

Estudo fotoquímico e fotocatalítico de derivados de pireno-4,5-diona.

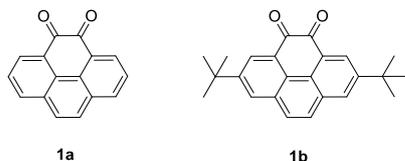
Rodolfo I. Teixeira (PG),^{1*} Simon J. Garden (PQ)¹ e Nanci C. de Lucas (PQ).¹

¹Laboratório de Fotoquímica David Ernest Nicodem, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). *rodolfoiteixeira@gmail.com

Palavras Chave: fotoquímica, fotocatalise, pirenoquinona.

Introdução

A fotocatalise tornou-se um tema proeminente em síntese orgânica como uma ferramenta única e eficaz para processos de transferência de elétrons ou energia sob condições brandas.¹ Apesar de complexos de rutênio e corantes, como rosa bengala e azul de metileno, serem amplamente explorados como fotocatalizadores, porém apresentaram alto custo (complexos de rutênio) ou baixa fotoestabilidade (corantes).² Quinonas são compostos que apresentam diversas propriedades fotoquímicas, de forma que podem ser alternativas interessantes como fotocatalisadores devido a sua fotoestabilidade, baixa toxicidade e aos custos acessíveis.³ Assim, neste trabalho estudamos as propriedades fotoquímicas e fotocatalíticas de derivados de pireno-4,5-diona (**1a** e **1b**).



Esquema 1: Estrutura das pireno-4,5-dionas.

Resultados e Discussão

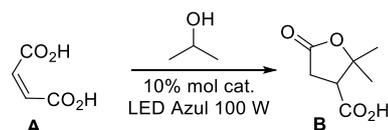
Espectroscopia de UV-Visível das pireno-4,5-dionas **1a** e **1b** analisadas revelou bandas de absorção na região de 400 a 500 nm ($\lambda_{\max} = 421$ para **1a** e $\lambda_{\max} = 423$ para **1b**, em MeCN) com um caráter n, π^* para a transição de menor energia. Experimentos de FPL de todas as cetonas estudadas levaram a formação do estado excitado triplete correspondente. A adição de 2-propanol ou 1,4-ciclohexadieno às soluções irradiadas levou a supressão dos tripletes ($k_q \sim 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹) e a formação do radical cetila devido a abstração de hidrogênio pelos estados excitados tripletes. O transiente triplete das quinonas também foi eficientemente suprimido por fenol e indol ($k_q \sim 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹), via transferência de elétron, acoplada a uma transferência de próton. A tabela 1 mostra os valores de constantes de supressão obtidos.

O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete (Φ_{Δ}) também foi determinado para as cetonas usando técnica de emissão resolvida no tempo no infravermelho próximo. Os resultados obtidos mostraram que **1a** ($\Phi_{\Delta} = 0,77$) e **1b** ($\Phi_{\Delta} = 0,75$) formam oxigênio singlete com alta eficiência.

Tabela 1: Valores de constantes de supressão do estado excitado triplete das pirenoquinonas estudadas por diversos supressores

	Kq (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	
	1a	1b
2-propanol	9,6 x 10 ⁶	3,1 x 10 ⁷
1,4-CHD	9,5 x 10 ⁶	1,8 x 10 ⁷
Indol	4,2 x 10 ⁹	6,3 x 10 ⁹
Fenol	2,8 x 10 ⁹	9,4 x 10 ⁸

Fotólise em estado estacionário mostrou que **1a** e **1b** são fotorreduzidas por 2-propanol de forma reversível, indicando que esses compostos podem iniciar reações de fotorredução. Assim, a alquilação fotocatalítica de olefinas conjugadas foi testado usando como modelo 2-propanol e ácido maleico, conforme mostrado no esquema 2.



Esquema 2: alquilação fotocatalítica de ácido maleico com 2-propanol

A irradiação (LED azul, 100W) de ácido maleico (0.05M) em 2-propanol na presença de **1b** (10% mon) levou a formação de **B** após 7h. Ao realizar a reação sem catalizador, foi observada somente a esterificação do ácido maleico. Não foi observado formação de **B** sem irradiação, mesmo quando o sistema foi submetido a aquecimento. Devido à baixa solubilidade de **1a** em 2-propanol, a reação utilizando **1a** como catalisador apresentou 60% de conversão em 7h de irradiação. Ao substituir 2-propanol por outros doadores de hidrogênio, como 1,4-ciclohexadieno ou fenol, o produto de alquilação não foi observado.

Conclusões

Estes resultados mostram que os compostos **1a** e **1b** podem ser interessantes como fotocatalizadores para reações de alquilação fotocatalítica e de fotooxidação induzida por oxigênio singlete.

Agradecimentos

UFRJ, FAPERJ, CNPq e CAPES.

¹ Miranda, M.; Marin, M. *Curr. Opin. Green Sust. Chem.* **2017**, 6, 139.

² Twilton, et al. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1(7), 0052.

³ Griesbeck, A.; Oelgemöller, M.; Ghetti F. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Third Edition. **2012**.