

Estudo por fotólise por pulso de laser da reatividade do tripleto de S,S-dióxidotioxantona frente a doadores de hidrogênio e de elétron.

Eliete Silveira L. da Silva¹(PG)*, Darí Cesarin Sobrinho¹(PQ), José Carlos Netto Ferreira^{1,2}(PQ)

¹ Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Antiga Rio São Paulo Km 47, Seropédica, RJ. E-mail: elieteraposo@yahoo.com.br

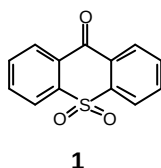
² Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia -Campus de Ondina - Salvador – Bahia cep 40170-490

Palavras Chave: S,S-dióxidotioxantona, transferência de hidrogênio, transferência de elétron.

Introdução

Em comunicação recente¹ foi mostrado que a irradiação da S,S-dióxidotioxantona (**1**) no estado estacionário, em diclorometano, não resultou na formação de novos produtos. Em 2propanol, tolueno e cicloexano, estudos espectrométricos revelaram a formação do pinacol correspondente.

O objetivo deste trabalho é obter informações acerca da reatividade do estado excitado tripleto de S,S-dióxidotioxantona (**1**) frente a doadores de hidrogênio e de elétron empregando a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundos.



Resultados e Discussão

Estudos por fotólise por pulso de laser em acetonitrila mostraram que o tripleto de S,S-dióxido-tioxantona (**1**) (λ_{max} a 375, 490 e 520 nm; $\tau = 2,0 \mu\text{s}$) (Figura 1) é suprimido por oxigênio, β -caroteno e 1,3-cicloexadieno com controle difusional. O espectro de fosforescência de **1** em EPA, a 77K, revelou uma energia tripleto de 66,3 kcal/mol (Figura 2). As constantes de velocidade de supressão para metanol, etanol, 2propanol, cicloexano, tolueno, fenol e indol, conhecidos supressores por transferência de hidrogênio, e para DABCO e trietilamina, supressores por transferência de elétron, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de velocidade de supressão para a S,S-dióxidotioxantona.

Supressor	k_q ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Supressor	k_q ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
metanol	$7,1 \times 10^6$	fenol	$1,5 \times 10^{10}$
etanol	$3,0 \times 10^7$	tolueno	$1,2 \times 10^8$
2-propanol	$1,8 \times 10^8$	cicloexeno	$1,1 \times 10^9$
cicloexano	$1,1 \times 10^9$	trietilamina	$3,1 \times 10^{10}$
indol	$3,1 \times 10^9$	DABCO	$1,3 \times 10^{10}$

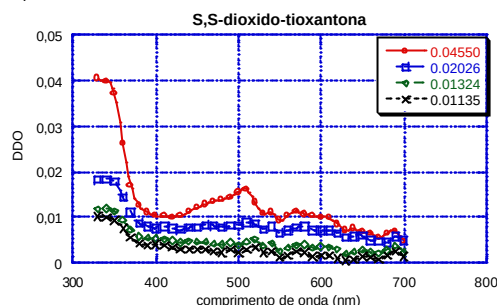


Figura 1. Espectro de absorção tripleto-triplete para S,S-dióxidotioxantona, em ACN ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$).

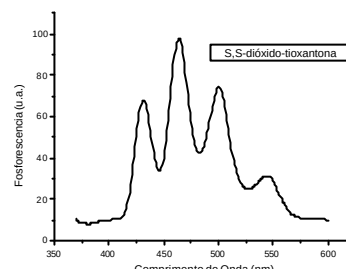


Figura 2. Espectro de emissão de fosforescência para S,S-dióxidotioxantona em EPA a 77K

Conclusões

As constantes de velocidade de supressão para os diversos supressores empregados neste trabalho demonstram que o cromóforo responsável pela formação dos produtos, em todos os casos, é o grupo carbonila, não se observando nenhuma reação envolvendo o grupo sulfona. Não foi observada, também, nenhuma evidência para a eliminação de SO_2 . Os resultados da fotólise no estado estacionário e por pulso de laser nos levaram a concluir que a reatividade no estado excitado tripleto de **1** é dominada pelo caráter π^* do grupo carbonila

Agradecimentos

UFRRJ, CNPq, FINEP, FAPESB

¹ – E. S. Lopes da Silva, N. C. Lucas e J. C. Netto Ferreira - 26a. Reunião da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - 2003.