

Interações solvente-solvente em misturas de solventes contendo clorofórmio e um outro solvente aceitador de ligações de hidrogênio

Fabiola Maria Testoni (IC), Eduardo Alberton Ribeiro (PG), Vanderlei Gageiro Machado (PQ)*
gageiro@furb.br

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, Blumenau, SC, 89010-971

Palavras Chave: solvatação preferencial, solvatocromismo, sinergia.

Introdução

Muitos estudos são comumente realizados com o intuito de se alcançar uma melhor compreensão da natureza das interações solvente-solvente e soluto-solvente. Dentre eles, merecem destaque os que fazem uso das sondas solvatocrômicas,^{1,2} que são compostos que apresentam bandas na região visível do espectro que sofrem deslocamento à medida que a polaridade do meio é alterada. Em misturas de solventes, a esfera de solvatação do soluto pode ser diferente daquela do solvente como um todo, caracterizando o termo *solvatação preferencial* (SP). Dentre os diferentes estudos que tratam da questão da SP, há bastante interesse na investigação das ligações de hidrogênio (LH) como uma força intermolecular importante para as interações solvente-solvente. Neste aspecto, é de especial interesse as interações intermoleculares que ocorrem em misturas de solventes apresentando um solvente fracamente doador de LH, como o clorofórmio (CHCl_3) e outro aceitador de LH.³ Neste trabalho, foi utilizado o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato (corante de Reichardt) (**1**) como sonda solvatocrômica na investigação de misturas binárias de CHCl_3 e clorofórmio deuterado com solventes aceitadores de LH (DMSO, DMF, DMA, acetona e acetonitrila), com o objetivo de estudar a capacidade do clorofórmio para atuar como um solvente fracamente doador de LH e o que acontece quando CDCl_3 é utilizado nas misturas. Finalmente foram coletados dados referentes a misturas envolvendo CHBr_3 com solventes aceitadores de LH usando-se **1**, e comparados às misturas de CHCl_3 com os mesmos.

Resultados e Discussão

Após registrados os espectros, seus máximos nos comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) foram convertidos em valores de energia de transição molar, E_T , através da expressão $E_T = 28590/\lambda_{\text{máx}}$. Então, construíram-se gráficos de E_T em função de X_2 , a fração em mol do solvente doador de LH nas misturas, e ajustaram-se os dados a um modelo de troca de solventes,² obtendo-se assim parâmetros de SP. Foi observada para todas as curvas uma forte sinergia, ou seja, as misturas se mostraram mais polares que os componentes puros, significando que o corante é solvatado nas misturas por complexos S_{12} 1:1

formados pelos solventes por meio de LH. Infelizmente, o corante **1** não apresentou habilidade para discriminar de forma apreciável as diferenças de energia entre LH e ligação de deutério (LD) em clorofórmio e em clorofórmio deuterado (Figura). Muito provavelmente estas diferenças de energia são muito pequenas devido ao fato de o clorofórmio ser um fraco doador de LH. Ainda assim, os dados sugerem para alguns solventes fortemente aceitadores de LH, como o DMA, que as ligações de deutério são mais fortes que as LH.

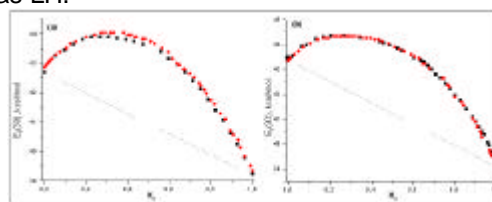


Figura. Valores de $E_T(30)$ em misturas de (a) DMA e (b) DMF; com CHCl_3 (○) e CDCl_3 (●); (.....) Dependência linear teórica (sem SP).

Utilizou-se ainda **1** como sonda para investigar misturas de CHBr_3 com DMA. Verificou-se que o comportamento destas misturas é semelhante àquelas de CHCl_3 com DMA, mas que a sinergia observada diminui bastante com a troca pelo CHBr_3 , devido ao fato das interações CHBr_3 -DMA serem mais fracas que aquelas do DMA com CHCl_3 .

Conclusões

O composto **1** não conseguiu diferenciar a LH da ligação de deutério na maior parte das misturas estudadas. A comparação de misturas contendo CHBr_3 com outras apresentando CHCl_3 permitiram verificar a importância das LH para a SP de **1**. O uso de outras sondas e também a utilização da técnica de fluorescência devem permitir uma melhor visualização das diferenças de energia relacionadas às LH e às ligações de deutério.

Agradecimentos

PIBIC/FURB e CNPq.

¹Reichardt, C.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.

²Bevilaqua, T.; Gonçalves, T.F.; Venturini, C. G.; Machado, V.G. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, 65, 535.

³Testoni, F.M.; Machado, V.G. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, **2005**, FQ-35.