

Determinação das constantes de dissociação protônica do 2,7-naftalenodiol no primeiro estado excitado singlete por experimentos com resolução temporal e modelagem matemática

Ira Mark Brinn¹ e Mauricio Ferreira Rosa^{2*}

¹Laboratório de Espectroscopia Resolvida no Tempo (LERT), Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Cx. Postal 68563, 21941-970, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil. ²Grupo Interdisciplinar de Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade 645, 85903-000, Jardim Santa Maria, Toledo, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: mauriciorosa@unioeste.br

RESUMO. Através do emprego de técnicas no estado estacionário foram determinadas as primeiras constantes de acidez nos estados fundamental (pK_a) e excitado (pK_a^*) para o 2,7-naftalenodiol (27ND). Os valores de pK_a e pK_a^* obtidos foram respectivamente 9,54 e 6,5. Este último valor não apresentou boa concordância com resultados experimentais anteriormente relatados. Aliando-se experimentos com resolução em tempo (decaimento de fluorescência) e cálculos de modelagem cinética foi possível determinar, pela primeira vez, todas as constantes cinéticas envolvidas no processo de dissociação protônica no primeiro estado excitado singlete do 27ND. As constantes cinéticas obtidas foram: $k_1 = 1,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 2,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_3 = 7,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_{d1} = 8,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{r1} = 5,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{d2} = 1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calculando-se a razão entre k_{d1} e k_{r1} obteve-se a primeira constante de acidez no estado excitado singlete (pK_a^*) pelo método cinético, sendo obtido o valor de $pK_a^* = 2,8$. Este valor está em ótima concordância com os valores relatados na literatura, obtidos por outros métodos.

Palavras-chave: 2,7-naftalenodiol, medidas de pK_a , modelagem cinética, decaimento de fluorescência.

ABSTRACT. Determination of protonic dissociation constants of 2,7-naphthalenediol in the first excited singlet state by experiments with temporal resolution and mathematical modeling. By using the steady-state spectroscopy technique, it was possible to determine the acidity constants of 2,7-naphthalenediol (27ND) in the ground (pK_a) and excited states (pK_a^*). The results of pK_a and pK_a^* obtained, were respectively 9.54 and 6.5. This last value is in poor agreement with the values previously reported. Allying time-correlated single photon counting (TCSPC) experiments and kinetic model calculations made possible to determine, for the first time, the rate constants for the protonic dissociation of 27ND, in the first excited singlet state. The rate constants obtained are: $k_1 = 1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 2.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_3 = 7.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_{d1} = 8.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{r1} = 5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_{d2} = 1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The acidity constant in the first excited singlet state (pK_a^*) calculated by the kinetic method (ratio of k_{d1} and k_{r1}) was 2.8. This value is in best agreement with the ones previously reported in the literature obtained by graphic methods.

Key words: 2,7-naphthalenediol, pK_a measurements, kinetic modeling, fluorescence decay.

Introdução

Quando um composto orgânico absorve energia e sofre uma excitação eletrônica, ocorre a redistribuição dos elétrons nos átomos constituintes desta molécula. Esta redistribuição acarreta em modificações tanto em suas propriedades químicas quanto nas propriedades físico-químicas. Em compostos aromáticos, uma importante propriedade a sofrer modificação é a constante de acidez (pK_a). Em 1950 Förster propôs um método experimental para calcular a variação do valor de pK baseado em considerações espectroscópicas e termodinâmicas, conhecido como “ciclo de Förster”

(Figura 1). Neste ciclo, consideram-se somente as diferenças de energia entre o ácido e a base conjugada nos estados fundamental e excitado.

Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, pode-se reescrever a equação como $E_{HA} - E_A^- = (\Delta G + T\Delta S) - (\Delta G - T\Delta S)^*$. Considerando-se que não há variação de entropia na excitação, ou seja, $\Delta S = \Delta S^*$ temos que $E_{HA} - E_A^- = \Delta G - \Delta G^* = -RT(\ln K_a - \ln K_a^*)$ ou então $pK_a - pK_a^* = E_{HA} - E_A^- / 2,303RT$. Como as energias podem ser expressas em termos de sua frequência ($E = Nh\nu$), temos que $E_{HA} = Nh\nu(\nu_{HA}^a + \nu_{HA}^f)/2$ e $E_A^- = Nh\nu(\nu_A^a + \nu_A^f)/2$, onde os índices a e f indicam, respectivamente, absorção e

fluorescência. Substituindo as expressões acima na primeira equação, colocando-se os respectivos valores das constantes e considerando-se a temperatura igual a 25 °C (298 K), chega-se a equação $pK_a - pK_a^* = 2,10 \times 10^{-3} \{(\nu_{HA}^a + \nu_{HA}^f) - (\nu_{A^-}^a + \nu_{A^-}^f)\} / 2$. Portanto a variação do pK_a pode ser expressa como $pK_a - pK_a^* = 2,10 \times 10^{-3} \Delta\nu$. Assim, conhecendo-se somente as frequências onde ocorrem as transições do ácido e da base conjugada, pode-se calcular a variação do pK_a e conseqüentemente é possível determinar-se o valor de pK_a^* , desde que o valor de pK_a seja conhecido.

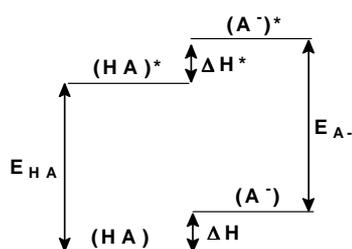


Figura 1. Ciclo de Förster.

Weller (1952, 1961) foi um dos primeiros a estudar com maior profundidade a Transferência de Próton no Estado Excitado (TPEE) do ponto de vista cinético. Através de experimentos no estado estacionário, ele propôs um método para calcular as constantes de velocidade de desprotonação no estado excitado, levando-se em consideração os rendimentos quânticos relativos do ácido e da base conjugada. Weller propôs o esquema geral de dissociação protônica no estado excitado representado na Figura 2 abaixo.

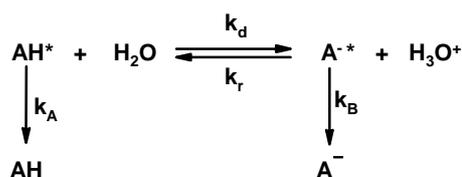


Figura 2. Esquema cinético geral proposto por Weller.

Neste esquema k_A e k_B são as constantes de desativação do estado excitado, da forma molecular (HA) e dissociada (A^-), respectivamente, e as constantes cinéticas k_d e k_r representam a dissociação e reassociação protônica no estado excitado. Considerando que a molécula só é desativada por emissão de fluorescência e por processos não-radiativos tem-se que $k_A = k_F + k_{nr}$ e $k_B = k'_F + k'_{nr}$. As constantes k_F e k_{nr} são, respectivamente, as constantes de velocidade de fluorescência e do processo não-radiativo para o ácido, e k'_F e k'_{nr} são as mesmas constantes para a base conjugada. Escrevendo as equações cinéticas para o esquema representado acima tem-se que -

$$d[\text{HA}]^*/dt = (k_F + k_{nr} + k_d)[\text{HA}]^* - k_r[\text{H}^+][\text{A}^*] \quad \text{e} \quad -d[\text{A}^*]/dt = (k'_F + k'_{nr} + k'_r[\text{H}^+])[\text{A}^*] - k_d[\text{HA}]^*.$$

Na ausência da reação de protólise, os rendimentos quânticos são definidos como $\Phi_0 = k_F / (k_F + k_{nr})$ e $\Phi'_0 = k'_F / (k'_F + k'_{nr})$, e na ocorrência desta as expressões para o rendimento quântico são $\Phi = k_F / (k_F + k_{nr} + k_d)$ para HA^* em pH baixo, e $\Phi' = k'_F / (k'_F + k'_{nr} + k'_r)$ para A^- em pH alto. Resolvendo o sistema das equações e colocando os resultados em termos de rendimento quântico, temos que $\Phi / \Phi_0 = (1 + k_r \tau'_0 [\text{H}^+]) / (1 + k_d \tau_0 + k_r \tau'_0 [\text{H}^+])$ e $\Phi' / \Phi'_0 = k_d \tau_0 / (1 + k_d \tau_0 + k_r \tau'_0 [\text{H}^+])$, onde as grandezas τ_0 e τ'_0 são os tempos de vida naturais do ácido e da base, respectivamente. Fazendo-se a razão entre os rendimentos quânticos chega-se a $\Phi \Phi'_0 / \Phi_0 \Phi' = (1 + k_d \tau_0) + (k_r \tau'_0 [\text{H}^+] / k_d \tau_0)$ ou $\Phi \Phi'_0 / \Phi_0 \Phi' = (1 + k_d \tau_0) + K(\tau'_0 [\text{H}^+] / k_d)$. Desta forma, ao se traçar um gráfico de $\Phi \Phi'_0 / \Phi_0 \Phi'$ vs. $[\text{H}^+]$ obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é $K \tau'_0 / \tau_0$ e o coeficiente linear é $1 / k_d \tau_0$. Conhecendo-se previamente os valores de τ_0 e τ'_0 é possível calcular k_d e k_r .

As transferências de próton estão dentre as mais rápidas reações químicas conhecidas, e foi somente com o desenvolvimento de instrumentos com resolução na escala de tempo de 10^{-9} a 10^{-15} s (nanossegundos (ns) a femtossegundos (fs)) se tornou possível estudar a dinâmica desses processos de maneira muito mais acurada. Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos a respeito do comportamento fotoácido dos naftóis e seus derivados, onde a determinação das constantes cinéticas envolvidas no processo de dissociação protônica é um dos principais objetivos. Na Tabela 1 são apresentados alguns valores para as constantes de velocidade de dissociação (k_d) e reassociação (k_r) protônica para o 1-naftol (1N) e o 2-naftol (2N). Verifica-se, nos dados apresentados na Tabela 1 abaixo, uma grande variação nos valores da constante de dissociação protônica (k_d) do 1N. Apesar da grande semelhança estrutural entre o 2N e o 1N, a constante de dissociação protônica deste último é cerca de três ordens de magnitude maior, por motivos ainda não definitivamente explicados. Lee *et al.* [1986] calcularam, através dos respectivos valores de pK_a^* , as energias livre padrão de ionização (ΔG_i^0) para ambos os compostos (1N: $pK_a^* = 0,4 \pm 0,2$ e $\Delta G_i^0 = 545 \pm 270$ cal/mol; 2N: $pK_a^* = 2,78 \pm 0,07$ e $\Delta G_i^0 = 3790 \pm 100$ cal/mol). Com o emprego de instrumentos na escala de picossegundos estes mesmos autores determinaram as barreiras de energia envolvidas no processo de desprotonação no estado excitado para ambos compostos. Para o 2N o valor encontrado foi de 2,6 kcal/mol, enquanto que para o 1N este valor era aproximadamente zero, donde conclui-se que este composto barreira de ativação para o processo de dissociação é puramente entrópica.

Tabela 1. Constantes de dissociação (k_d) e reassociação (k_r) protônica do 1N e 2N.

	k_d (10^7 s^{-1})	k_r ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Referência
1N	6,5	5,3	(Weller, 1952)
	8,2	3,9	(Derkacheva, 1960)
	8,5	5,9	(Rosenberg e Brinn, 1972)
	2500	6,4	(Lee <i>et al.</i> , 1986)
	2500	6,8	(Krishnan <i>et al.</i> , 1990)
2N	4,1	5,1	(Weller, 1952)
	4,4	4,9	(Derkacheva, 1960)
	4,8	5,0	(Loken <i>et al.</i> , 1972)
	5,6	4,0	(Rosenberg e Brinn, 1972)
	7,0	4,7	(Laws e Brand, 1979)
	7,5	4,6	(Harris e Selinger, 1980)
	7,1	5,0	(Beecham <i>et al.</i> , 1985)
	10,3	5,8	(Lee <i>et al.</i> , 1986)

Apesar da literatura apresentar uma vasta gama de trabalhos com 1- e 2-naftol, os naftalenodíóis sempre receberam pouca atenção. À exceção dos trabalhos de Hercules e Rogers (1959), Derkacheva (1960), Agbaria *et al.* (1989), Brinn *et al.* (1993) e Tseluiko e Brinn (1994), nada mais foi encontrado na literatura sobre o comportamento fotoácido destes compostos. Este trabalho tem como objetivo o estudo fotofísico e a determinação das constantes de dissociação protônica no primeiro estado excitado singlete do 2,7-naftalenodiol (27ND) com a utilização de experimentos com resolução temporal e a subsequente modelagem matemática do sistema cinético proposto a fim de se determinar as constantes cinéticas envolvidas no processo de ionização no estado excitado.

Materiais e métodos

O reagente 27ND 97% (Aldrich) foi purificado por recristalizações sucessivas em etanol-água, segundo o método descrito por Hercules e Rogers [1959]. Para a preparação dos tampões foram utilizados os reagentes KCl, HCl, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOAc e NaOH, fornecidos pelo Grupo Química, o reagente HOAc fornecido pela Carlo Erba e *tris*-(hidroximetil) aminometano (TRIS) 99% da Aldrich, todos grau analítico e utilizados sem prévia purificação. Na calibração do eletrodo combinado para verificação do pH foi utilizado o kit *Tri-check buffer*® fornecido pela Aldrich. As amostras para espectroscopia de UV-visível, fluorescência e perfis de decaimento foram preparadas dissolvendo-se 3,2 mg de 27ND em 25 ml de água bidestilada, obtendo-se uma solução-mãe de concentração $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Desta solução retiraram-se alíquotas de 0,5 mL, que

foram diluídas a 10 mL com o tampão apropriado, obtendo-se uma concentração final de $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Com o objetivo de diminuir a concentração de oxigênio dissolvido na solução, borbulhou-se N_2 por 10 a 15 minutos, evitando-se desta forma a oxidação do composto, principalmente para valores de pH's mais elevados (Croux *et al.*, 1990; Luiz *et al.*, 1995). Os espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Cary1E da Varian. Os espectros de fluorescência foram obtidos em um espectrofluorímetro Hitachi F4500 equipado com lâmpada de xenônio de alta pressão de 150W de potência e fotomultiplicador Hamamatsu R3788. A resolução do instrumento é de 0,5 nm e a acurácia de $\pm 0,2 \text{ nm}$. Todos os experimentos foram realizados aplicando-se uma voltagem de 700 V no fotomultiplicador e mantendo-se a temperatura de 25°C . Para a determinação dos tempos de decaimento de fluorescência foi empregada a técnica de contagem de fóton único correlacionada com o tempo (Time-Correlated Single Photon Counting - TCSPC), sendo utilizado um espectrômetro Edinburgh CD900, cuja fonte de excitação era uma lâmpada de hidrogênio com frequência de pulso de 40.000Hz e intensidade maior que 10^8 fótons/pulso. A largura do pulso a meia altura (Full Width Half Measure – FWHM), foi em torno de 4 ns. Para a detecção dos fótons utilizou-se um fotomultiplicador Hamamatsu R955. A versão utilizada do algoritmo de ajuste da curva, baseado no método de Marquardt (1963), permite um máximo de quatro termos exponenciais, sendo considerado um bom ajuste um valor de $\chi^2 \approx 1$. A modelagem matemática do sistema foi executada em MATLAB® 4.0 for Windows baseando-se nas equações diferenciais em função das concentrações das espécies descritas por Tseluiko e Brinn (1994).

Resultados e discussão

Na Figura 3 são apresentados os espectros de fluorescência do 27ND em função do pH do meio. Como pode ser observado, o 27ND sofre supressão de fluorescência da forma não-ionizada com o aumento da concentração de H^+ (Figura 3A), comportamento também observado para o 2N (Laws e Brand, 1979; Harris e Selinger, 1980). A banda mais deslocada para o azul em 342 nm assinalada à forma não-ionizada, diminui em intensidade com o aumento do pH, enquanto que a banda mais deslocada para o vermelho, em 415 nm, associada à forma mono-aniônica, aumenta em intensidade (Figura 3B).

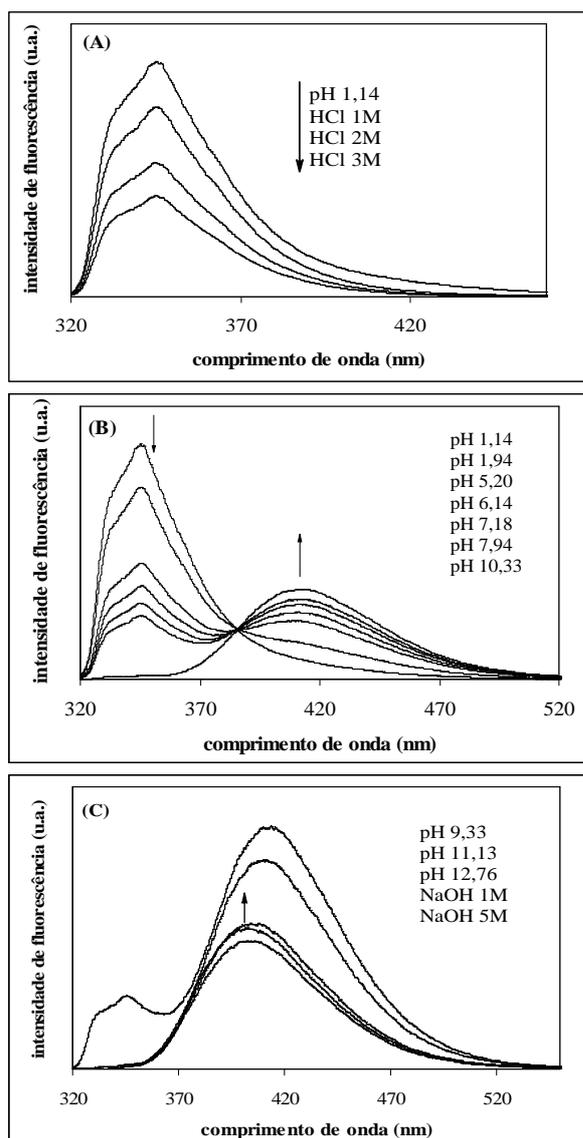


Figura 3A-C. Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=310$ nm) do 27ND (4×10^{-5} M) em função do pH.

Observa-se claramente um ponto isobéptico em torno de 387 nm, evidenciando a presença de somente duas espécies em equilíbrio. Com o aumento gradual para maiores valores de pH ocorre a diminuição de intensidade da banda em 415 nm. Acima de pH 12,5 observa-se o deslocamento hipsocrômico do máximo de emissão, para 405 nm e o aumento da intensidade de emissão de fluorescência (Figura 3C). Atribui-se esta última banda a emissão da espécie bidissociada.

A constante cinética de supressão estática (k_Q) pode ser determinada a partir da relação:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q [H^+]$$

Fazendo-se um gráfico de Stern-Volmer ($1/\tau$ vs. $[H^+]$), obtém-se uma linha reta cujo coeficiente angular será k_Q , e o coeficiente linear será $1/\tau_0$. Os tempos de vida (τ) podem ser obtidos pelo ajuste dos perfis de decaimento de fluorescência. A Figura 4 mostra os perfis para o 27ND em soluções de HCl 1M e em pH 1,00, onde observa-se o menor tempo de vida em soluções mais ácidas.

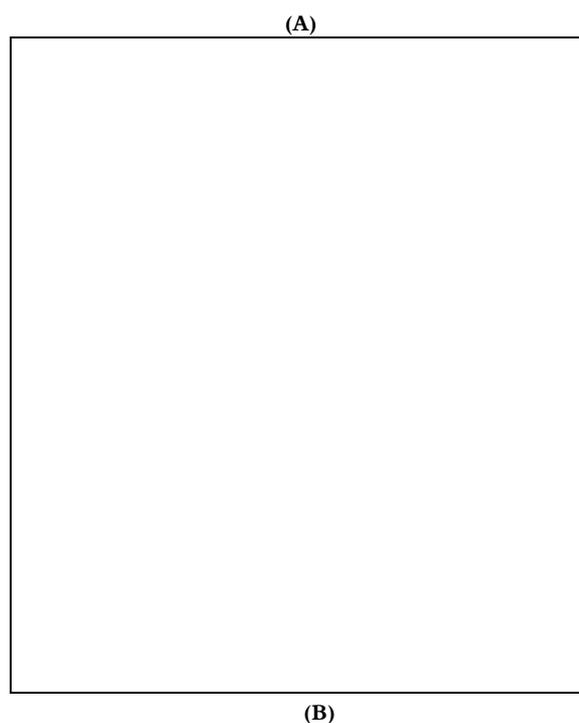


Figura 4. Perfis de decaimento do 27ND: (A) HCl 1M (6,70 ns); (B) pH 1,00 (8,84 ns).

Na Figura 5 é mostrado o gráfico de Stern-Volmer obtido para o 27ND, cujo coeficiente angular encontrado foi de $(6,4 \pm 0,6) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor é aproximadamente o dobro do valor de k_Q encontrado na literatura para o 2N ($k_Q = 3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Laws e Brand, 1979). Admitindo-se que no 27ND não existe interação entre as hidroxilas por estas estarem localizadas em anéis diferentes, podemos considerar então que ele comporta-se de maneira bem semelhante ao 2N, com a única diferença de possuir dois sítios idênticos, e independentes, passíveis de serem protonados. Assim poderíamos esperar que a constante de supressão estática para o 27ND seria aproximadamente o dobro daquela encontrada para o 2N, o que se verifica experimentalmente.

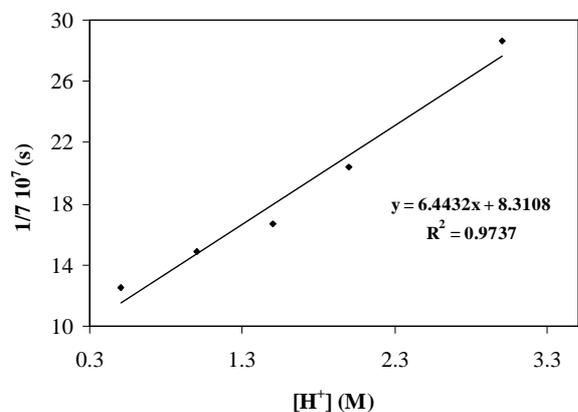


Figura 5. Gráfico de Stern-Volmer para supressão de fluorescência do 27ND com o aumento da concentração de H^+ .

Pelo cálculo do Ciclo de Förster, utilizando-se os valores experimentais apresentados na Tabela 2, e o valor de $\text{pK}_a = 9,2$ encontrado na literatura (Derkacheva, 1960) foi calculado o valor de $\text{pK}_a^* = 2,9$, que está em ótima concordância com o valor de $\text{pK}_a^* = 2,5$ obtido pelo método gráfico, reportado pelo mesmo autor.

Tabela 2. Valores experimentais para o cálculo do pK_a^* do 27ND.

λ_{HA}^a	325 nm
λ_{HA}^f	342 nm
$\lambda_{A^-}^a$	342 nm
$\lambda_{A^-}^f$	415 nm

O esquema cinético proposto para o 27ND está mostrado na Figura 6 abaixo.

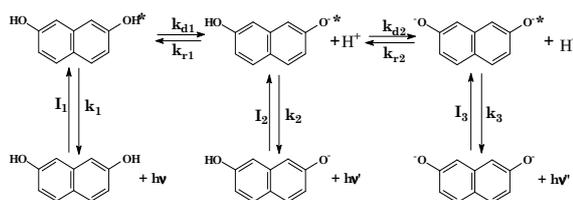


Figura 6. Esquema cinético de dissociação protônica do 27ND.

As equações diferenciais em função das concentrações das espécies para este sistema são as seguintes:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{A}^*]}{dt} &= I_1[\text{H}_2\text{A}] - (k_1 + k_{d1})[\text{H}_2\text{A}^*] + k_{r1}[\text{H}^+][\text{HA}^*] \\ \frac{d[\text{HA}^*]}{dt} &= I_2[\text{HA}^-] + k_{d1}[\text{H}_2\text{A}^*] - (k_2 + k_{d2} + k_{r1}[\text{H}^+])[\text{HA}^*] + k_{r2}[\text{H}^+][\text{A}^{2-*}] \\ \frac{d[\text{A}^{2-*}]}{dt} &= I_3[\text{A}^{2-}] + k_{d2}[\text{HA}^*] - (k_3 + k_{r2}[\text{H}^+])[\text{A}^{2-*}] \end{aligned}$$

A equação geral, após o pulso de excitação, pode ser expressa na forma matricial como demonstrado abaixo:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [\text{H}_2\text{A}^*] \\ [\text{HA}^*] \\ [\text{A}^{2-*}] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_{d1}) & k_{r1}[\text{H}^+] & 0 \\ k_{d1} & -(k_2 + k_{d2} + k_{r1}[\text{H}^+]) & k_{r2}[\text{H}^+] \\ 0 & k_{d2} & -(k_3 + k_{r2}[\text{H}^+]) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [\text{H}_2\text{A}^*] \\ [\text{HA}^*] \\ [\text{A}^{2-*}] \end{bmatrix}$$

A solução geral deste problema pode ser obtida pela diagonalização desta matriz, cujos autovalores serão os respectivos inversos dos tempos característicos.

Fazendo-se as mudanças de variáveis, temos:

$$\begin{aligned} z_1 &= - \{k_1 + k_2 + k_3 + k_{d1} + k_{d2} + (k_{r1} + k_{r2})[\text{H}^+]\} \\ z_2 &= - \{(k_1 + k_{d1})(k_2 + k_{d2} + k_3 + k_{r2}[\text{H}^+]) + k_1 k_{r1}[\text{H}^+] + k_3 k_{d2} + (k_2 + k_{r1}[\text{H}^+])(k_3 + k_{r2}[\text{H}^+])\} \\ z_3 &= - \{(k_1 + k_{d1})(k_2 k_{r2}[\text{H}^+] + k_2 k_3 + k_3 k_{d2}) + k_1 k_{r1}[\text{H}^+](k_3 + k_{r2}[\text{H}^+])\} \end{aligned}$$

e ainda

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= \{3(27z_3^2 + 2z_3\alpha - 4z_2^3 - z_1^2 z_2^2)\}^{1/2} \\ \Delta_2 &= \{(\alpha + 27z_3 - 3\Delta_1)/2\}^{1/3} \\ \Delta_3 &= \{(\alpha + 27z_3 + 3\Delta_1)/2\}^{1/3} \end{aligned}$$

$$\text{onde } \alpha = 2z_1^3 + 9z_1 z_2$$

Logo, temos que os respectivos tempos característicos serão:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 3/(\Delta_2 + \Delta_3 + z_1) \\ \tau_2 &= 6/\{2z_1 - \Delta_2 - \Delta_3 + 3^{1/2}i(\Delta_3 - \Delta_2)\} \\ \tau_3 &= 6/\{2z_1 - \Delta_2 - \Delta_3 - 3^{1/2}i(\Delta_3 - \Delta_2)\} \end{aligned}$$

Pela análise dos espectros de fluorescência foi possível proceder-se uma simplificação do sistema inicial. Na Figura 3B, verifica-se a existência de um ponto isobéstico entre os pH's 1,14 e 10,33, o que nos indica que neste intervalo de pH só estão presentes duas espécies, a não-ionizada e a mono-aniônica. Assim a matriz pode ser simplificada retirando-se os termos que representam a espécie di-aniônica, uma vez que esta não está presente neste intervalo de pH. Logo o sistema pode ser simplificado para uma matriz 2x2.

$$\begin{bmatrix} -(k_1 + k_{d1}) & k_{r1}[\text{H}^+] \\ k_{d1} & -(k_2 + k_{r1}[\text{H}^+]) \end{bmatrix}$$

Diagonalizando esta matriz e fazendo-se a mudança de variáveis:

$$\begin{aligned} z_1 &= k_1 + k_2 + k_{d1} + k_{r1}[\text{H}^+] \\ z_2 &= k_2 \cdot k_{d1} + k_1 \cdot k_2 + (k_1 + k_{d1}) \cdot k_{r1}[\text{H}^+], \end{aligned}$$

temos que a solução geral é :

$$\begin{aligned} \alpha &= -z_1 + [(z_1)^2 - 4z_2]^{1/2} \\ \beta &= -z_1 - [(z_1)^2 - 4z_2]^{1/2} \end{aligned}$$

e os respectivos tempos característicos são:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= -2/\alpha \\ \tau_2 &= -2/\beta. \end{aligned}$$

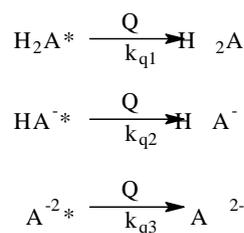
Acima de pH 11 só estão presentes, no estado excitado, as espécies mono e di-aniônica. Logo os termos da matriz relacionados à espécie não-ionizada podem ser desconsiderados. Assim temos que a matriz será:

$$\begin{bmatrix} -(k_2 + k_{d2}) & k_{r2}[\text{H}^+] \\ k_{d2} & -(k_3 + k_{r2}[\text{H}^+]) \end{bmatrix}$$

Neste caso a solução será idêntica ao caso anterior, porém com os seguintes valores:

$$\begin{aligned} z_1 &= k_2 + k_3 + k_{d2} + k_{r2}[\text{H}^+] \\ z_2 &= k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_{d2} + k_2 \cdot k_{r2}[\text{H}^+] + k_{d2} \cdot k_{r2}[\text{H}^+] \end{aligned}$$

Para a completa modelagem do sistema foi necessária a introdução de constantes de supressão (k_q 's). Estas variavam de acordo com o tampão utilizado. Assim três novos termos foram adicionados às equações cinéticas.



Logo incorporando-se estas novas constantes às matrizes anteriores temos que

$$\begin{bmatrix} -(k_1 + k_{d1} + k_{q1}[\text{Q}]) & k_{r1}[\text{H}^+] \\ k_{d1} & -(k_2 + k_{r1}[\text{H}^+] + k_{q2}[\text{Q}]) \end{bmatrix}$$

e

$$\begin{bmatrix} -(k_2 + k_{d2} + k_{q2}[\text{Q}]) & k_{r1}[\text{H}^+] \\ k_{d2} & -(k_3 + k_{r2}[\text{H}^+] + k_{q3}[\text{Q}]) \end{bmatrix}$$

A partir dos dados obtidos no experimento com resolução em tempo o sistema foi modelado escolhendo-se valores para as constantes de velocidade, que ao serem aplicadas nas equações cinéticas geram como respostas tempos característicos simulados. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3, e os valores utilizados para as constantes de velocidade e constantes de supressão estão mostrados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 3. Tempos característicos experimentais e obtidos na modelagem cinética do 27ND.

pH	tempos simulados (ns)		Tempos experimentais (ns)				χ^2
	τ_1	τ_2	τ_1	B_1^*	τ_2	B_2^*	
2,07	7,4	1,4*	7,5	0,093	1,5**	-0,079	1,049
3,98	4,4	2,6*	4,6	0,261	2,8**	-0,216	1,018
5,20	4,5	3,0*	4,4	0,312	3,0**	-0,310	1,172
6,00	4,5	3,0*	4,2	0,314	2,7**	-0,288	1,149
8,00	3,4	1,6*	3,5	0,174	1,7**	-0,135	1,052
9,00	3,4	1,6*	3,3	0,092	2,0**	-0,069	1,068
10,00	3,2	1,4	3,4	0,033	1,8	0,009	1,176
11,00	3,2	1,4	3,7	0,005	1,6	0,016	1,096
12,00	3,2	1,4	2,6	0,007	1,1	0,042	1,010

(*) fatores pré-exponenciais; (**) valores de tempo de vida cujo fator pré-exponencial é negativo são tidos como tempos de crescimento.

Tabela 4. Constantes cinéticas utilizadas na modelagem do sistema.

Constantes	
k_1 (10^8 s^{-1})	1,1
k_{d1} ($10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	8,0
k_{r1} ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	5,0
k_2 (10^8 s^{-1})	2,9
k_{d2} ($10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	1,0
k_{r2} ($10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	-
k_3 (10^8 s^{-1})	7,4

Tabela 5. Valores das constantes de supressão k_q ($10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Suppressor	k_{q1}	k_{q2}	k_{q3}
OAc ⁻	0,4	0,8	-
HPO ₄ ²⁻ /H ₂ PO ₄ ⁻	0,3	-	-
HCO ₃ ⁻	-	0,08	-

Tendo-se como base as constantes cinéticas calculadas pela modelagem, foram calculados os tempos de vida de cada espécie e de cada processo de deprotonação para o 27ND (Figura 7). Assim o tempo de decaimento das formas não-ionizada, mono-aniônica e di-aniônica são, respectivamente, $\tau = 9,1$ ns, $\tau' = 3,5$ ns e $\tau'' = 1,4$ ns, a primeira dissociação possui tempo de vida igual a $\tau''' = 12,5$ ns e a segunda $\tau'''' = 100$ ns.

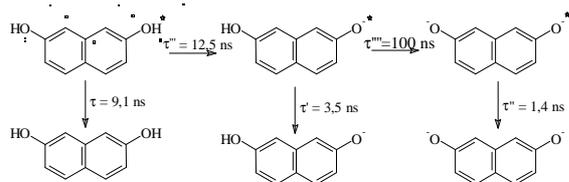


Figura 7. Mecanismo de decaimento proposto para o 27ND.

Estes valores explicam porque não é observada a banda de fluorescência da espécie di-aniônica, pois como o tempo de vida da dissociação da forma mono-aniônica é aproximadamente 28 vezes maior que o seu tempo de decaimento, a fração de moléculas que atingem a forma di-aniônica no estado excitado deve ser extremamente reduzida, não sendo, portanto, detectada sua fluorescência.

Segundo Lasser e Feitelson (1973), nos equilíbrios ácido-base no estado excitado, a velocidade da reação de reassociação protônica (k_{r1}) é geralmente controlada pela difusão, estando sua constante de velocidade na ordem de $10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Observa-se que os valores calculados para k_{r1} apresentados na Tabela 4 estão nesta mesma ordem de magnitude e ainda apresentam boa concordância com os valores obtidos para o 2N. O $\ln k_{d1}$ para o 27ND tem como resultado 18,20 enquanto que para o 2N este valor é de 18,42 (Moreira Jr. *et al.*, 2003). Ainda pelos resultados apresentados nesta mesma Tabela 4, observa-se uma boa concordância para os valores de k_1 e k_{r1} entre o 27ND e o 2N. Isto nos parece razoável, pois no 27ND, os grupos hidroxílicos estão isolados em diferentes anéis, portanto não havendo interação entre eles, logo seu comportamento deve assemelhar-se ao comportamento apresentado pelo 2N.

A constante de equilíbrio de uma reação (K) é dada pela razão entre as constantes de velocidade da reação direta e inversa. Assim, através dos valores das constantes de velocidade de dissociação ($k_{d1} = 8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) e reassociação protônica ($k_{r1} = 5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), pode-se calcular K e pK_{a1} no estado excitado. Os valores obtidos foram respectivamente $1,6 \times 10^{-3}$ e 2,8. Comparando este valor obtido pelo método cinético, com o valor obtido por Derkacheva [1960] pelo

método gráfico, verifica-se que existe uma ótima concordância.

Conclusão

Pela obtenção dos espectros de fluorescência em função do pH foi possível calcular o pK_{a1}^* para o 27ND pelo Ciclo de Förster, obtendo-se o valor de 2,9. Através do método cinético foi calculado o valor de $\text{pK}_a^* = 2,8$. Verificou-se que o resultado obtido estava em ótima concordância com aqueles descritos na literatura, o que nos indica que as constantes de velocidades calculadas pela modelagem são confiáveis. Pela modelagem cinética foi possível calcular-se, pela primeira vez, todas as constantes cinéticas envolvidas na reação de deprotonação no primeiro estado excitado singlete do 27ND. Foram obtidos os seguintes valores para as constantes de velocidade: $k_1 = 1,1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 2,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_3 = 7,4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$; $k_{d1} = 8,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$; $k_{r1} = 5,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{d2} = 1,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Referências

- AGBARIA, R.A. *et al.* Fluorescence of 1,6-naphthalenediol with cyclodextrins. *J. Phys. Chem.*, Ithaca, v. 93, p. 3855-3589, 1989.
- BEECHAM, J.M. *et al.* Global analysis of fluorescence decay surfaces: excited-state reactions. *Chem. Phys. Lett.*, Amsterdam, v. 120, p. 466-472, 1985.
- BRINN, I.M. *et al.* Excited state acidity of bifunctional compounds. 3. 1,3-Naphthalenediol picosecond emission. Kinetic and spectroscopic evidence of both possible monoanionic species. *J. Photochem. Photobiol.*, Amsterdam, v. 73A, p. 121-128, 1993.
- CROUX, S. *et al.* Kinetic Parameters of the Reactivity of Dihydroxy Naphthalenes with Singlet Oxygen. *New J. Chem.*, Paris, v. 14, p. 161-167, 1990.
- DERKACHEVA, L.D. Variation in the fluorescence of naphthalene derivatives as a function of the concentration of hydrogen ions in solution. *Opt. Spectry. (Engl. Transl.)*, Moscow, v. 9, p. 110-113, 1960.
- FÖRSTER, T. Electrolytic dissociation of excited molecules. *Z. Elektrochem.*, Weinheim, v. 54, p. 42-46, 1950.
- HARRIS, C.M.; SELINGER, B.K. Proton-induced fluorescence quenching of 2-naphthol. *J. Phys. Chem.*, Ithaca, v. 84, p. 891-898, 1980.
- HERCULES, D.M.; ROGERS, L.B. Absorption and fluorescence spectra of some mono- and di-hydroxy naphthalenes. *Spectrochim. Acta*, Amsterdam, v. 15, p. 393-408, 1959.
- KRISHNAN, R. *et al.* Isotope Effect on Weak acid dissociation. *J. Phys. Chem.*, Ithaca, v. 94, p. 6365-6367, 1990.
- LASSER, N.; FEITELSON, J. Excited state pK values from fluorescence measurements. *J. Phys. Chem.*, Ithaca,

- v. 77, p. 1011-1016, 1973.
- LAWS, W.R.; BRAND, L. Analysis of two-state excited-state Reactions. The fluorescence decay of 2-naphthol. *J. Phys. Chem.*, Ithaca, v. 83, p. 795-802, 1979.
- LEE, J. *et al.* Hydration dynamics of protons from photon initiated acids. *J. Am. Chem. Soc.*, Easton, v. 108, p. 6538-6542, 1986.
- LOKEN, M.R. *et al.* Excited-state proton transfer as a biological probe. Determination of rate constants by means of nanosecond fluorometry, *Biochem.*, v. 11, p. 4779-4786, 1972.
- LUIZ, M. *et al.* A kinetic study on singlet molecular oxygen ($O_2(^1\Delta_g)$) generation and quenching by dihydroxynaphthalenes. *Can. J. Chem.*, Ottawa, v. 74, p. 49-52, 1995.
- MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, v. 11, p. 431-441, 1963.
- MOREIRA JR. *et al.* Ground and excited-state proton transfer in anthocyanins: from weak acids to superphotoacids. *J. Phys. Chem. A*, Washington, D.C., v. 107, p. 4203-4210, 2003.
- ROSENBERG, J.L.; BRINN, I.M. Excited state dissociation rate constants in naphthols. *J. Phys. Chem.*, v. 76, p. 3558-3562, 1972.
- TSELUIKO, T.D.S.; BRINN, I.M. Excited state acidity of bifunctional molecules. 4: General solution of lifetimes in systems with three coupled species. *J. Photochem. Photobiol. A*, Amsterdam, v. 84, p. 139-142, 1994.
- WELLER, A. Quantitative untersuchungen der fluoreszenzumschwung bei naphtholen. *Z. Elektrochem.*, Weinheim, v. 56, p. 662-668, 1952.
- WELLER, A. Fast reactions of excited molecules. *Prog. Reacti. Kin.*, London, v. 1, p. 187-299, 1961.

Received on July 08, 2005.

Accepted on May 15, 2006.