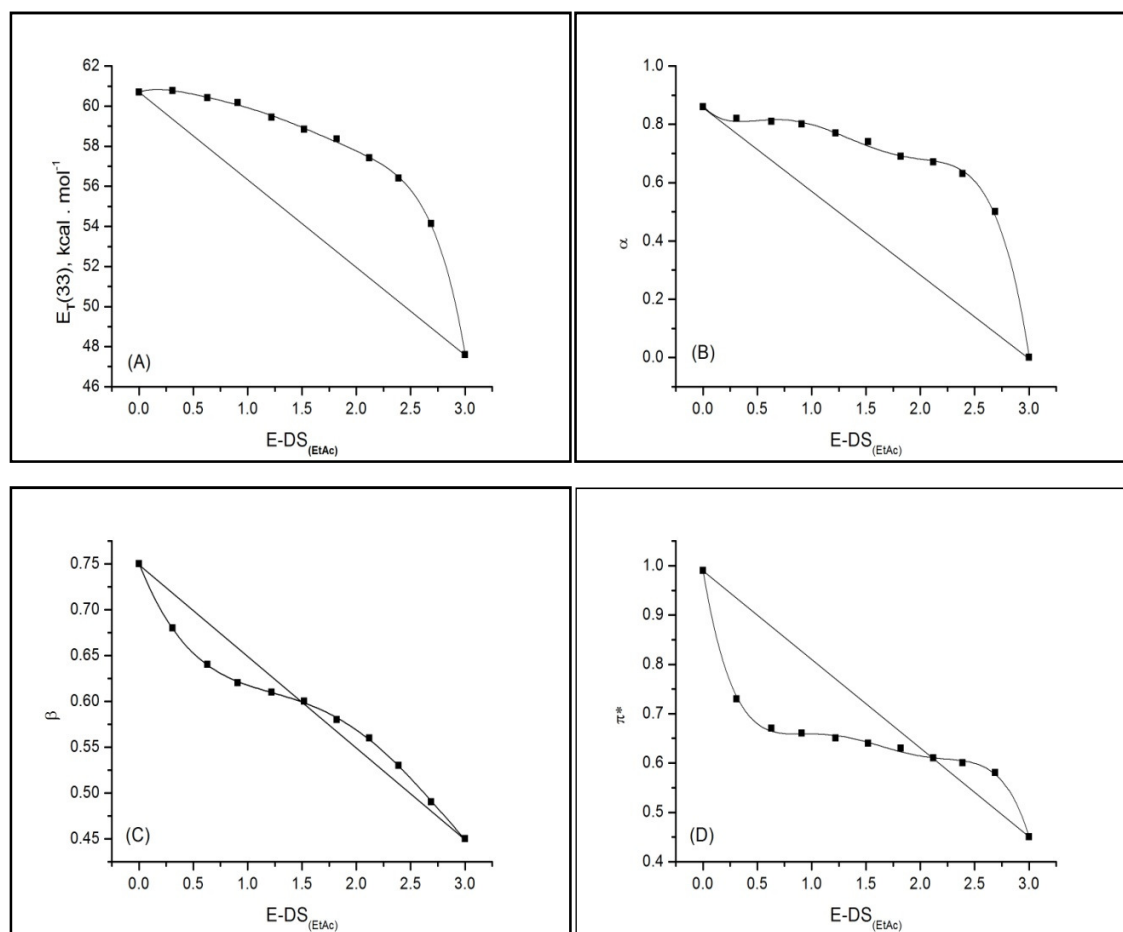
#### **4.4. APLICAÇÃO DE SOLVATOCROMISMO NO ESTUDO DE PROPRIEDADES DE FILMES DE ACETATOS DE CELULOSE**

Esta parte do trabalho foi realizada em conjunto com Ludmila C. Fidale, ex-aluna deste grupo de pesquisa. Resume-se na aplicação de sondas solvatocrômicas para determinar as propriedades de filmes de acetatos de celulose, produtos que possuem elevada importância comercial, podendo ser utilizados na produção de filmes e tintas, por exemplo. Desta forma, é importante conhecer e compreender as propriedades da superfície, em função do grau de substituição médio, DS, do grupo acetato em cada unidade anidra de glicose, UAG, do biopolímero. Cada uma destas unidades possui 3 grupos OH, sendo que o DS máximo é 3. O trabalho compreendeu a determinação dos parâmetros solvatocrômicos de filmes de acetato de celulose e, a determinação dos

mesmos parâmetros para misturas binárias acetato de etila / etanol. Tal mistura foi concebida para servir como modelo para o éster de celulose de qualquer DS. Por exemplo, éster com DS = 2, pode ser considerado equivalente de uma mistura 2:1 (em mol) de acetato de etila / etanol. A importância do estudo deste modelo consiste na facilidade em se obter informações sobre acetatos de celulose com qualquer DS, poupando o grande trabalho experimental que se têm para preparar os referidos compostos e determinar as propriedades do mesmo e, permite auxilia na racionalização dos efeitos da variação sistemática da estrutura da celulose pela acetilação. Por outro lado, todos os estudos, mostrados anteriormente neste Tese, são para misturas binárias água-solvente orgânico. O intuito deste trabalho era verificar a aplicação do modelo de solvatação para uma mistura composta por dois solventes orgânicos. A aplicação do modelo de solvatação, até o presente momento, tinha sido apenas para misturas aquosas.

O primeiro passo foi a determinação dos parâmetros solvatocrômicos para as misturas acetato de etila – etanol.

A Figura 43 mostra a dependência dos parâmetros solvatocrômicos em função da composição da mistura binária etanol – acetato de etila, em geral, nestes tipos de curva a composição é representada pela fração molar de um dos componentes da mistura ( $\chi$ ), entretanto, para facilitar a comparação dos dados, optou-se por utilizar o DS equivalente de cada mistura.



**Figura 43.** Respectivamente, dependência da  $E_T(33)$ , acidez ( $\alpha$ ), da basicidade ( $\beta$ ) e da polarizabilidade / dipolarizabilidade ( $\pi^*$ ) sobre o grau de substituição médio (DS) dos acetatos de celulose.

A Tabela 44 traz listados os valores dos parâmetros solvatocrômicos, utilizados nos gráficos presentes na Figura 43.



**Tabela 44.** Parâmetros solvatocrômicos para a mistura binária etanol – acetato de etila, a 25 °C.

E - DS	$E_T(33)$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$
0.00	60.70	0.86	0.75	0.54
0.31	60.76	0.82	0.68	0.70
0.63	60.41	0.81	0.64	0.67
0.91	60.17	0.80	0.63	0.65
1.22	59.44	0.77	0.61	0.65
1.52	58.83	0.74	0.60	0.63
1.82	58.36	0.73	0.58	0.63
2.12	57.41	0.67	0.57	0.61
2.39	56.39	0.63	0.53	0.60
2.69	54.13	0.52	0.50	0.58
3.00	47.60	0.00	0.45	0.45
0.00	60.70	0.86	0.75	0.54

Como visto na Figura 43, todas as curvas não são lineares e, portanto, melhor ajustáveis por polinômios, de quinto grau para  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $E_T(33)$  e, de quarto grau para  $\beta$ . Os polinômios resultantes do ajuste podem ser encontrados na Tabela A28, do Apêndice.

O comportamento não linear observado para  $E_T(33)$  deve ser atribuído à solvatação preferencial da sonda WB por um dos componentes da mistura, no caso, o etanol, o componente mais polar da mistura, já que a curva sofre um “desvio positivo” em relação ao comportamento ideal, representado no gráfico pela linha reta ligando os pontos referentes aos dois solventes puros.

Logo, optou-se por aplicar o modelo de solvatação preferencial aos dados de WB em solução foram.

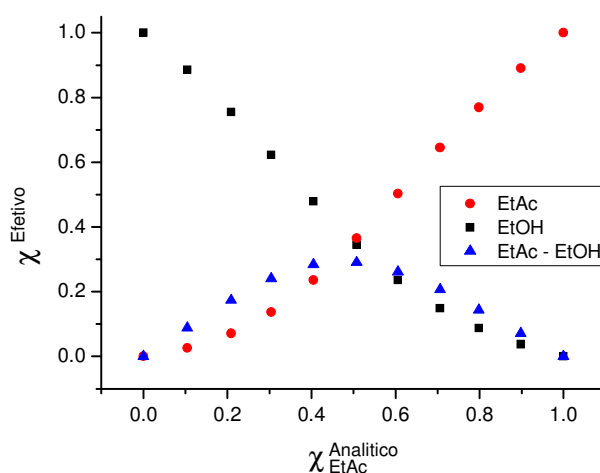
O primeiro passo foi a determinação das constantes de associação ( $K_{\text{assoc}}$ ) entre etanol e acetato de etila.

Foram determinados os valores de  $K_{\text{assoc}}$  a diferentes temperaturas, os quais podem ser encontrados na Tabela 45.

**Tabela 45.** Constantes de associação para a mistura etanol – acetato de etila, a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	$K_{\text{assoc}}$
25	244.50
35	218.82
45	191.20

Com o uso de  $K_{\text{assoc}}$  a 25°C foram calculadas as concentrações das três espécies presentes em solução, os dois solventes puros e o agregado etanol – acetato de etila. O perfil da distribuição das espécies pode ser visto na Figura 44.



**Figura 44.** Perfil da distribuição das espécies; etanol (EtOH), acetato de etila (EtAc) e o complexo (EtOH – EtAc) em função da fração molar analítica de acetato de etila ( $\chi_{\text{EtAc}}^{\text{Efetivo}}$ ).

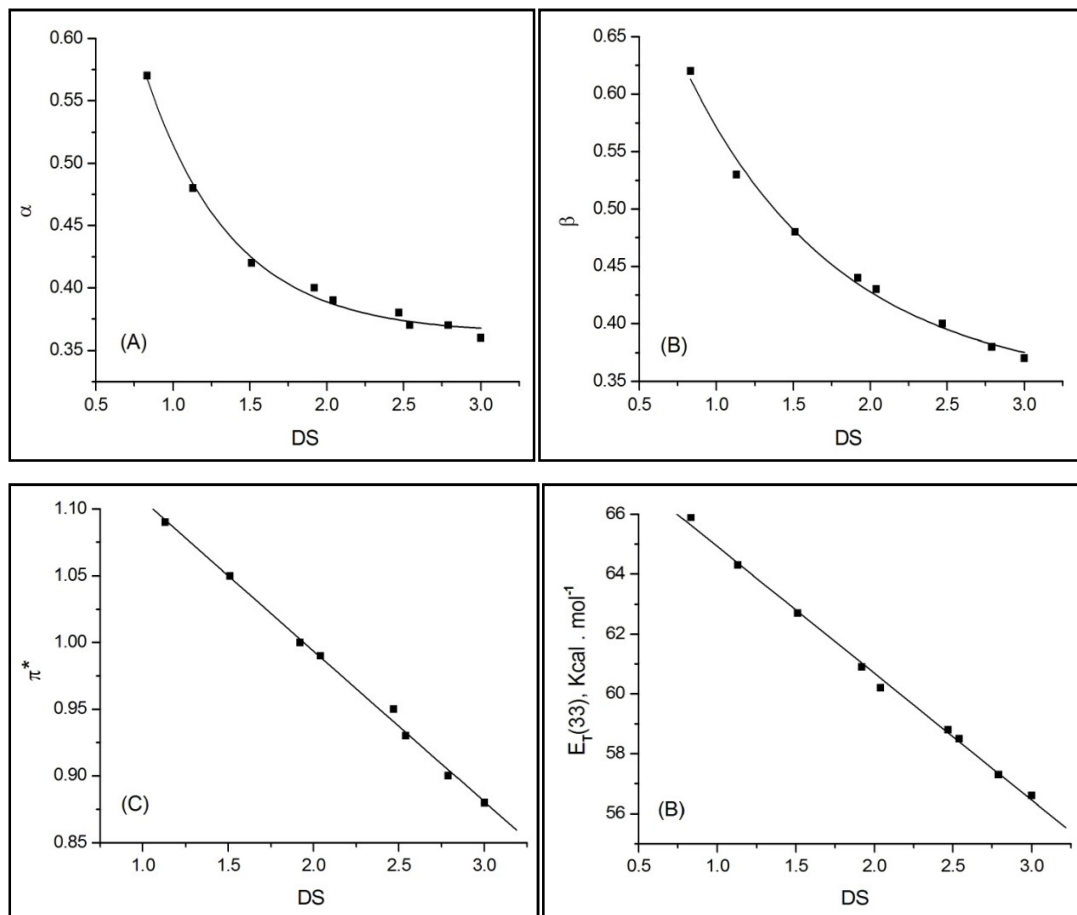
Com as concentrações efetivas de cada espécie foram calculadas as constantes de troca entre estas espécies na camada de solvatação da sonda, conhecida como fatores de fracionamento do solvente ( $\phi$ ), os valores encontram-se na Tabela 46.

**Tabela 46.** Valores dos fatores de fracionamento ( $\varphi$ ) para a mistura etanol / acetato de etila, a 25 °C.

$\varphi_{\text{EtOH} / \text{EtAc}}$	1.45
$\varphi_{\text{EtOH} - \text{EtAc} / \text{EtAc}}$	2.78
$\varphi_{\text{EtOH} - \text{EtAc} / \text{EtOH}}$	1.91

A partir destes valores, conclui-se que o etanol desloca mais eficientemente o acetato de etila, evidenciando a importância das ligações de hidrogênio entre solvente e soluto na solvatação. E que o agregado etanol – acetato de etila desloca mais eficientemente os dois solventes puros, uma vez que este, além de poder formar ligações de hidrogênio, possui a contribuição hidrofóbica do acetato de etila. E, além disto, que o modelo de solvatação preferencial se aplica de maneira satisfatória a uma mistura de dois solventes orgânicos, na ausência de água. **Esta é a primeira vez que misturas deste tipo são tratadas por este modelo.**

Em relação aos filmes de acetato de celulose, com diferentes graus de substituição, a Figura 45 traz as propriedades solvatocrômicas determinadas para os mesmos.



**Figura 45.** Respectivamente, dependência da acidez ( $\alpha$ ), da basicidade ( $\beta$ ), da polarizabilidade / dipolarizabilidade ( $\pi^*$ ) e de  $E_T(33)$  sobre o grau de substituição médio (DS) dos acetatos de celulose.

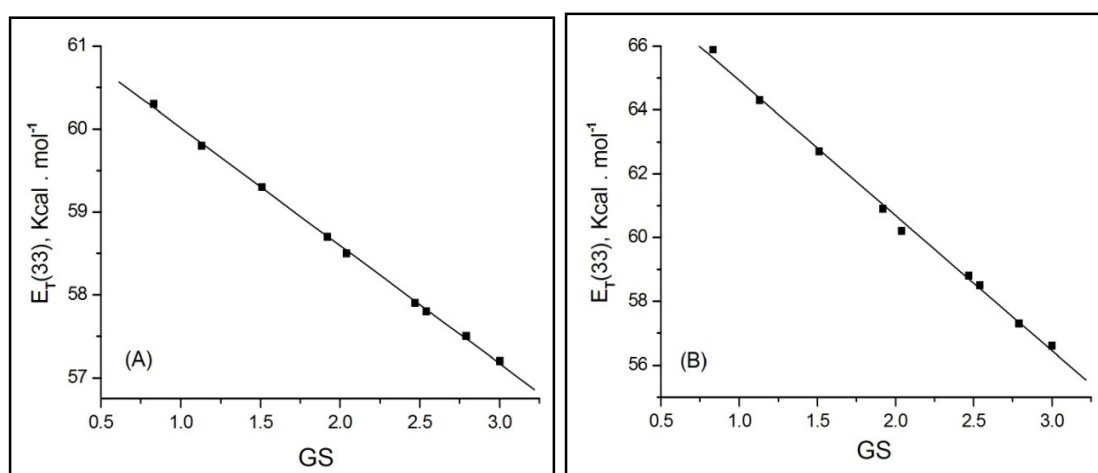
Os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $E_T(33)$  dos acetatos de celulose decrescem em virtude do aumento de DS; de maneira não linear, para  $\alpha$  e  $\beta$ , e de maneira linear para  $\pi^*$  e  $E_T(33)$ .

Este decaimento observado, independente se linear ou não, resulta da substituição do grupo OH, o qual é muito dipolar e capaz de tanto doar como receber ligações de hidrogênio, pelo grupo acetato, que é pouco polar e apenas capaz de receber ligações de hidrogênio, na superfície do filme.

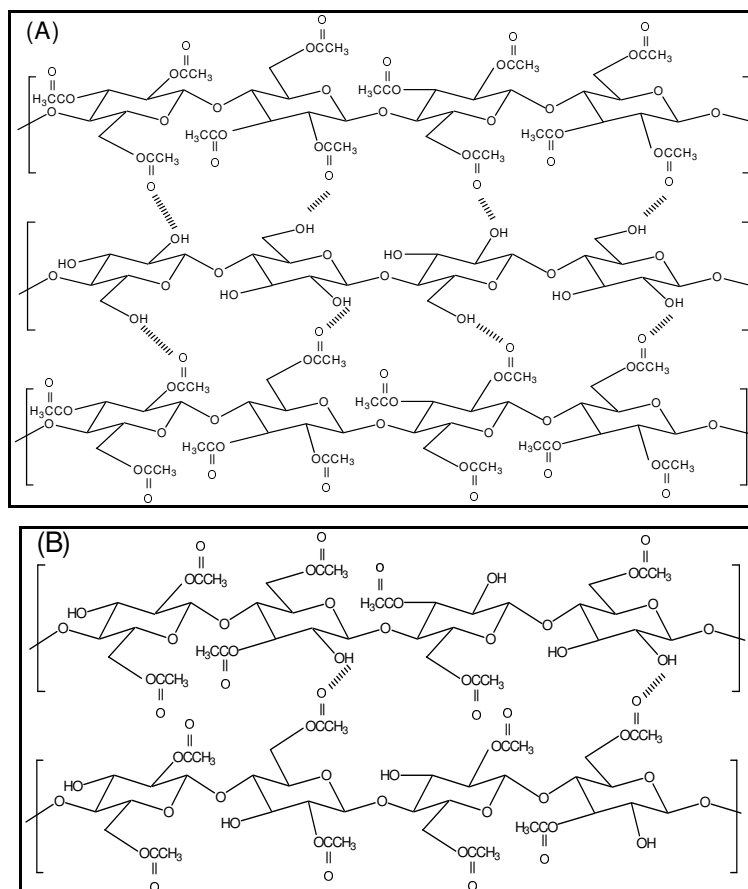
Comparando-se os resultados obtidos para as misturas de solvente e para os filmes de acetato de celulose, constata-se que os comportamentos observados são diferentes.

Tais diferenças podem ser atribuídas ao fenômeno de solvatação preferencial, o qual está presente em solução e não nos filmes e, na intensidade das ligações de hidrogênio, a qual é mais forte em solução.

A corroboração desta conclusão vem de estudos de polaridade de outro modelo proposto para os filmes de acetato de celulose, este, um **modelo sólido**, feito de misturas de triacetato de celulose (TAC) e celulose, Figura 46. Como a mistura é sólida, a solvatação preferencial da sonda, por exemplo, pelo componente mais polar (celulose) não ocorre, e a dependência da polaridade dos filmes de AC, ou da mistura (TAC + celulose) são lineares, embora com coeficientes angulares diferentes. Tal diferença foi atribuída às diferenças entre as ligações de hidrogênio que se formam no filme de acetato de celulose e na mistura, com mesmo DS, ver a Figura 47; baseada em dados de infravermelho.(Fidale et al. 2010)



**Figura 46.** Dependência do  $E_T(33)$  em função do DS de vários sistemas. Parte (A) refere-se a misturas de celulose e triacetato de celulose,  $E_T(33) = 61.437 - 1.422 DS$ ,  $r = -0.9996$ . Parte (B) mostra os resultados dos filmes de acetato de celulose  $E_T(33) = 69.153 - 4.234 DS$ ,  $r = -0.9985$ .



**Figura 47.** Representação esquemática para as ligações de hidrogênio entre duas cadeias vizinhas em filmes de DS = 2. A parte (A) representa a mistura de celulose e TAC, e parte (B) as amostras de acetatos de celulose.

A parte (A) da Figura 47 mostra que em uma mistura de TAC + celulose (DS médio = 2) cada grupo éster está ligado a um grupo OH da UAG, o que não acontece em AC com o mesmo DS. Esta diferença afeta a resposta de  $E_T(33)$  para o DS do filme, logo, os coeficientes angulares são diferentes.

Em resumo, o uso de sondas solvatocromicas mostrou como a substituição dos grupo OH da UAG da celulose pelo grupo acetato leva a mudanças graduais, diminuição linear ou não, nas propriedades dos filmes formados pelos AC, estes são importantes por

suas aplicações, tais como na osmose reversa (Kesling et al, 1979); tingimento (Zollinger, 1991), e imobilização de enzimas (Kosaka et AL, 2007).

## 5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como principais objetivos compreender as interações envolvidas na solvatação por solventes puros e misturas binárias de solventes e, como estas informações podem auxiliar na compreensão de outros fenômenos químicos dependentes do solvente.

Tanto para os estudos em solventes puros, como em misturas binárias, utilizando sondas solvatocrômicas, pode-se concluir que o uso das mesmas permite investigar de forma conveniente a contribuição relativa de cada propriedade do solvente sob o fenômeno de solvatação. O uso dos cálculos teóricos é uma abordagem prática a fim de calcular as propriedades moleculares que são importantes para racionalizar a relação entre as propriedades de meio (solvente puro ou mistura binária) e a estrutura molecular da sonda.

O uso de pares de sondas, em solventes puros, demonstrou que a acidez e a dipolaridade/polarizabilidade do solvente são suficientes para descrever o comportamento das sondas neste sistema. A resposta de cada par de sondas, as quais possuíam valores de pKa similares é a mesma, independente da estrutura, a não ser que a ligação de hidrogênio seja afetada por interações estéricas. A susceptibilidade das sondas a dipolaridade/polarizabilidade do solvente estão diretamente relacionadas com momento de dipolo das mesmas.

As mesmas sondas foram utilizadas na investigação de misturas binárias, pela primeira vez racionalizaram-se as constantes de troca dos solventes na camada de solvatação da sonda com as propriedades dos mesmos. A propriedade do meio mais relevante para solvatação depende das espécies envolvidas na troca, sendo a



lipofilicidade (troca entre água e solvente), ou a basicidade (as demais trocas). O último resultado é diferente do observado em solventes puros onde, a importância de basicidade é relativamente pequena.

Os demais estudos, utilizando as sondas RB e WB, trouxeram a racionalização da solvatação das mesmas em misturas binárias em função das ligações de hidrogênio estabelecidas entre sonda-solvente e solvente-solvente, e das interações hidrofóbicas. A junção do efeito da temperatura ao estudo demonstrou que o aumento da mesma leva a dessolvatação gradual da sonda. Porém, talvez o mais importante tenha sido a reavaliação da aplicação do modelo de solvatação. Em estudos anteriores, dados de densidade eram utilizados para calcular a constante de dissociação do complexo Solv – A e o volume molar do mesmo simultaneamente. Cálculos teóricos foram empregados para obter  $V_{\text{Solv-A}}$  de forma independente, para posterior aplicação (como parâmetro fixo, não ajustável) na obtenção de  $K_{\text{dissoc}}$ . Os dados obtidos foram satisfatórios, uma vez que foram validados por dados experimentais existentes. Ficou comprovado que os novos resultados validam os anteriores, e oferecem respaldo à sua confiabilidade.

Quanto às aplicações, mostramos como a escolha do solvente pode influenciar a velocidade de uma reação, seja pela estabilização de reagentes e estados de transição, ou pela influência em processos físicos, como a transferência de calor e massa, que são determinantes para o sucesso da reação.

Em relação aos filmes de celulose, utilizamos dois modelos na tentativa de reproduzir as propriedades dos mesmos; um modelo líquido, constituído por uma mistura acetato de etila-etanol e, um sólido, constituído por celulose e triacetato de celulose. O comportamento dos filmes de acetato assemelhou-se mais ao modelo sólido, em virtude

da inexistência de solvatação preferencial em ambos, caso que não ocorre na mistura líquida. Uma vez constatada a solvatação preferencial na mistura acetato de etila-etanol, a mesmo foi tratada pelo modelo de solvatação preferencial, abordagem inédita para misturas não aquosas e, como excelentes resultados

## 6.REFERÊNCIAS

- Allmann, R., 1969. Crystal Structure of 2,6-Diphenyl-4-(4-Bromophenyl)-N-(Para-Oxy-Meta,Meta'-Diphenyl)-Phenylpyridinium Betaine Monoethanolate. *Zeitschrift für Kristallographie Kristallgeometrie Kristallphysik Kristallchemie* 128, 115-&.
- Armarego, W.L.F.C.C.L.L., 2003. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier, New York.
- Bagno, A., 2002. Probing the solvation shell of organic molecules by intermolecular H-NOESY. *Journal of Physical Organic Chemistry* 15, 790-795.
- Bagno, A., Scorrano, G., Stiz, S., 1997. Preferential solvation of neutral species in binary solvent mixtures characterized by H-1 NOESY NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 119, 2299-2300.
- Bartkowiak, W., Lipinski, J., 1998. Conformation and solvent dependence of the first molecular hyperpolarizability of pyridinium-N-phenoxide betaine dyes. Quantum chemical calculations. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 5236-5240.
- Bastos, E.L., Silva, P.L., El Seoud, O.A., 2006. Thermosolvatochromism of betaine dyes revisited: Theoretical calculations of the concentrations of alcohol-water hydrogen-bonded species and application to solvation in aqueous alcohols. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 10287-10295.
- Becke, A.D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. pp. 5648-5652.
- Bini, R., Chiappe, C., Mestre, V.L., Pomelli, C.S., Welton, T., 2008. A rationalization of the solvent effect on the Diels-Alder reaction in ionic liquids using multiparameter linear solvation energy relationships. *Organic & Biomolecular Chemistry* 6, 2522-2529.
- Blandamer, M.J., Blundell, N.J., Burgess, J., Cowles, H.J., Horn, I.M., 1990. An inverse Kirkwood-Buff treatment of the thermodynamic properties of DMSO - water mixtures and cyanomethane - water binary liquid mixtures at 298.2K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 86, 277-281.
- Borin, I.A., Skaf, M.S., 1999. Molecular association between water and dimethyl sulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Chemical Physics* 110, 6412-6420.
- Bosch, E., Fonrodona, G., Rafols, C., Roses, M., 1997. Autoprotolysis in aqueous organic solvent mixtures. Water/dipolar protophilic solvent binary systems. *Analytica Chimica Acta* 349, 367-376.

Bosch, E., Rafols, C., Roses, M., 1995. Variation of acidity constants and pH values of some organic acids in water - 2-propanol mixtures with solvent composition - effect of preferential solvation. *Analytica Chimica Acta* 302, 109-119.

Bosch, E., Rived, F., Roses, M., 1996. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .4. Preferential solvation of solvatochromic indicators in mixtures of 2-methylpropan-2-ol with hexane, benzene, propan-2-ol, ethanol and methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 2177-2184.

Bosch, E., Roses, M., 1992. Relationships between polarity and composition in binary solvent mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 88, 3541-3546.

Buhvestov, U., Rived, F., Rafols, C., Bosch, E., Roses, M., 1998. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 7. Comparison of the enhancement of the water structure in alcohol-water mixtures measured by solvatochromic indicators. *Journal of Physical Organic Chemistry* 11, 185-192.

Cances, E., Mennucci, B., Tomasi, J., 1997. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. pp. 3032-3041.

Cattana, R., Silber J.J., Anunziata, J., 1992. Dielectric enrichment in binary solvent mixtures - The intramolecular hydrogen-bond in *N*- alkyl substituted *O*-nitroanilines - Substituent effects. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie* 70, 2677-2683.

Chantooni, M.K., Kolthoff, I.M., 1975. Acid-Base Equilibria in Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl-Sulfoxide in Acids and Salts of Oxalic-Acid and Homologs, Fumaric and Orthophthalic Acids - Transfer Activity-Coefficients of Acids and Ions. *Journal of Physical Chemistry* 79, 1176-1182.

Chen, J.S., Shiao, J.C., 1994. Graphic method for the determination of the complex NMR shift and equilibrium constants for a hetero-association accompanying a self-association. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 90, 429-433.

Chiappe, C., Pieraccini, D., 2005. Ionic Liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry* 18, 275.

Coleman, C.A., Murray, C.J., 1992. Hydrogen-bonding between a *N*-pyridinium phenolate betaine and O-H donors in acetonitrile. *Journal of Organic Chemistry* 57, 3578-3582.

Deridder, D.J.A., Heijdenrijk, D., Schenk, H., Dommissie, R.A., Lemiere, G.L., Lepoivre E, J.A., Alderweireldt, F.A., 1990. Structure of 4-(2-[1-methyl-4(1H)-Pyridylidene]ethylenedene)cyclohexa-2,5-dien-1-one trihydrate. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* 46, 2197-2199.

Dimroth, K., Reichard, C., 1966. Die colorometrische analyse binärer organischer Lösungsmittelgemische mit Hilfe der solvatochromie von pyridinium-*N*-phenolbetain. *Zeitschrift für Analytische Chemie Fresenius* 215, 344-&.

Eblinger, F., Schneider, H.J., 1996. Self-association of water and water-solute associations in chloroform studied by NMR shift titrations. *Journal of Physical Chemistry* 100, 5533-5537.

Eckert, F., Klamt, A., 2002. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. pp. 369-385.

El Seoud, O.A., El Seoud, M.I., Farah, J.P.S., 1997. Kinetics of the pH-Independent Hydrolysis of Bis (2,4-Dinitrophenyl) Carbonate in Acetonitrile-Water Mixtures: Effects of the Structure of the Solvent. *J.Org.Chem.* 62, 5928-5933.

El Seoud, O.A., Siviero, F., 2006. Kinetics of the pH-independent hydrolyses of 4-nitrophenyl chloroformate and 4-nitrophenyl heptafluorobutyrate in water-acetonitrile mixtures: consequences of solvent composition and ester hydrophobicity. *Journal of Physical Organic Chemistry* 19, 793-802.

ElSeoud, O.A., ElSeoud, M.I., Parah, J.P.S., 1997. Kinetics of the pH-independent hydrolysis of bis(2,4-dinitrophenyl) carbonate in acetonitrile-water mixtures: Effects of the structure of the solvent. *Journal of Organic Chemistry* 62, 5928-5933.

Fainberg, A.H., Winstein, S., 1956. Correlation of Solvolysis Rates .3. Tert-Butyl Chloride in A Wide Range of Solvent Mixtures. *Journal of the American Chemical Society* 78, 2770-2777.

Fidale, L. C.; Possidonio, S.; El Seoud, O. A.2009, Application of 1-Allyl-3-(1-butyl)imidazolium Chloride in the Synthesis of Cellulose Esters: Properties of the Ionic Liquid, and Comparison with Other Solvents. *Macromolecular Bioscience.*, 9, 813-821

Fidale, L.C., Issbrucker, C., Silva, P.L., Lucheti, C.M., Heinze, T., El Seoud, O.A., 2010. Probing the dependence of the properties of cellulose acetates and their films on the degree of biopolymer substitution: use of solvatochromic indicators and thermal analysis. *Cellulose* 17, 937-951.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Laham, A., Peng, C.Y.,

Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2003. Gaussian 03, Revision C.02.

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A., 2004. Gaussian 03, Revision D.01. Wallingford CT.

Ghoneim, N., 2001. Study of the preferential solvation of some betaine dyes in binary solvent mixtures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57, 1877-1884.

Herodes, K., Leito, I., Koppel, I., Roses, M., 1999. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 8. The E-T(30) polarity of binary mixtures of formamides with hydroxylic solvents. *Journal of Physical Organic Chemistry* 12, 109-115.

Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., Rogers, R.D., 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3, 156-164.

Huelsekopf, M., Ludwig, R., 2000. Temperature dependence of hydrogen bonding in alcohols. *Journal of Molecular Liquids* 85, 105-125.

Jamroz, D., Stangret, J., Lindgren, J., 1993. An infrared spectroscopic study of the preferential solvation in water acetonitrile mixtures. *Journal of the American Chemical Society* 115, 6165-6168.

Jasien, P.G., Weber, L.L., 2001. A CIS study of solvent effects on the electronic absorption spectrum of Reichardt's dye. *Journal of Molecular Structure-Theochem* 572, 203-212.

Katritzky, A.R., Fara, D.C., Yang, H.F., Tamm, K., Tamm, T., Karelson, M., 2004. Quantitative measures of solvent polarity. *Chemical Reviews* 104, 175-198.

Katz, E.D., Lochmuller, C.H., Scott, R.P.W., 1989. Methanol water association and its effects on solute retention in liquid-chromatography. *Analytical Chemistry* 61, 349-355.

Katz, E.D., Ogan, K., Scott, R.P.W., 1986. Distribution of a solute between 2 phases - The basic theory and its application to the prediction of chromatographic retention. *Journal of Chromatography* 352, 67-90.

Kemp, D.S., Paul, K.G., 1975. Physical organic chemistry of benzisoxazoles 3. Mechanism and effects of solvents on rate of decarboxylation of benzisoxazole-3-carboxylic acids. *Journal of the American Chemical Society* 97, 7305-7312.

Kesting RE, Ditter JF, Jackson KF, Murray AS (1979) *J Appl Polym Sci* 24:1439-1450

Kosaka P.M., Kawano Y, El Seoud O.A., Petri D.F.S., 2007, *Langmuir* 23:12167-12173.

Kosower, E.M., Mohammad, M., 1968. Solvent Effect on An Electron-Transfer Reaction of Pyridinyl Radicals. *Journal of the American Chemical Society* 90, 3271-&.

Leary, J.A., Kahn, M., 1959. Isotopic Exchange Between Potassium Iodide and Benzyl Iodides - Solvent Effects. *Journal of the American Chemical Society* 81, 4173-4176.

Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. pp. 785-789.

Lobaugh, J., Rossky, P.J., 1999. Computer simulation of the excited state dynamics of betaine-30 in acetonitrile. *Journal of Physical Chemistry A* 103, 9432-9447.

Manley, S.L., Chapman, D.J., 1978. Formation of 3-bromo-4-hydroxybenzaldehyde from L-tyrosine in cell-free homogenates of *odonthalia-floccosa* (Rhodophyceae) - Proposed biosynthetic - pathway for brominated phenols. *Febs Letters* 93, 97-101.

Marcus, Y., 2001. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvent binary mixtures at 298.15 K. *Monatshefte fur Chemie* 132, 1387-1411.

Max, J.J., Daneault, S., Chapados, C., 2002. 1-Propanol hydrate by IR spectroscopy. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie* 80, 113-123.

Migron, Y., Marcus, Y., 1991. Polarity and hydrogen-bonding ability of some binary aqueous organic mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 87, 1339-1343.

Minch, M.J., Shah, S.S., 1977. Merocyanin dye preparation for introductory organic laboratory. *Journal of Chemical Education* 54, 709.

Mohammad, M., Kosower, E.M., 1971. Stable Free Radicals .6. Reaction Between 1-Ethyl-4-Carbomethoxypyridinyl Radical and 4-Nitrobenzyl Halides. *Journal of the American Chemical Society* 93, 2713-&.

Nigam, S., de Juan, A., Stubbs, R.J., Rutan, S.C., 2000. Characterization of methanol-water and acetonitrile-water association using multivariate curve resolution methods. *Analytical Chemistry* 72, 1956-1963.

Nishikawa, K., Hayashi, H., Iijima, T., 1989. Temperature-dependence the concentration fluctuation, The Kirkwood-Buff parameters and the correlation length of tert-butyl alcohol and water mixtures studied by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physical Chemistry* 93, 6559-6565.

Novaki, L.P., ElSeoud, O.A., 1997. Solvatochromism in binary solvent mixtures: Effects of the molecular structure of the probe. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 101, 902-909.

Nunes, N., Ventura, C., Martins, F., Leitao, R.E., 2009. Modeling Preferential Solvation in Ternary Solvent Systems. *Journal of Physical Chemistry B* 113, 3071-3079.

Ortega, J., Rafols, C., Bosch, E., Roses, M., 1996. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .3. The E(T)(30) polarity of binary mixtures of hydroxylic solvents. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 1497-1503.

Paley, M.S., Harris, J.M., 1991. Synthesis and Characterization of Some Pyridinium-N-Phenoxide Betaine Dyes for 2Nd-Harmonic Generation. *Journal of Organic Chemistry* 56, 568-574.

Possidonio, S.; Fidale, L. C.; El Seoud, O. A., 2010,. Microwave-assisted derivatization of cellulose in an ionic liquid: An efficient, expedient synthesis of simple and mixed carboxylic esters. *Journal of Polymer Science - Part A.* 48, 134-143

Rablen, P.R., Lockman, J.W., Jorgensen, W.L., 1998. Ab initio study of hydrogen-bonded complexes of small organic molecules with water. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 3782-3797.

Rafols, C., Roses, M., Bosch, E., 1997. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .5. Preferential solvation of solvatochromic indicators in mixtures of propan-2-ol with hexane, benzene, ethanol and methanol. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* 243-248.

Rao, J.L., Bhanuprakash, K., 1999. Theoretical studies on the non-linear optical properties of some organic molecules: effect of pi-sigma-pi through-bond coupling on the first hyperpolarisability. *Journal of Molecular Structure-Theochem* 458, 269-273.

Reichardt, C., Welton, T., 2010. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*.

Reichardt, C., 2003a. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. CVH, Weinheim, p. 147.

Reichardt, C., 1994. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* 94, 2319-2358.

Reichardt, C., 2003b. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH, Weinheim, p. 389.



Romming, C., Uggerud, E., 1983. The Crystal and Molecular-Structure of 8-Hydroxy-1-Methylquinolinium Chloride Hydrate and 1-Methylquinolinium-8-Olate Dihydrate. *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry* 37, 791-795.

Schaleger, L.L., Long, F.A., 1963. Entropies of activation and mechanism of reactions in solution. *Advances in Physical Organic Chemistry* 1, 1-33.

Seddon, K.R., Stark, A., Torres, M.-J., 2001. *Pure and Applied Chemistry* 72, 2275-2287.

Shimizu, S., Pires, P.A.R., El Seoud, O.A., 2003. H-1 and C-13 NMR study on the aggregation of (2-acylaminoethyl)trimethylammonium chloride surfactants in D<sub>2</sub>O. *Langmuir* 19, 9645-9652.

Shin, D.N., Wijnen, J.W., Engberts, J.B.F.N., WAKISAKA, A., 2001. On the origin of microheterogeneity: A mass spectrometric study of dimethyl sulfoxide-water binary mixture. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 6759-6762.

Shulgin, I., Ruckenstein, E., 1999. Kirkwood-Buff integrals in aqueous alcohol systems: Aggregation, correlation volume, and local composition. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 872-877.

Silva, P.L., Pires, P.A.R., Trassi, M.A.S., El Seoud, A.O.A., 2008. Solvation in Pure Liquids: What Can Be Learned from the Use of Pairs of Indicators? *Journal of Physical Chemistry B* 112, 14976-14984.

Silva, P.L., Trassi, M.A.S., Martins, C.T., El Seoud, O.A., 2009. Solvatochromism in Binary Mixtures: First Report on a Solvation Free Energy Relationship between Solvent Exchange Equilibrium Constants and the Properties of the Medium. *Journal of Physical Chemistry B* 113, 9512-9519.

Skulski, L., Kinart, C.M., 1992. Temperature studies of some macroscopic properties of the model p-dioxane - water liquid mixture aimed at disclosure of their flickering internal structures. pp. 287-312.

Stockman, P.A., Blake, G.A., Lovas, F.J., Suenram, R.D., 1997. Microwave rotation-tunneling spectroscopy of the water-methanol dimer: Direct structural proof for the strongest bound conformation. *Journal of Chemical Physics* 107, 3782-3790.

Suppan, P.G.N., 1997. *Solvatochromism*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 21-67.

Tada, E.B., Novaki, L.P., El Seoud, O.A., 2000. Solvatochromism in pure and binary solvent mixtures: effects of the molecular structure of the zwitterionic probe. *Journal of Physical Organic Chemistry* 13, 679-687.

Tada, E.B., Novaki, L.P., El Seoud, O.A., 2001. Solvatochromism in cationic micellar solutions: Effects of the molecular structures of the solvatochromic probe and the surfactant headgroup. *Langmuir* 17, 652-658.

Tada, E.B., Silva, P.L., El Seoud, O.A., 2003a. Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: explicit consideration of the water-alcohol complex. *Journal of Physical Organic Chemistry* 16, 691-699.

Tada, E.B., Silva, P.L., El Seoud, O.A., 2003b. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous alcohols: effects of the properties of the probe and the alcohol. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, 5378-5385.

Tada, E.B., Silva, P.L., Tavares, C., El Seoud, O.A., 2005. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols and in aqueous 2-alkoxyethanols: relevance to the enthalpies of activation of chemical reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry* 18, 398-407.

Thompson, M.A., 2005. ArgusLab. Planaria Software LLC: Seattle.

Tomasi, J., Mennucci, B., Cancès, E., 1999. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. pp. 211-226.

Toselli, N.B., Silber, J.J., Anunziata, J.D., 1988. Solvent effects on the vibrational structure of the ultraviolet-spectra of cyanoaromatics - The influence of electron-donor acceptor (EDA) interactions 2 - Studies in binary solvent mixtures. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 44, 829-833.

Wakisaka, A., Komatsu, S., Usui, Y., 2001. Solute-solvent and solvent-solvent interactions evaluated through clusters isolated from solutions: Preferential solvation in water-alcohol mixtures. *Journal of Molecular Liquids* 90, 175-184.

Wakisaka, A., Takahashi, S., Nishi, N., 1995. Preferential solvation controlled by clustering conditions of acetonitrile - water mixtures. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 91, 4063-4069.

Wildes, P.D., Pacifici, J.G., Irick, G., Whitten, D.G., 1971. Solvent and substituent effects on thermal isomerization of substituted azobenzenes - flash spectroscopy study. *Journal of the American Chemical Society* 93, 2004-&.

Winstein, S., Fainberg, A.H., 1957. Correlation of Solvolysis Rates .4. Solvent Effects on Enthalpy and Entropy of Activation for Solvolysis of Tert-Butyl Chloride. *Journal of the American Chemical Society* 79, 5937-5950.

Yoh, S.D., Lee, O.S., Park, J.H., KIM, S.H., Lee, Y.D., 2000. Solvent effects on the benzylation with substituted imidazoles in acetonitrile and methanol. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 21, 653-655.

Zana, R., Eliebari, M.J., 1993. Fluorescence probing investigation of the self-association of alcohols in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 97, 11134-11136.

Zollinger, H, 1991, *Color Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, pp 389

Zuika, I.V., Bruvers, Z.P., Yurgis, A.Y., 1976. SCS MO Calculations of quinoline and its derivatives .1. CNDO studies of electronic spectra of quinoline and 8-hydroxyquinolines. pp. 1255-1258.

## 7. APÊNDICE

Tabela A1. Propriedades de alguns solventes de interesse.

Solvente	pKa	Log P
Metanol	15.5	-0.77
Etanol	15.9	-0.31
1 – Propanol	16.1	0.25
1 – Butanol	16.1	0.88
1 – Hexanol	---	2.03
1 – Octanol	---	3.00
Álcool alílico	15.5	0.17
Álcool propargílico	15.0	-0.38
2 – Cloroetanol	14.3	0.03
3 – Cloro – 1 – propanol	15.2	0.50
2 – Propanol	17.1	0.05
2 – Butanol	17.6	0.61
2 – Metil – 2 – propanol	19.2	0.35
3 – Metil – 1 – butanol	---	1.16
Etilenoglicol	15.1	- 1.36
Álcool benzílico	15.4	1.10
Ciclohexanol	---	1.23
2 – Metoxietanol	14.8	-0.77
2 – Etoxietanol	15.1	-0.32
2 – Propoxietanol	15.2	0.08
2 – Butoxietanol	15.3	0.83
2 – (2 – metoxi-etoxietanol)	14.7	-1.18

**Tabela A2.** Valores de  $E_T(\text{MePMBr})$  nos solventes estudados, em kcal/mol, a 25 °C.

Solvente	$E_T(\text{MePMBr})$ (kcal/mol)	Solvente	$E_T(\text{MePMBr})$ (kcal/mol)
Água	65.4	2-Metoxietanol	56.3
<i>Álcoois Lineares</i>		2-Etoxietanol	54.8
Metanol	59.6	2-(1-Propoxi)etanol	54.0
Etanol	55.8	2-(1-Butoxi)etanol	53.5
1-Propanol	54.0	2-(2-Metoxietoxi)-etanol	55.1
1-Butanol	53.7	<i>Solventes Clorados</i>	
1-Hexanol	52.7	Diclorometano	47.4
1-Octanol	51.3	1,2-Dicloroetano	47.6
<i>Álcoois Ramificados, Outros Álcoois, 2-Alcoxietaois</i>		<i>Solventes Polares Apróticos</i>	
Álcool Alílico	55.7	Acetona	49.6
Álcoos Propargílico	59.2	Acetonitrila	51.3
2-Cloroetanol	59.1	DMAc	50.2
3-Cloro-1-propanol	56.0	DMF	50.5
2-Propanol	52.8	1,3-Dimetil-2-imidazolidinona	50.1
2-Butanol	51.3	DMSO	51.3
2-Metil-2-propanol	50.0	EGDE	46.2
3-Metil-1-butanol	53.0	Nitrometano	51.4
Etilenoglicol	60.8	Piridina	48.3
Álcool Benzílico	54.4	THF	46.9
Ciclohexanol	51.5		

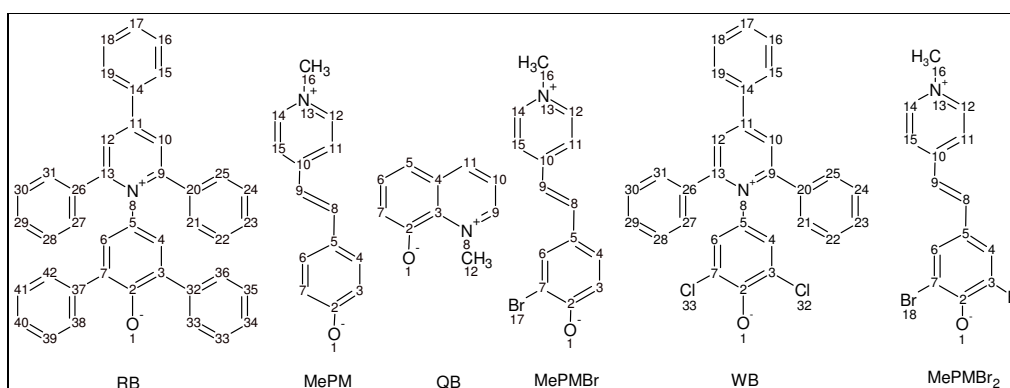
**Tabela A3.** Valores de  $E_T$  (Sonda) inéditos, em kcal/mol, a 25 °C.

	RB	MePM	QB	WB	MePMBr <sub>2</sub>
Álcool Alílico	---	55.6	59.9	60.8	55.7
Álcool Propargílico	---	59.2	62.0	64.3	58.5
2-Cloroetanol	---	58.4	62.6	63.6	59.1
3-Cloro-1-propanol	53.0	55.9	60.0	61.5	56.2
2-(2-Metoxietoxi)-etanol	50.6	54.4	58.2	57.9	55.4

**Tabela A4.** Valores de  $E_T$ (Sonda), em kcal/mol, a 25 °C.

	Solventes / Sondas	RB	MePM	QB	WB	MePMBr <sub>2</sub>
1	H <sub>2</sub> O	63.12	64.46	64.50	70.20	65.24
Álcoois Lineares						
2	Metanol	55.4	58.65	59.50	64.6	58.56
3	Etanol	51.9	55.72	58.90	60.7	56.03
4	1-propanol	50.7	54.50	58.00	58.7	54.80
5	1-butanol	49.7	53.64	58.6	57.7	54.15
6	1-hexanol	48.8	52.58	58.2		53.07
7	1-octanol	48.1	51.77	57.08	56.1	52.26
Álcoois Ramificados, outros álcoois, 2-alcóxi- <i>t</i> etanos						
8	Álcool Alílico	51.92	55.55	59.89	60.65	55.68
9	Álcool Propargílico	55.69	59.21	61.94	64.29	59.24
10	2-cloroetanol	55.14	58.39	60.05	63.59	59.07
11	3-cloro-1-propanol	53.00	55.92	59.95	61.50	56.25
12	2-propanol	48.4	52.19	58.6	52.8	53.54
13	2-butanol	47.1	50.93	56.51		52.29
14	2-metil-2-propanol	43.3	49.42	54.5	52.8	50.59
15	3-metil-1-butanol	49	52.79	57.59	56.1	53.32
16	etilenglicol	56.3	60.21	61.9	65.7	61.27
17	Álcool Benzílico	50.4	54.45	59	58.8	54.56
18	Ciclohexanol	47.2	51.28	59	54.7	52.50
19	2-metoxietanol	52.0	55.37	59.6	59.8	56.97
20	2-etoxietanol	51.0	54.14	58.94	58.78	55.52
21	2-propoxietanol	50.64	53.44	59.24	58.16	54.60
22	2-butoxietanol	50.0	53.03	59.2	57.47	54.10
23	2-(2-metoxi-etoxi)-etanol	50.59	54.39	58.15	57.88	55.42
Solventes clorados e / ou aromáticos						
24	Benzeno	34.26	46.15	49.8	41.4	
25	Clorofórmio	39.1	46.15	52	48.6	46.12
26	Diclorometano	40.7	46.91	52.88	49.7	48.13
27	1,2-dicloroetano	41.3	46.85	53.22	51.1	48.55
28	Clorobenzeno	36.8	46.21	50.8	44.3	
Solventes Polares Apróticos						
29	Acetona	42.2	48.14	54.9	52	51.06
30	Acetonitrila	45.6	49.95	52.4	55.4	53.19
31	DMAC	42.9	48.42	52.7	51.5	51.98
32	DMF	43.2	48.94	53.6	53.3	52.39
33	1,3-Dimetil-2-imidazolidinona	42.8	48.54	54.07		51.83
34	DMSO	45.1	49.66	53.2	55.1	53.38
35	1,4-Dioxano	36.0	46.57	50.9	44	45.69

36	Acetato de Etila	38.1	46.66	56	47.6	-b
37	Etilenoglicol monometil éter	37.4	47.06	53.2	46.20	48.72
38	Nitrometano	38.2	51.52	56		53.14
39	Piridina	46.3	48,54	52.4	48.8	49.66
40	THF	40.5	46.87	50.9	44.7	47.69



**Figura A1.** Estrutura e numeração dos átomos das sondas solvatocrômicas utilizadas.

**Tabela A5.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{RB})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{RB}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvente	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd	
DEGME	50.69 [±0.20]	-5.06	123.51	-	628.44	1425.69	1478.09	574.49	0.9976	0.2097
ClEtOH	55.25 [±0.25]	-	184.22	-	904.70	1976.14	1981.24	744.64	0.9810	0.6316
ClPrOH	53.06 [±0.55]	-6.05	138.90	-	775.34	1883.0	2071.39	846.25	0.9726	0.5804
Álcool Alílico	51.99 [±0.13]	-5.06	124.45	-	610.20	1344.23	1370.80	528.35	0.9985	0.1373
Álcool Propargílico	55.71 [±0.22]	-	180.47	-	816.45	1661.12	1573.67	566.48	0.9930	0.2213

**Tabela A6.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{MePM})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{MePM}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvent	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd
DEGME	54.41 [±0.08]	0.004	55.00	- 280.04	638.23	-660.32	256.96	0.9994	0.0848
CIEtOH	58.41 [±0.02]	1.92	13.85	- 109.67	306.95	-357.22	150.19	0.9921	0.25737
CIPrOH	55.96 [±0.17]	-3.18	96.54	- 485.04	1072.46	1077.56	405.22	0.9961	0.1854
Álcool Alílico	55.58 [±0.14]	6.19	- 23.87	97.82	-145.40	74.20	-----	0.9978	0.1640
Álcool Propargílico	59.19 [±0.05]	1.75	-5.30	37.01	-65.24	37.11	-----	0.9991	0.0583

**Tabela A7.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{QB})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{QB}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvente	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd
DEGME	58.17 [±0.10]	2.05	37.84	- 222.86	519.23	- 533.68	203.64	0.9980	0.1030
CIEtOH	61.01 [±0.04]	1.02	-6.11	30.94	-50.94	28.69	-----	0.9992	0.0414
CIPrOH	59.96 [±0.07]	- 1.34	43.18	- 224.19	511.37	- 528.63	204.15	0.9984	0.0733
Álcool Alílico	59.88 [±0.04]	2.10	-8.32	34.50	-51.24	27.63	-----	0.9990	0.0542
Álcool Propargílico	61.96 [±0.04]	- 1.71	13.34	-24.60	15.51	-----	-----	0.9982	0.0911



**Tabela A8.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{MePMBR})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{MePMBR}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvent	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd
MeOH	59.44 [±0.06]	1.49	6.22	-8.88	6.86	-----	-----	0.9990	0.0691
EtOH	55.92 [±0.08]	4.65	10.08	-24.20	18.42	-----	-----	0.9990	0.1022
PrOH	54.58 [±0.09]	4.46	50.08	- 276.63	654.94	-702.94	280.76	0.9993	0.0979
DEGME	55.15 [±0.08]	1.49	27.13	- 156.16	397.61	-444.42	184.27	0.9995	0.0835
MeOEtOH	56.12 [±0.12]	4.20	-9.02	52.07	-88.63	50.58	-----	0.9992	0.0997
EtOEtOH	54.86 [±0.13]	6.51	-31.69	132.67	-196.98	99.80	-----	0.9988	0.1313
PrOEtOH	54.24 [±0.20]	-1.17	122.84	- 624.73	1369.40	- 1358.26	502.69	0.9997	0.2213
BuOEtOH	53.82 [±0.39]	-3.98	142.90	- 675.49	1467.57	- 1478.96	558.69	0.9879	0.4218
ClEtOH	59.12 [±0.12]	-1.43	23.70	-82.62	164.22	-167.22	69.49	0.9971	0.1342
ClPrOH	56.20 [±0.14]	-2.70	91.92	- 462.13	1044.04	- 1076.12	413.69	0.9976	0.1508
Álcool Alílico	55.79 [±0.11]	10.19	-49.79	175.28	-243.33	117.09	-----	0.9984	0.1334
Álcool Propargílico	59.26 [±0.06]	3.50	-14.60	63.53	-98.35	51.93	-----	0.9990	0.0708

**Tabela A9.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{WB})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{WB}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvente	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd
DEGME	57.93 [±0.18]	4.71	60.10	- 375.35	911.18	970.72	381.96	0.9980	0.1878
ClEtOH	63.60 [±0.07]	- 1.95	58.33	- 303.93	696.29	-730.91	288.63	0.9992	0.0677
ClPrOH	61.63 [±0.41]	- 8.36	187.36	- 981.80	2214.60	- 2256.78	852.78	0.9680	0.4354
Álcool Alílico	60.66 [±0.08]	0.62	38.34	- 167.43	369.72	-403.13	171.36	0.9994	0.0850
Álcool Propargílico	64.24 [±0.08]	3.07	-12.39	55.58	-93.50	53.12	-----	0.9983	0.0856

**Tabela A10.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{MePMBR}_2)$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{MePMBR}_2) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solventw	A	B	C	D	E	F	G	$r^2$	sd
MeOH	59.28 [±0.04]	3.26	-1.09	3.91	-----	-----	-----	0.9995	0.0508
EtOH	56.05 [±0.11]	7.58	-33.14	170.04	-345.96	301.96	-91.77	0.9990	0.1163
DEGME	55.55 [±0.08]	0.55	35.89	- 187.56	446.18	-476.92	191.55	0.9995	0.0883
MeOEtOH	56.96 [±0.09]	4.97	-40.92	222.43	-457.91	403.46	-123.68	0.9989	0.0830
EtOEtOH	55.75 [±0.09]	-6.15	89.00	- 343.65	673.87	-642.49	238.95	0.9994	0.0925
PrOEtOH	54.88 [±0.17]	-1.21	88.24	- 435.70	967.69	-981.47	372.76	0.9975	0.1860
BuOEtOH	54.40 [±0.37]	-5.30	140.87	- 722.22	1659.04	- 1721.40	649.29	0.9877	0.4016
CIEtOH	59.12 [±0.09]	-0.39	22.57	- 108.27	258.52	-287.82	121.58	0.9983	0.1022
CIPrOH	56.32 [±0.16]	-4.33	105.22	- 517.63	1158.16	- 1186.79	454.14	0.9973	0.1727
Álcool Alílico	55.61 [±0.14]	11.41	-55.14	187.40	-253.87	119.96	-----	0.9973	0.2482
Álcool Propargílico	59.28 [±0.05]	-1.84	23.15	-41.48	26.21	-----	-----	0.9993	0.0585

**Tabela A11.** Valores de constantes de dissociação inéditas para os alcoóis utilizados, a diferentes temperaturas.

Solvente	$K_{\text{dissoc}}$					
	15	20	25	35	45	50
DEGME	0.0914		0.1050	0.1079	0.1105	0.1127
CIEtOH	0.1672		0.2069	0.2285	0.2609	0.2881
CIPrOH	0.2746		0.4062	0.4317	0.5482	0.8605
Álcool Alílico	0.1574	0.1882	0.1694	0.1847		
Álcool Propargílico	0.2211	0.263	0.2842			

**Tabela A12.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{A/ROH}$  sob  $\alpha$  e  $\pi^*$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$r^2$
RB	0	$0.82 \pm 0.16$	$0.56 \pm 0.21$	0.8136
	0.2	$0.79 \pm 0.16$	$0.61 \pm 0.23$	0.7936
	0.4	$0.80 \pm 0.15$	$0.54 \pm 0.21$	0.8198
	0.6	$0.83 \pm 0.13$	$0.55 \pm 0.18$	0.8588
	0.8	$0.91 \pm 0.12$	$0.53 \pm 0.15$	0.8847
MC	0	$0.59 \pm 0.17$	$0.12 \pm 0.24$	0.7681
	0.2	$0.52 \pm 0.20$	$0.17 \pm 0.28$	0.7024
	0.4	$0.56 \pm 0.18$	$0.20 \pm .24$	0.7562
	0.6	$0.57 \pm 0.17$	$0.22 \pm 0.22$	0.7762
	0.8	$0.62 \pm 0.16$	$0.21 \pm 0.20$	0.7963
QB	0	$0.71 \pm 0.22$	$0.36 \pm 0.30$	0.6186
	0.2	$0.62 \pm 0.25$	$-0.49 \pm 0.35$	0.5324
	0.4	$0.67 \pm 0.22$	$0.43 \pm 0.30$	0.6207
	0.6	$0.69 \pm 0.22$	$0.49 \pm 0.28$	0.6359
	0.8	$0.74 \pm 0.22$	$0.43 \pm 0.26$	0.6450
MePBr	0	$0.71 \pm 0.20$	$0.38 \pm 0.27$	0.7005
	0.2	$0.65 \pm 0.21$	$0.45 \pm 0.30$	0.6497
	0.4	$0.69 \pm 0.18$	$0.47 \pm 0.25$	0.7416
	0.6	$0.69 \pm 0.19$	$0.46 \pm 0.25$	0.7286
	0.8	$0.74 \pm 0.19$	$0.46 \pm 0.23$	0.7317
WB	0	$0.65 \pm 0.23$	$0.33 \pm 0.32$	0.5773
	0.2	$0.57 \pm 0.25$	$0.39 \pm 0.36$	0.5037
	0.4	$0.60 \pm 0.23$	$0.42 \pm 0.32$	0.5830
	0.6	$0.64 \pm 0.22$	$0.45 \pm 0.29$	0.6316
	0.8	$0.71 \pm 0.21$	$0.43 \pm 0.26$	0.6548
MePBr <sub>2</sub>	0	$0.84 \pm 0.18$	$0.16 \pm 0.24$	0.7625
	0.2	$0.77 \pm 0.21$	$0.22 \pm 0.26$	0.6625
	0.4	$0.79 \pm 0.20$	$0.20 \pm 0.27$	0.7016
	0.6	$0.85 \pm 0.16$	$0.24 \pm 0.21$	0.7957
	0.8	$0.87 \pm 0.17$	$0.28 \pm 0.20$	0.7851

**Tabela A13.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{A/ROH}$  sob  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.00 \pm 0.38$	$-0.07 \pm 0.70$	$-0.29 \pm 0.90$	$0.47 \pm 0.50$	0.6958
	0.2	$0.33 \pm 0.19$	$-0.94 \pm 0.36$	$-0.72 \pm 0.48$	$-0.80 \pm 0.25$	0.9256
	0.4	$0.30 \pm 0.19$	$-0.97 \pm 0.33$	$-0.80 \pm 0.45$	$-0.87 \pm 0.28$	0.9323
	0.6	$0.34 \pm 0.18$	$-0.89 \pm 0.29$	$-0.66 \pm 0.40$	$-0.82 \pm 0.27$	0.9468
	0.8	$0.50 \pm 0.17$	$-0.59 \pm 0.22$	$-0.21 \pm 0.28$	$-0.55 \pm 0.20$	0.9525
MC	0	$-0.18 \pm 0.19$	$-1.39 \pm 0.36$	$-0.33 \pm 0.46$	$0.09 \pm 0.26$	0.9208
	0.2	$0.29 \pm 0.17$	$-0.06 \pm 0.32$	$-0.31 \pm 0.43$	$-0.67 \pm 0.22$	0.9404
	0.4	$0.35 \pm 0.18$	$0.05 \pm 0.31$	$-0.17 \pm 0.42$	$-0.58 \pm 0.26$	0.9411
	0.6	$0.33 \pm 0.17$	$-0.00 \pm 0.27$	$-0.23 \pm 0.37$	$-0.63 \pm 0.25$	0.9547
	0.8	$0.39 \pm 0.14$	$0.08 \pm 0.18$	$-0.08 \pm 0.23$	$-0.54 \pm 0.16$	0.9682
QB	0	$-0.24 \pm 0.18$	$-0.93 \pm 0.34$	$-0.61 \pm 0.44$	$-0.14 \pm 0.25$	0.9268
	0.2	$0.30 \pm 0.18$	$-0.12 \pm 0.34$	$-0.25 \pm 0.46$	$-0.89 \pm 0.23$	0.9317
	0.4	$0.32 \pm 0.18$	$-0.12 \pm 0.31$	$-0.27 \pm 0.43$	$-0.88 \pm 0.26$	0.9390
	0.6	$0.23 \pm 0.18$	$-0.26 \pm 0.29$	$-0.48 \pm 0.40$	$-1.03 \pm 0.27$	0.9475
	0.8	$0.31 \pm 0.18$	$-0.09 \pm 0.23$	$-0.19 \pm 0.29$	$-0.86 \pm 0.21$	0.9480
MePBr	0	$-0.26 \pm 0.15$	$-1.19 \pm 0.28$	$-0.17 \pm 0.35$	$0.31 \pm 0.20$	0.9527
	0.2	$0.44 \pm 0.22$	$0.01 \pm 0.42$	$0.05 \pm 0.56$	$-0.64 \pm 0.29$	0.8981
	0.4	$0.56 \pm 0.22$	$0.20 \pm 0.38$	$0.32 \pm 0.52$	$-0.44 \pm 0.32$	0.9109
	0.6	$0.41 \pm 0.25$	$-0.07 \pm 0.41$	$-0.06 \pm 0.56$	$-0.66 \pm 0.37$	0.8983
	0.8	$0.31 \pm 0.18$	$-0.09 \pm 0.23$	$-0.19 \pm 0.29$	$-0.86 \pm 0.21$	0.9480
WB	0	$0.01 \pm 0.23$	$-1.10 \pm 0.43$	$-0.03 \pm 0.55$	$0.27 \pm 0.31$	0.8838
	0.2	$0.30 \pm 0.22$	$0.01 \pm 0.42$	$-0.13 \pm 0.56$	$-0.81 \pm 0.29$	0.8955
	0.4	$0.33 \pm 0.24$	$0.06 \pm 0.42$	$-0.06 \pm 0.57$	$-0.75 \pm 0.35$	0.8924
	0.6	$0.40 \pm 0.24$	$0.14 \pm 0.38$	$0.07 \pm 0.52$	$-0.67 \pm 0.35$	0.9108
	0.8	$0.47 \pm 0.20$	$0.19 \pm 0.27$	$0.14 \pm 0.34$	$-0.62 \pm 0.24$	0.9294
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.26 \pm 0.14$	$-1.15 \pm 0.25$	$-0.19 \pm 0.32$	$0.32 \pm 0.18$	0.9601
	0.2	$0.53 \pm 0.30$	$-0.22 \pm 0.58$	$-0.36 \pm 0.78$	$-0.60 \pm 0.40$	0.8012
	0.4	$0.56 \pm 0.33$	$-0.16 \pm 0.58$	$-0.29 \pm 0.80$	$-0.53 \pm 0.49$	0.7917
	0.6	$0.73 \pm 0.29$	$0.07 \pm 0.47$	$0.04 \pm 0.65$	$-0.33 \pm 0.43$	0.8626
	0.8	$0.79 \pm 0.30$	$0.14 \pm 0.39$	$0.20 \pm 0.50$	$-0.25 \pm 0.35$	0.8489

**Tabela A14.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  sob  $\alpha$  e  $\pi^*$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.41 \pm 0.24$	$-0.68 \pm 0.32$	0.5726
	0.2	$-0.37 \pm 0.23$	$-0.75 \pm 0.33$	0.5782
	0.4	$-0.38 \pm 0.22$	$-0.73 \pm 0.31$	0.6115
	0.6	$-0.41 \pm 0.21$	$-0.76 \pm 0.27$	0.6676
	0.8	$-0.52 \pm 0.20$	$-0.73 \pm 0.24$	0.6918
MC	0	$-0.09 \pm 0.30$	$0.64 \pm 0.41$	0.3112
	0.2	$0.00 \pm 0.30$	$0.62 \pm 0.43$	0.2788
	0.4	$-0.04 \pm 0.31$	$0.53 \pm 0.43$	0.2374
	0.6	$-0.06 \pm 0.32$	$0.45 \pm 0.42$	0.2107
	0.8	$-0.02 \pm 0.33$	$0.38 \pm 0.40$	0.1898
QB	0	$-0.04 \pm 0.21$	$0.37 \pm 0.28$	0.6680
	0.2	$0.01 \pm 0.21$	$0.36 \pm 0.30$	0.6602
	0.4	$-0.01 \pm 0.21$	$0.35 \pm 0.29$	0.6579
	0.6	$-0.02 \pm 0.21$	$0.30 \pm 0.28$	0.6468
	0.8	$0.01 \pm 0.22$	$0.24 \pm 0.27$	0.6346
MePBr	0	$-0.44 \pm 0.30$	$0.26 \pm 0.42$	0.2845
	0.2	$-0.36 \pm 0.32$	$0.25 \pm 0.45$	0.2184
	0.4	$-0.41 \pm 0.31$	$0.19 \pm 0.43$	0.2357
	0.6	$-0.39 \pm 0.32$	$0.10 \pm 0.42$	0.2165
	0.8	$-0.40 \pm 0.32$	$0.04 \pm 0.39$	0.2181
WB	0	$-0.04 \pm 0.31$	$0.40 \pm 0.43$	0.2552
	0.2	$0.05 \pm 0.31$	$0.39 \pm 0.44$	0.2466
	0.4	$0.02 \pm 0.32$	$0.30 \pm 0.44$	0.2200
	0.6	$-0.02 \pm 0.32$	$0.21 \pm 0.42$	0.1972
	0.8	$-0.01 \pm 0.33$	$0.16 \pm 0.40$	0.1908
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.52 \pm 0.29$	$0.00 \pm 0.39$	0.3606
	0.2	$-0.46 \pm 0.30$	$0.01 \pm 0.42$	0.3067
	0.4	$-0.51 \pm 0.29$	$-0.04 \pm 0.40$	0.3527
	0.6	$-0.48 \pm 0.29$	$-0.13 \pm 0.39$	0.3283
	0.8	$-0.50 \pm 0.30$	$-0.16 \pm 0.36$	0.3402

**Tabela A15.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-AA}}$  sob  $\beta$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico}}(b)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(p)$	$r^2$
RB	0	$0.10 \pm 0.17$	$0.88 \pm 0.17$	0.7442
	0.2	$0.12 \pm 0.17$	$0.88 \pm 0.17$	0.7995
	0.4	$0.12 \pm 0.17$	$0.88 \pm 0.17$	0.7474
	0.6	$0.12 \pm 0.17$	$0.88 \pm 0.17$	0.7474
	0.8	$0.12 \pm 0.17$	$0.88 \pm 0.17$	0.7474
MC	0	$-0.80 \pm 0.16$	$0.24 \pm 0.16$	0.7800
	0.2	$-0.81 \pm 0.15$	$0.26 \pm 0.15$	0.7995
	0.4	$-0.81 \pm 0.15$	$0.26 \pm 0.15$	0.7995
	0.6	$-0.81 \pm 0.15$	$0.26 \pm 0.15$	0.7995
	0.8	$-0.81 \pm 0.15$	$0.26 \pm 0.15$	0.7995
QB	0	$-0.81 \pm 0.15$	$0.24 \pm 0.15$	0.7950
	0.2	$-0.79 \pm 0.16$	$0.26 \pm 0.16$	0.7732
	0.4	$-0.79 \pm 0.16$	$0.26 \pm 0.16$	0.7732
	0.6	$-0.79 \pm 0.16$	$0.26 \pm 0.16$	0.7732
	0.8	$-0.79 \pm 0.16$	$0.26 \pm 0.16$	0.7732
MePBr	0	$-0.46 \pm 0.18$	$0.61 \pm 0.18$	0.7151
	0.2	$-0.48 \pm 0.18$	$0.62 \pm 0.18$	0.7278
	0.4	$-0.48 \pm 0.18$	$0.62 \pm 0.18$	0.7278
	0.6	$-0.48 \pm 0.18$	$0.62 \pm 0.18$	0.7278
	0.8	$-0.48 \pm 0.18$	$0.62 \pm 0.18$	0.7278
WB	0	$-0.73 \pm 0.15$	$0.38 \pm 0.15$	0.7935
	0.2	$-0.73 \pm 0.15$	$0.39 \pm 0.15$	0.8009
	0.4	$-0.73 \pm 0.15$	$0.39 \pm 0.15$	0.8009
	0.6	$-0.73 \pm 0.15$	$0.39 \pm 0.15$	0.8009
	0.8	$-0.73 \pm 0.15$	$0.39 \pm 0.15$	0.8009
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.29 \pm 0.17$	$0.75 \pm 0.17$	0.7369
	0.2	$-0.29 \pm 0.17$	$0.75 \pm 0.17$	0.7403
	0.4	$-0.29 \pm 0.17$	$0.75 \pm 0.17$	0.7403
	0.6	$-0.29 \pm 0.17$	$0.75 \pm 0.17$	0.7403
	0.8	$-0.29 \pm 0.17$	$0.75 \pm 0.17$	0.7403

**Tabela A16.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  sob  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.48 \pm 0.23$	$-0.55 \pm 0.42$	$-1.14 \pm 0.46$	0.6576
	0.2	$-0.51 \pm 0.22$	$-0.67 \pm 0.39$	$-1.33 \pm 0.45$	0.7043
	0.4	$-0.47 \pm 0.22$	$-0.48 \pm 0.35$	$-1.10 \pm 0.40$	0.6923
	0.6	$-0.50 \pm 0.20$	$-0.47 \pm 0.31$	$-1.08 \pm 0.33$	0.7498
	0.8	$-0.63 \pm 0.20$	$-0.43 \pm 0.29$	$-1.01 \pm 0.29$	0.7661
MC	0	$-0.30 \pm 0.11$	$-1.49 \pm 0.20$	$-0.59 \pm 0.22$	0.9245
	0.2	$-0.32 \pm 0.11$	$-1.51 \pm 0.19$	$-0.70 \pm 0.22$	0.9285
	0.4	$-0.28 \pm 0.12$	$-1.39 \pm 0.19$	$-0.53 \pm 0.22$	0.9089
	0.6	$-0.32 \pm 0.11$	$-1.38 \pm 0.16$	$-0.51 \pm 0.17$	0.9293
	0.8	$-0.36 \pm 0.11$	$-1.37 \pm 0.15$	$-0.50 \pm 0.16$	0.9330
QB	0	$-0.16 \pm 0.13$	$-0.88 \pm 0.24$	$-0.36 \pm 0.27$	0.8843
	0.2	$-0.19 \pm 0.14$	$-0.90 \pm 0.23$	$-0.42 \pm 0.27$	0.8904
	0.4	$-0.15 \pm 0.14$	$-0.78 \pm 0.23$	$-0.25 \pm 0.26$	0.8710
	0.6	$-0.16 \pm 0.14$	$-0.78 \pm 0.22$	$-0.24 \pm 0.23$	0.8746
	0.8	$-0.19 \pm 0.15$	$-0.79 \pm 0.21$	$-0.26 \pm 0.21$	0.8789
MePBr	0	$-0.63 \pm 0.17$	$-1.41 \pm 0.29$	$-0.90 \pm 0.32$	0.8376
	0.2	$-0.68 \pm 0.16$	$-1.50 \pm 0.27$	$-1.06 \pm 0.31$	0.8564
	0.4	$-0.64 \pm 0.15$	$-1.33 \pm 0.25$	$-0.83 \pm 0.28$	0.8501
	0.6	$-0.64 \pm 0.15$	$-1.29 \pm 0.24$	$-0.80 \pm 0.25$	0.8510
	0.8	$-0.72 \pm 0.15$	$-1.28 \pm 0.22$	$-0.78 \pm 0.22$	0.8635
WB	0	$-0.23 \pm 0.16$	$-1.44 \pm 0.30$	$-0.79 \pm 0.33$	0.8305
	0.2	$-0.26 \pm 0.17$	$-1.43 \pm 0.30$	$-0.86 \pm 0.34$	0.8267
	0.4	$-0.21 \pm 0.18$	$-1.29 \pm 0.28$	$-0.69 \pm 0.32$	0.8060
	0.6	$-0.27 \pm 0.15$	$-1.31 \pm 0.24$	$-0.71 \pm 0.25$	0.8509
	0.8	$-0.34 \pm 0.16$	$-1.30 \pm 0.22$	$-0.67 \pm 0.23$	0.8591
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.68 \pm 0.21$	$-1.13 \pm 0.38$	$-0.93 \pm 0.42$	0.7153
	0.2	$-0.72 \pm 0.22$	$-1.21 \pm 0.38$	$-1.04 \pm 0.44$	0.7196
	0.4	$-0.70 \pm 0.20$	$-1.06 \pm 0.32$	$-0.86 \pm 0.36$	0.7481
	0.6	$-0.67 \pm 0.21$	$-1.04 \pm 0.32$	$-0.85 \pm 0.34$	0.7346
	0.8	$-0.76 \pm 0.21$	$-1.00 \pm 0.30$	$-0.81 \pm 0.31$	0.7425

**Tabela A17.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  sob  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.13 \pm 0.20$	$-0.30 \pm 0.28$	$0.64 \pm 0.23$	0.7955
	0.2	$-0.16 \pm 0.18$	$-0.35 \pm 0.27$	$0.63 \pm 0.21$	0.8115
	0.4	$-0.15 \pm 0.20$	$-0.30 \pm 0.29$	$0.61 \pm 0.24$	0.7965
	0.6	$-0.19 \pm 0.19$	$-0.35 \pm 0.28$	$0.56 \pm 0.24$	0.8103
	0.8	$-0.27 \pm 0.19$	$-0.37 \pm 0.25$	$0.54 \pm 0.23$	0.8290
MC	0	$0.27 \pm 0.24$	$1.16 \pm 0.33$	$0.86 \pm 0.27$	0.7127
	0.2	$0.28 \pm 0.23$	$1.17 \pm 0.34$	$0.85 \pm 0.27$	0.7028
	0.4	$0.34 \pm 0.23$	$1.23 \pm 0.34$	$1.00 \pm 0.28$	0.7287
	0.6	$0.35 \pm 0.24$	$1.20 \pm 0.35$	$1.04 \pm 0.31$	0.7025
	0.8	$0.42 \pm 0.29$	$1.00 \pm 0.37$	$0.94 \pm 0.34$	0.6090
QB	0	$0.15 \pm 0.21$	$0.64 \pm 0.29$	$0.45 \pm 0.24$	0.7768
	0.2	$0.15 \pm 0.20$	$0.65 \pm 0.30$	$0.44 \pm 0.23$	0.7755
	0.4	$0.19 \pm 0.19$	$0.73 \pm 0.29$	$0.55 \pm 0.24$	0.8067
	0.6	$0.21 \pm 0.20$	$0.72 \pm 0.29$	$0.58 \pm 0.25$	0.8002
	0.8	$0.25 \pm 0.23$	$0.58 \pm 0.29$	$0.51 \pm 0.27$	0.7598
MePBr	0	$-0.02 \pm 0.19$	$0.85 \pm 0.26$	$0.99 \pm 0.22$	0.8163
	0.2	$-0.03 \pm 0.18$	$0.90 \pm 0.27$	$1.01 \pm 0.21$	0.8221
	0.4	$0.01 \pm 0.17$	$0.96 \pm 0.26$	$1.11 \pm 0.22$	0.8395
	0.6	$0.06 \pm 0.18$	$0.94 \pm 0.27$	$1.17 \pm 0.23$	0.8310
	0.8	$0.10 \pm 0.23$	$0.74 \pm 0.29$	$1.06 \pm 0.27$	0.7551
WB	0	$0.35 \pm 0.24$	$0.95 \pm 0.33$	$0.92 \pm 0.28$	0.7113
	0.2	$0.34 \pm 0.22$	$0.96 \pm 0.34$	$0.89 \pm 0.26$	0.7119
	0.4	$0.41 \pm 0.22$	$1.03 \pm 0.32$	$1.04 \pm 0.27$	0.7495
	0.6	$0.39 \pm 0.25$	$0.96 \pm 0.36$	$1.04 \pm 0.32$	0.6841
	0.8	$0.43 \pm 0.29$	$0.78 \pm 0.37$	$0.94 \pm 0.34$	0.6121
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.13 \pm 0.18$	$0.56 \pm 0.26$	$0.93 \pm 0.21$	0.8250
	0.2	$-0.15 \pm 0.16$	$0.62 \pm 0.24$	$0.96 \pm 0.19$	0.8514
	0.4	$-0.13 \pm 0.17$	$0.66 \pm 0.25$	$1.01 \pm 0.21$	0.8537
	0.6	$-0.06 \pm 0.18$	$0.64 \pm 0.26$	$1.06 \pm 0.23$	0.8337
	0.8	$-0.06 \pm 0.21$	$0.48 \pm 0.27$	$0.98 \pm 0.25$	0.7959



**Tabela A18.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  sob  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico}}(b)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(s)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(p)$	$r^2$
RB	0	$0.39 \pm 0.36$	$0.15 \pm 0.44$	$0.86 \pm 0.23$	0.8140
	0.2	$0.31 \pm 0.34$	$0.05 \pm 0.46$	$0.82 \pm 0.23$	0.8124
	0.4	$0.38 \pm 0.32$	$0.16 \pm 0.45$	$0.87 \pm 0.25$	0.8156
	0.6	$0.32 \pm 0.31$	$0.07 \pm 0.41$	$0.83 \pm 0.25$	0.8129
	0.8	$0.28 \pm 0.26$	$0.00 \pm 0.30$	$0.80 \pm 0.21$	0.8121
MC	0	$-1.08 \pm 0.26$	$-0.04 \pm 0.33$	$0.33 \pm 0.17$	0.8983
	0.2	$-1.05 \pm 0.26$	$-0.08 \pm 0.35$	$0.32 \pm 0.18$	0.8917
	0.4	$-1.00 \pm 0.25$	$0.01 \pm 0.34$	$-0.35 \pm 0.19$	0.8908
	0.6	$-0.99 \pm 0.23$	$0.02 \pm 0.31$	$-0.36 \pm 0.19$	0.8909
	0.8	$-1.02 \pm 0.20$	$-0.02 \pm 0.23$	$0.34 \pm 0.16$	0.8910
QB	0	$-0.71 \pm 0.30$	$-0.15 \pm 0.38$	$0.11 \pm 0.19$	0.8665
	0.2	$-0.69 \pm 0.29$	$-0.17 \pm 0.39$	$0.11 \pm 0.20$	0.8671
	0.4	$-0.58 \pm 0.28$	$0.02 \pm 0.38$	$0.17 \pm 0.22$	0.8636
	0.6	$-0.58 \pm 0.26$	$0.02 \pm 0.35$	$0.17 \pm 0.22$	0.8636
	0.8	$-0.61 \pm 0.22$	$-0.04 \pm 0.26$	$0.15 \pm 0.18$	0.8640
MePBr	0	$-0.40 \pm 0.32$	$0.46 \pm 0.40$	$0.86 \pm 0.21$	0.8484
	0.2	$-0.36 \pm 0.30$	$0.51 \pm 0.41$	$0.89 \pm 0.21$	0.8511
	0.4	$-0.32 \pm 0.28$	$0.60 \pm 0.38$	$0.96 \pm 0.21$	0.8657
	0.6	$-0.36 \pm 0.26$	$0.55 \pm 0.35$	$0.96 \pm 0.22$	0.8645
	0.8	$-0.50 \pm 0.24$	$0.30 \pm 0.28$	$0.84 \pm 0.20$	0.8445
WB	0	$-1.03 \pm 0.33$	$-0.24 \pm 0.41$	$0.35 \pm 0.21$	0.8427
	0.2	$-0.98 \pm 0.32$	$-0.23 \pm 0.43$	$0.36 \pm 0.22$	0.8349
	0.4	$-0.91 \pm 0.31$	$-0.13 \pm 0.43$	$0.39 \pm 0.24$	0.8304
	0.6	$-0.96 \pm 0.29$	$-0.21 \pm 0.39$	$0.34 \pm 0.24$	0.8354
	0.8	$-0.95 \pm 0.24$	$-0.18 \pm 0.28$	$0.36 \pm 0.20$	0.8382
MePBr <sub>2</sub>	0	$0.03 \pm 0.36$	$0.64 \pm 0.44$	$1.01 \pm 0.23$	0.8134
	0.2	$0.10 \pm 0.32$	$0.79 \pm 0.43$	$1.06 \pm 0.22$	0.8363
	0.4	$0.09 \pm 0.30$	$0.80 \pm 0.41$	$1.12 \pm 0.23$	0.8433
	0.6	$0.01 \pm 0.29$	$0.68 \pm 0.39$	$1.10 \pm 0.24$	0.8308
	0.8	$-0.15 \pm 0.27$	$0.40 \pm 0.31$	$0.96 \pm 0.22$	0.8033

**Tabela A19.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/A}}$  sob  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$0.03 \pm 0.29$	$0.43 \pm 0.55$	$0.20 \pm 0.70$	$0.88 \pm 0.39$	0.8143
	0.2	$-0.09 \pm 0.29$	$0.19 \pm 0.56$	$-0.11 \pm 0.75$	$0.73 \pm 0.39$	0.8151
	0.4	$0.05 \pm 0.31$	$0.44 \pm 0.54$	$0.25 \pm 0.75$	$0.92 \pm 0.46$	0.8163
	0.6	$-0.09 \pm 0.34$	$0.21 \pm 0.55$	$-0.08 \pm 0.75$	$0.73 \pm 0.50$	0.8150
	0.8	$-0.25 \pm 0.32$	$0.04 \pm 0.41$	$-0.33 \pm 0.53$	$0.56 \pm 0.38$	0.8293
MC	0	$-0.27 \pm 0.19$	$-1.44 \pm 0.35$	$-0.52 \pm 0.44$	$0.04 \pm 0.25$	0.9249
	0.2	$-0.32 \pm 0.18$	$-1.52 \pm 0.35$	$-0.70 \pm 0.47$	$0.00 \pm 0.24$	0.9285
	0.4	$-0.24 \pm 0.22$	$-1.32 \pm 0.38$	$-0.44 \pm 0.53$	$0.06 \pm 0.32$	0.9095
	0.6	$-0.39 \pm 0.21$	$-1.49 \pm 0.33$	$-0.68 \pm 0.46$	$-0.12 \pm 0.30$	0.9311
	0.8	$-0.39 \pm 0.20$	$-1.40 \pm 0.26$	$-0.54 \pm 0.33$	$-0.03 \pm 0.24$	0.9332
QB	0	$-0.25 \pm 0.23$	$-1.05 \pm 0.43$	$-0.58 \pm 0.54$	$-0.14 \pm 0.30$	0.8886
	0.2	$-0.29 \pm 0.22$	$-1.11 \pm 0.42$	$-0.72 \pm 0.56$	$-0.18 \pm 0.29$	0.8971
	0.4	$-0.15 \pm 0.26$	$-0.79 \pm 0.46$	$-0.26 \pm 0.63$	$-0.01 \pm 0.38$	0.8710
	0.6	$-0.21 \pm 0.28$	$-0.85 \pm 0.45$	$-0.36 \pm 0.62$	$-0.08 \pm 0.41$	0.8755
	0.8	$-0.24 \pm 0.27$	$-0.85 \pm 0.35$	$-0.36 \pm 0.44$	$-0.08 \pm 0.32$	0.8801
MePBr	0	$-0.34 \pm 0.23$	$-0.85 \pm 0.42$	$-0.13 \pm 0.54$	$0.51 \pm 0.30$	0.8917
	0.2	$-0.39 \pm 0.21$	$-0.93 \pm 0.40$	$-0.24 \pm 0.53$	$0.49 \pm 0.28$	0.9061
	0.4	$-0.32 \pm 0.23$	$-0.75 \pm 0.41$	$0.01 \pm 0.56$	$0.58 \pm 0.34$	0.8982
	0.6	$-0.32 \pm 0.26$	$-0.76 \pm 0.42$	$-0.02 \pm 0.58$	$0.57 \pm 0.38$	0.8910
	0.8	$-0.44 \pm 0.24$	$-0.93 \pm 0.32$	$-0.28 \pm 0.41$	$-0.42 \pm 0.29$	0.8982
WB	0	$-0.08 \pm 0.27$	$-1.14 \pm 0.50$	$-0.38 \pm 0.64$	$0.27 \pm 0.36$	0.8450
	0.2	$-0.11 \pm 0.27$	$-1.14 \pm 0.52$	$-0.44 \pm 0.70$	$0.25 \pm 0.36$	0.8394
	0.4	$0.02 \pm 0.30$	$-0.89 \pm 0.52$	$-0.09 \pm 0.72$	$0.41 \pm 0.44$	0.8305
	0.6	$-0.32 \pm 0.26$	$-0.76 \pm 0.42$	$-0.02 \pm 0.58$	$0.57 \pm 0.38$	0.8910
	0.8	$-0.28 \pm 0.29$	$-1.22 \pm 0.37$	$-0.56 \pm 0.48$	$0.09 \pm 0.34$	0.8607
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.23 \pm 0.28$	$-0.28 \pm 0.52$	$0.23 \pm 0.66$	$0.77 \pm 0.37$	0.8330
	0.2	$-0.24 \pm 0.26$	$-0.25 \pm 0.49$	$0.32 \pm 0.66$	$0.82 \pm 0.34$	0.8575
	0.4	$-0.22 \pm 0.28$	$-0.20 \pm 0.48$	$0.41 \pm 0.66$	$0.87 \pm 0.40$	0.8578
	0.6	$-0.15 \pm 0.32$	$-0.18 \pm 0.51$	$0.40 \pm 0.71$	$0.91 \pm 0.47$	0.8373
	0.8	$-0.31 \pm 0.32$	$-0.45 \pm 0.41$	$-0.02 \pm 0.53$	$0.66 \pm 0.38$	0.8302

Ta

**abela A20.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\alpha$  e  $\pi^*$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.19 \pm 0.24$	$-0.51 \pm 0.33$	0.5545
	0.2	$-0.13 \pm 0.24$	$-0.57 \pm 0.34$	0.5616
	0.4	$-0.14 \pm 0.23$	$-0.57 \pm 0.32$	0.5706
	0.6	$-0.21 \pm 0.22$	$-0.58 \pm 0.29$	0.6219
	0.8	$-0.29 \pm 0.22$	$-0.54 \pm 0.27$	0.6207
MC	0	$-0.03 \pm 0.30$	$0.75 \pm 0.41$	0.3071
	0.2	$0.06 \pm 0.31$	$0.73 \pm 0.43$	0.2718
	0.4	$0.03 \pm 0.32$	$0.62 \pm 0.44$	0.2105
	0.6	$0.00 \pm 0.33$	$0.53 \pm 0.43$	0.1736
	0.8	$0.05 \pm 0.34$	$0.46 \pm 0.41$	0.1469
QB	0	$-0.05 \pm 0.19$	$0.24 \pm 0.24$	0.7560
	0.2	$-0.01 \pm 0.18$	$0.25 \pm 0.12$	0.7535
	0.4	$-0.02 \pm 0.18$	$0.24 \pm 0.25$	0.7522
	0.6	$-0.03 \pm 0.18$	$0.19 \pm 0.24$	0.7455
	0.8	$-0.01 \pm 0.19$	$0.16 \pm 0.22$	0.7401
MePBr	0	$-0.23 \pm 0.31$	$0.62 \pm 0.42$	0.2759
	0.2	$-0.13 \pm 0.32$	$0.61 \pm 0.45$	0.2216
	0.4	$-0.19 \pm 0.31$	$0.46 \pm 0.43$	0.2377
	0.6	$-0.19 \pm 0.33$	$0.41 \pm 0.43$	0.1547
	0.8	$-0.16 \pm 0.34$	$0.34 \pm 0.41$	0.1404
WB	0	$0.05 \pm 0.29$	$0.71 \pm 0.40$	0.3290
	0.2	$0.13 \pm 0.30$	$0.68 \pm 0.43$	0.3046
	0.4	$0.10 \pm 0.31$	$0.56 \pm 0.43$	0.2446
	0.6	$0.07 \pm 0.32$	$0.46 \pm 0.42$	0.1968
	0.8	$0.09 \pm 0.33$	$0.40 \pm 0.40$	0.1737
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.24 \pm 0.30$	$0.55 \pm 0.41$	0.3172
	0.2	$-0.15 \pm 0.30$	$0.58 \pm 0.43$	0.2840
	0.4	$-0.19 \pm 0.31$	$0.46 \pm 0.43$	0.2377
	0.6	$-0.20 \pm 0.32$	$0.36 \pm 0.42$	0.2130
	0.8	$-0.17 \pm 0.32$	$0.30 \pm 0.39$	0.2058

**Tabela A21.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\beta$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico}}(b)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(p)$	$r^2$
RB	0	$-0.17 \pm 0.23$	$0.68 \pm 0.23$	0.5353
	0.2	$-0.14 \pm 0.25$	$0.68 \pm 0.23$	0.5283
	0.4	$-0.14 \pm 0.23$	$0.68 \pm 0.23$	0.5283
	0.6	$-0.14 \pm 0.23$	$0.68 \pm 0.23$	0.5283
	0.8	$-0.14 \pm 0.23$	$0.68 \pm 0.23$	0.5283
MC	0	$-0.76 \pm 0.20$	$0.14 \pm 0.20$	0.6435
	0.2	$-0.78 \pm 0.19$	$0.15 \pm 0.19$	0.6728
	0.4	$-0.78 \pm 0.19$	$0.15 \pm 0.20$	0.6728
	0.6	$-0.78 \pm 0.19$	$0.15 \pm 0.19$	0.6728
	0.8	$-0.78 \pm 0.19$	$0.15 \pm 0.19$	0.6728
QB	0	$-0.76 \pm 0.17$	$0.28 \pm 0.17$	0.7572
	0.2	$-0.74 \pm 0.18$	$0.30 \pm 0.18$	0.7283
	0.4	$-0.74 \pm 0.18$	$0.30 \pm 0.18$	0.7283
	0.6	$-0.74 \pm 0.18$	$0.30 \pm 0.18$	0.7283
	0.8	$-0.74 \pm 0.18$	$0.30 \pm 0.18$	0.7283
MePBr	0	$-0.67 \pm 0.19$	$0.34 \pm 0.19$	0.6720
	0.2	$-0.69 \pm 0.19$	$0.35 \pm 0.19$	0.6986
	0.4	$-0.69 \pm 0.19$	$0.35 \pm 0.19$	0.6986
	0.6	$-0.69 \pm 0.19$	$0.35 \pm 0.19$	0.6986
	0.8	$-0.69 \pm 0.19$	$0.35 \pm 0.19$	0.6986
WB	0	$-0.81 \pm 0.17$	$0.17 \pm 0.17$	0.7476
	0.2	$-0.82 \pm 0.16$	$0.18 \pm 0.16$	0.7667
	0.4	$-0.82 \pm 0.16$	$0.18 \pm 0.16$	0.7667
	0.6	$-0.82 \pm 0.16$	$0.18 \pm 0.16$	0.7667
	0.8	$-0.82 \pm 0.16$	$0.18 \pm 0.16$	0.7667
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.72 \pm 0.15$	$0.40 \pm 0.15$	0.8089
	0.2	$-0.73 \pm 0.14$	$0.41 \pm 0.14$	0.8255
	0.4	$-0.73 \pm 0.14$	$0.41 \pm 0.14$	0.8255
	0.6	$-0.73 \pm 0.14$	$0.41 \pm 0.14$	0.8255
	0.8	$-0.73 \pm 0.14$	$0.41 \pm 0.14$	0.8255

**Tabela A22.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$0.03 \pm 0.24$	$-0.20 \pm 0.34$	$0.51 \pm 0.23$	0.6952
	0.2	$0.03 \pm 0.22$	$-0.25 \pm 0.34$	$0.49 \pm 0.27$	0.7026
	0.4	$0.05 \pm 0.24$	$-0.22 \pm 0.36$	$0.49 \pm 0.30$	0.6995
	0.6	$-0.04 \pm 0.24$	$-0.58 \pm 0.35$	$0.42 \pm 0.31$	0.7026
	0.8	$-0.09 \pm 0.25$	$-0.26 \pm 0.32$	$0.42 \pm 0.30$	0.7039
MC	0	$0.34 \pm 0.23$	$1.28 \pm 0.32$	$0.88 \pm 0.27$	0.7235
	0.2	$0.34 \pm 0.23$	$1.28 \pm 0.35$	$0.85 \pm 0.27$	0.6978
	0.4	$0.41 \pm 0.23$	$1.33 \pm 0.35$	$1.01 \pm 0.29$	0.7126
	0.6	$0.41 \pm 0.25$	$1.29 \pm 0.37$	$1.05 \pm 0.32$	0.6732
	0.8	$0.49 \pm 0.31$	$1.08 \pm 0.39$	$0.94 \pm 0.36$	0.5670
QB	0	$0.11 \pm 0.18$	$0.48 \pm 0.25$	$0.39 \pm 0.21$	0.8378
	0.2	$0.12 \pm 0.16$	$0.50 \pm 0.25$	$0.39 \pm 0.19$	0.8444
	0.4	$0.16 \pm 0.16$	$0.57 \pm 0.24$	$0.48 \pm 0.20$	0.8656
	0.6	$0.17 \pm 0.17$	$0.56 \pm 0.24$	$0.50 \pm 0.21$	0.8587
	0.8	$0.20 \pm 0.19$	$0.46 \pm 0.24$	$0.45 \pm 0.22$	0.8366
MePBr	0	$0.19 \pm 0.19$	$1.22 \pm 0.27$	$0.99 \pm 0.23$	0.8070
	0.2	$0.19 \pm 0.19$	$1.25 \pm 0.28$	$0.99 \pm 0.22$	0.7977
	0.4	$0.25 \pm 0.19$	$1.30 \pm 0.28$	$1.13 \pm 0.23$	0.8149
	0.6	$0.27 \pm 0.20$	$1.27 \pm 0.30$	$1.19 \pm 0.26$	0.7897
	0.8	$0.34 \pm 0.26$	$1.04 \pm 0.33$	$1.07 \pm 0.31$	0.6826
WB	0	$0.43 \pm 0.22$	$1.25 \pm 0.30$	$0.89 \pm 0.25$	0.7600
	0.2	$0.41 \pm 0.22$	$1.22 \pm 0.33$	$0.84 \pm 0.26$	0.7217
	0.4	$0.48 \pm 0.22$	$1.26 \pm 0.33$	$1.01 \pm 0.27$	0.7420
	0.6	$0.47 \pm 0.25$	$1.21 \pm 0.37$	$1.02 \pm 0.32$	0.6715
	0.8	$0.52 \pm 0.31$	$1.00 \pm 0.39$	$0.91 \pm 0.36$	0.5664
MePBr <sub>2</sub>	0	$0.17 \pm 0.18$	$-1.14 \pm 0.26$	$0.97 \pm 0.21$	0.8254
	0.2	$0.18 \pm 0.16$	$1.21 \pm 0.24$	$0.98 \pm 0.19$	0.8566
	0.4	$0.22 \pm 0.17$	$1.23 \pm 0.26$	$1.11 \pm 0.21$	0.8401
	0.6	$0.25 \pm 0.19$	$1.19 \pm 0.28$	$1.15 \pm 0.24$	0.8143
	0.8	$0.32 \pm 0.24$	$1.00 \pm 0.30$	$1.06 \pm 0.28$	0.7362

**Tabela A23.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico}}(b)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(s)$	$\beta_{\text{Estatístico}}(p)$	$r^2$
RB	0	$-0.07 \pm 0.46$	$-0.29 \pm 0.57$	$0.47 \pm 0.29$	0.6958
	0.2	$-0.12 \pm 0.43$	$-0.40 \pm 0.58$	$0.43 \pm 0.29$	0.7056
	0.4	$-0.07 \pm 0.41$	$-0.31 \pm 0.57$	$0.43 \pm 0.32$	0.6987
	0.6	$-0.07 \pm 0.39$	$-0.33 \pm 0.52$	$0.41 \pm 0.32$	0.7029
	0.8	$0.00 \pm 0.33$	$-0.21 \pm 0.39$	$0.48 \pm 0.27$	0.6981
MC	0	$-1.14 \pm 0.25$	$-0.01 \pm 0.31$	$0.28 \pm 0.16$	0.9085
	0.2	$-1.14 \pm 0.25$	$-0.09 \pm 0.34$	$0.26 \pm 0.17$	0.8989
	0.4	$-1.11 \pm 0.24$	$-0.05 \pm 0.33$	$0.27 \pm 0.19$	0.8981
	0.6	$-1.11 \pm 0.23$	$-0.04 \pm 0.30$	$0.27 \pm 0.19$	0.8980
	0.8	$-1.12 \pm 0.19$	$-0.06 \pm 0.22$	$0.26 \pm 0.16$	0.8989
QB	0	$-0.61 \pm 0.25$	$-0.19 \pm 0.31$	$0.11 \pm 0.16$	0.9063
	0.2	$-0.56 \pm 0.24$	$-0.16 \pm 0.33$	$0.12 \pm 0.17$	0.9044
	0.4	$-0.47 \pm 0.24$	$0.00 \pm 0.33$	$0.18 \pm 0.18$	0.9013
	0.6	$-0.47 \pm 0.22$	$-0.01 \pm 0.30$	$0.17 \pm 0.18$	0.9013
	0.8	$-0.49 \pm 0.19$	$-0.04 \pm 0.22$	$0.16 \pm 0.16$	0.9017
MePBr	0	$-0.85 \pm 0.22$	$0.28 \pm 0.27$	$0.58 \pm 0.14$	0.9286
	0.2	$-0.82 \pm 0.22$	$0.28 \pm 0.30$	$0.59 \pm 0.15$	0.9206
	0.4	$-0.79 \pm 0.20$	$0.34 \pm 0.28$	$0.63 \pm 0.16$	0.9260
	0.6	$-0.82 \pm 0.20$	$0.30 \pm 0.26$	$0.63 \pm 0.16$	0.9245
	0.8	$-0.90 \pm 0.17$	$0.16 \pm 0.20$	$0.56 \pm 0.14$	0.9184
WB	0	$-1.12 \pm 0.28$	$-0.06 \pm 0.35$	$0.25 \pm 0.18$	0.8837
	0.2	$-1.14 \pm 0.28$	$-0.17 \pm 0.37$	$0.22 \pm 0.19$	0.8760
	0.4	$-1.11 \pm 0.27$	$-0.13 \pm 0.37$	$0.22 \pm 0.21$	0.8748
	0.6	$-1.14 \pm 0.25$	$-0.19 \pm 0.33$	$0.19 \pm 0.21$	0.8779
	0.8	$-1.13 \pm 0.21$	$-0.16 \pm 0.24$	$0.21 \pm 0.17$	0.8804
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.80 \pm 0.21$	$0.26 \pm 0.26$	$0.59 \pm 0.13$	0.9357
	0.2	$-0.69 \pm 0.20$	$0.40 \pm 0.26$	$0.64 \pm 0.13$	0.9386
	0.4	$-0.73 \pm 0.19$	$0.35 \pm 0.26$	$0.65 \pm 0.15$	0.9348
	0.6	$-0.76 \pm 0.18$	$0.29 \pm 0.25$	$0.64 \pm 0.15$	0.9323
	0.8	$-0.82 \pm 0.16$	$0.19 \pm 0.19$	$0.59 \pm 0.13$	0.9292

**Tabela A24.** Coeficientes da regressão da dependência de  $\varphi_{\text{ROH-A/ROH}}$  sob  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$  e  $\log P$ 

Sonda	$\chi_A$	$\beta_{\text{Estatístico(a)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(b)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(s)}}$	$\beta_{\text{Estatístico(p)}}$	$r^2$
RB	0	$-0.00 \pm 0.38$	$-0.07 \pm 0.70$	$-0.29 \pm 0.90$	$0.47 \pm 0.50$	0.6958
	0.2	$-0.05 \pm 0.37$	$-0.20 \pm 0.71$	$-0.50 \pm 0.94$	$0.37 \pm 0.49$	0.7067
	0.4	$0.05 \pm 0.40$	$0.00 \pm 0.70$	$-0.23 \pm 0.96$	$0.49 \pm 0.59$	0.6995
	0.6	$-0.21 \pm 0.42$	$-0.34 \pm 0.68$	$-0.71 \pm 0.93$	$0.15 \pm 0.62$	0.7149
	0.8	$-0.22 \pm 0.41$	$-0.22 \pm 0.54$	$-0.50 \pm 0.68$	$0.26 \pm 0.49$	0.7119
MC	0	$-0.18 \pm 0.19$	$-1.39 \pm 0.36$	$-0.33 \pm 0.46$	$0.09 \pm 0.26$	0.9208
	0.2	$-0.26 \pm 0.19$	$-1.51 \pm 0.36$	$-0.59 \pm 0.49$	$0.00 \pm 0.25$	0.9223
	0.4	$-0.20 \pm 0.22$	$-1.39 \pm 0.38$	$-0.42 \pm 0.52$	$0.03 \pm 0.32$	0.9112
	0.6	$-0.38 \pm 0.20$	$-1.60 \pm 0.32$	$-0.72 \pm 0.44$	$-0.20 \pm 0.29$	0.9372
	0.8	$-0.32 \pm 0.19$	$-1.50 \pm 0.24$	$-0.57 \pm 0.31$	$-0.10 \pm 0.22$	0.9400
QB	0	$-0.24 \pm 0.18$	$-0.93 \pm 0.34$	$-0.61 \pm 0.44$	$-0.14 \pm 0.25$	0.9268
	0.2	$-0.23 \pm 0.19$	$-0.90 \pm 0.36$	$-0.60 \pm 0.48$	$-0.11 \pm 0.25$	0.9239
	0.4	$-0.11 \pm 0.22$	$-0.62 \pm 0.39$	$-0.21 \pm 0.54$	$0.04 \pm 0.33$	0.9055
	0.6	$-0.18 \pm 0.24$	$-0.71 \pm 0.38$	$-0.33 \pm 0.52$	$-0.05 \pm 0.35$	0.9102
	0.8	$-0.18 \pm 0.23$	$-0.67 \pm 0.30$	$-0.28 \pm 0.38$	$-0.01 \pm 0.30$	0.9112
MePBr	0	$-0.26 \pm 0.15$	$-1.19 \pm 0.28$	$-0.17 \pm 0.35$	$0.31 \pm 0.20$	0.9527
	0.2	$-0.31 \pm 0.15$	$-1.27 \pm 0.28$	$-0.31 \pm 0.37$	$0.28 \pm 0.19$	0.9549
	0.4	$-0.25 \pm 0.14$	$-1.12 \pm 0.30$	$-0.11 \pm 0.41$	$0.34 \pm 0.25$	0.9453
	0.6	$-0.36 \pm 0.16$	$-1.28 \pm 0.26$	$-0.35 \pm 0.35$	$0.18 \pm 0.23$	0.9593
	0.8	$-0.42 \pm 0.13$	$-1.31 \pm 0.18$	$-0.40 \pm 0.22$	$0.15 \pm 0.16$	0.9690
WB	0	$0.01 \pm 0.23$	$-1.10 \pm 0.43$	$-0.03 \pm 0.55$	$0.27 \pm 0.31$	0.8838
	0.2	$-0.09 \pm 0.24$	$-1.27 \pm 0.45$	$-0.34 \pm 0.61$	$0.13 \pm 0.31$	0.8790
	0.4	$-0.02 \pm 0.26$	$-1.14 \pm 0.45$	$-0.17 \pm 0.62$	$0.20 \pm 0.38$	0.8749
	0.6	$-0.26 \pm 0.25$	$-1.48 \pm 0.41$	$-0.66 \pm 0.56$	$-0.13 \pm 0.37$	0.8963
	0.8	$-0.31 \pm 0.23$	$-1.43 \pm 0.30$	$-0.58 \pm 0.39$	$-0.09 \pm 0.29$	0.9076
MePBr <sub>2</sub>	0	$-0.26 \pm 0.14$	$-1.15 \pm 0.25$	$-0.19 \pm 0.32$	$0.32 \pm 0.18$	0.9601
	0.2	$-0.22 \pm 0.14$	$-1.01 \pm 0.27$	$-0.03 \pm 0.36$	$0.42 \pm 0.19$	0.9562
	0.4	$-0.024 \pm 0.16$	$-1.04 \pm 0.28$	$-0.08 \pm 0.38$	$0.37 \pm 0.23$	0.9523
	0.6	$-0.35 \pm 0.15$	$-1.21 \pm 0.24$	$-0.33 \pm 0.33$	$0.21 \pm 0.22$	0.9650
	0.8	$-0.36 \pm 0.14$	$-1.18 \pm 0.18$	$-0.29 \pm 0.23$	$0.24 \pm 0.17$	0.9664

**Tabela A25.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{WB})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{WB}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Solvent	T, °C	$E_T(\text{Probe})^{\text{Solvent}}$	B	C	D	E	F	G	$r^{2,a}$	SD <sup>a</sup>
DMSO	25	54.25	13.155	-23.358	129.227	-275.011	250.698	-78.712	0.9998	0.096
	40	54.05	6.470	50.290	-168.945	269.690	-208.379	66.745	0.9990	0.209
	60	53.77	4.400	72.366	-267.377	462.661	-379.370	122.928	0.9991	0.201
acetone	10	51.92	63.892	-239.505	541.327	-657.029	387.658	-77.680	0.9993	0.168
	25	51.41	66.415	-277.305	702.209	-954.200	642.179	-160.536	0.9997	0.115
	40	50.69	63.213	-240.694	565.975	-722.486	458.712	-105.739	0.9995	0.152

**Tabela A26.** Regressões polinomiais de  $E_T(\text{RB})$ , kcal/mol, em função da fração molar analítica de água,  $\chi_A$ , nas diferentes misturas binárias, na forma  $E_T(\text{RB}) = A + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$ .

Sonda	Solvente	T, °C	$E_T(\text{Probe})^{\text{Solvent}}$	B	C	D	E	F	G	$r^{2,a}$	SD <sup>a</sup>
RB	DMSO	25	45.07	15.483	-121.612	637.590	-1392.557	1368.980	-489.787	0.9998	0.106
		40	44.80	11.560	-79.033	421.221	-907.472	891.020	-319.417	0.9995	0.183
		60	44.44	12.820	-73.756	368.220	-763.710	732.923	-258.680	0.9998	0.099
	Acetona	10	42.47	70.790	-295.319	802.131	-1211.532	911.342	-256.174	0.9994	0.177
		25	42.02	76.327	-338.892	926.210	-1363.243	984.512	-263.786	0.9993	0.188
		40	41.72	60.440	-179.706	331.579	-341.766	169.891	-19.527	0.9995	0.153



**Tabela A27.** Comparação entre os dados da aplicação do modelo de solvatação preferencial, com o uso de  $K_{\text{dissoc}}$  obtida simultaneamente com  $V_{\text{ROH-A}}$  e de forma independente.

Solvente	Sonda	T (°C)	$K_{\text{dissoc}}$	Desvio (%)	m	Desvio (%)	$\phi_{\text{A/ROH}}$	Desvio (%)	$\phi_{\text{ROH-A/ROH}}$	Desvio (%)	$\phi_{\text{ROH-A/A}}$	Desvio (%)	$E_{\text{T}}(\text{sonda})^{\text{ROH-A}}$	Desvio (%)
EtOH	MePM	10	0.033	3.84	1.63	0.67	0.84	4.84	31.95	13.06	38.18	8.63	58.41	0.08
			0.032		1.62		0.80		27.78		34.88		58.46	
EtOH	MePM	25	0.036	11.32	1.35	0.65	0.77	7.18	14.18	14.31	18.34	7.68	57.58	0.22
			0.032		1.34		0.72		12.15		16.93		57.71	
EtOH	MePM	40	0.038	12.66	1.20	0.39	0.70	5.94	8.66	11.44	12.44	5.85	57.12	0.26
			0.033		1.20		0.65		7.67		11.71		57.27	
EtOH	MePM	60	0.042	14.86	1.21	0.44	0.44	5.88	7.20	13.19	16.34	7.77	57.57	0.21
			0.035		1.21		0.41		6.25		15.07		57.70	
EtOH	WB	40	0.038	12.66	1.36	0.66	0.80	6.41	21.72	15.03	27.25	9.21	62.00	0.16
			0.033		1.35		0.75		18.45		24.74		62.11	
EtOH	WB	60	0.042	14.86	1.31	0.69	0.61	6.67	17.41	16.41	28.63	10.43	61.74	0.17
			0.035		1.30		0.57		14.56		25.65		61.85	
MeOH	QB	10	0.004	15.57	0.89	1.24	0.53	3.92	1.23	1.19	2.33	4.91	61.95	0.08
			0.004		0.88		0.55		1.22		2.22		61.90	
MeOH	QB	25	0.006	22.18	0.95	0.89	0.57	7.57	1.69	3.50	2.98	4.40	61.56	0.13
			0.004		0.96		0.53		1.63		3.11		61.65	
MeOH	WB	10	0.004	15.57	1.11	0.11	0.55	3.85	2.10	4.08	3.84	0.22	66.40	0.05

			0.004		1.12		0.57		2.18		3.85		66.37	
MeOH	WB	25	0.006	22.18	1.09	0.21	0.52	5.46	2.10	5.98	4.03	0.56	65.74	0.09
			0.004		1.09		0.49		1.97		4.01		65.80	
EtOH	QB	40	0.038	12.66	1.04	0.17	0.41	3.73	3.03	6.67	7.36	3.05	60.49	0.12
			0.033		1.03		0.40		2.83		7.13		60.56	
EtOH	QB	60	0.042	14.86	1.04	0.11	0.40	5.33	2.69	7.85	6.81	2.66	59.88	0.23
			0.035		1.04		0.37		2.48		6.63		60.02	
n-PrOH	MePMBr <sub>2</sub>	25	0.081	3.31	1.49	0.00	0.16	1.23	44.23	5.26	271.35	3.98	59.87	0.01
			0.084		1.49		0.17		46.56		282.16		59.86	
n-PrOH	MePMBr <sub>2</sub>	40	0.108	13.39	1.31	0.00	0.18	4.00	29.18	15.80	166.75	12.29	59.83	0.05
			0.093		1.31		0.17		24.57		146.26		59.86	
n-PrOH	MePMBr <sub>2</sub>	60	0.149	30.08	1.24	0.00	0.16	8.02	27.64	31.98	170.64	26.05	60.08	0.08
			0.104		1.24		0.15		18.80		126.19		60.14	
n-PrOH	QB	10	0.060	26.38	1.31	0.61	0.52	10.50	21.69	32.43	41.39	19.85	60.60	0.19
			0.075		1.32		0.58		28.72		49.61		60.48	
n-PrOH	QB	25	0.081	3.31	1.46	0.07	0.16	1.26	24.80	4.53	155.95	3.23	61.43	0
			0.084		1.46		0.16		25.92		160.99		61.43	

**Tabela A28.** Regressões polinomiais para as curvas dos parâmetros solvatocrômicos em função da composição da mistura etanol – acetato de etila, em E – DS. has been calculated from: Solvatochromic parameter =  $A + B (E-DS_{(EtAc)}) + C (E-DS_{(EtAc)})^2 + D (E-DS_{(EtAc)})^3 + E(E-DS_{(EtAc)})^4 + F(E-DS_{(EtAc)})^5 + G(E-DS_{(EtAc)})^6$

Properties	A	B	C	D	E	F	G	r <sup>2</sup>	sd
E <sub>T</sub> (33)	60.695	1.767	-7.292	9.592	-7.017	2.524	-0.352	0.9996	0.1255
α	0.863	-0.414	1.107	-1.207	0.533	-0.083		0.9988	0.0121
β	0.750	-0.299	0.253	-0.099	0.012			0.9998	0.0017
π*	0.989	-1.316	1.995	-1.420	0.470	-0.059		0.9990	0.0058

## **SÚMULA CURRICULAR**

### **Dados Pessoais**

Nome: Priscilla Leandro Silva

Local e data de nascimento: São Paulo, 11 de novembro de 1982.

### **EDUCAÇÃO**

Colégio Rio Branco, São Paulo, 1999.

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Bacharel em Química.

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

### **Formação Complementar**

1. *Química de Superfícies e Colóides*, 06 horas, ministrado pelo Prof. Dr. Nito Debacher (UFSC), XXI Encontro Nacional dos Estudantes de Química, Curitiba, PR-Brasil, 2002.
2. *Tratamento de Resíduos*, 04 horas, ministrado pela Petrobrás, XIX Semana de Química do Instituto de Química da USP, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP – Brasil, 2002.

3. *Os Pesticidas, o Homem e o Meio Ambiente, 06 horas*, ministrado pelo Prof. Dr. Luiz Cláudio Almeida Barbosa (UFV), XXII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, Viçosa, MG-Brasil, 2003.
4. *Merck Network – Ciclo de Palestras Técnicas*, de 28 a 30 de setembro, São Paulo, SP – Brasil, 2005.
5. *Treinamento Teórico / Prático e Operacional do Reator de Sínteses, Discover, marca CEM Corporation / Superlab, 04 horas*, Instituto de Química – USP, 2007.
6. *Química Forense, 06 horas*, ministrado pelo Prof. Dr. Valter Stefani (UFRGS), 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP – Brasil – 2007.
7. *Ressonância Magnética Nuclear, Módulo II – Teoria Básica de RMN*, oferecido pela Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (AUREMN), de 14 a 19 de fevereiro de 2008, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
8. *Ressonância Magnética Nuclear, Módulo IIIA – RMN Aplicada à Determinação Estrutural*, oferecido pela Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear (AUREMN), de 20 a 22 de fevereiro de 2008, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

## **OCUPAÇÃO**

Bolsista de Iniciação Científica, CNPQ , junho de 2002 a dezembro de 2004.

Bolsista de Doutorado, CNPQ, setembro de 2005 a outubro de 2005.

Bolsista de Doutorado, FAPESP, novembro de 2005 a abril de 2010.

Química de Aplicações, Shimadzu do Brasil, outubro de 2010 até o presente.

## **PRÊMIOS**

Menção honrosa no XI Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2003.

Menção honrosa no XII Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2004.

## **PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)**

- Tada, E. B., Silva, P. L., El Seoud, O. A., Nucleophilic Reactivity of the CTACl-Micelle-Bound Fluoride Ion: The Influence of Water Concentration and Ionic Strength at the Micellar Interface, *Langmuir*, Estados Unidos: , v.19, p.10666 - 10672, 2003.
- Tada, E. B., Silva, P. L., El Seoud, O. A., O. A., Thermo-Solvatochromism of Zwitterionic Probes in Aqueous Alcohols: Effects of the Properties of the Probe and the Alcohol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.5, p.5378 - 5385, 2003.
- Tada, E. B., Silva, P. L., El Seoud, O. A., A., Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: Explicit consideration of the water-alcohol complex. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v.16, p.691 - 699, 2003.
- Tada, E. B., Silva, P. L., El Seoud, O. A., Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols and in aqueous 2-alkoxyethanols: Relevance

to the enthalpies of activation of chemical reactions, *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 18, p. 398 – 407, 2005.

- Bastos, E. L. ; Silva, P. L. ; El Seoud, O. A., Thermo-solvatochromism of a pyridinium-N-phenolate betaine dye revisited: Theoretical calculations of the concentrations of alcohol-water hydrogen-bonded species and application to solvation in aqueous alcohols., *The Journal of Physical Chemistry. A*, v. 110, p. 10287 – 10295, 2006.
- Silva, P. L.; Bastos, E. L.; El Seoud, O. A.; Solvation in binary mixtures of water and polar aprotic solvents: Theoretical calculations of the concentrations of solvent-water hydrogen-bonded species and application to thermo-solvatochromism of polarity probes, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, p. 6173 – 80, 2007.
- Silva, Priscilla L.; Pires, Paulo A. R.; Trassi, Marco A. S.; El Seoud, Omar A.; Solvation in Pure Liquids: What Can Be Learned from the Use of Pairs of Indicators?; *Journal of Physical Chemistry B*, 112(47), p. 14976-14984, 2008.
- Silva, Priscilla L.; Trassi, Marco A. S.; Martins, Clarissa T.; El Seoud, Omar A.; Solvatochromism in Binary Mixtures: First Report on a Solvation Free Energy Relationship between Solvent Exchange Equilibrium Constants and the Properties of the Medium.; *Journal of Physical Chemistry B*, 113(28), 9512-9519, 2009.
- El Seoud, O. A.; Silva, P. L.; Rodrigues, F.; Why does cotton feel 'cool'?; *Education in Chemistry*; 46, (5), p. 145-147, 2009.
- Fidale, L.C., Issbrucker, C., Silva, P.L., Lucheti, C.M., Heinze, T., El Seoud, O.A., 2010. Probing the dependence of the properties of cellulose acetates and their films

on the degree of biopolymer substitution: use of solvatochromic indicators and thermal analysis. *Cellulose* 17, 937-951.