

EFEITO DOS DERIVADOS DE FOSFORILHIDRAZONAS SOBRE A FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA DE ALGUMAS CETONAS AROMÁTICAS

William Pereira (PG)*¹, Andréa Janaina M. Nogueira (PG)¹, Vinicius T. Gonçalves (IC)¹ João Batista Neves DaCosta (PQ)¹, Francisco de Assis da Silva (PQ)^{1,2}

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

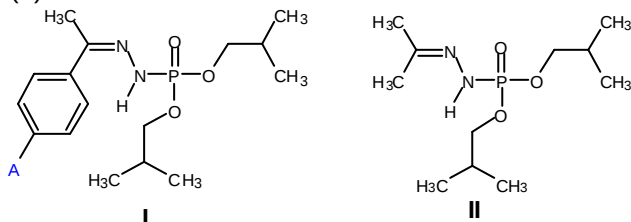
2 Lablaser – laboratório de cinética e dinâmica molecular, Instituto de Química – UFBA – Campus Ondina – CEP: 40170-290, Salvador, Ba fasilva@ufrj.br

Palavras Chave: Cetonas aromáticas, Fosforil-hidrazonas, Estado excitado.

Introdução

As variações nas propriedades espectroscópicas e no comportamento fotoquímico são os principais motivos de interesse em compostos aromáticos carbonilados. Diferentes configurações de estado excitado levam a diferentes mecanismos de reação. Por exemplo, cetonas aromáticas com configuração $\pi\pi^*$ de estado excitado tripleto de mais baixa energia reagem eficientemente em presença de doadores de hidrogênio como 2-propanol e 1, 4-cicloexadieno, porém, se a configuração for $\pi\pi^*$ a constante de velocidade de supressão é alta em processos que envolvam a formação de um complexo de estado excitado seguido por transferência de elétron e uma rápida transferência de próton. Em ambos os casos há formação do radical cetila¹. Fosforil-hidrazonas são compostos multifuncionais, com uma variedade de possibilidades fotoquímicas e a irradiação de cetonas com diferentes configurações e energias de estado excitado, em presença destes compostos, é uma forma de estudar o comportamento de estado excitado deste grupo de substâncias.

No presente trabalho observou-se a cinética de supressão do estado excitado T_1 de benzofenona (BZF), xantona (XT) e tioxantona (TX) na presença de derivados de (I) e a fotoquímica de estado estacionário de isatina na presença de I (A = H) e de (II).



Resultados e Discussão

Os organofosforados I e II foram sintetizados pelo grupo de pesquisa do prof Dr J. B. N. DaCosta². Nos experimentos por LFP foram utilizadas celas de quartzo estática 10 x 10 mm contendo 3-4mL de

solução das cetonas em CH₃CN, deaeradas por 30' com argônio. A concentração foi escolhida de forma a fornecer uma absorvância de 0,3 no λ_{MAX} de excitação (355nm). A estas soluções foram adicionados μ L das soluções de I (A= H, NO₂, CO₂H, Cl, NH₂, CN), também em acetonitrila ($\sim 10^{-3}$ M). Os transientes gerados após o pulso do laser foram monitorados a 420nm (BZF), 610nm (TX) e 650nm (XT). A **tabela 1** descreve os valores das constantes de velocidade de supressão obtidos nestes experimentos:

Tabela 1. Constante de Velocidade para a Supressão de TX, XT e BZF frente a derivados de I à T. Ambiente.

I - A	K_Q - TX [$\pi\pi^*(CT)$]	K_Q - XT [$\pi\pi^*$]	K_Q - BZF [$n\pi^*$]
H	$1,26 \times 10^{10}$	$4,83 \times 10^{10}$	$3,16 \times 10^{10}$
NO ₂	$1,58 \times 10^{10}$	$3,42 \times 10^{10}$	$3,62 \times 10^{10}$
NMe ₂	$9,36 \times 10^9$	-	$1,87 \times 10^{10}$
Cl	$9,47 \times 10^9$	$7,12 \times 10^{10}$	$4,55 \times 10^{10}$
CN	$9,14 \times 10^9$	$4,57 \times 10^{10}$	-
CO ₂ H	$1,08 \times 10^{10}$	$4,68 \times 10^{10}$	-
E_T	65,0Kcal/ mol	74,0Kcal/ mol	69,0Kcal/ mol

$K_Q = M^{-1}S^{-1}$ - E_T = Energia tripleto

Embora não tenhamos identificado ainda os produtos da irradiação de I (A = H) e II com isatina, sabemos que os produtos principais se formam por adição da ligação C=N do derivado fosforilado à carbonila de amida. No espectro de RMN ¹H do produto isolado (cromatografia em coluna) o grupo metil ligado à ligação dupla desaparece enquanto o I.V. nos mostra que a carbonila de cetona permanece, desaparecendo à do grupo amida.

Conclusões

Os valores de K_Q estão indicando que a reação de XT, TX e BZF com os derivados I reagem por transferência de energia T – T. Para TX que das três cetonas, tem a mais baixa E_T , as constantes visivelmente são menores, o que possivelmente indica uma aproximação com a E_T dos derivados

fosforilados. A isatina como tem E_T bem menor reage por foto-adição.

Agradecimentos

Agradecimentos: FAPERJ, CAPES e UFBA.

¹Wagner, P.J.; Park, B.-S.; *Organic Photochemistry*; **1991**; 11; 227.

²Santos, V.M.R.; Donnici, C.L.; Caixeiro, J.M.R.; DaCosta J.B.N., T. J. *Química Nova*, **2007**, 159.