

Fotoquímica e fotofísica do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno

R. A. Bariccatti*, M. F. da Rosa*, J. D. S. de Oliveira**

* GIPFEA - Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental, Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

** QUIBIMA - Grupo de Pesquisa em Química, Biofísica e Meio Ambiente, Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – CEP 85903-000, Toledo-PR, Brasil.

Resumo: Este trabalho versa sobre a caracterização espectroscópica do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno, substância com potencialidade em complexação de íons metálicos. Para isto foram obtidos espectros de UV/VIS do composto em meio aquoso na presença e ausência de irradiação no ultra-violeta. Foram obtidos um coeficiente de extinção molar de $36.457 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e uma taxa de degradação de $5,2.10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, quando se irradiou uma solução do composto cuja concentração era de $3,2.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em uma cubeta de quartzo de 10mm de caminho ótico a 7,0cm de uma lâmpada de mercúrio de 80W.

Palavras-chave: ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno; fotoquímica; quelante

Introdução

Nos últimos anos a crescente industrialização vem promovendo a contaminação do meio ambiente por espécies metálicas de alta toxidez. Para reduzir, controlar ou eliminar esses íons metálicos, faz-se necessária a síntese e a caracterização [1-6] de compostos com potencialidades quelantes. Com este objetivo, foi sintetizado o ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno (**bis-bp**) cuja estrutura (Figura 1) indica uma possível aplicabilidade em complexação de íons metálicos.

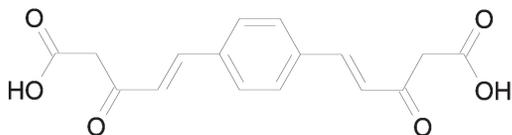


Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno.

Outra possível aplicação analítica do composto seria como sensor químico e espectroscópico, uma vez que a complexação de metais pode alterar as propriedades espectroscópicas de absorção e emissão de luz, causando variações na intensidade e na posição do máximo de emissão [7] ou de absorção, respectivamente.

Estudos da constante de estabilidade de quelatos formados por derivados de ácidos dicarboxílicos unidos por cadeias com diferentes tamanhos de unidades etil e metil éter foram realizadas por Miyazaki [8]. Seus resultados indicam que a constante de estabilidade do quelato se altera com o tamanho do cátion e da cadeia que une os grupos dicarboxílicos. De uma forma geral, a constante de estabilidade diminui com o aumento da cadeia.

Contudo, antes de um estudo aprofundado das propriedades quelantes desse novo composto, é necessária a sua caracterização química, física e

espectroscópica. Assim, foram obtidos vários espectros de UV/VIS de forma que permitissem o cálculo do respectivo coeficiente de extinção molar. A sua foto-estabilidade foi estudada por irradiação de uma solução do composto em cubeta de quartzo por uma lâmpada de mercúrio de 80W, sendo seus espectros deconvoluídos e obtida a taxa de fotodecomposição. O seu comportamento frente à acidez do meio foi verificado com o emprego de soluções de HCl de diferentes concentrações.

Material e métodos

A síntese foi realizada como descrito na literatura [9, 10]. O sal dissódico (bis-bp) foi preparado mediante a reação do tereftalaldeído com piruvato de sódio, em meio de água/etanol, e adição de solução de hidróxido de sódio. O precipitado foi seco à temperatura ambiente e, em seguida, mantido a 70°C em estufa por 72 horas. O correspondente ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno foi obtido em meio de ácido clorídrico.

Para a determinação do coeficiente de extinção molar, foram preparadas as soluções de bis-bp por diluição de uma solução mãe com água destilada. A solução mãe foi preparada pela dissolução de 19,8mg do sal para 500,0mL com água destilada. Utilizou-se balança analítica para pesagem das alíquotas de solução mãe e de água destilada adicionada, para maior precisão no cálculo das concentrações (Figuras 2 e 3). A temperatura de trabalho foi mantida em 20°C.

A irradiação foi realizada em cubetas de quartzo de 10mm de caminho ótico colocadas a 7,0cm da fonte de irradiação.

Para o estudo da protonação dos grupos carboxilatos do sal dissódico preparou-se uma solução mãe de ácido clorídrico de concentração 6,0 mol L⁻¹, da qual foram retiradas alíquotas pré-determinadas, adicionando-se a cada uma 2,00mL da solução mãe de bis-bp e completando-se o volume para 25,00mL com água destilada, para obtenção dos respectivos valores de pH (Figura 7). Novamente, para obtenção de maior precisão na determinação das concentrações, realizou-se pesagem das massas das alíquotas das soluções e de água destilada, a cada etapa do processo. Manteve-se a temperatura de trabalho em 25°C.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro de UV/VIS Shimadzu, PC-1601.

Resultados e discussão

A Figura 2 ilustra espectros de absorção de UV/VIS, observando-se absorção máxima em 346nm, com um coeficiente de extinção molar de 36.457 L mol⁻¹ cm⁻¹ (Figura 3). Essa banda, em presença de solvente menos polar (acetonitrila), desloca-se para 357nm, deslocamento oposto ao esperado para uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

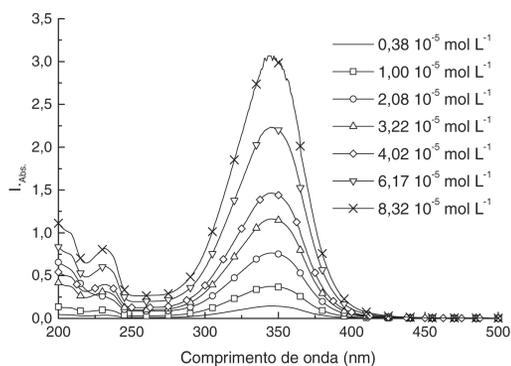


Figura 2 - Espectros de absorção do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil) benzeno, com as concentrações expressas no gráfico.

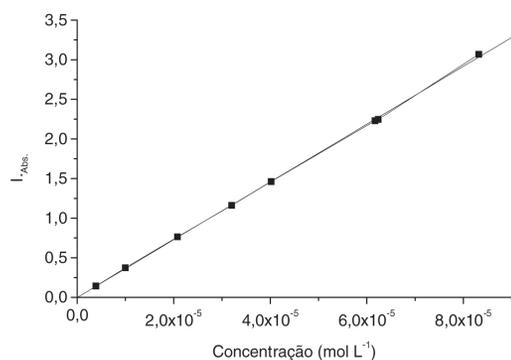


Figura 3 - Gráfico com os valores de absorvância em 346nm e regressão linear para obtenção do coeficiente de extinção molar (36.457 L mol⁻¹ cm⁻¹).

A Figura 4 representa as alterações espectrais de uma solução cuja concentração inicial era de 3,2.10⁻⁵ mol L⁻¹. Observa-se a diminuição da absorvância em 346 e 232nm e aumento entre 250 e 320nm, formando-se pontos isobéticos em 297,

242 e 220nm. Pela deconvolução dos espectros, pelo método da Análise de Fatores [11], verifica-se uma banda larga cujo máximo ocorre em 297nm, correspondente ao fotoproduto (Figura 5) que possui uma absorção pouco intensa em 346nm. Por isto, foi escolhido este comprimento de onda para os cálculos de decomposição para o **bis-bp**. A decomposição média obtida foi de $5,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para os 10 minutos iniciais, e, considerando-se uma cinética de primeira ordem, obteve-se o valor de $1,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a constante de fotodecomposição (Figura 6).

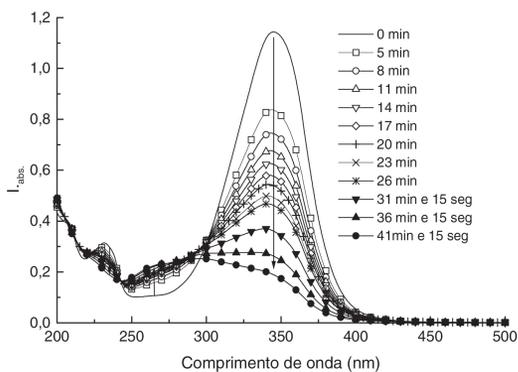


Figura 4 - Gráfico com os espectros de absorção do 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno com diferentes tempos de irradiação.

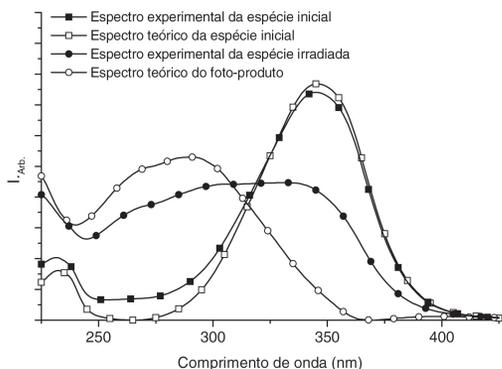


Figura 5 - Gráfico representando os espectros teóricos e experimentais das espécies iniciais e finais do 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno.

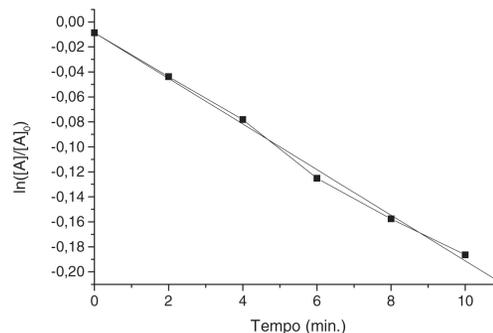


Figura 6 - Gráfico de $\ln([A]/[A_0])$ pelo tempo de irradiação (min.).

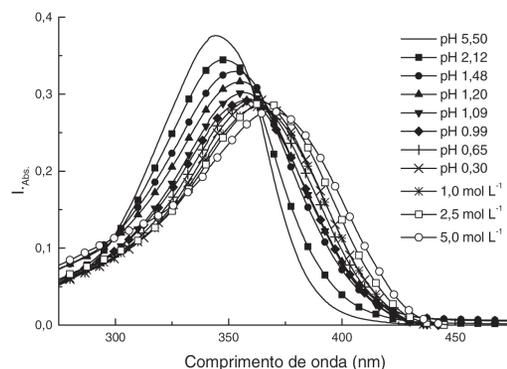


Figura 7 - Gráfico com os espectros de absorção do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno em diferentes concentrações de ácido clorídrico.

A acidez do meio provoca a protonação dos grupos carboxilatos presentes nas extremidades da molécula. A primeira protonação ocorre em valores de pH inferiores a 3,5. Na Figura 7, são mostrados os espectros de absorção em função do pH do meio. Para esses valores de pH observou-se deslocamento do máximo de absorvância para 360nm e, aparentemente, em concentrações de HCl acima de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ o máximo do espectro desloca-se batocromicamente para 370nm. Para valores de pH entre 9 e 4 não foi verificada nenhuma alteração espectral que indicasse uma possível protonação.

Conclusões

O coeficiente de extinção molar do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno é de

aproximadamente $36.500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este composto não é estável à luz ultravioleta, apresentando uma constante de degradação de primeira ordem de $1,82 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, para o sistema utilizado. Sua transição mais intensa não é uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, pois, os estudos com solventes orgânicos reforçam que deve ser uma transição $\nu - \pi^*$.

Em pH próximo a 6, a espécie encontrada é a totalmente desprotonada, ocorrendo a primeira

protonação em pH entre 3,5 e 1,5 e a segunda se iniciando em valores de pH inferiores a 1,0.

Agradecimento

Ao Paraná Tecnologia (Convênio nº 04/01).

Recebido em 18/02/2004

Aceito em 17/05/2004

R. A. Bariccatti, M. F. da Rosa, J. D. S. de Oliveira, Photochemistry and photophysical of 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-en-1-yl)benzene

Abstract: This work deals of spectroscopy characterization of the 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-enil)benzene acid, a possible metal ion complexant compound. An aqueous solution of the title compound was irradiated using a 80W mercury lamp and the photodegradation was followed by UV/VIS absorption spectra. The molar extinction coefficient determined was $36,457 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and degradation rate observed was $5.2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, when the sample was irradiated in a quartz cuvette of 10mm optical path length and distant 7.0cm of the source of light.

Keywords: 1,4-bis(3-carboxy-3-oxo-prop-1-enil)benzene acid; photochemical; quelant agent.

Referências

- [1] L. C. S. de Oliveira et al., *Thermochim. Acta* 219 (1993) 215.
- [2] M. H. Miyano et al., *Thermochim. Acta* 221 (1993) 53.
- [3] O. S. Siqueira et al., *J. Alloys Comps.* 225 (1995) 267.
- [4] D. E. Rasesa et al., M., *Thermochim. Acta* 250 (1995) 251.
- [5] N. C. S. Pereira et al., *J. Alloys Comps.* 249 (1997) 94.
- [6] R. N. Marques et al., *J. Alloys Comps.* 249 (1997) 102.
- [7] J. Kawakami et al., *Chem. Lett.* 617 (1996).
- [8] M. Miyazaki et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 2033.
- [9] A. L. Baba et al., *Synthet. Comm.* 24 (1995) 1029.
- [10] J. D. S. De Oliveira et al., M., *Anais Assoc. Bras. Quím.* 50(3) (2001) 121.
- [11] W. H. Lawton and E. A. Sylvestre, *Technometrics* 13 (1971) 617.
- [12] P. Suppan and N. Ghoneim, *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p. 68-95.