

Mauricio Ferreira da Rosa¹
Viviane da Silva Lobo²
Franciele Cristina Savariz³

**FOTODEGRADAÇÃO DE UM DERIVADO
AZALACTÔNICO EM DIFERENTES
SOLVENTES UTILIZANDO RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA EM FOTORREATOR**

RESUMO: O comportamento fotoquímico de um derivado azalactônico foi analisado em função da polaridade do solvente utilizado e do comprimento de onda de irradiação. Foi verificado que, quando irradiado na presença de um solvente polar aprótico, a cinética de degradação é comparativamente mais lenta do que quando se utiliza um solvente polar prótico, independente do comprimento de onda utilizado para irradiação. Quando a amostra é irradiada 350 nm tendo isopropanol como solvente ocorre o aparecimento de uma banda em 228 nm, indicando a formação de uma espécie diferente na solução. Verificou-se também que a velocidade da fotodegradação é dependente do comprimento de onda de irradiação.

PALAVRAS-CHAVE: Azalactona; Fotodegradação; Ultravioleta.

SUMMARY: The photochemical behavior of an azlactone derivative was analyzed regarding the solvent polarity and irradiation wavelength. It was observed that when the sample was irradiated in a polar aprotic solvent (acetonitrile), the degradation was much slower than when a polar protic solvent (isopropanol) was used, independently of the irradiation wavelength. Irradiation at 350 nm having isopropanol as a solvent resulted in the appearance of a new band at 228 nm, indicating the formation of a different species in the solution. It was also verified that the photodegradation rate is dependent on the irradiation wavelength.

KEYWORDS: Azlactone; Photodegradation; Ultraviolet radiation.

Data de recebimento: 02/11/05. Data de aceite para publicação: 15/08/06.

¹ Professor Adjunto do Curso de Química. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste) – Campus de Toledo (PR). Membro do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental (GIPeFEA). Endereço eletrônico: mauriciorosa@unioeste.br.

² Professora Adjunta do Curso de Engenharia de Produção Agroindustrial. Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR) – Campus de Toledo. Membro do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental (GIPeFEA).

³ Acadêmica do Curso de Licenciatura em Química. CECE – Unioeste – Campus de Toledo. Membro do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroanalítica Ambiental (GIPeFEA). Bolsista PIBIC/Unioeste.

1. INTRODUÇÃO

As azalactonas (5-(4*H*)-oxazolonas) são compostos heterocíclicos (Figura 1) conhecidos desde o século XIX e preparados pelo método clássico conhecido como síntese de Plöchl-Erlenmeyer, detalhadamente descrito na revisão de Carter [1946].

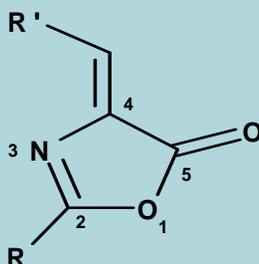


FIGURA 1 – Fórmula estrutural das azalactonas.

O procedimento experimental mais comum de preparação de tais compostos é via reação entre um N-derivado da glicina (ou qualquer outro aminoácido) e um aldeído, utilizando anidrido acético como solvente e acetato de sódio como catalisador.

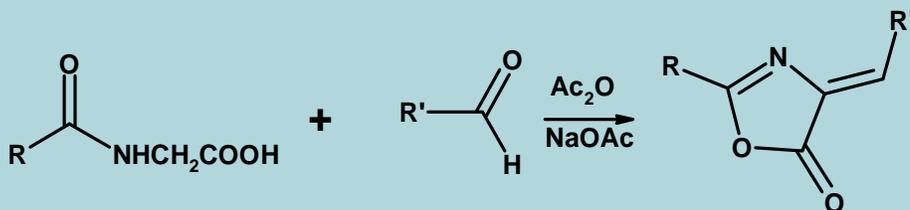


FIGURA 2 – Rota sintética das azalactonas.

A aplicação de derivados azalactônicos é vasta, podendo ser utilizados como fluoróforos para o reconhecimento de proteínas e peptídeos [KÓCZÁN et al., 2001], imobilizadores de enzimas [HEILMANN et al., 2004], sensores fluorescentes de glicose [ERTEKIN et al., 2005],

sensores fluorescentes de íons Fe^{3+} [OZTURK et al., 2007], indicadores fluorescentes de pH em filmes poliméricos [ERTEKIN et al., 2003] ou em matrizes sol-gel [ERTEKIN et al., 2000] e diversas aplicações na área biológica [KHAN et al., 2006]. Tendo em vista as propriedades emissivas destas moléculas reportadas por Krasovitskii et al. [1982], cogitamos na utilização inédita destes derivados como corantes para lasers. Corantes para lasers são moléculas orgânicas que, após serem eletronicamente excitadas, retornam ao estado fundamental emitindo radiação laser. Assim, para que um corante para laser atue, é necessário que ele seja bombeado ao seu estado excitado por outra fonte de excitação, tais como lâmpadas de flash ou outro laser. Entretanto, um dos principais problemas associados a esta técnica é a fotoestabilidade do corante submetido à irradiação durante vários ciclos. Visando à utilização destes compostos como corantes para lasers, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades espectroscópicas e fotoquímicas de derivados azalactônicos, acompanhando-se a cinética de fotodegradação quando irradiados com luz na região do ultravioleta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O derivado azalactônico (4Z)-4-benzilideno-2-fenil-1,3-oxazol-5-(4H)-ona (AZA0 – Figura 3) foi sintetizado utilizando-se a metodologia clássica de Plöchl-Erlenmeyer, que consistiu na reação do ácido hipúrico com benzaldeído na presença de anidrido acético e acetato de sódio [CARTER, 1946]. Foram obtidos cristais de coloração amarela pálida de ponto de fusão $164-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (literatura $165-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) [KITAZAWA et al., 1995]. Para a preparação das amostras primeiramente solubilizou-se a AZA0 em clorofórmio, obtendo-se uma solução de concentração $5 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$. Desta solução-mãe foram retiradas alíquotas de 0,1 mL, que, após evaporado o solvente, foram solubilizadas com o solvente apropriado até o volume de 10 mL, obtendo-se ao final soluções de concentração $5 \times 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$. Foram utilizados como solventes acetonitrila e isopropanol, todos em grau analítico. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo com tampa de passo óptico 10 mm e localizadas no centro de um fotorreator Rayonet RPR-100 (Southern New England Ultraviolet Company) para fotólise. Em cada experimento foram empregadas 8 lâmpadas com máximo de emissão em 300 nm com potência máxima aproximada de 21W/lâmpada ou 8

lâmpadas com máximo de emissão em 350 nm com potência máxima aproximada de 24W/lâmpada. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. A degradação foi acompanhada por intermédio dos espectros eletrônicos de absorção obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC.

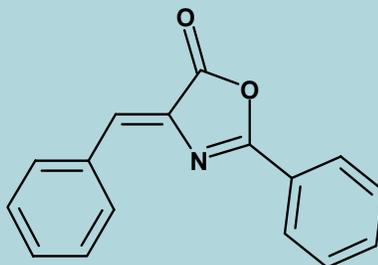


FIGURA 3 – Estrutura da AZA0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os espectros de absorção UV-VIS da AZA0 em acetonitrila e isopropanol, respectivamente, quando a amostra é irradiada em 300 nm. Observa-se inicialmente que o máximo de absorção (λ_{max}) da amostra em acetonitrila ocorre em 364 nm, enquanto que em isopropanol ela sofre um pequeno deslocamento batocrômico para 367 nm. Quanto ao comportamento frente à irradiação, verifica-se que, em isopropanol, que é um solvente polar prótico, a fotodegradação ocorre muito mais rapidamente. Este comportamento está condizente com o comportamento anteriormente relatado para outro derivado da família das azalactonas ((4Z)-4-[4-(dimetilamino)benzilideno]-2-fenil-1,3-oxazol-5-(4H)-ona – AZA2) [ROSA & SAVARIZ, 2005].

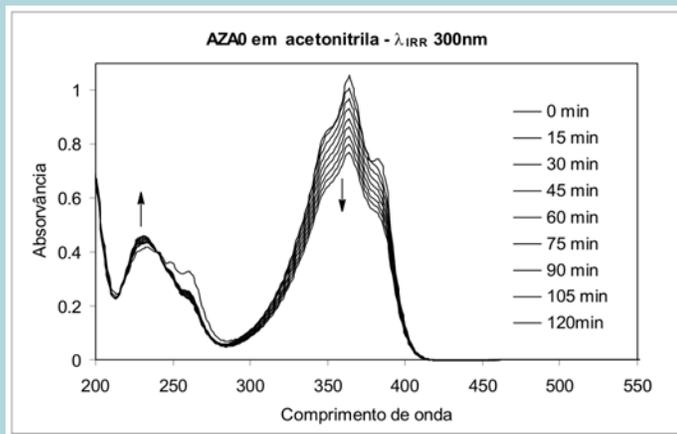


FIGURA 4 - Espectros de absorção UV-VIS da AZA0 em acetonitrila (5×10^{-5} mols.L⁻¹) em função do tempo de irradiação em 300 nm.

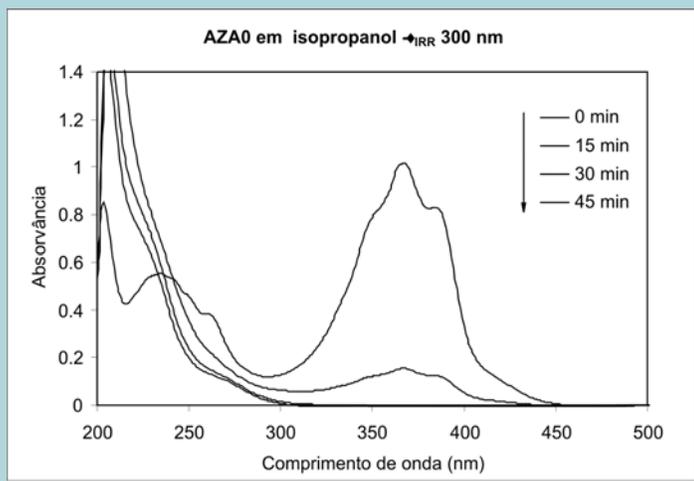


FIGURA 5 - Espectros de absorção UV-VIS da AZA0 em isopropanol (5×10^{-5} mols.L⁻¹) em função do tempo de irradiação em 300 nm.

Considerando-se uma cinética de primeira ordem e fazendo-se o gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs. tempo de irradiação, pode-se determinar a constante de velocidade relativa de fotodegradação do corante. Para a amostra em acetonitrila, este gráfico forneceu uma reta com excelente ajuste ($R^2 = 0,9985$) e coeficiente angular de $2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 6), sendo esta então a constante de velocidade de degradação da AZA0

neste solvente. Para a amostra solubilizada em isopropanol não é possível fazer esta análise, pois, após os primeiros quinze minutos de irradiação, a absorvância da amostra no seu λ_{\max} tendeu a zero.

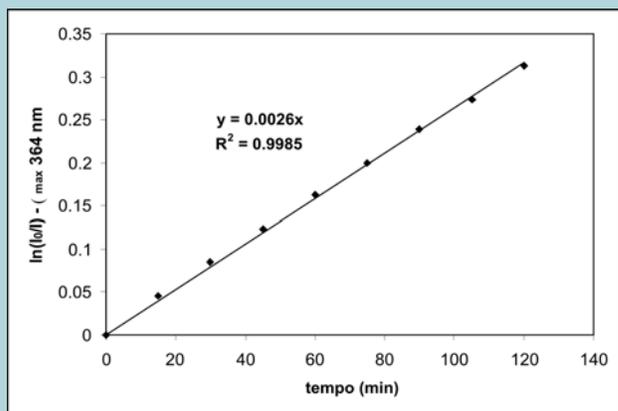


FIGURA 6 – Gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs. tempo (min) para AZA0 em acetonitrila e irradiação em 300 nm.

Irradiando-se as amostras em 350 nm, observa-se um comportamento semelhante. Como mostrado nas Figuras 7 e 8, a amostra em acetonitrila possui uma cinética de degradação muito mais lenta do que a amostra em isopropanol.

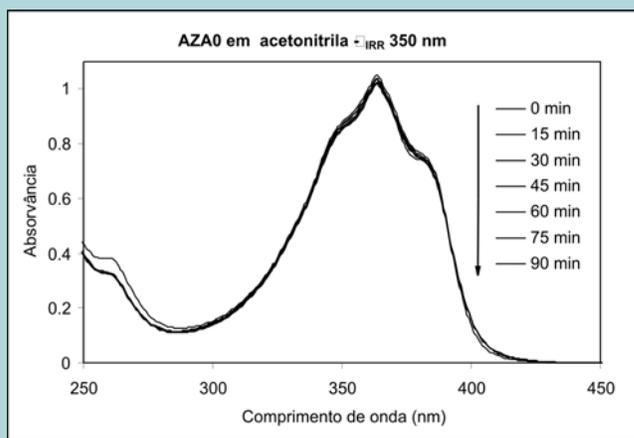


FIGURA 7 – Espectros de absorção UV-VIS da AZA0 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila em função do tempo de irradiação.

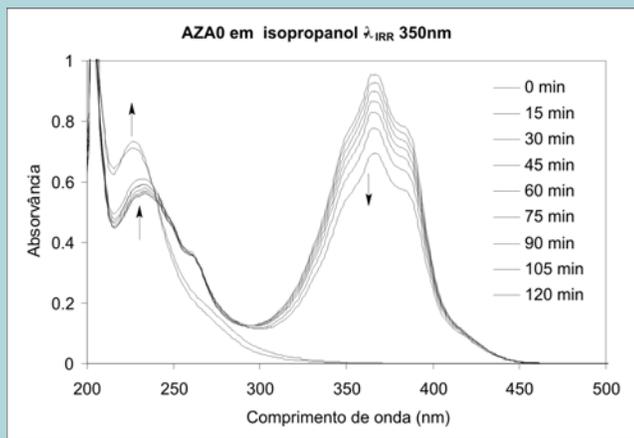


FIGURA 8 – Espectros de absorção UV-VIS da AZA0 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em isopropanol em função do tempo de irradiação.

Fazendo-se o gráfico do $\ln(I_0/I)$ vs tempo (min) para a amostra em acetonitrila após os 30 minutos iniciais, uma vez que até este período a amostra não mostrou alteração na absorvância, obtém-se uma reta com bom ajuste ($R^2=0,9081$) e coeficiente angular de $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (Figura 9). Fazendo-se o mesmo procedimento para a amostra em isopropanol, obtém-se uma reta ($R^2 = 0,9108$) e coeficiente angular $2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 10). Um melhor resultado é obtido quando se ajusta a curva por uma função quadrática ($R^2 = 0,9887$) (Figura 10), evidenciando que a cinética não deve ser de primeira ordem.

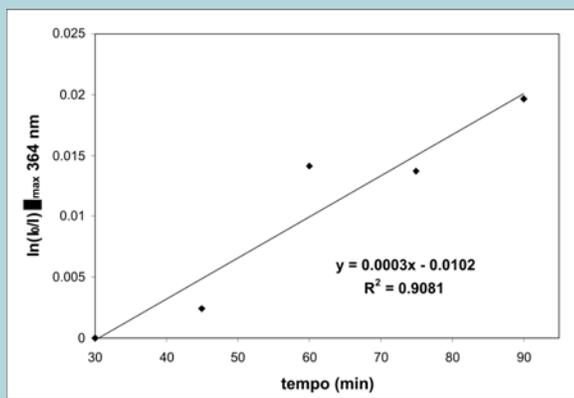


FIGURA 9 - Gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs. tempo (min) para AZA0 em acetonitrila e irradiação em 350 nm.

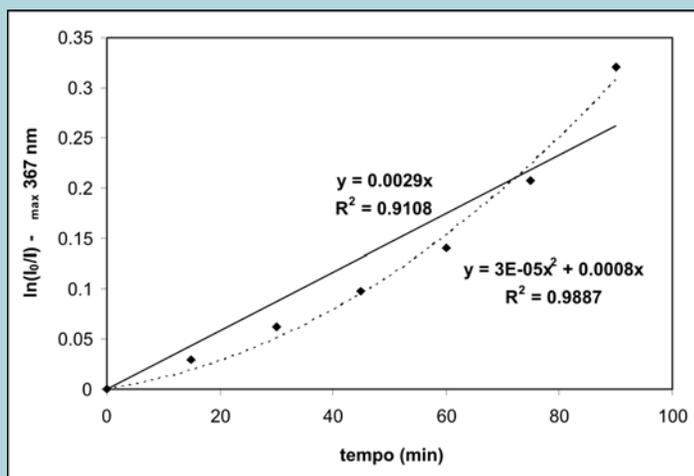


FIGURA 10 - Gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs. tempo (min) para AZAO em isopropanol e irradiação em 350 nm.

Analisando mais detalhadamente os espectros em isopropanol nos diferentes comprimentos de onda de irradiação, verifica-se que em 350 nm a amostra degrada-se mais lentamente, apesar de, neste comprimento de onda, a amostra ter uma absorvidade maior do que em 300 nm, ou seja, existe uma dependência do comportamento em relação ao comprimento de onda de irradiação. Isto pode estar relacionado a diferentes estados excitados envolvidos no processo de degradação. Turro et al. (1978) menciona, em seu artigo de revisão, os estudos realizados por Ullman e colaboradores (1968a, 1968b, 1970), que apontam dois possíveis processos fotoquímicos para as azalactonas arílicas submetidas à irradiação: a isomerização *cis-trans* da dupla exocíclica e a abstração do hidrogênio do solvente. Os autores reportam ainda que a razão isomerização/abstração é dependente do comprimento de onda de irradiação.

Em sua discussão, Ullman aponta dois diferentes estados excitados como os responsáveis pelos diferentes comportamentos. Quando a irradiação se dá em comprimentos de onda mais curtos, atinge um estado $T_2(n, \pi^*)$, que seria o responsável pela abstração do hidrogênio do solvente, enquanto que a irradiação em comprimentos de onda mais longos atinge um estado $T_1(\pi, \pi^*)$, responsável pela isomerização. Jung et al. (1996) obtiveram resultados concordantes quando irradiaram a mesma azalactona em comprimentos de onda mais longos (acima de 300 nm). Nos experimentos de irradiação em

comprimentos de onda mais curtos, os autores empregaram derivados alquílicos (Figura 11) e não arílicos, como nos trabalhos anteriormente mencionados. Neste caso, os resultados obtidos foram diferentes daqueles reportados, sendo observada a fotodescarbonilação do derivado azalactônico ao contrário da esperada abstração de hidrogênio do solvente. Os autores apontam o mesmo estado $T_2(n,\pi^*)$ como o responsável pela descarbonilação e justificam a maior energia deste estado nos derivados investigados pela mudança no caminho da reação.

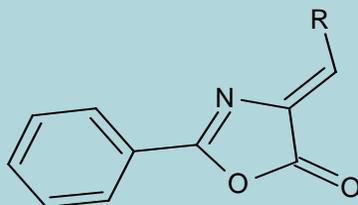


FIGURA 11 – Estrutura das azalactonas estudadas por Jung et al. (R=Me ou Et).

Nos experimentos feitos com acetonitrila, que é um solvente polar aprótico, verificamos que em 300 nm o único processo presente é a fotoisomerização, uma vez que tal solvente não possui átomos de hidrogênio passíveis de serem abstraídos. No experimento realizado com irradiação em 350 nm, praticamente não se verifica o consumo do reagente até os primeiros 30 minutos.

Nos estudos com isopropanol fica clara a participação do solvente no processo de fotodegradação do corante azalactônico, principalmente no comprimento de onda de 300 nm. Assim, por analogia, podemos propor que o estado responsável por este processo fotoquímico é $T_2(n,\pi^*)$. Em 350 nm o comportamento é um tanto ambíguo, tendo em vista que até os 90 minutos de irradiação a amostra mostrou comportamento típico de uma fotoisomerização, ou seja, decréscimo na intensidade de uma banda (264 nm) e aumento na intensidade de outra (232 nm) com o aparecimento de um ponto isobéstico em 290 nm, indicando a presença de somente duas espécies no meio.

Entretanto, nos dois últimos espectros observa-se o completo desaparecimento das bandas em 364 nm e 232 nm e o aparecimento de uma nova banda em 228 nm, indicando o aparecimento de uma espécie diferente no meio. A identificação destas novas espécies até o

momento não nos foi possível devido à inexistência de equipamentos na instituição para este fim. Maiores estudos estão sendo realizados com o objetivo de esclarecer o mecanismo envolvido no processo fotodegradativo.

4 CONCLUSÕES

A fotodegradação do corante azalactônico em diferentes solventes mostrou que existe dependência tanto do solvente utilizado quanto do comprimento de onda de excitação. Isto mostra que diferentes estados excitados estão envolvidos e que a degradação se passa com participação do solvente empregado.

5. REFERÊNCIAS

- CARTER, H. E. *Azlactones*. **Org. React.** 1946, 3, 198-239.
- ERTEKIN, K.; ALP, S.; KARAPIRE, C.; YENIGÜL, B.; HENDEN, E.; IÇLI, S. *Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films: an optical sensor for pH measurements*. **J. Photochem Photobiol. A**, 2000, 137, 155-161.
- ERTEKIN, K.; ALP, S.; YALCIN, I. *Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator*. **Dyes & Pigm.** 2003, 56(2), 125-133.
- ERTEKIN, K.; CINAR, S.; AYDEMIR, T.; ALP, S. *Glucose sensing employing fluorescent pH indicator: 4-[(p-N,N-dimethylamino)benzylidene]-2-phenyloxazole-5-one*. **Dyes & Pigm.** 2005, 67 (2), 133-138.
- HEILMANN, S. M.; DRTINA, G. J.; HADDAD, L. C.; RASMUSSEN, J. K., GADDAM, B. N.; LIU, J. J.; FITZSIMONS, R. T.; FANSLER, D. D.; VYVYAN, J. R.; YANG, Y. N.; BEAUCHAMP T. J. *Azlactone-reactive polymer supports for immobilizing synthetically useful enzymes (Part I - Pig liver esterase on dispersion polymer supports)*. **J. Mol. Cat. B**, 2004, 30 (1), 33-42.
- JUNG, B.; KIM, H.; PARK, B. S. *Photodecarbonilation of 2-phenyl-4-alkylidene-5-(4H)-oxazolones*. **Tetrahedron Lett.**, 1996, 37 [23], 4019-4022.
- KHAN, K. M.; MUGHAL, U. R., KHAN, M. T. H., ULAH, Z., PERVEEN, S.; CHOUDHARY, M. I. *Oxazolones: New tyrosinase inhibitors; synthesis and*

*their structure-activity relationships. **Bioorg. Med. Chem.**, 2006, 14 [17], 6027-6033.*

KITAZAWA, M.; HIGUCHI, R.; TAKAHASHI, M.; WADA, T.; SASABE, H. *Novel molecular design for second harmonic generation: Azlactones derivatives. **J. Phys. Chem.**, 1999, 99, 14784-14792.*

KRASOVITSKII, B. M.; AFANASIADI, L. S.; LYSOVA, I. V.; STRYUKOV, M. B.; LYUBARSKAYA, A. E. "The luminescence spectroscopic and electronic structure of certain derivatives of azlactones and azlactams". **Russ. J. Phys. Chem.** 1982, 56 (10), 2481-2485.

OZTURK, G.; ALP, S.; ERTEKIN, K. *Fluorescence emission studies of 4-(2-furylmethylene)-2-phenyl-5-oxazolone embedded in polymer thin film and detection of Fe³⁺ ion. **Dyes & Pigm.** 2007, 72[2], 150-156.*

ROSA, M. F.; SAVARIZ, F. C. Síntese e estudo da fotoestabilidade de derivados azalactônicos encapsulados em α -ciclodextrina. **Ecl. Quim.**, 2005, 30(4), 75-81.

TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; CHERRY, W.; FARNETH, W. *The effect of wavelength on organic photoreactions in solution. Reactions from upper excited states. **Chem. Rev.**, 1978, 78(2), 125-145.*

ULLMAN, E. F. *Excited-state intermediates in solution photochemistry. **Acc. Chem. Res.** 1968a, 1[12], 353-359.*

ULLMAN, E. F.; SUNG, M.; BAUMANN, N. *Wavelength-dependent photochemical reactions of lactones. **J. Am. Chem. Soc.** 1968b, 90[15], 4157-4158.*

ULLMAN, E. F.; BAUMANN, N. *Unsaturated lactone photochemistry. Effect wavelength and sensitizer structure on selective population of specific excited states. **J. Am. Chem. Soc.**, 1970, 92[20], 5892-5899.*

Unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
— www.unioeste.br —

REVISTA VARIA SCIENTIA

Versão eletrônica disponível na internet:

www.unioeste.br/saber

VARIA
SCIENTIA