

Estudo Fotoquímica de Derivados de dibenzo[b,i]Xantenos

Iago C. dos Santos¹ (IC), Rodolfo I. Teixeira¹ (IC), Paula F. Carneiro² (PG), Nanci C. de Lucas¹ (PQ), Simon J. Garden¹ (PQ), Rodrigo J. Correa¹ (PQ), e Vitor F. Ferreira³ (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; ²Instituto de Pesquisa de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro; ³Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

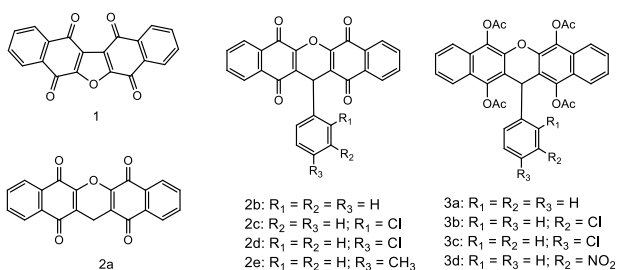
Palavras Chave: xantenos, fotossensibilização, fotólise por pulso de laser, oxigênio singlete, fluorescência

Introdução

Xantenos e seus derivados ocupam uma importante posição entre as famílias de corantes devido as suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas.¹ Em especial, benzoxantenos têm mostrado propriedades terapêuticas e biológicas, tais como anti-bacteriana, anti-viral, e anti-inflamatória.²

Outra importante aplicação desta classe é o uso como fotossensibilizador.³ Na célula, por exemplo, o fotossensibilizador ativado pode reagir por transferência de elétrons, ou hidrogênio, (reação do tipo I) ou por transferência de energia ao oxigênio levando à produção de oxigênio singlete (reação do tipo II). Ambos os caminhos podem levar à morte celular.³

O objetivo deste trabalho foi o estudo fotoquímico da tetraona **1** e de derivados de dibenzo[b,i]xanteno-5,7,12,14-tetraona (**2a**, **2b**, **2c**, **2d** e **2e**) e de dibenzo[b,i]xanteno-5,7,12,14-tetracetico (**3a**, **3b**, **3c** e **3d**).



Resultados e Discussão

Para caracterizar a primeira transição eletrônica S₀→S₁, foram obtidos os espectros de absorção na região do UV-Visível dos compostos **1**, **2a-e** e **3a-d** em acetonitrila e clorobenzeno. Foi observado, para todas as estruturas, um efeito hipsocrômico, consistente com um caracter n,π* da primeira transição eletrônica.

Experimentos fotoluminescência mostraram que os compostos **3a-d** fluorescem, com máximos entre 350-360nm, enquanto as outras estruturas não apresentaram emissão. Usando esfera de integração e fluorescência resolvida no tempo foi possível obter os valores de rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) e o tempo de vida de

fluorescência (τ_f) para **3a** (0,23; 6,8ns), **3b** (0,30; 6,6ns), **3c** (0,16; 7,0ns) e **3d** (0,25; 6,7ns).

A Fotólise por Pulso de Laser (FPL) de **1** e **2b-d** levaram a formação de um transiente detectável com máximos de absorção na região de 360-420nm, que decai com uma cinética de primeira ordem e tempo de vida entorno de 5 μs. Esses transientes foram caracterizados como o estado triplete com base em experimentos de supressão com oxigênio e β-caroteno.

Experimentos de supressão dos tripletes **2b-d** por 2-propanol mostraram que estes tripletes reagem por abstração de hidrogênio, gerando o radical cetila correspondente, caracterizado pela reação com metilviologênio. O triplete de **2b-d** também são suprimidos por DABCO (por transferência de elétron) e por N-acetil triptofano metil ester, indol e fenol por transferência de elétron seguida de rápida transferência de próton.

A partir da irradiação de soluções aeradas dos compostos analisados, foi observada emissão em 1270 nm, característica com a fosforescência do oxigênio singlete (¹O₂). O valor do rendimento quântico de formação de oxigênio singlete (Φ_Δ) foi determinado a partir da inclinação de gráficos de intensidade do sinal de fosforescência e comparado com uma solução padrão oticamente equivalente de perinaftenona (Φ_Δ = 1,0)⁴. Os valores de Φ_Δ foram obtidos para **1** (Φ_Δ = 0,80), **2b** (Φ_Δ = 0,50), **2c** (Φ_Δ = 0,16), **2d** (Φ_Δ = 0,24). **2a**, **2e** e **3a-d** não mostraram significativa formação de oxigênio singlete.

Conclusões

Os experimentos de FPL demonstraram que **1** e **2a-d** reagem fotoquimicamente por transferência de elétron e abstração de hidrogênio, assim como podem transferir energia gerando oxigênio singlete. Já os compostos **3a-d** são fluorescentes.

Estes resultados indicam que os derivados **1** e **2a-d** podem atuar como fotossensibilizadores do tipo I e II.

Agradecimentos

À Capes, CNPq, FAPERJ, e TAESA

¹Neckers D. C., Valdes-Aguilera O. M. *Adv. Photochem.* **1993**, *18*, 315

²Tisseh, Z. N. et al. *Dyes and Pigs.* **2008**, *79*, 273.

³Perussi, J. R. *Quím. Nova.* **2007**, *30*, 988.

⁴Nonell, S., M. Gonzalez, F. R. *Trull. Afinidad.* **1993**, *50*, 445.