

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

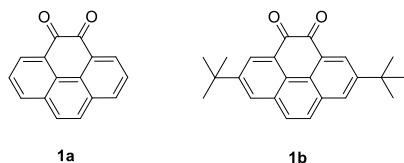
Rodolfo I. Teixeira (PG),<sup>1\*</sup> Simon J. Garden (PQ)<sup>1</sup> e Nanci C. de Lucas (PQ).<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Fotoquímica David Ernest Nicodem, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). \*[rodolfoiteixeira@gmail.com](mailto: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.<sup>1</sup> 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).<sup>2</sup> 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.<sup>3</sup> 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

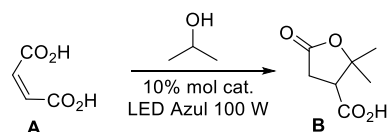
Espectroscopia de UV-Visível das pireno-4,5-dionas **1a** e **1b** analisadas revelou bandas de absorção na região de 400 a 500 nm ( $\lambda_{\max} = 421$  para **1a** e  $\lambda_{\max} = 423$  para **1b**, em MeCN) com um caráter  $n, \pi^*$  para a transição de menor energia. Experimentos de FPL 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<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), 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 ( $\Phi_{\Delta}$ ) 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

	K <sub>q</sub> (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	<b>1a</b>	<b>1b</b>
<b>2-propanol</b>	9,6 x 10 <sup>6</sup>	3,1 x 10 <sup>7</sup>
<b>1,4-CHD</b>	9,5 x 10 <sup>6</sup>	1,8 x 10 <sup>7</sup>
<b>Indol</b>	4,2 x 10 <sup>9</sup>	6,3 x 10 <sup>9</sup>
<b>Fenol</b>	2,8 x 10 <sup>9</sup>	9,4 x 10 <sup>8</sup>

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.

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

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

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