

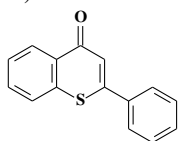
R-32 Estudo por fotólise por pulso de laser da reatividade do triplete de tiocetonas frente a doadores de elétron e de hidrogênio

Alessandra Medeiros Ribeiro¹, Ada Ruth Bertoti² e José Carlos Netto Ferreira^{1,2*} Email: jcnetto@ufrj.br

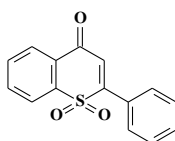
1. Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química/PPGQO - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Rodovia BR-465, Km 07 – Seropédica – Rio de Janeiro – Cep 23890-000 2. Instituto de Química/Departamento de Química Geral e Inorgânica – Universidade Federal da Bahia – Campus de Ondina – Salvador – Bahia – Cep 40170-490

Palavras-chave: Flavonóides Sulfurados, fotólise por pulso de laser, estado excitado triplete

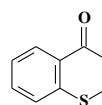
Os flavonóides compreendem um grupo de compostos polifenólicos amplamente distribuídos em frutas e vegetais. Possuem propriedades antioxidantes, antiinflamatórias, antitrombóticas, antimicrobianas, antialérgicas, antitumorais, antiasmáticas e inibidoras de enzimas. Sob o ponto de vista fotoquímico, flavonóides estão envolvidos em reações de fotossensibilização e de transferência de energia em plantas. A reatividade fotoquímica de flavonóides sulfurados é desconhecida e, portanto, decidiu-se investigar cinética e espectroscopicamente o comportamento do estado excitado triplete destes compostos empregando a técnica de fotólise por pulso de laser. Tioflavona (**1**) apresenta estado excitado triplete com $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ e $\tau = 1,0 \mu\text{s}$, em acetonitrila. A caracterização do triplete de **1** foi feita empregando-se β -caroteno como supressor por transferência de energia. Não foi possível a obtenção de dados cinéticos por estudos de supressão por doadores de hidrogênio e de elétron devido à baixa absorvidade do triplete de **1**. Resultados semelhantes foram obtidos para S,S-dióxidotioflavona (**2**) cujo triplete apresenta $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ e $\tau = 0,9 \mu\text{s}$, em acetonitrila. O triplete de **2** também apresenta baixa absorvidade no comprimento de onda máximo de absorção, não tendo sido possível, como para **1**, a obtenção de constantes de velocidade de supressão. O triplete de tiocromanona (**3**) apresenta $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ e $\tau = 1,60 \mu\text{s}$, em acetonitrila. Em presença de supressor por transferência de energia (*trans*- β -caroteno), a constante de velocidade de supressão (k_q) para o estado excitado triplete da tiocromanona em acetonitrila é $1,10 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, valor este igual ao da constante de velocidade de difusão para este solvente. Foram também obtidas constantes de velocidade de supressão em presença de doadores de hidrogênio, como indol e fenóis (*para*-clorofenol, *para*-metoxifenol, hidroquinona e resorcinol). Nestes casos, observou-se a formação do radical cetila correspondente. Na presença de supressor com capacidade de doar elétron, como trietilamina, observa-se a formação do ânion radical correspondente. As constantes de velocidade de supressão para os supressores por transferência de hidrogênio foram $4,24 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (indol), $5,33 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (*para*-clorofenol), $1,31 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (*para*-metoxifenol), $5,78 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (hidroquinona) e $1,17 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (resorcinol), e para o supressor por transferência de elétron foi de $9,62 \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (trietilamina).



1



2



3