

Fotoquímica de Benzil

Anderson Carvalho Passos¹ (IC), José Carlos Netto Ferreira¹ (PQ)

jcnetto@ufrj.br

(1) Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus de Ondina - Salvador – Bahia cep 40170-490

Palavras Chave: Benzil, fotólise por pulso de laser, abstração de hidrogênio

Introdução

As propriedades fotofísicas do estado excitado triplete de benzil em solução e em sistemas organizados foram extensivamente estudadas, entretanto pouco se sabe acerca do seu comportamento fotoquímico em presença de supressores que atuam por transferência de energia, de hidrogênio ou de elétron. Assim, visando o entendimento das reações de Benzil no estado excitado triplete, foram determinadas as suas constantes de velocidade de reação frente a diferentes supressores, empregando a técnica da fotólise por pulso de laser.

Resultados e Discussão

A fotoquímica de benzil foi investigada utilizando-se a fotólise por pulso de laser de nanossegundo (3^o harmônico Nd/YAG, λ_{exc} =355 nm; 7mJ/pulso; pulso de 10 ns). O transiente gerado a partir do benzil mostrou λ_{max} =460 nm e τ =7,2 μ s, em acetonitrila.

Tabela 1. Constantes de velocidade de supressão para o estado excitado triplete de benzil em ACN

Supressor	k_q (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)
cis-estilbeno	$5,3 \times 10^8$
fenol	$3,7 \times 10^8$
para-clorofenol	$1,8 \times 10^8$
meta-clorofenol	$2,0 \times 10^8$
para-tercbutilfenol	$2,7 \times 10^8$
meta-cresol	$1,7 \times 10^8$
para-cresol	$2,3 \times 10^8$
resorcinol	$2,2 \times 10^8$
hidroquinona	$3,0 \times 10^9$
meta-metoxifenol	$1,7 \times 10^8$
para-bromofenol	$1,5 \times 10^8$
para-cianofenol	$1,2 \times 10^8$
para-fenilfenol	$2,6 \times 10^8$
meta-fluorfenol	$1,8 \times 10^8$
para-fluorfenol	$3,9 \times 10^7$
cicloexano	$1,9 \times 10^6$
2-propanol	$3,1 \times 10^6$
indol	$1,6 \times 10^9$
DABCO	$2,3 \times 10^9$
Tolueno	$3,8 \times 10^6$

A constante de velocidade de supressão de benzil por cis-estilbeno (E_T =54,3 kcal/mol) é menor do que a constante de velocidade de difusão o que está de acordo com o valor experimental para a sua energia triplete¹ (E_T =53,3 kcal/mol).

Os valores para a constante de velocidade de abstração de hidrogênio por tolueno, cicloexano e 2-propanol, da ordem de 10^6 L.mol⁻¹s⁻¹ são característicos de um estado excitado triplete n^o.*.

Figura 1. Curva de Decaimento para o estado excitado triplete de Benzil em ACN (λ_{mon} =460nm).

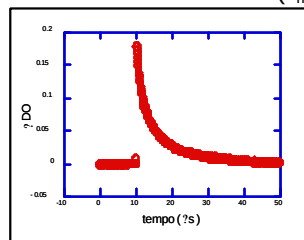
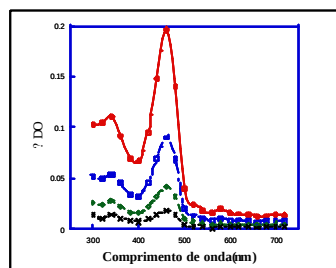


Figura 2 Espectro de absorção triplete-triplete para Benzil em acetonitrila.



Conclusões

A excitação do Benzil em acetonitrila levou à formação do seu estado excitado triplete (λ_{max} =460 nm e τ =7,2 μ s). As constantes de velocidade de abstração de hidrogênio frente a fenóis contendo substituintes polares são independentes do substituinte, sendo menores do que a observada para indol, sendo observada, em todos os casos, a formação do radical cetila. Para DABCO a transferência de elétron é altamente eficiente, gerando o ânion radical do benzil.

Agradecimentos

FAPESB, FINEP, CNPq.

1- S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug - *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, 2nd Edition, 1993, NY