

Estudos fotoquímicos da interação do Be^{2+} com ácidos hidróxi-naftóicos em meio aquoso

Lizandra M. Zimmermann* (PG), Alessandra F. da Silva (PG), Jorge A. Pedro (IC),
Haidi D. Fiedler (PQ) e Faruk Nome (PQ) lizazimer@yahoo.com.br

Departamento de Química – INCT-Catálise, UFSC, Florianópolis, SC 88040-900.

Palavras Chave: complexos fluorescentes, estudos fotoquímicos, ácidos hidróxi-naftóicos.

Introdução

A formação de complexos entre cátions metálicos e ácidos hidróxi-naftóicos com propriedades fluorescentes em meio aquoso tem sido investigada através de estudos fotoquímicos.¹ Este trabalho trata da interação do Be^{2+} com os compostos representados abaixo, em solução aquosa, pH 5,0, tampão acetato/AcOH.



Resultados e Discussão

Os compostos 1H2NA, 2H1NA e 3H2NA foram excitados em 335, 332 e 350 nm, respectivamente para estudos de fluorescência na ausência e presença de quantidades crescentes de Be^{2+} . Os espectros mostraram um aumento na intensidade de fluorescência e um deslocamento hipsocrômico em todos os casos, evidenciando a formação de complexo entre a espécie fluorescente e o Be^{2+} . A **Figura 1A** ilustra o efeito no espectro de emissão para o composto 3H2NA na presença do Be^{2+} . A intensidade da fluorescência (em 460 nm) em função da concentração pôde ser ajustada com uma equação para estequiometria 1:1 entre a espécie fluorescente e o Be^{2+} com $K_{1:1} = (1,43 \pm 0,08) \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (**Figura 1B**). O perfil de curva de titulação utilizando a variação de emissão foi semelhante para todos os casos e o ajuste matemático foi o mesmo para os três compostos titulados com a magnitude das constantes da mesma ordem de grandeza para os três compostos estudados. Estudos adicionais de UV-vis mostram que o efeito provocado pela adição de Be^{2+} é diferente para os três complexos estudados e, há diferenças significativas na formação de complexos entre os ácidos hidróxi-naftóicos e o íon metálico (**Figura 2**). De fato, para o composto 1H2NA a mudança de absorvância é muito menor que aquela observada para 3H2NA. As diferenças constatadas se justificam pela estereoquímica dos diferentes ácidos hidróxi-naftóicos. Já é sabido por estudos teóricos computacionais,² que o hidrogênio vizinho à carbonila restringe a liberdade rotacional desse grupo no 2H1NA e afeta menos os ácidos 1H2NA e 3H2NA. Para o composto 3H2NA, a formação de complexo com o Be^{2+} apresenta uma mudança espectral que indica que há dissociação do grupo

OH no estado fundamental, mostrando uma queda do pKa promovida pela complexação. Além disso, o composto 3H2NA mostra no estado excitado um deslocamento para menores comprimentos de onda que é consistente com a ionização dos dois grupos prototrópicos presentes nesta molécula.¹ Estudos de tempo de vida também foram efetuados para a elucidação da dinâmica dos processos que ocorrem no estado excitado e, mostram mudanças nos tempos de vida em função da formação dos complexos.

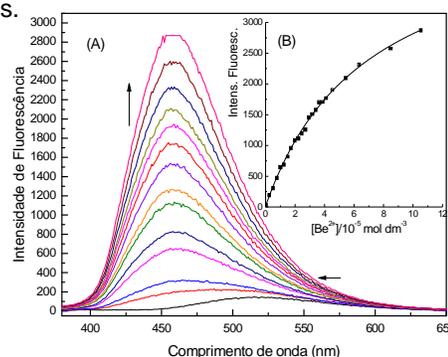


Figura 1. (A) Conjunto de espectros de emissão de composto 3H2NA com a $[\text{Be}^{2+}]$ variando de zero a $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. (B) Curva da intensidade de fluorescência para o mesmo composto diante da adição de Be^{2+} ajustada matematicamente.

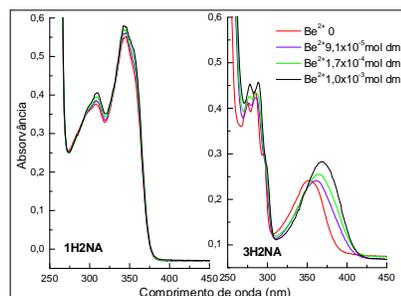


Figura 2. Espectros de UV-vis para os compostos 1H2NA e 3H2NA com a $[\text{Be}^{2+}]$ variando de zero a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Conclusões

Estudos fotoquímicos permitem determinar constantes de associação e estequiometria dos complexos entre o Be^{2+} e ácidos hidróxi-naftóicos, bem como quantificar este íon em solução.

Agradecimentos

INCT-Catálise; Capes, CNPq e à UFSC.

¹ Rodríguez-Cáceres, M. I. *et al.*, Spectrochimica Acta Part A 71, 2008, 71, 907.

² Venturini, J.; Souza B.S.; Silva, M., Quina, F.H.; Fiedler, H.D.; Nome, F. Fluorescence of Hydroxy-Naphthoic Acids in Aqueous Medium: An Experimental and Theoretical Investigation (em preparação).