

Solvatação em Misturas Binárias: Cálculos Teóricos da Concentração da Espécie Água-Solvente e Aplicação em Termo-Solvatocromismo

Priscilla L. Silva^{*1} (PG), Erick L. Bastos² (PQ), Omar A. El Seoud¹ (PQ)

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, 05513-970 São Paulo, S.P., Brazil

2 – Centro de Ciências Naturais e Humanas, Fundação Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brazil.

e-mail: plsilva@iq.usp.br

Palavras Chave: Termo-solvatocromismo, Solvatação Preferencial, Misturas Binárias, Solventes Polares Apróticos, Sondas de Polaridade

Introdução

Misturas binárias de solventes possuem suas propriedades altamente dependentes da composição do meio, de forma não ideal (não linear) e por isso, despertam tanta atenção.

O fenômeno de solvatocromismo de alguns compostos, designados sondas solvatocrômicas, fornecem informações importantes a respeito das interações soluto-solvente e, em misturas binárias, solvente-solvente. O efeito da temperatura sobre o solvatocromismo denomina-se termo-solvatocromismo¹.

As informações, obtidas em misturas binárias água (A) – solvente (S) através deste fenômeno, são tratadas por um modelo de solvatação¹, no qual se considera a existência de 3 espécies em solução e na camada de solvatação da sonda: Os 2 solventes e o agregado água-solvente (A-S). Para isto, é necessário calcular a constante de dissociação de (K_{dissoc}) da A-S, e do volume molar ($V_{\text{A-S}}$) de A-S, a fim de calcular a concentração efetiva de cada espécie na camada de solvatação da sonda.

Recentemente, o que se propôs foi uma abordagem teórica, na qual $V_{\text{A-S}}$ é obtido através de cálculos *ab initio* para, posteriormente ser utilizado no cálculo de K_{dissoc} , a partir dos dados de densidade².

Neste trabalho foi investigado o termo-solvatocromismo das sondas RB e WB (Figura 1) em misturas aquosas de solventes polares apróticos, acetona e DMSO.

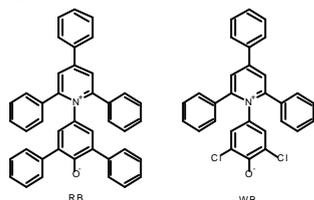


Figura 1. Sondas solvatocrômicas utilizadas

Resultados e Discussão

O primeiro passo para o cálculo teórico do volume molar do agregado A-S foi a otimização da geometria molecular do mesmo e de seus precursores. O

volume molar de A-S foi calculado através do software COSMO. Assumiu-se que, a dependência de $V_{\text{A-S}}$ com a temperatura é a mesma que de seus precursores puros e, fez-se a correção dos valores de $V_{\text{A-S}}$ somando a estes valores apropriados de volume de excesso, em razão da não idealidade das misturas².

O modelo de solvatação¹ citado, em conjunto com os valores obtidos de $V_{\text{A-S}}$ foram utilizados para racionalizar o termo-solvatocromismo das sondas RB e WB em acetona/água (10–40°C) e DMSO/água (25–60°C). Todas as respostas obtidas fugiram da idealidade, sendo este um reflexo da micro-heterogeneidade do meio e, conseqüente solvatação preferencial da sonda. A sonda RB possui maior desvio da idealidade, evidenciando a importância das interações hidrofóbicas soluto-solvente.

A água desloca mais a acetona que o DMSO na camada de solvatação da sonda. Tal fato pode ser explicado em base do momento dipolar (μ) dos solventes, sendo que $\mu_{\text{acetona}} < \mu_{\text{DMSO}}$. Conseqüentemente o primeiro solvata a sonda iônica menos eficientemente que o DMSO, sendo mais facilmente deslocada pela água.

Por outro lado, o complexo A-acetona desloca mais eficientemente a (A), e/ou a acetona da camada de solvatação que o complexo A-DMSO. A razão é que a ligação A-DMSO é muito forte e atenua a capacidade de solvatação do complexo. O aumento da temperatura ocasionou dessolvatação gradual das sondas.

Conclusões

O fenômeno de solvatocromismo das sondas RB e WB em misturas A-S pode ser racionalizado em termos do momento dipolar e hidrofobicidade dos componentes orgânicos. O aumento da temperatura ocasiona desestruturação do solvente e assim, dessolvatação das sondas.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pela bolsa de doutorado para Silva, P.L. e de pós-doutorado para Bastos, E.L.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

e ao CNPq, por bolsa de produtividade a El Seoud,
O.A..

¹ Tada, E. B.; Silva, P. L.; El Seoud, O. A. *J. Phys. Org. Chem.*

2003, 16, 691

² Bastos, E. L.; Silva, P. L., El seoud, O. A., *J. Phys. Chem. A*,
2006, 110, 10287.