

Síntese assistida por microondas e estudo fotofísico de novos derivados fluorescentes de 7-OH cumarinas.

Thiago M. Pereira¹(IC), Felipe Vitória¹(PG), Ronaldo C. do Amaral²(PG), Kassio Zanoni²(PG), Neide Y. M. Iha²(PQ) e Arthur E. Kummerle^{1*}(PQ).

¹UFRRJ, ICE-Departamento de Química, BR 465 Km 07, 23890-000 - Seropédica, RJ, Brasil.

²USP, Laboratório de Conversão de Energia, São Paulo, SP, Brasil

*Email: akummerle@ufrj.br

Palavras chave: Cumarina, fluorescência.

Introdução

Cumarinas são heterociclos orgânicos presentes em vegetais e que apresentam diversas rotas de obtenção e derivatização sintética¹. Estas possuem uma gama de aplicações que estão sendo extensivamente estudadas e exploradas, como no uso destas como sondas químicas e biológicas fluorescentes^{2,3}.

O objetivo deste trabalho é a síntese de derivados cumarínicos a partir da reação de condensação ácido catalisada de hidrazidas à 7-hidroxi cetocumarina (1). A variação em R teve como objetivo a modulação da densidade eletrônica sobre o fluoróforo, podendo levar a diferentes perfis de fluorescência.

Resultados e Discussão

A cetocumarina (1) foi obtida a partir do 2,4-diidroxibenzaldeído (2) e acetoacetato de etila (3) em refluxo por 24h, com rendimento de 64%. Na síntese das hidrazidas (4c-n) utilizou-se de aldeídos que foram oxidados aos ésteres correspondentes em meio básico de KOH utilizando metanol e I₂, que foram subsequentemente reagidos com hidrazina hidratada. As hidrazonas e semicarbazona (3a-h) foram obtidas reagindo-se um excesso (1,05eq) das hidrazidas e semicarbazida com (1) à 75°C por 24h.

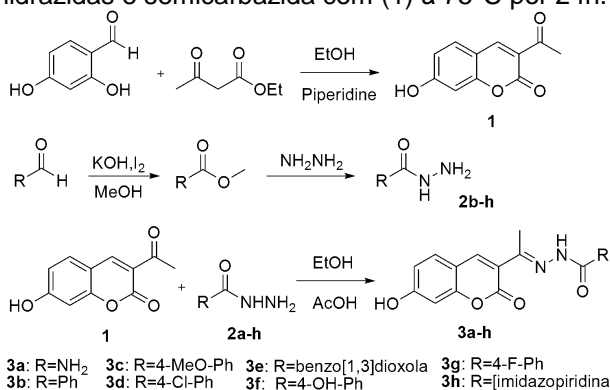


Figura 1. Síntese das cumarinas planejadas.

Também foi utilizada síntese assistida por microondas, onde se realizou uma comparação do rendimento e do tempo reacional em relação a síntese em refluxo com tubo selado (tabela 1). Os

compostos 3a-h foram avaliados espectroscopicamente em água e metanol. Observou-se que em metanol o composto 3a não possuía luminescência enquanto a natureza doadora ou retiradora de elétrons dos grupos aromáticos na posição R gerava compostos fluorescentes na faixa do azul ao verde, corroborando o planejamento inicial

Comp	tubo selado (rend)	tempo	MW (rend)	tempo
3a	88 %	20 h	93 %	45min
3b	69 %	24 h	89 %	1h
3c	78 %	24 h	95 %	1h
3d	87 %	24 h	98 %	1h
3e	82 %	24 h	95%	1h
3f	70 %	24 h	97 %	1h
3g	88 %	24 h	74 %	1h
3h	72 %	24 h	82 %	1h

Tabela 1. Parâmetros reacionais

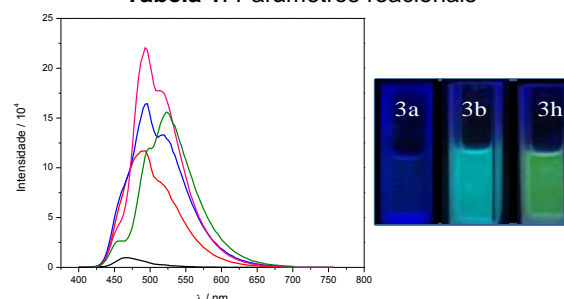


Figura 1. fotoluminescência de 3a (—), 3b (—), 3c (—), 3d (—) and 3h (—) em MeOH 298 K, λ_{exc} = 410 nm, ν = nm.s⁻¹

Conclusões

Os compostos aqui descritos puderam ser obtidos de maneira simples e tiveram sua síntese otimizada por irradiação microondas. Adicionalmente, as características fotofísicas dos mesmos tornam estes compostos promissores como sondas químicas e biológicas por fluorescência.

Agradecimentos

FAPERJ-CNPQ-UFRRJ

1 Ghouili A, et al. J Phys Chem Solids 2014;75:188-193.2 Danko M, et al. Dyes and Pigments 2011;90:129-138. 3 Winnik FM, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1996; 118: 1-39.