Reação de ozonólise do índigo: nova proposta de mecanismo de reação para formação de composto fluorescente

Gabriel Garcia[1*] (PG), Arnaldo A. Cardoso[1*] (PQ) e Erika Felix[1] (PQ). (*acardoso@iq.unesp.br)

[1]*Instituto de Química de Araraquara, Dep. de Química Analítica – UNESP. CP 355. CEP 14800-105 – Araraquara/SP.*

Palavras Chave: *fluorescência, ozonólise, ozônio, espectrofotometria.*

Introdução

A ação do ozônio sobre duplas ligações entre átomos de carbono resulta em reações conhecidas desde o início do século XX. Na Química Orgânica, essas reações têm sido usadas na identificação de compostos contendo duplas ligações e na formação de compostos carbonílicos. Na Química Atmosférica, essas reações são amplamente estudadas, devido a grande quantidade de compostos orgânicos contendo duplas ligações, presentes na atmosfera, que reagem com o ozônio. A reação do ozônio com a molecula de índigo, corante contendo duplas ligações, possui grande importância analítica, sendo base de método utilizado para determinar ozônio dissolvido na água e presente no ar. A reação é descrita na literatura como processo de quebra da dupla ligação e formação de duas moléculas de isatina. Em trabalho anterior, nosso grupo apresentou, baseado nessa reação, métodos fluorimétricos para determinação do ozônio em água e no ar. Na busca de um entendimento para a reação, experimentos mostraram que o produto da reação, diferente do relatado na literatura, é uma molécula de isatina e uma de ácido antranílico (ácido 2-aminobenzóico), sendo a última, a espécie fluorescente. Assim, com base nos resultados dos experimentos, propõe-se um mecanismo para a formação do ácido antranílico e da isatina, como produtos da reação entre o ozônio e a molécula de índigo.

Resultados e Discussão

O mecanismo proposto para a reação foi estabelecido com base em medidas fluorimétricas e fotométricas, comparando o comportamento espectral da isatina e do ácido antranílico, produtos da reação entre índigo e ozônio.

O espectro de emissão de fluorescência dos produtos da reação entre índigo e ozônio mostrou intensa emissão em 400 nm, com excitação em 245 nm. Uma solução preparada de isatina não apresentou emissão, no entanto, o ácido antranílico mostrou máximo de emissão em 400 nm, quando excitado em 245 nm, comportamento bastante similar aos produtos da reação entre índigo e ozônio, sugerindo o ácido antranílico como possível produto da reação.

Testes espectrofotométricos mostraram que os produtos da reação apresentaram absorbância em 300 e 400 nm. Tanto a isatina quanto o ácido antranílico apresentaram absorbância em 300 nm, porém, somente a isatina apresentou absorbância em 400 nm, sugerindo sua presença entre os produtos da reação.

Com base no exposto, é possível propor um novo mecanismo para a reação de ozonólise do índigo, com formação dos dois compostos: isatina e ácido antranílico. O mecanismo proposto é apresentado na figura 1.

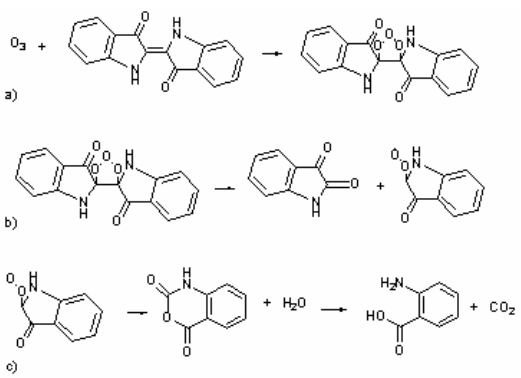

Figura 1: Mecanismo de ozonólise do índigo. a) Quebra da dupla ligação com formação do molozonídeo. b) Quebra do molozonídeo com formação da isatina e um birradical. c) Rearranjo do composto birradical produzindo ácido antranílico.

Conclusões

A quebra da molécula de índigo ocorre com a formação de duas espécies, sendo uma de menor energia (a isatina) e outra com estado energético mais elevado, que em seqüência sofre rearranjos até formar o ácido antranílico e apenas este apresenta propriedade fluorescente. Os resultados sugerem que uma revisão deve ser feita sobre os compostos formados e os previstos pela Química Atmosférica, como produtos de reação entre o ozônio e alguns compostos orgânicos. Permitem também um melhor entendimento sobre reações analíticas utilizadas para quantificação do ozônio em diferentes matrizes, usando o índigo como reagente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP.

_____
_