

Estudo por fotólise por pulso de laser da reatividade do triplete de tiocetonas frente a doadores de elétron e de hidrogênio

Alessandra Medeiros Ribeiro¹ (PG)*, Ada Ruth Bertoti² (PG), José Carlos Netto Ferreira^{1,2} (PQ)
alessandra@ufrj.br

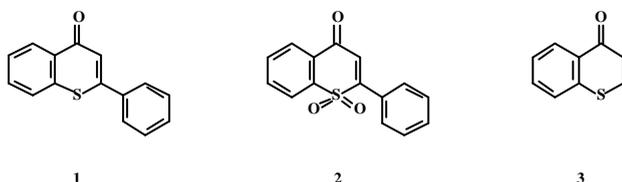
(1) Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química/PPGQO - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Rodovia BR-465, Km 07 – Seropédica – Rio de Janeiro – Cep 23890-000

(2) Instituto de Química/Departamento de Química Geral e Inorgânica – Universidade Federal da Bahia – Campus de Ondina – Salvador – Bahia – Cep 40170-490

Palavras Chave: Flavonóides sulfurados, fotólise por pulso de laser, estado excitado triplete.

Introdução

Os flavonóides compreendem um grupo de compostos polifenólicos amplamente distribuídos em frutas e vegetais. Possuem propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, antitrombóticas, antimicrobianas, antialérgicas, antitumorais, antiasmáticas e inibidoras de enzimas. Sob o ponto de vista fotoquímico, flavonóides estão envolvidos em reações de fotossensibilização e de transferência de energia em plantas. A reatividade fotoquímica de flavonóides sulfurados é desconhecida e, portanto, decidiu-se investigar cinética e espectroscopicamente o comportamento do estado excitado triplete de compostos como tioflavona (1), S,S-dióxidotioflavona (2) e tiocromanona (3), empregando a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo.



Resultados e Discussão

Tioflavona (1) apresenta estado excitado triplete com $\lambda_{\max} = 310$ nm e $t = 1,0$ μ s, em acetonitrila. A caracterização do triplete de 1 foi feita empregando-se *trans*- β -caroteno como supressor por transferência de energia. Não foi possível a obtenção de dados cinéticos por estudos de supressão por doadores de hidrogênio e de elétron devido à baixa absorvidade do triplete de 1.

Resultados semelhantes foram obtidos para S,S-dióxidotioflavona (2) cujo triplete apresenta $\lambda_{\max} = 430$ nm e $t = 0,9$ μ s, em acetonitrila. O triplete de 2 também apresenta baixa absorvidade no comprimento de onda máximo de absorção, não tendo sido possível, como para 1, a obtenção de constantes de velocidade de supressão (k_q).

O triplete de tiocromanona (3) apresenta $\lambda_{\max} = 440$ nm e $t = 1,6$ μ s, em acetonitrila. Em presença de supressor por transferência de energia (*trans*- β -caroteno), a constante de velocidade de supressão

(k_q) para o estado excitado triplete da tiocromanona em acetonitrila é $1,10 \times 10^{10}$ L.mol⁻¹s⁻¹, valor este igual ao da constante de velocidade de difusão para este solvente, Tabela 1. Foram também obtidas constantes de velocidade de supressão em presença de doadores de hidrogênio, como indol e fenóis (*para*-clorofenol, *para*-metoxifenol, hidroquinona e resorcinol), Tabela 1. Nestes casos, observou-se a formação do radical cetila correspondente. Na presença de supressor com capacidade de doar elétron, como trietilamina, Tabela 1, observa-se a formação do ânion radical correspondente.

Tabela 1. Constante de velocidade de transferência de energia triplete-triplete (para *trans*- β -caroteno) em acetonitrila e constantes de velocidade de supressão do estado excitado triplete de tiocromanona em acetonitrila.

Supressor	k_q (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)
<i>trans</i> - β -caroteno	$1,10 \times 10^{10}$
Indol*	$4,24 \times 10^9$
<i>para</i> -clorofenol*	$5,33 \times 10^8$
<i>para</i> -metoxifenol*	$1,31 \times 10^9$
Hidroquinona*	$5,78 \times 10^9$
Resorcinol*	$1,17 \times 10^9$
Trietilamina**	$9,62 \times 10^8$

* Doadores de hidrogênio; ** Doador de elétron.

Conclusões

A irradiação de tioflavona, S,S-dióxidotioflavona e tiocromanona, em acetonitrila, levou à formação de seus respectivos estados excitados triplete. A partir das constantes de velocidade de supressão obtidas para a tiocromanona foi possível observar que na presença de supressores por transferência de hidrogênio, ocorreu a formação do radical cetila derivado da tiocromanona, e com supressor por transferência de elétron houve a formação do ânion radical derivado da tiocromanona.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESB, FINEP.