



Formação de Benzotetrafenonas Promovida por Ferro Induzida por Luz via Foto-Rearranjo de Paternò-Büchi: Síntese e Fotoquímica de Estruturas Luminescentes

Dandara S. Borges (G),¹ Ícaro A. O. Bozzi (PG),¹ Bruno Dival (PG),¹ Willian X. C. Oliveira (PQ),¹ Luana A. Machado (PG),¹ Renata G. Almeida (PG),¹ Maria H. Araújo (PQ),¹ Eufânio N. da Silva Júnior (PQ)*¹ e Guilherme A. M. Jardim (PQ)*¹

¹ Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, 31270-901

Email: eufanio@ufmg.br, guilhermeamj@ufmg.br

RESUMO

A utilização da luz como ferramenta sintética tem ganhado destaque na química orgânica devido ao seu potencial para promover reações seletivas e sustentáveis a partir de estados eletronicamente excitados. Dentre os substratos fotoativos naturais, antraquinonas se destacam por suas propriedades fotofísicas e eletrônicas, que favorecem a aplicação destas em reações envolvendo fotocatalise. A partir dessa abordagem, é possível gerar intermediários do tipo quinona-metídeo, sendo estes intermediários reativos que podem se converter em sistemas aromáticos expandidos, com potencial aplicação em materiais eletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs).

Palavras-chave: Quinonas, Fotocatalise, OLEDs, Orgânicos Eletrônicos

Introdução

Moléculas luminescentes têm despertado crescente interesse da comunidade científica devido às suas propriedades óticas únicas e às suas amplas aplicações em diversas áreas da ciência e da tecnologia. A luminescência, entendida como a emissão de luz por uma espécie molecular ou material após excitação por uma fonte externa, pode ocorrer por diferentes mecanismos, como fluorescência, fosforescência, quimiluminescência e eletroluminescência. (1) Esses fenômenos vêm sendo explorados no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (OLEDs), sensores químicos e biológicos, marcadores fluorescentes para bioimagem e materiais para segurança ótica e criptografia. (2)

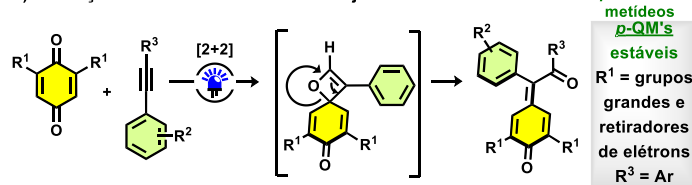
Nos últimos anos, as transformações induzidas por luz vêm ganhando cada vez mais destaque na síntese orgânica, trazendo reações antigas de volta aos holofotes. Dentre esses processos, a reação de Paternò-Büchi, descrita há mais de cem anos, tem despertado um interesse crescente por oferecer uma rota branda e livre de catalisadores para a obtenção de oxetanos a partir de compostos carbonílicos e olefinas. (3) Nesse contexto, o foto-rearranjo [2+2] de Paternò-Büchi ocorre quando um alcino reage com uma substância carbonílica, gerando intermediários do tipo metídeo por meio do colapso e rearranjo de espécies oxeteno (Esquema 1A). Eles são geralmente utilizados como intermediários em uma infinidade de reações úteis, tais como ciclizações, adições-1,6, dentre outras (Esquema 1B). (4) Capitalizando acerca desta reatividade, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma reação de foto-rearranjo/eletrociclização promovida por ferro e induzida por luz (Esquema 1C).

Experimental

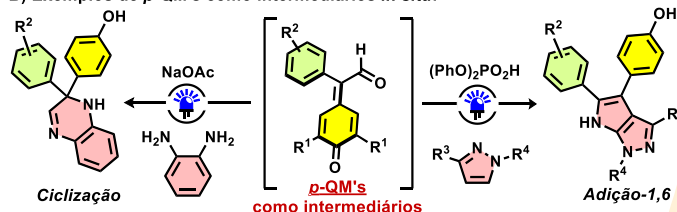
A metodologia envolve a reação de antraquinona (0,2 mmol) com diferentes difenilacetilenos (1,2 equivalentes) em 1,2-dicloroetano

(DCE) (0,1 M), utilizando uma fonte de LED com comprimento máximo em 370 nm como fonte de radiação e FeCl₃ como promotor. Todos os derivados foram sintetizados previamente a partir da reação de Sonogashira. (5) Um foto-reator foi utilizado para controlar a temperatura reacional a 30 °C, por um período de 24 horas.

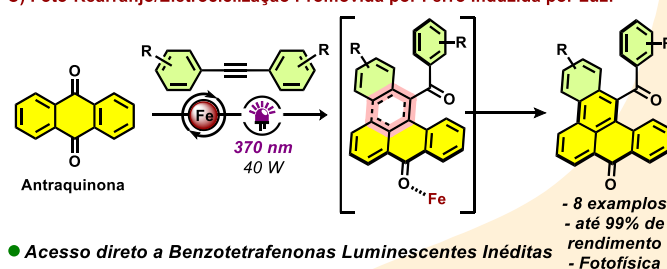
A) Formação de Metídeos via foto-rearranjo de Paternò-Büchi:



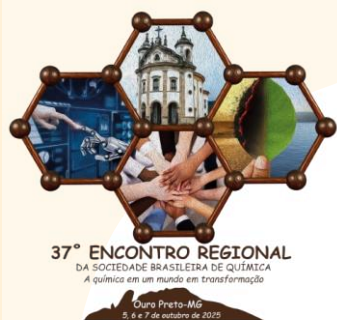
B) Exemplos de p-QM's como intermediários in situ:



C) Foto-Rearranjo/Eletrociclização Promovida por Ferro Induzida por Luz:

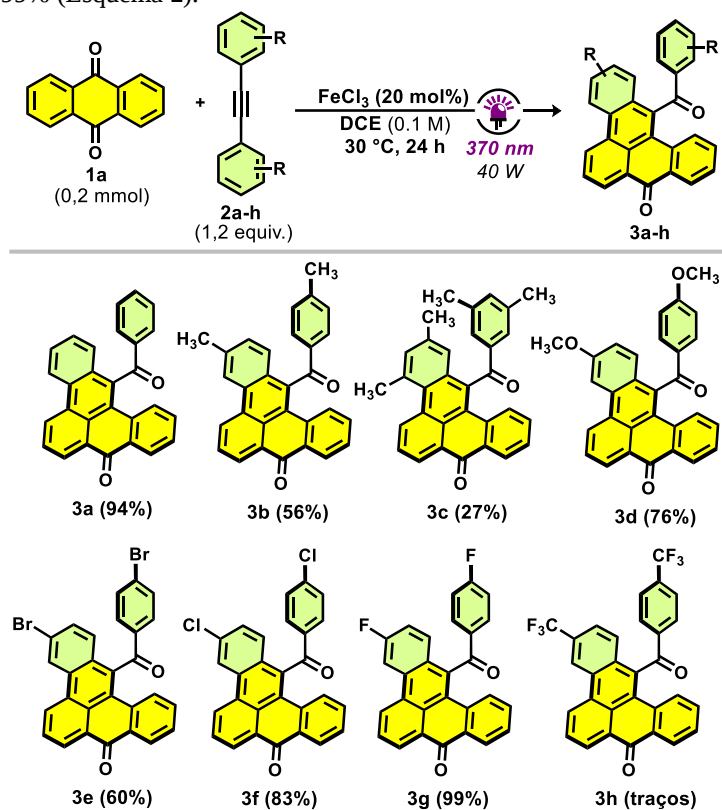


Esquema 1. Visão geral do trabalho.



Resultados e Discussão.

O trabalho foi baseado na exploração do potencial da antraquinona e difenilacilenos, foram obtidos sete principais compostos com diferentes derivados do difenilacetileno. A adição do ácido de Lewis se mostrou eficaz no aumento do rendimento, com variação de 56% a 99% (Esquema 2).



Esquema 2. Derivatização.

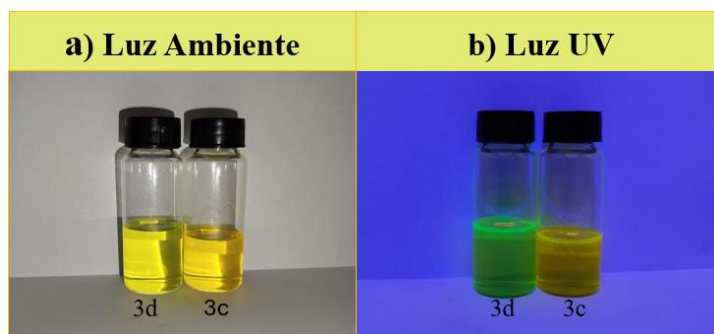


Figura 1. Emissão de luz das substâncias 3d e 3c quando submetidas a radiação com comprimento de onda de (395 nm).

Os produtos obtidos foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , infravermelho e com difração de raios-X de monocristal. Além disso, estudos de espectroscopia de UV-Vis revelaram deslocamentos batocrômico associados ao aumento da conjugação π , sendo observados também efeitos de solvatochromismo (Figuras 2 e 3).

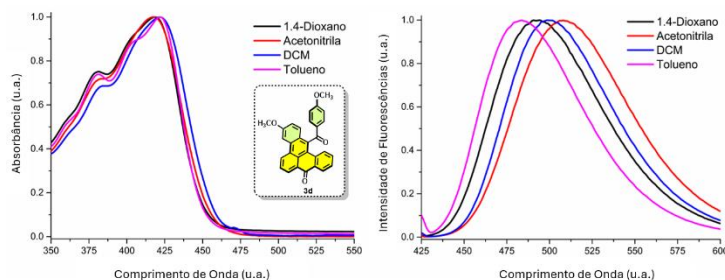


Figura 2. Espectro de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência do composto 3d utilizando diferentes solventes orgânicos

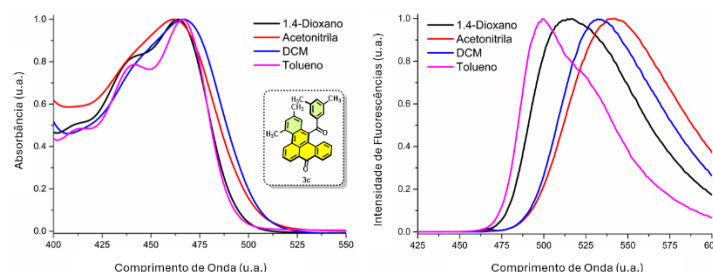


Figura 3. Espectro de absorção no UV-Vis e de emissão de fluorescência do composto 3c utilizando diferentes solventes orgânicos.

Conclusões

O presente trabalho demonstrou o potencial das antraquinonas como substratos em reações fotocatalisadas, sendo desenvolvida uma estratégia sintética baseada em uma reação de foto-rearranjo/eletrociclização promovida por ferro e induzida por luz com difenilacilenos, utilizando FeCl_3 como o ácido de Lewis, cuja presença se mostrou fundamental para a eficiência do processo.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, FAPEMIG e INCT.

Referências

1. a) MACKENZIE, T. A. et al. *Molecules*, v. 29, p. 425, 2024; b) TAMMAM, M. A. et al. *J. Mol. Struct.*, v. 1268, p. 133711, 2022; c) LIU, H. et al. *Molecules*, v. 25, p. 576, 2020.
2. a) LUAN, F. et al. *Front. Pharmacol.*, v. 11, p. 569800, 2021; b) PAUDEL, P. et al. *Nat. Prod. Commun.*, v. 8, p. 1481–1486, 2013.
3. SIEVEKING, I. et al. *Bioorg. Med. Chem.*, v. 22, p. 4609–4620, 2014; b) SALOMÃO, K. et al. *BMC Microbiol.*, v. 13, p. 196, 2013. SALMON-CHEMIN, L. et al. *J. Med. Chem.*, v. 44, p. 548–565, 2001.
4. TAO, P.; LI, Y.; ZHENG, K. *Eur. J. Org. Chem.*, v. 2023, n. 26, e202300622, 2023.
5. MIO, M.J. et al. One-Pot Synthesis of Symmetrical and Unsymmetrical Bisarylethynes by a Modification of the Sonogashira Coupling Reaction. *Org. Lett.*, v. 4, n. 19, p. 3199–3202, 2002.