

Estudo de complexos de Zn²⁺ ou Ce³⁺ com quercetina para potencial utilização como filtros em formulações de protetores solares

Mariana Bizari ^{1*} (PG), Marco Aurélio Cebim¹ (PQ), e Marian Rosaly Davolos¹ (PQ).

¹UNESP – Instituto de Química – Dep. Química Geral e Inorgânica – LML – Laboratório de Materiais Luminescentes – Rua Francisco Degni s/n, Bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara – SP. maribizari@gmail.com

Palavras Chave: complexos metálicos, quercetina, zinco(II), cério(III), filtros solares.

Introdução

Os flavonóides são compostos orgânicos presentes nas plantas, que têm sido exaustivamente estudados por apresentarem potencial antiviral, anticancerígeno, antiúlcero-gênico e capacidade antioxidante¹. Dentre tais compostos, destaca-se a quercetina (Q), que além dessas propriedades biológicas apresenta também características espectroscópicas interessantes para utilização como filtro em formulações de protetores solares. Além disso, estudos relatam que a coordenação de flavonóides com íons metálicos pode aumentar suas propriedades antioxidantes, biológicas e alterar suas propriedades espectroscópicas quando comparadas ao flavonóide de origem¹. Assim, este trabalho tem por objetivo a síntese e o estudo de complexos de Zn(II) ou Ce(III) com quercetina que apresentem potencial aplicação como filtros em formulações de protetores. Na síntese dos complexos de Zn(II), partiu-se de soluções metanólicas de sal de zinco (acetato /cloreto de zinco) e de Q com diferentes pHs (6 / 7,5 / 9) nas proporções M:L de 1:1, 1:2, 2:1, variando-se a quantidade de água do meio reacional (0,5,155 mL). Na síntese do complexo de Ce(III), partiu-se de soluções metanólicas de Q com pH 6 e de nitrato de cério hexahidratado, na proporção M:L de 1:4.

Resultados e Discussão

As amostras de Zn(II) obtidas foram caracterizadas inicialmente por espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho (IV) e espectroscopia de absorção por reflectância difusa (RD), onde foi possível agrupá-las em três perfis espectrais, chamados de C1, C2 e C3. O C1 representa as amostras obtidas a partir de pequena quantidade de água no meio reacional (0-5 mL), na proporção M:L de 1:1, independente do pH e sal de partida. Este complexo, não cristalino (DRX) apresenta em seu espectro IV bandas em 3400-3000 cm⁻¹ referentes ao ν(O-H) mais alargadas que a Q, indicando a possível presença de água coordenada. Observa-se deslocamento da banda em 1666 cm⁻¹ referente ao ν(C=O) da Q para 1644 cm⁻¹. Além disso, a banda em 1319 cm⁻¹ referente ao ν(C-OH) encontra-se deslocada para 1349 cm⁻¹ no complexo indicando aumento na ordem de ligação, que normalmente é observado quando a coordenação do metal envolve o grupo orto-fenólico 3-OH do anel B da Q². Desta forma, acredita-se que a interação do metal com Q envolva os grupos C=O e 3-OH da Q. No espectro RD observa-se deslocamento da borda de absorção para maiores λ, quando comparado com o ligante. Através da TG e análise elementar, verifica-se que tal complexo apresenta fórmula molecular [Zn(C₁₅H₁₀O₇)(H₂O)₂]. O C2 representa as amostras obtidas a partir de grande quantidade de água (155 mL), independente da proporção

M:L, do pH e sal de partida. Este complexo é cristalino e através do IV, é possível verificar que a interação do metal com Q se dá pelos grupos C=O e 3-OH, já que a banda em 1666 cm⁻¹ se sobrepõe a banda em 1610 cm⁻¹, e a banda em 1319 cm⁻¹ se desloca para 1345 cm⁻¹. No espectro RD observa-se deslocamento da absorção para maiores λ, quando comparados com o ligante e com C1. Tal complexo apresenta fórmula molecular [Zn(C₁₅H₁₀O₇)₂]. O C3, que representa as amostras obtidas na proporção M:L de 1:2 e 2:1 na presença de pequena quantidade de água (0-5 mL), apresenta coloração escura, consequência de provável degradação de Q. Tal resultado pode ser um indício de que o excesso de metal ou de ligante na presença de pequena quantidade de água pode estar contribuindo para degradação do produto formado. Por fim, o complexo de Ce(III) com Q, denominado C4, que é cristalino (DRX), apresenta fórmula molecular [Ce(C₁₅H₁₀O₇)₄]. Através do IV é possível verificar que a banda em 1666 cm⁻¹ se sobrepõe a banda em 1610 cm⁻¹, e a banda em 1319 cm⁻¹, se mantém inalterada, indicando que diferentemente dos complexos de Zn(II), a interação do Ce³⁺ com Q se dá pelos grupos C=O e 5-OH. Ce³⁺ por ser mais volumoso, tende a se complexar pelos grupos 5-OH e C=O formando anel de 6 membros. Diferentemente do Ce³⁺, o Zn²⁺ é capaz de se complexar pelos grupos C=O e 3-OH formando anel de 5 membros, estável para este caso onde o íon metálico tem menor raio. No espectro RD observa-se pequeno deslocamento da borda de absorção para maiores λ quando comparado com Q. Além disso, seu espectro de luminescência com excitação no ligante em 450 nm apresenta emissão característica da Q, não sendo observada transição referente ao íon Ce³⁺ no visível.

Conclusões

A síntese dos complexos de Zn(II) variando-se as condições reacionais levou a formação de 3 complexos com características espectrais distintas. A coordenação da Q com Ce(III) envolve os grupos C=O e 5-OH da Q, diferentemente dos complexos de Zn(II) que envolvem os grupos C=O e 3-OH. Todos complexos, com exceção do C3 (degradado), apresentam potencial como filtros em formulações de protetores solares.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e à FAPESP pela bolsa de M.B.

¹Souza, R.F.V.; De Giovanni, W.F. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 1985.

²Dehghan, G.; Khoshkam, Z. *Food Chemistry*, 2012, 131, 422–426.