

## Síntese de 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenol e o estudo de seu comportamento em solventes puros e misturas de água com álcoois

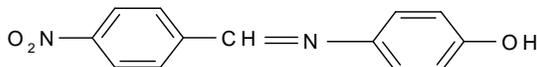
Luciano Albino Giusti (PG), Vanderléia G. Marini (PG), Lizandra M. Zimmermann-Dimer (PG), Vanderlei Gageiro Machado\* (PQ) [gageiro@furb.br](mailto:gageiro@furb.br)

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, SC, 89012-900.

Palavras Chave: solvatação preferencial, solvatocromismo, sinergia

### Introdução

Os estudos físico-químicos envolvendo as propriedades do meio são realizados comumente através de sondas solvatocrômicas.<sup>1</sup> Estes compostos apresentam bandas na região visível do espectro que sofrem deslocamento à medida que a polaridade do meio é mudada. No caso de misturas binárias de solventes, a composição da esfera de solvatação do soluto pode ser diferente daquela do solvente como um todo, caracterizando o fenômeno da *solvatação preferencial* (SP).<sup>2,3</sup> Neste trabalho, foi sintetizado e caracterizado o 4-(4-nitrobenzilideno-amino)fenol (**NBAF**), o qual após ser desprotonado teve o seu solvatocromismo estudado e foi utilizado como sonda para investigação de misturas binárias de água com álcoois [metanol (MeOH), etanol (EtOH), propan-1-ol (1-PrOH), propan-2-ol (2-PrOH) e 2-metil propan-2-ol (*t*-BuOH)].



**NBAF**

### Resultados e Discussão

O **NBAF** foi preparado por meio da reação do 4-aminofenol com 4-nitrobenzaldeído em etanol, na presença de uma pequena quantidade de ácido acético. O produto foi isolado, recristalizado e caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H. Foram preparadas soluções do corante em uma concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>. Foram adicionadas às soluções pequenas quantidades de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio para gerar o corante na forma desprotonada. Após registrados os espectros, seus máximos nos comprimentos de onda ( $\lambda_{\max}$ ) foram convertidos em valores de energia de transição molar,  $E_T$ , através da expressão  $E_T = 28590/\lambda_{\max}$ . Um estudo espectroscópico do corante foi efetuado em 23 solventes diferentes. Verificou-se um solvatocromismo negativo bastante acentuado para o composto, que apresenta em água  $\lambda_{\max} = 428$  nm e em DMF  $\lambda_{\max} = 595$  nm, representando um  $\Delta\lambda_{\max} = 167$  nm. Embora o corante interaja com os grupos hidroxílicos do meio por ligações de hidrogênio (LH) ele revelou-se também bastante sensível aos grupos alquila presentes na estrutura molecular dos

solventes. Assim, não foi verificada a correlação entre os dados obtidos para o corante e a escala  $E_T(30)$  de Reichardt.<sup>1</sup> Para as misturas binárias, construíram-se gráficos de  $E_T$  em função de  $X_2$ , a fração em mol da água nas misturas, e ajustaram-se os dados a um modelo de troca de solventes,<sup>2</sup> obtendo-se assim parâmetros de SP. As misturas aquosas contendo MeOH exibiram forte comportamento sinérgico, ou seja, mostraram menor polaridade do que seus componentes puros. Essa sinergia é atribuída à presença de espécies formadas por LH entre os dois solventes. Para as outras misturas contendo álcoois, foi observado que embora sempre tenha ocorrido SP por parte do componente alcoólico, a extensão da SP diminuiu com o aumento na cadeia do álcool. Assim, considerando uma mistura contendo, em sua composição total, fração em mol igual para cada um dos dois componentes, verificou-se que o microambiente do corante é solvatado por 26,7% de moléculas de água nas misturas com EtOH enquanto nas misturas de *t*-BuOH com a água 42,7% das moléculas presentes no microambiente do corante são de água. Na região rica em água sempre foi observada SP por parte do componente alcoólico, devido ao fato de que as moléculas de água encontram-se fortemente associadas formando extensas redes por LH que o álcool tem dificuldade em romper, ficando livre para interagir com o corante. Na região rica em álcool, foi observado que a SP por parte da água diminuiu com o aumento na cadeia alquilada do álcool, alcançando um comportamento quase ideal nas misturas com 2-PrOH e mesmo SP por parte do *t*-BuOH em suas misturas com água. Este comportamento reflete o aumento na habilidade aceitadora em LH por parte do álcool ao se aumentar a sua cadeia hidrocarbônica.

### Conclusões

O corante estudado revelou-se bastante promissor para ser empregado como sonda na investigação de misturas de solventes.

### Agradecimentos

À FURB, à FAPESC e ao CNPq.

<sup>1</sup>Reichardt, C. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1415.

<sup>2</sup>Testoni, F.M.; Ribeiro, E.A.; Giusti, L.A.; Machado, V.G. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *71*, 1704.

<sup>3</sup>El-Seoud, O.A. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1135.

**Síntese do 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenol e o estudo de seu comportamento em solventes puros e misturas de água com álcoois**

NÃO PREENCHER

[gageiro@furb.br](mailto:gageiro@furb.br)

**Luciano Albino Giusti (PG), Vanderléia G. Marini (PG), Lizandra M. Zimmermann-Dimer (PG), Vanderlei Gageiro Machado\* (PQ)**

*Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, SC, 89012-900.*

*Palavras Chave: solvatação preferencial, solvatocromismo, sinergia*

Foi sintetizado e caracterizado o 4-(4-nitrobenzilideno-amino)fenol (NBAF), o qual após ser desprotonado teve o seu solvatocromismo estudado e foi utilizado como sonda para investigação de misturas binárias de água com álcoois (metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol e 2-metilpropan-2-ol. As misturas aquosas contendo metanol exibiram forte comportamento sinérgico, ou seja, mostraram menor polaridade do que seus componentes puros, devido à formação de ligações de hidrogênio entre os solventes. Para as outras misturas contendo álcoois, foi observado que embora sempre tenha ocorrido solvatação preferencial (SP) por parte do componente alcoólico, a extensão da SP diminuiu com o aumento na cadeia do álcool. (FURB, FAPESC, CNPq)