

## Constantes de velocidade observada e tempo de meia-vida do 4-nitrofenol e 2,4-dinitrofenol por espectroscopia resolvida no tempo.

Leandro Scorsin (PG)\*, Daiane Gobatto de Liz (PG), Haidi D. Fiedler (PQ), Bruno S. Souza (PQ), Faruk Nome (PQ), [lpescorsin@gmail.com](mailto:lpescorsin@gmail.com)

Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Departamento de Química – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – Campus Universitário Trindade – CFM, Caixa Postal 476 88040-900 – Florianópolis – SC – Brasil.

Palavras Chave: Constantes de velocidade, Tempo de meia-vida, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol.

### Introdução

Compostos da classe dos nitrofenóis, com substituintes nas demais posições do anel aromático, são caracterizados por apresentarem absorvância elevada em medidas espectroscópicas na região do ultravioleta e no espectro visível. A lei de Beer mostra que a absorvância ( $A$ ) é atribuída pela absorvidade molar ( $\epsilon$ ) multiplicada pela largura da cela ( $b$ ) e concentração ( $c$ , unidades de  $\text{mol L}^{-1}$ ).<sup>1</sup>

Os compostos 4-nitrofenol e 2,4-dinitrofenol absorvem na região do espectro UV-Vis em 360-400 nm em pH alcalino e possuem absorvidade molar maior que  $17000 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dessa forma, eles possuem uma grande aplicação em relações de estrutura-reatividade sendo bastante empregados como grupo de saída em diversas reações.<sup>2,3</sup>

Neste trabalho, estudamos a absorção que ocorre com o 4-nitrofenol (4NF) e o 2,4-dinitrofenol (DNF) em um equipamento de espectroscopia de fotólise resolvido no tempo (*laser flash photolysis, LFP*) e encontramos a constante de velocidade observada para a conversão fenolato/fenol.

### Resultados e Discussão

Em uma cubeta de quartzo para fluorescência foram preparadas soluções ácidas tamponadas dos respectivos nitrofenóis numa concentração de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O tampão ácido foi utilizado para garantir que o 4NF e o DNF estejam na forma protonada em solução.

O equipamento utilizado na análise foi um *LFP LKS80* da Applied Photophysics, com fonte de radiação laser de Nd:YAG com o quarto harmônico ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ , pulso de 4 ns,  $\sim 65 \text{ mJ/pulso}$ ).

A leitura da absorvância foi feita empregando-se uma lâmpada de Xenônio com monocromador em  $\lambda = 400 \text{ nm}$ . Esse detector fica a  $90^\circ$  do feixe do laser. A **Figura 1** apresenta o espectro de absorção do 4NF e do DNF juntamente com o ajuste matemático para obtenção das constantes de velocidade de primeira ordem observadas  $k_{\text{obs}}$  (primeira ordem,  $\text{s}^{-1}$ ). A **Tabela 1** apresenta as constantes de velocidade juntamente com o valor de tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ).

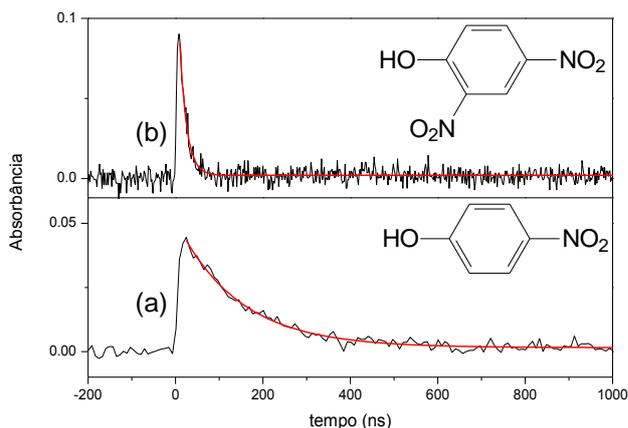


Figura 1. Espectros obtidos para (a) 4NF e (b) DNF.

Tabela 1. Constantes de velocidade de primeira ordem ( $k_{\text{obs}}$ ) e tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ).

Nitrofenol	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{ns})$
4NF	$6,947 \cdot 10^6$	99,78
DNF	$5,086 \cdot 10^7$	13,63

### Conclusões

O emprego da técnica de *LFP* permite a geração das espécies desprotonadas dos fenóis estudados em condições nas quais a fração molar da forma protonada é de cerca de 100%. As espécies formadas no estado excitado decaem rapidamente, sendo protonadas no estado fundamental. As diferenças nas constantes de velocidade observadas e nos tempos de meia-vida são resultado das condições experimentais distintas empregadas (uso de diferentes sistemas tampão).

### Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e ao INCT-catálise.

<sup>1</sup> Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental* **2002**, 5ª ed, 136.

<sup>2</sup> Brandão, T. A. S. et al. *J. Mol. Struct.* **2005**, 734, 1–3, 205–209.

<sup>3</sup> Medeiros M. et al. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10907–10913.