

Fotoquímica de 2-Metóxi- e 2-Metil-Tioxantona em Presença de Doadores de Hidrogênio.

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

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

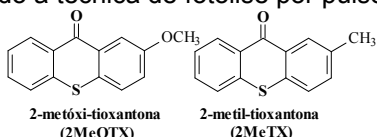
Palavras Chave: Fotoquímica, Fotofísica, tioxantona.

Introdução

As reações fotoquímicas ocorrem através do estado excitado de menor energia. Em compostos carbonílicos este estado pode ser $n\pi^*$, $\pi\pi^*$ ou $\pi\pi^*[CT]$. Dependendo da eficiência do cruzamento entre sistemas, estas 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 tanto pela natureza dos substituintes, que influenciarão as energias relativas dos estados excitados, quanto pelo solvente utilizado.¹

A tioxantona (TX) apresenta um exemplo interessante de como as propriedades fotoquímicas são dependentes de efeitos do solvente. Além disso, para formulações fotossensíveis, o estudo de interações entre derivados de TX e o meio em que se encontra tem um papel extremamente importante.² O interesse no estudo mais detalhado de suas propriedades deve-se à proximidade entre os estados de menor energia, $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, em ambos os estados, isto é, S_1 e T_1 , o que ocorre mesmo com seus derivados.³

Nosso trabalho tem por objetivo observar os efeitos que os grupos substituintes metóxi e metil exercem sobre as propriedades fotoquímicas da TX, empregando a técnica de fotólise por pulso de laser.



Resultados e Discussão

A excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de TX, 2MeOTX e 2MeTX, em acetoneitrila, resulta nos correspondentes espectros de absorção T_1-T_n (Figura 1), com λ_{max} a 610, 625 e 639nm, respectivamente. Em presença de solventes doadores de hidrogênio, a banda correspondente ao radical cetila (430-440 nm) pode ser observada em todos os casos, sendo mais intensa para 2MeTX e 2-MeOTX. (Figura 2) Estas diferenças se justificam pelo efeito doador de elétrons dos grupos substituintes, pois este faz com que haja uma maior conjugação entre os elétrons da $C=O$ com os elétrons dos anéis, resultando assim no aumento da eficiência do CES.

Em presença de doadores de hidrogênio observa-se que não há uma diferença nas constantes de velocidade de supressão (k_q) para TX, 2MeOTX e

2MeTX (Tabela 1). Para os fenóis substituídos empregados, os valores de k_q variaram entre $1,57 \times 10^9$ e $2,84 \times 10^{10}$, para 2MeOTX, e $4,14 \times 10^9$ e $9,97 \times 10^9$, para 2MeTX.

Figura 1. Espectros de absorção T_1-T_n para TX, 2MeOTX e 2MeTX em ACN

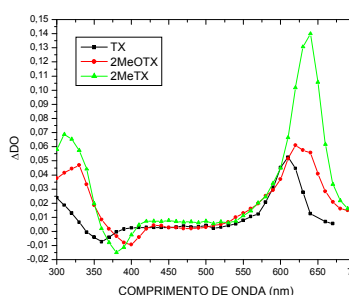


Figura 2. Espectros de absorção T_1-T_n para 2MeOTX e 2MeTX em *i*-PrOH

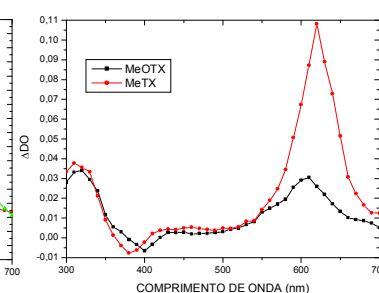


Tabela 1. Constantes de Velocidade^a para a Supressão das Tioxantonas frente a Doadores de Hidrogênio

Doador de H	TX - k_q ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	2MeOTX - k_q ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	2MeTX - k_q ($\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Tolueno	$1,74 \times 10^6$	$1,75 \times 10^6$	$1,07 \times 10^7$
<i>i</i> -PrOH	$1,14 \times 10^6$	$2,27 \times 10^6$	$1,44 \times 10^6$
Fenol	$1,77 \times 10^9$	$2,84 \times 10^{10}$	$9,97 \times 10^9$

a. erro $\pm 10\%$

Conclusões

A 2MeOTX e a 2MeTX se comportam de modo semelhante a TX com relação ao aumento da polaridade do meio e a doadores de H, o que nos leva a concluir que estes substituintes não afetam nem a configuração do estado excitado tripleto nem a reatividade fotoquímica da TX.

Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq, CAPES, UFRJ e UFBA.

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

² Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; Neumann, M. G.; Allen, N. S.; Rufs, A. M.; Encinas, M. V.; *Polymer* **2000**, *41*, 9103.

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

⁴ Neuman, M. G.; Schmitt, C. C.; Ferreira, G. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *5*, 17.