

Solvatocromismo em misturas binárias aquosas: Conclusões baseadas no uso de pares de indicadores.

Priscilla L. Silva*¹ (PG), Omar A. El Seoud¹ (PQ)

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

e-mail: plsilva@iq.usp.br

Palavras Chave: Solvatocromismo, misturas binárias, solvatação preferencial.

Introdução

Misturas binárias de solventes possuem suas propriedades altamente dependentes da composição 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 solvente-solvente em misturas binárias^{1,2}.

As informações, obtidas em misturas binárias de água (A) – solvente (S) de tais sondas são tratadas por um modelo de solvatação², no qual se considera a existência de 3 espécies em solução e na camada de solvatação da sonda: os 2 solventes puros e o solvente “complexo” (S-A), resultante das ligações de hidrogênio entre S e A. Com base nos dados de $\lambda_{\text{máx}}$ (da banda de transferência de carga intramolecular da sonda), calcula-se a escala empírica de polaridade, E_T :²

1) E_T (sonda), kcal/mol = $28591,5/\lambda_{\text{máx}}$ (nm)

Onde E_T (sonda) é a diferença de energia de solvatação entre os estados fundamental e excitado.

Resultados e Discussão

Neste estudo, foram utilizadas seis sondas solvatocrômicas. Conforme a Figura 1, estas podem ser agrupadas em pares com valores próximos de pKa; e hidrofobicidades bem diferentes (dadas pelos valores de log P; coeficiente de partição da sonda entre água e 1-octanol). Foram estudadas misturas aquosas de alcoóis, por exemplo, metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (1-ProH), álcool alílico; e 2-alcóxi-etanois, incluindo 2-metóxi-etanol (MeOEtOH), e 2-etóxi-etanol (EtOEtOH).

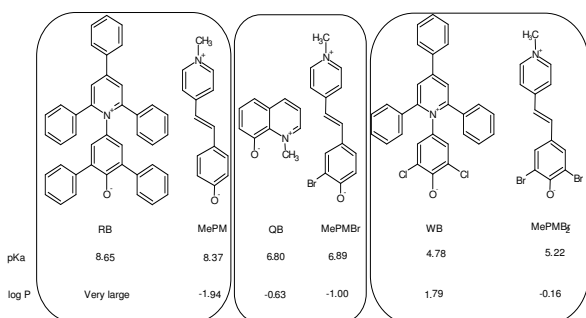


Figura 1. Sondas solvatocrômicas utilizadas no estudo, com seus respectivos de pKa e log P

32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Em seguida, os valores de E_T (sonda) foram analisados de acordo com um modelo que trata a mistura de um solvente (S) com água (A) como composto dos dois solventes puros mais a espécie (S-A), formada por ligações de hidrogênio.²

Na Figura 2, têm-se o comportamento das seis sondas na mistura água – álcool alílico, os quais são representativos para todos os outros casos estudados.

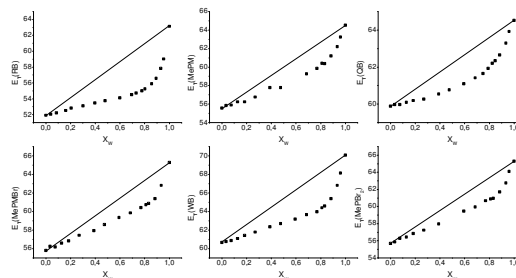


Figura 2. Dependência de E_T (sonda) sobre a fração molar de água, X_w para as 6 sondas na mistura água-álcool alílico.

A partir destes resultados, conclui-se o seguinte:

- Em todos os casos, a sonda é solvatada preferencialmente pelo (S), e mais eficientemente pela (S-A). Isto porque (S-A) solvata a sonda por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas.
- Quanto mais hidrofóbico o álcool, mais ele desloca a água da camada de solvatação da sonda.
- Considerando-se as sondas constituintes de cada par, a mais hidrofóbica é mais solvatada por (S) e/ou (S-A).

Conclusões

Os equilíbrios de troca de moléculas (S; S-A; A) da mistura binária na camada de solvatação da sonda é claramente dependente das ligações de hidrogênio sonda-solvente, e da hidrofobicidade das sondas e do álcool presente.

Agradecimentos

Agradecemos à Fapesp pelo apoio financeiro e bolsa de doutorado para Priscilla L Silva e ao CNPq, pela bolsa de produtividade a Omar A. El Seoud.

¹ Tada, E. B.; Silva, P. L.; El Seoud, O. A.; Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5, 5378.

² El Seoud, O. A. Pure Appl. Chem., **2007**, 79, 1135