

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Curso de Pós-Graduação em Química

**INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES SOLUTO-SOLVENTE E
SOLVENTE-SOLVENTE NA SOLVATAÇÃO PREFERENCIAL DA
MEROCIANINA DE BROOKER EM MISTURAS BINÁRIAS DE
SOLVENTES**

Por

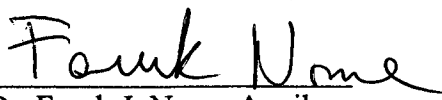
DOMINGAS CARDOSO DA SILVA


DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química,
Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química


Florianópolis
Fevereiro de 2002

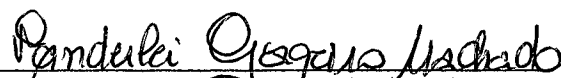
Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do
título de **Mestre em Química**

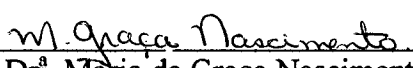

Prof. Dr. Faruk J. Nome Aguilera
Orientador

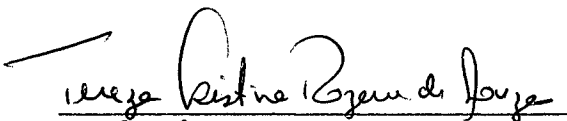

Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso

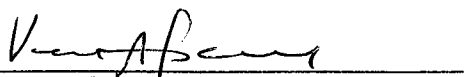
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Faruk J. Nome Aguilera
Orientador


Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Co-orientador


Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Nascimento
UFSC


Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina R. de Souza
UFSC


Prof. Dr.^a Vera Lúcia A. F. Bascuña
UFSC

“Não olhe para trás e também não sonhe com o futuro.
O futuro jamais lhe devolverá o passado,
nem satisfará os seus sonhos insensatos.
O seu dever está aqui e agora.”

Dag Hammarskjöld

Ao Menezes, pelo apoio incondicional e companheirismo.

Aos meus pais, meus irmãos e sobrinhos

por me amarem como sou.

AGRADECIMENTOS

- À Universidade Federal de Santa Catarina;
- Ao Departamento de Química da UFSC;
- À Graça e ao Jadir da secretaria da PGQMC;
- Ao prof. Faruk Nome pelo apoio concedido;
- Ao Vanderlei Gageiro Machado pelo profissionalismo, apoio e paciência;
- À Capes pelo suporte financeiro;
- A todos os colegas do Laboratório 210: Elisane, Josiel, Marcos, Davi, Pedrinho, Rosane e Maurícia;
- Ao Ângelo Ruza e ao prof. Dino Zanete pelo uso do fluorímetro;
- Ao prof. Clodoaldo Machado, da FURB, pelo fornecimento de alguns reagentes.

RESUMO

Os valores das energias de transição molar (E_T) de 4[(1-metil-4-(1H)-piridinilideno]2,5-cicloexadien-1-ona, mais conhecida como a merocianina de Brooker (*MB*), foram coletados em misturas binárias compreendendo um solvente dipolar aprótico [acetonitrila (*MeCN*), dimetilsulfóxido (*DMSO*) e acetona] e outro solvente polar prótico (água, metanol, etanol, 2-propanol e 1-butanol). Foram também coletados dados referentes a sistemas misturados envolvendo a água com álcoois (metanol, etanol, 2-propanol e 2-metil-2-propanol), amidas (*N,N*-dimetilformamida, *N*-metilformamida e formamida) com a primeira série de álcoois e *N,N*-dimetilformamida com *N*-metilformamida e formamida. Estes dados foram usados na investigação da solvatação preferencial da *MB*. Cada sistema de solventes foi analisado como resultado de interações soluto-solvente e solvente-solvente. Estas últimas interações são responsáveis pelos efeitos sinérgicos observados em muitas misturas de solventes. Todos os dados experimentais foram ajustados com sucesso a um modelo em duas etapas, baseado no equilíbrio de troca do solvente na esfera de solvatação do corante, que permitiu a separação das diferentes contribuições das espécies de solventes no microambiente da *MB*. Este modelo também foi aplicado com sucesso para explicar o comportamento cinético da metilação do 4-nitrofenóxido de sódio em misturas de acetona com água. Os resultados sugerem que esta estratégia solvatocrômica pode ser usada com sucesso na análise de muitos outros processos termodinâmicos e cinéticos que ocorrem em solução e são dependentes do solvente. Foram também coletados valores de $E_T(MB)$ em misturas binárias de *MeCN*, *DMSO* e *DMF* com água e álcoois (metanol, etanol, 2-propanol e 1-butanol) usando a técnica de fluorescência. Nenhum efeito sinérgico foi observado nestes casos. O modelo de solvatação preferencial também foi aplicado para estes sistemas e os dados foram comparados com os respectivos dados usando a técnica de UV/vis. O solvatocromismo do espectro de fluorescência, embora em menor extensão, é semelhante ao do espectro de UV/vis (negativo). Isto demonstra que o momento de dipolo da *MB* no estado excitado é ainda acentuado comparando-se com o do estado fundamental.

ABSTRACT

The E_T polarity values of 4-[(1-methyl-4(1*H*)-pyridinylidene)-ethylidene]-2,5-cyclohexadien-1-one, better known as Brooker's merocyanine, were collected in binary mixtures comprising a non-protic [acetonitrile, dimethyl sulfoxide (DMSO) and acetone] and a protic (water, methanol, ethanol, propan-2-ol and butan-1-ol) solvent. Data referent to mixed systems involving water with alcohols (methanol, ethanol, propan-2-ol and 2-methyl-propan-2-ol), amides (*N,N*-dimethylformamide, *N*-methylformamide and formamide) with water and the alcohols, and *N,N*-dimethylformamide with *N*-methylformamide and formamide were also collected. These data were used in the investigation of the preferential solvation of the dye. Each solvent system was analyzed as resulted from both solute-solvent and solvent-solvent interactions. These latter interactions are responsible for the synergistic effects observed for the E_T parameter in many binary mixtures. All data were successfully fitted to a model based on solvent exchange equilibria, which allowed the separation of the different contributions of the solvent species in the solvation shell of the dye. This model was then successfully applied to explain the kinetic behavior of the methylation of sodium 4-nitrophenoxide in acetone-water mixtures. This result suggests that this solvatochromic strategy can be successful in the analysis of many other solvent-dependent kinetic and thermodynamic processes occurring in mixed solvents. The E_T polarity values from the merocyanine's fluorescence spectra were also collected for the binary mixtures of acetonitrile, dimethyl sulfoxide and *N,N*-dimethylformamide with water and alcohols (methanol, ethanol, propan-2-ol and butan-1-ol). The synergism was not observed in this case. The solvation model was successfully applied to the data and the results were compared with the same data used with the UV/vis technique. Although in minor extent, the solvatofluorochromism of the dye is also negative.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Revisão Bibliográfica.....	4
1.1.1. Polaridade e corantes solvatocrômicos.....	4
1.1.1.1. O solvatocromismo da merocianina de Brooker.....	8
1.1.2. Efeitos do solvente sobre o espectro de absorção eletrônica.....	10
1.1.3. Sobre o uso da técnica de fluorescência na investigação dos efeitos do meio.....	11
1.1.3.1. Eficiência quântica de fluorescência.....	12
1.1.3.2. Tempo de vida do estado excitado.....	12
1.1.3.3. Efeitos do solvente sobre o espectro de fluorescência.....	13
1.1.4. Misturas binárias de solventes e solvatação preferencial.....	16
1.1.5. Modelos de solvatação preferencial.....	19
1.2. Objetivos e Justificativa.....	23
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
2.1. Materiais.....	25
2.2. Métodos e instrumentação.....	25
2.3. Síntese e caracterização da MB.....	26
2.4. Preparação das misturas binárias de solventes.....	29
2.5. Tratamento matemático dos dados experimentais.....	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1. Estudos espectroscópicos de solventes puros.....	30
3.2. Misturas de água com álcoois e de solventes polares apróticos (MeCN, DMSO e acetona) com solventes próticos.....	34
3.2.1. Misturas de água com álcoois.....	34
3.2.2. Misturas de MeCN com solventes próticos.....	35
3.2.3. Misturas de DMSO com solventes próticos.....	39
3.2.4. Misturas de acetona com solventes próticos.....	41
3.2.5. Aplicação do modelo de solvatação preferencial.....	44

3.3. Misturas de formamidas com água e álcoois.....	47
3.3.1. Misturas de DMF com água e álcoois.....	47
3.3.2. Misturas de NMF com água e álcoois.....	48
3.3.3. Misturas de FDA com água e álcoois.....	49
3.3.4. Misturas de DMF com NMF e FDA.....	50
3.4. Solvatação preferencial da <i>MB</i> usando a técnica de fluorescência.....	55
4. CONCLUSÕES.....	61
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

GLOSSÁRIO

AcP → acetilfosfato

α → parâmetro que mede a acidez do solvente

1-BuOH → 1-butanol

β → índice que mede a basicidade do solvente

c → velocidade da luz no vácuo

DMF → *N,N*-dimetilformamida

DMSO → dimetilsulfóxido

ϵ → constante dielétrica

E_T → energia de transição

$E_T(30)$ → energia de transição molar de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato

E_T^N → parâmetro $E_T(30)$ normalizado

$E_T(MB)$ → energia de transição da merocianina de Brooker

EtOAc → acetato de etila

EtOH → etanol

FDA → formamida

$f_{2/1}$ → tendência do solvente mais polar em solvatar a sonda

$f_{12/1}$ → tendência do solvente menos polar em solvatar a sonda

h → constante de Planck

I_n → indicador solvatocrômico

K → constante de equilíbrio

k → constante de velocidade

LH → ligação de hidrogênio

$\lambda_{máx}$ → comprimento de onda máximo

$\Delta\lambda_{máx}$ → variação do comprimento de onda máximo

MB → merocianina de Brooker

MeCN → acetonitrila

MeOH → metanol

μ → momento de dipolo

N_A → número de Avogadro

NMF → *N*-metilformamida

2-PrOH → 2-propanol

RMN- ^1H → ressonância magnética nuclear de próton

S_1 → solvente menos polar

S_{12} → solvente formado por interações específicas de S_1 com S_2

S_2 → solvente mais polar

S_N2 → substituição nucleofílica bimolecular

S_NAc → substituição nucleofílica acílica

SP → solvatação preferencial

sd → desvio padrão

THF → tetrahydrofurano

TMS → tetrametilsilano

τ → tempo médio de vida do estado excitado

τ_R → tempo médio de rearranjo das moléculas do solvente na esfera de solvatação do indicador

$\bar{\nu}$ → número de onda

X → fração em mol

X^L → fração em mol do solvente na esfera de solvatação da sonda ou fração em mol local

X_1^L → fração em mol local do solvente menos polar

X_2^L → fração em mol local do solvente mais polar

X_{12}^L → fração em mol local do complexo S_{12} formado por ligações de hidrogênio entre os solventes 1 e 2

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito do solvente sobre os espectros de absorção e de emissão do corante 7-amino-4-trifluorometilcumarina.....	15
Tabela 2. Propriedades dos solventes puros a 25°C.....	31
Tabela 3. Dados de fluorescência da <i>MB</i> a 25°C em vários solventes.....	32
Tabela 4. Parâmetros das misturas binárias de água com álcoois a 25°C (UV/vis).....	35
Tabela 5. Parâmetros das misturas binárias de MeCN com ROH a 25°C (UV/vis).....	36
Tabela 6. Parâmetros das misturas binárias de DMSO com ROH a 25°C (UV/vis).....	39
Tabela 7. Parâmetros das misturas binárias de acetona com ROH a 25°C (UV/vis).....	41
Tabela 8. Parâmetros das misturas binárias DMF com ROH a 25°C (UV/vis).....	48
Tabela 9. Parâmetros das misturas binárias NMF com ROH a 25°C (UV/vis).....	49
Tabela 10. Parâmetros das misturas binárias FDA com ROH a 25°C (UV/vis).....	50

Tabela 11. Parâmetros das misturas binárias de DMF com FDA e NMF a 25°C (UV/vis)..... 50

Tabela 12. Parâmetros das misturas binárias de MeCN, DMF e DMSO com ROH a 25°C (*f*)..... 56

LISTA DE FIGURAS

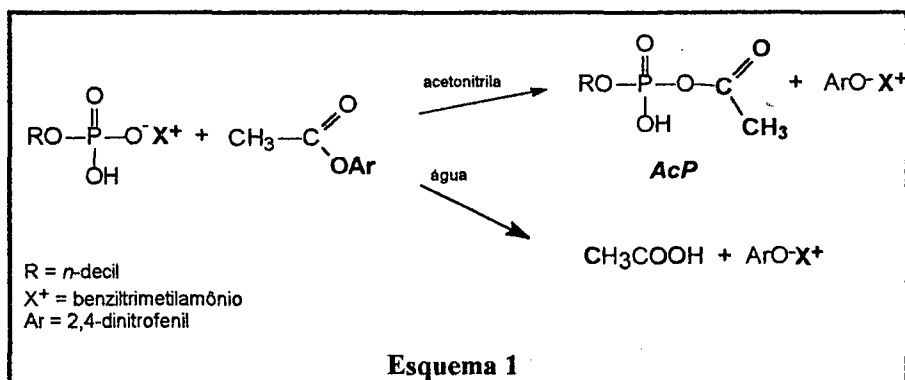
Figura 1. <i>MB</i> e as cores de suas soluções em solventes de diversas polaridades.....	9
Figura 2. Diagrama de níveis de energia de moléculas.....	11
Figura 3. Efeito da reorientação do solvente no estado excitado de uma banda de fluorescência em uma molécula dipolar.....	14
Figura 4. Representação esquemática da <i>SP</i> de um soluto dipolar (<i>In</i>) por um dos componentes de uma mistura binária de solventes $S_1:S_2$ 1/1.....	16
Figura 5. Características gerais das curvas de $E_T(In)$ versus a fração em mol do cossolvente mais polar (X_2).....	17
Figura 6. Curva característica de sistemas binários de solventes que apresentam efeito sinérgico.....	18
Figura 7. Espectro de RMN- 1H da <i>MB</i>	28
Figura 8. Espectros de UV/vis e de fluorescência da <i>MB</i>	33
Figura 9. Influência da água sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas aquosas de álcoois.....	37
Figura 10. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de MeCN com ROH.....	38
Figura 11. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMSO com ROH.....	40
Figura 12. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de acetona com ROH.....	42

Figura 13. Diagrama de distribuição de espécies para misturas de acetona com água usando os corantes 1 e 2.....	43
Figura 14. Influência do meio na metilação do <i>p</i> -nitrofenóxido de sódio em misturas de acetona com água.....	45
Figura 15. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMF com ROH.....	51
Figura 16. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de NMF com ROH.....	52
Figura 17. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de FDA com ROH.....	53
Figura 18. Valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMF com NMF e FDA.....	54
Figura 19. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^n$ em misturas de MeCN com ROH.....	58
Figura 20. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^n$ em misturas de DMSO com ROH.....	59
Figura 21. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^n$ em misturas de DMF com ROH.....	60

1. INTRODUÇÃO

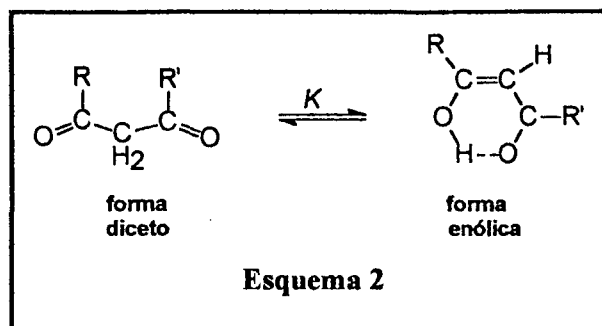
A química de líquidos e soluções continua fascinando os cientistas. Além da importância prática de líquidos como meio para muitas reações, o papel do solvente como mediador de vários processos constitui uma área complexa e de importante interesse científico. Os efeitos do meio sobre a reatividade química e sobre dados espectrais vêm sendo estudados há mais de um século. Velocidades de reações, direções de equilíbrios químicos, posição e intensidade de bandas espectrais de absorção, enfim, qualquer processo que ocorra em solução é influenciado pelo solvente.¹⁻³

Um exemplo do efeito do meio em reações químicas é proporcionado pela reação de S_NAc do *n*-decilfosfato com o acetato de 2,4-dinitrofenila, que mostra uma forte dependência do meio. Quando a reação é feita apenas em acetonitrila pura, o fosfato atua como nucleófilo reagindo facilmente com o éster, produzindo o acetilfosfato (*AcP*) e liberando o 2,4-dinitrofenolato. A adição de pequenas quantidades de água ao meio reacional solvata o nucleófilo e inibe a formação do *AcP*. O ânion 2,4-dinitrofenolato continua sendo liberado, mas o outro produto é o ácido acético (**Esquema 1**).⁴



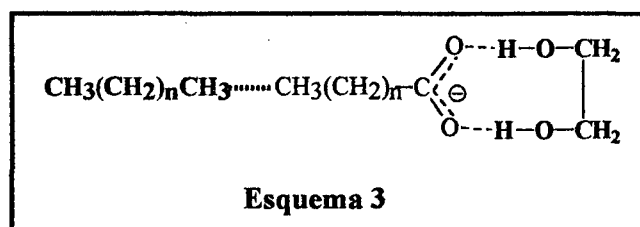
O meio também pode exercer influência sobre o equilíbrio químico. No **Esquema 2**, mostra-se o equilíbrio ceto-enólico envolvendo um composto 1,3-dicarbonilado. Em geral, estes compostos, que incluem os β -dialdeídos, β -cetoaldeídos, β -dicetonas e ésteres β -cetocarboxílicos, existem em solução em duas formas tautoméricas principais: a forma diceto e a forma cis-enólica. A forma diceto, mais polar, é mais estável em solventes polares próticos onde é solvatada por ligações de hidrogênio. Em solventes apolares estes compostos existem quase exclusivamente na forma cis-enólica, a qual é estabilizada pela ligação de hidrogênio intramolecular. Assim, por exemplo, as

constantes de tautomerização (K) para o acetoacetato de etila ($R=CH_3$, $R'=OEt$) a $20^\circ C$ em água e em cicloexano são iguais a 0,07 e 62,0, respectivamente.⁵



As misturas de solventes são muito utilizadas em processos químicos laboratoriais e industriais. Em alguns casos, os solventes misturados são selecionados para, por exemplo, melhorar a solubilidade, aumentar o rendimento de produtos ou diminuir o rendimento de produtos laterais indesejados pelo aumento ou diminuição da reatividade. O uso de misturas de solventes em separações cromatográficas representa uma aplicação importante e bastante comum ao químico.⁶

Na natureza os líquidos encontram-se geralmente misturados, como no exemplo do petróleo ou dos extratos de óleos essenciais. Muitos compostos dissolvem-se melhor em misturas do que em solventes puros. Alguns detergentes, por exemplo, não se dissolvem nem em etilenoglicol nem em hidrocarbonetos à temperatura ambiente, mas são prontamente solúveis em suas misturas. Desta forma, o etilenoglicol solvata a extremidade iônica e a cadeia hidrocarbônica solvata a parte hidrofóbica do detergente (Esquema 3).⁷



As propriedades do meio aquoso, de grande importância em sistemas biológicos como transportador de nutrientes, excelente solvatante de substâncias iônicas e dipolares e também por sua pobre habilidade em solvatar moléculas apolares (efeito hidrofóbico) são há muito tempo objeto de investigação, pois ainda hoje não são bem entendidas e despertam bastante o interesse dos pesquisadores.⁸⁻¹¹ Um dos aspectos

mais fascinantes de misturas aquosas é o efeito causado por um componente adicional sobre a estrutura da água. Pequenas concentrações de solutos apolares, por exemplo, tendem a aumentar a estruturação da água, sendo esta a base para a conhecida hipótese do “iceberg” de Frank e Evans.¹²

Misturas aquosas de álcoois são muito utilizadas como solventes em titulações ácido-base de compostos que apresentam baixa solubilidade em água.^{13,14} Isso permite, por exemplo, calcular constantes de dissociação de compostos orgânicos de interesse farmacêutico e biológico.^{6,15,16} Estas constantes de dissociação apresentam grande interesse tecnológico, devido à sua aplicação em problemas de distribuição e dosagem para fornecer uma biodisponibilidade ótima para o fármaco.

As misturas de água com acetonitrila encontram aplicações muito importantes em muitas áreas de química, que vão desde o meio reacional para síntese eletroquímica na indústria hidrometalúrgica à cromatografia líquida de fase reversa. Há um grande número de trabalhos na literatura sobre as propriedades termodinâmicas, espectroscópicas, de transporte, dinâmicas e elétricas destas misturas.^{17,18,19}

O efeito de diferentes cossolventes sobre a dinâmica e estrutura de solventes próticos, como a água e os álcoois, é também de grande interesse. Processos químicos que ocorrem em misturas de solventes são fortemente influenciados pela dinâmica do meio, diferente daquela dos solventes puros. Esta dinâmica governa a solvatação de prótons,²⁰ elétrons, íons moleculares, espécies neutras e apresentando transferência de carga.^{21,22}

Conclui-se assim que o uso de solventes misturados atende diversas áreas da química, que vão desde aspectos físico-químico-orgânicos em solução até importantes aplicações tecnológicas. Na próxima seção, será feita uma revisão bibliográfica na qual serão mostrados os conceitos essenciais à compreensão da química de misturas binárias de solventes. Algumas das estratégias mais empregadas para o estudo destes sistemas serão também abordadas, assim como o uso das técnicas de UV/vis e de fluorescência na exploração de solventes misturados. Finalmente, serão mostrados alguns dos principais modelos que buscam explicar o comportamento daquelas misturas.

1.1. Revisão bibliográfica

1.1.1. Polaridade e corantes solvatocrômicos

Os efeitos do solvente são comumente creditados à mudança de polaridade do meio. No entanto, constantes físicas do solvente tais como a constante dielétrica (ϵ), o momento de dipolo (μ) e o índice de refração são inadequadas como uma medida quantitativa da polaridade do solvente. Isso decorre do fato que, embora descrevam o solvente como um todo, estas constantes não consideram interações específicas soluto-solvente como ligações de hidrogênio e interações eletrônicas do tipo doador-receptor de Lewis, que, freqüentemente, representam um papel dominante em interações soluto-solvente.^{1,2} Portanto, a “*polaridade do solvente*” pode ser definida como a capacidade total de solvatação, a qual depende de todas as interações soluto-solvente, específicas e não específicas.^{1,2} Assim, tornou-se importante o desenvolvimento de novas ferramentas de trabalho hábeis para o estudo destas interações. A polaridade de solventes tem sido comumente medida por meio de corantes solvatocrômicos. A energia de transição (E_T) destes compostos depende da polaridade do meio.²³⁻²⁶ Pode-se facilmente obter parâmetros empíricos de solventes usando-se, por exemplo, a técnica de UV/vis.

O termo *solvatocromismo* descreve as mudanças relevantes nas características (posição, intensidade e forma) de bandas de absorção eletrônica de moléculas com a variação da polaridade do meio. O deslocamento hipsocrômico do $\lambda_{m\acute{a}x}$ de uma banda de absorção eletrônica com o aumento da polaridade do solvente define o *solvatocromismo negativo*. Já o deslocamento batocrômico define o *solvatocromismo positivo*.^{1,2}

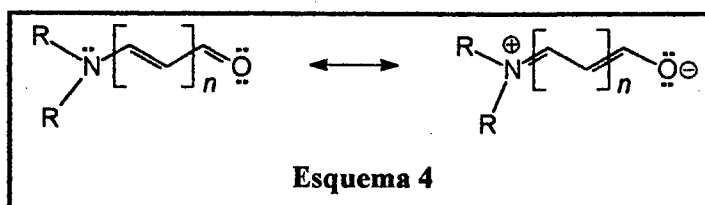
O solvatocromismo também inclui o efeito do meio sobre o espectro de emissão de fluorescência. Já houve tentativas da introdução de dois termos para este fenômeno: o *solvatofluorocromismo* e o *fluorossolvatocromismo*.²⁷ No entanto, devido à correlação entre os espectros de emissão e de absorção, não há necessidade de termos especiais para este caso.²

O solvatocromismo é produzido pela diferença na solvatação do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula que absorve a luz (ou o seu cromóforo). A solvatação das moléculas do soluto pelas do solvente resulta de forças físicas intermoleculares soluto-solvente, tais como: íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido (forças de dispersão) e ligações de hidrogênio. Estas interações soluto-solvente alteram a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do soluto.¹

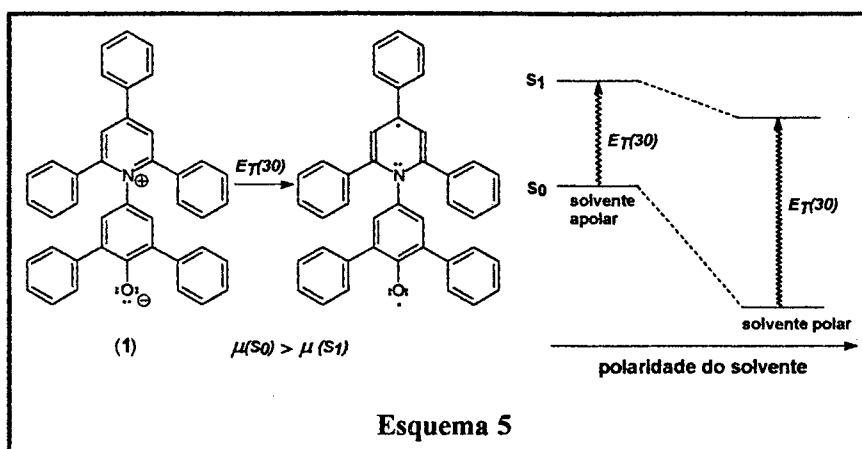
Além de importantes para descrever as energias relativas dos estados eletrônicos de moléculas, as mudanças solvatocrômicas são úteis também para a determinação experimental de algumas propriedades físicas importantes, tais como os momentos de dipolo, a polarizabilidade e os momentos de multipolo de moléculas.¹ Deste modo, os efeitos do solvente sobre o espectro de absorção eletrônica e de emissão podem ser usados para fornecer informações acerca das interações soluto-solvente.

Foi estabelecido experimentalmente que somente moléculas com elétrons π para as quais a distribuição de carga e o momento de dipolo no estado fundamental $[\mu(S_0)]$ são consideravelmente diferentes daqueles do estado excitado $[\mu(S_1)]$ apresentam solvatocromismo relevante. Assim, os espectros de fluorescência e de absorção eletrônica de compostos aromáticos sem grupos doadores e/ou receptores de elétrons, e.g., benzeno, polienos, poliinos e corantes polimetínicos simétricos, apresentam somente uma pequena dependência do solvente.¹

Uma classe de compostos de interesse especial são as merocianinas,²⁸ sistemas nos quais um grupo doador de elétrons (D) é ligado por um sistema conjugado (R) a um grupo elétron-receptor (A). Sua estrutura existe na forma de um híbrido de ressonância, $D-R-A \leftrightarrow D^+-R-A^-$, como por exemplo a merocianina vinílica ($n = 0,1,2,\dots$) mostrada no Esquema 4.



A transição eletrônica das merocianinas está associada à uma transferência de carga intramolecular entre o grupo doador e o receptor, produzindo um estado excitado com um μ apreciavelmente diferente do μ do estado fundamental. Um exemplo interessante é o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)-1-fenolato, o composto 1, popularizado como o corante de Reichardt, uma das sondas mais empregadas no estudo de solventes puros,³⁰ de soluções salinas³¹ e de misturas binárias.



O espectro de absorção no UV/vis do corante de Reichardt sofre um forte solvatocromismo negativo (**Esquema 5**). Este corante possui um $\lambda_{máx}$ de 810 nm em éter difenílico e 453 nm em água. Os estados fundamental e excitado desta sonda apresentam uma grande diferença nos seus momentos de dipolo, tornando a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ altamente sensível ao solvente.

A necessidade de parâmetros que descrevessem quantitativamente a polaridade do solvente fez com que inúmeras escalas de polaridade fossem publicadas. Estas escalas, baseadas em aproximações com um único parâmetro e em multiparamétricas, são derivadas principalmente de medidas espectroscópicas de corantes solvatocrômicos.

Dimroth e Reichardt¹ elaboraram uma escala empírica uniparamétrica de polaridade de solventes que recebeu a denominação de $E_T(30)$. Esta escala baseia-se no forte solvatocromismo exibido pela betaína 1 e é definida pela energia de transição (kcal mol^{-1}) do corante, a qual pode ser calculada de acordo com a equação (1):

$$\begin{aligned}
 E_T(30) \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} &= hc \bar{\nu}_{máx} N_A & (1) \\
 &= 28591/\lambda_{máx}
 \end{aligned}$$

onde $E_T(30)$ é a energia de transição molar de 1 em um determinado solvente, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, $\bar{\nu}_{máx}$ é o número de onda máximo, N_A é o número de Avogadro e $\lambda_{máx}$ é o máximo no comprimento de onda de absorção.

Atualmente, recomenda-se um parâmetro normalizado E_T^N , com referência ao tetrametilsilano (TMS) ($E_T^N = 0$) e à água (H₂O) ($E_T^N = 1$), ao invés de $E_T(30)$. E_T^N pode ser calculado a partir de $E_T(30)$ através da equação (2).

$$E_T^N = \frac{E_T(30) - E_T(30)_{TMS}}{E_T(30)_{H_2O} - E_T(30)_{TMS}} = \frac{E_T(30) - 30,7}{32,4} \quad (2)$$

A escala E_T^N representa uma aproximação onde um único parâmetro reflete uma combinação de todas as interações específicas e não específicas soluto-solvente, como dipolaridade, interações dipolo-dipolo e a capacidade do solvente para formar ligações de hidrogênio (LH). Já existem valores de E_T^N para mais de 360 solventes puros^{1,2} e para mais de 80 sistemas binários diferentes de misturas de solventes.^{2,30-33} O solvatocromismo de 1 é ainda útil para a determinação de água ou outros solventes próticos como contaminantes em solventes polares apróticos.³⁴

Kamlet, Taft e colaboradores^{35,37} deduziram um tratamento matemático com uma equação multiparamétrica que separa as interações soluto-solvente específicas e as não específicas. A equação (3) define os quatro parâmetros empíricos desta equação. Cada um destes parâmetros mede certo aspecto da capacidade total de solvatação de um solvente.

$$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta + d\delta \quad (3)$$

XYZ é uma propriedade fisico-química do soluto dependente do solvente ($\log K$, $\log k$, E_T , etc.); XYZ_0 é o valor da primeira propriedade na fase gasosa ou em solvente inerte; π^* é um termo que mede a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, ou seja, sua capacidade para estabilizar uma carga ou um dipolo em virtude de seu efeito dielétrico; α descreve a habilidade do solvente para formar ligações de hidrogênio com o soluto; β

mede a tendência do solvente em doar um par de elétrons (ou aceitar um próton) em ligações de hidrogênio com o soluto; δ é um termo de correção da polarizabilidade, igual a 0,00 para solventes alifáticos não clorados, 0,5 para solventes alifáticos policlorados e 1,0 para solventes aromáticos. Estes parâmetros foram calculados a partir da média de resultados espectrais e cinéticos de vários compostos solvatocrômicos. A literatura fornece estes parâmetros para uma série de solventes puros^{1,37-39} e misturas de solventes.^{8,17,18,31}

Estudos de correlação entre valores de $E_T(30)$, π^* , α e β para uma série de 100 solventes foram realizados por Marcus⁴⁰ e resultaram na equação (4). De acordo com esta equação, as interações mútuas entre a betaína de Reichardt e as moléculas do solvente são uma combinação entre interações não específicas, dipolo-dipolo, dipolo/dipolo induzido, dipolo instantâneo/dipolo induzido (π^*) e interações específicas por ligações de hidrogênio (α).

$$E_T(30) = 30,2 + 12,35\pi^* + 15,9\alpha \quad (4)$$

Os termos $b\beta$ e $d\delta$ foram desconsiderados por possuírem os valores de b e d desprezíveis. Isto sugere que as contribuições das interações de **1** com solventes receptores de ligação de hidrogênio são mínimas.

1.1.1.1. O solvatocromismo da merocianina de Brooker

O primeiro registro do solvatocromismo das merocianinas foi feito por Brooker.^{41,42} O corante que mais se destacou nos estudos solvatocrômicos realizados por Brooker foi o 4-[1-metil-4(1H)-piridinilideno-etilideno]-2,5-cicloexadien-1-ona, a merocianina de Brooker (*MB*; composto **2**).

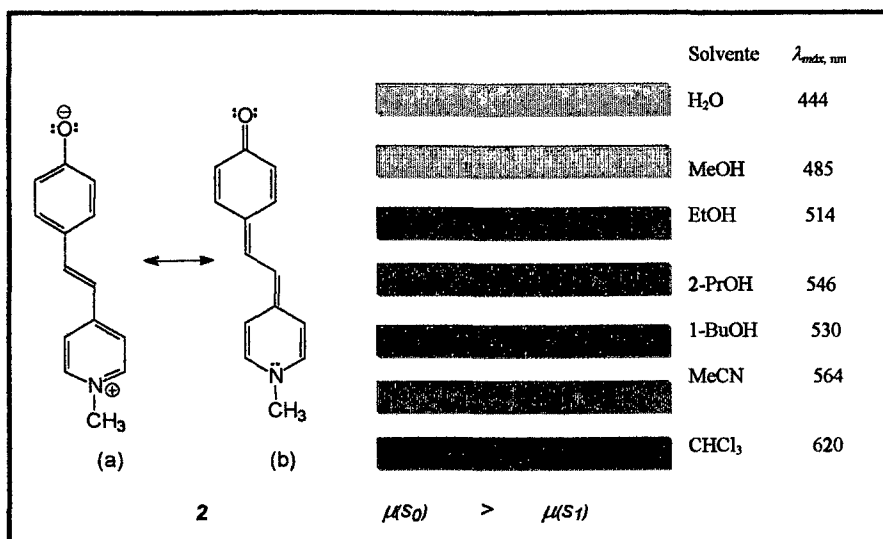
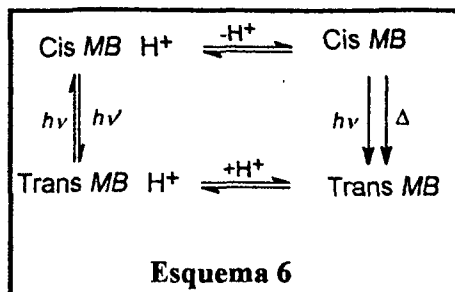


Figura 1. A *MB* e suas soluções em solventes de diversas polaridades

A *MB* apresenta-se em solução como um híbrido de ressonância.⁴³⁻⁴⁵ Possui propriedades espectrais muito interessantes, é relativamente fácil de ser sintetizada e suas soluções apresentam diferentes colorações em solventes de diversas polaridades, ou ainda em misturas binárias de solventes (**Figura 1**). Trata-se de uma ferramenta de trabalho muito útil para o estudo prático dos efeitos do solvente sobre a energia de transição molar dos compostos. As principais características da *MB* que fazem desta uma das merocianinas mais estudadas são:

- a) a *MB* absorve no UV/vis com um $\lambda_{máx}$ de 620 nm em clorofórmio e 444 nm em água, um dos maiores deslocamentos solvatocrômicos até agora observados;⁴⁶
- b) possui uma das maiores hiperpolarizabilidades de segunda ordem dentre os compostos orgânicos até agora estudados, resultando em uma propriedade ótica não linear tecnicamente muito importante;⁴⁷
- c) apresenta um ciclo de reações de transferência de prótons (**Esquema 6**) que pode ser útil como modelo químico para o armazenamento de informações com subsequente regeneração da informação em sistemas biológicos;⁴⁸



d) pode ser usada como agentes terapêutico e de diagnóstico.⁴⁸

e) Recentemente foi observado por Cavalli⁴⁹ que a MB é fluorescente e que sua fluorescência é dependente do meio em que ela se encontra.

Diversos estudos, até agora não conclusivos, utilizando tratamentos teóricos e empíricos surgiram na literatura a respeito de um possível solvatocromismo invertido⁵⁰⁻⁵³ da MB; isto é, com o aumento da polaridade do solvente, sua banda solvatocrômica exibe um deslocamento batocrômico seguido por um deslocamento hipsocrômico. O solvatocromismo reverso da MB foi racionalizado em termos da variação do híbrido de ressonância entre as estruturas extremas 2a e 2b. Estes estudos são no entanto dificultados pela baixa solubilidade deste composto em solventes apolares.^{44,46,48}

1.1.2. Efeitos do solvente sobre o espectro de absorção eletrônica

As teorias dos efeitos do solvente sobre o espectro de absorção eletrônica assumem que os estados químicos isolado e solvatado da molécula detentora do cromóforo são os mesmos e tratam estes efeitos apenas como uma perturbação física dos estados moleculares do cromóforo.¹

Segundo o princípio de Franck-Condon, o tempo requerido para uma molécula ser eletronicamente excitada, cerca de 10^{-15} s, é muito menor do que o tempo necessário para executar vibrações ou rotações ($10^{-12} - 10^{-10}$ s). Deste modo, o núcleo da entidade absorvente de radiação, a molécula mais a esfera de solvatação, não é alterado durante uma transição eletrônica. Por esta razão, o primeiro estado excitado de uma molécula (S_1) em solução tem o mesmo modelo de solvatação do estado fundamental e é chamado

estado excitado de Franck-Condon. Assim, durante a transição eletrônica, a orientação do solvente influenciará apenas o estado fundamental da molécula.

1.1.3. Sobre o uso da técnica de fluorescência na investigação dos efeitos do meio

Os estados de energia de uma molécula em solução são mostrados no diagrama de Jablonski (**Figura 2**).^{2,54} Toda molécula possui uma série de níveis de energia espaçados e ao receber um fóton de luz pode ir de um nível de menor energia para um outro nível, de maior energia, pela absorção de uma quantidade de energia igual à diferença entre o estado fundamental (S_0) e o estado excitado (S_1).

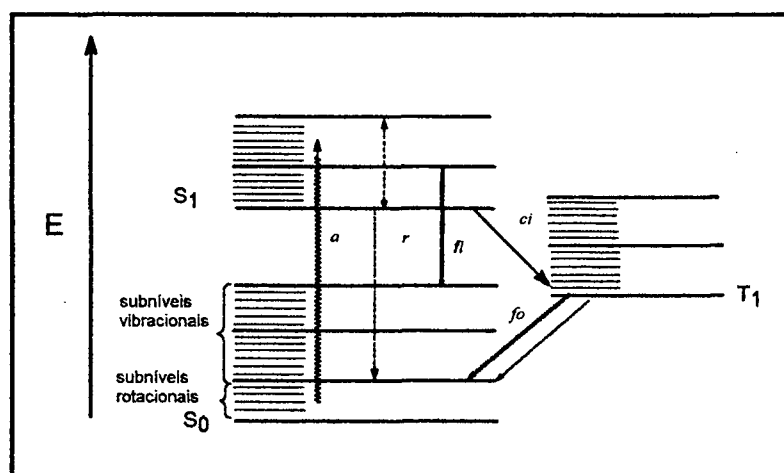


Figura 2. Diagrama de níveis de energia de moléculas: (a) absorção de luz; (r) relaxação não radiativa; (fl) fluorescência; (ci) conversão interna; (fo) fosforescência.

Vários subníveis vibracionais encontram-se entre cada nível eletrônico principal. As transições eletrônicas de S_0 para um estado singlete são responsáveis pelo espectro UV/vis de moléculas (a). Uma parte da energia absorvida pode ser dissipada por processos não radiativos (r), que ocorrem durante colisões entre moléculas excitadas e o solvente. O elétron retorna ao menor nível vibracional do primeiro estado excitado singlete, de onde pode ocorrer a emissão de energia por fluorescência (fl). Em solução, devido às perdas de parte da energia por colisões antes da emissão ocorrer, a energia emitida é sempre menor que a energia absorvida. Quando há reversão do spin

eletrônico, ocorre a conversão interna (*ci*) do estado eletrônico singlete para o estado triplete, levando ao fenômeno de fosforescência (*fo*).⁵⁴

A diferença de tempos de vida entre fluorescência e fosforescência caracteriza os dois fenômenos, sendo que o tempo de vida de fosforescência é sempre maior; por isso podemos observar muitos fenômenos de fosforescência na natureza como a luz emitida por vaga-lumes; ou ainda feitos pelo homem, como as sinalizações de rodovias com sinalizadores feitos com corantes fosforescentes. O maior tempo de vida de fosforescência é fundamentado na maior estabilidade energética do estado T₁, de onde ocorre este fenômeno em relação ao estado S₁, a partir do qual ocorre a fluorescência.

1.1.3.1. Eficiência quântica de fluorescência

A eficiência quântica, ou o rendimento quântico (Φ), é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos [equação (5)]. Ela reflete a razão entre as moléculas que fluorescem e as moléculas excitadas.

$$\Phi = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \text{rendimento quântico} \quad (5)$$

Quanto maior o valor de Φ , maior a fluorescência de um composto. Nem todas as moléculas são fluorescentes. As moléculas não fluorescentes possuem um rendimento quântico igual ou muito próximo a zero. Em solução, toda a energia absorvida por moléculas não fluorescentes é dissipada em forma de calor por colisões com outras moléculas e com o solvente.⁵⁴

1.1.3.2. Tempo de vida do estado excitado

O tempo de vida de fluorescência, τ , refere-se ao tempo de vida médio em que uma molécula permanece no estado excitado. A equação (6) relaciona a intensidade de fluorescência com o tempo de vida do estado excitado,

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (6)$$

sendo I igual à intensidade de fluorescência no tempo t , I_0 a intensidade máxima de fluorescência durante a excitação, t o tempo após a remoção da fonte de excitação e τ o tempo médio de vida do estado excitado. A escala de tempo da fluorescência está no intervalo de 10^{-9} a 10^{-4} s.³

1.1.3.3. Efeitos do solvente sobre o espectro de fluorescência

No estudo do efeito do meio sobre a posição de bandas de emissão, devem ser levados em consideração o tempo de rearranjo das moléculas do solvente (τ_R) na esfera de solvatação do soluto no estado eletrônico S_1 e o tempo de vida do estado excitado (τ_e) da molécula. Em soluções líquidas, o τ_R está na faixa de 10^{-12} – 10^{-10} s e o τ_e de um estado singlete encontra-se no intervalo de 10^{-5} – 10^{-10} s a 25 °C.³

Quando $\tau_R \ll \tau_e$, logo após a excitação eletrônica o solvente se reorienta de acordo com a nova situação eletrônica adquirida na excitação e um estado relaxado (S_1') é obtido. É a partir deste ponto que ocorre a transição eletrônica $S_1' \rightarrow S_0'$ que caracteriza a fluorescência (Figura 3).²³ A partir de S_0' , as moléculas do solvente voltam à configuração S_0 . A solvatação diferenciada destes dois estados é a responsável pela influência do solvente no espectro de fluorescência.¹

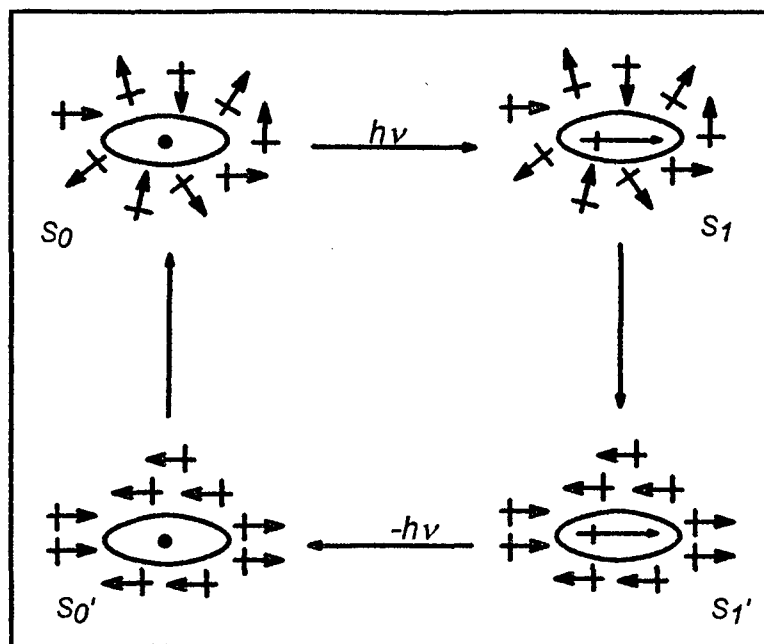


Figura 3. Efeito da reorientação do solvente no estado excitado de uma banda de fluorescência em uma molécula dipolar. S_1 e S_0' são os estados eletrônicos excitado e fundamental de Franck-Condon, respectivamente; S_1' e S_0 são os correspondentes estados em equilíbrio; $\tau_R \ll \tau_e$.

A solvatação diferenciada de S_1 e S_1' é responsável pela influência do solvente sobre o espectro de fluorescência. Estas interações soluto-solvente no estado excitado encontradas em fluorescência são freqüentemente refletidas na posição espectral e na forma das bandas de emissão, bem como no tempo de vida do estado excitado das moléculas.

Se, por exemplo, a molécula fluorescente tem um momento de dipolo do estado excitado maior que o do estado fundamental, o fóton emitido terá muito menos energia que o fóton absorvido com o aumento das interações soluto-solvente. Conseqüentemente, haverá um grande deslocamento de Stokes (para o vermelho) da banda de fluorescência e as bandas de emissão sofrem deslocamento batocrômico com o aumento da polaridade do solvente no caso de $\mu(S_0) < \mu(S_1)$.

Um exemplo interessante do efeito do solvente sobre os espectros de absorção e emissão é fornecido pelo corante 7-amino-4-trifluorometilcumarina (**Esquema 6**). Com o aumento da polaridade do solvente, suas bandas de absorção e de emissão sofrem um

deslocamento batocrômico mas a última sofre este deslocamento ainda maior (Tabela 1).

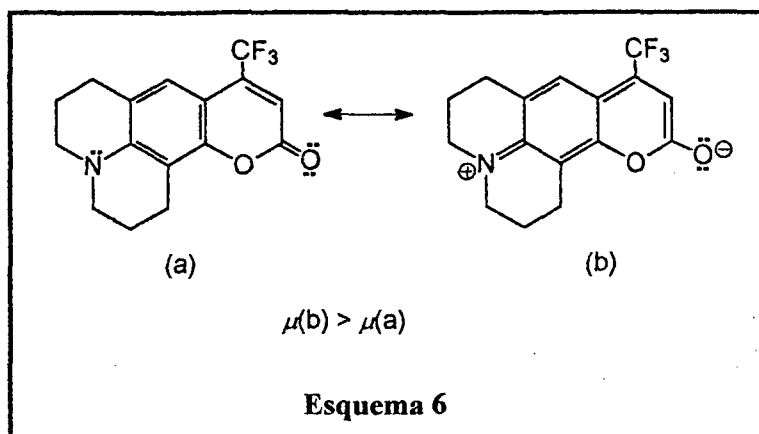


Tabela 1. Efeito do solvente sobre os espectros de absorção e de emissão do corante 7-amino-4-trifluorometilcumarina.

	Benzeno	EtOAc	MeCN	EtOH	água	$\Delta\lambda/\text{nm}$
$\lambda_{m\acute{a}x}^A$	393	409	418	421	430	+37
$\lambda_{m\acute{a}x}^F$	455	501	521	531	549	+94
$10^9 \tau_e$ (s)	4,3	5,4	5,6	3,4	-	-

Trata-se de uma absorção de transferência de carga intramolecular da molécula no estado fundamental menos dipolar (a), levando a um estado excitado onde a estrutura mesomérica (b), altamente dipolar, é predominante. É a partir deste estado excitado, com um tempo de vida τ_e , que ocorre a emissão.⁵⁵

O estado excitado de uma molécula difere, em propriedades físicas e químicas, do estado fundamental. Possui geometrias, distâncias interatômicas e momento de dipolo diferentes e podem ocorrer inclusive efeitos cis-trans. Quimicamente, podem ocorrer grandes mudanças na acidez quando o estado excitado é alcançado. Um exemplo interessante ocorre com o fenol, que tem um pK_a 10,0 em S_0 e 4,0 em S_1 . Esta diminuição de pK_a do fenol no estado excitado deve-se à diminuição da densidade eletrônica no OH fenólico por causa da transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$. Quando a molécula vai ao estado T_1 , parte da densidade eletrônica inicial já foi readquirida, aumentando

com isso a densidade eletrônica na região do grupo OH e trazendo o pK_a para um valor igual a 8,5.⁵⁴

1.1.4. Misturas binárias de solventes e solvatação preferencial

Um parâmetro solvatocrômico mede a polaridade do solvente na microesfera de solvatação do indicador (I_n), a qual concorda com a polaridade total do solvente somente em solventes puros. Em misturas de solventes, a interpretação destes parâmetros é diferente. A sonda interage diferentemente com cada um dos solventes da mistura tornando a composição de sua microesfera de solvatação diferente daquela do solvente como um todo. O termo “solvatação preferencial” (*SP*; Figura 4) é usado para definir este fenômeno.^{1, 56-60}

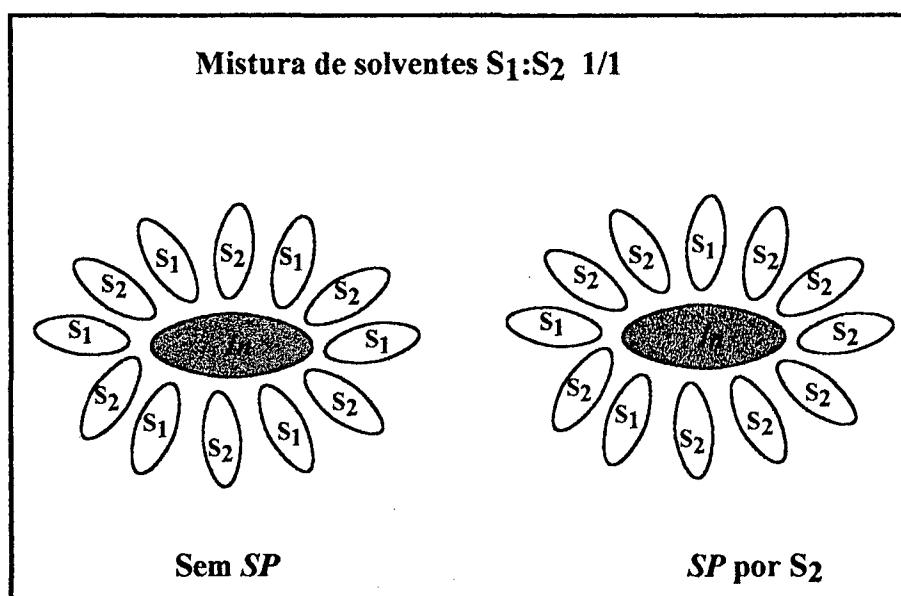


Figura 4. Representação esquemática da *SP* de um soluto dipolar (I_n) por um dos componentes de uma mistura binária de solventes $S_1:S_2$ 1/1.

As interações soluto-solvente e solvente-solvente são responsáveis pela *SP*. O interesse nas propriedades físico-químicas envolvendo interações soluto-solvente e solvente-solvente em misturas de solventes aumentou muito na última década, em virtude da maior complexidade de misturas em comparação com seus componentes

puros e da necessidade de se entender o motivo pelo qual algumas destas misturas possuem características especiais. Além disso, a compreensão do mecanismo da *SP* pode ser útil na elucidação de eventos cinéticos, espectroscópicos e termodinâmicos que ocorrem em solventes misturados.⁶¹⁻⁶⁶

A **Figura 5** mostra de uma forma geral as curvas mais comuns encontradas para a $E_T(In)$ em função da composição do cossolvente mais polar (X_2). Em (a), uma relação linear indica que não há *SP*. Este tipo de comportamento é observado em misturas de solventes termodinamicamente ideais formadas por solventes similares, por exemplo, tolueno-THF,⁶³ MeOH-EtOH e MeOH-BuOH,⁶⁷ que interagem de forma semelhante com o indicador.

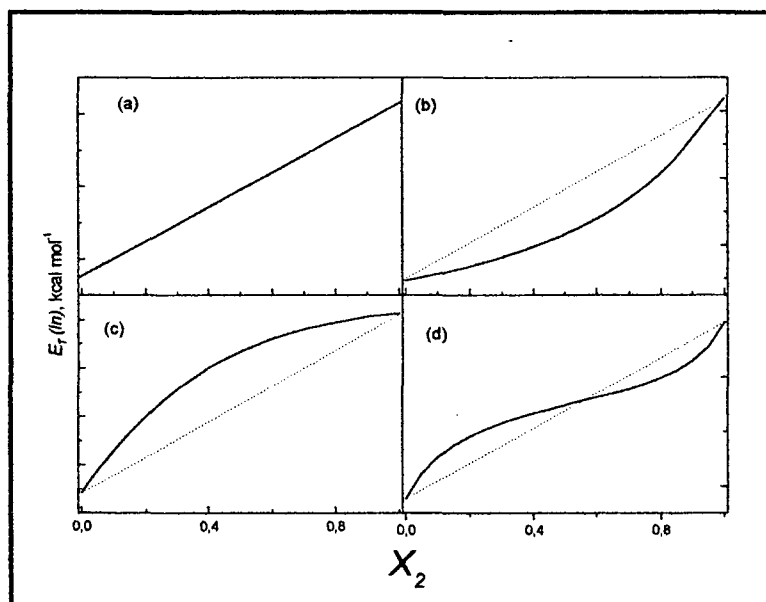


Figura 5. Características gerais das curvas de $E_T(In)$ versus a fração em mol do cossolvente mais polar (X_2).

Em (b), observa-se um desvio negativo da linearidade, indicando a *SP* do corante pelo cossolvente menos polar. O desvio positivo da linearidade em (c) indica que a sonda é preferencialmente solvatada pelo cossolvente mais polar. A forma em S (sigmoidal) é obtida, como em (d), quando o indicador é fortemente solvatado por espécies formadas por ligações de hidrogênio (S_{12}) entre solventes que possuem uma diferença acentuada nos valores de $E_T(In)$ e nos valores de α e β . Como exemplos deste

último comportamento, podem-se citar os casos do composto 1 em misturas de água com acetona⁶⁸ e com MeCN.⁶⁹

A Figura 6 ilustra de uma forma geral a sinergia observada em alguns casos de misturas binárias de solventes. O termo “sinergia” foi proposto primeiro por Koppel e Koppel em estudos envolvendo soluções do piridíniofenóxido 1 em misturas binárias nas quais os valores de $E_T(30)$ são maiores do que para os solventes puros.⁷⁰ Estes efeitos são observados em misturas binárias compostas por um solvente bom doador de ligação de hidrogênio (valor alto de α) e outro que apresenta alta capacidade para receber ligação de hidrogênio (valor alto de β). Os valores de $E_T(1n)$ para os solventes puros neste tipo de situação são geralmente bastante próximos. Estas misturas apresentam maior polaridade (maior valor de E_T do que qualquer um dos solventes puros e ocorrem por exemplo em misturas de clorofórmio ou diclorometano com acetona, DMSO, ou fosfatos de alquila, ou misturas de álcoois com DMSO ou MeCN.

31-33

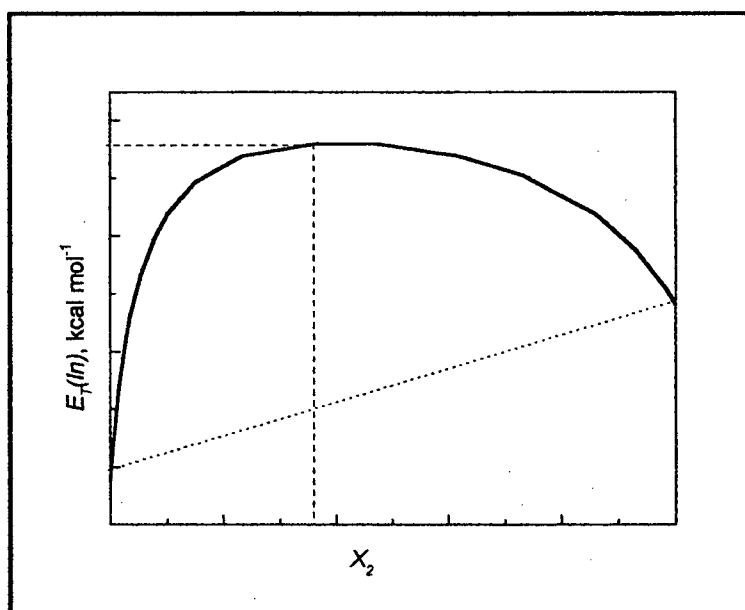


Figura 6. Curva característica de sistemas binários de solventes que apresentam efeito sinérgico.

1.1.5. Modelos de solvatação preferencial

A *SP* está presente em quase todos os estudos fisico-químicos de um soluto em misturas de solventes. Diversos métodos podem ser utilizados para o estudo deste fenômeno, sendo os mais comuns os que usam dados termodinâmicos⁵⁸⁻⁶⁰ e espectroscópicos.^{32,33,64,71-74} A importância da *SP* em eventos cinéticos encontra-se fartamente documentada na literatura.^{61,62,64,66,74-76}

Apesar dos inúmeros estudos da *SP* realizados a partir da primeira observação deste fenômeno por Grunwald,⁷⁷ apenas recentemente surgiram alguns modelos de *SP*. A partir destes modelos, que tratam de equilíbrios, equações foram deduzidas, permitindo assim ajustar curvas teóricas de $E_T(\text{corante})$ em função da composição das misturas binárias de solventes e fornecendo parâmetros que dão informações sobre a composição local do solvente na esfera de solvatação do soluto em nível microscópico-molecular e sobre interações soluto-solvente e solvente-solvente.^{69,78} A seguir, faremos uma breve descrição dos modelos de *SP* da betaina de Reichardt mais empregados para estudar as interações soluto-solvente e solvente-solvente em misturas binárias de solventes.

Na década de 80, Langhals^{23,79} realizou o primeiro estudo de misturas binárias de líquidos com a betaina **1** e desenvolveu empiricamente a equação (7), de dois parâmetros, que permitiu descrever os valores de $E_T(30)$ de misturas de solventes como função de sua composição.

$$E_T(30) = E_D \ln(c_p/c^* + 1) + E_T^0(30) \quad (7)$$

De acordo com esta equação, c_p é a concentração em mol/L do componente mais polar, $E_T^0(30)$ é o valor de $E_T(30)$ do componente menos polar puro, e E_D e c^* são parâmetros ajustáveis específicos para o sistema binário de solventes. Esta equação ajustou-se bem a cerca de 80 sistemas binários. No entanto, para algumas misturas de água e solventes orgânicos, observou-se uma quebra da linearidade, o que levou os pesquisadores a dividir a faixa de aplicabilidade de sua equação em duas regiões, I e II. A região I é rica no solvente orgânico e as moléculas de água ficam isoladas e não

estruturadas e a região II é rica em água, ocorrendo a formação de estruturas formadas por ligações de hidrogênio. Resumindo, a equação (7) ajustou-se apenas a sistemas onde não ocorreu competição por interação do soluto com os dois solventes, ou seja, apenas na ausência de *SP*.

Em 1992, Bosch e Rosés⁶⁷ elaboraram uma equação baseada em um parâmetro que considera a *SP* da betaina de Reichardt por um dos solventes de uma mistura binária. Para o caso de uma mistura ideal de solventes, o valor de E_T^N segue a Lei de Raoult, sendo proporcional à fração em mol dos solventes na esfera de solvatação do indicador [equação (8)]. E_{T1}^N e E_{T2}^N são os parâmetros de $E_T(30)$ normalizados dos solventes 1 e 2 que participam da mistura, respectivamente, e X_1 e X_2 são as frações em mol dos solventes 1 e 2.

$$E_T^N = X_1 E_{T1}^N + X_2 E_{T2}^N \quad (8)$$

Na presença ou na ausência de *SP*, o número de mols dos dois solventes na microesfera de solvatação do indicador deve ser proporcional ao número de moléculas no volume total de solvente, e então a X_1 e X_2 . Deste modo, os coeficientes de proporcionalidade f_1 e f_2 , que refletem a tendência do sensor ser solvatado por um dos solventes puros em particular, juntamente o segundo termo da equação $X_1 = 1 - X_2$, foram acrescentados à equação (8) para a obtenção da equação (9).

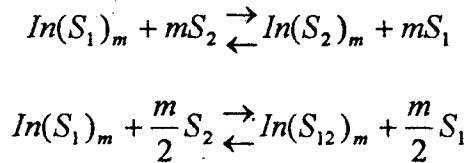
$$E_T^N = \frac{E_{T1}^N + X_2 [(f_2 / f_1) E_{T2}^N - E_{T1}^N]}{1 + X_2 [(f_2 / f_1) - 1]} \quad (9)$$

A equação (9) foi aplicada com sucesso a 52 sistemas binários, no entanto, apenas interações soluto-solvente foram consideradas neste modelo. Por isso, não foi possível descrever sistemas que mostravam formato sigmoidal tampouco os que mostravam efeitos sinérgicos.

Skierczynski e Connors⁷⁸ sugeriram dois modelos de troca de solvente para descrever valores de E_T^N de misturas binárias de solventes, um dos quais possuía um equilíbrio de troca que considerava interações solvente-solvente, que foi satisfatório na

descrição de interações solvente-solvente, exceto em misturas sinérgicas. Estes modelos de *SP* foram mais tarde criticados por Acree,⁸² que apontou-os como inconsistentes com a lei de Lambert-Beer, que considera a adição da absorção em soluções onde múltiplas espécies solvatadas de cromóforos absorvem.

Recentemente, Bosch e Rosés elaboraram e testaram vários modelos para a *SP* da betaína de Reichardt. Dentre todos, um modelo geral de duas etapas, representado pelos dois equilíbrios mostrados, foi aplicado com sucesso a dados experimentais de mais de 100 sistemas binários de solventes.^{31-34,81}



Na primeira etapa do equilíbrio à esquerda, inicialmente o indicador (*In*) é solvatado pelo solvente 1 puro (S_1). Quando o solvente 2 (S_2) é adicionado, há uma troca de algumas moléculas de S_1 por S_2 . A segunda etapa representa a ocorrência de interações específicas solvente-solvente, formando um terceiro solvente (S_{12}). Para resumir, na mistura de solventes a sonda é solvatada pelos dois solventes (S_1 e S_2) e também por uma terceira espécie (S_{12}), formada por meio de interações específicas envolvendo S_1 e S_2 . O coeficiente m representa o número de solvatação do indicador. Para a maioria dos estudos realizados, $m=2$ foi o melhor valor encontrado.

O modelo em duas etapas apresentado acima pode ser descrito pelos dois parâmetros de *SP* das equações (10) e (11), $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$, que são equivalentes às constantes de equilíbrio do processo de troca. O primeiro reflete a tendência de S_2 solvatar o indicador em relação a S_1 e o segundo mede a tendência do indicador em ser solvatado por S_{12} em relação a S_1 .

$$f_{2/1} = \frac{X_2^L / X_1^L}{(X_2^0 / X_1^0)^m} \quad (10) \quad \text{e} \quad f_{12/1} = \frac{X_{12}^L / X_1^L}{\sqrt{(X_{12}^0 / X_1^0)^m}} \quad (11)$$

Nestas equações, X_1^L , X_2^L e X_{12}^L são as frações em mol dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} na microesfera de solvatação da sonda, respectivamente, e X_1^0 e X_2^0 são as frações em mol dos dois solventes puros na mistura. Todas essas frações em mol satisfazem a equação (12).

$$X_1^0 + X_2^0 = X_1^L + X_2^L + X_{12}^L = 1 \quad (12)$$

O valor de E_T para uma determinada mistura é um valor médio que depende da fração em mol de cada um dos solventes que solvata o indicador. O valor de E_{T12}^N pode ser encontrado com o uso da equação (13).

$$E_T^N = X_1^L E_{T1}^N + X_2^L E_{T2}^N + X_{12}^L E_{T12}^N \quad (13)$$

Introduzindo as equações (10)-(12) em (13), a equação final (14) é obtida.

$$E_T^N = \frac{E_{T1}^N (1 - X_2^0)^m + E_{T2}^N f_{2/1} (X_2^0)^m + E_{T12}^N f_{12/1} (1 - X_2^0) X_2^0}{(1 - X_2^0)^m + f_{2/1} (X_2^0)^m + f_{12/1} (1 - X_2^0) X_2^0} \quad (14)$$

Com os valores de E_T^N , E_{T1}^N e E_{T2}^N foi possível para Bosch calcular com sucesso os parâmetros desconhecidos $f_{2/1}$, $f_{12/1}$ e E_{T12}^N .⁶⁹

É importante lembrar que a equação (14) também pode ser aplicada a outras propriedades dependentes do solvente. Recentemente, o modelo referente à esta equação foi aplicado para calcular o pK_a de alguns fármacos antiinflamatórios em misturas aquosas de MeOH e 2-PrOH^[6,15] e também para ajustar curvas de constantes de velocidade em função da composição do sistema.⁸²

1.2. Objetivos e Justificativa

Apesar dos inúmeros estudos encontrados na literatura, as propriedades de misturas binárias de solventes ainda não são bem entendidas. As interações entre moléculas dipolares e misturas de líquidos dipolares são mais complexas porque elas interagem mutuamente através de interações muito fortes dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido. A presença de ligações de hidrogênio traz complicações adicionais, porque pode provocar a formação de espécies que interagem com o soluto diferentemente de cada um dos solventes.

O modelo de solvatação preferencial proposto por Bosch^{69,81} já foi testado com sucesso em dados experimentais obtidos de mais de 100 sistemas binários de solventes polares apróticos e próticos com a betaína **1**. Apesar disto, sentiu-se a necessidade de estudar as mesmas misturas com um sensor que apresentasse os mesmos tipos de interações, mas que fosse mais hidrofílico, com a finalidade de avaliar a aplicabilidade deste modelo para outras classes de corantes. Além disso, o modelo de Bosch embora explique com sucesso, de forma quantitativa, o comportamento de diferentes misturas binárias, merece ser melhor estudado a fim de que se possa também explicar, de forma qualitativa, os dados experimentais.

Na literatura, existe um número considerável de estudos teóricos e experimentais sobre o comportamento solvatocrômico da *MB*, no entanto, estudos aplicando este corante em solventes misturados são muito raros,^{46,83} limitando-se somente a misturas de MeCN com THF, clorofórmio e MeOH,^[46] e de acetona com álcoois.⁸³

No presente trabalho, será realizado o estudo da investigação da solvatação preferencial da merocianina de Brooker (*MB*; composto **2**) nas seguintes misturas binárias de solventes:

- a) água com álcoois (MeOH, EtOH, 2-PrOH e *t*-BuOH);

- b) misturas contendo um componente aprótico dipolar; acetonitrila (MeCN), dimetilsulfóxido (DMSO) e acetona e outro prótico (água, MeOH, EtOH, 2-PrOH, 1-BuOH);
- c) misturas de formamidas; formamida (FDA), *N*-metilformamida (NMF) e *N,N*-dimetilformamida (DMF) com água e álcoois (MeOH, EtOH, 2-PrOH, 1-BuOH).

Os estudos de misturas de formamidas com água e álcoois terão como objetivo investigar o que acontece quando o grau de interações específicas é aumentado. Quando a DMF é substituída pela NMF ou FDA, a contribuição de ligações de hidrogênio na solvatação da *MB* aumenta e simultaneamente diminui a interação da formamida adicionada com o cossolvente (a água ou o álcool).

Tendo em vista que o espectro de fluorescência da *MB* é também dependente da polaridade do meio, faremos o estudo de algumas séries de solventes usando a técnica de fluorescência. Estes dados e as curvas serão explicados levando-se em consideração todas as possíveis interações soluto-solvente e solvente-solvente e serão comparados com aqueles obtidos com a técnica de UV/vis. Esta comparação nos permitirá avaliar se a polaridade do estado excitado é semelhante à forma dipolar ou quinoidal da *MB* e se há alguma diferença entre os solvatocromismos quanto a absorção e a fluorescência.

Uma adaptação do tratamento matemático para os dados, proposto por Bosch e Rosés,^{69,81} será utilizada para o ajuste dos resultados experimentais.

Finalmente, parâmetros de *SP* para a betaína de Reichardt obtidos da literatura,⁶⁹ e os obtidos experimentalmente para a *MB* serão aplicados na interpretação de dados cinéticos da reação de S_N2 da metilação do 4-nitrofenóxido em misturas acetona-água. Isto nos permitirá avaliar quais as espécies, S_1 , S_2 ou S_{12} , estarão solvatando a *MB*. De posse destes dados, será possível buscar a explicação para a sinergia cinética observada neste sistema.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Sintetizou-se a *MB* a partir de iodometano (Aldrich), 4-picolina (Fluka) e *p*-hidroxibenzaldeído (Aldrich) previamente recristalizado (EtOH:H₂O, 2:1 v/v).

Purificou-se a água em um deionizador modelo Nano Pure (Barnsted). A seguir, ela foi fervida por cerca de 15 minutos para eliminar o CO₂ dissolvido. A acetonitrila (MeCN), marca Polyscience, para espectroscopia, foi purificada por destilação simples após refluxo prolongado sobre hidreto de cálcio. Todos os álcoois utilizados (Nuclear), metanol (MeOH), etanol (EtOH), 2-propanol (2-PrOH) e 1-butanol (1-BuOH), foram destilados e conservados sobre peneira molecular (Aldrich 4 Å), conforme descrição da literatura.⁸⁴ Utilizou-se *N,N*-dimetilformamida (DMF) (Merck), *N*-metilformamida (NMF; Fluka) e formamida (FDA; Vetec) sem prévia purificação. O dimetilsulfóxido (DMSO; PHROTEX) foi conservado sobre peneira molecular, sem prévia purificação. A acetona (Merck) foi purificada sob refluxo com permanganato de potássio, adicionado até a cor violeta ficar constante, seca com sulfato de cálcio anidro e, após removido o dessecante por filtração, destilada por fracionamento.⁸⁴

2.2. Métodos e instrumentação

Mediu-se o ponto de fusão da *MB* em um aparelho de ponto de fusão da marca Microquímica.

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN-¹H) foi medido em DMSO-d₆ com um espectrômetro Bruker, modelo AC-200 F.

Todos os espectros de absorção eletrônica no UV/vis foram registrados em um espectrofotômetro HP modelo 8453 em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Manteve-se a temperatura a 25,0±0,1 °C com um banho termostaticado da marca Microquímica.

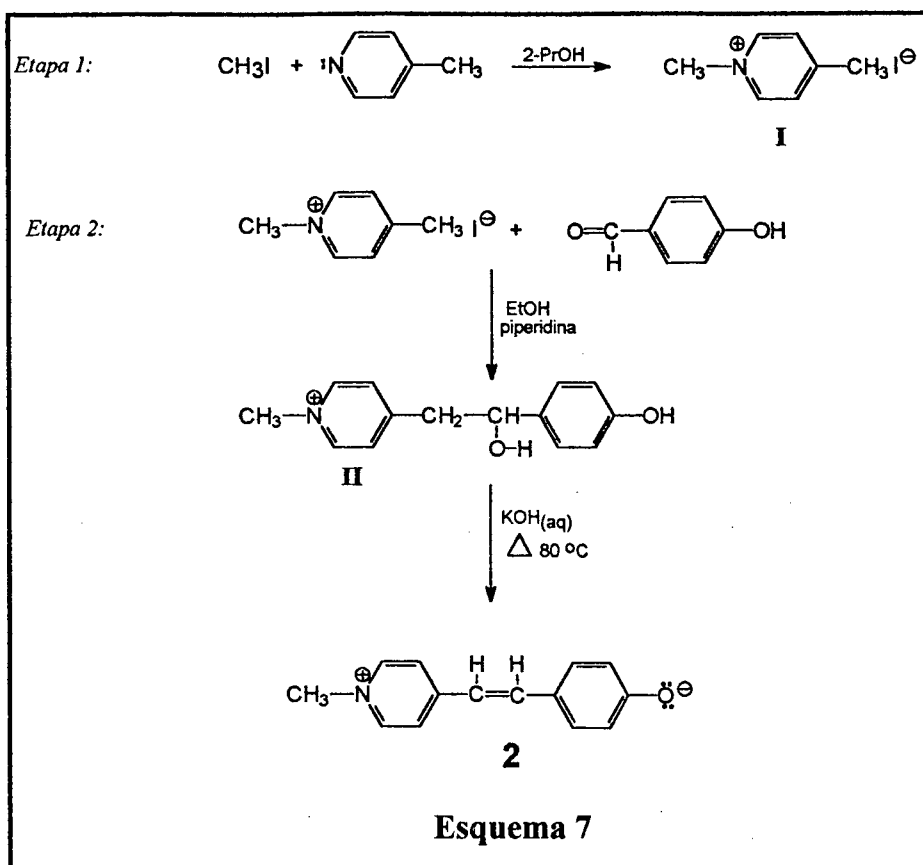
Os espectros de emissão da *MB* foram obtidos a 25 °C em um espectrofluorímetro HITACHI modelo F-4500, em cubetas de 1 cm de caminho ótico. O $\lambda_{max}(fl)$ foi obtido pela excitação feita no comprimento de onda correspondente à absorção em cada solvente e em cada mistura de solventes.

2.3. Síntese e caracterização da merocianina de Brooker (*MB*)

Obteve-se a *MB* a partir de uma reação em duas etapas, de acordo com a descrição da literatura (**Esquema 7**).⁸⁵

Etapa 1. Obtenção do iodeto de 1,4-dimetilpiridínio (I)

Adicionou-se lentamente 1,25 mL (20 mmols) de iodometano sobre uma solução de 1,86 g (19,3 mmols) de 4-picolina em 2mL de *isopropanol* anidro, sob agitação magnética em banho de gelo. A solução obtida foi refluxada por duas horas, e em seguida foi resfriada em banho de gelo, precipitando **I**, o qual foi recristalizado duas vezes em etanol e seco a vácuo. Rendimento: 1,01 g, 50,7 %.



Etapa 2. Preparação da 4-[(1-metil-4-(1H)-piridimilideno)etilideno] 2,5-cicloexadien-1-ona (2)

Preparou-se uma solução com 1,01 g (4,3 mmols) de I, 1,45 g (11,9 mmols) de *p*-hidroxibenzaldeído e 1 mL de piperidina em 15 mL de etanol anidro. Aqueceu-se esta solução sob refluxo durante 24 horas. A mistura foi resfriada em banho de gelo. Removeu-se o precipitado (II) por filtração a vácuo. O sólido foi suspenso em 70 mL de KOH 0,2 mol L⁻¹ e aquecido a 80°C por 30 minutos. A solução foi resfriada e cristais vermelho-azulados (2) precipitaram, os quais foram removidos por filtração a vácuo, recristalizados três vezes em água quente e secos sob vácuo. Rendimento: 0,82 g, 89,6% (lit.⁸⁵ 86,3%). Ponto de fusão experimental 220°C (lit.⁸⁵ 220°C). RMN-¹H (200 MHz, DMSO-d₆; **Figura 7**) 3,90 (3H¹, s); 6,08 (2H⁷, d, J=8,7 Hz); 6,45 (1H⁵, d, J=15,1 Hz); 7,29 (2H⁶, d, J = 8,7 Hz); 7,49 (2H³, d, J = 6,7 Hz); 7,65 (1H⁴, d, J = 15,1 Hz); 8,11 (2H², d, J = 6,9 Hz).

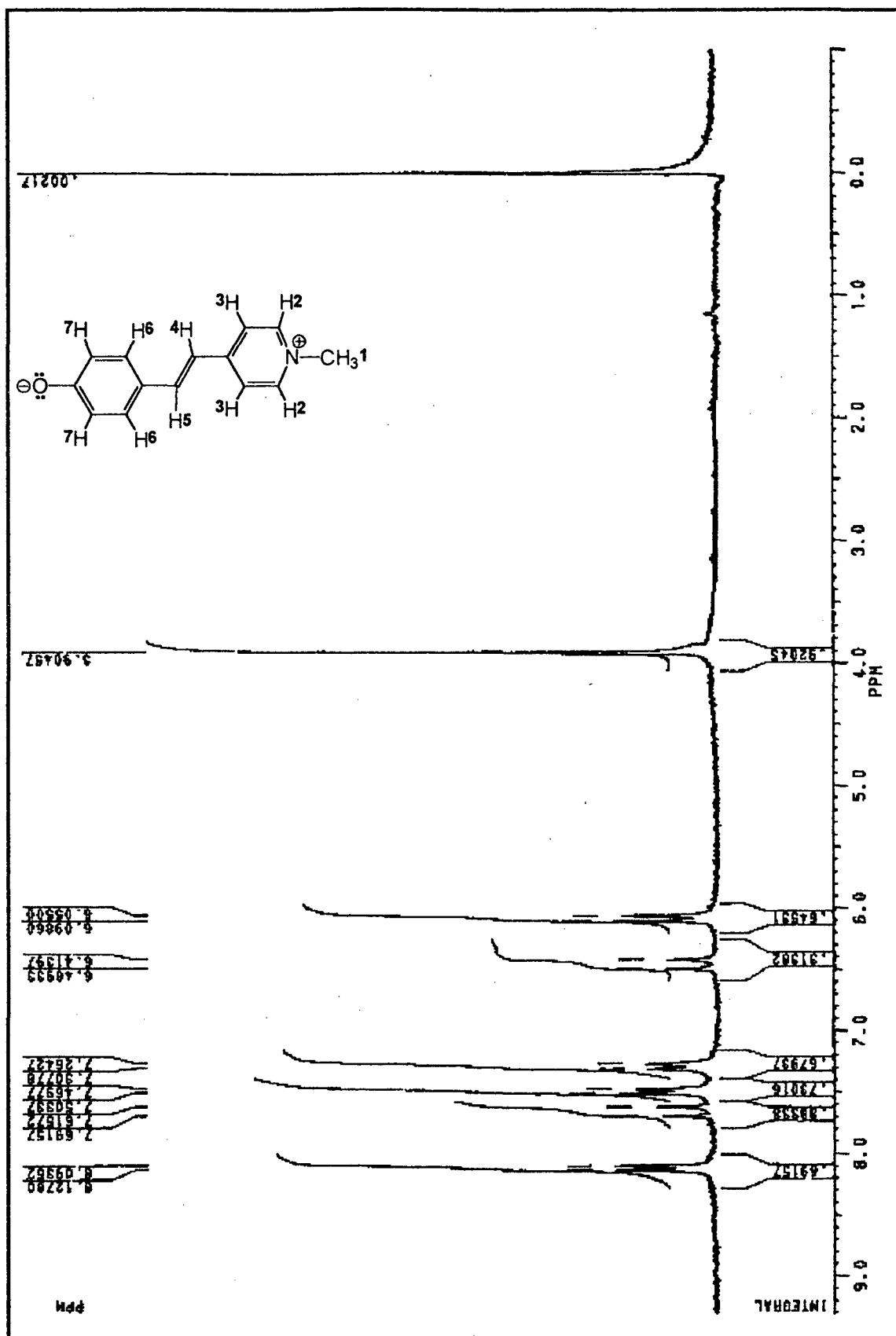


Figura 7. Espectro de RMN-¹H para a MB em DMSO-d₆.

2.4. Preparação das misturas binárias de solventes

Preparou-se uma solução estoque da MB $7,54 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em EtOH. Evaporou-se 23 μL da solução estoque ao ar em local escuro à temperatura ambiente, e em seguida diluiu-se o soluto remanescente em 10 mL de cada solvente. Obtiveram-se as misturas binárias pesando-se em uma balança analítica, usando-se a cubeta, as massas dos solventes referentes à cada composição, previamente calculadas. Para deslocar o equilíbrio da forma protonada (a) para a forma desprotonada (b) da MB (Figura 8), adicionou-se 2 μL de uma solução de hidróxido de tetraetilamônio à cubeta com a mistura.

2.5. Tratamento matemático dos dados experimentais

Os máximos dos comprimentos de onda (λ_{max}) da banda solvatocrômica da MB foram transformados em valores das energias de transição molar, $E_T(MB)$ (kcal mol^{-1}), de acordo com a expressão: $E_T(MB) = 28591/\lambda_{max}$. Foram montados gráficos de $E_T(MB)$ versus a fração em mol do solvente mais polar X_2 .

Ajustaram-se os dados experimentais a curvas teóricas traçadas com a equação (15), que corresponde à uma adaptação da equação (14) (ver Introdução) com o valor de $m=2$. Utilizando-se o programa de gráficos Origin 5.0, inseriu-se a equação (15) e os parâmetros $E_T(MB)$, E_{T1} e E_{T2} obtidos experimentalmente, os parâmetros desconhecidos E_{T12} , $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$ foram obtidos. Calcularam-se então os valores de X^L a partir das equações (16) e (17).

$$E_{T(MB)} = \frac{E_{T1}(1-X_2^0)^2 + E_{T2}f_{2/1}(X_2^0)^2 + E_{T12}f_{12/1}(1-X_2^0)X_2^0}{(1-X_2^0)^2 + f_{2/1}(X_2^0)^2 + f_{12/1}(1-X_2^0)X_2^0} \quad (15)$$

$$f_{2/1} = \frac{X_2^L / X_1^L}{(X_2^0 / X_1^0)^2} \quad (16)$$

$$f_{12/1} = \frac{X_{12}^L / X_1^L}{(X_{12}^0 / X_1^0)} \quad (17)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos espectroscópicos de solventes puros

Os valores de polaridade e das propriedades doadoras e receptoras de ligação de hidrogênio (*LH*) de vários solventes utilizados neste trabalho- representados pela escala de polaridade normalizada de Reichardt E_T^N ¹ e pelos parâmetros de Kamlet-Taft α , β e π^* ,³⁷- estão relacionados na **Tabela 2**. Os solventes podem ser separados em dois grupos. O primeiro consiste de solventes apróticos dipolares, que são excelentes receptores de *LH* (valores de β altos) e fracos doadores de *LH* (valores de α baixos). O outro grupo envolve solventes polares próticos, que são fortemente doadores de *LH*. As misturas destes solventes apresentam propriedades interessantes, pois eles podem interagir por ligações de hidrogênio.

A curva de $E_T(MB)$ em função de E_T^N (não mostrada) mostrou-se linear ($r > 0,99$), sugerindo que os corantes **1** e **2** são sensíveis a interações soluto-solvente similares nestes meios estudados.

As estruturas abaixo correspondem à betaína de Reichardt (**1**), uma referência no estudo da polaridade do meio, e à merocianina de Brooker (**2**; *MB*) que vem se destacando por também apresentar uma boa sensibilidade à polaridade do meio.

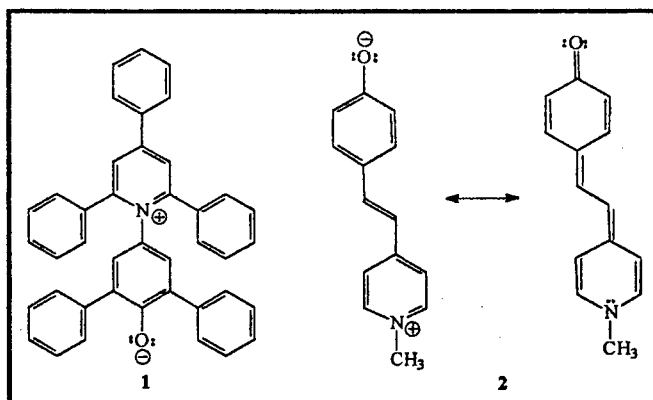


Tabela 2. Propriedades dos solventes puros a 25°C.

Solvente	ϵ^a	π^{*b}	α^b	β^b	$E_T^N{}^c$	$E_T(MB)^d$	$E_T(MB)^e$
MeCN	35,94	0,75	0,19	0,31	0,460	50,07	50,43
FDA	111,0	0,97	0,71	0,48	0,799	57,87	57,41
NMF	182,0	0,90	0,62	0,80	0,722	-	56,17
DMF	36,71	0,88	0,00	0,69	0,404	49,9	48,95
DMSO	46,45	1,00	0,00	0,76	0,444	49,98	50,25
acetona	20,56	0,71	0,08	0,48	0,355	48,87	48,60
Água	78,30	1,09	1,17	0,18	1,000	64,68	64,39
MeOH	32,66	0,60	0,93	0,62	0,762	59,19	58,95
EtOH	24,55	0,54	0,83	0,77	0,654	55,8	55,62
2-PrOH	19,92	0,48	0,76	0,95	0,546	52,46	52,36
<i>t</i> -BuOH	12,47	0,41	0,68	1,01	0,389	49,46	49,55
1-BuOH	17,51	0,47	0,79	0,88	0,602	54,05	53,64

^{a,c} ref. 1; ^b ref. 36; ^d refs. 46 e 83; ^e este trabalho

Os espectros experimentais de absorção eletrônica e de fluorescência da *MB* são mostrados na **Figura 8**. Nas **Figuras 8a** e **8b** estão os espectros das formas protonada e desprotonada, respectivamente, feitos em uma mistura de MeCN com água ($X_2=0,65$), sendo o seu $\lambda_{m\acute{a}x}$ igual a 475 nm. Para registrar adequadamente o espectro da *MB* é necessário que nenhum resíduo de ácido esteja presente em solução, pois seu oxigênio pode ser protonado e conseqüentemente deslocar o equilíbrio para a forma protonada, que não é solvatocrômica. Devido a este fato, adicionou-se 2 μ L de hidróxido de tetraetilamônio para a obtenção da banda de transferência de carga, intensa, da *MB* (**Figura 8a** e **8b**). As bandas de excitação e de emissão, em EtOH, são também apresentadas e apresentam o $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 512 e 583 nm, respectivamente (**Figura 8c** e **8d**).

A **Tabela 3** mostra os comprimentos de onda máximos de UV/vis e fluorescência de alguns solventes estudados neste trabalho, bem como sua variação tendo a água como referência. A *MB* apresenta um solvacromismo mais acentuado em seu espectro de absorção quando comparado com o espectro de fluorescência. Os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para a banda solvatocrômica da *MB* usando a técnica de UV/vis, vão de 444 nm em

água a 584 nm em DMF, enquanto que, usando a técnica de fluorescência, são iguais a 573 nm e 622 nm, respectivamente. Destes valores, resulta em um maior $\Delta\lambda_{m\acute{a}x}$ com a técnica de UV/vis. Todos os valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ concordaram perfeitamente com os da literatura.⁴⁹

Tabela 3. Dados de fluorescência e de absorção eletrônica da MB a 25°C em vários solventes.

Solvente	$\lambda_{m\acute{a}x}^A$, nm	$\lambda_{m\acute{a}x}^f$, nm	$\Delta\lambda_{m\acute{a}x}^A$, nm	$\Delta\lambda_{m\acute{a}x}^f$, nm	E_T^A , kcal mol ⁻¹	E_T^f , kcal mol ⁻¹
Água	444	573	-	-	64,39	49,90
MeOH	486	577	42	4	58,83	49,55
EtOH	514	580	70	7	55,62	49,29
1-BuOH	528	588	84	15	54,15	48,7
2-PrOH	546	595	102	22	52,65	48,05
MeCN	570	616	126	43	50,16	46,41
DMSO	574	620	130	47	49,81	46,11
DMF	584	622	140	49	48,96	45,97

^A absorção eletrônica; ^f fluorescência; $\Delta\lambda_{m\acute{a}x}^A$ (cossolvente-água); $\Delta\lambda_{m\acute{a}x}^f$ (cossolvente-água)

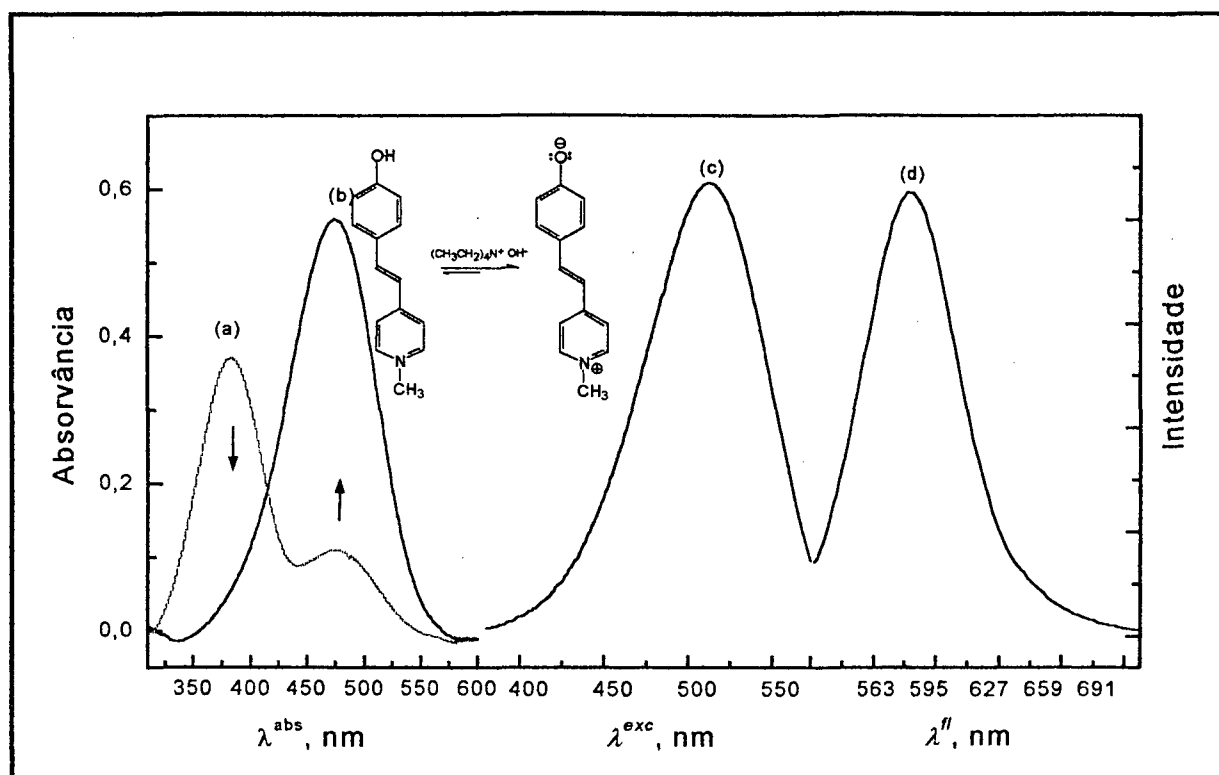


Figura 8. Espectros da MB (MeCN-água; $X_2=0,65$) de UV/vis; (a) antes da adição de base e (b) após a adição de 2 μL de hidróxido de tetraetilamônio; de fluorescência (EtOH), (c) excitação e (d) emissão.

3.2. Misturas de água com álcoois e de solventes polares apróticos (MeCN, DMSO e acetona) com solventes próticos

3.2.1. Misturas de água com álcoois

A **Figura 9** mostra a variação nos valores de $E_T(MB)$ em função da fração em mol de água (X_2) para misturas de água com álcoois. Os parâmetros de SP calculados estão relacionados na **Tabela 4**. Em todos os casos, observou-se solvatação preferencial pelo componente alcoólico. Na região rica em álcool, no entanto, observa-se que, com a mudança do cossolvente alcoólico de MeOH para 2-PrOH, a SP pelo componente alcoólico diminui gradualmente rumo ao comportamento ideal. Este fato é reforçado nas misturas de *t*-BuOH com água [**Figura 9(d)**], uma vez que um comportamento linear na região rica em álcool, abaixo de $X_2 \approx 0,5$, pode ser visto nestas misturas.

Pode ser observado pelos resultados que o corante é solvatado pelo álcool em todas as frações em mol, em misturas de MeOH com água. Isto ocorre porque, na região rica em água, as moléculas de água formam redes fortes por ligações de hidrogênio e o cossolvente adicionado não consegue rompê-las. Deste modo, a água interage mais com suas próprias moléculas do que com as da sonda. Além disso, na região rica em MeOH, o álcool está presente em grande excesso e pode solvatar preferencialmente o soluto, uma vez que suas redes são mais fracas que as da água.

Se o componente alcoólico das misturas é mudado para EtOH ou 2-PrOH, o mesmo comportamento é observado na região rica em água. A mudança observada em direção à idealidade na região rica em álcool pode ser interpretada pelo fato de que o cossolvente alcoólico presente em grande quantidade é capaz de fazer um complexo por LH com a água. Este complexo, S_{12} , pode ser responsável pela solvatação da sonda. Uma vez que o MeOH é um bom doador de LH , este solvente é muito hábil para solvatar especificamente a MB em seu grupo fenóxido. Entretanto, a capacidade do componente alcoólico para realizar este tipo de solvatação diminui na ordem MeOH>EtOH>2-PrOH>*t*-BuOH, que é exatamente a mesma ordem decrescente de doação de LH do solvente (ver valores de α na **Tabela 2**). Simultaneamente, esta ordem corresponde à ordem crescente da capacidade receptora de LH dos solventes. Em outras palavras, se a habilidade do álcool como um doador de LH decresce, torna-se

incapaz de solvatar especificamente o indicador, mas a sua capacidade para formar complexo por *LH* com a água aumenta. Este complexo, S_{12} , pode então solvatar eficientemente o soluto.

Tabela 4. Parâmetros obtidos para as misturas binárias de água com álcoois a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
MeOH-água	58,94	64,39	64,19	0,01	0,34	0,002
EtOH-água	55,60	64,39	57,42	1,23	5,62	0,005
2-PrOH-água	55,20	64,46	58,18	0,23	2,32	0,021
<i>t</i> -BuOH-água	49,29	64,41	59,77	0,08	1,65	0,016

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

3.2.2. Misturas de MeCN com solventes próticos

A **Figura 10** mostra as curvas da variação dos valores de $E_T(MB)$ em função de X_2 para misturas de MeCN com água e álcoois. A **Tabela 5** contém os valores de $E_T(MB)$ calculados com a equação (15). Curiosamente, o gráfico das misturas de MeCN com água possui o formato sigmoidal [**Figura 10 (a)**]. Este comportamento é comumente encontrado na literatura,^{4, 24,81} significando que a *MB* é preferencialmente solvatada pela água na região rica em MeCN e, embora em menor extensão, pela MeCN na região rica em água. Isto ocorre porque, nesta região, o solvente hidroxílico forma uma rede forte na qual as moléculas de água estão unidas por ligações de hidrogênio, e o efeito hidrofóbico resultante é responsável pela aproximação das moléculas de MeCN e do soluto. Por outro lado, em soluções aquosas diluídas, as moléculas de água estão relativamente livres para interagir por *LH* com o grupo fenóxido da *MB*.

Para todas as outras misturas [**Figura 10 (b)-(e)**], observa-se também a *SP* do indicador pelo componente prótico da mistura, mas com uma particularidade interessante: com exceção das misturas de MeCN com MeOH, todas as outras misturas mostram comportamento sinérgico, uma vez que os valores de E_T para os solventes misturados são maiores do que para os componentes puros.

A sinergia observada aqui pode resultar da LH entre os componentes próticos e apróticos da mistura, produzindo espécies S_{12} . Estas espécies são mais polares do que os solventes individuais, sendo responsáveis pelo comportamento observado. As curvas na **Figura 10 (c)-(e)** mostram que a sinergia aumenta com uma mudança de EtOH para 1-BuOH. Estas observações podem ser interpretadas através do fato de que o caminho sinérgico é acentuado se a polaridade dos solventes puros for similar.

Os resultados sugerem ainda que a interação responsável pela formação das espécies S_{12} é alcançada não apenas por LH , uma vez que a ordem no aumento da sinergia é oposta à habilidade doadora de LH dos álcoois. Os dois solventes interagem também por interações solvofóbicas, as quais espera-se que aumentem com o aumento da cadeia alquílica do álcool. Estas interações também parecem ser bastante importantes na solvatação da sonda que embora sendo dipolar também apresenta uma natureza hidrofóbica.

Tabela 5. Parâmetros das misturas binárias de MeCN com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
MeCN-água	50,88	64,38	58,75	1,91	8,30	0,016
MeCN-MeOH	51,11	58,71	58,83	0,02	10,8	0,015
MeCN-EtOH	51,08	55,62	56,14	0,52	17,6	0,004
MeCN-1-BuOH	51,05	53,96	55,13	3,79	21,87	0,008
MeCN-2-PrOH	50,89	52,41	54,22	4,37	20,37	0,004

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

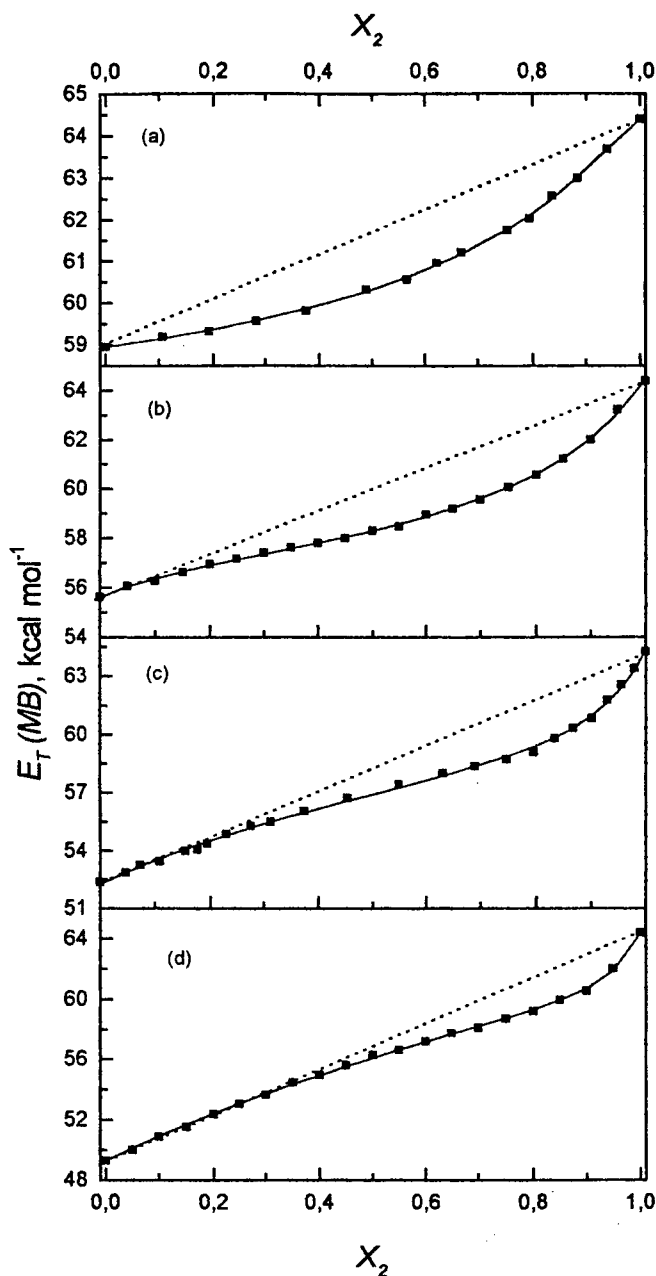


Figura 9. Influência da água sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas aquosas de álcoois, sendo: (a) MeOH, (b) EtOH, (c) 2-PrOH e (d) *t*-BuOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

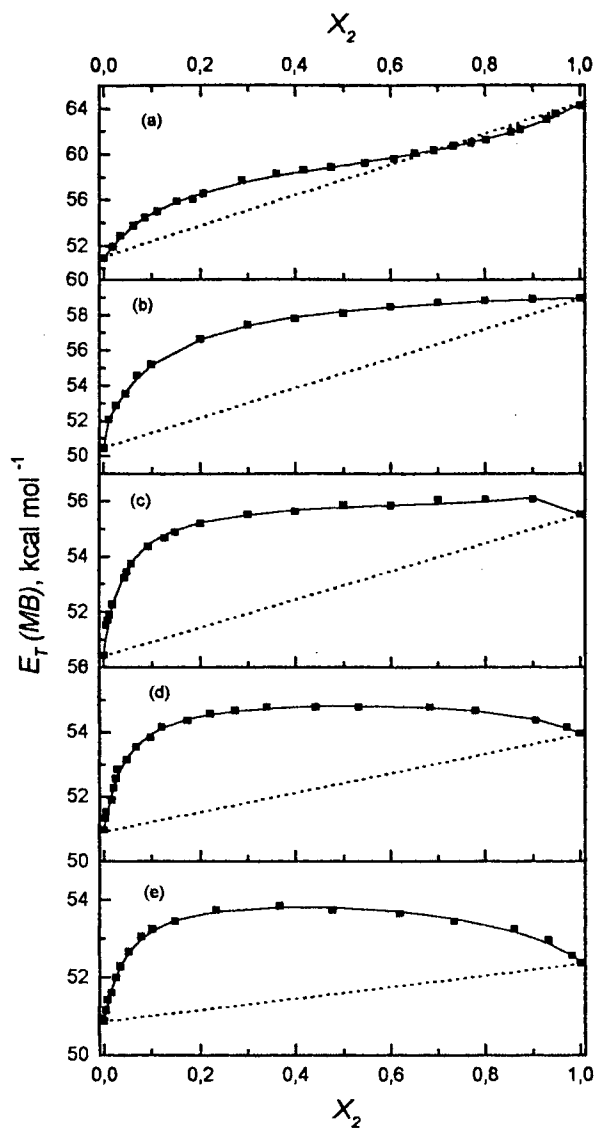


Figura 10. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de MeCN com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

3.2.3. Misturas de DMSO com solventes próticos

A **Figura 11** mostra a influência do cossolvente prótico nos valores de $E_T(MB)$ para misturas de DMSO com água e com álcoois. A **Tabela 6** relaciona os parâmetros de SP . Em misturas aquosas, observou-se a SP pelo DMSO, o que reflete o fato de que a água, um solvente altamente estruturado, permite às moléculas livres de DMSO solvatar a sonda. Nas misturas contendo MeOH ou EtOH [**Figuras 11(b)** e **11(c)**], observou-se SP pelo componente alcoólico. Pelo fato de que estes solventes próticos são menos estruturados do que água, eles são hábeis para solvatar a MB por LH . Um comportamento sinérgico foi observado nas misturas [**Figuras 11(d)** e **11(e)**], evidenciando a presença de agregados S_{12} na esfera de solvatação da sonda.

Tabela 6. Parâmetros das misturas binárias de DMSO com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
DMSO-água	50,24	64,11	51,57	4,70	11,36	0,010
DMSO-MeOH	50,24	58,97	53,52	6,01	7,69	0,003
DMSO-EtOH	50,38	55,79	54,56	2,26	3,28	0,003
DMSO-1-BuOH	50,19	53,62	54,25	0,97	4,86	0,003
DMSO-2-PrOH	50,30	52,26	54,04	0,55	3,10	0,001

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

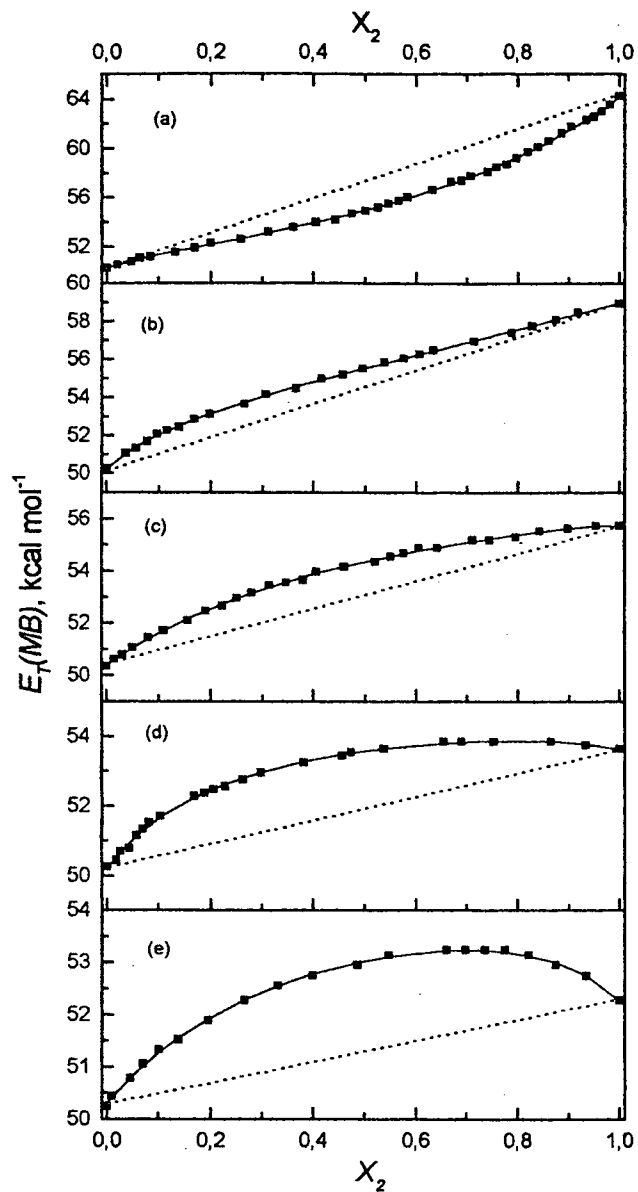


Figura 11. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMSO com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem SP); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

3.2.4. Misturas de acetona com solventes próticos

O comportamento solvatocrômico da *MB* em misturas de acetona com água e álcoois é mostrado na **Figura 12**. Os dados experimentais referentes às misturas de acetona com água e com MeOH foram obtidos da literatura⁶⁸ e os parâmetros de *SP* foram calculados com a equação (15). Todos os parâmetros encontram-se na **Tabela 7**.

Observou-se a *SP* pela água na região rica em acetona. Para todas as outras misturas estudadas em acetona, verificou-se *SP* pelo cossolvente prótico. Uma vez que os álcoois não formam *LH* tão fortes como aquelas em água, o cossolvente aprótico pode facilmente quebrá-las. Deste modo, os álcoois solvatam melhor a sonda mesmo na região rica no componente prótico. A habilidade do componente alcoólico para solvatar o corante aumenta na seguinte ordem: MeOH<EtOH<2-PrOH<1-BuOH, que corresponde à ordem decrescente de acidez do solvente (ver valores de α na **Tabela 2**). Com a diminuição das forças intermoleculares do álcool, pelo fato de que a *LH* é enfraquecida, estas moléculas podem interagir mais fortemente com moléculas de acetona e também com o corante. Se o componente alcoólico for mais hidrofóbico, tal como no caso do 1-BuOH, pode aumentar ainda mais o grau de interações hidrofóbicas com a *MB*.

Tabela 7. Parâmetros das misturas binárias de acetona com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
acetona-água ^b	48,47	64,60	58,77	3,01	9,54	0,063
acetona-MeOH ^b	48,58	59,11	59,29	0,44	2,80	0,007
acetona-EtOH	48,60	55,81	53,63	9,62	9,58	0,002
acetona-1-BuOH	48,60	53,69	47,19	3430	171,1	0,003
acetona-2-PrOH	48,60	52,37	51,46	152	3,50	0,003

^a Parâmetros calculados com a equação (15); ^b Dados experimentais obtidos da ref. 68

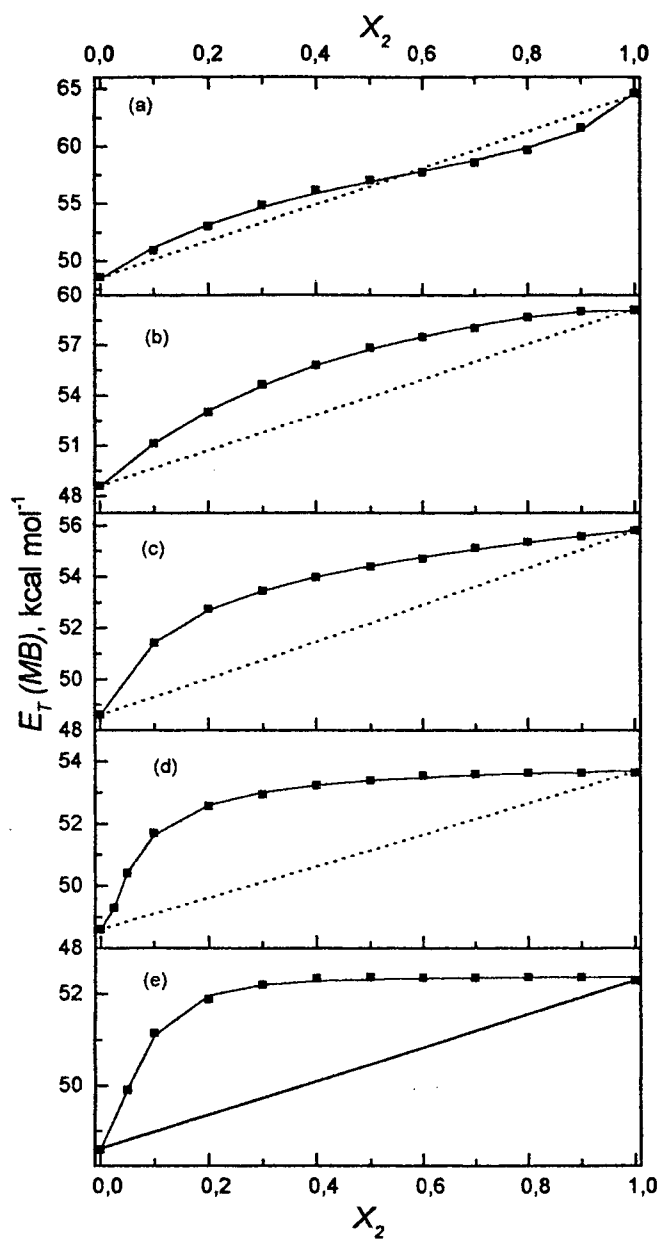


Figura 12. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de acetona com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

O tratamento dos dados experimentais com o uso da equação (15) permite a separação das contribuições dos solventes S_1 , S_2 e S_{12} na esfera de solvatação da sonda. Como um exemplo, o diagrama de distribuição de espécies é mostrado na Figura 13 para a solvatação da MB em misturas de acetona com água pelo uso das equações (16) e (17). A Figura 13 também fornece o diagrama de distribuição de espécies para o corante de Reichardt (1) em misturas de acetona com água. Os valores de E_T para 1 em relação aos diferentes valores de X_2 foram coletados da literatura⁶⁹ e foram ajustadas com a equação (15). Estes diagramas ilustram bem a importância das frações em mol locais das espécies S_{12} na esfera de solvatação das sondas. A maior contribuição de X_{12}^L nestas misturas é verificada em $X_2=0,60$ para o corante 1, enquanto para o corante 2 este valor é igual a 0,40.

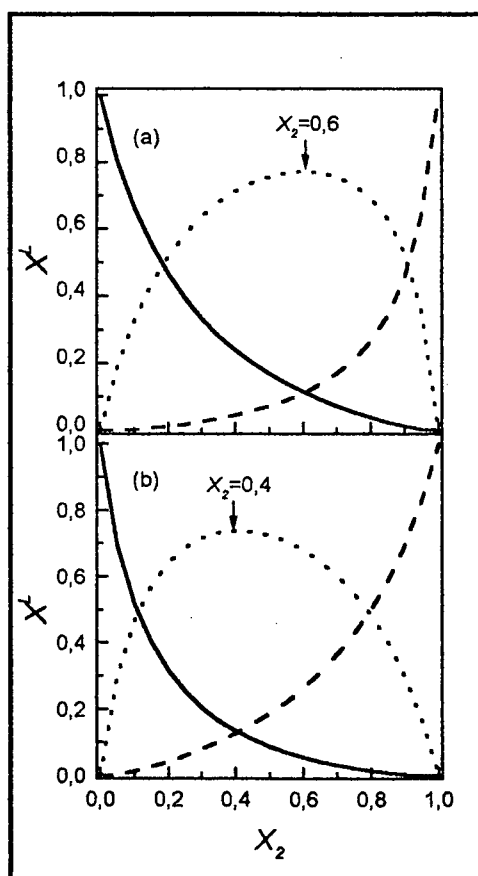
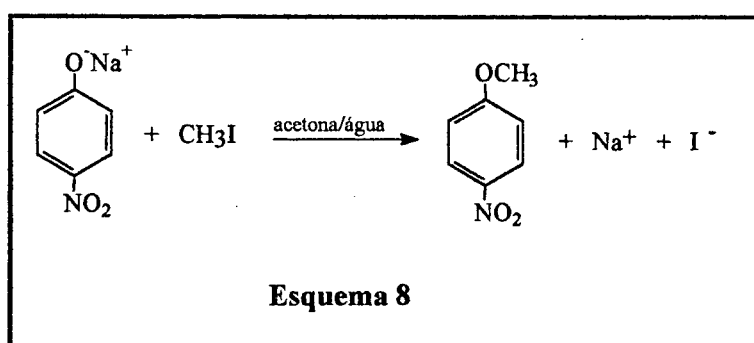


Figura 13. Diagrama de distribuição de espécies para misturas de acetona com água usando os corantes 1 e 2. As curvas X_1^L (—), X_2^L (...) e X_{12}^L (---) na região cibotática do indicador foram obtidas com o uso das equações (15) e (16).

3.2.5. Aplicação do modelo de solvatação preferencial

Os sensores químicos são uma ferramenta importante no estudo de processos cinéticos que ocorrem em misturas de solventes. Quando há uma similaridade estrutural entre uma sonda e um reagente empregado em um dado processo, espera-se que as interações da sonda com o solvente sejam similares à solvatação do reagente no processo em consideração. Recentemente, a cinética da metilação do 4-nitrofenóxido de sódio foi estudada em misturas de acetona com água (**Esquema 8**).⁶² O perfil da constante de velocidade de segunda ordem (k_2') em função da fração em mol de água (X_2) mostra que a reação é extremamente dependente do meio.⁶² O maior valor de k_2' foi medido em acetona pura. Com o aumento de X_2 , os valores de k_2' caíram drasticamente, atingindo um valor mínimo em $X_2=0,4$, e em seguida aumentaram suavemente com o aumento de X_2 (**Figura 14**). O aspecto cinético sinérgico deste perfil foi interpretado como resultante de interações específicas e não específicas.⁶² Estes dados encontram paralelismo com o trabalho de Mancini e *col.*^{63,64,82,86-88} que envolve estudos cinéticos de reações de substituição nucleofílica aromática do 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno com a morfolina ou com a piperidina como nucleófilos. Foi observado uma sinergia cinética nas misturas de acetato de etila com clorofórmio e com diclorometano.⁸²



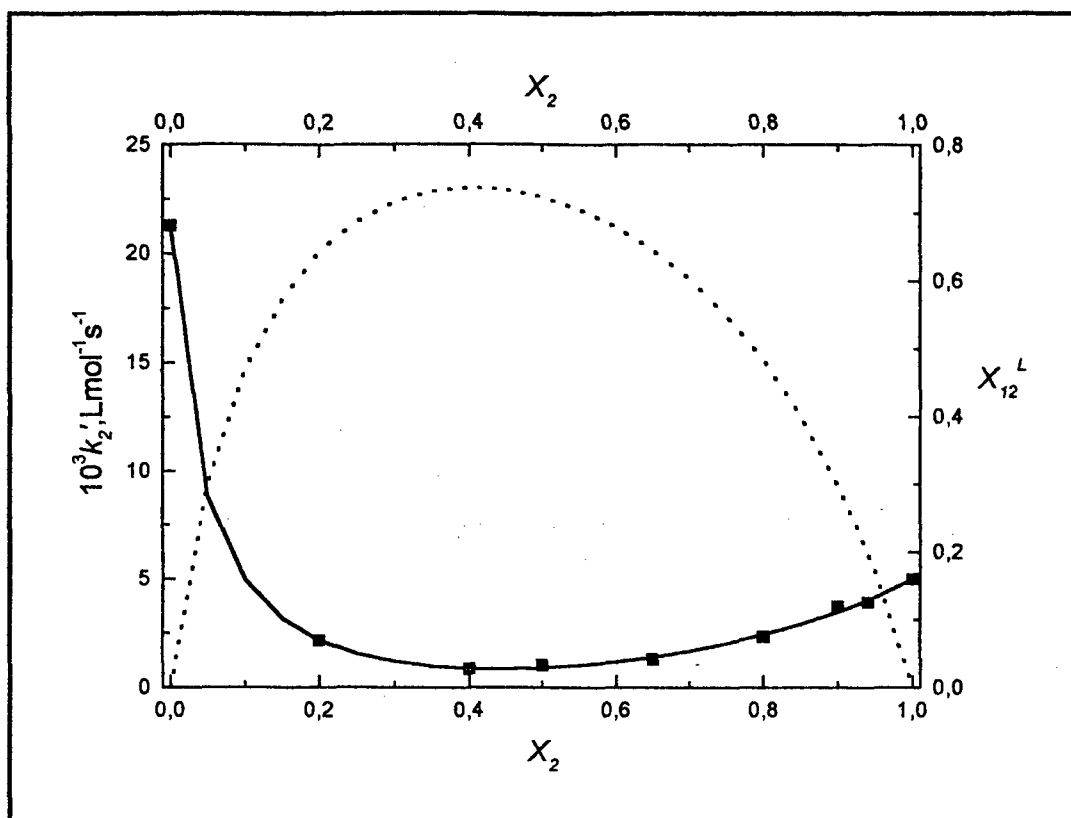
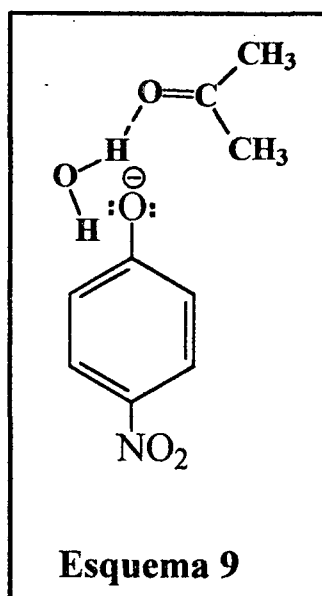


Figura 14. Influência do meio na metilação do *p*-nitrofenóxido de sódio em misturas de acetona com água. (—) curva ajustada com os dados cinéticos (■) da ref. 62; (---) X_{12}^L na região cibotática da *MB*.

À luz do modelo de *SP* aplicado aqui, três possibilidades podem ser propostas para a solvatação do 4-nitrofenóxido (ou das sondas): fenóxido- S_1 , fenóxido- S_2 e fenóxido- S_{12} . A princípio, poderíamos considerar que a habilidade doadora de *LH* de S_{12} fosse maior do que para a água pura, uma vez que o valor de β para a acetona (0,48) é maior do que para a água pura (0,18). Isto proporcionaria uma maior acidez do complexo $[(CH_3)_2C=O \dots HOH]$ em relação à água pura. Entretanto, os valores calculados de E_T não confirmam esta hipótese, sendo que a ordem destes parâmetros para os dois corantes estudados é: $E_T(In)S_1 < E_T(In)S_{12} < E_T(In)S_2$, demonstrando que o complexo S_{12} é menos polar do que o solvente prótico.

Por outro lado, pode ser esperada uma menor reatividade para o fenóxido, que encontra-se solvatado por S_{12} , uma vez que um efeito estérico causado pelos grupos metila da molécula de acetona em S_{12} pode ocorrer, dificultando a ação do fenóxido

como nucleófilo (**Esquema 9**). Uma vez que uma maior contribuição de X_{12}^L nestas misturas para a sonda **2**, mais hidrofílica, é observada quando os valores de X_2 é 0,4, estes dados podem explicar o mínimo no perfil cinético e a sinergia observada exatamente nesta região (**Figura 14**). Pode ser também observado que o valor máximo X_{12}^L para a sonda **1**, mais hidrofóbica, não se ajusta com o perfil cinético. Isto pode ser devido à falta de similaridade estrutural, comparando-se **1** com o nucleófilo hidrofílico 4-nitrofenóxido.⁶²



3.3. Misturas de formamidas com água e álcoois

As formamidas utilizadas nesta série de misturas são a *N,N*-dimetilformamida (DMF), a *N*-metilformamida (NMF) e a formamida (FDA). As propriedades macroscópicas e microscópicas destas amidas estão relacionadas na **Tabela 2**.⁸¹ As formamidas possuem natureza orgânica, altos valores de ϵ e são mais polarizáveis que os álcoois (valores de π^* maiores). Isto significa que estes solventes possuem uma capacidade maior para solvatar compostos iônicos e dipolares. A polarizabilidade (π^*) das formamidas decresce na ordem FDA>NMF>DMF. A NMF e a FDA são bons doadores de ligação de hidrogênio, enquanto a DMF não possui esta habilidade. Os valores de α das amidas decrescem na mesma ordem que os de π^* . A polaridade da DMF é cerca da metade das outras formamidas e este fato é atribuído à ausência de ligações de hidrogênio entre a DMF e o soluto.⁸¹

Jacques⁴⁶ demonstrou, através da equação de Kamlet e Taft,³⁵⁻³⁷ que as interações não específicas dipolo-dipolo e as interações específicas por *LH* são responsáveis pelo solvatocromismo da *MB* na mesma ordem de grandeza. Partindo desta observação, utilizaremos misturas de amidas com água e álcoois (MeOH, EtOH, 2-PrOH e 1-BuOH) para estudar a *SP* da *MB*, variando assim o grau das interações específicas por *LH*.

3.3.1. Misturas de DMF com água e álcoois

Dentre as três formamidas estudadas neste trabalho, a DMF é a menos polar. Não forma ligações de hidrogênio com a *MB* ($\alpha=0$), mas pode interagir com o cossolvente prótico, por apresentar o valor de β alto, formando espécies S_{12} .

A **Tabela 8** contém todos os parâmetros de *SP* calculados com a equação (15). Os dados experimentais ajustaram-se perfeitamente às curvas teóricas (**Figura 15**). Nas misturas de DMF com água observou-se a *SP* por parte da DMF em 80% da extensão da curva. Como já foi observado em misturas aquosas de solventes dipolares apróticos, na região rica em água, além do efeito hidrofóbico, que aumenta a estruturação da água, há uma boa estabilização da forma dipolar da *MB* pela DMF.

Em todas as misturas alcoólicas de DMF, observou-se que a sonda foi preferencialmente solvatada pelo componente prótico. As misturas com 2-PrOH e 1-BuOH apresentaram sinergia, ou seja, possuem maior polaridade que seus componentes puros. Isto é atribuído à presença de espécies S_{12} mais polares, formadas por ligações específicas entre a DMF e o álcool. A solvatação preferencial por parte do álcool decresce na ordem: MeOH>EtOH>2-PrOH>1-BuOH.

Tabela 8. Parâmetros das misturas binárias de DMF com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
DMF-água	49,05	63,95	52,45	2,84	8,32	0,054
DMF-MeOH	48,95	59,04	53,28	15,0	17,3	0,003
DMF-EtOH	48,99	55,83	53,70	6,25	8,98	0,005
DMF-1-BuOH	49,05	53,74	54,05	0,160	7,82	0,009
DMF-2-PrOH	49,08	52,24	53,34	0,760	6,30	0,011

^a Parâmetros obtidos com o uso da equação (15)

3.3.2. Misturas de NMF com água e álcoois

A substituição de um grupo metila por um átomo de hidrogênio no nitrogênio da DMF produz a NMF, com as propriedades físicas e forças intermoleculares significativamente diferentes. O ponto de ebulição da DMF é 153°C enquanto o da NMF é 198°C.⁸⁴ A NMF traz ainda a possibilidade de interações específicas intermoleculares, proporcionando a estruturação do solvente; este fator praticamente dobra a polaridade deste solvente em relação à DMF (Tabela 2).

A Figura 16 mostra as curvas das energias de transição molar para a *MB* em função da fração em mol do componente prótico. A NMF é menos polar apenas do que a água e MeOH, sendo mais polar que o EtOH, o 2-PrOH e o 1-BuOH. Nas misturas de NMF com água, mais uma vez observa-se a *SP* do indicador pela NMF.

Em todos os outros sistemas há um desvio positivo da linearidade, mostrando que a *MB* está sendo solvatada pelo solvente mais polar. Observou-se a sinergia em todos os sistemas alcoólicos, mas em maior extensão em misturas de NMF com o EtOH, que possui polaridade semelhante à NMF (Tabela 9). No caso da DMF o maior grau de

sinergia ocorreu com o 1-BuOH, o que confirma o fato de que estas misturas são formadas com solventes apresentando polaridade semelhante.

Tabela 9. Parâmetros das misturas binárias de NMF com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
NMF-água	56,13	64,41	61,67	0,045	0,80	0,016
NMF-MeOH	56,34	58,92	59,43	0,551	1,43	0,0018
NMF-EtOH	56,29	55,84	57,83	0,450	2,54	0,0005
NMF-2-PrOH	56,25	52,28	56,61	0,230	1,58	0,0019
NMF-1-BuOH	56,18	53,94	57,28	0,453	2,31	0,0016

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

3.3.3. Misturas de FDA com água e álcoois

As propriedades físicas e químicas da formamida mudam significativamente em relação à DMF, mas em comparação com a NMF esta diferença é menor (Tabela 2). Das três formamidas aqui estudadas, é óbvio que a FDA é a que possui a maior capacidade de formar ligações de hidrogênio com a MB (maior valor de α).

Em comparação com as misturas das outras formamidas, as misturas alcoólicas da FDA apresentam pouca tendência ao comportamento sinérgico. O único caso de sinergia foi observado nas misturas com MeOH (Figura 17; Tabela 10). Neste caso, o valor de E_{T12} é maior do que E_{T1} ou E_{T2} . Estes resultados podem estar relacionados à baixa habilidade da FDA para formar espécies S_{12} por ligações de hidrogênio com o álcool, já que possui a menor tendência para interagir com o solvente prótico por LH (valor de β baixo). A tendência em formar ligações de hidrogênio com o indicador aumenta na ordem DMF<NMF<FDA, que é a ordem inversa da tendência da amida para interagir com o cossolvente prótico por ligações de hidrogênio.

Quando o cossolvente prótico é adicionado ao solvente dipolar aprótico contendo o soluto (MB), há uma competição entre a sonda e o segundo solvente para formar ligações de hidrogênio com o primeiro, bem como entre os dois solventes pela solvatação da sonda.

Tabela 10. Parâmetros das misturas binárias de FDA com ROH a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
FDA-água	57,50	64,39	63,43	0,032	0,871	0,011
FDA-MeOH	57,41	58,93	59,42	10,4	3,27	0,001
FDA-EtOH	57,42	55,86	58,09	1,38	3,90	0,001
FDA-1-BuOH	57,43	53,92	57,24	2,51	9,30	0,0019
FDA-2-PrOH	57,41	52,29	57,19	4,41	15,6	0,004

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

3.3.4. Misturas de DMF com NMF e FDA

É importante mais uma vez lembrar as variações nas propriedades da NMF e FDA em relação à DMF. Estas duas formamidas possuem valores altos de α e de ϵ , sendo excelentes solvatantes de compostos dipolares como a MB. O estudo da SP da MB pode ajudar no esclarecimento da ordem de SP pelo de grupo formamidas em estudo.

As curvas a e b da Figura 18 mostram o perfil das energias de transição molar da MB em função do aumento da fração em mol da NMF e FDA, respectivamente. Nos dois casos há a SP do sensor pelo cossolvente prótico. A formamida estabiliza melhor o estado fundamental da MB por ligações de hidrogênio (Figura 18). A ordem de solvatação preferencial das amidas é FDA > NMF > DMF. Os valores de $f_{2/1}$ (Tabela 11) confirmam a tendência da formamida prótica para solvatar a MB.

Tabela 11. Parâmetros das misturas binárias de DMF com FDA e NMF a 25°C (UV/vis).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	sd
DMF-NMF	49,52	56,30	53,27	10,2	10,8	0,003
DMF-FDA	49,29	57,39	51,95	13,6	13,7	0,005

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

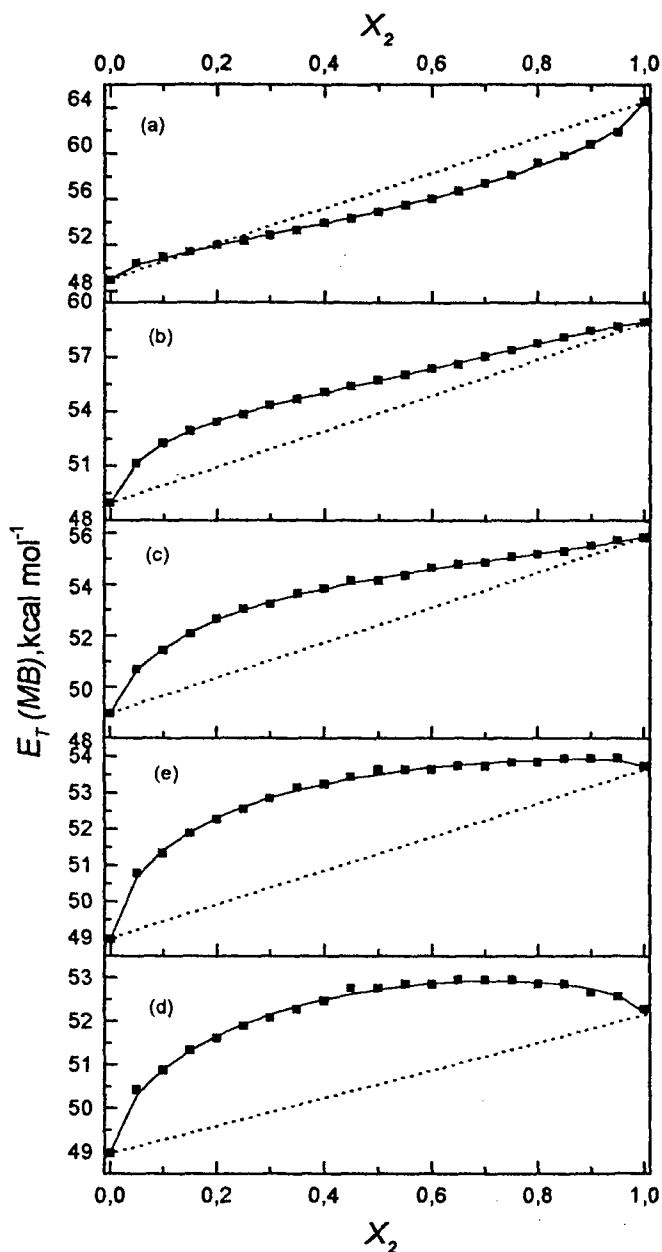


Figura 15. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMF com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, e (d) 1-BuOH, (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica quando (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

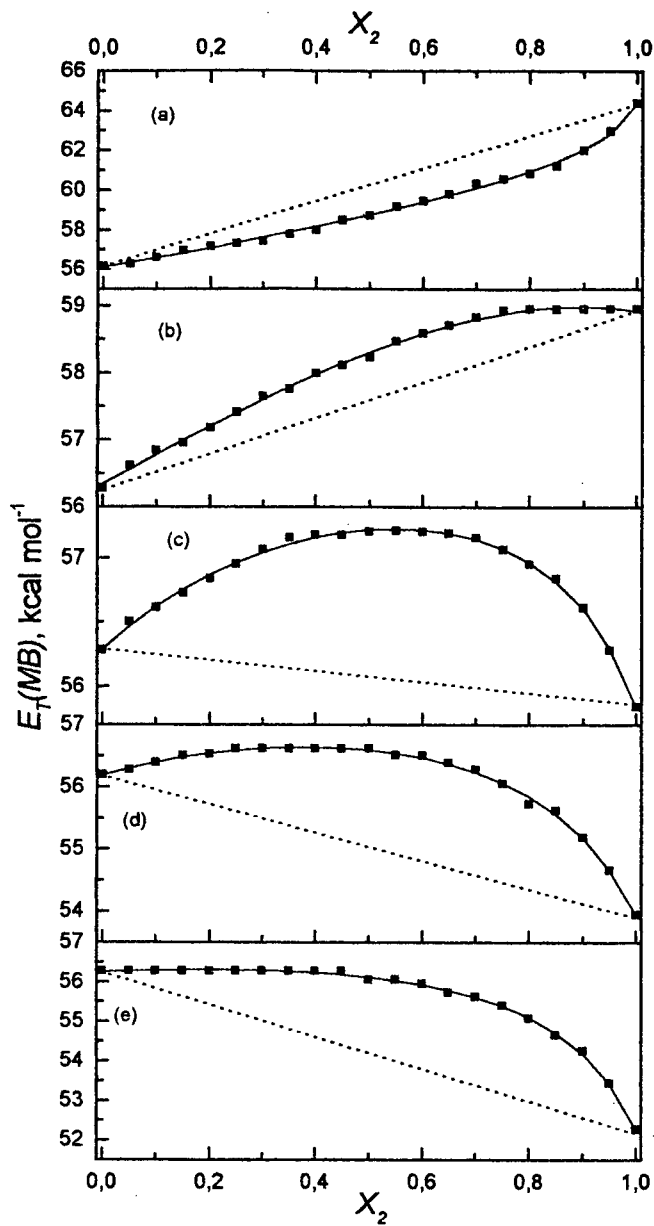


Figura 16. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de NMF com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

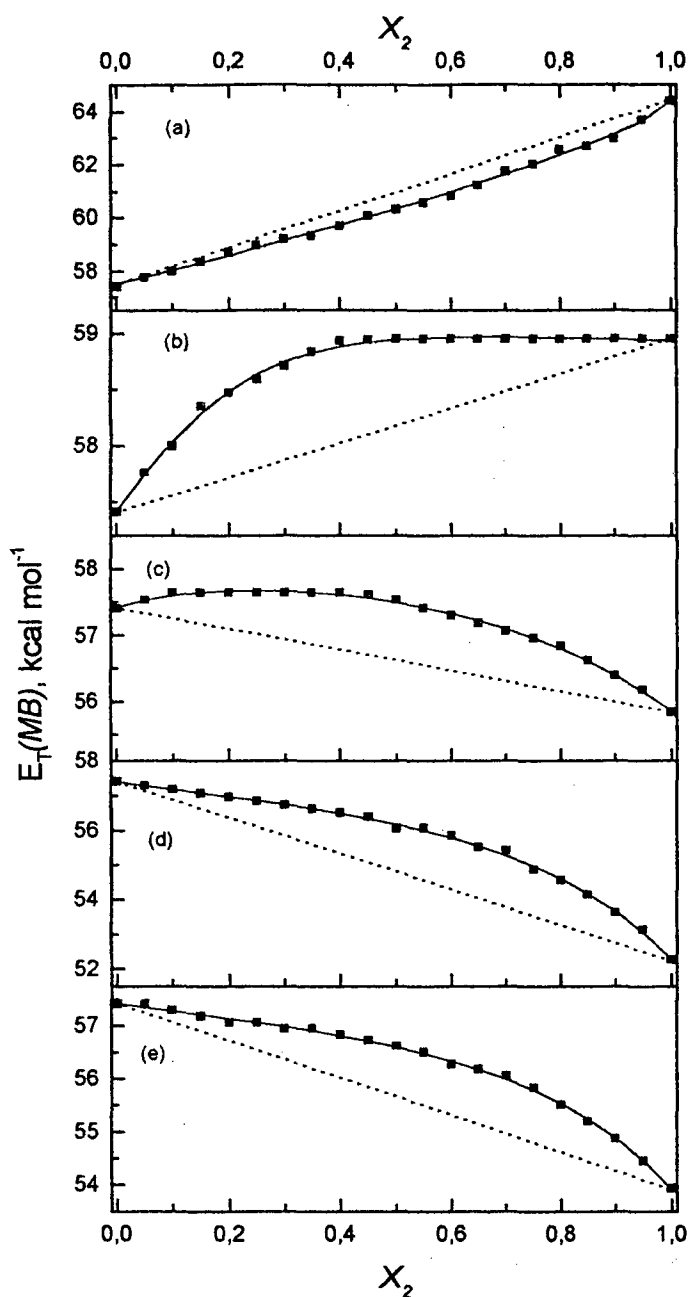


Figura 17. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)$ em misturas de FDA com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica quando (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

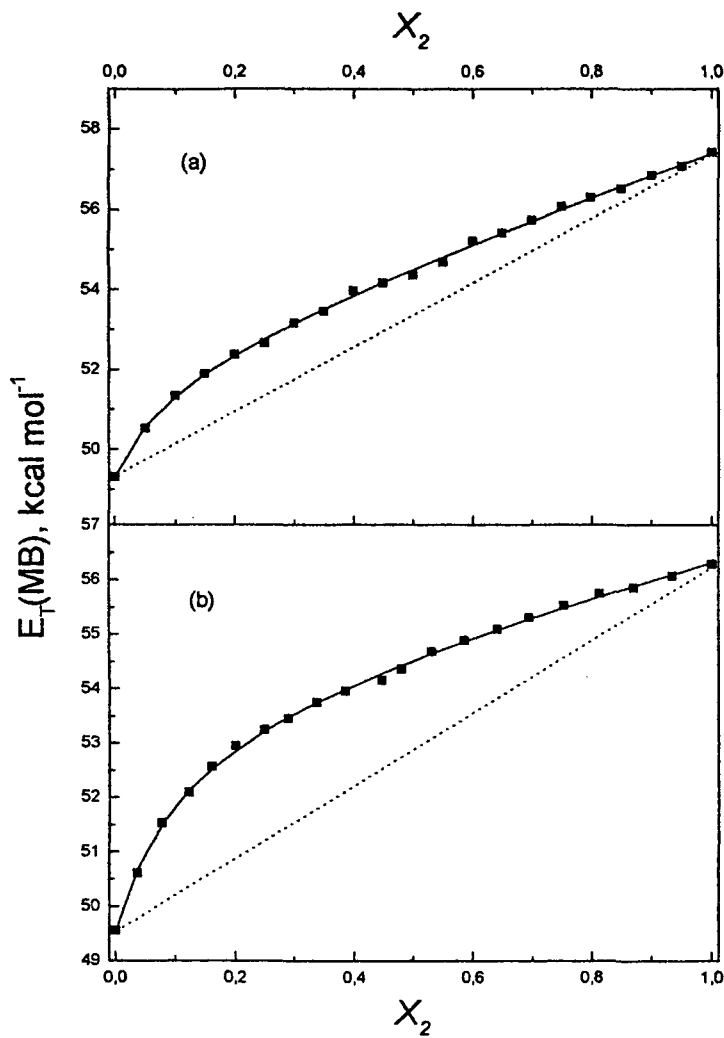
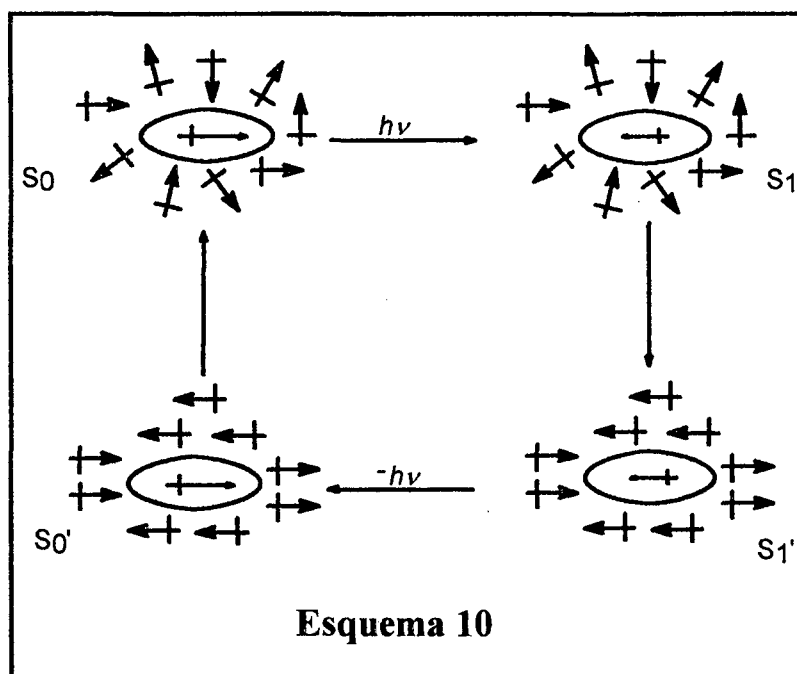


Figura 18. Valores de $E_T(MB)$ em misturas de DMF com: (a) NMF e (b) FDA. (.....) Dependência linear teórica quando (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

3.4. Solvatação preferencial da *MB* usando a técnica de fluorescência

O Esquema 10 apresenta um modelo proposto para o efeito da polaridade do solvente sobre o espectro de emissão da *MB*. Após a excitação eletrônica, a molécula vai para outro estado de energia, o estado excitado de Franck-Condon (S_1 ; ver p. 11). A excitação é seguida pela relaxação do solvente, que se reorienta de acordo com a nova situação eletrônica adquirida em S_1 e o estado S_1' é obtido. A transição $S_1' \rightarrow S_0'$ caracteriza a fluorescência. A partir do estado fundamental de Franck-Condon (S_0') as moléculas do solvente voltam à configuração eletrônica de S_0 . A solvatação diferenciada de S_1 e S_1' é responsável pela influência do solvente sobre o espectro de fluorescência. As interações soluto-solvente no estado eletrônico S_1' encontradas em fluorescência são freqüentemente refletidas na posição espectral e na forma das bandas de emissão, bem como no τ_R das moléculas.



Assim, com a intenção de comparar a *SP* da *MB* nos estados fundamental e excitado, nesta etapa do trabalho realizou-se um estudo das misturas de MeCN, DMSO e DMF com água e álcoois utilizando-se a técnica de fluorescência. Os resultados serão comparados com os de UV/vis. As curvas teóricas de $E_T(MB)^{\beta}$ em função de X_2 foram ajustadas com a equação (15) e os parâmetros calculados encontram-se na Tabela 12.

Nas misturas contendo MeCN, verificou-se em todos os casos, tanto por UV/vis (Figura 10) quanto por fluorescência (Figura 19), a *SP* por parte do componente prótico, mas com uma particularidade: por UV/vis, com exceção das misturas aquosas, todas as outras são sinérgicas, ou seja, as polaridades para os solventes misturados são maiores que para os componentes puros. A sinergia não foi observada usando-se a técnica de fluorescência.

Tabela 12. Parâmetros das misturas binárias de MeCN, DMF e DMSO com ROH a 25°C (*f*).^a

Mistura binária	E_{T1}	E_{T2}	E_{T12}	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	<i>sd</i>
MeCN-água	46,58	49,95	48,07	25,9	40,6	0,004
MeCN-MeOH	46,71	49,90	48,37	10,6	23,8	0,002
MeCN-EtOH	46,53	49,05	47,99	132	65,2	0,005
MeCN-1-BuOH	46,49	48,57	47,14	2227	714	0,001
MeCN-2-PrOH	46,49	48,17	47,72	98,5	43,8	0,001
DMSO-água	46,17	50,45	47,04	13,0	31,2	0,020
DMSO-MeOH	46,17	49,61	47,61	8,86	18,0	0,002
DMSO-EtOH	46,36	48,88	47,85	2,35	5,03	0,001
DMSO-1-BuOH	46,17	48,54	48,30	0,450	3,85	0,001
DMSO-2-PrOH	46,21	48,06	47,71	3,47	3,14	0,001
DMF-água	46,14	50,37	48,65	0,344	2,46	0,004
DMF-MeOH	46,12	49,67	48,95	0,512	5,80	0,007
DMF-EtOH	46,11	48,90	47,90	9,05	14,4	0,001
DMF-1-BuOH	45,93	48,53	48,16	1,29	5,60	0,003
DMF-2-PrOH	46,13	47,97	48,05	0,463	3,94	0,001

^a Parâmetros calculados com a equação (15)

Para as misturas aquosas contendo DMSO e DMF (Figuras 20 e 21), em ambos os casos observou-se a *SP* por parte do cossolvente menos polar. Todos os outros sistemas binários de solventes apróticos-próticos mostraram perfis de $E_T(MB)^f$ versus X_2 com um desvio positivo da linearidade, indicando a *SP* da sonda pelo cossolvente mais polar. Para todas as misturas contendo álcoois como cossolventes, a *MB* foi

preferencialmente solvatada pelo componente mais polar. Nestes casos, também não foi observado nenhum comportamento sinérgico. Estes sistemas, de uma maneira geral, comportaram-se semelhantemente àqueles obtidos pela técnica de UV/vis.

A análise dos resultados nos permitiu concluir que a sensibilidade da *MB* ao meio é diferente, comparando-se os espectros de absorção com os de emissão. Isto pode ser explicado assumindo-se que esta sonda possui um momento de dipolo para o estado fundamental [$\mu(S_0)$] apreciavelmente maior do que o do estado excitado [$\mu(S_1)$].⁴⁵ O efeito do solvente sobre o espectro de emissão é influenciado pelo tempo de vida do estado excitado (τ_R). Quando τ_R é suficientemente grande, cerca de 10^{-8} s, há a possibilidade do rearranjo do solvente na esfera de solvatação da sonda. O τ_R da *MB* é cerca de $2,3 \times 10^{-10}$ s em MeOH.⁴⁹

Se a contribuição da forma quinoidal (**2b**) no estado excitado fosse maior do que a da forma zwitteriônica (**2a**), este estado teria uma polaridade muito baixa. Isto facilitaria o rearranjo do solvente, onde o componente menos polar da mistura predominaria na esfera de solvatação da *MB*, levando a um solvatocromismo positivo do espectro de emissão. No entanto os estudos feitos em misturas de solventes foram conclusivos para descartar esta hipótese.

Com a similaridade dos efeitos do solvente sobre os espectros de fluorescência e de UV/vis da *MB*, conclui-se que o $\mu(S_1)$ ainda é alto e o τ_R é insuficiente para o rearranjo do solvente de acordo com a distribuição eletrônica de S_1 . Assim, o microambiente de *MB* no estado excitado assemelha-se mais a S_1 que a S_1' .

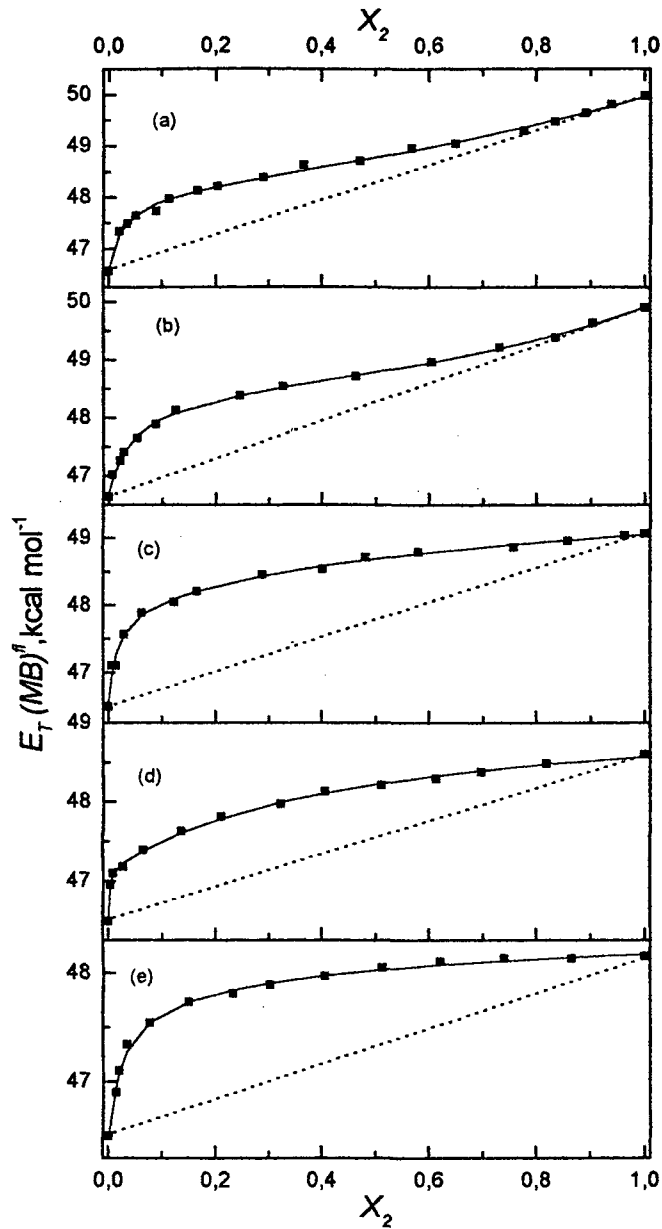


Figura 19. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^\ddagger$ em misturas de MeCN com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, e (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

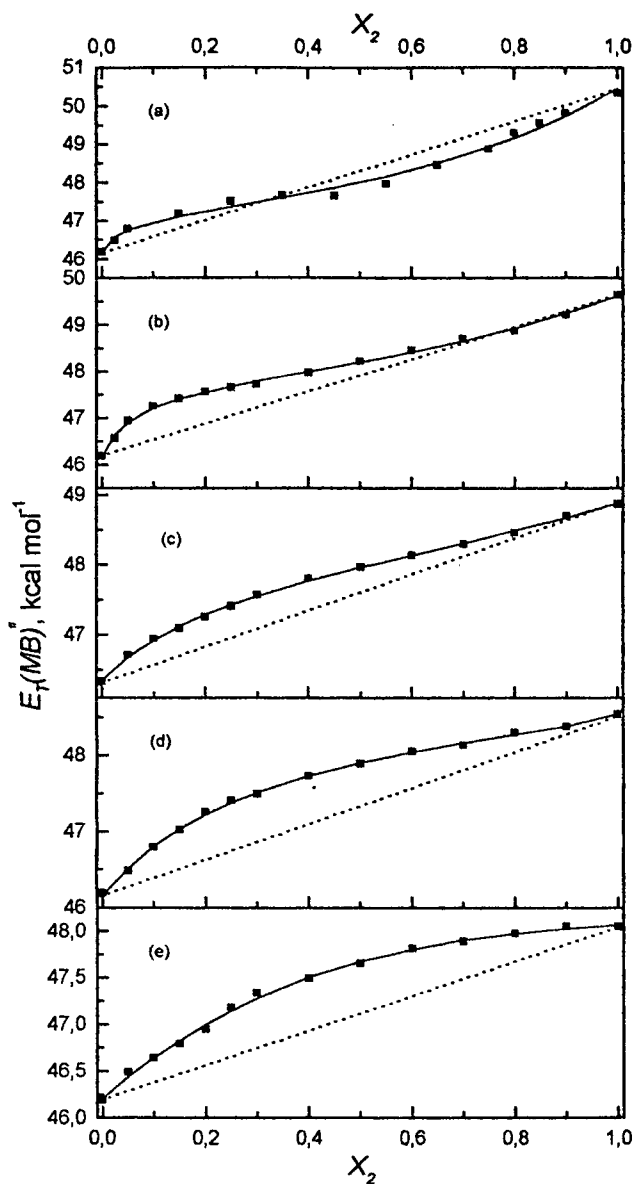


Figura 20. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^{II}$ em misturas de DMSO com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, (d) 1-BuOH e (e) 2-PrOH. (.....) Dependência linear teórica (sem *SP*); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

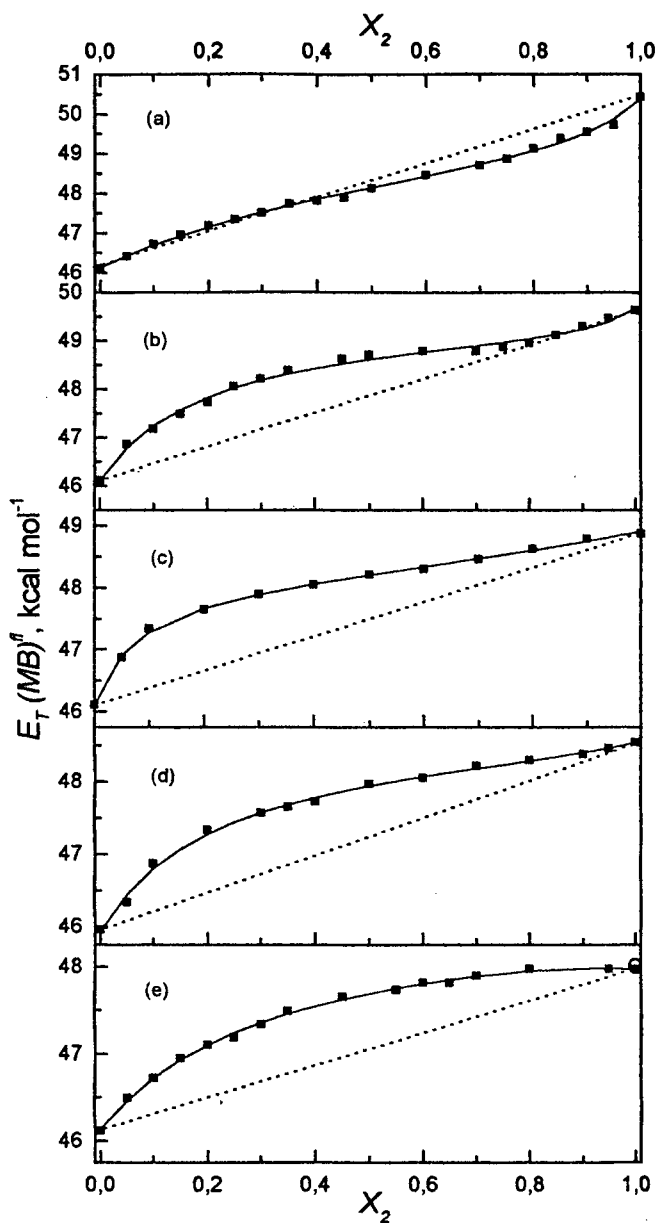


Figura 21. Influência do cossolvente prótico sobre os valores de $E_T(MB)^{fl}$ em misturas de DMF com ROH, sendo ROH: (a) água, (b) MeOH, (c) EtOH, e (d) 1-BuOH, (e) 2-ProH. (.....) Dependência linear teórica (sem SP); (—) curva ajustada com a equação (15); (■) dados experimentais.

4. CONCLUSÕES

Os estudos envolvendo as soluções da *MB* em misturas binárias de solventes demonstraram que o fenômeno da *SP* deve ser racionalizado como um resultado não somente de interações específicas e não específicas do soluto com o solvente, mas também de interações solvente-solvente. Os solventes como MeCN, DMSO, acetona e DMF são hábeis para formar ligações de hidrogênio fortes com os solventes próticos. Os complexos formados por estas interações são responsáveis pelos efeitos sinérgicos observados de muitas curvas estudadas. A equação (15), que descreve o modelo de troca de solventes em duas etapas, ajustou perfeitamente as curvas de todos os sistemas binários estudados neste trabalho.

Da mesma maneira que um complexo S_{12} no microambiente da *MB* pode ser responsável pela sinergia observada em muitas misturas estudadas aqui, possivelmente também exerce influência sobre diversos processos cinéticos e termodinâmicos. Deste modo, utilizou-se o modelo descrito pela equação (15), a fim de separar as diferentes contribuições de S_1 , S_2 e S_{12} na solvatação do sensor. Esta estratégia solvatocrômica foi utilizada com sucesso para analisar a influência do meio em um processo cinético. Esta racionalização, entretanto, pode ser também importante na compreensão de um grande número de outros processos físico-químicos que ocorrem em misturas de solventes.

As misturas de DMF, NMF e FDA com água e álcoois proporcionaram o aumento de interações específicas soluto-solvente e a respectiva diminuição das interações solvente-solvente. O resultado desta combinação foi observado na diminuição da sinergia produzida pelas espécies formadas por interações específicas solvente-solvente.

O estudo da *SP* da *MB* por fluorescência demonstrou que, embora em menor extensão, o solvatocromismo do espectro de fluorescência desta sonda é similar ao do espectro de UV/vis. Isto significa que o momento dipolar da *MB* no estado excitado ainda é relativamente alto, quando comparado com o μ do estado fundamental. O microambiente da *MB* no estado excitado é bastante semelhante ao estado excitado de Franck-Condon. Como o estado fundamental da *MB* é bastante estabilizado pelo solvente polar, o tempo de vida do estado excitado é muito pequeno, insuficiente para o solvente rearranjar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REICHARDT, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: Weinheim; p. 285-405; 1988.
2. REICHARDT, C.; *Chem. Rev.*; Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators; 94; 2319-2358; 1994.
3. SUPPAN, P., GHONEIM, N.; *Solvatochromism*; The Royal Society of Chemistry; London; 1997.
4. MACHADO, V. G. NOME, F.; *Chem. Commun.*; Acyl Transfer Reactions in Dipolar Aprotic Medium: Desolvated Phosphate Ion as Acyl Acceptor in the Formation of Energy-Rich Phosphate Compounds; 19; 1917-1918; 1997.
5. MILLS, S. G.; BEAK, P.; *J. Org. Chem.*; Solvent Effects on Keto-Enol-Equilibria: Tests of Quantitative Models; 50; 1216; 1985.
6. RIVED, F.; CANALS, I.; BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *Anal. Chim. Acta*; Acidity in Methanol-Water; 439; 315-333; 2001.
7. McBAIN, M. E. L.; HUTCHINSON, E.; *Solubilization and Related Phenomena*; Cap. 6; Academic Press; New York; 1955.
8. KRYGOWSKI, T. M. WRONA, P. K.; ZIELKOWSKA, U.; *Tetrahedron*; Empirical Parameters of Lewis Acidity and Basicity for Aqueous Binary Solvent Mixtures; 41; 4519-4527; 1985.
9. HAAK, J. R.; ENGBERTS, J. B. F. N.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*; Solvent Polarity and Solvation Effects in Highly Aqueous Mixed Solvents. Application of the Dimroth-Reichardt $E_T(30)$ Parameter; 105; 307-311; 1986.

-
10. DUTKIEWICZ, E.; JAKUBOWSKA, A.; *Spectrochim. Acta Part A*; Spectroscopic Study of Solvent Polarity in Binary Liquid Mixtures; 48; 1409-1414; 1992.
11. VENABLES, D. S.; SCHMUTTENMAER, A.; *J. Phys. Chem.*; Spectroscopy and Dynamics of Mixtures of Water With Acetone, Acetonitrile, and Methanol; 113; 11222-11236; 2000.
12. FRANK, H.S.; EVANS, M. W.; *J. Chem Phys.*; Free Volume and Entropy in Condensed Systems.3. Entropy in Binary Liquid Mixtures-Partial Molal Entropy in Dilute Solutions- Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes; 13; 507-532; 1945.
13. ROSÉS, M.; RIVED, F.; BOSCH, E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Dissociation Constants and Preferential Solvation in Some 2-Methylpropan-2-ol - Alcohol Mixtures; 89; 1723-1728; 1993.
14. URMAS, M.; RÀFOLS, C.; BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *Anal. Chim. Acta*; Ionic Equilibria in Aqueous Organic Solvent Mixtures. The Dissociation Constants of Acids and Salts in Tetrahydrofuran/Water Mixtures; 340; 133-141; 1997.
15. BOSCH, E.; RÀFOLS, C.; ROSÉS, M.; *Anal. Chim. Acta*; Variation of Acidity Constants and pH Values of Some Organic Acids in Water-2-Propanol Mixtures With Solvent Composition. Effect of Preferential Solvation; 302; 109-119; 1995.
16. RÀFOLS, C.; ROSÉS, M.; BOSCH, E.; *Anal. Chim. Acta*; Dissociation Constants of Several Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Isopropyl Alcohol/Water Mixtures; 350; 249-255; 1997.
17. MARCUS, Y.; MIGRON, Y.; *J. Phys. Chem.*; Polarity, Hydrogen Bonding, and Structure of Mixtures of Water and Cyanomethane; 95; 400-406; 1991.

-
18. MIGRON, Y.; MARCUS, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Polarity and Hydrogen-Bonding Ability of Some Binary Aqueous-Organic Mixtures; 87; 1339-1343; 1991.
19. VENABLES, D. S.; SCHMUTTENMAER, A.; *J. Phys. Chem.*; Far-Infrared Spectra and Associated Dynamics in Acetonitrile-Water Mixtures With Femtosecond THz Pulse Spectroscopy; 108; 4935-4944; 1998.
20. KLONIS, N.; SAWYER, W. H.; *Photochem. Photobiol.*; Effect of Solvent-Water Mixtures on the Prototropic Equilibria of Fluorescein and on the Spectral Properties of the Monoanion; 72; 179; 2000.
21. VENABLES, D. S. SCHMUTTENMAER, A.; *J. Phys. Chem.*; Structure and Dynamics of Nonaqueous Mixtures of Dipolar Liquids. II. Molecular Dynamics Simulations; 113; 3249-3260; 2000.
22. VENABLES, D. S.; CHIÚ, A.; SCHMUTTENMAER, A.; *J. Phys. Chem.*; Structure and Dynamics of Nonaqueous Mixtures of Dipolar Liquids I. Infrared and Far-Infrared Spectroscopy; 113; 3243-3248; 2000.
23. LANGHALS, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; Polarity of Binary Liquid Mixtures; 21; 724-733; 1982.
24. NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*; Solvatochromism in Binary Solvent Mixtures: Effects of the Molecular Structure of the Probe; 101; 902-909; 1997.
25. SOROKA, J. A.; SOROKA, K. B.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvatochromism of Dyes. Part III. Solvatochromism of Merocyanines in Some Binary Mixtures of Solvents. SA-SAB-SB, a New Model of Solvatochromism; 10; 647-661; 1997.

26. FAYED, T. E.; ETAIW, SAFAA E. H.; *Spectrochim. Acta*; Preferential Solvation of Solvatochromic Benzothiazolinic Merocyanines in Mixed Binary Solvents; 54; 1909-1918; 1998.
27. TYIUTYULKOV, N.; FABIAN, J.; MEHLHORN, A.; *Polymethine Dyes - Structure and Properties*; Sófia; 1991.
28. MISHRA, A.; BEHERA, R.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B.; *Chem. Rev.*; Cyanines During the 1990s: A Review; 100; 1973-2011; 2000.
29. MACHADO, C.; MACHADO, V. G.; *J. Chem. Educ.*; An Easy and Versatile Experiment to Demonstrate Solvent Polarity Using Solvatochromic Dyes; 78; 649-651; 2001.
30. MACHADO, V. G.; MACHADO, C.; NASCIMENTO, M. G.; REZENDE, M. C.; *Química Nova*; Compostos Halocrômicos e Cromoionóforos; 19; 523-528; 1996.
31. ROSÉS, M.; ORTEGA, J.; BOSCH, E.; *J. Sol. Chem.*; Variation of $E_T(30)$ Polarity and the Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters with Composition in Alcohol-Alcohol Mixtures; 24; 52-63; 1995.
32. BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 2. Effect of Temperature on the $E_T(30)$ Polarity Parameter of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Hydrogen Bond Donor Mixtures; 9; 403-410; 1996.
33. ORTEGA, J.; RÁFOLS, C.; BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 3. The $E_T(30)$ Polarity of Binary Mixtures of Hydroxylic Solvents; 1497-1503; 1996.
34. LANGHALS, H.; *Anal. Lett.*; Determination of Water in Organic Solvents; 23; 2244-2258; 1990.

35. KAMLET, M. J.; ABOUD, J.-L.M.; TAFT, R.W.; *J. Am. Chem. Soc.*; The Solvatochromic Comparison Method. 6. The π^* Scale of Solvent Polarities; 99; 6027-6038; 1977.
36. KAMLET, M. J.; ABOUD, J.L.M.; TAFT, R.W.; *Prog. Phys. Org. Chem.*; An Examination of Linear Solvation Energy Relationships; 13; 485-630; 1981.
37. KAMLET, M. J.; ABOUD, J. L. M.; ABRAHAM, M. H.; TAFT, R. W.; *J. Org. Chem.*; Linear Solvation Energy Relationships. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π^* , α , and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation; 48; 2877-2887; 1983.
38. MIGRON, Y.; MARCUS, Y.; *J. Phys. Org. Chem.*; Two Reintroduced Solvatochromic Indicators for Hydrogen Bond Donation and Acceptance; 4; 310-314; 1991.
39. LAURENCE, C.; NICOLET, P.; DALATI, T.; *J. Phys. Chem.*; The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of π^* ; 98; 5807-5816; 1994.
40. MARCUS, Y.; *J. Sol. Chem.*; The Effectiveness of Solvents as Hydrogen Bond Donor; 20; 929-944; 1991
41. BROOKER, L.G.S; KEYES, C.H.; SPRAGUE, R.H.; VAN DYKE, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; Color and Constitution X. Absorption of Merocyanines; 73; 5332-5350; 1951.
42. BROOKER, L.G.S; KEYES, C.H.; HESELTINE, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.*; Color and Constitution. XI. Anhydronium Bases of *p*-Hydroxystyryl Dyes as Solvent Polarity Indicators; 73; 5350-5356; 1951.
43. MORLEY, J. O.; MORLEY, R. M.; DOCHERTY, R.; CHARLTON, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; Fundamental Studies on Brooker's Merocyanine; 119; 10192-10202; 1997.

44. MORLEY, J. O., MORLEY, R. M., FITTON, A. L.; *J Am. Chem. Soc.*; Spectroscopic Studies on Brooker's Merocyanine; 120; 11479-11488; 1998.
45. BENSON, H. G.; MURRELL, J. N.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*; Some Studies of Benzenoid-Quinonoid Resonance; 68; 137-143; 1972.
46. JACQUES, P.; *J. Phys. Chem.*; On the Relative Contributions of Nonspecific and Specific Interactions to the Unusual Solvatochromism of a Typical Merocyanine Dye; 90; 5535-5539; 1986.
47. WILLIAMS, D. J.; *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*; ACS Symp. Ser.; Washington, DC; 1983.
48. CATALAN, J.; MENA, E.; MEUTERMANS, W.; ELGUERO, J.; *J. Phys. Chem.*; Solvatochromism of a Typical Merocyanine: Stilbazolium Betaine and its 2,6-Di-*tert*-Butyl Derivative; 96; 3615-3621; 1992.
49. CAVALLI, V.; *Dissertação de Mestrado*; Departamento de Química, UFSC; Estudos de Fluorescência de Corantes Solvatocrômicos; 2001.
50. MISHRA, B. K.; KUANAR, M.; MISHRA, A.; BEHERA, G.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; Reversal in Solvatochromism: An $E_T(30)$ Switch for a New Class of Cyanine Dyes; 69; 2581-2584; 1996.
51. MACHADO, C.; *Tese de Doutorado*; Depto. Química, UFSC; Estudos Físico-Químicos do Solvatocromismo e Halocromismo; 1997.
52. BOTREL, A.; BEUZE, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*; Solvatochromism of a Typical Merocyanine Dye. A Theoretical Investigation Through the CNDO/SCI Method Including Solvation; 80; 1235-1252; 1984.

53. DA SILVA, L. M.; MACHADO, C.; REZENDE, M. C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; On the Solvatochromic Reversal of Merocyanine Dyes. Part 1. The UV-VIS Spectroscopic Behavior of Vinylogous γ -Pyridones; 483-487; 1995.
54. GIULBAULT, G. G.; *Practical Fluorescence*; Marcel Dekker, INC.; New York; 1979.
55. II, G. J.; JACKSON, W. R.; CHOI, C.; *J. Phys. Chem.*; Solvent Effects on Emission Yield and Lifetime for Coumarin Laser Dyes; 89; 294-300; 1985.
56. FRANKEL, L. S.; LANGFORD, C. H.; STENGLE, T. R.; *J. Phys. Chem.*; Nuclear Magnetic Resonance Techniques for the Study of Preferential Solvation and Thermodynamics of Preferential Solvation; 74; 1376-1381; 1970.
57. REMERIE, K.; ENGBERTS, B. F. N.; *J. Phys. Chem.*; Preferential Solvation of Nonelectrolytes in Mixed Aqueous Solvents. A Quantitative Approach for β -Disulfones in 1,4-Dioxane-Water, and Dimethoxyethane-Water in Terms of the Covington Theory; 87; 5449-5455; 1983.
58. MARCUS, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*; Preferential Solvation. Part 3 - Binary Solvent Mixtures; 85; 381-388; 1989.
59. MARCUS, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Preferential Solvation in Mixed Solvents. Part 5. Binary Mixtures of Water and Organic Solvents; 86; 2215-2224; 1990.
60. MARCUS, Y.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Preferential Solvation in Mixed Solvents. Part 7. Binary Mixtures of Water and Alkanolamines; 91; 427-430; 1995.
61. DAWBER, J. G.; WARD, J.; WILLIAMS, R. A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*; A Study in Preferential Solvation Using a Solvatochromic Pyridinium Betaine and its Relationship With Reaction Rates in Mixed Solvents; 84; 713-727; 1988.

62. HUMERES, E.; NUNES, R. J.; MACHADO, V. G.; GASQUES, M. D. G.; MACHADO, C.; *J. Org. Chem.*; Ion-Dipole S_N2 Reaction in Acetone-Water Mixtures. Electrostatic and Specific Solute-Solvent Interactions; 66; 1163-1170; 2001.
63. MANCINI, P. M. E.; TEREZANI, A.; GASPARRI, M. G.; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Binary Solvent Mixtures; 8; 617-625; 1995.
64. MANCINI, P. M. E.; TEREZANI, A.; GASPARRI, M. G.; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitutions. Part 6. Kinetics of the Reaction of 1-Chloro-2,4-Dinitrobenzene With Piperidine in Binary Solvent Mixtures; 9; 459-470; 1996.
66. MACHADO, V. G.; BUNTON, C. A.; ZUCCO, C.; NOME, F.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; Desolvated Phosphate Ions as Acyl Acceptors in Dipolar Aprotic Media. A Non-Enzymatic Model for Formation of "Energy-Rich" Acyl Phosphates; 1; 169-173; 2000.
67. BOSCH, E.; ROSÉS, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Relationships Between E_T Polarity and Composition in Binary Solvent Mixtures; 88(24); 3541-3546; 1992.
68. DAWBER, J. G.; ETEMAD, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Computer Simulation and Solvatochromic Studies of a Betaine in Single and Mixed Solvents; 86; 3725-3729; 1990.
69. ROSÉS, M.; RÁFOLS, C.; BOSCH, E.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*; Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 1. A Comparison of Several Preferential Solvation Models for Describing $E_T(30)$ Polarity of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Cosolvent Mixtures; 1607-1615; 1995.

70. KOPPEL, I. A., KOPPEL, J.; *Org. React.*; *E_T*-Parameters of Binary-Mixtures of Alcohols With DMSO and MeCN - Synergetic Solvent Effect of High-Intensity; 20; 523-546; 1983
71. CHATTERJEE, P.; BAGCHI, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet-Visible Spectroscopy; 86; 1785-1789; 1990.
72. CHATTERJEE, P.; BAGCHI, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Study of Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents by Ultraviolet-Visible Spectroscopy. N-Ethyl-4-Cyanopyridinium Iodide in Alcohol-Acetone Mixtures; 87; 587-589; 1991.
73. CHATTERJEE, P.; MEDDA, K.; BAGCHI, S.; *J. Sol. Chem.*; A Study of Preferential Solvation of N-Alkyl Pyridinium Iodides in Mixed Solvents Containing Acetonitrile; 20; 249-255; 1991.
74. CHATTERJEE, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Preferential Solvation in Mixed Binary Solvents: Ultraviolet-Visible Spectroscopy of N-Alkylpyridinium Iodides in Mixed Solvent Containing Cyclic Ethers; 88; 1675-1678; 1992.
75. ENGBERTS, J. B. F. N.; *Water, a Comprehensive Treatise*; vol. 6; Plenum Press; New York; 1979.
76. MACHADO, V.G.; MACHADO, C.; NASCIMENTO M. D. G.; REZENDE, M. C.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvatochromism and Preferential Solvation of Aryliminomethylpyridinium Iodides in Binary Mixtures; 10; 731-736; 1997.
77. GRUNWALD, E.; BAUGHMAN, G.; KOHNSTAM, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; The Solvation of Electrolytes in Dioxane-Water Mixtures, as Deduced From the Effect of Solvent Change on the Standard Partial Molar Free Energy; 82; 5801-5811; 1960.

78. SKWIERCZYNSKI, R. D.; CONNORS, K.A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; Solvent Effects on Chemical Processes. Part 7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure $E_T(30)$ in Binary Aqueous Organic Mixtures; 467-472; 1994.
79. LANGHALS, H.; *Tetrahedron Lett.*; Polarity of Liquid Mixtures With Components of Limited Miscibility; 27; 339-342; 1986.
80. ACREE, W. J.; POWELL, J. R.; TUCKER, S. A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*; Comments Concerning Solvent Effects on Chemical Processes. Part 7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure $E_T(30)$ in Binary Aqueous-Organic Solvent Mixtures; 529-531; 1995.
81. HERODES, L.; LEITO, I.; KOPPEL, I.; ROSÉS, M.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 8. The $E_T(30)$ Polarity of Binary Mixtures of Formamides with Hydroxilic Solvents; 12; 109-115; 1999.
82. MANCINI, P. M. E.; TEREZANI, A.; ADAM, C; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reaction. Part 9. Special Kinetic Synergistic Behavior in Binary Solvent Mixtures; 12; 430-440; 1999.
83. DAWBER, J. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; Relationship Between Solvatochromic Solvent Polarity and Various Thermodynamic and Kinetic Data in Mixed Solvent Systems; 86; 287-291; 1990.
84. FURNISS, B. S.; HANNAFORD, A. J. ; SMITH, P. W. G.; TATCHEL, A. R.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longman; London; 1989.
85. MINCH, M.J.; SHAH, S. S.; *J. Chem. Educ.*; A Merocyanine Dye Preparation for the Introductory Organic Laboratory; 54; 709; 1977.

86. MANCINI, P. M. E.; TERENCEZANI, A.; ADAM, C; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Part 7. Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Cosolvent (Chloroform or Dichloromethane) Mixtures. Kinetics of the Reactions of Halonitrobenzenes With Aliphatic Amines; 10; 849-860; 1997.
87. MANCINI, P. M. E.; TERENCEZANI, A.; ADAM, C; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions. Part 7. Determination of the Empirical Polarity Parameter $E_T(30)$ for Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-cosolvent (Chloroform or Dichloromethane) Mixtures. Kinetics of the Reactions of Halonitrobenzenes With Aliphatic Amines; 10; 849-860; 1997.
88. MANCINI, P. M. E.; TERENCEZANI, A.; ADAM, C; VOTTERO, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*; Solvent Effects on Aromatic Nucleophilic Substitution Reaction. Part 9. Special Kinetic Synergistic Behavior in Binary Solvent Mixtures; 12; 430-440; 1999.