



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química

Projeto Final de Curso  
IQWX01

Rodolfo Inêz Teixeira

Estudo fotoquímico de derivados de pireno-4,5-diona e de  
pireno-4,5,9,10-tetrona

Rio de Janeiro

2016

**Estudo fotoquímico de derivados de pireno-4,5-diona e de  
pireno-4,5,9,10-tetrona**

Rodolfo Inêz Teixeira

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas

Orientadora: Nanci Câmara de Lucas Garden

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituto de Química  
Departamento de Química Orgânica

Rio de Janeiro

2016

Trabalho de Conclusão de Curso de título: “*Estudo fotoquímico de derivados de pireno-4,5-diona e de pireno-4,5,9,10-tetrona*”, defendido por Rodolfo Inêz Teixeira, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovado por:

---

Profª Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden  
Orientadora  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Profª Dra. Lúcia Cruz de Sequeira Aguiar  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Profº Dr. Josué Sebastian Bello Forero  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais Ana Maria Inêz e Antônio Fernando Marquiori Teixeira pelo amor incondicional e suporte ao longo de toda minha vida. Por sempre acreditarem que eu era capaz de atingir meus objetivos e me incentivarem a sempre ser e fazer o melhor. Em especial a minha mãe, que batalhou a vida inteira para que eu pudesse chegar até aqui. Ela que passou noites em claro trabalhando para que não me faltasse nada. Ela que sempre será o meu exemplo de pessoa: bondosa, batalhadora e alegre.

A Ariel Lira Dornelles, *my little prince*, por todo amor, carinho, atenção e dedicação nesta jornada. Por sempre me dar uma bronca para ir terminar meus trabalhos e projetos. Por estar sempre ao meu lado quando precisei. Por cuidar de mim e se preocupar comigo, pelos momentos inesquecíveis, pelo apoio e suporte. Obrigado por me aturar nessa caminhada pela estrada da vida.

À minha orientadora Nanci, pelos ensinamentos, conversas, esclarecimentos e sermões não só durante a execução deste trabalho, mas por toda a minha jornada na vida acadêmica.

A todo grupo de Fotoquímica pelo apoio, momentos de descontração e suporte técnico. Vocês são o melhor grupo de pesquisa que eu poderia encontrar.

Ao Prof. Simon J. Garden pela síntese das cetonas utilizadas neste trabalho e também pelas discussões científicas desafiadoras.

A todos os meus amigos que me acompanharam nessa difícil jornada que é a graduação e que contribuíram de modo direto ou indireto para a conclusão deste trabalho. Em especial, aos amigos Vanessa, Marcos Paulo, Erica, Kadu, Matheus, Mayara, Vogel, Priori, Mariana, Kleber, Júlio, Marcos e Gustavo toda ajuda, conhecimento, cafés, almoços, passeios e risadas.

Aos meus professores pelos conhecimentos passados, dúvidas retiradas, orientação e pelo incentivo a buscar cada vez mais conhecimento. Em especial aos professores Simon J. Garden, Rodrigo Corrêa, Roberto Marchiori, Roberto Salgado, Lucia Sequeira, Zé Carlos e Zoe Pikramenou.

Ao Instituto de Química da UFRJ por me proporcionar estrutura para que pudesse concluir minha graduação e pelo sempre acolhimento de todos.

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO FOTOQUÍMICO DE DERIVADOS DE PIRENO-4,5-DIONA E DE PIRENO-4,5,9,10-TETRONA

ALUNO: Rodolfo Inêz Teixeira

ORIENTADORA: Profa. Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden

Espectroscopia de absorção UV-Visível de pireno-4,5-diona (**1a**), 2,7-*terc*-butil pireno-4,5-diona (**2a**), pireno-4,5,9,10-tetraona (**1b**) e 2,7-*terc*-butil pireno-4,5,9,10-tetraonas (**2b**) revelou para todas as quinonas um caráter  $n,\pi^*$  para a transição de menor energia. Todas as cetonas mostraram alta eficiência para a formação de oxigênio singlete ( $\Phi_{\Delta}$ ), tendo-se obtido os seguintes valores: **1a** ( $\Phi_{\Delta} = 0,77$ ), **1b** ( $\Phi_{\Delta} = 0,75$ ), **2a** ( $\Phi_{\Delta} = 0,55$ ) e **2b** ( $\Phi_{\Delta} = 0,91$ ). Experimentos de FPL mostraram para todas as quinonas a formação do estado excitado triplete correspondente. A adição de 2-propanol ou 1,4-cicloexadieno às soluções irradiadas levou à supressão dos tripletes ( $k_q \sim 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e à formação do radical cetila correspondente via abstração de hidrogênio pelos estados excitados triplete. Os estados triplete das quinonas também foram eficientemente suprimidos por diferentes fenóis, indol e pelo éster metílico do *N*-acetil triptofano ( $k_q \sim 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Em todos os casos um novo transiente foi formado, sendo este o radical formado a partir da transferência de elétron, seguida de uma rápida transferência de próton do supressor para o estado excitado da quinona. Experimentos de fotólise no estado estacionário das quinonas mostraram que estas são fotorreduzidas por 2-propanol, sendo que no caso das tetronas é possível observar a semirredução e a redução completa.

**Palavras-chave:** FLP, triplete, fotossensibilizador, pirenoquinona, oxigênio singlete, fotorredução

## Sumário

Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	v
Sumário .....	vi
Lista de Figuras .....	vii
Lista de Tabelas .....	x
1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	7
2.1. Objetivo Geral .....	7
2.2. Objetivos Específicos .....	7
3. Método .....	9
3.1. Materiais .....	9
3.2. Espectroscopia UV-VIS .....	9
3.3. Fotólise por pulso de laser (FPL) .....	9
3.4. Determinação de formação de oxigênio singlete .....	10
3.5. Fotólise em Estado Estacionário .....	10
4. Resultados e Discussão .....	11
4.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível .....	11
4.2. Formação de oxigênio singlete .....	15
4.3. Fotólise por pulso de laser (FLP) .....	19
4.4. Fotólise em estado estacionário .....	35
5. Conclusões .....	40
6. Referências .....	41
Anexo I – Espectros de absorção obtidos por FLP .....	A1

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Esquema do ciclo redox parcial das quinonas em sistemas biológico ...	1
<b>Figura 1.2:</b> Mecanismo de fotossensibilização tipo I e tipo II .....	5
<b>Figura 2.1:</b> Estrutura das pireno-4,5-dionas ( <b>1a</b> e <b>1b</b> ) e de pireno-4,5,9,10-tetraonas ( <b>2a</b> e <b>2b</b> ) analisadas neste trabalho .....	8
<b>Figura 4.1:</b> Espectro de absorção na região do UV-Visível de <b>1a</b> (—) e <b>1b</b> (---) em acetonitrila ( $\sim 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ). Anexo: Ampliação da região de menor energia .....	11
<b>Figura 4.2:</b> Espectro de absorção na região do UV-Visível de <b>2a</b> (—) e <b>2b</b> (---) em acetonitrila ( $\sim 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ). Anexo: Ampliação da região de menor energia .....	12
<b>Figura 4.3:</b> Esquema do efeito do solvente nos estados fundamental e excitado em acetonitrila e tolueno .....	13
<b>Figura 4.4:</b> Espectro de absorção na região do UV-Visível de <b>1a</b> (a), <b>1b</b> (b), <b>2a</b> (c) e <b>2b</b> (d) em acetonitrila (—) e tolueno (----) .....	13
<b>Figura 4.5:</b> Gráfico representativo de energia potencial para as espécies de oxigênio (esquerda). Representação da estrutura eletrônica dos estados do oxigênio (direita) .....	15
<b>Figura 4.6:</b> Esquema da fotossensibilização tipo II .....	16
<b>Figura 4.7:</b> Espectro da fosforescência do <sup>1</sup> O <sub>2</sub> de uma solução de <b>1a</b> em acetonitrila (A <sub>355</sub> = 0,3) .....	17
<b>Figura 4.8:</b> Ajuste linear entre a intensidade da fosforescência do oxigênio singlete contra a intensidade da luz de excitação para perinaftenona (●), <b>1a</b> (■) e <b>2a</b> (◆) em soluções de acetonitrila (esquerda). Decaimento do sinal de fosforescência do <sup>1</sup> O <sub>2</sub> monitorado em 1270 nm (direita) .....	18
<b>Figura 4.9:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 4,32 μs (vermelho), 10,7 μs (azul), 24,6 μs (verde) e 34,9 μs (preto) após excitação (355 nm) de <b>1a</b> em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 490 nm .....	20
<b>Figura 4.10:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 7,84 μs (vermelho), 21,4 μs (azul), 38,6 μs (verde) e 66,4 μs (preto) após excitação (355 nm) de <b>1b</b> em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 540 nm .....	21

<b>Figura 4.11:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 8,96 $\mu\text{s}$ (vermelho), 18,7 $\mu\text{s}$ (azul), 35,7 $\mu\text{s}$ (verde) e 72,8 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>2a</b> em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 370 nm .....	22
<b>Figura 4.12:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 8,96 $\mu\text{s}$ (vermelho), 18,7 $\mu\text{s}$ (azul), 34,9 $\mu\text{s}$ (verde) e 72,8 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>2b</b> em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 370 nm .....	23
<b>Figura 4.13:</b> Espectro de absorção obtido por FPL na presença de $\beta$ -caroteno para <b>1b</b> (azul) e <b>2b</b> (vermelho) .....	24
<b>Figura 4.14:</b> Mecanismos de desativação do estado triplete na ausência e presença de um supressor, sendo S o sensibilizador, Q o supressor, P os produtos, $k_r$ a constante para processos radiativos, $k_{nr}$ a constante para processos não radiativos, e $k_q$ a constante de supressão .....	25
<b>Figura 4.15:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 138 $\mu\text{s}$ (vermelho), 304 $\mu\text{s}$ (azul), 493 $\mu\text{s}$ (verde) e 746 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>1a</b> em 2-propanol. Anexo: Traço cinético obtido em 400 nm .....	27
<b>Figura 4.16:</b> Esquema da caracterização do radical cetila usando $\text{MeV}^{2+}$ .....	28
<b>Figura 4.17:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 76,8 $\mu\text{s}$ (vermelho), 200 $\mu\text{s}$ (azul), 386 $\mu\text{s}$ (verde) e 672 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>2b</b> em 2-propanol saturado com $\text{MeV}^{2+}$ .....	29
<b>Figura 4.18:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 20,4 $\mu\text{s}$ (vermelho), 54,0 $\mu\text{s}$ (azul), 122 $\mu\text{s}$ (verde) e 173 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>2b</b> em acetonitrila na presença $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fenol .....	30
<b>Figura 4.19:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 8,00 $\mu\text{s}$ (vermelho), 19,7 $\mu\text{s}$ (azul), 48,2 $\mu\text{s}$ (verde) e 61,3 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>2b</b> em acetonitrila na presença $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DABCO .....	32
<b>Figura 4.20:</b> Espectro de absorção do transiente gerado em 40,8 $\mu\text{s}$ (vermelho), 114 $\mu\text{s}$ (azul), 244 $\mu\text{s}$ (verde) e 346 $\mu\text{s}$ (preto) após excitação (355 nm) de <b>1b</b> em acetonitrila na presença $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TEA .....	33
<b>Figura 4.21:</b> Espectro obtido pela FPL de <b>2a</b> na presença de NATME (—) e na presença de indol (- - -) .....	34



<b>Figura 4.22:</b> Mecanismo para fotossensibilização do éster <i>N</i> -metílico do acetil triptófano (NATME) pelas cetonas estudadas .....	35
<b>Figura 4.23:</b> Espectros de absorção de <b>1a</b> em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário .....	36
<b>Figura 4.24:</b> Espectros de absorção de <b>1b</b> em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário .....	36
<b>Figura 4.25:</b> Espectros de absorção de <b>2b</b> em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário em tempos curtos (esquerda) e tempos longos (direita) .....	37
<b>Figura 4.26:</b> Esquema reacional proposto para a redução de <b>2b</b> .....	38
<b>Figura 4.27:</b> Espectros de absorção das soluções irradiadas de <b>1a</b> (esquerda, preto), <b>1b</b> (esquerda, azul) e <b>2b</b> (direita) em 2-propanol e espectros de absorção de <b>1a</b> (esquerda, pontilhado preto), <b>1b</b> (esquerda, pontilhado azul) e <b>2b</b> (direita, pontilhado) em acetonitrila .....	38
<b>Figura 4.28:</b> Espectros de emissão das soluções irradiadas de <b>1b</b> (esquerda) e <b>2b</b> (direita) em 2-propanol .....	39

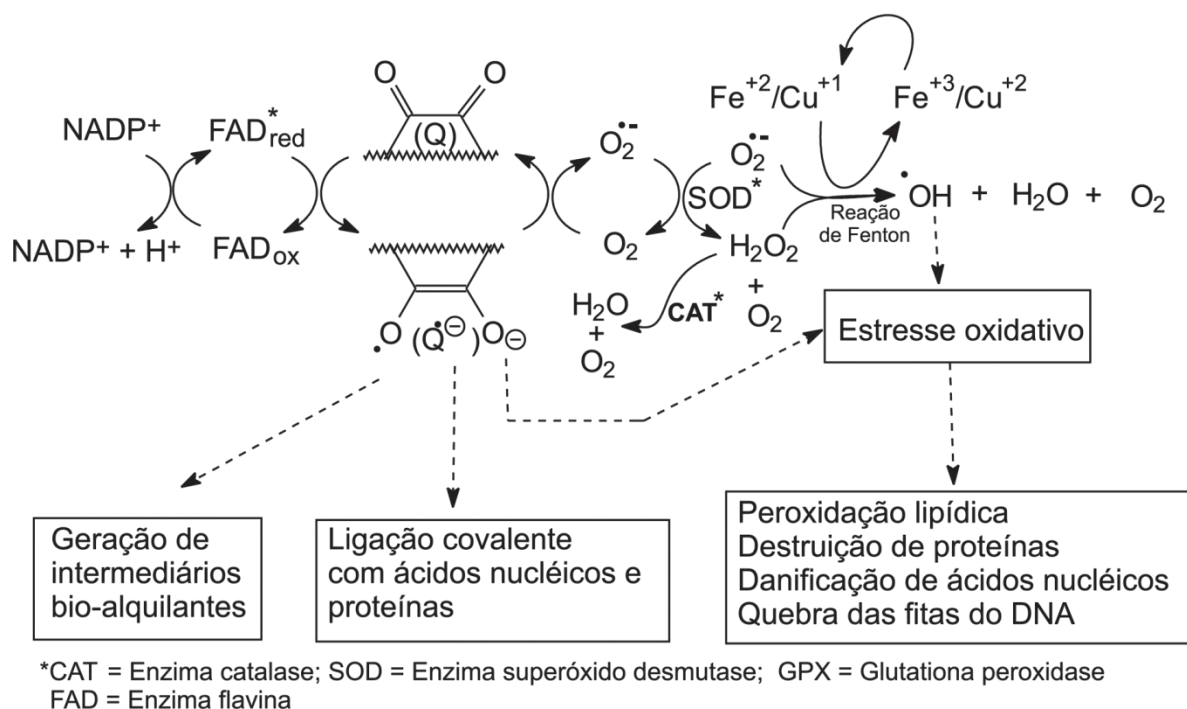
## Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Coeficientes de absorvidade molar das pirenoquinonas e pirenotetronas estudadas .....	14
<b>Tabela 4.2:</b> Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete ( $\Phi_{\Delta}$ ) para as quinonas estudadas, em solução de acetonitrila saturada de ar .....	18
<b>Tabela 4.3:</b> Valores de constantes de supressão do estado excitado triplete das pirenoquinonas e pirenotetronas estudadas por diversos supressores .....	26

## 1. Introdução

Quinonas são amplamente encontradas na natureza (Ed. R. H. Thomson, 1997; Medentsev e Akimenko, 1998) sendo formadas biogenicamente através do metabolismo oxidativo de compostos endógenos como catecolaminas, estrógenos e xenobióticos, bem como são geradas diretamente a partir de combustão incompleta de matéria orgânica, como combustíveis fósseis (Sousa *et al.*, 2015). O interesse nestas estruturas tem se intensificado devido às suas diversas atividades biológicas como antitumoral (Da Silva *et al.*, 2003; Da Silva *et al.*, 2009), anti-inflamatória (Teixeira *et al.*, 2001), e inibidora da enzima transcriptase reversa do vírus HIV-1 (Stagliano *et al.*, 2006). Também é reconhecida o papel importante de *orto*-quinonas em fotobiologia (Bruce *et al.*, 1974; Robinson e Crofts, 1983; Burie *et al.*, 1995).

Tais atividades estão associadas ao ciclo redox parcial das quinonas (Figura 1.1) que geralmente aceitam um ou dois elétrons para formar, *in situ*, o ânion radical ou o diânion correspondentes. Estas espécies podem danificar biomoléculas, como DNA e proteínas, alterando e possivelmente controlando a sua atividade biológica (Galm *et al.*, 2005; Salas *et al.*, 2008).



**Figura 1.1:** Esquema do ciclo redox parcial das quinonas em sistemas biológicos (Da Silva *et al.*, 2003).

A importância química e biológica do sistema redox das quinonas tem motivado um grande número de pesquisas no sentido de avaliar o comportamento eletroquímico do par quinona-hidroquinona. A maior parte destas investigações foi centrada na determinação da cinética de redução e nos mecanismos de abstração de hidrogênio em meio prótico e aprótico, na determinação do relacionamento entre estrutura química e potencial redox e em como a adição de espécies doadoras de prótons pode influenciar o mecanismo de eletrorredução (Gupta e Linschitz, 1997; Aguilar-Martinez *et al.*, 1999; Uno *et al.*, 2000; Macias-Ruvalcaba *et al.*, 2002).

Estruturas derivadas de pireno não são comumente encontrados na natureza, diferentemente de derivados de aromáticos menores como antraceno e naftaleno. Parte dessa baixa biodistribuição se deve à toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), que em geral estão presentes, por exemplo, nos poluentes particulados do ar e podem causar problemas respiratórios sérios, além de serem carcinogênicos (Delfino, 2002; Pandya *et al.*, 2002). Nesses HAPs podem ser incluídos os derivados contendo grupos nitro, carbonila, carboxaldeído e alquil (Draper, 1986). Apesar das indicações da toxicidade, pirenoquinonas e derivados receberam pouca atenção na literatura, sendo grande parte dos estudos focados na toxicidade de pireno e seus derivados reduzidos (White e Claxton, 2004; Crawford *et al.*, 2014).

Apesar dos poucos estudos sobre a biodisponibilidade e toxicidade das pirenoquinonas, esses compostos receberam grande atenção em estudos na área de eletroquímica e eletrônica. (Song e Zhou, 2013) Principalmente pela tendência de se substituir metais inorgânicos por materiais orgânicos em dispositivos fotoelétricos, como dispositivos fotovoltaicos, diodos emissores de luz (OLEDs) e transistores de efeito de campo. Isso se deve, em parte, ao desempenho desses compostos orgânicos ser comparável, e às vezes superior, ao dos compostos inorgânicos usados atualmente. Além disso, compostos orgânicos apresentam uma série de vantagens em relação aos compostos inorgânicos, como maior flexibilidade, leveza, variedade de cores e fácil processabilidade em larga escala (Dong *et al.*, 2012).

Particularmente, no caso dos semicondutores orgânicos, esses receberam grande atenção devido à alta processabilidade em relação aos semicondutores inorgânicos, uma vez que são mais flexíveis e mais estáveis. Muitos dos semicondutores orgânicos desenvolvidos são planares e possuem propriedades de

transferência de carga. Estruturas unidimensionais de transporte de carga podem ser desenvolvidas pela separação de grupos doadores e aceptores de elétrons, usando as interações  $\pi$ - $\pi$  de compostos aromáticos. Entretanto, não é esperada alta condutividade de estruturas de complexos de transferência de carga deste tipo (Yasutake *et al.*, 2008). Mais recentemente, alguns grupos mostraram que um complexo de transferência de carga utilizando o par quinona-hidroquinona apresentou alta eletro-condutividade devido ao fenômeno de transferência simultânea de elétron e fótons a altas pressões (Nakasuji *et al.*, 1991; Akutagawa e Saito, 1995).

A partir de 1999, diversos trabalhos estudaram a síntese e as propriedades eletroquímicas de uma série de derivados contendo grupo quinonas, como derivados de antraceno-9,10-diona, pireno-4,5-diona e pireno-4,5,9,10-tetrona. Quando suportados em polímeros, esses derivados demonstraram excelentes resultados como capacidade condutiva próxima das teóricas, alta estabilidade e alta eficiência coulômbica. Deve ser destacado também o desempenho da pireno-4,5,9,10-tetrona que manteve até 90% da sua capacidade semicondutora inicial mesmo após 500 ciclos (Song e Zhou, 2013). Adicionalmente, novos materiais baseados em cristais líquido contendo pirenoquinonas também foram descritos (Yasutake *et al.*, 2008).

Devido à necessidade em larga escala de dispositivos de armazenamento de energia para aparelhos portáteis, veículos elétricos e sistemas do tipo *smart grid*, o estudo de baterias de alta densidade de energia se tornou um tópico de grande interesse. Embora o desenvolvimento das baterias convencionais baseadas nos sistemas níquel-cádmio e chumbo-ácido tenham se aperfeiçoado, passando a se adequar para o uso em aparelhos portáteis, problemas com o descarte de baterias contendo cádmio e chumbo demonstram a necessidade de desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia (Ambrosio e Ticianelli, 2001). Uma das alternativas para essas baterias convencionais, são as baterias recarregáveis de lítio, usadas principalmente em eletrônicos, mas a sua implantação em sistemas de alta escala energética é limitada pelo catodo à base de compostos inorgânicos de inserção, que possuem baixa potência e densidade de energia (Varela *et al.*, 2002). Uma solução para esse problema foi o uso de compostos orgânicos como catodo para aumentar a eficiência dessas baterias. Compostos orgânicos carbonilados se mostraram particularmente promissores, devido à sua alta estabilidade redox, alta

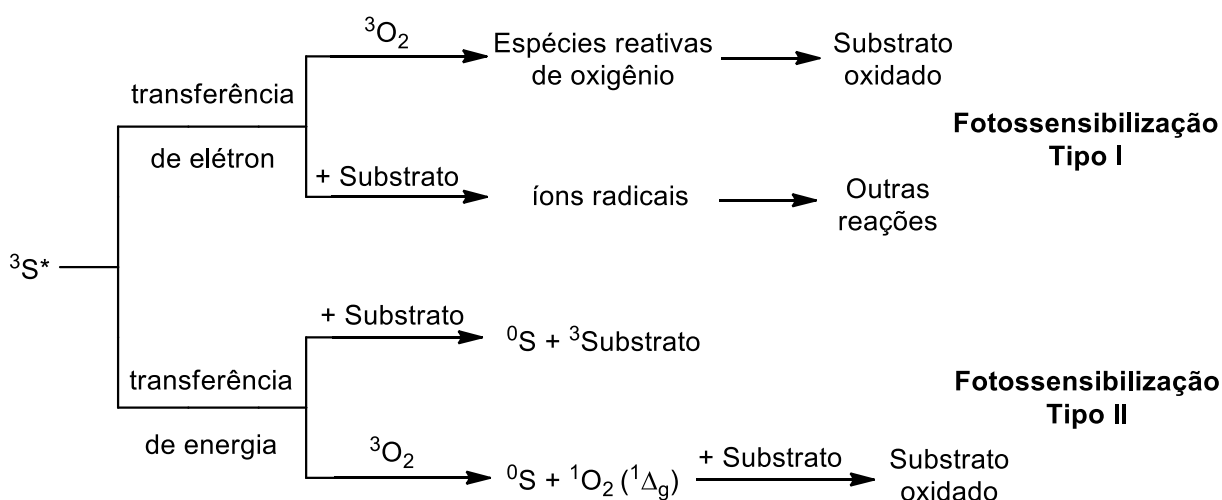
disponibilidade a partir de biomassa, baixa pegada de carbono e alta capacidade teórica, chegando a  $900 \text{ mA h g}^{-1}$ , contra  $170 \text{ mA h g}^{-1}$  dos compostos inorgânicos. Notavelmente, os eletrodos baseados em pireno-4,5,9,10-tetrona e 1,10-fenantrolina-5,6-diona apresentaram uma capacidade reversível de  $360 \text{ mA h g}^{-1}$  e um potencial médio de trabalho de  $2,74 \text{ V}$ , fornecendo um sistema de maior eficiência para as baterias de lítio. Adicionalmente, o uso desses compostos possui uma engenharia molecular de mais fácil utilização (Liang *et al.*, 2013).

Mais recentemente, o interesse farmacológico em compostos carbonilados baseados em pireno voltou a crescer, principalmente devido a estudos que mostraram que alguns compostos carbonilados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentaram atividade antitumoral (Chung *et al.*, 2007; Matsunaga *et al.*, 2008). Neste contexto, pireno-4,5-diona mostrou capacidade para causar alterações da apoptose celular e fragmentar o DNA de células do tipo HCT-116 (carcinoma colorretal) e HL-60 (leucemia promielocítica humana) com baixos valores de dose letal ( $\text{LC}_{50} < 5 \mu\text{M}$ ), o que indica a alta eficácia desses compostos (Hatae *et al.*, 2013).

Como consequência de estudos abordando as atividades farmacológicas da  $\beta$ -lapachona, uma 1,2-naftoquinona, constatou-se a importância do ciclo redox do núcleo quinonoídica no desencadeamento do estresse oxidativo. Também se observam vias biorredutivas alquilantes sobre ácidos nucleicos e/ou proteínas (Gupta e Linschitz, 1997; Galm *et al.*, 2005; Salas *et al.*, 2008), o que indica a importância do grupo quinona na atividade biológica destas estruturas. Essa estrutura *orto*-quinona também pode ser importante na atividade de pireno-4,5-diona e pireno-4,5,9,10-tetrona (Chung *et al.*, 2007).

Danos oxidativos em sistemas biológicos, acidentais ou intencionais, são a maior causa de morte celular (Martindale e Holbrook, 2002). Em particular, caminhos que levam à morte celular por apoptose ou necrose podem ser induzidos pelo uso combinado de um fármaco que pode ser fotoativado, chamado de fotossensibilizador, e de luz visível que, a princípio, não causaria danos celulares. Este processo envolve a geração de espécies reativas de oxigênio capazes de causar danos aos componentes suscetíveis da célula, tais como proteínas (Michaeli e Feitelson, 1994; 1995), lipídios (Stark, 2005) e ácidos nucleicos (Ravanat *et al.*, 2000)

Em uma reação fotossensibilizada, o sensibilizador no estado excitado, normalmente o estado tripleto, leva a processos que resultam em alterações químicas no substrato. Isto pode ocorrer via dois mecanismos conhecidos como tipo I e tipo II (Figura 1.2). No mecanismo tipo I, o estado excitado do sensibilizador reage diretamente com o substrato, produzindo um radical ou um íon radical, via abstração de H ou transferência de elétron, respectivamente. Na presença de oxigênio molecular estes radicais podem reagir produzindo outras espécies reativas de oxigênio, como radical peroxila e ânion superóxido, e produtos oxigenados. No mecanismo tipo II, o estado excitado do fotossensibilizador, particularmente um estado tripleto de tempo de vida longo, é eficientemente suprimido pelo oxigênio molecular devido à transferência de energia entre estas duas espécies, gerando oxigênio singleto e regenerando o sensibilizador no estado fundamental. Oxigênio singleto é um membro da classe geral de espécies reativas de oxigênio que acredita-se estar envolvido na maioria dos processos de foto-oxidação, particularmente em terapia fotodinâmica.



**Figura 1.2:** Mecanismo de fotossensibilização tipo I e tipo II.

A fotoquímica de quinonas vem sendo bastante investigada, inclusive em relação à capacidade de agir como fotossensibilizador (Fisher e Land, 1983; Itoh, 1995; Maruyama e Kubo, 1995; Brahmia e Richard, 2003; Gorner, 2007; De Lucas *et al.*, 2009; Gorner, 2012; De Lucas *et al.*, 2014). Isto se deve ao fato de quinonas apresentarem um alto cruzamento intersistema (Serpa e Arnaut, 2000) e

serem capazes de abstrair hidrogênio de solventes ou reagentes adicionados (supressores), normalmente a partir do estado excitado triplete, formando um radical semiquinona. De maneira similar os estados excitados triplete de quinonas, na presença de bons doadores de elétrons, como aminas, podem ser reduzidos aos ânions radicais correspondentes. A fotorredução de quinonas e seus derivados é, em geral, eficiente, tendo sido medidos rendimentos quânticos de redução por 2-propanol e trietilamina em acetonitrila (Fisher e Land, 1983; Amada *et al.*, 1996; Melvin *et al.*, 1996; Yamaji *et al.*, 1999; De Abreu *et al.*, 2002; Görner, 2004; Gorner, 2005; Bose *et al.*, 2007; De Lucas *et al.*, 2009; Gorner, 2012).

Além disso, a irradiação de *orto*-quinonas em presença de olefinas ricas em elétrons pode levar a formação de diferentes produtos devido à abstração de hidrogênio alílico ou reações de cicloadição [2+2] ou [4+2]. Na cicloadição [2+2], conhecida como reação de Paterno-Büchi, o produto formado é uma oxetana, e na cicloadição do tipo [4+2] o produto formado é uma dioxina, também conhecida como aduto de Schönberg (Belin *et al.*, 2001; Turro *et al.*, 2009). O interesse em ambos os adutos vem crescendo principalmente devido às propriedades farmacológicas, como no caso do Paclitaxel, um medicamento comercial contra o câncer baseado no Taxol, substância que apresenta uma oxetana em sua estrutura (Correa, 1995). Adicionalmente, estudos de irradiação de *orto*-quinonas com olefinas mostraram que existe a formação de dihidrodioxinas (DHDs) e que estes adutos vêm sendo utilizados para clivagem do DNA (Bendinskas *et al.*, 1998; De Lucas *et al.*, 2009).

A fotofísica e fotoquímica do pireno e seus derivados têm sido extensamente estudadas, havendo diversos estudos de fotoluminescência e eletroluminescência desses compostos tanto em solução, quanto no estado sólido, assim como funcionalizados em matrizes sólidas (Hochstrasser, 1962; Klimova, 1963; Ishii e Matsui, 1967; Avdeenko *et al.*, 1968; Birks *et al.*, 1968; Park *et al.*, 2006; Fujimoto, 2010; Zhang *et al.*, 2013; Fujii *et al.*, 2015; Pineiro *et al.*, 2015). Apesar disso, há poucas informações na literatura sobre as propriedades fotofísicas e fotoquímicas para os derivados carbonilados de pireno, bem como o uso potencial dessas propriedades para diversas aplicações, principalmente no que diz respeito à fotossensibilização, mostrando como um dos poucos estudos sobre a fotoquímica dessas estruturas que pireno-4,5-diona pode abstrair hidrogênio fotoquimicamente (De Lucas *et al.*, 2009).



## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar e estudar a reatividade dos estados excitados triplete dos derivados de pireno-4,5-diona (**1a** e **1b**) e de pireno-4,5,9,10-tetraona (**2a** e **2b**) da Figura 2.1.

### 2.2. Objetivos Específicos

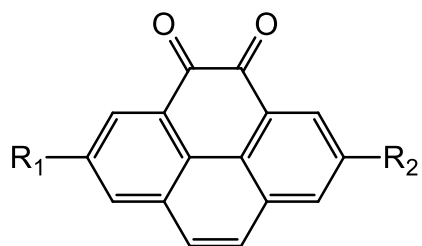
Os objetivos específicos deste trabalho são:

(a) Caracterizar por espectroscopia na região UV-Visível os derivados de pireno-4,5-diona (**1a** e **1b**) e de pireno-4,5,9,10-tetraona (**2a** e **2b**).

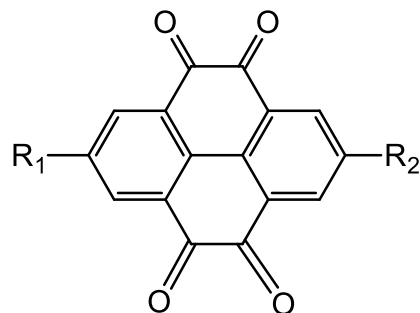
(b) Caracterizar os transientes gerados via fotólise por pulso de laser destes mesmos derivados, bem como as interações dos transientes, como o estado excitado triplete, com doadores de hidrogênio, doadores de elétron, e biomoléculas.

(c) Determinar o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para estas quinonas.

(d) Estudar a fotólise no estado estacionário destas quinonas em 2-propanol.



**1a:**  $R_1 = R_2 = H$   
**1b:**  $R_1 = R_2 = t\text{-But}$



**2a:**  $R_1 = R_2 = H$   
**2b:**  $R_1 = R_2 = t\text{-But}$

**Figura 2.1:** Estrutura das pireno-4,5-dionas (**1a** e **1b**) e de pireno-4,5,9,10-tetraonas (**2a** e **2b**) analisadas neste trabalho.

### **3. Método**

#### **3.1. Materiais**

Acetonitrila (grau espectroscópico), tolueno (grau espectroscópico), 2-propanol (grau espectroscópico), 1,4-cicloexadieno, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano (DABCO), trietilamina (TEA), indol, fenol, 4-metóxi-fenol e 4-ciano-fenol foram obtidos da Aldrich e usados como recebidos. O éster metílico do *N*-acetil triptofano (NATME) foi sintetizado conforme procedimento padrão (pf = 150-152 °C, lit=152 °C, rendimento 88% (Huang e Niemann, 1951)) .

As quinonas analisadas neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas pelo grupo do Professor Simon John Garden (IQ-UFRJ).

#### **3.2. Espectroscopia UV-VIS**

Os espectros na região do UV-Visível das cetonas foram registrados nos solventes acetonitrila, 2-propanol e tolueno. Estes experimentos foram realizados em um espectrofotômetro UV-VIS, modelo UV-2450 Shimadzu.

Os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foram obtidos em acetonitrila e tolueno a partir de espectros de absorção em diversas concentrações ( $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), de modo a obter valores de absorbância no máximo de absorção entre 0,1 e 1,0. A partir dos valores de absorção obtidos nos respectivos máximos em cada comprimento de onda, foi gerado um gráfico de absorção X concentração (mol L<sup>-1</sup>), e através da Lei de Lambert-Beer os coeficientes de absorvidade molar foram obtidos (Turro *et al.*, 2009).

#### **3.3. Fotólise por pulso de laser (FPL)**

As análises de FPL foram realizadas em um equipamento da Luz Chem, modelo LFP 112/112, utilizando o terceiro harmônico ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) de um Laser Nd/YAG, Quantel, modelo Brilliant B. As amostras (3 ml de soluções com absorção ~0,5 em 355nm) foram colocadas em cubetas 10x10 mm de quartzo Suprasil e foram desoxigenadas através de passagem de argônio por trinta minutos.

Para os ensaios de supressão foram adicionadas às soluções das cetonas, alíquotas de soluções de concentrações conhecidas (entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) dos supressores: 2-propanol, 1,4-cicloexadieno, DABCO, TEA, indol, NATME, fenol, 4-metóxi-fenol e 4-ciano-fenol.

### **3.4. Determinação de formação de oxigênio singlete**

O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete foi determinado pelo monitoramento da fosforescência de soluções aeradas em acetonitrila com absorção a 355 nm opticamente equivalentes ( $A = 0,3$ ) das amostras em relação à solução de um padrão conhecido (perinaftenona,  $\Phi_{\Delta} = 1$  (Nonell *et al.*, 1993)). Estas medidas foram feitas no Fluorímetro FS920 da Edinburgh Instruments acoplado a um detector de oxigênio singlete (fotomultiplicadora da Hamamutsu no infravermelho). O valor do rendimento quântico de formação de oxigênio singlete foi determinado a partir da inclinação de gráficos de intensidade do sinal de fosforescência em 1270 nm versus intensidade da luz de excitação (laser pulsado Nd:YAG 355nm, modelo 1HP-355-50), utilizando filtros de densidade neutra, e comparados com o padrão.

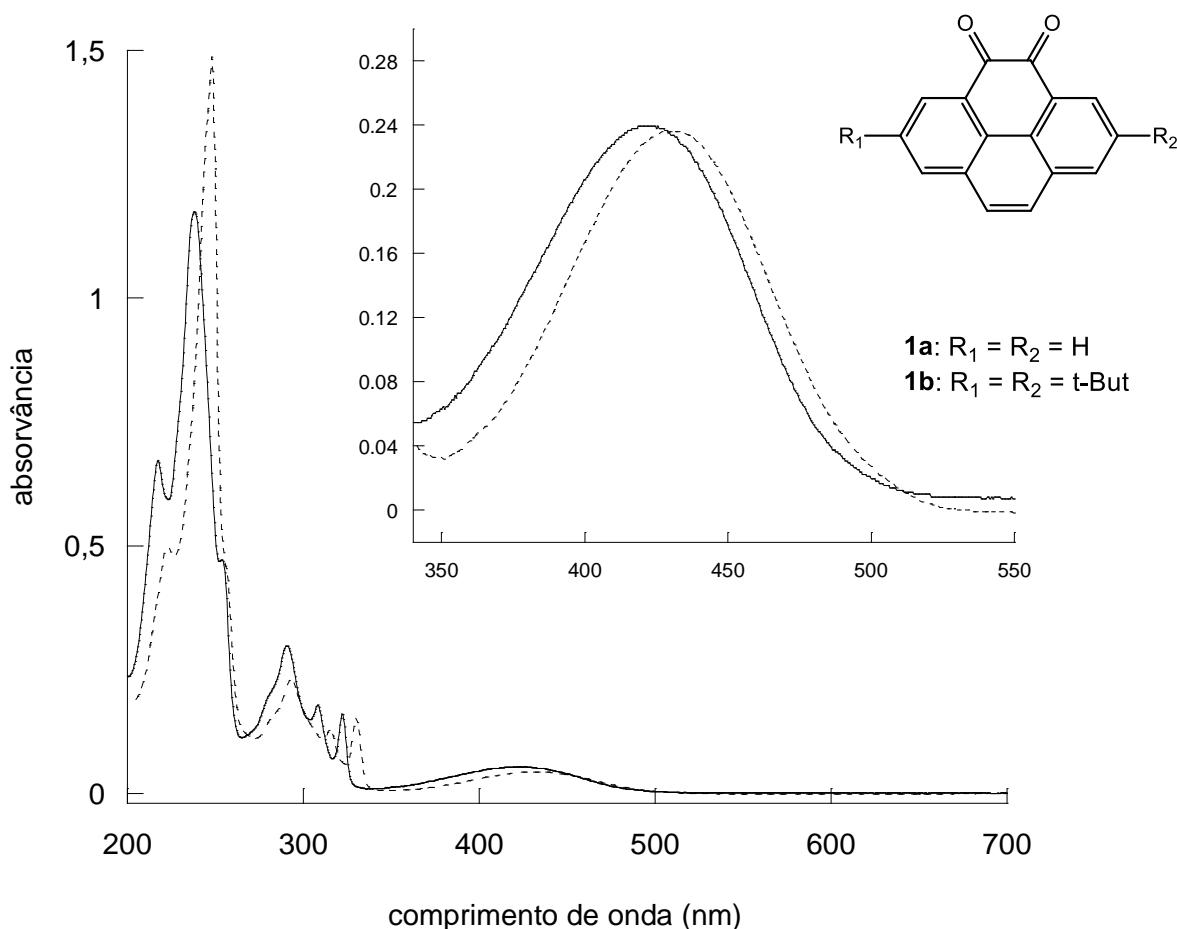
### **3.5. Fotólise em Estado Estacionário**

Foram realizadas irradiações contínuas de soluções desoxigenadas, por passagem de argônio durante 30 minutos, das cetonas em acetonitrila e 2-propanol. As soluções foram preparadas de modo a se obter absorção de 0,2 na banda de menor energia. Os experimentos foram realizados em um fotoreator TE-383 da Tecnal, utilizando 16 lâmpadas fluorescentes de 6W. A fotorredução foi acompanhada pela observação do espectro de absorção de todos os compostos na região de 350 a 650 nm. A fotorredução dos compostos foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Visível em diferentes intervalos de tempo de irradiação.

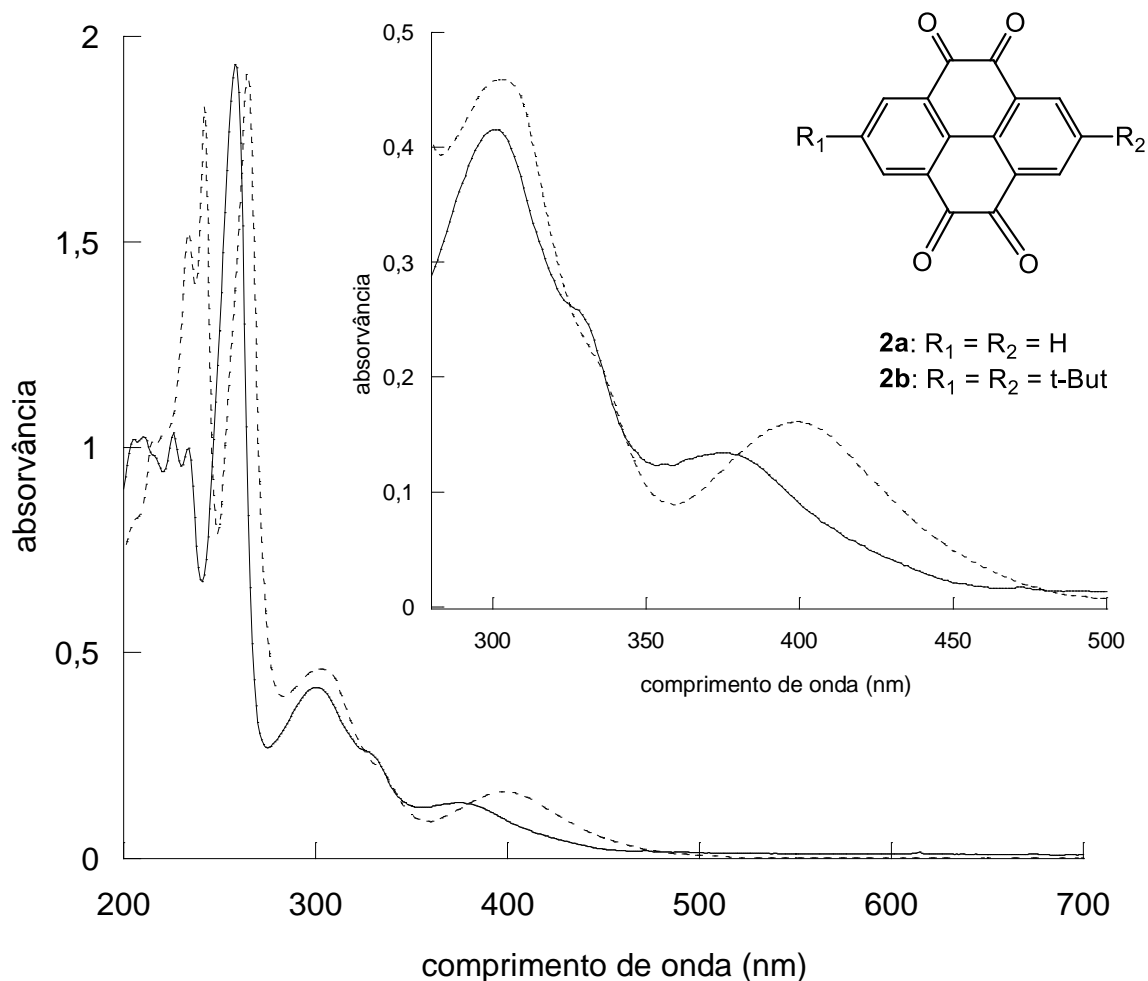
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Os espectros de absorção dos compostos estudados apresentam diferenças entre as estruturas com e sem o grupo *tert*-butil. Os espectros em acetonitrila de **1a** e **1b** (Figura 4.1) apresentam um deslocamento de 7 nm para menor energia quando se adiciona o grupo *tert*-butil. Esse comportamento também é observado, ainda com mais intensidade, nos espectros de **2a** e **2b** em acetonitrila, apresentando um deslocamento de 23 nm (Figura 4.2). Esse fenômeno ocorre devido ao *tert*-butil ser um grupo doador de elétrons, facilitando a interação dos elétrons n do estado fundamental com os elétrons  $\pi$  do anel aromático, estabilizando o orbital antiligante  $\pi^*$ , diminuindo sua energia e provocando um efeito batocrômico.

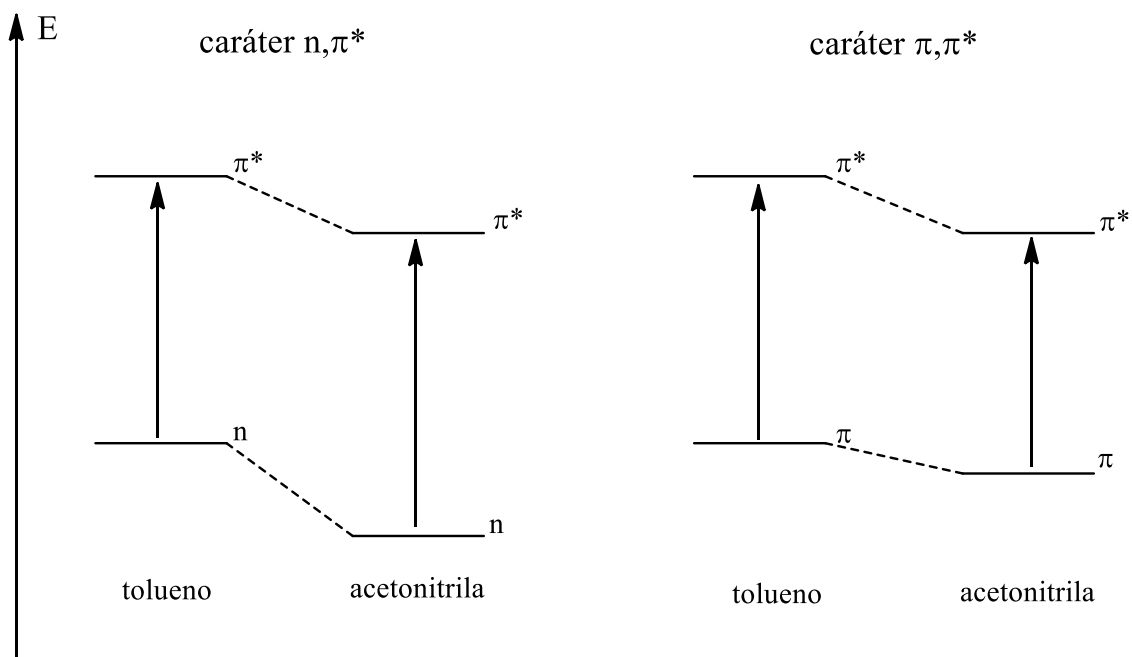


**Figura 4.1:** Espectro de absorção na região do UV-Visível de **1a** (—) e **1b** (---) em acetonitrila ( $\sim 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Anexo: Ampliação da região de menor energia.

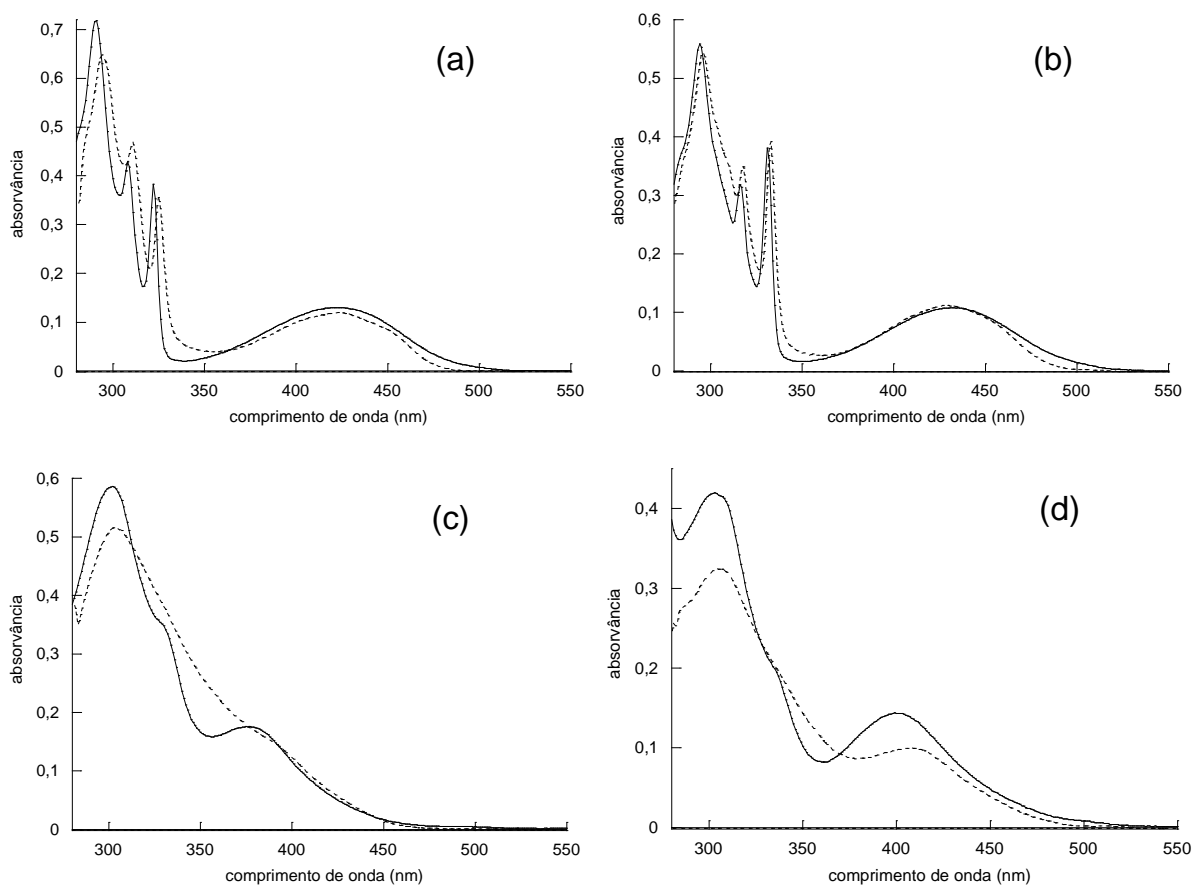


**Figura 4.2:** Espectro de absorção na região do UV-Visível de **2a** (—) e **2b** (---) em acetonitrila ( $\sim 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>). Anexo: Ampliação da região de menor energia.

Adicionalmente, foi observado para todos os compostos um efeito solvatocrômico do tipo hipsocrômico, ou seja, um efeito de deslocamento da absorção para maior energia, para as bandas na região de 350-450 nm, quando comparada a absorção em acetonitrila em relação ao tolueno (Figura 4.4). Isso ocorre, pois a acetonitrila, que possui maior constante dielétrica, interage melhor com estados mais polares, estabilizando esses estados. Assim, para ocorrer um efeito hipsocrômico, o estado fundamental deve ser mais polar que o estado excitado, o que ocorre quando o estado fundamental possui caráter n, como pode ser observado na Figura 4.3. Desta forma, o caráter da primeira transição eletrônica  $S_0 \rightarrow S_1$  é consistente com um caráter do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ .



**Figura 4.3:** Esquema do efeito do solvente nos estados fundamental e excitado em acetonitrila e tolueno.



**Figura 4.4:** Espectro de absorção na região do UV-Visível de **1a** (a), **1b** (b), **2a** (c) e **2b** (d) em acetonitrila (—) e tolueno (----).

Os coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) das quinonas estudadas foram obtidos em acetonitrila e tolueno, embora em comprimentos de onda menores, abaixo de 280 nm, o tolueno começa a absorver, e como consequência, as bandas de maior energia não são observadas. Os valores obtidos para a banda de menor energia, ao redor de 350-400 nm, estão na ordem de  $10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ , o que concorda com os valores de coeficiente de absorção de cetonas aromáticas similares, como antraquinona e naftoquinona (Murov *et al.*, 1993). Os valores obtidos para todos os comprimentos de onda estão na tabela 4.1.

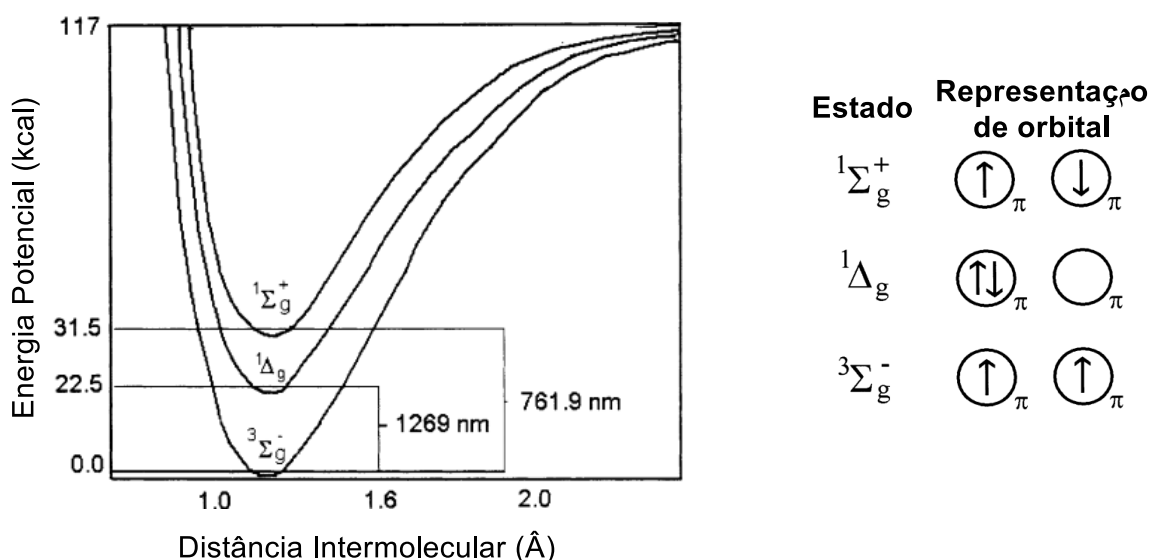
**Tabela 4.1:** Coeficientes de absorvidade molar das pirenoquinonas e pirenotetronas estudadas

	Acetonitrila		Tolueno	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b>1a</b>	421	$2205 \pm 140$	423	2331
	322	$6478 \pm 561$	324	7127
	290	$12068 \pm 1335$	--	--
	238	$51605 \pm 3594$	--	--
<b>1b</b>	428	$3297 \pm 277$	428	2475
	330	$11197 \pm 893$	332	8745
	293	$16649 \pm 1323$	--	--
	248	$92796 \pm 2276$	--	--
<b>2a</b>	375	$3939 \pm 183$	--	--
	302	$11714 \pm 377$	304	10162
	258	$46306 \pm 2882$	--	--
	226	$24559 \pm 1522$	--	--
<b>2b</b>	398	$3039 \pm 147$	406	2744
	302	$8547 \pm 560$	305	8111
	265	$35283 \pm 1380$	--	--
	234	$27337 \pm 1627$	--	--



## 4.2. Formação de oxigênio singlete

O oxigênio molecular ( $^3\Sigma_g^-$ ), triplete em seu estado fundamental, possui dois estados excitados singlete de baixa energia, o  $^1\Delta_g$  (95 kJ) e o  $^1\Sigma_g^+$  (158 kJ). A configuração eletrônica desses estados difere entre si somente pela estrutura do orbital  $\pi$ -antiligante (Figura 4.5).



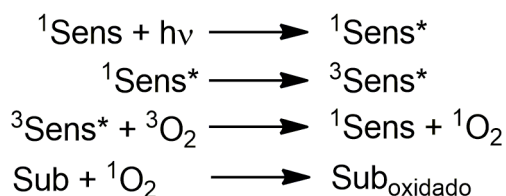
**Figura 4.5:** Gráfico representativo de energia potencial para as espécies de oxigênio (esquerda). Representação da estrutura eletrônica dos estados do oxigênio (direita).

A transição do estado  $^1\Delta_g$  para o estado fundamental  $^1\Sigma_g^+$  é proibida por spin, desta forma este estado o  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) é uma espécie que apresenta um tempo de meia vida relativamente longo. O segundo estado singlete, o  $^1O_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ), no entanto apresentam tempo de vida curto, pois a transição para o estado  $^1\Delta_g$  é permitida, e desta forma o estado  $^1\Sigma_g^+$  decai rapidamente. Essa diferença de estabilidade pode ser confirmada através dos tempos de vida de emissão destas espécies em fase gasosa, 45 min para o  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) e 7-12s para o  $^1O_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ), e em solução,  $10^{-6} - 10^{-3}$ s para o  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) e  $10^{-11} - 10^{-9}$  s para o  $^1O_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ). Devido a metaestabilidade do estado  $^1\Delta_g$ , é possível observar a transição  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  com uma emissão centrada em 1268,7 nm, apesar da proibição por spin e simetria (Derosa e Crutchley, 2002).

Devido a sua alta eletrofilicidade, o oxigênio singlete,  $^1O_2$  ( $^1\Delta_g$ ), é capaz de oxidar fenóis, sulfetos e aminas. A reação de oxigênio singlete com fenóis resulta na

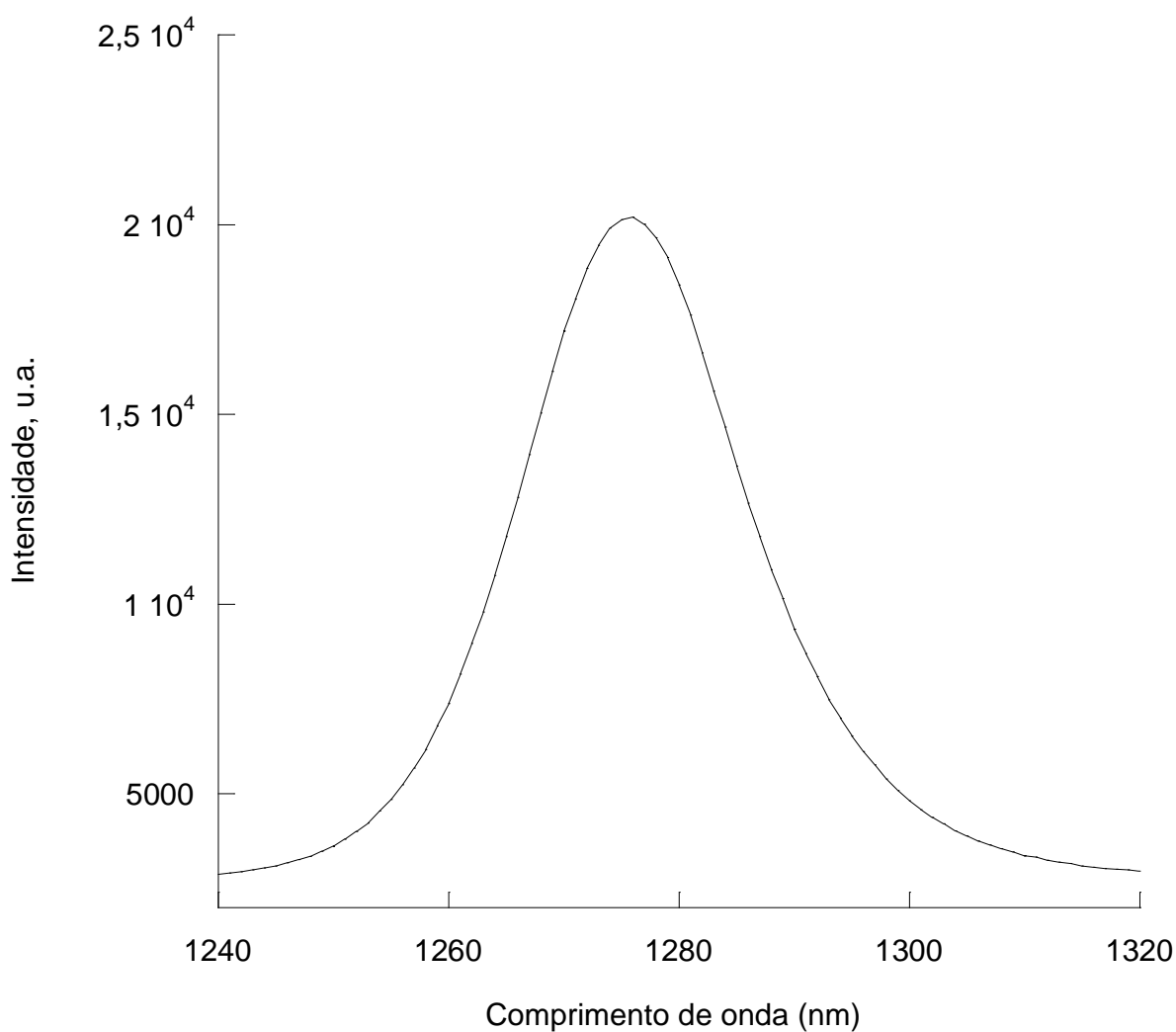
formação de hidroperóxidos, que podem sofrer desidratação para formar benzoquinonas (Derosa e Crutchley, 2002). A oxidação de sulfetos geralmente leva a formação de sulfóxidos, enquanto dissulfetos em geral formam dissulfonatos (Adams e Willson, 1969). Aminas com baixo potencial de oxidação também podem ser oxidadas pelo oxigênio singlete, provavelmente via um intermediário de transferência de carga (Rånby e Rabek, 1978). Estas reações podem ser particularmente interessantes em sistemas biológicos, uma vez que essa espécie pode fotooxidar uma série de compostos e biomoléculas, como citado na introdução deste trabalho.

O oxigênio singlete pode ser formado a partir de transferência de energia por um doador adequado, em geral um fotossensibilizador que atinge o estado excitado triplete eficientemente. Em geral o fotossensibilizador ao absorver luz vai para o estado excitado, em seguida esse estado excitado sofre um cruzamento inter-sistema (CIS) para o estado excitado triplete, que então transfere energia para o oxigênio molecular ( $^3\Sigma_g^-$ ), gerando o oxigênio singlete ( $^1\Delta_g$ ), o oxigênio singlete pode então oxidar um substrato num processo conhecido como fotossensibilização tipo II, conforme ilustra a Figura 4.6.



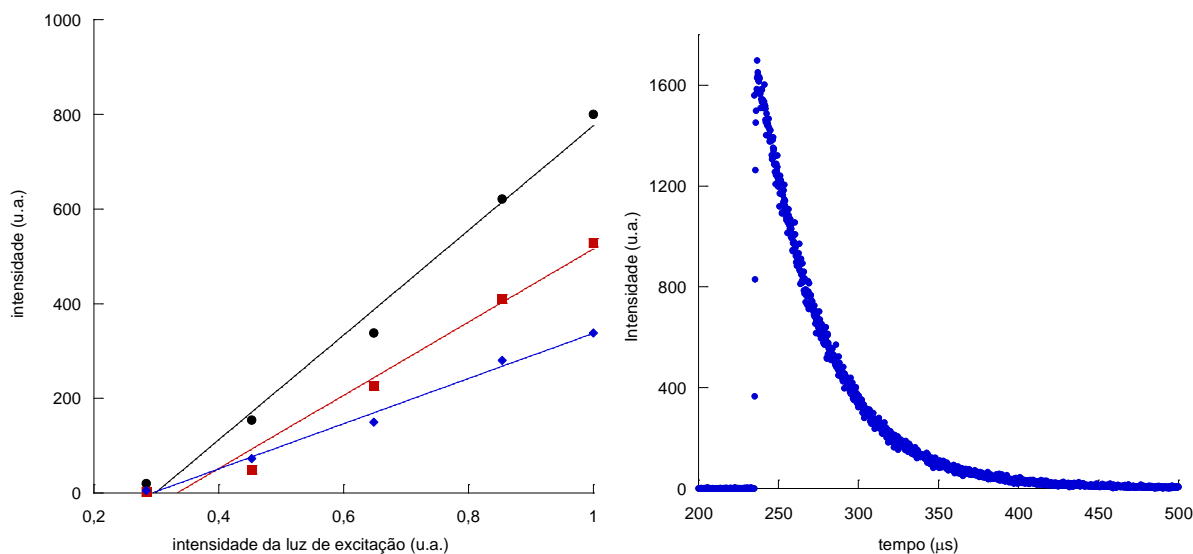
**Figura 4.6:** Esquema da fotossensibilização tipo II

Um dos métodos para determinar a formação de oxigênio singlete é monitorando sua emissão de fosforescência no infravermelho próximo. Uma pequena fração das moléculas de  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) decaem emitindo uma fraca fosforescência centrada em 1272 nm, e o monitoramento desta emissão é o método mais direto e preciso para sua detecção. Experimentos utilizando esse método revelaram que todas as quinonas estudadas, em presença de oxigênio, foram capazes de sensibilizar o oxigênio molecular gerando o oxigênio singlete. A figura 4.7 mostra um exemplo representativo para a quinona **1a**.



**Figura 4.7:** Espectro da fosforescência do  $^1\text{O}_2$  de uma solução de **1a** em acetonitrila ( $A_{355} = 0,3$ ).

O rendimento quântico de formação de oxigênio singleto ( $\Phi_{\Delta}$ ) foi determinado por um ajuste linear entre a intensidade da fosforescência do oxigênio singleto contra a intensidade da luz de excitação, comparando com perinaftenona (Figura 4.8). Os valores foram calculados e são apresentados na tabela 4.2.



**Figura 4.8:** Ajuste linear entre a intensidade da fosforescência do oxigênio singlete contra a intensidade da luz de excitação para perinafteno (●), **1a** (■) e **2a** (◆) em soluções de acetonitrila (esquerda). Decaimento do sinal de fosforescência do  $^1\text{O}_2$  monitorado em 1270 nm (direita).

**Tabela 4.2:** Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete ( $\Phi_\Delta$ ) para as quinonas estudadas, em solução de acetonitrila aerada.

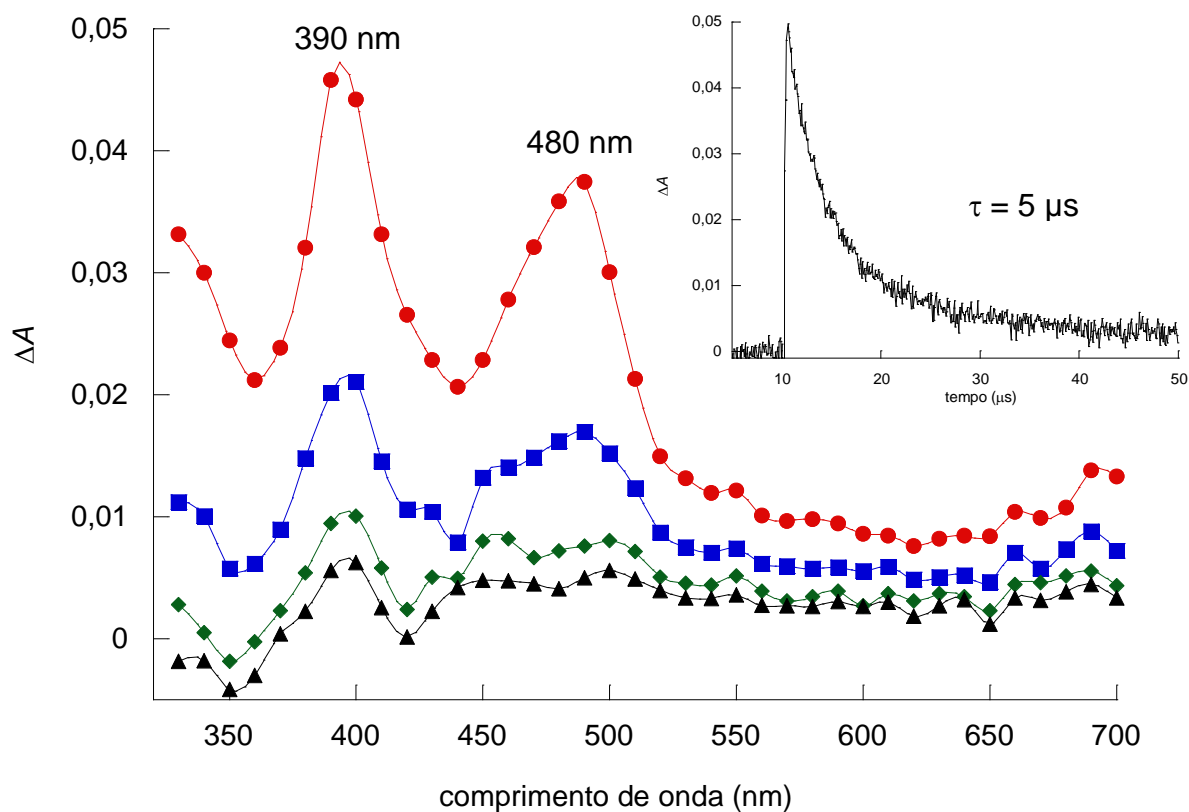
	1 <sup>a</sup>	1b	2a	2b
$\Phi_\Delta$	0,77	0,75	0,55	0,91

### 4.3. Fotólise por pulso de laser (FLP)

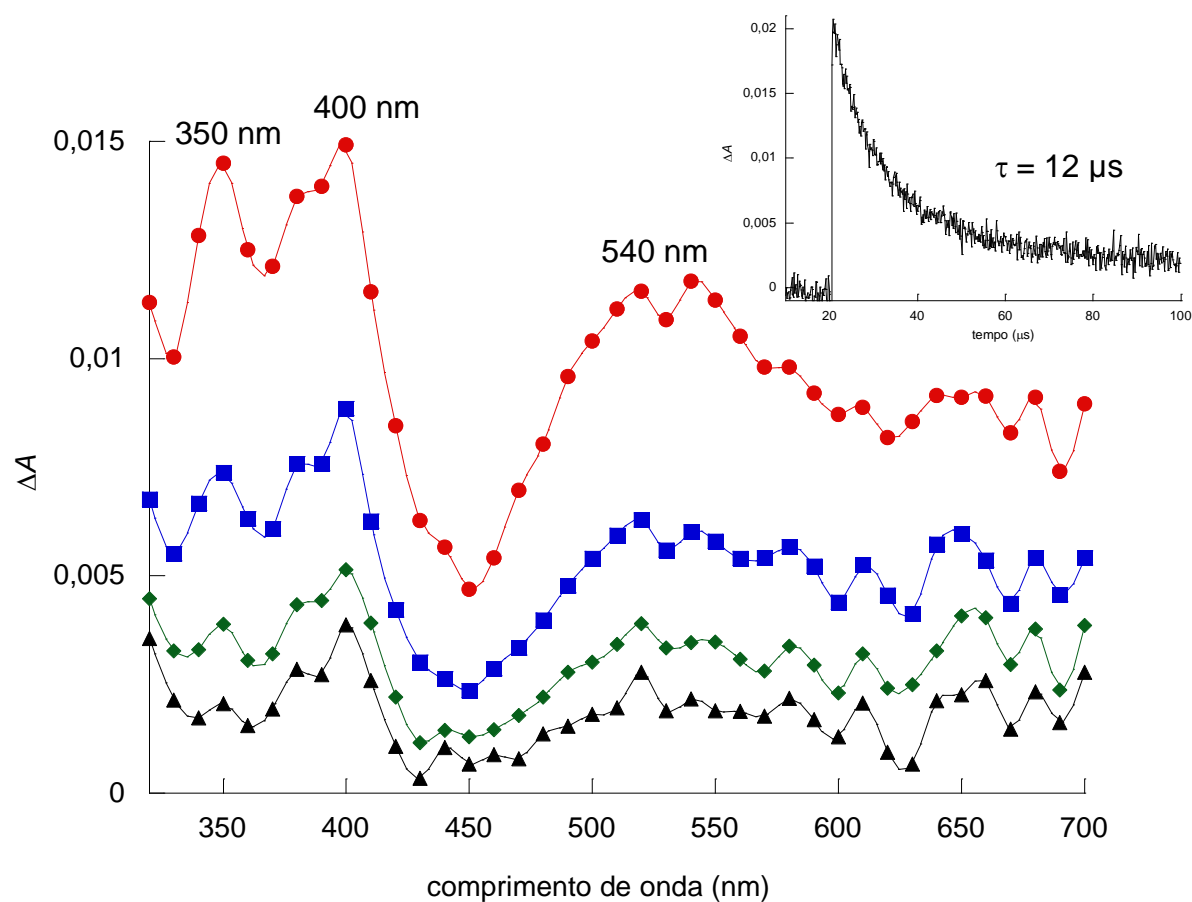
A fotólise por pulso de laser (FLP) é uma técnica amplamente utilizada no estudo de espécies de tempo de vida curto, geradas a partir da absorção de luz, comumente chamadas transientes, como, por exemplo, estados triplete, radicais, íon radicais, entre outros. Esse método consiste na excitação usando um laser de alta intensidade, gerando assim uma alta concentração de transientes, que podem então ser monitorados espectroscopicamente.

Existem dois modos de análise, um espectroscópico e um cinético. No modo espectroscópico se obtêm o espectro de absorção do transiente numa faixa de comprimento de onda à um determinando tempo após a excitação. Em geral a faixa de trabalho varia entre 300 e 700 nm. No modo cinético é possível analisar o decaimento das espécies em determinado comprimento de onda.

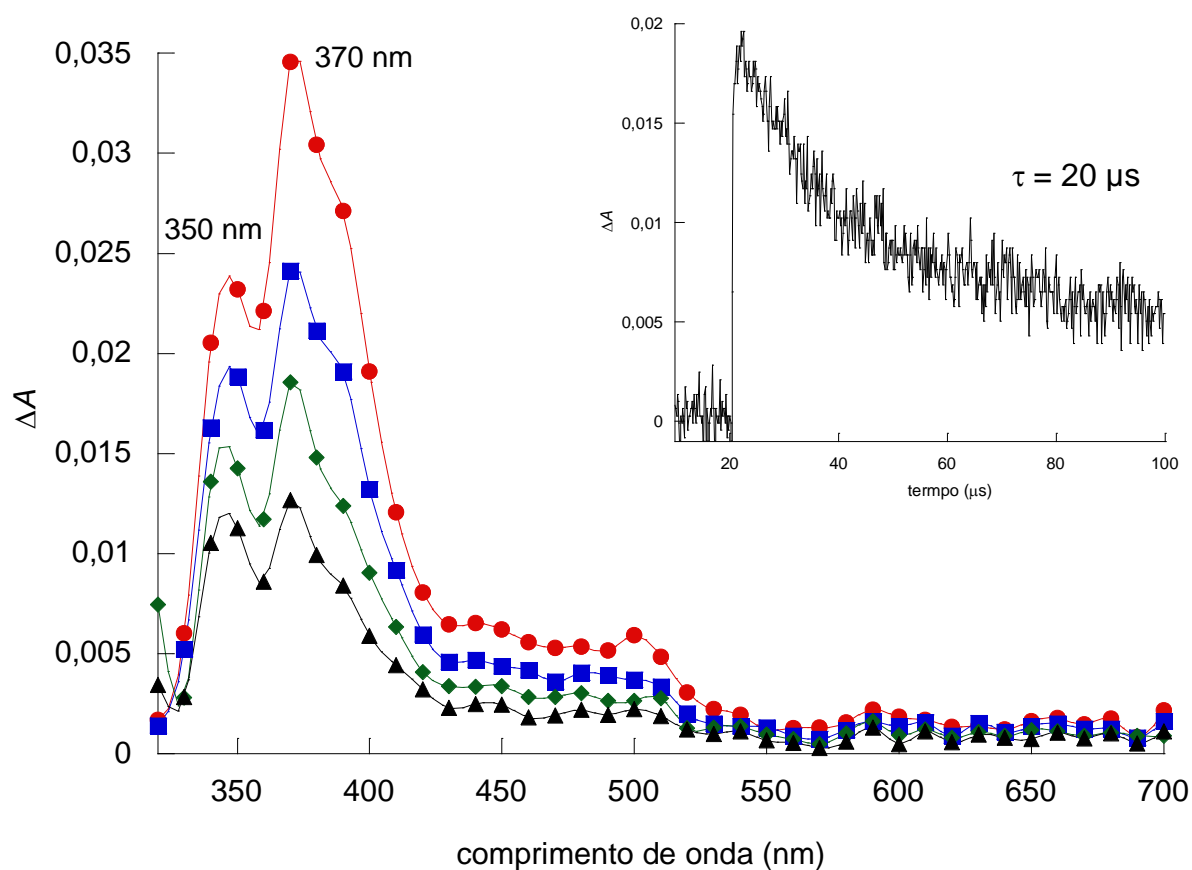
Experimentos de FPL de amostras desoxigenadas dos compostos estudados em acetonitrila, usando comprimento de onda de excitação de 355 nm ou 266 nm, levaram à formação de um transiente com absorções bem distintas. Para **1a** foi possível observar duas bandas com máximos em 390 nm e 480 nm e tempo de vida em torno de 5  $\mu$ s (Figura 4.9), similar ao espectro publicado na literatura (De Lucas *et al.*, 2009). Para **1b** o espectro observado mostrou bandas de absorção com máximos em 350 nm, 400 nm e 540 nm, todas as bandas com tempo de vida em torno de 12  $\mu$ s (Figura 4.10). Para **2a** o espectro observado mostrou bandas com máximos em 350 nm e 370 nm, além de uma banda de baixa absorção na região de 500 nm, todas as bandas com tempo de vida em torno de 20  $\mu$ s (Figura 4.11). Finalmente, para **2b** foi possível observar uma banda com máximo em 390 nm, com um ombro em 350 nm, ambas com tempo de vida em torno de 6  $\mu$ s, além de uma absorção na região de 700 nm, também com tempo de vida em torno de 5  $\mu$ s (Figura 4.12).



**Figura 4.9:** Espectro de absorção do transiente gerado em 4,32  $\mu$ s (vermelho), 10,7  $\mu$ s (azul), 24,6  $\mu$ s (verde) e 34,9  $\mu$ s (preto) após excitação (355 nm) de **1a** em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 490 nm.

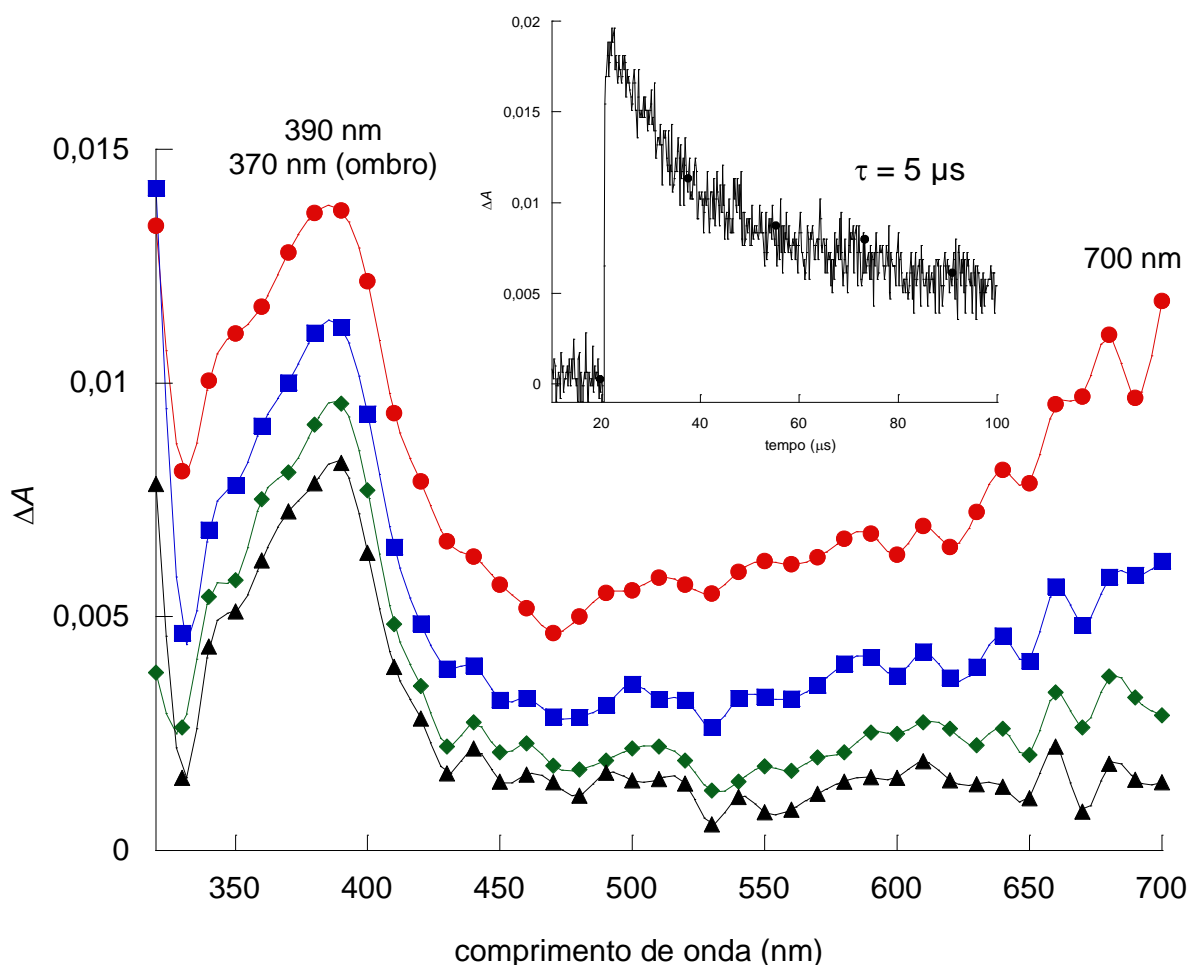


**Figura 4.10:** Espectro de absorção do transiente gerado em 7,84  $\mu$ s (vermelho), 21,4  $\mu$ s (azul), 38,6  $\mu$ s (verde) e 66,4  $\mu$ s (preto) após excitação (355 nm) de **1b** em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 540 nm.



**Figura 4.11:** Espectro de absorção do transiente gerado em 8,96  $\mu\text{s}$  (vermelho), 18,7  $\mu\text{s}$  (azul), 35,7  $\mu\text{s}$  (verde) e 72,8  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **2a** em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 370 nm.

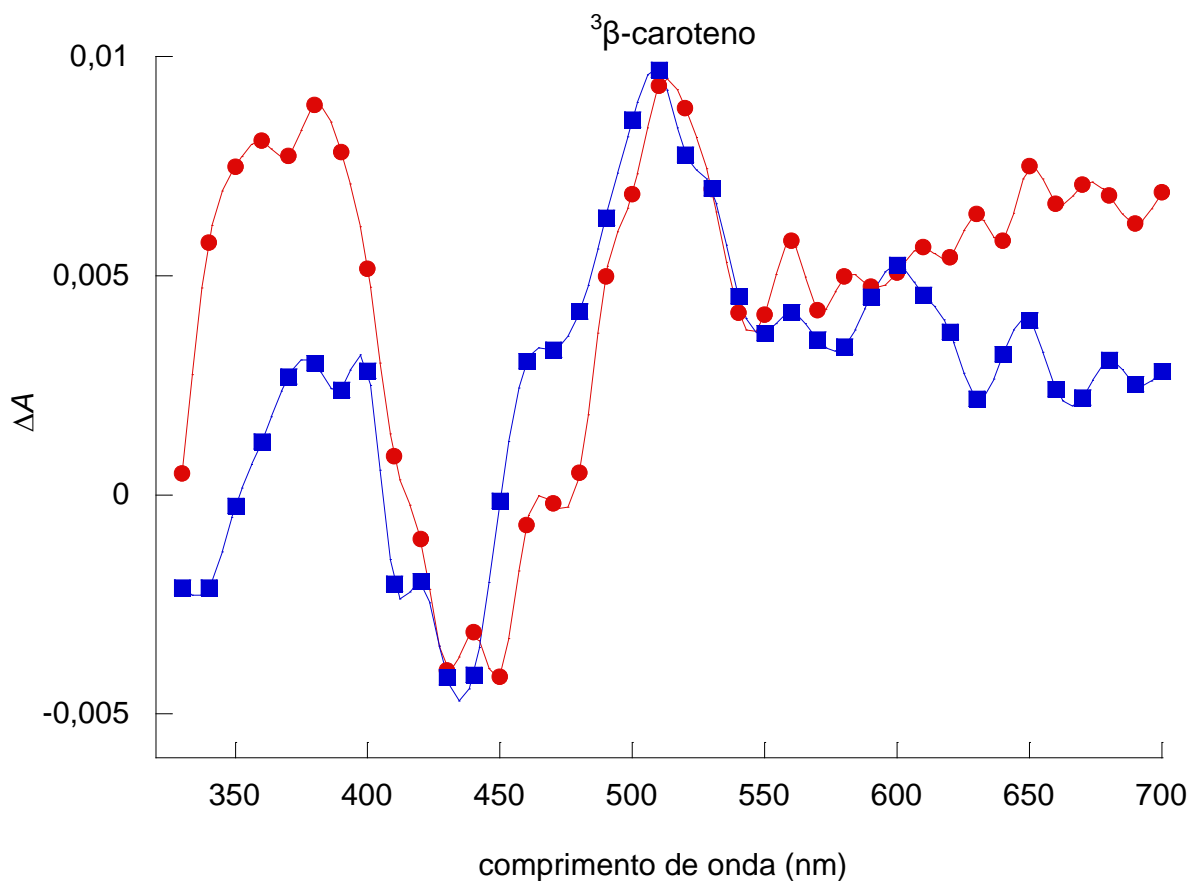




**Figura 4.12:** Espectro de absorção do transiente gerado em 8,96  $\mu\text{s}$  (vermelho), 18,7  $\mu\text{s}$  (azul), 34,9  $\mu\text{s}$  (verde) e 72,8  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **2b** em acetonitrila. Anexo: Traço cinético obtido em 370 nm.

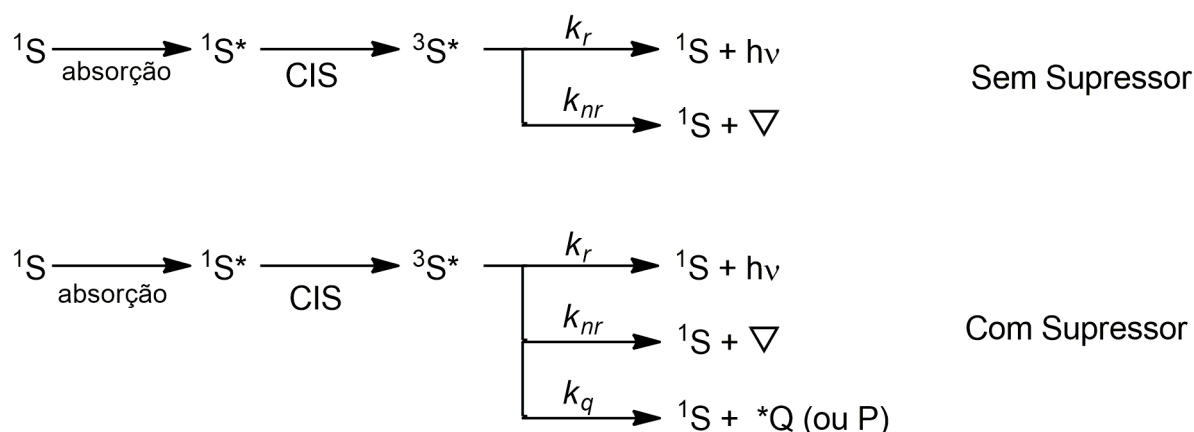
Os transientes formados para todas as cetonas foram suprimidas por oxigênio molecular, enquanto na presença de  $\beta$ -caroteno foi observado a formação de uma banda em 520 nm, correspondente a banda característica do estado triplete do  $\beta$ -caroteno, assim como o desaparecimento das bandas de absorção dos transientes gerados pelas cetonas. A Figura 4.13 mostra um exemplo representativo para as cetonas **1b** e **2b**. O  $\beta$ -caroteno apresenta um rendimento quântico de cruzamento entre sistema igual à zero, assim a única maneira do seu triplete ser gerado é via transferência de energia triplete-triplete. De maneira semelhante, o oxigênio molecular, triplete no estado fundamental, atua como supressor do estado triplete via

transferência de energia triplete-triplete. Desta forma, esses resultados indicam que o transiente gerado pela excitação das amostras é o estado triplete correspondente das cetonas.



**Figura 4.13:** Espectro de absorção obtido por FPL na presença de  $\beta$ -caroteno para **1b** (azul) e **2b** (vermelho).

A técnica de FLP também é utilizada para estudar mecanismos de reação através do monitoramento do transiente gerado após a excitação da amostra. A adição de um reagente, chamado supressor, irá introduzir um novo mecanismo de desativação do estado excitado triplete gerado, podendo formar novos transientes ou produtos. Desta forma, o que se observa é a diminuição do tempo de vida aparente do transiente com a adição de diferentes concentrações do supressor, resultado deste novo canal de desativação. Esse mecanismo está ilustrado na Figura 4.14.



**Figura 4.14:** Mecanismos de desativação do estado triplete na ausência e presença de um supressor, sendo S o sensibilizador, Q o supressor, P os produtos,  $k_r$  a constante para processos radiativos,  $k_{nr}$  a constante para processos não radiativos, e  $k_q$  a constante de supressão.

Os supressores de estado triplete de cetonas utilizados neste trabalho incluem doadores de hidrogênio, como 2-propanol e 1,4-cicloexadieno, e doadores de elétron, como aminas e fenóis, em um processo de fotorredução dessas quinonas. Neste caso, se observa uma variação da constante de decaimento ( $k_{obs}$ ) com a variação da concentração do supressor ( $[S]$ ). A equação de Stern-Volmer (Equação 4.1) prevê uma dependência linear entre a constante de decaimento ( $k_{obs}$ ) e a concentração de supressor, tendo como coeficiente angular a constante de supressão ( $k_q$ ) e como coeficiente linear a constante observada na ausência de supressor ( $k_0$ ).

$$k_{obs} = k_0 + k_q[S] \quad \text{Equação 4.1}$$

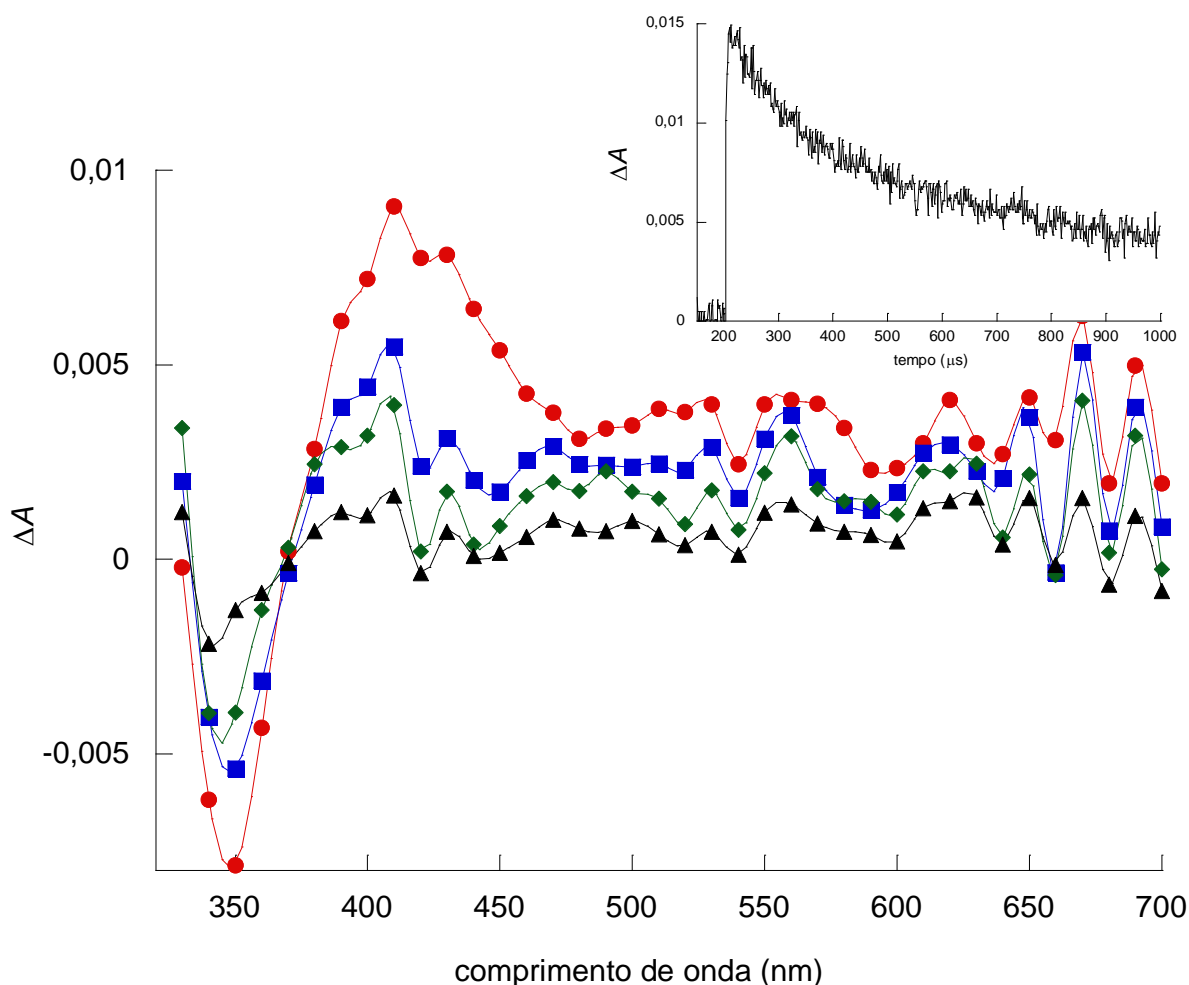
A tabela 4.3 mostra as constantes de velocidade de supressão das quinonas **1a-b** e **2a-b** por diferentes supressores, obtidas a partir da equação de Stern-Volmer.

**Tabela 4.3:** Valores de constantes de supressão do estado excitado triplete das pirenoquinonas e pirenotetronas estudadas por diversos supressores

	$k_q$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
	1a	1b	2a	2b
2-propanol	9,6 x10 <sup>6</sup>	3,1 x10 <sup>7</sup>	8,3 x10 <sup>6</sup>	i.d.
1,4-cicloexadieno	9,5 x10 <sup>6</sup>	1,8 x10 <sup>7</sup>	7,1 x10 <sup>6</sup>	1,1 x10 <sup>7</sup>
Indol	4,2 x10 <sup>9</sup>	6,3 x10 <sup>9</sup>	5,1 x10 <sup>9</sup>	8,4 x10 <sup>9</sup>
NATME	6,4 x10 <sup>9</sup>	3,7 x10 <sup>9</sup>	4,0 x10 <sup>9</sup>	5,9 x10 <sup>9</sup>
Fenol	2,8 x10 <sup>9</sup>	9,4 x10 <sup>8</sup>	4,9 x10 <sup>8</sup>	1,2 x10 <sup>9</sup>
		2,5 x10 <sup>9a</sup>		5,6 x10 <sup>9a</sup>
		1,6 x10 <sup>9b</sup>		4,7 x10 <sup>9b</sup>
4-OMe-fenol	5,1 x10 <sup>9</sup>	3,9 x10 <sup>10</sup>	3,3 x10 <sup>9</sup>	4,3 x10 <sup>9</sup>
4-CN-fenol	8,1 x10 <sup>8</sup>	8,1 x10 <sup>8</sup>	1,7 x10 <sup>8</sup>	7,9 x10 <sup>8</sup>
DABCO	1,1 x10 <sup>9</sup>	7,5 x10 <sup>9</sup>	1,2 x10 <sup>9</sup>	2,4 x10 <sup>9</sup>
TEA	1,7 x10 <sup>10</sup>	3,3 x10 <sup>10</sup>	1,9 x10 <sup>10</sup>	4,5 x10 <sup>10</sup>

<sup>a</sup>ACN/H<sub>2</sub>O 9:1. <sup>b</sup>ACN/D<sub>2</sub>O 9:1

Em alguns casos a adição de um supressor leva, além da diminuição do tempo de vida do sensibilizador, à formação de um novo transiente que também pode ser detectado por FLP. Em geral esses transientes formados apresentam um tempo de vida mais longo quando comparado com o fotossensibilizador. Este caso é o que ocorre na supressão de cetonas por doadores de hidrogênio, por exemplo, onde se têm a formação dos radicais cetilas correspondentes.

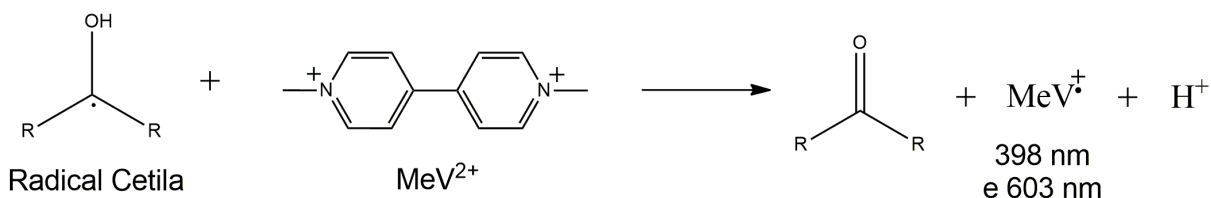


**Figura 4.15:** Espectro de absorção do transiente gerado em 138  $\mu$ s (vermelho), 304  $\mu$ s (azul), 493  $\mu$ s (verde) e 746  $\mu$ s (preto) após excitação (355 nm) de **1a** em 2-propanol. Anexo: Traço cinético obtido em 400 nm.

Os espectros de absorção dos transientes gerados por FPL para todas as quinonas em 2-propanol se mostraram diferentes daqueles observados em acetonitrila. Os espectros foram obtidos após um longo tempo de decaimento, quando o estado triplete excitado de cada um dos respectivos compostos já havia decaído completamente, e apresentaram uma nova banda em torno de 400 nm, como pode ser observado no espectro de **2a** em 2-propanol (figura 4.15). Os espectros obtidos para as outras cetonas estudadas estão na figura A3 do anexo. O traço cinético obtido para o máximo de absorção desse novo transiente mostra que o tempo de meia vida desta nova espécie é pelo menos 10 vezes maior, em torno de 50-100  $\mu$ s, se comparado com o transiente triplete (anexo figura 4.14). As constantes de supressão, obtidas utilizando o gráfico de Stern-Volmer, por 2-

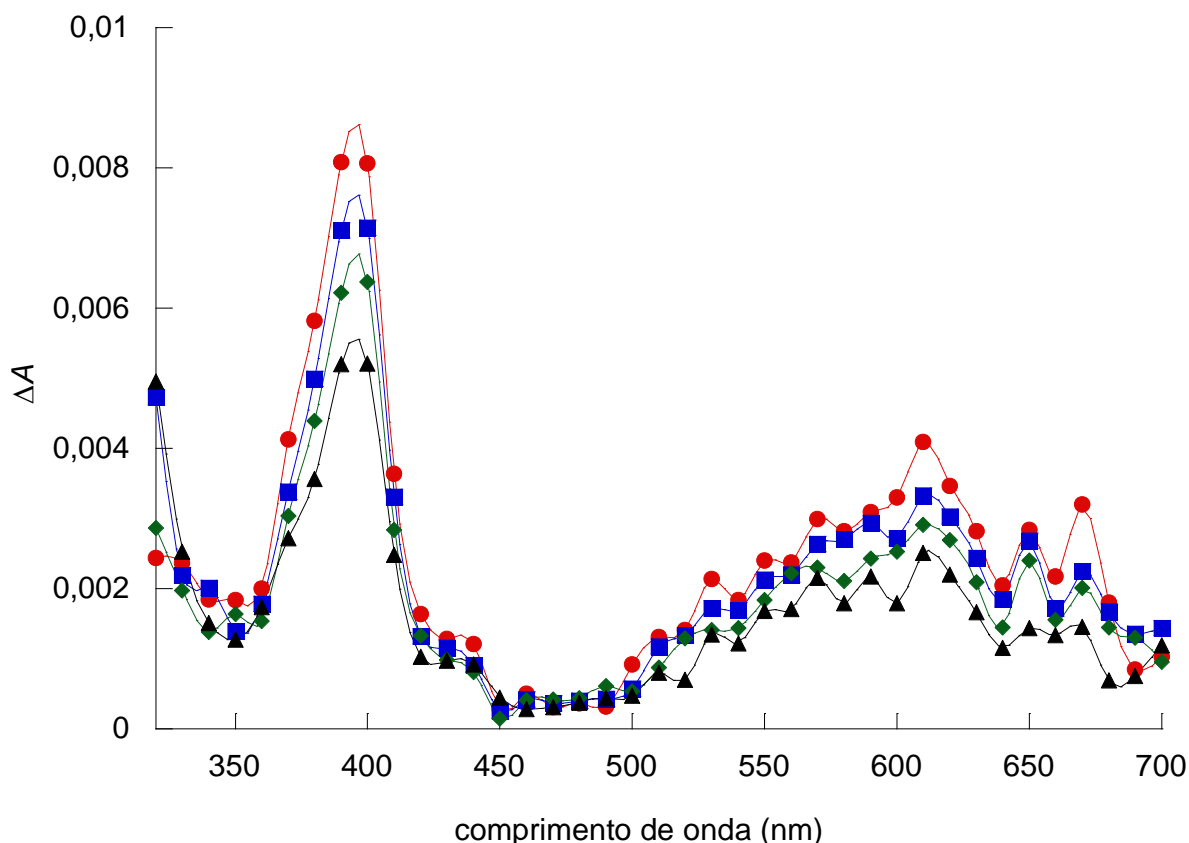
propanol para as cetonas analisadas mostraram valores em torno de  $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Experimentos similares realizados utilizando 1,4-cicloexadieno como supressor mostraram valores de constante de supressão da mesma ordem dos experimentos com 2-propanol. A tabela 4.3 mostra os valores das constantes de supressão ( $k_q$ ). Esses valores são compatíveis com as constantes obtidas outras quinonas estudadas (Görner, 2005; Netto-Ferreira *et al.*, 2009; De Lucas *et al.*, 2012).

O 2-propanol, assim como o 1,4-cicloexadieno, são conhecido como bons doadores de hidrogênio, o que indica que o espectro pode ser devido à formação do radical cetila derivado da respectiva cetona. Radicais cetila, de uma forma geral, são bons doadores de elétron para o cátion bivalente do metil viologênio ( $\text{MeV}^{2+}$ ) sendo este último comumente utilizado como acceptor de elétrons para caracterização dos radicais cetila (Scaiano, 1982). O cátion radical do metilviologênio, formado a partir da transferência de um elétron com o radical cetila (Figura 4.16), possui intensas bandas de absorção com máximos em 398 nm e 603 nm, que são facilmente observadas em experimentos de FPL (Scaiano, 1982; De Lucas e Netto-Ferreira, 1998).



**Figura 4.16:** Esquema da caracterização do radical cetila usando  $\text{MeV}^{2+}$ .

Desta forma, foram realizados experimentos de todas as amostras em 2-propanol na presença de  $\text{MeV}^{2+}$ . Estes experimentos levaram à formação de um transiente com as absorções características do cátion radical do metil viologênio para todos os compostos analisados. A Figura 4.17 mostra um exemplo representativo para a FPL da tetracetona **2b** em 2-propanol saturado de  $\text{MeV}^{2+}$ . Estes resultados sugerem que a fotólise das cetonas estudadas em presença de 2-propanol procede via formação do radical cetila.

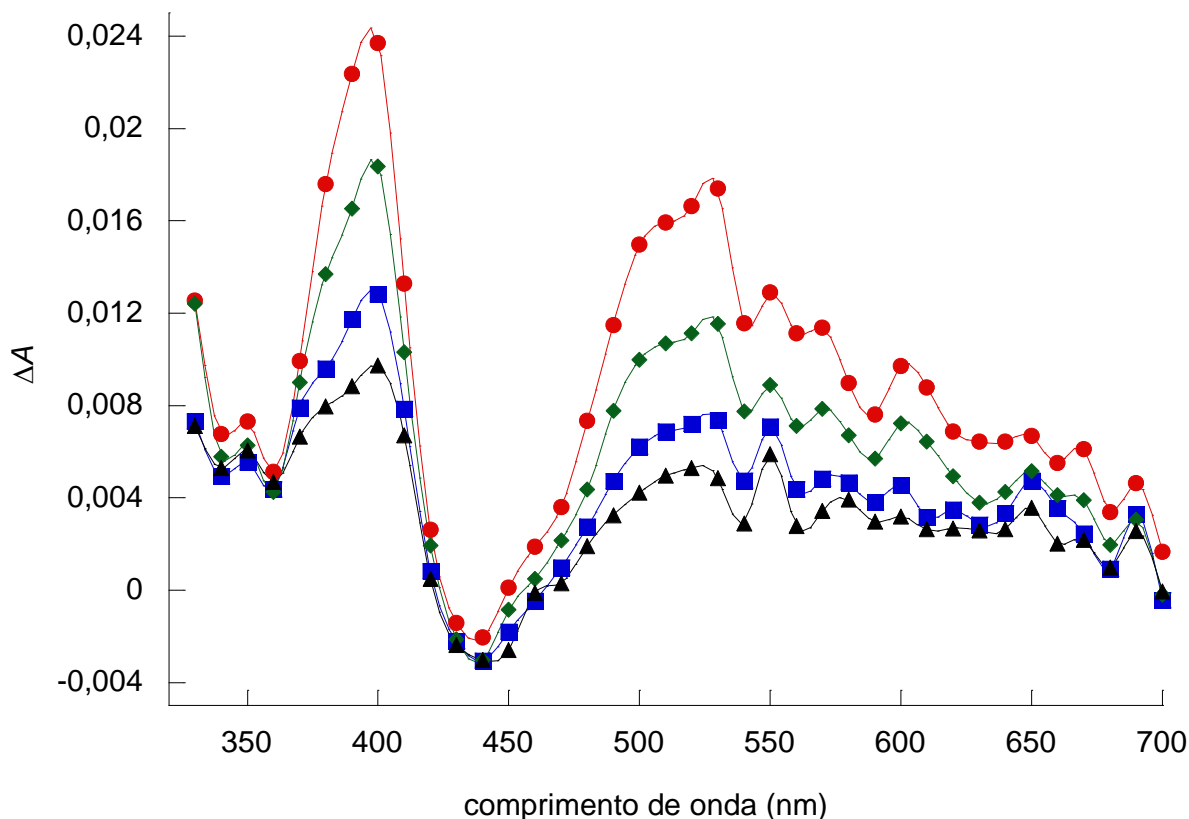


**Figura 4.17:** Espectro de absorção do transiente gerado em 76,8  $\mu\text{s}$  (vermelho), 200  $\mu\text{s}$  (azul), 386  $\mu\text{s}$  (verde) e 672  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **2b** em 2-propanol saturado com  $\text{MeV}^{2+}$ .

Outra espécie que é geralmente de fácil detecção por experimentos de FLP, são os radicais fenoxila, que podem ser formados pela abstração do hidrogênio fenólico utilizando fenóis como supressores. Esses radicais em geral apresentam uma banda de absorção na região de 370-505 nm, dependendo dos substituintes do fenol utilizado (Das *et al.*, 1981).

A figura 4.18 mostra o espectro de **1b** em acetonitrila na presença de fenol como supressor. É possível observar a formação de uma nova banda de absorção no espectro gerado por FPL, na região de 520 nm, assim como o desaparecimento da banda de absorção existente no composto quando irradiado somente em acetonitrila, e o surgimento de uma segunda banda de absorção em 390 nm, que provavelmente é do radical fenoxila juntamente com o radical cetila, uma vez que a banda de absorção é similar a obtida em 2-propanol. Além disso, o perfil temporal da amostra na presença de fenol se apresentou bem diferente, apresentando um tempo

de meia vida mais longo, em torno de 50  $\mu\text{s}$ . Além disso, as constantes de supressão obtidas nos experimentos com fenol estão na ordem  $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 4.18:** Espectro de absorção do transiente gerado em 20,4  $\mu\text{s}$  (vermelho), 54,0  $\mu\text{s}$  (azul), 122  $\mu\text{s}$  (verde) e 173  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **2b** em acetonitrila na presença  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de fenol.

A diferença de reatividade dos compostos estudados, vista pela grande diferença nas constantes de supressão, quando comparando 2-propanol com fenol indica que a supressão das cetonas deve seguir por diferentes mecanismos nestas reações de abstração de hidrogênio. No caso do 2-propanol, e 1,4-cicloexadieno, a constante de supressão obtida é muito menor que a constante de difusão do meio, o que indica que a etapa determinante na reação deve ser controlada termodinamicamente, assim, como o 2-propanol é um bom doador de hidrogênio, a reação está de acordo com formação do radical alcoxila pela abstração de hidrogênio direta. Já os altos valores de constantes de supressão com fenol, próximas as constantes de difusão do meio, indicam que a supressão é controlada por difusão, o que sugere um mecanismo com uma inicial transferência de elétron,

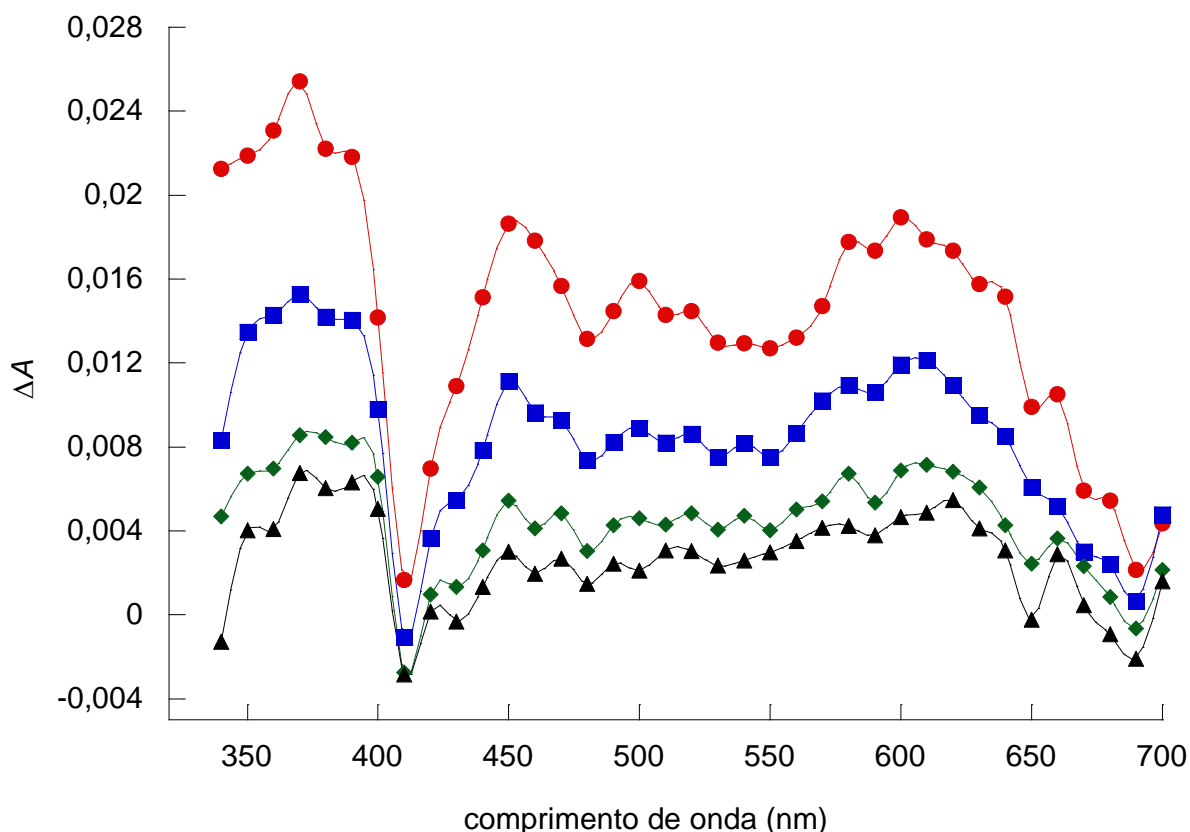


seguida por uma rápida transferência de próton. Esses resultados também concordam com estruturas similares já repostadas na literatura (Lathioor e Leigh, 2006; De Lucas *et al.*, 2007; Netto-Ferreira *et al.*, 2008; Netto-Ferreira *et al.*, 2009).

No caso da reação do triplete da cetona com o fenol, a etapa lenta da reação pode tanto ser a abstração direta de hidrogênio ou ser iniciada pela transferência de elétrons seguida pela transferência de próton. A fim de determinar qual dessas etapas é a determinante, foi feito o estudo do efeito isotópico cinético, onde foi feita a supressão com fenol em presença de água (H<sub>2</sub>O) e água deuterada (D<sub>2</sub>O). Devido à solvatação do fenol, há uma troca entre o próton do fenol e o deutério, permitindo o estudo do efeito do isótopo na supressão dos tripletes das cetonas.

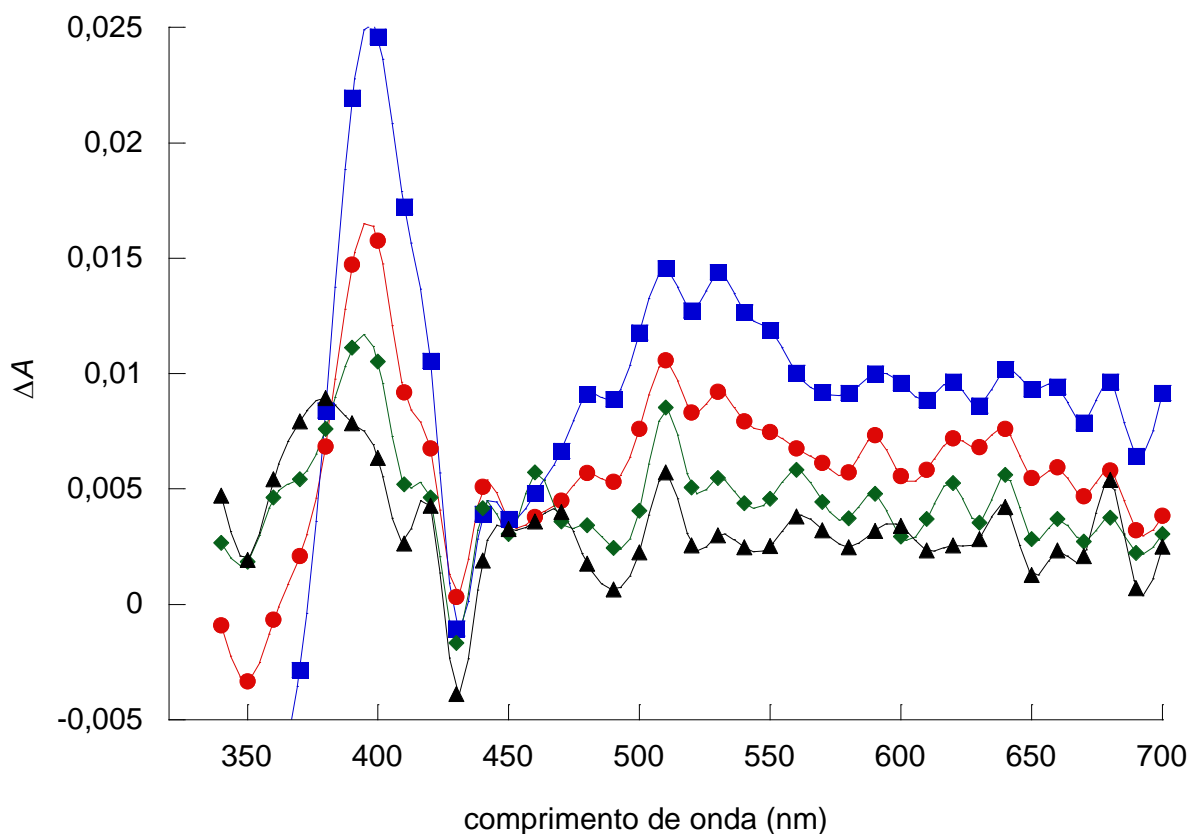
As constantes de supressão obtidas na presença e na ausência água deuterada não apresentaram mudança considerável, desta forma a etapa determinante da velocidade da reação é a transferência de elétron (Tabela 4.3). Além disso, para determinar a influência do substituinte na transferência de elétron, foram feitos estudos de supressão com 4-metoxifenol e 4-cianofenol. Os resultados mostram que o grupo metoxila, um grupo doador de elétrons, aumentou a constante de supressão, enquanto o grupo ciano, um grupo receptor de elétrons, diminuiu o valor da constante de supressão. Esses valores corroboram com o mecanismo possuir como etapa determinante a transferência de elétrons, e estão de acordo com outros valores já reportados (Goerner, 2003; De Lucas *et al.*, 2012; De Lucas *et al.*, 2014).

Alguns supressores são excelentes doadores de elétrons, e não possuem hidrogênio para ser abstraído, como o 1,4-diazabiclo-[2,2,2]-octano (DABCO). Portanto, utilizando esses compostos a supressão só pode ocorrer via transferência de elétron gerando o ânion radical da dicetona e o cátion radical do DABCO.. Experimentos realizados utilizando DABCO como supressor mostraram que o DABCO suprime eficientemente os tripletes dos compostos analisados, com valores altos de constantes de supressão em torno de 10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, valores típicos de processos controlados por difusão e de reações de transferência de elétrons de aminas para tripletes de cetonas (Goerner, 2003; 2007; Rehm e Weller, 1970). A figura 4.19 mostra os espectros gerados por FPL na presença de DABCO para 2b.



**Figura 4.19:** Espectro de absorção do transiente gerado em 8,00  $\mu\text{s}$  (vermelho), 19,7  $\mu\text{s}$  (azul), 48,2  $\mu\text{s}$  (verde) e 61,3  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **2b** em acetonitrila na presença  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de DABCO.

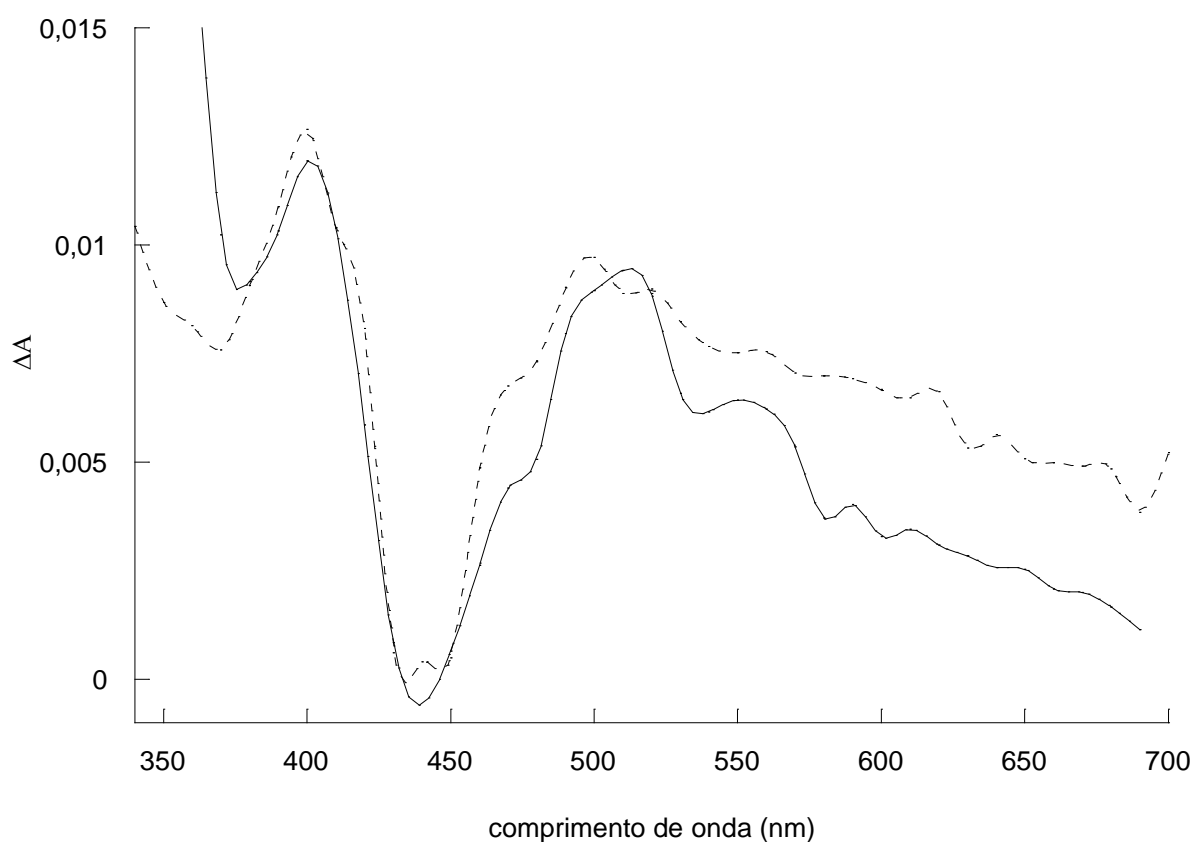
Trietilamina (TEA) é conhecida como um excelente supressor de estados tripletes via transferência de elétron, sendo que alguns casos podem ocorrer uma subsequente transferência de próton de um dos grupos etila (Gorner, 2007). Desta forma, experimentos utilizando TEA como supressor apresentaram constantes de supressão na ordem de  $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , consistente com reações de transferência de elétrons. Adicionalmente, os espectros obtidos na presença de TEA (figura 4.20) mostraram duas bandas de absorção com máximos em 400 nm e 520 nm, similar aos espectros obtidos para os fenóis, o que indica que a reação deve proceder formando as mesmas espécies, como o radical cetila e o ânion radical da dicetona.



**Figura 4.20:** Espectro de absorção do transiente gerado em 40,8  $\mu\text{s}$  (vermelho), 114  $\mu\text{s}$  (azul), 244  $\mu\text{s}$  (verde) e 346  $\mu\text{s}$  (preto) após excitação (355 nm) de **1b** em acetonitrila na presença  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  TEA.

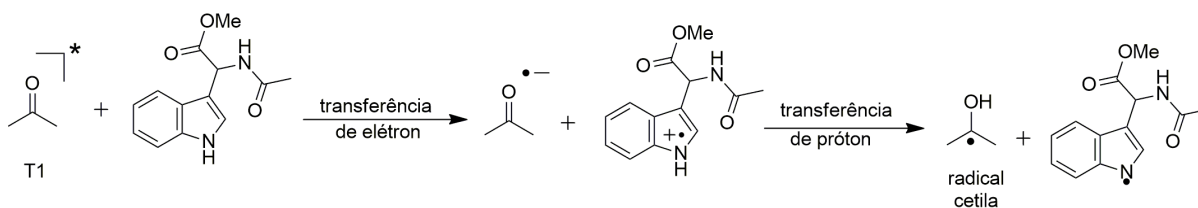
Os aminoácidos tirosina e triptofano são fotooxidados por vários fármacos, resultando na formação de adutos fármaco-aminoácido através da formação inicial de um par de radicais levando a um complexo fármaco-proteína. Desta forma, para analisar se as quinonas eram capazes de reagir com o substratos biológicos foram feitas supressões com o éster *N*-metílico do acetil triptofano (NATME). Quando os experimentos de FLP foram realizados utilizando NATME como supressor, foi possível observar o surgimento de uma banda de absorção larga na região de 450-550 nm, semelhante a banda de absorção relatada do L-triptofano (Merenyi *et al.*, 1988; Tsentlovich *et al.*, 2004; Netto-Ferreira *et al.*, 2010). Os valores de constantes de supressão estão na ordem  $5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  o que sugere que a reação proceda por uma transferência de elétrons inicial, seguida de uma rápida transferência de próton. Essa transferência de elétron pode proceder via o anel indólico do triptofano, e para verificar essa possibilidade, foi feita a supressão dos compostos com indol. Os experimentos com indol levaram à supressão das cetonas

estudadas e à formação de um transiente atribuído ao radical indolila, que possui absorção também na região de 450-550 nm. A banda na região de 350-380 nm foi atribuída ao radical cetila derivado das cetonas analisadas. Adicionalmente comparando os espectros na presença de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de NATME e na presença de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> indol (figura 4.21) é possível observar que os espectros são semelhantes, o que indica que a reação deve proceder de forma semelhante com os dois supressores.



**Figura 4.21:** Espectro obtido pela FPL de **2a** na presença de NATME (—) e na presença de indol (- -).

Esse resultado indica que as cetonas estudadas são capazes de fotossensibilizar aminoácidos baseados em triptofano, sendo que o mecanismo desta reação procede inicialmente por uma transferência de elétron seguida de uma rápida transferência de próton, como mostra o mecanismo proposta na figura 4.22.



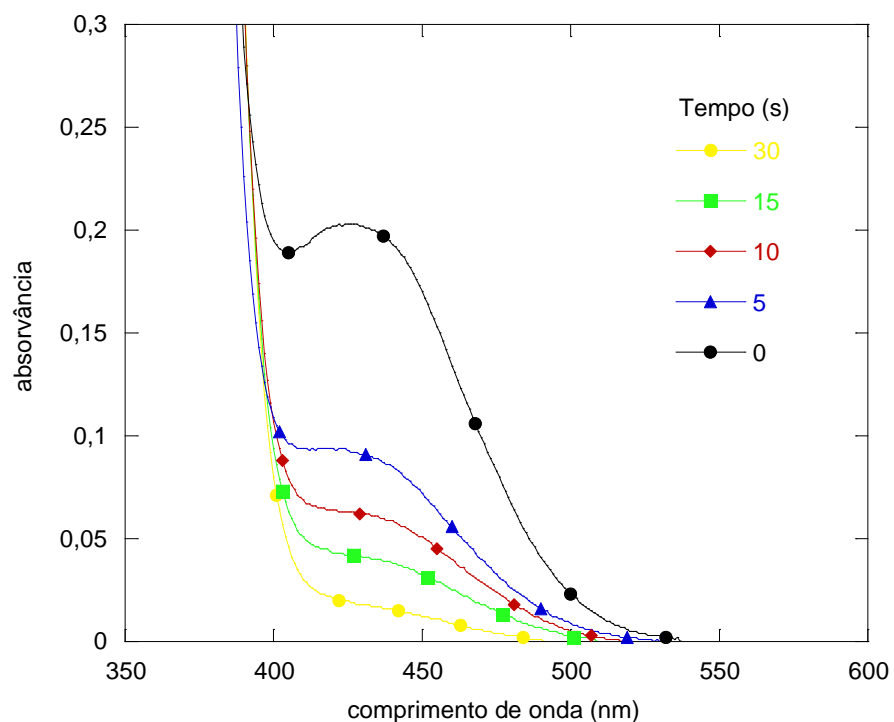
**Figura 4.22:** Mecanismo para fotossensibilização do éster *N*-metílico do acetil triptófano (NATME) pelas cetonas estudadas.

#### 4.4. Fotólise em estado estacionário

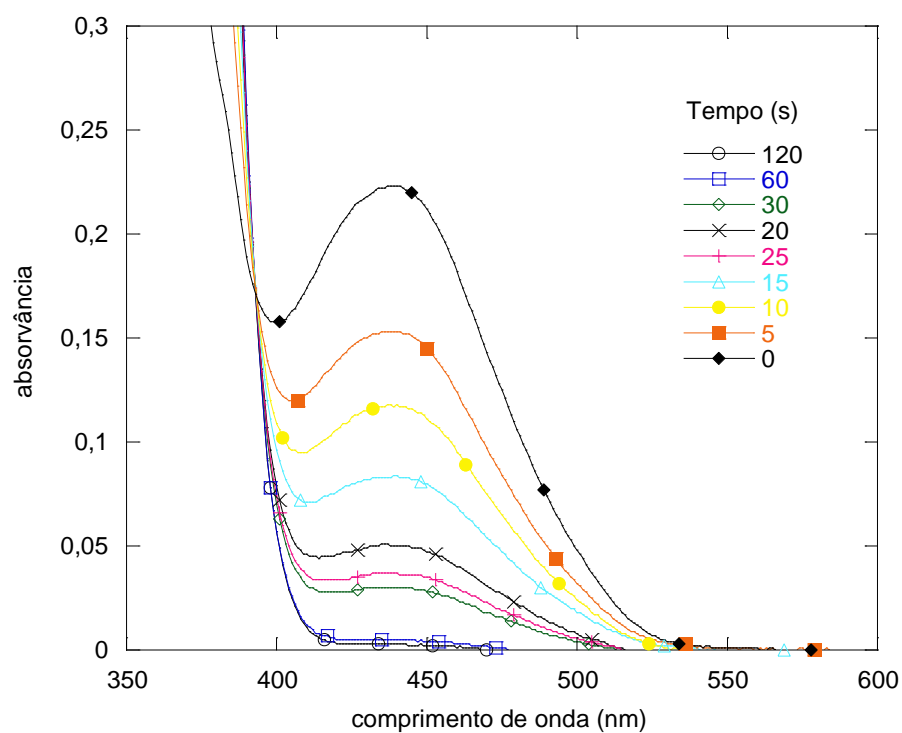
Foram realizadas irradiações contínuas de soluções desoxigenadas, por passagem de argônio por trinta minutos, das quinonas estudadas em acetonitrila e 2-propanol, exceto para a cetona **2a** devido a insolubilidade em 2-propanol. A fotorredução foi acompanhada pela observação da alteração do espectro de absorção das cetonas. A fotorredução das quinonas foi acompanhada por diferentes intervalos de tempo, até não se observar mais mudanças no espectro de absorção.

Para todas as quinonas foi verificado que em acetonitrila não ocorreu supressão da banda  $n, \pi^*$  já que não ocorreram alterações nos espectros. Este resultado se deve ao fato de que, como esperado, a acetonitrila apresenta pouca ou nenhuma reatividade em reações de abstração de hidrogênio. Por outro lado, nos experimentos de fotorredução utilizando-se 2-propanol como doador de hidrogênio foram observadas alterações nos espectros de absorção, com redução das bandas de absorção oriundas das quinonas e o aparecimento de novas bandas de produtos. Além disso, foi observado que em presença de oxigênio (ar), o espectro de absorção retorna lentamente ao mesmo perfil de absorção das cetonas de origem.

A Figura 4.23 apresenta os resultados obtidos para **1a** em 2-propanol. A redução da absorção da banda em 420nm foi verificada juntamente com o aumento da absorção na região de 350nm onde o produto de fotorredução absorve. No espectro (figura 4.23) foi observado um ponto isobéstico em torno de 380nm, o que indica que somente duas espécies estão em equilíbrio no sistema. Resultados obtidos para a quinonas **1b** (figura 4.24) foram similares para as obtidas para **1a**.

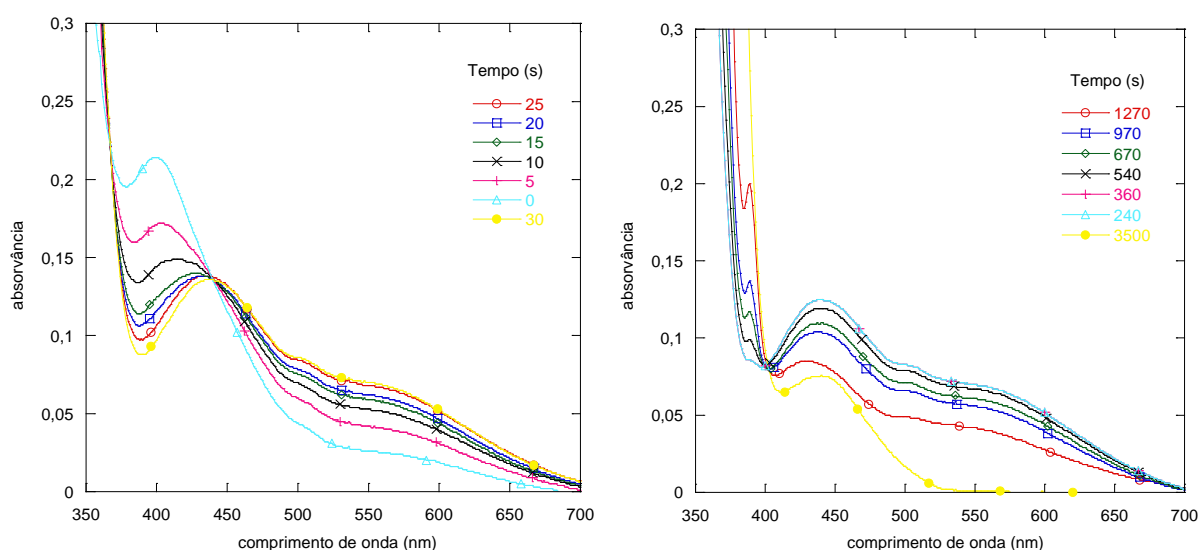


**Figura 4.23:** Espectros de absorção de **1a** em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário.



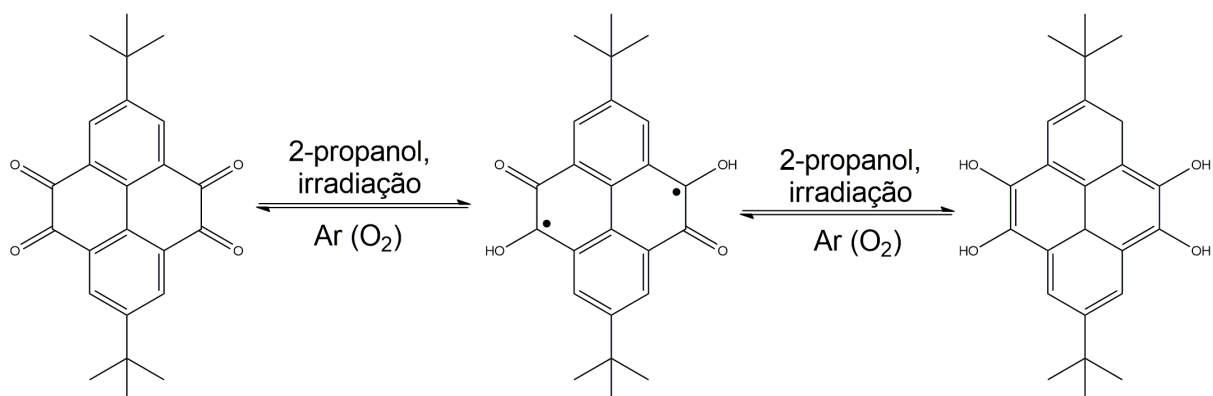
**Figura 4.24:** Espectros de absorção de **1b** em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário.

A fotólise em estado estacionário de **2b** em 2-propanol se mostrou diferente das quinonas da série 1. Nos experimentos em tempo curto, até 60s de irradiação, é possível observar o crescimento de uma banda na região entre 500 e 600 nm. Entretanto, ao continuar a irradiação desta amostra essa banda volta a diminuir, até obter um espectro diferente do obtido após 60s e diferente do original de **2b**. Os espectros dos experimentos fotólise em estado estacionário de **2b** são mostrados na figura 4.25.



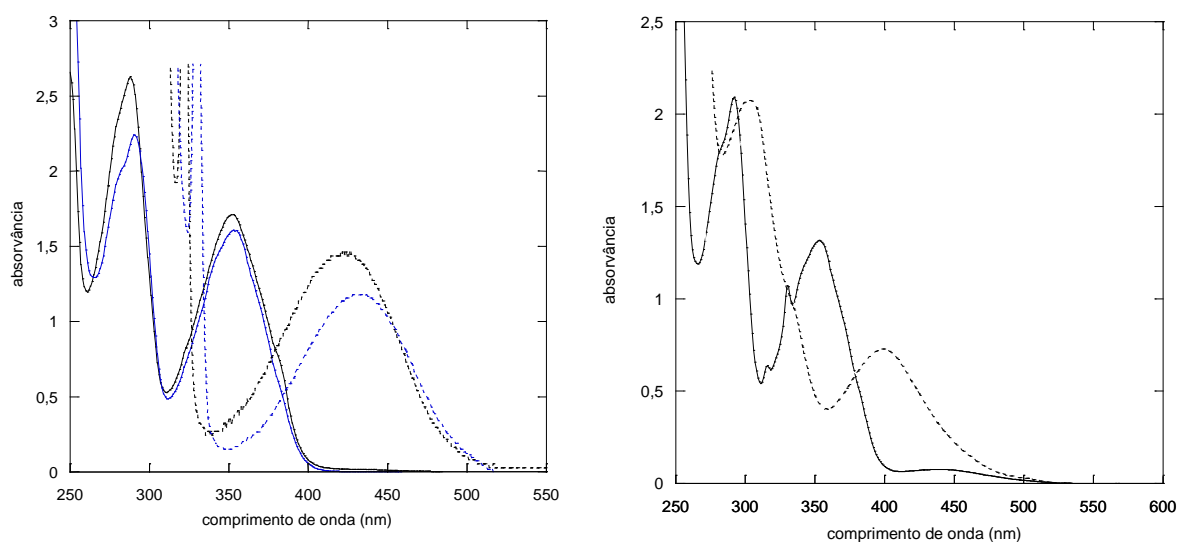
**Figura 4.25:** Espectros de absorção de **2b** em 2-propanol em diferentes tempos de irradiação por fotólise em estado estacionário. Esquerda em tempos curtos e direita em tempos longos.

Nos espectros da figura 4.25 também é possível observar um ponto isobéstico em cada um dos espectros, o que indica que em tempos curtos (até 60s), a cetona **2b** está em equilíbrio com somente uma espécie, que deve possivelmente ser o produto da semirredução de **2b**. Adicionalmente, os espectros em tempos longos também mostram um ponto isobéstico, o que indica que o produto semirreduzido também está em equilíbrio com somente uma outra espécie, possivelmente o produto totalmente reduzido. Um esquema reacional desta fotólise está representado na figura 4.26.



**Figura 4.26:** Esquema reacional proposto para a redução de **2b**.

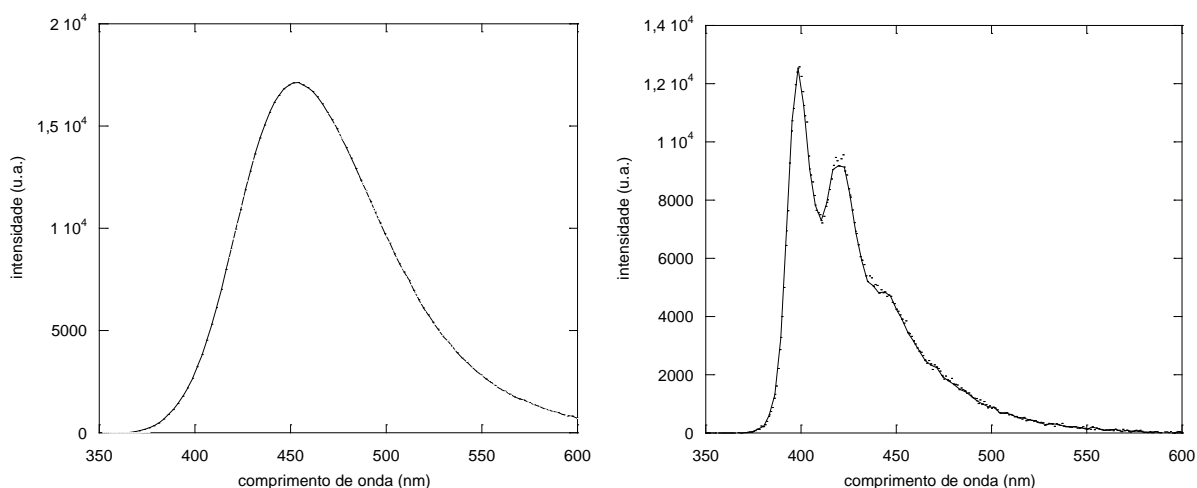
Para caracterizar os produtos foram feitos os espectros de absorção e fluorescência dos compostos irradiados. Os espectros de absorção dos produtos de irradiação são mostrados na figura 4.27. Neles é possível observar que a banda  $n,\pi^*$  das cetonas foi totalmente transformada, além de transformações também no perfil das bandas de maior energia.



**Figura 4.27:** Espectros de absorção das soluções irradiadas de **1a** (esquerda, preto), **1b** (esquerda, azul) e **2b** (direita) em 2-propanol e espectros de absorção de **1a** (esquerda, pontilhado preto), **1b** (esquerda, pontilhado azul) e **2b** (direita, pontilhado) em acetonitrila.



Os espectros de emissão dos produtos de irradiação são mostrados na figura 4.28. Neles é possível observar que os produtos de irradiação apresentam emissão na região de 400 a 550 nm, com máximo em 450 nm para **1b** e emissão na região de 380 a 500nm, com máximos em 400 nm e em 430 nm para **2b**. Esses espectros de emissão são similares aos espectros de emissão reportados para o derivados de pireno e seus excímeros (Hochstrasser, 1962; Klimova, 1963; Zhang *et al.*, 2013; Fujii *et al.*, 2015; Pineiro *et al.*, 2015). Estes resultados, juntamente com os espectros de absorção indicam que o produto formado deve ser o produto de redução das cetonas estudadas.



**Figura 4.28:** Espectros de emissão das soluções irradiadas de **1b** (esquerda) e **2b** (direita) em 2-propanol.

## 5. Conclusões

Os espectros de absorção na região do UV-Vísivel foram obtidos em acetonitrila e tolueno e os resultados mostram uma absorção de caráter  $n,\pi^*$  na região de 350 a 500 nm

Os experimentos de geração de oxigênio singlete mostraram que as cetonas estudadas foram capazes de gerar esta espécie com eficiências superiores a 50%.

A técnica de fotólise por pulso de Laser (FPL) se mostrou adequada para a caracterização espectroscópica e o estudo da reatividade dos tripletes das quinonas frente a doadores de hidrogênio e de elétrons. Os tripletes das amostras foram capaz de reagir com 2-propanol e 1,4-cicloexadieno via abstração de hidrogênio, com constantes de supressão na ordem de  $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Adicionalmente, o triplete das cetonas estudadas foram capazes de reagir com fenóis, trietilamina, indol e NATME por transferência de elétron seguida de rápida transferência de próton, com constantes de supressão na ordem de  $10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Experimentos de fotólise em estado estacionário mostraram que as quinonas estudadas foram reduzidas por 2-propanol, sendo que para **2b** foi possível observar a semirredução do par quinona, e depois a redução completa da espécie.

## 6. Referências

ADAMS, G. E.; WILLSON, R. L. PULSE RADIOLYSIS STUDIES ON OXIDATION OF ORGANIC RADICALS IN AQUEOUS SOLUTION. **Transactions of the Faraday Society**, v. 65, n. 563P, p. 2981-&, 1969. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1969E922400025 >.

AGUILAR-MARTINEZ, M. et al. An experimental and theoretical study of the substituent effects on the redox properties of 2- (R-phenyl)amine -1,4-naphthalenediones in acetonitrile. **Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 10, p. 3684-3694, May 1999. ISSN 0022-3263. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000080428700044 >.

AKUTAGAWA, T.; SAITO, G. MULTIPLEX PROTON-TRANSFER AND ELECTRON-TRANSFER NATURES BASED ON THE 2,2'-BI-1H-IMIDAZOLE SYSTEM .1. ACID DISSOCIATION-CONSTANTS AND REDOX PROPERTIES IN SOLUTION. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 68, n. 7, p. 1753-1773, Jul 1995. ISSN 0009-2673. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995RR75300001 >.

AMADA, I. et al. Laser photolysis studies of electron transfer between triplet naphthoquinones and amines. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 27-32, Mar 1996. ISSN 1010-6030.

AMBROSIO, R. C.; TICIANELLI, E. A. Nickel-metal hydride batteries, an alternative for the nickel-cadmium batteries. **Quimica Nova**, v. 24, n. 2, p. 243-246, Mar-Apr 2001. ISSN 0100-4042. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000167572000015 >.

AVDEENKO, A. A.; DOBROVOL.TL; NABOIKIN, Y. V. CARRIER PHOTOGENERATION AND LUMINESCENCE PROCESSES IN PYRENE. **Soviet Physics Solid State,Ussr**, v. 10, n. 5, p. 1254-&, 1968. ISSN 0038-5654. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1968C021700058 >.

BELIN, C.; BEARNAIS-BARBRY, S.; BONNEAU, R. Mechanism of photocyclization of substituted phenylbenzoquinones. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 139, n. 2-3, p. 111-124, Mar 2001. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000167512200004 >.

BENDINSKAS, K. G. et al. Sequence-specific photomodification of DNA by an oligonucleotide-Phenanthrodi-hydrodioxin conjugate. **Bioconjugate Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 555-563, Sep-Oct 1998. ISSN 1043-1802. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000076242400004 >.

BIRKS, J. B.; SRINIVAS.BN; MCGLYNN, S. P. LUMINESCENCE OF PYRENE IN VISCOUS SOLUTIONS. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 27, n. 1-4, p. 266- &, 1968. ISSN 0022-2852. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1968B805900023 >.

BOSE, A.; DEY, D.; BASU, S. Structure-dependent switchover of reaction modes: A laser flash photolysis and magnetic field effect study. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 186, n. 2-3, p. 130-134, Feb 2007. ISSN 1010-6030.

BRAHMIA, O.; RICHARD, C. Phototransformation of 1,4-naphthoquinone in aqueous solution. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 2, n. 10, p. 1038-1043, 2003. ISSN 1474-905X.

BRUCE, J. M.; CHAUDHRY, A.; DAWES, K. LIGHT-INDUCED AND RELATED REACTIONS OF QUINONES .10. FURTHER STUDIES WITH HYDROXYMETHYL-1,4-BENZOQUINONES, VINYL-1,4-BENZOQUINONES, AND (2-ETHOXYCARBONYLETHYL)-1,4-BENZOQUINONES. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1**, n. 2, p. 288-294, 1974 1974. ISSN 0300-922X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1974S336300027 >.

BURIE, J.-R. et al. FTIR spectroscopy of UV-generated quinone radicals: evidence for an intramolecular hydrogen atom transfer in ubiquinone, naphthoquinone, and plastoquinone. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 4059–4070, 1995.

CHUNG, S. W. et al. An environmental quinoid polycyclic aromatic hydrocarbon, acenaphthenequinone, modulates cyclooxygenase-2 expression through reactive oxygen species generation and nuclear factor kappa B activation in A549 cells. **Toxicological Sciences**, v. 95, n. 2, p. 348-355, Feb 2007. ISSN 1096-6080. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000243787800007 >.

CORREA, A. G. Taxol: discovery and therapeutic uses. **Quim. Nova**, v. 18, n. 5, p. 460-7, // 1995. ISSN 0100-4042.

CRAWFORD, J. O. et al. A Review of the Effectiveness of Respirators in Reducing Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Coke Oven Workers. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 58, n. 8, p. 943-954, Oct 2014. ISSN 0003-4878. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000344239100003 >.

DA SILVA, F. D. et al. Synthesis of alpha- and beta-lapachone derivatives from hetero Diels-Alder trapping of alkyl and aryl o-quinone methides. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 8, p. 1478-1482, 2009. ISSN 0103-5053.

DA SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F.; DE SOUZA, M. An overview of the chemistry and pharmacology of naphthoquinones with emphasis on beta-lapachone and derivatives. **Quimica Nova**, v. 26, n. 3, p. 407-416, May-Jun 2003. ISSN 0100-4042. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000183414900018 >.

DAS, P. K. et al. Reaction of tert-butoxy radicals with phenols. Comparison with the reactions of carbonyl triplets. **Journal of American Chemical Society**, v. 103, n. 14, p. 4162-4166, 1981.

DE ABREU, F. C.; FERRAZ, P. A. D.; GOULART, M. O. F. Some applications of electrochemistry in biomedical chemistry. Emphasis on the correlation of electrochemical and bioactive properties. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 19-35, Jan-Feb 2002. ISSN 0103-5053.

DE LUCAS, N. C. et al. Laser flash photolysis of 1,2-diketopyracene and a theoretical study of the phenolic hydrogen abstraction by the triplet state of cyclic alpha-diketones. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 6, p. 1117-1122, 2007. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000244039600018 >.

DE LUCAS, N. C. et al. Singlet Oxygen Production by Pyrano and Furano 1,4-Naphthoquinones in Non-aqueous Medium. **Photochem. and Photobiol. Sci.**, v. 11, n. 7, p. 1201-1209, 2012.

DE LUCAS, N. C. et al. A combined laser flash photolysis, density functional theory and atoms in molecules study of the photochemical hydrogen abstraction by pyrene-4,5-dione. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 201, n. 1, p. 1-7, Jan 1 2009. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000262763100001 >.

DE LUCAS, N. C.; NETTO-FERREIRA, J. C. Laser flash photolysis study of the hydrogen abstraction properties of acenaphthequinone and 1-acenaphthenone. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 116, p. 203-208, 1998.

DE LUCAS, N. C. et al. Photosensitizing properties of triplet furano and pyrano-1,2-naphthoquinones. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 276, p. 16-30, Feb 2014. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000330913000003 >.

DELFINO, R. J. Epidemiologic evidence for asthma and exposure to air toxics: Linkages between occupational, indoor, and community air pollution research. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 573-589, Aug 2002. ISSN 0091-6765. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000177572100012 >.

DEROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. Photosensitized singlet oxygen and its applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233, p. 351-371, Nov 2002. ISSN 0010-8545. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000178841400021 >.

DONG, H. L. et al. Organic photoresponse materials and devices. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1754-1808, 2012. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300177100011 >.

DRAPER, W. M. QUANTITATION OF NITROPOLYCYCLIC AND DINITROPOLYCYCLIC AROMATIC-HYDROCARBONS IN DIESEL EXHAUST PARTICULATE MATTER. **Chemosphere**, v. 15, n. 4, p. 437-447, 1986. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1986A902800006 >.

ED. R. H. THOMSON. **Naturally Occurring Quinones IV Recent Advances**. London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: 1997.

FISHER, G. J.; LAND, E. J. PHOTO-SENSITIZATION OF PYRIMIDINES BY 2-METHYLNAPHTHOQUINONE IN WATER - A LASER FLASH-PHOTOLYSIS STUDY. **Photochemistry and Photobiology**, v. 37, n. 1, p. 27-32, 1983 1983. ISSN 0031-8655. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1983QB64000004 >.

FUJII, A. et al. Excimer Emission Properties on Pyrene-Labeled Protein Surface: Correlation between Emission Spectra, Ring Stacking Modes, and Flexibilities of Pyrene Probes. **Bioconjugate Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 537-548, Mar 2015. ISSN 1043-1802. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000351421000021 >.

FUJIMOTO, K. Highly Emissive Pyrene-based Fluorophores and Highly Sensitive Fluorescent Sensors Using Pyrene Emission Switching. **Yakugaku Zasshi-Journal of the Pharmaceutical Society of Japan**, v. 130, n. 10, p. 1283-1287, Oct 2010. ISSN 0031-6903. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000282401900004 >.

GALM, U. et al. Antitumor antibiotics: Bleomycin, endiynes, and mitomycin. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 2, p. 739-758, Feb 2005. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000227023600015 >.

GOERNER, H. Photoreduction of 9,10-anthraquinone derivatives: Transient spectroscopy and effects of alcohols and amines on reactivity in solution. **Photochemistry and Photobiology**, v. 77, n. 2, p. 171-179, February 2003. ISSN 0031-8655. Disponível em: < <Go to ISI>://BCI:BCI200300160456 >.

GÖRNER, H. Electron transfer from aromatic amino acids to triplet quinones. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology**, v. 88, n. 2-3, p. 83-89, Sep 25 2007. ISSN 1011-1344. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000250064700002 >.

GÖRNER, H. Photoreactions of 1,4-naphthoquinones: Effects of substituents and water on the intermediates and reactivity. **Photochemistry and Photobiology**, v. 81, n. 2, p. 376-383, 2005. ISSN 0031-8655. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000228463500019 >.

GÖRNER, H. Oxygen uptake upon photolysis of 1,4-benzoquinones and 1,4-naphthoquinones in air-saturated aqueous solution in the presence of formate, amines, ascorbic acid, and alcohols. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 15, p. 2814-2819, 2007. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245634700002 >.

\_\_\_\_\_. Quinone Photochemistry. In: GRIESBECK, A.; OELGEMÖLLER, M., *et al* (Ed.). **CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Third Edition** Boca Raton Florida: CRC Press Taylor and Francis, v.1, 2012. cap. 28, p.683-714.

GUPTA, N.; LINSCHITZ, H. Hydrogen-bonding and protonation effects in electrochemistry of quinones in aprotic solvents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 27, p. 6384-6391, Jul 1997. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XJ83300019 >.

GÖRNER, H. Photoprocesses of p-naphthoquinones and vitamin K1: Effects of alcohols and amines on the reactivity in solution. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 3, p. 71-78, 2004.

GÖRNER, H. Photoreactions of 1,4-Naphthoquinones: Effects of Substituents and Water on the Intermediates and Reactivity. **Photochemistry and Photobiology**, v. 81, n. 2, p. 376-383, 2005.

HATAE, N. *et al*. Effect of the orthoquinone moiety in 9,10-phenanthrenequinone on its ability to induce apoptosis in HCT-116 and HL-60 cells. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 23, n. 16, p. 4637-4640, Aug 2013. ISSN 0960-894X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000322611900028 >.

HOCHSTRASSER, R. M. MIXED DIMER EMISSION FROM PYRENE CRYSTALS CONTAINING PERYLENE. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 4, p. 1099-&, 1962. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A19624130B00037 >.

HUANG, H. T.; NIEMANN, C. The Kinetics of the  $\alpha$ -Chymotrypsin Catalyzed Hydrolysis of Acetyl- and Nicotinyl-Ltryptophanamide in Aqueous Solutions at 25' and pH 7.9. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 1541-1548, 1951.

ISHII, Y.; MATSUI, A. LUMINESCENCE SPECTRA OF PYRENE-PERYLENE MIXED CRYSTALS. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 22, n. 3, p. 926-8, 1967. ISSN 0031-9015. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A19679144600035 >.

ITOH, T. Low-Lying Electronic States, Spectroscopy, and Photophysics of Linear Para Acenequinones. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 7, p. 2351-2368, Nov 1995. ISSN 0009-2665.

KLIMOVA, L. A. ABSORPTION AND EMISSION SPECTROSCOPY OF PYRENE AT 20 AND 4-DEGREES-K. **Optika I Spektroskopiya**, v. 15, n. 3, p. 344-356, 1963. ISSN 0030-4034. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1963WJ39100010 >.

LATHIOOR, E. C.; LEIGH, W. J. Bimolecular hydrogen abstraction from phenols by aromatic ketone triplets. **Photochem. and Photobiol.**, v. 82, p. 291-300, 2006.

LIANG, Y. L.; ZHANG, P.; CHEN, J. Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries. **Chemical Science**, v. 4, n. 3, p. 1330-1337, 2013. ISSN 2041-6520. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314474900059 >.

MACIAS-RUVALCABA, N. et al. Relationship between molecular structure and electron targets in the electroreduction of benzocarbazolediones and anilinenaphthoquinones. Experimental and theoretical study. **Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 11, p. 3673-3681, May 2002. ISSN 0022-3263. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000175915000017 >.

MARTINDALE, J. L.; HOLBROOK, N. J. Cellular response to oxidative stress: Signaling for suicide and survival. **Journal of Cellular Physiology**, v. 192, n. 1, p. 1-15, Jul 2002. ISSN 0021-9541.

MARUYAMA, K.; KUBO, Y. Photochemical hydrogen abstraction reactions of quinones. In: HORSPOOL, W. M. e SONG, P. S. (Ed.). **CRC handbook of organic photochemistry and photobiology**. Boca Raton, New York, London, Tokyo: CRS Press 1995. cap. 60, p.748-756.



MATSUNAGA, T. et al. L-Xylulose reductase is involved in 9,10-phenanthrenequinone-induced apoptosis in human T lymphoma cells. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 44, n. 6, p. 1191-1202, Mar 2008. ISSN 0891-5849. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000254275300026 > .

MEDENTSEV, A. G.; AKIMENKO, V. K. Naphthoquinone metabolites of the fungi. **Phytochemistry**, v. 47, p. 935-959, 1998.

MELVIN, T.; BOTHE, E.; SCHULTEFROHLINDE, D. The reaction of triplet 2-methyl-1,4-naphthoquinone (menadione) with DNA and polynucleotides. **Photochemistry and Photobiology**, v. 64, n. 5, p. 769-776, Nov 1996. ISSN 0031-8655.

MERENYI, G.; LIND, J.; SHEN, X. H. Electron-transfer from indoles, phenol, and sulfite (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) to chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>). **J. Phys. Chem.**, v. 92, n. 1, p. 134-137, Jan 1988. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1988L789900029 > .

MICHAELI, A.; FEITELSON, J. Reactivity of Singlet Oxygen toward Amino-Acids and Peptides. **Photochemistry and Photobiology**, v. 59, n. 3, p. 284-289, Mar 1994. ISSN 0031-8655.

MICHAELI, A.; FEITELSON, J. Reactivity of Singlet Oxygen toward Large Peptides. **Photochem. Photobiol.**, v. 61, n. 3, p. 255-260, Mar 1995. ISSN 0031-8655.

MUROV, S. L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. L. **Handbook of Photochemistry**. New York: Marcel Dekler, Inc., 1993.

NAKASUJI, K. et al. EXPLORATION OF NEW COOPERATIVE PROTON ELECTRON-TRANSFER (PET) SYSTEMS - 1ST EXAMPLE OF EXTENDED CONJUGATED QUINHYDRONES - 1,5-DIHALO-2,6-NAPHTHOQUINHYDRONES. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 5, p. 1862-1864, Feb 1991. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1991EZ47700078 > .

NETTO-FERREIRA, J. C. et al. Laser flash photolysis study of the triplet reactivity of b-lapachones. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 7, p. 467-473, 2008.

NETTO-FERREIRA, J. C. et al.. Photosensitizing Properties of Triplet b-Lapachones in Acetonitrile Solution. **Photochem. and Photobiol.**, v. 85, p. 153-159, 2009.

NETTO-FERREIRA, J. C. et al.. The Photochemical Reactivity of Triplet beta-Lapachone-3-sulfonic Acid towards Biological Substrates. **J. Brazil. Chem. Soc.**, v. 21, n. 6, p. 966-972, 2010. ISSN 0103-5053. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000278745400004 > .

NONELL, S.; GONZALEZ, M.; TRULL, F. R. 1h-Phenalen-1-One-2-Sulfonic Acid - an Extremely Efficient Singlet Molecular-Oxygen Sensitizer for Aqueous-Media. **Afinidad**, v. 50, n. 448, p. 445-450, Nov-Dec 1993. ISSN 0001-9704.

PANDYA, R. J. et al. Diesel exhaust and asthma: Hypotheses and molecular mechanisms of action. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 103-112, Feb 2002. ISSN 0091-6765. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000174794900011 >.

PARK, Y. H. et al. Theoretical investigation of tetra-substituted pyrenes for organic light emitting diodes. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 4, p. 691-694, Jul 2006. ISSN 1567-1739. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000238730700022 >.

PINEIRO, L.; NOVO, M.; AL-SOUFI, W. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 215, p. 1-12, Jan 2015. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000348880100001 >.

RAVANAT, J. L. et al. Singlet oxygen induces oxidation of cellular DNA. **Journal of Biological Chemistry**, v. 275, n. 51, p. 40601-40604, Dec 2000. ISSN 0021-9258.

REHM, D.; WELLER, A. I. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. **Isr. J. Chem.**, v. 8, n. 2, p. 259-271, 1970.

ROBINSON, H. H.; CROFTS, A. R. KINETICS OF THE OXIDATION REDUCTION REACTIONS OF THE PHOTOSYSTEM-II QUINONE ACCEPTOR COMPLEX, AND THE PATHWAY FOR DEACTIVATION. **Febs Letters**, v. 153, n. 1, p. 221-226, 1983. ISSN 0014-5793. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1983QF63700046 >.

RÅNBY, B. G.; RABEK, J. F. **Singlet oxygen reactions with organic compounds and polymers.** Wiley, 1978. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=7F5CAQAIAAJ> >.

SALAS, C. et al. Trypanosoma cruzi: Activities of lapachol and alpha- and beta-lapachone derivatives against epimastigote and trypomastigote forms. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 668-674, Jan 2008. ISSN 0968-0896. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000253581500006 >.

SCAIANO, J. C. Laser Flash Photolysis Studies of the Reactions of Some 1,4-Biradicals. **Acc. Chem. Res.**, v. 15, p. 252-258, 1982.

SERPA, C.; ARNAUT, L. G. Does molecular size matter in photoinduced electron transfer reactions? . **J. Phys. Chem. A** v. 104, p. 11075–11086., 2000.

SONG, Z. P.; ZHOU, H. S. Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 8, p. 2280-2301, Aug 2013. ISSN 1754-5692. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321983800004 >.

SOUSA, E. T. et al. Direct determination of quinones in fine atmospheric particulate matter by GC-MS. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 26-31, Jan 2015. ISSN 0026-265X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000345733900004 >.

STAGLIANO, K. W. et al. Regiocontrolled synthesis and HIV inhibitory activity of unsymmetrical binaphthoquinone and trimeric naphthoquinone derivatives of conocurvone. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 14, n. 16, p. 5651-5665, Aug 2006. ISSN 0968-0896. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000239472700025 >.

STARK, G. Functional consequences of oxidative membrane damage. **Journal of Membrane Biology**, v. 205, n. 1, p. 1-16, May 2005. ISSN 0022-2631.

TEIXEIRA, M. J. et al. In vitro and in vivo leishmanicidal activity of 2-hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone (lapachol). **Phytotherapy Research**, v. 15, n. 1, p. 44-48, Feb 2001. ISSN 0951-418X.

TSENTALOVICH, Y. P.; SNYTNIKOVA, O. A.; SAGDEEV, R. Z. Properties of excited states of aqueous tryptophan. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 162, p. 371-379, 2004.

TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction**. University Science Books, 2009. ISBN 9781891389573. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=NC5uUlqhQCYC> >.

UNO, B. et al. n-sigma charge-transfer interaction and molecular and electronic structural properties in the hydrogen-bonding systems consisting of p-quinone dianions and methyl alcohol. **Journal of Organic Chemistry**, v. 65, n. 5, p. 1448-1455, Mar 2000. ISSN 0022-3263. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000085913800026 >.

VARELA, H. et al. Materials for cathodes of secondary lithium batteries. **Quimica Nova**, v. 25, n. 2, p. 287-299, Mar-Apr 2002. ISSN 0100-4042. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000174692100017 >.

WHITE, P. A.; CLAXTON, L. D. Mutagens in contaminated soil: a review. **Mutation Research-Reviews in Mutation Research**, v. 567, n. 2-3, p. 227-345, Nov 2004. ISSN 1383-5742. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000225946900005 >.

YAMAJI, M. et al. Hydration effects on the triplet exciplex between 2,3-dihalo-1,4-naphthoquinone and furan studied by steady-state and laser flash photolyses. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 8, p. 1859-1865, Apr 1999. ISSN 1463-9076.

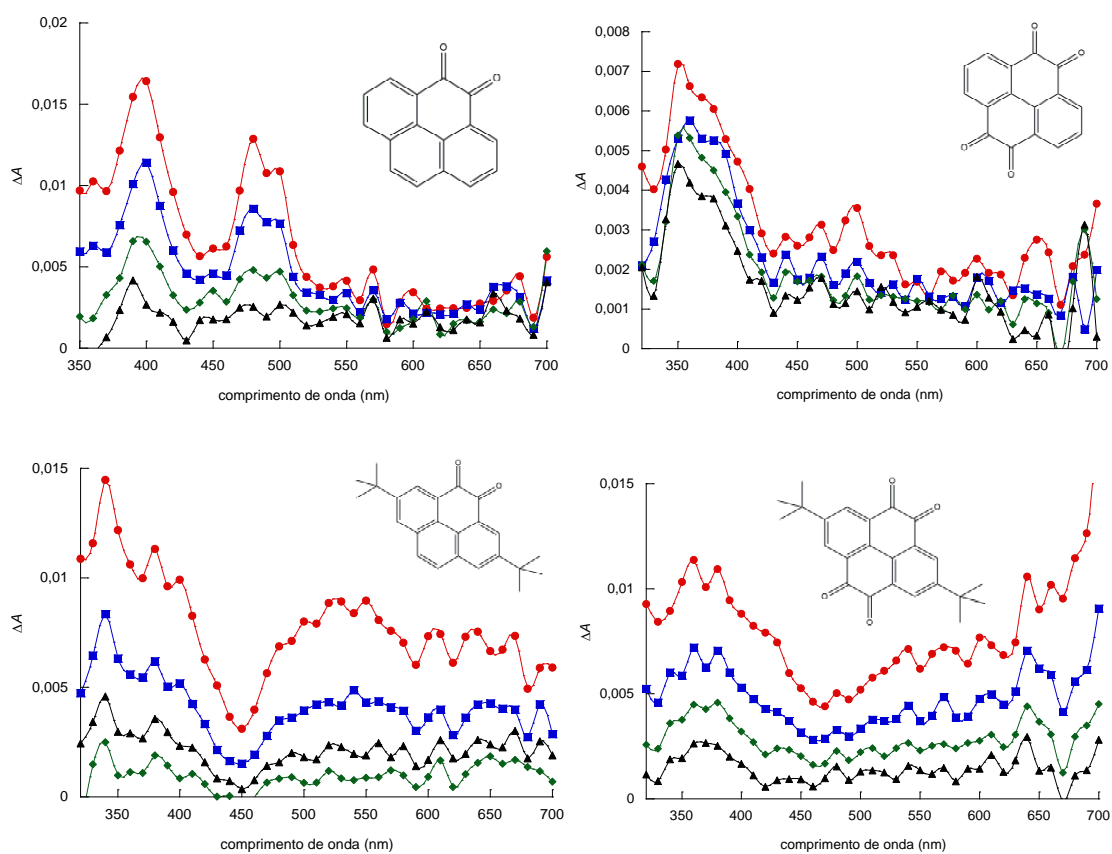
YASUTAKE, M. et al. Synthesis and phase structures of novel pi-acceptor discotic liquid crystalline compounds having a pyrenedione core. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 24, p. 4120-4125, Aug 2008. ISSN 1434-193X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000258808000006 >.

ZHANG, C. H. et al. A blue emission polymer: Synthesis, photophysical and electrochemical properties. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 113, p. 159-163, Sep 2013. ISSN 1386-1425. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000322294000021 >.

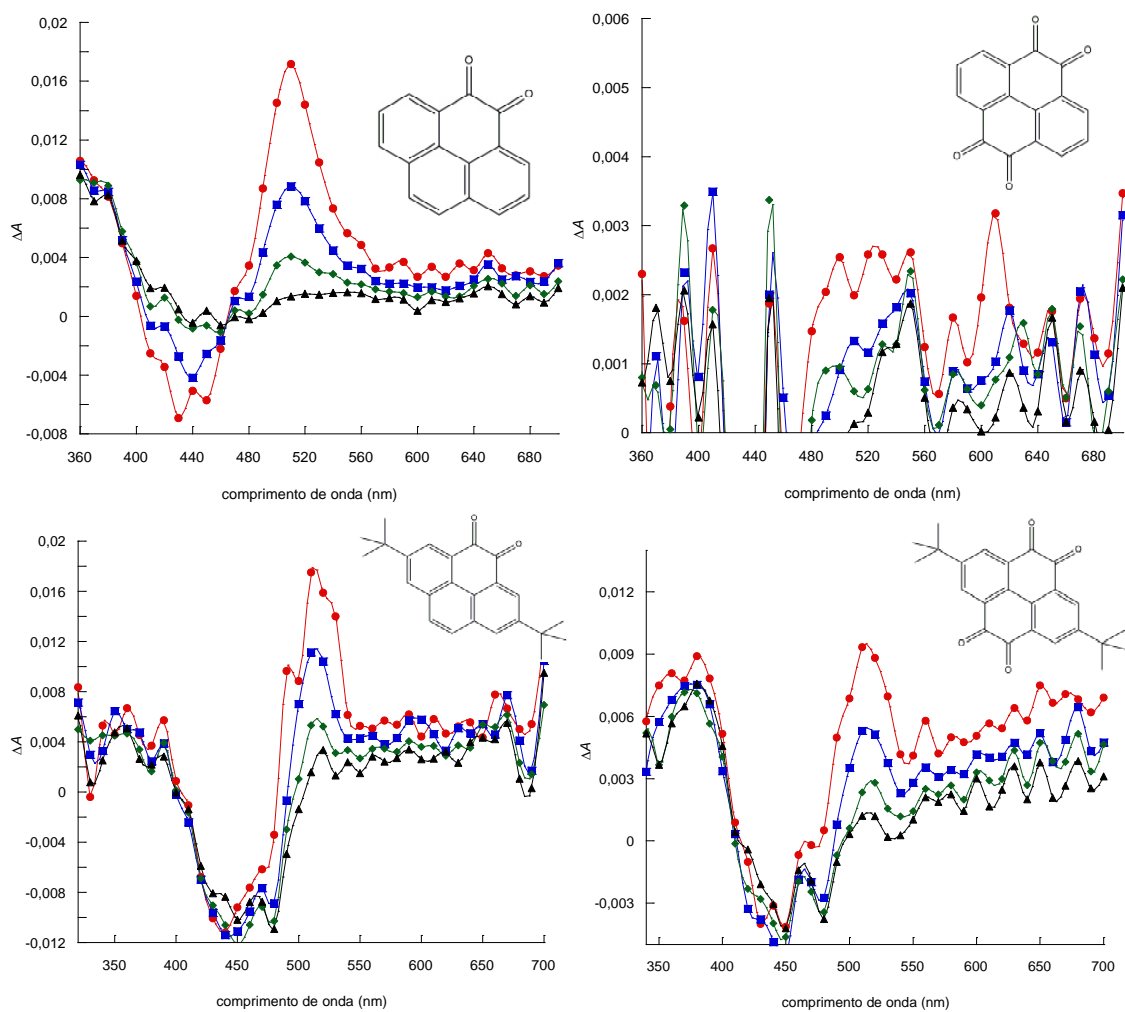
## Anexos

## Anexo 1

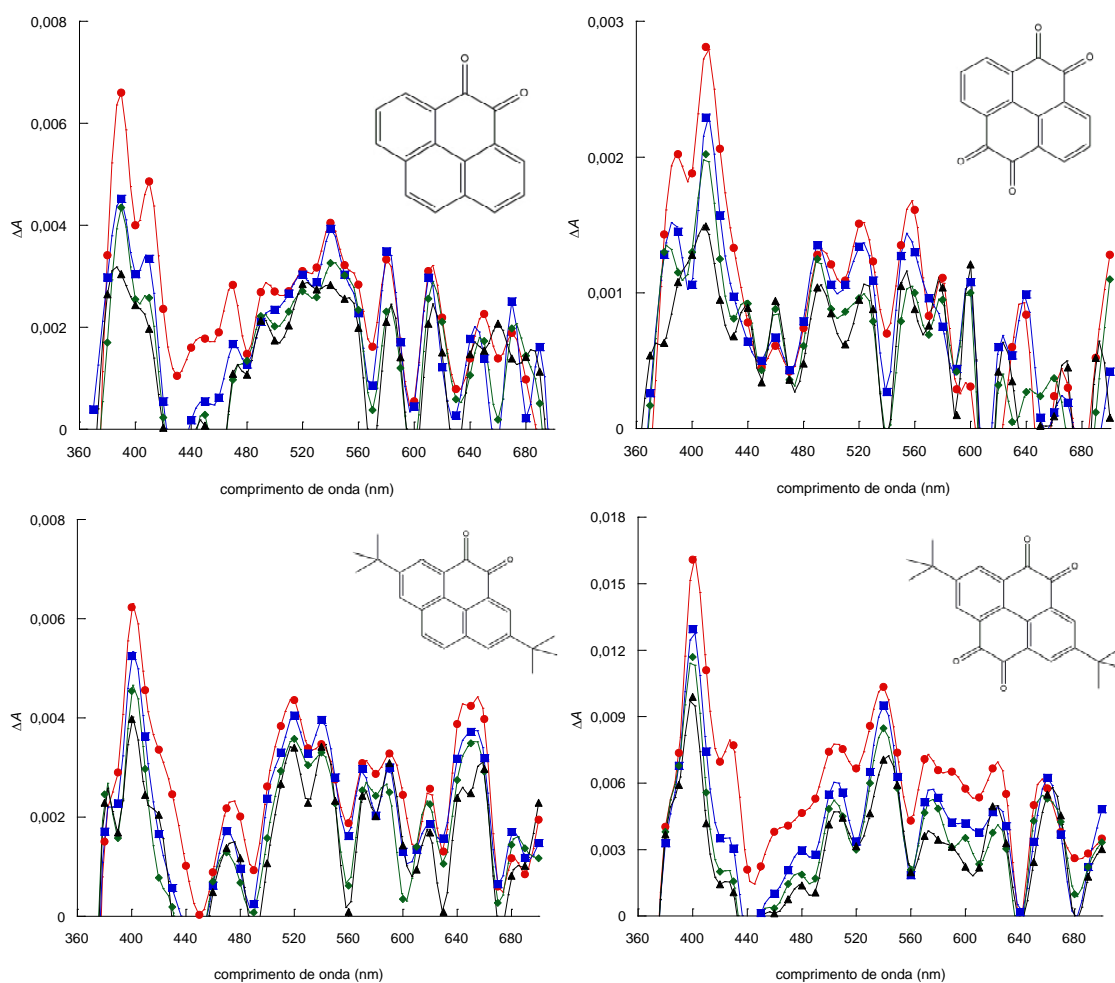
### Espectros de absorção obtidos por FLP



**Figura A1:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (266 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila.

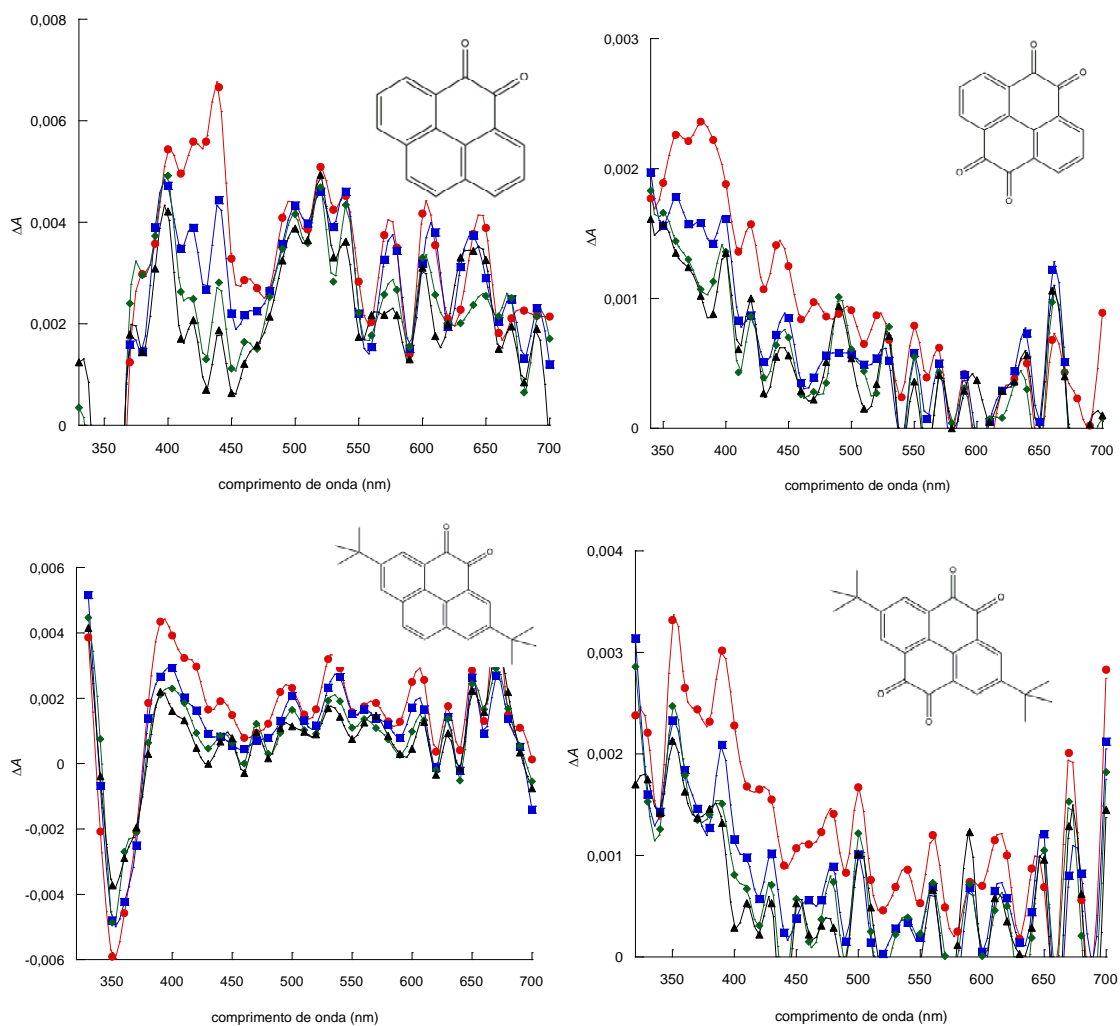


**Figura A2:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de  $\beta$ -caroteno.

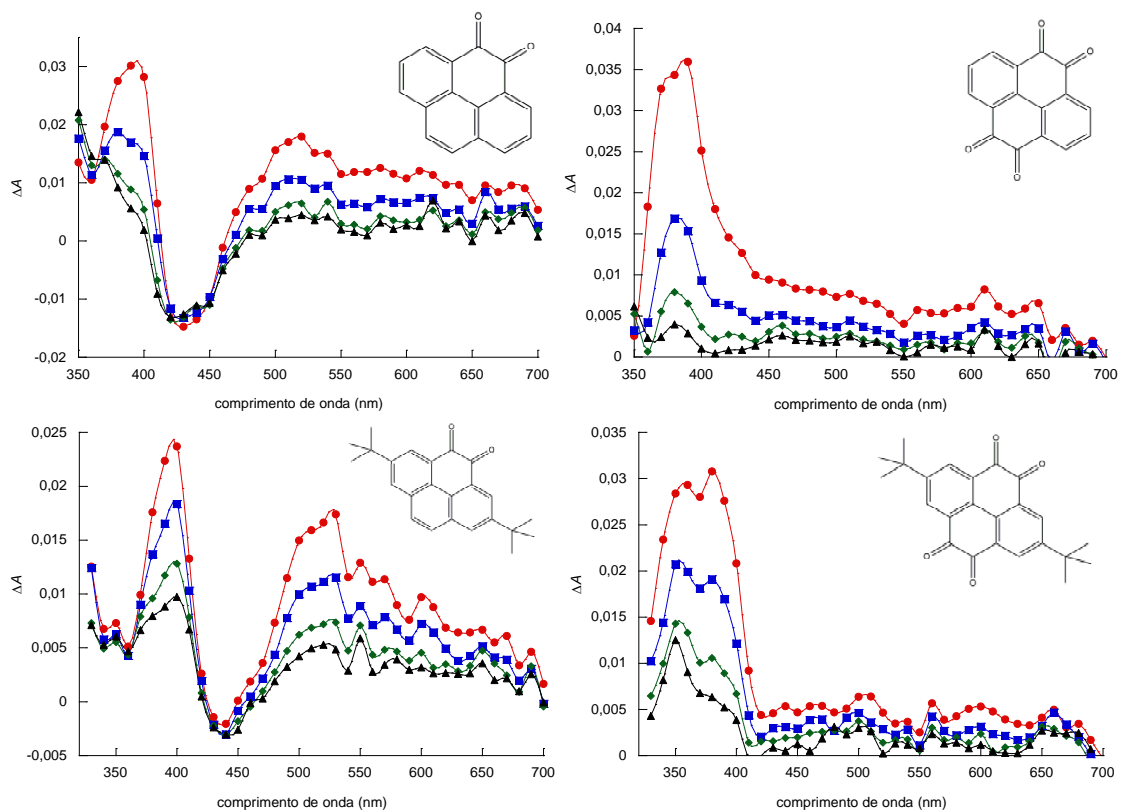


**Figura A3:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (266 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em 2-propanol.

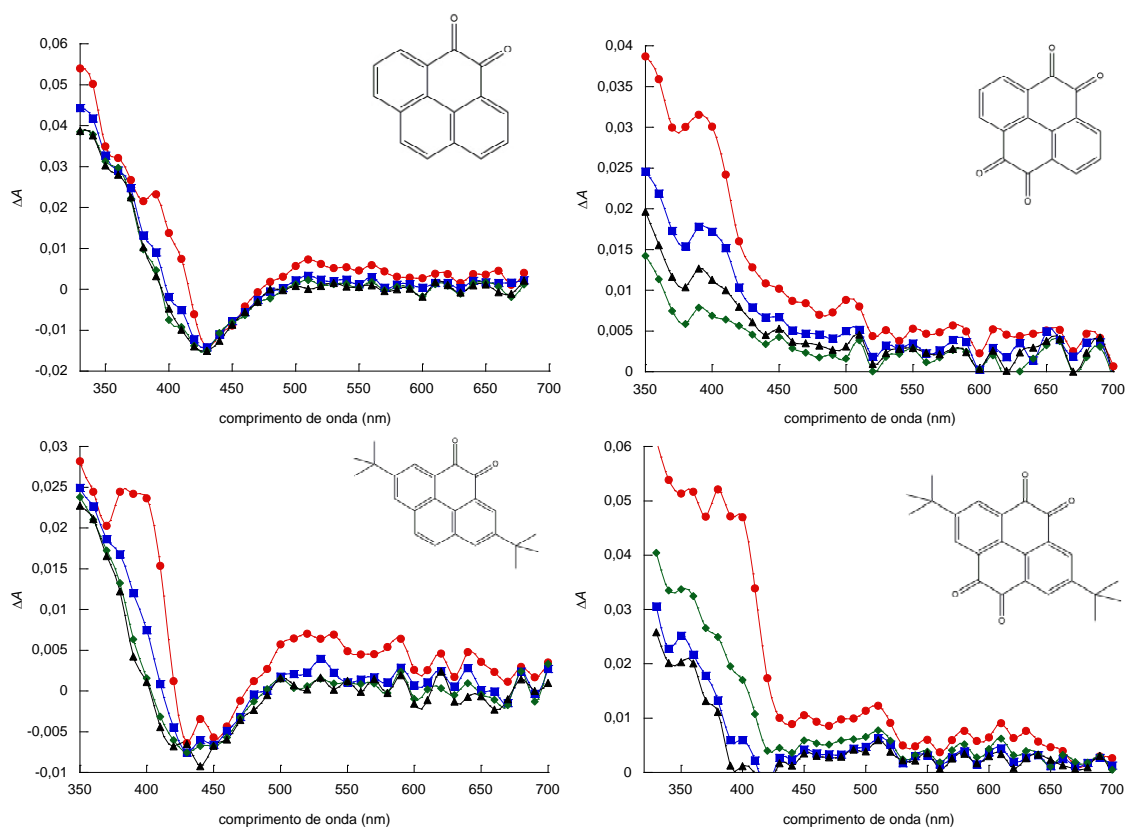




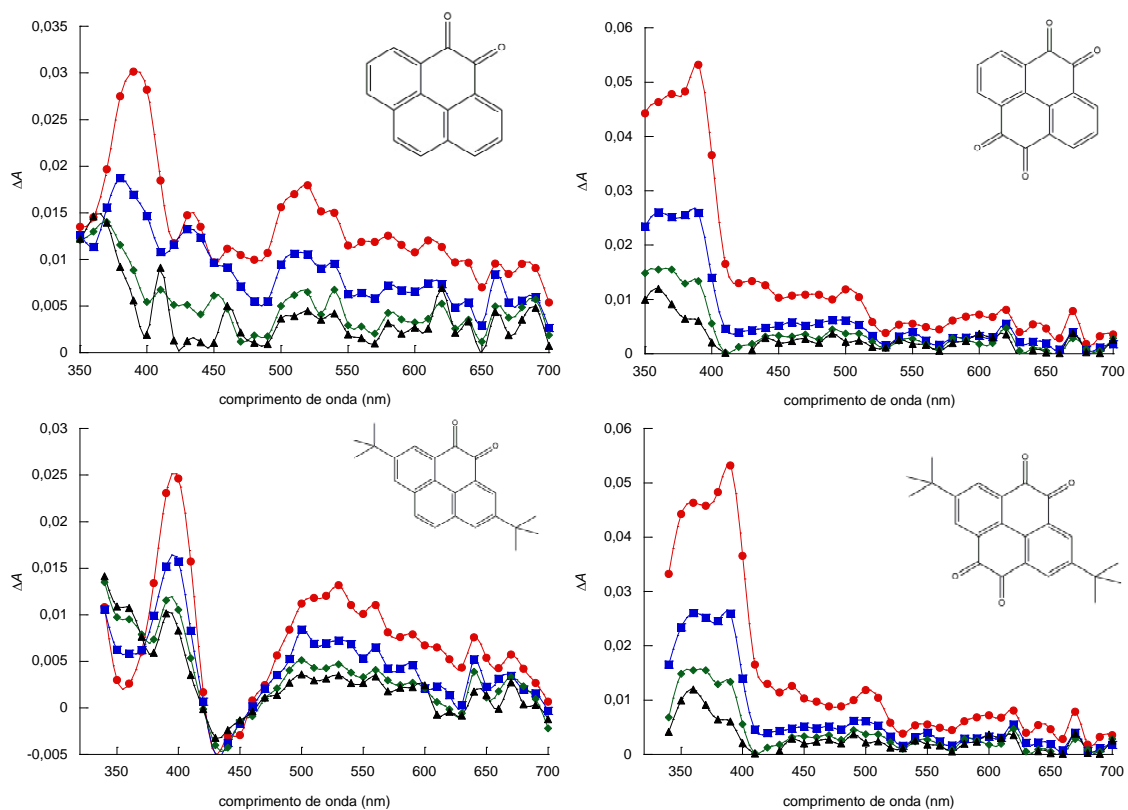
**Figura A4:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (266 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de 1,4-ciclohexadieno.



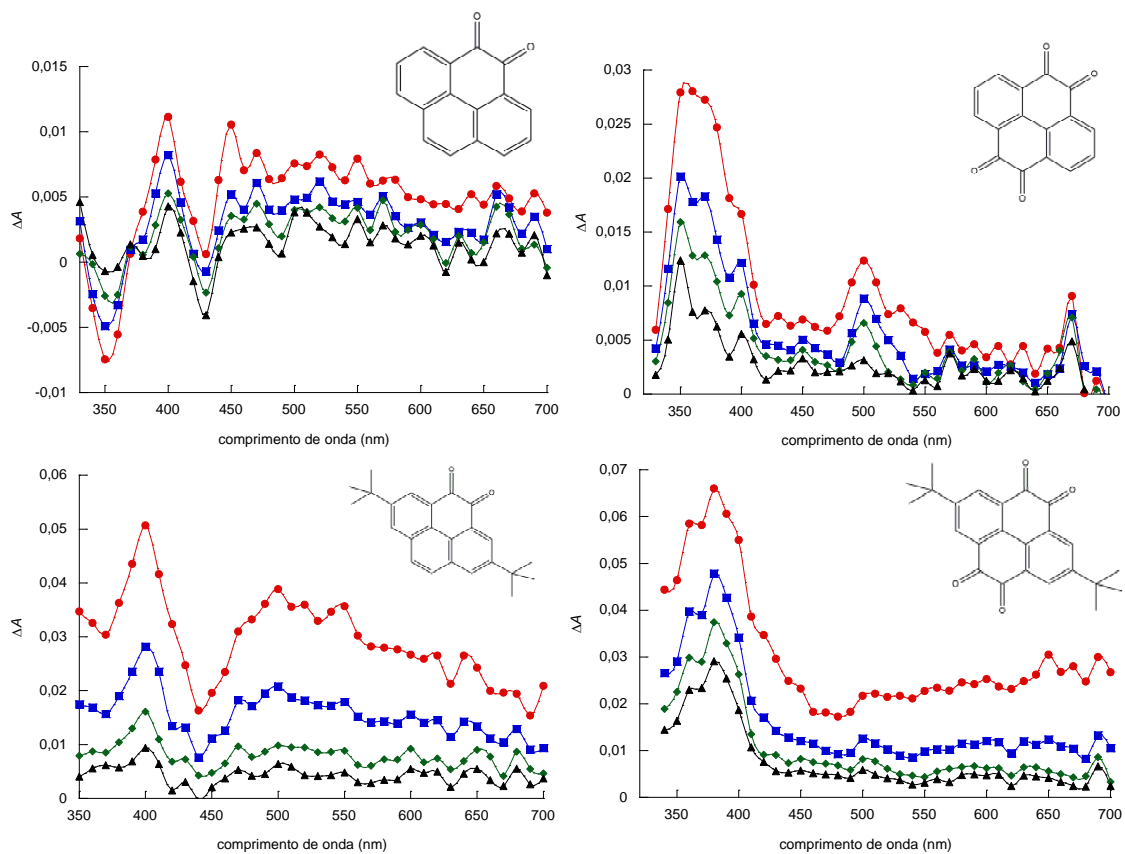
**Figura A5:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de fenol.



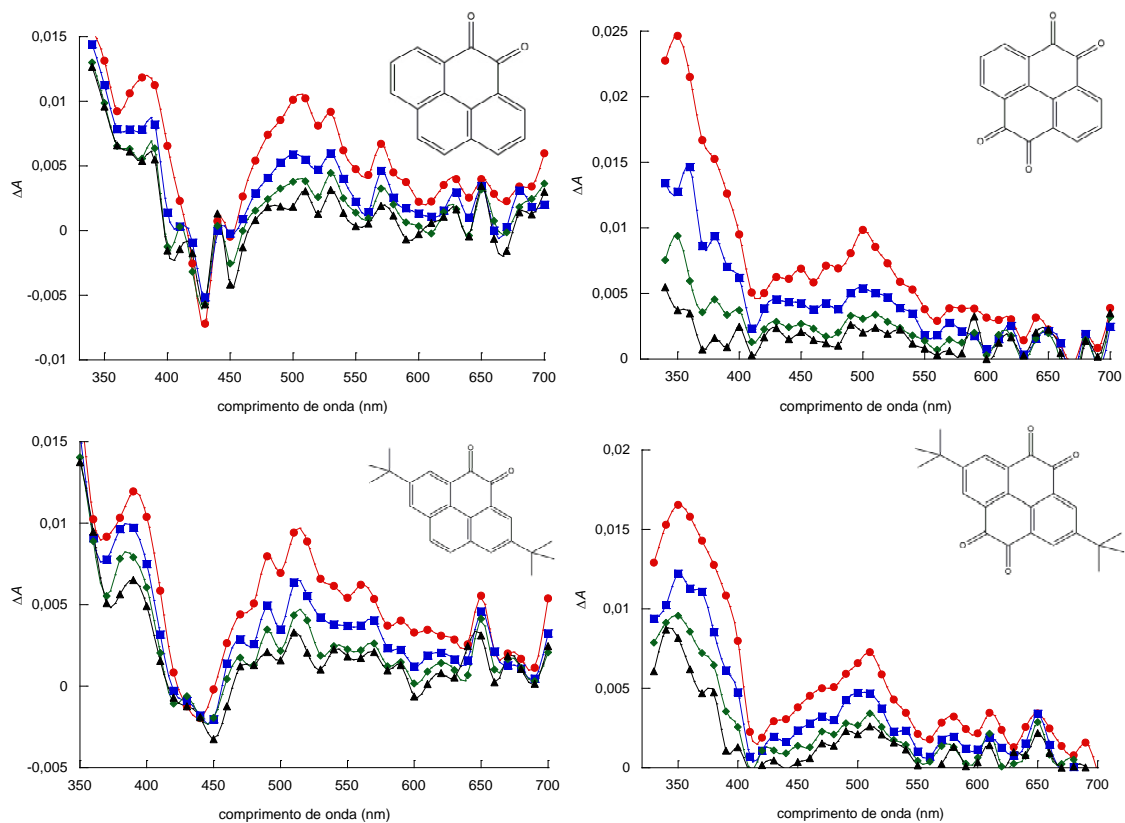
**Figura A6:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de 4-metóxi-fenol.



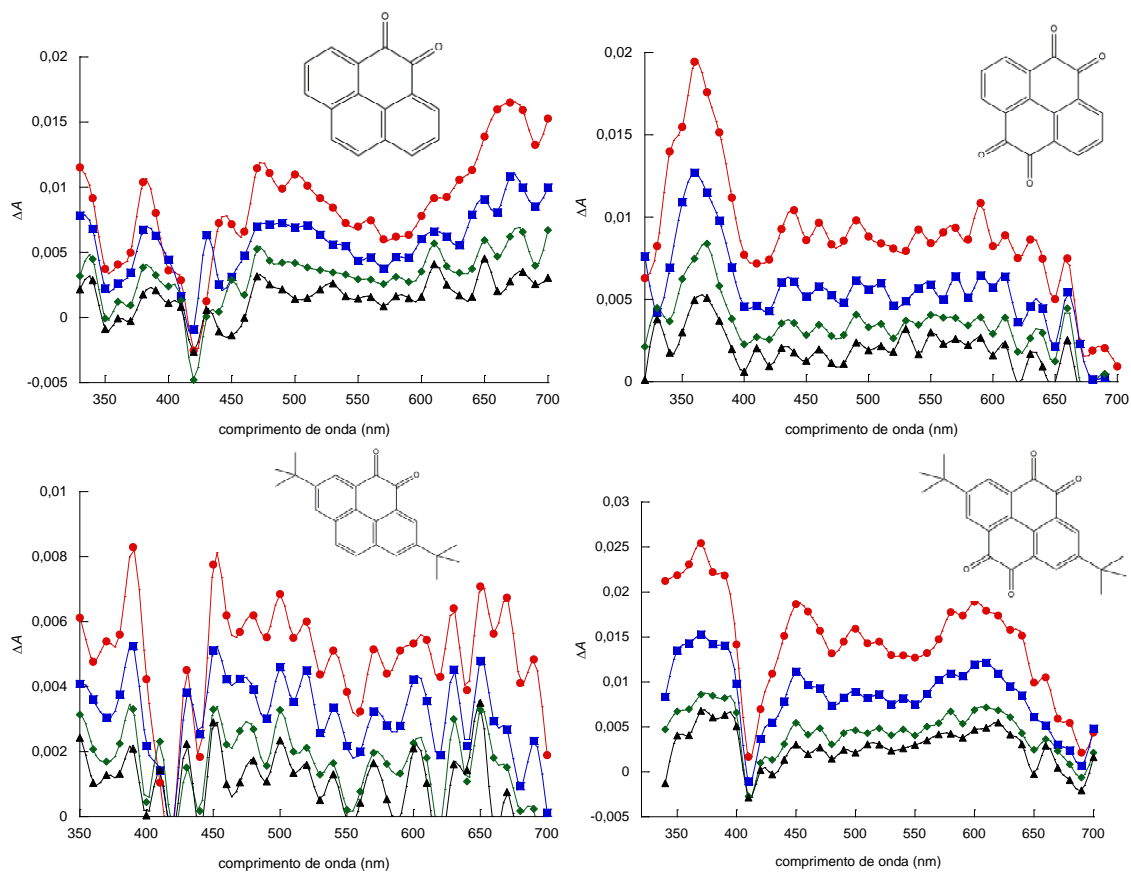
**Figura A7:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de 4-ciano-fenol.



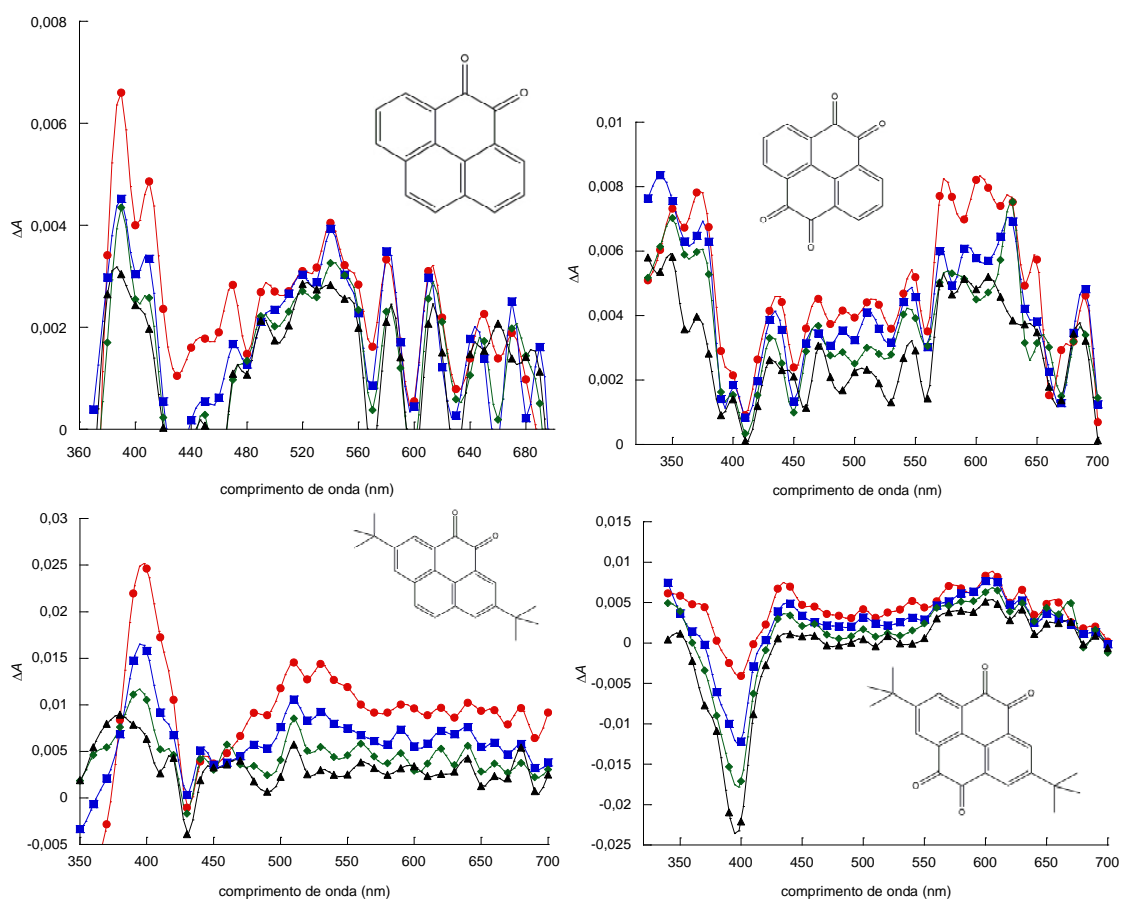
**Figura A8:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de indol.



**Figura A9:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de NATME.



**Figura A10:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de DABCO.



**Figura A11:** Espectro de absorção do transiente gerado após excitação (355 nm) de **1a** (superior esquerda), **1b** (inferior esquerda), **2a** (superior direita) e **2b** (inferior direita) em acetonitrila na presença de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de TEA.