



# Caracterización Fotofísica de Derivados Hidroxi y Etoxi de Fenalenona



Sandoval-Altamirano, C.,<sup>1</sup> Miranda, P.,<sup>1</sup> De la Fuente, J.R.<sup>1</sup>, Morales, J.<sup>3</sup>, Pizarro, N.,<sup>2</sup> Gunther, G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica, Casilla 233, Santiago 1, Chile.

<sup>2</sup> Universidad Andrés Bello, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Químicas. Quillota 980, Viña del Mar, Chile.

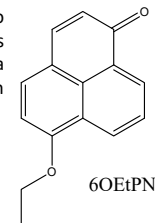
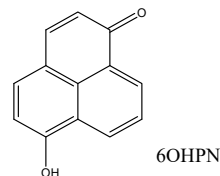
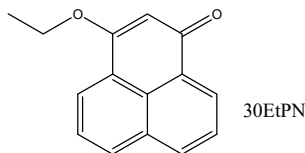
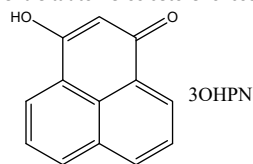
<sup>3</sup> Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Ciencias y Tecnología Farmacéutica, Santiago, Chile.

e-mail: paula.miranda@ug.uchile.cl



## Introducción

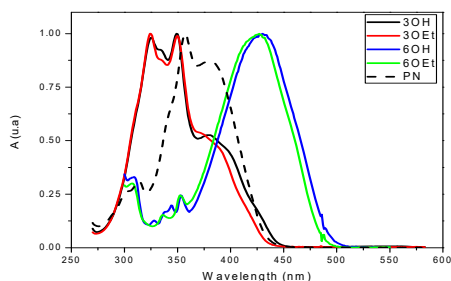
La Fenalenona (PN), ha sido ampliamente estudiada como consecuencia de su interesante comportamiento fotofísico, además de sus diversas aplicaciones científicas y tecnológicas, sin embargo, hay pocas citas bibliográficas referidas a la capacidad de generar oxígeno singlete de derivados de fenalenona. La presencia de sustituyentes en el anillo fenalenona provoca el reordenamiento de los niveles electrónicos moleculares, alterando su comportamiento fotofísico. Para racionalizar el efecto de la presencia de sustituyentes donores de electrones en las posiciones 3 y 6 del anillo, sintetizamos y estudiamos dos alquiloxi derivados y sus precursores hidroxilicos. Los rendimientos cuánticos de generación de oxígeno molecular singlete se ven influenciados por la sustitución. La 3-Hidroxifenalenona mostró un menor rendimiento cuántico de emisión con dos bandas involucradas, indicativas de la presencia de un equilibrio entre tautómeros ceto-enólicos.



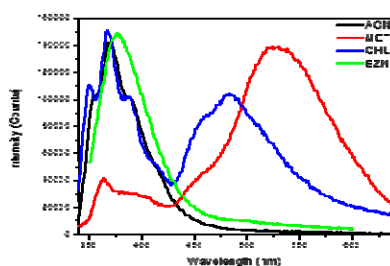
## Absorción y emisión UV-Vis

| Solvente     | $\epsilon / 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} (\lambda_{\text{max}} / \text{nm})$ |            |           |            |
|--------------|---|------------|-----------|------------|
|              | 3OHPN   | 3OEtPN     | 6OHPN     | 6OEtPN     |
| Acetonitrilo | 9.0 (349)   | 12.7 (324) | 5.8 (425) | 9.7 (427)  |
| Benceno      | 9.1 (334)   | 11.5 (351) | 4.5 (428) | 10.1 (422) |
| Cloroformo   | 9.7 (333)   | 12.0 (328) | 5.0 (440) | 9.6 (433)  |
| Metanol      | 11.3 (338)  | 12.9 (328) | 4.5 (455) | 9.2 (436)  |

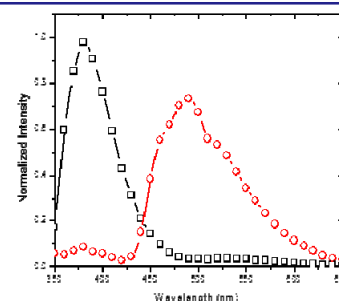
Coefficientes de extinción molar ( $\epsilon$ ,  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) de los derivados de fenalenona. Error estándar menor al 6%.



Espectro de absorción normalizada de PN y derivados de PN en Acetonitrilo.



Espectros de emisión de la 3-hidroxifenalenona (3OHPN) en diferentes solventes, excitación 330 nm.



Espectro de emisión resuelto en el tiempo, TRES mostrando las dos componentes temporales en metanol, excitando a 330 nm.

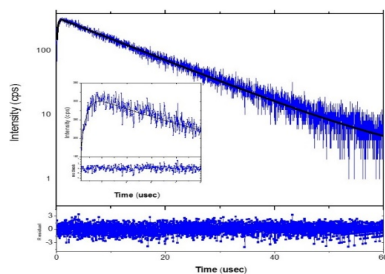
Tiempos de vida del estado singlete excitado de 3OHPN en algunos solventes. excitación a 330 nm. Los valores de tiempo de vida se obtuvieron del ajuste de al menos 20 decaimientos en modo global. Error estándar menor al 4%.

| Solvente     | Lifetime / ns |      |       |      |
|--------------|---------------|------|-------|------|
|              | Air           |      | Argon |      |
| Acetonitrilo | 1.79          |      | 1.81  |      |
| Benceno      | 2.26          |      | 2.41  |      |
| Cloroformo   | 1.07          | 0.17 | 1.10  | 0.20 |
| Metanol      | 1.65          | 0.22 | 1.70  | 0.20 |

## Generación de oxígeno molecular singlete

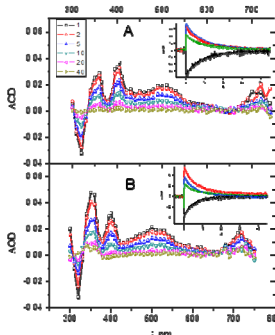
Rendimiento cuántico de generación de  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  para los derivados de PN en diferentes solventes, con excitación a 355 nm bajo aire. Valores referidos a PN.

| Solvente     | $\Phi$            |                   |                   |                   |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|              | 3OHPN             | 3OEtPN            | 6OHPN             | 6OEtPN            |
| Acetonitrilo | $0.833 \pm 0.062$ | $0.519 \pm 0.021$ | $0.657 \pm 0.028$ | $0.617 \pm 0.025$ |
| Benceno      | $0.332 \pm 0.012$ | $0.735 \pm 0.032$ | $0.070 \pm 0.010$ | $0.861 \pm 0.058$ |
| Cloroformo   | $0.655 \pm 0.027$ | --                | $0.161 \pm 0.002$ | $1.066 \pm 0.085$ |

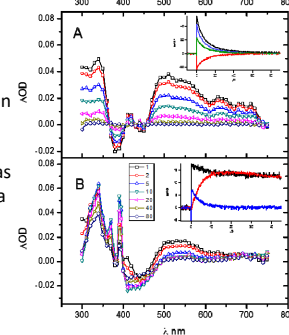


Emisión infrarroja resuelta en el tiempo del  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (1270 nm), obtenida tras la excitación de 3OHPN a 355 nm en etanol saturado con aire.

Espectro de absorción triplete-triplete de:  
A) 3OEtPN y B) 3OHPN.  
Se incluyen trazas cinéticas a varias longitudes de onda



Espectro de absorción triplete-triplete de:  
A) 6OEtPN y B) 6OHPN.  
Se incluyen trazas cinéticas a varias longitudes de onda



## Conclusión

Como consecuencia de este estudio, podemos afirmar que la presencia de sustituyentes hidroxi y etoxi en el anillo PN promueve cambios significativos en sus propiedades fotofísicas y en el comportamiento del estado basal dependiente de la posición del sustituyente. Los derivados 6 sustituidos muestran rendimientos cuánticos de emisión mayores que los 3-derivados. El derivado 3OHPN, a pesar de su baja eficiencia de emisión, muestra dos bandas de emisión en metanol y cloroformo probablemente originadas en la existencia de un equilibrio tautomérico en el primer estado de excitación singlete. Los transientes con carácter triplete se observaron mediante fotólisis de pulso para todos los derivados estudiados, determinando sus tiempos de vida y coeficientes de extinción. Los derivados de fenalenona estudiados presentan vías de desactivación que no muestra la fenalenona no sustituida, pero aún así tienen un rendimiento cuántico de generación de oxígeno singlete significativo, la propiedad más notable de la fenalenona.

## Referencias

1. E. Oliveros, P. Suardimurasecco, T. Aminiansaghafi, A.M. Braun, H.J. Hansen, 1h-Phenalen-1-One - Photophysical Properties and Singlet-Oxygen Production, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 79-90.
2. C. Flors, S. Nonell, Light and singlet oxygen in plant defense against pathogens: Phototoxic phenalenone phytoalexins, *Acc. Chem. Res.*, 39 (2006) 293-300.
3. C. Flors, S. Nonell, On the phosphorescence of 1H-phenalen-1-one, *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 2533-2539.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento Fondecyt 1160705