

## Propriedades Espectroscópicas e Análise do Efeito Solvente em Cumarinas Substituídas.

Priscila Afonso Martins (IC)<sup>1</sup>, Adriana Lima (IC)<sup>1</sup>, Mirian Marcolan (PG)<sup>1</sup>, Maira R. R. Magini (PQ)<sup>1</sup>, Hueder P. M. de Oliveria (PQ)<sup>1</sup>, Lucia Codognoto (PQ)<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12244-000, São José dos Campos – SP, Brasil, \*codognoto@univap.br

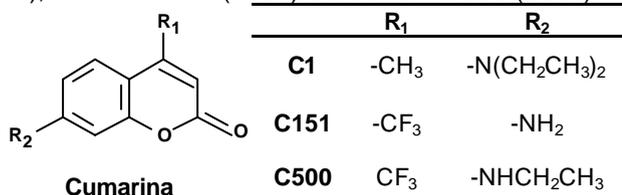
Palavras Chave: *cumarina, fluorescência, espectroscopia, efeito solvente*

### Introdução

As Cumarinas constituem uma classe de metabólitos secundários derivados do ácido cinâmico, amplamente distribuídos no reino vegetal, podendo também ser encontrados em fungos e bactérias. A esses compostos atribui-se uma grande variedade de atividades biológicas, como a antimicrobiana, a antiviral, a antiinflamatória, a antiespasmódica, a antitumoral e a antioxidante<sup>1</sup>.

Desta forma, a cumarina e seus derivados, naturais e sintéticos são muito explorados devido às suas propriedades biológicas, químicas e físicas. Suas propriedades fluorescentes as tornam amplamente exploradas em ciências da vida<sup>2</sup>.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do solvente e as propriedades espectroscópicas da cumarina e de três de seus derivados (**Figura 1**). Os derivados cumarínicos estudados foram a cumarina 1 (C1), Cumarina 151 (C151) e a cumarina 500 (C500).



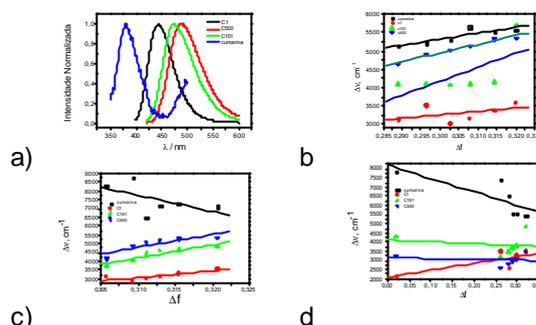
**Figura 1:** Estrutura química das cumarinas

### Resultados e Discussão

As medidas foram realizadas utilizando espectrofluorímetro Jobin-Yvon Spex fluoromax-2 com varredura de 200 a 800 nm, com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. As soluções de cumarina foram obtidas a partir de uma solução estoque 1,0 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Os solventes utilizados para os estudos foram água Milli-Q, etanol, dioxano e acetonitrila.

As análises foram efetuadas em função do parâmetro de polaridade do solvente ( $\Delta f$ ) (**Figura 2**). A análise dos dados indicou que o momento de dipolo das cumarinas no estado excitado é maior que no estado fundamental. Houve exceção no caso da cumarina que na presença de misturas água/acetonitrila e água/dioxano possui momento de dipolo menor. A diminuição do deslocamento de Stokes em função de  $\Delta f$  indica uma menor solvatação

do estado excitado das cumarinas. Altos valores de deslocamento indicam uma reorganização da orientação dos grupos polares presentes nas cumarinas. Há um aumento para algumas na intensidade de fluorescência quando se varia o solvente. Este efeito pode ser atribuído à diminuição da polaridade dos solventes, que aumenta a energia de ativação de conversão do estado excitado planar para um estado de transferência de carga intramolecular aumentando o rendimento quântico de fluorescência. Outro aspecto a ser considerado nas variações observadas é a presença de ligações hidrogênio entre a molécula de cumarina e as do solvente.



**Figura 2:** Espectro de emissão normalizado das cumarinas (a). Variação do deslocamento de Stokes em função do solvente água/etanol (b), água/acetonitrila (c) e água/dioxano (d).

As variações podem estar relacionadas com a inibição parcial ou a maior fricção na rotação de grupos substituintes como -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Isto contribui para que ocorra processos de transferência de carga intramolecular que afetam as propriedades das mesmas.

### Conclusões

O trabalho mostrou a dependência das propriedades espectroscópicas das cumarinas estudadas com o solvente. Tais observações serão úteis para estudos posteriores no que tange a utilização de tais sistemas em análises de cumarinas em formulações farmacêuticas

### Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)

À Fapesp (projeto 06/56701-3) e ao CNPq. À L'Oréal, Academia Brasileira de Ciências e Unesco pelo Auxílio Grant Para Mulheres na Ciência 2007.

<sup>1</sup> Hout, J.R.S.; Payá, M. *General Pharmacology* 1996, 27, 713.

<sup>2</sup> Sharma, V.K.; Saharo, P.D.; Sharma, N.; Rastogi, R.C.; Ghoshal, S.K.; Mohan, D., *Spectrochim Acta A* **2003**, 59, 1161.