Efeito de Grupos Polares na Reação do Estado Excitado Triplete de Xantona com Fenóis Substituídos

Ada Ruth Bertoti¹ (PG) , 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: xantona, fotólise por pulso de laser, estado excitado triplete

Introdução

O estado excitado triplete de xantona ($\lambda_{\text{max}} = 630$ nm e $\tau = 1,8$ μs , em ACN) tem sido exaustivamente estudado uma vez que as propriedades do meio têm grande influência sobre a sua reatividade. A irradiação de xantona em presença de supressores que têm a capacidade de doar hidrogênio, como álcoois, cicloexano e hidreto de tributil estanho leva à formação do radical cetila correspondente. Entretanto pouco se sabe acerca da reatividade de xantona quando se emprega fenóis como doadores de hidrogênio. Nesta comunicação são apresentados dados cinéticos acerca da reação do triplete de xantona em presença de fenóis contendo substituintes polares empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser.

Resultados e Discussão

A fotoquímica de xantona foi investigada utilizando-se a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo empregando-se equipamento mLFP-112 da Luzchem e o 3^o. harmônico de um laser de Nd/YAG – Surelite II da Continuum ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm; 20 mJ/pulso; pulso de 10 ns).

O transiente obtido na irradiação de xantona foi atribuído ao seu estado excitado triplete por ter sido suprimido por *cis*-estilbeno, *trans*-estilbeno e 1-metilnaftaleno (Tabela 1). Para este último supressor observou-se a formação concomitante de seu triplete com absorção máxima a 420 nm.

A ausência de dependência da constante de velocidade de supressão do triplete de xantona com o substituinte, quando se empregou fenóis contendo substituintes polares como supressores (Tabela 1), indica que o processo primário na reação de supressão é o de transferência de elétron, seguida por uma transferência de próton rápida e que leva à formação dos radicais cetila derivado da xantona ($\lambda_{\text{max}} = 480$ e 620 nm) e fenoxila. Estes radicais fenoxila foram facilmente detectáveis devido à sua absorção na região de 370-440 nm, dependendo do substituinte.

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

Supressor	k_q ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
<i>cis</i> -estilbeno	$1,7 \times 10^{10}$
<i>trans</i> -stilbeno	$1,2 \times 10^{10}$
1-metilnaftaleno	$1,6 \times 10^{10}$
fenol	$3,3 \times 10^9$
<i>para</i> -clorofenol	$4,4 \times 10^9$
<i>meta</i> -clorofenol	$6,8 \times 10^9$
<i>para-terc</i> -butilfenol	$3,7 \times 10^9$
<i>meta</i> -cresol	$6,0 \times 10^9$
<i>para</i> -cresol	$5,6 \times 10^9$
resorcinol	$4,7 \times 10^9$
hidroquinona	$1,1 \times 10^{10}$
<i>meta</i> -metoxifenol	$3,7 \times 10^9$
<i>para</i> -metoxifenol	$1,3 \times 10^{10}$
<i>para</i> -bromofenol	$4,0 \times 10^9$
<i>meta</i> -bromofenol	$5,7 \times 10^9$
<i>para</i> -cianofenol	$3,8 \times 10^9$
<i>para</i> -fenilfenol	$8,1 \times 10^9$
<i>meta</i> -fluorfenol	$2,9 \times 10^9$
<i>para</i> -fluorfenol	$4,4 \times 10^9$

Conclusões

A irradiação de xantona em acetonitrila levou à formação do seu estado excitado triplete ($\lambda_{\text{max}} = 630$ nm e $\tau = 1,8$ μs). As constantes de velocidade de abstração de hidrogênio frente a fenóis contendo substituintes polares são independentes do substituinte, sendo observada, em todos os casos, a formação do radical cetila derivado de xantona assim como do respectivo radical fenoxila.

Agradecimentos

FAPESB, FINEP, CNPq.

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