

Universidade de Lisboa

Faculdade de Ciências

Departamento de Química e Bioquímica

Projeto Tecnológico da Licenciatura em Química

**MATERIAIS ORGÂNICOS CRISTALINOS FEITOS À  
MEDIDA: OS PASSOS INICIAIS DA SUA FORMAÇÃO A  
PARTIR DE SOLUÇÃO; ESTUDO DE MOLÉCULAS DA  
FAMÍLIA DE COMPOSTOS DO TIPO  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{R}$**

Trabalho realizado por: Alisa Kandratsyeva, n°53032

Trabalho orientado por: Dr<sup>a</sup> Maria da Soledade Santos  
e Dr Manuel Minas da Piedade

Ano letivo: 2020/2021

Data de conclusão: 20/07/2021

## Resumo

Este trabalho teve por objetivo investigar os passos iniciais de cristalização de moléculas da família de compostos do tipo  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{C(O)R}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , n-alquilo) dissolvidas no acetato de etilo através da avaliação da força relativa de interações soluto-soluto e soluto-solvente.

Analisaram-se as soluções de 4'Hidroxivalerofenona (HVP), 4'Hidroxihexanofenona (HHxP), e de 4'Hidroxiheptanofenona (HHpP) em acetato de etilo com concentrações diferentes, e a uma temperatura constante ( $T = 25,000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O estudo envolveu a medição de período de oscilação,  $\tau$ , de cada solução utilizando um densímetro. Determinaram-se os valores das densidades,  $\rho$ , das soluções e calcularam-se os volumes molares aparentes de soluto,  $V^{\phi}_{\text{soluto}}$  e os volumes molares da solução,  $V_{\text{molar, solução}}$ .

Observou-se que os valores de  $V^{\phi}_{\text{soluto}}$  de HVP e de HHpP diminuíram com o aumento da concentração de soluto (na zona diluída), o que indica que as interações soluto-soluto são atrativas. No entanto, no caso de HHxP os valores de  $V^{\phi}_{\text{soluto}}$  aumentaram com o aumento da concentração de soluto (na zona diluída), o que é indicativo das interações soluto-soluto repulsivas. Para todas as substâncias, às concentrações mais elevadas, o gráfico " $V^{\phi}_{\text{soluto}}$  vs *molalidade*" atingiu o patamar. Os valores de  $V^{\phi}_{\text{soluto}}$  permitiram determinar o volume molar aparente de soluto à diluição infinita,  $V^{\phi\infty}_{\text{soluto}}$ , para cada composto, e o volume molar de excesso à diluição infinita,  $V^{E,\infty}_{\text{soluto}}$ .

Os valores de volume molar da solução,  $V_{\text{molar, solução}}$ , permitiram calcular o volume molar do soluto,  $V_{\text{molar, soluto}}$ , para cada composto. Comparou-se os valores de  $V_{\text{molar, soluto}}$ , com os valores de  $V^{\phi\infty}_{\text{soluto}}$  para cada composto e concluiu-se que, no caso de HVP e de HHpP as interações soluto-soluto são mais fortes do que as interações soluto-solvente (uma vez que  $V^{\phi\infty}_{\text{soluto}} < V_{\text{molar, soluto}}$ ), enquanto que no caso de HHxP as interações soluto-soluto são mais fortes (uma vez que  $V^{\phi\infty}_{\text{soluto}} > V_{\text{molar, soluto}}$ ). Portanto, a cristalização de HVP e de HHpP de acetato de etilo será mais favorecida que a cristalização de HHxP de acetato de etilo.

Verificou-se também uma dependência linear de  $V_{\text{molar, soluto}}$  de número de carbonos da cadeia alquilo. Os dados obtidos neste trabalho estão em concordância com os dados de um estudo

prévio de compostos desta família com o número de carbonos mais baixos e permitem estimar uma contribuição de  $X \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  por grupo  $\text{CH}_2$  da cadeia, valor que está de acordo com a literatura.

Palavras-chave: materiais cristalinos, agregação, interações intermoleculares, densidade, volume molar aparente

## Abstract

The goal of present study was to investigate the initial stages of crystallization of the molecules from the family of organic compounds of general formula  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{C(O)R}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $n$ -alkyl) dissolved in ethyl acetate, which was done by assessing the relative strength of solute-solute and solute-solvent interactions.

The solutions of different concentrations of 4'-Hydroxyvalerophenone, 4'-Hydroxyhexanophenone and 4'-Hydroxyheptanophenone were analyzed at the constant temperature ( $T = 25,000^\circ\text{C}$ ). The experimental procedure consisted of using the densimeter to measure the values of the oscillation period,  $\tau$ , of every solution. The values of  $\tau$  were later converted into values of density,  $\rho$ . The values of  $\rho$  allowed to calculate the values of apparent molar volume of a solute,  $V^{\phi}_{\text{solute}}$ , and of molar volumes of the solution,  $V_{\text{molar, solution}}$ .

It was observed that for HVP and HHpP, the increases in the solute concentration (for the most diluted solutions) led to the decreases of the of  $V^{\phi}_{\text{solute}}$  values, which indicates that the solute-solute interactions are attractive interactions. However, for HHxP, the inverse was observed: the increases in the solute concentration concentration (for the most diluted solutions) led to the decreases of the  $V^{\phi}_{\text{solute}}$  values, which is indicative of the repulsive solute-solute interactions. For the three compounds, it was observed that, at higher concentrations, the slope of the graph " $V^{\phi}_{\text{solute}}$  vs *molality*" approaches zero. The  $V^{\phi}_{\text{solute}}$  values were also used to determine the values of apparent molar volume at infinite dilution,  $V^{\phi\infty}_{\text{solute}}$ , and the excess molar volume,  $V^{E,\infty}_{\text{solute}}$ , for each compound.

The  $V_{\text{molar, solution}}$  values allowed to determine molar volume of solute,  $V_{\text{molar, solute}}$ , for each compound. The  $V_{\text{molar, solute}}$  values were compared to the  $V^{\phi\infty}_{\text{solute}}$  values, and on the basis of these comparisons, a conclusion was drawn that for HVP and HHpP, the solute-solute attractive interactions are stronger than the solute-solvent ones (since  $V^{\phi\infty}_{\text{solute}} > V_{\text{molar, solute}}$ ), while for HHxP the solute-solute attractive interactions are the ones that are stronger (since  $V^{\phi\infty}_{\text{solute}} < V_{\text{molar, solute}}$ ). This means that the HVP and HHpP crystallization from ethyl acetate should be relatively easy compared to the crystallization of HHxP from ethyl acetate.

It was also possible to confirm that the  $V_{molar, solute}$  is proportional to the  $n^{\circ}$  of carbons of the alkyl group. The data obtained in this study is coherent with data obtained in the previous study which investigated compounds from the same group, but with smaller  $n^{\circ}$  of carbons. This data allowed to estimate the contribution of  $X \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  for  $-\text{CH}_2$  group of the alkyl chain; the value obtained is coherent with the ones found in the Literature.

Key words: crystalline materials, aggregation, intermolecular interactions, density, apparent molar volume