

Thais Kroetz (IC), Fabiano S. Santos (PG), Fabiano S. Rodembusch (PQ)

Grupo de Pesquisa em Fotoquímica Orgânica Aplicada – GPFOA - IQ/UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre-RS

<http://www.gpfotoquimica.com>

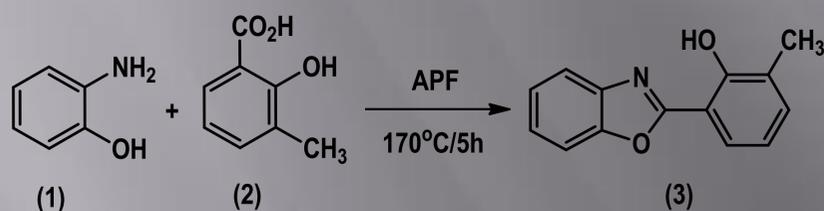
E-mail: kroetzthais@gmail.com

Introdução

Heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazolas possuem boa intensidade de luminescência, estabilidade térmica, fotoquímica e um grande deslocamento de Stokes resultante de um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT), fazendo com que estas moléculas apresentem potencial aplicação como sondas na investigação de membranas biológicas.¹⁻³ Assim, este trabalho propõe a síntese de uma nova amina anfifílica fluorescente derivada do composto 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, tendo como intuito o emprego da mesma em testes como sonda de membrana, bem como a sua caracterização por técnicas espectroscópicas usuais.

Procedimento experimental

O composto desejado foi obtido a partir de múltiplas etapas reacionais, onde a primeira etapa consiste na reação de condensação do ácido 3-metil-salicílico (1) com *o*-aminofenol (2) em ácido polifosfórico (APF) (Esquema 1).



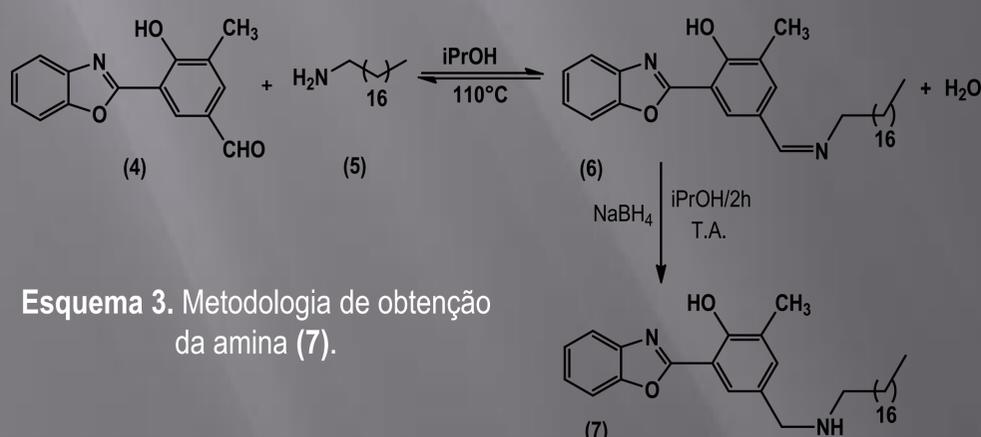
Esquema 1. Metodologia de obtenção do precursor (3).

Em seguida ocorre a reação de formilação do composto precursor metilado (3), utilizando-se hexametilenotetramina em ácido polifosfórico. (Esquema 2).



Esquema 2. Metodologia de obtenção do composto formilado (4).

A obtenção da amina fluorescente ocorre em duas etapas, a saber: (i) reação do composto formilado (4) com a octadecilamina (5) e (ii) posterior redução da imina (6), utilizando-se NaBH₄. (Esquema 3).



Esquema 3. Metodologia de obtenção da amina (7).

Resultados

O composto desejado foi obtido com bons rendimentos (80%) e a caracterização espectroscópica indica que o produto está de acordo com a estrutura esperada. Na Figura 1 está apresentado o estudo fotofísico para este composto em três solventes orgânicos: tetrahidrofurano (THF), diclorometano (DCM) e etanol absoluto (EtOH). Os experimentos foram realizados à 25°C, em uma concentração de 10⁻⁵ M. Na Tabela 1, são apresentados os dados relativos a estas medidas.

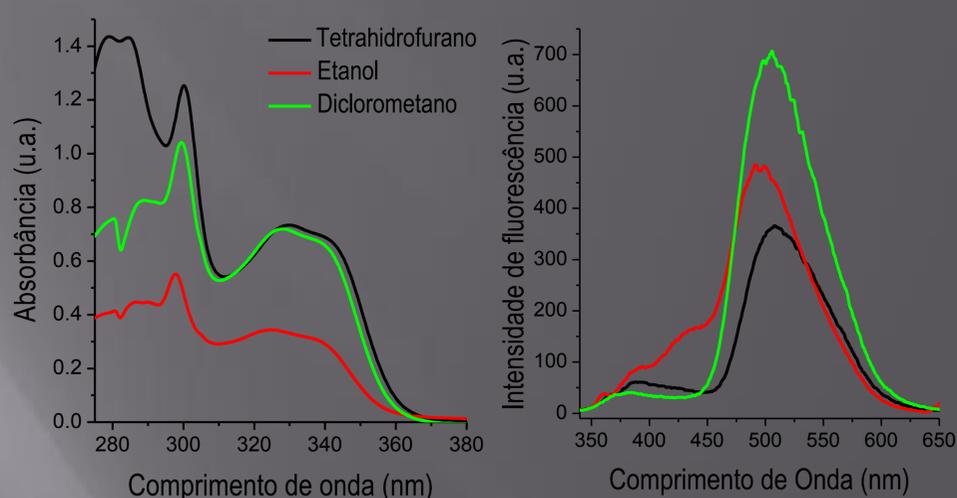


Figura 1. Espectros de absorção no UV-Vis (esquerda) e de emissão de fluorescência normalizados (direita) do composto 7.

Tabela 1. Dados relevantes do estudo fotofísico do composto 7

Solvente	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)		$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	
			Enol	ESIPT	Enol	ESIPT
THF	329	14172	390	509	61	180
DCM	330	17315	382	510	52	180
EtOH	324	5546	-	494	-	170

Os valores do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) indicam uma transição permitida do tipo $\pi\pi^*$ (10³-10⁴ M⁻¹·cm⁻¹). Verifica-se uma dupla emissão de fluorescência nos solventes estudados, sendo que a emissão normal possui baixa intensidade e a emissão via mecanismo de ESIPT apresenta uma maior intensidade, conforme o esperado para este composto.

Conclusão e Perspectivas

A amina sintetizada (7) apresenta o mecanismo de ESIPT no estado excitado, causando um grande deslocamento de Stokes, o que confere a esta molécula uma das características desejáveis para a utilização desta como sondas. Sendo assim, tem-se como perspectiva do trabalho, a aplicação do composto 7 em testes como sondas de membrana.

Agradecimentos



Referências

- Dick, P.F.; Coelho, F.L.; Rodembusch, F.S. et al. Tetrahedron Letters, 2014, 55, 3024
- Coelho, F.L.; Rodembusch, F.S.; Campo, L.F. et al. Dyes and Pigments, 2014, 110, 134.