

ESTUDOS PRELIMINARES DAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO 4-(2-FENÓXI-FENOL)-N-METIL-1,8-NAFTALIMIDA: UMA AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA EM FUNÇÃO DO SUBSTITUINTE

Lucyano Jefferson Alves de Macêdo (bolsista ICV/UFPI), Welter Cantanhêde da Silva (Colaborador, Depto de UFPI – PI), Janildo Lopes Magalhães (Orientador, Depto de Química – UFPI)

INTRODUÇÃO

As naftalimidias apresentam comportamento espectroscópico sensível à sua vizinhança molecular, bem como dependência de sua geometria. É bem estabelecido na literatura que derivados da 1,8-naftalimida são muito sensíveis a variações de solventes (solvatocromismo), uma vez que seus espectros de absorção e de emissão alteram-se em função da natureza do solvente (PARDO *et al.*, 1989).

A presença de grupos de caráter doador de elétrons ($-NR_1R_2$, $-SH$, alcóxi, fenóxi etc) principalmente na posição C-4, como indicado na Figura 1, em derivados do ácido 1,8-naftálico aumenta sua intensidade de fluorescência, bem como os rendimentos quânticos (YANG *et al.*, 2005; Magalhães *et al.*, 2006).

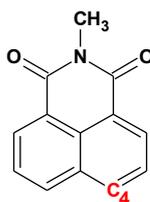


Figura 1. Posição do carbono C-4 na N-metil-1,8-naftalimida

A inserção destes grupos aumenta sua intensidade de fluorescência e os rendimentos quânticos. Esses grupos doadores têm o papel de diminuir a energia do menor estado *singlete* em relação ao estado *tripleto* mais próximo, diminuindo o processo de cruzamento intersistemas (ISC), o qual compete com o decaimento radiativo pelo canal *singlete* - emissão de fluorescência. Em função disso, a síntese de novos compostos derivados da 1,8-naftalimida abre uma linha de compostos candidatos em potencial para o desenvolvimento de sensores fluorescentes para uma variedade de dispositivos.

Estudos como esse são primordiais para ajudar no entendimento da correlação entre o grupo substituinte e os efeitos causados nas suas propriedades em função da mudança da geometria da molécula, uma vez que para o desenvolvimento de novos materiais são necessários estudos básicos.

METODOLOGIA

A síntese do 4-(2-fenóxi-fenol)-N-metil-1,8-naftalimida (PPN) a partir dos reagentes 4-Br-1,8-anidrido naftálico (Sigma-aldrich), metilamina 40 % (Fluka) e 2-fenóxi-fenol (Sigma-aldrich) foi realizada conforme adaptação do procedimento de Magalhães *et al.* (2006) para a síntese do 4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida (PNI), ver Figura 2.

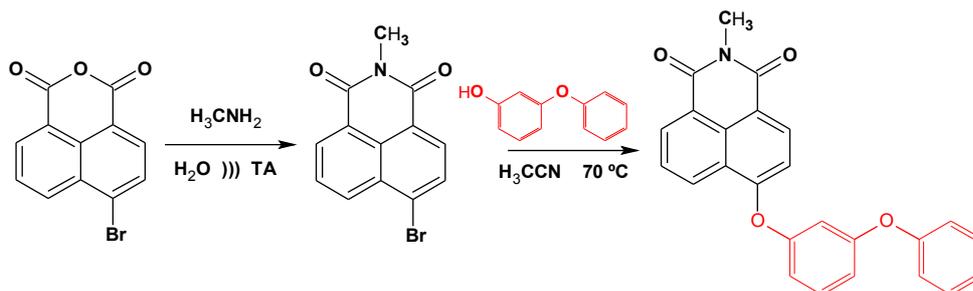


Figura 2. Síntese do PPN em H_3CCN a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

No frasco reacional precipitou-se o composto com HCl que depois foi filtrado e lavado com bastante água. Depois de seco em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ o composto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel e ao final de todo o procedimento obteve-se um pó de coloração amarelo-esverdeado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método adaptado para a obtenção do PPN foi adequado, visto que a reação apresentou um rendimento a 90% . A pureza do composto foi confirmada preliminarmente em cromatografia de camada delgada (CCD), onde apresentou apenas um *spot*.

Embora as análises de GC/MS ainda não tenham dado as informações necessárias para a comprovação da estrutura do composto, no espectro de absorção na região UV-Vis o $\lambda_{\text{máx.}}$ em 354 nm (ver Figura 3) é um forte indicativo de que o composto PPN foi obtido. Essa evidência se fortalece ainda mais quando comparado ao seu precursor que segundo Manna & Chakravorti (2010) apresenta $\lambda_{\text{máx.}}$ em 327 nm em solução do mesmo solvente. Esse deslocamento batocrômico é devido a presença do substituinte aromático, nesse caso o 2-hidróxi-fenóxifenol, na posição C-4.

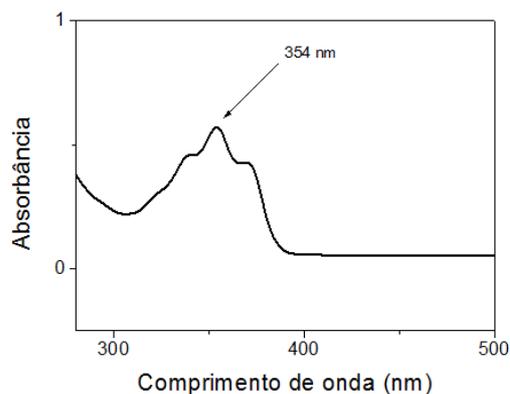


Figura 3. Espectro de absorção na região UV-Vis do PPN, mostrando $\lambda_{\text{máx.}}$ em 354 nm .

De acordo com Magalhães *et al.* (2006) o composto 4-PNI (4-fenóxi-N-metil-1,8-naftalimida) em hexano apresenta uma máxima de absorbância na região de 354 nm . Essa banda de absorção apresenta o mesmo valor da banda de absorção do composto PPN no mesmo solvente. Isso indica que as propriedades eletrônicas do PPN são idênticas as do PNI. Uma explicação para essa similaridade está centrada numa distorção dos anéis do fenóxifenol ocasionando uma distorção de geometria e impedindo que haja transferência de carga desse substituinte para a naftalimida, conforme está apresentado na Figura 4.

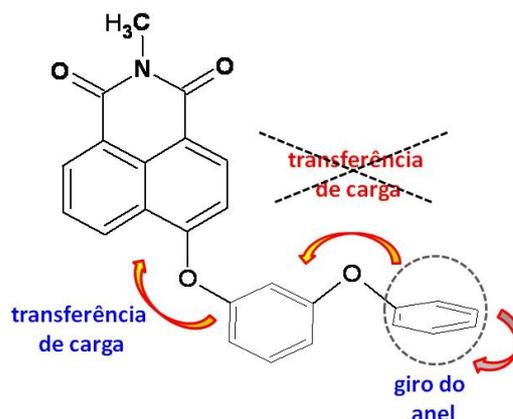


Figura 4. Modelo de representação da distorção dos anéis do fenóxifenol que impede o processo de transferência de carga para a naftalimida.

CONCLUSÃO

Embora os dados de caracterização do composto 4-(2-fenóxi-fenol)-N-metil-1,8-naptalimida (PPN) sejam insuficientes para se afirmar sobre a verdadeira estrutura do composto, os dados de absorção na região UV-Vis sugerem que houve reação entre o composto precursor e o 2-hidróxi-fenóxifenol, uma vez que houve um deslocamento batocrômico de 327 para 354 nm, em hexano, do precursor para o PPN, respectivamente.

Acredita-se ainda que no PPN há uma distorção em um dos anéis do fenoxifenol impedindo o processo de transferência de carga entre esse substituinte e a 1,8-naftalimida. Essa afirmação fundamenta-se no valor do $\lambda_{\text{máx}}$ de absorção do PPN quando comparado com o valor encontrado na literatura para o PNI que também é de 354 nm no mesmo solvente. Sendo assim, conclui-se que o segundo anel do fenóxifenol tem pouca influência no processo de transferência de carga.

APOIO

UFPI, CNPq e FAPEPI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MAGALHÃES, J. L. *et al.* Solvent effect on the photophysical properties of 4-phenoxy-N-metil-1,8-naphthalimide. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 183, p. 165-170, 2006.

MANNA, A; CHAKRAVORTI, S. Charge Transfer in 1,8-Naphthalimide: A Combined Theoretical and Experimental Approach. **Photochemistry And Photobiology**, v.86, p. 47-54, 2010.

PARDO, A. *et al.* Solvent effects on the photophysical properties of N-substituted 1,8-naphthalimide derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Holanda, v.46, p. 323-328, 1989.

YANG, J. -X.; WANG, X. -L.; TUSONG, XU, L. -H. Studies on the synthesis and spectral properties of novel 4-benzofuranyl-1,8-naphthalimide derivatives. **Dyes and Pigments**, Holanda, v. 67, p. 27-33, 2005.

Palavras-chave: Naftalimidias. Transferência de Cargas. Fluorescência.