

Dinâmica de fotoácidos em sistemas complexos: síntese, caracterização e estudos de espectroscopia.

Letícia S. Martins*, René A. N. Silva.

Resumo

Com o objetivo de caracterizar a dinâmica de fotoácidos, foram feitos estudos de dois fotoácidos distintos a partir de espectroscopia eletrônica e vibracional em diversos solventes e, no caso de soluções aquosas, em diversos valores de pH. Foi utilizada a piranina em diferentes experimentos para avaliar a transferência de próton entre o fotoácido e a solução na presença e ausência de agregados micelares de CTAB e, para observar o comportamento na ausência de solvente, foram conduzidos experimentos com o 2-nitrobenzaldeído com o auxílio de um laser de femtosegundos ajustado em 390 nm com cristal de BBO.

Palavras-chave:

Fotoácidos, espectroscopia, dinâmica.

Introdução

Fotoácidos são moléculas que exibem acidez no estado eletrônico excitado maior do que no estado eletrônico fundamental. Quando excitado, a distribuição de densidade de carga difere do estado fundamental, resultando em nova redistribuição das posições dos átomos da molécula. Consequentemente, as vibrações moleculares e suas anarmonicidades serão diferentes daquelas no estado fundamental.

No presente trabalho, investiga-se o comportamento de dois fotoácidos distintos em reações de transferência de próton em meios hidrofílicos e hidrofóbicos.

Resultados e Discussão

Nos espectros de emissão da figura 1, a diferença entre os *redshifts* deve-se à inserção do fotoácido na micela. Como em pH 6 há o rompimento do agregado^[3] e é formada a espécie PO^{-*}, a relação entre a quantidade de piranina dentro e fora da micela é mantida em equilíbrio. Em pH 10 isso não ocorre e a maior parte da piranina permanece na micela, pronunciando o *redshift*.

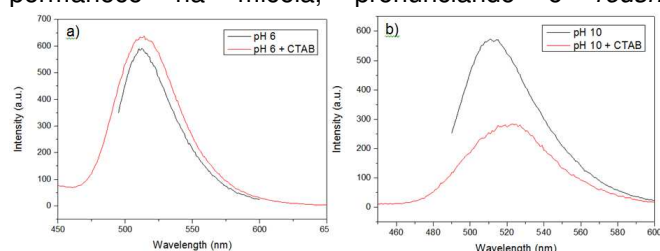


Figura 1: Emissão de fluorescência da piranina em solução aquosa em a) pH 6 e b) pH 10.

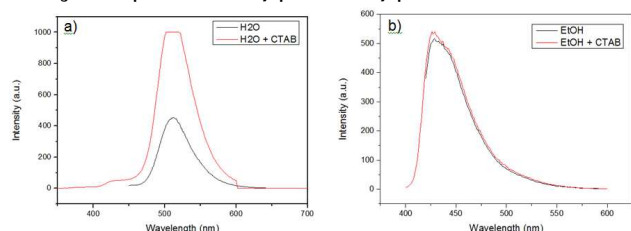


Figura 2: Emissão de fluorescência da piranina em a) água deionizada e b) etanol absoluto.

Na figura 2a, o pico na região de 510 nm indica unicamente a presença da espécie PO^{-*} da piranina,

enquanto em 426 nm na figura 2b confirma-se que não há a formação da espécie supracitada, i.e., não houve rompimento da micela, nem liberação do próton do fotoácido.



Figura 3: 2-NBA irradiado por luz coerente (à direita) e não coerente (à esquerda).

Foi feito ensaio preliminar com o 2-nitrobenzaldeído puro (figura 3) em laminula de vidro e irradiado por 12 minutos com laser de femtosegundos em 390 nm, gerado com BBO; e por 40 minutos com luz incandescente comum. O fotoácido, antes incolor, tornou-se esbranquiçado^[1] devido à reação de fotoconversão em ácido 2-nitrosobenzóico^[2] que, na ausência de solvente, se dimeriza e muda de cor. Quando posto em água deionizada, a mesma apresenta diminuição do pH, indicando a quebra do dímero e liberação do próton ácido para o solvente, de forma irreversível.

Conclusões

Constatou-se que solventes próticos com alta polaridade como a água contribuem para o isolamento da espécie de interesse PO^{-*} e que a reação de fotoconversão do 2-NBA pode ser conduzida na ausência de solvente e é irreversível.

Agradecimentos

À UNICAMP e ao CNPq por possibilitar a realização do projeto; ao meu orientador, René, pelos ensinamentos e compreensão em situações adversas; aos funcionários do IQ-UNICAMP pelos ensinamentos e disponibilidade.

¹ Bruyn, C. A. L.; Jungius, C. L.; *Dissociation in and crystallization from a solid solution*, **1903**, 643.

² Donten, M. L.; Hamm, P.; VandeVondele, J.; *J. Ph. Chem.*, **2011**, *115* (5), 1075-1083.

³ Estelrich, J.; Barnadas-Rodríguez, R.; *J. Ph. Chem.*, **2009**, *113* (7), 1972-1982.