UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

CLARISSA TAVARES MARTINS

Solvatação por Solventes Puros e Suas Misturas:

Relevância para Química e Química Verde

São Paulo

Data do Depósito do Trabalho na SPG:

31/03/2008

CLARISSA TAVARES MARTINS

Solvatação por Solventes Puros e Suas Misturas:

Relevância para Química e Química Verde

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

Orientador: Prof. Dr. Omar A. El. Seoud

São Paulo

31/03/2008

Clarissa Tavares Martins

Solvatação por Solventes Puros e Suas Misturas: Relevância para Química e Química Verde

*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.

Intituição:

Assinatura:

Prof. Dr

Intituição:

Assinatura:

Prof. Dr

Intituição:

Assinatura:

Prof. Dr

Intituição:

Assinatura:

Prof. Dr

Intituição:

Assinatura:

Dedico este trabalho as pessoas
mais importantes na minha vida:
meus pais, José e Lourdes, minha irmãs,
Viviane e Aline e meu esposo, Sandro

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Omar, por toda a dedicação e paciência, pelos conselhos e ensinamentos que contribuíram para a minha vida profissional e pessoal.

À Erika pela amizade e pelo compartilhamento de seus conhecimentos em todos os sentidos desde o meu ingresso no doutoramento até os dias de hoje.

À Susana, Mirian e Priscilla pela ajuda e amizade.

Aos colegas: Ana Luíza, Bruno, Diogo(s), Ludmila, Marco, Naiara, Paula, Shirley e Valdinéia pelas contribuições diretas e indiretas para este trabalho.

Ao Paulo e Cezar que sempre me auxiliaram nos aspectos práticos do laboratório

Aos meus estagiários Michelle e Bruno que sempre me auxiliaram com presteza e dedicação.

Aos prof. Erick Bastos pela sua valiosa contribuição para este trabalho e para meus conhecimentos.

Ao pessoal da Central Analítica e secretaria de pós-graduação deste Instituto pela presteza dedicada.

À minha família que sempre me apoiou e me acalmou nos momentos mais críticos do doutorado.

À FAPESP, que financiou este trabalho.

RESUMO

Martins, C.T. **Solvatação por Solventes Puros e Suas Misturas: Relevância para Química e Química Verde**. 2008. 210 páginas. Tese de Doutorado – programa de pós-graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, sondas solvatocrômicas foram empregadas no estudo de solventes puros, misturas aquosas de solventes próticos e apróticos, líquidos iônicos e suas misturas aquosas.

As sondas estudadas foram agrupadas em duas séries, cujas mudanças relevantes foram: (i) série **RPMBR₂**: **R** de metila a 1-octila permitiu a variação da hidrofobicidade da sonda enquanto o pKa se manteve constante; (ii) série de merocianinas derivadas de piridina, quinolina e acridina. Isso resultou em sondas de hidrofobicidades diferentes com valores parecidos de pKa. Desta forma foi possível isolar os efeitos sobre solvatação provocados pela hidrofobicidade das sondas. As duas séries de sondas mostraram comportamentos solvatocrômicos diferentes.

Uma equação modificada de Taft-Kamlet-Abboud permitiu as quantificações individuais de cada propriedade do solvente, tais como acidez, dipolaridade/polarizabilidade e hidrofobicidade para a resposta de cada sonda.

O modelo de solvatação preferencial que considera explicitamente a presença de três espécies na mistura binária de solvente foi aplicado, este considera que a água, o solvente orgânico e a espécie solvente orgânico-água competem pela camada de solvatação da sonda. Os resultados deste tratamento ajudaram no entendimento das forças atuantes na solvatação, especialmente com relação aos efeitos das propriedades de ambos a sonda e o solvente, e do aumento da temperatura.

Estudos preliminares de misturas aquosas de líquidos iônicos mostraram as semelhanças e as diferenças entre a solvatação por estas misturas “verdes” e a por misturas aquosas de álcoois.

Uma aplicação do solvatocromismo para o entendimento de um fenômeno físico-químico foi apresentada: os resultados da aplicação do modelo de solvatação preferencial de sondas em misturas aquosas de tetrametiluréia foram usados para explicar o fenômeno de gelificação de proteína neste mesmo sistema de solventes.

Palavras-chave: sondas solvatocrômicas, polaridade, misturas binárias, modelo de solvatação preferencial; líquidos iônicos, lisozima.

Martins, C.T. **Pure solvents and their mixtures solvation: Relevance to Chemistry and Green Chemistry.** 2008. 210 pages. PhD Thesis – Graduate Program in Organic. Chemistry, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABSTRACT

In the present work, solvatochromic probes were employed in the study of pure solvents, binary mixtures of water with protic and aprotic solvents, ionic liquids and their aqueous binary mixtures

The probes studied are classified in two series: (i) RPMBR_2 ; where **R** = methyl to 1-octyl allowed increasing the hydrophobicity while maintaining the pKa constant. (ii) The second series involved derivatives of pyridine, quinoline and acridine, this allowed increasing probe hydrophobicity, while maintaining similar pKa. The two series of probes showed different solvatochromic behaviors both in pure solvents and binary solvent mixtures.

A modified equation of Taft-Kamlet-Abboud allowed quantification of each solvent property, including acidity, dipolarity/polarizability and hydrophobicity to the response of each probe.

The preferential solvation model which explicitly considers the presence of three species was employed; it considers the competition of water, organic solvent and the complex water-organic solvent in the probe solvation shell. The results shed light on the interactions that affect solvation, including temperature-induced desolvation.

Preliminary results on aqueous ionic liquids showed the similarities and difference between solvation by these “green” mixtures and those of aqueous alcohols.

An application of solvatochromism for understanding a physical-chemical phenomenon was presented: the results of application of preferential solvation model of probes in aqueous tetramethylurea mixtures was used to explain the gelation of the protein lysozyme in this same solvent system.

Keywords: solvatochromic probes, polarity, binary mixtures, preferential solvation model, ionic liquids, lysozyme.

ABREVIATURAS E SIGLAS

α_{solv} = parâmetro solvatocrômico que descreve a habilidade do solvente em 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

β_{solv} = parâmetro solvatocrômico que descreve a habilidade do solvente em doar ligações de hidrogênio

cc = coeficiente da correlação linear

CTC = complexo de transferência de carga

dp = desvio padrão

f_v = fração de volume do solvente

$E_T(\text{sonda})$ = escala de polaridade empírica do solvente dada pela sonda

$\Phi_{\text{A/Solv}}$ = 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

δ : parâmetro solvatocrômico de correção para o termo π^*_{solv}

K_{assoc} = constante de associação dada pela formação de complexo formado entre uma molécula de solvente e uma molécula de água

K_{dissoc} = constante de dissociação, dada por $(K_{\text{assoc}})^{-1}$

$\lambda_{\text{máx}}$: comprimento de onda de máxima absorbância da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ da sonda.

LIs = Líquido Iônicos

μ^0 = momento dipolar da sonda no estado fundamental

μ^e = momento dipolar da sonda no estado excitado

π^*_{solv} : parâmetro solvatocrômico que descreve a polarizabilidade / dipolaridade do solvente

r^2 = coeficiente de correlação múltipla

AlilRImCl = série de LIs: cloretos de 1-alil-3-alkuil-imidazólio

RPMB r_2 = série de sondas: fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-alkuilpiridínio-4-il-etenil)]

RPMB r_2 = série de sondas: fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-alkuil-quinolínio-4-il-etenil)]

x_i^{Efetiva} = concentração efetiva da espécie i na solução

x_i^{Sonda} = fração molar da espécie " i " na camada de solvatação da sonda.

Solv-A: "complexo" formado por uma molécula de solvente orgânico e outra de água

ESTRUTURAS E ACRÔNIMOS DAS PRINCIPAIS SONDAS ESTUDADAS

Série 1

Série 2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. Efeitos de solventes puros.....	22
1.2. Efeitos de misturas binárias.....	25
1.3. Efeitos do meio sobre os espectros de absorção de sondas solvatocrômicas .	29
1.4. Líquidos iônicos.....	38
1.4.1. Efeitos dos líquidos iônicos.....	42
1.4.2. Estudo da polaridade de líquidos iônicos.....	44
1.5. Equação multi-parâmetros que descreve os efeitos do meio sobre fenômenos químicos.....	45
1.6. Modelos para descrever a composição da camada de solvatação em misturas binárias de solventes.....	47
2. OBJETIVOS.....	51
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	53
3.1. Solventes e Reagentes.....	53
3.2. Equipamentos.....	54
3.3. Síntese do 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído.....	55
3.4. Síntese do 1-N-butilimidazol.....	56
3.5. Sondas solvatocrômicas.....	57
3.5.1. Síntese do fenolato de 4-[(E)-2-(1-n-butilpiridínio-4-il-etenil)], (BuPM).....	57
3.5.2. Síntese do fenolato de 2-nitro-4-[(E)-2-(1-n-butil-piridínio-4-il-etenil)], (BuPMNO ₂).....	60
3.5.3. Síntese dos fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-aquilpiridínio-4-il-etenil)], (RPMBR ₂).....	62
3.5.4. Síntese dos fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-alquil-quinolínio-4-il-etenil)], (RQMBR ₂).....	70
3.5.5. Síntese do fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-metilacridínio-4-il-etenil)], (MeAMBR ₂).....	72
3.6. Líquidos Iônicos.....	78
3.4.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, (BMImCl).....	78
3.4.2. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, (BMImBF ₄).....	80

3.7.3. Síntese do cloreto de 1-alil-3-alquilimidazólio, (AlilRImCl).....	82
3.8. Determinação do pKa aparente das sondas.....	84
3.9. Determinação do log P aparente das sondas, coeficiente de partição da sonda entre água e 1-octanol.....	85
3.10. Medidas de polaridade de solventes puros.....	86
3.11. Medidas de polaridade de misturas aquosas de solventes orgânicos.....	87
3.12. Determinação de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ da água em diversas temperaturas.....	87
3.13. Ensaios para investigar a possibilidade de auto-agregação das sondas.....	88
3.14. Ensaios para investigar a possibilidade de isomeria cis-trans da sonda, em misturas de álcool/água.....	89
3.15. Medidas de densidade de solventes puros e misturas binárias.....	90
3.16. Preparação das misturas de AlilBulmCl/HOD para estudos de RMN de ^1H	90
3.17. Cálculos.....	92
3.14.1. Cálculos de Química Quântica.....	92
3.14.2. Cálculos de valores de constantes de associação de água-solvente, aplicação do modelo de solvatação, análise multi-linear de parâmetros.....	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
4.1. Síntese e caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados, e propriedades físico-químicas dos mesmos.....	94
4.1.1. Sondas MePM, BuPM e BuPMNO ₂	94
4.1.2. Sondas RPMBR ₂	96
4.1.3. Sondas RQMBR ₂ e MeAMBR ₂	98
4.1.4. Líquidos iônicos	100
4.2. Estudo solvatocrômico das sondas em solventes puros.....	101
4.2.1. Sondas RPMBR ₂	101
4.2.2. Sondas RQMBR ₂ e MeAMBR ₂	104
4.2.3. Equação modificada de Taft-Kamlet-Abboud.....	121
4.3. Estudo termo-solvatocrômico das sondas em misturas binárias aquosas.....	132
4.3.1. Modelo para solvatação preferencial.....	134

4.3.2. Estudo da associação do complexo água-solvente.....	137
4.3.3. Comportamento solvatocrômico em misturas binárias.....	153
4.3.4. Comportamento termo-solvatocrômico em misturas binárias – aplicação do modelo de solvatação preferencial.....	159
4.3.5. Aplicação da equação de Taft-Kamlet-Abboud para misturas binárias aquosas de metanol e 1-propanol.....	182
5. CONCLUSÕES.....	185
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	187
APÊNDICES.....	200

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.</i>	Isomeria intra-molecular do 1',3',3',trimetilindolino-6-nitrobenzospirano	22
<i>Figura 1.2.</i>	Tautomerismo da acetilacetona.....	23
<i>Figura 1.3.</i>	Esquema da descarboxilação do 3-carboxi-6-nitrobenzisoaxazol	23
<i>Figura 1.4.</i>	Correlação de $\log (k/k_0)$ da reação trietilamina e iodoetano versus a função de Onsager dos solventes da reação	24
<i>Figura 1.5.</i>	Dependência de k_2 para a reação de iodometil-benzeno e iodeto de sódio com iodo radiotivo, sobre a variação da composição de misturas binárias	25
<i>Figura 1.6.</i>	Esquema da hidrólise dos ésteres NPCF e NPFB	26
<i>Figura 1.7.</i>	Gráfico da dependência ($\log k_{obs}$, reduzido) da hidrólise dos ésteres 4-nitrofenil cloroformiato, NPCF e 4-nitrofenil heptafluorbutirato, NPFB em função do $\log$ da concentração de água	26
<i>Figura 1.8.</i>	Esquema da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano	27
<i>Figura 1.9.</i>	Dependência da constante de velocidade de segunda ordem, k' , da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano em água-acetona função da fração molar de água	28
<i>Figura 1.10.</i>	Esquema ilustrativo da solvatação de um soluto pelos componentes de uma mistura binária	29
<i>Figura 1.11.</i>	Coloração do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB nos solventes metanol, acetona, anisol com 4% de metanol, e etanol ...	30
<i>Figura 1.12.</i>	Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB	32
<i>Figura 1.13.</i>	Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo....	33
<i>Figura 1.14</i>	Exemplos de cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs.....	40
<i>Figura 1.15</i>	Síntese do 4 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -2-fenil-3-benzoxazina na presença do LI: trifluorometanosulfonato de 8-etil-1,8-diazabicyclo-7-undecenó	42
<i>Figura 1.16</i>	Esquema geral da reação de tolueno e ácido nítrico, LIs utilizados e produtos obtidos	43
<i>Figura 1.17</i>	Correlação de valores de $\log k$ reação de descarboxilação do 3-carboxi-6-nitrobenzisoaxazol com valores de ϵ e com valores de $E_T(30)$.	47
<i>Figura 2.1</i>	Sondas da série 1, RPMB ₂	51
<i>Figura 2.2</i>	Sondas da série 2, com diferentes números de anéis aromáticos ligados à porção piridínica.....	51

Figura 3.1.	Esquema da síntese do 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído	55
Figura 3.2.	Esquema da síntese do 1-butilimidazol	56
Figura 3.3.	Esquema geral da síntese do <i>fenolato de 4((E)-2-(1-n-butilpiridínio-4-il-etenil) (BuPM)</i>	58
Figura 3.4.	Espectro de IV da BuPM em pastilha de KBr	59
Figura 3.5.	Espectro de RMN de ^1H da sonda BuPM em DMSO- d_6 , referência TMS	60
Figura 3.6.	Esquema geral da síntese do <i>fenolato de 2-nitro-4((E)-2-(1-n-butilpiridínio-4-il-etenil, (BuPMNO₂)</i>	60
Figura 3.7.	Espectro de IV da BuPMNO ₂	61
Figura 3.8.	Espectro de RMN de ^1H da sonda BuPMNO ₂	63
Figura 3.9.	Esquema geral da síntese do <i>fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-aquilpiridínio-4-il-etenil)] (RPMBBr₂)</i>	63
Figura 3.10.	Espectro de IV da OcPMBBr ₂	64
Figura 3.11.	Espectro de RMN de ^1H da sonda OcPMBBr ₂	65
Figura 3.12.	Espectro de RMN de ^{13}C da sonda OcPMBBr ₂	65
Figura 3.13.	Esquema geral da síntese do <i>fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-alquilquinolínio-4-il-etenil)] (RQMBBr₂)</i>	70
Figura 3.14.	Espectro de IV da MeQMBBr ₂	71
Figura 3.15.	Espectro de RMN de ^1H da sonda MeQMBBr ₂	71
Figura 3.16.	Espectro de RMN de ^{13}C da sonda MeQMBBr ₂	72
Figura 3.17.	Esquema da síntese da sonda MeAMBr ₂	73
Figura 3.18.	Espectro de IV da sonda MeAMBr ₂	74
Figura 3.19.	Espectro de RMN de ^1H da sonda MeAMBr ₂	74
Figura 3.20.	Espectro de RMN de ^1H da sonda MeAMBr ₂	75
Figura 3.21.	Esquema da síntese do BMImCl	78
Figura 3.22.	Espectro de RMN de ^1H do BMImCl	79
Figura 3.23.	Esquema da troca iônica $\text{Cl}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$	80
Figura 3.24.	Espectro de RMN de ^1H do BMImBF ₄	81

<i>Figura 3.25.</i>	Esquema da síntese dos RalilmCl	82
<i>Figura 3.26.</i>	Espectro de RMN de ^1H do AlilMelmCl	83
<i>Figura 3.27.</i>	Espectro de RMN de ^1H do AlilBulmCl	83
<i>Figura 3.28.</i>	Gráfico dos dados de log P de RPMBr_2 versus número de carbonos	86
<i>Figura 3.29.</i>	Gráficos de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ versus fração molar de água para diferentes misturas binárias	88
<i>Figura 4.1.</i>	Resonance structures of BuPMNO_2	96
<i>Figura 4.2.</i>	Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da sonda OcPMBr_2 ..	97
<i>Figura 4.3.</i>	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (H COSY) da sonda BuQMBr_2	99
<i>Figura 4.4.</i>	Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da sonda BuQMBr_2	99
<i>Figura 4.5.</i>	Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (H COSY) da sonda BuQMBr_2	101
<i>Figura 4.6.</i>	Gráficos de $E_T(\text{RPMBr}_2)$ versus $E_T(30)$ para os solventes investigados..	103
<i>Figura 4.7.</i>	Gráficos de $E_T(\text{sonda})$ versus $E_T(30)$ para os solventes investigados	106
<i>Figura 4.8.</i>	Formas limitantes ($\text{ZW} \leftrightarrow \text{Q}$), pKa, log P, e numeração dos carbonos das sondas estudadas	107
<i>Figura 4.9.</i>	Espectro de absorção da sonda MeAMBr_2 em diferentes concentrações em 2-etil-1-hexanol	109
<i>Figura 4.10.</i>	Ciclo fotoquímico/protolítico sugerido para MePM	110
<i>Figura 4.11.</i>	Geometrias otimizadas pelos métodos semi-empírico e DFT das sondas estudadas em fase gasosa e em água	113
<i>Figura 4.12.</i>	Geometrias otimizadas pelos métodos semi-empírico e DFT da MeAMBr_2 em fase gasosa e em água	114
<i>Figura 4.13.</i>	HOMO e LUMO calculados para as sondas estudadas	119
<i>Figura 4.14.</i>	Ordens de ligação para MePMBr_2 , MeQMBr_2 e MeAMBr_2 em água e em fase gasosa calculadas por RM1//DFT e RM1-CI//DFT, com e sem o tratamento de COSMO	120
<i>Figura 4.15.</i>	Estruturas das sondas empregadas na análise de multi-correlação	124
<i>Figura 4.16.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de metanol, etanol e 1-propanol a 25 °C	140
<i>Figura 4.17.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas	

	aquosas de 2-propanol e 2-metil-2-propanol a 25 °C	140
<i>Figura 4.18.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de DMSO e MeCN a 25 °C	143
<i>Figura 4.19.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de TMU a 10, 25, 40 e 60 °C	146
<i>Figura 4.20.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de BMImBF ₄	149
<i>Figura 4.21.</i>	Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas dos líquidos iônicos AliImCl e AliIBulmCl a 25 °C	150
<i>Figura 4.22.</i>	Dependência de δ_{obs} sobre χ_{L2O} , a 25 °C	153
<i>Figura 4.23.</i>	Dependência da polaridade empírica do solvente $E_T(RPMBBr_2)$ versus fração molar da água, χ_A a 25°C para as misturas aquosas de: MeOH, 1-PrOH, MeCN e DMSO	154
<i>Figure 4.24.</i>	Dependência da polaridade empírica do solvente reduzida $E_T(sonda)^r$ versus fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO, respectivamente	156
<i>Figura 4.25.</i>	Dependência da polaridade empírica do solvente, $E_T(sonda)$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de BMIMBF ₄ , AliImCl e AliIBulmCl	157
<i>Figura 4.26.</i>	Dependência de $E_T(MePMBBr_2)^r$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de MeAliImCl e BuAliImCl	158
<i>Figura 4.27.</i>	Dependência de $E_T(sonda)^r$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de BMIMBF ₄ , AliImCl e 1-PrOH	159
<i>Figura 4.28.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de BuQMBBr ₂ em misturas aquosas de álcoois: MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH	161
<i>Figura 4.29.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de BuPMBBr ₂ em misturas aquosas de solventes, MeOH, 1-PrOH, DMSO e MeCN	163
<i>Figura 4.30.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de MeQMBBr ₂ e MeAMBr ₂ em misturas aquosas de solventes: 1-PrOH e DMSO	168
<i>Figura 4.31.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de RB e MePM em misturas aquosas de TMU	170
<i>Figura 4.32.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura das sondas RB, WB, MePMBBr ₂ e OcPMBBr ₂ em misturas aquosas BMImBF ₄	172
<i>Figura 4.33.</i>	Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura das sondas MePMBBr ₂ e OcPMBBr ₂ em misturas aquosas AliImCl e AliIBulmCl	174

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.1.</i>	Sondas solvatocrômicas, comportamentos solvatocrômicos, e respectivos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ em solventes de diferentes polaridades e o $\Delta\lambda_{\text{máx}}$ correspondente	34
<i>Tabela 3.1.</i>	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para 1-butil-imidazol	57
<i>Tabela 3.2.</i>	Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H para as sondas BuPM e BuPMNO ₂	62
<i>Tabela 3.3.</i>	Iodoalcanos (RI), e respectivas massas; sais de 1,4-alkilmetilpiridínio (Sal-1) e respectivas massas utilizadas na síntese das sondas RPMBBr ₂	64
<i>Tabela 3.4.</i>	Rendimentos, Rd (%); Ponto de fusão, p.f. (°C); análise elementar, frequências no IV para as sondas RPMBBr ₂	67
<i>Tabela 3.5.</i>	Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H . para as sondas MePMBBr ₂ , EtPMBBr ₂ e BuPMBBr ₂	67
<i>Tabela 3.6.</i>	Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H para as sondas HxPMBBr ₂ e OcPMBBr ₂	68
<i>Tabela 3.7.</i>	Estruturas, numeração dos carbonos e dados de RMN de para as sondas RPMBBr ₂	69
<i>Tabela 3.8.</i>	Iodoalcanos (RI), e respectivas massas; sais de 1,4-alkilmetilquinolínio (Sal-2) e respectivas massas utilizadas na síntese das sondas RQMBBr ₂	72
<i>Tabela 3.9.</i>	Rendimentos, Rd (%); Ponto de fusão, p.f., (°C), análise elementar, frequências no IV para as sondas RQMBBr ₂ e MeAMBr ₂	75
<i>Tabela 3.10.</i>	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para as sondas MeQMBBr ₂ , BuQMBBr ₂ e MeAMBr ₂	76
<i>Tabela 3.11.</i>	Estruturas, numeração dos carbonos e dados de RMN de ^{13}C para as sondas MeQMBBr ₂ , BuQMBBr ₂ e MeAMBr ₂	77
<i>Tabela 3.12.</i>	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para BMImCl	79
<i>Tabela 3.13.</i>	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para BMImBF ₄	81
<i>Tabela 3.14.</i>	Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para AliImCl e AliIBuImCl	84
<i>Tabela 3.15.</i>	Volumes da solução metanólica de sonda, comprimentos de onda λ (nm) da forma básica e os valores de pKa aparente das sondas estudadas à 25°C	85

<i>Tabela 3.16.</i>	Volumes de $v_{n\text{-octOH}}$ e v_t e log P aparente das sondas	86
<i>Tabela 3.17.</i>	Faixa de concentração das sondas MePMBr ₂ , MeQMBr ₂ e MeAMBr ₂ testadas em etanol e acetona	89
<i>Tabela 3.18.</i>	Deslocamentos químicos, δ_{obs} (ppm) dos hidrogênios de ambos AliIbUlmiCl e HOD nas frações de água, χ_{L20} estudadas	91
<i>Tabela 4.1.</i>	Dados de solvatocromismo de MePM e BuPM em alguns solventes ...	95
<i>Tabela 4.2.</i>	Polaridade empírica do solvente, E_T em kcal mol ⁻¹ , baseada no solvatocromismo de MePMBr ₂ , EtPMBr ₂ , BuPMBr ₂ , HxPMBr ₂ , OcPMBr ₂ e RB	101
<i>Tabela 4.3.</i>	Polaridade do solvente, E_T em kcal mol ⁻¹ , baseada nas MeQMBr ₂ , BuQMBr ₂ , MeAMBr ₂	104
<i>Tabela 4.4.</i>	Valores das constante de acoplamento de RMN de ¹ H, J (Hz) dos hidrogênios da ligação central C ₈ -C ₉ para OcPMBr ₂ , BuQMBr ₂ e MeAMBr ₂	112
<i>Tabela 4.5.</i>	Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MePMBr ₂ e dados cristalográficos de MePM.....	114
<i>Tabela 4.6.</i>	Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MeQMBr ₂	115
<i>Tabela 4.7.</i>	Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MeAMBr ₂ e dados cristalográficos de metilsulfato de 9,10-dimetilacridina, Me ₂ ASO ₄	116
<i>Tabela 4.8.</i>	Cálculo de excitação eletrônica, $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$, nm a partir das geometrias otimizadas de DFT e os valores experimentais correspondentes $\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$, nm em água.....	118
<i>Tabela 4.9.</i>	Momento dipolar das sondas nos estados fundamental (μ_0) e excitado (μ_1) calculados por RM1 e RM1-Cl em água (COSMO).....	121
<i>Tabela 4.10.</i>	Parâmetros dos solventes: π^*_{solv} , α_{solv} , β_{solv} e log P _{solv}	122
<i>Tabela 4.11.</i>	Resultados da aplicação da equação: E_T (sonda) = Constante + s ($\pi^*_{\text{solv}} + d\delta$) + a α_{solv} + b β_{solv} + p log P _{solv}	125
<i>Tabela 4.12.</i>	Resultado da aplicação da equação: E_T (sonda) = Constante + s ($\pi^*_{\text{solv}} + d\delta$) + a α_{solv} + b β_{solv} + p log P _{solv} , em termos dos coeficientes β estatístico	126
<i>Tabela 4.13.</i>	Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda BuPMBr ₂	127
<i>Tabela 4.14.</i>	Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda RB.....	128

<i>Tabela 4.15.</i>	Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda P7.....	129
<i>Tabela 4.16.</i>	Valores de $E_T(\text{MeAMBr}_2)$ e propriedades de alguns solventes utilizados na aplicação da equação de multi-correlação.....	131
<i>Tabela 4.17.</i>	Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de álcoois.....	138
<i>Tabela 4.18.</i>	Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de solventes.....	141
<i>Tabela 4.19.</i>	Regressão polinomial da dependência da densidade (d , g cm ⁻³), em função da fração de volume de Solvente ($f_{V_{\text{Solv}}}$) nas misturas aquosas de solventes.....	144
<i>Tabela 4.20.</i>	Equação de van't Hoff para as misturas aquosas de solventes descrita por: $\ln K_{\text{assoc}} = A + B T^{-1} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	144
<i>Tabela 4.21.</i>	Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de solventes.....	145
<i>Tabela 4.22.</i>	Análise da resposta termo-solvatocrômica da BuQMBr ₂ nas misturas aquosas de álcoois.	162
<i>Tabela 4.23.</i>	Análise da resposta termo-solvatocrômica das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de metanol.....	164
<i>Tabela 4.24.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de 1-propanol.	165
<i>Tabela 4.25.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de DMSO.	166
<i>Tabela 4.26.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de MeCN.....	167
<i>Tabela 4.27.</i>	Análise da resposta solvatocrômica da sonda MeQMBr ₂ nas misturas aquosas de 1-propanol e DMSO	169
<i>Tabela 4.28.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas RB e MePM nas misturas aquosas de TMU.....	171
<i>Tabela 4.29.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMBr ₂ , OcPMBr ₂ , WB e RB nas misturas aquosas de BMImBF ₄	173
<i>Tabela 4.30.</i>	Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMBr ₂ e OcPMBr ₂ nas misturas aquosas de AliImCl e AliIBulmCl.....	175
<i>Tabela 4.31.</i>	Coeficientes de regressão da equação 4.33, aplicada para as sondas RPMBr ₂ em misturas aquosas de MeOH e 1-PrOH, respectivamente a 25 °C.	184
<i>Tabela 4.32.</i>	Coeficientes $\beta_{\text{estatístico}}$ da equação de multi-correlação para as sondas	184

	RPMBr ₂ em misturas aquosas de MeOH e 1-PrOH a 25 °C.....	
<i>Tabela A-1.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas BuQMBr ₂ nas misturas aquosas de álcoois.....	201
<i>Tabela A-2.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de MeOH.....	202
<i>Tabela A-3.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de 1-PrOH.....	203
<i>Tabela A-4.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de MeCN.....	204
<i>Tabela A-5.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBr ₂ nas misturas aquosas de DMSO.....	205
<i>Tabela A-6.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas MeQMBr ₂ e MeAMBr ₂ nas misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO, respectivamente.....	206
<i>Tabela A-7.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas RB e MePM nas misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO.....	207
<i>Tabela A-8.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas MePMBr ₂ , OcPMBr ₂ , WB e RB nas misturas aquosas de BMImBF ₄	208
<i>Tabela A-9.</i>	Dados termo-solvatocrômicos das sondas MePMBr ₂ e OcPMBr ₂ nas misturas aquosas de AliImelmCl e AliIBulmCl.....	209

1. INTRODUÇÃO

Muitos são os exemplos da literatura sobre os efeitos do meio, quer ele seja um solvente puro ou mistura de solventes, ou meio organizado, tais como micelas aquosas, líquidos iônicos, vesículas, microemulsões, dentre outros sobre fenômenos químicos. (REICHARDT, 2003) A seguir serão apresentados exemplos de efeitos dos meios estudados neste trabalho: solventes puros, misturas binárias, líquidos iônicos. Uma vez que a racionalização dos efeitos do meio sobre os fenômenos e reações não é simples, também serão apresentados alguns tratamentos utilizados na literatura.

1.1. Efeitos de solventes puros

Um exemplo do efeito do solvente puro sobre equilíbrios químicos é a isomeria intramolecular do 1',3',3',trimetilindolino-6-nitrobenzospirpirano, Figura, 1.1, cujos valores da constante de equilíbrio K_e , são 843 e 4,1 em etanol e em benzeno, respectivamente. (FLANNERY, 1968)

Figura 1.1. Isomeria intra-molecular 1',3',3',trimetilindolino-6-nitrobenzospirpirano (FLANNERY, 1968)

A forma zwitteriônica (II) é muito mais estável em meio prótico polar, como evidenciado pelos valores da constante de equilíbrio, K_e , pois a estabilização das cargas pode ocorrer via ligações de hidrogênio e interações não específicas, dipolo-dipolo, íon-dipolo, entre outros. Em solventes apróticos, em particular os não polares, tal forma não é solvatada, razão do valor baixo de K_e . (FLANNERY, 1968)

Outro exemplo é o tautomerismo de compostos 1,3 dicarbonílicos, como a acetilacetona (Figura 1.2) , cujos 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 de (II) por ligação de hidrogênio intra-molecular é favorecida em solventes apróticos

pouco polares, ou seja, que não competem com a formação de tal ligação. (REICHARDT, 2003)

Figura 1.2. Tautomerismo da acetilacetona

Uma reação bastante dependente do meio é a reação de decomposição espontânea do 3-carboxi-6-nitrobenzisoxazol, cujo tempo de meia vida diminui de 1 dia para 0,001s ao ser transferido de água para hexametilfosforamida. 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 1.3).

Figura 1.3. Esquema da descarboxilação do 3-carboxi-6-nitrobenzisoxazol
(REICHARDT, 2003, KEMP e PAUL, 1975)

Outro exemplo é a solvólise por substituição nucleofílica unimolecular (S_N1) do 2-cloro-1-propano que é 3350000 vezes mais rápida em água do que em etanol. Os momentos dipolares do reagente e complexo ativado são $2,9 \cdot 10^{-30}$ e $27 \cdot 10^{-30}$ C m, respectivamente. Isto indica que o complexo ativado é mais susceptível à estabilização pelo solvente que o reagente, resultando na diminuição da energia de ativação e aumento da velocidade de reação em meio mais polar (REICHARDT, 2003, WINSTEIN e FAINBERG, 1957)

Como apresentado, é possível racionalizar, pelo menos de maneira *qualitativa* os efeitos dos solventes. De maneira quantitativa, a primeira tentativa é correlacionar a resposta do fenômeno observado com as propriedades macroscópicas dos solventes,

por exemplo, permissividade relativa (ϵ_r) ou uma função desta (Onsager; Kirkwood), momento dipolar (μ), etc.

Um exemplo é a correlação de $\log(k/k_0)$ da reação de Menshutkin entre trietilamina e iodoetano e a função de Onsager dada por $f(\epsilon_r) = 2(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)$ em solventes apróticos e dipolares próticos, é pouco satisfatória, não existe uma correlação linear, mas uma tendência que mostra que esta reação em solventes apróticos polares é mais rápida do que para os menos polares (Figura 1.4). (REICHARDT, 2003)

Figura 1.4. Correlação de $\log(k/k_0)$ da reação entre trietilamina e iodoetano versus a função de Onsager dos solventes da reação. (as constantes são relativas a do n-hexano). Os solventes são; (1) n-hexano, (2) ciclohexano, (3) tetracloreto de carbono, (4) 1,4-dioxano, (5) benzeno, (6) tolueno, (7) dietiléter, (8) iodobenzeno, (9) clorofórmio, (10) bromobenzeno, (11) clorobenzeno, (12) benzoato de etila, (13) acetato de etila, (14) 1,1,1-tricloroetileno, (15) clorociclohexano, (16), bromociclohexano, (17) THF, (18) 1,1-dicloroetano, (19) 1,1,2,2-tetracloroetano, (20) diclorometano, (21) 1,2-dicloroetano, (22) acetofenona, (23) 2-butanona, (24) acetona, (25) propionitrila, (26) benzonitrila, (27) nitrobenzeno, (28) DMF, (29) acetonitrila, (30) nitrometano, (31) DMSO, (32) carbonato de propileno (REICHARDT, 2003)

1.2. Efeitos de misturas binárias

Um exemplo que mostra os efeitos de uma mistura sobre uma reação química é a reação (S_N2) de troca de iodo radioativo no iodeto de benzila, que foi estudada numa serie de misturas solvente/acetona. A Figura 1.5 mostra os efeitos da mudança da composição do meio para esta reação. (LEARY e KAHN, 1959, REICHARDT, 2003)

Figura 1.5. Dependência de k_2 para a reação de iodometil-benzeno e iodeto de sódio com iodo radiativo, sobre a variação da composição de misturas binárias. (REICHARDT, 2003)

Enquanto para misturas de solventes apróticos, a variação da constante de velocidade é praticamente nula, para misturas próticas é observada 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.

Outro exemplo é a hidrólise independente do pH de ésteres de diferentes hidrofobicidades, cloroformiato de 4-nitrofenila (NPCF) e heptafluorbutirato de 4-nitrofenila (NPFb) (Figura 1.6). Esta reação é influenciada pela variação da composição da misturas de acetonitrila-água. Esta reação tem a água como reagente e solvente ao mesmo tempo. (SIVIERO e EL SEOUD, 2006) A Figura 1.7 mostra a dependência não linear do $\log k_{obs}$ reduzido, em função da variação do $\log$ [água].

Figura 1.6. Esquema da hidrólise dos ésteres NPCF e NPFB, em (A) e (B), respectivamente.

Figura 1.7. Gráfico da dependência ($\log k_{\text{obs}}$, reduzido) da hidrólise dos ésteres (■) 4-nitrofenil cloroformiato, NPCF e (○) 4-nitrofenil heptafluorbutirato, NPFB em função do $\log [\text{água}]$ a 25 °C (SIVIERO e EL SEOUD, 2006).

O tratamento destes dados é problemático, pois: Não é possível calcular uma única ordem cinética em relação a água; é possível calcular uma ordem para cada faixa linear da curva; isto implica em complexo ativado cuja estrutura varia com a composição do meio. Através de uso da técnica de inventário protônico (determinação de k_{obs} em função de $[\text{D}_2\text{O}]$, usando concentração aquosa (H_2O mais D_2O) total *constante*) se observou que a dependência sigmoidal de $\log k_{\text{obs}}$, reduzido em função do $\log [\text{água}]$ não era devido à mudança do número de moléculas de água nos complexos ativados das reações de ambos os ésteres, mas que a mistura binária estudada é micro-heterogênea, ou seja, possui dois micro-domínios, um predominantemente formado por moléculas de água coordenada (porção bastante polar) e outro formado por

acetonitrila ligada a moléculas de água por ligação de hidrogênio (porção menos polar). Como o NPCF é 232 vezes mais solúvel em água que NPFB, este fica dissolvido na porção mais polar destes microdomínios, enquanto que o NPFB prefere o interior dos microdomínios menos polares. Estes resultados foram sustentados pela semelhança dos gráficos da Figura 1.7 e a dependência não linear da polaridade empírica do solvente, dada por E_T , (*vide equação 1.1*) obtidas por sondas de diferentes hidrofobicidades.

A reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano (S_N2), estudada em mistura binária água-acetona, também mostra correlação não linear em função da variação da composição do meio (Figura 1.8).

Figura 1.8. Esquema da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano. (HUMERES et al., 2001)

A Figura 1.9 mostra a dependência da constante de velocidade da reação em função da fração molar de água, $\chi_{\text{água}}$. Observa-se que a adição de uma pequena quantidade de água diminui drasticamente a velocidade da reação. Neste estudo, verificou-se que o fenômeno de solvatação preferencial estava presente e tal comportamento foi explicado em termos de contribuições das interações eletrostáticas e interações específicas entre os reagentes e o complexo ativado e os componentes da mistura. (HUMERES et al., 2001)

Figura 1.9. Dependência da constante de velocidade de segunda ordem, k' , da reação entre 4-nitrofenóxido de sódio e iodometano em água-acetona função da fração molar de água, $x_{\text{Água}}$, 30 °C (HUMERES et al., 2001)

Se o tratamento dos dados para solventes puros não é tarefa fácil, para as misturas binárias a tarefa é certamente ainda mais difícil.

O fenômeno de solvatação preferencial está presente na maioria dos estudos envolvendo misturas binárias. Isto significa que a espécie de interesse, quer seja o reagente ou complexo ativado, etc.; interage mais fortemente com um dos componentes da mistura. *A solvatação preferencial indica que a composição da camada de solvatação é diferente da composição do resto da solução, chamada de seio da solução.* (GHONEIM, 2001, MIGRON e MARCUS, 1991, TOSELLI et al., 1988) A Figura 1.10 mostra as possibilidades de solvatação de um soluto em uma mistura cuja composição de solvente orgânico e água é 1:1.

Figura 1.10. Esquema ilustrativo da solvatação de um soluto pelos componentes de uma mistura binária, considerando-se a proporção de 1:1 de solvente orgânico/água.

As interações responsáveis pela solvatação preferencial são: (1) o fenômeno de “enriquecimento dielétrico”, significa que na camada de solvatação, o soluto interage preferencialmente pelo componente de maior ϵ_r ; (2) interações específicas entre soluto e solvente, em particular ligações de hidrogênio. (BOGGETTI et al., 1994, CATTANA et al., 1992, SUPPAN, 1997, TOSELLI et al., 1988)

Outros fatores, entretanto, tendem a aumentar a complexidade do entendimento de tal fenômeno. Primeiramente, o estudo de misturas binárias mostra que muitas delas são micro-heterogêneas, ou seja, apresentam agregados de solventes, e portanto, forma uma mistura com microdomínios diferentes. Esses agregados foram detectados em misturas binárias de água com álcoois e com solventes apróticos, por espectrometria de massa (eletronspray) (WAKISAKA et al., 1995, WAKISAKA et al., 2001), fluorescência (ZANA e ELIEBARI, 1993). Tais agregados, também chamados de clusters, foram comprovados através dos cálculos das integrais de Kirkwood-Buff. (MARCUS, 2001)

1.3. Efeitos do meio sobre os espectros de absorção de sondas solvatocrômicas

Solvatocromismo é o efeito do meio sobre o espectro de absorção ou de emissão de substâncias particularmente sensíveis a solvatação, chamadas sondas solvatocrômicas, que resulta na mudança de comprimento de onda, intensidade ou formato da banda.

Desta forma, os espectros de UV-Vís oferecem informações importantes para análise das interações sonda-solvente e, para misturas binárias de solventes, solvente-solvente. A escala empírica de polaridade é baseada na energia de transição estado fundamental $\rightarrow$ excitado da sonda, e é dada por:

$$E_T(\text{sonda}) = h\nu N_A = hcN_A/\lambda_{\text{máx}} = 28591,5/\lambda_{\text{máx}} \quad (1.1)$$

Nesta equação h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz absorvida e N_A é número de Avogadro. O termo $\lambda_{\text{máx}}$ em nm, representa o comprimento de onda de absorção máxima da banda da transição envolvida na excitação, por exemplo, $\pi \rightarrow \pi^*$. O emprego de dados com unidades adequadas ($h = 1,58367 \times 10^{-34}$ cal s; $c = 2,99792 \times 10^{17}$ nm s $^{-1}$; $N_A = 6,02214 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$) permite o cálculo de E_T em kcal mol $^{-1}$. (REICHARDT, 2003)

Uma sonda bastante estudada e conhecida da literatura é o 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), chamada de RB (betaína de REICHARDT) em homenagem ao cientista que a sintetizou e estudou seu comportamento. A partir dos dados de solvatocromismo da mesma, foi criada a escala de polaridade empírica que recebeu o nome de $E_T(30)$, denominação esta dada porque dentre as várias sondas sintetizadas, a RB era a sonda número 30. (DIMROTH et al., 1963) A Figura 1.11 mostra a coloração desta sonda em alguns solventes.

Figura 1.11. Coloração do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB nos solventes 1, 2, 3, 4 correspondentes a metanol, acetona, anisol com 4% de metanol, e etanol, respectivamente.

Alguns pontos relevantes sobre a sonda RB são:

1) A absorção desta sonda abrange praticamente toda a faixa do visível, em difenil éter $\lambda_{\text{máx}} = 810 \text{ nm}$, em água $\lambda_{\text{máx}} = 453 \text{ nm}$, $\lambda\Delta$ (éter – água) = 357 nm! Por isso esta sonda tornou-se quase uma referência no estudo de polaridade microscópica de solventes.

2) A Figura 1.12 mostra a estrutura e os estados fundamental e excitado da RB, os momentos dipolares da sonda são $\mu_o = 15 \text{ D}$ e $\mu_e = 6 \text{ D}$ nos estados fundamental e excitado, respectivamente. O estado fundamental apresenta estrutura zwitteriônica enquanto que o estado excitado apresenta estrutura biradicalar. No estado fundamental, os dipolos do solvente estão alinhados na direção do dipolo, para estabilizá-lo. Após a absorção de luz, tais dipolos dos solventes não conseguem se re-orientar em tempo hábil para estabilizar o biradical resultante. O tempo de excitação eletrônica é bem menor (10^{-15} s) do que o tempo necessário para a re-orientação dos dipolos de solvente ($10^{-12} - 10^{-10} \text{ s}$). (KOSOWER, 1968) Isto implica que o estado fundamental desta sonda seja mais afetado pela estabilização pelo solvente do que o estado excitado.

3) Através do uso desta sonda é possível verificar a presença de água em solventes previamente estudados cujo o valor de $E_T(30)$ já tenha sido tabelado. Seu pK_a é 8,32, relativamente elevado, o que implica que traços de ácido presentes na solução levam a protonação do oxigênio fenolato da mesma, destruindo o complexo de transferência de carga (CTC). Esta característica mostrou-se vantajosa pela possibilidade da mesma ser empregada para detecção de traços de ácido em solventes, por exemplo, detecção de traços de ácidos gerados pela hidrólise do tetrafluoroborato de 1-butil-4-metil-imidazólio em misturas aquosas. (veja item 3.4.2 da Parte Experimental).

Figura 1.12. Representação dos estados fundamental e excitado do fenolato de 2,6-difenil -4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio), RB.

Existem muitas outras sondas solvatocrômicas. Por que estudá-las?

Os valores de E_T são dependentes do tipo de sonda empregada, cada uma delas possui pK_a , caráter hidrofílico/hidrofóbico e comportamento solvatocrômico diferentes. A sonda pode apresentar comportamento solvatocrômico hipsocrômico ou negativo quando $\mu_o > \mu_e$. Isso significa que o estado fundamental da sonda é mais sensível à polaridade do solvente que o estado excitado. Assim, o aumento da polaridade do solvente ocasiona o deslocamento da banda de CTC para $\lambda_{m\acute{a}x}$ menores ou E_T (sonda) maiores. O comportamento batocrômico ou positivo indica o contrário, o estado excitado é mais sensível a polaridade do meio. Desta forma, o aumento da polaridade do solvente ocasiona o deslocamento da banda de CTC para $\lambda_{m\acute{a}x}$ maiores / E_T (sonda) menores. A Figura 1.13 mostra as relações de energias, e estabilização de ambos o estado fundamental e excitado em função do aumento da polaridade do meio para os dois tipos de comportamento solvatocrômico. Essas diferenças de energia refletem diretamente no tipo e força de interações que as sondas sofrem no meio, e, portanto, nos valores de E_T (sonda) obtidos.

Figura 1.13. Representação esquemática do solvatocromismo positivo e negativo (MARCUS, 1988)

A Tabela 1.1 mostra alguns exemplos de sondas solvatocrômicas, seus comportamentos solvatocrômicos (solvatocromismo positivo ou negativo), e os respectivos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ em solventes de diferentes polaridades e o $\Delta\lambda_{\text{máx}}$ correspondente (REICHARDT, 1994, REICHARDT, 2003)

Tabela 1.1. Sondas solvatocrômicas, comportamentos solvatocrômicos, e respectivos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ em solventes de diferentes polaridades e o $\Delta\lambda_{\text{máx}}$ correspondente.

No.	Sonda Solvatocrômica	$\lambda_{\text{máx}}$ (solvente apolar ou menos polar)	$\lambda_{\text{máx}}$ (solvente polar)	$\Delta\lambda_{\text{máx}}$
Compostos com solvatocromismo negativo				
1		690,6 (benzeno)	407,3 (água)	283,3
2		529,5 (benzeno)	302,2 (água)	227,2
3		620 (clorofórmio)	442 (água)	178,0
4		574,1 (benzeno)	443,3 (água)	130,8
5		641,8 (tolueno)	537,9 (etanol)	103,9

Continuação da Tabela 1.1.

Compostos com solvatocromismo positivo				
6		466,0 hexano	597,0 (formamida/água)	131
7		521,1 (hexano)	593,1 (água)	98,9
8		526,0 (benzeno)	452,9 (água)	73,1
9		365,0 (ciclohexano)	430,5 (água)	65,5
10		442,1 (hexano)	502 (metanol)	59,9
11		333,3 hexano	388,2 Trifluoretanol	54,9

Das sondas listadas acima, algumas merecem considerações especiais:

A sonda de número 1, o 1-fenolato de 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio), chamada de WB (Wolfbeis betaine) pelo nosso grupo em homenagem a O. S. Wolfbeis, quem a estudou. A escala de polaridade empírica derivada desta sonda recebeu o nome de $E_T(33)$, o número 33 foi dado pois WB era a sonda de número 33 no trabalho de Dimroth K et. al. (DIMROTH et al., 1963) Sua estrutura difere da sonda RB, pela substituição dos grupos fenilas pelos substituintes cloro, orto ao oxigênio fenolato. Conseqüentemente, WB é bem menos básica que RB, os pKas do ácido conjugado em água são 4,78 e 8,32, respectivamente. Aplicação da equação de multi-parâmetros de Taft-Kamlet-Abboud (*vide item 1.5 da Introdução*), entretanto, mostrou que a

sensibilidade da sonda RB à acidez do meio não é muito diferente da sonda WB. Esta resposta pode ser explicada da seguinte maneira: apesar de ser mais básica, o oxigênio fenolato de RB está impedido estericamente de formar ligações de hidrogênio com doadores volumosos (por exemplo, álcoois ramificados), devido aos dois grupos fenila em orto. Para WB, os átomos de cloro sacadores de elétrons reduziram a susceptibilidade de protonação do oxigênio fenolato, porém devido à alta polaridade das ligações ($C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$) os mesmos cloros podem ser sítios para formação de ligações de hidrogênio com o solvente. (MARTINS et al., 2006, TADA et al., 2000) Quanto à propriedade de hidrofobicidade que pode ser descrita pelo log P (coeficiente de partição da sonda entre o n-octanol e água, $\log P = [sonda]_{n-octanol}/[sonda]_{água}$) (LEO e HANSCH, 1999), a RB possui log P estimado elevado, a baixa solubilidade em água $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ comprometeu a determinação de log P experimental da mesma. A sonda WB possui log P de 2,78, este valor indica que esta sonda é mais hidrofílica que RB, ou seja, WB é mais solúvel em água do RB. Esta característica tornou a sonda WB uma alternativa para os estudos de solventes puros, líquidos iônicos, misturas de solventes e soluções aquosas de tensoativos catiônicos. Esta substituição é possível porque a correlação de $E_T(30)$ e $E_T(33)$ é linear e apresenta coeficiente de regressão praticamente 1. (AMINABHAVI e GOPALAKRISHNA, 1995, ANTONIOUS et al., 2002, KESSLER e WOLFBEIS, 1989, TADA et al., 2000).

A sonda 3, fenolato de 4((E)-2-(1-metilpiridínio-4-il-etenil], chamada de MePM pelo nosso grupo (**Me** representa o substituinte **Metil** no nitrogênio piridínico, e **PM** é **Merocianina** derivada de **Piridina**), também possui solvatocromismo elevado, como mostra $\Delta\lambda_{\text{máx}}$, e por isso foi bastante estudada em diversos solventes puros, misturas de solventes e soluções micelares. (JACQUES, 1986, MARTINS et al., 2006, MINCH e SHAH, 1977, TADA et al., 2003b) Foi a primeira sonda solvatocrômica a ser sugerida para o estudo de polaridade em 1951 por Brooker. (BROOKER et al., 1951) Esta sonda é a base das sondas utilizadas no presente trabalho a partir da qual modificações estruturais sistemáticas foram realizadas neste trabalho, veja Resultados e Discussões 4.1.

A sonda 2 é o iodeto de 1-etil-4-(carbometóxi)-piridínio, também conhecida como sonda de Kosower; foi a primeira sonda a ser usada na construção de escala de polaridade empírica de solventes, denominada escala-Z. A natureza do solvatocromismo negativo desta sonda se deve à estabilização do estado fundamental, (par iônico) com aumento da polaridade do solvente relativa ao estado de excitação que é um di-radical.(REICHARDT, 2003) São vários os motivos de pouco interesse pelo estudo desta sonda: Ela é bastante higroscópica e sensível à luz; não é solúvel em solventes pouco polares portanto, os $\lambda_{\text{máx}}$ nestes solventes foram obtidos indiretamente através das sondas similares de maior hidrofobicidade, o iodeto terc-carbóxibutil-1-etilpiridínio e o óxido de 1-piridínio; Em solventes altamente polares, a banda do CTC é deslocada para λ tão baixos que há sobreposição da forte banda de absorção do íon piridínio de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. (KOSOWER, 1964, KOSOWER, 1968, KOSOWER e MOHAMMAD, 1968, REICHARDT, 2003) Estas limitações fizeram com que esta sonda fosse substituída por sondas como a RB, WB, entre outras.

A sonda de nº 9, a N',N'-dietil-4-nitroanilina é um dos indicadores mais utilizados na determinação do parâmetro π^*_{solv} , que descreve a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, já a sonda de nº 11, a 4-(dimetilamino)-benzofenona, também conhecida como cetona de Mischler é utilizada na determinação do parâmetro α_{solv} que descreve a acidez do solvente.(KAMLET et al., 1983). Esta também foi sugerida como indicador ideal da acidez de superfícies de sólido, tais como sílica, cristais de aminoácidos, entre outras. (SPANGE et al., 2000, SPANGE et al., 2001)

Termo-solvatocromismo

O estudo do efeito da temperatura sobre os espectros de absorção ou emissão de sondas solvatocrômicas recebe o nome de termo-solvatocromismo. Através deste estudo, é possível investigar o efeito da temperatura sobre a solvatação em solventes puros, líquidos iônicos e misturas binárias de solventes, bem como a energia envolvida neste processo. O aumento de temperatura tem como principal resultado a diminuição da energia de estabilização da sonda pelo solvente, observada pela diminuição de $E_T(\text{sonda})$. Assim, é possível calcular a energia de dessolvatação da sonda, resultado do aumento de temperatura, uma grandeza que não pode ser calculada pela equação

de Arrhenius. A magnitude desta energia (de 2,1 a 3,7 kcal/mol, para WB em misturas água-álcoois, para uma variação de 50 °C) é relativamente grande em comparação com as $\Delta H^\ddagger$ da maioria das reações orgânicas. (TADA et al., 2005)

1.4. Líquidos iônicos

Química “Verde” e Solventes “Verdes”

Há alguns anos um conjunto de diretrizes foi introduzido para a redução do impacto ambiental dos processos químicos, particularmente as sínteses orgânicas e inorgânicas. Este conjunto foi denominado Green Chem. , isto é, Química Verde, QV, e sugere “a invenção, desenho e aplicação de produtos químicos e processos para reduzir, ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”. Para guiar os químicos rumo ao desenvolvimento sustentável, e à redução do impacto ambiental, foram propostos doze princípios para a QV, dos quais destacamos: (TADA et al., 2005)

- 1) Uso de substâncias de baixa toxidez para o ecossistema; Introdução de rotas alternativas de síntese usando processos novos e seguros;
- 2) Redução, ou eliminação dos resíduos de processos;
- 3) Uso eficiente dos recursos, principalmente a energia;
- 4) Uso de materiais de fontes renováveis; Uso de materiais que minimizem o risco potencial de acidentes.

Dentro desta filosofia, surge o problema dos solventes usados nos processos industriais, devido ao enorme volume empregado, e a questões de segurança do processo (alta pressão de vapor, inflamabilidade, toxidez, etc). Algumas reações podem ser conduzidas sem solvente, (YADAV e MESHRAM, 2001) outras (poucas) podem ser realizadas em água, (SANSEVERINO, 2000) ou em CO₂ super-crítico. (JESSOP et al., 1999) Entretanto, a maioria das reações são conduzidas em solventes orgânicos, um fato que aumentou o interesse em investigar novos solventes “verdes”, compatíveis com os princípios da QV, entra os quais se destacam os LIs, Líquidos Iônicos.

Estes são sais compostos de cátions orgânicos grandes com ânions inorgânicos ou orgânicos, veja a Figura 1.14. Para ser considerado um LI, este deve apresentar ponto de fusão ≤ 100 °C.

Para entender porque os LIs despertaram o interesse da comunidade científica nos últimos anos, especialmente para a química verde, é necessário destacar algumas propriedades e características dos mesmos frente aos solventes convencionais: (MURUGESAN e LINHARDT, 2005, WELTON, 1999)

1) Os LIs possuem pressão de vapor extremamente baixa ou seja, a perda para o meio ambiente por evaporação, mesmo a altas temperaturas, é muito pequena;

2) suas propriedades físico-químicas podem ser modificadas para um uso específico, por exemplo, a troca do ânion pode determinar a miscibilidade do LI com água ou outros solventes;

3) A recuperação dos mesmos geralmente é alcançada através de extrações, tornando-os recicláveis;

4) Possuem elevada estabilidade térmica, (NGO et al., 2000) e química, (OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002) possuem alta condutividade (MCEWEN et al., 2000) e larga janela eletroquímica (OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002)

Alguns exemplos de cátions comuns nas estruturas de LIs encontram-se na Figura 1.14.

Cátions		
<p>Amônio:</p> $[\text{NR}_x\text{H}_{(4-x)}]^+$	<p>Fosfônio:</p> $[\text{PR}_x\text{H}_{(4-x)}]^+$	<p>Sulfônio:</p> $[\text{SR}_x\text{H}_{(3-x)}]^+$
<p>Imidazólio:</p>	<p>Piridínio</p>	<p>Pirrolidínio</p>
<p>Tiazólio</p>	<p>Triazólio</p>	<p>Oxazólio</p>
R, R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ = H, alquil, alquenil, substituinte derivado de éter etc.		
Ânions		
Al ₂ Cl ₇ ⁻	Al ₃ Cl ₁₀ ⁻	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Sb ₃ F ₁₁ ⁻	ZnCl ₃ ⁻	trifluoracetato (CF ₃ CO ₂ ⁻)
SbF ₆ ⁻	SnCl ₃ ⁻	nonaflato (CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₂ ⁻)
SCN ⁻	NO ₃ ⁻	triflato (CF ₃ SO ₃ ⁻)
BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	bis(trifluorometanosulfonil)-amida (N(CF ₃ SO ₂) ₂) ⁻
		dicianameto ((CN) ₂ N ⁻),

Figura 1.14. Exemplos de alguns cátions e ânions comuns nas estruturas de LIs., (OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002)

A combinação de diferentes ânions e cátions dá a origem a LIs de diferentes propriedades que permite o uso de LIs para fins específicos. (MURUGESAN e LINHARDT, 2005) Alguns exemplos da mudança estrutural e os efeitos sobre as propriedades dos LIs são encontradas na literatura:

Para cloretos de 1-alkil-3-metil-imidazólio, o aumento da cadeia alquílica linear (R) confere diminuição do ponto de fusão: os derivados com R = metil a n-butil são sólidos à temperatura ambiente, os derivados com R = n-pentil a n-octil, são líquidos. O aumento do comprimento de R (de metil até n-octil) causa diminuição da densidade, aumento de viscosidade e aumento da hidrofobicidade dos mesmos. (POOLE, 2004), Estas variações são vantajosas do ponto de vista que a dissolução de compostos de hidrofobicidades variadas pode ser atingida através da mudança de uma pequena porção da molécula de LI.

Por exemplo, para sais de 1-metil-4-butil-imidazólio: (i) a substituição do ânion de fluoreto $\rightarrow$ cloreto $\rightarrow$ brometo $\rightarrow$ iodeto confere aumento do ponto de fusão, (ii) a mudança do contra-íon para ânions maiores tais como BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ confere diminuição ponto de fusão do LI, todos são líquidos mesmo a baixas temperaturas, entretanto a miscibilidade com a água é diminuída para os derivados de PF_6^- e $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, (iii) a viscosidade diminui na ordem: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$. (Poole, 2004)

A propriedades dos LIs são bastante afetadas pela presença de impurezas, tais como a água e reagentes residuais. Em relação à água, esta pode ser detectada pela titulação Karl Fisher coulométrica, voltametria cíclica ou IV próximo (através das bandas de overtone e bandas de combinação do grupo OH em 1910 nm). As impurezas de reagentes residuais ocorrem principalmente para os LIs que são obtidos através da troca iônica dos haletos precursores com o sal de BF_4^- , PF_6^- , etc. Por exemplo, tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazólio, BMImBF₄, cujo precursor foi o cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio BMImCl, apresenta valores de viscosidade distintos devido a impurezas tais como a água e cloreto residual, eles são: 110,3 mPa s (com 0,018 mol kg⁻¹ de Cl⁻ a 298,15 K), 154 mPa s (com 0,01 mol kg⁻¹ de Cl⁻ a 293,15 K) e 201 mPa s (com 0,5 mol kg⁻¹ de Cl⁻ a 293,15 K). (SEDDON et al., 2001, WANG et al., 2003) Para detecção de impurezas como o cloreto, sódio recomenda-se a técnica de potenciometria com eletrodo seletivo de íon apropriado. Alternativamente, quando disponíveis, os valores tabelados de $E_T(30)$ ou E_T (sonda) para um determinado LI,

podem ser utilizados na comparação com os valores experimentais de E_T obtidos pelo LI sintetizado, que de forma rápida e prática pode assegurar pureza do mesmo.

A seguir serão apresentados exemplos dos efeitos de LIs sobre alguns fenômenos químicos e reações químicas.

1.4.1. Efeitos dos líquidos iônicos

Inúmeros são os artigos que mostram as propriedades e o uso de LIs como solventes, catalisadores, solvente/catalisadores, em reações ou processos químicos. (OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002, POOLE, 2004) Por exemplo, a síntese de produtos heterocíclicos é geralmente realizada em solventes polares, tais como THF, DMF, DMSO, etc, depois de diluição com água, os produtos são extraídos com um solvente orgânico. Este processo gera desperdícios do solvente e do catalisador.

Um exemplo de síntese na qual a substituição de solventes convencionais por LI foi bem sucedida foi a síntese do 4*H*,2*H*-2-fenil-3-benzoxazina na presença do líquido iônico: trifluorometanosulfonato de 8-etil-1,8-diazabicyclo-7-undecenó, veja o esquema na Figura 1.15. (KITAZUME et al., 2000)

Figura 1.15. Síntese do 4*H*,2*H*-2-fenil-3-benzoxazina na presença do LI: trifluorometanosulfonato de 8-etil-1,8-diazabicyclo-7-undecenó.

A extração do composto foi realizada com diclorometano, o rendimento da reação foi de 95%, e a recuperação do LI foi superior a 98%. O LI foi reciclado, sendo que os rendimentos, qualidade do produto final, e recuperação do LI se equipararam aos obtidos no primeiro ciclo. (KITAZUME et al., 2000)

Um dos exemplos cuja mudança do LI influencia drasticamente nos produtos finais de uma reação é a reação de nitração de tolueno. Esta mostrou que o uso de três LIs

diferentes produziram compostos completamente diferentes com altos rendimentos. A Figura 1.16. mostra o esquema geral da síntese.

Figura 1.16. Esquema geral da reação de tolueno e ácido nítrico, LIs utilizados e produtos obtidos. LIs empregados: trifluormetanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMOTf), cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio (DMImCl), metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImOMs)

Para BMIMOTf, a razão dos produtos nitro substituídos o-:m-:p- foi de 69:2:29, com 100 % de rendimento. Para o DMImCl, a reação não deu origem ao produto de nitração, mas de cloração, e a razão dos produtos o-:m-:p- foi de 62:1:36, com 99 % de rendimento. Em BMImOMs, o ácido nítrico funciona mais como agente oxidante do que nitrante, o rendimento desta reação foi de 85-90%. (EARLE et al., 2004)

LIs vem sendo utilizados como solventes na dissolução de inúmeros compostos não polares, e são solventes promissores na dissolução de carboidratos. A celulose foi dissolvida em grandes quantidades, 25 % em peso, no cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio usando irradiação por microondas. Este resultado foi atribuído a habilidade do LI em quebrar a extensa rede de ligações de hidrogênio presentes no biopolímero. Este estudo mostrou claramente que os LIs são solventes potenciais no estudo para a derivatização de carboidratos em geral, celulose, amido, quitina. (EL SEOUD et al., 2007, MURUGESAN e LINHARDT, 2005)

A solubilidade de agarose no dicianameto de 1-butil-3-metilimidazólio é de 4 g/L enquanto em água é menor do que 0,5 g/L. Neste mesmo LI, a β -cicloexadextrina apresenta solubilidade de 450 g/L enquanto que em água sua solubilidade é de apenas

18,5 g/L, ou seja, a β -cicloexadextrina é 243 vezes mais solúvel no LI do que em água. (EL SEOUD et al., 2007, LIU et al., 2005)

Os dicianametos de 1-etil-3-metil-imidazólio e 1-etil-3-metil-imidazólio foram utilizados como solvente e catalisador na peracetilação de α -D-glucose. Para o dicianametos de 1-butil-3-metil-imidazólio, o rendimento atingido foi de 98% em 10 minutos. (EL SEOUD et al., 2007, LIU et al., 2005)

1.4.2. Estudo da polaridade de líquidos iônicos

Como mencionado anteriormente, o número de combinações de cátions e ânions diferentes na confecção de LIs é infinita, e ainda são poucas as informações de dados de propriedades físicas e termodinâmicas dos mesmos, (WANG et al., 2003) e sobretudo quanto as interações soluto-solvente e, para misturas binárias, solvente-solvente em escala molecular. São necessários, portanto, estudos sobre a polaridade de LIs puros e suas misturas.

As permitividades relativas, ϵ_r , de uma série de líquidos iônicos baseados nos cátions imidazólio, piridínio, pirrolidínio e alquilamônio encontram-se na faixa de 10 a 15, (KODDERMANN et al., 2006, WAKAI et al., 2005), valores bem inferiores aos dos solventes convencionais, por exemplo, 24,55, 20,56 e 37,78 para o etanol, acetona e N,N-dimetilacetamida, respectivamente. (LIDE, 2005). Ou seja, o alto poder de solubilização dos LIs, e seu efeito favorável sobre reações químicas provavelmente se deve a sua polaridade ao invés de sua permitividade.

Alguns dos estudos propõem a análise das frequências de estiramento de C=O de IV da acetona, DMF, e da sonda $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como medida de polaridade para LIs. Os resultados indicaram que a polaridade de sais de 1-butil-3-metil-imidazólio, é decrescente nesta ordem $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^- < \text{BF}_4^-$, $\text{PF}_6^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^-$, SCN^- , e a polaridade está entre a polaridade de DMF e metanol. (TAO et al., 2005)

Através do uso da sondas das sondas RB, WB observou-se que a polaridade de sais de 1-alkil-3-metil-imidazólio, com PF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, CF_3SO_3^- é similar a polaridade de álcoois de cadeia linear. (MELLEIN et al., 2007)

Medidas de polaridade com a sonda RB indicaram que LIs não se comportam como *supersolventes*, mas como os solventes polares convencionais, cujos valores variam

aproximadamente entre 42 a 63 kcal mol⁻¹, ou seja, correspondem aos valores da acetona e da água, respectivamente (REICHARDT, 2005).

Alguns trabalhos incluem medidas de sondas apropriadas para a determinação de propriedades dos solventes, chamados de parâmetros de Taft-Kamlet-Abboud, que representam a dipolaridade/polarizabilidade, acidez e basicidade dos LI puros e suas misturas (MELLEIN et al., 2007).

Para misturas binárias de LIs, sejam elas aquosas ou não, são inseridos os mesmos fatores de complexidade aos fenômenos observados para as misturas binárias de solventes clássicos, como a micro-heterogeneidade do meio, e solvatação preferencial. Na presente tese serão apresentados estudos de termo-solvatocromismo de misturas binárias aquosas de alguns LIs com o intuito de contribuir para o entendimento das forças atuantes na solvatação por estes compostos.

1.5. Equação multi-parâmetros que descreve os efeitos do meio sobre fenômenos químicos

As Figuras 1.4 e 1.17 mostram que qualquer correlação *linear* entre as constantes de velocidade, ou de equilíbrio, representa um caso fortuito; seria mais realista considerar que tais efeitos dependem de mais que uma propriedade do solvente, para a Figura 1.17 B, o coeficiente de correlação linear é igual a 0.078!). Entretanto, o coeficiente desta regressão múltipla, r^2 , apresenta uma melhoria quando a correlação entre log k_{obs} com mais de uma propriedade do solvente é realizada, veja a mudança no valor do coeficiente da regressão múltipla e a(s) propriedade(s) empregada(s), respectivamente: 0,1572, E_T (30); 0.7791 (E_T (30) + acidez do solvente); 0,8916 (E_T (30) + acidez de solvente + $f(\epsilon_r)$, o primeiro e o último termo desta devem descrever a dipolaridade/polarizabilidade do solvente). Várias foram as abordagens de correlações multi-lineares, destacamos a de Taft-Kamlet-Abboud, uma das mais utilizadas no entendimento dos efeitos envolvidos na solvatação de solutos por solventes. Ela correlaciona a propriedade dependente do solvente (PDS), que pode ser a constante da velocidade de uma reação, variação de deslocamentos químicos de RMN, E_T (sonda), etc com as propriedades dos solventes, veja a equação 1.2.

$$\text{Propriedade dependente do solvente} = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} + h (\delta^2_{\text{H}}) \quad (1.2)$$

Nesta equação, PDS é resultado da combinação dos parâmetros de solventes que são:

- π^*_{solv} : dipolaridade/polarizabilidade, indica a capacidade do solvente em estabilizar os dipolos do soluto; (δ : termo de correção, igual a 0 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para solventes alifático clorados e 1 para solventes aromáticos);
- α_{solv} : “acidez do solvente”, representa a capacidade do solvente em doar ligações de hidrogênio para o soluto. A diferença entre este termo e o pKa do solvente é que referem-se a transferência parcial, e total de próton, respectivamente (FIDALE et al., 2006).
- β_{solv} : basicidade do solvente, representa a capacidade do solvente em receber ligações de hidrogênio do soluto.
- δ^2_{H} : parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Este é dado pela raiz quadrada da energia coesiva do solvente em $\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$; (REICHARDT, 2003) na presente equação representa a energia necessária para criação de cavidade no solvente (este deve ser ignorado no caso das sondas, pois pelo princípio de Franck-Condon, o tempo de excitação 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).

A equação final, portanto, é a equação 1.3 (KAMLET et al., 1983)

$$\text{Propriedade dependente do solvente} = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}}. \quad (1.3)$$

Os valores dos coeficientes de regressão (s e d , a , b) correspondem às suscetibilidades das interações sonda-solvente para a dipolaridade/polarizabilidade, acidez e basicidade de solvente, respectivamente.

Na tentativa interpretar os efeitos de meio sobre a reação de descarboxilação do 3-carboxi-6-nitrobenzisoxazol, a correlação de $\log k$ desta reação com a propriedade macroscópica de permitividade relativa (ϵ_r) em solventes puros próticos e apróticos mostra que a correlação não é bem sucedida, veja a Figura 1.17 (A). A correlação dos mesmos valores de k desta reação com a propriedade microscópica $E_T(30)$ também não mostrou-se melhora, veja a Figura 1.17 (B) (CATALAN et al., 2000)

Figura 1.17. Correlação de valores de $\log k$ reação de descarboxilação do 3-carboxi-6-nitrobenzisoxazol com valores de ϵ (A) e com valores de $E_T(30)$ (B)

Assim, a escala de parâmetro simples não produz descrição precisa do processo complicado de descarboxilação. (CATALAN et al., 2000)

Por outro lado, o emprego da equação multiparamétrica, equação 1.2 é bastante eficiente para descrever este processo. A equação 1.4 mostra o resultado da regressão múltipla, n representa o número de solventes em que a reação foi estudada, enquanto r^2 e dp referem-se ao coeficiente de correlação múltipla e desvio padrão, respectivamente. (TAFT e MURRAY, 1994)

$$\log k = -2,97 + 5,45 (\pi^*_{\text{solv}} - 1,46 \delta) - 3,03 \alpha_{\text{solv}} + 1,80 \beta_{\text{solv}} - 1,06 \delta^2_{\text{H}} \quad (1.4)$$

$$n = 20, r^2 = 0,976, dp = 0,582$$

Desta forma, pode-se concluir que o fenômeno de solvatação é complexo e é muito melhor explicado através da correlação múltipla de parâmetros do que por uma correlação simples.

1.6. Modelos para descrever a composição da camada de solvatação em misturas binárias de solventes

Primeiramente, na ausência de solvatação preferencial, a polaridade da mistura ideal dado por E_T^{obs} corresponde à soma das contribuições individuais de polaridade de cada componente da mistura E_{T1} e E_{T2} de acordo com a concentração de cada componente dada pela fração molar de cada um (χ_1 e χ_2), veja a equação 1.5.

$$E_T^{obs} = \chi_1 E_{T1} + \chi_2 E_{T2} \quad (1.5)$$

Segundo, o primeiro modelo de solvatação preferencial proposto por Bosh & ROSÉS (ROSÉS et al., 1995), os dois componentes da mistura eram os únicos componentes competindo pela camada de solvatação da sonda. Um termo de correção foi adicionado à equação 1.5 para cada componente da mistura, portanto, f_1 e f_2 representam as razões entre a composição da camada de solvatação da sonda (χ_1^{Sonda} e χ_2^{Sonda}) com composição do seio da solução (χ_1 e χ_2), veja as equações 1.6 e 1.7.

$$f_1 = \frac{\chi_1^{Sonda}}{\chi_1} \quad (1.6)$$

$$f_2 = \frac{\chi_2^{Sonda}}{\chi_2} \quad (1.7)$$

A equação que descreve a polaridade da mistura passa, então, a ser descrita pela eq.(1.8) e a solvatação preferencial é expressa pelo fator de solvatação preferencial (f_2/f_1).

$$E_T - E_{T1} = a \chi_2 (1 + b \chi_2) \quad (1.8)$$

em que (a) e (b) são definidos como segue (eq.(1.9) e (1.10)):

$$a = (f_2/f_1) (E_{T2} - E_{T1}) \quad (1.9)$$

$$b = (f_2/f_1) - 1 \quad (1.10)$$

Este modelo é muito simples, e para algumas misturas não pode ser ajustado para toda a composição do meio, e os dados tiveram que ser divididos em duas partes. Este artifício, entretanto, gerou incoerências, pois, por exemplo, a sonda RB estudada em

misturas de 2-metil-2-propanol-água, apresentou a solvatação preferencial pela água no intervalo de fração molar de água, $\chi_{\text{água}}$, de 0 a 0,6. Tal resultado é difícil de ser explicado uma vez que a RB é praticamente insolúvel em água. (NOVAKI e EL SEOUD, 1997)

Uma melhoria do modelo foi sugerida. (BOSCH et al., 1996b, BUHVESTOV et al., 1998, MANLEY e CHAPMAN, 1978, ORTEGA et al., 1996, RAFOLS et al., 1997, ROSÉS et al., 1995) A competição pela camada de solvatação da sonda era travada por três espécies presentes no meio, a água (A), o solvente (Solv) e o agregado (Solv-A), entretanto, a última espécie estaria presente somente na camada ou micro-esfera de solvatação da sonda, veja as equações que representam os equilíbrios 1.11 a 1.13.

Nestas equações, m representa o número de número de moléculas de solvente, cuja troca, na camada de solvatação da sonda, afeta o valor de E_T^{obs} , e o emprego do quociente (m/2) é necessário para manter o número de solventes na camada de solvatação da sonda constante.

Esta abordagem é conveniente pois a quantidade de solvente presente na camada de solvatação de sonda é desprezível; assim as concentrações dos dois solventes usadas nos tratamentos dos dados continuam sendo as *analíticas*.

Apesar de fornecer ajustes de $E_T(\text{sonda})$ versus composição de solvente satisfatórios, (BOSCH et al., 1996b, BUHVESTOV et al., 1998, ORTEGA et al., 1996, RAFOLS et al., 1997, ROSÉS et al., 1995) este modelo apresenta algumas incoerências/problemas, relatados a seguir:

a) O equilíbrio de formação do agregado Solv-A apresenta uma estequiometria duvidosa ($\text{Água} + \text{Solv} \rightleftharpoons 2 \text{ Solv-Água}$)

b) A suposição de que a espécie Solv-A se forme *apenas na camada de solvatação* da sonda se opõe a evidências experimentais, que atestam sua presença 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., 1989b) e de espectros de infravermelho de misturas de água e 1-propanol (Max et al., 2002), além de cálculos de integrais de Kirkwood-Buff (HUELSEKOPF e LUDWIG, 2000, MARCUS, 2001, SHULGIN e RUCKENSTEIN, 1999a), 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, WAKISAKA et al., 2001)

c) Se o sistema está em equilíbrio, a espécie (Solv-A) deve estar presente *no sistema como todo*, incluindo tanto na micro-esfera de solvatação da sonda, como na solução;

d) 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-A só existe na micro-esfera de solvatação da sonda.

Na presente Tese, entretanto, utilizou-se um modelo de solvatação preferencial recentemente desenvolvido pelo grupo. Este modelo apresentou uma melhoria em relação aos demais porque considera *explicitamente* a presença das espécies A, Solv e Solv-A tanto na camada de solvatação da sonda como no seio da solução. Este modelo será apresentado em detalhes para melhor acompanhamento dos resultados no item Resultados e Discussão 4.3 (TADA E.B., 2004, TADA et al., 2003a, TADA et al., 2003b)

2. OBJETIVOS

Os objetivos desta tese foram:

- Atribuir as importâncias relativas dos fatores pKa e o caráter hidrofílico/hidrofóbico que contribuem para a solvatação em particular o solvente e sonda através dos dados da dependência dos valores de $E_T(\text{sonda})$ sobre as propriedades e a composição do meio (solventes puros, líquidos iônicos e misturas binárias);
- Estudar a variação sistemática da estrutura da sonda, mantendo-se pKa constante e variando-se apenas a hidrofobicidade da sondas e o efeito resultante para a solvatação. (Figura 2.1)

R = metil, etil, 1-butil, 1-hexil e 1-octil

Figura 2.1. Sondas da série 1, R-PMBr₂.

- Estudar o efeito da anelação partindo-se da sonda MePMBBr₂ (Figura 2.2). A anelação resultou em sondas de acidez similares e hidrofobicidade crescente;

Figura 2.2. Sondas da série 2, com diferentes números de anéis aromáticos ligados à porção piridínica.

- Aplicar o modelo de solvatação preferencial em misturas binárias aquosas de solventes clássicos e líquidos iônicos com o intuito entender as forças atuantes na solvatação pelos mesmos;

- Aplicar os dados de termo-solvatocromismo para explicar o fenômeno de gelificação de proteína lisozima em misturas aquosas de tetrametiluréia.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. *Solventes e Reagentes*

Os solventes, adquiridos da Merck, Acros e Aldrich, foram tratados conforme procedimentos recomendados na literatura (BARLIN e PERRIN, 1966).

Todos os solventes purificados por destilação à pressão ambiente ou pressão reduzida quando necessário, após tratamento com os reagentes adequados conforme a literatura.

- O metanol, etanol, etilenoglicol, 2-metóxi-etanol, 2-etóxi-etanol, 2-propóxi-etanol, 2-butóxi-etanol, 2-(2-metóxi-etóxi-etanol), foram refluxados e depois destilados do alcóxido de sódio correspondente.

- O 1-propanol, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 2-propanol, 2-butanol, t-butanol, álcool benzílico, cicloexanol, 1,2-dicloroetano, acetonitrila, DMAc, 1,3-dimetil-2-imidazolidona, DMF, DMSO, acetato de etila, nitrometano, tetrametiluréia, foram agitados com CaH_2 e depois destilados.

- O álcool isoamílico e a acetona foram refluxados com K_2CO_3 anidro e depois destilados.

- O 1,4-dioxano, etilenoglicol dimetil éter, piridina, THF, éter etílico, carbonato de metila foram refluxados, e depois destilados de fio de sódio, na presença de benzofenona como indicador. A eliminação da água e do peróxido do solvente confere uma coloração azul intensa.

- O clorofórmio foi lavado com água, seco com MgSO_4 anidro, filtrado e depois destilados de CaH_2 .

- O benzeno, clorobenzeno, tolueno, xilenos e diclorometano foram lavados com H_2SO_4 concentrado, água, solução aquosa de NaHCO_3 0,1 mol L^{-1} , água, secos com MgSO_4 anidro, filtrados e destilados, se necessário, na presença de CaH_2 .

Após a destilação, os solventes foram armazenados em frasco com peneira 4Å previamente ativada em mufla a 150 °C por 3 horas e posteriormente resfriada em estufa sob pressão reduzida.

A qualidade dos solventes foi garantida através de medidas de densidade em densímetro DMA 40 e teste com a sonda RB.

Os reagentes foram adquiridos da Acros, Merck e Aldrich.

O 4-hidróxi-benzaldeído foi recristalizado de água e seco sob pressão reduzida. O sólido branco sob a forma de agulhas apresentou p.f. = 115-117 °C que confere com o valor encontrado na literatura (LIDE, 2005)

O 4-hidróxi-3-nitro-benzaldeído, adquirido da Acros, foi recristalizado de uma mistura de H₂O/etanol (1:1, v/v) e seco sob pressão reduzida. O sólido foi obtido sob forma de agulhas amarela escuro e o p.f. = 140-142°C, valor que confere com o encontrado na literatura. (LIDE, 2005)

O iodometano, iodoetano, 1-iodobutano, 1-iodohexano, 1-iodooctano, 1-bromobutano, 1-bromooctano, 4-metilpiridina, 4-metilquinolina, 1-clorobutano, 1-metilimidazol e cloreto de alila foram refluxados com CaH₂ e destilados à pressão reduzida, quando necessário. (LEONARD et al., 1990)

A 4-metil-acridina, piperidina, o dimetilsulfato, bromo, tetrafluorborato de sódio e Aliquat 336 (cloreto de metiltrioctilamônio) foram utilizados como recebidos.

O ácido acético glacial utilizado foi previamente resfriado e o sobrenadante, a água, removido com o auxílio de uma pipeta.

Foram utilizadas soluções de NH₄OH 1 mol/L e NaOH 1 mol/L de grau técnico.

O imidazol foi seco a 40 °C, sob pressão reduzida na presença de P₄O₁₀.

3.2. Equipamentos

As análises elementares foram realizadas na Central Analítica deste Instituto, em um equipamento Perkin-elmer, modelo 2400 CHN (PerkinElmer Inc., Wellesley, EUA). Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Electrothermal, modelo IA 6304 (Londres, Inglaterra), e não foram corrigidos.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Vector-22 FTIR da Bruker Optics (Ettinglen, Alemanha). Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C unidimensional e bidimensional (espectros de correlação heteronuclear, HETCOR) das sondas foram obtidos a 25°C nos espectrômetros Varian-Inova 300 (Palo Alto, EUA), operando a 299.95 MHz para ¹H, com resolução de 0,1 Hz/ponto, e 75,43 MHz para ¹³C, com resolução 0,5 Hz/ponto, Varian-Gemini 200 (Varian, Oxford, EUA), operando a 199,73 MHz para ¹H, com resolução de 0,2 Hz/ponto. Os espectros de RMN

de ^1H das misturas de AlilBulmCl/água foram obtidos à 25°C em espectrômetro Bruker DRx-500 NMR (Karlsruhe, Alemanha) com resolução de 0.06 Hz/ponto.

O pH-metro empregado for Fisher Accumet Excel XL 50 (Fischer Scientific Inc., Singapura) com eletrodo combinado de vidro Accumet (Fischer Scientific Inc., Singapura) calibrado com tampões comerciais de hidrogenoftalato de potássio (para pH = 4) e hidrogenoftalato de potássio (para pH = 7), da (Micro Essential laboratory Inc., Nova Iorque, EUA).

Um rotator de tubos (Lab Industries, Berkeley, EUA) foi utilizado no auxílio da dissolução das sondas nos solventes puros e misturas binárias. O banho de ultrassom, utilizado na síntese e na solubilização das sondas em água foi Fritsch Ultrasonic-cleaner laborrette 17 (Bandelin Electronic, Berlin, Alemanha)

As medidas de densidade dos solventes puros e misturas binárias aquosas foram realizadas em um densímetro digital DMA 40 (Anton Paar, Graz, Áustria) com compartimento de amostra acoplado a um banho termostaticado (Fisher Scientific 9001, Pittsburgh, EUA).

Os espectros de Uv-vis foram obtidos usando espectrofotômetros Beckman DU-70 ou Shimadzu UV 2250, equipados de compartimentos termostaticados, com controle de temperatura de 0,05 °C, feito por termômetro digital (modelo 4000A, Yellow Springs Instrument, Ohio, EUA)

3.3. Síntese do 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído

O 3,5-dibromo-4-hidróxi-benzaldeído foi sintetizado como mostra o esquema da Figura 3.1:

Figura 3.1. Esquema da síntese do 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído

Num balão de 1L foram colocados 30,6g (25,1 mmol) de 4-hidróxi-benzaldeído e 115 mL de ácido acético glacial e a mistura foi aquecida a 50 °C. até a dissolução total do derivado de benzaldeído. Uma solução de 87,91g (55.0 mmols) de Br₂ em 115 mL de ácido acético glacial foi adicionada ao balão lentamente, durante 1 hora, a temperatura

de reação foi mantida entre 40-50 °C. O aquecimento foi desligado, e a mistura foi mantida sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, 400 mL de água gelada foram adicionados, e o sólido branco formado foi filtrado, lavado várias vezes com água quente, recristalizado com etanol aquoso (1:1, v/v) e seco sob pressão reduzida. Rendimento 85%, cristais brancos p.f. = 177,5-179,5 °C, literatura 177-179 °C (AUWERS e REIS, 1896) O resultado da análise elementar para $C_7H_4O_2Br_2$ foi %: C, 30,30; H 1,53; Calculado %: C, 30,04; H, 1,44. Os dados de IV: (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3189 (ν_{O-H}), 1679 ($\nu_{C=O}$), 1580 (ν_{C-H}), 1036 (ν_{C-Br}). Os dados de RMN de 1H : (DMSO- d_6): δ (ppm) = 8.08 (s, 2H), 9.79 (s, $ArCH=O$).

3.4. Síntese do 1-n-butilimidazol

O 1-butilimidazol foi sintetizado através de catálise de transferência de fase (CTF) sólido/líquido, com o auxílio de banho de ultrassom para facilitar a reação em meio heterogêneo. (KHABNADIDEH et al., 2003) A Figura 3.2 mostra o esquema da síntese.

Figura 3.2. Esquema da síntese do 1-n-butilimidazol

Um balão de 250 mL munido com agitador mecânico e entrada para N_2 foi colocado no banho de ultrassom. Foram adicionados 10,21 g (0,15 mols) de imidazol, 8 g (0,20 mols) de NaOH pulverizado e 15 mL de acetonitrila; o ultrassom foi ligado a 120 W e os reagentes foram mantidos sob vigorosa agitação por 1 hora. Com o auxílio de uma funil de adição, adicionou-se ao balão lentamente, uma mistura que continha 24,48 g (0,18 mols) de 1-bromobutano, 6,06 g (0,015 mols) de Aliquat 336 e 15 mL de acetonitrila. Após 1 hora, com auxílio do banho de ultrassom, a temperatura atingiu 62 °C. Após 12 horas de reação, o balão foi resfriado; a suspensão filtrada para a remoção do NaOH e o imidazol não reagido. O filtrado foi tratado por cromatografia flash em coluna com sílica gel (230-400 mesh) e Celite para retenção do catalisador Aliquat. Utilizou-se diclorometano como eluente. Ao final os reagentes voláteis foram removidos sob pressão reduzida, e o 1-butilimidazol foi purificado por destilação. P.e. 70 °C, 1 mmHg,

literatura, 91-93 a 2,7 mmHg. (CHEN et al., 1987) Rendimento: 73 %. Os dados de RMN de ^1H encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para 1-butil-imidazol^{a,b}

	δ/ppm	J/Hz
H2	7,404 (s)	-
H4	6,997 (s)	-
H5	6,854 (s)	-
H6	3,878 (t)	$J_{4-5} = 7,6$
H7	1,708 (q)	$J_{5-6} = 7,6$
H8	1,278 (s)	$J_{6-7} = 7,6$
H9	0,891 (t)	-

a- A 300 MHz, solvente CDCl_3 referência TMS.

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: d; q; s e t; representam: duplete; quinteto; singlete e tripleto, respectivamente.

3.5 Sondas solvatocrômicas

A sonda fenolato de (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio-1-il), RB foi adquirida comercialmente, enquanto as sondas fenolato de 4((E)-2-(1-metilpiridínio-4-il-etenil], MePM e fenolato de (2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenilpiridínio-1-il), WB encontravam-se disponíveis no laboratório de estudos anteriores do grupo (TADA et al., 2000, TADA et al., 2003b)

As demais sondas foram obtidas através dos procedimentos descritos nos itens seguintes.

3.5.1. Síntese do fenolato de 4-[(E)-2-(1-n-butilpiridínio-4-il-etenil)], (BuPM)

O esquema geral da síntese encontra-se na Figura 3.3:(BROOKER et al., 1951, DAVIDSON e JENCKS, 1969, MINCH e SHAH, 1977, MINCH e SHAH, 1979)

Figura 3.3. Esquema geral da síntese do fenolato de 4((E)-2-(1-n-butilpiridínio-4-il-etenil (BuPM)

Existem três etapas distintas:(MINCH e SHAH, 1977)

1) *Formação do iodeto de 1-butil-4-metilpiridínio*: Este foi obtido pela reação de 3,68 g (20 mmols) de 1-iodobutano e 1,77 g (19 mmols) de 4-metilpiridina em 3 mL de acetonitrila seca, sob refluxo durante 5h. A reação foi acompanhada usando CCD (eluente mistura de etanol/ácido acético/clorofórmio (1:1:18, por volume)), terminando a mesma, o solvente e excesso de 1-iodobutano foram removidos por destilação à pressão reduzida. O produto bruto era líquido, levemente amarelado, e foi usado na etapa seguinte sem purificação. Rendimento: 3,16 g, 60%.

2) *Síntese de iodeto de 4-(1-hidróxi-4-butil-2-piridinium-4-il-etil)-fenol (iodeto-2, ver a Figura 3.3)*: Uma mistura de 3,16 g (11,4 mmols) de iodeto de 1-butil-4-metilpiridínio, 1,34 g (11,4 mmols) de 4-hidróxi-benzaldeído, 1 mL (10 mmols) de piperidina e 15 mL de etanol foi refluxada durante 12 horas. A reação foi acompanhada por CCD (eluente: mesma mistura utilizada na etapa 1). Ocorre a formação de um precipitado vermelho intenso que foi filtrado, e usado na etapa seguinte. Massa: 3,10 g, rendimento 80%.

3) *Desidrohalogenação de iodeto-2*: Ao iodeto obtido na etapa anterior foram adicionados 70 mL de solução aquosa de KOH 0,2 mol/l, a mistura foi aquecida (sem que ocorresse a ebulição) por 1 hora, após a massa resfriada, observa-se a formação de cristais púrpura. Os cristais foram filtrados recristalizados 3 vezes em água quente, e secos sob pressão reduzida. Massa: 1,71 g, rendimento 83%, os cristais encolhem a 175 °C e fundem a 210 °C, p.f. da literatura = 215° C (MINCH e SHAH, 1979) Os espectros de IV e RMN de ^1H encontram-se nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Dados de IV (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3023, 2957 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1592 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1146 ($\nu_{\text{N-C(alkil)}}$). Os dados de RMN de ^1H encontram-se na Tabela 3.2.

Figura 3.4. Espectro de IV da BuPM em pastilha de KBr, cm^{-1} .

Figura 3.5. Espectro de RMN de ^1H da sonda BuPM em $\text{DMSO}-d_6$, referência TMS

3.5.2. Síntese do fenolato de 2-nitro-4-[(E)-2-(1-n-butil-piridínio-4-il-etênil)], (BuPMNO₂)

O esquema geral da síntese da BuPMNO₂, encontra-se na Figura 3.6

Figura 3.6. Esquema geral da síntese do fenolato de 2-nitro-4-[(E)-2-(1-n-butil-piridínio-4-il-etênil) (BuPMNO₂)

O procedimento para a síntese da BuPMNO₂ foi realizado de maneira análoga à síntese da BuPM. Na etapa de condensação utilizou-se 1,90 g (11,4 mmols) de 4-hidróxi-3-nitro-benzaldeído, 1 mL (10 mmols) de piperidina 15 mL de acetonitrila. Massa: 3,46 g, rendimento 80%. Ao produto foi adicionou-se 20 mL de uma solução de KOH 1 mol/L e cerca de 15 mL de metanol para solubilizar o produto da etapa 2. Massa: 2,58 g, rendimento 85%, cristais laranja, p.f. = 203-205°C; IV (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3017, 2957 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1590 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1527, 1330 (ν_{NO_2}); 1170 ($\nu_{\text{N-C(alkil)}}$). Os dados de RMN de ^1H encontram-se na Tabela 3.2. Os espectros de IV e RMN de ^1H encontram-se nas Figuras 3.7 e 3.8, respectivamente

Figura 3.7. Espectro de IV da BuPMNO₂ em pastilha de KBr, cm⁻¹.

Figura 3.8. Espectro de RMN de ¹H da sonda BuPMNO₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS

Tabela 3.2. Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H para as sondas BuPM e BuPMNO₂.^{a, b}

	BuPM		BuPMNO ₂

	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H1,1'	6,518 (d)	-	6,400 (d)	$J_{1-2} = 9,3$
H2,2'	7,455 (d)	-	7,553 (dd)	$J_{2-3} = 2,4$
H3	6,907 (d)	$J_{3-4} = 15,4$	8,062 (dd)	-
H4	7,820 (d)	-	6,874(d)	$J_{4-5} = 15,7$
H5,5'	7,857 (d)	-	7,893 (d)	-
H6,6'	8,566 (d)	$J_{5-6} = 6,7$	7,918 (d)	- $J_{6-7} = 6,8$
H7	4,311 (t)	$J_{7-8} = 7,4$	8,634 (d)	
H8	1,821 (q)	$J_{8-9} = 7,4$	4,339 (t)	$J_{8-9} = 7,4$
H9	1,279 (sx)	$J_{9-10} = 7,4$	1,837 (q)	$J_{9-10} = 7,4$
H10	0,908 (t)	-	1,282 (sx)	$J_{10-11} = 7,4$
H11	-	-	0,914 (t)	-

a- A 300 MHz, solvente DMSO-*d*₆, referência TMS.

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: d; dd; q; s; sx; e t; representam: duplete; duplo dupletos; quinteto; singleto; sexteto, e tripleto, respectivamente.

3.5.3. Síntese dos fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(*E*)-2-(1-*n*-aquilpiridínio-4-il-etenil)], (RPMBR₂)

A sondas RPMBR₂ foram sintetizadas de maneira análoga a síntese da BuPM. O esquema da síntese das sondas RPMBR₂ encontra-se na Figura 3.9

Figura 3.9. Esquema geral da síntese do *fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-aquilpiridínio-4-il-etenil)]* (RPMBr₂)

Cada iodeto de 1-alkil-4-metilpiridínio foi obtido através da reação de 1,77 g (19 mmols) de 4-metilpiridina e 20 mmols do iodoalcanos (RI) correspondente, veja os valores das massas utilizadas na Tabela 3.2.(DAVIDSON e JENCKS, 1969) Os produtos da reação eram levemente amarelados, o iodeto de 1,4 dimetilpiridínio era sólido enquanto que os demais eram líquidos. A pureza dos mesmos foi estabelecida através da análise por CCD, usando-se como eluente a mistura de etanol/ácido acético/clorofórmio (1:1:18, por volume). O rendimento desta etapa esta na faixa de 60-70%. As massas dos iodetos de 1-alkil-1-metilpiridínio utilizados na etapa seguinte encontram-se na Tabela 3.2. Na etapa de condensação utilizou-se 3,19 g (11,4 mmols) de 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído, 1 mL (10 mmols) de piperidina 15 mL de acetonitrila. Houve a formação de cristais vermelhos para todas as sondas e estes foram recristalizados em metanol aquoso (1:1, v/v). A Tabela 3.3. mostra os rendimentos, p.f. , análise elementar; freqüências no IV para as sondas sintetizadas. As atribuições dos espectros de RMN de ¹H encontram-se nas Tabelas 3.5 e 3.6 para MePMBBr₂, EtPMBBr₂, BuPMBBr₂, e HxPMBBr₂, OcPMBBr₂, respectivamente. As atribuições dos espectros de RMN de ¹³C encontram-se nas Tabelas 3.7 e 3.8 para MePMBBr₂, EtPMBBr₂, BuPMBBr₂, e HxPMBBr₂, OcPMBBr₂, respectivamente.

Tabela 3.3. Iodoalcanos (RI), e respectivas massas; sais de 1,4-alquil-metilpiridínio (Sal-1) e respectivas massas utilizadas na síntese das sondas RPMB_{r2}.

Sonda	RI	<i>m_{RI}</i> (g)	Sal-1	<i>m_{Sal-1}</i> (g)
MePMB _{r2}	Iodometano	2,84	Iodeto de 1,4-dimetilpiridínio	2,68
EtPMB _{r2}	Iodoetano	3,12	Iodeto de 1-etil-4-butilpiridínio	2,84
BuPMB _{r2}	1-Iodobutano	3,68	Iodeto de 1-butil-4-metilpiridínio	3,16
HxPMB _{r2}	1-Iodoheptano	4,24	Iodeto de 1-hexil-4-metilpiridínio	3,48
OcPMB _{r2}	1-Iodooctano	4,80	Iodeto de 1-octil-4-metilpiridínio	3,80

Como exemplo dos espectros de IV e RMN de ¹H e ¹³C das sondas RPMB_{r2}, são apresentados os da sonda OcPMB_{r2}, Figuras 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente. As demais sondas da série apresentaram espectros de IV e RMN de ¹H e ¹³C semelhantes aos da OcPMB_{r2}.

Figura 3.10. Espectro de IV da OcPMB_{r2} em pastilha de KBr, cm⁻¹.

Figura 3.11. Espectro de RMN de ^1H da sonda OcPMBBr₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS.

Figura 3.12. Espectro de RMN de ^{13}C da sonda OcPMBBr₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS

Tabela 3.4. Rendimentos, Rd (%); Ponto de fusão, p.f, (°C); análise elementar, frequências no IV para as sondas RPMBR₂.

Sonda	Fórmula Molecular	Rd (%)	p.f. (°C)	Análise Elementar		IV (KBr, cm ⁻¹)
				Calculado	Analísado	
MePMBR ₂	C ₁₄ H ₁₁ Br ₂ NO	60	274-275	%C 45,56 %H 3,19 %N 3,80	%C 45.45 %H 3.19 %N 3.63	3032 (ν _{C-H}); 1604 (ν _{C=C}); 1173 (ν _{N-C(alquil)}); 1038 (ν _{C-Br}).
EtPMBR ₂	C ₁₅ H ₁₃ Br ₂ NO	55	256-258	%C 47,03 %H 3,42 %N 3,66	%C 44.67 %H 3.76 %N 3.54	3036 (ν _{C-H}); 1604 (ν _{C=C}); 1168 (ν _{N-C(alquil)}); 1041 (ν _{C-Br}).
BuPMBR ₂	C ₁₇ H ₁₇ Br ₂ NO	53	245-246	%C 49,66 %H 4,17 %N 3,41	%C 49.32 %H 4.20 %N 3.21	3041, 2959 (ν _{C-H}); 1563 (ν _{C=C}); 1170 (ν _{N-C(alquil)}); 1039 (ν _{C-Br}).
HxPMBR ₂	C ₁₉ H ₂₁ Br ₂ NO	65	242-243	%C 51,96 %H 4,82 %N 3.19	%C 52,31 %H 5,32 %N 3,14	3036, 2922 (ν _{C-H}); 1558 (ν _{C=C}); 1165 (ν _{N-C(alquil)}); 1040 (ν _{C-Br}).
OcPMBR ₂	C ₂₁ H ₂₅ Br ₂ NO	59	138-140	%C 53,98 %H 5,39 %N 3,00	%C 53,52 %H 5,43 %N 2,88	3040, 2922 (ν _{C-H}); 1557 (ν _{C=C}); 1163 (ν _{N-C(alquil)}); 1040 (ν _{C-Br}).

Tabela 3.5. Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H . para as sondas MePMB r_2 , EtPMB r_2 e BuPMB r_2 ^{a,b}

	MePMB r_2		EtPMB r_2		BuPMB r_2

	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H1(1')	7,696 (s)	-	7,711 (s)	-	7,703 (s)	-
H2	6,765 (d)	$J_{2-3} = 15,7$	6,789 (d)	$J_{2-3} = 15,7$	6,774 (d)	$J_{2-3} = 15,7$
H3	7,685 (d)	-	7,722 (d)	-	7,705 (d)	-
H4(4')	7,750 (d)	$J_{4(4')-5(5')} = 7,1$	7,779 (d)	$J_{4(4')-5(5')} = 7,0$	7,761 (d)	$J_{4(4')-5(5')} = 7,1$
H5(5')	8,423 (d)	-	8,546 (d)	-	8,506 (d)	-
H6	4,048 (s)	-	4,319 (q)	$J_{6-7} = 7,2$	4,268 (t)	$J_{6-7} = 7,3$
H7	-	-	1,466 (t)	-	1,817 (qt)	$J_{7-8} = 7,3$
H8	-	-	-	-	1,258 (sx)	$J_{8-9} = 7,3$
H9	-	-	-	-	0,844 (t)	-

a- a 300 MHz, solvente DMSO- d_6 , referência TMS

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: d, q; qt; s; sx; e t; representam: duplete; quarteto, quinteto; singleto; sexteto, e tripleto, respectivamente.

Tabela 3.6. Estruturas, numeração e atribuição dos ^1H para as sondas HxPMBBr_2 e OcPMBBr_2 .^{a,b}

	HxPMBBr₂		OcPMBBr₂

	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H1(1')	7,696 (s)	-	7.696 (s)	-
H2	7,698 (d)	$J_{2-3} = 15,7$	7.698 (d)	$J_{2-3} = 15,7$
H3	6,728 (d)	-	6.728 (d)	-
H4(4')	7,746 (d)	$J_{4(4')-5(5')} = 6,8$	7.746 (d)	$J_{4(4')-5(5')} = 6,8$
H5(5')	8,506 (d)	-	8.506 (d)	-
H6	4,268 (t)	$J_{6-7} = 7,0$	4.268 (t)	$J_{6-7} = 7,0$
H7	1,817 (m)	$J_{7-8} = 7,0$	1.817 (m)	$J_{7-8} = 7,0$
H8	1,258 (m)	$J_{8-9} = 7,2$	1.258 (m)	$J_{8-9} = 7,2$
H9	0,844 (t)	-	0.849 (t)	-

a- a 300 MHz, solvente DMSO-*d*6, referência TMS

b- As abreviações para os desdobramentos dos picos: d, m, s; e t; representam: duplete; multipeto, singleto e tripleto, respectivamente,

Tabela 3.7. Estruturas, numeração dos carbonos e dados de RMN de para as sondas RPMBR₂.^a

	MePMBR ₂	EtPMBR ₂	BuPMBR ₂	HxPMBR ₂	OcPMBR ₂

	δ/ppm	δ/ppm	δ/ppm	δ/ppm	δ/ppm
C1	163,16	165,41	165,15	165,49	165,44
C2(2')	115,94	115,93	115,87	115,97	115,98
C3(3')	141,50	141,72	141,73	141,83	141,83
C4	116,75	116,11	116,47	116,26	116,23
C5	111,80	111,71	111,97	111,83	111,83
C6	132,72	132,68	132,70	132,79	132,73
C7	153,53	153,82	153,80	153,86	153,82
C8(8')	120,28	120,47	120,47	120,47	120,45
C9(9')	143,23	142,06	142,34	142,40	142,34
C10	45,54	53,71	58,08	58,33	58,32
C11	-	15,93	32,24	30,50	31,05
C12	-	-	18,69	30,25	30,30
C13	-	-	13,23	25,03	28,38
C14	-	-	-	21,79	28,28
C15	-	-	-	13,73	25,37
C16	-	-	-	-	21,95
C17	-	-	-	-	13,85

a- a 300 MHz, solvente DMSO-*d*₆, referência TMS

3.5.4. Síntese dos fenolatos de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-n-alkil-quinolínio-4-il-etenil)], (RQMB₂)

O esquema geral da síntese das sondas RQMB₂ encontra-se na Figura 3.13.

Figura 3.13. Esquema geral da síntese do fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-alkilquinolínio-4-il-etenil)] (RQMB₂)

A sondas RQMB₂ foram sintetizadas de maneira análoga a síntese da BuPM.

Cada iodeto de 1-alkil-4-metilquinolínio foi obtido através da reação de 2,72 g (19 mmols) de 4-metilquinolina e 20 mmols do iodoalcano (RI) correspondente; veja na Tabela 3.8 as quantidades correspondentes os iodoalcenos. Os produtos da reação eram levemente amarelado, os sais resultantes (Sal-2) eram líquidos. A pureza dos mesmos foi estabelecida através da análise por CCD, usando-se como eluente mistura de etanol/ácido acético/clorofórmio (1:1:18, por volume). O rendimento desta etapa foi de 60%, as massas dos iodetos de 1-alkil-1-metilquinolínio utilizadas na etapa seguinte encontram-se na Tabela 3.7. Na etapa de condensação utilizou-se 3,19 g (11,4 mmols) de 3,5-dibromo-4-hidróxi-benzaldeído. Houve a formação de cristais roxo-avermelhado que foram lavados com água quente várias vezes para a eliminação as impurezas remanescentes. A Tabela 3.8. mostra os rendimentos, p.f., análise elementar; freqüências no IV para as sondas sintetizadas. As atribuições dos espectros de RMN de ¹H encontram-se nas Tabelas 3.10. As atribuições dos espectros de RMN de ¹³C encontram-se nas Tabelas 3.11.

São apresentados os espectros IV e RMN de ¹H e ¹³C da sonda MeQMB₂ nas Figuras 3.14. 3.15 e 3.16, respectivamente, como exemplo das sondas RQMB₂. A sonda BuQMB₂ apresentou espectros de RMN de ¹H e ¹³C semelhantes aos da MeQMB₂.

Figura 3.14. Espectro de IV da MeQMBr₂ em pastilha de KBr, cm⁻¹.

Figura 3.15. Espectro de RMN de ¹H da sonda MeQMBr₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS

Figura 3.16. Espectro de RMN de ^{13}C da sonda MeQMBr_2 em $\text{DMSO-}d_6$, referência TMS

Tabela 3.8. Iodoalcanos (RI), e respectivas massas; sais de 1,4-alkil-metilquinolínio (Sal-2) e respectivas massas utilizadas na síntese das sondas RQMBr_2 .

Sonda	RI	m_{RI} (g)	Sal-2	$m_{\text{Sal-1}}$ (g)
MeQMBr_2	Iodometano	2,84	Iodeto de 1,4-dimetilquinolínio	3,50
BuQMBr_2	Iodobutano	3,68	Iodeto de 1-butil-4-metilquinolínio	3,73

3.5.5. Síntese do fenolato de 2,6-dibromo-4-[(E)-2-(1-metilacridínio-4-il-etil)], (MeAMBr_2)

O esquema geral da síntese da sonda MeAMBr_2 encontra-se na Figura 3.17

Figura 3.17. Esquema da síntese da sonda MeAMBr₂

A síntese da MeAMBr₂ foi realizada de maneira análoga a síntese da BuPM.

O iodometano foi substituído pelo dimetilsulfato na etapa de formação do sal-4, pois o iodometano forma com a 9-metilacridina um complexo estável de coloração escura. (HUBER et al., 1999, HUNIG e ROSENTHAL, 1955)

O metilsulfato de 1-alkil-4-metil-quinolínio foi obtido através da reação de 1 g (5,17 mmols) de 4-metil-acridina e 0,7 g (5.54 mmols) do dimetilsulfato em tolueno sob refluxo por 20 h. O excesso de dimetilsulfato e de solvente foi removido por destilação à pressão reduzida. O produto (Sal-3) sob a forma de cristais amarelos foi recristalizado com metanol. A pureza do mesmo foi estabelecida através de análise elementar. C₁₆H₁₇NSO₄, calculado: %C 60,17; %H 5,37; %N 4,39, analisado %C 59,23 %H 5,38, %N 4,28. O rendimento desta etapa foi de 54%. Na etapa de condensação utilizou-se 1,60 g (5,7 mmols) de 3,5-dibromo-4-hidróxibenzaldeído e 1,61 g (5,04 mmols) de metilsulfato de 9,10-dimetil-acridínio, sem a presença de piperidina. O produto da reação foi tratado com KOH e recristalizado com metanol. Houve a formação de cristais azul-esverdeado que foram lavados com água quente várias vezes para a eliminação das impurezas remanescentes. Os espectros de IV e RMN de ¹H e ¹³C da sonda MeAMBr₂ nas Figuras 3.18. 3.19 e 3.20, respectivamente. A Tabela 3.9 mostra o rendimento, p.f., análise elementar; frequências no IV. As atribuições dos espectros de ¹H NMR encontram-se nas Tabelas 3.10. As atribuições dos espectros de ¹³C RMN encontram-se nas Tabelas 3.11.

Figura 3.18. Espectro de IV da sonda MeAMBr₂ em pastilha de KBr, cm⁻¹.

Figura 3.19. Espectro de RMN de ¹H da sonda MeAMBr₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS

Figura 3.20. Espectro de RMN de ^1H da sonda MeAMBr₂ em DMSO-*d*₆, referência TMS.

Tabela 3.9. Rendimentos, Rd (%); Ponto de fusão, p.f., (°C), análise elementar, frequências no IV para as sondas RQMBBr₂ e MeAMBr₂.

Sonda	Fórmula Molecular	Rd (%)	p.f. (°C)	Análise Elementar		IV (KBr, cm ⁻¹)
				Calculado	Analísado	
MeQMBBr ₂	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ NO	70	270-271	%C 51,58 %H 3,13 %N 3,34	%C 50,82 %H 3,56 %N 3,34	3028 (ν _{C-H}) 1593 (ν _{C=C}) 1213 (ν _{C-N}) 1036 (ν _{C-Br})
BuQMBBr ₂	C ₂₁ H ₁₉ Br ₂ NO	80	235-237	%C 54,69 %H 4,15 %N 3,04	%C 54,29 %H 4,22 %N 3,01	3069, 2958 (ν _{C-H}); 1594 (ν _{C=C}); 1201 (ν _{C-N}), 1041 (ν _{C-Br})
MeAMBr ₂	C ₂₂ H ₁₅ Br ₂ NO	70	^a	%C 56,32 %H 3,22 %N 2,99	%C 55,38 %H 2,93 %N 2,99	3034 (ν _{C-H}); 1601 (ν _{C=C}); 1202 (ν _{C-N}); 1044 (ν _{C-Br})

a- os cristais encolhem a 190 °C e decompõem a 209 °C

Tabela 3.10. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para as sondas MeQMB r_2 , BuQMB r_2 e MeAMB r_2 ^{a,b}

	MeQMB r_2		BuQMB r_2		MeAMB r_2	
	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H1, (1')	8,050 (s)	-	8,071(s)	-	^d	-
H2	7,591 (d)	$J_{2-3} = 15,0$	7,600 (d)	$J_{2-3} = 15,0$	7,668 (d)	$J_{2-3} = 13,8$
H3	7,998 (d)	-	8,060 (d)	-	^d	-
H4	7,933 (d)	$J_{4-5} = 6,9$	7,935 (d)	$J_{4-5} = 6,9$	^d	$J_{4(4')-5(5')} = 8,1$
H5	8,689 (d)	-	8,710 (d)	-	7,477 (m)	-
H6 (6')	8,116 (d)	$J_{6-7} = 8,4$ $J_{6-8} = 1,5$	8,202 (d)	$J_{6-7} = 9,2^f$	8,459 (d) ^e	-
H7(7')	8,059 (t)	$J_{7-8} = 7,5$	^c	-	8,459 (d) ^e	$J_{7(7')-6(6')} = 8,1$
H8	7,779 (t)	$J_{8-9} = 8,5$	7,776 (t)	$J_{8-9} = 8,5$	4,025 (s)	-
H9	8,974 (d)	^f	8,964 (d)	^f	-	-
H10	4,238 (s)	-	4,659 (t)	$J_{10-11} = 7,4$	-	-
H11	-	-	1,845 (qt)	$J_{11-12} = 7,4$	-	-
H12	-	-	1,379 (sx)	$J_{12-13} = 7,4$	-	-
H13	-	-	0,926 (t)	-	-	-

a- 300 MHz, solvente DMSO- d_6 , referência TMS

b- A abreviações para os desdobramentos dos picos: d, m, qt; s; sx; e t; representam: duplete; multiplete, singleto; sexteto, e tripleto, respectivamente

c- Deslocamento químico não listado porque H7 colapsa com H1(1')

d- Os deslocamentos químicos não foram listados porque os picos colapsaram, a integração corresponde a 5 hidrogênios, deslocamentos químicos de 7,880 a 7.841 ppm.

e- Deslocamentos idênticos, integração igual a quatro hidrogênios.

f- J_{6-8} e J_{7-9} não foram medidos, os picos se apresentaram ligeiramente alargados, sem desdobramentos.

Tabela 3.11. Estruturas, numeração dos carbonos e dados de RMN de ^{13}C para as sondas MeQMB r_2 , BuQMB r_2 e MeAMB r_2 ^{a,b}

	MeQMB r_2	BuQMB r_2	MeAMB r_2
	δ/ppm	δ/ppm	δ/ppm
C1	166,54	166,53	152,11
C2(2')	118,17	117,93	118,93
C3(3')	134,44	133,90	133,38
C4	116,58	116,90	115,63
C5	107,72	107,64	114,40
C6	144,59 ^c	144,80	121,96
C7	152,67	152,57	150,58
C8(8')	110,74	110,70	124,48
C9(9')	144,59 ^c	143,77	123,27
C10(10')	138,71	137,70	133,75
C11(11')	126,54	126,97	127,92
C12(12')	127,25	126,99	127,92
C13(13')	133,81	133,78	140,01
C14	118,08	118,22	35,74
C15	124,97	125,19	-
C16	42,83	54,38	-
C17	-	30,86	-
C18	-	19,09	-
C19	-	13,33	-

a- a 300 MHz, solvente DMSO- d_6 , referência TMS

b- Para BuQMB r_2 , as atribuições resolvidas pelo experimento de correlação heteronuclear (HETCOR), veja RESULTADOS E DISCUSSÃO, item 4.1.3. As atribuições dos carbonos para MeQMB r_2 foram feitos em analogia a BuQMB r_2 .

c- Estes carbonos apresentaram o mesmo deslocamento na MeQMB r_2 .

3.4. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos sintetizados já existem na literatura, portanto, serão apresentados apenas os dados de RMN de ^1H para confirmação das estruturas e pureza dos mesmos.

3.4.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImCl)

A Figura 3.21 mostra o esquema que descreve a síntese do BMImCl: (DUPONT et al., 2004)

Figura 3.21. Esquema da síntese do BMImCl

A um balão de 3 bocas, protegido da luz, equipado com termômetros, agitador mecânico e condensador de refluxo e sob fluxo de N_2 adicionou-se 24,64 g (0.3 mol) de 1-metilimidazol, 50 mL de MeCN e 37,03 g (0.4 mol) de 1-clorobutano. A temperatura interna foi mantida por $75-80^\circ\text{C}$ por 48 horas. Após este período, os componentes voláteis foram removidos sob pressão reduzida. O óleo amarelo-claro resultante foi redissolvido em 50 mL MeCN e colocado em um banho gelado -30°C . Com o auxílio de um funil de adição, adicionou-se gota a gota 200 mL de acetato de etila seco sob intensa agitação e fluxo de N_2 . Ao final da adição, observa-se precipitação de um sólido branco; a temperatura de -30°C foi mantida por 2 horas. O sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma seringa através um septo. Sucessivas lavagens com acetato de etila gelado foi efetuadas até que RMN de ^1H do BMImCl indicasse o desaparecimento dos reagentes. O sólido foi transferido para um frasco e seco sob pressão reduzida à 30°C por vários dias. Rendimento: 50%. A presença de acetonitrila foi identificada no RMN de ^1H , entretanto, sua presença não interfere na etapa seguinte de troca do ânion cloreto pelo tetrafluorborato.

O espectro e os dados de RMN de ^1H encontram-se na e na Figura 3.22 Tabela 3.11, respectivamente.

Figura 3.22. Espectro de RMN de ^1H do BMImCl em D_2O , referência acetonitrila.

Tabela 3.12. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para BMImCl.

	δ/ppm	J/Hz
H2	8,588 (s)	-
H4	7,355 (s)	-
H5	7,307 (s)	-
H6	4,061 (t)	$J_{7-8} = 7,2$
H7	1,709 (qt)	$J_{8-9} = 7,2$
H8	1,178 (sx)	$J_{9-10} = 7,2$
H9	0,781 (t)	-
H10	3,758 (s)	-

a - solvente D_2O , referência acetonitrila

b- As seguintes abreviações foram utilizadas: d, qt, s, sx e t, para dupletto, quinteto, singletto, sexteto e triplete, respectivamente.

Por ser um sólido, p.f. = 67-69 °C, as medidas de polaridade deste LI não são factíveis à temperatura ambiente. Entretanto, o mesmo foi usado como precursor para a síntese do BMImBF₄ que é líquido à temperatura ambiente.

3.4.2. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMImBF₄)

A Figura 3.23 contém o esquema que descreve a troca iônica do cloreto pelo tetrafluoroborato: (DUPONT et al., 2004, MEHNERT et al., 2006)

Figura 3.23. Esquema da troca iônica $\text{Cl}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$

Em um Erlenmeyer de 1L foram adicionados 90,86 g (0.52 mol) de BMImCl, 57,09 g (0.52 mol) de NaBF₄, 170 mL de água. O frasco foi mantido protegido da luz e agitado por 2 horas sem aquecimento. Em seguida, foram feitas três extrações, cada com 70 mL de CH₂Cl₂. Adicionou-se MgSO₄ anidro à fase orgânica, que continha o BMImBF₄, para eliminar a água remanescente; após 1 hora de agitação, o secante foi removido por filtração. Ao filtrado foi adicionado carvão ativado para remover impurezas ácidas e impurezas que conferiam um pouco de coloração ao LI. O filtrado foi passado por uma coluna com alumina básica. Em seguida o diclorometano foi removido por destilação e o BMImBF₄ foi seco por 3 horas à 50°C na estufa a vácuo e presença de P₂O₅. Rendimento: 50%

A uma amostra da sonda RB, adicionou-se o BMImBF₄ seco. A solução persistiu colorida indicando a ausência de traços de ácido no BMImBF₄, e o valor de E_T(30) experimental foi de 52,50 kcal mol⁻¹, valor que corresponde ao da literatura. (Poole, 2004). Os dados e o espectro de RMN ¹H encontram-se na Tabela 3.12. e Figura 3.24, respectivamente.

Tabela 3.13. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para BMImBF₄.

	δ/ppm	J/Hz
H2	8,670 (s)	-
H4	7,433 (s)	-
H5	- ^c	-
H6	4,166 (t)	$J_{7-8} = 7,3$
H7	1,828 (qt)	$J_{8-9} = 7,3$
H8	1,328 (sx)	$J_{9-10} = 7,3$
H9	0,982 (t)	-
H10	3,911 (s)	-

a- a 300 MHz, solvente CD₃Cl, referência TMS.

b- As seguintes abreviações foram utilizadas: d, duplete; qt, quinteto; s, singlete; sx, sexteto e t, triplete, respectivamente.

c- Este pico se sobrepõe ao do H2, a integração da área do pico corresponde a 2 hidrogênios

Figura 3.24. Espectro de RMN de ^1H do BMImBF₄ no solvente CD₃Cl, referência TMS.

3.4.3. Síntese do cloreto de 1-alil-3-alkylimidazólio (AlilRImCl)

A Figura 3.25 mostra o esquema da síntese dos AlilRImCl:

Figura 3.25. Esquema da síntese dos AlilRImCl

Em um copo de vidro com tampa de teflon (não justa) foram adicionados 0,5 mol de 1-alkil-imidazol, 150 mL de MeCN e 47,04 g (0,615 mol) de cloreto de alila. O copo foi introduzido em um reator de pressão de aço inox. O reator foi colocado sob uma chapa de aquecimento com agitador magnético, introduziu-se N_2 até que a pressão atingisse 10 bar, a temperatura foi elevada até ca. 85 °C. Após 6 horas de reação o reator foi resfriado; o líquido foi transferido para um balão, e os componentes voláteis foram removidos por destilação ($T \pm 85$ °C, 1-2 mmHg). Os LIs foram secos em estufa a $T \pm 60$ °C, sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 até que a massa fosse constante. O AlilMelmCl apresenta ponto de fusão aproximado de 52°C, (GRANSTROM et al., 2008) entretanto, depois fundido, o LI permanece no estado líquido por vários dias antes de cristalizar, isto possibilitou a realização das medidas à temperaturas acima de 25°C. O AlilBulmCl é líquido. Ambos os LIs apresentaram cor levemente amarelada (ZHANG et al., 2005).

As quantidades de correspondentes a 0,50 mols de 1-alkylimidazol são: 41 g de 1-metilimidazol para a síntese de AlilMelmCl, e 62,08 g de 1-n-butilimidazol para a síntese do AlilBulmCl

Os espectros de RMN de 1H para AlilMelmCl e AlilBulmCl encontram-se na Figuras 3.26 e 3.27, respectivamente.

3) Purificação dos AlilRImCl com carvão ativado

Para a remoção das impurezas coloridas nos LIs que poderiam afetar as medidas espectroscópicas, efetuou-se a purificação dos mesmos com carvão ativado.

A 15 g (0,094 mol) de AlilMelmCl, adicionou-se 30 mL de metanol seco e 3 g de carvão ativado, agitou-se por 2 h. Posteriormente, efetuou-se filtração em uma coluna de 2 cm de diâmetro contendo de 2,4 g de sílica flash (230-400 mesh) e 1 g de Celite com o intuito de reter as partículas de carvão. O eluente utilizado foi o metanol (~150 mL). O metanol foi removido por destilação a vácuo, $T = 60$ °C, o LI resultante apresentou coloração bem clara. Rendimento: 85%

Este procedimento também foi realizado para o AlilBulmCl nas mesmas proporções.

Figura 3.26. Espectro de RMN de ^1H do AlilMelmCl em DMSO referência TMS.

Figura 3.27. Espectro de RMN de ^1H do AlilBulmCl em CDCl_3 referência TMS.

Tabela 3.14. Estruturas, numeração dos hidrogênios e dados de RMN de ^1H para $\text{AlilMelmCl}^{\text{a}}$ e $\text{AlilBuImCl}^{\text{b,c,d,e}}$

	δ/ppm	J/Hz	δ/ppm	J/Hz
H2	9,400 (s)	-	10,652 (s)	-
H4	7,787 (t)	$J_{4-9} = 1,5$	7,642 (s) ^e	-
H5	7,807 (t)	$J_{4-5} = 6,0$	7,775 (s) ^e	-
H6	4,902 (d)	$J_{6-7} = 6,0$	5,076 (d)	$J_{6-7} = 6.4$
H7	6,124 a 5,993 (m)	$J_{7-8} = 10,2$	5,999 to 6,123 (m)	$J_{7-8} = 10.0$
H8	5,359 (dq)	$J_{8-8'} = 1,2$	5,440 (d) ^e	$J_{8-8'} = 2.6$
H8'	5,320 (dq)	$J_{7-8'} = 15,0$	5,480 (d) ^e	$J_{7-8'} = 16,7$
H9	3,901 (s)		4,385 (t)	$J_{9-10} = 7,3$
H10	-		1,934 (qt)	$J_{10-11} = 7,3$
H11	-		1,390 (sx)	$J_{11-12} = 7,3$
H12	-		0,962 (t)	-

a- A 300 MHz e 25 °C, solvente DMSO referência TMS.

b- A 200 MHz e 25 °C, solvente CDCl_3 referência TMS.

c- As abreviações para os desdobramentos dos picos: d, dq, m, qt, s, sx, e t, representam: duplete, duplo quarteto, multiplete, quinteto, singleto, sexteto e tripleto, respectivamente.

d- atribuídos pelo espectro de correlação homonuclear (H-COSY), veja Resultados e Discussão, item 4.1.4.

e- os picos não desdobraram como no para AlilMelmCl .

3.5. Determinação do pK_a aparente das sondas

Foram preparados tampões de KHftalato (0.05 mol L^{-1}) na faixa de pH de 4 à 6.

Uma alíquota de 80 μL da solução metanólica de sonda (de $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada a 2 mL de cada solução de tampão. Tomou-se a precaução de não ultrapassar o limite de 5% v/v de metanol na solução final, pois, desta forma, a escala de pH é válida.

A absorbância de cada amostra foi medida em um comprimento de onda fixo, λ (nm), que corresponde a forma básica da sonda, e o pK_a aparente das sondas

calculado à partir da equação de Henderson-Hasselbach $\text{pH} = \text{pKa} + \log [\text{base}] / [\text{ácido}]$, veja a Tabel 3.11. (ANSLYN e DOUGHERTY, 2004)

Na Tabela 3.15 encontram-se os comprimentos de onda λ (nm) e os valores de pKa aparente determinados.

Tabela 3.15. Volumes da solução metanólica de sonda, comprimentos de onda λ (nm) da forma básica e os valores de pKa aparente das sondas estudadas à 25°C.

sonda	λ (nm)	pKa aparente ($\pm 0,05$)
MePMB ₂	438	5,15
EtPMB ₂	443	5,15
BuPMB ₂	443	5,15
HxPMB ₂	450	5,15
OcPMB ₂	443	5,15
MeQMBr ₂ ,	480	5,03
BuQMBr ₂ ,	490	4,89
MeAMBr ₂ ,	562	4,52

3.6. Determinação do log P aparente das sondas, coeficiente de partição da sonda entre água e 1-octanol

A definição do coeficiente de partição de uma substância é: $\log P = [\text{sonda}]_{1\text{-octanol}} / [\text{sonda}]_{\text{água}}$, (LEO e HANSCH, 1999) sendo que as ambas as fases foram mutuamente saturadas. A fase aquosa foi uma solução de tampão fosfato (0.05mol L⁻¹, pH = 7.50, saturado por 1-octanol) e a orgânica foi 1-octanol, saturado pelo tampão fosfato. Uma solução de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de sonda no referido 1-octanol foi preparada e a absorbância inicial, A_{inicial} , foi medida. Uma alíquota de x mL ($v_{1\text{-C8OH}}$) desta solução foi agitada com y mL (v_t) de solução tampão, à temperatura ambiente por 2 horas e depois de separadas as fases à 25°C, a absorbância, $A_{\text{equilíbrio}}$ da fase de 1-octanol foi medida. Para a correção dos volumes, o cálculo do coeficiente de partição é dado por: $\log P = \log (A_{\text{equilíbrio}} \times v_t / (A_{\text{inicial}} - A_{\text{equilíbrio}}) \times v_{1\text{-C8OH}})$. Foram realizadas análises em triplicata. Na Tabela 3.16 encontram-se os valores de $v_{1\text{-C8OH}}$, v_t , e o log P determinado para as sonda estudadas.

Tabela 3.16. Volumes de $v_{n\text{-octOH}}$ e v_t e $\log P$ aparente das sondas.

sonda	$v_{1\text{-C8OH}}$, x mL	v_t , y mL	$\log P (\pm 0,1)$
MePMB r_2	1	1	-0,16
EtPMB r_2	1	1	0,16
BuPMB r_2	1	1	1,12
HxPMB r_2	0,8	2	1,86
MeQMBr $_2$,	0,8	1,5	1,02
BuQMBr $_2$,	0,7	4	2,51
MeAMBr $_2$,	3	10	2,08

Devido a baixíssima solubilidade de OcPMB r_2 em água, as incertezas dos dados de $\log P$ para a mesma são grandes, portanto esta propriedade foi determinada através da equação da regressão linear do gráfico de $\log P$ experimental das sondas RPMB r_2 versus o número de carbonos das mesmas, veja Figura 3.28 e equação 3.1.

Figura 3.28. Gráfico dos dados de $\log P$ de RPMB r_2 versus N_c (número de carbonos)

$$\log P = -0,548 + 0,406 N_c; cc= 0,9993 \quad (3.1)$$

O $\log P$ da sonda OcPMB r_2 calculado foi $2,70 \pm 0,1$.

3.7. Medidas de polaridade de solventes puros

Alíquotas de 0,1 mL das soluções das sondas em acetona, de concentração de 5×10^{-4} a 1×10^{-5} mols L^{-1} de sonda foram adicionadas a tubos volumétricos de 2 mL. O solvente foi removido por pressão reduzida, sob P_2O_5 . Os solventes foram adicionados em cada tubo e a solubilização da sonda foi alcançada com o auxílio de um agitador rotatório de tubos e/ou banho de ultrassom quando necessário.

Os espectros de absorção das sondas em solventes puros foram registrados à 25°C, em duplicata. Os valores de $E_T(\text{sonda})$ foram calculados através da equação 1.1

3.8. Medidas de polaridade de misturas aquosas de solventes orgânicos.

A preparação das soluções da sonda foi realizada de maneira análoga a preparação para as medidas em solventes puros.

A preparação das misturas aquosas de solventes foi realizada por peso e volume à 25°C. Para cada solvente orgânico foram preparadas 16 misturas aquosas de diferentes frações molares de água no intervalo de 0 a 1.

As misturas binárias foram adicionadas aos tubos contendo a sonda sólida, e esta foi posteriormente solubilizada por agitação/sonicação. A concentração final da solução de sonda foi de $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para OcPMB₂ a solução final foi de $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Devido aos valores de pK_a relativamente altos para as sondas RB e MePM, as misturas binárias empregadas nas medidas destas sondas foram preparadas com solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ao invés da água pura com o intuito de suprimir qualquer protonação da forma zwitteriônica da sonda (TADA et al., 2003a, TADA et al., 2003b, TADA et al., 2005).

As medidas em misturas aquosas de metanol foram realizadas a 10, 25 e 40 °C. As medidas em misturas aquosas de etanol, 1-propanol, 2-propanol, acetonitrila, TMU, BMImBF₄ e AliImCl foram realizadas a 10, 25, 40 e 60 °C. As medidas em misturas aquosas de 2-meti-2-propanol, DMSO e AliImCl foram realizadas a 25, 40 e 60 °C.

3.9. Determinação de $E_T(\text{OcPMB}_2)$ da água em diversas temperaturas

Devido as incertezas geradas pela baixíssima solubilidade de OcPMB₂ em água, o valor de $E_T(\text{OcPMB}_2)$ em água foi calculado pela extrapolação dos dados de $E_T(\text{OcPMB}_2)$ versus a fração molar de água, χ_A , para quatro misturas binárias aquosas.

Prepararam-se misturas binárias aquosas dos seguintes solventes: metanol, acetonitrila acetona e 1-propanol. A faixa de concentração de água foi de $[A] = 40\text{-}52 \text{ mols L}^{-1}$, que corresponde a $\chi_A = 0,90 - 0,98$. Neste intervalo, todas as correlação entre $E_T(\text{OcPMB}_2)$ e χ_A são lineares, e convergem para um mesmo valor de

polaridade da água pura. As misturas acetonitrila-água, 1-propanol-água foram medidas nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60 °C, as misturas metanol-água e acetona-água foram medidas nas temperatura 10, 25 e 40 °C. A Figura 3.29 apresenta os gráficos que foram gerados, as extrapolações e os valores de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ para a água.

O método foi anteriormente validado para a sonda HxPMBr_2 cujo valor experimental da água é disponível (cuja solubilidade em água permite determinar a polaridade do solvente *diretamente*). O valor determinado pela extrapolação $E_T(\text{HxPMBr}_2) = 64,84$ é praticamente o mesmo do determinado *diretamente*, 64,87 kcal mol⁻¹, T = 25°C (MARTINS et al., 2006).

Figura 3.29. Gráficos de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ versus fração molar de água, χ_A , para diferentes misturas binárias. Cada sub-figura corresponde a uma temperatura fixa, 10, 25, 40 e 60 °C. As misturas foram: (Δ), MeOH-W; ($\square$), MeCN-W; ($\circ$), Acetona-W; (∇), PrOH-W

Os valores de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ em água são 65,25; 65,65; 64,5 e 64,26 $\pm$ 0,15 kcal mol⁻¹ para 10, 25, 40 e 60 °C, respectivamente.

3.10. Ensaios para investigar a possibilidade de auto-agregação das sondas

As sondas MePMBr₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂ foram estudadas nos solventes etanol e acetona nas concentrações de sonda indicadas na Tabela 3.17. Não foram observadas mudanças no formato da banda ou $\lambda_{\text{máx}}$ em função do aumento da concentração de sonda.

Tabela 3.17. Faixa de concentração das sondas MePMBr₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂ testadas em etanol e acetona.

Sonda	solvente	Faixa de concentração (mols L ⁻¹)
MePMBr ₂	etanol	$9,4 \times 10^{-5} - 1,4 \times 10^{-6}$
	acetona	$1,6 \times 10^{-5} - 2,2 \times 10^{-6}$
MeQMBr ₂	etanol	$5,3 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-6}$
	acetona	$1,3 \times 10^{-5} - 8,1 \times 10^{-7}$
MeAMBr ₂	etanol	$2,4 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-6}$
	acetona	$1,0 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-6}$

A sonda MeAMBr₂ foi estudada 2-etil-1-hexanol na faixa de concentração de $2,4 \times 10^{-3}$ a $4,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de sonda. Os espectros de absorção da MeAMBr₂ não apresentou mudança no formato da banda ou $\lambda_{\text{máx}}$ em função do aumento da concentração de sonda; a lei de Beer foi obedecida na faixa de concentração estudada, equação 3.2, cc e dp correspondem ao coeficiente de correlação desvio padrão, respectivamente. Este resultado indica que a banda seguida corresponde a forma monomérica da sonda.

$$\text{Abs}_{(2\text{-etil-1-hexanol})} = 0,1552 + 2136,4501 [\text{MeAMBr}_2], \text{cc} = 0,9986, \text{dp} = 0,1617 \quad (3.2)$$

A sonda OcPMBr₂ foi estudada em misturas binárias aquosas de metanol e de acetonitrila, com concentração de água 52 mol L⁻¹, $\chi_A = 0.97$. A faixa de concentração estudada de sonda foi 4×10^{-6} a 5×10^{-5} mols L⁻¹. A Lei de Beer foi obedecida, veja equações 3.3 e 3.4 para as misturas de etanol e acetonitrila respectivamente

$$\text{Abs}_{(\text{EtOH})} = 0,0910 + 50672,4 [\text{sonda}], \text{cc} = 0,9987, \text{dp} = 0,0043 \quad (3.3)$$

$$\text{Abs}_{(\text{MeCN})} = 0,05622 + 163,5 [\text{sonda}], \text{cc} = 0,9961, \text{dp} = 0,0110 \quad (3.4)$$

3.11. Ensaios para investigar a possibilidade de isomeria cis-trans da sonda, em misturas de álcool/água

Uma amostra de 1 mL de uma solução etanólica da sonda de concentração $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ foi adicionada a 1 mL de água. A mistura foi agitada e seu

espectro imediatamente registrado a 25 °C. Depois de 25 minutos, outro espectro foi registrado. Repetiu-se o experimento a 60 °C. Outra amostra de 1mL de solução etanólica da sonda foi adicionado a 2 mL de água e repetiu-se o procedimento descrito anteriormente. De acordo com a literatura a própria luz emitida durante a aquisição do espectro seria capaz de induzir a isomeria (HISAMOTO et al., 1998).

As sondas estudadas foram MePMBBr₂, MeQMBBr₂ e MeAMBr₂.

3.12. Medidas de densidade de solventes puros e misturas binárias

Os solventes puros foram testados a 20 °C ou 25°C e os valores foram comparados com os dados da literatura. (LIDE, 2005)

Todas as misturas solvente/água e LI-água foram estudadas na faixa de fração molar de água, $\chi_{\text{água}}$ de 0 a 1. Verificou-se o efeito do aumento da temperatura sobre as densidades das misturas. As misturas TMU/água foram medidas a 10, 25, 40 e 60 °C, as das misturas BMImBF₄/água foram medidas a 25, 35 e 45° C, as das misturas AliImelmCl/água e AliIBulmCl/água foram medidas a 25, 35, 40 e 45°C.

3.13. Preparação das misturas de AliIBulmCl/HOD para estudos de RMN de ¹H

Uma solução contendo 5% em massa de H₂O in D₂O foi preparada. As misturas de AliIBulmCl em L₂O (L é ¹H ou ²H) foram preparadas no intervalo de $\chi_{\text{L2O}} = 0,10$ a 0,999. Os deslocamentos químicos observados, δ_{obs} , de ambos os hidrogênios do LI e da água foram determinados à 25°C. Utilizou-se como referência externa, uma solução de dioxano em D₂O (10⁻² mol/L). Foi atribuído para o pico de dioxano o valor de 3.53 ppm, (DEROME, 1993) este é relatado para dioxano em relação ao TMS. A solução de referência foi introduzida em um tubo coaxial (WGS-5BL, Wilmad, Buena) e posteriormente introduzido nos tubos da amostra (tubo 535pp, Wilmad). Como ambos os solventes são essencialmente D₂O, e *o mesmo* tubo coaxial inserido em todas as amostras, não há necessidade de aplicar uma correção para susceptibilidade magnética(HOFFMAN, 2006). Veja os deslocamentos químicos observados na Tabela 3.18, veja numeração dos hidrogênios na Tabela 3.14

Tabela 3.18. Deslocamentos químicos, δ_{obs} (ppm) dos hidrogênios de ambos AlilBulmCl e HOD nas frações de água, χ_{L2O} estudadas

	Deslocamentos químicos, δ_{obs} (ppm)										
χ_{L2O}	H0	H2	H5	H4	H8' ^a	H7	H6	H9	H10	H11	H12
0,106	4,632	10,422	8,587	8,399	5,327	6,068	5,172	4,465	1,731	1,068	0,630
0,186	4,601	10,360	8,541	8,357	5,328	6,056	5,164	4,462	1,725	1,067	0,626
0,366	4,460	10,126	8,367	8,195	5,322	6,016	5,130	4,413	1,701	1,058	0,609
0,456	4,375	9,989	8,263	8,098	5,313	5,995	5,080	4,374	1,689	1,055	0,602
0,563	4,287	9,810	8,129	7,973	5,299	5,973	5,018	4,337	1,679	1,057	0,601
0,632	4,250	9,683	8,034	7,888	5,286	5,958	4,973	4,304	1,674	1,059	0,603
0,762	4,233	9,398	7,833	7,712	5,264	5,935	4,878	4,217	1,673	1,072	0,625
0,860	4,315	9,136	7,668	7,578	5,261	5,929	4,807	4,176	1,686	1,100	0,669
0,958	4,563	8,838	7,513	7,463	5,342	5,966	4,763	4,147	1,754	1,198	0,791
0,969	4,607	8,811	7,502	7,456	5,362	5,978	4,765	4,152	1,770	1,220	0,815
0,987	4,678	8,774	7,488	7,449	5,396	6,000	4,772	4,164	1,800	1,256	0,856
0,999	4,726	8,747	7,476	7,443	5,418	6,011	4,772	4,169	1,817	1,259	0,883
1,000	4,729	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

a- optou-se por acompanhar somente o H8', os comportamentos de δ deste e do H8 foram semelhantes.

3.14. Cálculos

3.14.1. Cálculos de Química Quântica

As estruturas das sondas MePMBBr₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂ foram otimizadas usando método semi-empírico RM1, como implementado no programa MOPAC2007 (BINANALIMBELE e ZANA, 1989, ROCHA et al., 2006). A otimização de geometria e cálculos de energia vertical de excitação foram realizadas utilizando-se a abordagem de interação de configuração multieletrônica (MECI) e o método RM1, chamado de RM1-CI. O espaço ativo foi construído com 5 orbitais moleculares (MOs) em dois níveis preenchidos (C.I.=(5,2), espaço ativo de 100 configurações). Os efeitos dos solventes sobre as propriedades ópticas foram modelados de acordo como o modelo de contínuo polarizável COSMO (conductor-like screening model) (ECKERT e KLAMT, 2002).

Foram realizadas otimizações adicionais em nível DFT, com a funcional híbrida de energia de troca e correlação B3LYP e o conjunto de funções de bases 6-31+G(d,p) como implementado no conjunto de programas Gaussian 03.(FRISCH et al., 2004, LEE et al., 1988, BECKE, 1993)

As energias de excitação vertical foram calculadas através de DFT e geometrias de RM1 com a aproximação adiabática de TDDFT usando a funcional B3LYP e o conjunto de funções de bases 6-31+G(d,p). Todos os cálculos foram realizados e em fase gasosa e usando modelo de contínuo para simular água COSMO acoplado com B3LYP/6-31+G(d,p). Todas as geometrias foram realizadas sem restrições, exceto quando indicadas. Os pontos estacionários foram confirmados como mínimos através dos cálculos de frequência vibracional. As coordenadas para as geometrias otimizadas encontram-se no material suplementar do artigo de (MARTINS et al., 2008) Todos os cálculos foram efetuados pelo Prof. Dr. Erick Leite Bastos no Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA) da Universidade de São Paulo.

3.14.2. Cálculos de valores de constantes de associação de água-solvente, aplicação do modelo de solvatação, análise multi-linear de parâmetros

Para a determinação dos valores das constantes de associação de água-solvente ou líquido iônico implantou-se um algoritmo de ajuste não linear das curvas com o 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). Para a análise multi-linear de parâmetros utilizou-se o programa Statistica, 7.1 (StatSoft Inc., Oklahoma, EUA)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados os resultados referentes ao comportamento solvatocrômico (estudo prévio para a escolha da série de sondas), às sínteses das sondas e líquidos iônicos empregados, assim como os aspectos relevantes das determinações de suas propriedades físicas. Em seguida serão apresentados os dados do estudo solvatocrômico das séries sondas sintetizadas em solventes puros e análise do efeito da mudança estrutural para a resposta das mesmas. Depois, serão apresentados os resultados da aplicação da equação modificada de Taft-Kamlet-Abboud para os valores de $E_T(\text{sonda})$ e as propriedades dos solventes puros. Posteriormente, serão analisados os resultados do estudo de termo-solvatocromismo em misturas binárias aquosas dos solventes e dos líquidos iônicos com o intuito de avaliar a contribuição das propriedades ambos da sonda e solvente. Para a mistura aquosa de tetrametiluréia, os resultados obtidos serão utilizados na compreensão do fenômeno de gelificação da proteína lisozima.

4.1. Síntese e caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados, e propriedades físico-químicas dos mesmos.

4.1.1. Sondas MePM, BuPM e BuPMNO₂

A sonda MePM, tabela 1.1 composto nº 3, é amplamente utilizada em estudos de polaridade de solventes, entretanto, a mesma não é muito solúvel em solventes orgânicos pouco polares, como: clorofórmio, THF, 1,4-dioxano, e benzeno. Isso torna impossível a determinação das polaridades dos mesmos com esta sonda. A relativa basicidade da sonda é problemática, pKa do ácido conjuido em água = 8,37, (JACQUES, 1986) pois, esta pode ser protonada facilmente por traços de impurezas ácidas, ou quando o meio é tamponado por tampões como acetato ou mesmo fosfato. Tal protonação inibe o solvatocromismo, devido à diminuição da transferência de elétrons (entre o oxigênio de fenolato e o nitrogênio hetero-cíclico) (MARTINS et al., 2006).

Com o intuito de verificar o efeito do aumento da hidrofobicidade, e assim aumento da solubilidade da sonda em solventes menos polares, efetuou-se a síntese da sonda BuPM que possui cadeia n-butila ligada ao nitrogênio piridínico enquanto que MePM possui uma metila ligado ao mesmo, veja as estruturas de BuPM e MePM (Figura 3.3, Tabela 1.1 sonda de nº 3). A Tabela 4.1 mostra os dados de solvatocromismo das sondas MePM e BuPM em alguns solventes.

Tabela 4.1. Dados de solvatocromismo de MePM e BuPM em alguns solventes

	MePM ^a	BuPM
Solventes	$\lambda_{\text{máx}}$, nm	
água	442	444
metanol	509	496
etanol	510	513,8
2-propanol	545	549,5
DMSO	572	576,8
acetona	577	581,5
piridina	603	607
THF	- ^b	609
clorofórmio	- ^b	615

a Valores da literatura (MINCH e SHAH, 1977)

b. A MePM não é solúvel nestes solventes.

O aumento da hidrofobicidade da sonda resultou em solubilidade solúvel em THF, clorofórmio, e 1,4,-dioxano, sem diminuição do caráter solvatocrômico da mesma, ou seja, $\lambda_{\text{máx, piridina}} - \lambda_{\text{máx, água}}$ é praticamente o mesmo, 161 e 163 nm para MePM e BuPM, respectivamente.

Com o objetivo de reduzir o pKa, um grupo fortemente sacador de elétrons (NO₂) foi introduzido na posição orto ao oxigênio fenolato, veja estrutura na Figura 3.6. Baseando-se no pKa da sonda (MePM) e nos pKa's de 4-hidróxi-benzaldeído (7.66) e 4-hidróxi-3-nitro-benzaldeído (4.9), o pKa esperado da sonda BuPMNO₂ é de aproximadamente 6.

Esta sonda apresentou-se solúvel nos mesmos solventes nos quais a BuPM foi solúvel, entretanto seu solvatocromismo diminuiu, $\lambda_{\text{máx, piridina}} - \lambda_{\text{máx, etanol}} = 31$ e 93 nm para BuPMNO₂ e BuPM, respectivamente. A diminuição do solvatocromismo se deve principalmente à competição do grupo nitro e o anel heterocíclico positivo pelo par de elétrons do oxigênio fenolato, veja a Figura 4.1 (NIEDEBALSKA e GRUDA, 1990).

Figura 4.1. Estruturas de ressonância da BuPMNO₂

Outra possibilidade para reduzir o pKa da sonda é introdução de substituintes como os halogênios, cuja a competição pelo par de elétrons do oxigênio fenolato é menor. Por este motivo, duas outras mudanças foram realizadas:

- 1) Introdução de dois substituintes bromo em posição orto ao oxigênio fenolato, que tomando MePM como base, reduziu o valor de pKa para 4.9 aproximadamente;
- 2) Mudança da anel piridina para os anéis quinolina ou acridina, através da substituição do reagente 4-metil-piridina por 4-metil-quinolina ou 9-metilacridina, veja itens 3.3.1 e 3.3.4 da Parte Experimental. O valor de log P destes últimos é 1,22 e 2,61, respectivamente, o que significa que a sonda derivada de quinolina deve ser cerca de 25 vezes mais hidrofóbica do que a derivada de piridina, o que deve contribuir para o aumento da solubilidade em solventes menos polares, inclusive os aromáticos.

4.1.2. Sondas RPMBR₂

Nesta série de sondas o composto de partida 4-hidróxi-benzaldeído foi substituído pelo 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldeído com o intuito de obter sondas com pKa's menores do que MePM e BuPM; variou-se o comprimento da cadeia do iodeto de alquila de metila a 1-octila com o objetivo de obter sondas de caráter hidrofóbico crescente (Parte Experimental item 3.3.3).

A Figura 4.2, mostra o espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da sonda OcPMBR₂ que foi utilizado para confirmar as atribuições feitas nos espectros de RMN de ¹H e ¹³C. As semelhanças dos deslocamentos químicos, especialmente da porção aromática das moléculas da série RPMBR₂, fez com que as atribuições para as demais sondas fossem feitas por analogia à sonda OcPMBR₂.

Figura 4.2. Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da sonda OcPMBr₂ em DMSO-d₆, referência TMS.

Os pontos relevantes sobre as propriedades destas sondas são:

(i) como esperado, os pKa's destas sondas são idênticos, uma vez que valores de σ_{para} de Hammet dos grupos alquila são similares, ou seja, -0,17, -0,16, -0,15, para os grupos metila, 1-butila e 1-pentila, respectivamente, (COLEMAN e MURRAY, 1992) estes grupos estão ligados ao nitrogênio piridínico, por isso as pequenas diferenças entre seus efeitos indutivos são pequenas e pouco transmitidas ao oxigênio fenolato.

(ii) Como a solubilidade OcPMBr₂ em água é muito pequena, ela introduz incertezas na determinação do E_T em água e do log P da mesma. A estratégia utilizada para obtenção dos valores foi: para a determinação de E_T , foram preparadas misturas água-solvente orgânico (metanol, acetona, 1-propanol), ricas em água, $[A] = 40\text{-}52 \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a $\chi_A = 0,90 - 0,98$. Determinou-se a dependência de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ sobre a molaridade da água no meio. Tais relações são perfeitamente lineares e portanto, foram extrapolados para a concentração de água pura, 55,5 mol/L. Obteve-se convergência entre as linhas extrapoladas das três misturas binárias. Desta forma, foram obtidos os valores de $E_T(\text{OcPMBr}_2)$ em água nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60°C. Para a determinação do log P, a correlação linear de log P experimental das demais sondas, MePMBr₂, EtPMBr₂, BuPMBr₂, HxPMBr₂ versus o número de carbonos presentes na cadeia alquílica ligada ao

nitrogênio piridínico das mesmas permitiu a determinação do log P da OcPMBBr₂, por extrapolação.

O comportamento da sonda BuPMBBr₂ foi comparado ao das sondas BuPMNO₂ e BuPM, $\lambda_{\text{máx, piridina}} - \lambda_{\text{máx, etanol}} = 65, 31$ e 93 nm para BuPMBBr₂, BuPMNO₂ e BuPM, respectivamente. Isto indica que a introdução dos átomos bromo em *orto* ao oxigênio fenolato causou uma redução de aproximadamente 30 % no solvatocromismo, em relação a BuPM, comparado com 66% provocado pela introdução de um grupo nitro no mesmo esqueleto carbônico. Concluindo, a introdução dos bromos mostrou-se melhor alternativa para a redução do pKa, e com diminuição menor do solvatocromismo.

4.1.3. Sondas RQMBBr₂ e MeAMBr₂

Estas sondas foram sintetizadas com intuito de mudar a estrutura básica da sonda (MePMBBr₂) através da variação do número de anéis aromáticos ligados ao anel piridínico (anelação). Esta modificação influencia tanto na hidrofobicidade da sonda como nos valores de pKa das mesmas. O aumento do número de anéis leva a redução no pKa, veja Parte Experimental item 3.5. O pKa das mesmas diminui na ordem: MePMBBr₂ > RQMBBr₂ (R= metil, butil) > MeAMBr₂. A hidrofobicidade das mesmas segue a ordem MeAMBr₂ > MeQMBBr₂ > MePMBBr₂.

A Figura 4.3, mostra o espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (H COSY) da sonda BuQMBBr₂. A Figura 4.4 mostra o espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da mesma sonda.

Através destes, confirmaram-se as atribuições dos espectros de RMN de H¹ e ¹³C da sonda BuQMBBr₂. As semelhanças dos deslocamentos químicos, especialmente da parte aromática desta molécula, fez com que as atribuições para MeQMBBr₂ fossem realizadas por analogia.

Figura 4.3. Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (¹H COSY) da sonda BuQMBR₂ em DMSO, d₆, referência TMS.

Figura 4.4. Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) da sonda BuQMBR₂ em DMSO, d₆, referência TMS.

4.1.4. Líquidos iônicos

Dentre os líquidos iônicos mais estudados, encontram-se derivados dos cátions derivados de 1,3-dialquil-imidazólio. (BOWERS et al., 2004, WELTON, 1999, WILKES, 2002) Portanto, optou-se por estudar esta classe de compostos neste trabalho. O primeiro LI sintetizado foi o BMImCl, entretanto a temperatura de fusão do mesmo é superior à temperatura ambiente, p.f. = 67-69 °C. Desta forma, os estudos de polaridade da mesma só seriam possíveis em temperatura elevadas. Para contornar a situação, decidiu-se realizar a troca do contra-íon Cl⁻ por BF₄⁻ para obter o BMImBF₄ que é líquido a temperatura ambiente. A síntese deste composto leva a rendimentos não muito satisfatórios (Parte Experimental, item 3.4.2), devido as etapas de purificação que constituem extrações sucessivas com diclorometano da fase aquosa. Durante as extrações o BMImBF₄ é particionado entre as fases orgânica e aquosa durante as extrações, o que leva ao baixo rendimento.

Desejava-se, entretanto estudar os efeitos do aumento da cadeia alquílica (aumento da hidrofobicidade) nos LI sobre o fenômeno de solvatação. Optou-se pela substituição do grupo saturado na posição 1 pelo grupo alila, pois há relato na literatura que o p.f. de AliImelmCl é 17 °C. (ZHANG et al., 2005) Como mostra a parte Experimental, este LI quando seco, cristaliza muito lentamente, dando origem a um sólido de p. f. 52 °C. (GRANSTROM et al., 2008) Esta lentidão de cristalização permitiu, entretanto, determinar os valores de E_T(sonda) abaixo do p.f. do LI. Salientamos que o AliIBulmCl permanece líquido a temperatura ambiente mesmo depois de extensa secagem (Parte Experimental item 3.4.3). As vantagens destes foram: eliminação da etapa de troca iônica para obtenção de LI e rendimentos de 85 %.

Os três LIs sintetizados e estudados no presente trabalho já são conhecidos de estudos anteriores (DUPONT et al., 2004, ZHANG et al., 2005), portanto somente o espectro de RMN de ¹H foi obtidos para confirmar as estruturas dos mesmos.

Os valores das constantes de acoplamento dos hidrogênios da molécula de AliImelmCl foram confirmadas pelo espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (H COSY) (Figura 4.5). As constantes do AliIBulmCl foram feitas por analogia.

Figura 4.5. Espectro de correlação homonuclear de hidrogênio (H COSY) da sonda BuQMBr₂ em DMSO, d₆, referência TMS.

4.2. Estudo solvatocrômicos das sondas em solventes puros

4.2.1. Sondas RPMBr₂

Os valores de $E_T(\text{RPMBr}_2)$ para 34 solventes orgânicos, incluindo 18 próticos, 4 clorados e 12 apróticos polares, H₂O e D₂O determinados à 25°C encontram-se na Tabela 4.2. A correlação de $E_T(\text{RPMBr}_2)$ e $E_T(30)$ é linear, como mostra a Figura 4.6 e Equações 4.1 - 4.5, nelas dp corresponde ao desvio padrão e cc é o coeficiente de correlação.

Tabela 4.2. Polaridade empírica do solvente, E_T em kcal mol⁻¹, baseada no solvatocromismo de MePMBr₂, EtPMBr₂, BuPMBr₂, HxPMBr₂, OcPMBr₂ e RB.^{a, b}

	Solventes / Sondas	$E_T(\text{RPMBr}_2)$					$E_T(30)$ ^e
		MePMBr ₂	EtPMBr ₂	BuPMBr ₂	HxPMBr ₂	OcPMBr ₂	
1	H ₂ O	65,24	65,18	64,98	64,87	64,65 ^c	63,12
2	D ₂ O	65,57	65,38	65,06	64,98	- ^d	62,8

Continuação da Tabela 4.2.

Álcoois de cadeia alquílica linear							
3	metanol	58,56	58,54	58,47	58,41	58,40	55,4
4	etanol	56,03	55,78	55,60	55,57	55,56	51,9
5	1-propanol	54,80	54,63	54,41	54,41	54,38	50,7
6	1-butanol	54,15	53,92	53,75	53,76	53,74	49,7
7	1-hexanol	53,07	52,96	52,81	52,78	52,81	48,8
8	1-octanol	52,26	52,19	52,08	52,04	51,99	48,1
Álcoois de cadeia ramificada, outros álcoois, 2-alcoóxietais							
9	2-propanol	53,54	53,24	53,07	53,00	53,02	48,4
10	2-butanol	52,29	52,17	52,01	51,99	51,90	47,1
11	2-metil-2-propanol	50,59	50,58	50,40	50,30	50,30	43,3
12	3-metil-1-butanol	53,32	53,22	52,97	52,97	52,97	49
13	etilenoglicol	61,27	60,99	60,79	60,67	60,70	56,3
14	álcool benzílico	54,56	54,48	54,28	54,24	54,25	50,4
15	ciclohexanol	52,50	52,32	52,16	52,14	52,12	47,2
16	2-metóxi-etanol	56,97	56,64	56,43	56,35	56,28	52,0
17	2-etóxi-etanol	55,52	55,27	54,99	54,97	54,96	51,0
18	2-propóxi-etanol	54,60	54,39	54,18	54,22	54,22	50,64
19	2-butóxi-etanol	54,10	53,96	53,72	53,69	53,69	50,0
20	2-(2-metóxi-etóxi)-etanol	55,42	55,16	54,76	54,86	54,76	50,59
Solventes clorados e aromáticos							
21	clorofórmio	46,12	46,283	46,246	46,246	46,25	39,1
22	diclorometano	48,13	48,276	48,134	48,174	48,15	40,7
23	1,2-dicloroetano	48,55	48,625	48,522	48,542	48,52	41,3
24	clorobenzeno	- ^b	45,728	45,71	45,682	45,70	36,8
Solventes polares apróticos							
25	acetona	51,06	51,02	50,83	50,82	50,82	42,2
26	acetonitrila	53,19	53,02	52,87	52,84	52,83	45,6
27	DMAc	51,98	51,76	51,59	51,52	51,52	42,9
28	DMF	52,39	52,20	52,00	52,02	52,02	43,2
29	1,3-Dimetil-2-imidazolidinona	51,83	51,27	51,23	51,23	51,23	42,8
30	DMSO	53,38	53,13	52,92	52,92	52,91	45,1
31	1,4-Dioxano	45,69	45,69	45,65	45,73	45,65	36,0
32	acetato de etila	- ^b	47,69	47,61	47,59	47,55	38,1
33	etilenoglicol dimetil éter	48,72	48,52	48,32	48,32	48,30	37,4
34	nitrometano	53,14	53,02	52,85	52,82	52,83	38,2
35	piridina	49,66	49,57	49,40	49,37	49,40	46,3
36	THF	47,69	47,57	47,40	47,44	47,44	40,5

- a- Valores determinados à 25 °C.
 b- A MePMBr₂ não é solúvel em clorobenzeno e acetato de etila.
 c- por extrapolação veja Parte Experimental item 3.6
 d- não foi determinado pois exigiria o mesmo procedimento utilizado (extrapolação de misturas D₂O-solvente) para a determinação do valor em H₂O, descrito na Parte Experimental item 3.6
 e- literatura REICHARDT, 2003

Figura 4.6. Gráficos de $E_T(\text{RPMBR}_2)$ versus $E_T(30)$ para os solventes investigados.

$$E_T(\text{MePMBR}_2) = 21,774 + 0,668 E_T(30), \text{cc} = 0,9685, \text{dp} = 1,1230 \quad (4.1)$$

$$E_T(\text{EtPMBR}_2) = 21,394 + 0,674 E_T(30), \text{cc} = 0,9723, \text{dp} = 1,0875 \quad (4.2)$$

$$E_T(\text{BuPMBR}_2) = 21,547 + 0,667 E_T(30), \text{cc} = 0,9727, \text{dp} = 1,0753 \quad (4.3)$$

$$E_T(\text{HxPMBR}_2) = 21,676 + 0,664 E_T(30), \text{cc} = 0,9725, \text{dp} = 1,0657 \quad (4.4)$$

$$E_T(\text{OcPMBR}_2) = 22,873 + 0,637 E_T(30), \text{cc} = 0,9691, \text{dp} = 1,0112 \quad (4.5)$$

Todas as correlações são lineares porque todas as sondas são zwitteriônicas e a transição envolvida é da mesma natureza, $\pi \rightarrow \pi^*$. Ou seja, todas as merocianinas são sensíveis às mesmas interações soluto-solvente como a RB; por exemplo, interações Coulômbicas, dispersivas e de ligação de hidrogênio. Os coeficientes angulares das correlações são menores que 1, indicando que tais sondas são menos solvatocrômicas que a RB.

Este resultado, entretanto não revela o efeito que cada propriedade do solvente, por ex., acidez, dipolaridade, etc, sobre a resposta da sonda dada pelos valores de E_T . Esta racionalização foi alcançada através do uso da equação de multi-parâmetros de Taft-Kamlet-Abboud, que será apresentada detalhadamente no item 4.2.3.

4.2.2. Sondas RQMBr₂ e MeAMBr₂

Para as sondas RQMBr₂ e MeAMBr₂, o estudo solvatocrômico em solventes puros apontou resultados diferentes em relação aos da família RPMBr₂.

Os valores de $E_T(\text{RQMBr}_2)$ e $E_T(\text{MeAMBr}_2)$ para 37 solventes orgânicos, incluindo 18 próticos, 4 clorados e 12 apróticos polares e H₂O determinados à 25°C encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Polaridade do solvente, E_T em kcal mol⁻¹, baseada nas MeQMBr₂, BuQMBr₂, MeAMBr₂.^a

Solventes		$E_T(\text{MeQMBr}_2)$	$E_T(\text{BuQMBr}_2)^c$	$E_T(\text{MeAMBr}_2)$
1	H ₂ O	59,59	58,25	50,96
Álcoois de cadeia alquílica linear				
2	metanol	51,12	50,67	41,18
3	etanol	48,36	48,01	40,44
4	1-propanol	47,3	47,08	40,11
5	1-butanol	46,69	46,53	40,02
6	1-hexanol	45,84	45,76	39,96
7	1-octanol	45,32	45,11	39,97
Álcoois de cadeia ramificada, outros álcoois, 2-alcoóxi- etanois				
8	2-propanol	46,21	46,04	40,14
9	2-butanol	45,37	45,22	40,04
10	2-metil-2-propanol	43,68	43,52	39,97
11	2-metil-1-butanol	46,05	45,97	40,06
12	etilenoglicol	52,94	52,58	43,51
13	álcool benzílico	47,41	47,12	39,67
14	ciclohexanol	45,40	45,20	39,9
15	2-metóxi-etanol	48,45	48,28	40,40
16	2-etóxi-etanol	47,16	46,84	40,11
17	2-propóxi-etanol	46,51	46,26	40,03
18	2-butóxi-etanol	46,12	45,87	40,04
19	2-(2-metóxi-etóxi-etanol)	47,14	46,75	40,02

Continuação da *Tabela 4.3*

<i>Solventes clorados e aromáticos</i>				
20	clorofórmio	41,56	41,63	40,16
21	diclorometano	42,59	42,68	39,95
22	dicloroetano	41,66	42,71	40,01
23	clorobenzeno	41,18	41,2	44,05
24	benzene	40,82	40,85	46,21
25	tolueno	40,87	40,86	46,36
26	xilenos	- ^b	40,93	46,58
<i>Solventes polares apróticos</i>				
27	acetona	42,67	44,07	40,06
28	acetonitrila	44,27	46,00	40,54
29	DMAc	44,81	44,54	40,14
30	DMF	45,04	45,03	40,04
31	1,3-dimetil-2-imidazolidinona	44,72	44,41	39,97
32	DMSO	45,66	45,61	39,78
33	1,4-dioxano	41,39	41,38	46,39
34	acetato de etila	42,25	42,22	41,72
35	nitrometano	42,67	46,00	40,90
36	piridina	46,10	43,04	40,14
37	etilenoglicol dimetil éter	43,19	42,5	40,04
38	THF	42,12	42,07	40,50

a- Os valores de $E_T(30)$ são 36,8; 34,3; 33,9; 34,3; 34,5; 40,61 kcal mol⁻¹ para clorobenzeno, benzeno, tolueno, xilenos, dietil éter, e metil carbonato, respectivamente. Estes são necessários para a correlação de $E_T(\text{sonda})$ versus $E_T(30)$.

b- A MeQMBR₂ não é solúvel em xilenos.

c- Estudada nos solventes dietil éter e metil carbonato, os valores de $E_T(\text{BuQMBR}_2)$ são 41,22 e 42,11 kcal mol⁻¹, respectivamente.

A correlação de $E_T(\text{RQMBR}_2)$, $E_T(\text{MeAMBR}_2)$ e $E_T(30)$ mostrou-se *não linear*, como mostra a Figura 4.7 e Equações 4.6 a 4.8., onde dp é o desvio padrão e r^2 é o coeficiente de correlação múltipla. Alguns solventes são apontados nos gráficos com o intuito de mostrar as diferenças entre o comportamento das sondas RQMBR₂ e MeAMBR₂.

Figura 4.7. Gráficos de $E_T(\text{sonda})$ versus $E_T(30)$ para os solventes investigados, alguns solventes estão numerados nos gráficos: (1) água, (2) metanol, (3) DMSO, (4) 1,4-dioxano, (5) acetato de etila, (6) benzeno, respectivamente.

$$E_T(\text{MeQMBR}_2) = 61,297 - 1,226 E_T(30) + 0,019 E_T(30)^2, r^2 = 0,9626, dp = 0,731 \quad (4.6)$$

$$E_T(\text{BuQMBR}_2) = 55,473 - 0,949 E_T(30) + 0,016 E_T(30)^2, r^2 = 0,9619, dp = 0,698 \quad (4.7)$$

$$E_T(\text{MeAMBr}_2) = 129,854 - 3,885 E_T(30) + 0,042 E_T(30)^2, r^2 = 0,8990, dp = 0,853 \quad (4.8)$$

Possíveis explicações para tais comportamentos são:

(i) auto-associação das sondas de maior hidrofobicidade, ou seja, formação de dímeros ou agregados maiores. Assim, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos pertencem aos monômeros da sonda em solventes de maior polaridade, e aos agregados da mesma em solventes de menor polaridade; (NIEDEBALSKA e GRUDA, 1990) (ii) a sonda sofre isomerização *trans-cis* fotoinduzida dependente do solvente, os valores $\lambda_{\text{máx}}$ pertencem à forma *trans* em solvente de maior polaridade e à *cis* em solventes de menor polaridade, $\lambda_{\text{máx}} \text{ trans} > \lambda_{\text{máx}} \text{ cis}$, (TSUKADA et al., 1989); (iii) a energia de

transição envolvida (estado fundamental–estado excitado da sonda) reflete essencialmente a solvatação do estado fundamental que pode ser representada por duas formas canônicas, a zwitteriônica (ZW) e a quinonóidica (Q), veja a Figura 4.8. A contribuição destas estruturas de Lewis para o estado fundamental da sondas depende, sensivelmente, do número de anéis aromáticos presentes e do solvente.(REZENDE, 1997)

O estudo de tais possibilidades foi realizado para a série de sondas MePMB₂, MeQMB₂ e MeAMB₂, pois estes diferenciam entre si somente pelo aumento do número de anéis aromáticos em suas estruturas, portanto, a variação sistemática das estruturas pode ajudar a isolar o(s) efeito(s) responsável(veis) pelas correlações não lineares da Figura 4.7.

Figura 4.8. Formas limitantes (ZW↔Q), pKa aparente, log P aparente, e numeração dos carbonos das sondas estudadas

A análise de tais possibilidades é mostrada a seguir:

(i) **Auto-associação das sondas**

A correlação linear entre $E_T(\text{MePMBR}_2)$ e $E_T(30)$ é um exemplo que mostra que a auto-agregação da sonda RB (muito hidrofóbica), não acontece. Entretanto, a entalpia de dissolução de RB em alguns álcoois (por ex., etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol) sugerem que esta sonda sofre agregação acima da concentração de 2×10^{-4} mol/L, enquanto que em concentrações menores que 2×10^{-5} mol/L de sonda a agregação não acontece. (MACHADO et al., 1999) Estas condições, foram sempre seguidas nos experimentos envolvendo a sonda RB e, portanto, a possibilidade de agregação desta sonda pode ser eliminada.

Foi necessária, então testar a possível agregação das merocianinas. Existem evidências que mostram que algumas merocianinas, por exemplo, o fenolato de 4-[(E)2-(1-hidróxi-hexil-piridínio-4-il)etenil], podem se auto-associar em misturas de cicloexano-piridina 70:30, v/v, em concentrações de sonda $\geq 5 \times 10^{-5}$ mols/L. (NIEDBALSKA e GRUDA, 1990). Esta sonda, entretanto, é susceptível a agregação nesta mistura de baixa polaridade e permitividade relativa (ϵ_r) devido às interações por ligações de hidrogênio inter-molecular entre os grupos hidroxilas da sonda. (BINANALIMBELE e ZANA, 1989, LEE e HUANG, 1996, NAGARAJAN e WANG, 2000, PALEPU et al., 1993, PENFOLD et al., 1997) A solução proposta para a verificação da auto-associação de sondas é a validação da Lei de Beer, e análise dos espectros obtidos em um solvente que possua baixa ϵ_r e alta viscosidade e que, portanto propicia a formação de agregados. Um solvente com estas propriedades é o 2-etil-1-hexanol, com viscosidade de 9,8 mPa s a 20 °C e ϵ_r de 4,4. Este foi utilizado para verificar a agregação da merocianina fenolato de 4-[(E)2-(1-metil-nonil-piridínio-4-il)etenil]. Em concentração baixa ($7,4 \times 10^{-5}$ mol/L). O espectro desta sonda em 2-etil-1-hexanol apresenta um pico intenso em 575 nm e outro de menor intensidade em 482 nm, atribuídos ao monômero e dímero, respectivamente. O aumento da concentração para $2,9 \times 10^{-3}$ mol/L aumenta a intensidade do pico correspondente ao dímero, à custa da diminuição do pico do monômero, os dois espectros sobrepostos mostra um ponto isobéstico a cerca de 520 nm. (Morley et al., 1998). Como esta sonda é bastante hidrofóbica (log P calculado foi de 4,3, (ACD LABS, 1994)), ou seja, 166 vezes mais solúvel em n-octanol do que MeAMBr₂, e a faixa de concentração usada em seu estudo foi muito maior do que a utilizada normalmente em nossos estudos de solvatocromismo, entende-se que ambos os fatores contribuíram para a agregação da mesma.

As sondas MePMBr₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂ foram estudadas nos solventes etanol e acetona em função do aumento da concentração de sonda, como mostra o item 3.10 da Parte Experimental. Não foram observadas mudanças no formato da banda, $\lambda_{\text{máx}}$ em função do aumento da concentração de sonda, e os espectros não mostraram ponto isosbético. O mesmo comportamento foi observado para a sonda MeAMBr₂ (a mais hidrofóbica da série) em 2-etil-1-hexanol, como mostra a Figura 4.9. A Lei de Beer foi obedecida, $\text{Abs} = 0,1552 + 2136,4501 [\text{MeAMBr}_2]$, $\text{cc} = 0,9986$, $\text{dp} = 0,1617$. Este resultado mostrou que dentro das condições experimentais usadas no presente estudo, a auto-associação das sondas não ocorre, ou seja os comportamentos não lineares, Figura 4.7, não são devidos a este mecanismo.

Figura 4.9. Espectro de absorção da sonda MeAMBr₂ em diferentes concentrações em 2-etil-1-hexanol

(ii) Isomerização do isômeros *cis-trans* induzida por luz ou calor.

A isomerização térmica ou foto-induzida de merocianinas é um assunto bastante discutido na literatura (ABDEL KADER e STEINER, 1983, CATALAN et al., 1992, DENNIS et al., 1993, HAMMAM e EL NAHAS, 1998, HISAMOTO et al., 1998, MORLEY et al., 1998, STEINER et al., 1978). O ciclo de isomerização fotoquímico/protolítico da sonda MePM encontra-se na Figura 4.10 (HAMMAM e EL NAHAS, 1998).

Figura 4.10. Ciclo fotoquímico/protolítico sugerido para MePM. (HAMMAM e EL NAHAS, 1998)

A protonação do isômero *trans* (I), forneceu o produto *H⁺trans* (II), este sofre isomerização fotoinduzida formando *H⁺cis* (III). Este, depois de desprotonação produz (IV) o qual depois de absorção de luz é transformado novamente para (I); este último passo é *irreversível*. Em relação aos comprimentos de onda das formas mencionadas acima, sabe-se que as formas desprotonadas absorvem em λ maiores do que as formas protonadas. Isto acontece porque a protonação leva a ao desaparecimento da banda do CTC. Neste mesmo estudo, as espécies (I), (II) e (III) foram caracterizadas por RMN de ¹H. A isomerização *trans* → *cis* foi proposta para explicar a dependência sobre a composição do meio do espectro UV-Vís de outra merocianina, o fenolato de 2,6-di-(2-metil-propil)-4-[(*E*)2-(1-n-dodecil-quinolínio-4-il)etenil] cujas propriedades são log P 11.4,(ACD LABS 1994) e pKa aparente 7,86 (determinado em mistura metanol/água 70:30 , v/v) (HISAMOTO et al., 1998). O espectro de absorção desta sonda foi estudado em misturas binárias aquosas de metanol. Não foram observadas mudanças no $\lambda_{\text{máx}}$ ou na aparência do espectro em função de tempo, ou em função do aumento de volume de água até 50%, v/v. Acima deste volume, entretanto, a aparência do espectro mudou, primeiro havia dois picos cerca de 625 e 675 nm, depois uma banda larga com $\lambda_{\text{máx}}$ em ca. 630 nm, com dois ombros em ca. 575 e 725 nm. A intensidade da banda em 630 nm diminuiu em função do tempo. Este comportamento foi explicado como sendo uma ocorrência da

isomeria *trans* → *cis*, aparentemente pela protonação parcial, foto-catalisada, da sonda pela água (HISAMOTO et al., 1998).

Esta possibilidade, protonação seguida por isomerização *trans-cis*, foi testada para as sondas MePMB₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂. O espectro de cada uma delas foi obtido em misturas de metanol/água em função da variação da fração de volume de água no meio (0,5 e 0,67) em 25 e 60 °C, e em função do tempo (t = 1 hora). Os espectros obtidos não mostravam mudanças de formato da banda, ou diminuição de absorção ou $\lambda_{\text{máx}}$ (para uma mesma mistura e mesma temperatura). Estes resultados indicaram que a isomeria *trans-cis* não ocorre para as sondas estudadas nas condições utilizadas no estudo, portanto não é a razão do comportamento não linear.

(iii) Mudança, dependente do solvente e da sonda (pela anelação), da contribuição das formas canônicas, zwitteriônica e quinonóidica para o híbrido de ressonância

Os valores das constantes de acoplamento dos hidrogênios da ligação etenólica central (C₈-C₉) das merocianinas é sensível ao meio; elas diminuem em função da diminuição da polaridade do solvente. (ABBOTTO et al, 2003). De fato, para MePM, $J_{\text{H8-H9}}$ diminui na ordem: 16,12 Hz, metanol-*d*4 (TSUKADA et al., 1989); 15,20 Hz, DMSO-*d*6 (TADA E.B., 2004) e 14,64 Hz, diclorometano-*d*2 (ARMSTRON.DR et al., 1973, TSUKADA et al., 1989). Portanto, foram obtidos espectros de RMN de ¹H para as sondas nos solventes mencionados acima, com exceção do diclorometano-*d*2 que foi substituído pelo clorofórmio deuterado. Devido à baixa solubilidade de MePMB₂ e MeQMBr₂ neste último solvente, optou-se por estudar sondas mais hidrofóbicas e assim mais solúveis em CDCl₃, entretanto, que pudessem representar as sondas mencionadas. Foram estudadas OcPMB₂ e BuQMBr₂ como modelos para MePMB₂ e MeQMBr₂, respectivamente. O aumento da hidrofobicidade da sonda através do aumento da cadeia alquílica ligada ao nitrogênio piridínico não leva a mudança dos valores de J_{x-y} para as sondas MePMB₂ e OcPMB₂ ou BuQMBr₂ e MeQMBr₂ em um mesmo solvente, por exemplo DMSO-*d*6, veja Parte Experimental 3.3.3 e 3.3.4. A Tabela 4.4 mostra os valores de $J_{\text{H8-H9}}$ para OcPMB₂, BuQMBr₂ e MeAMBr₂ nos solventes de polaridade crescentes CDCl₃, DMSO-*d*6 e metanol-*d*4 a 300MHz a 25°C, veja numeração dos hidrogênios na Figura 4.8.

Tabela 4.4. Constante de acoplamento de RMN de ^1H , J (Hz) dos hidrogênios da ligação central C₈-C₉ para OcPMBBr₂, BuQMBBr₂ e MeAMBr₂.

Sonda / solvente	Constante de acoplamento, $J_{\text{H8-H9}}$ (Hz)		
	CDCl ₃	DMSO- <i>d</i> 6	Metanol- <i>d</i> 4
OcPMBBr ₂	15,0	15,8	15,9
BuQMBBr ₂	13,9	15,0	15,5
MeAMBr ₂	13,2	13,8	15,0

Para uma mesma sonda, os valores de $J_{\text{H8-H9}}$ diminuem em função da diminuição da polaridade do solvente; para diferentes sondas e um mesmo solvente, $J_{\text{H8-H9}}$ diminui em função da anelação (aumento de número de anéis). A redução das constantes de acoplamento reflete na redução concomitante do caráter de dupla na ligação C₈-C₉. Em outras palavras, *o caráter zwitteriônico da molécula diminui em função da diminuição da polaridade do solvente e do aumento do número de anéis benzênicos presentes.*

Em conclusão, os “desvios” observados na Figura 4.7 não são resultado de agregação das sondas estudadas, nem resultados de isomeria *trans-cis* foto-induzida, mas resultado da dependência da estrutura da sonda devido as variação da contribuição das formas canônicas (zwitteriônica e quinonóidica) para o híbrido de ressonância dependente da polaridade do solvente.

Estas conclusões são sustentadas por cálculos teóricos sobre as estruturas e propriedades eletrônicas das sondas MePMBBr₂, MeQMBBr₂ e MeAMBr₂. A estratégia empregada foi a seguinte: (a) as geometrias das sondas foram otimizadas utilizando método semi-empíricos RM1 e DFT em fase gasosa e em água usando o tratamento COSMO (ECKERT e KLAMT, 2002); b) a qualidade das otimizações foi conferida através da comparação dos comprimentos de ligação calculados e determinadas experimentalmente; c) os métodos RM1-CI/COSMO e DFT foram utilizados para calcular os $\lambda_{\text{máx}}$ em fase gasosa e em água. Os últimos valores foram comparados com os experimentais; d) conclusões sobre os comprimentos de ligação são suplementados pelos cálculos de ordem de ligação pelo método semi-empírico RM1.

Em relação aos pontos (a e b), na análise conformacional das três sondas utilizou-se mecânica molecular (UFF). Os confôrmeros de menor energia foram otimizados sem restrições geométricas através do uso de métodos semi-empíricos

RM1 e DFT (B3LYP/6-31+G(d,p)) em fase gasosa ou em contínuo polarizável, água; de agora em diante chamado de água, usando o tratamento COSMO (ECKERT e KLAMT, 2002, Rocha et al., 2006). A Figura 4.11 mostra vistas alternativas das estruturas otimizadas na fase gasosa e em água pelos dois métodos.

Figura 4.11. Geometrias otimizadas pelos métodos semi-empírico e DFT das sondas estudadas em fase gasosa (A) e em água (B).

Outras vistas para MeAMBr₂ são encontradas na Figura 4.12. As Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os comprimentos de ligação para MePMBr₂, MeQMBr₂ e MeAMBr₂, respectivamente juntamente com os dados de raio-X de compostos de estruturas similares.

Figura 4.12. Geometrias otimizadas pelos métodos semi-empírico e DFT da MeAMBr₂ em fase gasosa (A) e em água (B).

Tabela 4.5. Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MePMBBr₂ e dados cristalográficos de MePM.

	RM1	RM1/COSMO	DFT	DFT/COSMO	Dados raio-X ^a
O1-C2	1,216	1,246	1,232	1,263	1,304
C2-C3	1,464	1,431	1,473	1,447	1,421
C3-C4	1,336	1,361	1,360	1,376	1,370
C4-C5	1,448	1,409	1,437	1,419	1,404
C5-C6	1,446	1,407	1,437	1,420	1,408
C6-C7	1,336	1,362	1,359	1,373	1,379
C2-C7	1,464	1,430	1,477	1,452	1,414
C5-C8	1,360	1,432	1,399	1,435	1,439
C8-C9	1,426	1,353	1,402	1,371	1,346
C9-C10	1,362	1,436	1,399	1,434	1,441
C10-C11	1,440	1,404	1,444	1,424	1,405
C11-C12	1,357	1,383	1,362	1,373	1,359
C12-N13	1,392	1,372	1,375	1,363	1,353
N13-C14	1,393	1,374	1,377	1,362	1,347
C14-C15	1,356	1,384	1,361	1,373	1,361
C10-C15	1,442	1,405	1,442	1,423	1,407
N13-C16	1,469	1,484	1,463	1,474	1,479

Continuação da *Tabela 4.5.*

cc ^b	0,4250	0,9421	0,6701	0,9451	
-----------------	--------	--------	--------	--------	--

a- Dados de MePM, tirados da referência (DERIDDER et al., 1990)

b- Coeficiente da correlação (cc) do gráfico de comprimentos de ligação teóricos calculados versus comprimentos de ligação baseados nos dados de raio-X, excluindo-se a ligação O1-C2.

Tabela 4.6. Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MeQMBr₂

	RM1	RM1/COSMO	DFT	DFT/COSMO
O1-C2	1,215	1,238	1,231	1,260
C2-C3	1,465	1,440	1,448	1,454
C3-C4	1,335	1,352	1,359	1,372
C4-C5	1,448	1,422	1,438	1,422
C5-C6	1,450	1,420	1,438	1,421
C6-C7	1,335	1,352	1,360	1,374
C2-C7	1,465	1,440	1,474	1,449
C5-C8	1,359	1,404	1,398	1,430
C8-C9	1,430	1,377	1,405	1,377
C9-C10	1,361	1,407	1,398	1,431
C10-C11	1,438	1,406	1,434	1,413
C11-C12	1,353	1,378	1,360	1,375
C12-N13	1,389	1,369	1,368	1,352
N13-C14	1,405	1,399	1,396	1,391
C14-C15	1,409	1,411	1,428	1,431
C10-C15	1,453	1,434	1,471	1,456
N13-C16	1,470	1,482	1,461	1,471
C14-C20	1,409	1,417	1,410	1,413
C20-C19	1,380	1,370	1,387	1,384
C19-C18	1,395	1,408	1,401	1,408
C18-C17	1,380	1,371	1,386	1,382
C17-C15	1,401	1,411	1,412	1,419

Tabela 4.7. Valores dos comprimentos de ligação teóricos calculados (em Å) para MeAMBr₂ e dados cristalográficos de metilsulfato de 9,10-dimetilacridina, Me₂ASO₄.

	RM1	RM1/COSMO	DFT	DFT/COSMO	Dados raio-X ^a
O1-C2	1.214	1,227	1,225	1,256	-
C2-C3	1.467	1,452	1,482	1,453	-
C3-C4	1.334	1,342	1,355	1,369	-
C4-C5	1.452	1,442	1,442	1,426	-
C5-C6	1,455	1,440	1,442	1,427	-
C6-C7	1,333	1,341	1,356	1,368	-
C2-C7	1,467	1,452	1,478	1,458	-
C5-C8	1,350	1,371	1,390	1,420	-
C8-C9	1,447	1,422	1,416	1,389	-
C9-C10	1,345	1,361	1,385	1,414	-
C10-C11	1,456	1,452	1,466	1,447	1,401
C11-C12	1,408	1,407	1,421	1,429	1,430
C12-N13	1,408	1,403	1,397	1,385	1,370
N13-C14	1,407	1,401	1,395	1,388	1,376
C14-C15	1,409	1,409	1,423	1,428	1,430
C10-C15	1,453	1,447	1,463	1,450	1,396
N13-C16	1,463	1,471	1,458	1,468	1,493
C14-C20	1,402	1,408	1,415	1,415	1,418
C20-C19	1,386	1,380	1,385	1,385	1,349
C19-C18	1,392	1,397	1,408	1,408	1,395
C18-C17	1,386	1,380	1,382	1,382	1,357
C17-C15	1,392	1,400	1,419	1,418	1,412
C12-C24	1,402	1,409	1,414	1,414	1,417
C24-C23	1,386	1,379	1,386	1,386	1,356
C23-C22	1,392	1,398	1,407	1,407	1,402
C22-C21	1,387	1,379	1,382	1,382	1,354
C21-C11	1,392	1,399	1,420	1,420	1,419
cc ^b	0,7865	0,9001	0,9904	0,9865	

a- Dados de Me₂AcSO₄, tirados da referência (MESZKO et al., 2002)

b- Coeficiente da correlação (cc) do gráfico de comprimentos de ligação teóricos calculados versus comprimentos de ligação baseados nos dados de raio-X, excluindo-se a ligação C10-C11 e C10-C15.

Ambos os métodos empregados prevêm estruturas planares para MePMB₂, MeQMBr₂ em fase gasosa ou em água. Uma geometria não planar para MeAMBr₂ é prevista, entretanto, presumivelmente para reduzir as interações H_{C8}-H_{C21} de fator estérico (Figuras 4.8, 4.11 e 4.12).

Na literatura, não foram encontrados dados de raio-X para uma merocianina similar a merocianina baseada na acridina. Portanto, os comprimentos teóricos calculados da porção acridínica da molécula de MeAMBr₂ foi comparada aos comprimentos de ligação obtidos para o metilsulfato de 9,10-dimetilacridina, Me₂ASO₄; a numeração deste foi a mesma empregada para a porção acridínica da MeAMBr₂, veja a Figura 4.8. Para a comparação dos dados, excluíram-se da correlação as ligações C10-C11 e C10-C15, pois, esta porção da molécula de Me₂ASO₄ está ligada à -CH₃, enquanto que a sonda MeAMBr₂ é ligada à uma porção etenílica. Esta comparação, mesmo em fase gasosa pelo método DTF, apresentou boas correlações, (cc = 0,99).

Em relação ao ponto c, os comprimentos de onda calculados, $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$, em fase gasosa e água foram obtidos através de cálculos de excitação vertical de energia sobre as geometrias otimizadas das três sondas estudadas, e utilizando-se aproximação adiabática para a teoria de densidade funcional dependente de tempo (TDDFT), ou interação de configuração multieletrônica (MECI)(RUNGE e GROSS, 1984). O modelo COSMO foi utilizado para modelar os efeitos da água e os resultados encontram-se listados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Cálculo de excitação eletrônica, $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$, nm a partir das geometrias otimizadas de DFT e os valores experimentais correspondentes $\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$, nm em água.

sonda		RM1-CI	TDDFT
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$, nm	$\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$, nm, diferença (%) ^a	
MePMBBr ₂	438,3	497,0 (13)	482,7 (10)
MeQMBBr ₂	479,8	505,4 (5)	534,5 (11)
MeAMBr ₂	561,1	522,6 (-7)	582,9 (4)
cc		0,9999	0,9791

a – a diferença é dada por: $(\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}) / \lambda_{\text{max}}^{\text{exp}} \times 100$

As diferenças entre de $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$ e $\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$ são melhores que as encontradas na literatura, onde se encontram diferenciais de até 24%, (Guillaume et al., 2006). Para ambos os métodos utilizados, os valores de (cc) de $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$ versus $\lambda_{\text{max}}^{\text{exp}}$ são excelentes.

Para as três sondas empregadas, ambos RM1-CI e TDDFT indicaram a presença de uma transição dominante, π - π^* . Como mostra a Figura 4.13, o estado fundamental de todas as sondas na fase gasosa apresenta claro caráter quinonóidico (ligações- π em C5-C8 e C9-C10 de HOMO), enquanto que a correspondente no estado excitado apresenta caráter zwitteriônico (ligações- π em C8-C9 de LUMO). Para as sondas em água foi observada uma tendência diferente: O caráter do estado fundamental e excitado dependem do número de anéis benzênicos presentes. Observando-se as ligações- π C8-C9 dos HOMOs da MePMBBr₂ e MeQMBBr₂ é possível verificar que as mesmas possuem caráter zwitteriônico enquanto que as ligações- π de C5-C8 e C9-C10 da MeAMBr₂ possuem caráter quinonóidico. No estado excitado, MePMBBr₂ e MeQMBBr₂ apresentam caráter quinonóidico, enquanto que a MeAMBr₂ apresenta caráter zwitteriônico, veja a ligações- π C8-C9 do LUMO correspondente.

Figura 4.13. HOMO e LUMO calculados para as sondas estudadas.

Com relação ao item d, as conclusões a partir dos resultados de RMN de ^1H a respeito da ligação etenólica central de cada sonda foram apoiados por cálculos de ordem de ligação de C8-C9, onde um valor unitário corresponde a ligação simples (forma quinonóidica pura) enquanto que o valor 2 corresponde a ligação dupla (forma zwitteriônica pura) (ARMSTRON.DR et al., 1973). As ordens de ligação em fase gasosa e em água foram calculadas no estado fundamental (S_0 , RM1) e no primeiro estado eletrônico de excitação (S_1 , RM1-CI) através das geometrias otimizadas por DFT (ARMSTRON.DR et al., 1973); os resultados encontram-se na Figura 4.14. No estado fundamental em fase gasosa, todas as sondas possuem caráter quinonóidico, a excitação de (S_0 para S_1) aumenta o caráter zwitteriônico e a magnitude desta mudança diminui com a anelação. Em água, o estado fundamental de MePMBr₂ é previsto como zwitteriônico. Na excitação, a ordem de ligação de C8-C9 é reduzido, mas a sonda, ainda assim, permanece zwitteriônica. A mesma tendência é observada para MeQMBr₂, embora a redução da ligação C8-C9 seja menor do que a observada para MePMBr₂. Por outro lado, a ordem de ligação de C8-9 para MeAMBr₂ é a menor entre as sondas estudadas, e aumenta indo do estado fundamental ao estado excitado.

Figura 4.14. Ordens de ligação para MePMBBr₂, MeQMBBr₂ e MeAMBr₂ em água e em fase gasosa calculadas por RM1//DFT e RM1-CI//DFT, com e sem o tratamento de COSMO.

O momento dipolar das sondas no estado fundamental (μ_0) e estado excitado (μ_1) em água foi calculado por RM1 e RM1-CI em água (COSMO); seus valores encontram-se na Tabela 4.9. Para todas as sondas, **μ_0 é maior do que μ_1** , o que indica que o estado fundamental da sonda é mais sensível a polaridade do solvente do que o estado excitado, ou seja, solvatocromismo negativo deve ser observado em solventes polares, por exemplo, a água e álcoois, de fato observado (Figura 4.6 e 4.7). Os valores da diferença dos momentos dipolares, $\Delta\mu$, mostram que a resposta solvatocrômico das sondas à polaridade do meio diminui com a anelação, como é possível verificar nas Tabelas 4.2 e 4.3 os valores de $E_T(\text{sonda})$ para a água e os álcoois lineares.

Tabela 4.9. Momento dipolar das sondas nos estados fundamental (μ_0) e excitado (μ_1) calculados por RM1 e RM1-CI em água (COSMO).

Sondas	μ_0 (D)	μ_1 (D)	$\Delta\mu$
MePMBBr ₂	38,897	28,743	-10,15
MeQMBBr ₂	36,337	26,563	-9,77
MeAMBr ₂	28,472	25,039	-3,43

Em suma, os dados experimentais de RMN de ¹H, os resultados dos cálculos teóricos, incluindo comprimentos de ligação, ordem de ligação, $\lambda_{\text{máx}}$ e momentos dipolares mostram que o **adição de anéis** a estrutura básica MePMBBr₂ leva a uma **diminuição do caráter de dupla da ligação central etenílica dos estado fundamental e excitado**; a dependência desta mudança em função da polaridade do meio é responsável pelo fenômeno de inversão de solvatocromismo, negativo em solventes polares para positivo em solventes pouco polares, operante para as sondas MeQMBBr₂ e MeAMBr₂.

Como os efeitos foram isolados em termos de anelação, estas conclusões se aplicam também para a BuQMBBr₂, pois se observa comportamento muito semelhante a MeQMBBr₂ (Figura 4.7), e resultados de RMN ¹H compatíveis aos encontrados para MeQMBBr₂.

4.2.3. Equação modificada de Taft-Kamlet-Abboud

Os efeitos das propriedades dos solventes sobre um fenômeno químico, por ex., $E_T(\text{sonda})$, podem ser racionalizados em termo de equações multi-paramétricas, entre as quais destaca a de Taft-Kamlet-Abboud, para uma sonda em uma série de solventes (item Introdução 1.5). Desta forma, a equação (4.9) pode ser utilizada para a determinação das contribuições individuais de cada parâmetro de solvente para a resposta da sonda. Nesta o termo de cavidade foi descartado pelos motivos descritos anteriormente: (KAMLET et al., 1983, MARTINS et al., 2006)

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} \quad (4.9)$$

Decidimos investigar se a lipofilicidade dos solventes (que não é contabilizada pela equação 4.9) deve ser levada em conta, como mostra a equação 4.10:

$$E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} + p \log P_{\text{solv}} \quad (4.10)$$

O termo de $\log P_{\text{solv}}$ representa o coeficiente de partição do solvente entre 1-octanol e água; ambos os solventes mutuamente saturados. Este termo foi incluído por analogia a relações de energia livre de solvatação para solutos. (ABRAHAM, 1993, KATZ et al., 1989)

A Tabela 4.10 contém os valores dos parâmetros dos solventes utilizados nas regressões multilíneas para as sondas estudadas.

Tabela 4.10. Parâmetros dos solventes: π^*_{solv} , α_{solv} , β_{solv} e $\log P_{\text{solv}}$ (KAMLET et al., 1983, TADA, 2005))

Solvente	π^*_{solv}	β_{solv}	α_{solv}	$\log P_{\text{solv}}$
H ₂ O	1,09	0,47	1,17	-1,38
metanol	0,60	0,66	0,98	-0,77
etanol	0,54	0,75	0,86	-0,31
1-propanol	0,52	0,78	0,82	0,25
1-butanol	0,47	0,82	0,79	0,88
1-hexanol	0,45	0,83	0,78	2,05
1-octanol	0,40	0,84	0,77	3,00
2-propanol	0,48	0,86	0,80	0,05
2-butanol	0,4	0,86	0,80	0,61
2-metil-2-propanol	0,41	0,93	0,72	0,35
2-metil-1-butanol	0,4	0,86	0,80	1,16
etilenoglicol	0,92	0,52	0,90	-1,36
álcool benzílico	0,98	0,52	0,60	1,10
ciclohexanol	0,45	0,84	0,66	1,23
2-metoxietanol	0,72	0,72	0,77	-0,77
2-etoxietanol	0,66	0,72	0,66	-0,32
2-propoxietanol	0,59	0,74	0,63	0,31
2-butoxietanol	0,57	0,76	0,59	0,83
2-(2-metoxi-etoxi-etanol)	0,68	0,78	0,68	-1,18
clorofórmio	0,69	0,10	0,20	1,97
diclorometano	0,73	0,10	0,13	1,25
dicloroetano	0,81	0,1	0	1,48
clorobenzeno	0,68	0,07	0	2,84
acetona	0,62	0,48	0,08	-0,24
acetonitrila	0,66	0,40	0,19	-0,34
DMAc	0,88	0,76	0	-0,77
DMF	0,88	0,69	0	-1,01
DMSO	1,00	0,76	0	-1,35
1,4-dioxano	0,49	0,37	0	-0,27
acetato de etila	0,45	0,45	0	0,73
nitrometano	0,75	0,06	0,22	-0,35
piridina	0,87	0,64	0	0,65
THF	0,55	0,55	0	0,46
etilenoglicol dimetil éter	0	0,53	0	-0,21
benzene	0,55	0,1	0	2,13
tolueno	0,49	0,11	0	2,73
xilenos	0,47	0,12	0	-

Continuação da *Tabela 4.10*

formamida	0,97	0,48	0,77	-1,51
HMPA	0,87	1,05	0	0,28
1-metil-2-pirrolidinona	0,92	0,77	0	-0,38
2,2,2-trifluoretanol	0,73	0	1,51	0,41
3-fenil-1-propanol	0,95	0,55	0,53	1,88
1-pentanol	0,40	0,86	0,84	1,51
2-butanona	0,67	0,48	0,06	0,29
N-metilformamida	0,9	0,8	0,62	-0,97
anisol	0,73	0,22	0	2,11
benzonitrila	0,9	0,41	0	1,56
acetato de butila	0,5	0,45	0	1,78
ciclohexanol	0	0	0	3,44
benzoato de etila	0,74	0,41	0	2,64
propionato de etila	0,47	0,42	0	1,21
heptano	-0,02	0	0	4,66
hexano	-0,08	0	0	3,90
acetato de metila	0,56	0,42	0	0,18
carbonato de propileno	0,83	0,4	0	-0,41
2-fenil-etanol	0,88	0,61	0,64	1,36
tetrahidropirano	0,51	0,54	0	0,95
éter etílico	0,27	0,47	0	0,89
1,1,1-tricloroetano	0,49	0	0	2,49
nitrobenzeno	1,01	0,39	0	1,85
ácido acético	0,64	0,45	1,12	-0,17
cloroacetato de etila	0,7	0,35	0	-0,38
éter butílico	0,27	0,46	0	3,21
1,2-dicloroetano	0,81	0	0	2,12
butirolactona	0,87	0,49	0	-0,64
tributilamina	0,16	0,62	0	4,46
dimetil-benzilamina	0,49	0,57	0	1,98
ciclopentanona	0,76	0,52	0	0,38
éter dibenzílico	0,8	0,41	0	3,31

A equação 4.10 tem uma variável a mais que a equação 4.9 o que pode levar, em princípio, a uma melhoria nas correlações. Assim, o enfoque empregado foi baseado nos princípios estatísticos, como discutimos a seguir:

(1) Usar um número suficiente de dados solvatocrômicos para garantir correlações estatisticamente válidas;

(2) Usar um procedimento que acrescente os descritores em etapas. Por exemplo, E_T (sonda) é correlacionado com dois parâmetros, depois com três e depois quatro parâmetros do solvente. Após cada passo, analisa-se se a introdução do novo descritor levou, ou não a uma melhoria no coeficiente da correlação múltipla.

Em relação ao ponto 1, foram estudados dados solvatocrômicos de 25 sondas, são elas: as $RPMBr_2$, $RQMBr_2$, MePM, RB, WB, QB e sondas P1 a P13, veja a

Figura 4.16. Os dados de solvatocromismo utilizados na análise encontram-se nas Tabelas 4.2 e 4.3 para as sondas sintetizadas neste trabalho e na literatura para as demais. (NOVAKI e EL SEOUD, 1996, REICHARDT, 2003) O número de solventes testados em cada sonda foi suficiente (≥ 20) para garantir a correlações estatísticas válidas. (KAMLET et al., 1983)

Figura 4.15. Estruturas das sondas empregadas na análise de multi-correlação equação 4.10: **QB**, 1-metil-8-óxido-quinolínio ; **P1**, 2,6-difenolato de {4-[4-(4-carboxilato-fenil)-2,6-difenil]-1-piridínio} de sódio; **P2**, 2,6-difenilfenolato de 4-{2,4,6-tris[(4-metasulfonil)fenil]-1-piridínio}; **P3**, azul de fenol; **P4**, N-(4-nitrofenil)-pirrolidina; **P5**, N-(4-nitrofenil)-piperidina; **P6**, piridazina; **P7**, 4-nitrofenol, **P8**, N-metil-4-nitroanilina, **P9**, N-etil-4-nitro-anilina, **P10**, N-i-propil-4-nitroanilina, **P11**, N,N-di-4-nitroanilina, **P12**, 3-metil-4-nitroanilina, **P13**, iodeto de N-etil-4-carbometóxi-piridínio (NOVAKI e EL SEOUD, 1996).

Como, a escolha das sondas foi baseada nas diferentes classes químicas que elas pertencem, era esperado que as diferenças nas contribuições dos mecanismos de solvatação (ligação de hidrogênio, interações por dipolo-dipolo, etc.) pudessem ser diferenciadas.

Desta forma, analisaremos primeiramente os resultados com relação aos coeficientes obtidos da aplicação da equação 4.10. Estes se encontram na tabela 4.11. Eles permitem a comparação da resposta das sondas diferentes a *uma mesma* propriedade do solvente, ou seja, a comparação dos coeficientes de regressão

relacionados a acidez, basicidade, etc. da equação 4.10. Estes, entretanto, não podem ser comparados diretamente para a solvatação de *sondas diferentes*: (a) com (s) ou com (p), por exemplo. A razão é que as propriedades testadas (π^*_{solv} , α_{solv} , etc.) não tem a mesma escala. Para a comparação direta, faz-se a comparação dos coeficientes padronizados, chamados de $\beta_{\text{estatístico}}$ fornecidos pelo programa Statistica, este coeficiente é obtido através da subtração dos coeficientes da regressão (valores da Tabela 4.11) pela média e posterior divisão pelo desvio padrão (HILL e LEWICKI, 2006). A tabela 4.12 mostra os valores de $\beta_{\text{estatístico}}$ obtidos para as sondas estudadas. A discussão a seguir é baseada em $|\beta_{\text{estatístico}}|$, já que este pode ter valores positivos ou negativos.

Tabela 4.11. Resultados da aplicação da equação (4.10): $E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a \alpha_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}} + p \log P_{\text{solv}}$, para as sondas estudadas.

sonda	constante	s	a	b	p
MePMB ₂	42,73	9,61	8,79	0,35	-089
EtPMB ₂	42,61	9,72	8,72	0,19	-0,81
BuPMB ₂	42,98	9,32	8,57	-0,14	-0,76
HxPMB ₂	43,07	8,85	8,18	0,35	-0,78
OcPMB ₂	43,04	9,23	8,47	0,08	-0,78
RB	31,72	13,24	14,43	-0,24	-0,34
WB	40,97	13,13	14,05	-0,73	-0,46
QB	48,36	6,21	8,58	0,17	-0,08
MePM	41,28	8,87	11,30	-1,09	-0,56
MeQMBr ₂	40,42	5,55	7,50	- 1,94	- 0,91
BuQMBr ₂	41,61	-2,89	4,49	-0,90	-0,99
MeAMBr ₂	46,99	-2,51	1,32	- 7,02	- 0,57
P1	37,16	8,62	12,35	-2,24	-1,12
P2	26,38	14,36	12,62	1,83	0,48
P3	51,72	-3,75	-1,27	-0,42	0,02
P4	76,36	-7,43	-1,86	2,05	0,25
P5	78,73	-7,43	-1,93	1,28	0,26
P6	85,22	3,48	5,74	-0,83	0,19
P7	100,46	-6,01	-0,51	-7,14	-0,11
P8	82,40	-7,48	-1,12	-4,52	0,06

Continuação da *Tabela 4.11*

P9	82,30	-8,09	-0,77	-4,14	0,42
P10	80,86	-6,91	-1,14	-3,70	0,25
P11	77,05	-7,70	-1,26	0,59	0,26
P12	87,33	-6,12	-0,88	-8,92	0,09
P13	54,45	14,94	19,53	-0,74	0,11

Tabela 4.12. Resultado da aplicação da equação (4.10) $E_T(\text{sonda}) = \text{Constante} + s(\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + a\alpha_{\text{solv}} + b\beta_{\text{solv}} + p\log P_{\text{solv}}$, em termos dos coeficientes $\beta_{\text{estatístico}}$ para as sondas estudadas.

probe	$\beta_{\text{estatístico}} (s)$	$\beta_{\text{estatístico}} (a)$	$\beta_{\text{estatístico}} (b)$	$\beta_{\text{estatístico}} (p)$	r^2	n^a
MePMBr ₂	0,46 (± 0,07)	0,81 (± 0,06)	0,02 (± 0,07)	-0,24 (± 0,07)	0,9258	32
EtPMBr ₂	0,47 (± 0,07)	0,82 (± 0,06)	0,01 (± 0,07)	-0,22 (± 0,07)	0,9284	32
BuPMBr ₂	0,44 (± 0,07)	0,80 (± 0,06)	-0,01 (± 0,07)	-0,21 (± 0,07)	0,9334	32
HxPMBr ₂	0,46 (± 0,08)	0,81 (± 0,07)	0,02 (± 0,07)	-0,22 (± 0,08)	0,9221	32
OcPMBr ₂	0,43 (± 0,07)	0,79 (± 0,06)	-0,01 (± 0,07)	-0,22 (± 0,07)	0,9317	32
MePM	0,43 (± 0,09)	0,92 (± 0,08)	-0,06 (± 0,08)	-0,15 (± 0,07)	0,9542	26
MeQMBr ₂	0,32 (± 0,07)	0,78 (± 0,08)	-0,14 (± 0,10)	-0,30 (± 0,09)	0,8713	36
BuQMBr ₂	0,28 (± 0,06)	0,82 (± 0,07)	-0,23 (± 0,09)	-0,35 (± 0,08)	0,9011	36
MeAMBr ₂	-0,20 (± 0,17)	0,19 (± 0,17)	-0,69 (± 0,22)	-0,25 (± 0,18)	0,6390	34
RB	0,47 (± 0,09)	0,80 (± 0,06)	0,03 (± 0,06)	-0,06 (± 0,09)	0,8677	57
WB	0,37 (± 0,07)	0,80 (± 0,06)	-0,02 (± 0,09)	-0,08 (± 0,08)	0,9412	25
QB	0,29 (± 0,07)	0,85 (± 0,06)	0,01 (± 0,07)	-0,02 (± 0,10)	0,9415	24
P1	0,28 (± 0,06)	0,88 (± 0,05)	-0,08 (± 0,05)	-0,14 (± 0,06)	0,9704	19
P2	0,41 (± 0,07)	0,89 (± 0,07)	0,08 (± 0,08)	0,08 (± 0,09)	0,9500	20
P3	-0,84 (± 0,18)	-0,13 (± 0,06)	0,09 (± 0,09)	0,02 (± 0,19)	0,9459	23
P4	-0,70 (± 0,12)	-0,34 (± 0,09)	0,23 (± 0,10)	0,12 (± 0,15)	0,8867	24
P5	-0,67 (± 0,12)	-0,32 (± 0,09)	0,13 (± 0,11)	0,12 (± 0,15)	0,8880	23
P6	0,34 (± 0,06)	0,86 (± 0,03)	-0,09 (± 0,05)	-0,11 (± 0,07)	0,9902	20
P7	-0,52 (± 0,09)	-0,07 (± 0,06)	-0,73 (± 0,07)	0 (± 0,12)	0,9491	23
P8	-0,72 (± 0,06)	-0,22 (± 0,05)	-0,54 (± 0,07)	0,03 (± 0,09)	0,9672	21
P9	-0,74 (± 0,12)	0,14 (± 0,11)	-0,48 (± 0,13)	0,02 (± 0,18)	0,8748	21
P10	-0,68 (± 0,05)	-0,23 (± 0,04)	-0,45 (± 0,05)	0,14 (± 0,08)	0,9777	21
P11	-0,86 (± 0,06)	-0,29 (± 0,05)	0,08 (± 0,07)	0,16 (± 0,09)	0,9664	21
P12	-0,50 (± 0,04)	-0,15 (± 0,04)	0,86 (± 0,04)	0,04 (± 0,05)	0,9833	20
P13	0,30 (± 0,08)	0,85 (± 0,05)	-0,02 (± 0,06)	-0,15 (± 0,11)	0,9746	20

a- Número de solventes testados.

Vários pontos devem ser comentados;

- Em relação à magnitude dos valores de $\beta_{\text{estatístico}}$ de basicidade (b) e lipofilicidade (p). Os valores de $\beta_{\text{estatístico}}$ de (p) > $\beta_{\text{estatístico}}$ de (b) para as sondas RPMB₂, MePM, MeQMB₂, BuQMB₂, RB, WB, P1 e P11 e P13. Estes resultados indicam que estas sondas são mais sensíveis à lipofilicidade do solvente do que a sua basicidade. As sondas as quais $\beta_{\text{estatístico}}$ de (b) > $\beta_{\text{estatístico}}$ de (p) são aquelas que possuem hidrogênio ácido e que devem ser realmente sensíveis a basicidade do solvente, são elas as sondas P7, P8, P9, P10 e P12. Na verdade, estas últimas são utilizadas como indicadores de β_{solv} porque seu comportamento solvatocrômico é dominado pela basicidade (KAMLET et al., 1983).

- Qual é o número *mínimo* de variáveis que descreve satisfatoriamente a dependência de $E_T(\text{sonda})$ sobre as propriedades do solvente? Para responder tal pergunta a partir dos dados da Tabela 4.11, serão necessários 75 regressões, uma vez que são três equações para cada uma das vinte e cinco sondas mostradas na referida Tabela; a primeira com dois, a segunda com três, e última com quatro parâmetros. Foi adotado, conseqüentemente, um procedimento simplificado, porém representativo. As sondas foram divididas em classes, e uma sonda de cada grupo teve seus dados analisados (MARTINS et al., 2006). Para tanto, a sonda BuPMB₂ foi utilizada como modelo para as merocianinas, RB representou WB e QB, e P7 foi modelo para as sondas de P8 a P12, veja os resultados nas Tabelas 4.13 a 4.15.

Tabela 4.13. Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda BuPMB₂

	equação aplicada:	r ²
E _T (BuPMBBr ₂) = a α _{solv} + s (π [*] _{solv} +dδ)		
β _{estatístico} (a)	0,78 (±0,06)	0,9140
β _{estatístico} (s)	0,52 (±0,07)	
E _T (BuPMBBr ₂) = a α _{solv} + s (π [*] _{solv} +dδ) + p log P _{solv}		
β _{estatístico} (a)	0,79 (±0,05)	0,9337
β _{estatístico} (s)	0,44 (±0,06)	
β _{estatístico} (p)	-0,21 (±0,07)	

Continuação da *Tabela 4.13*.

$E_T(\text{BuPMBBr}_2) = a \alpha_{\text{solv}} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + b \beta_{\text{solv}}$		
$\beta_{\text{estatístico}} (a)$	0,77 ($\pm 0,07$)	0,9139
$\beta_{\text{estatístico}} (s)$	0,56 ($\pm 0,06$)	
$\beta_{\text{estatístico}} (b)$	0,02 ($\pm 0,07$)	
$E_T(\text{BuPMBBr}_2) = a \alpha_{\text{solv}} + s (\pi^*_{\text{solv}} + d\delta) + p \log P_{\text{solv}} + b \beta_{\text{solv}}$		
$\beta_{\text{estatístico}} (a)$	0,80 ($\pm 0,06$)	0,9338
$\beta_{\text{estatístico}} (s)$	0,44 ($\pm 0,07$)	
$\beta_{\text{estatístico}} (p)$	-0,21 ($\pm 0,07$)	
$\beta_{\text{estatístico}} (b)$	-0,13 ($\pm 0,07$)	

Tabela 4.14. Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda RB

	equação aplicada:	r ²
E _T (30) = a α _{solv} + s (π* _{solv} +dδ)		
β _{estatístico} (a)	0,81 (±0,05)	0,8668
β _{estatístico} (s)	0,43 (±0,05)	
E _T (30) = a α _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + p log P _{solv}		
β _{estatístico} (a)	0,81 (±0,05)	0,8673
β _{estatístico} (s)	0,47 (±0,09)	
β _{estatístico} (p)	0,06 (±0,09)	
E _T (30) = a α _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + b β _{solv}		
β _{estatístico} (a)	0,80 (±0,06)	0,8671
β _{estatístico} (s)	0,02 (±0,06)	
β _{estatístico} (b)	0,42 (±0,05)	
E _T (30) = a α _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + p log P _{solv} + b β _{solv}		
β _{estatístico} (a)	0,47 (±0,09)	0,8677
β _{estatístico} (s)	0,80 (±0,06)	
β _{estatístico} (p)	0,03 (±0,06)	
β _{estatístico} (b)	-0,06 (±0,09)	

Tabela 4.15. Resultados do efeito da variação do número de parâmetros à análise de regressão múltipla linear para a sonda P7

	equação aplicada:	r ²
E _T (P7) = b β _{solv} + s (π* _{solv} +dδ)		
β _{estatístico} (b)	-0,74 (±0,07)	0,9448
β _{estatístico} (s)	-0,49 (±0,06)	
E _T (P7) = b β _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + p log P _{solv}		
β _{estatístico} (b)	-0,74 (±0,07)	0,9448
β _{estatístico} (s)	-0,49 (±0,09)	
β _{estatístico} (p)	0 (±0,11)	
E _T (P7) = b β _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + a α _{solv}		
β _{estatístico} (b)	-0,72 (0,07)	0,9485
β _{estatístico} (s)	-0,49 (0,06)	
β _{estatístico} (a)	-0,07 (0,06)	
E _T (P7) = b β _{solv} + s (π* _{solv} +dδ) + p log P _{solv} + a α _{solv}		
β _{estatístico} (b)	-0,73 (±0,07)	0,9491
β _{estatístico} (s)	-0,52 (±0,10)	
β _{estatístico} (p)	-0,01 (±0,08)	
β _{estatístico} (a)	-0,08 (±0,06)	

Os resultados da Tabela 4.13 mostram que o comportamento da sonda BuPMB r_2 é satisfatoriamente descrito pelos dois parâmetros α_{solv} e π^*_{solv} . A inclusão do terceiro parâmetro $\log P_{\text{solv}}$ resulta em melhoria dos valores de r^2 , esta melhoria é menor para o caso da inclusão de β_{solv} como um terceiro parâmetro. O uso da equação com quatro parâmetros não mostrou uma melhoria significativa.

Para as sondas RB e P7, cujos resultados encontram-se nas Tabelas 4.14 e 4.15, respectivamente, é possível verificar que o dois parâmetros descrevem satisfatoriamente o fenômeno observado. Para RB, a descrição de $E_T(30)$ é bem representada pelos parâmetros α_{solv} e π^*_{solv} , enquanto para P7 os parâmetros são β_{solv} e π^*_{solv} .

Para as sondas BuPMB r_2 e RB, é possível que a baixa significância de β_{solv} se deva as interações ineficiente entre o solvente (como doador de elétrons) e o nitrogênio quaternário heterocíclico da sonda zwitteriônica. Esta explicação pode ser

corroborado pelo efeito de íons sobre a estrutura da água: enquanto que o íon $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ não perturba tal estrutura, o $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ aumenta a estruturação da água devido à hidratação hidrofóbica dos grupos alquilas. (EL SEOUD, 1997) Outro exemplo é a equação linear múltipla que descreve a energia livre de Gibbs para a transferência de haletos de tetralquilamônio entre água e misturas binárias aquosas. A inclusão de β_{solv} não levou a melhoria e, portanto, este parâmetro foi removido da equação. (TAFT et al., 1985)

Como esperado, a basicidade e a dipolaridade/polarizabilidade do solvente são responsáveis pela descrição da solvatação de P7. As sondas P7 a P10 e P12, devido alta sensibilidade a acidez do solvente foram utilizadas para a determinação do parâmetro de acidez do solvente. (KAMLET et al., 1983)

As merocianinas RPMBr_2 são menos solvatocrômicas que as sondas RB, dado observados através do coeficiente angular da correlação linear de $E_T(\text{RPMBr}_2)$ versus $E_T(30)$, por volta de 0,65 (equações 4.4 a 4.5), entretanto a resposta individual às propriedades dos solventes das mesmas não é muito diferente da sonda RB, veja os resultados de $\beta_{\text{estatísticos}}$ de s , a e b , Tabela 4.12. Estas sondas, entretanto, apresentam-se mais sensíveis a hidrofobicidade do solvente.

Com base nestes resultados pode-se afirmar que as sondas RPMBr_2 podem substituir a sonda RB, em medidas onde a acidez do meio pode ser um problema para a última devido à protonação do oxigênio fenolato e posterior perda da resposta solvatocrômica.

Em relação à sonda MePM, a introdução dos dois substituintes bromos em posição orto ao oxigênio fenolato, como esperado, provocou a diminuição do $\beta_{\text{estatístico}}$ de a , devido ao menor pK_a das sondas resultantes e, provocou aumento do $\beta_{\text{estatístico}}$ de p pois, o bromo é também mais lipofílico do que o hidrogênio. (MEYLAN e HOWARD, 1995)

Para as sondas RPMBr_2 não foram observadas diferenças significativas ou crescentes em relação aos $\beta_{\text{estatístico}}$ de p com o aumento da hidrofobicidade das sondas (veja valores de $\log P$ da RPMBr_2 na Parte Experimental item 3.6), e isto revela também que a transição envolvida na excitação dessas sondas não sofre influências do grupo alquila ligado ao nitrogênio piridínico. Este efeito, entretanto, é bastante diferente quando a hidrofobicidade da sonda é acrescida através do aumento dos números de anéis à estruturas básica da merocianina RPMBr_2 . Os

valores de $\beta_{\text{estatístico}}$ de p (MeQMBr₂ e BuQMBr₂) > $\beta_{\text{estatístico}}$ de p (MePMBr₂ e BuPMBr₂), o que indica que o aumento da hidrofobicidade da sonda pela anelação afeta diretamente a energia da transição envolvida na excitação das RQMBr₂.

A aplicação da equação para MeAMBr₂ não foi bem sucedida pelos motivos apontados no item 4.2.2, e porque $E_T(\text{MeAMBr}_2)$ permanece praticamente constante mesmo em solventes de características bastante distintas (Tabela 4.16).

Tabela 4.16. Valores de $E_T(\text{MeAMBr}_2)$ e propriedades de alguns solventes utilizados na aplicação da equação 4.10.

solvente	$E_T(\text{MeAMBr}_2)$	π^*_{solv}	α_{solv}	β_{solv}	$\log P_{\text{solv}}$
2-butanol	40,04	0,40	0,80	0,86	0,61
2-propoxietanol	40,03	0,59	0,63	0,74	0,31
N,N-dimetilformamida	40,04	0,88	0	0,69	-1,01
piridina	40,04	0,87	0	0,64	0,65
clorobenzeno	40,05	0,68	0	0,07	2,84

Em resumo, a equação de Taft-Kamlet-Abboud pode ser expandida com a adição do termo de hidrofobicidade do solvente (descrito por $\log P_{\text{solv}}$ ou outro coeficiente de mesma natureza). Pelo menos para as merocianinas utilizadas neste trabalho, com exceção a MeAMBr₂, o termo de basicidade do solvente pode ser desconsiderado.

Portanto, removido da equação, e portanto a polaridade dessas sondas pode ser contabilizado pelos parâmetros de acidez, dipolaridade/polarizabilidade e hidrofobicidade do solvente.

4.3. Estudo termo-solvatocrômico das sondas em misturas binárias aquosas

Resumo do trabalho realizado

O estudo de termo-solvatocromismo teve como objetivo entender o papel da temperatura na solvatação em solventes puros e misturas binárias aquosas. A BuQMBr₂ foi a primeira sonda a ter o estudo de termo-solvatocromismo realizado para cinco misturas aquosas de álcoois: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e 2-metil-2-propanol. Todos são miscíveis com água em todas as proporções e nas temperaturas estudadas (Parte Experimental item 3.8). Para as sondas RPMBr₂,

foram estudadas misturas de água com dois solventes próticos, metanol e 1-propanol, e dois solventes apróticos polares, acetonitrila e DMSO; as interações deste último com a água são mais fortes do que as da água-água (CABRAL et al., 2000, CATALAN et al., 2001, MARTINS et al., 2006, SHIN et al., 2001).

Para as sondas MeQMBr₂ e MeAMBr₂, reduziu-se o número de misturas aquosas estudadas para as de 1-propanol e DMSO, pois, o intuito era verificar o efeito do aumento da hidrofobicidade pela anelação adicionando-se à comparação a sonda MePMBr₂.

Como aplicação das sondas como modelos simples para descrever fenômenos químicos, as sondas RB e MePM foram estudadas em misturas de tetrametiuréia e água. Os resultados obtidos pela aplicação do modelo de solvatação sobre os dados de termo-solvatocromismo das mesmas foi usado para compreender o fenômeno de gelificação da proteína lisozima.

Realizou-se o estudo termo-solvatocrômico das sondas RB, WB, MePMBr₂ e OcPMBr₂ em misturas aquosas do BMImBF₄, e das sondas MePMBr₂ e OcPMBr₂ em misturas aquosas de AliImCl e AliBulmCl. Foram realizadas (i) comparações entre os dados de solvatocromismo das sondas MePMBr₂ e OcPMBr₂ nas diversas misturas porque as mesmas diferem somente na hidrofobicidade; e (ii) comparações entre os dados de solvatocromismo de uma mesma sonda nas misturas aquosas de AliImCl e AliBulmCl porque estes diferenciam entre si basicamente pelo aumento de hidrofobicidade. Finalmente foram comparados os dados de MePMBr₂ e OcPMBr₂ em misturas aquosas de BMImBF₄ e de 1-PrOH. Procurou-se com esta abordagem, avaliar o potencial deste LI como substitutos dos solventes clássicos e suas misturas binárias aquosas.

Aplicou-se a equação de Taft-Kamlet-Abboud modificada (equação 4.10) para as sondas RPMBr₂ com o intuito de verificar o efeito do aumento da hidrofobicidade da sonda e do solvente para as misturas aquosas de metanol e 1-propanol, este será abordado no item 4.3.5.

4.3.1. Modelo para solvatação de sondas em misturas binárias

Como mencionado na Introdução deste trabalho item 1.5, houve várias tentativas de formulações de modelos para descrever a composição da camada de solvatação de sondas em relação daquela na mistura “bulk” (seio da solução). Entretanto, esses apresentavam problemas, discutidos anteriormente.

O nosso grupo elaborou um modelo de solvatação que teve com objetivo de contornar os problemas mencionados. Neste modelo, a água (A), interage como o solvente (Solv) para formar *explicitamente* a espécie mista solvente-água (Solv-A), veja a equação 4.10.

Estas três espécies presentes no *meio* competem pela a camada de solvatação da sonda e são representados pelos equilíbrios descritos pelas equações 4.11 a 4.13.

Nestes equilíbrios, (*m*) representa o número de moléculas cuja troca na camada de solvatação afeta o valor de $E_T(\text{sonda})$, geralmente ≤ 2 . Este parâmetro não deve ser confundido com o número total de moléculas de solventes ao redor da sonda. Para as diferentes misturas estudadas, assumiu-se que a estequiometria de formação do complexo Solv-A é de 1:1.

O modelo baseia-se, então, em duas suposições: Valor de (*m*) constante, ou seja, que não depende da composição do meio; estequiometria Solv-A de 1:1. Embora ambas fossem introduzidas para tornar viável os cálculos das concentrações efetivas das espécies de solvente presentes, Solv., A e Solv-A, seu uso tem fundamento químico. A suposição de valor constante para (*m*) se mostrou correto pelo bom ajuste que obtivemos para os dados de um número grande de sondas, para misturas de água e 15 solventes próticos e apróticos, na faixa de temperatura entre 10 e 60 °C. Espécies mistas com estequiometria diferentes de 1:1 podem ser tratadas como uma mistura da espécie 1:1 mais um excesso de solvente puro. (BASTOS et al., 2006, SILVA et al., 2007, ROSÉS et al., 1995). Há vários exemplos de técnicas espectroscópicas que utilizaram a mesma simplificação no ajuste das curvas para mostrar a formação da espécie mista de solvente clássicos e a água, como a dependência dos deslocamentos químicos de RMN de H^1 sobre a variação da concentração molar de água [Água] na mistura; variação da área do pico

e comprimento de onda de $\tilde{\nu}_{OH}$ em experimentos de IV. (CHEN e SHIAO, 1994, EBLINGER e SCHNEIDER, 1996, MAX et al., 2002, SHEN et al., 1987). Além disso, utilizaram-se os dados de espectroscopia de RMN de H^1 para misturas de solventes apróticos dipolares e a água considerando ambas as estequiometrias de complexos de 1:1 e 2:1 Solvente-Água e as razões encontradas entre K_{1-1}/K_{2-1} foram de 10, 26 e 132 para acetona, acetonitrila e DMSO, resultados que validam a abordagem utilizada (COETZEE e HUSSAM, 1982).

As constantes de equilíbrios, denominados “fatores de fracionamento”, ϕ , descrevem as trocas de solventes na camada de solvatação da sonda, e por isso devem ser expressos pelas frações molares *efetivas* ou locais e não aquelas analíticas, veja as equações 4.14 a 4.16, obtidas a partir de 4.11-4.13, depois de manipulação algébrica:

$$\phi_{A/Solv} = \frac{x_A^{Sonda} / x_{Solv}^{Sonda}}{(x_A^{Efetiva} / x_{Solv}^{Efetiva})^m} \quad (4.14)$$

$$\phi_{Solv-A/Solv} = \frac{x_{Solv-A}^{Sonda} / x_{Solv}^{Sonda}}{(x_{Solv-A}^{Efetiva} / x_{Solv}^{Efetiva})^m} \quad (4.15)$$

$$\phi_{Solv-A/A} = \frac{x_{Solv-A}^{Sonda} / x_A^{Sonda}}{(x_{Solv-A}^{Efetiva} / x_A^{Efetiva})^m} \quad (4.16)$$

Nestas equações, (4.14 a 4.15), $x_i^{Efetiva}$ refere-se à fração molar efetiva da espécie “i” em solução e x_i^{Sonda} representa a fração molar da espécie “i” na camada de solvatação da sonda.

Os valores de ϕ indicam, portanto, por qual componente da mistura a sonda é preferencialmente solvatada, ou seja, para $\phi_{A/Solv} > 1$, a camada de solvatação é mais rica em água do que o restante da solução, para $\phi_{A/Solv} < 1$ observa-se o contrário, e a camada de solvatação é mais rica de solvente. No caso de $\phi_{A/Solv} = 1$, a composição da camada de solvatação corresponde a composição do restante da solução e desta forma não existe solvatação preferencial. A mesma interpretação pode ser usada para a interpretação dos resultados de $\phi_{Solv-A/Solv}$ (espécie mista substituindo o solvente) e $\phi_{Solv-A/A}$ (espécie mista substituindo a água).

Desta forma, considerando-se que a camada de solvatação seja composta pelas três espécies, A, Solv e Solv-A, pode-se descrever a E_T^{obs} como a somatória da polaridade de cada um dos componentes, E_T^A , E_T^{Solv} e E_T^{Solv-A} , multiplicadas pelas frações molares de χ_A^{Sonda} , χ_{Solv}^{Sonda} e χ_{Solv-A}^{Sonda} , respectivamente, veja a equação.(4.17).

$$E_T^{obs} = \chi_A^{Sonda} E_T^A + \chi_{Solv}^{Sonda} E_T^{Solv} + \chi_{Solv-A}^{Sonda} E_T^{Solv-A} \quad (4.17)$$

Através da equação de $\chi_A^{Sonda} + \chi_{Solv}^{Sonda} + \chi_{Solv-A}^{Sonda} = 1$, e substituindo-se as equações 4.14 a 4.15 na equação 4.17, tem-se como resultante a equação 4.18:

$$E_T^{obs} = \frac{\left(\chi_{Solv}^{Efetiva}\right)^m E_T^{Solv} + \varphi_{A/Solv} \left(\chi_A^{Efetiva}\right)^m E_T^A + \varphi_{Solv-A/Solv} \left(\chi_{Solv-A}^{Efetiva}\right)^m E_T^{Solv-A}}{\left(\chi_{Solv}^{Efetiva}\right)^m + \varphi_{A/Solv} \left(\chi_A^{Efetiva}\right)^m + \varphi_{Solv-A/Solv} \left(\chi_{Solv-A}^{Efetiva}\right)^m} \quad (4.18)$$

Quando os fatores de fracionamentos são iguais a 1 não existe solvatação preferencial e a equação 4.18 é reduzida à 4.17 sendo que $m = 1$, ou seja, este modelo também é capaz de descrever a solvatação ideal, contrário do modelo anteriormente proposto.(BOSCH et al., 1996a, BUHVESTOV et al., 1998, ORTEGA et al., 1996, RAFOLS et al., 1997)

Os valores apropriados de φ são calculados por iteração através da dependência de E_T^{obs} sobre a composição do meio (equação 4.18) e os demais valores: m e E_T^{Solv-A} são obtidos, veja Parte Experimental item 3.10.2.

A aplicação deste modelo depende do conhecimento das frações efetivas das três espécies presentes no meio; estas são obtidas através dos valores das constantes de associação K_{assoc} das espécies mistas. Estas constantes são obtidas através dos dados de densidade das misturas binárias aquosas de solventes. Em seguida, calcula-se os valores de φ por iteração através da dependência de E_T^{obs} sobre a composição do meio (equação 4.18) e estimativas para (m) e E_T^{Solv-A} são obtidos, veja Parte Experimental item 3.10.2.

4.3.2. Determinação do valor da constante de associação do complexo água-solvente

Nesta parte do trabalho serão apresentados métodos para a determinação de K_{assoc} de solvente com água, enfatizando método e modelo escolhidos para tal determinação; dados da literatura utilizados no presente trabalho e racionalização dos efeitos relevantes para a associação de solvente e água; será apresentada nova abordagem para determinação de K_{assoc} . Ao final serão apresentados os cálculos realizados neste trabalho para a determinação das K_{assoc} da tetrametiuréia (TMU) e água; dos líquidos iônicos e água.

O valor da constante de associação do complexo água-solvente pode ser determinado por diversas técnicas: infravermelho e RMN. Por IV, através do acompanhamento de estiramento OH ou OD, prefere-se acompanhar a última da molécula de HOD, usando, por exemplo, uma mistura de 5% D₂O em H₂O. Esta é localizada numa região “limpa” do espectro, e ν_{OD} não está acoplada com ν_{OH} , o que simplifica o espectro da água (CHRISTOPHER et al., 1992, EFIMOV e NABERUKHIN, 1978, PACYNKO et al., 1987, SOKOLOWSKA e KECKI, 1986). Por RMN, acompanha-se a variação δ do hidrogênio da molécula de HOD.

Em ambas as técnicas a concentração da espécie H₂O ou HOD é fixada e a concentração do componente orgânico é variada. Desta forma, é necessário, para ambas as técnicas mencionadas, a adição de um terceiro solvente “inerte” à mistura, o que pode comprometer o resultado do valor da constante de associação obtido. Por exemplo, os valores das constantes de associação obtidas de água e piridina são de 6,8 em 100 L mol⁻¹ nos solventes “inertes” clorofórmio e tetracloreto de carbono, respectivamente. (KASENDE e ZEEGERSHUYSKENS, 1980).

O modelo proposto por Katz e Scott baseado na variação do volume da mistura binária de água/solvente elimina o uso do terceiro solvente “inerte”. Este modelo considera a formação do complexo Solv-A, através da interação por ligação de hidrogênio de uma molécula de água com 1 molécula de solvente, veja a equação (4.10); e a formação deste complexo deve alterar o volume/densidade final da mistura, pois o volume do mesmo é diferente da soma dos volumes (Solv + A). A equação que descreve a constante de associação encontra-se na equação (4.19). Apesar dos cálculos se basearem na constante de dissociação, é preferível usar a constante de associação K_{assoc} porque além de mais usual, os valores são mais facilmente comparáveis. Note que $K_{\text{assoc}} = 1/K_{\text{dissoc}}$. (KATZ et al., 1989)

$$K_{\text{dissoc}} = \frac{[\text{Solv}][\text{A}]}{[\text{Solv} - \text{A}]} \quad (4.19)$$

A densidade da mistura pode ser descrita como a contribuição da mostra a equação (4.20):

$$d = \frac{[\text{A}]M_{\text{A}} + [\text{Solv}]M_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{A}]M_{\text{Solv} - \text{A}}}{[\text{A}]V_{\text{A}} + [\text{Solv}]V_{\text{Solv}} + [\text{Solv} - \text{A}]V_{\text{Solv} - \text{A}}} \quad (4.20)$$

Na eq.(4.20), os termos $[i]$ é a concentração molar, M_i é a massa molar e V_i é o volume molar de cada espécie presente no meio. Os valores de $[\text{A}]$, $[\text{Solv}]$, $[\text{Solv}-\text{A}]$ *efetivos* são obtidos através das equações (4.21 - 4.23), em que f_v representa a fração de volume do componente orgânico.

$$[\text{A}] = \frac{-b + (b^2 + 4c)^{0.5}}{2} \quad (4.21)$$

$$[\text{Solv}] = \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} - [\text{Solv} - \text{A}] \quad (4.22)$$

$$[\text{Solv} - \text{A}] = \frac{1 - f_v}{V_{\text{A}}} - [\text{A}] \quad (4.23)$$

Os termos (b) e (c) da equação 4.21 são obtidos através das equações (4.24) e (4.25).

$$b = K_{\text{dissoc}} + \frac{f_v}{V_{\text{Solv}}} + \frac{f_v}{V_{\text{A}}} - \frac{1}{V_{\text{A}}} \quad (4.24)$$

$$c = K_{\text{dissoc}} \left(\frac{1}{V_{\text{A}}} - \frac{f_v}{V_{\text{A}}} \right) \quad (4.25)$$

A partir dos dados de densidade da mistura e fração de volume do componente orgânico e o uso das equações descritas acima foi possível a determinação da K_{assoc} e do $V_{\text{Sol-A}}$.

Dados da literatura – modelo de Katz e Scott

Os valores de K_{assoc} utilizados nos cálculos das espécies efetivas para as misturas aquosas de álcoois, para posterior aplicação do modelo de solvatação para a sonda BuQMB₂ encontram-se na Tabela 4.17. Estes já eram disponíveis de trabalhos anteriores do grupo onde o modelo de Katz e Scott foi utilizado. A estequiometria de 1:1 é sustentada por estudos anteriores envolvendo medidas de Infravermelho e RMN de ¹H (CHEN e SHIAO, 1994, EBLINGER e SCHNEIDER, 1996, MAX et al., 2002, SHEN et al., 1987).

Tabela 4.17. Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de álcoois, ROH / A.

Mistura Binária	Temperatura, °C	K_{assoc} , L mol ⁻¹
MeOH / A	10 ^b	263,9
	25	173,3
	35	140,3
	40 ^b	121,4
	45	106,7
EtOH / A	10	30,2
	25	27,9
	40	26,2
	60 ^b	24,1
1-PrOH / A	10 ^b	16,8
	25	12,3
	40	9,3
	60 ^b	6,7
2-PrOH / A	10 ^b	8,6
	25	8,1
	40	7,7
	60 ^b	7,2
2-Me-2-PrOH / A	25	7,0
	40	6,9
	60 ^b	6,7

a- MeOH, metanol; EtOH, etanol; 1-PrOH ,1-propanol; 2-PrOH, 2-propanol ; 2-Me-2-PrOH, 2-metil-2-propanol.

b- obtidos a partir da equação de van't Hoff, veja explicação no texto

A equação de van't Hoff é dada por: $\ln K_{\text{assoc}} = A + B T^{-1}$, os coeficientes A e B são obtidos através da regressão linear do gráfico de $\ln K_{\text{assoc}}$ versus T^{-1} . Se $\Delta_r H$ é constante com o aumento temperatura este gráfico deve ser linear e, portanto, pode ser usado como verificação dos valores obtidos (ATKINS, 1997). Esta equação pode ser usada no cálculo de K_{assoc} para temperaturas diferentes das que foram medidas experimentalmente, por ex. 40 °C para a mistura MeOH/A, e 10 e 60 °C para as

demais misturas. Isto se aplica porque, por exemplo, para 10 °C, o tempo de estabilização da temperatura da mistura dentro do tubo do densímetro é superior ao tempo necessário para a estabilização para a mesma mistura das demais temperaturas que são mais próximas da temperatura ambiente.

A interpretação dos resultados da Tabela 4.17 pode ser dividida em duas partes: (i) efeito da mudança da cadeia alquílica para o álcool e (ii) efeito da temperatura sobre o valor de K_{assoc} .

Em relação ao ponto (i), sabe-se que o pKa da água é 14, e para os álcoois em questão os valores são maiores e crescentes na ordem: 15,5; 15,9; 16,1; 17,2 e 19,2 para MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH, respectivamente (TADA et al., 2003b). Os valores de K_{assoc} diminuem com o aumento dos valores do pKa dos álcoois estudados, embora esperado que o complexo ROH-A seja formado através da doação de ligação de hidrogênio da água para o oxigênio do álcool. Os valores de K_{assoc} mostram que outros fatores além da basicidade do álcool são importantes: aumento das interações hidrofóbicas entre as moléculas de álcool com o aumento da cadeia orgânica, o que provoca um aumento do número de colisões térmicas entre água e o álcool e, portanto, aumento do tempo necessário para orientação favorável para a formação da ligação de hidrogênio entre as duas espécies. (BRAI e KAATZE, 1992, EBLINGER e SCHNEIDER, 1996, KAATZE et al., 1991, KAATZE et al., 1992, MAX et al., 2002, MCHALE et al., 1997, PETONG et al., 2000) Em relação aos álcoois de cadeia ramificada, as interações água-álcool são prejudicadas adicionalmente devido ao impedimento estérico, por exemplo, os valores de $K_{\text{assoc}}(\text{1-propanol}) > K_{\text{assoc}}(\text{2-propanol})$.

Em relação ao ponto (ii), o aumento da temperatura provoca aumento do número de colisões térmicas, estas se traduzem no aumento do tempo necessário para que a molécula de álcool assuma conformação favorável para formação de ligação de hidrogênio, e provoca desestabilização do complexo formado (BRAI e KAATZE, 1992, CHEN e SHIAO, 1994, EBLINGER e SCHNEIDER, 1996, KAATZE et al., 1991, KAATZE et al., 1992, MAX et al., 2002, MCHALE et al., 1997, PETONG et al., 2000, TADA et al., 2003b); assim K_{assoc} diminui em função do aumento de T.

A partir dos valores de K_{assoc} é possível, então, calcular as concentrações efetivas das espécies presentes nas misturas binárias, exemplos estão mostrados

nas Figuras 4.16 e 4.17, para as misturas aquosas de álcoois (ROH) a 25°C.

Figura 4.16. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de metanol, etanol e 1-propanol a 25 °C, Água (■); ROH (●, ▲, ★); ROH-Água (o, Δ, ☆)

Figura 4.17. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de 2-propanol e 2-metil-2-propanol a 25 °C, Água (■); ROH (▼, ◆); ROH-Água (▽, ◇)

Uma nova proposta para o cálculo de K_{assoc}

Um problema foi levantado em relação ao cálculo dos valores de K_{assoc} : este era obtido *simultaneamente* com o $V_{\text{Solv-A}}$. Isto parecia problemático, pois, ambos são interdependentes. (BASTOS et al., 2006)

A seguinte abordagem foi utilizada: $V_{\text{Solv-A}}$ foi obtido através de cálculos *ab initio*; estes volumes foram posteriormente corrigidos para o comportamento não ideal das misturas binárias em diferentes temperaturas; os $V_{\text{Solv-A}}$ corrigidos foram usados como parâmetros constantes (ou seja, não ajustáveis) nas equações usadas no cálculo de K_{assoc} . Foi Desta formas, os valores obtidos de K_{assoc} foram determinados independentemente dos valores de $V_{\text{Solv-A}}$. (BASTOS et al., 2006, SILVA et al., 2007)

Esta proposta foi utilizada para misturas binárias aquosas de álcoois, aqueles mencionados na Tabela 4.17., e misturas binárias aquosas de solventes apróticos. A Tabela 4.18 mostra os valores de K_{assoc} de parte das misturas deste estudo, incluem-se dois álcoois e dois solventes apróticos polares.

Tabela 4.18. Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de solventes, Solv-A. (BASTOS et al., 2006, SILVA et al., 2007)

Mistura Binária	Temperatura, °C	K_{assoc} , L mol ⁻¹
MeOH / A	10 ^a	228,3
	25	219,8
	35	216,9
	40	215,5
1-PrOH / A	10	13,3
	25	11,9
	40	10,7
	60 ^a	9,6
MeCN / A	10 ^a	11,2
	25	10,1
	40	9,1
	60 ^a	8,1
DMSO / A	25	106,4
	40	103,8
	60 ^a	100,8

a- Estes valores foram calculados a partir da equação de van't Hoff

No que se referem às misturas aquosas de álcoois, as mesmas conclusões apontadas anteriormente (i) e (ii) podem ser usadas. Para verificar o efeito da mudança dos valores de K_{assoc} , realizou-se um segundo estudo que envolvia a aplicação dos novos K_{assoc} para a determinação das concentrações efetivas das espécies de solventes para posterior aplicação do modelo de solvatação.

O resultado da aplicação do modelo para 17 casos anteriormente estudados, para 4 sondas zwitteriônicas e nos intervalos de temperatura entre 10-60 °C, mostrou a diferença média de 0,4 % para os valores de (m) ; 5,4 % para $\phi_{\text{A/Solv}}$; 11,9 % para $\phi_{\text{Solv-A/Solv}}$; 7,7 % para $\phi_{\text{A/Solv}}$; 0,13 % para $E_T^{\text{Solv-A}}$ e 0,05% para E_T^{A} , E_T^{Solv} . Estes resultados mostram que as conclusões sobre as forças operantes na solvatação preferencial para as sondas e os meios estudados não foram alterados pelo uso do novo conjunto de K_{assoc} . Optou-se, entretanto, por utilizar os novos valores de K_{assoc} da Tabela 4.18 para o cálculo das espécies usadas na aplicação do modelo para as sondas RPMBR_2 e MeQMBR_2 .

No que se referem às misturas aquosas de solventes apróticos: a associação entre o solvente orgânico e a água se deve acontecer através da doação de ligação de hidrogênio da água para o oxigênio no DMSO e no nitrogênio para a MeCN. Através dos dados dos parâmetros dos solventes, veja Tabela 4.10, os valores de π_{solv}^* são 1,09 e 1 para água e o DMSO, respectivamente, ou seja, possuem alta capacidade de estabilizar os dipolos vizinhos; em relação α_{solv} , os valores são 1,17 e 0, para água e o DMSO, respectivamente, ou seja, interação entre estes dois componentes é bastante favorável, e por isso o valor de K_{assoc} é elevado. Em relação à MeCN, esta possui valores de π_{solv}^* e α_{solv} 0,66 e 0,19, respectivamente, o que indica que a interação deve ser menor do que o DMSO, e isso fica evidenciado com o valor de K_{assoc} obtido.

A Figura 4.18 mostra o gráfico de distribuição das frações molares efetivas versus χ_{A} para as misturas aquosas de solventes apróticos a 25°C.

Figura 4.18. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de DMSO e MeCN a 25 °C, os símbolos representam: Água (■); Solv (●, ▲); Solv-A (○, Δ)

Cálculos de K_{assoc} realizados neste trabalho

Como mencionado anteriormente, a nova abordagem para o cálculo de K_{assoc} oferece a vantagem de eliminar a dependência de V_{Solv-A} , uma vez que este é obtido independentemente através de cálculos matemáticos. Entretanto, ao analisar a consequência final da utilização dos novos valores de K_{assoc} , sobre os resultados da aplicação do modelo de solvatação, verificou-se que as conclusões gerais não se alteraram em relação aos resultados obtidos anteriormente pela abordagem anterior mais simplificada.

Neste trabalho efetuou-se a determinação dos valores da constante de associação do complexo Solv-A para as misturas aquosas de tetrametiluréia, TMU e para as misturas aquosas de líquidos iônicos, utilizando-se o modelo simplificado de Katz e Scott que calculava simultaneamente K_{assoc} e V_{Solv-A} .

Resultados

A Tabela 4.19 contém a regressão polinomial da dependência não linear da densidade em função da variação da fração de volume de solvente da mistura para

as misturas aquosas de TMU, BMImBF₄, AliImelmCl e AliIBulmCl nas diversas temperaturas estudadas. Para todas as misturas estudadas, a equação de van't Hoff foi obedecida. As equações de van't Hoff correspondentes a cada mistura encontram-se na Tabela 4.20 e, os valores de K_{assoc} encontram-se na Tabela 4.21.

Tabela 4.19. Regressão polinomial da dependência da densidade (d , g cm⁻³), em função da fração de volume de Solvente ($f_{V_{\text{Solv}}}$) nas misturas aquosas de solventes Solv-A, dada por: $d = A + B (f_{V_{\text{Solv}}}) + C (f_{V_{\text{Solv}}})^2 + D (f_{V_{\text{Solv}}})^3 + E (f_{V_{\text{Solv}}})^4$

Mistura binária	T (°C)	A	B	C	D	E	r ²	dp
TMU / A	15	0,9994	0,0091	0,1534	-0,1907		0,9998	0,0002
	25	0,9974	-0,0018	0,1455	-0,1790		0,9998	0,0002
	35	0,9945	-0,0102	0,1342	-0,1654		0,9998	0,0003
	40	0,9927	-0,0129	0,1273	-0,1585		0,9998	0,0003
	45	0,9906	-0,0159	0,1217	-0,1522		0,9997	0,0004
BMImBF ₄ / A	25	0,9982	0,1801	0,0178			0,9996	0,0014
	35	0,9950	0,0172	0,0224			0,9996	0,0012
	45	0,9907	0,1647	0,0269			0,9995	0,0014
AliImelmCl / A	25	0,9980	0,1077	0,1739	0,1319		0,9999	0,0006
	35	0,9952	0,0993	0,1799	0,1323		0,9998	0,0008
	40	0,9934	0,0953	0,1830	0,1329		0,9998	0,0007
	45	0,9904	0,0965	0,1819	0,1331		0,9996	0,0011
AliIBulmCl / A	25	0,9965	0,0748	0,0388	-0,0206	0,0281	0,9994	0,0006
	35	0,9935	0,0728	0,0006	0,0538	0,0651	0,9993	0,0006
	40	0,9916	0,0688	-0,0025	0,0662	0,0714	0,9993	0,0006
	45	0,9897	0,0656	-0,0078	0,0804	0,0782	0,9993	0,0006

Tabela 4.20. Equação de van't Hoff para as misturas aquosas de solventes descrita por: $\ln K_{\text{assoc}} = A + B T^{-1} (K^{-1})$,

Mistura binária	A	B	cc	dp
TMU / A	2,471	642,706	0,9994	0,0033
BMImBF ₄ / A	-7,633	3704,508	0,9956	0,0521
AliImelmCl / A	-0,490	1269,611	0,9996	0,0053
AliIBulmCl / A	-4,661	2388,870	0,9985	0,0147

Tabela 4.21. Valores de K_{assoc} a diferentes temperaturas para as misturas aquosas de solventes.

Mistura Binária	Temperatura, °C	K_{assoc} , L mol ⁻¹
TMU / A	10 ^a	114,9
	25	101,7
	40	92,3
	60 ^a	81,3
BMImBF ₄ / A	10	184,9
	25	95,7
	40	52,8
	60 ^a	26,0
AlilMelmCl / A	25	43,3
	40	35,3
	60 ^a	27,7
AlilBulmCl / A	10 ^a	43,6
	25	28,5
	40	19,4
	60 ^a	12,3

a- Estes valores foram calculados a partir da equação de van't Hoff

A partir dos dados de K_{assoc} foram calculadas as concentrações das espécies efetivas presentes no meio para cada mistura.

Mistura TMU / A

O intuito do estudo desta mistura em específico se deve ao fato de que a proteína lisozima sofre gelificação acima de concentração crítica de TMU, a viscosidade aumenta drasticamente, seguido da formação de um gel transparente reologicamente caracterizado (AREAS et al., 1996). Este fenômeno também se mostra dependente da temperatura.

Este fenômeno foi atribuído a destruição da estrutura da proteína devido à exposição a um meio mais hidrofóbico. (AREAS et al., 1996). A quantificação do fenômeno de solvatação preferencial de sondas de diferentes hidrofobicidades nesta mistura tem o objetivo de melhorar o entendimento dos efeitos envolvidos no fenômeno de gelificação.

A formação do complexo de TMU-A formado pela doação de ligação de hidrogênio da água para o oxigênio da molécula de TMU foi demonstrado por Infravermelho (BEHBEHANI et al., 2002, LEQUESTEL et al., 1992, NYQUIST e LUOMA, 1991, WOCHAR et al., 1988), Neste último estudo foi mostrado que a ligação de hidrogênio ocorre somente com o oxigênio e não com os nitrogênios presentes na molécula. Num estudo por espalhamento de nêutrons de baixo ângulo mostrou-se que o complexo de TMU-A era formada na proporção de 2:2, desta forma, considerou-se e estequiometria 1:1 como uma prática mais conveniente para o tratamento dos dados. (CSER, 1995) A Figura 4.19 mostra a distribuição das espécies para as misturas aquosas de TMU nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60 °C.

Figura 4.19. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de TMU 10, 25, 40 e 60 °C, respectivamente. Os símbolos são Água (■), TMU (●) e TMU-A (Δ).

Misturas LI / A

Importância

Os LIs vem sendo utilizado amplamente em diversos ramos da química, tais como: síntese e catálise (DUPONT et al., 2002, OLIVIER-BOURBIGOU e MAGNA, 2002); extrações, dissolução de macromoléculas, (MURUGESAN e LINHARDT, 2005), eletroquímica (NISHIDA et al., 2003), etc. Apesar do crescente interesse nestes solventes potenciais, poucos estudos em escala molecular, por exemplo, em

relação a estrutura micro-heterogênea em nano-escala de LIs e misturas (aquosas e não aquosas) são disponíveis.

Por exemplo, para alterar a eficiência de um processo, alguém pode desejar modificar as propriedades do meio através da adição de um co-solvente (HARIFI-MOOD et al., 2006). Esta também é uma boa opção para a redução da utilização de solventes convencionais voláteis, ou para reduzir desperdícios e poluição, entre outros, principalmente se o co-solvente for a água. Por exemplo, a água não se mostrou um bom solvente para a hidromerização de 1,3-butadieno catalisada por composto de paládio, entretanto ao realizar a mesma síntese em mistura aquosa contendo apenas 12 % mol de BMImBF₄ a taxa de conversão foi aumentada consideravelmente. (DULLIUS et al., 1998)

Outro exemplo é o entumescimento de gels de chitosana, estes não sofrem penetração de LI puros, como o BMImBF₄ e o tiocianeto de 1-butil-4-metil-imidazólio, mas o biopolímero tratado pela misturas aquosas deste mesmos LIs é facilmente entumescido, formando um gel. (SPINKS et al., 2006)

Enquanto o uso de um sistema bifásico de hexafluorofosfato de 1-butil-4-metil-imidazólio e água na proporção de 2.2:1 (v/v) como solvente para a hidrogenação catalítica do ácido (E)-2-metilbut-2-enóico (ácido tíglico) para produzir o ácido 2-metilbutanóico resultou em um aumento na enantioseletividade e melhor rendimento, mas o papel da água não é claro, porque ela mesma não é um bom solvente para esta reação. (BROWN et al., 2001)

Estrutura dos LIs puros e em misturas binárias

Estudos espectroscópicos revelaram que os LIs derivados do 1,3-dialquil-imidazólio são constituídos de estruturas organizadas, nas quais as interações do cátion e do ânion acontece via ligações de hidrogênio, que acontecem em fase sólida e persistem mesmo em fase líquida. (KOLLE e DRONSKOWSKI, 2004, LI et al., 2007)

Um cátion pode estar cercado por um número diferente de ânions e vice-versa, dependendo da natureza e tamanho do ânion. O H₂ do anel imidazólio, é geralmente o principal responsável por tais interações. E interações tipo π - π stacking também podem ser observadas em alguns LIs. A quebra da rede de cátions e ânions pela adição de um solvente não indica o total desaparecimento de agregados, mas sim a

aparição de diferentes tipos de agregados. (DOMINGUEZ-VIDAL et al., 2007, DUPONT, 2004, LOPEZ-PASTOR et al., 2006)

Para soluções aquosas de BMImBF_4 , a dependência de várias propriedades físicas, por exemplo, condutividade molar, tensão superficial, viscosidade em função da variação da fração molar de água, $\chi_{\text{água}}$ no meio não é linear (LI et al., 2007, MALHAM et al., 2007, LIU et al., 2006) Estas mesmas soluções apresentaram agregados esféricos polidispersos contendo água, embora não cheguem a formar agregados micelares devido a pequena cadeia alquílica e as fracas interações hidrofóbicas e interações de van der Waals. (BOWERS et al., 2004, DORBRITZ et al., 2005, WANG et al., 2007)

Estudos de espectrometria de massa indicaram a formação de diferentes agregados de BMImBF_4 em mistura com diferentes solventes, por ex., água, metanol (DORBRITZ et al., 2005, BOWERS et al., 2004, DORBRITZ et al., 2005, WANG et al., 2007).

Desta forma, as misturas binárias de LIs em geral são micro-heterogêneas, ou seja, há microdomínios compostos por LI cercado por solvente e solvente cercada por LI. A respeito da micro-heterogeneidade destas misturas, pode-se inferir que LIs se assemelham às misturas aquosas de solventes prótico e apróticos convencionais.

Em relação à formação do complexo $\text{BMImBF}_4\text{-A}$, cálculos *ab initio* mostraram que a formação de complexos ocorre entre a molécula de água e o ânion, sendo possíveis complexos $\text{BF}_4\text{-W}$ e $\text{BF}_4\text{-2A}$. (WANG et al., 2006) A existência do complexo $\text{BMImBF}_4\text{-A}$ também foi comprovada através de estudos de Infravermelho, (REBELO et al., 2004) Infravermelho próximo (TRAN et al., 2003). Como mencionado anteriormente, preferiu-se o tratamento dos dados através da estequiometria de 1:1 como uma simplificação e para que os dados do modelo de solvatação pudessem ser tratáveis.

Para entender a associação do BMImBF_4 com a água, pode-se analisar os valores de K_{assoc} de água com outros solventes, por exemplo, os valores de K_{assoc} são 173 e 27,8 L mol^{-1} para as misturas aquosas de metanol e etanol à 25 °C, respectivamente, veja Tabela 4.17; o valor de K_{assoc} para a misturas aquosas de BMImBF_4 é de 95,7 mol L^{-1} , veja Tabela 4.21, e este um valor intermediário aos dos álcoois mencionados. De fato, a polaridade empírica dada por $E_T(30)$, o valor de 52,5 kcal mol^{-1} para BMImBF_4 e 55,4 e 51,9 kcal mol^{-1} para o metanol e etanol, indica de maneira qualitativa que a associação de BMImBF_4 deve ser forte, e que

não deveria ser muito diferente do que para os álcoois mencionados. Como apontado na literatura, LIs em geral não são solventes *super* polares, mas são solventes comuns com polaridade similar aos solventes mais polares (REICHARDT, 2005). A Figura 4.20 mostra a distribuição das espécies para as misturas aquosas de BMImBF₄ nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60 °C.

Figura 4.20. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas de BMImBF₄ a 10, 25, 40 e 60 °C, respectivamente. Os símbolos são Água (■), BMImBF₄ (●) e BMImBF₄-A (Δ).

Os LIs AliImelmCl e AliIBulmCl foram pouco estudados quanto às suas estruturas, entretanto, acredita-se que estes devam se assemelhar aos demais LIs derivados do cátion dialquil-imidazólio. De maneira qualitativa, o mesmo paralelo em relação as polaridades dos LIs e solventes convencionais foi utilizado para explicar os valores de K_{assoc} obtidos. As polaridades de ambos, descritas por $E_T(\text{MePMBR}_2)$ são 55,93, 55,55, 56,03 e 54,80 kcal mol⁻¹ a 25 °C para AliImelmCl, AliIBulmCl, etanol e 1-propanol, respectivamente. As polaridades destes LIs indicam que os valores de K_{assoc} de misturas aquosas dos mesmos podem ser próximos aos valores de K_{assoc} de misturas aquosas dos álcoois mencionados. De fato, os valores são de K_{assoc} são 43,3, 28,5, 27,9 e 16,1 para AliImelmCl, AliIBulmCl, etanol e 1-propanol, respectivamente a 25 °C. Estes valores também concordam com a ordem de aumento de hidrofobicidade do componente orgânico: $K_{\text{assoc}}(\text{etanol}) > K_{\text{assoc}}(\text{1-propanol})$, $K_{\text{assoc}}(\text{AliImelmCl}) > K_{\text{assoc}}(\text{AliIBulmCl})$, ou seja, o aumento da cadeia alquílica para ambos o 1-propanol e o AliIBulmCl contribui para o aumento das interações hidrofóbicas e

causa diminuição do valor de K_{assoc} devido ao aumento do número de colisões térmicas entre água e o solvente (necessário para formação de ligação de hidrogênio) com os demais álcoois.

A Figura 4.21 mostra a distribuição das espécies para AliImCl e AliBulmCl a 25 °C com o intuito comparar os efeitos do aumento da hidrofobicidade para a associação dos LI com a água.

Figura 4.21. Distribuição das espécies presentes em solução para misturas aquosas dos líquidos iônicos AliImCl e AliBulmCl a 25 °C. Os símbolos são: Água (■), LI (●, ▲) e LI-A (○, Δ).

Adicionalmente, empregou-se espectroscopia de RMN de ^1H para investigar questões relevantes a ligações de hidrogênio e a não idealidade para misturas de LI/A. Devido à hidrólise lenta do ânion BF_4^- (MALHAM et al., 2007), e possível ação de HF no resultado final dos deslocamentos químicos, em particular a água, optou-se utilizar para tal estudo, o AliBulmCl por ser líquido à temperatura ambiente, ser miscível com água em todo intervalo de composição e principalmente por ser estável em relação a hidrólise. Este foi usado modelo para os demais LIs estudados. Os valores de δ_{obs} foram medidos em função da variação da concentração de água no intervalo de $\chi_{\text{L2O}} = 0.1058$ a 1. A Figura 4.22 mostra os resultados obtidos.

A racionalização para dependência de δ_{obs} pela variação da composição do meio, ou seja, χ_{L2O} , requer uma análise detalhada das contribuições das ligações de hidrogênio, efeito de anisotropia do anel imidazólio e da dupla ligação do grupo alila,

hidratação hidrofóbica dos grupos alila e butila, bem como a micro-heterogeneidade do meio. Embora este estudo detalhado esteja fora do escopo do trabalho, tentou-se mostrar que os dados apóiam os fatos de que as ligações de hidrogênio e a micro-heterogeneidade do meio estão presentes nestas misturas.

Para uma série de solventes em água, por exemplo, álcoois alifáticos de mesmo esqueleto carbônico, mas pKas diferentes (etanol e 2-cloroetanol), os deslocamentos químicos médios do pico OH desloca-se para região de campo baixo (ou seja, mais distante do TMS) em função da diminuição do pKa do álcool. Para misturas de um álcool alifático e água, com referência para δ_{obs} corretamente escolhida, ou seja, padrão externo TMS ou CHCl_3 que não é dependente da concentração, observa-se que os picos metilênicos ou metilas do álcool, δ_{OH} e δ_{CH_2} ou δ_{CH_3} mudam de maneira sistemática, em função do aumento da concentração de $\chi_{\text{L}_2\text{O}}$. (COCCIA et al., 1975, MIZUNO et al., 1995, MIZUNO et al., 1996).

Os efeitos de blindagem/desblindagem diamagnética de ambos o anel imidazólio e o grupo alila não são observados, mas espera-se que os deslocamentos variem sistematicamente em função do aumento da concentração de água no meio.

Em suma, espera-se que a dependência de δ_{obs} sobre a variação da composição do meio sofra um aumento ou decréscimo sistemático, como de fato acontece para H2 Parte A da Figura 4.22. Um comportamento similar é observado para os demais hidrogênios aromáticos, H4 e H5, apesar da diferença ser um pouco menor do que para H2, H2; $\delta(\chi_{\text{L}_2\text{O}} = 0,1058) - \delta(\chi_{\text{L}_2\text{O}} = 0,9912) = 1,6742; 0,8406$ e $0,9570$ ppm, para H2, H4, e H5, respectivamente. O mesmo padrão de variação de deslocamento químico é observado para H6 e H9.

Este mesmo comportamento não é observado para o pico OH de HOD, veja parte B, bem como os demais hidrogênios do grupo alila, no qual somente H7 é mostrado na Parte C ou ainda demais hidrogênios do grupo butila, no qual o H10 é mostrado na Parte D da Figura 4.22. Uma característica comum do comportamento observado nas partes B a D é a diminuição de δ_{obs} até $\chi_{\text{L}_2\text{O}}$ ca de 0,75-0,8 (o que corresponde a fração de $\chi_{\text{L}_2\text{O}}$ livre ca. de 0.73-0.78, de acordo com os dados da constante de associação deste LI com a água, veja Figura 4.21), e posterior aumento de δ_{obs} em soluções mais diluídas. Se a parte A indica uma diminuição da carga parcial positiva sobre os hidrogênios do anel imidazólio, devido às ligações de hidrogênio com L_2O , então as partes B a D, indicam que outro mecanismo é

operante, no qual δ_{obs} não varia sistematicamente (aumentando ou diminuindo) em função do aumento de χ_{L2O} , mas que se torna importante à concentração efetiva de água χ_{L2O} ca. de 0.73, ou seja, provavelmente a micro-heterogeneidade é preponderante aos demais.

Portanto, os dados de RMN de ^1H também mostram a importância das ligações de hidrogênio LI-A e da micro-heterogeneidade da mistura, como evidenciado pelo comportamento não ideal observado para as sondas solvatocrômicas neste tipo de misturas, veja item seguinte 4.3.3.

Figura 4.22. Dependência de δ_{obs} sobre $\chi_{\text{Li}_2\text{O}}$, a 25 °C. Os gráficos para H_2 (■); H_5 (●); e H_4 (▲) estão na Parte (A); HOD (□) na Parte (B); H_7 (○) na Parte (C), e H_{10} (Δ) na Parte (D) para a misturas de AlilBulmCl/A .

4.3.3. Comportamento solvatocrômico em misturas binárias

Em *todas* as sondas estudadas em *todas* as misturas binárias aquosas de solventes estudadas o fenômeno de solvatação preferencial foi observado. A Figura 4.23 mostram exemplos deste fenômeno para as sondas MePMBBr_2 , BuPMBBr_2 e

OcPMB₂ em quatro misturas binárias aquosas. Os comportamentos das sondas EtPMB₂ e HxPMB₂ foram semelhantes às demais do grupo.

Figura 4.23. Dependência da polaridade empírica do solvente $E_T(\text{RPMBr}_2)$ versus fração molar da água, χ_A a 25°C para as misturas aquosas de: MeOH, 1-PrOH, MeCN e DMSO, respectivamente. As linhas retas foram traçadas para guiar os olhos e representa a solvatação ideal da sonda pela mistura, ($\square$), MePMB₂; ($\circ$), BuPMB₂ e (Δ), OcPMB₂, respectivamente.

A dependência não linear pode ser atribuída a diversos fatores e mecanismos de interações sonda-solvente, por exemplo, o enriquecimento da camada de solvatação pelo solvente de maior permitividade relativa, ϵ_r . Este mecanismo, entretanto foi rejeitado, pois se fosse operante, todas as curvas da Figura 4.23 deveriam aparecer acima e não abaixo da linha reta que conecta as polaridades dos líquidos puros. A base desta expectativa é que o valor de ϵ_r para a água (78,36) é maior que os para demais solventes, 32,66, 20,45, 46,25 e 35,94 para MeOH, 1-PrOH, DMSO e MeCN, respectivamente. Para a mistura MeCN o solvatocromismo apresenta desvio positivo, ou seja, acima da linha. Entretanto, não há motivo para supor que o referido mecanismo seja operante para este solvente, e não para outros de valores de ϵ_r mais elevados.

Outra razão para o comportamento não ideal é a solvatação da sonda por um dos componentes da mistura devido às interações específicas, tais como, ligação de hidrogênio e interações dipolo-dipolo. Vários estudos teóricos, por ex. aqueles onde os integrais de Kirkwood-Buff são calculados mostraram que as misturas binárias mencionadas acima são micro-heterogêneas, e que existem microdomínios de moléculas de solventes solvatadas por água e vice-versa; a composição onde aparecem os microdomínios depende do par de solventes da mistura (para dois solventes (i) e (j), os referidos integrais calculam as possibilidades da vizinhança das moléculas (i) com (i); (j) com (j), e (i) com (j)).(SHULGIN e RUCKENSTEIN, 1999a). Há, portanto a possibilidade de solvatação preferencial pelo microdomínio menos polar, o que leva ao desvio negativo (abaixo da linha), como observado na Figura 4.23.

Um ponto importante com relação ao comportamento mostrado na Figura 4.23 é que o desvio da idealidade aumenta em função do aumento de número de carbonos da cadeia alquílica ligada ao nitrogênio piridínico das sondas. O gráfico (não mostrado) de $E_T(\text{Solvente})$ versus o número de carbonos da cadeia é linear e tem como coeficiente angular os valores 0,1 kcal/CH₂ em água, e $0,33 \pm 0,18$ kcal/CH₂ no ponto de maior desvio da linearidade para as misturas binárias. Esses correspondem às energias livre de solvatação de cada CH₂, em água ou mistura binária, respectivamente. Tais energias são da mesma magnitude daqueles calculadas para outros sistemas, por ex., energia livre de Gibbs de transferências de íons tetralquilamônio de água para MeOH e acetonitrila aquosos, 0,06 e 0,3 kcal/CH₂, respectivamente, a $\chi_A = 0,5$.(HEFTER et al., 2002, MENDES et al., 2006) Salienta-se que o emprego de sondas solvatocrômicas na determinação das energias de solvatação/CH₂ é vantajoso em relação aos outros métodos empregados pela versatilidade e simplicidade experimental.

No estudo da variação da hidrofobicidade das sondas através da anelação, com o intuito de comparar as dependências de $E_T(\text{sonda})$ em função da variação de χ_A , a equação 4.26 foi usada para transformar $E_T(\text{sonda})$ na escala de polaridade reduzida: $E_T(\text{sonda})^r$

$$E_T^r = \frac{E_T(\text{solvente orgânico aquoso}) - E_T(\text{solvente orgânico puro})}{E_T(\text{água}) - E_T(\text{solvente orgânico puro})} \quad (4.26)$$

Figure 4.24. Dependência da polaridade empírica do solvente reduzida $E_T(\text{sonda})^r$ versus fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO, respectivamente. As linhas retas foram traçadas no gráfico para guiar os olhos e representa a solvatação ideal da sonda pela mistura, ($\square$), MePMBBr₂; ($\circ$), MeQMBBr₂, e ($\triangle$) MeAMBr₂, ($\bullet$) BuPMBBr₂, ($\star$) OcPMBBr₂, respectivamente.

A Figura 4.24 mostra que o efeito do aumento da hidrofobicidade sobre o comportamento solvatocrômico das sondas depende sua estrutura. A diferença de hidrofobicidade dada por $\log P(\text{OcPMBBr}_2) - \log P(\text{MePMBBr}_2)$ é de 2,86, enquanto que $\log P(\text{MeAMBr}_2) - \log P(\text{MePMBBr}_2)$ é 2,24. A diferença de $E_T(\text{OcPMBBr}_2) - E_T(\text{MePMBBr}_2)$ para a água é de $-0,59 \text{ kcal mol}^{-1}$ enquanto que $E_T(\text{MeAMBr}_2) - E_T(\text{MePMBBr}_2)$ é $-14,28 \text{ kcal mol}^{-1}$, veja Tabelas 4.2 e 4.3. Isto significa que o aumento de hidrofobicidade por alongamento da cadeia carbônica tem impacto muito menor no solvatocromismo do que por anelação. A razão é que o aumento do comprimento da cadeia alquílica não perturba a energia do CTC, ou seja, a cadeia alquílica ligada ao nitrogênio piridínico não participa da ressonância entre o nitrogênio piridínico e o oxigênio fenolato.

Os dados da sonda MeAMBr₂ não foram analisados quantitativamente pelo modelo de solvatação preferencial, pois, a mesma apresenta um desvio da linearidade muito pronunciado, como mostra a Figura 4.24. Ainda mais que os

valores de $E_T(\text{MeAMBr}_2)$ são quase que independentes da composição da mistura até concentrações relativamente altas de água. Para a mistura aquosa de 1-PrOH, os coeficientes angulares de $E_T(\text{sonda})^r$ versus χ_A , até a concentração de $\chi_A = 0,82$ (29,1 mols/L de água) são: 0,67, 0,57 e 0,10 para MePMBBr_2 , MeQMBr_2 e MeAMBr_2 , respectivamente. Isto indica que MeAMBr_2 é fortemente solvatada pelo componente orgânico da mistura, e este não foi um comportamento observado em nenhuma outra sonda anteriormente, nem mesmo para OcPMBBr_2 , que é ainda mais hidrofóbica que MeAMBr_2 .

A Figura 4.25 mostra os gráficos de $E_T(\text{sonda})$ versus a fração molar de água χ_A a 25°C em misturas aquosas de LIs. As sondas mostradas são MePMBBr_2 e OcPMBBr_2 comuns à todos as misturas estudas neste trabalho. Ambas as sondas apresentam desvio negativo da idealidade, como mostrado anteriormente. Para todos os LIs, observa-se um desvio maior para as misturas aquosas de AliIIRImCl , do que para as misturas aquosas de BMIMBF_4 . Os efeitos que resultam nos comportamentos observados são dificilmente contabilizados, uma vez que o BMIMBF_4 apresenta propriedades de hidrofobicidade, acidez, entre outras, diferentes das do grupo AliIIRImCl .

Figura 4.25. Dependência da polaridade empírica do solvente, $E_T(\text{sonda})$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de BMIMBF_4 , AliIMelmCl e AliIBulmCl , respectivamente, (■), MePMBBr_2 ; (○) OcPMBBr_2 , respectivamente.

É possível conferir os dados de AliIMelmCl e AliIBulmCl por serem estruturalmente comparáveis. Do ponto de vista de acidez, eles devem ser muito parecidos, veja a discussão sobre a acidez das merocianinas do grupo RPMBr_2 no

item 4.1.2., já a hidrofobicidade dos mesmos deve aumentar com o aumento da cadeia alquílica ligada na posição 3 do anel imidazólio. Para efeito de comparação, empregou-se $E_T(\text{sonda})^r$, veja a equação 4.16. O efeito da hidrofobicidade do LI é evidenciado pelo um desvio mais acentuado na mistura de AlilBulmCl / A do que à AlilMelmCl / A, veja a Figura 4.26.

Figura 4.26. Dependência de $E_T(\text{MePMBBr}_2)^r$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de LIs: (●) MeAlilmCl; (○) BuAlilmCl, respectivamente.

A dependência de $E_T(\text{sonda})$ sobre o caráter lipofílico do LI parece ser menos importante do que observado para os álcoois, veja a resposta solvatocrômica das sondas MePMBBr₂ e OcPMBBr₂ versus a fração molar de água χ_A em misturas aquosas de LIs e misturas aquosa de 1-PrOH na Figura 4.27. Para efeito de comparação, empregou-se $E_T(\text{sonda})^r$ (equação 4.16). Estes gráficos sugerem que a solvatação pela mistura LI/A deve ser dominada pelas interações dipolares, enquanto as interações hidrofóbicas devem ser mais importantes para as misturas aquosas de álcoois. O comportamento para as misturas aquosas de AlilMelmCl é similar ao das misturas de AlilBulmCl.

Figura 4.27. Dependência de $E_T(\text{sonda})^r$ pela fração molar da água, χ_A a 25 °C para as misturas aquosas de BMIMBF₄, AliImCl e 1-PrOH, respectivamente. Os símbolos são: (■), MePMBr₂; (○) OcPMBr₂, respectivamente.

Os dados de solvatocromismo foram várias vezes usados como modelos para fenômenos e reações químicas (EL SEOUD et al., 2001, EL SEOUD et al., 1997, HUMERES et al., 2001, SIVIERO e EL SEOUD, 2006). O uso de sondas solvatocrômicas para o estudo da viabilidade da utilização de misturas aquosas de LIs em processos pode ser o primeiro passo para o entendimento das forças atuante no fenômeno de solvatação. As vantagens adicionais do uso de sondas são: as medidas envolvidas são rápidas e práticas, e os resultados obtidos, incluindo os dados da aplicação do modelo de solvatação, são de fácil interpretação.

4.3.4. Comportamento termo-solvatocrômico em misturas binárias – aplicação do modelo de solvatação preferencial

Os resultados da regressão polinomial de $E_T(\text{sonda})$ em função da mudança da composição do meio foram colocadas no Apêndice desta Tese, Tabelas A1 a A9. O grau do polinômio empregado, mesmo alto, foi aquele que forneceu melhor coeficiente de correlação múltipla (r^2) e desvio padrão (dp). A qualidade dos ajustes é evidenciada pelos referidos critérios de estatística e pela concordância dos valores de $E_T(\text{sonda})_{\text{solv}}$ experimental e calculado em *todas as temperaturas*.

A seguir, serão apresentados: Os gráficos tridimensionais (polaridade, temperatura e composição do meio); Os resultados da aplicação do modelo de

solvatação preferencial em forma de Tabelas; Discussão sobre os dados de termo-solvatocromismo.

Sonda BuQMBr₂ em misturas aquosas de álcoois

Esta foi a primeira a ser estudada em misturas binárias aquosas de álcoois, pois embora possua valor relativamente elevado de log P, é solúvel em água. Seu termo-solvatocromismo foi estudado em misturas aquosas de álcoois de cadeia normal, metanol, etanol, 1-propanol, e ramificada, 2-propanol, 2-metil-2-propanol; os dados de K_{assoc} empregados são da Tabela 4.17. Construiu-se o gráfico tridimensional mostrado na Figura 4.28. A Tabela 4.22 mostra os resultados calculados pelo modelo.

Figura 4.28. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de BuQMBr₂ em misturas aquosas de álcoois: MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH e 2-Me-2-PrOH, respectivamente.

Tabela 4.22. Análise da resposta termo-solvatocrômica da BuQMBBr₂ nas misturas aquosas de álcoois.^a

Álcool	T, ^o C	m	$\varphi_{A/solv}$	$\varphi_{Solv-A/Solv}$	$\varphi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r ²	Chi ²
MeOH	10	1,467	0,364	3,434	9,434	51,39 [±0,04]	58,68 [±0,06]	53,80 [±0,07]	0,9995	0,0041
	25	1,063	0,392	1,808	4,612	50,76 [±0,10]	58,24 [±0,14]	53,20 [±0,81]	0,9973	0,0271
	40	1,021	0,434	1,552	3,576	50,40 [±0,04]	57,78 [±0,06]	51,95 [±0,56]	0,9996	0,0034
EtOH	10	1,512	0,204	10,22	49,618	48,55 [±0,70]	58,70 [±0,11]	50,92 [±0,44]	0,9990	0,0142
	25	1,368	0,224	7,108	31,732	48,15 [±0,06]	58,20 [±0,09]	50,42 [±0,44]	0,9994	0,0087
	40	1,258	0,235	5,802	24,689	47,74 [±0,04]	57,79 [±0,07]	50,27 [±0,55]	0,9996	0,0047
	60	1,140	0,247	3,965	16,053	47,20 [±0,04]	57,16 [±0,05]	49,82 [±0,49]	0,9998	0,0031
1-PrOH	10	1,717	0,198	84,503	426,783	47,56 [±0,14]	58,72 [±0,20]	50,01 [±0,66]	0,9970	0,0426
	25	1,411	0,207	69,617	336,314	47,17 [±0,13]	58,29 [±0,19]	49,70 [±0,49]	0,9973	0,0353
	40	1,322	0,216	40,003	185,199	46,79 [±0,14]	57,80 [±0,18]	49,27 [±0,55]	0,9973	0,0342
	60	1,237	0,237	36,711	154,899	46,19 [±0,12]	57,18 [±1,88]	49,15 [±0,13]	0,9978	0,0199
2-PrOH	10	1,582	0,329	116,760	354,894	46,64 [±0,17]	58,00 [±0,28]	49,28 [±0,25]	0,9989	0,0146
	25	1,413	0,336	67,585	201,145	46,07 [±0,07]	58,26 [±0,09]	48,66 [±0,33]	0,9995	0,0090
	40	1,287	0,362	41,666	115,099	45,68 [±0,09]	57,80 [±0,11]	48,18 [±0,56]	0,9993	0,0133
	60	1,226	0,374	32,616	87,209	45,19 [±0,12]	57,18 [±0,16]	47,57 [±1,00]	0,9985	0,0264

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\varphi_{A/Solv}$, $\varphi_{Solv-A/Solv}$ e $\varphi_{Solv-A/A}$, as incertezas de $E_T(sonda)_{Solv}$, $E_T(sonda)_A$, $E_T(sonda)_{Solv-A}$ estão em parêntese na tabela.

Sondas RPMBR_2 , MeQMBR_2 e MeAMBR_2 em misturas aquosas de álcoois e solvente apróticos polares

Nos estudos das demais sondas, optou-se pelos dados da Tabela 4.18 no cálculo das concentrações efetivas das espécies de solventes presentes. O diagrama tridimensional para BuPMBR_2 , a Figura 4.29 é um exemplo para a série RPMBR_2 . As Tabelas 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 mostra dos dados do estudo termo-solvatocrômico das sondas RPMBR_2 nas misturas binárias aquosas de MeOH, 1-PrOH, DMSO e MeCN, respectivamente.

Figura 4.29. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de BuPMBR_2 em misturas aquosas de solventes, MeOH, 1-PrOH, DMSO e MeCN, respectivamente.

Tabela 4.23. Análise da resposta termo-solvatocrômica das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de metanol.^a

Sonda	T, ^o C	m	$\varphi_{\text{A/solv}}$	$\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$	$\varphi_{\text{Solv-A/A}}$	$E_{\text{T(sonda)Solv}}$	$E_{\text{T(sonda)A}}$	$E_{\text{T(sonda)Solv-A}}$	r^2	Chi ²
MePMBR ₂	10	0,971	0,567	1,867	3,293	59,77 [±0,04]	65,96 [±0,04]	61,32 [±0,20]	0,9996	0,0022
	25	1,007	0,578	1,805	3,123	59,27 [±0,03]	65,27 [±0,02]	60,99 [±0,03]	0,9999	0,0008
	40	0,870	0,61	1,756	2,879	58,55 [±0,04]	65,17 [±0,03]	60,67 [±0,21]	0,9998	0,0015
EtPMBR ₂	10	1,199	0,539	2,259	4,191	58,29 [±0,06]	65,05 [±0,05]	60,49 [±0,10]	0,9999	0,0001
	25	1,090	0,549	2,090	3,807	59,00 [±0,02]	65,23 [±0,05]	60,74 [±0,10]	0,9999	0,0005
	40	0,998	0,557	1,880	3,375	58,29 [±0,02]	65,05 [±0,05]	60,49 [±0,08]	0,9999	0,0001
BuPMBR ₂	10	1,264	0,524	2,618	4,996	59,31 [±0,04]	65,26 [±0,04]	60,90 [±0,13]	0,9994	0,0031
	25	1,115	0,539	2,400	4,453	58,70 [±0,04]	64,96 [±0,04]	60,44 [±0,14]	0,9997	0,0023
	40	1,056	0,544	2,050	3,768	58,10 [±0,05]	64,73 [±0,05]	59,97 [±0,22]	0,9995	0,0033
HxPMBR ₂	10	1,250	0,498	2,658	5,337	59,20 [±0,08]	65,15 [±0,04]	60,88 [±0,13]	0,9999	0,0001
	25	1,164	0,504	2,442	4,845	58,60 [±0,01]	64,92 [±0,01]	60,35 [±0,10]	0,9999	0,0010
	40	1,072	0,535	2,197	4,107	57,88 [±0,01]	64,73 [±0,02]	59,94 [±0,10]	0,9999	0,0001
OcPMBR ₂	10	1,289	0,474	2,676	5,646	59,05 [±0,03]	65,23 [±0,03]	61,08 [±0,07]	0,9998	0,0011
	25	1,246	0,498	2,544	5,108	58,55 [±0,04]	64,62 [±0,04]	60,47 [±0,12]	0,9996	0,0022
	40	1,147	0,520	2,287	4,398	57,98 [±0,05]	64,51 [±0,04]	60,02 [±0,16]	0,9996	0,0023

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\varphi_{\text{A/Solv}}$, $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$ e $\varphi_{\text{Solv-A/A}}$, as incertezas de $E_{\text{T(sonda)Solv}}$, $E_{\text{T(sonda)A}}$, $E_{\text{T(sonda)Solv-A}}$ estão em parêntese na tabela.

Tabela 4.24. Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBR₂ nas misturas aquosas de 1-propanol.^a

Sonda	T, ^o C	m	$\Phi_{A/solv}$	$\Phi_{Solv-A/Solv}$	$\Phi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r ²	Chi ²
MePMBR ₂	10	1,580	0,211	71,138	337,147	55,45 [±0,06]	66,00 [±0,08]	59,76[±0,11]	0,9995	0,0069
	25	1,359	0,215	32,546	151,377	54,95 [±0,08]	65,42 [±0,11]	59,68[±0,25]	0,9990	0,0133
	40	1,300	0,233	27,653	118,682	54,34 [±0,09]	65,21 [±0,12]	59,35[±0,33]	0,9990	0,0142
	60	1,110	0,239	13,105	54,833	53,70 [±0,10]	64,88 [±0,13]	59,60[±0,70]	0,9989	0,0166
EtPMBR ₂	10	1,622	0,202	73,340	363,069	55,24 [±0,10]	65,54 [±0,14]	59,42 [±0,21]	0,9983	0,0220
	25	1,390	0,211	35,890	170,095	54,73 [±0,08]	65,28 [±0,10]	59,25 [±0,22]	0,9992	0,0110
	40	1,318	0,229	29,797	130,118	54,18 [±0,01]	65,01 [±0,01]	58,97 [±0,10]	0,9999	0,0110
	60	1,280	0,237	28,976	122,262	53,57 [±0,05]	64,48 [±0,07]	58,74 [±0,24]	0,9997	0,0004
BuPMBR ₂	10	1,652	0,200	82,601	413,005	54,99 [±0,08]	65,30 [±0,12]	58,70 [±0,17]	0,9988	0,0154
	25	1,430	0,208	40,891	196,591	54,54 [±0,09]	65,03 [±0,13]	58,56 [±0,26]	0,9988	0,0164
	40	1,341	0,229	36,227	158,197	53,99 [±0,05]	64,79 [±0,06]	58,14 [±0,15]	0,9997	0,0042
	60	1,323	0,233	32,890	141,159	53,42 [±0,05]	64,46 [±0,07]	57,69 [±0,22]	0,9997	0,0049
HxPMBR ₂	10	1,689	0,190	93,080	489,895	55,08 [±0,11]	65,20 [±0,16]	58,45 [±0,22]	0,9978	0,0269
	25	1,530	0,206	67,741	328,840	54,54 [±0,07]	65,97 [±0,09]	58,17 [±0,15]	0,9993	0,0093
	40	1,347	0,222	40,910	184,279	53,94 [±0,05]	64,70 [±0,06]	57,94 [±0,13]	0,9997	0,0038
	60	1,438	0,232	60,591	261,168	53,39 [±0,06]	64,42 [±0,07]	57,44 [±0,16]	0,9996	0,0058
OcPMBR ₂	10	1,696	0,185	108,880	588,541	55,08 [±0,09]	65,30 [±0,14]	58,31 [±0,17]	0,9984	0,0191
	25	1,618	0,200	98,820	494,100	54,54 [±0,07]	64,71 [±0,09]	58,00 [±0,13]	0,9992	0,0093
	40	1,512	0,219	76,662	350,055	54,02 [±0,05]	64,53 [±0,07]	57,82[±0,11]	0,9996	0,0046
	60	1,442	0,226	68,298	302,204	53,41 [±0,05]	64,28 [±0,07]	57,37[±0,12]	0,9997	0,0045

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\Phi_{A/Solv}$, $\Phi_{Solv-A/Solv}$ e $\Phi_{Solv-A/A}$, as incertezas de $E_T(sonda)_{Solv}$, $E_T(sonda)_A$, $E_T(sonda)_{Solv-A}$ estão em parêntese na tabela.

Tabela 4.25. Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de DMSO.^a

Sonda	T, ^o C	m	$\Phi_{\text{A/solv}}$	$\Phi_{\text{Solv-A/Solv}}$	$\Phi_{\text{Solv-A/A}}$	$E_{\text{T(sonda)}}_{\text{Solv}}$	$E_{\text{T(sonda)}}_{\text{A}}$	$E_{\text{T(sonda)}}_{\text{Solv-A}}$	r^2	Chi ²
MePMBR ₂	25	0,768	0,342	0,356	1,041	53,33 [±0,05]	65,25 [±0,06]	57,14 [±7,00]	0,9999	0,0036
	40	0,745	0,412	0,342	0,830	53,12 [±0,03]	65,13 [±0,06]	54,05 [±6,70]	0,9998	0,0044
	60	0,703	0,421	0,242	0,575	52,74 [±0,06]	64,81 [±0,06]	52,93 [±8,25]	0,9998	0,0045
EtPMBR ₂	25	0,779	0,307	0,357	1,163	53,12 [±0,01]	65,25 [±0,05]	57,65 [±2,05]	0,9998	0,0031
	40	0,771	0,37	0,350	0,946	53,93 [±0,02]	65,00 [±0,05]	54,71 [±2,90]	0,9999	0,0001
	60	0,753	0,406	0,300	0,739	52,67 [±0,03]	64,67 [±0,01]	52,66 [±2,63]	0,9999	0,0005
BuPMBR ₂	25	0,805	0,292	0,357	1,223	52,95 [±0,06]	64,93 [±0,07]	57,22 [±7,76]	0,9998	0,0050
	40	0,783	0,303	0,353	1,165	52,66 [±0,05]	64,77 [±0,06]	57,33 [±8,88]	0,9998	0,0040
	60	0,756	0,400	0,348	0,870	52,46 [±0,06]	64,43 [±0,06]	52,60 [±6,00]	0,9998	0,0043
HxPMBR ₂	25	0,854	0,256	0,447	1,746	52,95 [±0,01]	64,84 [±0,01]	57,72 [±2,50]	0,9999	0,0001
	40	0,813	0,268	0,39	1,455	52,71 [±0,02]	64,62 [±0,05]	57,37 [±2,00]	0,9999	0,0006
	60	0,773	0,364	0,364	1,000	52,44 [±0,01]	64,34 [±0,01]	55,73 [±3,40]	0,9999	0,0008
OcPMBR ₂	25	0,911	0,248	0,514	2,073	53,01 [±0,05]	64,68 [±0,06]	57,67 [±13,09]	0,9998	0,0041
	40	0,829	0,258	0,408	1,581	52,46 [±0,06]	64,52 [±0,04]	57,92 [±7,02]	0,9999	0,0023
	60	0,800	0,282	0,370	1,312	52,45 [±0,06]	64,24 [±0,06]	56,48 [±7,44]	0,9998	0,0038

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\Phi_{\text{A/Solv}}$, $\Phi_{\text{Solv-A/Solv}}$ e $\Phi_{\text{Solv-A/A}}$, as incertezas de $E_{\text{T(sonda)}}_{\text{Solv}}$, $E_{\text{T(sonda)}}_{\text{A}}$, $E_{\text{T(sonda)}}_{\text{Solv-A}}$ estão em parêntese na tabela.

Tabela 4.26. Análise da resposta solvatocrômica das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de MeCN.^a

Sonda	T, ^o C	m	$\phi_{\text{A/solv}}$	$\phi_{\text{Solv-A/Solv}}$	$\phi_{\text{Solv-A/A}}$	$E_{\text{T(sonda)Solv}}$	$E_{\text{T(sonda)A}}$	$E_{\text{T(sonda)Solv-A}}$	r^2	Chi ²
MePMBR ₂	10	0,994	1,461	27,076	18,533	53,52 [±0,08]	65,99 [±0,08]	60,14 [±0,29]	0,9995	0,0075
	25	1,057	1,494	26,781	17,926	53,39 [±0,14]	65,36 [±0,13]	59,58 [±0,69]	0,9988	0,0199
	40	1,015	1,527	22,579	14,787	52,93 [±0,06]	65,21 [±0,06]	58,90 [±0,42]	0,9998	0,0043
	60	0,978	1,578	16,844	10,674	52,53 [±0,04]	64,85 [±0,04]	57,67 [±0,46]	0,9999	0,0018
EtPMBR ₂	10	1,054	1,458	27,710	19,005	53,66 [±0,06]	65,49 [±0,06]	59,89 [±0,25]	0,9997	0,0045
	25	1,063	1,486	27,520	18,520	53,35 [±0,02]	65,29 [±0,02]	59,81 [±0,13]	0,9999	0,0008
	40	1,040	1,504	25,934	17,243	52,81 [±0,06]	65,22 [±0,06]	59,15 [±0,39]	0,9997	0,0048
	60	0,992	1,535	17,185	11,195	52,49 [±0,05]	64,87 [±0,05]	57,76 [±0,50]	0,9998	0,003
BuPMBR ₂	10	1,067	1,446	30,535	21,117	53,40 [±0,08]	65,30 [±0,08]	59,46 [±0,30]	0,9995	0,0077
	25	1,064	1,450	29,756	20,521	52,94 [±0,06]	65,00 [±0,06]	59,02 [±0,25]	0,9998	0,0037
	40	1,064	1,481	28,452	19,211	52,60 [±0,03]	64,75 [±0,03]	58,48 [±0,17]	0,9999	0,0011
	60	1,006	1,512	20,600	13,624	52,11 [±0,05]	64,46 [±0,05]	57,33 [±0,45]	0,9999	0,0029
HxPMBR ₂	10	1,090	1,434	35,160	24,519	53,43 [±0,08]	65,17 [±0,08]	59,38 [±0,25]	0,9995	0,0069
	25	1,090	1,412	34,170	24,200	53,03 [±0,06]	64,97 [±0,06]	59,00 [±0,26]	0,9997	0,0053
	40	1,060	1,467	29,716	20,256	52,65 [±0,05]	64,75 [±0,05]	58,36 [±0,25]	0,9998	0,0028
	60	1,024	1,499	21,611	14,417	52,24 [±0,03]	64,39 [±0,03]	57,15 [±0,26]	0,9999	0,0010
OcPMBR ₂	10	1,092	1,396	41,098	29,440	53,27 [±0,08]	65,25 [±0,08]	59,49 [±0,21]	0,9995	0,0072
	25	1,140	1,405	37,621	26,777	53,05 [±0,09]	64,73 [±0,09]	59,08 [±0,34]	0,9994	0,0099
	40	1,121	1,444	35,521	24,599	52,74 [±0,04]	64,53 [±0,04]	58,40 [±0,18]	0,9999	0,0016
	60	1,050	1,489	24,088	16,177	52,34 [±0,04]	64,27 [±0,04]	57,13 [±0,36]	0,9999	0,0022

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\phi_{\text{A/Solv}}$, $\phi_{\text{Solv-A/Solv}}$ e $\phi_{\text{Solv-A/A}}$, as incertezas de $E_{\text{T(sonda)Solv}}$, $E_{\text{T(sonda)A}}$, $E_{\text{T(sonda)Solv-A}}$ estão em colchetes.

Veja os diagramas tridimensionais obtidos para MeQMBr₂ e MeAMBr₂ na Figura 4.30. Como indicado anteriormente, o modelo não foi aplicado para a sonda MeAMBr₂. Os resultados do estudo termo-solvatocrômico de MeQMBr₂ em misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO encontram-se na Tabela 4.27.

MeQMBr₂

MeAMBr₂

Figura 4.30. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de MeQMBr₂ e MeAMBr₂ em misturas aquosas de solventes: 1-PrOH e DMSO, respectivamente.

Tabela 4.27. Análise da resposta solvatocrômica da sonda MeQMBr₂ nas misturas aquosas de 1-propanol e DMSO respectivamente.^a

Mistura Binária	T, °C	m	$\varphi_{A/solv}$	$\varphi_{Solv-A/Solv}$	$\varphi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r ²	Chi ²
PrOH / A	10	1,683	0,129	75,026	581,597	47,89 [± 0,07]	59,55 [±0,11]	51,26 [±0,11]	0,9991	0,0135
	25	1,594	0,144	53,580	372,083	47,44 [± 0,07]	57,80 [±0,10]	51,08 [±0,19]	0,9992	0,0103
	40	1,400	0,158	31,445	199,019	46,97 [± 0,08]	58,02 [±0,11]	50,55 [±0,32]	0,9991	0,0130
	60	1,302	0,212	26,522	125,104	46,51 [± 0,07]	57,51 [±0,10]	49,76 [±0,41]	0,9993	0,0102
DMSO/ A	25	0,796	0,287	0,408	1,422	45,82 [±0,05]	58,59 [±0,06]	46,89 [±4,82]	0,9999	0,0037
	40	0,787	0,303	0,401	1,323	45,69 [±0,04]	57,97 [±0,05]	46,25 [±3,75]	0,9999	0,0025
	60	0,783	0,294	0,397	1,350	45,49 [±0,05]	57,46 [±0,06]	45,62 [±4,72]	0,9998	0,0044

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\varphi_{A/Solv}$, $\varphi_{Solv-A/Solv}$ e $\varphi_{Solv-A/A}$, as incertezas de $E_T(sonda)_{Solv}$, $E_T(sonda)_A$, $E_T(sonda)_{Solv-A}$ estão em colchetes.

Sondas RB e MePM em misturas binárias aquosas de TMU

Estas sondas foram utilizadas como modelos para a proteína lisozima e seus dados de termo-solvatocromismo auxiliaram no entendimento dos efeitos operantes no fenômeno de gelificação desta proteína. A Figura 4.31 mostra o diagrama tridimensional polaridade-meio-temperatura para as sondas RB e MePM. A Tabela 4.28 mostra os resultados obtidos pela aplicação do modelo de solvatação preferencial.

Figura 4.31. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura de RB e MePM em misturas aquosas de TMU.

Tabela 4.28. Análise da resposta solvatocrômica das sondas RB e MePM nas misturas aquosas de TMU ^a

Sonda	T, °C	m	$\phi_{A/solv}$	$\phi_{Solv-A/Solv}$	$\phi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r^2	Chi ²
RB	10	0,958	0,118	1,427	12,093	41,34 [±0,20]	63,58 [±0,15]	52,58 [±0,81]	0,9996	0,0228
	25	0,892	0,123	1,378	11,176	40,80 [±0,11]	63,17 [±0,13]	53,13 [±0,85]	0,9997	0,0170
	40	0,797	0,128	1,172	9,156	40,42 [±0,09]	62,67 [±0,10]	54,04 [±0,99]	0,9998	0,0105
	60	0,759	0,131	1,131	8,634	39,62 [±0,11]	62,04 [±0,12]	54,61 [±1,51]	0,9997	0,0149
MePM	10	0,848	0,563	2,535	4,503	47,95 [± 0,12]	64,65 [±0,13]	52,64 [±1,02]	0,9995	0,0172
	25	0,817	0,582	2,306	3,962	47,66 [± 0,11]	64,44 [±0,12]	52,13 [±1,17]	0,9996	0,0139
	40	0,817	0,612	2,281	3,727	47,39 [± 0,19]	64,12 [±0,13]	51,29 [±1,53]	0,9995	0,0168
	60	0,818	0,628	2,163	3,444	47,41 [± 0,13]	63,27 [±0,14]	49,67 [±2,35]	0,9994	0,0199

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\phi_{A/Solv}$, $\phi_{Solv-A/Solv}$ e $\phi_{Solv-A/A}$, as incertezas de $E_T(sonda)_{Solv}$, $E_T(sonda)_A$, $E_T(sonda)_{Solv-A}$ estão em colchetes.

Sondas RB, WB, MePMB₂ e OcPMB₂ em líquidos iônicos

As sondas RB, WB, MePMB₂ e OcPMB₂ foram estudadas em misturas binárias aquosas de BMImBF₄. Inicialmente, as duas primeiras sondas foram estudadas porque são umas das mais usadas neste tipo de estudo, entretanto, como ambas as propriedades de acidez e hidrofobicidade são diferentes (Introdução item 1.3), os resultados não são facilmente comparáveis. Optou-se pelo estudo das sondas MePMB₂ e OcPMB₂ que fornecem a vantagem da comparação direta do resultados pois possuem pKa idênticos e hidrofobicidades diferentes. Por essa mesma razão optou-se estudar as misturas aquosas de AliImCl e as de AliBulmCl somente com o auxílio das sondas MePMB₂ e OcPMB₂.

A Figura 4.32 mostra os diagramas tridimensionais das sondas estudadas obtidos para a misturas aquosas de BMImBF₄. Os resultados da aplicação do modelo encontram-se na Tabela 4.29.

A Figura 4.33 mostra os diagramas tridimensionais das sondas estudadas obtidos para a misturas aquosas de AliRImCl. Os resultados da aplicação do modelo encontram-se na Tabela 4.30.

Figura 4.32. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura das sondas RB, WB, MePMB₂ e OcPMB₂ em misturas aquosas BMImBF₄.

Tabela 4.29. Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMB₂, OcPMB₂, WB e RB nas misturas aquosas de BMImBF₄.^a

Sonda	T, °C	m	$\Phi_{A/solv}$	$\Phi_{Solv-A/Solv}$	$\Phi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r^2	Chi ²
MePMB ₂	10	0,973	0,041	1,850	45,122	56,67 [± 0,01]	65,97 [± 0,01]	61,93 [± 0,04]	0,9998	0,0002
	25	0,913	0,044	1,782	40,500	56,48 [± 0,01]	65,28 [± 0,01]	62,59 [± 0,06]	0,9999	0,0001
	40	0,842	0,050	1,750	35,000	56,28 [± 0,01]	65,16 [± 0,01]	63,32 [± 0,08]	0,9998	0,0002
	60	0,788	0,054	1,683	31,167	56,10 [± 0,01]	64,83 [± 0,01]	64,90 [± 0,22]	0,9997	0,0001
OcPMB ₂	10	0,982	0,024	1,900	79,167	56,05 [± 0,01]	65,25 [± 0,01]	61,39 [± 0,02]	0,9997	0,0003
	25	0,924	0,030	1,814	61,284	55,86 [± 0,01]	64,65 [± 0,01]	62,07 [± 0,04]	0,9998	0,0001
	40	0,863	0,030	1,793	59,767	55,76 [± 0,01]	64,50 [± 0,01]	62,74 [± 0,08]	0,9995	0,0004
	60	0,793	0,037	1,780	48,108	55,51 [± 0,01]	64,26 [± 0,01]	60,11 [± 0,13]	0,9989	0,0002
WB	10	0,684	0,070	1,904	27,200	61,88 [± 0,03]	70,70 [± 0,03]	67,56 [± 0,09]	0,9998	0,0009
	25	0,682	0,086	1,781	20,709	61,42 [± 0,01]	70,25 [± 0,01]	67,87 [± 0,05]	0,9998	0,0008
	40	0,669	0,108	1,736	16,74	61,07 [± 0,01]	69,91 [± 0,01]	68,46 [± 0,12]	0,9998	0,0009
	60	0,652	0,121	1,471	12,57	60,70 [± 0,01]	69,37 [± 0,01]	69,05 [± 0,33]	0,9999	0,0001
RB	10	1,050	0,106	3,067	28,934	52,80 [± 0,02]	63,50 [± 0,02]	57,30 [± 0,03]	0,9999	0,0005
	25	1,044	0,108	2,758	25,537	52,52 [± 0,03]	63,10 [± 0,04]	57,07 [± 0,11]	0,9998	0,0016
	40	0,978	0,112	2,434	21,732	52,25 [± 0,02]	62,68 [± 0,03]	57,31 [± 0,17]	0,9999	0,0009
	60	0,966	0,126	2,409	19,119	51,83 [± 0,02]	62,01 [± 0,02]	58,12 [± 0,45]	0,9999	0,0006

a- as incertezas típicas são de 2% para (m), e 10% para $\Phi_{A/Solv}$, $\Phi_{Solv-A/Solv}$ e $\Phi_{Solv-A/A}$, as incertezas de $E_T(sonda)_{Solv}$, $E_T(sonda)_A$ e $E_T(sonda)_{Solv-A}$ estão em colchetes.

MeAlilImCl / A

BuAlilImCl / A

Figura 4.33. Diagrama de polaridade-composição do meio-temperatura das sondas MePMBR_2 e OcPMBR_2 em misturas aquosas AlilMeImCl e AlilBuImCl, respectivamente.

Tabela 4.30. Análise da resposta solvatocrômica das sondas MePMB₂ e OcPMB₂ nas misturas aquosas de AliiMelmCl e AliiBulmCl.

Sonda	T, °C	m	$\Phi_{A/solv}$	$\Phi_{Solv-A/Solv}$	$\Phi_{Solv-A/A}$	$E_T(sonda)_{Solv}$	$E_T(sonda)_A$	$E_T(sonda)_{Solv-A}$	r^2	Chi ²
AliiMelmCl / A										
MePMB ₂	25	1,183	0,078	1,285	16,474	55,95 [±0,03]	65,26 [±0,04]	60,40 [±2,12]	0,9990	0,0117
	40	1,091	0,087	1,182	13,586	55,77 [±0,01]	65,17 [±0,01]	60,74 [±0,25]	0,9994	0,0051
	60	1,066	0,099	1,128	11,394	55,64 [±0,10]	64,83 [±0,10]	60,93 [±0,95]	0,9998	0,0021
OcPMB ₂	25	1,249	0,072	1,360	18,889	55,35 [±0,11]	64,64 [±0,03]	60,26 [±1,62]	0,9997	0,0008
	40	1,162	0,082	1,297	15,817	55,27 [±0,08]	64,50 [±0,01]	30,38 [±0,88]	0,9996	0,0011
	60	1,086	0,087	1,260	14,483	55,05 [±0,09]	64,26 [±0,10]	61,29 [±1,10]	0,9989	0,0019
AliiBulmCl / A										
MePMB ₂	10	0,985	0,070	1,531	21,871	55,65 [±0,05]	65,97 [±0,10]	60,48 [±0,54]	0,9997	0,0021
	25	0,973	0,075	1,428	19,040	55,54 [±0,10]	65,28 [±0,15]	61,56 [±0,12]	0,9997	0,0048
	40	0,899	0,082	1,347	16,427	55,28 [±0,10]	65,16 [±0,10]	63,00 [±0,25]	0,9994	0,0035
	60	0,871	0,088	1,200	13,636	55,15 [±0,01]	65,16 [±0,08]	64,17 [±0,54]	0,9998	0,0025
OcPMB ₂	10	1,020	0,068	1,675	24,632	55,02 [±0,08]	65,26 [±0,01]	59,39 [±1,02]	0,9997	0,0015
	25	0,943	0,071	1,529	21,535	54,91 [±0,10]	65,63 [±0,15]	60,02 [±0,42]	0,9996	0,0038
	40	0,967	0,078	1,395	17,885	54,89 [±0,10]	64,50 [±0,05]	61,64 [±1,58]	0,9993	0,0065
	60	0,912	0,084	1,308	15,571	54,76 [±0,09]	64,19 [±0,15]	63,79 [±1,01]	0,9991	0,0042

Comentários e discussão sobre os dados termo-solvatocrômicos:

Os resultados deste estudo foram selecionados para uma discussão menos repetitiva, pois as observações se aplicam para a maioria dos sistemas estudados:

1) sonda BuQMBr₂ – estudo de misturas binárias aquosas de álcoois lineares e ramificados e interpretação dos valores de ϕ 's, discussão com foco no efeito da mudança das propriedades do álcool, tais como basicidade, hidrofobicidade, etc.;

2) sondas RPMBBr₂ e MeQMBBr₂ – estudo de misturas binárias aquosas de álcoois lineares e solventes apróticos polares e interpretação dos valores de ϕ 's com foco nas misturas de solventes apróticos polares; discussão sobre os efeitos do aumento da hidrofobicidade da sonda pelo aumento da cadeia alquílica ligado ao nitrogênio piridínico para RPMBBr₂; e aumento da hidrofobicidade da sonda através da anelação para MePMBBr₂ e MeQMBBr₂;

4) sonda RB e MePM – estudo em mistura binária aquosa de TMU, discussão em relação a interpretação dos dados para o fenômeno de gelificação da proteína lisozima;

5) sondas RB, WB, MePMBBr₂ e OcPMBBr₂ – estudo em misturas aquosas de LIs, foco nos valores de ϕ 's e comparação com os dados de misturas binárias aquosas de álcoois.

6) discussão sobre o efeito da temperatura sobre os valores de ϕ 's e E_T e m .

Lembramos aqui que todos os valores calculados para ϕ são diferentes de 1, o que indica solvatação preferencial por um, ou mais componente da mistura binária. O valor de ϕ , em relação a 1, indica qual espécie está solvatando a sonda mais eficientemente. Por exemplo, $\phi_{A/Solv} < 1$ indica solvatação preferencial pelo componente orgânico da mistura; $\phi_{Solv-A/A} > \phi_{Solv-A/Solv}$ indica, *simultaneamente*, que: A sonda é solvatada preferencialmente pela espécie mista em relação aos dois precursores de tal espécie; a última desloca mais a água que o Solv da camada de solvatação da sonda.

Todas as sondas estudadas são zwitteriônicas e como mostrado na Tabela 4.12, são bastante susceptíveis à acidez do solvente, sendo receptores de ligação de hidrogênio através do oxigênio fenolato (DAWBER e WILLIAMS, 1986). Existe também as interações hidrofóbicas entre as mesmas e a cadeia alquílica dos solventes, por exemplo, álcoois ou complexo água-álcool, portanto espera-se que a solvatação preferencial dependa do pKa e do caráter hidrofóbico/hidrofóbico de

ambos a sonda e o solvente. A importância das interações hidrofóbicas podem ser observadas pelos resultados da Tabela 4.22 a 4.30. Para todas as sondas, em todas as misturas, com exceção para as sondas estudadas em misturas de MeCN / A e a sonda WB em BMImBF₄ / A, a solvatação ocorre pelo componente menos polar da mistura, veja com detalhes as explicações a seguir.

Para a sonda BuQMBR₂ em misturas aquosas de álcoois

Os valores de $\varphi_{A/Solv} < 1$ o que indica que a água não consegue deslocar o componente orgânico da camada de solvatação da sonda, a importância das interações hidrofóbicas é evidenciada pela ordem: $\varphi_{A/MeOH} > \varphi_{A/EtOH} > \varphi_{A/1-PrOH}$ da Tabela 4.22, ou seja, os álcoois lineares mais hidrofóbicos (veja valores de log P dos mesmos na Tabela 4.10) solvatam a sonda mais eficientemente, embora sejam ácidos mais fracos. Aparentemente, a diminuição da capacidade de interação por ligação de hidrogênio com a sonda é compensada pelas interações hidrofóbicas.

Os valores de $\varphi_{Solv-A/Solv}$ e $\varphi_{Solv-A/A} > 1$ indicam que a sonda é preferencialmente solvatada pelo complexo Solv-A; $\varphi_{Solv-A/A} > \varphi_{Solv-A/Solv}$, o que indica que o complexo Solv-A desloca mais eficientemente a água do que o álcool da microesfera da camada de solvatação da sonda. Como todos os álcoois são mais básicos do que a água, a estrutura do complexo pode ser descrita como $H_A-O-H...O(R)H_{ROH}$, ou seja, a água doa ligação de hidrogênio para o álcool, e assim, os dois átomos de hidrogênio em itálico são sítios para formação de ligação de hidrogênio com o oxigênio fenolato. Porém, como apontado pela literatura especializada, a ligação de hidrogênio entre a água e o álcool parcialmente desativa H_A para futura interação com o soluto, e esta desativação aumenta com o aumento da basicidade do álcool. (KINGSTON e SYMONS, 1973, MAX et al., 2002, SYMONS, 1986) Note que as ligações de hidrogênio e as interações hidrofóbicas, entretanto, contribuem para a solvatação pelo Solv e pelo complexo Solv-A, enquanto que para a água o único mecanismo é a interação por ligação de hidrogênio.

Os dados para os álcoois ramificado mostram que a água consegue deslocar o álcool mais ramificado, o 2-Me-2-PrOH mais eficientemente que o 2-PrOH; o complexo 2-PrOH-A consegue deslocar água e o solvente puro com mais eficientemente do que o complexo 2-Me-2-PrOH-A dos seus correspondentes. Neste caso, as interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e os efeitos estéricos

são responsáveis pelos valores de ϕ 's obtidos para todas as espécies do meio. O 2-PrOH é um ácido mais forte que 2-Me-2-PrOH; porém o último é mais hidrofóbico e seu grupo OH é menos acessível para a formação de ligação de hidrogênio coma sonda. Desta forma, O H_A do complexo 2-Me-2-PrOH-A deve ser mais desativado para ligação de hidrogênio do que H_A do complexo 2-PrOH-A. A combinação de efeitos explica a eficiência de deslocamento do 2-Me-2-PrOH (ácido mais fraco e estericamente impedido)

Para as sondas RPMBr₂ e MeQMBr₂

Para as misturas ROH / A

As observações da sonda BuQMBr₂ mencionadas acima também se aplicam para os resultados para essas sondas.

Para a mistura MeCN / A e DMSO / A

Para essas misturas, observa-se que $\phi_{A/MeCN} > 1$, enquanto $\phi_{A/DMSO} < 1$; ou seja, a água desloca MeCN mais eficientemente da camada de solvatação da sonda do que desloca o DMSO. A MeCN pode solvatar centros positivos melhor do que solvata centros negativos, ou seja, interage menos com a sonda pelo oxigênio fenolato, sendo deslocada pela água que é capaz de solvatar ambos os tipos de centros eficientemente.(GOPALAKRISHNAN e HOGG, 1984, SIVIERO e EL SEOUD, 2006). Esta conclusão concorda com o seguinte resultado: os valores de $\phi_{Solv-A/Solv} > \phi_{Solv-A/A}$, ou seja, o complexo de MeCN-A desloca MeCN da camada de coordenação da sonda mais eficientemente do que desloca a água, o que está em concordância com a interação mais fraca da MeCN com o oxigênio fenolato.

Para a mistura aquosa de DMSO, observa-se um comportamento diferente em relação a $\phi_{DMSO-A/DMSO}$ e $\phi_{DMSO-A/A}$, estes apresentam valores menores ou igual a 1. Este é um resultado surpreendente, pois é o único exemplo em nosso estudo no qual Solv-A é ineficiente no deslocamento de seus precursores da camada de solvatação da sonda. Os valores de $\phi_{A/DMSO} < 1$ provavelmente se devem a forte interação dipolo-dipolo e interações hidrofóbicas entre a sonda e o solvente, as mesmas operantes nas interações DMSO e água.(SHIN et al., 2001) A pequena magnitude dos valores $\phi_{DMSO-A/DMSO}$ e $\phi_{DMSO-A/A}$, pode ser atribuída a forte interação de DMSO e água que atenua a eficiência do complexo. Existem evidências que mostram que as interações DMSO-A sejam mais fortes do que as próprias

interações de A–A, estas incluem cálculos teóricos, (BORIN e SKAF, 1999) IV, RMN de ^1H e de ^{13}C , (MIZUNO et al., 2000, SHASHKOV et al., 1999) espalhamento de luz (CABRAL et al., 2000) e espectroscopia de massa pela técnica de eletron spray (SHIN et al., 2001) Adicionalmente, o gráfico de acidez da mistura DMSO / A, α_{mist} versus χ_{DMSO} mostra desvio negativo da linearidade enquanto que o mesmo gráfico de β_{mist} indica um desvio positivo. Ou seja, a mistura DMSO / A é menos ácida, e mais básica do que esperado, se a for ideal. Em outras palavras, a espécie mista DMSO–A é considerada uma espécie desativada em relação a ambas as interações- ligação de hidrogênio com o oxigênio fenolato, e interações eletrostáticas com o nitrogênio piridínico da sonda- isso leva aos baixos valores de $\varphi_{\text{DMSO-A/DMSO}}$ e $\varphi_{\text{DMSO-A/A}}$ (MARTINS et al., 2006).

Efeito do aumento da hidrofobicidade das sondas do grupo RPMBR_2 e o para MePMBR_2 , MeQMBR_2

Para *todas* as misturas de solventes estudadas, dentro de uma mesma mistura, veja Tabelas 4.23 a 4.30, os valores de $\varphi_{\text{A/Solv}}$ diminuem enquanto $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$ e $\varphi_{\text{Solv-A/A}}$ aumentam com o aumento da hidrofobicidade da sonda. Este resultado indica a importância das interações hidrofóbicas soluto-solvente, ou seja, a sonda mais hidrofóbica da série RPMBR_2 , a OcPMBR_2 , apresenta menor valor de $\varphi_{\text{A/Solv}}$ em relação as menos hidrofóbicas do mesmo grupo, isso também ocorre com a MeQMBR_2 em relação a sonda menos hidrofóbica, a MePMBR_2 .

Sondas RB e MePM em misturas binárias aquosas de TMU

Aplicam-se as observações anteriormente descritas quanto aos valores de φ 's obtidos, resumindo-se: $\varphi_{\text{A/Solv}} < 1$, enquanto $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$ e $\varphi_{\text{Solv-A/A}} > 1$, e $\varphi_{\text{Solv-A/A}} > \varphi_{\text{Solv-A/Solv}}$. Contudo, salienta-se que a composição da camada de solvatação da sonda mais hidrofóbica (RB) é mais rica do componente orgânico, o que concorda com a ordem dos valores de φ : $\varphi_{\text{A/Solv}} (\text{RB}) < \varphi_{\text{A/Solv}} (\text{MePM})$ $\varphi_{\text{Solv-A/Solv}} (\text{RB}) < \varphi_{\text{Solv-A/Solv}} (\text{MePM})$, e $\varphi_{\text{Solv-A/A}} (\text{RB}) > \varphi_{\text{Solv-A/A}} (\text{MePM})$.

APLICAÇÃO DOS DADOS DE TERMO-SOVATOCROMISMO PARA EXPLICAÇÃO DO FENÔMENO DE GELIFICAÇÃO DA PROTEÍNA LISOZIMA EM MISTURAS DE AQUOSAS DE TMU

Os dados de termo-solvatocromismo das sonda são de fácil compreensão; é possível através dos dados de ϕ compreender e estabelecer as relativas importâncias para os mecanismos de solvatação envolvidos, e a forma com os quais estes estão relacionados a variação da composição do meio.

Pelos dados solvatocrômicos, conclui-se que em misturas binárias aquosas de TMU, ambas as sondas são solvatadas pelo TMU, e mais eficientemente ainda pela espécie mista, por ambos os mecanismos de interações hidrofóbicas e de ligação de hidrogênio.

O processo de gelificação da lisozima parece concordar com este mecanismo, (AREAS et al., 1999) ou seja, inicialmente, quando TMU é adicionado, este se encontra disperso no contínuo de água, essencialmente substituindo as moléculas de água livre (não coordenada). Na chamada concentração crítica para gelificação, por exemplo, fração molar de 0,2 de TMU à 25°C, começa a formação de microdomínios, um dos quais é composto por moléculas de água coordenadas, agregadas na forma de micro-gotículas, e outro formado por um contínuo relativamente desorganizado contendo TMU. (AREAS et al., 1996, AREAS e AREAS, 1999) A proteína é preferencialmente solvatada pelo componente orgânico, e isso leva a mudanças conformacionais drásticas, ou seja, a estrutura da lisozima predominantemente α -hélices muda para outras, como as de conformação aleatória desorganizada e folha-beta. (DA SILVA et al., 2006). Parte da estabilização dessas estruturas se dá pela interação com o meio menos polar; e isto é confirmado pelos valores dos fatores de fracionamento ϕ , que mostram o deslocamento da água por ambos TMU e TMU-A.

Posterior ao rompimento da rede de ligações de hidrogênio intramoleculares, a nova conformação permite um melhor contato entre as moléculas de proteína (domínio hidrofóbicos), o que leva a auto-associação das moléculas de proteína e assim a formação do gel.

O aumento da temperatura causa os seguintes efeitos: a diminuição da concentração máxima da espécie mista em misturas aquosas de TMU veja Figura 4.18, esta diminuição, entretanto, não afeta consideravelmente o fenômeno de gelificação no sentido de diminuir a viscosidade do meio; as moléculas de TMU se tornam mais atrativas entre si com o aumento da temperatura pelo aumento das interações hidrofóbicas (FRANKS e DESNOYERS, 1985); estes efeitos combinados

levam a desnaturação da rede de ligações de hidrogênio intramolecular da proteína, contribuem para o aumento da velocidade da gelificação porque induzem a gelificação mesmo que a composição crítica não tenha sido atingida. Portanto, em função do aumento da temperatura, o fenômeno acontece mais rápido e a menores concentrações de TMU (AREAS et al., 1996, DA SILVA et al., 2006, GOSAL e ROSS-MURPHY, 2000, SILVA e AREAS, 2005).

Sondas RB, WB, MePMB₂ e OcPMB₂ em misturas aquosas de LIs

Aplicam-se as observações anteriormente descritas quanto aos valores de ϕ 's obtidos, com ênfase em: (i) valores de $\phi_{A/Solv} \ll 1$, estes indicam as fortes interações dipolo-dipolo do cátion imidazólio (BMIm⁺ ou AliRIm⁺) com o oxigênio fenolato, e do ânion (BF₄⁻ ou Cl⁻) com o nitrogênio piridínico carregado positivamente, respectivamente; (ii) $\phi_{Solv-A/Solv}$ e $\phi_{Solv-A/A} > 1$, e $\phi_{Solv-A/A} > \phi_{Solv-A/Solv}$, sendo que os valores de $\phi_{Solv-A/Solv}$ encontram-se não muito longe de 1 (1,13 a 3,07) que indica, mais uma vez, que as interações dipolares representam um mecanismo importante na solvatação por LIs. Esta última concorda como o valor de π_{solv} para o BMImBF₄ de 1,09 (disponível na literatura) (HUDDLESTON et al., 2002), indicando que o mesmo estabiliza dipolos tão bem como DMSO e a água cujos valores de π_{solv} são 1,09 e 1,0, respectivamente, veja Tabela 4.10.

Para a série AliRImCl, como esperado, os resultados da aplicação do modelo de solvatação preferencial, para uma mesma sonda seguem a mesma ordem observada para os álcoois lineares de diferentes hidrofobicidades; resumindo: os valores de $\phi_{A/Solv} < 1$ indicam que a água não é eficiente no deslocamento do LI da camada de solvatação da sonda, a importância das interações hidrofóbicas é evidenciada pela ordem: $\phi_{A/AliRImCl} > \phi_{A/AliRImCl}$ da Tabela 4.30.

Efeito da temperatura

Para uma mesma sonda em uma mesma mistura, por exemplo, MePMB₂ em misturas 1-propanol-água da Tabela 4.24, os valores de $\phi_{A/Solv}$ geralmente aumentam com o aumento da temperatura, enquanto os demais parâmetros (m), $E_T(\text{sonda})_{Solv}$, $E_T(\text{sonda})_A$, $\phi_{Solv-A/Solv}$ e $\phi_{Solv-A/A}$ geralmente diminuem. A diminuição no valor da polaridade dos solventes puros pode ser atribuída a diminuição da estabilização do estado fundamental da sonda pelo solvente, como resultado da

concomitante desestruturação do solvente, e diminuição na formação de ligações de hidrogênio. O aumento da temperatura provoca “segregação” das espécies presentes, solvente e água, resultado da diminuição das interações Solv-A (DONCHI et al., 1980, HARRIS e NEWITT, 1999, MARCUS, 2001, NISHIKAWA et al., 1989a, SHULGIN e RUCKENSTEIN, 1999a, SHULGIN e RUCKENSTEIN, 1999b), com concomitante diminuição da eficiência da Solv-A em deslocar seus precursores da camada de solvatação. A ligação de hidrogênio da água com a sonda é menos susceptível ao aumento da temperatura do que o componente orgânico. Isto leva a uma diminuição das moléculas de solvente puro na camada de solvatação da sonda, e por isso observa-se aumento de $\phi_{A/Solv}$ com o aumento da temperatura.

4.3.5. Aplicação da equação de Taft-Kamlet-Abboud para misturas binárias aquosas de metanol e 1-propanol

A referida equação sempre foi aplicada para uma séries de solventes puros e em nosso trabalho, foi introduzida como uma nova abordagem para estudo de solvatação de sondas em misturas binárias de solventes.

Para a aplicação da equação de Taft-Kamlet-Abboud para as misturas binárias, é necessário conhecer os valores dos parâmetros π^*_{mist} ; α_{mist} ; β_{mist} , e $\log P_{mist}$. Os dados de π^*_{mist} , β_{mist} foram obtidos da literatura e as equações originadas destes são as 4.26 a 4.29. (BUHVESTOV et al., 1998, WRONA et al., 1989)

$$\pi^*_{MeOH/A} = 0,593 + 0,396\chi_A + 0,604\chi_A^2 - 0,458\chi_A^3, \quad (4.26)$$

$$r^2 = 0,9999, dp = 1,0 \times 10^{-3}$$

$$\beta_{MeOH/A} = 0,739 + 0,102\chi_A - 0,410\chi_A^2 + 0,05959\chi_A^3, \quad (4.27)$$

$$r^2 = 0,9998, dp = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$\pi^*_{PrOH/A} = 0,520 + 0,691\chi_A - 0,106\chi_A^2, \quad (4.28)$$

$$r^2 = 0,9999, dp = 5,5 \times 10^{-3}$$

$$\beta_{PrOH/A} = 0,855 - 0,737\chi_A^2 + 1,632\chi_A^2 - 2,012\chi_A^3 + 0,758\chi_A^4, \quad (4.29)$$

$$r^2 = 0,9916, dp = 1,3 \times 10^{-2}$$

Como os valores de α_{mist} não são disponíveis, e o melhor indicador para determinar α_{mist} gerou controvérsia na literatura, (CHEONG e CARR, 1988, PARK et al., 1990, RETA et al., 1995) utilizou-se $pK_{a_{mist}}$ como parâmetro para a acidez para ambas as misturas. Este foi determinado para a mistura MeOH / A. (BOSCH et al., 199) Para a mistura 1-PrOH / A, os valores de $pK_{a_{mist}}$ foram calculados assumindo-

se que a dependência de $pK_{a_{mist}}$ sobre χ_A é similar a dependência observada para MeOH aquoso, dado na equação 4.30:

$$pK_{a_{MeOH-W}} = 15,5 - 4,6221\chi_A + 4,9119\chi_A^2 - 1,7858\chi_A^3 \quad (4.30)$$

$$cc = 0,9705, dp = 0,1504$$

O pK_a de PrOH (16,1) substituiu o valor do pK_a do MeOH (15,5) na equação; e os coeficientes da regressão foram multiplicados por 1,35 para que fosse obtido o valor do pK_a da água a $\chi_A = 1$, a equação resultante foi a equação 4.31.

$$pK_{a_{1-PrOH-W}} = 16,1 - 6,2398\chi_A + 6,6311\chi_A^2 - 2,4108\chi_A^3 \quad (4.31)$$

A obtenção de $\log P_{mist}$ envolve, em princípio, determinar a partição da mistura ROH-água entre água e 1-octanol, o que é inviável experimentalmente. Não haveria partição da mistura como um todo, mas provavelmente, seus componentes se migrariam para a fase de maior afinidade. Por exemplo, na mistura 1-PrOH-A, a parte maior de água migraria para a fase aquosa, enquanto que a parte maior de 1-PrOH migraria para o 1-octanol. Poderia ocorrer também a formação de emulsões, ou a separação de 3 fases. Portanto, tanto para o MeOH como para o 1-PrOH, assumiu-se que o $\log P_{mist}$ se comporta idealmente, veja equação 4.32:

$$\log P_{mist} = \log P_A \chi_A + \log P_{ROH} \chi_{ROH} \quad (4.32)$$

Assim, a equação tipo Taft-Kamlet-Abboud aplicada nesta análise foi:

$$E_T(\text{probe})_{mist} = \text{Constante} + s \pi_{mis}^* + a pK_{a_{mist}} + b \beta_{mist} + p \log P_{mist} \quad (4.33)$$

Os resultados dos coeficientes obtidos pela aplicação da equação 4.33 encontram-se na Tabela 4.31, enquanto que os valores de $\beta_{estatístico}$ encontram-se na Tabela 4.32. Embora o número de sondas e solventes testados tenha sido pequeno, os resultados obtidos são satisfatórios porque apresentaram bons coeficientes de correlação. Um resultado importante da Tabela 4.31, para uma mesma mistura, é o notável aumento de $\beta_{estatístico}$ de (s) e (p) em função do aumento da hidrofobicidade das sondas, e para uma mesma sonda, indo de MeOH para 1-PrOH. Desta forma, esta abordagem também indica a importância das interações hidrofóbicas para o solvatocromismo, tanto em solventes puros como em misturas binárias de álcoois.

Tabela 4.31. Coeficientes de regressão da equação 4.33, aplicada para as sondas RPMBR_2 em misturas aquosas de MeOH e 1-PrOH, respectivamente a 25 °C.

mistura	sonda	constante	s	a	b	p
MeOH / A	MePMBR ₂	66,6	- 9,70	- 0,15	- 12,45	- 12,99
	EtPMBR ₂	86,13	- 10,64	- 0,02	- 11,55	- 14,37
	BuPMBR ₂	70,31	- 13,64	- 0,29	- 15,03	- 15,64
	HxPMBR ₂	88,52	- 13,84	- 0,03	- 13,55	- 16,22
	OcPMBR ₂	69,94	- 13,90	- 0,33	- 14,19	- 16,11
1-PrOH / A	MePMBR ₂	- 109,48	160,38	5,04	- 14,93	50,60
	EtPMBR ₂	- 117,93	167,94	5,54	- 16,77	53,36
	BuPMBR ₂	- 117,16	164,38	5,58	- 19,75	52,42
	HxPMBR ₂	- 153,08	203,41	6,41	- 21,14	66,36
	OcPMBR ₂	- 141,41	193,33	6,12	- 22,36	63,32

Tabela 4.32. Coeficientes $\beta_{\text{estatístico}}$ da equação 4.33, aplicada para as sondas RPMBR_2 em misturas aquosas de MeOH e 1-PrOH, respectivamente a 25 °C.

mistura	sonda	$\beta_{\text{estatístico}} (s)$	$\beta_{\text{estatístico}} (a)$	$\beta_{\text{estatístico}} (b)$	$\beta_{\text{estatístico}} (p)$	r^2
MeOH / A	MePMBR ₂	- 0,94 ($\pm 0,02$)	- 0,04 ($\pm 0,01$)	- 0,57 ($\pm 0,01$)	- 1,33 ($\pm 0,03$)	0,9999
	EtPMBR ₂	- 0,94 ($\pm 0,23$)	- 0,01 ($\pm 0,01$)	- 0,52 ($\pm 0,01$)	- 1,52 ($\pm 0,24$)	0,9997
	BuPMBR ₂	- 1,25 ($\pm 0,08$)	- 0,07 ($\pm 0,02$)	- 0,66 ($\pm 0,04$)	- 1,53 ($\pm 0,11$)	0,9999
	HxPMBR ₂	- 1,20 ($\pm 0,12$)	- 0,01 ($\pm 0,01$)	- 0,60 ($\pm 0,01$)	- 1,58 ($\pm 0,23$)	0,9997
	OcPMBR ₂	- 1,29 ($\pm 0,06$)	- 0,08 ($\pm 0,02$)	- 0,63 ($\pm 0,03$)	- 1,59 ($\pm 0,09$)	0,9999
1-PrOH / A	MePMBR ₂	10,52 ($\pm 1,11$)	1,13 ($\pm 0,10$)	- 0,54 ($\pm 0,16$)	9,07 ($\pm 1,03$)	0,9964
	EtPMBR ₂	10,62 ($\pm 1,15$)	1,19 ($\pm 0,10$)	- 0,06 ($\pm 0,16$)	9,48 ($\pm 1,37$)	0,9961
	BuPMBR ₂	10,67 ($\pm 1,22$)	1,24 ($\pm 0,12$)	- 0,70 ($\pm 0,17$)	9,30 ($\pm 1,14$)	0,9978
	HxPMBR ₂	13,29 ($\pm 1,28$)	1,47 ($\pm 0,14$)	- 0,78 ($\pm 0,20$)	11,72 ($\pm 1,38$)	0,9935
	OcPMBR ₂	13,23 ($\pm 1,48$)	1,43 ($\pm 0,14$)	- 0,84 ($\pm 0,21$)	11,87 ($\pm 1,38$)	0,9936

5. CONCLUSÕES

Nesta Tese, sondas solvatocrômicas foram empregadas no estudo de solventes puros, misturas aquosas de solventes prótico e apróticos, líquidos iônicos e suas misturas aquosas.

Solventes puros

Variação da cadeia alquílica na série RPMBR_2 contribui para delinear a importância para solvatação da hidrofobicidade das sondas. Esta propriedade mostrou-se relevante para a solvatação de merocianinas.

O estudo da série MePMBR_2 , MeQMBR_2 , MeAMBR_2 mostrou-se que a anelação provoca mudanças nos estados fundamental e excitado das sonda quanto a contribuição, dependente da polaridade do solvente, das estruturas de ressonâncias zwitteriônicas e quinonóidicas da sonda.

Misturas Binárias Aquosas

Todas as sondas apresentam solvatação preferencial por um dos componentes da mistura, geralmente o solvente menos polar. Os resultados obtidos da aplicação do modelo de solvatação que considera a três espécies presentes no meio: A, Solv e Solv-A, indicou que para todas as misturas, o complexo Solv-A é a espécie mais eficiente na solvatação das sondas empregadas.

Para as misturas aquosas de álcoois, a solvatação pelo Solv e Solv-A é favorável devido às interações por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre a sonda e estas espécies.

Para as misturas aquosas de MeCN, a fraca interação deste com o oxigênio fenolato resultou na ordem esperadas: a espécie MeCN-A desloca MeCN mais facilmente do que a água.

Para as misturas aquosas de DMSO, a espécie mista é considerada uma espécie “desativada” para interagir com a sonda, pois as interações entre o solvente e a água são mais fortes do que as próprias interações entre as moléculas de água.

Para as misturas aquosas de TMU foi possível utilizar os dados de termo-solvatocromismo das sondas de diferente hidrofobicidades para explicar o fenômeno de gelificação da proteína lisozima. Para as sonda e a proteína, o ambiente preferido é um meio menor polar, mais hidrofóbico, portanto a solvatação ocorre preferencialmente pelo TMU e TMU-A. Para a proteína, esta exposição leva a

desnaturação da rede da mesma, com sucessivo aumento das interações hidrofóbicas entre as cadeias, e conseqüentemente formação do gel físico.

Para as misturas aquosas de líquidos iônicos, as interações dipolares parecem apresentar maior importância para a solvatação, uma vez que a solvatação pela água é desfavorável, como mostraram os valores muito pequenos de $\phi_{A/Solv}$.

A comparação dos gráficos de polaridade versus χ_A , para as misturas aquosas de LI e de 1-PrOH, mostra a semelhança entre ambos e abre a discussão sobre a utilização de líquidos iônicos e misturas destes como substitutos de solventes convencionais.

Os valores de $E_T(\text{sonda})$ e (m) diminuem com o aumento da temperatura indicam dessolvatação das sondas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACD Labs Software [Computer Program]. 1994

ABBOTTO A., et al., **Chem. Eur. J.**, 9, 1991–2007, 2003

ABDELKADER, M. H.; STEINER, U. A molecular reaction cycle with a solvatochromic merocyanine dye - an experiment in photochemistry , kinetics, and catalysis. **J. Chem. Ed.** v.60, p.160, 1983.

ABRAHAM, M. H. Scales of solute hydrogen-bonding - their construction e application to physicochemical and biochemical processes. **Chem. Soc. Rev.** v.22, p.73, 1993.

AMINABHAVI, T. M.; GOPALAKRISHNA, B. Density, viscosity, refractive-index, e speed of sound in aqueous mixtures of N,N-dimethylformamide, dimethyl-sulfoxide, N,N-dimethylacetamide, acetonitrile, ethylene-glycol, diethylene glycol, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, e 2-ethoxyethanol At 298.15 K. **J. Chemical e Eng. Data** v.40, p.856, 1995.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chem.** . Sausalito: University Science Books, 2004; p. 259.

ANTONIOUS, M. S. et al. Thermo-solvatochromism in aqueous alcohols: effects of the molecular structures of the alcohol e the solvatochromic probe. **J. Phys. Org. Chem.** v.15, p.403, 2002.

AREAS, E. P. G.; AREAS, J. A. G. Mesoscopic segregation in binary liquid solutions: application of a model for block copolymers to non-macromolecular systems. **J. Mol. Struc. - Theochem** v.464, p.199, 1999.

AREAS, E. P. G. et al. On the high viscosity of aqueous solution of lysozyme induced by some organic solvents. **J. Colloid Interface Sci.** v.180, p.578, 1996.

AREAS, E. P. G. et al. Hydrodynamic, optical e spectroscopic studies of some organic-aqueous binary systems. **J. Molec. Liquids** v.79, p.45, 1999.

ARMSTRONDR et al. Bond indexes e valency. **J. Chem. Soc. - Dalton Trans.**, p.838, 1973.

ATKINS, P. W. **Fisicoquímica**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora SA, 1997; Vol. 1.

AUWERS, K.; REIS, J. New derivatives of parahydroxybenzaldehyde, of para-cyanophenol and of parahydroxybenzoic acid. **Ber. Deuts. Chem. Gesellschaft** v.29, p.2407, 1896.

BARLIN, G. B.; PERRIN, D. D. Prediction of strengths of organic acids. **Quarterly Rev.** v.20, p.75-&, 1966.

BASTOS, E. L. et al. Thermosolvatochromism of betaine dyes revisited: Theoretical calculations of the concentrations of alcohol-water hydrogen-bonded species e application to solvation in aqueous alcohols. **J. Phys. Chem. A** v.110, p.10287, 2006.

- BECKE, A. D. Density-functional thermoChem. .3. The role of exact exchange. *J. of Chem. Physics*. v.98, p.5648, 1993.
- BEHBEHANI, G. R. et al. Infrared spectroscopic study of the solvation of tetramethylurea in protic plus aprotic mixed solvents. *J. Sol. Chem*. v.31, p.811, 2002.
- BINANALIMBELE, W.; ZANA, R. Electrical-conductivity study of the self-association of ionic surfactants in solution in ethyleneglycol, formic-acid e formamide. *Colloid Polym. Sci*. v.267, p.440, 1989.
- BOGGETTI, H. et al. Solvatochromic study on nitroanilines - preferential solvation vs dielectric enrichment in binary solvent mixtures. *Spectrochim. Acta A*. v.50, p.719, 1994.
- BORIN, I. A.; SKAF, M. S. Molecular association between water e dimethyl sulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys*. v.110, p.6412, 1999.
- BOSCH, E. et al. Retention of Ionizable Compounds on HPLC. Ph Scale in methanol-water e the pk e ph Values of buffers. *Anal. Chem*. v.68, p.3651, 199.
- BOSCH, E. et al. Solute-solvent e 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 e methanol. *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2*, p.2177, 1996a.
- BOSCH, E. et al. Solute-solvent e solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .2. Effect of temperature on the E(T)(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures. *J. Phys. Org. Chem*. v.9, p.403, 1996b.
- BOWERS, J. et al. Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids. *Langmuir* v.20, p.2191, 2004.
- BRAI, M.; KAATZE, U. Ultrasonic e hypersonic relaxations of monohydric alcohol water mixtures. *J. Phys. Chem*. v.96, p.8946, 1992.
- BROOKER, L. G. S. et al. Color E Constitution .11. Anhydronium bases of para-hydroxystyryl dyes as solvent polarity indicators. *J. Am. Chem. Soc* v.73, p.5350, 1951.
- BROWN, R. A. et al. Asymmetric hydrogenation e catalyst recycling using ionic liquid e supercritical carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc* v.123, p.1254, 2001.
- BUHVESTOV, U. et al. Solute-solvent e 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. *J. Phys. Org. Chem*. v.11, p.185, 1998.
- CABRAL, J. T. et al. Single-particle dynamics in dimethyl-sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering. *J. Chem. Phys*. v.113, p.8736, 2000.
- CATALAN, J. et al. Effects of medium on decarboxylation kinetics: 3-Carboxybenzisoxazoles e their potential use as environmental probes in biochemistry. . *J. Org. Chem*.v.65, p.3409, 2000.

- CATALAN, J. et al. Characterization of binary solvent mixtures of DMSO with water e other cosolvents. **J. Org. Chem.** v.66, p.5846, 2001.
- CATALAN, J. et al. Solvatochromism of a typical merocyanine - stilbazolium betaine e its 2,6-di-tert-butyl derivative. **J. Phys. Chem.**v.96, p.3615, 1992.
- CATTANA, R. et al. Dielectric enrichment in binary solvent mixtures - the intramolecular hydrogen-bond in n-alkyl-substituted o-nitroanilines - substituent effects. **Can. J. Chem.**v.70, p.2677, 1992.
- CHEN, A. et al. Synthesis of N-alkylated imidazole. **Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban** v.26, p.723, 1987.
- CHEN, J. S.; SHIAO, J. C. Graphic method for the determination of the complex nmr shift e equilibrium-constant for a hetero-association accompanying a self-association. **J. Chem. Soc. - Faraday Trans.**v.90, p.429, 1994.
- CHEONG, W. J.; CARR, P. W. Kamlet-taft pi-star polarizability dipolarity of mixtures of water with various organic-solvents. *Anal. Chem.* v.60, p.820, 1988.
- CHRISTOPHER, D. J. et al. A fourier-transform infrared study of water-head group-interactions in reversed micelles containing sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). **J. Colloid Interface Sci.**v.152, p.465, 1992.
- COCCIA, A. et al. PMR studies on structures of water-ethyl alcohol mixtures. **Chem. Physics.** v.7, p.30, 1975.
- COETZEE, J. F.; HUSSAM, A. Nuclear magnetic resonance study of speciation of water at low concentrations in hydrogen bond acceptor solvents. **J. Solution Chem.**, 11, p 395-407, 1982.
- COLEMAN, C. A.; MURRAY, C. J. Hydrogen-bonding between a n-pyridinium phenolate betaine e o-h donors in acetonitrile. **J. Org. Chem.**v.57, p.3578, 1992.
- CSER, L. Small angle neutron scattering study of tetramethylurea solutions **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v. 190, p.529, 1995
- DA SILVA, M. A. et al. Solvent-induced lysozyme gels: Effects of system composition e temperature on structural e dynamic characteristics. **Biopolymers** v.83, p.443, 2006.
- DAVIDSON, S. J.; JENCKS, W. P. Effect of concentrated salt solutions on a merocyanine dye a vinylogous amide. **J. Am. Chem. Soc.** v.91, p.225-&, 1969.
- DAWBBER, J. G.; WILLIAMS, R. A. A nuclear-magnetic-resonance study of the solvatochromism of a pyridinium betaine. *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.I* v.82, p.3097, 1986.
- DENNIS, K. J. et al. Isomerizable N-alkylmerocyanine dyes as probes of micellar solubilization sites. **J. Phys. Chem.** v.97, p.8328, 1993.
- DERIDDER, D. J. A. et al. Structure of 4-(2-[1-methyl-4(1h)-pyridylidene]ethylidene)cyclohexa-2,5-dien-1-one trihydrate. **Acta Crystallographica** v.46, p.2197, 1990.
- DEROME, A. E. **Modern NMR techniques for chemistry research.** Oxford: Pergamon, 1993; Vol. 6.

- DIMROTH, K. et al. Pyridinium N-phenolbetaines e their use for the characterization of the polarity of solvents. **Annal. Chem. Justus Liebig** v.661, p.1, 1963.
- DOMINGUEZ-VIDAL, A. et al. Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy. **J. Phys. Chem.B** v.111, p.4446, 2007.
- DONCHI, K. F. et al. A surface-active merocyanine dye as a probe of micellar environments. **Aust. J. Chem.** v.33, p.2199, 1980.
- DORBRITZ, S. et al. Investigation on aggregate formation of ionic liquids. **Adv. Synt. & Catal.** v.347, p.1273, 2005.
- DULLIUS, J. E. L. et al. Selective catalytic hydrodimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. **Organometallics** v.17, p.815, 1998.
- DUPONT, J. On the solid, liquid e solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **J. Braz. Chem. Soc.** v.15, p.341, 2004.
- DUPONT, J. et al. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperatrua ionic liquids. **Org.Synt.Coll.** v.10, p.184, 2004.
- DUPONT, J. et al. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chem. Rev.** v.102, p.3667, 2002.
- EARLE, M. J. et al. Paradigm confirmed: The first use of ionic liquids to dramatically influence the outcome of chemical reactions. **Org. Letters** v.6, p.707, 2004.
- EBLINGER, F.; SCHNEIDER, H. J. Self-association of water e water-solute associations in chloroform studied by NMR shift titrations. **J. Phys. Chem.**v.100, p.5533, 1996.
- ECKERT, F.; KLAMT, A. Fast solvent screening via quantum chemistry. : COSMO-RS approach. **Aiche J.** v.48, p.369, 2002.
- EFIMOV, Y. Y.; NABERUKHIN, Y. I. Fluctuation hypothesis of hydrogen-bonding .6. Calculation of band shapes in infra-red e raman-spectra for normal e heavy-water in region of stretching vibrations. **Mol. Physics.** v.36, p.973, 1978.
- EL SEOUD, O. A. et al. Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry : A window of opportunities. **Biomacromolecules** v.8, p.2629, 2007.
- EL SEOUD, O. A. et al. pH-independent hydrolysis of 4-nitrophenyl 2,2-dichloropropionate in aqueous micellar solutions: relative contributions of hydrophobic e electrostatic interactions. **J. Phys. Org. Chem.**v.14, p.526, 2001.
- EL SEOUD, O. A. Use of NMR to probe the structure of water at interfaces of organized assemblies. **J. Molec. Liquids** v.72, p.85, 1997.
- EL SEOUD, O. A. et al. 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.**v.62, p.5928, 1997.
- FIDALE, L. C. et al. Simple, expedient methods for the determination of water e electrolyte contents of cellulose solvent systems. **Cellulose** v.13, p.581, 2006.

- FLANNERY, J. B. Photo- e thermochromic transients from substituted 1',3',3'-trimethylindolinobenzospiropyrans. **J. Am. Chem. Soc.** v.90, p.5660-&, 1968.
- FRANKS, F.; DESNOYERS, J. E. Alcohol-water mixtures revisited. **Water Sci. Rev.** v.1, p.171, 1985.
- FRISCH, M. J. et al. Gaussian, Inc.: Wallington CT, 2004.
- GHONEIM, N. Study of the preferential solvation of some betaine dyes in binary solvent mixtures. **Spectrochim. Acta A** v.57, p.1877, 2001.
- GOPALAKRISHNAN, G.; HOGG, J. L. Transition-state structures for the hydrolysis of cyclic e acyclic carbonates. **J. Org. Chem.** v.49, p.3161, 1984.
- GOSAL, W. S.; ROSS-MURPHY, S. B. Globular protein gelation. **Curr. Opinion in Colloid & Interface Sci.** v.5, p.188, 2000.
- GRANSTROM, M.; KAVAKKA, J.; KING, A.; MAJOINEN, J. Tosylation e acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. **Cellulose** . 2008. No prelo.
- GUILLAUME, M. et al. Investigation of the UV/visible absorption spectra of merocyanine dyes using time-dependent density functional theory. **J. Phys. Chem. A** v.110, p.13007, 2006.
- HAMMAM, E.; EL NAHAS, A. M. Theoretical study on photophysical e photochemical properties of a merocyanine dye. **J. Phys. Chem. A** v.102, p.9739, 1998.
- HARIFI-MOOD, A. R. et al. Solvatochromic parameters for binary mixtures of 1-(1-butyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with some protic molecular solvents. **J. Phys. Chem. B** v.110, p.7073, 2006.
- HARRIS, K. R.; NEWITT, P. J. Diffusion e structure in water-alcohol mixtures: Water plus tert-butyl alcohol (2-methyl-2-propanol). **J. Phys. Chem. A** v.103, p.6508, 1999.
- HEFTER, G. et al. Enthalpies e entropies of transfer of electrolytes e ions from water to mixed aqueous organic solvents. **Chem. Rev.** v.102, p.2773, 2002.
- HISAMOTO, H. et al. Molecular design, characterization, e application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes e their fundamental spectral characteristics. **Anal. Chim. Acta** v.373, p.271, 1998.
- HOFFMAN, R. E. Measurement of magnetic susceptibility e calculation of shape factor of NMR samples. **J. Magn. Reson.** v.178, p.237, 2006.
- HUBER, C. et al. Synthesis e characterization of new chloride-sensitive indicator dyes based on dynamic fluorescence quenching. **J. Photochem. Photobiol. A** v.128, p.111, 1999.
- HUDDLESTON, J. G. et al. Free-Energy Relationships e Solvatochromatic Properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, in: ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. (Eds). Ionic Liquids: **Industrial Applications to Green Chem.**. Washington D. C.: American Chemical Society, 2002; p. 270-288.

- HUELSEKOPF, M.; LUDWIG, R. Temperature dependence of hydrogen bonding in alcohols. **J. Molec. Liquids** v.85, p.105, 2000.
- HUMERES, E. et al. Ion-dipole SN2 reaction in acetone-water mixtures. Electrostatic e specific solute-solvent interactions. **J. Org. Chem.**v.66, p.1163, 2001.
- HUNIG, S.; ROSENTHAL, O. Color and constitution. II. Phenolbetaine dyes. **Anna. Chem. - Justus Liebig** v.592, p.161, 1955.
- JACQUES, P. On the relative contributions of nonspecific e specific interactions to the unusual solvatochromism of a typical merocyanine dye. **J. Phys. Chem.**v.90, p.5535, 1986.
- JESSOP, P. G. et al. Homogeneous catalysis in supercritical fluids. **Chem. Rev.** v.99, p.475, 1999.
- HILL, T.; LEWICKI, P. In **Statics Methods and Applications, A Comprehensive Reference for Science, Industry and Data Mining**, 1st ed.; StatSoft: Tulsa, 2006; pp 555-757.
- KAATZE, U. et al. Dielectric-spectroscopy of 2-butoxyethanol water mixtures in the complete composition range. **J. Phys. Chem.**v.96, p.6017, 1992.
- KAATZE, U. et al. The dielectric-properties of tert-butanol water mixtures as a function of composition. **Ber. Bunsen Gesellschaft** v.95, p.585, 1991.
- KAMLET, M. J. et al. Linear solvation energy relationships .23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, pi-star, alpha e beta, e some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. **J. Org. Chem.**v.48, p.2877, 1983.
- KASENDE, O.; ZEEGERSHUYSKENS, T. An infrared study of the interaction of water with nitrogen bases. **Spectros. Letters** v.13, p.493, 1980.
- KATZ, E. D. et al. Methanol-water association e its effect on solute retention in liquid-chromatography. **Anal. Chem.** v.61, p.349, 1989.
- KEMP, D. S.; PAUL, K. G. Physical organic-Chemistry. of benzisoxazoles .3. Mechanism e effects of solvents on rates of decarboxylation of benzisoxazole-3-carboxylic acids. **J. Am. Soc** v.97, p.7305, 1975.
- KESSLER, M. A.; WOLFBEIS, O. S. Et(33), a solvatochromic polarity e micellar probe for neutral aqueous-solutions. **Chem. Phys. Lipids** v.50, p.51, 1989.
- KHABNADIDEH, S. et al. Synthesis of N-alkylated derivatives of imidazole as antibacterial agents. **Bioorganic & Med. Chem. Letters** v.13, p.2863, 2003.
- KINGSTON, B.; SYMONS, M. C. R. Solvation spectra .44. Nuclear magnetic-resonance study of binary solvent mixtures - water structural effects. **J. Chem. Soc. - Faraday Trans.II** v.69, p.978, 1973.
- KITAZUME, T. et al. Molten salts as a reusable medium for the preparation of heterocyclic compounds. **Green Chem.** v.2, p.133, 2000.
- KODDERMANN, T. et al. The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity. **Angew. Chem. Int. Ed.** v.45, p.3697, 2006.

- KOLLE, P.; DRONSKOWSKI, R. Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium hydrogen sulfate, chloride, e chloroferrate(II,III). **Inorg. Chem.** v.43, p.2803, 2004.
- KOSOWER, E. M. Spectroscopie ultraviolette et mesure empirique de la polarite du solvant (constante-z). **J. Chim Phys. Phys.** v.61, p.230, 1964.
- KOSOWER, E. M. **An Introduction to Physical Organic Chemistry.** . New York: John Wiley & Sons, 1968.
- KOSOWER, E. M.; MOHAMMAD, M. Solvent effect on an electron-transfer reaction of pyridinyl radicals. **J. Am. Chem. Soc** v.90, p.3271-&, 1968.
- LEARY, J. A.; KAHN, M. Isotopic exchange between potassium iodide e benzyl iodides - solvent effects. **J. Am. Chem. Soc** v.81, p.4173, 1959.
- LEE, C. T. et al. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. **Phys. Rev. B** v.37, p.785, 1988.
- LEE, D. J.; HUANG, W. H. Enthalpy entropy compensation in micellization of sodium dodecyl sulphate in water methanol, water ethylene glycol e water glycerol binary mixtures. **Colloid Polym. Sci.** v.274, p.160, 1996.
- LEO, A. J.; HANSCH, C. Role of hydrophobic effects in mechanistic QSAR. Perspectives in **Drug Discov. Des.** v.17, p.1, 1999.
- LEONARD, J. et al. **Advanced Practical Organic Chem.** . New York: Chapman e Hall, Inc., 1990.
- LEQUESTEL, J. Y. et al. Hydrogen-bond basicity of secondary e tertiary amides, carbamates, ureas e lactams. **J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2**, p.2091, 1992.
- LI, W. J. et al. Effect of water e organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids. **J. Phys. Chem. B** v.111, p.6452, 2007.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry e Physics.** 85th ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- LIU, Q. B. et al. Room-temperature ionic liquids that dissolve carbohydrates in high concentrations. **Green Chem.** v.7, p.39, 2005.
- LIU, W. W. et al. The physical properties of aqueous solutions of the ionic liquid [BMIM][BF₄]. **J. Sol. Chem.**v.35, p.1337, 2006.
- LOPEZ-PASTOR, M. et al. Association of methanol e water in ionic liquids elucidated by infrared spectroscopy using two-dimensional correlation e multivariate curve resolution. **J. Phys. Chem. B** v.110, p.10896, 2006.
- MACHADO, C. et al. Calorimetric evidence of aggregation of the E-T(30) dye in alcoholic solutions. **Thermochim. Acta** v.328, p.155, 1999.
- MALHAM, I. B. et al. Application of the Bahe's pseudolattice-theory to water - 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (bmimBF₄) mixtures at 298.15 K - Part I. Autoprotolysis constants. **Talanta** v.72, p.155, 2007.

- MANLEY, S. L.; CHAPMAN, D. J. 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** v.93, p.97, 1978.
- MARCUS, Y. Solvent Effects, The Properties of Solvents. New York: Wiley, 1988; p. 34-66.
- MARCUS, Y. Preferential solvation in mixed solvents X. Completely miscible aqueous co-solvent binary mixtures at 298.15 K. **Monatsh. fur Chemie** v.132, p.1387, 2001.
- MARTINS, C. T. et al. Thermo-Solvatochromism of Merocyanine Polarity Probes - What Are the Consequences of Increasing Probe Lipophilicity through Annulation. **Eur. J. Org. Chem.**, p.1165, 2008.
- MARTINS, C. T. et al. Thermosolvatochromism of merocyanine polarity indicators in pure e aqueous solvents: relevance of solvent lipophilicity. **J. Org. Chem.** v.71, p.9068, 2006.
- MAX, J. J. et al. 1-Propanol hydrate by IR spectroscopy. **Can. J. Chem.** v.80, p.113, 2002.
- MCEWEN, A. B. et al. Imidazolium ionic liquids: the non-haloaluminates imide, beti, e methide anions. **Proceedings – Electrochem. Soc.**, p.222, 2000.
- MCHALE, M. E. R. et al. Solubility of anthracene in binary alcohol plus alkoxyalcohol solvent mixtures. Comparison of observed versus predicted values based upon Mobile Order theory. **Can. J. Chem.** v.75, p.1403, 1997.
- MEHNERT, C. P. et al. *Methods of purification of ionic liquids*. US A1 - 20040074842, 2006.
- MELLEIN, B. R. et al. Solvatochromic studies of ionic liquid/organic mixtures. **J. Phys. Chem. B** v.111, p.131, 2007.
- MENDES, C. L. D. et al. Parametrizing PCM to obtain solvation free energies from group contributions. 1. **J. Phys. Chem. A** v.110, p.4034, 2006.
- MESZKO, J. et al. 10-methyl- e 9,10-dimethyl-acridinium methyl sulfate. **Acta Crystall. C** v.58, p.669, 2002.
- MEYLAN, W. M.; HOWARD, P. H. Atom fragment contribution method for estimating octanol-water partition-coefficients. **J. Pharmaceutical Sci.** v.84, p.83, 1995.
- MIGRON, Y.; MARCUS, Y. Polarity e hydrogen-bonding ability of some binary aqueous organic mixtures. **J. Chem. Soc. - Faraday Trans.** v.87, p.1339, 1991.
- MINCH, M. J.; SHAH, S. S. Merocyanin dye preparation for introductory organic laboratory. **J. Chem. Edu.** v.54, p.709, 1977.
- MINCH, M. J.; SHAH, S. S. Spectroscopic studies of hydrophobic association - merocyanine dyes in cationic e anionic micelles. **J. Org. Chem.** v.44, p.3252, 1979.
- MIZUNO, K. et al. Hydration of the CH groups in dimethyl sulfoxide probed by NMR e IR. **J. Phys. Chem. B** v.104, p.11001, 2000.
- MIZUNO, K. et al. H-1-NMR study on water-structure in halogenoalcohol water mixtures. **J. Phys. Chem.** v.99, p.3056, 1995.
- MIZUNO, K. et al. O-17- e H-1-NMR studies of the water structure in binary aqueous mixtures of halogenated organic compounds. **J. Phys. Chem.** v.100, p.10310, 1996.

- MORLEY, J. O. et al. Spectroscopic studies on Brooker's merocyanine. **J. Am. Chem. Soc.** v.120, p.11479, 1998.
- MURUGESAN, S.; LINHARDT, R. J. Ionic liquids in carbohydrate chemistry. - Current trends e future directions. **Curr.Org. Synt.** v.2, p.437, 2005.
- NAGARAJAN, R.; WANG, C. C. Theory of surfactant aggregation in water/ethylene glycol mixed solvents. **Langmuir** v.16, p.5242, 2000.
- NGO, H. L. et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochim. Acta** v.357, p.97, 2000.
- NIEDBALSKA, M.; GRUDA, I. Effect of substituents on the solvatochromism of stilbazolium merocyanines. **Can. J.** iv.68, p.691, 1990.
- NIGAM, S. et al. Characterization of Methanol-Water e Acetonitrile-Water Association Using Multivariate Curve Resolution Methods. **Anal. Chem.** v.72, p.1956, 2000.
- NISHIDA, T. et al. Physical e electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. **J. Fluorine Chem.** v.120, p.135, 2003.
- NISHIKAWA, K. et al. Temperature-dependence of the concentration fluctuation, the Kirkwood-Buff parameters, e the correlation length of tert-butyl alcohol e water mixtures studied by small-angle x-ray-scattering. **J. Phys. Chem.**v.93, p.6559, 1989.
- NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in pure solvents: Effects of the molecular structure of the probe. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chem.* **Chem. Phys.**v.100, p.648, 1996.
- NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in alcohol-water mixtures: Effects of the molecular structure of the probe. **Ber. Bunsen Gesellschaft** v.101, p.105, 1997.
- NYQUIST, R. A.; LUOMA, D. A. Infrared study of tetraalkylureas in dilute-solutions. **Appl. Spectroscopy** . v.45, p.1491, 1991.
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic e catalytic reactions. **J. Mol. Catal. A** v.182, p.419, 2002.
- ORTEGA, J. et al. Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. Part 3. The ET(30) polarity of binary mixtures of hydroxylic solvents. **J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2**, p.1497, 1996.
- PACYNKO, W. F. et al. Infrared e far-infrared spectroscopic studies on the structure of water in lyotropic liquid-crystals. **Liquid Crystals** v.2, p.201, 1987.
- PALEPU, R. et al. Electrochemical studies associated with the micellization of cationic surfactants in aqueous mixtures of ethylene-glycol e glycerol. **Langmuir** v.9, p.110, 1993.
- PARK, J. H. et al. Solvatochromic hydrogen-bond donor acidity of aqueous binary solvent mixtures for reversed-phase liquid-chromatography. **J. Chromatogr.** v.513, p.107, 1990.

- PENFOLD, J. et al. The structure of nonionic micelles in less polar solvents. **J. Colloid Interface Sci.** v.185, p.424, 1997.
- PETONG, P. et al. Water-ethanol mixtures at different compositions e temperatures. A dielectric relaxation study. **J. Phys. Chem .A** v.104, p.7420, 2000.
- POOLE, C. F. Chromatographic e spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. **J. Chromatogr. A** v.1037, p.49, 2004.
- RAFOLS, C. et al. Solute-solvent e solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .5. Preferential solvation of solvatochromic indicators in mixtures of propan-2-ol with hexane, benzene, ethanol e methanol. **J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2**, p.243, 1997.
- REBELO, L. P. N. et al. A detailed thermodynamic analysis of [C(4)mim][BF₄] plus water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions. **Green Chem.** v.6, p.369, 2004.
- REICHARDT, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. **Chem. Rev.**v.94, p.2319, 1994.
- REICHARDT, C. **Solvents e Solvent Effects in Organic Chemistry** . 3rd ed.; Weinheim: VCH, 2003; p. 389.
- REICHARDT, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Green Chem.** v.7, p.339, 2005.
- RETA, M. R. et al. Comparison between solvatochromic e chromatographic studies of anthraquinones in binary aqueous mixtures. **Anal. Chim. Acta** v.306, p.81, 1995.
- REZENDE, M. C. The effect of annulation upon the solvatochromic behaviour of related merocyanines. **J. Braz. Chem. Soc.** v.8, p.631, 1997.
- ROCHA, G. B. et al. RMI: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, e I. **J. Comput. Chem.** v.27, p.1101, 2006.
- ROSÉS, M. et al. Solute-solvent e solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures .1. A comparison of several preferential solvation models for describing e(t)-(30) polarity of dipolar hydrogen-bond acceptor-cosolvent mixtures. **J. Chem. Soc. - Perkin Trans. 2**, p.1607, 1995.
- RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Phys. Rev. Letters** v.52, p.997, 1984.
- SANSEVERINO, A. M. Clean organic synthesis. *Quimica Nova* v.23, p.102, 2000.
- SEDDON, K. R. et al. **Pure Appl. Chem.** v.72, p.2275, 2001.
- SHASHKOV, S. N. et al. The study of DMSO/water e DPPC/DMSO/water system by means of the X-ray, neutron small-angle scattering, calorimetry e IR spectroscopy. **Physica B** v.271, p.184, 1999.
- SHEN, L. F. et al. C-13,O-17 E H-1-NMR study of the protonation of acetone in water. **Magnetic Reson. Chem.** v.25, p.575, 1987.

- SHIN, D. N. et al. On the origin of microheterogeneity: A mass spectrometric study of dimethyl sulfoxide-water binary mixture. **J. Phys. Chem. B** v.105, p.6759, 2001.
- SHULGIN, I.; RUCKENSTEIN, E. Kirkwood-Buff integrals in aqueous alcohol systems: Aggregation, correlation volume, e local composition. **J. Phys. Chem. B** v.103, p.872, 1999a.
- SHULGIN, I.; RUCKENSTEIN, E. Kirkwood-Buff integrals in aqueous alcohol systems: Comparison between thermodynamic calculations e X-ray scattering experiments. **J. Phys. Chem. B** v.103, p.2496, 1999b.
- SILVA, M. A. D.; AREAS, E. P. G. Solvent-induced lysozyme gels: Rheology, fractal analysis, e sol-gel kinetics. **J. Colloid Interface Sci.** v.289, p.394, 2005.
- SILVA, P. L. et al. Solvation in binary mixtures of water e polar aprotic solvents: Theoretical calculations of the concentrations of solvent-water hydrogen-bonded species e application to thermosolvatochromism of polarity probes. **J. Phys. Chem. B** v.111, p.6173, 2007.
- SIVIERO, F.; EL SEOUD, O. A. **J. Phys. Org. Chem.**v.19, p.793, 2006a.
- SKULSKI, L.; KINART, C. M. Temperature studies of some macroscopic properties of the "model" p-dioxane-water liquid mixtures aimed at disclosure of their "flickering" internal structures. **Polish J. Chem.** v.66, p.287, 1992.
- SOKOŁOWSKA, A.; KECKI, Z. Intermolecular e intramolecular coupling e fermi resonance in the raman-spectra of liquid water. **J. Raman Spectroscopy**.v.17, p.29, 1986.
- SPANGE, S. et al. Probing the surface polarity of poly(alpha-amino acids) e alpha-amino acid crystals with genuine solvatochromic dyes. **Langmuir** v.17, p.856, 2001.
- SPANGE, S. et al. Probing the surface polarity of various silicas e other moderately strong solid acids by means of different genuine solvatochromic dyes. **J. Phys. Chem. B** v.104, p.6417, 2000.
- SPINKS, G. M. et al. Swelling behavior of chitosan hydrogels in ionic liquid-water binary systems. **Langmuir** v.22, p.9375, 2006.
- STEINER, U. et al. Photo-chemical cis-trans isomerization of a stilbazolium betaine - protolytic-photochemical reaction cycle. **J. Am. Chem. Soc** v.100, p.3190, 1978.
- SUPPAN, P. G. N. **Solvatochromism**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. , 1997; p. 21-67.
- SYMONS, M. C. R. Infrared e NMR-studies of probes in binary solvent systems. **Pure Appl. Chem.** v.58, p.1121, 1986.
- TADA E.B. **Emprego de sondas solvatocrômicas no estudo de solvatação em solventes puros, misturas de solventes e soluções micleares**. University of São Paulo, 2004.
- TADA, E. B. et al. Solvatochromism in pure e binary solvent mixtures: effects of the molecular structure of the zwitterionic probe. **J. Phys. Org. Chem.**v.13, p.679, 2000.
- TADA, E. B. et al. Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: explicit consideration of the water-alcohol complex. **J. Phys. Org. Chem.**v.16, p.691, 2003a.

- TADA, E. B. et al. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous alcohols: effects of the properties of the probe e the alcohol. **Physical Chem. Chem. Phys.** v.5, p.5378, 2003b.
- TADA, E. B. et al. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols e in aqueous 2-alkoxyethanols: relevance to the enthalpies of activation of chemical reactions. **J. Phys. Org. Chem.** v.18, p.398, 2005.
- TAFT, R. W. et al. Linear solvation energy relationships .29. Solution properties of some tetraalkylammonium halide ion-pairs e dissociated ions. **J. Am. Chem. Soc.** v.107, p.3105, 1985.
- TAFT, R. W.; MURRAY, J. S. **Quantitative treatments of solute/solvent interactions**. New York: Elsevier, 1994.
- TAO, G. H. et al. Comparison of polarities of room-temperature ionic liquids using FT-IR spectroscopic probes. **Aust. J. Chem.** v.58, p.327, 2005.
- TOSELLI, N. B. et al. 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. **Spectrochim. Acta A** v.44, p.829, 1988.
- TRAN, C. D. et al. Absorption of water by room-temperature ionic liquids: Effect of anions on concentration e state of water. **Appl. Spectroscopy** v.57, p.152, 2003.
- TSUKADA, M. et al. Resonance raman e surface-enhanced resonance raman-scattering study on the structure of a merocyanine dye, 4-(2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl)-1-methylpyridinium. **J. Phys. Chem.** v.93, p.7989, 1989.
- WAKAI, C. et al. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. **J. Phys. Chem. B** v.109, p.17028, 2005.
- WAKISAKA, A. et al. Solute-solvent e solvent-solvent interactions evaluated through clusters isolated from solutions: Preferential solvation in water-alcohol mixtures. **J. Molec. Liquids** v.90, p.175, 2001.
- WAKISAKA, A. et al. Preferential solvation controlled by clustering conditions of acetonitrile-water mixtures. **J. Chem. Soc. - Faraday Trans.** v.91, p.4063, 1995.
- WANG, J. J. et al. A volumetric e viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone e N,N-dimethylformamide. **Green Chem.** v.5, p.618, 2003.
- WANG, J. J. et al. Conductivities, volumes, fluorescence, e aggregation behavior of ionic liquids [C(4)mim][BF₄] e [C(n)mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions. **J. Phys. Chem. B** v.111, p.6181, 2007.
- WANG, Y. et al. A theoretical investigation of the interactions between water molecules e ionic liquids. **J. Phys. Chem. B** v.110, p.24646, 2006.
- WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis e catalysis. **Chem. Rev.** v.99, p.2071, 1999.

- WILKES, J. S. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. **Green Chem.** v.4, p.73, 2002.
- WINSTEIN, S.; FAINBERG, A. H. Correlation of solvolysis rates .4. Solvent effects on enthalpy e entropy of activation for solvolysis of tert-butyl chloride. **J. Am. Chem. Soc.** v.79, p.5937, 1957.
- WOHAR, M. M. et al. Correlation between solvent-induced vibrational frequency-shifts of the c=o moiety e solvent electron-acceptor numbers - tetramethylurea. **Spectrochim. Acta A** v.44, p.999, 1988.
- WRONA, P. K. et al. Empirical parameters of lewis basicity of binary solvent mixtures .2. Mixtures with water. **Zeitschrift Naturfors. B** v.44, p.673, 1989.
- YADAV, J. S.; MESHRAM, H. M. Green twist to an old theme. An eco-friendly approach. **Pure Appl. Chem.** v.73, p.199, 2001.
- ZANA, R.; ELIEBARI, M. J. Fluorescence probing investigation of the self-association of alcohols in aqueous-solution. **J. Phys. Chem.** v.97, p.11134, 1993.
- ZHANG, H. et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new e powerful nonderivatizing solvent for cellulose. **Macromolecules** v.38, p.8272, 2005.

Apêndices

A-1. Dados termo-solvatocrômicos das sondas BuQMBr₂ nas misturas aquosas de álcoois. A dependência polinomial de $E_T(\text{BuQMBr}_2)$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{BuQMBr}_2) = E_T(\text{BuQMBr}_2)_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

Solvente	T, °C	$E_T(\text{BuQMBr}_2)_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	E	F	G	r^2	SD
MeOH	10	51,208 [0,105]	7,032	-10,025	10,611				0,9958	0,165
	25	50,664 [0,059]	4,778	-5,345	8,080				0,9987	0,094
	40	50,390 [0,041]	3,474	-2,422	6,306				0,9994	0,065
EtOH	10	48,576 [0,112]	-0,297	27,835	-55,799	38,555			0,9981	0,152
	25	48,211 [0,063]	-0,927	28,985	-55,160	37,198			0,9994	0,085
	40	47,771 [0,070]	0,511	24,780	-49,629	34,335			0,9998	0,051
	60	47,256 [0,060]	0,590	23,462	-45,693	31,467			0,9992	0,094
1-PrOH	10	46,260 [0,182]	-2,229	81,293	-385,345	857,193	-892,408	352,259	0,9974	0,194
	25	47,101 [0,192]	-0,546	83,614	-451,999	1065,831	-1138,691	452,922	0,9966	0,227
	40	46,754 [0,214]	0,925	56,733	-315,149	773,919	-860,689	355,163	0,9963	0,227
	60	46,260 [0,182]	-2,229	81,293	-385,345	857,193	-892,409	352,259	0,9974	0,193
2-PrOH	10	46,470 [0,129]	8,593	-32,109	184,909	-426,669	405,904	-128,294	0,9990	0,140
	25	45,930 [0,094]	10,949	-36,749	149,075	-278,946	220,386	-52,304	0,9995	0,102
	40	45,661 [0,100]	4,824	37,110	-170,872	342,455	-331,640	130,337	0,9994	0,108
	60	45,214 [0,155]	3,114	55,652	-254,191	514,954	-492,375	184,868	0,9985	0,168
2-Me-2-PrOH	25	43,753 [0,239]	-3,922	154,169	-729,918	1602,800	-1646,377	637,851	0,9976	0,250
	40	43,001 [0,247]	0,693	177,622	-971,860	2187,005	-2201,585	822,735	0,9973	0,260
	60	42,683 [0,285]	-3,867	204,247	-1002,295	2132,024	-2078,891	762,951	0,9963	0,299

a - Os valores nos colchetes são E_T (sonda, calculado) – E_T (sonda, experimental)

Tabela A-2. Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de MeOH. A dependência polinomial de $E_T(\text{RPMBR}_2)$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{RPMBR}_2) = E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4$

sonda	T, °C	$E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	E	r^2	SD
MePMBR ₂	10	59,775 [0,038]	3,118	0,638	-1,155	3,557	0,9996	0,045
	25	59,277 [0,025]	2,689	2,741	-2,973	3,666	0,9998	0,030
	40	58,592 [0,051]	4,197	2,081	-6,056	6,264	0,9994	0,061
EtPMBR ₂	10	59,538 [-0,043]	3,264	-2,880	6,460	-0,816	0,9995	0,051
	25	58,944 [-0,021]	3,329	-0,464	1,778	1,687	0,9999	0,024
	40	58,295 [0,008]	3,858	1,773	-3,720	4,858	1,0000	0,010
BuPMBR ₂	10	59,235 [0,076]	4,069	-5,563	9,995	-2,389	0,9986	0,090
	25	58,650 [0,050]	3,876	-2,088	3,116	1,479	0,9994	0,060
	40	58,079 [0,049]	3,691	0,146	-0,194	3,036	0,9995	0,058
HxPMBR ₂	10	59,153 [-0,061]	3,701	-2,294	3,124	1,563	0,9989	0,070
	25	58,564 [-0,041]	3,618	-0,737	0,232	3,310	0,9996	0,047
	40	57,867 [-0,018]	3,959	0,951	-2,782	4,730	0,9999	0,019
OcPMBR ₂	10	59,028 [0,062]	3,912	-1,251	1,825	1,817	0,9991	0,073
	25	58,491 [0,066]	3,974	1,741	2,544	1,471	0,9989	0,078
	40	52,927 [0,055]	3,952	-0,127	0,017	2,815	0,9993	0,064

a - Os valores nos colchetes são E_T (sonda, calculado) – E_T (sonda, experimental)

Tabela A-3. Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de 1-PrOH. A dependência polinomial de $E_T(\text{RPMBR}_2)$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{RPMBR}_2) = E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

sonda	T, °C	$E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	E	F	G	r^2	SD
MePMBR ₂	10	55,424 [0,100]	-0,955	94,363	-406,165	833,352	-828,008	318,062	0,9992	0,107
	25	54,974 [0,081]	-0,214	92,862	-444,562	971,403	-984,356	375,358	0,9995	0,087
	40	54,256 [0,109]	4,403	48,128	-258,003	609,220	-656,479	263,676	0,9991	0,116
	60	53,647 [0,082]	4,485	63,212	-357,625	839,058	-876,125	338,204	0,9995	0,087
EtPMBR ₂	10	55,047 [-0,016]	4,332	47,163	-252,384	596,169	-650,672	266,017	0,9980	0,171
	25	54,634 [0,020]	2,261	70,585	-356,464	802,520	-833,467	325,252	0,9993	0,099
	40	54,148 [0,033]	2,024	77,068	-409,129	948,972	-994,068	386,081	0,9992	0,122
	60	53,509 [0,015]	3,600	47,585	-239,823	554,273	-591,684	237,014	0,9997	0,070
BuPMBR ₂	10	54,886 [0,169]	0,616	74,710	-349,231	757,630	-779,861	306,679	0,9978	0,176
	25	54,433 [0,131]	1,306	79,442	-404,617	907,590	-934,571	361,498	0,9987	0,136
	40	53,948 [0,093]	1,500	72,217	-357,231	799,461	-831,772	326,628	0,9994	0,097
	60	53,343 [0,078]	4,175	31,901	-177,182	449,703	-518,865	221,352	0,9996	0,081
HxPMBR ₂	10	54,891 [0,013]	2,522	62,149	-333,717	776,117	-827,265	330,664	0,9969	0,203
	25	54,451 [0,027]	0,731	79,985	-396,209	883,117	-916,539	359,474	0,9986	0,136
	40	53,954 [0,049]	-1,287	102,099	-479,366	1030,700	-1039,564	398,107	0,9993	0,099
	60	53,322 [0,022]	2,360	55,845	-275,644	634,835	-686,717	280,410	0,9993	0,105
OcPMBR ₂	10	54,916 [0,170]	1,913	70,208	-373,745	867,097	-925,282	370,311	0,9975	0,177
	25	54,425 [0,130]	1,519	71,089	-360,879	820,207	-867,579	345,985	0,9986	0,135
	40	53,948 [0,110]	0,752	72,837	-358,738	812,083	-858,184	341,822	0,9990	0,115
	60	53,382 [0,107]	-0,300	89,520	-422,473	920,262	-944,192	368,053	0,9992	0,111

a - Os valores nos colchetes são E_T (sonda, calculado) – E_T (sonda, experimental)

Tabela A-4. Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de MeCN. A dependência polinomial de $E_T(\text{RPMBR}_2)$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{RPMBR}_2) = E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

sonda	T, °C	$E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	E	F	r^2	SD
MePMBR ₂	10	53,567 [0,078]	42,838	-144,935	293,846	-300,546	121,164	0,9995	0,087
	25	53,410 [0,104]	31,799	-82,761	154,633	-159,386	67,702	0,9992	0,116
	40	52,950 [0,050]	31,789	-81,537	148,304	-148,094	61,777	0,9998	0,056
	60	52,550 [0,043]	29,334	-72,459	131,777	-130,332	53,946	0,9999	0,049
EtPMBR ₂	10	53,508 [-0,105]	36,705	-97,099	160,471	-146,785	58,720	0,9993	0,103
	25	53,188 [0,027]	32,063	-68,115	93,088	-78,067	33,113	0,9993	0,105
	40	52,924 [0,049]	28,653	-64,995	116,021	-121,846	54,294	0,9996	0,086
	60	52,535 [0,022]	27,215	-71,656	151,797	-167,829	72,666	0,9998	0,064
BuPMBR ₂	10	53,539 [0,064]	36,897	-122,025	258,555	-277,054	115,566	0,9997	0,071
	25	52,907 [0,044]	34,315	-102,431	207,808	-220,851	93,238	0,9999	0,050
	40	52,569 [0,037]	31,320	-83,544	161,200	-169,262	72,432	0,9999	0,042
	60	52,081 [0,043]	30,610	-87,324	180,956	-194,335	82,449	0,9999	0,048
HxPMBR ₂	10	53,427 [0,053]	34,379	-101,823	198,543	-206,098	86,743	0,9998	0,051
	25	53,008 [0,039]	32,140	-86,953	162,966	-167,708	71,502	0,9998	0,058
	40	52,633 [0,026]	30,689	-80,331	150,221	-154,421	65,939	0,9999	0,034
	60	52,224 [-0,028]	27,237	-65,832	121,162	-122,955	52,525	0,9999	0,042
OcPMBR ₂	10	53,255 [0,074]	38,829	-127,402	262,053	-278,312	116,764	0,9995	0,083
	25	53,002 [0,063]	33,121	-98,504	202,707	-219,815	94,235	0,9997	0,071
	40	52,688 [0,060]	28,075	-66,826	122,643	-130,071	57,989	0,9998	0,065
	60	52,275 [0,070]	27,796	-77,092	160,486	-174,023	74,804	0,9997	0,078

a - Os valores nos colchetes são $E_T(\text{sonda, calculado}) - E_T(\text{sonda, experimental})$

Tabela A-5. Dados termo-solvatocrômicos das sondas RPMBR_2 nas misturas aquosas de DMSO. A dependência polinomial de $E_T(\text{RPMBR}_2)$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{RPMBR}_2) = E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

sonda	T, °C	$E_T(\text{RPMBR}_2)_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	r^2	SD
MePMBR ₂	25	53,421 [0,071]	4,741	5,667	1,280	0,9996	0,094
	40	53,207 [0,079]	4,743	5,061	1,953	0,9995	0,103
	60	52,833 [0,086]	5,347	3,785	2,648	0,9994	0,113
EtPMBR ₂	25	53,201 [0,081]	4,680	5,424	1,812	0,9998	0,071
	40	53,016 [0,088]	4,134	6,220	1,497	0,9998	0,073
	60	52,765 [0,095]	3,933	6,705	1,131	0,9997	0,077
BuPMBR ₂	25	53,033 [0,072]	3,858	6,809	1,131	0,9996	0,093
	40	52,722 [0,069]	4,620	4,891	2,426	0,9996	0,089
	60	52,531 [0,077]	4,271	4,871	2,598	0,9995	0,100
HxPMBR ₂	25	53,018 [0,068]	3,714	6,684	1,352	0,9999	0,050
	40	52,776 [0,066]	4,221	5,007	2,504	0,9998	0,059
	60	52,499 [0,059]	4,804	2,775	4,094	0,9997	0,073
OcPMBR ₂	25	53,073 [0,060]	2,933	8,939	-0,271	0,9997	0,078
	40	52,740 [0,056]	4,226	5,620	1,843	0,9997	0,073
	60	52,517 [0,064]	4,136	4,613	2,851	0,9997	0,083

a - Os valores nos colchetes são E_T (sonda, calculado) – E_T (sonda, experimental)

Tabela A-6. Dados termo-solvatocrômicos das sondas MeQMBr₂ e MeAMBr₂ nas misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO, respectivamente. A dependência polinomial de $E_T(\text{sonda})$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $\chi_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6 + H(\chi_A)^7$.

Solvente/ Sonda	T, °C	$E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}}^a$	B	C	D	E	F	G	H	r ²	SD
1-PrOH											
MeQMBr ₂	10	47,835 [-0,027]	-5,344	129,631	-588,186	1261,302	-1282,091	496,507		0,9991	0,120
	25	47,315 [-0,025]	1,778	46,385	-239,832	578,582	-642,405	266,042		0,9986	0,139
	40	46,916 [-0,058]	-1,348	84,791	-414,960	930,352	-936,885	376,134		0,9985	0,152
	60	46,457 [-0,033]	0,564	52,138	-263,155	636,588	-708,657	293,575		0,9988	0,137
MeAMBr ₂	10	40,156 [-0,042]	-7,042	142,140	-981,435	3115,194	-4900,613	3697,784	-1054,140	0,9905	0,465
	25	40,143 [-0,036]	-6,269	127,908	-858,926	2619,588	-3920,680	2778,475	-728,962	0,9921	0,380
	40	40,128 [-0,028]	-3,854	74,056	-430,901	1102,479	-1278,108	562,060	-15,184	0,9954	0,265
	60	40,070 [0,026]	6,186	-130,622	1006,362	-3507,233	6130,480	-5248,559	1753,205	0,9994	0,089
DMSO											
MeQMBr ₂	25	45,849 [0,051]	3,803	2,044	6,681					0,9996	0,100
	40	45,719 [0,022]	3,779	1,740	6,520					0,9996	0,093
	60	45,504 [0,066]	3,842	1,090	6,810					0,9995	0,099
MeAMBr ₂	25	39,689 [0,075]	7,755	-120,946	721,107	-1951,191	2543,364	-1502,647	312,763	0,9992	0,146
	40	39,674 [0,050]	13,329	-227,702	1488,806	-4494,423	6701,689	-4748,443	1277,511	0,9936	0,373
	60	39,751 [-0,042]	4,124	-69,930	537,525	-1867,075	3084,004	-2322,754	645,323	0,9978	0,192

a - Os valores nos colchetes são $E_T(\text{sonda}, \text{calculado}) - E_T(\text{sonda}, \text{experimental})$

Tabela A-7. Dados termo-solvatocrômicos das sondas RB e MePM nas misturas aquosas de 1-PrOH e DMSO, respectivamente. A dependência polinomial de $E_T(\text{sonda})$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $X_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6$.

Probe	T, °C	$E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}}$	B	C	D	E	F	G	r^2	SD
RB	10	41,277 [-0,379]	9,642	59,691	-414,577	1102,644	-1238,965	503,649	0,9996	0,167
	25	40,789 [0,031]	8,576	102,589	-637,285	1567,201	-1670,754	651,806	0,9993	0,220
	40	40,539 [0,119]	9,085	101,320	-625,997	1528,892	-1627,341	635,661	0,9980	0,354
	60	39,801 [0,095]	8,820	116,645	-687,265	1624,012	-1691,533	650,950	0,9971	0,427
MePM	10	47,994 [0]	15,328	4,347	-152,005	457,479	-527,702	219,052	0,9992	0,174
	25	47,796 [0,036]	9,195	78,225	-456,519	1019,560	-1001,510	369,537	0,9993	0,160
	40	47,512 [-0,009]	9,367	71,962	-430,636	971,891	-963,572	357,450	0,9993	0,157
	60	47,480 [0,073]	11,399	12,907	-146,316	403,672	-452,707	187,043	0,9989	0,198

a - Os valores nos colchetes são $E_T(\text{sonda, calculado}) - E_T(\text{sonda, experimental})$

Tabela A-8. Dados termo-solvatocrômicos das sondas MePMBr₂, OcPMBr₂, WB e RB nas misturas aquosas de BMImBF₄. A dependência polinomial de $E_T(\text{sonda})$, kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $\chi_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{\text{soliv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6 + H(\chi_A)^7 + I(\chi_A)^8$.

Sonda	T, °C	$E_T(\text{sonda})_{\text{soliv}}^a$	B	C	D	E	F	G	H	I	r^2	SD
MePMBr ₂	10	56,703 [0,031]	-1,597	184,771	-1720,730	7661,108	-18216,031	23747,990	-16014,200	4367,854	0,9983	0,1423
	25	56,499 [0,029]	0,296	138,453	-1346,105	6115,467	-14707,831	19315,205	-13085,019	3578,220	0,9988	0,1188
	40	56,308 [0,028]	0,391	143,716	-1419,452	6432,794	-15380,833	20072,384	-13514,523	3674,277	0,9988	0,1212
	60	56,118 [0,020]	1,508	114,843	-1174,979	5378,180	-12903,519	16865,033	-11363,882	3091,446	0,9990	0,1077
OcPMBr ₂	10	56,037 [0,035]	14,517	-299,078	3523,895	-20202,560	64160,842	-118655,491	127115,370	-73112,206	0,9984	0,1417
	25	55,840 [0,033]	13,897	-269,707	3053,096	-17125,441	53611,970	-98103,057	104240,130	-59561,590	0,9991	0,1086
	40	55,746 [0,033]	13,283	-254,464	2878,112	-16262,591	51285,032	-94408,731	100785,385	-57793,343	0,9990	0,1103
	60	55,495 [0,027]	13,671	-248,099	2704,946	-15025,064	46945,769	-85946,237	91431,294	-52305,619	0,9992	0,1026
WB	10	61,960 [-0,060]	6,921	217,194	-2479,215	11457,524	-27239,848	35077,864	-23255,733	6223,778	0,9936	0,1733
	25	61,464 [-0,464]	7,235	168,494	-1984,141	9256,047	-22110,801	28575,317	-19007,067	5103,483	0,9962	0,1401
	40	61,093 [-0,043]	8,990	105,688	-1434,514	6982,653	-17049,316	22358,619	-15041,451	4077,942	0,9967	0,1333
	60	60,734 [-0,034]	5,838	122,873	-1458,806	6843,829	-16403,403	21251,219	-14163,067	3809,989	0,9981	0,1025
RB	10	52,897 [-0,092]	-3,812	140,910	-686,209	1485,492	-1475,494	549,275			0,9968	0,1806
	25	52,580 [-0,090]	-2,526	100,387	-499,445	1116,627	-1136,214	431,324			0,9979	0,1538
	40	52,326 [-0,076]	-3,676	107,430	-527,393	1159,114	-1157,479	431,965			0,9978	0,1584
	60	51,902 [-0,052]	-2,767	83,181	-394,003	851,209	-838,539	310,781			0,9992	0,0993

a - Os valores nos colchetes são $E_T(\text{sonda, calculado}) - E_T(\text{sonda, experimental})$

Tabela A-9. Dados termo-solvatocrômicos das sondas MePMB₂ e OcPMB₂ nas misturas aquosas de AliiMelmCl e AliiBulmCl, respectivamente. A dependência polinomial de E_T(sonda), kcal/mol em função da fração molar analítica de água nas misturas, $\chi_A^{\text{Analítica}}$, calculada pela equação: $E_T(\text{sonda}) = E_T(\text{sonda})_{\text{Solv}} + B(\chi_A) + C(\chi_A)^2 + D(\chi_A)^3 + E(\chi_A)^4 + F(\chi_A)^5 + G(\chi_A)^6 + H(\chi_A)^7$.

Mistura / Sonda	T, °C	E _T (sonda) _{Solv} ^a	B	C	D	E	F	G	H	r ²	SD
AliiMelmCl / A											
MePMB ₂	25	55,923 [0,007]	2,987	-17,349	67,047	-90,462	47,145			0,9999	0,0306
	40	55,745 [0,035]	3,166	-17,291	69,837	-98,990	52,639			0,9996	0,0419
	60	55,609 [0,031]	3,170	-16,942	66,965	-94,455	50,431			0,9998	0,0368
OcPMB ₂	25	55,370 [0,005]	0,564	1,582	11,752	-21,791	17,232			0,9999	0,0375
	40	55,265 [0,015]	1,541	-4,892	31,674	-49,222	30,143			0,9997	0,0204
	60	55,030 [0,040]	2,652	-12,642	56,054	-81,558	44,664			0,9999	0,0408
AliiBulmCl / A											
MePMB ₂	10	55,620 [0,030]	7,710	-113,659	817,639	-2673,927	4426,195	-3602,120	1148,400	0,9992	0,1094
	25	55,520 [0,020]	5,877	-77,939	561,758	-1837,986	3051,529	-2491,817	798,257	0,9996	0,0744
	40	55,258 [0,022]	6,927	-90,669	640,762	-2074,486	3412,203	-2763,038	878,108	0,9995	0,0871
	60	55,128 [0,022]	7,184	-90,029	623,726	-2006,429	3292,579	-2664,369	846,927	0,9994	0,0872
OcPMB ₂	10	54,991 [0,029]	6,790	-103,321	758,700	-2509,222	4187,918	-3430,897	1100,195	0,9996	0,1008
	25	54,874 [0,036]	8,401	-130,977	941,091	-3082,927	5106,938	-4156,473	1324,560	0,9988	0,1329
	40	54,873 [0,017]	5,185	-68,900	499,244	-1637,421	2724,909	-2230,358	716,899	0,9997	0,0664
	60	54,741 [0,019]	6,076	-78,328	550,261	-1778,397	2928,381	-2377,029	758,406	0,9996	0,0740

a - Os valores nos colchetes são E_T (sonda, calculado) – E_T(sonda, experimental)

CURRICULUM VITAE**Clarissa Tavares Martins****Local e data de nascimento:** Santo André, 05 de novembro de 1976.**Educação**

Colégio Técnico de Química, Senai Mário Amato, São Bernardo, 1995

Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 1999
Graduação em Química IndustrialFaculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2001
Aperfeiçoamento em *Latu Sensu* em Química.**Ocupação**

Bolsista de Doutorado, FAPESP, novembro 2005 a setembro 2007.

Especialista em Segurança do Produto, Dow Brasil SA, desde outubro de 2008.

Publicações

Erika B. TADA, Priscilla L. Silva, Clarissa Tavares e Omar A. EL SEOUD. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols e in aqueous 2-alkoxyethanols: Relevance to the enthalpies of activation of chemical reactions. **J. of Physical Organic Chem.** , 18, 398-407, 2005.

Clarissa Tavares Martins, Michelle S. Lima e Omar A. EL SEOUD. A novel, convenient, quinoline-based merocyanine dye. **J. of Physical Organic Chem.** , 18, 1072-1085, 2005.

Clarissa Tavares Martins, Michelle S. Lima e Omar A. EL SEOUD. Thermosolvatochromism of Merocyanine Polarity Indicators in Pure e Aqueous Solvents: Relevance of Solvent Lipophilicity. **J. of the Organic Chem.** , 71, 9068-9079, 2006.

Marcelo A. da Silva, Clarissa Tavares Martins, Elizabeth P. G. Áreas e Omar A. EL SEOUD. Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in binary mixtures of tetramethylurea e water: Relevance to gelation of lysozyme solutions. **Polish J. of Chem.** , 81, 1135-1145, 2007.

Clarissa Tavares Martins, Michelle S. Lima, Erick Bastos Leite e Omar A. EL SEOUD. Thermo-solvatochromism of merocyanine polarity probes: What are the consequences of increasing probe lipophilicity via annelation? **European J. Org. Chem.** 1165-1180, 2008.

Clarissa Tavares Martins, Bruno M. Sato e Omar A. EL SEOUD. First study on the thermosolvatochromism in aqueous 1-(1-butyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: How similar is solvation by an aqueous ionic liquid e aqueous alcohols? submetido em fevereiro de 2008.