

Busca sintética por corantes quinolínicos para clivagem fotocatalítica da água

Rita H. S. Silva (IC)*¹, Fabrício P. Martins (IC)¹, Pedro N. Batalha (PQ)¹

E-mail: ritahemanuelle@id.uff.br

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

Palavras Chave: fotossíntese artificial, fotossensibilizadores, quinolinas

Introdução

O desenvolvimento de dispositivos capazes de converter a água em hidrogênio, utilizando a luz solar como fonte de energia, tem se mostrado um campo de estudos promissor na busca por fontes renováveis de energia.¹ Neste sentido, corantes são componentes estratégicos, sendo responsáveis por pela absorção da luz de forma eficiente e sua conversão em energia eletrônica a ser direcionada a um sítio reativo específico no qual a oxirredução da água ocorre através de processos multieletrônicos.^{2,3} No planejamento estrutural de corantes aplicáveis a processos de fotoconversão, uma configuração do tipo D-A tem sido empregada com sucesso. A quinolina **1**, por exemplo, descrita por Mao e colaboradores foi capaz de levar à conversão fotovoltaica com 2,51% de rendimento.² Dessa forma, este trabalho propõe a obtenção de uma série de quinolinas (**2**) com configuração D-A que possam ser aplicadas a processos de fotoconversão (Figura 1).

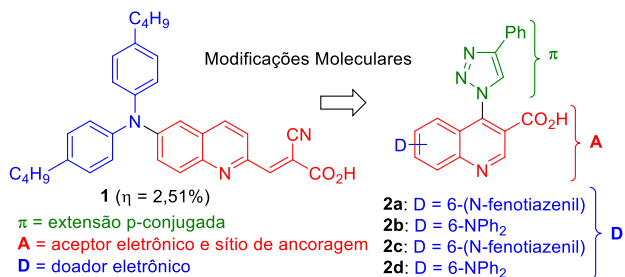
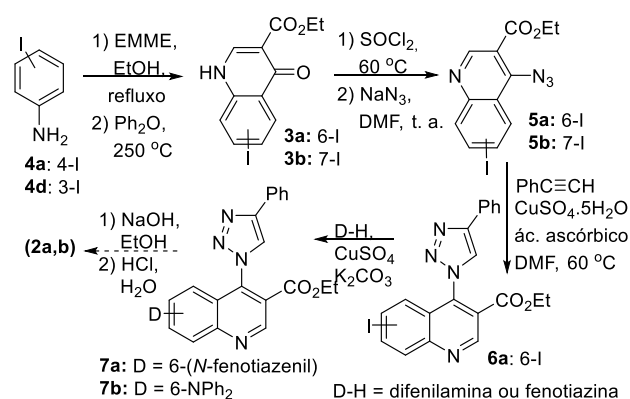


Figura 1. Fotossensibilizadores quinolínicos **2a-d** a serem sintetizados

Resultados e Discussão

As quinolonas **3a,b** foram sintetizadas através da condensação entre iodoanilinas (**4a,b**) com etoximetilnomalonato de dietila (EMME), seguida de ciclização térmica. As quinolonas **3a,b** foram então reagidas com cloreto de tionila sob refluxo por 16 horas, seguido do tratamento com azida de sódio em DMF à temperatura ambiente. As 4-azidoquinolinas **5a,b** foram reagidas com fenilacetileno via cicloadição catalisada por Cu(I), levando à formação da triazolilquinolina **6a,b**. Até o momento, o acoplamento de Ullmann entre a iodoquinolina **6a** e difenilamina ou fenotiazina foi realizado na ausência de solventes, na presença de

sulfato de cobre e carbonato de potássio a 220 °C (Esquema 1). As substâncias **6a,b** encontram-se em fase de purificação e serão hidrolisadas para a obtenção dos corantes **2a,b** propostos.



Esquema 1. Rota sintética para obtenção dos corantes do tipo **2**.

Conclusões

A síntese de corantes quinolínicos tem sido executada com sucesso. Até o momento, as 6-iodo-4-triazolil-quinolina **6a,b** foram sintetizadas após quatro etapas e reagida com difenilamina e fenotiazina via acoplamento de Ullmann. Os produtos obtidos encontram-se em fase de purificação e, uma vez confirmadas suas estruturas, serão hidrolisados aos respectivos ácidos carboxílicos **7a,b** propostos. Como perspectiva futura, o intermediário **6b** será também convertido nos corantes **2c,d**. As substâncias **3a,b**, **5a,b** e **6a,b** sintetizadas tiveram suas estruturas confirmadas por métodos físicos de análise. Uma vez sintetizados, os corantes **2a-d** terão sua capacidade fotossensibilizadora avaliada em sistemas sacrificiais para fotogeração de H₂.

Agradecimentos

CNPq, CNPq-PIBIC, CAPES, FAPERJ e PPGQ-UFF. Agradecemos, também, a todo o apoio laboratorial dado pelas Professoras Maria Cecília Bastos Vieira de Souza (IQ-UFF) e Fernanda da Costa Santos Boechat (IQ-UFF).

[1] Xu, P. et al. Nano Today, **2017**, 14, 42-58.

[2] Mao, M. et al. Dyes & Pigments, **2016**, 124, 72-81.

[3] Cook, T. R. et al. Chemical Reviews, **2010**, 110, 6474-6502.