

Fotoprocessos de 2-Benzilóxi-Tioxantona em Solventes Orgânicos.

Janaina de Faria Rodrigues (PG)*¹, Francisco de Assis da Silva (PQ)^{1,2}, José Carlos Netto Ferreira (PQ)¹

1- Depto. de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Antiga Rio São Paulo Km 47, Seropédica, R.J.

2- Lablaser – laboratório de cinética e dinâmica molecular, Instituto de Química – UFBA – Campus Ondina – CEP: 40170-290, Salvador, Ba jrodrigues@ufrj.br

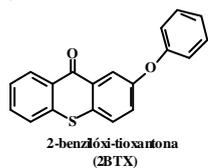
Palavras Chave: Fotoquímica, Fotofísica, 2-benzilóxi-tioxantona.

Introdução

As reações fotoquímicas ocorrem através do estado excitado de mais baixa energia. Em compostos carbonílicos este estado pode ser np^* , pp^* e $pp^*[CT]$, dependendo da eficiência do cruzamento entre sistemas, as reações podem ocorrer via o estado S^* ou T^* . Isto significa que o tipo de produto, a eficiência da reação e as constantes de velocidade podem ser afetados drasticamente pela natureza dos substituintes, que influenciarão as energias relativas dos estados excitados, e igualmente pelo solvente utilizado.¹

A tioxantona (TX) é um exemplo interessante, suas propriedades são extremamente dependentes de efeitos de solventes e, além disso, para formulações fotossensíveis, o estudo de interações entre derivados de TX e o meio em que se encontra tem um papel importante.² O interesse no estudo mais detalhado de suas propriedades deve-se à proximidade entre os estados de menor energia, np^* e pp^* , nos estados S_1 e T_1 , mesmo em seus derivados.³

Nosso trabalho tem por objetivo observar os efeitos que grupo substituinte benzilóxi exerce sobre as propriedades fotoquímicas e fotofísicas da TX.



Resultados e Discussão

Dentre os comprimentos de onda disponíveis para a fotólise por pulso de laser em nosso laboratório, utilizou-se o 355 nm na excitação da 2BTX em solução (CHEX, HEX, ACN, MeOH, EtOH e *i*-PrOH), a **figura 1** ilustra os espectros de absorção T_1-T_n da TX e 2BTX em acetonitrila, onde observa-se que o espectro não sofre modificações com a presença do grupamento substituinte benzilóxi, mantendo os $\lambda_{máx}$ de absorção com os mesmos comprimentos de onda (300 e 610nm). Na **tabela 1** descreve os valores das k_q para TX e 2BTX em presença de doadores de hidrogênio, energia e elétron. Para reações com doadores de H, obtém-se k_q ligeiramente maior para 2BTX que para TX, o que se justificaria por uma

possível maior mistura de estados T_1 e T_2 na fotoquímica de 2BTX que em TX. A reação de 2BTX com 1-metil-naftaleno (transferência de energia) é 10 vezes mais lenta do que para TX, o que indicaria uma diminuição da E_T de 2BTX, que se encontraria acima de 49,3 kcal/mol ($E_{Ttrans\text{-estilbeno}}$) e abaixo de 61 kcal/mol ($E_{T1\text{-metil-naftaleno}}$). Na reação com trietilamina (doação de elétron) 2BTX se comporta semelhantemente a TX, sugerindo que o grupo substituinte não influenciaria estes tipos de reação.

Figura 1. Espectro de absorção T_1-T_n de TX e 2BTX em ACN.

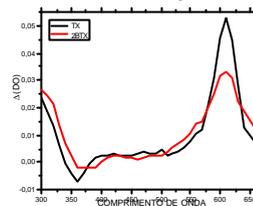


Tabela 1. Constante de Velocidade para a Supressão de TX e 2BTX frente a Doadores de hidrogênio, energia e elétron em Temperatura Ambiente*:

SUPRESSOR	TX - K_q (M^1s^{-1})	2BTX - K_q (M^1s^{-1})
fenol	$(1,77 \pm 0,04) \times 10^9$	$(4,9 \pm 0,17) \times 10^9$
1,4-CHD	$(1,82 \pm 0,24) \times 10^8$	$(7,97 \pm 0,38) \times 10^8$
<i>trans</i> -estilbeno	$(3,87 \pm 0,15) \times 10^{10}$	$(3,52 \pm 0,13) \times 10^{10}$
metil-naftaleno	$(1,19 \pm 0,01) \times 10^{10}$	$(1,75 \pm 0,06) \times 10^9$
trietilamina	$(8,11 \pm 0,32) \times 10^9$	$(1,27 \pm 0,01) \times 10^{10}$

* Alguns supressores utilizados

Conclusões

A 2BTX se comporta semelhantemente a TX frente as mudanças do meio reacional, o que nos leva a concluir que para a 2BTX, assim como para TX, a configuração para estado triplete, em ACN, são T_1 e T_2 pp^* e np^* , respectivamente. As altas k_q para reações com doadores de H se deve há uma maior contribuição de T_2 na reação e o aumento da conjugação leva a uma E_T menor par 2BTX comparando com TX.

Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq, CAPES e a UFBA .

¹ Coyle, J. D. *Introduction to Organic Photochemistry* New York 1986.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

²Abdullah, K. A.; Kemp, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1279.

³Fouassier, J. P.; Jacques, P.; Lougnot, D. J.; Pilot, T. *Polym. Photochem.*, **1984**, 5,57.