

**Estudos Físico-Químicos**  
**do Solvatocromismo e Halocromismo**

por

**Clodoaldo Machado**

**Tese submetida à Universidade Federal  
de Santa Catarina para obtenção do  
GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA**

---

Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

Abril de 1997

**ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DO  
SOLVATOCROMISMO E HALOCROMISMO**

**CLODOALDO MACHADO**

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pela Orientadora  
e membros da Banca Examinadora

*M. Graça Nascimento*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria da Graça Nascimento  
**Orientadora**

*Adilson José Curtius*  
Prof. Dr. Adilson José Curtius  
**Coordenador**

**Banca Examinadora**

*M. Graça Nascimento*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria da Graça Nascimento  
UFSC

*Carlos Alberto Montanari*  
Prof. Dr. Carlos Alberto Montanari  
UFMG

*Valdir Soldi*  
Prof. Dr. Valdir Soldi  
UFSC

*Eduardo Stadler*  
Prof. Dr. Eduardo Stadler  
UFSC

*Ricardo I. Nunes*  
Prof. Dr. Ricardo I. Nunes  
UFSC

A

**Meus pais**

**NELSON E VANILDA**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos do laboratório 301 e do “experimental thermodynamic group” pelo carinho e preciosas discussões. Em especial a Roy A. Lane por me fazer sentir em casa durante minha estada na Inglaterra.

Ao CNPq, CAPES e Departamento de Química da UFSC pelo apoio financeiro, sem o qual a realização deste doutorado não seria viável.

Contrariando o conhecido ditado, afirmo que três é ótimo. Agradeço assim ao Professor Dr Marcos Caroli Rezende, Professora Dr<sup>a</sup> Maria da Graça Nascimento e o Professor Dr Anthony E. Beezer que realizaram de forma brilhante a função de orientadores deste trabalho.

A minha família por sempre acreditar e apoiar-me na busca de meus ideais.

A minha esposa, Catia, pela ajuda em alguns dos experimentos; pelas discussões diárias sobre os resultados de minha tese, ainda que ela estude pedagogia; pela atenção, compreensão e amor demonstrado durante estes anos,

Meu Muito Obrigado



## ÍNDICE GERAL

### Capítulo I

<b>Introdução e Objetivos .....</b>	<b>02</b>
Introdução aos Efeitos do Solvente .....	03
Escala de Polaridade .....	07
Solvatocromismo .....	15
Halocromismo .....	21
Objetivos .....	25

### Capítulo II

<b>Halocromismo Catiônico e Aniônico .....</b>	<b>27</b>
Introdução .....	28
Parte Experimental .....	33
Resultados e Discussão .....	35

### Capítulo III

#### **Comportamento Solvatocrômico e Halocrômico de uma**

<b>Nova Família de Corantes: Merocianinas Imínicas .....</b>	<b>44</b>
Introdução .....	45
Parte Experimental .....	49
Resultados e Discussão .....	53
Cálculos teóricos .....	57
Estudos halocrômicos .....	62
<b>Sobre o Solvatocromismo Reverso das Merocianinas .....</b>	<b>68</b>
Resultados e Discussão .....	70

**Capítulo IV**

<b>Fenômeno do Halocromismo: A Necessidade de uma Abordagem Físico-Química .....</b>	<b>80</b>
Revisão .....	81

**Capítulo V**

<b>Estudo do Halocromismo Induzido pela Presença de Íons Livres em Solução .....</b>	<b>86</b>
Medidas de Condutividade .....	87
Eletrólitos Fortes e Fracos em Solução .....	89
Parte Experimental .....	91
Resultados e Discussão .....	93

**Capítulo VI**

<b>Investigação Cinética e Termodinâmica do Solvatocromismo e Halocromismo .....</b>	<b>103</b>
Calorimetria .....	104
Equipamentos Calorimétricos .....	106
Parte Experimental .....	112
Resultados e Discussão .....	114
Parâmetros cinéticos: limitações do equipamento .....	114
Entalpias de diluição do corante $E_T(30)$ : evidências para a presença de agregados .....	117
Entalpias de interação nos sistemas halocrômicos .....	125

**Capítulo VII****Aplicação da Técnica de Dispersão de Taylor-Aris**

<b>aos Estudos Solvatocrômicos e Halocrômicos .....</b>	<b>128</b>
Técnica de Dispersão de Taylor-Aris .....	129
Equipamentos, Condições Experimentais e Aplicações .....	133
Parte Experimental .....	137
Resultados e Discussão .....	138
Efeito da concentração sobre o coeficiente de difusão .....	138
Difusão do corante $E_T(30)$ em diferentes álcoois .....	146
Difusão do corante $E_T(30)$ na presença de eletrólitos .....	148

**Apêndice**

<b>Medidas de Viscosidade .....</b>	<b>153</b>
-------------------------------------	------------

**Capítulo VIII**

<b>Conclusões Gerais .....</b>	<b>155</b>
Conclusões .....	156
<b>Publicações .....</b>	<b>161</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo I

- Figura 1: Representação esquemática do efeito do solvente sobre as transições eletrônicas de solutos dipolares em solventes polares:  
 (A)  $\mu_g < \mu_e$ , (B)  $\mu_g > \mu_e$  ..... 16
- Figura 2: Coloração das soluções do corante E<sub>T</sub>(30) em solventes de diferentes polaridades ..... 19

### Capítulo II

- Figura 1: Efeitos do solvente sobre a estrutura e os níveis de energia do complexo de cobre (4), com o aumento do poder doador do solvente ..... 32
- Figura 2: Diferenças na energia de absorção ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica do composto 4 em vários solventes, como uma função da concentração de NaI e NaClO<sub>4</sub> adicionada ..... 36
- Figura 3: Diferenças na energia de absorção ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica da merocianina (5) em vários solventes, como uma função da concentração de NaI e NaClO<sub>4</sub> adicionada ..... 37
- Figura 4: Mudanças halocrômicas do corante 4 nos vários solventes empregados, na presença de concentrações crescentes de NaI .. 39
- Figura 5: Mudanças halocrômicas do corante 5 nos vários solventes empregados, na presença de concentrações crescentes de NaI... 40

### Capítulo III

- Figura 1: Variação do número de onda ( $\nu$ ) da banda solvatocrômica dos corantes 5 e 7 - 10 com a polaridade do solvente ( $E_T^N$ ) ..... 54
- Figura 2: Coeficientes dos orbitais atômicos HOMO e LUMO da forma quinoidal do corante 8 ..... 59

Figura 3: Comprimentos de ligação (pm) calculados para as estruturas quinoidal e dipolar do corante 8, sendo esta última obtida pelo método de aproximação de uma carga pontual .....	60
Figura 4: Transferência de carga estimada para a transição HOMO → LUMO da estrutura dipolar dos corantes 8 e 9 .....	61
Figura 5: Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) dos corantes imínicos na presença de concentrações crescentes de sal: (a) mudanças halocrômicas do composto 10 em DMF; (b) mudanças halocrômicas do composto 8 em 2-propanol .....	63
Figura 6: Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) do corante 10 em vários solventes, na presença de concentrações crescentes de: (a) $\text{LiClO}_4$ e (b) $\text{NaClO}_4$ .....	64
Figura 7: Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) do corante 10 em acetonitrila e 2-propanol contra a carga iônica efetiva dos cátions adicionados .....	66
Figura 8: Espectro de absorção UV/Vis do corante 11 (concentração <i>ca.</i> $10^{-4}$ mol.dm <sup>-3</sup> ) em: (a) acetonitrila, (b) clorofórmio e (c) tetracloreto de carbono .....	70
Figura 9: Variação do número de onda da banda solvatocrômica dos corantes 11 e 13 contra a polaridade $E_T^N$ dos solventes empregados .....	73
Figura 10: Variação na energia para a transição HOMO → LUMO ( $E_T$ ) dos sistemas 5, 14, 14a e 14b, com o valor de polaridade normalizado $P$ .....	77

## Capítulo V

Figura 1: Halocromismo ( $\Delta E$ ) do corante $E_T(30)$ induzido pela presença de concentrações crescentes de NaI em: (a) 2-butanol, (b) 2-propanol, (c) 1-butanol, (d) etanol e (e) metanol .....	87
Figura 2: Cella de condutividade tipo <i>Dip</i> .....	92

Figura 3: Densidade das soluções alcoólicas de NaI empregadas nos estudos halocrômicos .....	94
Figura 4: Condutividade molar ( $\Lambda$ ) das soluções alcoólicas de NaI contra a raiz quadrada da concentração total de sal .....	94
Figura 5: Condutividade molar das soluções de iodetos alcalinos em acetonitrila, contra a raiz quadrada da concentração total de sal .....	96
Figura 6: Halocromismo do corante $E_T(30)$ em etanol versus a concentração de íons $Na^+$ calculada a partir dos resultados de condutividade .....	98
Figura 7: Halocromismo registrado pelo corante $E_T(30)$ em etanol, em função da concentração de NaI .....	99
Figura 8: Halocromismo do corante $E_T(30)$ em função da concentração de íons livres $[Na^+]$ em metanol .....	101
 <b>Capítulo VI</b>	
Figura 1: Calorímetro de Lavoisier e Laplace .....	108
Figura 2: Um microcalorímetro (TAM) e seus componentes básicos .....	110
Figura 3: Vista ampliada da (a) câmara onde ocorre a medida do fluxo de calor e (b) sistema funcional do TAM .....	111
Figura 4: Unidade de titulação .....	111
Figura 5: Curva da potência vs tempo, comum em um experimento de titulação calorimétrica. A integração da área sob esta curva é igual a mudança na entalpia do processo .....	112
Figura 6: Aparentagem utilizada nas medidas calorimétricas: (1) microcalorímetro TAM; (2) unidade de titulação; (3) seringa; (4) controle da seringa; (5) controle do experimento .....	113
Figura 7: Tempo de meia vida da curva de calibração potênica vs tempo. Em ambas as celas (de referencia e reacional) foram colocados 0,1 mL de 1-hexanol .....	116

Figura 8: Curva e tempo de meia vida obtidos quando 10 $\mu\text{L}$ da solução do corante $E_T(30)$ ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) são injetados sob 100 $\mu\text{L}$ de 1-hexanol .....	116
Figura 9: Gráfico da potência (fluxo de calor) em função do tempo obtido em um experimento que consistiu de 10 injeções (10 $\mu\text{L}$ cada) de 1-butanol, em um volume inicial de 100 $\mu\text{L}$ de 1-butanol .....	119
Figura 10: Entalpia de diluição do corante $E_T(30)$ em álcoois primários contra a concentração do corante na ampola reacional .....	119
Figura 11: Entalpia de diluição do corante $E_T(30)$ em álcoois primários. Experimento realizado injetando-se soluções concentradas do corante ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) em solvente puro .....	120
Figura 12: Estudo da Lei de Lambert-Beer para soluções do composto $E_T(30)$ em: (a) metanol, $\lambda_{\text{máx}} = 208 \text{ nm}$ ; (b) clorofórmio, $\lambda_{\text{máx}} = 308 \text{ nm}$ .....	121
Figura 13: Constante dielétrica dos álcoois primários em função do número de carbonos na série homóloga .....	124
Figura 14: Entalpia de reação em soluções alcoólicas como uma função da concentração de NaI adicionada .....	126

## Capítulo VII

Figura 1: Ilustração da dispersão do soluto em um fluxo laminar de eluente: (a) Distribuição do soluto sem o processo de difusão molecular; (b) Distribuição do soluto com difusão molecular...	130
Figura 2: Representação esquemática dos componentes de um aparato de difusão .....	134
Figura 3: Aparelhagem de Taylor-Aris para a medida dos coeficientes de difusão .....	137
Figura 4: Coeficiente de difusão ( $D$ ) do corante $E_T(30)$ em 1-propanol em função do tempo de retenção .....	139

Figura 5: Coeficiente de difusão (D) para diferentes concentrações do corante E <sub>T</sub> (30) em 1-propanol .....	141
Figura 6: Coeficiente de difusão (D) para diferentes concentrações do composto 15 em 1-propanol; $\lambda_{\text{máx}} = 327 \text{ nm}$ .....	144
Figura 7: Coeficiente de difusão (D) do corante E <sub>T</sub> (30) em vários álcoois ( $\lambda_{\text{máx}} = 307 \text{ nm}$ ) .....	147
Figura 8: Coeficiente de difusão (D) do corante E <sub>T</sub> (30) em soluções de 1-propanol contendo diferentes concentrações de NaI .....	148
Figura 9: Coeficiente de difusão (D) para diferentes concentrações do corante E <sub>T</sub> (30) em soluções de 1-propanol contendo uma concentração fixa de NaI ( $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) .....	150

## Capítulo VIII

Figura 1: Estrutura <sup><math>\lambda</math></sup> minimizada para o monômero do corante E <sub>T</sub> (30) em clorofórmio .....	159
Figura 2: Formação do dímero do corante E <sub>T</sub> (30) em clorofórmio .....	160



## ÍNDICE DE TABELAS

### Capítulo III

Tabela 1: Posição dos valores de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) da banda de maior comprimento de onda dos corantes 8 - 10 em diferentes solventes .....	53
Tabela 2: Valores dos números de onda para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos vários corantes em solvente apolar ( $E_T^N = 0.0$ ) .....	57
Tabela 3: Variação no comprimento de onda máximo da banda solvatocrômica do corante 11 em vários solventes de diferentes polaridade .....	71
Tabela 4: Densidades de carga calculadas sobre os átomos de nitrogênio (N) e oxigênio (O), e posição do solvatocromismo reverso ao longo da coordenada de polaridade P, para os sistemas estudados .....	78

### Capítulo IV

Tabela 1: Compilação de alguns estudos de soluções salinas mediante o uso de compostos halocrômicos .....	82
---	----

### Capítulo VII

Tabela 1: Coeficiente de difusão para alguns corantes solvatocrômicos em 1-propanol .....	145
---	-----

### Apêndice

Tabela 1: Viscosidades das soluções do corante $E_T(30)$ em 1-propanol ..	153
Tabela 2: Viscosidades das soluções de NaI em 1-propanol .....	154

## RESUMO

O solvatocromismo e halocromismo, efeitos relacionados respectivamente à influência do solvente e sais sobre a absorção eletrônica de certos corantes, é o objeto de estudo deste trabalho.

A síntese de uma nova família de compostos é relatada, e o comportamento solvatocrômico e halocrômico registrado pela técnica de UV/Vis, descrito. Os estudos na presença de sais indicaram que estes corantes exibem halocromismo catiônico, de acordo com a classificação também sugerida neste trabalho que distingue os compostos em termos da fração do eletrólito que governa o grau de halocromismo.

Os estudos físico-químicos englobam ainda medidas de condutividade, calorimetria e difusão. Os resultados obtidos confirmam a formação de um complexo corante/cátion nos sistemas halocrômicos, além de indicarem a presença de agregados para os corantes orgânicos.

A caracterização físico-química dos sistemas solvatocrômicos e halocrômicos permite uma abordagem menos especulativa, e mais fundamentada destes dois fenômenos.

## ABSTRACT

The solvatochromic and halochromic behaviour of dyes are the subject of this work. These phenomena show the dye dependence upon solvents and salts in the derived UV/Vis absorption spectra.

The work describes the synthesis of a new family of compounds and their solvatochromic and halochromic behaviour as revealed by absorption spectroscopy. A new classification is suggested based on the halochromic effect produced by the electrolyte in the dye.

Physical-chemistry studies used included; conductivity, calorimetric and diffusion measurements. The results obtained confirm the formation of a complex between dye and salt cation in the halochromic systems, and indicate the presence of aggregates of the organic dyes molecules.

The physical-chemistry parameters provide a basis for a less hypothetical and more systematic interpretation of the solvatochromic and halochromic effects.

**Estudos Físico-Químicos do  
Solvatocromismo e Halocromismo**

# **Capítulo I**

## **Introdução e Objetivos**

*similia similibus solvuntur***Introdução aos Efeitos do Solvente**

Tendo descrito os quatro recursos da ciência e da natureza (*i.e.* fogo, água, ar e terra), Hermannus Boerhaave passa a tratar em sua obra *Elementa Chemiae* (1733) de um quinto elemento: "... que pode ser quase considerado a parte mais essencial da química, o qual os químicos orgulhosamente, não sem razão, preferem acima de todos os outros, e devido a este eles celebram triunfante, e para o qual eles atribuem acima de todos os outros os maravilhosos efeitos de sua ciência. A este eles chamam de solvente".<sup>1</sup> Como visto, data de longo tempo a consciência da importância do solvente nos estudos da química.

Os alquimistas Gregos frequentemente versavam sobre a natureza das soluções e processos de dissolução, nomeando os líquidos capazes de dissolverem outras substâncias de "água divina". Não de outra forma, os alquimistas do século XV ao século XVIII tinham como maior meta a busca por um solvente capaz de dissolver qualquer substância, um "solvente universal"<sup>†</sup>. Embora este não tenha sido preparado, tais estudos levaram ao descobrimento de inúmeros novos solventes, novas reações e compostos. É também resultado destes estudos uma das mais velhas regras da química: *semelhante dissolve semelhante*. Passa-se ainda da época na qual acreditava-se que a natureza de uma substância era perdida num processo de dissolução para o conceito de que uma substância dissolvida não só continua presente em solução, mas também pode ser recuperada. Inclui-se portanto nesta passagem da história da química as primeiras observações dos efeitos do solvente sobre certos processos químicos.

O fato de que o solvente influencia a velocidade e posição de equilíbrio de reações químicas é conhecido desde o século passado. Berthelot e Péan de Saint-Gilles

---

<sup>†</sup> J. B. van Helmont (1579-1644), um famoso médico e filósofo químico flamengo alegava ter preparado o solvente universal, fato pelo qual ele foi ridicularizado pelos seus contemporâneos que perguntavam em que frasco tal solvente foi armazenado.

(1862) ao estudarem a reação de esterificação do ácido acético com etanol observaram que “... a esterificação era perturbada e desacelerada pela adição de um solvente neutro que não pertencia a reação”, sendo os primeiros a notarem a influência do solvente sobre a velocidade de reações químicas.<sup>2</sup> Este efeito também foi observado nos estudos de Menshutkin, em 1890, sobre a alquilação de aminas terciárias com haloalcanos, levando o mesmo a concluir que uma reação não pode ser compreendida sem levar em consideração o meio em que ela é realizada.<sup>3</sup>

A influência do solvente sobre o equilíbrio foi descoberta alguns anos mais tarde, em 1896, com os trabalhos independentes e simultâneos de Claisen,<sup>4</sup> Knorr<sup>5</sup> e Wislicenus<sup>6</sup> sobre o tautomerismo ceto-enólico de compostos 1,3-dicarbonilados.

A partir da observação de que a forma cetônica predominava em soluções alcoólicas e a forma enólica em clorofórmio e benzeno, Wislicenus afirmou que a razão entre as duas formas tautoméricas dependia da natureza do solvente e do “poder dissociante” deste, sugerindo a constante dielétrica como uma possível medida para este “poder”. Stobbe reviu estes resultados, dividindo os solventes em dois grupos de acordo com suas habilidades para isomerizar os compostos tautoméricos.<sup>7</sup> A classificação de Stobbe reflete de alguma forma, a moderna divisão dos solventes em próticos e apróticos.

Além do conhecimento do efeito do meio sobre a velocidade e posição de equilíbrio, também é de conhecimento geral dos químicos a influência do solvente sobre a posição, intensidade e forma das bandas de absorção nos espectros de UV/Vis, infravermelho, RMN e ESR.

- 
1. Hermannus Boerhaave: *Elementa Chemiae*, Editio Altera, Parisii 1733, p. 558.
  2. Berthelot, M.; Péan de Saint-Gilles L. *Ann. Chim. Phys. 3 Sér.* **1862**, *65*, 385-422; **1862**, *66*, 5-110; **1863**, *68*, 225-359.
  3. Menshutkin, N. *Z. Phys. Chem.* **1890**, *5*, 589-600; **1890**, *6*, 41-57.
  4. Claisen, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 25-111.
  5. Knorr, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *293*, 70-120.
  6. Wislicenus, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1896**, *291*, 147-216.
  7. Stobbe, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1903**, *326*, 347.

Alguns exemplos demonstram quantitativamente a enorme influência do solvente sobre as reações químicas e os espectros de absorção:

- A constante de equilíbrio do complexo 1:1 formado entre um ciclofano hospedeiro e o pireno varia *ca.*  $10^6$  vezes quando o solvente é mudado de dissulfeto de carbono para água.<sup>8</sup>
- A constante de velocidade para a heterólise do 2-cloro-2-metilpropano obtida em benzeno e em água sofre uma aceleração da ordem de  $10^{11}$  vezes com o aumento da polaridade do meio.<sup>9</sup>
- A frequência de vibração da carbonila da tetrametiluréia no espectro de infravermelho muda de  $1656\text{ cm}^{-1}$  em n-hexano para  $1585\text{ cm}^{-1}$  quando o solvente é a água.<sup>10</sup>
- As soluções do óxido de trietilfosfônio em n-hexano e em água apresentam uma variação no espectro de  $^{31}\text{P}$  RMN de  $\Delta\delta \cong 23\text{ ppm}$ .<sup>11</sup>

Todas as observações sobre os efeitos do solvente citados até aqui têm sido atribuídas às diferenças na capacidade de solvatação de:

- (i) **reagentes e produtos** → afetando as posições do equilíbrio químico;
- (ii) **reagentes e complexos ativados** → influenciando a velocidade das reações químicas;
- (iii) **moléculas nos estados fundamental e excitado** → alterando as absorções nas medidas espectroscópicas.

A introdução do termo *capacidade de solvatação* exemplifica, numa abordagem atualizada, as tentativas de se relacionar os efeitos do solvente com as propriedades que o caracterizam. Na verdade, podemos dizer que quase tão antigo quanto o conhecimento dos efeitos do meio na química, são estas tentativas de relacionar os efeitos do solvente com suas propriedades físicas e químicas.

---

8. Smithrud, D. B.; Diederich, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 339-343.

9. Abraham, M. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1343-1357.

10. Wohar, M. M.; Seehra, J. K.; Jagodzinski, P. W. *Spectrochim. Acta, Part A* **1988**, *44A*, 999-1006.

11. Symons, M. C. R. *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 1-34.



A pesquisa por uma relação quantitativa entre os efeitos do solvente e suas propriedades iniciou-se com Kundt em 1878, estabelecendo que o aumento do índice de refração do solvente resultava em deslocamentos batocrômicos da banda de absorção do soluto.<sup>12</sup> Estudos posteriores envolvendo o 4-hidroxiázobenzeno<sup>13</sup> e acetona<sup>14</sup> mostraram um limite para a validade desta regra, levando à percepção de que os efeitos do solvente sobre moléculas dissolvidas era um resultado de campos elétricos. Estes campos originavam-se, por sua vez, das propriedades dipolares das moléculas.<sup>15</sup> Desde o trabalho pioneiro de Kundt, numerosas relações quantitativas entre as absorções de um soluto ou determinados processos químicos (como por exemplo a relação entre a posição de equilíbrio com a constante dielétrica, sugerida por Wislicenus) com as propriedades físicas do solvente tem sido estabelecidas.<sup>15-17</sup> Estas relações são baseadas em diferentes modelos de interação soluto/solvente.

Na tentativa de compreender os efeitos do solvente sobre reações químicas e espectros de absorção, o termo *polaridade do solvente* tem sido comumente empregado. De acordo com Reichardt o termo polaridade “... deveria refletir a soma de todas as possíveis interações intermoleculares entre o soluto e o solvente, excluindo aquelas interações que levam a alterações químicas definidas do soluto”.<sup>18</sup> Definido desta forma, a polaridade do solvente, e conseqüentemente os efeitos do meio não podem ser descritos quantitativamente por simples parâmetros físicos, como sugeriam as relações iniciais envolvendo a constante dielétrica, momento de dipolo, etc.

A falta de expressões teóricas que predigam o efeito do solvente sobre a reatividade química somada a esta inadequação de definir os efeitos do solvente valendo-se unicamente das constantes físicas do mesmo sem levar em consideração as propriedades do soluto, estimulou a introdução dos assim denominados *parâmetros empíricos para a polaridade do solvente*.

---

12. Kundt, A. *Poggendorfs Ann. Physik. Chem.* **1878**, *4*, 34-54 (apud ref. 18).

13. Brode, W. R. *J. Phys. Chem.* **1926**, *30*, 56.

14. Scheibe, G.; Felger, E.; Röbler, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 1406.

15. Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra*; Dekker: New York, 1970.

16. Bayliss, N. S.; McRae, E. G. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 1001-1006.

17. Brady, J. E.; Carr, P. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5759-5766.

18. Christian Reichardt: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; VCH Publishers: Weinheim, 1988.

## Escalas de Polaridade

As propriedades físicas descrevem os solventes como um contínuo macroscópico, e não como moléculas individuais com suas próprias interações solvente/solvente. Isto, por si só, já invalidaria as tentativas de medir quantitativamente os efeitos do solvente (ou a polaridade do solvente) através unicamente das constantes físicas do mesmo. Como se não bastasse, estes modelos não levam em consideração as interações específicas que podem e geralmente ocorrem entre as moléculas do soluto e do solvente. Como exemplo podem ser citadas as interações por ponte de hidrogênio e as do tipo doador de elétrons/receptor de elétrons.

A afirmação de que a polaridade de um solvente é determinada pela sua habilidade de solvatação para reagentes, produtos, complexos ativados e moléculas nos estados fundamental e excitado engloba na definição do termo polaridade todas as possíveis interações, específicas ou não específicas, entre as moléculas do soluto e do solvente. Estas forças intermoleculares incluem as interações Coulômbicas entre íons, forças direcionadas, induzidas e de dispersão, bem como ligações de hidrogênio e forças de transferência de carga. Faz-se evidente, que nenhum parâmetro físico possibilitaria descrever a multiplicidade destas interações que ocorrem em solução.

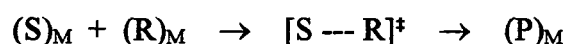
Cientes destes problemas e estimulados pela suposição de que reações químicas ou espectros de absorção que dependem fortemente do solvente podem servir como modelos para quantificar o efeito do meio, várias escalas empíricas para a polaridade do solvente têm sido desenvolvidas.

Na derivação destas escalas, assume-se que a velocidade de uma reação em particular, posição de equilíbrio ou espectro de absorção pode servir como um modelo para uma grande classe de outros processos dependentes do solvente. Selecionado um processo, suficientemente sensível ao meio, e assumindo que este processo refletirá o conjunto das possíveis interações soluto/solvente que estão também presentes em processos semelhantes, a influência do meio sobre este processo de referência pode fornecer uma medida empírica para a polaridade do solvente.

Os valores empíricos assim encontrados, fornecem um índice quantitativo para a polaridade do meio, a partir dos quais os valores absolutos ou relativos para as

velocidades, constantes de equilíbrio de muitas reações e dados espectroscópicos podem ser estimados. É importante lembrar aqui também, a importância destes estudos na detecção das possíveis interações entre um dado soluto e o meio, tão bem quanto na compreensão destas a nível molecular. Incluindo várias das forças intermoleculares que atuam em solução, estes parâmetros empíricos constituem uma medida mais completa para a polaridade do solvente do que qualquer outra constante física.

De forma ilustrativa, a determinação dos valores empíricos para a polaridade pode ser resumida considerando uma reação química entre um substrato **S** e um reagente **R** em um meio **M**, que leva ao produto **P**, via um complexo ativado:



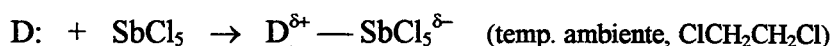
A fim de estabelecer uma série reacional, além de modificar o substrato ou o reagente, é possível também modificar o meio **M**. Registrando esta mudança do solvente sobre a velocidade ou posição de equilíbrio é estabelecida a polaridade do meio. Numa modificação deste processo, o reagente **R** é substituído por fótons ( $h\nu$ ) e o produto **P** pelo substrato **S** no seu estado excitado:



Novamente, a modificação do meio **M** causa mudanças, desta vez nas absorções do substrato **S**, que podem ser quantificadas na forma de valores empíricos para a polaridade do meio. Desta forma é possível obter parâmetros empíricos para a polaridade do solvente a partir de:

**(a) Medidas da posição do equilíbrio químico** - a constante **L** introduzida por Meyer em 1914, como uma medida do poder de enolização do solvente para compostos 1,3-dicarbonilados, pode ser considerada o primeiro parâmetro empírico determinado para o solvente.<sup>19</sup> O processo de referência usado por Meyer foi a tautomerização ceto-enólica do acetoacetato de etila. Medida apenas para alguns solventes, esta escala foi logo esquecida.

Outro exemplo é a escala introduzida por Gutmann em 1966.<sup>20</sup> Baseado no fato de que muitas reações são influenciadas por interações entre um soluto receptor de par de elétrons e um solvente doador de par de elétrons, Gutmann mediu a basicidade de Lewis dos solventes, introduzindo a escala denominada *número doador* (*DN*). O pentacloreto de antimônio foi escolhido como composto de referência devido ao poder do antimônio para aceitar um par de elétrons segundo a equação:



onde o número doador do solvente é definido como o valor negativo da entalpia de formação do  $\text{D-SbCl}_5$  medido calorimetricamente (em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ). O número doador foi medido para cinquenta solventes e numerosos exemplos de sua aplicação são encontrados na literatura.<sup>21-23</sup>

Entre várias outras, merece destaque ainda a escala estabelecida na década passada por Gal e Maria, que mediram a basicidade de Lewis para 75 solventes, através de medidas calorimétricas para as entalpias do aduto formado entre solventes doadores de par de elétrons e o trifluoreto de boro.<sup>24</sup> Utilizando-se do mesmo modelo, a basicidade de Lewis para 88 compostos carbonilados, foi derivada mais tarde.<sup>25</sup>

**(b) Medidas cinéticas** - observando que a reação  $\text{S}_{\text{N}}1$  de heterólise do 2-cloro-2-metilpropano (cloreto de terc-butila,  $\text{t-BuCl}$ ) era fortemente acelerada por solventes polares, principalmente os próticos, Grunwald e Winstein definiram em 1948 um parâmetro para o poder de ionização do solvente ( $Y$ ) de acordo com a equação 1:

$$Y = \log K_{\text{A}}^{\text{t-BuCl}} - \log K_{\text{o}}^{\text{t-BuCl}} \quad \text{eq. 1}$$

onde  $K_{\text{o}}^{\text{t-BuCl}}$  é a constante de velocidade para a heterólise do cloreto de terc-butila em

19. Meyer, K. H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1914, 47, 826-832.

20. Gutmann, V.; Wychara, E. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1966, 2, 257.

21. Gutmann, V. *Pure Appl. Chem.* 1971, 27, 73.

22. Krygowski, T. M.; Fawcett, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2143.

23. Marcus, Y. *J. Solution Chem.* 1984, 13, 599.

24. Maria, P.-C.; Gal, J.-F. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1296.

25. Berthelot, M.; Gal, J.-F.; Helbert, M.; Laurence, C.; Maria, P.-C. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 427.

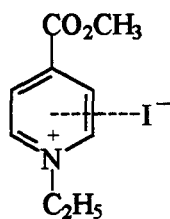
solução aquosa de etanol (80% etanol, 20% água; utilizado como solvente de referência ( $Y=0$ )) e  $K_A^{t-BuCl}$  corresponde a constante de velocidade num outro solvente.<sup>26</sup> Valores de  $Y$  foram determinados em vários solventes puros e misturas binárias contendo solventes orgânicos. Devido a sua abrangência, esta tem sido considerada por muitos autores a primeira real escala que mede a habilidade de solvatação ou a polaridade do meio.

**(c) Medidas espectroscópicas** - parâmetros empíricos para a polaridade do solvente têm sido frequentemente derivados a partir dos espectros de UV/Vis, infravermelho, ESR e RMN. Brooker, em 1951, foi o primeiro a sugerir que as mudanças espectrais de um soluto causadas pela mudança do solvente poderiam ser utilizadas como indicadores para a caracterização do meio.<sup>27</sup> Mas Kosower, alguns anos mais tarde, foi o primeiro a realmente estabelecer uma escala utilizando-se de tal metodologia.<sup>28</sup>

Kosower, em 1958, tomando como referência o máximo de absorção da banda de transferência de carga (TC) para o iodeto de 1-etil-4-metoxicarbonilpiridínio (1) estabeleceu a escala  $Z$  de acordo com a equação 2:

$$Z / (\text{kcal.mol}^{-1}) = 28590 / \lambda_{\text{máx}} (\text{nm}) \quad \text{eq. 2}$$

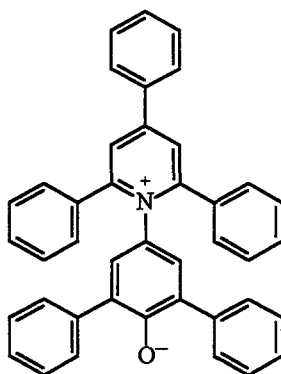
O parâmetro de polaridade  $Z$ , é assim definido em termos da energia de transição molar:  $E_T = h.c.v.N_A$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $v$  o número de onda do fóton que produz a excitação eletrônica e  $N_A$  o número de Avogadro.



1

Valores de  $Z$  foram estabelecidos para 86 solventes puros e inúmeras misturas binárias de solventes. Estes valores têm sido largamente empregados para correlacionar a polaridade do meio com outros processos de absorção dependentes do

solvente,<sup>28-30</sup> bem como muitos dados cinéticos.<sup>28</sup> As limitações na determinação dos valores de  $Z$  devem-se à baixa solubilidade do composto de referência em solventes apolares e a coalescência da banda de TC com a banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  em solventes muito polares. Utilizando corantes betaínicos como o composto **2**, esta limitação prática pôde ser sobreposta. Este composto exibe a absorção  $\pi \rightarrow \pi^*$  com caráter de transferência de carga bastante sensível a mudanças no solvente.



**2** (Corante de Reichardt ou Corante  $E_T(30)$ )

Análogo ao procedimento utilizado por Kosower na derivação da escala  $Z$ ,<sup>28</sup> Dimroth e Reichardt propuseram uma escala de polaridade baseada no máximo de absorção da banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  para o composto **2**.<sup>31</sup> Portanto, a assim denominada *escala  $E_T(30)$  de polaridade*, copila valores para as energias de transição molar deste corante em  $\text{kcal.mol}^{-1}$  em vários solventes e misturas de solventes.

Além da banda estar em comprimentos de onda maiores para o composto **2** relativo ao indicador utilizado por Kosower, o corante empregado por Dimroth e Reichardt é muito mais sensível a mudanças no meio, absorvendo em um  $\lambda_{\text{máx}} = 810 \text{ nm}$  em difenil éter e em  $\lambda_{\text{máx}} = 453 \text{ nm}$  quando em água. Em razão do grande deslocamento da banda de absorção deste indicador, os valores de  $E_T(30)$  fornecem

26. Grunwald, E.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846-854.

27. Brooker, L. G. S.; Keyes, G. H.; Heseltine, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5350-5356.

28. Kosower, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253-3260; 3261-3267; 3267-3270.

29. Kosower, E. M.; Ito, M.; Huang, P.-K. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1662.

30. Kosower, E. M. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 956.

31. Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1.

uma excelente caracterização para a polaridade do solvente, na qual, quanto maior o valor de  $E_T(30)$ , maior a polaridade da solução. Desde que a maior parte destes valores encontram-se dentro da região visível do espectro, é possível em muitos casos fazer uma estimativa visual da polaridade do solvente (ver Figura 2).

Os valores de  $E_T(30)$  compreendem a mais abrangente escala de polaridade construída até hoje, com valores determinados para aproximadamente 360 solventes puros<sup>18,31,32</sup> e várias misturas binárias contendo álcoois/água,<sup>33,34</sup> éteres/água,<sup>33,35</sup> solventes não próticos/água,<sup>36</sup> álcoois/álcoois<sup>36,37</sup> e outras combinações solvente/solvente.<sup>33,36,38</sup>

A fim de evitar o problema com unidades e facilitar a comparação relativa da polaridade dos solventes foi criada a escala com valores normalizados: a escala  $E_T^N$ , cujos valores variam de 0.000 para o solvente de mais baixa polaridade (tetrametilsilano) a 1.000 para o solvente mais polar (água).<sup>39</sup>

Desde que foram propostas as escalas  $Z$  e  $E_T(30)$ , inúmeras outras escalas de polaridade baseadas em mudanças espectrais têm sido apresentadas.<sup>40-43</sup> Utilizando diferentes estruturas como indicador, tem sido possível registrar todos ou somente determinados tipos de interação soluto/solvente. Até o presente, mais de 30 escalas diferentes são conhecidas. Entretanto, somente oito delas tem sido extensivamente aplicadas na análise dos efeitos do solvente. Apesar das diferenças nos processos de referência que são considerados na construção destas, obtém-se ótimas concordâncias com os valores apresentados para muitos solventes por diferentes escalas. Em particular, há uma ótima correlação entre os valores da escala  $E_T(30)$  e os valores

---

32. Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

33. Dimroth, K.; Reichardt, C. *Z. Anal. Chem.* **1966**, *215*, 344.

34. Krygowski, T. M.; Wrona, P. K.; Zielkowska, V.; Reichardt, C. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4519.

35. Jouanne, J. V.; Palmer, D. A.; Kelm, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 463.

36. Langhals, H. *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 97.

37. Elias, H.; Gumbel, G.; Neitzel, S.; Volz, H. *Z. Anal. Chem.* **1981**, *306*, 204.

38. Koppel, I. A.; Koppel, J. B. *Organic Reactivity* **1983**, *20*, 523.

39. Reichardt, C.; Harbusch-Görnert, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.

40. Pytela, O. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 1333-1423.

41. Benthley, T. W.; Llewellyn, G. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, *17*, 121-158.

42. Buncel, E.; Rajagopal, S. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 226-231.

43. Fawcett, W. R. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9540-9546.

propostos por outras escalas, como a Z de Kosower por exemplo ( $r = 0,978$  para 54 solventes).<sup>44</sup> Observa-se ainda, que ao excluir os efeitos específicos, como as interações por ligação de hidrogênio, as correlações entre as escalas tornam-se muito melhores. Estes resultados podem ser interpretados como uma confirmação de que todas estas escalas descrevem de fato as propriedades intrínsecas do solvente e são portanto, em alguma extensão, independentes do método experimental e do indicador utilizado nas suas derivações<sup>†</sup>.

Todas as escalas descritas até agora utilizam um único parâmetro para descrever a polaridade. Ao aplicar estes parâmetros, é assumido tacitamente que as interações soluto/solvente para o substrato em questão são as mesmas do soluto de referência (composto utilizado na construção da escala de polaridade). Isto é verdade somente para processos semelhantes ao de referência. Portanto, é de se esperar que uma escala empírica baseada num processo particular como referência não seja universal e aplicável a todos os tipos de reações e absorções.

A fim de sobrepor esta inadequação, equações com multiparâmetros têm sido sugeridas. Estas equações combinam parâmetros empíricos simples na forma de uma relação linear de energia livre, onde cada parâmetro quantifica uma certa propriedade do solvente.<sup>40,45,46</sup>

A abordagem envolvendo multiparâmetros assume a seguinte forma geral:

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad \text{eq. 3}$$

onde  $A$  é o valor da propriedade dependente do solvente,  $A_0$  é o valor da propriedade correspondente na fase gasosa ou em solvente inerte;  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , ... representam as propriedades que descrevem os diferentes tipos de interações soluto/solvente e  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , ... são os coeficientes que descrevem a sensibilidade da propriedade  $A$  para estes diferentes tipos de interações.

---

<sup>†</sup> Contra os críticos dos métodos utilizados na derivação destas escalas de polaridade encontram-se as centenas de trabalhos que fazem, com sucesso, uso destes valores. Valores como os de  $E_T(30)$ , que passaram a ser empregados no dia a dia de um laboratório de química: quando da escolha de um solvente mais polar ou menos polar para um dado experimento.



Conforme mencionado por Reichardt "... se a abordagem utilizando parâmetros simples para correlacionar os efeitos do solvente falhar, as equações com multiparâmetros entram em jogo".<sup>32</sup>

Sem dúvida a mais importante e elaborada destas equações foi proposta por Kamlet e Taft.<sup>45</sup> A equação que leva os seus nomes combina originalmente três propriedades do solvente, independentes entre si, na seguinte forma:

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad \text{eq. 4}$$

onde a propriedade **XYZ** pode representar a constante de velocidade ou de equilíbrio, tão bem quanto um valor espectroscópico; **(XYZ)<sub>0</sub>** é o valor desta propriedade no solvente de referência (geralmente o cicloexano);  $\pi^*$  mede a dipolaridade/polarizabilidade do meio;  $\alpha$  é uma medida do poder doador de próton e  $\beta$  do poder receptor de próton do solvente. A equação de Kamlet e Taft tem sido utilizada com sucesso na análise de numerosas velocidades de reação, posições de equilíbrio, dados espectroscópicos e vários outros processos dependentes do solvente.<sup>46-49</sup>

Nos últimos anos os estudos envolvendo a caracterização do solvente têm concentrado-se na quantificação e refinamento dos parâmetros que descrevem propriedades específicas do meio, e no conseqüente melhoramento das equações com multiparâmetros, que por fim tentam descrever a influência do meio sobre um dado processo químico. Devido à simplicidade das medidas espectroscópicas de UV/Vis, os compostos solvatocrômicos (compostos cujos espectros de absorção são sensíveis à mudança do solvente) têm sido preferencialmente utilizados na determinação dos parâmetros empíricos para a polaridade do solvente. São estes os compostos sobre os quais concentram-se nosso maior interesse.

---

44. Reichardt, C. *Empirical Parameters of Solvent Polarity and Chemical Reactivity*.

In *Molecular Interactions*. Vol. 3, p. 241. Wiley, Chichester 1982.

45. Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377-383; 2886-2894.

46. Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L. M.; Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038; 8325-8327.

47. Kamlet, J. M.; Abboud, J.-L. M.; Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.*

**1983**, *48*, 2877-2887..

48. Taft, R. W.; Abboud, J.-L. M.; Kamlet, M. J.; Abraham, M. H. *J. Solut. Chem.* **1985**, *14*, 153-186.

49. Fong, C. W.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 832-835.

## Solvatocromismo

A denominação *corantes solvatocrômicos* é dada àqueles compostos que exibem *solvatocromismo*, onde este é utilizado para descrever as pronunciadas mudanças na posição, e algumas vezes na intensidade, de uma banda de absorção nos espectros de UV/Vis que acompanha a mudança da polaridade do meio. A solução dos compostos solvatocrômicos em diferentes solventes apresenta então diferentes colorações.

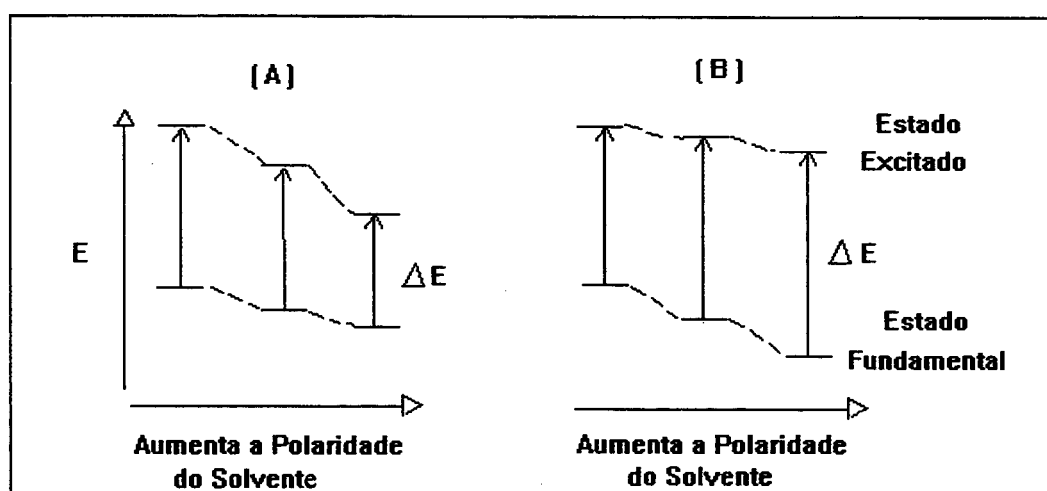
O significado geral do termo solvatocromismo aqui descrito, difere daquele inicialmente introduzido por Hantzsch,<sup>50</sup> referindo-se agora mais especificamente a mudanças significativas sobre uma das bandas do corante que aparece na região visível do espectro de absorção eletrônica e não a pequenas mudanças observáveis em algumas bandas para quase todos os solutos em solução de diferentes solventes.

Uma mudança hipsocrômica da banda com o aumento da polaridade do solvente é denominada *solvatocromismo negativo*, ao passo que a correspondente mudança batocrômica com o aumento da polaridade é chamada de *solvatocromismo positivo*. A mudança de solvatocromismo positivo para negativo, ou vice versa, com o aumento da polaridade do meio é denominada *solvatocromismo reverso*. Estas mudanças espectrais que acompanham a mudança do solvente surgem como um resultado das forças de interação entre as moléculas do soluto e do solvente, tais como íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, ligações de hidrogênio, etc., que por sua vez tendem a alterar a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do cromóforo de um corante. Portanto, os efeitos do solvente sobre os espectros de absorção podem ser usados para fornecer informações sobre as interações soluto/solvente, conforme já ressaltado.

---

50. Hantzsch, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1922, 55, 953.

Uma interpretação qualitativa do efeito do solvente sobre as transições eletrônicas dos corantes solvatocrômicos pode ser feita considerando a diferença entre o momento de dipolo dos estados fundamental e excitado do soluto. A Figura 1 representa o efeito do meio sobre as energias das transições eletrônicas, baseando-se nos momentos de dipolo. Assim, quando o momento de dipolo do corante no estado fundamental ( $\mu_g$ ) é menor do que aquele do primeiro estado excitado ( $\mu_e$ ), solventes mais polares estabilizarão mais marcadamente o estado excitado, resultando em um solvatocromismo positivo (caso A). Já para corantes em que na transição eletrônica o estado fundamental possui um momento de dipolo maior do que o do primeiro estado excitado, a mudança para solventes mais polares acarretará numa maior estabilização do estado fundamental, e um solvatocromismo negativo será observado (caso B).



**Figura 1:** Representação esquemática do efeito do solvente sobre as transições eletrônicas de solutos dipolares em solventes polares: (A)  $\mu_g < \mu_e$ , (B)  $\mu_g > \mu_e$ .

O “primeiro estado excitado” refere-se ao estado excitado de Franck-Condon, segundo o qual, o tempo necessário para uma transição eletrônica ocorrer (ca.  $10^{-15}$  seg.) é muito menor do que o tempo necessário para haver vibrações ou rotações moleculares (ca.  $10^{-12}$  a  $10^{-10}$  seg.), e assim o núcleo do cromóforo e das moléculas de solvente que o rodeiam não alteram-se significativamente durante uma transição eletrônica. Portanto, o primeiro estado excitado de um soluto em solução tem o mesmo padrão de solvatação do correspondente estado fundamental, no qual este representa o estado de equilíbrio.



espectro de absorção eletrônica é primariamente dependente do tipo de cromóforo e da natureza da transição. As transições eletrônicas de maior interesse nos estudos solvatocrômicos são a  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  e as absorções devido a transferência de carga.

Compostos que exibem comportamento solvatocrômico podem ser geralmente encontrados entre a classe dos corantes meropolimetínicos, que caracterizam-se pela presença de um grupo doador de elétrons (**D**) ligado a um grupo receptor (**A**) por meio de um sistema conjugado (**R**). A estrutura eletrônica destes compostos pode ser descrita em termos das duas estruturas extremas de ressonância:



No caso especial em que o grupo doador do corante contém um átomo de oxigênio e o grupo receptor contém um átomo de nitrogênio, encontram-se as assim denominadas *merocianinas*. Esta classe é de particular interesse nos nossos estudos. Nestes compostos a transição eletrônica está associada a uma transferência de carga intramolecular entre o grupo doador e o receptor, produzindo um estado excitado com um momento de dipolo consideravelmente diferente daquele do estado fundamental, requisito básico para um composto exibir solvatocromismo.

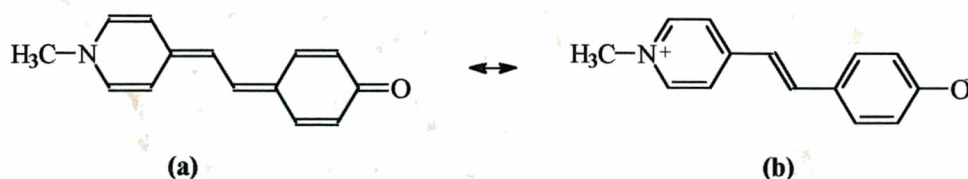
Trabalhando nos laboratórios de pesquisa da Kodak durante as décadas de quarenta e cinquenta, Brooker dedicou-se extensivamente ao estudo de corantes, devendo-se a ele uma parte significativa dos diferentes compostos solvatocrômicos sintetizados até hoje, bem como das investigações sobre o comportamento solvatocrômico destes compostos.<sup>27,52,53</sup> A merocianina que leva o seu nome, cujo comportamento de inversão previsto por cálculos de orbital molecular tem levado a

---

52. Brooker, L. G. S.; Sprague, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3203-3213.

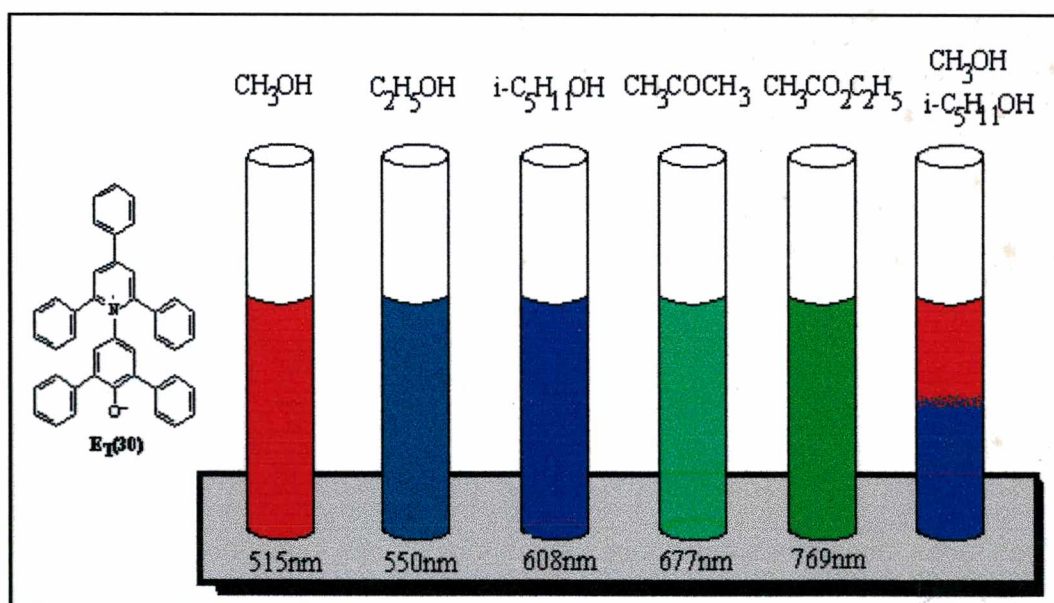
53. Brooker, L. G. S.; Keyes, G. H.; Sprague, R. H.; Vandyke, R. H.; VanLare, E.; VanZandt, G.; White, F. L.; Cressman, H. W. J.; Dent, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5332-5349.

inúmeros estudos,<sup>54,55</sup> é apresentada a seguir nas duas formas extremas de ressonância:



Este composto exibe solvatocromismo reverso em regiões de baixa polaridade, com a estrutura eletrônica do estado fundamental mudando da forma quinoidal (a) para a forma benzenóide (b) mediante o aumento da polaridade do solvente.

Outro composto solvatocrômico de destaque é o corante de Reichardt (2), devido a sua enorme sensibilidade a mudanças no meio. A Figura 2 representa a coloração das soluções deste composto em diferentes solventes, propriedade esta que permitiu a introdução da escala  $E_T(30)$  de polaridade.<sup>31</sup> A análise da Figura 2 e a degenerescência da palavra solvatocromismo explicam por si só o que é este fenômeno.



**Figura 2:** Coloração das soluções do corante  $E_T(30)$  (2) em solventes de diferentes polaridades.

Os comprimentos de onda máximo da banda solvatocrômica ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) são mostrados abaixo de cada tubo.

A extraordinária sensibilidade do espectro de absorção do corante  $E_T(30)$  para mudanças no meio tem caracterizado este composto não somente como indicador da polaridade intrínseca do solvente, mas seu uso se estende ainda à química analítica,<sup>56</sup> estudos da interface micela/solução,<sup>57</sup> microemulsões e camadas fosfolipídicas,<sup>57</sup> modelos de membranas líquidas<sup>58</sup> entre inúmeros outros.

Entre as estruturas que apresentam solvatocromismo, podemos citar também os complexos do tipo doador de par de elétrons/receptor de par de elétrons, cujas absorções de transferência de carga intermolecular podem exibir pronunciado solvatocromismo. Exemplo destes complexos é o composto utilizado por Kosower no estabelecimento da escala Z de polaridade (composto 1). A banda solvatocrômica neste corante corresponde a uma transferência intermolecular de um elétron do iodeto para o íon piridínio.<sup>28</sup>

Finalmente, tem-se os complexos organometálicos que são compostos de um átomo de metal central e ligantes orgânicos contendo um sistema de elétrons  $\pi$ . Estes complexos podem apresentar dois tipos de absorções de transferência de carga dependentes do solvente: do metal para o ligante e do ligante para o metal. O complexo  $Fe^{II}(phen)_2(CN)_2$ , em que a abreviação *phen* corresponde a 1-10-fenantrolina, é um exemplo de composto solvatocrômico com transferência de carga do metal para o ligante.<sup>59</sup>

Uma ampla listagem de compostos solvatocrômicos, bem como as referências sobre o uso destes na determinação de parâmetros empíricos para a polaridade do solvente foi recentemente apresentada por Reichardt.<sup>32</sup> É importante citar ainda que os estudos que envolvem esta classe de compostos têm não só desempenhado um papel fundamental nos esforços para se compreender a complicada natureza das interações

---

54. Botrel, A.; Le Beuze, A.; Jacques, P.; Straub, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1984**, *80*, 1235-1252.

55. Benson, H. G.; Murrell, J. N. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, *68*, 137-143.

56. Johnson, B. P.; Gabrielsen, B.; Matulenko, M.; Dorsey, J. G.; Reichardt, C. *Analytical Letters* **1986**, *19*, 939.

57. Zachariasse, K. A.; Van Phuc, N.; Kozankiewicz, B. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2676.

58. Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *81*, 95.

59. Soukup, R. W.; Schmid, R. *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 459-462.



soluto/solvente, mas também introduzido compostos com aplicações nos mais variados campos de pesquisa.

Por fim, lembramos que apesar do efeito do solvente poder ser observado por outras técnicas espectroscópicas, nossos estudos se concentrarão na técnica de UV/Vis, através da qual o solvatocromismo é registrado.

## **Halocromismo**

Nos estudos envolvendo corantes solvatocrômicos observou-se que as absorções espectrais no UV/Vis destes compostos (banda solvatocrômica) eram também sensíveis à presença de sais no meio, fenômeno este denominado *halocromismo*. Por analogia com as definições de solvatocromismo, diz-se que se o aumento da concentração do sal no meio deslocar a banda do corante batocromicamente, ocorreu *halocromismo positivo* e se o deslocamento for hipsocrômico temos o *halocromismo negativo*.

A definição do termo halocromismo aqui descrita difere fundamentalmente daquela primeira relatada por Baeyer e Villiger, em 1902.<sup>60</sup> De acordo com Baeyer o termo descrevia a mudança de cor de um composto dissolvido pela adição de ácido ou base, durante a qual uma reação química ocorre, modificando a estrutura química do composto. Em contraste, o “halocromismo genuíno ou verdadeiro” como foi chamado por Reichardt,<sup>32</sup> refere-se à mudança de coloração causada pela adição de um eletrólito a solução do corante, na qual não ocorrem modificações da estrutura química do corante. Nos seus estudos com corantes solvatocrômicos, Brooker<sup>52</sup> utilizou o termo halocromismo de acordo com a definição de Baeyer, mas aqui o termo halocromismo estará sempre relacionado com a definição dada por Reichardt.

Como a adição de um eletrólito para uma solução modifica a sua capacidade de solvatação, todos os compostos solvatocrômicos devem, a princípio, exibir também halocromismo. Para as merocianinas, classe de compostos em que se incluem a maioria dos corantes solvatocrômicos, o surgimento do halocromismo pode ser justificado devido as possíveis interações específicas e não específicas dos íons com os grupos doadores e receptores do corante. A posição da banda de transferência de carga destes



compostos depende da energia de ionização da parte doadora de elétrons e da afinidade eletrônica da porção receptora, propriedades que são modificadas pela adição do sal ao meio, alterando conseqüentemente a energia para a transição eletrônica. Já para os complexos metálicos o halocromismo surge principalmente da mudança na estrutura do complexo devido as interações dos íons com os ligantes ou com o átomo de metal central.

Da alta sensibilidade dos compostos solvatocrômicos à presença de sais no meio, surgiu a idéia de usar estes como indicadores da polaridade de soluções salinas aquosas e não aquosas.<sup>61,62</sup> A importância da determinação da polaridade destas soluções é facilmente justificável, desde que a adição de sais a um meio reacional pode alterar a velocidade (muitas vezes significativamente) e até mesmo o curso de muitos processos químicos. Analogamente à aplicação dos valores determinados para a polaridade dos solventes, poder-se-ia prever as propriedades de um dado processo químico em um meio salino a partir dos valores de polaridade determinados halocromicamente.

Gordon, na década de 60, foi um dos primeiros a mencionar o uso de compostos halocrômicos para se investigar a polaridade de soluções salinas.<sup>63</sup> Este mediu o efeito de cinco sais sobre a energia de transição de uma dada merocianina em soluções aquosas, postulando ao final, sobre as possíveis alterações na camada de solvente que circundava o corante após a adição do sal. Ainda nos anos 60, Davidson e Jencks acompanharam as mudanças espectrais da merocianina de Brooker em soluções aquosas na presença de concentrações crescentes de 13 sais.<sup>64</sup> A observação de um ponto isobéstico nos gráficos de absorvância versus comprimento de onda foi atribuída ao aparecimento de uma nova espécie absorvente na presença de sais, sendo esta espécie o complexo 1:1 formado entre o corante e um dos componentes do sal.

Entretanto, os estudos envolvendo o fenômeno do halocromismo somente ganharam a devida importância e conseqüente impulso nas duas últimas décadas,

---

60. Baeyer, A.; Villiger, V. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1189-1201.

61. Rezende, M. C.; Dal Sasso, L.I. *Rev. Roum. Chim.* **1986**, *31*, 323-326.

62. Rezende, M. C. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3513-3522.

63. Gordon, J. E. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2413-2416.

64. Davidson, S. J.; Jencks, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 225-233.

principalmente com a utilização dos piridíniofenolatos como indicadores de polaridade.

A pesquisa por uma equação geral que relacionasse a polaridade das soluções salinas em termos da natureza e concentração do sal com as medidas obtidas, através do uso de corantes halocrômicos, culminou com a utilização da equação 5 modificada:

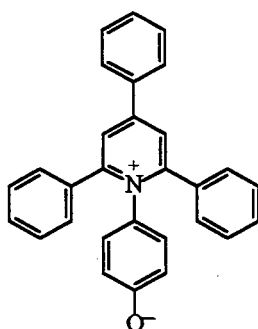
$$\ln K = \ln K_0 + A \ln (c/c^* + 1) \quad \text{eq. 5}$$

A equação 5 foi idealizada originalmente por Langhals<sup>65</sup> para expressar a polaridade de misturas líquidas binárias como função da concentração do componente mais polar, e foi utilizada com sucesso na descrição de efeitos salinos nas velocidades de diversas reações químicas.<sup>66</sup>

Aplicando a equação proposta por Langhals para soluções de eletrólitos e considerando o sal adicionado como o co-solvente mais polar, Rezende<sup>61</sup> obteve a equação 6, na qual o processo cinético dá lugar a um processo de transferência de carga intramolecular:

$$E_T(1) = E_T^0(1) + A \ln (c/c^* + 1) \quad \text{eq. 6}$$

Na equação 6,  $E_T^0(1)$  e  $E_T(1)$  são os valores das energias de transição para as bandas de TC na ausência e na presença do sal e  $c$  é a concentração total de sal adicionada.  $A$  e  $c^*$  são parâmetros ajustáveis. Utilizando esta equação, e tendo como indicador halocrômico o composto **3**, Rezende obteve excelentes correlações para uma série de solventes e eletrólitos.<sup>62</sup>



**3**

Uma limitação da equação 6 é encontrada quando solventes que solvatam pouco o corante e/ou o sal são utilizados. Nestes casos as correlações são bastante baixas.

Nos últimos anos, os estudos nesta área têm concentrado-se na racionalização dos efeitos detectados pelo corante  $E_T(30)$ , já que Reichardt propôs que este pode registrar a polaridade de solventes puros tão bem quanto de soluções salinas.<sup>67,68</sup> As discussões principais são sobre qual tipo de efeitos os corantes halocrômicos registram, específicos ou não específicos, e conseqüentemente sobre a viabilidade do uso destes compostos na determinação da polaridade.

Quanto aos estudos halocrômicos, não podemos também deixar de falar sobre os corantes conhecidos como cromoionóforos. Ou seja, compostos halocrômicos contendo uma estrutura do tipo éter coroa. Com estes corantes, a complexação seletiva de cátions ou ânions pode ser, em muitos casos, acompanhada visualmente por uma mudança na cor da solução.<sup>69</sup> Compostos que apresentam propriedades cromoionóforas apresentam-se como candidatos em potencial para a simples detecção de íons metálicos em solução,<sup>69,70</sup> bem como para o reconhecimento visual quiral de íons amônio opticamente ativos<sup>71</sup> e de íons alcalinos de compostos quirais.<sup>72</sup>

Muitos dos compostos que exibem solvatocromismo e halocromismo são também sensíveis à mudanças na temperatura - fenômeno denominado *termocromismo*, mudanças de pressão - *piezocromismo*, e no caso de estruturas opticamente ativas onde as soluções dos enantiômeros apresentam colorações diferentes - *quiro-solvatocromismo*. No entanto, os estudos aqui apresentados serão centralizados na investigação dos efeitos solvatocrômicos e halocrômicos.

---

65. Langhals, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 724.

66. Rezende, M. C.; Zucco, C.; Zanette, D. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 87-92.

67. Reichardt, C.; Schäfer, G.; Milart, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 97-118.

68. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 614-616.

69. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Schäfer, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 23-34.

70. Sandanayake, K. R. A. S.; Sutherland, I. O. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3165.

71. Kaneda, T.; Ishizaki, Y.; Misumi, S.; Kai, Y.; Hirao, G.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2970.

72. Shinkai, S.; Nishi, T.; Matsuda, T. *Chem. Lett.* **1991**, 437.

## Objetivos

Compostos solvatocrômicos e halocrômicos têm sido empregados na determinação de parâmetros empíricos que descrevem as propriedades do meio, parâmetros estes que são atualmente bastante utilizados na química, principalmente devido a suas aplicações, direta ou indiretamente, predizendo o efeito do meio sobre qualquer processo químico. É claro, que ao se utilizar estes compostos na quantificação de cada uma das propriedades do meio, os objetivos vão muito além dos simples valores numéricos, já que estes englobam uma ampla discussão sobre a natureza das interações soluto/solvente. O conhecimento destas interações é de fundamental importância na compreensão de qualquer processo que ocorre em solução. E, é a importância destes estudos que tentam determinar qualitativa e quantitativamente as propriedades do meio, tão bem quanto a certeza de podermos contribuir para a compreensão dos mesmos, que nos incentiva a pesquisar neste campo.

Da constatação de que valores contraditórios para a polaridade de uma mesma solução salina podem ser obtidos quando diferentes indicadores são empregados, surgiu a idéia de comparar a polaridade detectada por dois corantes halocrômicos completamente distintos. Além de tentar esclarecer os valores de polaridade obtidos através do estudo dos efeitos que o corante está registrando (o que constitui a meta inicial destes estudos), objetiva-se ainda neste trabalho:

- Síntese de novas estruturas que exibam solvatocromismo e halocromismo.
- Investigação minuciosa do comportamento destes corantes em solução. Estudos estes que podem, e devem ampliar a base de dados disponível na literatura, possibilitando a confirmação ou não de certas tendências já observadas, bem como o estudo das novas características destes sistemas.
- Realização de cálculos teórico, pretendendo-se, na medida do possível, a racionalização e ratificação dos resultados experimentais. Através desta ferramenta,

cada dia mais útil nos estudos da química, pode-se avaliar entre outros a geometria do composto, a distribuição de carga, comprimentos de ligação e as energias para as transições eletrônicas.

- Estudos físico-químicos dos fenômenos do solvatocromismo e halocromismo, visando uma compreensão mais aprofundada destes através de um modelo mais quantitativo e menos especulativo. Aqui, o uso de diferentes técnicas, bem como a correlação dos valores obtidos possibilitará a obtenção dos parâmetros físico-químicos (cinéticos, termodinâmicos, etc.) tão necessários para uma compreensão das interações que ocorrem a nível microscópico.

Como visto até aqui, os nossos objetivos apresentam-se segmentados, cada um buscando esclarecer ou explorar determinado aspecto dos sistemas em estudo. A fim de facilitar a leitura e compreensão deste trabalho, o autor preferiu apresentar cada um destes separadamente. O que se segue então são capítulos, tratando de assuntos individuais, mas que são de forma explícita interligados pelo objetivo comum deste trabalho: **o esclarecimento dos efeitos relacionados ao solvatocromismo e ao halocromismo.**

## **Capítulo II**

### **Halocromismo Catiônico e Aniônico**

## Introdução

As soluções de eletrólitos são importantes meios reacionais, nas quais a velocidade de uma dada reação pode variar significativamente dependendo da natureza e da concentração do sal empregado.<sup>73-75</sup> Estes efeitos salinos são explicados em geral como sendo resultantes de mudanças na polaridade do meio pela adição de espécies iônicas.

As tentativas de relacionar as velocidades das reações com a quantidade de sal adicionada têm encontrado várias limitações. A famosa equação de Debye-Hückel,<sup>76</sup> por exemplo, que relaciona as velocidades de reações com a força iônica do meio, aplica-se somente para soluções bastante diluídas. Enquanto outras equações, para concentrações maiores de sal, funcionam apenas em casos específicos, e não tem uma validade geral.<sup>77,78</sup> Seguindo os estudos que faziam uso dos corantes solvatocrômicos para a determinação da polaridade de solventes puros ou misturas de solventes, iniciaram-se as investigações sobre a polaridade de soluções de eletrólitos através da mesma metodologia.<sup>61,62,66</sup> Estes estudos, levaram à racionalização da polaridade das soluções salinas detectadas pelos corantes halocrômicos através das equações 5 e 6, conforme apresentadas no Capítulo I. Dezenas de sistemas puderam ser aplicados com sucesso a estas equações, como por exemplo no estudo da polaridade de soluções salinas alcoólicas.<sup>62</sup> Langhals, também testou com sucesso a equação 6 no estudo quantitativo da polaridade de soluções de LiClO<sub>4</sub> em ácido acético<sup>79</sup> (este sistema é particularmente interessante porque foi utilizado anteriormente por Winstein e colaboradores como a base experimental para a formação do par iônico separado pelo solvente).<sup>80</sup>

---

73. Kilpatrick, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 584.

74. Engbersen, J. F. J.; Engberts, J. B. F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1563.

75. Kalatzis, E.; Mastrokalos, C. *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1983**, 53.

76. Jones, R. A. Y.: *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979, p. 95.

77. Perlmutter, B.-H.; Weissmann, Y. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3307.

78. Fainberg, A. H.; Winstein, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2763.

79. Langhals, H. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1771-1774.

80. Winstein, S.; Klinedinst, P. E.; Robinson, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *83*, 885.

Na determinação de valores empíricos para a polaridade de soluções salinas utilizando indicadores halocrômicos, é de fundamental importância o reconhecimento dos tipos de interações que estão ocorrendo em solução. No estudo da polaridade de soluções eletrolíticas em álcoois,<sup>62</sup> sugeriu-se pela primeira vez a possível existência de interações diretas entre a fração catiônica e o fragmento doador do indicador halocrômico. Em concordância com esta observação, o corante E<sub>T</sub>(30) (2) foi utilizado como indicador para a solvatação seletiva de cátions em misturas binárias de solventes.<sup>81</sup> Destes estudos, concluiu-se que o halocromismo apresentado por compostos com estrutura similar ao E<sub>T</sub>(30), devia refletir perturbações induzidas pelo sal a nível microscópico, e marcadamente na porção fenólica. E foi investigando o comportamento halocrômico do corante E<sub>T</sub>(30) e de uma estrutura derivada deste em soluções alcoólicas de iodeto de sódio, que se pôde estabelecer um modelo halocrômico para as soluções salinas desta classe de compostos<sup>†</sup>.<sup>82</sup>

O modelo proposto por Rezende,<sup>82</sup> leva em consideração o fato de que é estabelecida uma competição entre o solvente e o corante (no seu fragmento fenólico) pela interação com o cátion após um sal ser adicionado a uma solução do corante. A competição depende da interação das três espécies presentes: solvente/sal/corante. Três casos extremos foram considerados:

(i) Interação forte do solvente com o grupo fenolato; no qual o cátion adicionado é incapaz de deslocar as moléculas de solvente da camada de solvatação do grupo fenolato, mas exerce efeitos indiretos (ou não específicos) sobre este por meio de interações com as moléculas de solvente que circundam o corante. Este caso, aplica-se quando o solvente é prótico polar, como a água ou metanol, onde fracos níveis de halocromismo serão registrados.

(ii) Interação forte do solvente com o cátion; pode ser aplicado quando o solvente é um bom doador e solvata muito bem cátions, como o dimetilsulfóxido (DMSO) e a

---

<sup>†</sup> É importante citar que a denominação betaína ou piridíniofenolatos aparece frequentemente na literatura para descrever a classe de corantes que inclui o E<sub>T</sub>(30) e seus derivados, que também não deixam de ser merocianinas, pela presença do oxigênio na porção doadora da molécula e o nitrogênio na parte receptora.



dimetilacetamida (DMA). Como resultado, o corante sofre perturbações diretas (efeitos específicos) muito fracas do cátion solvatado.

(iii) Interações fracas do solvente com o grupo fenolato e do solvente com o cátion; neste caso ocorrem fortes interações específicas entre o cátion e o grupo fenolato, que determinam um alto nível de halocromismo. Este ocorre em solventes como a acetona.

Pode-se dizer que este modelo ressalta a importância das interações específicas para uma compreensão do halocromismo, mas efeitos não específicos resultantes de mudanças induzidas pelo sal adicionado na estrutura do solvente não podem ser inteiramente excluídos.<sup>83,84</sup> Na realidade, é complicado traçar uma fronteira nítida entre estas abordagens, devido a dificuldade de estabelecer onde ou não estão ocorrendo efeitos específicos. Entretanto, as aproximações feitas resultaram num modelo de grande utilidade e que simplificou bastante o estudo do halocromismo dos piridíniofenolatos. Este fato é demonstrado pelo trabalho realizado por Reichardt, que mediu o halocromismo de soluções salinas utilizando o corante  $E_T(30)$ , e usou como solvente a acetonitrila.<sup>85</sup> A escolha deste solvente em especial, deve-se a sua alta permissividade, promovendo assim a dissociação do sal, e ao caráter de solvente aprótico que evita interações específicas corante/solvente. Os resultados obtidos foram racionalizados de acordo com o modelo proposto por Rezende, demonstrando a aplicabilidade deste.

O papel fundamental das interações específicas entre o corante e o cátion sobre o halocromismo registrado por compostos análogos ao  $E_T(30)$ , é também confirmado pela correlação linear obtida entre o grau de halocromismo induzido pelo sal e a carga efetiva dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos utilizados.<sup>85</sup> A sensibilidade desta classe de compostos para cátions pode tornar-se ainda maior pela introdução de éteres coroas na unidade fenólica, viabilizando o registro qualitativo e quantitativo dos metais presentes em solução.<sup>69</sup>

---

81. Oliveira, C. C. L.; Rezende, M. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **1991**, *2*, 21-24.

82. Gageiro, V.; Aillon, M.; Rezende, M. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 201-204.

83. Koppel, I. A.; Koppel, J. B. *Org. React. (USSR)* **1984**, *21*, 98 (apud. CA 1985, 103, 37044p).

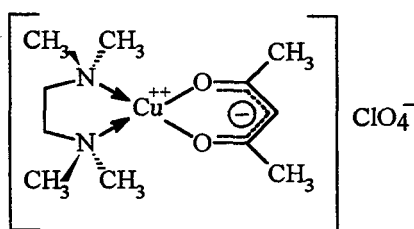
84. Harrod, W. B.; Pienta, J. *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 534.

85. Reichardt, C.; Asharin-Fard, S.; Schäfer, G. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 143-147.

Como visto até aqui, as interações específicas entre o corante halocrômico e os íons presentes em solução precisam ser necessariamente consideradas nos estudos que tentam determinar a polaridade de soluções salinas. Interpretações completamente errôneas e valores incorretos de polaridade podem ser obtidos caso estas interações sejam ignoradas. De fato, como será mostrado adiante, valores contraditórios de polaridade podem ser derivados para a mesma solução dependendo das interações que ocorrem em solução.

Objetivando esclarecer tais diferenças, propõe-se aqui o estudo comparativo do comportamento halocrômico de dois corantes nas mesmas soluções salinas. Os resultados obtidos serão analisados e discutidos em termos das interações que podem estar ocorrendo em cada sistema. Estes estudos, visam distinguir duas formas complementares de halocromismo, bem como destacar a importância de se levar em consideração as interações que ocorrem nestes sistemas de três componentes para uma melhor compreensão dos valores de polaridade obtidos.

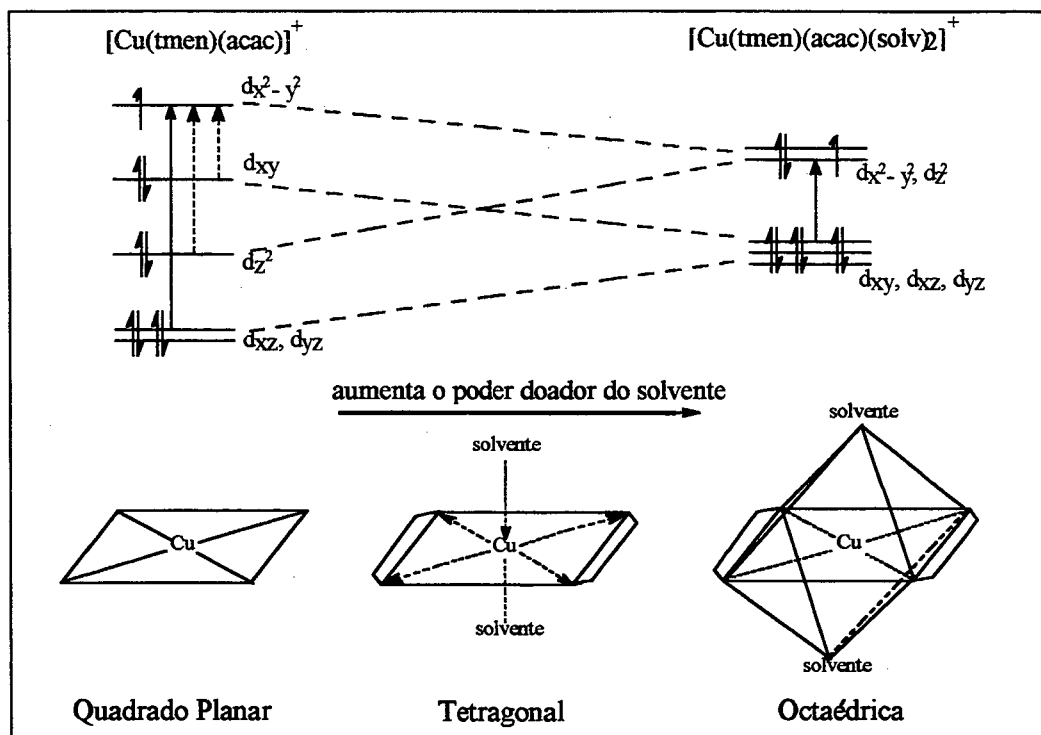
Para estes estudos, foram escolhidos dois compostos solvatocrômicos bastante conhecidos. O primeiro deles, o perclorato de N,N,N',N'-tetrametiletenodiaminoacetilacetato de cobre (II) ( $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]\text{ClO}_4$ ) (4) foi introduzido em 1972 por Fukuda e Sone.<sup>86</sup>



4

Este composto exibe solvatocromismo positivo, e os estudos realizados em vários solventes mostraram que as energias para a banda de maior comprimento de onda correlacionam-se muito bem com os correspondentes números doadores (DN) dos solventes. Os efeitos do solvente sobre o complexo de cobre (4) podem ser descritos pela formação de um complexo 2:1 entre as moléculas do solvente doador e o centro de coordenação do íon metálico.<sup>59</sup> A Figura 1 representa estes efeitos à luz da teoria do orbital molecular. O quelato catiônico é solvatado axialmente, de forma que

o complexo quadrado planar original é distorcido para a estrutura tetragonal, e eventualmente para uma configuração aproximadamente octaédrica, dependendo da capacidade doadora do solvente. Nesta sequência, a cor das soluções do complexo metálico muda drasticamente, de acordo com as variações nas energias necessárias para as transições eletrônicas.



**Figura 1:** Efeitos do solvente sobre a estrutura e os níveis de energia do complexo de cobre (4), com o aumento do poder doador do solvente.

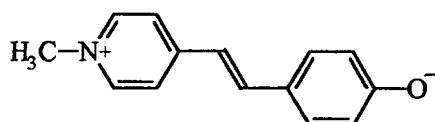
Estudos mostraram que o espectro de absorção deste composto é também sensível à natureza do contra ânion presente.<sup>59,86</sup> Esta propriedade foi utilizada para estabelecer o número doador de vários ânions em soluções de 1,2-dicloroetano.<sup>87</sup> O potencial deste composto como um indicador para a propriedade doadora do solvente ( $\beta$  como definido pela equação de Kamlet e Taft), foi recentemente enfatizado.<sup>88</sup>

86. Fukuda, Y.; Sone, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 465-469.

87. Linert, W.; Jameson, R. F.; Taha, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3181-3186.

88. Migron, Y.; Marcus, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **1991**, *4*, 310-314.

Para o estudo comparativo proposto, foi escolhido também a merocianina de Brooker, a 1-metil-4-[(4-oxocicloexadienilideno)etilideno]-1,4-di-hidropiridina (**5**). Este é um exemplo clássico de composto que exhibe solvatocromismo reverso, apresentando solvatocromismo positivo em solventes de baixa polaridade e negativo em meio mais polar. Esta característica, compartilhada com outras azo merocianinas,<sup>89</sup> tem sido racionalizada por meio de cálculos semi-empíricos de orbital molecular.<sup>55</sup>



**5**

A merocianina (**5**) inclui-se em um grande grupo de compostos solvatocrômicos, onde encontra-se também o corante E<sub>T</sub>(30), sendo que todos possuem o fenolato como o fragmento doador da molécula. As energias da banda de transferência de carga destes compostos tendem a correlacionar-se com as propriedades receptoras do meio.

A fim de comparar o efeito detectado por estes dois indicadores, pretende-se trabalhar em diferentes solventes orgânicos e na presença de concentrações crescentes de eletrólito. Viabilizando assim o estudo sistemático das interações corante/sal em solução, e possibilitando, mediante a análise do sistema de três componentes traçar um paralelo entre o solvatocromismo e o halocromismo. O modelo de halocromismo proposto para os piridíniofenolatos<sup>82</sup> pode também ser testado para estes sistemas.

## Parte Experimental

O complexo de cobre (**4**) foi preparado de acordo com o procedimento descrito por Fukuda e Sone.<sup>86</sup> A caracterização dos cristais violetas obtidos consistiu de medidas de absorção em alguns solventes. Tanto a posição das bandas solvatocrômicas quanto seus coeficientes de extinção coincidiram com os valores de literatura,<sup>86</sup> comprovando a natureza e pureza do composto.

A merocianina (5) foi obtida pela condensação do iodeto de 1-metil-4-picolíneo com o p-hidroxibenzaldeído (usando a piperidina como catalisador), seguida da desprotonação por tratamento com hidróxido de sódio.<sup>27</sup> A caracterização se deu novamente pela medida dos máximos de absorção da banda solvatocrômica em vários solventes e comparação com os valores já descritos.<sup>90</sup>

A concentração do corante em todas as soluções investigadas foi de  $2 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  para o composto 4 e de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  para o composto 5. Como a merocianina (5) é extremamente sensível a traços de ácidos, todas as medidas com este composto foram feitas na presença de hidróxido de sódio ( $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), garantindo assim a sua desprotonação.<sup>90,91</sup> Esta concentração de hidróxido não causou nenhum deslocamento da banda solvatocrômica nos sistemas estudados.

As medidas espectrais foram realizadas em um espectrofotômetro Beckman DU-65 UV/Vis, equipado com células termostalizadas.

Os sais inorgânicos de pureza analítica, iodeto de sódio (Merck) e perclorato de lítio (Fluka), foram secados sobre vácuo em um equipamento de Abderhalden a  $100^{\circ}\text{C}$  por 1 hora. Os solventes foram secados e destilados sobre peneira molecular. O grau de pureza dos solventes foi confirmado com o corante  $E_T(30)$ , por intermédio da medida do máximo de absorção da banda solvatocrômica e posterior comparação com os valores da escala  $E_T(30)$  de polaridade.

As energias de transferência de carga ( $E_T$ ) foram calculadas a partir do máximo de absorção da banda de maior comprimento de onda que aparece na região visível do espectro (banda solvatocrômica ou halocrômica) segundo a relação:

$$E_T \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} = 28590 / \lambda_{\text{máx}}$$

Para uma dada concentração de sal,  $\Delta E$  é a diferença entre as energias de absorção da banda em questão na presença e na ausência de sal.

---

89. Buncel, E.; Rajagopal, S. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 798-809.

90. Jacques, P. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5535-5539.

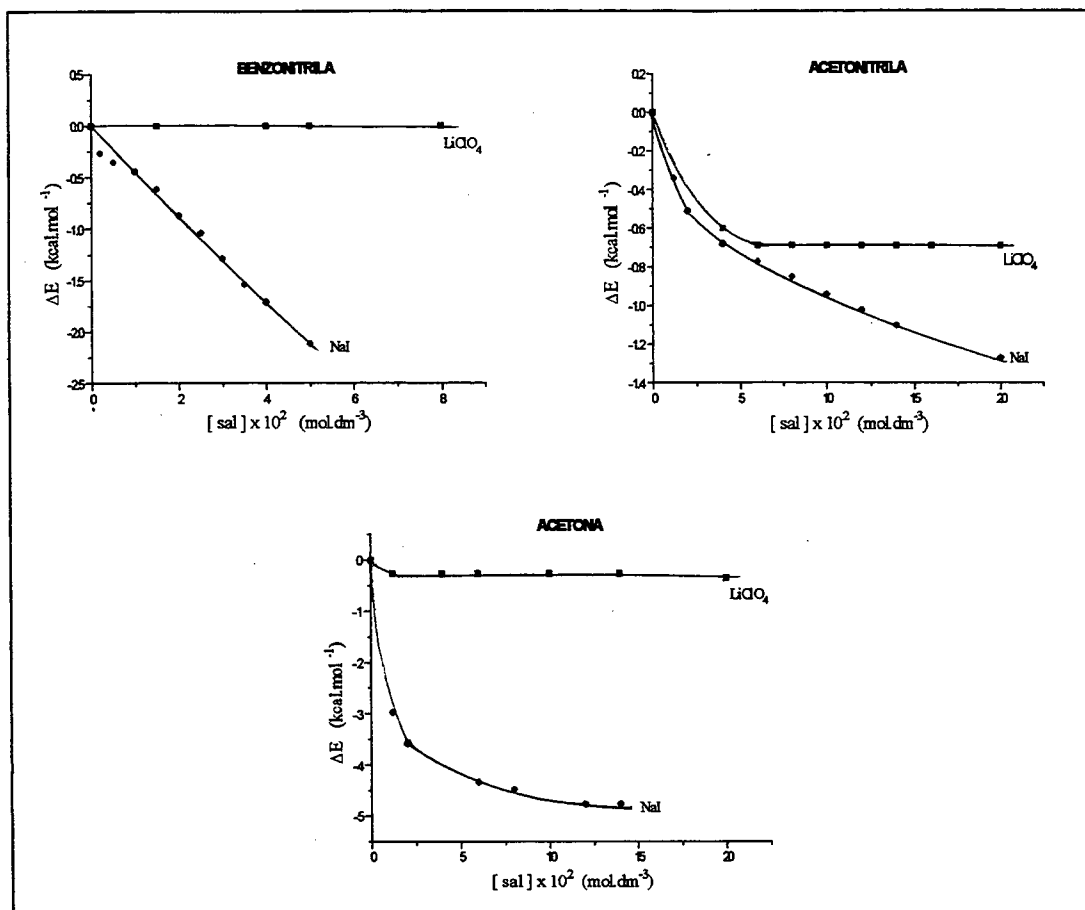
91. Minch, M. J.; Shah, S. S. *J. Org. Chem.* 1979, 44, 3252-3255.

## Resultados e Discussão

Os espectros de absorção eletrônica na região visível (UV/Vis) das soluções salinas contendo os corantes **4** e **5** foram efetuados a 25°C para diferentes concentrações de eletrólito. Nestes estudos, empregou-se soluções de iodeto de sódio e perclorato de lítio em acetona, acetonitrila, benzonitrila e dimetilformamida (DMF). Nestes quatro solventes, o complexo de cobre (**4**) exibiu um halocromismo positivo, ou seja, a banda solvatocrômica sofreu mudanças batocrômicas pela adição de NaI ou LiClO<sub>4</sub>. Já a merocianina (**5**) registrou em todos os casos, um halocromismo negativo.

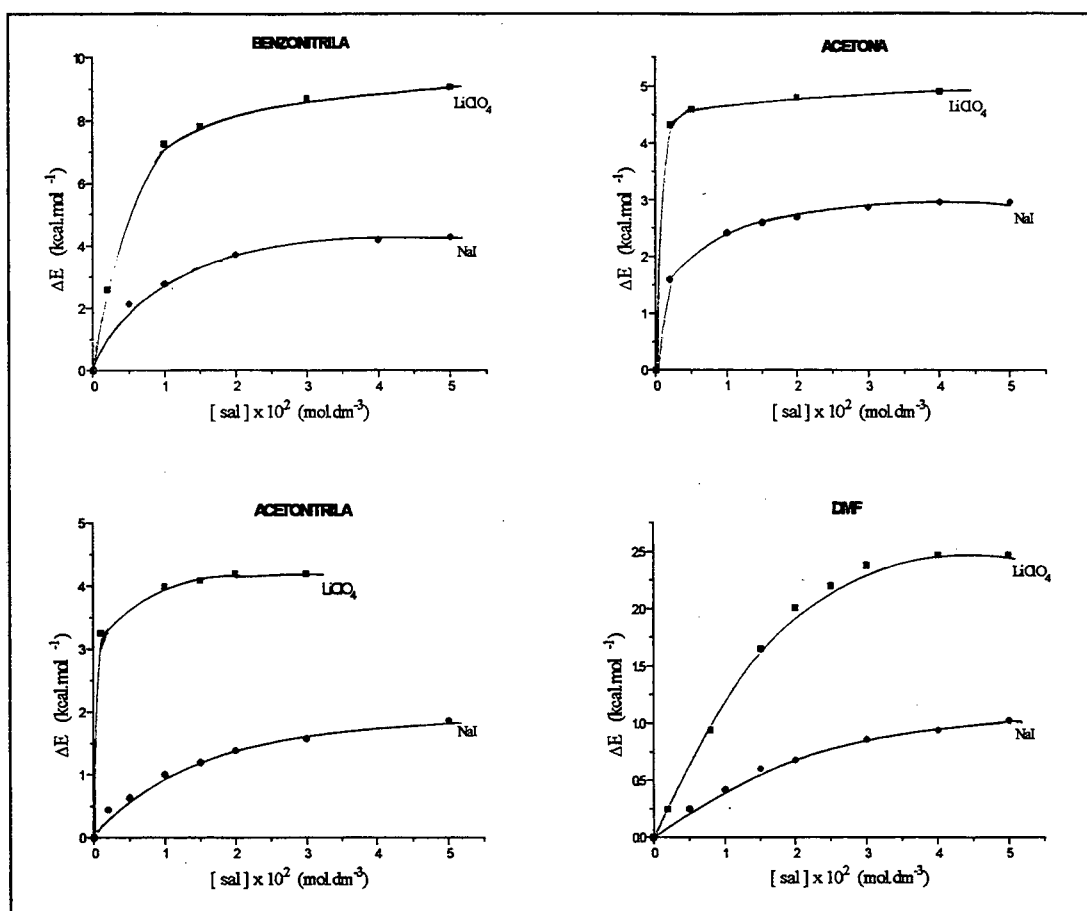
Os resultados obtidos podem ser comparados em um gráfico da variação da energia ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica causada pela adição do eletrólito versus a concentração de sal adicionada. As tendências relativas observadas para os dois sais em um dado solvente na presença dos compostos **4** e **5**, podem ser vistas nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Para o complexo do cobre (**4**), a adição de iodeto de sódio em todos os solventes sempre causou uma mudança halocrômica maior do que a adição de perclorato de lítio (Fig. 2). Esta situação foi oposta quando o indicador utilizado era a merocianina (**5**), conforme visto na Figura 3. Desde que a posição do máximo de absorção da banda solvatocrômica destes corantes tem sido proposta como uma medida da polaridade do meio, obtém-se valores contraditórios segundo estas observações. Para uma mesma concentração salina em um dado solvente, as soluções de iodeto de sódio são mais “polares” do que as de perclorato de lítio quando o corante **4** é o indicador e menos “polares” quando o composto **5** é o indicador. Contudo, estas aparentes contradições podem facilmente ser compreendidas se forem consideradas as interações predominantes em cada caso, e que determinam o grau de halocromismo registrado.



**Figura 2:** Diferenças na energia de absorção ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica do composto 4 em vários solventes, como uma função da concentração de NaI e NaClO<sub>4</sub> adicionada.  
Obs: É importante notar as diferenças nos valores de ( $\Delta E$ ) em cada um dos solventes.

O halocromismo do complexo de cobre (4) (Figura 2) surge a partir de uma modificação de sua estrutura quadrado planar original pela ação da fração aniônica do sal, que atua como se fosse um ligante axial. Este efeito é semelhante ao do solvente, que foi apresentado e discutido na Figura 1. Quando o sal é adicionado ao meio, constituído do solvente e do corante, uma competição é estabelecida entre as moléculas do solvente e os ânions solvatados por esta ligação axial com o centro metálico do complexo. Portanto, o ânion é quem determinará o grau de halocromismo registrado pelo composto 4. E, a maior polaridade das soluções de iodeto de sódio apresentadas na Figura 2, simplesmente reflete o maior poder ligante do ânion iodeto quando comparado ao perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>).



**Figura 3:** Diferenças na energia de absorção ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica da merocianina (5) em vários solventes, como uma função da concentração de NaI e  $\text{NaClO}_4$  adicionada.

Em contraste, o comportamento halocrômico da merocianina (5) (Figura 3) será determinado principalmente por influências no fragmento fenólico de sua estrutura. Estas conclusões advêm dos estudos detalhados sobre o comportamento dos piridíniofenolatos, compostos com estrutura semelhante a merocianina (5), onde foi observado que a associação entre o cátion solvatado e a unidade fenólica destes compostos é quem determina as mudanças halocrômicas em solução.<sup>82</sup> Além da deslocalização da carga no grupo piridínio, o impedimento estérico relativo deste dificulta a associação com os ânions solvatados, justificando-se o papel predominante do cátion. Neste caso, a densidade de carga do cátion é quem determinará a força da interação com o átomo de oxigênio carregado negativamente, sendo que as espécies menores e mais duras serão ligadas mais fortemente ao grupo fenolato, e conseqüentemente induzirão maiores níveis de halocromismo. Portanto, a maior

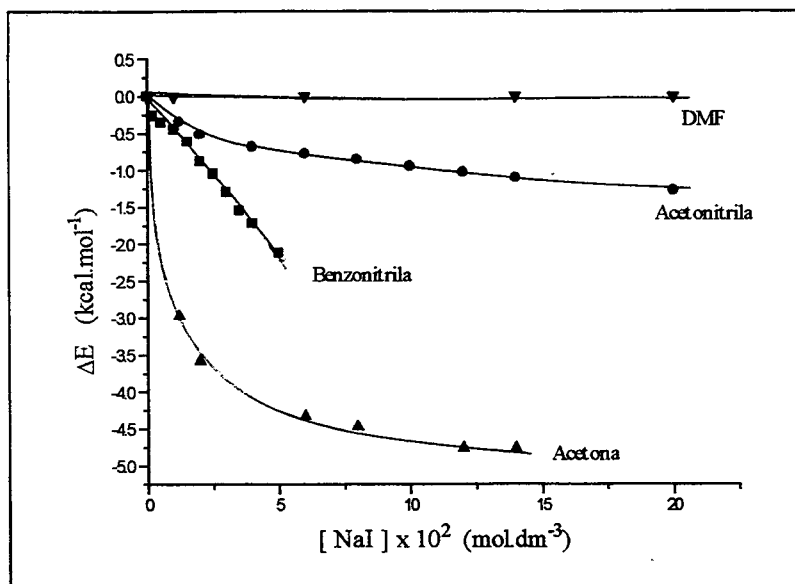


polaridade das soluções de perclorato de lítio registradas pela merocianina (5), simplesmente reflete a associação mais forte do cátion lítio (densidade de carga maior do que o sódio) com este indicador.

A partir do estudo comparativo aqui apresentado, sugere-se a classificação dos corantes em dois grupos: os que apresentam *halocromismo catiônico* e os que exibem *halocromismo aniônico*. Classificação esta dada de acordo com a fração do eletrólito que governa o nível de halocromismo. Portanto, o composto 4 é um exemplo de corante que exibe *halocromismo aniônico*, enquanto o composto 5 apresenta *halocromismo catiônico*.

Como pode ser visto nas Figuras 2 e 3, um mesmo par sal/corante pode apresentar diferentes comportamentos halocrômicos, dependendo do solvente empregado. Estas diferenças podem ser melhor visualizadas na Figura 4, que apresenta as variações de energia da banda solvatocrômica do complexo de cobre (4) causadas pela adição do iodeto de sódio, em cada um dos quatro solventes empregados. Na Figura 5 são apresentados os resultados correspondentes para a merocianina (5). A partir destes resultados, um paralelo entre halocromismo e solvatocromismo pode ser traçado. As tendências observadas podem ser compreendidas por uma análise baseada em todas as possíveis interações que surgem no sistema de três componentes constituído pelo corante, a espécie iônica dominante e o solvente.

No caso do complexo de cobre (4) (Figura 4), como já citado, a competição é estabelecida entre o ânion solvatado, que atua como o co-solvente, e as moléculas do solvente pela associação axial com o complexo. Esta situação é análoga às mudanças solvatocrômicas observadas para o mesmo corante em misturas binárias de solventes, na qual a proporção do co-solvente mais polar é aumentada. Pela variação da posição da banda solvatocrômica do composto 4 em misturas de nitrometano com DMF,<sup>92</sup> um gráfico de variação de energia ( $\Delta E$ ) contra a fração molar de DMF pôde ser desenhado. A curva obtida desta forma se assemelha àquelas apresentadas nas Figuras 4 e 5. Um comportamento semelhante foi registrado em misturas envolvendo acetona/metanol e acetonitrila/etanol.<sup>93</sup> Nestes casos, a adição do álcool para as



**Figura 4:** Mudanças halocrômicas do corante 4 nos vários solventes empregados, na presença de concentrações crescentes de NaI.

soluções do composto 4 em acetona ou acetonitrila foi acompanhada por um solvatocromismo positivo. As mudanças foram maiores para soluções diluídas do co-solvente mais polar, atingindo um platô quando a concentração de álcool adicionada foi suficientemente alta para deslocar completamente o outro componente (acetona ou acetonitrila) da posição axial.

Para um dado ânion, o nível de halocromismo deste sistema, é então uma função do poder doador do solvente. Uma comparação do nível de halocromismo com este poder doador pode ser feita utilizando os valores propostos por Gutmann<sup>20</sup> para os solventes aqui empregados.

Solvente	DMF	Acetona	Acetonitrila	Benzonitrila
Número Doador (DN)*	26,6	17,0	14,1	11,9

\* Valores extraídos da ref. 18, em kcal.mol<sup>-1</sup>.

92. Bourdin, D.; Lavabre, D.; Beteille, J. P.; Levy, G.; Micheau, J. C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2985.

93. Scremin, M.; Zanotto, S. P.; Machado, V. G.; Rezende, M. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 865-868.

Em DMF, um solvente fortemente doador, nenhum halocromismo é detectado pela adição de iodeto de sódio, até uma concentração de  $0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$  (Figura 4). Já em acetona, acetonitrila e benzonitrila, as mudanças halocrômicas são muito mais pronunciadas. Entretanto, em acetona o halocromismo é maior do que aquele apresentado nas duas nitrilas, ao contrário do que se esperaria segundo os valores do número doador (DN) destes solventes. De acordo com os resultados obtidos, as nitrilas estariam atuando como solventes mais doadores do que a acetona, quando o indicador é o composto 4. Isto pode de fato estar ocorrendo, uma vez que a natureza mole dos complexos de cobre II favorece a complexação com ligantes contendo nitrogênio, devido a forte interação  $\pi$  com o grupo nitrila (CN). Uma situação semelhante, envolvendo estes mesmos solventes, foi relatada para um complexo de níquel contendo os mesmos ligantes que o composto 4,<sup>94</sup> reforçando esta tese.

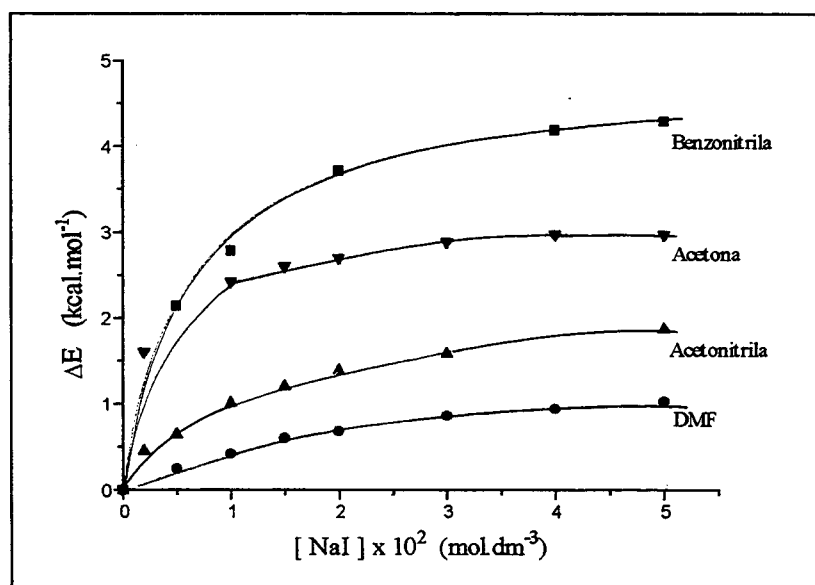


Figura 5: Mudanças halocrômicas do corante 5 nos vários solventes empregados, na presença de concentrações crescentes de NaI.

O halocromismo catiônico exibido pela merocianina (5) (Figura 5) assemelha-se ao comportamento dos piridíniofenolatos,<sup>82</sup> conforme o modelo já discutido. A Figura 5 ilustra o fato de que aqui, é o poder receptor do solvente quem determina o

94. Taha, A.; Gutmann, V.; Linert, W. *Monatsh. Chem.* 1991, 122, 327-339.

grau de halocromismo do sistema merocianina/NaI. Como a escala  $E_T(30)$  é baseada num composto que possui um grupo fenolato em sua estrutura (grupo este em que as interações são mais efetivas com os solventes receptores de elétrons), os seus valores correlacionam-se razoavelmente bem com a propriedade receptora dos solventes, e podem ser utilizados em uma comparação com o grau de halocromismo.

Solvente	Acetonitrila	DMF	Acetona	Benzonitrila
$E_T(30)^*$	45,6	43,8	42,2	41,5

\* Valores extraídos da ref. 18, em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Analisando os valores para a propriedade receptora do solvente ( $E_T(30)$ ), não é surpresa que o nível de halocromismo apresentado na Figura 5 diminuiu na ordem: benzonitrila > acetona > acetonitrila. Apenas as soluções em DMF contradizem a expectativa. Desde que o valor de  $E_T(30)$  para o DMF é menor do que o da acetonitrila, a interação daquele solvente com o indicador é mais fraca, e o eletrólito deveria causar um efeito halocrômico maior do que em acetonitrila. Entretanto, é importante levar em consideração todas as interações possíveis nestes sistemas. A “inversão” observada na comparação com os valores do poder receptor do solvente não surge devido a uma associação mais forte do DMF quando comparado a acetonitrila, para o grupo fenolato do corante. Os resultados podem ser atribuídos sim, à solvatação mais efetiva do cátion sódio pela dimetilformamida, reduzindo a aceitabilidade da espécie iônica. Consequentemente, ainda que as interações solvente/sal sejam fracas, os íons de sódio solvatados pelas moléculas de DMF serão menos capazes de induzir perturbações na unidade fenólica do indicador em solução.

Nas discussões aqui apresentadas sobre o halocromismo da merocianina (**5**), foi enfatizado o papel dominante do cátion. Há várias evidências que justificam esta abordagem, na qual a contribuição do ânion tem sido considerada desprezível: Davidson e Jencks concluíram que o halocromismo do composto **5** em soluções salinas aquosas surgia da formação de um complexo 1:1 entre o corante e apenas uma das espécies iônicas do sal, o cátion.<sup>64</sup> Os estudos sistemáticos com o corante  $E_T(30)$  em uma série de sais que possuíam o cátion em comum, levaram a conclusão de que o

efeito do ânion sobre este composto tinha uma importância mínima.<sup>62</sup> As pequenas diferenças registradas quando comparado dois sais MX e MY podem ser atribuídas ao diferente grau de dissociação destes em solução. Assim, a concentração da espécie iônica dominante  $M^+$  será ligeiramente diferente em cada caso, resultando nas pequenas mudanças observadas. De fato, quando comparamos o grau de halocromismo do corante  $E_T(30)$  em soluções alcoólicas de diferentes sais de lítio, observamos que a ordem obtida ( $LiCl < LiBr < LiI < LiClO_4$ )<sup>62</sup> esta de acordo com o grau de dissociação destes sais em solução. Outro resultado experimental a reforçar esta teoria é a ótima correlação registrada entre o grau de halocromismo induzido por iodetos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e a carga efetiva dos seus cátions.<sup>85</sup>

Caso o efeito do ânion presente em solução fosse o predominante, o íon iodeto (de natureza mole) seria o responsável pelas maiores mudanças halocrômicas quando comparado ao íon perclorato (mais duro e não associante). Os estudos em soluções alcoólicas<sup>62</sup> e os resultados aqui descritos para solventes apróticos demonstram que este não é o caso observado. Se existem contribuições do ânion para o halocromismo do composto 5 (e a denominação halocromismo catiônico, não as exclui), estas são pequenas e podem ser atribuídas a efeitos não específicos, tais como as associações iônicas em solução, e não para interações diretas com o corante.

Além dos estudos solvatocrômicos e halocrômicos discutidos, investigou-se também neste trabalho a eventual contribuição do fenômeno de agregação para as mudanças espectrais observadas em solução. Estudos neste sentido têm demonstrado que a agregação do corante pode ser acompanhada de mudanças substanciais na região visível dos espectros de absorção.<sup>95</sup> Com o intuito de testar esta possibilidade, os espectros dos compostos 4 e 5 foram registrados em várias concentrações, em todos os solventes utilizados neste estudo. Nenhuma mudança na posição do máximo de absorção foi observada. Este resultado foi considerado uma indicação de que o fenômeno de agregação era desprezível nestes meios, ou ainda, que a formação de agregados não causava mudanças na posição da banda solvatocrômica, não contribuindo portanto para o halocromismo detectado.

---

95. Buncel, E.; Kckerrow, A. J.; Kazmaier, P. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 1242.

Concluindo, o estudo comparativo aqui apresentado distingue claramente dois tipos de corantes halocrômicos. Além da distinção já existente entre halocromismo positivo e negativo, que é determinada pela polaridade relativa dos estados fundamental e excitado, são propostas as denominações *halocromismo catiônico e aniônico*. Atribui-se esta classificação de acordo com a fração do eletrólito que governa o grau de halocromismo registrado pelo indicador. A nomenclatura assim proposta chama a atenção para os tipos de interações que o soluto sofre em solução, interações estas que precisam ser bem compreendidas para não haverem contradições quanto ao uso destes compostos como indicadores de polaridade. A classificação aqui proposta pode ser estendida a outros compostos, ampliando as discussões sobre os assuntos relacionados ao fenômeno do halocromismo.

Finalmente, é importante salientar que estudos detalhados de corantes em que o ânion governa o grau de halocromismo ainda não haviam sido relatados, em contraste com os inúmeros trabalhos envolvendo corantes que exibem halocromismo catiônico.

## **Capítulo III**

**Comportamento Solvatocrômico e Halocrômico  
de uma Nova Família de Corantes:  
Merocianinas Imínicas**

## Introdução

Devido a relativa facilidade de preparar compostos que possam exibir solvatocromismo e halocromismo, inúmeros novos corantes têm sido sintetizados nas últimas décadas.<sup>32</sup> Estas sínteses são motivadas não somente pela importância ímpar destes compostos nos estudos que tentam caracterizar o meio reacional, conforme apresentado até aqui, mas também devido a suas enormes aplicações nos mais variados campos de pesquisa.<sup>96-100</sup>

Entre os corantes preparados, as *merocianinas* constituem a classe de maior interesse. Algumas de suas estruturas apresentam um forte solvatocromismo, como por exemplo a merocianina de Brooker (5), cuja banda solvatocrômica pode sofrer uma mudança significativa em sua posição ( $> 6500 \text{ cm}^{-1}$ ) dependendo do solvente utilizado.<sup>90</sup> Esta característica tem impulsionado o uso desta classe de corantes na determinação das propriedades empíricas para a polaridade dos solventes, bem como na quantificação da polaridade de soluções salinas, como foi visto no Capítulo II. Além disto, as merocianinas tem encontrado sucesso em outras áreas de estudo. Na neurofisiologia, corantes merocianínicos sensíveis a voltagem tem sido utilizados no monitoramento de redes neurais. Das centenas de compostos estudados, estes corantes são os que exibem a maior sensibilidade à voltagem.<sup>101</sup> Como as merocianinas possuem uma assimetria de carga, elas apresentam a maior hiperpolarizabilidade molecular em ópticos não-lineares detectada até hoje; aplicações envolvendo esta característica englobam o processamento de informações, circuitos integrados e cristais líquidos.<sup>97</sup> A mudança da resistência de uma dada merocianina sob irradiação, tem levado esta a apresentar um comportamento intermediário entre um isolante e um semi-condutor.<sup>102</sup>

---

96. Loew, L. M.; Scully, S.; Simpson, L.; Waggoner, A. S. *Nature* **1979**, 281, 497.

97. Williams, D. J. ed.: *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. 233, Washington, DC, 1983.

98. Meyer, P.; Maurer, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 373-381.

99. Vögtle, F.; Knops, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 958-960.

100. Clarke, R. J.; Zouni, A.; Holzwarth, J. F. *Biophys. J.* **1995**, 68, 1406-1415.

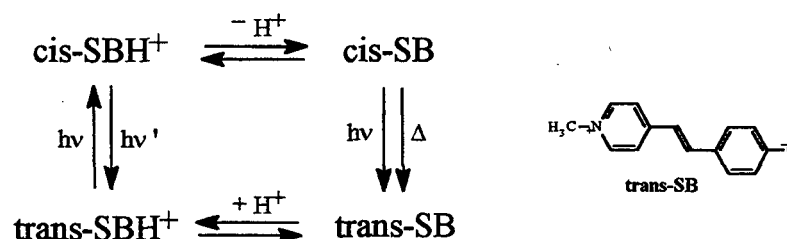
101. Grinvald, A.; Froztig, R. D.; Lieke, E.; Hildesheim, R. *Physiol. Rev.* **1988**, 68, 1285.

102. Takahashi, K.; Komura, T.; Imanaga, H. *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 12, 2226.



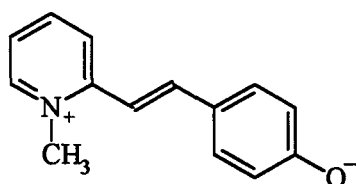
A utilização de uma merocianina específica no tratamento da leucemia também tem sido investida.<sup>103</sup> Outras merocianinas têm sido descritas como compostos fotoeletroquímicos<sup>104</sup> e fotosensores,<sup>105</sup> ou ainda como filmes delgados para a conversão de energia solar.<sup>106</sup>

Outra importante aplicação envolve a merocianina **5**, aqui representada por **SB**, que apresenta um ciclo de reações fotolíticas e fotoquímicas que pode ser usado como modelo químico para o armazenamento de informações e subsequente regeneração do transportador destas informações em sistemas biológicos (Esquema 1):<sup>107</sup>



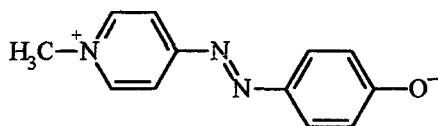
**Esquema 1**

A merocianina de Brooker (**5**), tem sido também o ponto de partida para variações estruturais, que incluem modificações nos anéis piridínio e/ou fenolato e na ponte metilênica que os une. Em geral, a síntese de novos compostos solvatocrômicos tem seguido este princípio, no qual pequenas modificações são introduzidas em uma determinada estrutura e os comportamentos em solução destas são então comparados. Seguindo esta metodologia, as propriedades solvatocrômicas do isômero **6** foram recentemente descritas.<sup>108</sup>



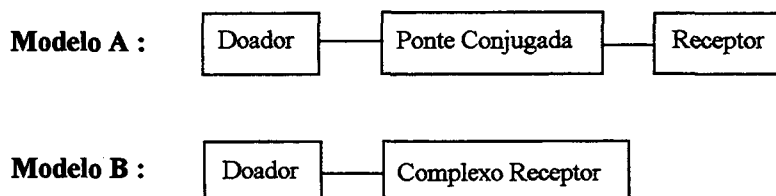
**6**

Ainda como resultado das modificações no composto **5**, Buncel estudou o solvatocromismo do corante **7**, propondo a partir deste uma nova escala, a *escala  $\pi^*$  azo* que mede a dipolaridade/polarizabilidade dos solventes.<sup>89</sup>



7

O solvatocromismo apresentado pelas azo merocianinas (compostos em que a ponte metilênica entre o grupo doador e o receptor é substituída por um grupo N=N, e. g. composto **7**), foi inicialmente e extensivamente descrito por Liptay.<sup>109</sup> Mediante comparação dos resultados obtidos para os corantes **5** e **7**, Buncel pôde racionalizar o efeito de substituição do grupo C=C (composto **5**) pelo N=N (composto **7**) em termos dos modelos **A** e **B**.<sup>42</sup>



onde: no modelo **A** a ponte conjugada é exercida pela ligação metilênica, enquanto que no modelo **B** o grupo azo (N=N) atua conjuntamente com o anel piridínio como um complexo receptor de elétrons.

103. Sieber, F.; Spivak, J. L.; Sutcliffe, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 7584.

104. Winkler, J. D.; Deshayes, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2190.

105. Kirk-Othmer, *Encycl. Chem. Technol.* **1985**, *6*, 122.

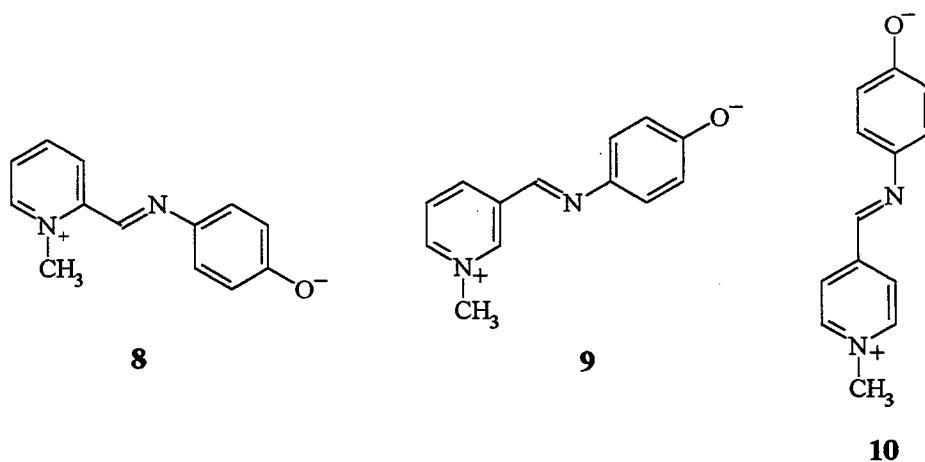
106. Arden, W.; Fromherz, P. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 372.

107. Catalán, J.; Mena, E.; Meutermans, W.; Elguero, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3615-3621.

108. Abdel-Halim, S. T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 55-57.

109. Hünig, S.; Bernhard, G.; Liptay, W.; Brenninger, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *690*, 9-32.

Entretanto, compostos de estrutura análoga a merocianina de Brooker (5), em que a ponte metilênica é substituída por uma *ligação imínica* ( $C=N$ ), não foram ainda explorados. No presente trabalho, serão preparadas e estudadas as propriedades solvatocrômicas e halocrômicas das Bases de Schiff 8 - 10, representadas aqui nas suas estruturas híbridas polares.



Estes compostos atraem o nosso interesse por várias razões. Primeiramente, a descrição das propriedades solvatocrômicas dos corantes 8 e 10 complementam os dados já existentes para os corantes 5 e 7, permitindo uma comparação na série dos corantes em que o grupo insaturado ligando o anel piridínio ao fenolato é mudado de  $HC=CH$  para  $N=N$  e  $N=CH$ . Como segundo ponto, há a esperança de obter-se com as Bases de Schiff, corantes mais solúveis em meio apolar do que o composto 5. Isto possibilitaria a observação do solvatocromismo reverso (que deve estar presente também nestes compostos) diretamente a partir das medidas espectroscópicas em solventes puros.

A existência do solvatocromismo reverso para o composto 5 tem sido amplamente discutida.<sup>90,107,110</sup> Este fenômeno “não usual”<sup>90</sup> ou “surpreendente”,<sup>18</sup> que consiste na mudança de solvatocromismo positivo para negativo com o aumento da polaridade do meio, é geralmente atribuído à contribuição das duas formas extremas de ressonância do corante 5. A estrutura quinoidal apolar, predominando em solventes de baixa polaridade, e a forma dipolar (zwitteriônica), predominando em solventes mais

---

110. Liptay, W. Z. *Naturforsch, Part A* 1965, 20, 1441-1471.

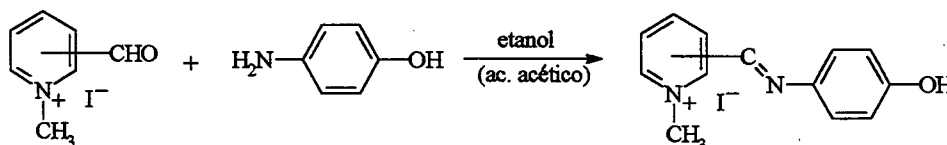
polares.<sup>18</sup> Apesar das inúmeras discussões sobre o solvatocromismo reverso do composto **5**, este efeito, previsto por cálculos semiempíricos,<sup>54,55</sup> não pode ser observado diretamente em soluções, devido a baixa solubilidade do corante em solventes apolares. Alguns autores tem recorrido ao uso de misturas binárias de solventes e extrapolação das curvas experimentais, para derivar as energias da banda solvatocrômica nos solventes puros de baixa polaridade, e assim demonstrar a existência do solvatocromismo reverso.<sup>90</sup>

Como terceiro ponto, pode ser comparado o comportamento do corante **9**, no qual a substituição isomérica na posição *meta* do anel piridínio é esperada reduzir ou até extinguir o solvatocromismo, relativo aos compostos substituídos em *orto* (**8**) e *para* (**10**). Finalmente, pode-se também estudar o comportamento halocrômico destes novos corantes, ampliando assim as discussões sobre o mesmo efeito iniciadas no Capítulo II com o halocromismo catiônico relatado para o composto **5**.

Após a síntese destes compostos, far-se-á medidas espectroscópicas (UV/Vis) em vários solventes puros (estudos solvatocrômicos), bem como na presença de concentrações crescentes de eletrólitos (estudos halocrômicos). Os resultados serão também discutidos à luz dos cálculos de orbital molecular, que tentarão racionalizar as tendências observadas.

## Parte Experimental

As merocianinas imínicas **8-10** foram preparadas em sua forma protonada pela reação de condensação da 4-hidroxianilina com os correspondentes piridiniocarboxaldeídos N-metilados:



Inicialmente, os piridiniocarboxaldeídos foram N-metilados pela reação com o iodometano.<sup>111</sup> O produto obtido, iodeto de N-metil-X-formilpiridínio (0,5 g, 2 mmol), e a 4-hidroxianilina (0,22 g, 2 mmol) foram dissolvidos em 15 mL de etanol, e adicionou-se algumas gotas de ácido acético glacial. Esta solução foi aquecida em um banho de água (80-90°C) por 15 minutos. Após o resfriamento, o produto precipitou, sendo coletado e recristalizado em etanol absoluto. Desta forma foram obtidos os compostos **8** - **10** em sua forma protonada. Os mesmos foram caracterizados por <sup>1</sup>H RMN, ponto de fusão e análise elementar.

**Composto 8 protonado = Iodeto de N-metil-[2-(4-hidroxifeniliminometil)]piridínio:**

- Rendimento 80%; ponto de fusão 209-211°C
- Análise elementar: teórico C 45,88; H 3,82; N 8,23 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>2</sub>O)  
experimental C 46,0; H 3,8; N 8,0
- <sup>1</sup>H RMN (δ<sub>H</sub>(<sup>2</sup>H<sub>6</sub> DMSO)): 4,60 (3H, s, N-Me); 6,85 (2H, d, J8, CH aromático orto ao OH); 7,55 (2H, d, J8, CH aromático meta ao OH); 8,1-8,2 (1H, m, piridínio); 8,6-8,7 (2H, m, piridínio) e 8,9-9,1 (2H, m, HC=N e CH orto ao N-Me)

**Composto 9 protonado = Iodeto de N-metil-[3-(4-hidroxifeniliminometil)]piridínio:**

- Rendimento 83%; ponto de fusão 200-202°C
- Análise elementar: teórico C 45,88; H 3,82; N 8,23 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>2</sub>O)  
experimental C 45,7; H 3,8; N 8,0
- <sup>1</sup>H RMN (δ<sub>H</sub>(<sup>2</sup>H<sub>6</sub> DMSO)): 4,25 (3H, s, N-Me); 6,60 (2H, d, J8, CH aromático orto ao OH); 7,15 (2H, d, J8, CH aromático meta ao OH); 7,8-8,1 (1H, m, piridínio); 8,5-8,9 (3H, m, piridínio) e 9,2 (1H, s, HC=N)

---

111. Ginsburg, S.; Wilson, I. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 481.

**Composto 10 protonado = Iodeto de N-metil-[4-(4-hidroxifeniliminometil)]piridínio:**

- Rendimento 85%; ponto de fusão 225-227°C
- Análise elementar: teórico C 45,88; H 3,82; N 8,23 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>2</sub>O)  
experimental C 45,7; H 3,8; N 7,9
- <sup>1</sup>H RMN ( $\delta_{\text{H}}$ (<sup>2</sup>H<sub>6</sub> DMSO)): 4,35 (3H, s, N-Me); 6,75 (2H, d, J8, CH aromático orto ao OH); 7,45 (2H, d, J8, CH aromático meta ao OH); 8,40 (2H, d, J7, CH piridínio meta ao N-Me); 8,9 (1H, s, CH=N) e 9,1 (2H, d, J7, CH piridínio orto ao N-Me)

Os pontos de fusão foram obtidos em um equipamento tipo Koffler da Microquímica. Os espectros de ressonância de hidrogênio (<sup>1</sup>H RMN) foram registrados em um Espectrômetro Varian 60 MHz, sendo que o tetrametilsilano foi usado como referência interna. Já as medidas espectrais de UV/Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Beckmann DU-65 equipado com células termostatizadas, ajustadas para 25°C em todas as medidas.

*Medidas solvatocrômicas e halocrômicas* - Todos os solventes empregados, de pureza analítica, foram redestilados antes do uso sobre peneira molecular.

Os corantes 8 - 10 foram gerados *in situ* pela adição de KOH para as soluções orgânicas dos correspondentes compostos protonados. A concentração dos corantes ficou entre  $5,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> em todos os solventes estudados. Em alguns dos solventes de baixa polaridade, houve a necessidade de sonicar as soluções afim de obter a coloração característica dos corantes desprotonados. A concentração de hidróxido de potássio em água, metanol e etanol foi da ordem de  $10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup>. A variação desta concentração nas soluções aquosas ou alcoólicas dos corantes não causou nenhum efeito sobre a posição da banda de maior comprimento de onda. Em solventes de baixa polaridade, empregou-se também a trietilamina como agente desprotonante para os corantes. Observou-se que os comprimentos de onda máximos coincidiram com os valores obtidos quando a desprotonação ocorreu por meio do KOH. Estas observações indicaram que o efeito halocrômico causado pela concentração de KOH utilizada na desprotonação, era desprezível.

Os espectros de absorção eletrônica foram imediatamente registrados após o preparo das soluções.

Para os estudos halocrômicos, preparou-se as soluções salinas de maior concentração adicionando-se o eletrólito para uma solução estoque do corante. As diluições foram realizadas com a mesma solução estoque, mantendo assim a concentração do corante constante em todos os casos.

As energias de transferência de carga foram calculadas a partir dos máximos de absorção ( $E_T = 28590/\lambda_{\max}$ ), e  $\Delta E$  corresponde a variação desta energia na presença e ausência de sal, conforme já descrito no Capítulo II.

*Cálculos semiempíricos* - Estes foram realizados utilizando-se o pacote de cálculos teóricos MOPAC 6.0. As geometrias dos compostos foram primeiramente otimizadas pelo método AM1.<sup>112</sup> A única restrição imposta foi a planaridade entre os dois anéis aromáticos (piridínio e fenolato). As estruturas dipolares dos compostos **8** e **9** foram geradas pela otimização da geometria destes corantes na proximidade (2 pm de distância do átomo de oxigênio) de uma carga pontual (+2).

---

112. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.

## Resultados e Discussão

O comportamento solvatocrômico dos corantes imínicos (**8-10**) foi investigado em solventes polares próticos, polares apróticos e apolares. O comprimento de onda máximo da banda solvatocrômica nos vários solventes é apresentado na Tabela 1.

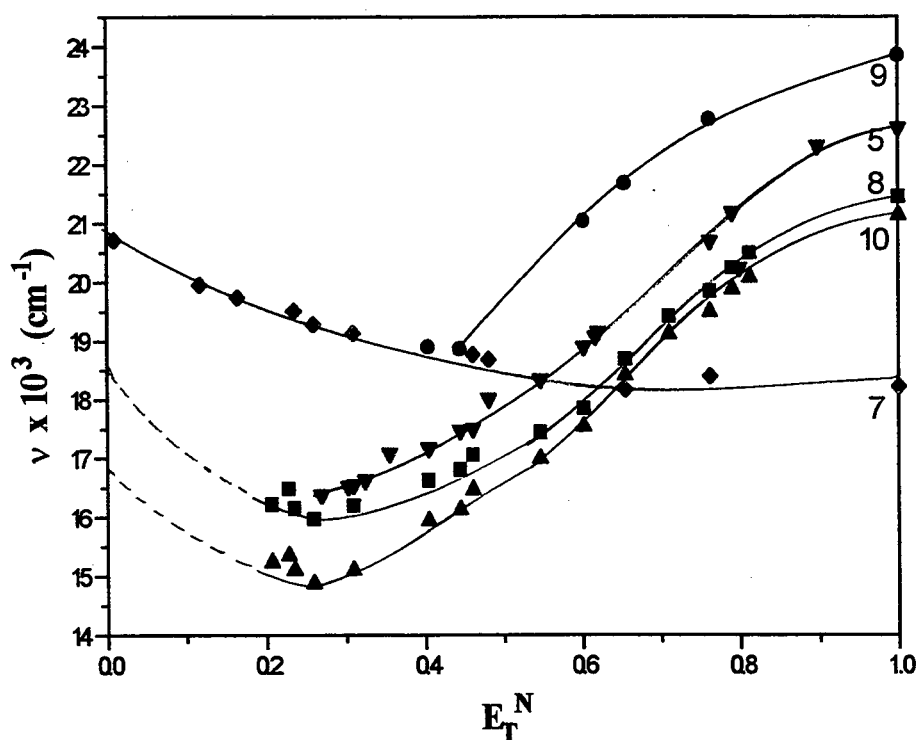
**Tabela 1:** Posição dos valores de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) da banda de maior comprimento de onda dos corantes **8 - 10** em diferentes solventes.

Solvente	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$		
	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
Água	466	419	473
1,2,3-Propanotriol	488	--	498
1,2-Etanodiol	494	--	503
Metanol	504	439	513
Etanol/Água (80:20)	515	--	523
Etanol	535	461	543
1-Butanol	560	475	570
2-Propanol	573	--	588
Acetonitrila	586	--	607
Dimetilsulfóxido	595	530	620
Dimetilformamida	601	529	627
Diclorometano	617	--	662
Clorofórmio	626	--	672
2-Metilpiridina	619	--	662
Acetato de etila	606	--	651
Tetraidrofurano	616	--	656

Como pode ser observado para a maior parte dos solventes empregados, ocorrem deslocamentos hipsocrômicos com o aumento da polaridade do solvente. Estes novos corantes exibem portanto um solvatocromismo negativo em solventes de média para alta polaridade. Um ponto de inflexibilidade pode também ser detectado



para os compostos **8** e **10** na região de polaridade correspondente ao clorofórmio. Uma melhor visualização do comportamento solvatocrômico destes corantes em solução pode ser obtida em um gráfico do número de onda ( $\nu$ ) da banda solvatocrômica versus a polaridade destes solventes. Aqui foram utilizados os valores normalizados ( $E_T^N$ )<sup>18</sup> da escala de polaridade proposta por Reichardt.<sup>31</sup> A Figura 1 contém os resultados para os corantes imínicos **8** - **10**, além da merocianina de Brooker (**5**) e da azo merocianina (**7**), que foram incluídos no mesmo gráfico possibilitando uma comparação do efeito de substituição da ponte conjugada entre os anéis doadores e receptores de elétrons.



**Figura 1:** Variação do número de onda ( $\nu$ ) da banda solvatocrômica dos corantes **5** e **7** - **10** com a polaridade do solvente ( $E_T^N$ ). Os dados para os compostos **5** e **7** foram retirados das referências 90 e 89, respectivamente.

As curvas para os compostos **5**, **7**, **8** e **10** representam a interpolação dos dados obtidas por um polinômio de terceira ordem. Os coeficientes para a equação polinomial são os seguintes:

$$v = a + b(E_T^N) + c(E_T^N)^2 + d(E_T^N)^3$$

composto **5**:  $a = 17820$ ,  $b = -13790$ ,  $c = 37700$ ,  $d = -18990$ ;

composto **7**:  $a = 20806$ ,  $b = -78177$ ,  $c = 75639$ ,  $d = -22509$ ;

composto **8**:  $a = 18710$ ,  $b = -20660$ ,  $c = 47130$ ,  $d = -23660$ ;

composto **10**:  $a = 17040$ ,  $b = -17910$ ,  $c = 46520$ ,  $d = -24490$ .

O solvatocromismo reverso das merocianinas imínicas **8** e **10** torna-se evidente na Figura 1, na qual ocorre um mínimo nos solventes de baixa polaridade ( $E_T^N \cong 0,26$ ). Para o composto **9**, não foi possível gerar qualquer espécie colorida a partir do composto protonado em solventes de polaridade mais baixa que a dimetilformamida ( $E_T^N = 0,404$ ), restringindo assim o número de solventes estudados. Isto deve-se a insolubilidade deste composto nos solventes mais apolares, problema este que parece uma limitação comum da família das merocianinas. Jacques,<sup>90</sup> conseguiu valores experimentais para as energias de transição da merocianina **5** em solventes com  $E_T^N \geq 0,270$ , de forma que apenas a parte da curva correspondente ao solvatocromismo negativo pôde ser desenhada na Figura 1 com os seus dados (como já comentado, o solvatocromismo reverso previsto por cálculos teóricos para este corante não pode ser observado a partir das medidas em solventes puros). A mesma limitação de solubilidade foi encontrada por Abdel-Halim,<sup>108</sup> quando do estudo do solvatocromismo do isômero **6** em solventes de baixa polaridade.

Os dados aqui apresentados para os novos corantes solvatocrômicos (**8** e **10**), representam portanto um progresso nos estudos solvatocrômicos, desde que o solvatocromismo reverso destas merocianinas imínicas pode ser registrado diretamente a partir das medidas espectrais em solventes puros. Esta não é a primeira vez que este fenômeno é registrado diretamente, uma vez que o solvatocromismo da azo merocianina **7** descrito por Buncel<sup>89</sup> também apresentou este comportamento de inversão. Entretanto, conforme já destacado,<sup>42</sup> o composto **7** constitui uma classe diferente de espécies moderadamente dipolares, ao contrário do caráter altamente dipolar do corante **5**. Isto pode ser confirmado na Figura 1, onde o comportamento solvatocrômico do composto **7** difere substancialmente daquele apresentado pelos compostos **5**, **8** e **10**.

A baixa solubilidade destes compostos em solventes apolares não é o único obstáculo para a obtenção dos dados na parte da Figura 1 onde os corantes deveriam exibir solvatocromismo positivo. O aparecimento, em solventes de baixa polaridade, de outras bandas no espectro visível tem sido observado e discutido sistematicamente para o composto **5** e compostos aparentados.<sup>107,113-115</sup> Este mesmo fenômeno foi observado nas medidas espectrais dos corantes imínicos **8** e **10**. A banda solvatocrômica do composto **10**, por exemplo, em uma mistura de DMF-CCl<sub>4</sub> sofreu mudanças batocrômicas com o aumento da porcentagem do co-solvente menos polar (CCl<sub>4</sub>). Estas mudanças foram acompanhadas pelo aparecimento de um ombro na banda solvatocrômica, em comprimentos de onda menores que o máximo de absorção, que eventualmente evoluiu para uma segunda banda, tornando ambíguo o registro da banda solvatocrômica nos solventes apolares.

Neste trabalho, a banda de maior comprimento de onda na região visível do espectro tem sido considerada a banda solvatocrômica “verdadeira”. Os valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  nos solventes de baixa polaridade listados na Tabela 1 correspondem a esta banda.

Várias interpretações para o aparecimento de múltiplas bandas em soluções de baixa polaridade destas merocianinas têm sido propostas.<sup>107,109,113-115</sup> Contudo, a origem de tal efeito não parece ter sido ainda estabelecida. Este problema é interessante, na medida que algumas interpretações tem induzido autores a negar a existência de qualquer solvatocromismo reverso intrínseco nestes corantes.<sup>107,114</sup> Isto ascende a questão sobre a veracidade do solvatocromismo positivo para estes corantes na região de baixa polaridade. Evidentemente, há a necessidade de investigações adicionais para o esclarecimento do efeito de múltiplas bandas. Portanto, temos sido cuidadosos no desenho das curvas na Figura 1, fazendo a distinção entre os dados experimentais registrados em solventes de média para alta polaridade (linha contínua) e a porção extrapolada (linha tracejada), onde um solvatocromismo positivo deveria (ou poderia) ser observado.

---

113. Gruda, I.; Bolduc, F. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3300-3305.

114. Niedbalska, M.; Gruda, I. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 691-695.

115. Tsudaka, M.; Mineo, Y.; Itoh, K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7989.

### Cálculos teóricos

As geometrias dos compostos estudados foram otimizadas pelo método AM1, e então utilizadas para alimentar o programa INDO/CI<sup>116</sup> que inclui um total de 199 configurações. Estas configurações surgem a partir de todas as possíveis excitações de um elétron dos orbitais moleculares ocupados (OMs 23-40) para os orbitais moleculares virtuais (OMs 41-51). Desta forma foi possível determinar a energia da transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , que corresponde à diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO). A Tabela 2 apresenta os números de onda para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  dos corantes **5**, **7**, **8** e **10** obtidos com o programa INDO/CI. Estes resultados referem-se a estrutura apolar, ou seja, a forma quinoidal de cada corante, conforme pôde ser confirmado pelas distâncias das ligações em cada caso.

**Tabela 2:** Valores dos números de onda para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  dos vários corantes em solvente apolar ( $E_T^N = 0.0$ ).

Corante	$\nu \times 10^3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	Experimental	Calculado
<b>5</b>	16,89 <sup>a</sup>	20,92
<b>7</b>	20,73 <sup>b</sup>	21,26
<b>8</b>	18,71 <sup>c</sup>	19,63
<b>10</b>	17,04 <sup>c</sup>	19,54

<sup>a</sup>Valor extrapolado em cicloexano, ref. 90. <sup>b</sup>Valor em hexano, ref. 89.

<sup>c</sup>Valor extrapolado a partir do polinômio de terceira ordem (Figura 1).

Os valores experimentais contidos na Tabela 2 foram obtidos por extrapolação dos dados experimentais, ou a partir de medidas espectroscópicas em solventes com valores de  $E_T^N$  tão próximos a zero quanto possíveis.

A energia de transição calculada para o composto **5**,  $20,92 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (2,59 eV) pode ser comparada favoravelmente com o valor de  $23,79 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (2,95 eV) encontrado por Botrel *et al.*,<sup>54</sup> valor que segundo os autores deve estar em torno de 1 eV acima do correto. O resultado aqui encontrado também é melhor do que os

valores determinados por Catálan *et al*<sup>107</sup> ( $22,17 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) e por Luzhkov e Warshel<sup>117</sup> ( $21,87 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Se as tendências apresentadas na Figura 1 para a porção mais polar das curvas forem mantidas na região apolar, de forma que as extrapolações dos valores apresentados na Figura 1 para solventes apolares ( $E_T^N$  tendendo a zero) forem corretas, o número de onda ( $\nu$ ) da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  para a forma quinoidal dos corantes estudados deveria aumentar na ordem:  $10 < 8 < 5 < 7$ . Esta é a ordem dos valores de  $\nu$  calculados na Tabela 2. Com exceção do composto **5**, cujo valor foi obtido por meio de um polinômio de segunda ordem, esta também é a ordem dos valores “experimentais” listados na Tabela 2.

Da análise da Figura 1, torna-se clara a similaridade entre os comportamentos solvatocrômicos da merocianina **5** com as imino merocianinas **8** - **10**. Para os compostos com substituição *orto* (**8**) e *para* (**10**) esta semelhança é mais evidente que no caso do composto **9**, onde a conjugação direta entre o grupo doador e receptor de elétrons é dificultada pela substituição *meta* no anel piridínio.

A substituição de um CH na ponte metilênica do composto **5** por um átomo de nitrogênio, fornecendo assim o composto **10**, deveria acarretar pequenas mudanças qualitativas no solvatocromismo destes substratos.<sup>42</sup> Esta afirmação é confirmada pelas curvas da Figura 1. Além disso, nota-se que para um dado solvente, as merocianinas imínicas **8** e **10** absorvem em números de onda menores (menor energia para a transição eletrônica) do que o corante **5**. As energias de transição aumentam na ordem  $10 < 8 < 5$ . Uma comparação dos orbitais HOMOs e LUMOs destes compostos poderia ajudar a esclarecer as razões para estas diferenças.

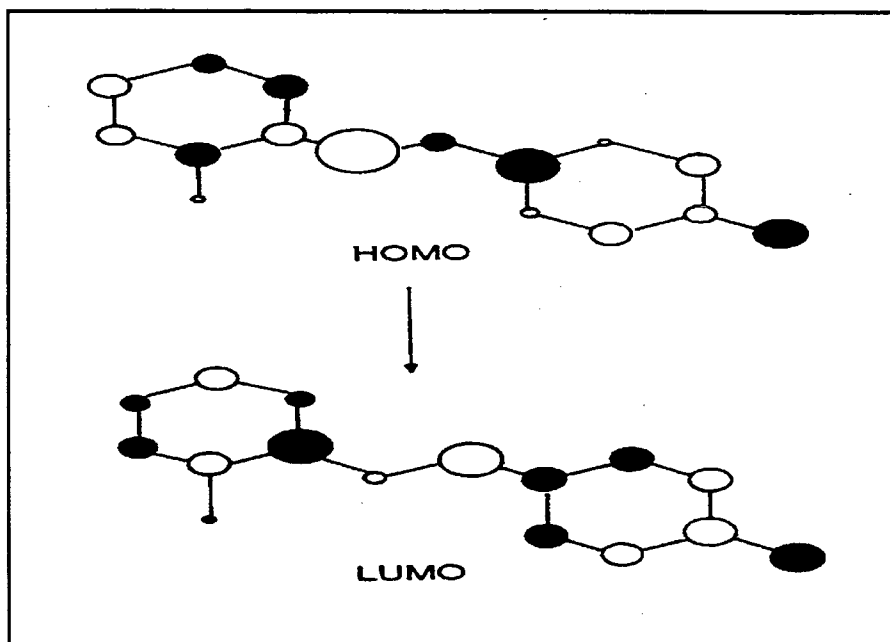
Os cálculos teóricos mostraram que em todos os casos, a maior contribuição (92-96%) para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  surge da promoção de um elétron do orbital molecular 40 (HOMO) para o orbital 41 (LUMO). Desta maneira é correto afirmar que a análise da absorção solvatocrômica destes corantes pode ser efetuada em termos de seus orbitais HOMOs e LUMOs. A Figura 2 fornece os coeficientes dos orbitais

---

116. Zerner, M. C.; Ridley, J. E. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111.

117. Luzhkov, V.; Warshel, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4491.

atômicos do HOMO e LUMO do composto **8**. Esta distribuição é bastante similar ao padrão exibido pelo composto **5**, descrito por Botrel e colaboradores.<sup>54</sup>

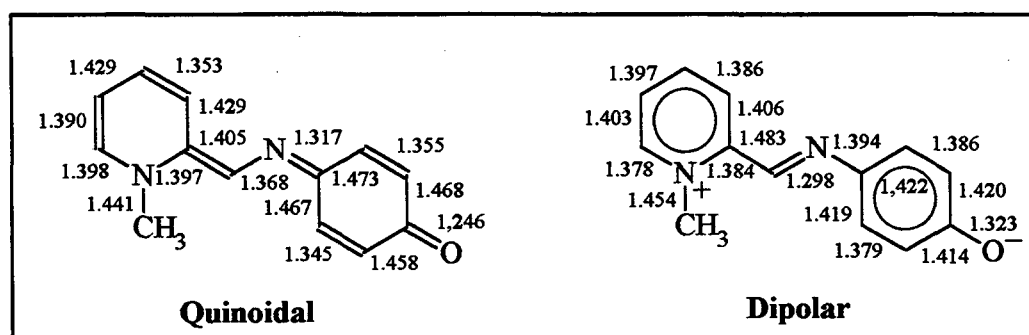


**Figura 2:** Coeficientes dos orbitais atômicos HOMO e LUMO da forma quinoidal do corante **8**.

Um ponto característico desta transição é a inversão do tamanho dos coeficientes da ponte C=C e C=N quando a molécula é excitada do orbital 40 (HOMO) para o 41 (LUMO). Esta inversão deveria ser facilitada pela ponte C=N, comparada ao grupo C=C, uma vez que a maior eletronegatividade do átomo de nitrogênio permite uma acomodação mais fácil da densidade de carga gerada sobre este átomo no orbital LUMO. Isto resulta em uma maior estabilização do LUMO dos corantes **8** e **10**, e conseqüentemente as energias requeridas para as transições eletrônicas nestes compostos são menores do que para o composto **5** (justificando os resultados na Figura 1).

O comportamento solvatocrômico do corante **9** pôde ser registrado somente em solventes polares. Afim de estender as análises baseadas nos cálculos teóricos para este composto, é necessário comparar os orbitais HOMOs e LUMOs da forma dipolar dos compostos imínicos estudados.

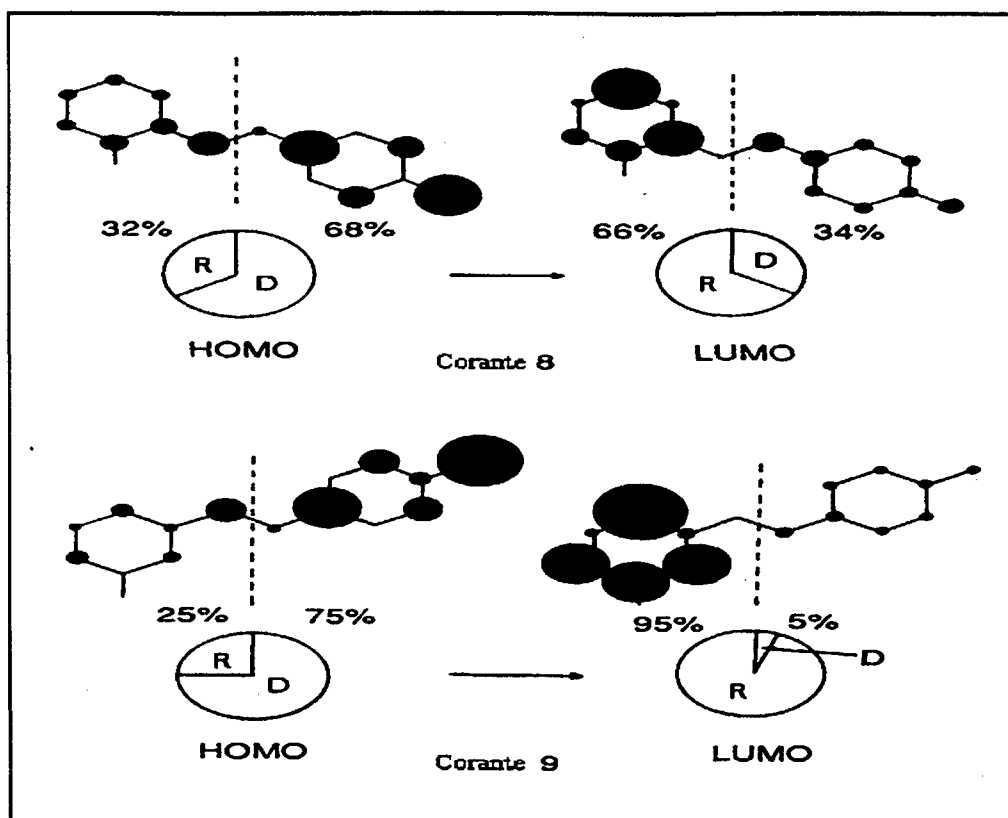
Cálculos com as formas dipolares podem ser realizados submetendo as moléculas a um campo elétrico externo. Por exemplo, a aproximação de uma carga pontual +2 para o átomo de oxigênio do grupo fenólico polariza toda a molécula, mudando a sua geometria para uma forma que tende à dipolar.<sup>118</sup> Este efeito pode ser acompanhado na Figura 3, onde são apresentados os comprimentos de ligação encontrados por esta metodologia para o composto **8** na forma dipolar. Para efeito de comparação, os comprimentos de ligação na forma quinoidal aparecem na mesma figura.



**Figura 3:** Comprimentos de ligação (pm) calculados para as estruturas quinoidal e dipolar do corante **8**, sendo esta última obtida pelo método de aproximação de uma carga pontual.

O uso desta metodologia para gerar a forma dipolar torna viável o cálculo das densidades de carga dos orbitais HOMO e LUMO destas estruturas canônicas para os isômeros **8** e **9**. Estes resultados são apresentados na Figura 4. A inspeção dos orbitais moleculares revela uma diferença fundamental entre o composto **8**, onde ocorre uma conjugação direta entre os átomos  $O^-$  e  $N^+$  terminais da cadeia, e o composto **9**, no qual esta conjugação está ausente.

118. Morley, J. O. *J. Mol. Struct. (theochem.)* 1994, 304, 191.



**Figura 4:** Transferência de carga estimada para a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO da estrutura dipolar dos corantes 8 e 9. As esferas de tamanhos variáveis sobre cada átomo representam a densidade de carga  $\pi$ . A distribuição da carga entre o grupo doador (D) e receptor (R) é apresentada em porcentagem para os orbitais HOMO e LUMO, abaixo de cada estrutura.

Seguindo a distinção entre corantes que apresentam transferência de carga (TC) e ressonância de carga (RC) proposto por Dähne,<sup>119</sup> é possível identificar o composto 9 como um exemplo de TC, enquanto os compostos 8 e 10 constituem exemplos de corantes onde a ressonância de carga predomina. De fato, o nível de transferência de carga em uma excitação HOMO  $\rightarrow$  LUMO pode ser estimada computando a carga total ganha pelo grupo receptor ou a perda pela porção doadora da molécula.

119. Dähne, S. *Chimia* 1991, 45, 288.



Na Figura 4, também está representado como a densidade total de carga  $\pi$  nos HOMOs e LUMOs divide-se entre os fragmentos doadores e receptores de cada molécula. Para o composto **8**, a distribuição dos elétrons no orbital HOMO fornece uma carga acumulada sobre o grupo doador de *ca* 68%, restando 32% para o grupo receptor. Esta situação é inversa para o LUMO, onde o grupo doador concentra 34% e o receptor 66% da carga total. A transferência de carga para esta transição é portanto:  $(68\% - 34\%) = (66\% - 32\%) = 34\%$  da carga disponível no orbital molecular.

A mesma estimativa pode ser efetuada para o composto **9**. Neste caso aproximadamente 70% da carga disponível é transferida do grupo doador para o receptor.

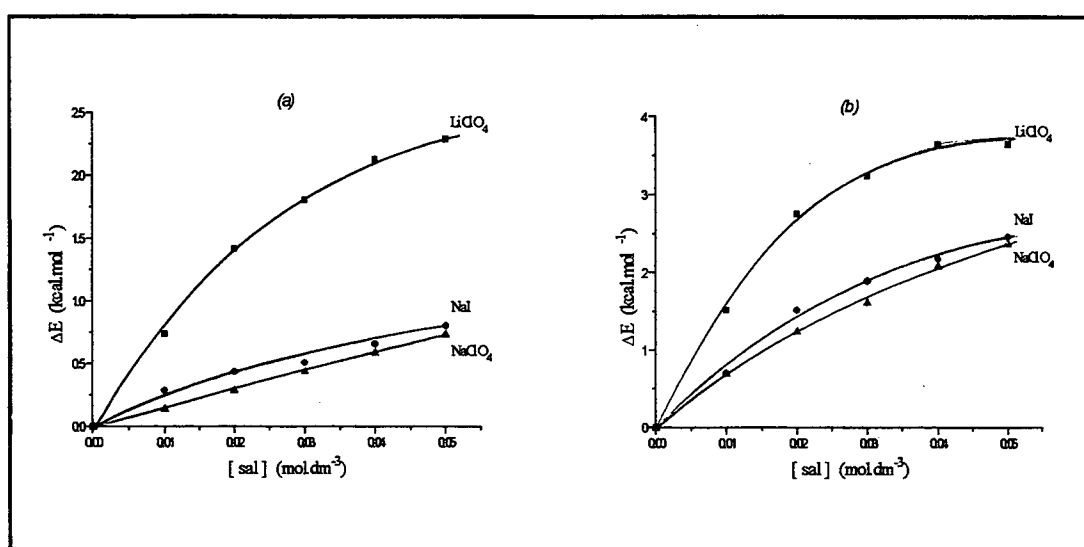
Um polimetino ideal com caráter de ressonância de carga pura deve exibir uma transferência de carga igual a zero durante sua excitação. Por outro lado, um corante com transferência de carga ideal é esperado transferir 100% da carga total do orbital HOMO que acumula-se sobre os grupos doadores e receptores da molécula. Obviamente, nenhum dos compostos aqui investigados (**8** e **9**) comporta-se idealmente. Contudo, enquanto o composto **9** está muito mais próximo de um corante que exibe TC, o composto **8** apresenta caráter de ressonância de carga, com algum nível de TC.

### Estudos halocrômicos

Os estudos halocrômicos envolveram os corantes **8** e **10**. Foram empregados iodeto de sódio e percloratos de metais alcalinos e alcalinos terrosos em cinco solventes diferentes (metanol, etanol, 2-propanol, dimetilformamida e acetonitrila).

O comportamento halocrômico dos corantes imínicos foi investigado nas soluções dos vários solventes com concentrações crescentes de NaI, NaClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>4</sub>. A comparação do halocromismo causado por estes três sais possibilita uma avaliação clara do efeito induzido pelo ânion (quando o cátion é mantido constante, NaI e NaClO<sub>4</sub>) e pelo cátion (quando o ânion é o mesmo, NaClO<sub>4</sub> e LiClO<sub>4</sub>), separadamente. Em todos os cinco solventes, o grau de halocromismo registrado pelos dois corantes imínicos foi bastante similar. A Figura 5, na qual são apresentadas as variações de energia ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica causada pela adição do sal contra a concentração total de sal adicionada em DMF e 2-propanol, resume as tendências

observadas em todas as soluções estudadas. Isto é, em todos os casos as soluções de  $\text{LiClO}_4$  sempre induziram um maior grau de halocromismo do que as soluções de  $\text{NaI}$  e  $\text{NaClO}_4$ . As mudanças hipsocrômicas da ordem de 30 nm (em DMF) e 50 nm (em 2-propanol) causadas pelo  $\text{LiClO}_4$ , podem ser comparadas com os 10 nm e 35 nm respectivamente induzidos pela mesma concentração ( $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) de  $\text{NaI}$  e  $\text{NaClO}_4$ . Já as soluções de  $\text{NaI}$  e  $\text{NaClO}_4$  tiveram praticamente o mesmo efeito sobre ambos os corantes. As pequenas diferenças observadas para estes dois sais podem ser atribuídas ao diferente grau de dissociação destes sais em solução.



**Figura 5:** Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) dos corantes imínicos na presença de concentrações crescentes de sal: (a) mudanças halocrômicas do composto 10 em DMF; (b) mudanças halocrômicas do composto 8 em 2-propanol.

Os corantes imínicos **8** e **10** possuem apenas uma modificação na ponte conjugada em relação a merocianina de Brooker (**5**), cujo halocromismo catiônico foi explorado no Capítulo II. Os resultados halocrômicos para os corantes imínicos nos vários solventes estão em acordo com um halocromismo governado pelo cátion. Este comportamento já era pré-antecipado para esta família de corantes imínicos, devido à semelhança com o composto **5**. Todos estes possuem um grupo fenolato em suas estruturas, onde as interações com o sal adicionado são predominantes.

O efeito do solvente sobre um mesmo par corante/sal pode ser visto na Figura 6, que compara o halocromismo registrado pelo corante 10 nas várias soluções orgânicas de  $\text{LiClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$ .

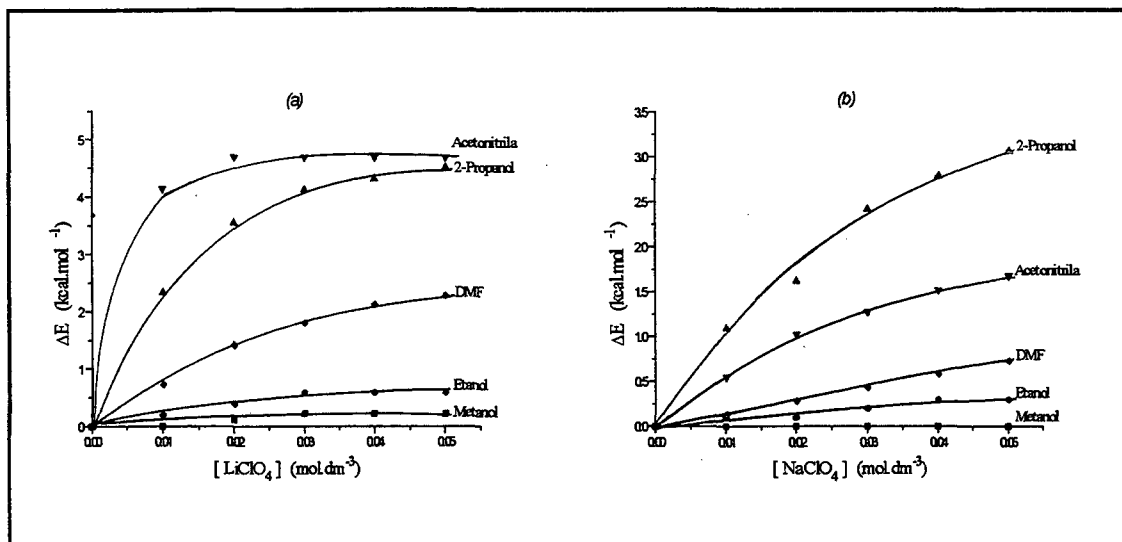


Figura 6: Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) do corante 10 em vários solventes, na presença de concentrações crescentes de: (a)  $\text{LiClO}_4$  e (b)  $\text{NaClO}_4$ .

A sensibilidade deste corante para o cátion lítio nestes solventes aumenta na seguinte ordem:

**metanol < etanol < DMF < 2-propanol < acetonitrila**

para o  $\text{Na}^+$  esta ordem é ligeiramente modificada:

**metanol < etanol < DMF < acetonitrila < 2-propanol**

Como mostrado previamente<sup>82</sup> e discutido no Capítulo anterior, esta sensibilidade é uma medida da associação corante/cátion que ocorre em solução, que por sua vez é influenciada de duas maneiras pelo solvente. Primeiramente, interações corante/solvente, especialmente aquelas que surgem por ligações de hidrogênio, tendem a reduzir as interações entre o cátion e o corante. Isto explica a ordem encontrada para os álcoois, desde que o corante é menos sensível para o cátion (índices menores de halocromismo) nos solventes capazes de formar fortes ligações de hidrogênio (metanol > etanol > 2-propanol).

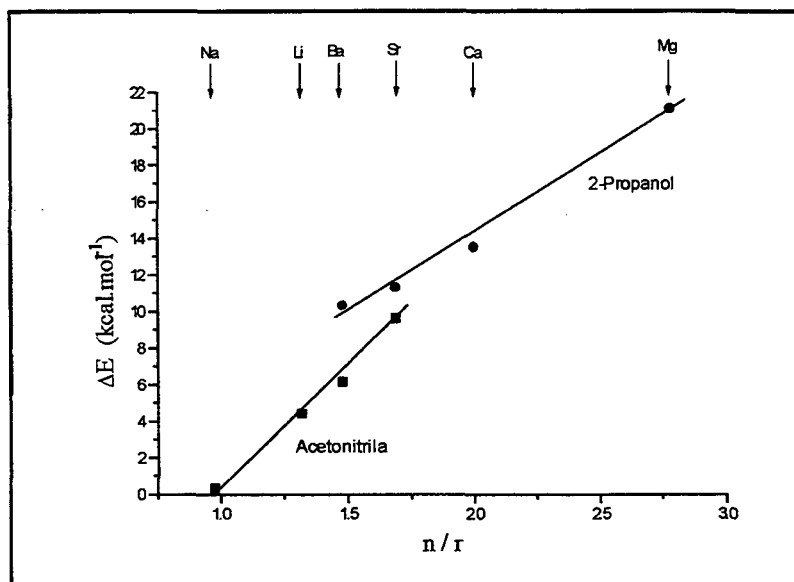
Como segundo ponto, solventes fortemente doadores de elétrons tendem a solvatar o cátion adicionado, diminuindo assim a associação corante/cátion. Os solventes apróticos, DMF e acetonitrila, competem com o grupo fenolato do corante pela associação com o cátion. Isto resulta em uma redução no grau de halocromismo quando o poder doador do solvente aumenta. Como a DMF solvata muito bem cátions, o grau de halocromismo é reduzido neste solvente.

A ordem dos solventes na Figura 6 apresenta uma inversão curiosa entre o 2-propanol e a acetonitrila quando o  $\text{Li}^+$  é substituído pelo  $\text{Na}^+$  em solução. Esta inversão pode ser justificada em termos do balanço entre os efeitos discutidos no parágrafo anterior. A espécie de natureza dura  $\text{Li}^+$  é menos solvatada do que o  $\text{Na}^+$  em acetonitrila. Por outro lado, sendo menor, o  $\text{Li}^+$  é melhor solvatado do que o  $\text{Na}^+$  pelas moléculas impedidas do 2-propanol. Da somatória destes efeitos, resulta uma maior associação do  $\text{Li}^+$  com o corante em acetonitrila (maior o grau de halocromismo neste solvente, Figura 6a). Para o  $\text{Na}^+$ , a maior solvatação em acetonitrila, reforçada pela menor solvatação em 2-propanol, leva a maiores níveis de halocromismo neste último solvente (Figura 6b), e conseqüentemente à inversão observada.

Finalmente, foi estudada a dependência das mudanças halocrômicas do corante 10, com a densidade de carga do cátion adicionado. Na investigação do comportamento de várias soluções salinas do corante  $\text{E}_T(30)$  em acetonitrila, uma correlação linear foi detectada por Reichardt quando a variação de energia ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica deste indicador foi relacionada com a carga iônica efetiva dos cátions metálicos adicionados.<sup>85</sup> A carga iônica efetiva sendo definida como a razão entre a carga do cátion ( $n$ ) e o seu raio iônico ( $r$ ). Uma vez que o corante  $\text{E}_T(30)$  também exhibe halocromismo catiônico,<sup>62</sup> decidiu-se investigar se a mesma dependência linear ocorre para outros corantes, como por exemplo as merocianinas imínicas.

Na Figura 7, as variações de energia ( $\Delta E$ ) da banda solvatocrômica do composto 10 induzidas por uma concentração fixa de vários sais são relacionadas com a carga efetiva ( $n/r$ ) dos cátions. Correlações lineares foram obtidas nos dois solventes empregados, acetonitrila e 2-propanol. Este resultado sugere que o halocromismo catiônico dos corantes contendo o fenolato como grupo doador segue um padrão geral de comportamento, que é válido para as diferentes famílias de compostos estudadas.

Como o modelo de halocromismo proposto para estes compostos ressalta o papel fundamental das associações em solução do cátion metálico com o grupo fenolato do corante, não é surpresa que se observe tal correlação com uma propriedade que está relacionada com a habilidade de associação dos cátions com cargas negativas.



**Figura 7:** Variação na energia de absorção ( $\Delta E$ ) do corante 10 em acetoneitrila e 2-propanol contra a carga iônica efetiva dos cátions adicionados. A concentração dos eletrólitos em todos os casos foi de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Os raios iônicos foram obtidos do *Handbook of Chemistry and Physics*, 1984-1985, 65<sup>th</sup> ed., CRC Press, Florida, P. F-165.

Concluindo, este trabalho investigou as propriedades solvatocrômicas e halocrômicas de uma nova família de corantes em vários solventes. Os corantes 8 e 10 exibiram solvatocromismo reverso, com um mínimo dos gráficos de  $\nu$  versus  $E_T^N$  ocorrendo em meio de baixa polaridade (próximo ao clorofórmio). Esta foi a primeira vez que se pôde registrar este comportamento de inversão diretamente a partir das medidas espectrais em solventes puros. Os espectros do composto 9 puderam ser registrados somente nos solventes de maior polaridade que o DMF. Todas as merocianinas imínicas apresentaram um solvatocromismo negativo em solventes de média para alta polaridade, e seus comportamentos se assemelham bastante àquele

descrito para a merocianina com a ponte metilênica (5). Cálculos teóricos sobre estes sistemas puderam racionalizar as tendências observadas nas energias de transição relativas em meio apolar. Além disso, as análises das transições HOMO → LUMO dos corantes 8 e 9 providenciaram um meio de distinguir e classificar estes como compostos com predominância de ressonância de carga (8 e 10) e transferência de carga (9). Os estudos espectrais das soluções orgânicas dos corantes 8 e 10 na presença de vários sais confirmaram que estes exibem halocromismo catiônico. As mudanças halocrômicas do composto 10 em soluções salinas de 2-propanol e acetonitrila, mostraram uma dependência linear com a carga iônica efetiva dos cátions adicionados, em concordância com o modelo de halocromismo proposto para esta classe de compostos.

## Sobre o Solvatocromismo Reverso das Merocianinas

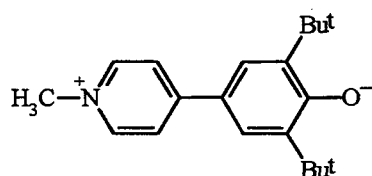
Os novos corantes imínicos aqui sintetizados apresentaram solvatocromismo reverso, com a inversão ocorrendo na região de baixa polaridade correspondente ao clorofórmio. Mediante a interpolação dos dados experimentais com um polinômio de terceira ordem, foi possível extrapolar os resultados para o comportamento “esperado” nos solventes mais apolares. A insolubilidade destes corantes em solventes de baixa polaridade (o que restringe a faixa de polaridade investigada), bem como o aparecimento de múltiplas bandas na região visível do espectro de absorção com a diminuição da polaridade do meio, requer cuidados extras no desenho das curvas apresentadas na Figura 1 do Capítulo III, e conseqüentemente nas interpretações e esclarecimentos do fenômeno de inversão.

Uma revisão da literatura recente exemplifica a controvérsia existente na interpretação do *solvatocromismo reverso*. Assim, o solvatocromismo reverso do corante **5** foi racionalizado inicialmente por cálculos de orbital molecular<sup>54,55</sup> e “confirmado” por medidas espectroscópicas em misturas de solventes.<sup>90</sup> Mais tarde, Luzhkov e Warshel,<sup>117</sup> seguindo uma abordagem teórica diferenciada, calcularam as energias de transição do mesmo composto em um meio polar e apolar, encontrando valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  iguais a 389 e 477 nm, respectivamente. Estes resultados indicam um solvatocromismo negativo para este composto. Recentemente, empregando estruturas minimizadas pelo método AM1, Morley<sup>118</sup> obteve valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  iguais a 587 e 470 nm para o mesmo corante em um meio polar e em um apolar. Estes resultados determinam um solvatocromismo positivo para o corante **5**, e estão conforme declara o próprio autor “... diametricamente opostos aos calculados previamente”.

Também há pouca concordância com relação ao fenômeno de múltiplas bandas que aparece na região visível destes corantes em solventes apolares. Liptay *et al*<sup>109</sup> interpretou este fenômeno como surgindo da formação de espécies unidas por ligações de hidrogênio com o solvente, que estariam em equilíbrio com o corante livre. Tsukada *et al*<sup>115</sup> propuseram que estas bandas refletem, na verdade, o equilíbrio entre os isômeros *cis* e *trans* do corante **5**. Esta atribuição foi rejeitada por Catalán e colaboradores,<sup>107</sup> que também negaram a existência de qualquer solvatocromismo

reverso para este composto. A justificativa apresentada por estes, relaciona a presença das múltiplas bandas com a divisão dos níveis eletrônicos pelos estados vibracionais, no qual o solvatocromismo negativo apontado por outros autores seria uma consequência da interpretação errônea destas bandas. A presença de um solvatocromismo reverso verdadeiro também foi contestada por Niedbalska e Gruda,<sup>114</sup> que atribuíram as múltiplas bandas e a inversão observada à formação de agregados em solução.

A fim de investigar mais detalhadamente o fenômeno do solvatocromismo reverso, é proposto neste trabalho o estudo do comportamento solvatocrômico do composto **11**.<sup>120</sup>



## 11

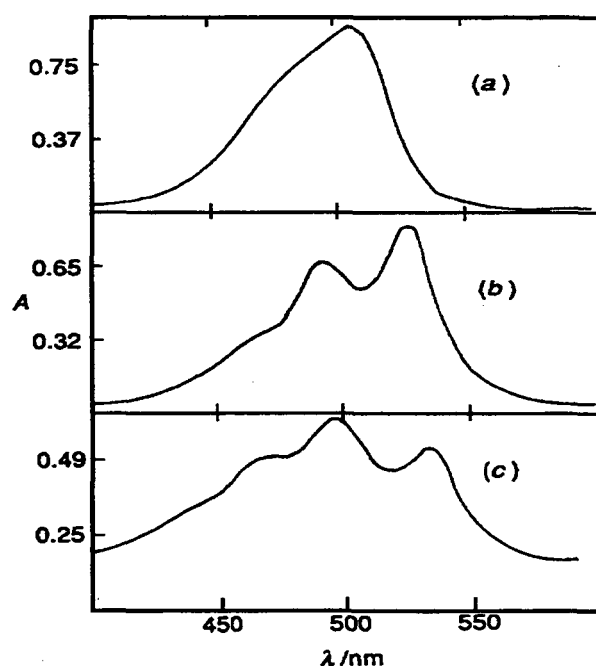
Este interessante composto incorpora dois substituintes t-butilas, que o tornam mais lipofílico do que as merocianinas **5**, **8** e **10**, viabilizando assim as medidas espectroscópicas em solventes de baixa polaridade. Além disto, ao eliminar a ponte insaturada entre os dois anéis, é excluída a possibilidade do isomerismo cis-trans em solução. A interpretação de Tsukada *et al*<sup>115</sup> para o aparecimento de múltiplas bandas em solventes de baixa polaridade poderá então ser testada com este composto. A análise do comportamento em solução deste corante e a comparação com resultados já apresentados para outros compostos, bem como a racionalização destes através de *cálculos de orbital molecular semiempíricos* podem fornecer uma visão geral do fenômeno de inversão, que reconcilie as interpretações conflitantes que são encontradas na literatura.

120. Combellas, C.; Suba, C.; Thiébault, A. *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 5741-5744.



## Resultados e Discussão

O registro da banda solvatocrômica do composto 11 em alguns solventes é apresentado na Figura 8<sup>†</sup>. Conforme pode ser visto, há um desdobramento da banda única observada em solventes de maior polaridade (como a acetonitrila) quando solventes menos polares são empregados. Com este composto, foi possível registrar o comportamento solvatocrômico em solventes tão apolares quanto o tetracloreto de carbono, onde um desdobramento em três bandas foi detectado.



**Figura 8:** Espectro de absorção UV/Vis do corante 11 (concentração  $ca. 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) em: (a) acetonitrila, (b) clorofórmio e (c) tetracloreto de carbono.

Evidentemente, a observação de que múltiplas bandas estão também presentes nos espectros do composto 11, inviabilizam a interpretação sugerida por Tsukada,<sup>115</sup>

<sup>†</sup> O composto 11 aqui empregado, foi doação do Professor A. Thiebault.

A purificação dos solventes, a descrição da aparelhagem utilizada nas medidas espectroscópicas, bem como nos cálculos teóricos, seguiu-se conforme descrito na parte experimental deste Capítulo.

uma vez que neste composto não há a possibilidade do isomerismo cis-trans. A formação de agregados parece uma explicação mais razoável. Evidências do desvio da lei de Lambert-Beer presente em compostos aparentados com a merocianina **5** têm sido relatadas.<sup>114</sup> Reforçando esta interpretação, foi isolado recentemente um agregado de uma outra merocianina, que apresentava duas bandas na região visível do espectro, sendo estas atribuídas a forma monomérica e dimérica.<sup>121</sup>

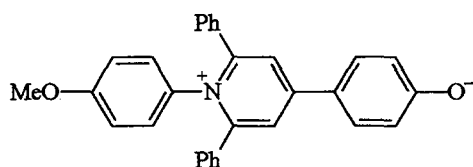
Caso a banda solvatocrômica verdadeira seja considerada como sendo o “pico” localizado no maior comprimento de onda, obtêm-se os dados para o solvatocromismo deste corante nos vários solventes apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Variação no comprimento de onda máximo da banda solvatocrômica do corante **11** em vários solventes de diferentes polaridade.

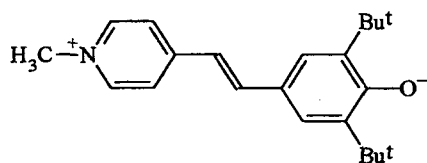
Solvente	$E_T^N$	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Água	1,000	447
Metanol	0,762	481
Etanol	0,654	502
Acetonitrila	0,460	504
Dimetilsulfóxido	0,444	505
Dimetilformamida	0,404	507
Diclorometano	0,309	521
Clorofórmio	0,259	526
Acetato de etila	0,228	519
Dietil éter	0,117	525
Tetracloroeto de carbono	0,052	533

De acordo com estes resultados, o corante **11** exibe apenas solvatocromismo negativo. Segundo os valores de  $E_T^N$  dos solventes empregados (1,000 a 0,052), este comportamento ocorre em praticamente toda a faixa de polaridade possível (0,000 a 1,000).

Este mesmo comportamento, ou seja, um solvatocromismo negativo em todos os solventes investigados foi observado por Reichardt<sup>122</sup> ao estudar o composto **12**, que também possui o grupo doador fenolato ligado diretamente ao receptor piridínio.

**12**

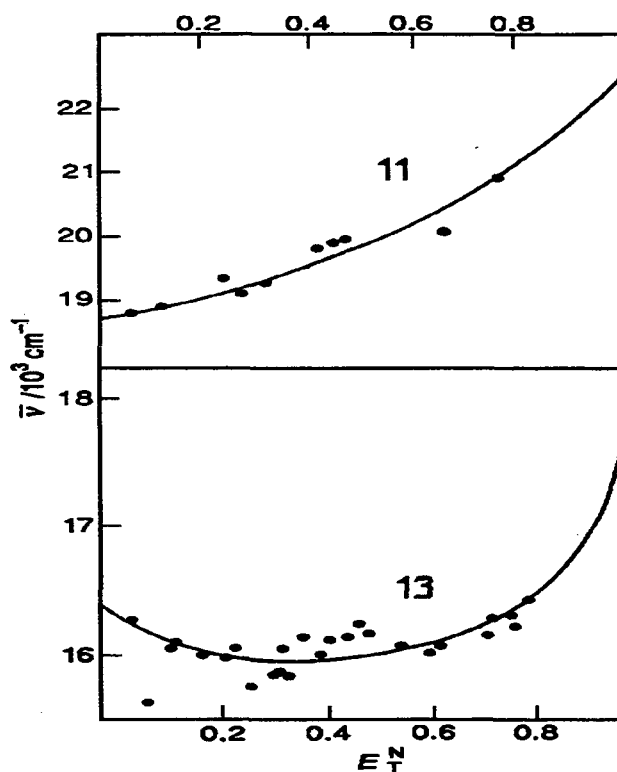
O solvatocromismo do corante com estrutura similar ao sintetizado por Thiebault (**11**),<sup>120</sup> com exceção da presença de uma ponte metilênica entre o grupo doador e o receptor de elétrons, também já foi descrito.<sup>107</sup>

**13**

O espectro deste composto em muitos solventes consiste de múltiplas bandas na região visível, característica também presente no corante **11** (Figura 8). Mas, ao contrário dos corantes **11** e **12**, um solvatocromismo reverso pode ser claramente detectado para o composto **13** na região de baixa polaridade. Na Figura 9, é possível comparar o solvatocromismo apresentado pelo composto sem a ponte metilênica (**11**) com aquele onde esta insaturação está presente (**13**).

121. Onai, Y.; Mamiya, M.; Kiyokawa, T.; Okuwa, K.; Kobayashi, M.; Shinohara, H.; Sato, H. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9499.

122. Reichardt, C.; Milart, P.; Schaefer, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 441.



**Figura 9:** Variação do número de onda da banda solvatocrômica dos corantes 11 e 13 versus a polaridade  $E_T^N$  dos solventes empregados. Os dados para o composto 13 foram obtidos da referência 107.

Da análise comparativa do comportamento destes corantes em solução, surge a questão sobre o porque dos compostos 5 e 13 exibirem solvatocromismo reverso, enquanto que as estruturas 11 e 12 apresentam apenas um solvatocromismo negativo. Uma abordagem teórica, fazendo uso de cálculos de orbital molecular para determinar as energia para as transições eletrônicas pode ajudar a esclarecer tal dúvida, que tem sido fonte de constantes conflitos na literatura.

A fim de explorar a questão sobre a generalidade do solvatocromismo reverso, foi desenvolvido aqui um modelo teórico que relaciona a variação na energia de transição da banda de maior comprimento de onda (solvatocrômica) com a polaridade do meio. Com raras exceções,<sup>54</sup> as energias de transição ( $E_T$ ) têm sido estimadas somente em um ou dois meios, de forma que uma visão global da variação de  $E_T$  com a constante mudança da polaridade do meio não é obtida. Isto tem levado a afirmações

contraditórias, desde que apenas pontos particulares em uma curva teórica são utilizados para descrever o comportamento solvatocrômico geral do corante.

Em nosso modelo, a energia para a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO foi calculada para os compostos selecionados contra um aumento gradativo no caráter dipolar de sua estrutura. Esta variação contínua na estrutura, que é resultante da mudança na polaridade do meio, foi realizada teoricamente através do posicionamento de uma carga pontual nas vizinhanças da estrutura molecular do corante. Esta metodologia também foi utilizada por Morley<sup>118</sup> no estudo do corante **5**, com a diferença de que ele considerou apenas algumas estruturas, comparando duas situações extremas. O trabalho de Morley exemplifica um estudo com uma visão incompleta do problema, uma vez que a consideração da forma apolar quinoidal e da forma polar “zwitteriônica” do composto **5**, não diz nada a respeito do que acontece entre elas, ou se uma inversão no comportamento é teoricamente esperada. Para obter uma visão completa do comportamento solvatocrômico, é necessário estudar as várias estruturas do corante, que correspondem às variações na polaridade do solvente. No modelo aqui proposto, isto é convenientemente efetuado utilizando o método AM1, e gradativamente trazendo uma carga pontual (+2) para mais próximo do átomo de oxigênio do grupo doador do corante.

A fim de poder relacionar os valores calculados com aqueles registrados experimentalmente, é necessário estabelecer algum tipo de correspondência entre as variações estruturais teóricas do corante e a variação experimental na polaridade do solvente. Assim, foi derivada uma escala de “polaridade” baseada no comprimento da ligação C–O do corante, que acompanha o aumento na polaridade do meio. A distância de 1,247 pm foi considerada o valor apolar extremo desta escala de “polaridade”, desde que este valor corresponde à estrutura quinoidal do composto **5**, obtido na ausência de qualquer carga pontual. O outro extremo, correspondente a estrutura dipolar, foi obtido posicionando uma carga +2 a distância de 2 pm do átomo de oxigênio. Para o composto **5**, este valor para a ligação C–O foi de 1,32 pm, em boa concordância com o valor de 1,291 pm relatado por Allmann para esta mesma

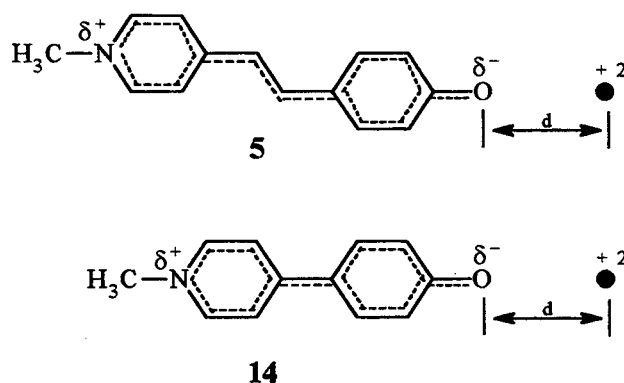
ligação em merocianina cristalizada com uma molécula de etanol.<sup>123</sup>

Com estes valores extremos fixados, foi construída uma escala normalizada, que pode ser comparada à escala de polaridade  $E_T^N$ .<sup>19</sup> Desta forma, é possível comparar as previsões teóricas com as observações experimentais. Esta “escala de polaridade” foi definida como **P**, da seguinte forma:

$$P = (d_{C-O} - d_{C-O^0}) / (d_{C-OP} - d_{C-O^0})$$

onde **P** é a polaridade teórica do meio;  $d_{C-O}$  é a distância da ligação C–O para cada uma das estruturas geradas pela aproximação da carga pontual;  $d_{C-O^0}$  e  $d_{C-OP}$  correspondem aos valores extremos desta escala normalizada, ou seja, o comprimento da ligação C–O na ausência e na presença (2 pm) da carga pontual, respectivamente.

Para este estudo, foram escolhidos os compostos **5** e **14**, de acordo com o modelo abaixo.

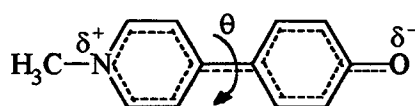


O composto **5** foi escolhido devido ao grande número de estudos envolvendo esta estrutura, e a constante dúvida se este exibe ou não um solvatocromismo reverso verdadeiro. Já a estrutura **14**, cujo comportamento solvatocrômico ainda não foi explorado, resume as estruturas em que o grupo doador é ligado diretamente ao receptor de elétrons (**11** e **12**). Este corante permite ainda uma comparação direta com o composto **5**, desde que a única diferença entre eles é a ponte metilênica entre os anéis fenolato e piridínio.

123. Allmann, R. *Z. Kristallogr.* 1969, 128, 115.

O próximo passo foi calcular as energias para a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO nas estruturas **5** e **14** na medida em que a polaridade **P** do meio era modificada. Esta variação foi obtida pelo posicionamento da carga pontual a distâncias variáveis do átomo de oxigênio.

As geometrias otimizadas dos compostos **5** e **14** pelo método AM1, forneceram essencialmente estruturas planares. Esta planaridade não foi alterada pela aproximação da carga pontual, nem pela adição de dois substituintes *t*-butilas adjacentes ao grupo fenóxido, como no composto **11**. Entretanto, no caso do composto **14**, decidiu-se considerar além da estrutura coplanar, outras conformações que apresentam desvios da coplanaridade. Isto foi motivado pelo conhecimento das variações estruturais nos sistemas bifenílicos, onde o ângulo diédrico entre os dois anéis pode assumir diferentes valores, dependendo da natureza dos substituintes nos anéis ou do estado físico dos compostos.<sup>124</sup> Assim, foram também calculadas as variações de  $E_T$  em função de **P** para os sistemas **14a** e **14b**.



$$\mathbf{14} \quad \theta = 0^\circ$$

$$\mathbf{14a} \quad \theta = 15^\circ$$

$$\mathbf{14b} \quad \theta = 30^\circ$$

A Figura 10 apresenta os valores de  $E_T$  calculados para os compostos **5** e **14** em função da polaridade **P**. A análise da Figura 10 mostra que todos os sistemas devem, a princípio, exibir solvatocromismo reverso em algum ponto ao longo da escala de polaridade. Se este ponto de inversão poderá ou não ser observado experimentalmente depende de quão próxima a escala de polaridade arbitrária **P** está mimetizando outras escalas empíricas, como por exemplo a escala  $E_T^N$  de Reichardt.

124. Graham, M.; Munkowski, M.; Perry, W.; Coulter, D. R.; Stiegman, A. E.; Schaefer, W. P.; Marsh, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8771.

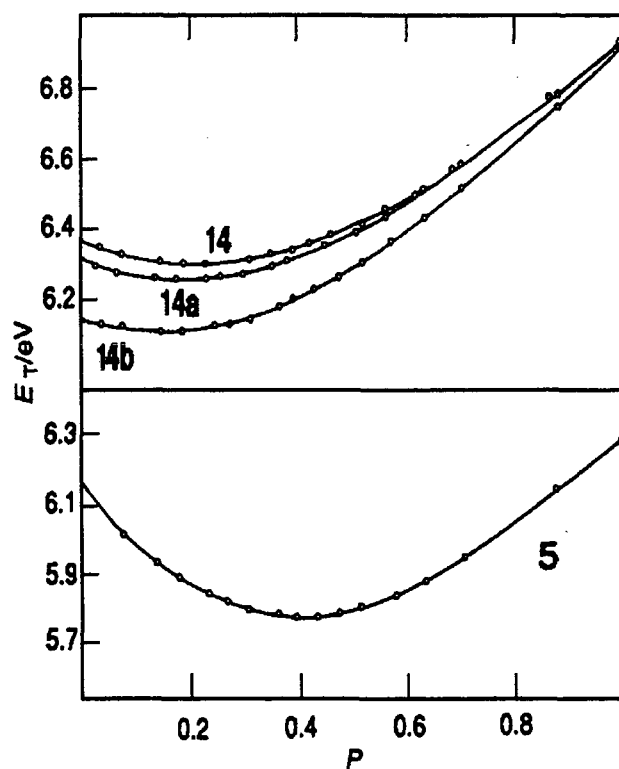


Figura 10: Variação na energia para a transição HOMO  $\rightarrow$  LUMO ( $E_T$ ) dos sistemas 5, 14, 14a e 14b, com o valor de polaridade normalizado  $P$ .

Naturalmente, não se pode esperar que os valores destas escalas se sobreponham. A escala  $P$  aqui derivada, enfatiza a região apolar, devido a atribuição do valor de polaridade  $P$  igual a zero para a distância da ligação C=O da molécula na fase gasosa. Além disto, ao contrário da escala  $E_T^N$ , a escala  $P$  ignora os efeitos das ligações de hidrogênio, que são de fundamental importância em solventes próticos. Isto resulta novamente em um exagero na região apolar da escala normalizada  $P$ . Apesar disto, as tendências observadas na Figura 10 deveriam ser confirmadas experimentalmente. Por exemplo, o ponto onde ocorre o solvatocromismo reverso para o composto 5 é mudado para valores de polaridade menores quando a ponte insaturada entre os dois anéis é eliminada. Distorções a partir da planaridade acarretam mudanças adicionais em direção a região apolar (comparar mínimos para os compostos 14, 14a e 14b), de forma que para o composto 14, somente a porção correspondente ao solvatocromismo negativo torna-se eventualmente acessível experimentalmente.



Os fatores estruturais que determinam a posição do solvatocromismo reverso ao longo da escala de polaridade podem ser relacionados com a contribuição relativa das duas formas canônicas extremas do corante: a apolar quinoidal e a aromática dipolar (zwitteriônica).

Os cálculos com os sistemas **5**, **14**, **14a** e **14b**, mostram que em todos os casos, a maior contribuição na fase gasosa é da forma apolar. Em cada caso, a contribuição relativa da forma quinoidal pode ser deduzida a partir das densidades de carga sobre os átomos de nitrogênio e oxigênio. Com o aumento do caráter dipolar do composto, o átomo de nitrogênio deveria tornar-se menos carregado negativamente, uma vez que ele transfere mais de sua carga para o átomo de oxigênio. Isto é ilustrado na Tabela 4, onde pode ser visto que a transferência de carga do **N** para o **O** aumenta na ordem **5** < **14** < **14a** < **14b**, que também representa a ordem de estabilidade da forma dipolar. A Tabela 4 apresenta ainda a posição, ao longo da coordenada **P**, do solvatocromismo reverso teórico destes corantes.

**Tabela 4:** Densidades de carga calculadas sobre os átomos de nitrogênio (N) e oxigênio (O), e posição do solvatocromismo reverso ao longo da coordenada de polaridade **P**, para os sistemas estudados.

Compostos	Densidade de carga no N	Densidade de carga no O	<b>P</b> <sup>a</sup>
<b>5</b>	-0,195	-0,329	0,40
<b>14</b>	-0,184	-0,343	0,24
<b>14a</b>	-0,183	-0,345	0,21
<b>14b</b>	-0,177	-0,350	0,15

<sup>a</sup> Valores de "polaridade" **P** onde ocorre o mínimo das curvas na Figura 10.

Segundo estas observações, o ponto de inversão ocorre progressivamente em valores de polaridade menores quando a contribuição relativa da forma dipolar aumenta. Portanto, para uma dada família de compostos solvatocrômicos, a maior estabilização da forma dipolar tende a mudar o ponto onde ocorre a inversão de comportamento para regiões mais apolares, até que eventualmente este torna-se

“virtual”, ou seja, impossível de se obter experimentalmente. Provavelmente isto ocorre para os compostos **11** e **12**, onde a proximidade dos dois anéis causa uma repulsão estérica entre os átomos de hidrogênio na posição orto. Tanto o desvio da coplanaridade induzido por esta repulsão, quanto o aumento do comprimento da ligação C–C entre os anéis, resulta num efeito que aumenta a estabilidade da forma dipolar, e conseqüentemente desloca o ponto de inversão para regiões mais apolares, que não são atingidas experimentalmente. Não de outra forma, observa-se apenas a porção correspondente ao solvatocromismo negativo para estes dois compostos.

Concluindo, o modelo teórico aqui desenvolvido permite uma previsão quantitativa do comportamento solvatocrômico das merocianinas. Em princípio, espera-se que todos estes compostos exibam solvatocromismo reverso em algum ponto ao longo da escala teórica de polaridade *P*. Contudo, a observação experimental deste ponto de inversão depende da posição em que ele ocorre ao longo da coordenada de polaridade. Nas regiões de valores extremos de polaridade pode acontecer um solvatocromismo reverso “virtual”, ou seja, que encontra-se além dos limites atingidos experimentalmente (como no caso dos compostos **11** e **12**). O modelo proposto reproduz e explica ainda as tendências observadas para os compostos **5** e **13**, nos quais o solvatocromismo reverso é registrado experimentalmente, e para os compostos **11** e **12**, nos quais o ponto de inversão não é atingido. Este trabalho também reuni algumas afirmações conflitantes, que originaram-se de uma visão incompleta deste fenômeno.

## **Capítulo IV \***

### **Fenômeno do Halocromismo: A Necessidade de Uma Abordagem Físico-Química**

\* Os estudos apresentados nos Capítulos seguintes foram realizados no *Experimental Thermodynamic Group* da University of Kent at Canterbury, Inglaterra, sob a orientação do **Professor PhD Anthony E. Beezer**.

## Revisão

O modelo proposto para o halocromismo apresentado pelas merocianinas,<sup>82</sup> foi testado neste trabalho para os corantes imínicos e o composto de Brooker (5). Segundo este modelo, sugerido a partir dos estudos halocrômicos com o corante E<sub>T</sub>(30) em soluções alcoólicas de iodeto de sódio, uma competição é estabelecida entre o solvente e o corante pela interação com a fração catiônica do sal adicionado. O nível de halocromismo dependerá então da contribuição relativa de cada uma das interações que podem ocorrer nos sistemas de três componentes que compõem as investigações halocrômicas: o corante, o solvente e o sal. O halocromismo será mais pronunciado, dependendo da contribuição da interação direta entre o cátion e o grupo fenolato do corante.

No Capítulo II o halocromismo do composto 5 foi estudado em soluções de NaI e NaClO<sub>4</sub> em quatro solventes orgânicos, e os níveis de halocromismo registrados estão de acordo com este modelo. Inclusive, a denominação halocromismo catiônico foi sugerida como uma classificação para estes corantes merocianínicos, uma vez que o cátion, por meio da interação com o grupo fenolato do corante, é o responsável pela indução dos maiores deslocamentos hipsocrômicos da banda solvatocrômica do corante. O estudo do halocromismo dos corantes imínicos (Capítulo III) também pôde ser racionalizado em termos das interações cátion/corante. Nestes, o registro de uma ótima correlação entre os níveis de halocromismo induzidos por metais alcalinos e alcalinos terrosos com a carga iônica efetiva dos metais, reforça ainda mais o papel predominante do cátion sobre o halocromismo desta classe de compostos.

Em todos os estudos aqui realizados envolvendo efeitos halocrômicos, estes foram registrados pela variação na energia ( $\Delta E$ ) para a transição eletrônica correspondente a banda solvatocrômica, causada pela adição de concentrações crescentes de eletrólito. Sem exceções, os índices de halocromismo foram sempre analisados em termos da concentração total de sal adicionado. Invariavelmente, este tem sido também o procedimento adotado em vários outros trabalhos que investigam soluções salinas por meio do uso de corantes halocrômicos. Alguns destes estudos são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Compilação de alguns estudos de soluções salinas mediante o uso de compostos halocrômicos.

Soluções Salinas Investigadas	Corante Empregado	Referência
NaCl, NaClO <sub>4</sub> , KBr, (Me <sub>4</sub> N)Cl, (Me <sub>4</sub> N)ClO <sub>4</sub> , (Et <sub>4</sub> N)ClO <sub>4</sub> , (n-Bu <sub>4</sub> N)Br em metanol e DMSO	2	125
LiI, NaI, KI, Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Ca(SCN) <sub>2</sub> e BaI <sub>2</sub> em acetonitrila	2	126
LiClO <sub>4</sub> em THF e éter etílico	2	127
NaI, LiI, NaBr, KI, NaNO <sub>3</sub> em vários álcoois e mistura de solventes	3	61
NaI em metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol 2-butanol, acetona, acetonitrila, dimetilacetamida e DMSO	2 e derivado	82
LiI, NaI, KI, RbI, CsI, Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaI <sub>2</sub> , SrI <sub>2</sub> , BaI <sub>2</sub> e (n-Bu <sub>4</sub> N)I em acetonitrila e LiClO <sub>4</sub> em metanol.	2	85

125. Koppel, I. A.; Koppel, J. B.; Pihl, V. O. *Org. React. (USSR) (Engl. Transl.)* **1984**, 21, 144-159.

126. Hollmann, G.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1355-1363.

127. Pocker, Y.; Ciula, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4728-4735.

Contraditoriamente, enquanto o halocromismo é relacionado à *concentração total de sal* adicionado, os resultados assim obtidos são atribuídos principalmente as interações dos *íons* com o composto halocrômico, marcadamente pela formação de um complexo entre a fração catiônica e o corante. A formação de um complexo entre o cátion e o corante envolve a idéia de que o halocromismo é induzido por íons e não pelo sal. Apesar de que o halocromismo tem sido interpretado em termos das possíveis *interações íon/corante*, bem como a partir das *propriedades dos íons* (e.g. carga iônica efetiva), a extensão da dissociação dos sais em solventes orgânicos (como aqueles empregados nas investigações halocrômicas) não foi ainda explorada. Valores diferentes para a constante de dissociação de um mesmo sal em diferentes solventes, ou diferentes sais em um dado solventes, indicam variações na concentração de íons livres, e consequentemente no halocromismo induzido por estes sistemas.

Nos estudos solvatocrômicos e halocrômicos, uma série de corantes em diferentes solventes, misturas de solventes, e vários sistemas sal/corante/solvente tem sido analisados. Contudo, as investigações têm em geral feito uso apenas de medidas espectroscópicas, tipicamente utilizando-se da técnica de UV/Vis das soluções do corante. Estes estudos são indubitavelmente necessários e úteis, a partir dos quais algumas tendências podem ser observadas e explicações sugeridas. Embora seja possível usar as medidas de absorção eletrônica para justificar uma possível explicação do que está ocorrendo em solução, fica difícil provar e mais ainda quantificar estes processos que ocorrem a nível molecular valendo-se unicamente deste tipo de estudo. Exemplo disto é o modelo proposto para o halocromismo das merocianinas previamente discutido,<sup>82</sup> que apesar da grande aplicabilidade, não permite com base nas medidas de UV/Vis em que é fundamentado, uma quantificação que demonstre a maior contribuição das interações cátion/corante para o grau de halocromismo como é sugerido pelos autores.

Em um sistema binário (estudos solvatocrômicos) e mais decisivamente em um sistema de três componentes (estudos halocrômicos), processos como a solvatação/dessolvatação das espécies e interações diretas e indiretas estão envolvidos. Estes devem ser considerados e, na medida do possível, quantificados para uma melhor compreensão destes fenômenos.

A quantificação dos diferentes processos que estão ocorrendo em solução, exige necessariamente o uso de diferentes técnicas. *Medidas físico-químicas*, através da determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, bem como a investigação de outras características do sistema, são de fundamental importância para uma compreensão do que está ocorrendo a nível molecular.

O trabalho recentemente apresentado por Kreevoy e Binder<sup>128</sup> ilustra as vantagens em se utilizar diferentes técnicas. Efetuando medidas espectroscópicas, medidas de condutividade e interação computacional, estes autores puderam pela primeira vez, caracterizar a formação de um complexo entre o corante E<sub>T</sub>(30) e cátions lítio em soluções de acetonitrila, por intermédio da determinação da constante de associação deste.

O uso restrito das medidas de UV/Vis para o estudo do solvatocromismo e principalmente do halocromismo, e a necessidade de uma compreensão mais aprofundada do que ocorre em solução, tem impulsionado o nosso interesse em se obter uma visão mais físico-química, e conseqüentemente menos especulativa, destes fenômenos. Com estes objetivos, propõem-se neste trabalho a aplicação de três técnicas diferentes no estudo do solvatocromismo e halocromismo apresentado pelas merocianinas: **condutimetria, calorimetria e difusimetria.**

- ♦ *As medidas de condutividade* das soluções de eletrólitos em solventes orgânicos são propostas a fim de investigar como comportam-se os sistemas sal/solvente comumente empregados nos estudos halocrômicos. Esta técnica pode ser utilizada para avaliar as constantes de dissociação dos sais e conseqüentemente a concentração de íons livres em solução. Como o halocromismo registrado pela técnica de UV/Vis tem sido atribuído aos íons, os resultados aqui obtidos permitirão uma análise deste fenômeno com relação a concentração destes íons livres em solução.

---

128. Binder, D. A.; Kreevoy, M. M. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 10008-10016.

- ♦ A determinação das propriedades termodinâmicas e cinéticas, pode ser obtida mediante o uso da *técnica calorimétrica*. A calorimetria explora a mudança na entalpia que acompanha todas as reações e processos físicos. Em um sistema de três componentes, como no caso dos estudos halocrômicos, se ocorrerem interações entre os íons e o corante, estas serão acompanhadas desta mudança. Tem sido mostrado ainda, que a reorganização do solvente contribui substancialmente para a entalpia medida, especialmente quando a solvatação envolve ligações de hidrogênio.<sup>129</sup> Através da calorimetria, pretende-se investigar termodinamicamente as interações solvente/corante, além é claro dos processos nos sistemas solvente/sal/corante.
  
- ♦ As *medidas de difusão* serão efetuadas utilizando-se a *técnica de dispersão de Taylor-Aris*. Esta permite obter entre outras, informações sobre as interações soluto/solvente e a possível formação de agregados do soluto.

Os próximos três capítulos versarão sobre a aplicação destas técnicas aos estudos do fenômeno do solvatocromismo e do halocromismo.

---

129. Grunwald, E.; Steel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5687-5692.



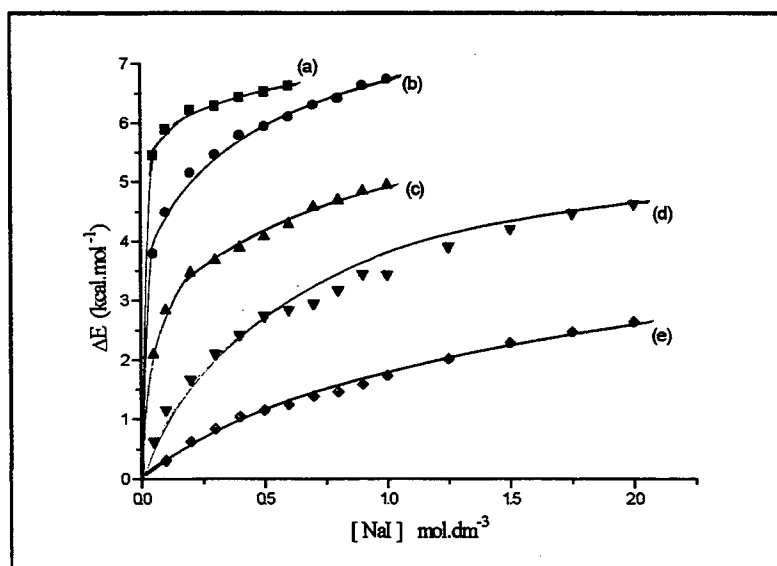
## **Capítulo V**

### **Estudo do Halocromismo Induzido pela Presença de Íons Livres em Solução**

## Medidas de Condutividade

O fenômeno do halocromismo tem sido geralmente estudado pela técnica de absorção eletrônica UV/Vis, onde as mudanças na posição da banda de maior comprimento de onda dos corantes, induzidas por solventes orgânicos contendo sais, são analisadas em função da concentração total de eletrólito em solução. Assim, curvas semelhantes às apresentadas na Figura 3 do Capítulo II, e Figura 5 do Capítulo III são frequentemente citadas nos trabalhos envolvendo este fenômeno. A posição relativa destas curvas tem sido atribuída às diferenças na capacidade de solvatação dos solventes para o corante e para as espécies iônicas em solução, bem como ao caráter ligante dos íons em relação ao corante. Ou seja, conforme já enfatizado, o grau de halocromismo dependerá das possíveis interações entre o corante, solvente e sal.

O halocromismo do corante  $E_T(30)$  em soluções alcoólicas de NaI,<sup>82</sup> apresentado na Figura 1<sup>†</sup>, é um exemplo clássico de como o halocromismo tem sido geralmente registrado e interpretado na literatura correspondente.



**Figura 1:** Halocromismo ( $\Delta E$ ) do corante  $E_T(30)$  induzido pela presença de concentrações crescentes de NaI em: (a) 2-butanol, (b) 2-propanol, (c) 1-butanol, (d) etanol e (e) metanol.

<sup>†</sup> Estes resultados são uma reprodução dos apresentados por Rezende *et al*, na Figura 1 da referência 82.

Assim, o grau de halocromismo do composto  $E_T(30)$  em solução de NaI aumenta quando o poder receptor do solvente diminui. Isto resulta da diminuição das forças de interação solvente/corante, e do conseqüente aumento das forças de interação cátion/corante. Também foi observado que o halocromismo detectado por este corante em soluções de LiI é maior do que em soluções de NaI em um mesmo solvente.<sup>85</sup> Neste caso, o efeito é atribuído a maior carga efetiva do cátion lítio quando comparado ao sódio, o que resulta em uma interação cátion/corante mais forte.

Quanto ao formato das curvas obtidas, que geralmente assemelham-se as apresentadas na Figura 1, pode-se concluir que o halocromismo não está linearmente relacionado com a concentração total de sal adicionada. Da análise dos gráficos, onde o grau de halocromismo ( $\Delta E$ ) é relacionado com a concentração de sal, observa-se ainda que ocorre um comportamento de saturação em altas concentrações de sal. Este efeito pode ser melhor visualizado nos gráficos da Figura 3 do Capítulo II, nos quais a partir de uma determinada concentração de sal, o grau de halocromismo é praticamente constante. Esta região, também chamada de platô, tem sido justificada em termos da formação completa de um complexo 1:1 entre o cátion e o corante. Ou seja, adições subsequentes de sal não aumentam o grau de halocromismo além de um valor limite, uma vez que acima de uma dada concentração de sal todo o corante em solução estará complexado.

Apesar do halocromismo registrado por vários corantes em vários sistemas sal/solvente ter sido sempre interpretado como surgindo da influência dos íons em solução sobre o microambiente do corante, a extensão da concentração de íons livres em solução ainda não foi explorada. Intriga-nos saber o que acontece com o formato das curvas apresentadas na Figura 1, e outros sistemas, quando o halocromismo induzido ( $\Delta E$ ) é correlacionado com a concentração de íons livres em solução.

Portanto, propõem-se neste trabalho efetuar medidas de condutividade dos sistemas empregados nos estudos halocrômicos. Estas medidas devem permitir uma avaliação da concentração de íons livres em solução, que por sua vez podem ser utilizadas para testar as explicações sugeridas para o halocromismo dos vários corantes. Explicações estas que são fundamentadas na presença de espécies iônicas em solução.

A importância das medidas de condutância para o esclarecimento do halocromismo é ilustrada pelo trabalho realizado por Kreevoy e Binder.<sup>128</sup> Com o auxílio da técnica de condutividade, estes autores determinaram a constante de associação do cátion lítio com o corante  $E_T(30)$  em acetonitrila, demonstrando assim a inapropriação em se determinar a polaridade de soluções de lítio neste solvente por meio do uso de indicadores halocrômicos. Este trabalho demonstrou ainda a importância em se detectar onde estão ocorrendo interações específicas e não-específicas entre os íons em solução e os compostos halocrômicos. Fato este, que reforça ainda mais a necessidade em se conhecer a concentração dos íons em solução.

### **Eletrólitos Fortes e Fracos em Solução**

Inúmeras constantes de associação para sais inorgânicos em solventes orgânicos podem ser encontradas na literatura.<sup>130-132</sup> Incluindo-se nestes estudos alguns sistemas sal/solvente empregados nas investigações halocrômicas, com por exemplo a constante de associação do NaI em vários álcoois.<sup>133</sup> Todos estes valores foram determinados a partir de soluções salinas bastante diluídas ( $< 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), para os quais as equações de Debye-Hückel-Onsager (eletrólitos fortes) e Fuoss-Onsager (eletrólitos fracos) podem ser empregadas. Infelizmente, as constantes de associação assim encontradas não refletem o comportamento para soluções muito mais concentradas, como aquelas utilizadas nos estudos do halocromismo; para tanto é preciso medir a condutividade destas soluções.

Assim, é necessário inicialmente determinar se os sistemas sal/solvente empregados nas investigações halocrômicas comportam-se como eletrólitos fortes ou fracos. Eletrólitos são classificados de acordo com a presença ou ausência de espécies associadas em solução. Enquanto eletrólitos fortes estão completamente ionizados, eletrólitos fracos podem existir como moléculas associadas e íons em solução.

---

130. Janz, G. J.; Tait, M. J. *Can. J. Chem.* 1967, 45, 1101-1108.

131. Tomkins, R. P. T.; Andalaft, E.; Janz, G. J. *Can. J. Chem.* 1969, 50, 1906-1911.

132. Lee, W. H.; Wheaton, R. J. *J. Chem. Soc. Faraday II* 1979, 1128-1145.

133. Kormarov, E. V.; Krunchak, E. G. *Soviet Electrochemistry* 1980, 16, 1433-1435.

Se os sais comportam-se como eletrólitos fortes, a concentração de íons livres será a mesma que a concentração total de sal adicionado. Obviamente, a relação entre o grau de halocromismo e a concentração de íons livres conduziria essencialmente às mesmas curvas apresentadas na Figura 1. Caso os sais comportem-se como eletrólitos fracos, a concentração de íons livres será menor que a concentração total de sal, e uma estimativa da constante de associação far-se-á necessária.

A fim de determinar se o eletrólito dissocia-se completamente em solução ou não, é preciso medir a *condutividade molar* ( $\Lambda$ ) do sal em várias concentrações. A condutividade de todos os eletrólitos aumenta com a diluição. Isto pode ser explicado devido ao aumento no número de íons e ao aumento na mobilidade destes íons que ocorre quando soluções mais diluídas são empregadas.

No caso de eletrólitos fortes, a equação de Debye-Hückel-Onsager (equação 1) pode ser aplicada para concentrações diluídas:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{c} \quad \text{eq. 1}$$

onde **A** e **B** são valores constantes,  $\Lambda_0$  é a condutividade molar em diluição infinita ou condutividade equivalente limite, e  $c$  a concentração total de sal. Portanto, de acordo com a equação 1, um gráfico da condutividade molar versus a raiz quadrada da concentração do sal, deve ser linear para eletrólitos fortes.

Para eletrólitos fracos, a dissociação aumenta com a diluição, e o grau de dissociação  $\alpha$  pode ser expresso pela equação 2:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{eq. 2}$$

ou seja, o grau de dissociação para um sal é igual a razão entre a condutividade molar do sal na concentração estudada e o valor da condutividade a diluição infinita.

Considerando  $c$  a concentração do eletrólito fraco **AB**, e  $\alpha$  o grau de dissociação, a constante de dissociação para o processo  $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$  pode ser escrita como:

$$K_{\text{diss}} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \quad \text{eq. 3}$$

ou, substituindo a equação 2 em 3:

$$K_{\text{diss}} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} \quad \text{eq. 4}$$

Assim, se os valores de  $\Lambda_0$  são conhecidos é possível determinar a constante de dissociação a partir das medidas de condutividade molar.

A medida da condutividade molar das soluções salinas nas concentrações correspondentes àquelas empregadas nas investigações halocrômicas, mostrará se nestes casos os sais comportam-se como eletrólitos fortes ou fracos. Com base nestes resultados, será possível então traçar um paralelo entre o grau de halocromismo e a quantidade de íons livres em solução. O objetivo principal é confirmar as explicações sugeridas para os efeitos observados nos estudos do halocromismo.

## Parte Experimental

As medidas de densidade foram efetuadas em um densímetro modelo DMA 55, fabricado pela AP Paar. O densímetro foi acoplado a um banho termostatizado, Thermomix 1441, que permitiu que as medidas fossem realizadas a temperatura controlada de  $24,9 \pm 0,05$  °C.

Os sais, iodeto de sódio e potássio, foram adquiridos da Fisons, e secados sobre vácuo antes do uso. O iodeto de lítio anidro, 99%, da Merck foi utilizado sem purificações prévias.

Uma vez que nas medidas de condutividade de soluções salinas em solventes orgânicos a menor quantidade de água pode interferir drasticamente nos resultados, foram empregados solventes de grau analítico ( $< 0,0005$  % de  $H_2O$ ), de procedência da Aldrich. Os solventes foram manipulados em uma atmosfera inerte de  $N_2$ , pelo uso de lacres de teflon, evitando assim a contaminação dos mesmos.

Um condutivímetro Philips, modelo PR 9500, foi usado para medir a resistência de cada uma das soluções. A resistência é o recíproco da condutividade.

A cela de condutividade utilizada nos experimentos é mostrada na Figura 2. Esta é fabricada em vidro, com eletrodos fixos de platina. A corrente passa pelos eletrodos através da solução, fornecendo a medida da resistência.

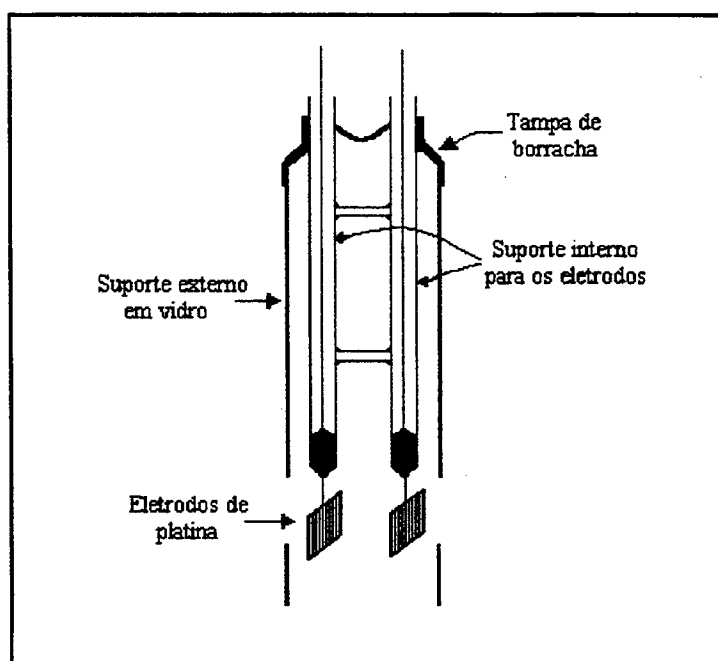


Figura 2: Cela de condutividade tipo *Dip*.

A fim de garantir que o tubo de vidro e os eletrodos estivessem completamente livres da presença de eletrólitos, os eletrodos foram platinizados e a seguir a cela de condutividade foi lavada com água destilada e deixada sob vapor de água por 24 horas. A constante da cela foi determinada medindo-se a condutividade de uma solução aquosa de cloreto de potássio  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ . E, segundo a metodologia citada na literatura,<sup>134</sup> um valor de  $162,95 \text{ m}^{-1}$ , foi encontrado.

134. Lind Jr, J. E.; Zwolenik, J. J.; Fuoss, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 1557-1559.

Um tubo de vidro foi projetado, de forma que as soluções investigadas e a cela de condutividade pudessem ser colocadas no seu interior, permitindo assim que as medidas fossem efetuadas sobre uma atmosfera inerte de nitrogênio. As soluções concentradas foram inicialmente preparadas em condições extremamente anidras numa câmara de nitrogênio seco, e então transferidas para este tubo. As diluições foram conduzidas pela adição de solvente puro através de uma entrada lateral, onde um lacre de teflon permitia a injeção sucessiva de solvente neste tubo. O tubo de vidro contendo a cela de condutividade foi mantido em banho termostaticado ( $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ).

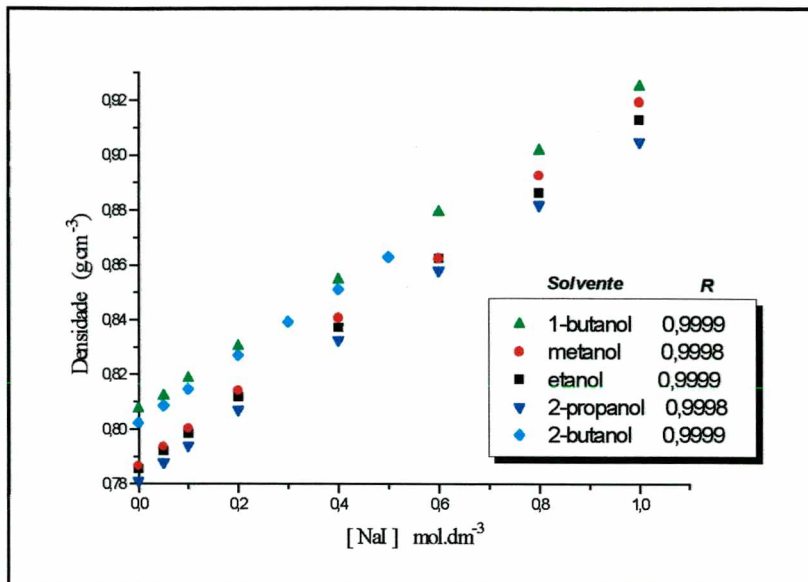
## Resultados e Discussão

Como o objetivo principal deste capítulo é estudar a influência da concentração de íons livres em solução sobre o espectro de absorção (banda halocrômica) dos corantes, é necessário inicialmente escolher quais sistemas terão a condutividade avaliada. Desta forma, as soluções de NaI nos mesmos álcoois apresentados na Figura 1 foram selecionadas como o sistema apropriado para futuras correlações, desde que o estudo do halocromismo destas soluções já foi efetuado e está reproduzido na Figura 1. Este sistema é bastante interessante, uma vez que o seu halocromismo foi registrado pelo corante  $E_T(30)$ , que tem sido o indicador mais empregado até o momento para determinações da polaridade de solventes puros, mistura de solventes e soluções salinas. Além disto, é com base nos resultados do corante  $E_T(30)$  em soluções alcoólicas de NaI que fundamenta-se o modelo de halocromismo proposto por Rezende e colaboradores.<sup>82</sup>

Prior às medidas de condutividade, foi registrado a densidade das soluções salinas (Figura 3). O objetivo único era observar se ocorria algum desvio da linearidade numa faixa ampla de concentrações.

Os coeficientes de correlação obtidos nos vários solventes foram sempre maiores que 0,999. Isto demonstra que a forma de empacotamento dos sistemas NaI/álcoois não é alterada com a mudança da concentração do sal. Caso ocorresse alguma aglomeração ou mudança no padrão de solvatação com o aumento da concentração do sal, uma quebra ou diminuição da linearidade deveria ser observada.

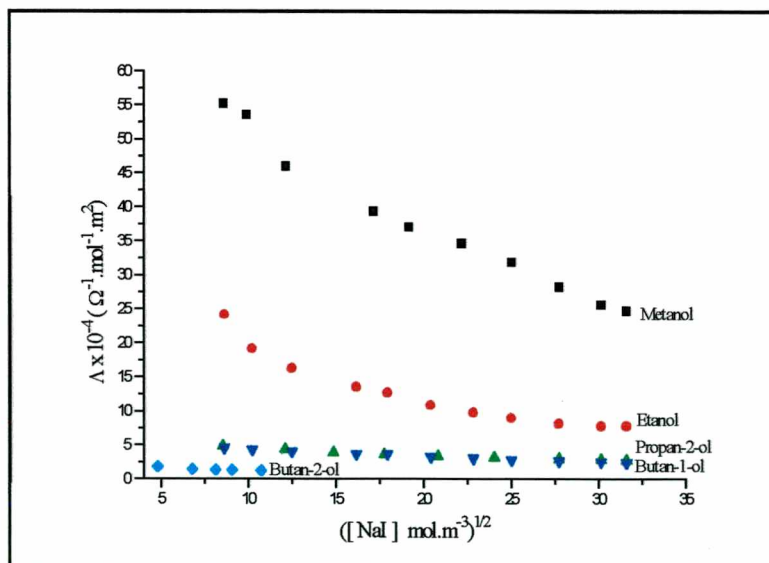




**Figura 3:** Densidade das soluções alcoólicas de NaI empregadas nos estudos halocrômicos. Os coeficientes de correção (R) aparecem ao lado de cada solvente empregado.

As diferenças nos coeficientes angulares das retas podem estar relacionadas com as variações nas concentrações de espécies livres e associadas em cada um dos solventes.

As condutividades das soluções de NaI nos vários álcoois são apresentadas na Figura 4. A partir destes resultados, o conceito de eletrólitos fortes e fracos pode ser testado, conforme descritos previamente.



**Figura 4:** Condutividade molar ( $\Lambda$ ) das soluções alcoólicas de NaI contra a raiz quadrada da concentração total de sal.

Ainda que a grande diferença nos valores de condutividade molar entre os solventes estudados mascare o formato das curvas, pode-se observar claramente no caso do etanol o comportamento geral obtido, ou seja, um decaimento exponencial na condutividade com o aumento da concentração de sal (esta dependência não linear pode ser também visualizada na Figura 5, quando a acetonitrila é o solvente). Em todos os casos, a condutividade molar de NaI aumenta de forma mais acentuada em soluções bastante diluídas. Segundo a equação 1, estes gráficos deveriam ser lineares caso o sal exibisse um comportamento de eletrólito forte. Como a carga é transportada pelos íons em solução, o aumento na condutividade molar com a diluição representa, em parte, o aumento no grau de dissociação, que é característico de um *eletrólito fraco*.

A ordem observada na Figura 4 para a condutividade molar dos álcoois é:

**metanol > etanol > 2-propanol > 1-butanol > 2-butanol**

Esta apresenta uma boa concordância com a ordem invertida do grau de halocromismo registrado pelo  $E_T(30)$  segundo a Figura 1:

**metanol < etanol < 1-butanol < 2-propanol < 2-butanol**

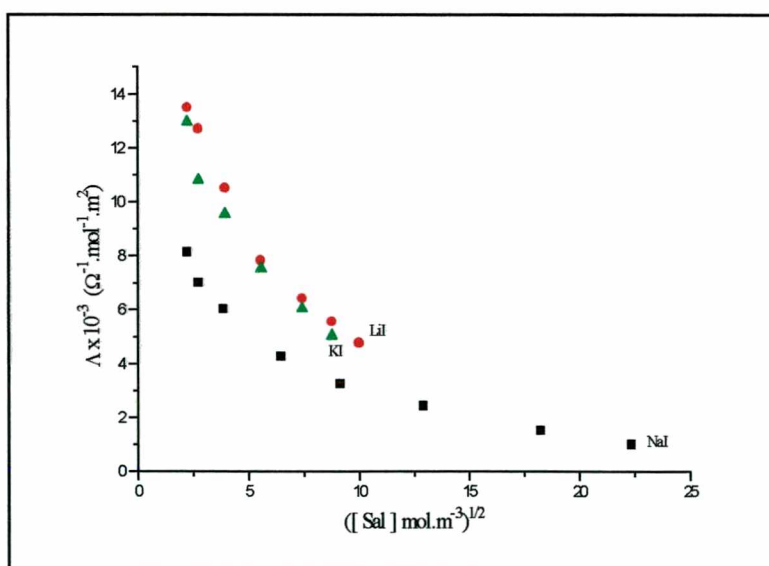
Enquanto um aumento no poder de solvatação resulta em um aumento na dissociação do sal (Figura 4), o mesmo efeito causa um resultado oposto no grau de halocromismo detectado pelo corante  $E_T(30)$  (Figura 1). Quando o poder de solvatação é maior, tanto o corante quanto os íons estarão mais fortemente solvatados, limitando as interações íon/corante. Portanto, apesar do aumento da concentração de íons em solução, as interações cátion/ $E_T(30)$  que são as principais indutoras de halocromismo, tornam-se mais difíceis, e conseqüentemente observa-se um reduzido grau de halocromismo. No extremo oposto o resultado é o inverso. Quando o poder de solvatação é menor, haverá menos íons em solução (menor condutividade molar), mas por outro lado estes estarão mais fracamente solvatados, o que facilitará as

interações com o corante e como resultado são observados maiores graus de halocromismo.

Uma outra observação importante está relacionada com os platôs (comportamentos de saturação) que aparecem nas Figuras 1 e 4, em altas concentrações de sal. Para o halocromismo do composto  $E_T(30)$ , este tem sido relacionado com a completa formação de um complexo 1:1 do cátion com o corante.<sup>82</sup> Após todo o corante em solução ter sido complexado, adições substanciais de sais são necessárias para induzir mudanças adicionais ao corante. Esta região aparece então como um platô na Figura 1.

A mudança reduzida na condutividade molar (Figura 4) em altas concentrações de sal também sugere uma explicação para o comportamento halocrômico. Pequenas variações nas condutividade resultam de pequenas variações na concentração de íons livres. Como a concentração de íons livres é praticamente a mesma acima de um valor limite de concentrações de sal, a partir deste ponto não ocorrem mudanças significativas no grau de halocromismo.

A fim de generalizar nossas observações, a condutividade de alguns iodetos alcalinos em um solvente de constante dielétrica alta, também foi medida. Os resultados obtidos em acetonitrila são mostrados na Figura 5.



**Figura 5:** Condutividade molar das soluções de iodetos alcalinos em acetonitrila versus a raiz quadrada da concentração total de sal.



Como a constante dielétrica é uma medida da habilidade do solvente em estabilizar uma carga nas suas proximidades, é esperado que a dissociação dos sais aumente com a constante dielétrica. Ainda assim, a curvatura no gráfico da condutividade molar versus a raiz quadrada da concentração dos iodetos em acetonitrila, demonstra que estes comportam-se como eletrólitos fracos. Medidas da condutividade de soluções de NaI em DMF (não apresentadas), também mostraram que neste solvente de alta constante dielétrica o sal não se dissocia completamente. Portanto, parece razoável afirmar que em todos os sistemas empregados nos estudos halocrômicos a dissociação aumenta com a diluição, comportamento este característico de eletrólitos fracos.

Conforme já mencionado e reforçado aqui, as observações e interpretações do fenômeno do halocromismo têm sido relacionadas com a concentração total de sal. Inclusive, valores de polaridade de soluções salinas foram sugeridas utilizando-se deste procedimento.<sup>67,68,85</sup> Contudo, em sistemas onde o sal comporta-se como um eletrólito fraco, a concentração de íons livres pode ser significativamente diferente da concentração total de sal adicionada, dependendo do grau de dissociação. Além disto, estas duas concentrações não estão linearmente relacionadas.

Se as interações íon/corante são, de fato, as principais responsáveis pelo halocromismo registrado como tem sido sugerido, uma correlação entre o grau de halocromismo ( $\Delta E$ ) e a concentração de íons deve ser considerada. O que se segue, é uma tentativa de avaliar a concentração de íons em solução a partir das medidas de condutividade.

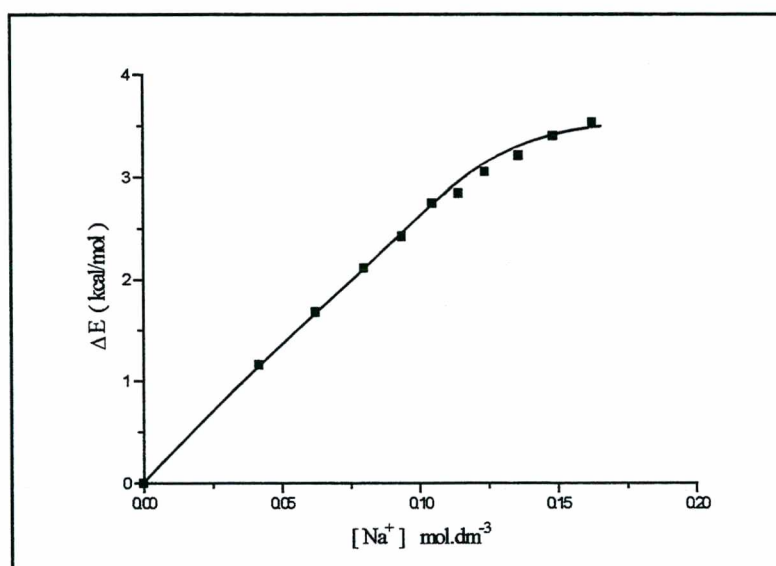
O grau de dissociação ( $\alpha$ ) de um eletrólito é descrito pela equação 2. A condutividade equivalente limite ( $\Lambda_0$ ), é a soma da condutividade limite do cátion e do ânion em diluição infinita, e para o caso do NaI ela é expressa pela equação 5:

$$\Lambda_0(\text{NaI}) = \Lambda_0(\text{Na}^+) + \Lambda_0(\text{I}^-) \quad \text{eq. 5}$$

Os valores de condutividade equivalente limite para alguns íons em solventes orgânicos podem ser encontrados na literatura.<sup>132,133,135</sup> Assim, partindo dos valores de

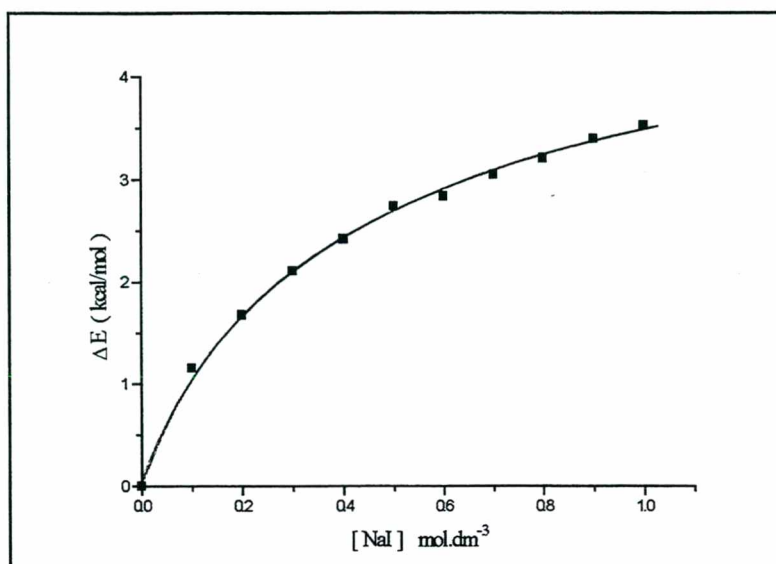
condutividade molar ( $\Lambda$ ) da Figura 4, pode-se calcular  $\alpha$  em cada ponto. A constante de dissociação pode então ser encontrada através da equação 3, ou mais diretamente pela equação 4. Como última etapa, as constantes de dissociação encontradas para cada concentração total de sal são utilizadas para estimar a correspondente concentração de íons livres. O grau de halocromismo gerado pela quantidade de sal adicionada poderá então ser analisado em função da concentração de íons calculada.

O gráfico do halocromismo do  $E_T(30)$  em soluções etanólicas de NaI em função da concentração de íons, calculada conforme descrito acima, é mostrado na Figura 6.



**Figura 6:** Halocromismo do corante  $E_T(30)$  em etanol versus a concentração de íons  $Na^+$  calculada a partir dos resultados de condutividade.

Para fins de comparação, o mesmo efeito halocrômico ( $\Delta E$ ) é apresentado na Figura 7 versus a concentração total de NaI. Este gráfico foi interpolado para as concentrações de NaI que geram as quantidades de  $Na^+$  presentes na Figura 6, encontrando-se os valores do grau de halocromismo ( $\Delta E$ ) indicados acima. Em ambos os casos, a concentração de NaI está no limite de 0,0 - 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>.



**Figura 7:** Halocromismo registrado pelo corante E<sub>T</sub>(30) em etanol em função da concentração total de NaI. O mesmo que a curva *d* na Figura 1.

Antes que qualquer observação ou comparação entre as Figuras 6 e 7 possa ser feita, é extremamente necessário deixar claro que os valores das concentrações de íons livres ( $[Na^+]$ ) aqui calculados são apenas valores estimados, e não concentrações absolutas. Isto porque as equações envolvidas não consideram os efeitos das atrações interiônicas de longa distância sobre a condutividade, tão bem quanto as atividades termodinâmicas. A contribuição destes dois fatores deveria aumentar com a concentração salina.

A não consideração dos coeficientes de atividade pode ser observada na equação 3, que descreve a constante de dissociação somente em termos das concentrações das espécies presentes. A equação 6 representa a forma corrigida da constante de dissociação para os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ):

$$K_{diss} = \frac{\gamma_{A^+} [A^+] \cdot \gamma_{B^-} [B^-]}{\gamma_{AB} [AB]} \quad \text{eq. 6}$$

Apesar dos valores calculados para as constantes de dissociação e conseqüente concentração de íons não levarem em consideração os coeficientes de atividade e as



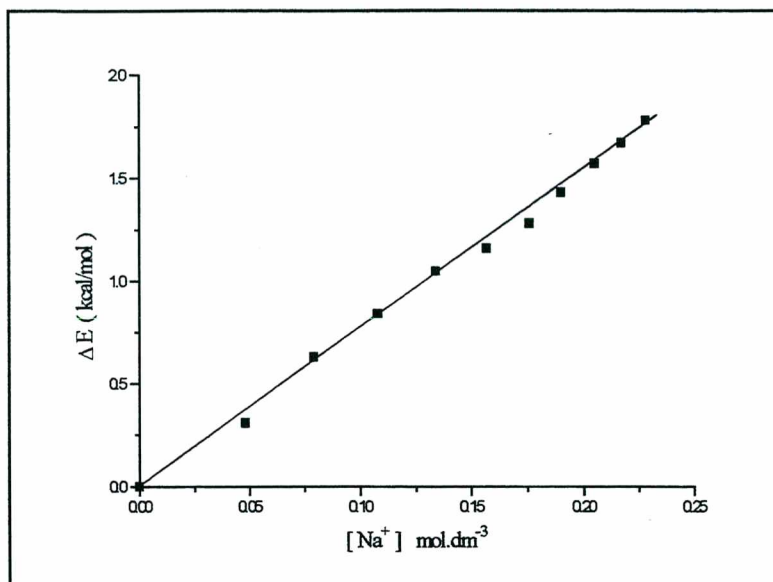
atrações interiônicas, parâmetros que são difíceis de avaliar, algumas tendências observadas na Figura 6 podem ser discutidas.

A curvatura obtida quando o halocromismo ( $\Delta E$ ) é colocado em um gráfico versus a concentração total de NaI é bastante reduzida quando o mesmo efeito é analisado em termos da concentração de íons livres (Figura 6). De fato, obtém-se uma dependência praticamente linear entre o grau de halocromismo e a concentração de  $\text{Na}^+$  até uma concentração total de sal da ordem de  $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Para concentrações de  $\text{Na}^+$  maiores do que  $0,10 \text{ mol.dm}^{-3}$ , o halocromismo torna-se menos sensível ao aumento da concentração de íons em solução. A explicação sugerida para os platôs observados em altas concentrações de sal pode também ser empregada aqui, confirmando ainda mais a teoria envolvendo a formação de um complexo íon/corante. Ou seja, a formação deste complexo ocorre proporcionalmente ao aumento da quantidade de íons em solução. Assim, a seção linear da Figura 6 representa o halocromismo induzido pelos íons em solução através da complexação com o corante. Após todo o corante ter sido complexado, em torno de  $0,11 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{Na}^+$ , o composto halocrômico complexado torna-se menos sensível a adições subsequentes de íons (parte curva da Figura 6).

É importante lembrar que a correção da constante de dissociação para os coeficientes de atividade e atrações interiônicas deveria ser maior em altas concentrações de sal, e conseqüentemente, a Figura 6 poderia assumir um formato diferente nesta região.

Como o número de íons que tem seu valor de condutividade equivalente limite determinado em solventes orgânicos é bastante reduzido, torna-se difícil fazer a avaliação do grau de dissociação  $\alpha$  de muitos dos sistemas sal/solvente empregados nos estudos halocrômicos. Ainda assim, podemos complementar os resultados apresentados na Figura 6 investigando o mesmo efeito em metanol. A Figura 8 mostra o halocromismo do corante  $E_T(30)$  como uma função da concentração de íons  $\text{Na}^+$  em metanol.

Um gráfico praticamente linear é obtido com este solvente, e o resultado pode ser comparado com a curva *e* da Figura 1, onde tem-se o mesmo efeito em função da concentração total de NaI.



**Figura 8:** Halocromismo do corante  $E_T(30)$  em função da concentração de íons livres  $[Na^+]$  em metanol.

A dependência linear pode novamente ser atribuída a formação do complexo íon/corante. Neste caso, devido ao mais alto poder de solvatação do metanol comparado ao etanol, concentrações mais elevadas de íons  $Na^+$  são necessárias para a formação completa do complexo 1:1, e portanto, o comportamento de saturação não parece ter sido atingido neste solvente. A Figura 8 reforça as vantagens em se analisar o halocromismo desta nova maneira, pois enquanto o gráfico deste mesmo efeito contra a concentração de  $NaI$  tem como resultado uma curva, os resultados em função da concentração de íons demonstram que há uma dependência linear do grau de halocromismo com a presença dos íons em solução.

Concluindo, as medidas de condutividade mostraram que os sais empregados nos estudos halocrômicos comportam-se como eletrólitos fracos. Portanto, nestes casos, a concentração de íons não está linearmente relacionada com a concentração total de sal, e desde que a constante de dissociação pode variar significativamente para diferentes sistemas sal/solvente, um gráfico do halocromismo contra a concentração total de sal tende a anular as diferenças na concentração de íons em solução. Analisando as Figuras 6, 7 e 8, e considerando estas diferenças, parece mais sensato



correlacionar o halocromismo com a quantidade de íons em solução, ao contrário do procedimento comum na literatura que é o de relacioná-lo a concentração total de sal. Pôde ser observado ainda, que para altas concentrações de sal, a quantidade de íons é praticamente a mesma, sugerindo uma explicação para os platôs observados no grau de halocromismo nesta região.

Os resultados aqui apresentados, envolvendo uma nova visão na análise do halocromismo, demonstram que os íons são de fato responsáveis pela indução dos maiores níveis de halocromismo. Esta conclusão reforça a inapropriação em se utilizar estes compostos como indicadores de polaridade, como também havia sido sugerido por Kreevoy e Binder,<sup>128</sup> uma vez que através da formação de um complexo com os íons em solução, o indicador halocrômico está na verdade formando interações específicas com um dos componentes da solução.

Tendo em vista os resultados aqui obtidos, sugere-se que trabalhos futuros no campo do halocromismo deveriam estar preocupados com a quantificação dos coeficientes de atividade, e conseqüente determinação das constantes de dissociação dos sais em um maior número de solventes. Isto permitiria uma análise mais precisa da concentração de íons livres e uma melhor compreensão dos efeitos halocrômicos. Estes estudos devem ainda ser estendidos a outros corantes com propriedades halocrômicas.

## **Capítulo VI**

### **Investigação Cinética e Termodinâmica do Solvatocromismo e Halocromismo**

## Calorimetria

As medidas espectroscópicas (UV/Vis) relatadas nos capítulos iniciais deste trabalho, apresentaram evidências para a formação de um complexo cátion/corante quando sais são adicionados em uma solução contendo a merocianina de Brooker (**5**), ou os corantes imínicos **8** - **10**. A formação deste complexo parece ser confirmada pelas medidas de condutividade apresentadas no capítulo anterior, onde uma correlação praticamente linear foi obtida entre o grau de halocromismo do corante  $E_T(30)$  e a concentração de íons livres em solução. Estas observações são concordantes com a restrição do uso de corantes halocrômicos como indicadores de polaridade proposta por Kreevoy e Binder,<sup>128</sup> desde que estes compostos formam interações específicas com um dos componentes dos sistemas sob investigação.

Como visto até o momento, a consideração das interações que ocorrem em solução são de fundamental importância para uma melhor compreensão dos efeitos relacionados com o solvatocromismo e o halocromismo, e a conseqüente possibilidade de aplicar os compostos que exibem estes comportamentos na quantificação de valores de polaridade. Apesar dos inúmeros estudos que tem sido dedicados a estes fenômenos, as *propriedades cinéticas e termodinâmicas* para a formação de um complexo, ou mesmo para o conjunto das possíveis interações que podem estar ocorrendo nestes sistemas, são virtualmente desconhecidas.

A determinação das quantidades termodinâmicas, tão bem quanto as cinéticas, pode ser obtida pelo uso das *técnicas calorimétricas*.<sup>136</sup> De fato, todos os processos químicos e físicos são acompanhados de uma mudança na entalpia do sistema, propriedade esta registrada pelos calorímetros. Assim, tanto o solvatocromismo, onde ocorrem calores de diluição quanto o halocromismo, onde um número maior de processos estão envolvidos, podem ser estudados físico-quimicamente com o uso desta técnica.

---

136. Willson, R. J.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Loh, W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7108-7113.



A calorimetria tem sido utilizada nos mais variados campos de pesquisa, como por exemplo: na química de polímeros,<sup>137</sup> na bioquímica,<sup>138,139</sup> ou ainda na determinação de escalas de polaridade. Relembrando, a escala para o poder doador do solvente (DN) proposta por Gutmann,<sup>20</sup> é baseada na entalpia de formação do aduto solvente/SbCl<sub>5</sub>, medida calorimetricamente. Gal e Maria<sup>24</sup> também utilizaram do mesmo procedimento para derivar valores para a basicidade de Lewis de 75 solventes. Mais recentemente, a técnica calorimétrica foi utilizada para medir a entalpia de solução do N-metilimidazol e o N-metilpirrol. Laynez *et al*<sup>140</sup> utilizaram estes valores para a determinação da acidez de vários solventes orgânicos, sendo que esta atribuição foi posteriormente criticada por Abraham e Taft,<sup>141</sup> que demonstraram que os valores encontrados correlacionavam-se na verdade com a acidez do soluto. Apesar de medidas calorimétricas das interações soluto/solvente terem sido utilizadas na construção de escalas de polaridade, nada se fez até o momento no que se refere ao emprego desta técnica aos estudos solvatocrômicos e halocrômicos.

A boa correlação entre as propriedades termodinâmicas e as forças intermoleculares agindo em solução, apresentada recentemente,<sup>142</sup> reforça os objetivos de nosso trabalho, que tem o propósito de aplicar a técnica calorimétrica na investigação de ambas as propriedades, cinéticas e termodinâmicas, dos sistemas solvatocrômicos e halocrômicos. Utilizando-se a calorimetria, pretende-se inicialmente medir os calores de diluição de um corante solvatocrômico em vários solventes, e a seguir registrar os calores de interação que estão associados a adição de um eletrólito em um meio contendo o corante.

---

137. Irwin, J. J.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Buckton, G.; Chowdhry, B. Z.; Eagland, D.; Crowther, N. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2034-2036.

138. Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Colegate, R. M.; Scally, D. J.; Twyman, L. J.; Willson, R. J. *Thermochimica Acta* **1995**, *250*, 277-283.

139. Willson, R. J.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C. *Thermochimica Acta* **1995**, *264*, 27-40.

140. Catalán, J.; Couto, A.; Gomez, J.; Saiz, J. L.; Laynez, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1181-1185.

141. Abraham, M. H.; Taft, R. W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 305-306.

142. Westwell, M. S.; Searle, M. S.; Wales, D. J.; Williams, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013-5015.

## Equipamentos Calorimétricos

Os estudos físico-químicos aqui propostos envolvem a utilização de microcalorímetros, aparelhagem esta que é restrita a um pequeno número de pesquisadores, fazendo-se necessário portanto uma descrição mais aprofundada desta instrumentação.

Conforme já descrito, a calorimetria explora um parâmetro termodinâmico comum a todas as reações e processos físicos: a *mudança na entalpia*. Para sistemas que não realizam trabalho, e a pressão tem seu valor constante, este parâmetro pode ser considerado como uma *mudança no calor*. Esta equivalência entre calor e entalpia pode ser demonstrada a partir da equação para a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{eq. 1}$$

onde  $\Delta G$  é a variação na energia de Gibbs;  $\Delta H$  é a mudança na entalpia e  $\Delta S$  a variação na entropia.

Se o sistema em questão está sofrendo algum tipo de transformação, isto é, não encontra-se no seu estado de equilíbrio,  $\Delta G$  terá um valor diferente de zero. Portanto, haverá necessariamente uma mudança na entalpia e na entropia deste processo. Já a mudança na energia interna para um dado processo, por exemplo uma reação, é definida como:

$$\Delta U = \Delta q + \Delta w \quad \text{eq. 2}$$

onde  $\Delta U$  é a variação na energia interna para a reação,  $\Delta q$  é a mudança no calor e  $\Delta w$  é a variação no trabalho. Em condições laboratoriais, os únicos trabalhos comumente realizados pelo sistema são os de expansão e contração (PV), onde a pressão ( $p$ ) é freqüentemente constante. Assim, o trabalho ( $w$ ) efetuado pelo sistema é dado pela equação 3:

$$w = - p \Delta V \quad \text{eq. 3}$$

A relação entre entalpia e energia interna é fornecida pela equação 4:

$$H = U + w \quad \text{eq. 4}$$

Finalmente, se nenhum trabalho é realizado pelo sistema, tem-se o caso onde:

$$\Delta H = \Delta U = \Delta q \quad \text{eq. 5}$$

ou seja, a mudança na entalpia é igual a mudança no calor, propriedade esta que pode ser acompanhada calorimetricamente.

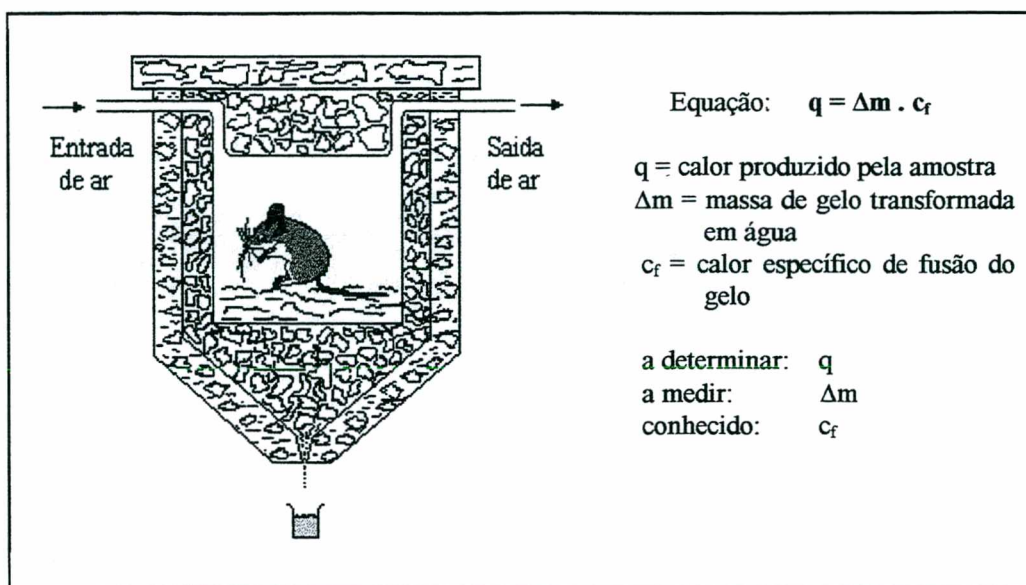
O calorímetro monitora o conjunto de reações e processos físicos que estão ocorrendo simultaneamente, e portanto não há a necessidade de se conhecer o mecanismo da reação ou qualquer tipo de informação estrutural.

Um dos primeiros calorímetros a serem utilizados foi desenvolvido por Lavoisier e Laplace em 1780.<sup>143</sup> A Figura 1 mostra esquematicamente este equipamento, que tinha como princípio a transição de fase da água. Neste calorímetro, o compartimento da amostra era completamente cercado por um vaso de parede dupla contendo pedaços de gelo. Este ficava localizado no interior de um outro vaso preenchido por uma mistura de água e gelo, de forma que todo o sistema ficava em equilíbrio térmico a 0°C. A idéia básica deste calorímetro era a de que um distúrbio de calor no compartimento da amostra seria compensado por uma transição de fase gelo → água, sendo a massa de água recolhida proporcional ao calor liberado pelo processo em questão. Na Figura 1, por exemplo, o calor é gerado pelo metabolismo de um rato.

---

143. Lavoisier, A. L.; De Laplace, P. S. (1784): *Histoire de L'Academie Royale des Sciences*, Année 1780, 355.





**Figura 1:** Calorímetro de Lavoisier e Laplace (extraído do livro *Calorimetry - fundamentals and practise*, W. Hemminger, Germany, 1984).

A evolução dos equipamentos calorimétricos tem seguido o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Particularmente em anos recentes, a calorimetria tem atingido considerável progresso e importância. O grande número de equipamentos hoje conhecidos são classificados de acordo com o princípio da medida (*e. g.* compensação do efeito térmico por uma transição de fase), modo de operação (*e. g.* isotérmico) e princípio de construção (*e. g.* calorímetro simples ou duplo).

Uma descrição detalhada do desenho e operação de vários tipos de calorímetros pode ser encontrada na literatura.<sup>144-147</sup> Entre os calorímetros que podem ser usados para o estudo de reações de associação, três tem sido mais comumente empregados: os microcalorímetros do tipo batelada, de fluxo e titulação. Em um microcalorímetro tipo batelada, a solução dos dois reagentes são equilibradas termicamente em ambos os lados de uma cela subdividida. A mistura destes reagentes é obtida pela rotação da cela, e o efeito do calor é medido. No sistema de fluxo, os reagentes são bombeados para o interior do microcalorímetro, onde eles são misturados e o efeito constante do calor é observado. O sistema de fluxo facilita a rápida acumulação de dados, mas geralmente requer uma quantidade muito maior de material e é menos sensível do que o microcalorímetro do tipo batelada.

Os microcalorímetros do tipo batelada e de fluxo são geralmente baseados no princípio de transmissão de calor, onde a velocidade de fluxo a partir da cela do calorímetro para o reservatório de calor, ou vice-versa, é medida. Em um calorímetro de titulação, um dos reagentes é adicionado a uma solução do outro reagente (a adição pode ser tanto contínua, quanto passo a passo), e a mudança da temperatura associada ao processo é medida. Neste caso, o calorímetro opera em um modo quase-adiabático (isoperibol), e correções de perda de calor para o ambiente são necessárias. Em todos estes equipamentos, o sinal registrado pode ser convertido em unidades de energia pelo uso de uma constante de calibração apropriada.

O tipo de calorímetro a ser usado em cada experimento é determinado por vários fatores, como a velocidade do processo em questão, a magnitude de  $\Delta H$ , custo dos materiais, etc.

Um microcalorímetro que Monitora a Atividade Térmica (*Thermal Activity Monitor*, TAM) opera isotermicamente, e tem a vantagem de poder trabalhar tanto no modo de titulação, quanto no de fluxo. Sua alta sensibilidade, versatilidade,<sup>148</sup> e especialmente a reprodutibilidade dos resultados, foram os fatores decisivos para a escolha deste equipamento em seu modo de titulação para conduzir os objetivos propostos neste capítulo. A alta sensibilidade deste aparelho permite que os compostos sejam estudados sob condições ambientes e que o meio reacional possa ser precisamente controlado, bem como condições de pH, pressão parcial de O<sub>2</sub>, adição de catalisadores, etc. As reações estudadas não são de forma alguma influenciadas pelo calorímetro, e os reagentes não requerem tratamento especial antes do início da análise.<sup>149</sup>

O TAM (Figura 2) possui normalmente 2 ou 4 canais separados, que podem ser usados simultaneamente. Cada canal é composto de duas câmaras, uma de referência e outra para a amostra.

---

144. Tong, L. K. J.; Kenyon, W. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1355.

145. Wolfenden, A.; Appleton, A. S. *Rev. Sci. Instrum.* **1967**, 38, 826.

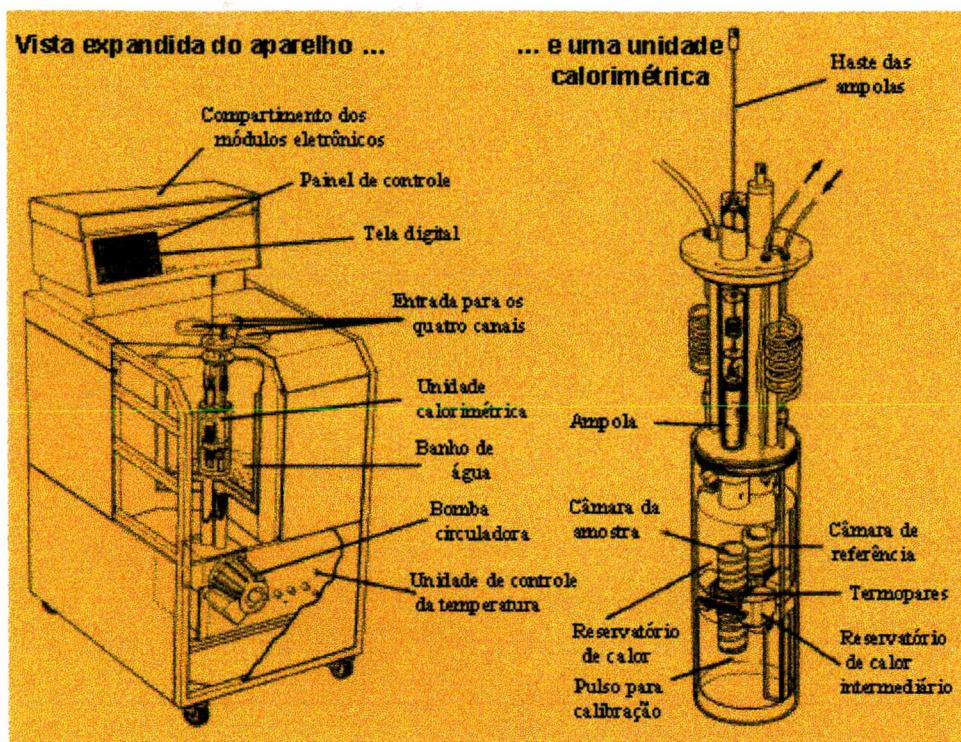
146. Müller, W.; Schäfer, K.; Schuller, D. *Chem. Ing. Tech.* **1971**, 43, 616.

147. Predel, B.; Arpshofen, I.; Pool, M. J. *Thermochimica Acta* **1978**, 22, 211.

148. Suurkuusk, J.; Wadso, I. *Chemica Scripta* **1982**, 20, 155-163.

149. *The isothermal calorimetric manual*, Thermometric AB, Jarfalla, Sweden.



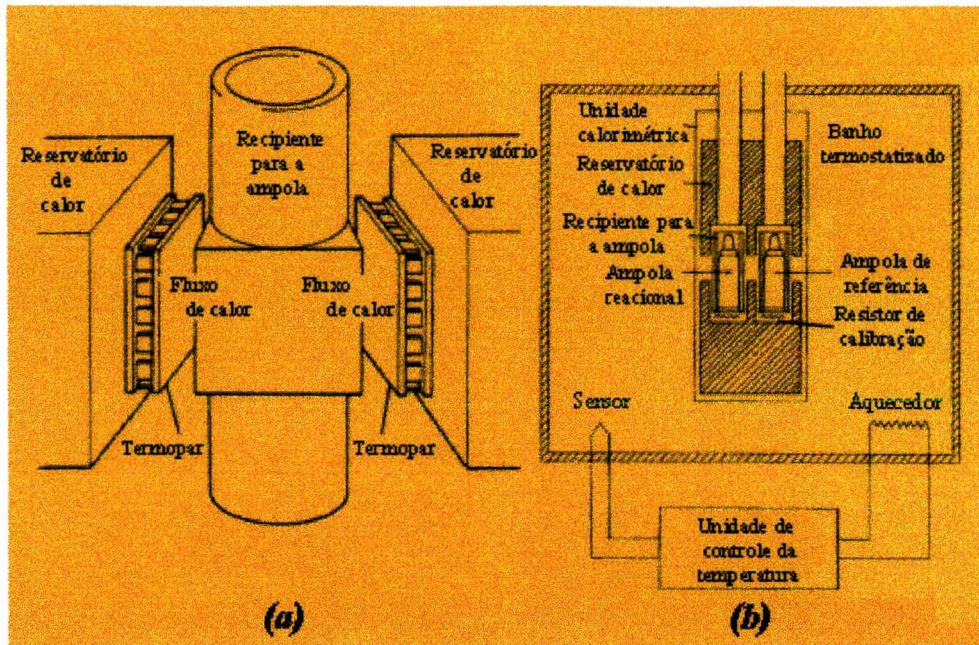


**Figura 2:** Um microcalorímetro (TAM) e seus componentes básicos.

O fluxo de calor medido no lado da amostra é comparado com aquele da câmara de referência. Os canais são rodeados por um banho de água, cuja temperatura é precisamente controlada por uma série de termostatos. Portanto, todo o sistema é mantido a temperatura constante, o que caracteriza um microcalorímetro isotérmico.

A Figura 3 apresenta em detalhe a câmara dentro do calorímetro onde ocorre a medida do fluxo de calor, bem como o desenho funcional de um microcalorímetro. A amostra a ser analisada é colocada em uma ampola, que é então inserida até o interior desta câmara. O calor da reação estudada flui do vaso reacional para o reservatório de calor (banho de água), ou do reservatório para o vaso reacional, dependendo se uma reação exotérmica ou endotérmica está ocorrendo. Os termopares que medem o fluxo de calor são extremamente sensíveis, de forma que fluxos de calores tão pequenos quanto  $50 \text{ nJ.s}^{-1}$  podem ser detectados.

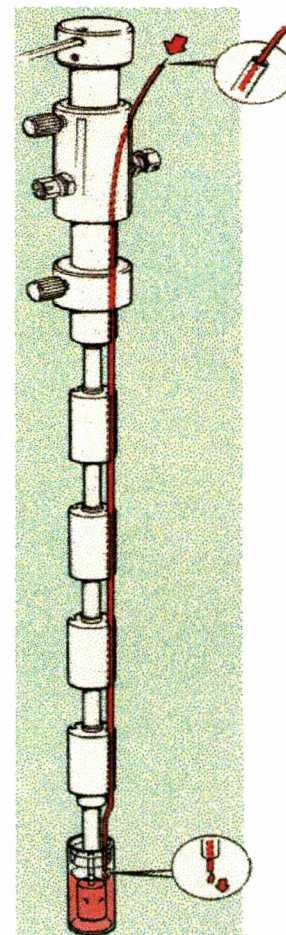




**Figura 3:** Vista ampliada da (a) câmara onde ocorre a medida do fluxo de calor e (b) sistema funcional do TAM.

No modo de titulação, o microcalorímetro é equipado com uma unidade de titulação (Figura 4). Esta consiste basicamente de uma ampola conectada à base de um longo suporte. Quando colocada no aparelho, o topo deste suporte mantém-se acima do calorímetro, e os reagentes podem ser injetados na ampola através de um tubo fixado internamente a este suporte. A unidade de titulação possui ainda um sistema para a agitação dos reagentes, se isto for necessário.

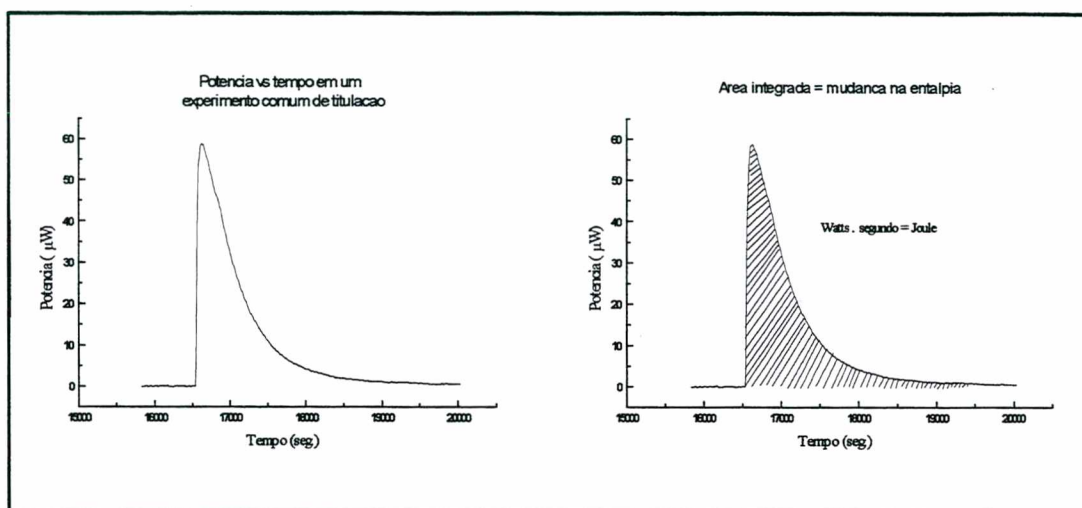
O fluxo de calor para uma reação ( $dq/dt$ , potência em Watts) monitorado pelo calorímetro é medido em função do tempo. Portanto, se uma certa quantidade de um dos reagentes for adicionada na cela reacional, e após esta ter entrado em equilíbrio térmico, uma subsequente injeção de um outro reagente irá gerar um gráfico semelhante ao mostrado na Figura 5, para um processo



**Figura 4:** Unidade de titulação

exotérmico.

A área sob a curva potência-tempo pode ser determinada através de integração. Isto fornecerá o calor gerado pela reação ou mais especificamente, conforme já demonstrado, a mudança na entalpia desta reação.



**Figura 5:** Curva da potência vs tempo, comum em um experimento de titulação calorimétrica.

A integração da área sob esta curva é igual a mudança na entalpia do processo

A princípio, deve ser possível obter dois tipos de dados diretamente a partir dos resultados do microcalorímetro isotérmico: o *fluxo de calor*, que é um termo cinético, e a *mudança na entalpia*, que é um parâmetro termodinâmico.

## Parte Experimental

Os solventes utilizados foram adquiridos da Aldrich, com o grau de pureza requerido para análises em HPLC. O iodeto de sódio (Fisons) foi secado sobre vácuo antes do uso. O corante E<sub>T</sub>(30), de procedência da Aldrich, foi utilizado tanto nos experimentos calorimétricos quanto na confirmação da pureza dos solventes empregados.

Para as medidas espectroscópicas de absorção eletrônica foi utilizado um espectrofotômetro de UV/Visível fabricado pela Hewlett Packard, modelo 8452A. As



medidas foram realizadas a 25°C, temperatura mantida por um controlador automatizado HP 89090A.

A Figura 6 mostra o conjunto de equipamentos utilizados nas investigações calorimétricas. Um microcalorímetro TAM, fabricado pela Thermometric, modelo LKB 2277, equipado com uma unidade de titulação foi usado para o registro do fluxo de calor, e em todos os experimentos, este foi operado isotermicamente a temperatura de 25°C. Uma bomba automatizada (Seringe Pump TKLU) controlava o volume e a velocidade de fluxo de cada injeção, realizada por uma seringa tipo KP6M2.



**Figura 6:** Apararelhagem utilizada nas medidas calorimétricas: (1) microcalorímetro TAM; (2) unidade de titulação; (3) seringa; (4) controle da seringa; (5) controle do experimento.

O software Digitam 3, também fornecido pela Thermometric, permitia a programação e controle do microcalorímetro, além do armazenamento dos dados gerados.

O mesmo canal foi utilizado em todos os experimentos, e este foi calibrado periodicamente através de um pulso elétrico.

No início de cada experimento, as ampolas fabricadas em aço foram devidamente lavadas e a mesma solução foi adicionada nas celas de referência e da

amostra. A cela da amostra foi conectada a unidade de titulação, e ambas as celas foram então colocadas no microcalorímetro. Após o equilíbrio térmico ter sido atingido (normalmente 4 - 4½ horas), que corresponde ao tempo necessário para a estabilização do sinal na curva potência versus tempo, iniciaram-se as injeções.

As adições consistiram de injeções sucessivas de 10 µL da solução A em um volume inicial de 100 µL da solução B; A e B representam as soluções sob investigação. Estes baixos valores no volume foram restringidos pelo fato de que a quantidade máxima de solução que pode ser injetada com uma temperatura pré-equilibrada é de 10 µL, somada a necessidade de se atingir certos valores de concentrações que permitiriam correlações futuras com os dados espectroscópicos da literatura. Dez injeções de 10 µL foram realizadas em cada experimento, no qual o intervalo entre duas adições sucessivas foi determinado pelo tempo requerido para a estabilização do sinal após a injeção.

Os dados coletados nestes experimentos, isto é, os pontos correspondentes a potência e ao tempo foram convertidos em arquivos ASC II, e então analisados no software Origin 3.0, destinado a programas gráficos.

## **Resultados e Discussão**

### **Parâmetros cinéticos: limitações do equipamento**

No histórico calorímetro construído por Lavoisier e Laplace (Figura 1),<sup>143</sup> o calor gerado a partir do metabolismo de um animal, digamos um rato, derretia uma certa massa de gelo. A coleta e pesagem desta massa de água viabilizava a determinação do calor (q) equivalente (em Joules) requerido para formar aquela quantidade de água. Uma vez que o rato também fosse pesado, a mudança na entalpia para o metabolismo deste animal poderia ser facilmente encontrada ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Além deste parâmetro termodinâmico, o calorímetro apresentado na Figura 1 pode também ser utilizado para medir a velocidade do metabolismo do rato. Se periodicamente, por exemplo a cada minuto, a massa de água for pesada, obtém-se a quantidade de água coletada em função do tempo, e assim determina-se a velocidade do metabolismo do rato ( $\text{J}\cdot\text{min}^{-1}$ ).



Até a atualidade, a obtenção da cinética reacional a partir da interpretação de dados calorimétricos tem sido limitada.<sup>150-152</sup> O procedimento comumente empregado envolve a interpolação dos resultados do calorímetro por meio de uma equação cinética simples, onde os dados são forçados a ajustarem-se a esta equação.<sup>153-154</sup> Recentemente, um novo método tem sido desenvolvido, onde não há necessidade de suposições prévias, e a cinética é determinada diretamente dos dados calorimétricos.<sup>136</sup> Esta nova metodologia pode ser aplicada a reações de ordem não-integral, e tem sido testada satisfatoriamente para reações lentas.<sup>136</sup>

Para a determinação da cinética de reações rápidas, pode ocorrer dificuldades experimentais devido a limitação dos calorímetros em registrar a mudança no calor em tempo real. A cinética somente poderá ser determinada se a reação for mais lenta do que a capacidade do aparelho em registrar o sinal.

A limitação do equipamento pode ser testada a partir de um experimento de calibração elétrica. Neste, um pulso de potência conhecida é incidido na cela reacional. Após este ser desligado, o sinal tende a voltar ao equilíbrio, obtendo-se a curva potência versus tempo correspondente. Esta curva pode ser interpolada por uma equação que represente o decaimento exponencial, fornecendo o tempo de meia vida da curva. Para que os dados calorimétricos tenham validade na quantificação da cinética reacional, o tempo de meia vida da reação em questão deverá ser obrigatoriamente maior que o tempo encontrado para a curva de calibração.

A Figura 7 mostra a parte correspondente ao decaimento do sinal na curva de um dos experimentos de calibração. O tempo de meia vida determinado pela interpolação exponencial foi de 196,7 segundos.

---

150. Chen, A.-T.; Wadso, I. J. *Biochemical and Biophysical Methods* **1982**, *6*, 297-306.

151. Briggner, L.-E.; Wadso, I. J. *Biochemical and Biophysical Methods* **1991**, *22*, 101-118.

152. Wadso, I. *Thermochimica Acta* **1993**, *219*, 1-15.

153. Hansen, L. D.; Eatough, D. J.; Lewis, E. A. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 2111-2114.

154. Fontana, L. H.; Criddle, R. S.; Hansen, L. D.; Wilhelmen, E. J. *Food Science* **1993**, *58*, 1411-1417.

Quando a região exponencial desta curva é considerada, um tempo de meia vida de 159,2 segundos é obtido, sendo portanto mais rápido do que o limite do aparelho. Esta observação foi a mesma em todos os sistemas solvente/corante e solvente/sal/corante estudados. Estes resultados tornaram inviável a determinação dos parâmetros cinéticos desejados, a partir dos dados calorimétricos.

Ainda que o microcalorímetro possua uma limitação no tempo de registro do calor gerado pelo processo estudado, eventualmente todo este calor será detectado pelo aparelho, e as propriedades termodinâmicas poderão ser investigadas.

### **Entalpias de diluição do corante E<sub>T</sub>(30): evidências para a presença de agregados**

Para o estudo calorimétrico, foi escolhido o mesmo sistema cujo solvatocromismo e halocromismo já havia sido investigado, tanto através da técnica espectroscópica de UV/Vis,<sup>82</sup> quanto a de condutividade,<sup>Cap.V</sup> ou seja, o comportamento do corante E<sub>T</sub>(30) em soluções alcoólicas e na presença de iodeto de sódio.

Nos experimentos realizados, a entalpia de reação em um dado solvente foi medida colocando-se uma certa quantidade do corante na ampola reacional, e através da unidade de titulação fez-se adições sucessivas de uma solução de NaI. Nestes experimentos, o fluxo de calor medido na cela reacional era comparado com o processo não-energético da cela de referência, onde considera-se que não há produção de sinal calorimétrico. Quando uma solução salina é adicionada a um solvente contendo o corante halocrômico, como neste caso, a resposta obtida no microcalorímetro corresponde ao calor total gerado pela somatória das possíveis reações e processos físicos. Por exemplo, quando uma solução de NaI é adicionada sob uma solução contendo o E<sub>T</sub>(30), o calor registrado pelo aparelho será igual a soma dos calores correspondentes aos quatro diferentes processos que estarão ocorrendo. A contribuição de cada um destes calores poderá ser encontrada por meio de diferentes experimentos. O Esquema 1 demonstra primeiramente os experimentos realizados em cada um dos álcoois, no sistema álcool/corante/NaI. E a seguir, são apresentados os quatro calores contribuintes, que estarão incluídos no mesmo sinal calorimétrico quando soluções salinas são adicionadas para a solução do composto halocrômico.

<i>Solução injetada</i>			<i>Ampola reacional</i>	
	↓			↓
1	⇒ Solvente puro	em	Solvente puro	
2	⇒ Solvente puro	em	Soluções do corante E <sub>T</sub> (30)	
3	⇒ Soluções de NaI	em	Solvente puro	
4	⇒ Soluções de NaI	em	Soluções do corante E <sub>T</sub> (30)	

onde:

1 = Entalpia de mistura

[2 - 1] = Entalpia de diluição do corante E<sub>T</sub>(30)

[3 - 1] = Entalpia de diluição do NaI

[4 - 3] - [2 - 1] = Entalpia de reação ou interação

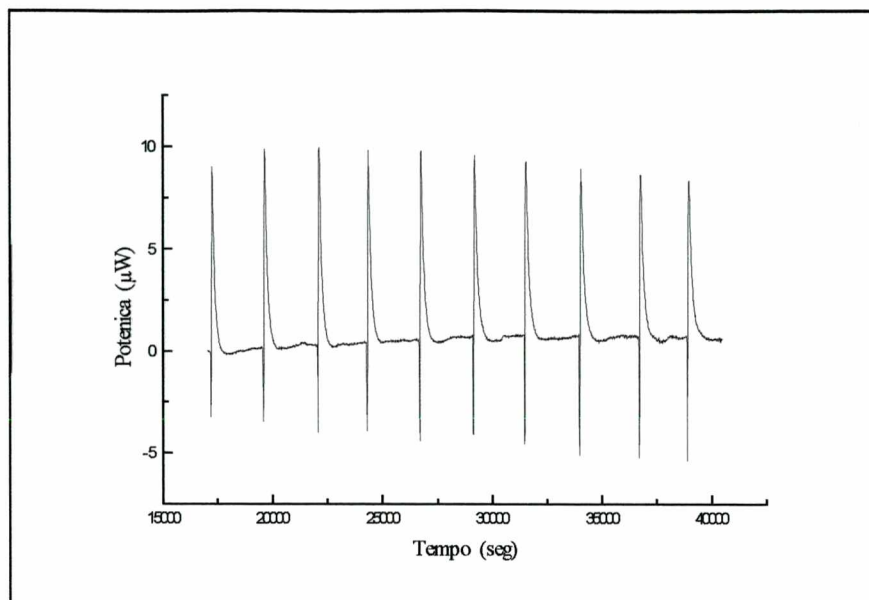
### Esquema 1

Um experimento calorimétrico completo, obtido para a entalpia de mistura em 1-butanol pode ser visto na Figura 9. Estes picos correspondem ao calor gerado pela agitação física que ocorre quando 1-butanol é adicionado sobre 1-butanol.

A entalpia de mistura pode ser encontrada para cada uma das injeções na Figura 9 integrando-se a área sob cada um dos picos. Se o mesmo procedimento for seguido, trocando as soluções de 1-butanol por aquelas indicadas nos experimentos 2, 3 e 4 do Esquema 1, a entalpia de reação poderá ser determinada.

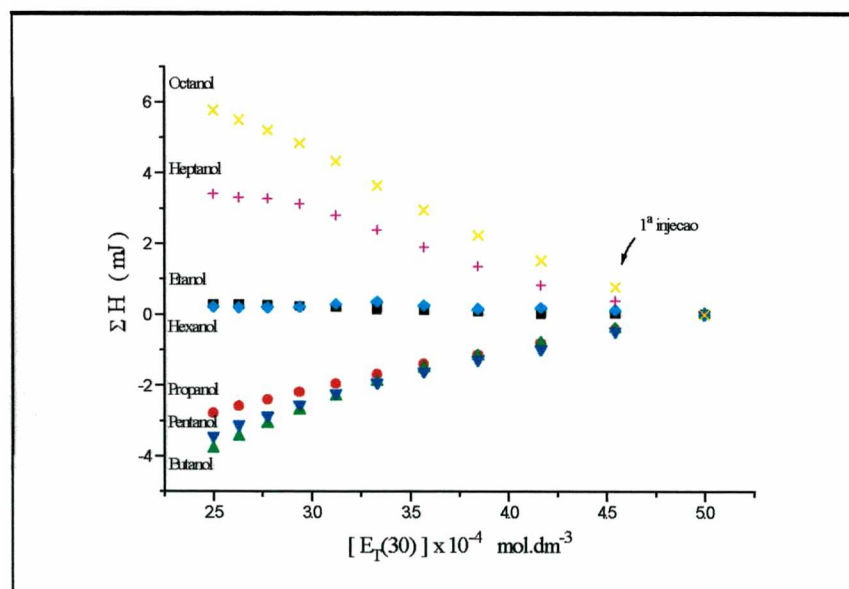
Conforme o Esquema 1, a entalpia de diluição do E<sub>T</sub>(30) pode ser facilmente determinada a partir da subtração dos calores encontrados em dois experimentos, que são, a injeção de solvente puro em solvente puro, e solvente puro em uma solução do corante. Assim, as entalpias de diluição deste composto foram medidas em uma série de álcoois primários. Estes valores são apresentados na Figura 10, em função da





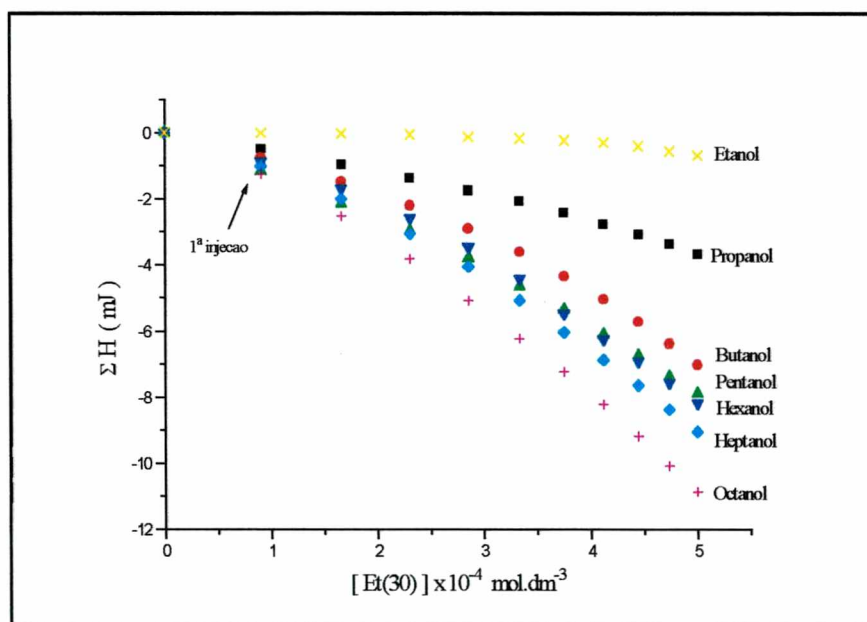
**Figura 9:** Gráfico da potência (fluxo de calor) em função do tempo obtido em um experimento que consistiu de 10 injeções (10  $\mu\text{L}$  cada) de 1-butanol, em um volume inicial de 100  $\mu\text{L}$  de 1-butanol. As injeções foram iniciadas 4½ horas após as soluções terem sido colocadas no TAM.

concentração de  $E_T(30)$  no interior da cela, que inicialmente era de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , correspondendo ao valor de zero Joule na coordenada  $\Sigma H$ .



**Figura 10:** Entalpia de diluição do corante  $E_T(30)$  em álcoois primários versus a concentração do corante na ampola reacional. Valores negativos correspondem a um processo endotérmico.

A entalpia de diluição foi praticamente zero em etanol, diminuindo seu valor com o aumento da cadeia carbônica até quatro ou cinco carbonos. Entre o 1-butanol e o 1-pentanol, observou-se uma inversão de comportamento, culminando com os valores positivos em 1-heptanol e 1-octanol. Numa primeira análise a ordem registrada é bastante intrigante, uma vez que se esperaria um comportamento linearmente relacionado com a polaridade do solvente, que diminui sistematicamente do etanol para o 1-octanol. A fim de ampliar a base de dados sobre os calores de diluição do  $E_T(30)$ , o que poderia confirmar os resultados na Figura 10 ou fornecer indicações para uma possível explicação deste comportamento, decidiu-se realizar o experimento de uma maneira modificada. Desta forma, as entalpias de diluição foram também medidas invertendo-se as soluções, ou seja, soluções concentradas do corante foram injetadas sob solvente puro. Os valores obtidos segundo este outro método (Figura 11), seguem um padrão que reflete a progressão através da série homóloga dos álcoois.



**Figura 11:** Entalpia de diluição do corante  $E_T(30)$  em álcoois primários.

Experimento realizado injetando-se soluções concentradas do corante ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) em solvente puro.

Apesar de não haver nenhuma citação na literatura sob a possível formação de agregados do composto  $E_T(30)$ , algumas evidências levaram-nos a dispensar uma maior atenção para esta hipótese. Primeiramente, medidas espectroscópicas de UV/Vis em

metanol e clorofórmio mostraram que as concentrações de corante utilizadas nos estudos solvatocrômicos e halocrômicos (geralmente da ordem de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) correspondem a valores de absorbância maiores que 1,0. A Figura 12 apresenta os estudos da lei de Lambert-Beer em soluções de metanol e clorofórmio. Ambos os gráficos apresentam um alto valor para o coeficiente de correlação, restringindo a possibilidade da presença de diferentes espécies nesta faixa de concentrações.

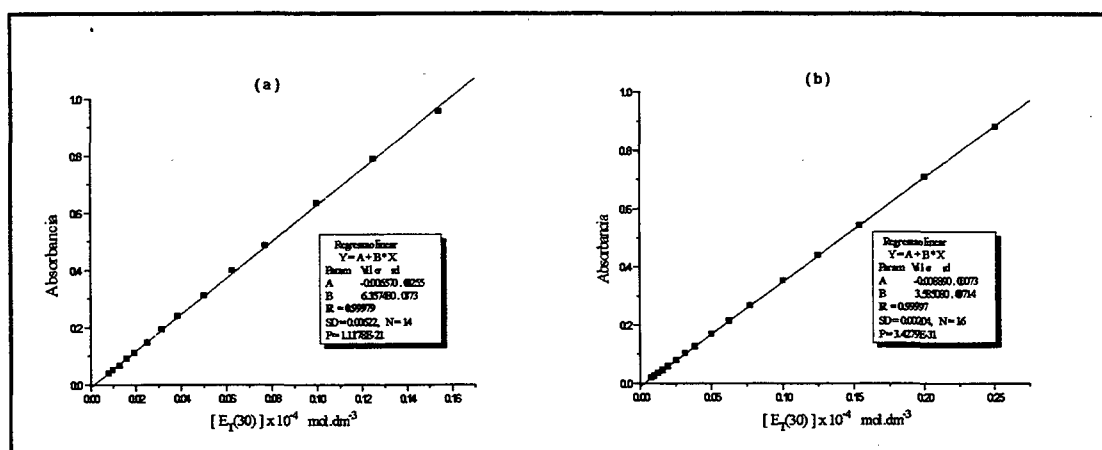


Figura 12: Estudo da Lei de Lambert-Beer para soluções do composto  $E_T(30)$  em:

(a) metanol,  $\lambda_{\text{máx}} = 208 \text{ nm}$ ; (b) clorofórmio,  $\lambda_{\text{máx}} = 308 \text{ nm}$

Em metanol, a banda de maior absorção aparece em 208 nm, e uma absorbância de 0,958 é obtida para a concentração de  $E_T(30)$  de  $0,154 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Em clorofórmio, a banda de maior absorção aparece num comprimento de onda máximo de 308 nm, e para a concentração de  $0,25 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  de corante registra-se uma absorbância de 0,883. Entretanto, nos limites de concentrações em que foi estudada a Lei de Lambert-Beer, a banda solvatocrômica não é observada, fato que impede a realização dos estudos solvatocrômicos e halocrômicos com esta quantidade de corante. Assim, na investigação destes dois fenômenos, concentrações maiores de corante são utilizadas de forma que a banda na região visível do espectro tenha uma absorção razoável e possa ser seguida em função da mudança na polaridade do meio ou da adição de sais. Portanto, os resultados espectroscópicos apresentam algumas sugestões de que na faixa de concentrações em que foram realizados os estudos calorimétricos o corante possa estar formando agregados. Estudos paralelos de difusão,

que serão apresentados no próximo capítulo, também evidenciaram a possível formação destas espécies. Além disto, Niedbalska e Gruda<sup>114</sup> relataram a formação de agregados para merocianinas derivados do composto de Brooker (5), compostos estes que como o E<sub>T</sub>(30) também apresentam solvatochromismo.

Ao considerar a formação de agregados do corante E<sub>T</sub>(30) como uma possível explicação para os resultados apresentados nas Figuras 10 e 11, deveríamos lembrar que este composto possui uma estrutura "zwitteriônica", o que lhe confere um alto valor para o momento de dipolo. A concentração de agregados deveria aumentar então do etanol (maior poder de solvatação) para o 1-octanol.

Interpretar-se-á, inicialmente, as tendências observadas na Figura 10. Quando solvente puro (10 µL cada injeção) é adicionado a uma solução contendo o corante E<sub>T</sub>(30) (100 µL inicialmente), ocorre um aumento no número de moléculas disponíveis para a solvatação, e conseqüentemente aumenta também a possibilidade de quebra dos agregados. A quebra de ligações é normalmente um processo endotérmico, resultando nas entalpias negativas observadas em 1-propanol e 1-butanol, onde tanto maior o número de agregados, maior será a dissociação observada. Ao redor do 1-pentanol, ocorre uma mudança na direção dos valores de entalpias. Esta mudança pode ser racionalizada em termos de uma diminuição no poder de solvatação com o aumento da cadeia carbônica, e a crescente tendência que as novas moléculas adicionadas a solução do corante terão em diluí-lo ao invés de quebrar os agregados. A formação de novas ligações é normalmente um processo exotérmico, e o aumento nos valores de entalpia a partir do 1-pentanol representa o aumento da contribuição deste processo de diluição dos agregados.

Com base no modelo proposto acima, uma equação para a mudança na entalpia observada (**H**<sub>obs</sub>) na Figura 10 pode ser derivada em termos das contribuições dos processos individuais:

$$H_{obs} = H_{dis. agg.} + H_{dil. agg.} + H_{reorg. sol.} \quad \text{eq. 6}$$

onde, **H**<sub>dis. agg.</sub> é a entalpia de dissociação dos agregados; **H**<sub>dil. agg.</sub> é a entalpia de diluição dos agregados e **H**<sub>reorg. sol.</sub> a entalpia de reorganização do solvente. A

contribuição da entalpia de dissociação dos agregados deveria ser negativa (processo endotérmico), enquanto a entalpia de diluição dos agregados seria positiva (processo exotérmico). As entalpias de dissociação e diluição dos agregados parece ter uma contribuição maior para o  $H_{obs}$  do que a entalpia resultante da reorganização do solvente, uma vez que as duas primeiras envolvem a quebra e formação de novas ligações.

Em 1-hexanol os valores de entalpia ficaram muito próximos a zero. Segundo o modelo proposto, isto não deve ser tomado como uma indicação de que não há formação ou quebra de agregados (que é o caso em etanol) neste solvente, mas sim que a contribuição destes dois processos é praticamente a mesma, e como eles tem sinais opostos, valores muito pequenos de entalpia serão registrados.

Já a Figura 11 representa a adição de pequenos volumes (10  $\mu\text{L}$ ) de uma solução concentrada de  $E_T(30)$  em um grande volume (100  $\mu\text{L}$  inicialmente) de solvente puro. Portanto, o número de moléculas disponíveis para a quebra ou diluição dos agregados é muito mais alto que no outro experimento. É razoável imaginar que nesta situação a maior contribuição em todos os solventes será devido a quebra dos agregados. Se este for o caso, a ordem para a variação na entalpia nos diferentes álcoois deveria estar relacionada diretamente com o número de agregados dissociados em cada solvente, em acordo com a seqüência de valores negativos da Figura 11.

Evidentemente, as explicações aqui sugeridas para as entalpias de diluição do  $E_T(30)$  medidas calorimetricamente são baseadas em algumas suposições, e estão como todas as outras questões levantadas neste trabalho abertas ao questionamento e críticas. Porém, além da concordância dos resultados de diluição em vários álcoois com o modelo proposto, alguns outros dados reforçam as explicações aqui sugeridas. Por exemplo, quando o constante dielétrica dos álcoois é analisada versus o número de carbonos da cadeia alifática (Figura 13), uma quebra pode ser observada entre os carbonos 5 e 6. Isto coincide com a região onde ocorreu a inversão de comportamento na Figura 10.

Outro suporte para o modelo sugerido, advém dos estudos calorimétricos do

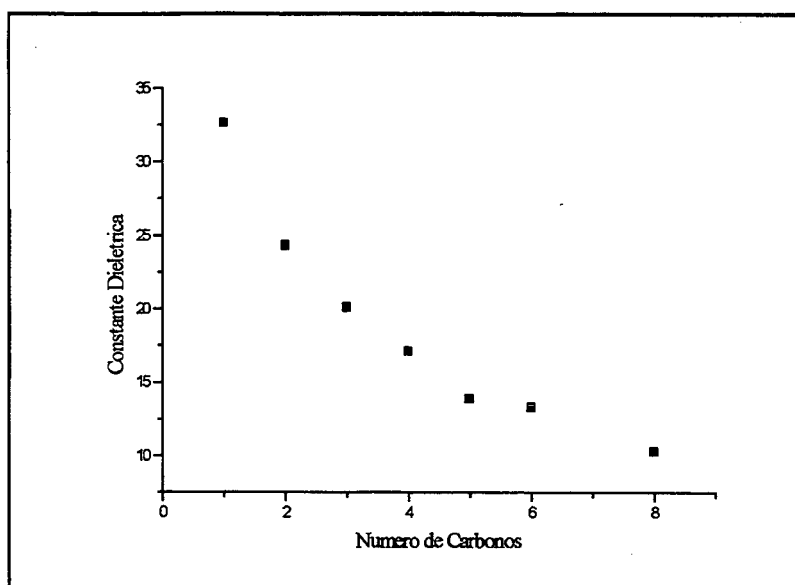


Figura 13: Constante dielétrica dos álcoois primários em função do número de carbonos na série homóloga. Valores a 25°C, com exceção do 1-octanol (20°C).

$E_T(30)$  em dois álcoois secundários, cujas entalpias de diluição também foram exploradas<sup>†</sup>. Em 2-propanol estes valores ficaram bastante próximos a zero, enquanto em 2-butanol a diluição foi ligeiramente exotérmica ( $\Sigma H = 1,5$  mJ após dez injeções). Os valores de polaridade na escala  $E_T(30)$ , que podem ser considerados como uma medida da capacidade de solvatação, são praticamente os mesmos para o 2-propanol (48,4 kcal.mol<sup>-1</sup>) e o 1-hexanol (48,8 kcal.mol<sup>-1</sup>), e, em ambos os solventes a entalpia de diluição foi praticamente zero. Assim, o balanço entre dissociação e diluição dos agregados pode novamente explicar estes valores. Já para o 2-butanol (47,1 kcal.mol<sup>-1</sup>) que tem um valor de polaridade menor do que o 1-octanol (48,3 kcal.mol<sup>-1</sup>), um sinal muito mais exotérmico deveria ser esperado. A comparação da geometria do álcool secundário com aquela do 1-octanol sugere que pode haver uma pequena atração entre as moléculas de 2-butanol e as do  $E_T(30)$ . Consequentemente, a contribuição da diluição e quebra de agregados é muito menor em 2-butanol, e pequena também é a entalpia medida.

<sup>†</sup> Para estes álcoois utilizou-se o mesmo procedimento empregado para a obtenção dos resultados da Figura 10, isto é, injetou-se solvente puro sob a solução do corante.

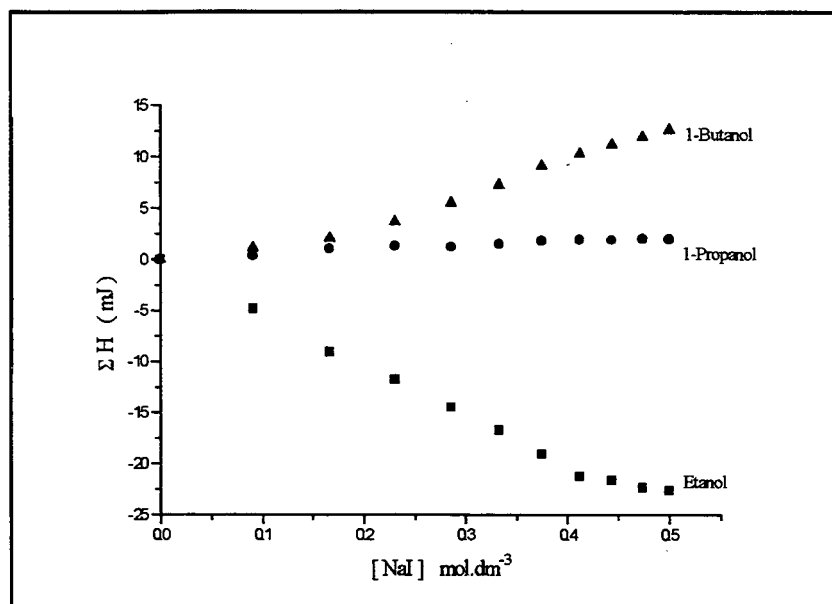
### Entalpias de interação nos sistemas halocrômicos

A formação de um complexo entre a fração catiônica do sal e as moléculas de  $E_T(30)$  tem sido sistematicamente discutida neste trabalho. A possível formação deste complexo pode ser investigada medindo-se a entalpia de reação ou entalpia de interação, conforme descrito no Esquema 1.

Como nestes estudos um número maior de experimentos são necessários para se obter as entalpias de reação, os valores medidos foram restringidos as soluções do corante em três álcoois na presença de NaI. As entalpias de reação obtidas após a subtração dos calores de mistura e diluição são apresentadas na Figura 14 para o etanol, 1-propanol e 1-butanol.

A observação inicial deste gráfico mostra que as entalpias de reação observadas nestes casos são muito maiores do que aquelas para a diluição do  $E_T(30)$  (comparar as escalas de  $\Sigma H$  na Figura 14 e Figura 10). Uma explicação plausível para as diferenças nos valores obtidos para os três álcoois pode ser sugerida em termos da viabilidade entálpica das interações corante/sal. Como o etanol tem a maior capacidade de solvatação dentre os três solventes, suas interações com o  $E_T(30)$  e os íons  $Na^+$  serão relativamente mais fortes do que nos outros casos. As interações entre os íons  $Na^+$  e as moléculas do corante serão desta forma entálpicamente desfavoráveis, o que resultaria nos sinais endotérmicos registrados. Contudo, quando o poder de solvatação do solvente diminui (do etanol para o 1-butanol), as forças de interação solvente/corante e solvente/sal tornam-se mais fracas, favorecendo a formação do complexo entre o corante e o sal. Como consequência, o processo de complexação torna-se entálpicamente mais favorável, registrando-se um sinal exotérmico. É importante lembrar que a fundamentação destas sugestões está em acordo com os resultados espectroscópicos, tão bem quanto os de condutividade discutidos no capítulo anterior.

A princípio, os dados na Figura 14 poderiam ser usados para determinar a entalpia de reação ( $\Delta H$ ) em cada solvente. Infelizmente, cálculos mostraram que isto não era viável, possivelmente devido aos valores da Figura 14 incluírem não somente os efeitos diretos (interações específicas sal/corante), mas haver também uma contribuição de efeitos indiretos para o resultado registrado. Como exemplo de efeitos indiretos podem ser citadas as interações das moléculas do solvente modificadas pela



**Figura 14:** Entalpia de reação em soluções alcoólicas como uma função da concentração de NaI adicionada.  $[E_T(30)]_{inical} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Esses valores foram corrigidos para o efeito de diluição do corante, conforme o Esquema 1.

presença do sal com o composto  $E_T(30)$ . Além disto, e de acordo com as observações relatadas anteriormente, a presença de sais no meio também contribui para a quebra de agregados, e as entalpias de interação (Figura 14) devem incluir esta contribuição extra.

Concluindo, a calorimetria pode ser utilizada como uma alternativa para o estudo das propriedades físico-químicas do fenômeno do solvatocromismo e halocromismo. A limitação do aparelho empregado nestes estudos, impediu que os termos cinéticos pudessem ser determinados a partir das curvas de potência contra o tempo. É fundamental ressaltar que nada impede a determinação destes valores, desde que providenciado um equipamento que possa registrar o fluxo de calor de uma forma mais rápida.

Ainda que a cinética não pôde ser acompanhada, as entalpias de diluição do corante, e de reação com o sal, puderam ser calculadas integrando-se a área dos picos obtidos a cada titulação. Os valores para a entalpia de diluição em vários álcoois



primários, obtidos de formas diferenciadas, indicam a presença de agregados do corante em solução. O argumento em favor da formação destas espécies associadas parece ser a explicação mais lógica para os resultados observados.

Os estudos calorimétricos com os sistemas halocrômicos confirmam o crescente favorecimento das interações corante/sal com a diminuição do poder de solvatação do meio, justificando-se o maior grau de halocromismo em solventes com baixa capacidade de solvatação. Os resultados aqui relatados, e principalmente a dificuldade em se determinar as entalpias de reação ( $\Delta H$ ) em cada um dos solventes, ratifica a idéia de que as interações corante/sal não são as únicas contribuintes para o halocromismo observado. Apesar das interações diretas governarem o grau de halocromismo de fato, as interações indiretas ou não-específicas também contribuem, mas em menor grau.

## **Capítulo VII**

**Aplicação da Técnica de Dispersão de Taylor-Aris  
aos Estudos Solvatocrômicos e Halocrômicos**

## Técnica de Dispersão de Taylor-Aris

O solvatocromismo é definido como a mudança na posição da banda de maior comprimento de onda do soluto causada pela variação na polaridade do solvente. Este fenômeno ocorre devido às interações entre o solvente e o corante solvatocrômico, que tendem a modificar a energia necessária para a transição eletrônica. Conseqüentemente, a compreensão do solvatocromismo apresentado por diferentes compostos exige o conhecimento das interações entre as moléculas do soluto e do solvente. Outro ponto importante para estes estudos é a determinação de que tipos de espécies estão presentes em solução, associadas ou simples (monoméricas). De acordo com estas observações, a investigação das propriedades difusiométricas nos sistemas solvatocrômicos e halocrômicos apresenta-se como uma alternativa para o esclarecimento de tais efeitos. A medida do *coeficiente de difusão* permite entre outros aspectos, a obtenção de informações sobre as interações soluto/solvente<sup>155-157</sup> e agregação do soluto.<sup>158-159</sup>

Evidências para a formação de agregados do corante E<sub>T</sub>(30) foram apresentadas no capítulo anterior. Além disto, a presença destas espécies associadas em outros corantes tem sido relatada,<sup>114,121</sup> e uma possível relação com o solvatocromismo reverso foi sugerida.<sup>114</sup> Justifica-se portanto a proposição deste trabalho em explorar os coeficientes de difusão com o objetivo de se compreender as interações em solução, bem como investigar a possível formação de agregados.

O coeficiente de difusão pode ser medido por diferentes técnicas. Entre os métodos mais comumente usados estão: a cela de diafragma,<sup>160</sup> interferência de Gouy,<sup>161</sup> RMN<sup>162</sup> e a dispersão de Taylor-Aris.<sup>163</sup> Esta última, que será empregada

---

155. Easteal, A. J.; Woolf, L. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 1287.

156. Tominaga, T.; Matsumoto, S.; Ishii, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 139.

157. Tominaga, T.; Matsumoto, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 533.

158. Price, W. E.; Trickett, R. A.; Harris, K. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **1989**, *85*, 3281.

159. Leaist, D. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 113.

160. Easteal, A. J. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1611.

161. Paduano, L.; Sartorio, R.; Vitagliano, V.; Costantino, L. *J. Solution Chem.* **1990**, *19*, 31.

162. Stilbs, P. *Progr. NMR Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.

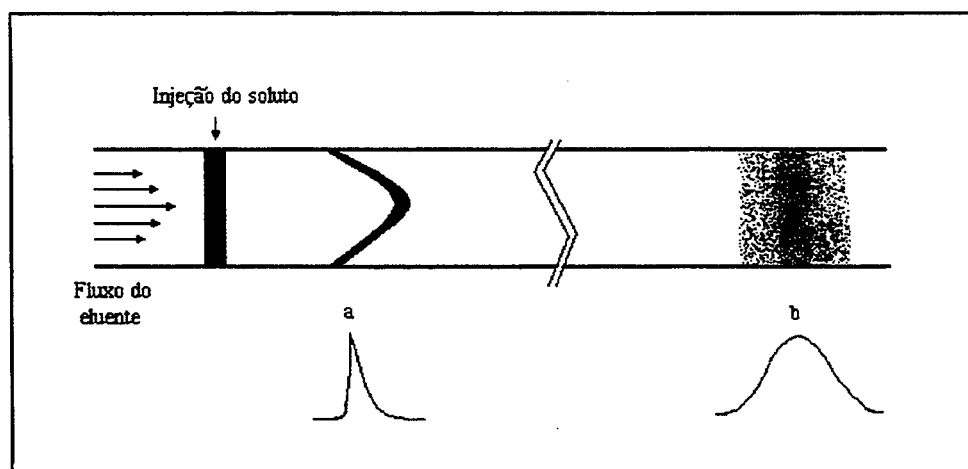
163. Castillo, R. C.; Dominguez, H. C.; Costas, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8731.

em nossos estudos, tem sido bastante utilizada devido a relativa simplicidade dos equipamentos e ao desenvolvimento de sua fundamentação teórica.<sup>163,164</sup>

O processo de difusão pode ser atribuído ao movimento térmico (Browniano), ou a um gradiente de concentração. O primeiro caso ocorre em soluções homogêneas ou líquidos puros, e é descrito pelo chamado coeficiente de auto ou intradifusão. No segundo caso está a difusão de um soluto em um líquido, como por exemplo o de um corante em um dado solvente, que é descrito pelo coeficiente de difusão.

A técnica aqui abordada, foi desenvolvida a partir das observações realizadas por Taylor sobre a dispersão de solutos em fluxos laminares de solvente,<sup>165</sup> e completadas pelos estudos de Aris.<sup>166</sup> Apesar de ter suas bases conhecidas desde 1956, somente depois que Wakeham *et al.*,<sup>164</sup> em 1980, demonstraram a ótima precisão desta técnica, é que o seu uso ganhou impulso, sendo atualmente a mais utilizada na quantificação dos coeficientes de difusão em líquidos.

A *técnica de Taylor-Aris* é baseada na combinação dos processos de dispersão que ocorrem quando uma pequena quantidade de soluto é injetada em um fluido que escoar em fluxo laminar por um longo e estreito tubo, denominado tubo de dispersão. A Figura 1 ilustra o que acontece com o soluto no interior deste tubo, ressaltando o perfil de concentração detectado logo após a injeção (a), e no final do tubo (b).



**Figura 1:** Ilustração da dispersão do soluto em um fluxo laminar de eluente:

- (a) Distribuição do soluto sem o processo de difusão molecular;
- (b) Distribuição do soluto com difusão molecular.

Após a injeção, o pulso de soluto é imediatamente distorcido devido ao perfil parabólico de velocidades do eluente. Esta distorção resulta em um gradiente de concentrações na direção radial. Se a difusão molecular fosse igual a zero, o soluto seria disperso em uma forma parabólica cada vez mais aguda e estreita, na medida em que este move-se ao longo do tubo. Portanto, se um detector de concentração fosse colocado no final do tubo de dispersão para medir a concentração do soluto em função do tempo, a distribuição se assemelharia à curva representada como (a) na Figura 1. Contudo, esta suposição, na qual não ocorre mobilidade molecular em líquidos é incorreta e conseqüentemente não pode ser verificada experimentalmente. Na realidade, quando há um gradiente de concentração na solução, o soluto se difundirá na direção que tende a reduzir este gradiente, processo este que é descrito pelas Leis de Fick. A combinação destes dois processos de dispersão, que ocorrem devido ao perfil parabólico de velocidades do eluente e a difusão molecular fazem com que o perfil axial de concentração obtido inicialmente no interior do tubo, assumam uma forma quase gaussiana após um determinado tempo, sendo registrada como a curva (b) da Figura 1.

Taylor<sup>165</sup> e Aris<sup>166</sup> demonstraram que, desde que certas condições sejam satisfeitas, a distribuição da concentração obtida após o soluto sofrer os processos de dispersão em um longo tubo pode ser utilizada para a determinação do *coeficiente de difusão (D)* do soluto. Utilizando-se dos parâmetros da gaussiana registrada, o coeficiente de difusão poderá ser calculado pela equação 1:

$$D = \frac{r^2 t_R}{24 \sigma^2} \quad \text{eq. 1}$$

onde  $r$  é o raio interno do tubo de dispersão,  $t_R$  é o tempo de retenção do soluto (tempo decorrido entre a injeção e o máximo da gaussiana) e  $\sigma^2$  é a variância da curva

---

164. Alizadeh, A.; de Castro, C. A. N.; Wakeham, W. A. *Int. J. Thermophys.* 1980, 1, 243.

165. Taylor, G. I. *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* 1953, 219, 186; 1954, 223, 446.

166. Aris, R. *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* 1956, 235, 67.

gaussiana expressa em unidades de tempo. Como a variância de uma distribuição gaussiana está relacionada com a largura da gaussiana a meia altura ( $W_{1/2}$ ) através da equação 2;

$$\sigma = \frac{W_{1/2}}{2,354} \quad \text{eq. 2}$$

o coeficiente de difusão pode ser determinado diretamente a partir de dois parâmetros experimentais: o tempo de retenção e a largura da gaussiana a meia altura. A equação 3 relaciona estes parâmetros com o coeficiente de difusão.

$$D = \frac{0.231 r^2 t_R}{(W_{1/2})^2} \quad \text{eq. 3}$$

Conforme citado anteriormente, a medida dos coeficientes de difusão permite ainda um estudo sobre a presença de agregados em solução. Isto porque existe uma relação entre o coeficiente de difusão e o raio do soluto. Esta relação pode ser encontrada a partir da constatação de Einstein,<sup>167</sup> de que em soluções bastante diluídas o coeficiente de difusão é expresso pela equação 4:

$$D = k_B T / f \quad \text{eq. 4}$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $f$  o coeficiente de fricção da partícula. Stokes<sup>168</sup> já havia demonstrado que para o caso especial de uma partícula esférica de raio  $r$ , movendo-se com uma velocidade uniforme em um fluido de viscosidade  $\eta$ , o coeficiente de fricção é dado pela equação 5:

$$f = 6 \pi \eta r \quad \text{eq. 5}$$

---

167. Einstein, A. *Ann. Physik* **1905**, 17, 549; **1906**, 19, 289; *Z. Elektrochem.* **1908**, 14, 235.

168. Stokes, G. *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **1856**, 9, 5; Lamb, H. *Hydrodynamics*, University Press, Cambridge, 1924, p. 567.

Com a suposição de Einstein,<sup>167</sup> de que se pode assumir que esta equação também é válida para moléculas esféricas, obtém-se a equação 6 para o coeficiente de difusão:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad \text{eq. 6}$$

A equação 6, conhecida como *equação de Stokes-Einstein*, não contém qualquer termo relacionado com a concentração. Portanto, o coeficiente de difusão deve ser independente da concentração, desde que não ocorram mudanças na viscosidade da solução ( $\eta$ ) ou formação de agregados. Neste último caso, a presença de espécies associadas alteraria o valor de  $r$ , e consequentemente dever-se-ia observar uma variação no valor de  $D$  com a concentração do soluto.

Nossos objetivos com a técnica de dispersão de Taylor-Aris envolvem o estudo sobre a possível presença de agregados em solução, isto por intermédio da determinação dos coeficientes de difusão para diferentes concentrações do corante halocrômico, além de estudar diferentes solventes e corantes. Pretende-se medir também o coeficiente de difusão em soluções salinas, uma vez que a formação do complexo corante/sal deve ser acompanhada de uma mudança no raio da espécie difusora, efeito que alteraria a velocidade de difusão do corante halocrômico.

### **Equipamentos, Condições Experimentais e Aplicações**

A aparelhagem utilizada em um experimento de Taylor-Aris é constituída praticamente dos mesmos equipamentos utilizados na cromatografia líquida. A Figura 2 representa esquematicamente os componentes necessários para a medida do coeficiente de difusão, utilizados nesta técnica.

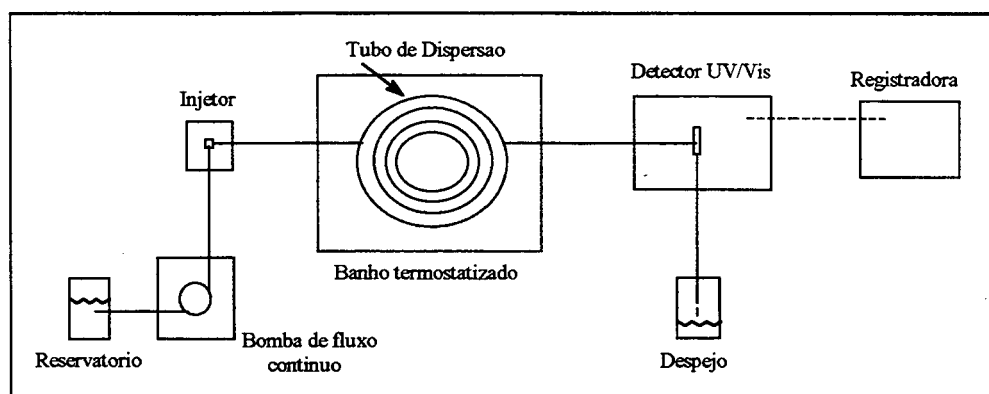


Figura 2: Representação esquemática dos componentes de um aparato de difusão.

O reservatório do eluente é conectado a uma bomba que opera em fluxo contínuo, podendo ser utilizada ainda uma bomba peristáltica, desde que trabalhe em baixa velocidade. Esta bomba, mantém um fluxo contínuo e laminar do eluente através do tubo de dispersão. O tubo de dispersão é enrolado na forma de hélice e imerso em um banho termostatizado, sendo que próximo à extremidade de entrada do eluente fica localizado o injetor da amostra cujo coeficiente de difusão será determinado. A outra extremidade do tubo de dispersão é conectada ao detector de concentrações (espectrofotômetro de UV/Vis), que registra a absorção correspondente a um comprimento de onda fixo em função do tempo. As seções do tubo que não se encontram termostatizadas devem ser revestidas com um material isolante para evitar um gradiente de temperatura ao longo do processo de dispersão. Os materiais mais comumente empregados para a construção destes tubos de dispersão são o aço inoxidável e o teflon. Mas, independente do material utilizado, é importante certificar-se que o eluente não está reagindo com o tubo, ou depositando-se sobre as paredes deste.<sup>169</sup>

O raio interno do tubo de dispersão ( $r$  na equação 3) pode ser calibrado de várias formas, como por exemplo através da pesagem de um pedaço do tubo cheio com algum líquido de densidade conhecida, ou determinando-se os coeficientes de

169. Loh, W.; Tonegutti, C. A.; Volpe, P. L. O. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993, 89, 113-118.



difusão de substâncias padrões como a cafeína,<sup>170</sup> uréia,<sup>171</sup> ferricianeto de potássio,<sup>172</sup> etc.

Para que os resultados de difusão obtidos em um experimento de Taylor-Aris tenham validade, é necessário que algumas condições experimentais sejam observadas de modo a satisfazer os requisitos teóricos deste método.<sup>164</sup> As seguintes desigualdades devem ser aplicadas:

$$\frac{\mu r}{D} > 700 \quad \text{eq. 7}$$

$$\frac{D t_R}{r^2} > 10 \quad \text{eq. 8}$$

$$\text{Re} = \frac{2 \mu r \rho}{\eta} < 2000 \quad \text{eq. 9}$$

$$\text{De}^2 \text{Sc} \leq 20 \quad \text{eq. 10}$$

onde  $\mu$  é a velocidade linear média do eluente;  $\text{Re}$  é o número de Reynolds;  $\rho$  a densidade e  $\eta$  a viscosidade da solução;  $\text{De}$  o número de Dean ( $\text{De} = \text{Re} \cdot \omega^{-1/2}$ ) e  $\text{Sc}$  o número de Schmidt ( $\text{Sc} = \eta/\rho D$ ). A razão entre o raio de isolamento do tubo de dispersão ( $R$ ) e o raio interno ( $r$ ) é igual a  $\omega$ . A equação 9 garante um fluxo laminar de eluente, desde que o número de Reynolds seja satisfeito.

De maneira geral, os equipamentos encontram-se dentro destas condições experimentais quando operando a uma vazão menor que  $10 \text{ mL} \cdot \text{hr}^{-1}$ , com um tubo de dispersão de no mínimo 10 metros de comprimento e com um raio interno da ordem de 0,5 mm. Tomando-se todos os cuidados necessários, este método permite a determinação de coeficientes de difusão com exatidão e reprodutibilidade melhores que 2-3 %.

A técnica de Taylor-Aris é relativamente rápida e requer pequenas quantidades de soluto. Em contraste, os métodos interferométricos clássicos e da cela de diafragma são geralmente lentos e usam uma grande quantidade de soluto. Outras vantagens

englobam a simplicidade da aparelhagem utilizada, a coleta e a análise dos dados que pode ser totalmente automatizada.<sup>173</sup> Devido à somatória destes fatores, esta técnica tem sido amplamente aplicada ao estudo dos processos em solução, como por exemplo: no estudo das interações de um soluto com um polímero,<sup>174</sup> efeito da forma dos solutos e de suas interações com solventes,<sup>175</sup> ocorrência de associação em misturas de solventes orgânicos,<sup>176</sup> na determinação do tamanho de nanopartículas metálicas estabilizadas por surfactantes,<sup>177</sup> etc. Outra importante aplicação envolve a quantificação da partição ou interação de solutos em compostos macromoleculares como micelas,<sup>178</sup> e lipossomas.<sup>179</sup> Aplicações desta técnica em sistemas menos comuns, como por exemplo o estudo da difusão em solventes no estado supercrítico,<sup>180</sup> também podem ser encontradas.<sup>181</sup>

---

170. Lenist, D.; Hui, L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8741.

171. Gosting, L. J.; Akeley, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2058.

172. Walters, R. R.; Graham, J. F.; Moore, R. M.; Anderson, D. J.  
*Anal. Biochem.* **1984**, *140*, 190.

173. van de Ven-Lucassen, I. M. J. J.; Kieviet, F. G.; Kerkhof, P. J. A. M.  
*J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 407-411.

174. Loh, W.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C. *Langmuir* **1994**, *10*, 3431-3434.

175. Chan, T. C.; Chan, M. L. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2371-2374.

176. Leaist, D. G. *J. Solution Chem.* **1992**, *21*, 1035-1050.

177. Yonezawa, T.; Tominaga, T.; Toshima, N. *Langmuir* **1995**, *11*, 4601-4604.

178. Armstrong, D. W.; Menges, R. A.; Han, S. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *126*, 239.

179. Royall, P. G.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C.; Wood, E.; Loh, W. (no prelo).

180. Jacob Sun, C. K.; Chen, S. H. *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 2217.

181. Han, P.; Bartels, D. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5597.

## Parte Experimental

Os solventes utilizados eram todos de pureza analítica requerida para a análise em HPLC, da marca Aldrich. A cafeína (usada como padrão para a calibração do raio do tubo) foi adquirida da BDH. Os sais, iodeto de sódio e nitrato de cálcio (Fisons), e o corante  $E_T(30)$  (Aldrich) foram empregados sem purificações prévias. Os outros corantes foram doados pelo Professor A. Thiébault (composto 11), Professor C. Reichardt (composto 15), ou sintetizados pelo autor deste trabalho.

Um equipamento completo para as medidas de difusão pode ser visto na Figura 3. Tanto este sistema, em que a coleta e análise dos dados é automatizada, quanto um outro equipamento, em que uma impressora registrava as curvas de dispersão que eram então analisadas manualmente, foram empregados para a medida dos coeficientes de difusão.

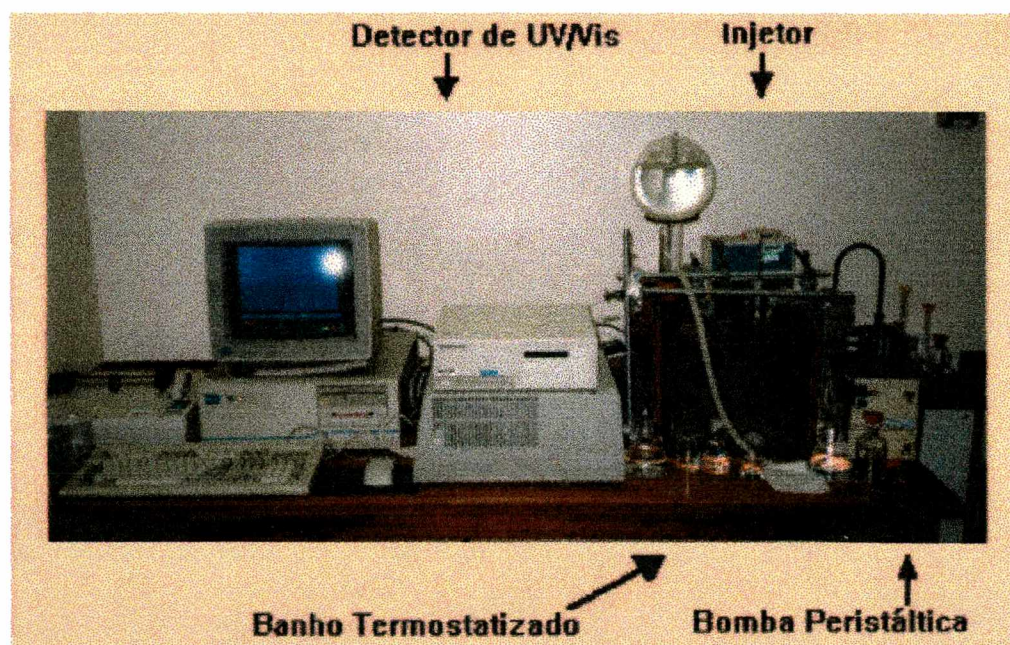


Figura 3: Aparelhagem de Taylor-Aris para a medida dos coeficientes de difusão.

O equipamento que requeria uma operação manual foi utilizado com maior frequência. Este consistia de um tubo de dispersão de 10 metros de comprimento, feito em aço inoxidável e com um raio interno especificado pelo fabricante de 0,0381 cm. O tubo foi enrolado na forma de hélice com um diâmetro da ordem de 0,50 m e colocado

em um banho de temperatura controlada ( $25 \pm 0,05\text{C}^\circ$ ). Uma bomba peristáltica fabricada pela Gilson, modelo Minipuls 3, foi usada para manter um fluxo constante de eluente através do tubo de dispersão. Os solutos foram introduzidos neste tubo por um injetor tipo Rheodyne HPLC, equipado com uma câmara de  $10 \mu\text{L}$ , quantidade adicionada a cada medida. Após sofrer os processos de dispersão ao longo do tubo, a concentração do soluto foi detectada em função do tempo por um aparelho de UV/Vis fabricado pela Pye Unicam, modelo PU 4020. As curvas de dispersão (gaussianas) foram registradas em uma impressora LKB, e os parâmetros  $t_R$  e  $W_{1/2}$  da equação 3 determinados manualmente.

Inicialmente, o raio interno do tubo ( $r$ ) foi estabelecido por calibração com a cafeína.<sup>170</sup> A fim de evitar a troca constante de solventes, o coeficiente de difusão de uma solução  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  do corante  $E_T(30)$  em 1-propanol passou a ser usada na calibração do raio nos experimentos subsequentes. O raio do tubo foi medido antes do início de cada conjunto de experimentos.

Antes da primeira injeção do soluto, um fluxo constante de eluente foi deixado passar pelo tubo, até que se obtivesse uma linha base constante.

Um mínimo de três injeções foram feitas para cada soluto, permitindo uma estimativa do desvio padrão.

O comprimento de onda em que o soluto foi detectado foi selecionado a partir do registro prévio do espectro de absorção eletrônica (UV/Vis) de cada corante, em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8452A.

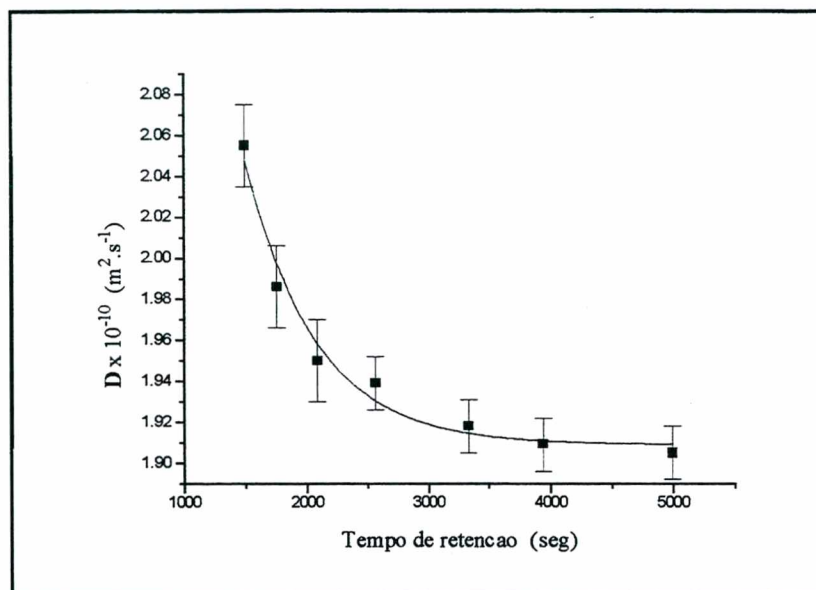
## **Resultados e Discussão**

### **Efeito da concentração sobre o coeficiente de difusão**

Para que os coeficientes de difusão aqui medidos tenham validade, é importante que algumas condições experimentais sejam satisfeitas. Além das desigualdades apresentadas nas equações 7 - 10, o coeficiente de difusão para qualquer soluto deve ser também independente do tempo de retenção. Este por sua vez está diretamente relacionado a velocidade de fluxo do eluente empregada. Novamente, o corante  $E_T(30)$  em álcool foi escolhido como o sistema ideal para os nossos objetivos. Assim,



inicialmente neste trabalho, o coeficiente de difusão do composto  $E_T(30)$  em 1-propanol foi investigado utilizando-se diferentes velocidades de fluxo (Figura 4).



**Figura 4:** Coeficiente de difusão ( $D$ ) do corante  $E_T(30)$  em 1-propanol em função do tempo de retenção. A concentração da solução injetada foi de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . A absorção em um comprimento de onda de 307 nm foi escolhida para todos os estudos envolvendo o composto  $E_T(30)$ , desde que esta banda não apresenta solvatocromismo e/ou halocromismo.

Segundo estes resultados, o coeficiente de difusão tem um valor constante para longos tempos de retenção, equivalente a velocidades de fluxo mais lentas (aproximadamente  $5 \text{ mL}\cdot\text{hr}^{-1}$ ), enquanto, que um aumento significativo é observado com a diminuição do tempo de retenção. Estas observações têm sido discutidas por Pratt e Wakeham,<sup>182</sup> que estudaram o coeficiente de difusão de misturas etanol/água.

Cálculos comprovaram que as equações 7, 9 e 10 são satisfeitas mesmo em regiões da Figura 4 onde o coeficiente de difusão mostrou-se dependente do tempo de retenção. Já o requisito imposto pela equação 8 não foi satisfeito, ainda que as condições experimentais fossem aquelas da região correspondente ao platô da Figura 4. Contudo, tem sido demonstrado,<sup>169</sup> que o não cumprimento desta condição

182. Pratt, K.; Wakeham, W. *Proc. Royal Soc. London, Ser. A* 1974, 336, 393.

implica em erros menores que 2 %, valor que está dentro da faixa de reprodutibilidade relatada para este método.<sup>183</sup> O valor correto para o coeficiente de difusão corresponde àquele que independe do tempo de retenção. Assim, para a concentração injetada ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ), o coeficiente de difusão verdadeiro é  $D = 1,908 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Os resultados da Figura 4 serviram como calibração para a velocidade de fluxo a ser usada em experimentos subsequentes, onde somente valores de tempo de retenção acima de 3500 segundos foram considerados.

Estudos preliminares em 1-propanol mostraram uma dependência do coeficiente de difusão com a concentração do corante  $E_T(30)$ . A baixa correlação destes resultados com aqueles esperados para espécies monoméricas nos incentivou a realizar um estudo mais aprofundado sobre a possível formação de agregados.

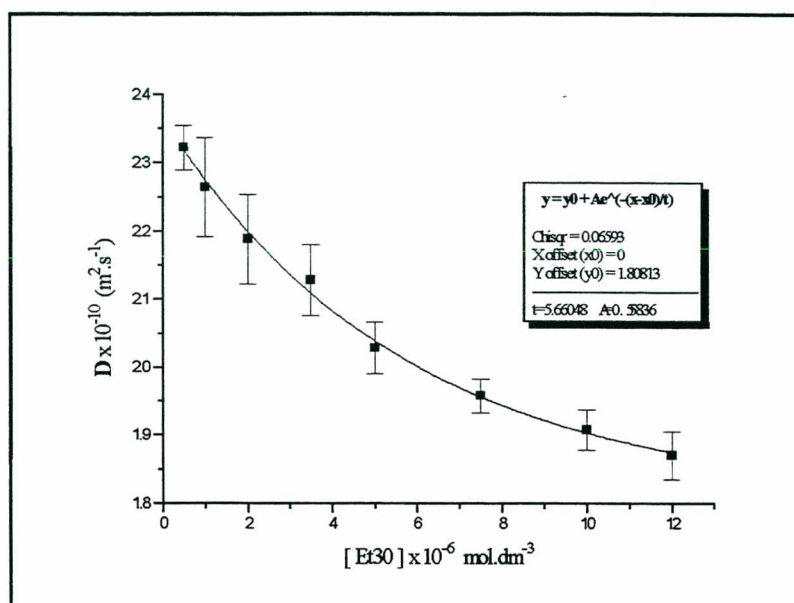
O efeito da concentração sobre o coeficiente de difusão do corante  $E_T(30)$  em 1-propanol foi medido e está ilustrado na Figura 5. O limite de concentrações injetadas variou de  $0,25 \times 10^{-4} - 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Mas, é importante lembrar que estas soluções sofrem uma diluição ao longo do tubo de dispersão em que são adicionadas. Cálculos envolvendo a curva gaussiana e a velocidade de fluxo aplicada mostraram haver uma diluição da ordem de 50 vezes na concentração injetada. Portanto, os coeficientes de difusão obtidos devem ser correlacionados com estas concentrações diluídas que atingem o detector, conforme mostrados na Figura 5.

As concentrações de corantes investigadas com esta técnica são aproximadamente cinquenta vezes menores que as empregadas nos estudos espectroscópicos (UV/Vis) do solvatocromismo e halocromismo. Contudo, as concentrações apresentadas na Figura 5 estão na mesma faixa de concentrações utilizadas para o estudo da Lei de Lambert-Beer (Figura 12 do Capítulo VI).

Uma dependência exponencial entre o coeficiente de difusão e a concentração de corante é observada na Figura 5. Paralelamente a estes experimentos de difusão, a *viscosidade* ( $\eta$ ) de cada uma das soluções de  $E_T(30)$  em 1-propanol foi também

---

183. Leaist, D. G. *J. Solution. Chem.* 1991, 20, 175.



**Figura 5:** Coeficiente de difusão ( $D$ ) para diferentes concentrações do corante  $E_T(30)$  em 1-propanol. A equação utilizada para interpolar os dados e os parâmetros desta também são apresentados no gráfico.

medida. Os resultados apresentados no apêndice deste capítulo, mostraram não haver mudanças na viscosidade no limite de concentrações empregadas. Por outro lado, a equação de Stokes-Einstein (equação 6) propõe que o coeficiente de difusão é independente da concentração do soluto, desde que a viscosidade das soluções não mude ou ocorra formação de agregado. Como não houve mudanças na viscosidade, a única alternativa que justifique a dependência registrada é a presença de agregados em solução.

Apesar dos ótimos coeficientes de correlação obtidos no estudo da Lei de Lambert-Beer, a formação de espécies associadas não deveria ser tacitamente descartada somente com base neste estudo. A técnica de absorção eletrônica detectará a formação de agregados apenas se o coeficiente de extinção das espécies monoméricas e agregadas forem razoavelmente diferentes. Se o ponto em que os primeiros agregados começam a se formar estiver fora do limite de concentrações utilizados no estudo da Lei de Lambert-Beer, também será mais difícil de se observar a quebra característica na absorção quando formar agregados. Os dados da Figura 5



apresentam fortes evidências para a presença de agregados, e o decaimento exponencial ao longo de todo o gráfico (sem apresentar quebras de comportamento) levam a crer que espécies agregadas estariam presentes desde a solução mais diluída estudada. Esta observação poderia também estar justificando a não detecção destas espécies com a técnica de UV/Vis.

A análise da curva apresentada na Figura 5 está de acordo com a teoria de que espécies agregadas (estruturas maiores) deveriam difundir-se mais lentamente do que espécies monoméricas; e um aumento na concentração de espécies agregadas deveria ocorrer quando aumenta-se a concentração do corante.

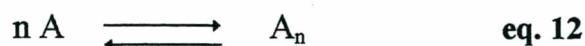
A equação que descreve o decaimento exponencial foi usada para interpolar os dados da Figura 5, onde os parâmetros obtidos para a equação estão listados sob o gráfico. Com o auxílio desta mesma equação, é possível extrapolar os dados para diluição infinita. Um coeficiente de difusão  $D = 2,366 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  foi encontrado desta forma, valor que segundo as explicações aqui sugeridas, corresponderia ao coeficiente de difusão da *espécie monomérica*. Se a mesma curva for extrapolada para altas concentrações de  $E_T(30)$ , uma região onde o coeficiente de difusão é constante com a concentração é obtida. Isto é, a curva da Figura 5 tende a um platô quando altas concentrações de corante são utilizadas. O coeficiente de difusão deste platô é de  $D = 1,808 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , o que corresponderia ao valor da *espécie agregada*.

Se estas suposições estiverem corretas, o coeficiente de difusão observado ( $D_{\text{obs}}$ ) em qualquer ponto sob a curva da Figura 5 é dado pela contribuição individual da difusão das espécies monomérica ( $D_{\text{mon}}$ ) e agregada ( $D_{\text{agg}}$ ), segundo a equação 11:

$$D_{\text{obs}} = f D_{\text{agg}} + (1-f) D_{\text{mon}} \quad \text{eq. 11}$$

onde  $f$  é a fração de agregados presentes em cada concentração de corante.

A descrição do equilíbrio para o processo de agregação em que  $n$  moléculas de um monômero  $A$  formam um agregado pode ser escrita como:





A análise e manipulação dos dados segundo as equações 11 e 12 deveria, a princípio, permitir uma estimativa da constante de agregação. Infelizmente, todas as tentativas neste sentido mostraram-se inadequadas, e não foi possível determinar esta constante. As dificuldades encontradas podem estar relacionadas com a suposição ou mesmo a necessidade de ter  $n$  como um valor constante nos cálculos, em preferência a um valor variável. Se há uma mudança no estado de agregação do corante com a variação da concentração ao longo da Figura 5, uma estimativa da constante de agregação torna-se ainda mais complicada. Como não ocorrem quebras bruscas na curva que interpola os coeficientes de difusão, este parece mesmo o caso. Isto é, o estado de agregação estaria aumentando com a concentração do corante.

A quantificação do coeficiente de difusão torna viável o cálculo do raio da espécie difusora pela equação de Stokes-Einstein (6). Por exemplo, considerando o coeficiente de difusão para a espécie monomérica ( $D = 2,366 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), e a viscosidade do 1-propanol ( $\eta = 1,96161 \text{ cp}$ ) à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , o raio encontrado para o monômero de  $E_T(30)$  segundo a técnica de Taylor-Aris é de  $4,71 \text{ \AA}$ . Este valor pode ser comparado com um valor teórico, calculado a partir do volume de van der Waals que é baseado na somatória dos incrementos atômicos.<sup>184</sup> O volume de van der Waals determinado para uma molécula de  $E_T(30)$  é de  $502,6 \text{ \AA}^3$ , o que corresponde a um raio de  $4,93 \text{ \AA}$ . A diferença entre o valor teórico e experimental é de apenas 4,46 %. Como o erro do método de Taylor-Aris (conforme as barras de erro na Figura 5) está em torno de 2 %, e os valores utilizados para o cálculo do raio teórico representam os valores médios entre diferentes volumes atômicos citados na literatura,<sup>184</sup> a pequena diferença obtida está dentro da faixa de erro experimental, demonstrando a precisão da técnica aqui utilizada.

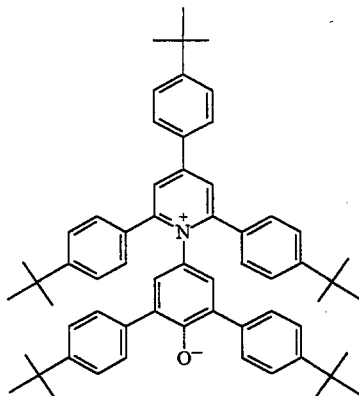
Para a espécie agregada, o coeficiente de difusão encontrado pela extrapolação dos dados ( $D = 1,808 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) corresponde a um raio de  $6,16 \text{ \AA}$ . Para um dímero, o volume e o raio de van der Waals teriam simplesmente o dobro do valor do monômero. Evidentemente, esta comparação não é correta, uma vez que ao formar o dímero a atração entre as moléculas faz com que o raio seja menor que a simples soma

---

184. Edward, J. T. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261-270.

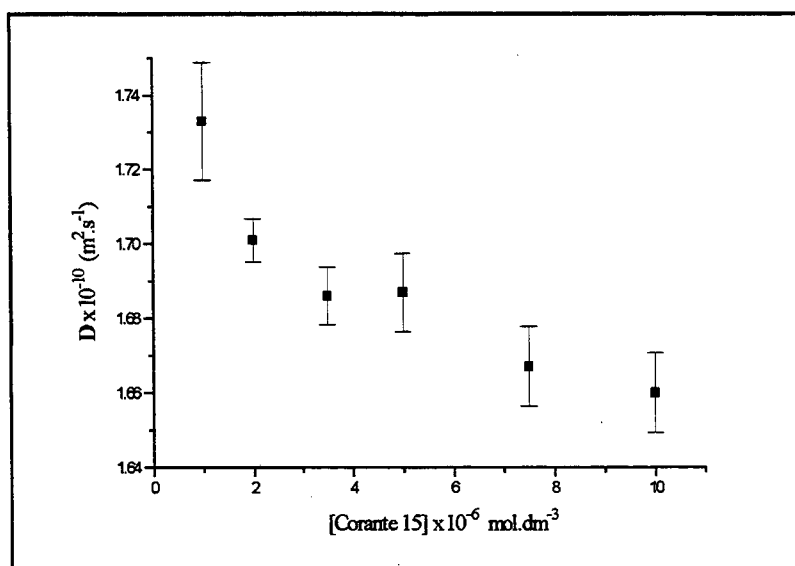
dos valores individuais.

O efeito da concentração sobre o coeficiente também foi investigado para um derivado do corante  $E_T(30)$ , o composto **15**.



**15**

A presença dos grupos t-butilas tornam este composto mais hidrofóbico, o que viabilizou os estudos solvatocrômicos em solventes de baixa polaridade. A Figura 6 apresenta o comportamento deste corante em 1-propanol, onde novamente a difusão é dependente da concentração. As viscosidades das soluções apresentaram essencialmente os mesmos valores, e uma vez que a distribuição dos coeficientes de difusão (decaimento exponencial) é semelhante àquela do  $E_T(30)$ , ambos os corantes devem apresentar um padrão similar de agregação.



**Figura 6:** Coeficiente de difusão ( $D$ ) para diferentes concentrações do composto **15** em 1-propanol;  $\lambda_{\text{máx}} = 327$  nm.

Entretanto, a presença dos grupos t-butilas aumentam o volume do composto **15**, e fazem com que este se difunda mais lentamente do que o corante E<sub>T</sub>(30). Comparando o comportamento das duas estruturas, pode-se observar ainda que o efeito da concentração é menos pronunciado no composto **15**. A relativa facilidade para a formação de agregados justifica esta diferença, pois a presença dos grupos t-butilas deve dificultar a aproximação das moléculas do composto **15**, enquanto que para o E<sub>T</sub>(30) não ocorre este impedimento estérico. Assim, com o mesmo aumento na concentração do corante, formam-se mais agregados nas soluções de E<sub>T</sub>(30), que naquelas do composto **15**.

A fim de reforçar a utilidade desta técnica no estudo dos efeitos solvatocrômicos, foi medido o coeficiente de difusão para outros corantes. A Tabela 1 apresenta estes valores em soluções de 1-propanol. Os coeficientes de difusão para o E<sub>T</sub>(30) e o composto **15** foram novamente citados para fins de comparação, enquanto a difusão para dois corantes inorgânicos foi introduzida a título de informação.

**Tabela 1:** Coeficiente de difusão para alguns corantes solvatocrômicos em 1-propanol.

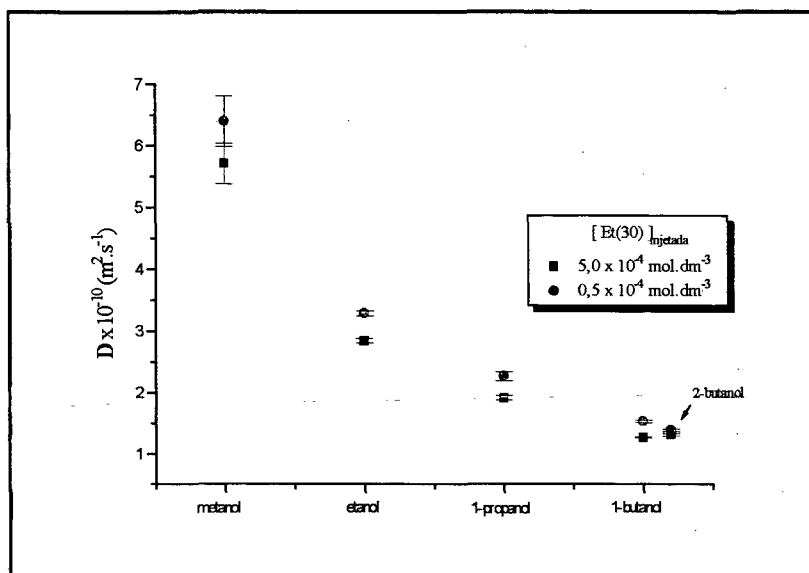
Corante	Concentração <sub>injetada</sub> (mol.dm <sup>-3</sup> )	Coefficiente de difusão D x 10 <sup>-10</sup> (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
E <sub>T</sub> (30) ( <b>2</b> )	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	2,264
	5,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,908
Composto <b>15</b>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	1,733
	5,0 x 10 <sup>-4</sup>	1,660
Merocianina de Brooker ( <b>5</b> ) <sup>a</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	1,201
Composto de Thiébauld ( <b>11</b> ) <sup>b</sup>	0,5 x 10 <sup>-4</sup>	2,444
	5,0 x 10 <sup>-4</sup>	2,336
Fe(phen) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	2,174
Cu(tmen)(acac)ClO <sub>4</sub> ( <b>4</b> ) <sup>d</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	3,994

<sup>a</sup> Comprimento de onda λ<sub>máx</sub> = 405 nm; <sup>b</sup> λ<sub>máx</sub> = 358 nm; <sup>c</sup> λ<sub>máx</sub> = 268 nm; <sup>d</sup> λ<sub>máx</sub> = 303 nm.

Os valores obtidos para os corantes orgânicos podem ser comparados usando uma mesma concentração de soluto, por exemplo  $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Nesta concentração mais diluída, as espécies monoméricas devem predominar e os coeficientes de difusão deveriam variar de acordo com os valores moleculares de cada composto. Com exceção da merocianina de Brooker (5), esta é de fato a ordem observada: o composto 15, mais volumoso, difunde-se mais lentamente que o  $E_T(30)$ , e este mais lentamente que o composto de Thiébault (11). O composto 5 possui a menor estrutura entre os quatro corantes orgânicos comparados, e teoricamente deveria apresentar o maior coeficiente de difusão. Novamente, o fenômeno de agregação parece explicar o comportamento anômalo registrado. Ou seja, ao contrário dos outros compostos orgânicos, o composto 5 possui o grupo doador e o receptor relativamente desprotegidos, e um alto grau de agregação pode ser esperado para esta merocianina. O tamanho da partícula difusora aumenta com o fenômeno de agregação, e o reduzido valor para o coeficiente de difusão medido para este corante quando comparado a compostos muito maiores, pode ser uma consequência da facilidade para a formação de agregados. Alternativamente, o composto 11 possui grupos t-butilas protegendo o grupo doador, o que torna a agregação mais difícil. E, enquanto o seu volume é praticamente o mesmo da merocianina de Brooker (5), a difusão é duas vezes mais rápida. O impedimento estérico para a formação de espécies agregadas causado pela presença dos grupos t-butilas no composto 11, assim como no corante 15, justifica o pequeno efeito da concentração sobre o coeficiente de difusão.

#### **Difusão do $E_T(30)$ em diferentes álcoois**

Inicialmente, pretendia-se investigar o coeficiente de difusão do corante  $E_T(30)$  em vários solventes; próticos polares, próticos apolares e apolares. Entretanto, testes preliminares comprovaram que a maioria dos solventes atacava o pequeno tubo que transportava o eluente do reservatório para o tubo de dispersão, através da bomba peristáltica. As medidas foram limitadas então a vários álcoois. Os valores para duas concentrações de  $E_T(30)$  são apresentados na Figura 7 em função do número de carbonos na série homóloga dos solventes.



**Figura 7:** Coeficiente de difusão ( $D$ ) do corante  $E_T(30)$  em vários álcoois ( $\lambda_{\text{máx}} = 307 \text{ nm}$ ). O 2-butanol foi incluído no mesmo gráfico para fins de comparação.

O padrão observado para os coeficientes de difusão ilustrado na Figura 7 está de acordo com as previsões feitas segundo a equação 6; uma vez que a viscosidade dos solventes aumenta com o número de carbonos, e a difusão torna-se mais lenta com o aumento deste parâmetro.

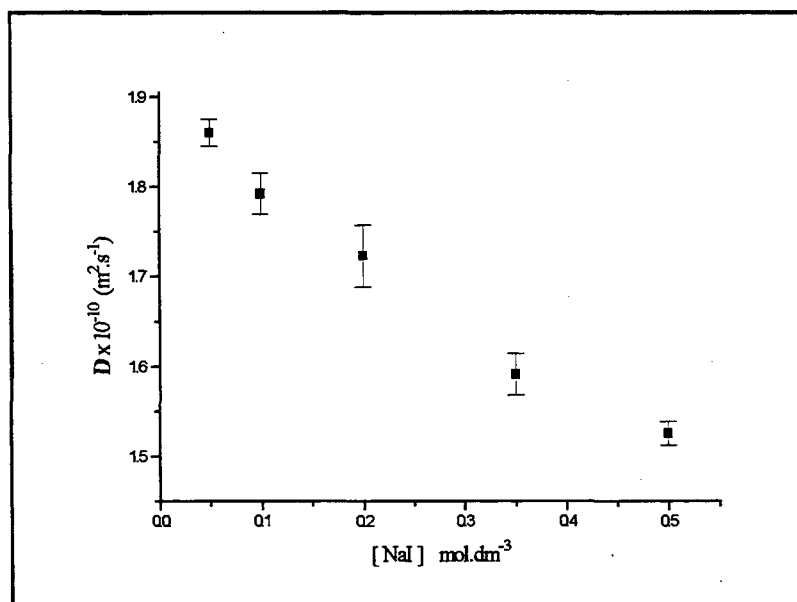
É interessante observar o efeito da concentração sobre a difusão ao longo da série de álcoois. A diminuição do coeficiente de difusão com o aumento da cadeia carbônica é acompanhada por uma diminuição sistemática na diferença entre os valores obtidos para as duas concentrações de corante. A redução na capacidade de solvatação, deve ser acompanhada de um aumento na concentração de espécies agregadas. Assim, por exemplo, em 1-butanol o corante está muito mais agregado do que em metanol, e uma mudança na concentração não afetará tanto o balanço entre as espécies monoméricas e agregadas quanto em metanol. Quando o poder de solvatação do solvente diminui, a dependência da difusão com a concentração do soluto deveria diminuir. De fato, para o 2-butanol, que possui a menor capacidade de solvatação entre os solventes estudados, a diferença nos coeficientes de difusão medida para as duas concentrações foi de apenas  $0,078 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A formação de agregados também poderia justificar o decréscimo no coeficiente de difusão ao longo da série homóloga

de álcoois, mas é difícil fazer a separação entre este efeito e a contribuição devido ao aumento na viscosidade dos solventes.

### Difusão do corante $E_T(30)$ na presença de eletrólitos

Com o objetivo de obter informações sobre as interações corante/sal, o coeficiente de difusão do composto  $E_T(30)$  em soluções salinas também foi investigado. A Figura 8 mostra os resultados para diferentes concentrações de NaI em 1-propanol.

De acordo com os resultados apresentados no Apêndice, a viscosidade das soluções de NaI aumentam com a concentração de eletrólito. E, conforme a equação 6, o coeficiente de difusão diminui com o aumento da viscosidade, resultado que é observado na Figura 8.



**Figura 8:** Coeficiente de difusão ( $D$ ) do corante  $E_T(30)$  em soluções de 1-propanol contendo diferentes concentrações de NaI. A concentração de corante injetada em todos os casos foi de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .  $\lambda_{\text{máx}} = 307 \text{ nm}$ .

Além disto, a quebra de agregados devido a presença de eletrólitos em solução e a formação de um complexo entre o corante  $E_T(30)$  e o sal, também deveriam influenciar na velocidade de difusão. Os valores presentes na Figura 8 são, portanto, a soma de todos esses possíveis efeitos. A separação de cada uma destas contribuições é

difícil, bem como a interpretação do resultado final. Ainda assim, é possível fazer uma análise sobre alguns pontos característicos deste sistema.

Inicialmente, a veracidade dos resultados da Figura 8 pode ser testada extrapolando-se os dados para se obter o coeficiente de difusão em solvente puro, isto é, para concentração nula de NaI. Com o auxílio de uma equação exponencial que descreve o comportamento registrado na Figura 9, um coeficiente de difusão  $D = 1,912 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  é encontrado. Este valor está em ótima concordância com o valor  $D = 1,908 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  previamente medido para a mesma concentração de  $E_T(30)$  (Figura 5).

Como as viscosidades das soluções salinas foram medidas (ver Apêndice), é possível usar estes valores para uma avaliação subjetiva do comportamento registrado, isto com o auxílio da equação de Stokes-Einstein. Por exemplo, se o coeficiente de difusão para a solução  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $E_T(30)$  em 1-propanol puro ( $D = 1,908 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) for colocado na equação 6, obtém-se um raio para a espécie que se difunde igual a  $5,88 \text{ \AA}$ . Agora, se for considerado este mesmo raio ( $r$ ) no cálculo para o coeficiente de difusão esperado em uma solução contendo  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de NaI, onde a viscosidade  $\eta = 2,07076 \text{ cp}$ , encontra-se um valor de  $D = 1,793 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Este valor é menor que o valor experimental nesta mesma concentração de sal ( $D = 1,860 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Estes cálculos mostram que ao considerar-se o efeito induzido pela mudança da viscosidade sobre o coeficiente de difusão, obtém-se um valor diferente do esperado se esta fosse a única contribuição para a mudança na velocidade de difusão. Portanto, como a difusão medida é mais rápida que a esperada segundo a influência da viscosidade, a presença do sal deve estar contribuindo de alguma forma para a redução do raio da espécie difusora. A explicação mais lógica para este resultado é a de que o sal estaria induzindo a quebra de agregados, e ainda que os eletrólitos interajam diretamente com o corante, o complexo formado será menor que uma espécie na qual pelo menos duas moléculas de  $E_T(30)$  estão associadas.

A confirmação de que a complexação corante/sal de fato ocorre nos sistemas halocrômicos, foi ratificada em um experimento semelhante ao da Figura 8, onde o coeficiente de difusão do  $E_T(30)$  ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) foi medido em uma

solução  $0,05 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  em 1-propanol. O valor encontrado,  $D = 1,368 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , pode ser comparado com aquele para a mesma concentração de NaI na Figura 8,  $D = 1,860 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Enquanto a viscosidade de ambas as soluções é praticamente a mesma (ver Apêndice), o coeficiente obtido em NaI é aproximadamente 36 % maior que o registrado na solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Esta diferença pode ser racionalizada em termos da formação do complexo entre o sal e o corante, no qual o complexo mais volumoso  $\text{E}_T(30)/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  difunde-se mais lentamente que o menos volumoso  $\text{E}_T(30)/\text{NaI}$ .

Em um experimento modificado, o efeito da viscosidade sobre a difusão nos sistemas halocrômicos pôde ser desconsiderado, isto porque o coeficiente de difusão foi medido para várias concentrações do corante em uma solução com concentração fixa de NaI (Figura 9).

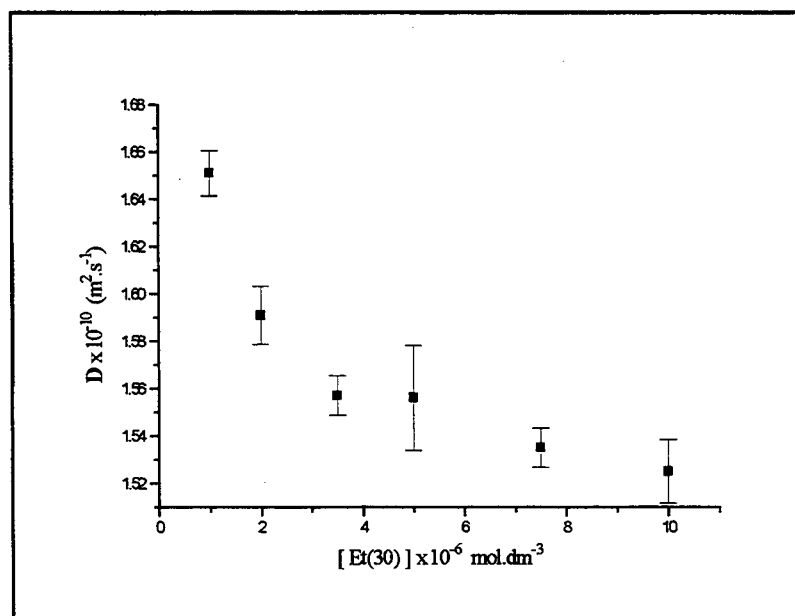


Figura 9: Coeficiente de difusão ( $D$ ) para diferentes concentrações do corante  $\text{E}_T(30)$  em soluções de 1-propanol contendo uma concentração fixa de NaI ( $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

Os resultados com concentração constante de  $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$  de NaI apresentam um padrão semelhante ao obtido na Figura 5. Entretanto, na presença de sal, a diferença nos coeficientes de difusão  $\Delta D = 0,116 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (Figura 9) é menor do



que a variação observada para a mesmo limite de concentrações na ausência de sal  $\Delta D = 0,356 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Figura 5).

Desde que as viscosidades das soluções são as mesmas, o coeficiente de difusão pode ser influenciado pela formação ou quebra de agregados, e complexação corante/sal. A concentração de sal em todas as medidas é a mesma, e a formação completa de um complexo 1:1  $E_T(30)/\text{NaI}$  deveria ser atingida em baixas concentrações do corante. Após este ponto, adições subsequentes de  $E_T(30)$  deveriam aumentar o coeficiente de difusão, desde que o número de moléculas livres do corante em solução aumentará; e estas são menores e difunde-se mais rapidamente que as moléculas complexadas. Isto somente não será verdadeiro se as moléculas adicionais de  $E_T(30)$  formarem agregados. Portanto, o padrão obtido na Figura 9 pode ser atribuído ao fenômeno de agregação.

A diferença no coeficiente de difusão ( $\Delta D$ ) detectada na Figura 9 é menor do que aquela da Figura 5 devido a concentração reduzida de agregados presentes em uma solução contendo eletrólitos.

Concluindo, a técnica de dispersão de Taylor-Aris mostrou-se de grande utilidade no estudo dos efeitos relacionados aos sistemas solvatocrômicos e halocrômicos. Os estudos com esta técnica permitiram entre outras, a detecção de agregados do corante  $E_T(30)$  em concentrações onde as investigações com a Lei de Lambert-Beer indicavam não ocorrer associação molecular. O fenômeno de agregação também parece ser inerente a outras estruturas orgânicas que exibem solvatocromismo. As concentrações destas espécies associadas aumentam com a diminuição da habilidade de solvatação do meio, e a facilidade relativa para a sua formação depende de quão protegidos estão os grupos doadores e receptores de elétrons na molécula.

O raio do corante  $E_T(30)$  calculado a partir do coeficiente de difusão pela equação de Stokes-Einstein, está de acordo com o valor teórico esperado segundo o volume de van der Waals deste composto. Este resultado demonstra a validade do modelo macroscópico em que a equação teórica desenvolvida por Stokes<sup>168</sup> e Einstein<sup>167</sup> é baseada.

As medidas do coeficiente de difusão em soluções salinas ratificaram a formação do complexo corante/sal, sendo que este parece ocorrer mesmo em solventes tão polares quanto o 1-propanol. Os resultados destes estudos também comprovam a tendência dos eletrólitos em solução quebrarem os agregados do corante, fornecendo uma clara indicação de que este efeito também deve contribuir para o halocromismo comumente registrado pela técnica de UV/Vis.

## Apêndice

### Medidas de Viscosidade

As viscosidades ( $\eta$ ) das soluções utilizadas nos experimentos de Taylor-Aris foram medidas com um *viscosímetro de Ostwald*. Este consiste basicamente de um tubo em forma de U, construído em vidro, onde o tempo necessário para o líquido problema escoar entre dois pontos definidos é usado como parâmetro para o cálculo da viscosidade. Nestes experimentos, o viscosímetro foi mantido em um banho termostatzado (25°C). O tempo de escoamento para o 1-propanol e sua viscosidade ( $\eta_{lit} = 1,96161$  cp) foram usados como os valores padrões para os demais cálculos.

Três soluções do corante E<sub>T</sub>(30) em 1-propanol tiveram suas viscosidades medidas, abrangendo-se com estas o limite de concentrações das soluções injetadas nas medidas de difusão (Tabela 1).

**Tabela 1:** Viscosidades das soluções do corante E<sub>T</sub>(30) em 1-propanol.

[ E <sub>T</sub> (30) ] x 10 <sup>-4</sup> (mol.dm <sup>-3</sup> )	Viscosidade (Centipoise)
0,00	1,96161
1,00	1,94616
2,50	1,94722
5,00	1,94640

É importante lembrar que estas concentrações sofrem uma diluição da ordem de 50 vezes durante os experimentos difusiométricos, e as diferenças nas viscosidades das soluções ao atingirem o detector de UV/Vis devem ser menores que as apresentadas na Tabela 1. Mesmo assim, as diferenças entre os valores obtidos (< 0,79%) é menor que o próprio erro experimental destas medidas (< 0,9 %). Para

o composto **15**, viscosidades muito próximas as relatadas na Tabela 1 foram encontradas.

As viscosidades das soluções salinas em 1-propanol são apresentadas na Tabela 2. Já as soluções de  $E_T(30)$  na presença de uma concentração fixa de NaI ( $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) apresentaram valores de viscosidade próximos ( $< 1,0 \%$ ) a  $2,60134 \text{ cp}$ , que correspondem ao valor da solução salina na ausência de corante.

**Tabela 2:** Viscosidades das soluções de NaI em 1-propanol.

[ NaI ] ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )	Viscosidade (Centipoise)
0,00	1,96161
0,05 <sup>a</sup>	2,07076
0,10	2,12709
0,20	2,27194
0,35	2,45265
0,50	2,60134

<sup>a</sup> A viscosidade da solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , nesta mesma concentração, foi de  $2,06087 \text{ cp}$ .

## **Capítulo VIII**

### **Conclusões Gerais**

## Conclusões

Ao longo deste trabalho, o fenômeno do solvatocromismo e halocromismo foi estudado por meio do uso de diferentes técnicas. As propriedades físico-químicas inerentes aos corantes que apresentam estes comportamentos foram investigadas espectroscopicamente (absorção eletrônica de UV/Vis), por medidas de condutividade, densidade, calorimetria, difusiometria e viscosidade. Na medida do possível, os resultados experimentais foram acompanhados de cálculos teóricos, possibilitando uma análise interrelacionada da *teoria e prática*.

Os estudos relacionados ao halocromismo possibilitaram a distinção entre duas formas complementares de corantes, os que exibem halocromismo catiônico ou halocromismo aniônico. Esta classificação foi sugerida de acordo com a fração do eletrólito (cátion ou ânion) responsável pela indução dos maiores índices de halocromismo. A observação de que, dependendo da disponibilidade de elétrons nos grupos doador e receptor do corante, este será mais sensível a uma das frações do sal adicionado, forneceu a primeira indicação de que podem estar ocorrendo interações específicas entre o corante e os íons em solução. A extensão destes estudos para uma nova classe de compostos, as merocianinas imínicas, confirmou esta suposição. As novas estruturas, que possuem como grupo doador uma unidade fenólica em que a disponibilidade de elétrons é maior que no grupo receptor piridínio, exibem como esperado, um halocromismo catiônico. Em um dos estudos envolvendo as merocianinas imínicas, registrou-se uma dependência linear entre o grau de halocromismo e a carga iônica efetiva dos cátions empregados. A observação desta dependência pode ser atribuída a formação do complexo corante/cátion. Os estudos do halocromismo apresentado por diferentes corantes em vários solventes e sais, demonstraram que os comportamentos podem ser racionalizados em termos das forças de interação entre os três componentes do sistema: o corante, o solvente e o sal (ou íons). Em regra geral: tanto mais fracas forem as interações solvente/sal e solvente/corante, mais forte serão as interações corante/sal, e conseqüentemente maior será o grau de halocromismo.

A substituição da ponte metilênica que une o grupo doador fenolato ao receptor piridínio na merocianina de Brooker (5), por uma ligação imínica (8), não parece alterar significativamente a distribuição de carga nestes compostos, já que o comportamento solvatocrômico em ambos os casos é bastante semelhante. Entretanto, o caráter mais hidrofóbico das Bases de Schiff (8 e 10) viabilizou, pela primeira vez, a observação direta do solvatocromismo reverso a partir das medidas espectrais em solventes puros. Aliás, cálculos teóricos, fundamentados em dados experimentais, mostraram que a princípio todos os compostos solvatocrômicos devem exibir o *solvatocromismo reverso*. A observação experimental deste comportamento depende da posição em que a inversão ocorre ao longo da escala de polaridade, e da solubilidade do corante.

Nos demais estudos físico-químicos, o composto  $E_T(30)$  foi utilizado preferencialmente aos outros corantes citados neste trabalho, devido principalmente a sua difundida aplicação como indicador de polaridade, e a possibilidade de correlações futuras com dados já existentes na literatura.

As medidas de condutividade mostraram que os sais empregados nos estudos halocrômicos comportam-se como eletrólitos fracos, o que demonstra que a concentração de íons livres em solução não está diretamente relacionada com a concentração total de sal adicionada. Desde que existiam fortes evidências para a formação do complexo corante/cátion, a concentração de íons livres para cada concentração de sal foi avaliada. De posse destes dados, foi possível reanalisar o efeito halocrômico, agora em função da quantidade de íons em solução. Nestas novas correlações, observou-se uma dependência praticamente linear entre o grau de halocromismo e a concentração dos íons. A análise do halocromismo em termos da concentração de íons parece mais sensata, na medida em que estes gráficos levam em consideração as diferenças no grau de dissociação de diferentes sais. O novo formato das curvas halocrômicas obtidas a partir das medidas de condutividade revelou a inapropriação do uso destes compostos como indicadores de polaridade de soluções salinas; valores de polaridade estes que haviam sido sugeridos por outros autores.<sup>67,68,85</sup> Na realidade, a dependência linear registrada é uma constatação de que os corantes halocrômicos estão simplesmente registrando a presença dos íons através de interações

diretas com estes, e não a polaridade da solução conforme a definição dada por Reichardt.<sup>32</sup>

Apesar de não ter sido possível determinar as propriedades cinéticas dos sistemas solvatocrômicos e halocrômicos, a técnica calorimétrica pôde ser aplicada com sucesso na quantificação das entalpias de diluição do corante  $E_T(30)$  e das entalpias de interação deste com sais. Os valores para as entalpias de diluição em vários álcoois evidenciaram a formação de espécies agregadas. A ordem dos valores nestes solventes pode ser atribuída a contribuição de três efeitos, onde a diluição e dissociação das espécies agregadas contribuem mais do que o efeito de reorganização do solvente.

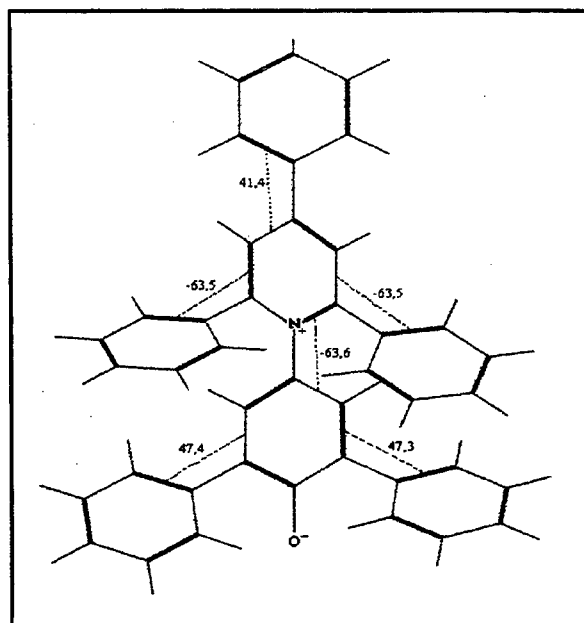
As concentrações de corante empregadas nos estudos calorimétricos aproximam-se daquelas comumente utilizadas nas investigações do solvatocromismo e halocromismo com a técnica de UV/Vis. Nesta mesma faixa de concentrações, o estudo da Lei de Lambert-Beer também indica a presença de espécies associadas em solução. Os estudos de calorimetria com os sistemas halocrômicos confirmaram o favorecimento entálpico das interações corante/sal com a diminuição do poder de solvatação do meio, justificando-se o alto grau de halocromismo registrado em solventes com baixa habilidade de solvatação.

A técnica de difusão de Taylor-Aris confirmou a existência de agregados para o corante  $E_T(30)$ . Só que neste caso as concentrações empregadas foram bem menores que as utilizadas nos estudos calorimétricos. Neste limite de concentrações mais diluídas, o estudo da Lei de Lambert-Beer não revelou a ocorrência de associação molecular, enquanto que a dependência dos coeficientes de difusão com a concentração do corante sugere o contrário. Isto demonstra uma das vantagens em se utilizar a técnica de Taylor-Aris, que permite a detecção de espécies associadas em casos onde a absorção eletrônica não apresenta evidências para tal. O fenômeno de agregação justifica também os valores de difusão registrados para outros corantes orgânicos. Além de confirmarem a presença de agregados em solução, as medidas de difusão ratificaram a formação do complexo corante/sal nos sistemas halocrômicos.

A formação de agregados, evidenciada pela técnica calorimétrica e confirmada pelos experimentos de difusão, ganha apoio ainda em cálculos teóricos. Algumas



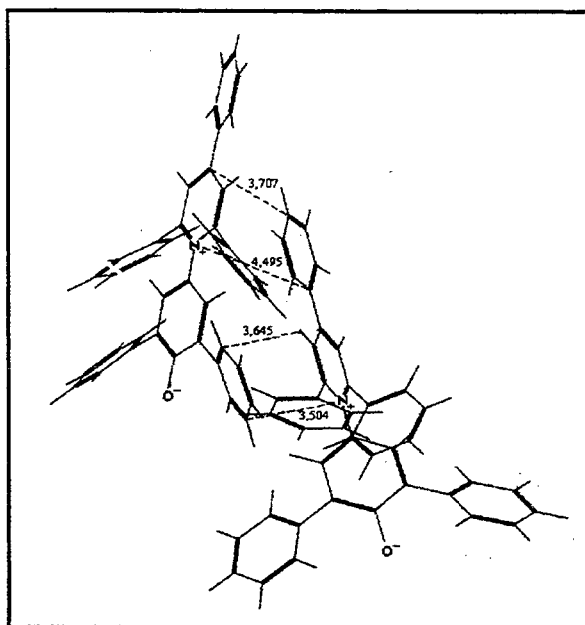
simulações foram realizadas<sup>†</sup>, e os dados de *modelagem molecular* com o E<sub>T</sub>(30) são concordantes com a formação destas espécies. Por exemplo, a energia de formação encontrada para um monômero de E<sub>T</sub>(30) em clorofórmio é de 36,75 kJ.mol<sup>-1</sup> (a estrutura minimizada para o monômero, com os ângulos entre os anéis pode ser visualizada na Figura 1).



**Figura 1:** Estrutura minimizada para o monômero do corante E<sub>T</sub>(30) em clorofórmio.

Para a estrutura no vácuo (não apresentada), o ângulo obtido entre o anel piridínio e o fenolato foi de 64,8°; em ótima concordância com o valor de 65,0° relatado para uma estrutura semelhante, a partir dos dados de cristalografia.<sup>185</sup> Já a formação do dímero (Figura 2) no mesmo solvente, requer uma energia de 13,24 kJ.mol<sup>-1</sup>. Isto é, a formação da espécie agregada requer quase 3 vezes menos energia que o monômero, sendo conseqüentemente favorecida em solução segundo os cálculos teóricos.

<sup>†</sup> As estruturas e ângulos apresentadas referem-se a um sistema estático. Estes estudos foram realizados em colaboração com o Professor Carlos A. Montanari, a quem agradecemos a ajuda.



**Figura 2:** Formação do dímero do corante  $E_T(30)$  em clorofórmio.

É importante lembrar que a formação de um “complexo corante/sal” já havia sido sugerida por outros autores,<sup>82,128</sup> sendo de forma contundente confirmada neste trabalho por várias técnicas. Por outro lado, não existiam relatos sobre a presença de agregados para o corante  $E_T(30)$  na literatura correspondente, e mesmo para outros corantes este fenômeno não havia sido devidamente explorado.

Alguns efeitos, como a multiplicidade da banda solvatocrômica para alguns corantes em solventes de baixa polaridade, a relação entre solvatocromismo e estrutura dos compostos, e principalmente a utilização destes corantes na determinação qualitativa e quantitativa de parâmetros que descrevam as características do meio devem ser ainda, por longo tempo, objeto de intensa pesquisa.

**As publicações científicas originadas dos resultados e discussões  
detalhadas nesta tese são apresentadas a seguir:**

Machado, C.; Zanotto, S. P.; Scremin, M.; Rezende, M. C. "Cationic and Anionic Halochromism", *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, 6, 637-641.

Machado, C.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C. "Solvato- and Halo-chromic Behaviour of some 4-[(N-Methylpyridiniumyl)methylideneamino]phenolate Dyes", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2539-2544.

Machado, C.; Silva, L.; Rezende, M. C. "On the Solvatochromic Reversal of Merocyanine Dyes. Part 1. The UV-VIS Spectroscopic Behaviour of Vinylogous  $\gamma$ -Pyridones", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 483-488.

Machado, V. G.; Machado, C.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C. "Compostos Halocrômicos e Cromoionóforos", *Química Nova* **1996**, 19, 523-528.

Machado, V. G.; Machado, C.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C. "Preferential Solvation of Iminoanilines in Binary Mixtures Involving Protic Solvents", *J. Phys. Org. Chem.* No prelo.

Machado, C.; Mitchell, J. C.; Beezer, A. E.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C. "Estudo do Halocromismo Induzido pela Presença de Íons Livres em Solução", Artigo em fase de preparação.

Machado, C.; Mitchell, J. C.; Beezer, A. E.; Nascimento, M. G.; Rezende, M. C. "Aplicação da Técnica de Dispersão de Taylor-Aris aos Estudos Solvatocrômicos e Halocrômicos", Artigo em fase de preparação.