

Fotodegradação da 4-((4-N,N-dimetilamino)-benzilideno)-2-fenil-oxazolona em diferentes solventes orgânicos

Mauricio Ferreira da Rosa^{1*}, Viviane da Silva Lobo² e Franciele Cristina Savariz³

¹Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, 85903-000, Jd. La Salle, Toledo, Paraná, Brasil. ²Departamento de Engenharia de Produção Agroindustrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. ³Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: mauriciofrosa@yahoo.com.br

RESUMO. Foram sintetizados 13 derivados oxazolônicos, e o comportamento fotoquímico de um deles foi analisado em função da polaridade do solvente utilizado quando irradiado no comprimento de onda de 350 nm. Observou-se que, em solvente polar aprótico (acetonitrila), a degradação ocorre mais rapidamente que em solvente apolar. Verifica-se, nos espectros de absorção no UV-vis em função do tempo de irradiação em acetonitrila, a presença de um ponto isobéstico em 419 nm, mostrando que somente duas espécies coexistem no meio. A adição de um segundo solvente destrói este comportamento. Para os outros solventes utilizados, não foi observada a presença de ponto isobéstico.

Palavras-chave: oxazolona, fotodegradação, solventes orgânicos.

ABSTRACT. Photodegradation of 4-((4-N,N-dimethylamine)-benzylidene)-2-phenyl-oxazolone in different organic solvents. Thirteen (13) oxazolone derivatives were synthesized and the photochemical behavior of one of them was analyzed for solvent polarity when submitted to irradiation in 350 nm. When acetonitrile is used as solvent, photodegradation is faster when compared with n-hexane. The electronic spectra in acetonitrile showed an isosbestic point in 419 nm, indicating that only two species co-exist in solution. The addition of a second solvent destroyed this behavior. The others solvents did not show an isosbestic point.

Key words: oxazolone, photodegradation, organic solvents.

Introdução

As oxazolonas, também conhecidas como azalactonas, são compostas heterocíclicas cuja síntese é conhecida desde o século XIX (Carter, 1946). A aplicação de derivados azalactônicos é vasta, principalmente por causa das suas propriedades fluorescentes, podendo ser utilizado como fluoróforos para o reconhecimento de proteínas e peptídeos (Kóczán *et al.*, 2001), sensores fluorescentes de glicose (Ertekin *et al.*, 2005) e de íons Fe³⁺ (Ozturk *et al.*, 2005), indicadores fluorescentes de pH em filmes poliméricos (Ertekin *et al.*, 2000) e em matrizes sol-gel (Ertekin *et al.*, 2003). As azalactonas também são utilizadas como intermediários em síntese (Huisgen *et al.*, 1964; Hashimoto *et al.*, 2003; Joshi *et al.*, 2003), na imobilização de enzimas (Coleman *et al.*, 1990; Rasmussen *et al.*, 1992; Heilmann *et al.*, 2004; Drtina *et al.*, 2005) e na geração do segundo harmônico (Kitazawa *et al.*, 1995).

Dadas as suas propriedades emissivas, cogitou-se a utilização dessa família de compostos como corantes

para *lasers*. A grande vantagem da utilização de corantes é sua enorme versatilidade no comprimento de onda de emissão, uma vez que este pode ser modificado simplesmente pela mudança do solvente, pela concentração do corante ou mudança de substituintes na estrutura. Entretanto, para a utilização desses compostos com esta finalidade é necessário estudo mais aprofundado da fotoestabilidade em solução.

Como os estudos espectroscópicos e fotofísicos dessa família de compostos são escassos, o presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades fotofísicas e o comportamento fotoquímico de seus compostos, para avaliar a potencialidade destes como corantes para *lasers*.

Material e métodos

A rota sintética empregada neste trabalho é o método clássico proposto por Plöchl-Erlenmeyer. A primeira etapa da rota consistiu na obtenção do ácido hipúrico (I), um aminoácido *N*-benzoylido derivado da glicina (Figura 1).

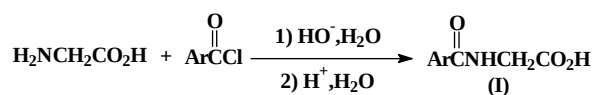


Figura 1. Esquema reacional de síntese do ácido hipúrico (I, Ar = C₆H₅).

Em seguida, procedeu-se o fechamento do anel pela reação do ácido hipúrico com um aldeído, tendo anidrido acético como solvente e acetato de sódio como catalisador (Figura 2).

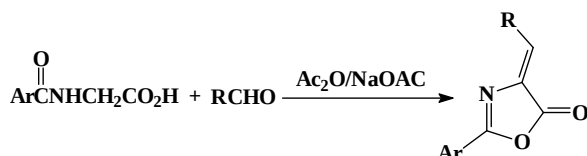


Figura 2. Esquema sintético dos derivados azalactônicos.

Ao todo foram preparados e purificados, por recristalizações sucessivas, treze (13) derivados azalactônicos. Os compostos sintetizados foram caracterizados por ponto de fusão (Fisatom 430D) e espectroscopia de infravermelho (Nicolet Magna FTIR-460). O estudo espectroscópico foi realizado por intermédio de espectros de absorção (Shimadzu UV-1601PC) e fluorescência (Aminco F500). Dentre todos os compostos sintetizados, aquele identificado como AZA2 – (4Z)-4(4-(N,N-dimetilamino) benzilideno)-2-fenil-1,3-oxazol-5-(4H)-ona – (Figura 3) foi o que apresentou maior intensidade de fluorescência e maior deslocamento de Stokes, além de ser o mais reportado na literatura.

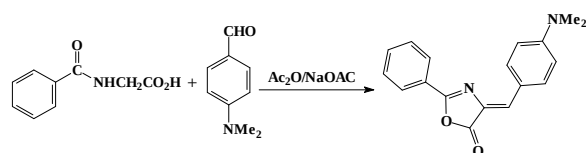


Figura 3. Esquema de síntese do derivado AZA2.

Para avaliar a fotoestabilidade deste composto, foram realizados estudos de fotodegradação em solução, empregando-se diversos solventes puros ou misturados em proporções definidas. Para a irradiação das amostras, foi empregado um reator fotoquímico Rayonet RPR-100, equipado com oito lâmpadas, com máximo de emissão em 350 nm e potência aproximada de 24 W lâmpada⁻¹.

Os solventes utilizados, neste estudo, foram acetonitrila, hexano e isopropanol, todos de grau analítico e usados sem prévia purificação.

Para acompanhar a evolução do processo fotodegradativo, foram obtidos espectros de absorção em função do tempo de irradiação.

A preparação das amostras consistiu, primeiramente, na obtenção de uma solução de concentração 5 x 10⁻⁵

mol L⁻¹ de AZA2 em clorofórmio. Desta solução-mãe foram retiradas alíquotas de 0,1 mL, que, após a evaporação do solvente, foram solubilizadas em 10 mL do solvente apropriado, obtendo-se soluções de concentração final 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.

Resultados e discussão

Inicialmente, irradiou-se a amostra, utilizando-se os solventes puros. Nas Figuras 4, 5 e 6, são apresentados os espectros de absorção da AZA2, em função do tempo de irradiação, utilizando-se como solventes hexano, acetonitrila e isopropanol, respectivamente.

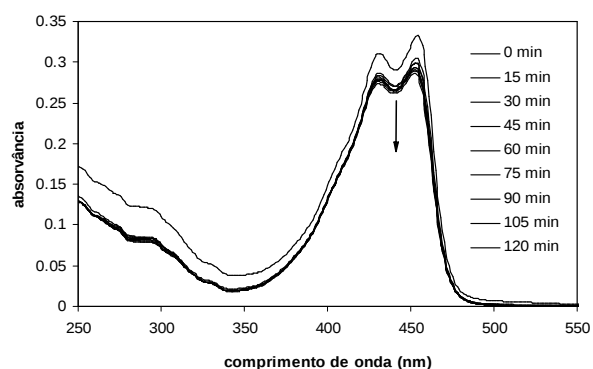


Figura 4. Espectros de absorção UV-vis da AZA2 (5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) em hexano em função do tempo de irradiação.

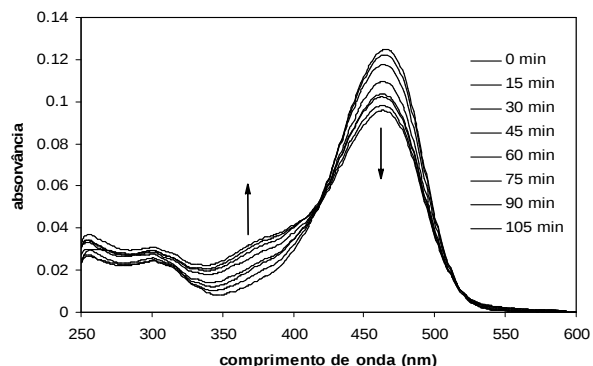


Figura 5. Espectros de absorção UV-vis da AZA2 (5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) em acetonitrila em função do tempo de irradiação.

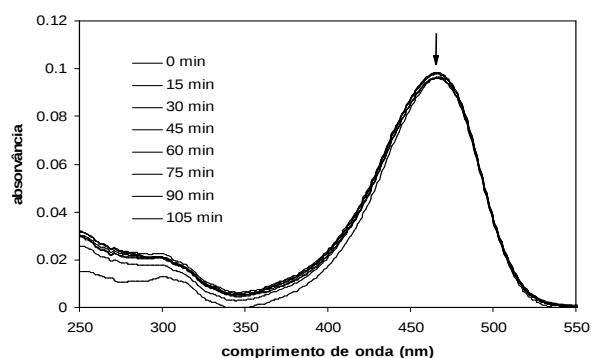


Figura 6. Espectros de absorção UV-vis da AZA2 (5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) em isopropanol em função do tempo de irradiação.

Observa-se, nos espectros obtidos em acetonitrila, a presença de um ponto isobéstico em 419 nm, fato este não observado nos espectros obtidos na presença dos outros solventes. Comportamento semelhante foi observado para um outro derivado azalactônico – (4Z)-4-benzilideno-2-fenil-1,3-oxazol-5-(4H)-ona – (AZA0) (Rosa *et al.*, 2005a). A presença de um ponto isobéstico indica a existência de somente duas espécies em solução que estão em equilíbrio. Espectros obtidos, anteriormente, com o mesmo solvente, porém irradiando-se em 300 nm, têm o mesmo comportamento (Rosa *et al.*, 2005b). Assim, pode-se verificar que, em acetonitrila, a irradiação gera uma única espécie que co-existe em solução com a espécie inicial, o que nos permite concluir que está ocorrendo a fotoisomerização, fato também observado por Jung *et al.* (1996), quando a irradiação foi realizada em 365 nm (Figura 7).

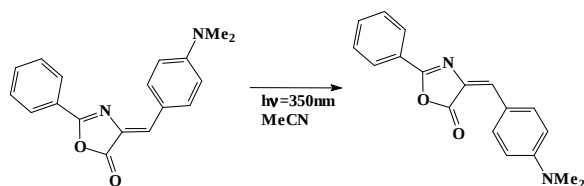


Figura 7. Fotoisomerização da AZA2.

A velocidade de degradação, tanto na presença de isopropanol quanto na de hexano é muito baixa. Para o hexano, isto está de acordo com estudos realizados anteriormente, porém, em isopropanol, o comportamento foi o oposto (Rosa e Savariz, 2005). A explicação para tal comportamento deve-se principalmente à baixa absorvância da amostra no comprimento de onda de irradiação, que acarreta a menor velocidade de degradação. Na Tabela 1, são apresentados os valores da absorvância molar da AZA2, em função do solvente utilizado, no comprimento de onda de 350 nm, calculados para a absorvância no tempo zero de irradiação.

Tabela 1. Valores das absorvâncias molares em 350 nm em função do solvente.

Solventes	Absorvância molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Hexano	772
Acetonitrila	168
Isopropanol	124
Hexano-acetonitrila (1:1)	478
Hexano-isopropanol (1:1)	530

Em seguida, foram preparadas soluções com mistura de solventes para se verificar qual era a influência do solvente no processo fotodegradativo. Nas Figuras 8 e 9 têm-se os espectros de absorção da

AZA2 em hexano-acetonitrila (1:1) e hexano-isopropanol (1:1), respectivamente.

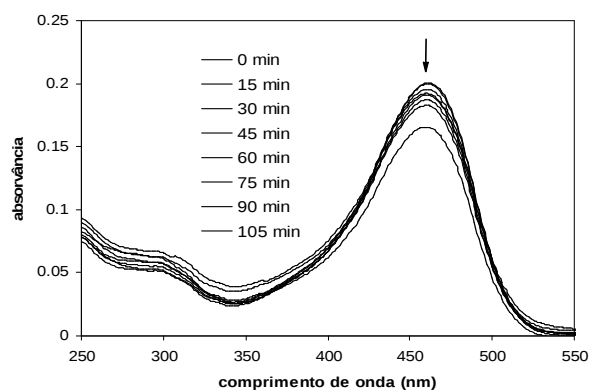


Figura 8. Espectros de absorção da AZA2 (5×10^{-5} mol L⁻¹) em hexano-acetonitrila (1:1) em função do tempo de irradiação.

Verifica-se que a adição de hexano, no sistema com acetonitrila, modifica o comportamento fotoquímico anteriormente observado. A degradação torna-se mais lenta, mostrando que solventes apolares tendem a aumentar a fotoestabilidade do corante. A adição de hexano ao isopropanol provoca aumento na velocidade de degradação do corante, motivado principalmente pelo aumento da absorvância molar da amostra. Um dos principais processos fotoquímicos envolvidos na degradação dos corantes em solventes polares próticos como o isopropanol é a abstração de um átomo de hidrogênio (Ullman, 1968; Rosa e Savariz, 2005), e por este motivo, observa-se maior degradação neste solvente.

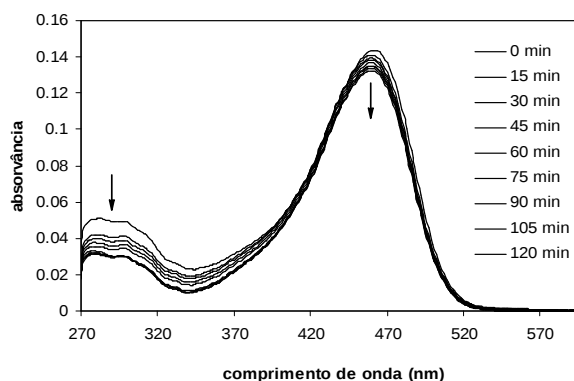


Figura 9. Espectros de absorção da AZA2 (5×10^{-5} mol L⁻¹) em hexano-isopropanol (1:1) em função do tempo de irradiação.

Conclusão

Esse estudo indica que o solvente possui importante papel nas reações de fotodegradação das azalactonas. Apesar de os resultados em solvente polar prótico terem sido opostos aos anteriormente observados em trabalhos do nosso grupo e daqueles

constates na literatura, tal comportamento pode ser explicado pela baixa absorvidade da amostra no comprimento de onda de irradiação. Quando estudado em solvente polar aprótico, acetonitrila, o comportamento fotoquímico foi compatível com resultados previamente relatados, em que se observa a presença de um ponto isobéstico nos espectros de UV-vis, atribuído à reação de fotoisomerização. O emprego de misturas de solventes altera o comportamento fotoquímico em relação aos solventes puros. A adição de isopropanol ou hexano em acetonitrila acarreta no desaparecimento do ponto isobéstico, evidenciando que deixa de ocorrer a fotoisomerização.

Agradecimentos

Ao Paraná Tecnologia - convênio nº 04/01. Ao DQ/IQ/UFRJ pelos espectros de IV.

Referências

- CARTER, H.E. Azlactones. *Org. React.*, New York, v. 3, p. 198-239, 1946.
- COLEMAN, P.L. et al. Immobilization of Protein A at high density on azlactone-functional polymeric beads and their use in affinity chromatography. *J. Chromatography A*, Amsterdam, v. 512, p. 345-363, 1990.
- DRTINA, G.J. et al. Azlactone-reactive polymer supports for immobilizing synthetically useful enzymes. II. Important preliminary hydrogen bonding effects in the covalent coupling of Penicillin G Acylase. *React. Functional Polym.*, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 13-24, 2005.
- ERTEKIN, K. et al. Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films: an optical sensor for pH measurements. *J. Photochem. Photobiol. A*, Lausanne, v. 137, p. 155-161, 2000.
- ERTEKIN, K. et al. Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. *Dyes Pigm.*, Oxon, v. 56, n. 2, p. 125-133, 2003.
- ERTEKIN, K. et al. Glucose sensing employing fluorescent pH indicator: 4-((p-N,N-dimethylamino)benzylidene)-2-phenyloxazole-5-one. *Dyes Pigm.*, Oxon, v. 67, p. 133-138, 2005.
- HASHIMOTO, M. et al. Synthetic studies of carzinophilin. Part 3: Synthetic approach toward carzinophilin and successful synthesis of 13-O-desacetyl-12,13-di-O-benzyl-4-O-methylcarzinophilin. *Tetrahedron Lett.*, Oxford, v. 59, p. 3063-3087, 2003.
- HEILMANN, S.M. et al. Azlactone-reactive polymer supports for immobilizing synthetically useful enzymes: Part I. Pig liver esterase on dispersion polymer supports. *J. Mol. Cat. B: Enzymatic*, Amsterdam, v. 30, n. 1, p. 33-42, 2004.
- HUISGEN, R. et al. *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, Weinheim, v. 3, n. 2, p. 135-137, 1964.
- KITAZAWA, M. et al. Novel molecular design for second-harmonic generation: azlactone derivatives. *J. Phys. Chem.*, Washington, D.C., v. 99, p. 14784-14792, 1995.
- KÓCZÁN, G. et al. Synthesis and characterization of 4-ethoxymethylene-2-[1]-naphthyl-5(4H)-oxazolone and its fluorescent amino acid derivatives. *Tetrahedron*, Oxford, v. 57, p. 4589-4598, 2001.
- JOSHI, H. et al. Synthesis of some novel imidazolinones as potent anticonvulsant agents. *Eur. J. Med. Chem.*, Paris, v. 38, n. 9, p. 837-840, 2003.
- JUNG, B. et al. Photodecarbonylation of 2-phenyl-4-alkylidene-5(4H)-oxazolones. *Tetrahedron Lett.*, Oxford, v. 37, n. 23, p. 4019-4022, 1996.
- OZTURK, G. et al. Fluorescence emission studies of 4-(2-furylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone embedded in polymer thin film and detection of Fe³⁺ ion. *Dyes Pigm.*, Oxon, v. 72, n. 2, p. 150-156, 2005.
- RASMUSSEN, J.K. et al. Crosslinked, hydrophilic, azlactone-functional polymeric beads: A two-step approach. *React. Polymers*, Amsterdam, v. 16, n. 2, p. 199-212, 1992.
- ROSA, M.F. et al. Fotodegradação de um derivado azalactônico em diferentes solventes orgânicos utilizando radiação ultravioleta em fotorreator. *Var. Sci.*, Cascavel, v. 10, n. 5, p. 75-85, 2005a.
- ROSA, M.F. et al. Estudo da fotoestabilidade de azalactonas em diferentes solventes orgânicos utilizando radiação ultravioleta. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28., 2005, Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas: SBQ, 2005b. FT-31.
- ROSA, M.F.; SAVARIZ, F.C. Síntese e estudo da fotoestabilidade de derivados azalactônicos encapsulados em β-ciclodextrina. *Ecl. Quim.*, Araraquara, v. 30, n. 4, p. 75-81, 2005.
- ULLMAN, E.F. Excited-state intermediates in solution photochemistry. *Acc. Chem. Res.*, Washington, D.C., v. 1, n. 12, p. 353-359, 1968.

Received on August 21, 2006.

Accepted on June 20, 2007.