

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudos cinéticos de isatina e algumas cetonas aromáticas  
frente a novas fosforilidrazonas**

**William Pereira**

**2009**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudos cinéticos de isatina e algumas cetonas aromáticas  
frente a novas fosforilidrazonas**

**WILLIAM PEREIRA**

*Sob a Orientação do Professor Doutor*

**Francisco de Assis da Silva**

*e Co-orientação do Professor Doutor*

**José Carlos Netto Ferreira**

Dissertação submetida como  
requisito parcial para obtenção do  
grau de **Mestre em Ciências**, no  
Curso de Pós-Graduação em  
Química, Área de Concentração em  
Química Orgânica

Seropédica, RJ  
Outubro de 2009

547.21  
P436e  
T

Pereira, William, 1980-.

Estudos cinéticos de isatina e algumas cetonas aromáticas frente a novas fosforilidrazonas / William Pereira - 2010.

130 f.: il.

Orientador: Francisco de Assis da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química.

Bibliografia: f. 108-113.

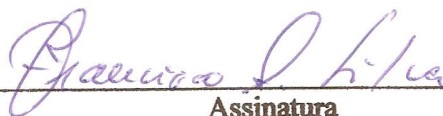
1. Síntese orgânica - Teses. 2. Compostos orgânicos - Teses. 3. Fósforo - Teses. I. Silva, Francisco de Assis da, 1954-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**WILLIAM PEREIRA**


Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Química, área de Concentração Química Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22/10/09 (Data da defesa)



Assinatura

Francisco de Assis da Silva. Prof - Dr. UFRRJ.  
(Orientador)



Assinatura

Nanci Câmara de Lucas Garden, Prof.<sup>a</sup> - Dra. UFRJ



Assinatura

João Batista Neves da Costa. Prof. Dr. - UFRRJ

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao nosso Deus todo poderoso criador de todas as coisas viventes e não viventes e doador de seu filho Jesus Cristo. Maior expressão de amor, a mais sincera e real que já existiu. E pela existência de um consolador que nos inspira e dá sabedoria para novos conhecimentos.

À minha mãe Jurema das Graças Pereira e ao meu pai Arnaldo Pereira por serem meus incentivadores e inspiradores para manter-me dedicado e forte no estudo, no trabalho e nas relações de todos os dias com as pessoas. São os meus exemplos e espelhos, da maior parte do que sou hoje.

À minha esposa Priscila Sarcinelli dos Santos Pereira, amor meu e minha amiga mais próxima e conselheira nas dificuldades de todos os momentos. Presente de Deus para minha vida!

Ao professor Doutor Francisco de Assis da Silva, amigo e pessoa de fé que acreditou em mim nos momentos mais complicados, principalmente quando estive distante dos trabalhos universitários por motivo de trabalho. Agradeço sinceramente por toda sabedoria divina passada através da palavra de Deus e todo conhecimento humano e científico que dividiu comigo empolgado e de forma sempre alegre. Obrigado Amigo!

Aos professores Doutores José Carlos Netto Ferreira, Aurélio Baird Buarque Ferreira, Dari Cesarim Sobrinho, João Batista Neves da Costa, Raimundo Braz Filho e a professora Doutora Nanci Câmara de Lucas Garden pela disponibilidade em ajudar-me a crescer em conhecimento e pelas colaborações no trabalho que levaram a esta dissertação.

Agradeço à professora Doutora Cristina Maria Quintela do LABLASER da UFBA, pela disponibilidade de uso do sistema de fotólise por pulso de laser utilizado no convênio com a UFBA (PROCAD).

Ao doutorando Eduardo Benes da UFBA e operador do sistema de fotólise por pulso de laser no LabLaser-UFBA pela hospitalidade e alegria com que me recebeu. E também pela imensa ajuda nas medições feitas no laser. Ah que saudades que tenho da Bahia!...

À doutoranda Janaína de Faria Rodrigues da UFRRJ pelos conselhos e ajuda no LabLaser, a doutoranda Andréa Janaina M. Nogueira e ao mestrando Vinicius T. Gonçalves do laboratório de Síntese de Compostos Organofosforados, alunos do professor Doutor João Batista da UFRRJ, pelas moléculas cedidas para a realização deste trabalho.

Agradeço ao mestrando Flávio Bitencourt da Cruz pelos momentos de amizade e companheirismo, lamentando profundamente pelo distanciamento.

Agradeço a ajuda do estagiário Rômulo Correia Ferreira pela ajuda com os testes de reatividade de algumas fosforilidrazonas.

Agradeço de forma muito carinhosa pela amizade e pela sinceridade com que a professora Clarissa me ajudou em diversos momentos durante este curso de mestrado. Parte dessa conquista se deve a força de suas palavras. Muito obrigado!

Agradeço de coração aos amigos técnicos da UFRRJ Maurício Lemos Matos, Frances Regiane dos Santos e Eli Baldes pela prontidão e atenção nas análises realizadas para que este trabalho tivesse êxito.

À CAPES pelos meses de bolsa que não foram essenciais, mas que me ajudaram a ter condição de estudar com mais tranquilidade.

E não menos importante a todas as pessoas próximas e aqueles que de forma direta ou indireta me ajudaram a concluir esta etapa importante da minha vida acadêmica. Meu mais sincero muito obrigado!

## RESUMO

O presente estudo divide-se em duas etapas bem distintas:

- (i) Inicialmente, estudou-se a irradiação de isatina na presença de diisopropil-dimetilfosforilidrazona (diisopfh) em clorofórmio, a temperatura ambiente e comprimento de onda de 300nm. Há formação de um produto majoritário cujo peso molecular corresponde à soma dos reagentes, diminuído de 58g/mol. A estrutura deste produto foi elucidada por CG/EM, IV e RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ , além de técnicas como homocopy, heterocopy e outras. Propõe-se um mecanismo via bi-radical formado a partir do estado excitado triplete da isatina com a ligação C=N do composto diisopfh e conseqüente expansão do anel isatínico; levando à formação de um provável produto fotoquímico primário resultante de cicloadição. Numa segunda etapa, por processo térmico de eliminação de propanona, similar a processo descrito na literatura por Olah, levaria a formação do fotoproduto detectado (derivado fosforil-benzodiazepínico).
- (ii) Numa segunda etapa, estudou-se, por Fotólise por Pulso de laser, o efeito cinético da presença de seis derivados aromáticos de fosforilidrazona (H, *p*-Cl, *p*-NO<sub>2</sub>, *p*-CN, *p*-N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e *p*-CO<sub>2</sub>H) sobre o estado excitado triplete de quatro cetonas aromáticas: tioxantona, xantona, benzofenona e benzil, todos em solução de acetonitrila. As constantes de velocidades obtidas (da ordem de difusão da acetonitrila  $1,9 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) indicam que o processo de supressão de estado excitado se faz por transferência de energia. Desta forma foi possível estimar a energia de estado excitado triplete destes derivados aromáticos de fosforilidrazona.

Palavras-chave: fosforilidrazonas, cetonas aromáticas e estado excitado.

## ABSTRACT

The present study has two specific phases:

- (i) Early, was studied the isathine irradiation with the presence of diisopropylphosphoril-dimethylidrazone (diisopfh), in chloroform, at room temperature and 300nm. The structure of photo-product was elucidated by GC/MS, IR, NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$ , as well as hetero-cosy, homo-cosy and other techniques. The proposed mechanism involves a bi-radical from the triplet excited state of isathine that reacts with C=N of the diisopfh and has a ring expansion. The successive pass would be thermal and with propanone elimination, as thermal rearrangement on phosphoric derivatives described in the literature.
- (ii) In a second phase was studied, by Laser Flash Photolysis, the kinetic effect of the six aromatic derivatives of phosphoril-hidrazone (H, *p*-Cl, *p*-NO<sub>2</sub>, *p*-CN, *p*-NMe<sub>2</sub> e *p*-CO<sub>2</sub>H) on the triplet excited state of four aromatic ketones: Xanthone, Tioxanthone, Benzophenone and Benzyl. The observed process to quench, in all cases, was energy transference, because the rate constants are in the order of  $10^{10}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . In this form was possible to estimate the energy of triplet excited state of these six phosphoril-hidrazone derivatives.

Key-words: fosforil-hidrazones, excited states and aromatic ketones



## SUMÁRIO

Assuntos	Página
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	3
3.1. Fotoquímica	3
3.1.1. Propriedades da Radiação Eletromagnética	4
3.1.2. Radiação Ultravioleta e Visível	5
3.1.3. Espectro de absorção eletrônica	6
3.1.4. Tipos de transições eletrônicas	9
3.1.5. Processos fotoquímicos e fotofísicos	10
3.1.6. Rendimento Quântico	12
3.1.7. Processos de Supressão e a Curva de Stern – Volmer	12
3.2. Fotoquímica de compostos carbonílicos	14
3.3. Processos e reações envolvendo compostos carbonílicos	16
3.3.1. Reação Tipo I de Norrish	16
3.3.2. Reação Tipo II de Norrish	17
3.3.3. Reações de abstração de Hidrogênio	18
3.3.4. Reação por transferência de elétron	20
3.3.5. Processo de transferência de energia	20
3.4. Reações Fotoquímicas em Solução	21
3.5. Fotólise por pulso de laser de nanossegundos	22
3.6. Estado Estacionário	25
3.7. Xantonas	26
3.8. Tioxantonas	28
3.9. Benzil e Benzofenonas	29
3.10. Isatina	32
3.11. Compostos de fósforo ou organofosforados	34
3.11.1. Síntese de Novas dialquilfosforilidrazonas	35
3.11.2. Mecanismo de Olah	37

3.11.3. Fotoquímica de Compostos derivados do Fósforo	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Materiais	40
4.2. Reagentes	42
4.3. Irradiação no Ultravioleta em Fase Estacionária	43
4.4. Estudo Cinético por Flash-Fotólise	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Fotoquímica no Estado Estacionário	54
5.1.1. Análises por CG-EM e IV	54
5.1.2. Análises por RMN <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C e <sup>31</sup> P	61
5.1.3. Proposta de Estrutura do Foto-produto	71
5.1.4. Atribuições Espectroscópicas Gerais. HOMOCOSY e HETYCOSY	73
5.1.5. Mecanismo Provável de Obtenção do Derivado Benzo-diazepínico.	76
5.2. Cinética de Supressão das Cetonas Aromáticas por fosforilidrazonas	80
5.2.1. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Xantona em Acetonitrila	81
5.2.2. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Benzofenona em Acetonitrila	87
5.2.3. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Tioxantona em Acetonitrila.	91
5.2.4. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Benzil em Acetonitrila	98
5.2.5. Definição do Processo Cinético Observado	103
6. CONCLUSÃO	107
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

## Lista de abreviaturas

BZ – benzil

BZF - benzofenona

CES – cruzamento entre sistemas

CG-EM – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DABCO - 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

diisobbz - diisobutil-fenil-fosforilidrazona

diisobpCl - diisobutil-p-cloro-fenil-fosforilidrazona

diisobpCN - diisobutil-p-ciano-fenil-fosforilidrazona

diisobpCO<sub>2</sub>H - diisobutil-p-ácido carboxi-fenil-fosforilidrazônico

diisobpNMe<sub>2</sub> - diisobutil-p-N,N-dimetilamino-fenil-fosforilidrazona

diisobpNO<sub>2</sub> - diisobutil-p-nitro-fenil-fosforilidrazona

diisopfh - diisopropil-dimetil-fosforilidrazona

IV – infravermelho

TEA - trietilamina

TX – tioxantona

UV – ultravioleta

XT – xantona

## Lista de símbolos

$\Phi$  - Rendimento quântico

$\Phi_f^0$  - Rendimento quântico de fluorescência na ausência de supressor;

$\Phi_f$  - Rendimento quântico de fluorescência na presença de supressor;

$\tau_s$  - Meia vida do estado excitado na ausência de supressor;

[Q] - Concentração do supressor.

A - Absorvância

c – Velocidade da luz no vácuo

h – Constante de Planck

$k_{CES}$  – Constante de velocidade de cruzamento entre sistemas

$k_q$  - Constante de velocidade de supressão;

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\Delta E$  – Variação de Energia

$\epsilon$  – Absortividade molar

$\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda Máximo

$\nu$  – Freqüência

## Lista de figuras

FIGURA	Página
<b>Figura 1</b> - Espectro de ultravioleta de (a) colestá-4-eno-3-ona e (b) óxido de mesitila. $\text{Log } \epsilon_{\text{máx}}$	6
<b>Figura 2:</b> Mostra o diagrama de energia de orbitais da ligação dupla do etileno	7
<b>Figura 3:</b> Energias relativas e coeficientes de extinção molar das transições eletrônicas E, extinção elevada; B, extinção baixa)	10
<b>Figura 4:</b> Diagrama de Jablonski ilustrativo dos processos de absorção e emissão de luz, onde IC é conversão interna, ISC é o cruzamento intersistemas de singlete para tripleto (S→T) e tripleto para singlete (T→S), $S_0$ é o estado fundamental, $S_1$ e $S_2$ primeiros estados excitados singlete e $T_1$ primeiro estado excitado tripleto. <sup>(9)</sup>	11
<b>Figura 5:</b> Exemplo de curva de Stern – Volmer	14
<b>Figura 6:</b> Exemplo das informações fornecidas pelo computador após processamento do decaimento obtido pela excitação por laser de um precursor. A resposta obtida é um gráfico de tempo de vida da espécie transiente versus intensidade do sinal.	24
<b>Figura 7.</b> Espectro de absorção para o ânion radical gerado pela reação entre o estado excitado tripleto de xantona e trietilamina, em acetonitrila	27
<b>Figure 8:</b> Espectro de absorção de transiente obtido sob excitação a 366nm, de TX em acetonitrila com 0.64 ( $\square$ ), 3.68 ( $\circ$ ), 7.2 ( $\Delta$ ) and 14.5 $\mu$ s ( $\nabla$ ) após o pulso do laser. Acima, decaimento do transiente gerado sob excitação e monitorado a 610nm	28
<b>Figura 9:</b> Sistema de FPL para a absorção de transientes em modo de transmissão	41
<b>Figura 10:</b> CG-EM da Isatina sem irradiação	45
<b>Figura 11:</b> CG-EM da diisopfh sem irradiação	46
<b>Figura 12:</b> Cromatogramas comparativos: isatina e diisopfh, meio reacional sob irradiação por 12 e por 24 h	47

<b>Figura 13:</b> CG-EM da isatina e diisobpCN após irradiação por 16h	<b>48</b>
<b>Figura 14:</b> CG-EM após irradiação de xantona e diisobbz	<b>49</b>
<b>Figura 15:</b> Cromatograma: Solução de xantona e diisobutil-metil- <i>p</i> -nitro-fenil-fosforilidrazona, após irradiação	<b>50</b>
<b>Figura 16:</b> UV-Vis da isatina em acetonitrila	<b>51</b>
<b>Figura 17:</b> Espectros UV das cetonas aromáticas em estudo	<b>52</b>
<b>Figura 18:</b> Espectros UV dos derivados de fosforilidrazonas aromáticos sob estudos	<b>52</b>
<b>Figura 19:</b> Espectro de massas da substância majoritária com pico em 15.864 minutos, $M^+ = 326 \text{ g. mol}^{-1}$ , e cromatograma do meio reacional após 24 horas de irradiação no Raionet a 300nm	<b>55</b>
<b>Figura 20:</b> Cromatograma com os espectros de massas dos dois picos iniciais que são da diisopfh (2,75') e da isatina (8,03') que ficaram sem reagir	<b>56</b>
<b>Figura 21:</b> Espectro de massas da isatina, com $M^+$ igual a $147 \text{ g. mol}^{-1}$	<b>57</b>
<b>Figura 22:</b> Espectro de massas da diisopfh, com $M^+$ igual a $236 \text{ g. mol}^{-1}$	<b>58</b>
<b>Figura 23:</b> Espectro de infravermelho da Isatina	<b>60</b>
<b>Figura 24:</b> Espectro de IV do meio reacional após 24 horas de irradiação sem tratamento em coluna de sílica	<b>61</b>
<b>Figura 25:</b> RMN $^1\text{H}$ do meio reacional após irradiação por 24 horas	<b>62</b>
<b>Figura 26:</b> Ampliação do sinal de hidrogênio em 11,4 ppm	<b>63</b>
<b>Figura 27:</b> Espectro do experimento com $\text{D}_2\text{O}$	<b>63</b>
<b>Figura 28:</b> Ampliação da região de hidrogênio aromático	<b>64</b>
<b>Figura 29:</b> Espectro de R.M.N. $^1\text{H}$ de diisopfh	<b>65</b>
<b>Figura 30:</b> Ampliação da região de hidrogênio alifático em 4,81 ppm	<b>66</b>
<b>Figura 31:</b> Ampliação da região entre 1,20 e 1,55ppm	<b>66</b>
<b>Figura 32:</b> Integração dos picos no RMN $^1\text{H}$ do meio reacional	<b>67</b>
<b>Figura 33:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ totalmente desacoplado (acima) e ampliação dos sinais na região de 23 ppm	<b>68</b>
<b>Figura 34:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ DEPT-135	<b>69</b>
<b>Figura 35:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ DEPT-90	<b>69</b>
<b>Figura 37:</b> Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ desacoplado do meio reacional após 24 horas	<b>70</b>
<b>Figura 38:</b> Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ acoplado ampliado do meio reacional após 24 horas	<b>71</b>
<b>Figura 39:</b> Proposta de estrutura do produto fotoquímico, com base no CG-EM, IV e RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ e $^{31}\text{P}$	<b>72</b>
<b>Figura 40:</b> <i>HOMOCOSY</i> de $^1\text{H}$ do derivado benzo-diazepínico obtido por reação fotoquímica	<b>73</b>
<b>Figura 41:</b> Espectro comparativo entre os RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do derivado benzo-diazepínico	

- Figura 42:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona na ausência de supressor em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona na ausência de supressor a 610 nm, tempo de vida 1,3762 $\mu$ s **81**
- Figura 43:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 90 $\mu$ L de diisobbz em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,4581 $\mu$ s **81**
- Figura 44:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140 $\mu$ L de diisobpCN em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,4575 $\mu$ s **82**
- Figura 45:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140 $\mu$ L de diisobpCl em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,34745 $\mu$ s **82**
- Figura 46:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 390 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,5771 $\mu$ s **83**
- Figura 47:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140  $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,6085 $\mu$ s **83**
- Figura 48:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140  $\mu$ L de diisobpCO<sub>2</sub>H em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,4740 $\mu$ s **84**
- Figura 49:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona na ausência de supressor em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 520 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 8,0808 $\mu$ s **87**
- Figura 50:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona com de 3 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 510 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 6,0660 $\mu$ s **87**
- Figura 51:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona com 20 $\mu$ L de diisobpCl em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 510 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 2,3673 $\mu$ s **88**
- Figura 52:** Decaimento de estado excitado triplete de benzofenona na presença de 3 $\mu$ L de diisobbz a 510nm, tempo de vida 2,3456 $\mu$ s **88**
- Figura 53:** Decaimento de estado excitado triplete de benzofenona na presença de 3 $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 510nm, tempo de vida 6,7804 $\mu$ s **89**

- Figura 54:** A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona na ausência de supressor em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 2,0026 $\mu$ s **91**
- Figura 55:** A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu$ L de diisobbz em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobbz tempo de vida 0,8171 $\mu$ s **92**
- Figura 56:** A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tempo de vida 0,7866 $\mu$ s **92**
- Figura 57:** A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu$ L de diisobpCl em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpCl tempo de vida 0,7899 $\mu$ s **93**
- Figura 58:** Decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub> a 610 nm, tempo de vida 0,7898 $\mu$ s **93**
- Figura 59:** Decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpCN a 610 nm, tempo de vida 0,7899 $\mu$ s **94**
- Figura 60:** Decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpCO<sub>2</sub>H a 610 nm, tempo de vida 0,7332 $\mu$ s **94**
- Figura 61:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil na ausência de supressor em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm, tempo de vida 12,6444 $\mu$ s **98**
- Figura 62:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 60 $\mu$ L de diisobpCO<sub>2</sub>H em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm, tempo de vida 5,7674 $\mu$ s **98**
- Figura 63:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu$ L de diisobbz em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 1,7867 $\mu$ s **99**
- Figura 64:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm após adição de 38 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub>, tempo de vida 5,0085 $\mu$ s **99**
- Figura 65:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 4,9366 $\mu$ s **100**
- Figura 66:** Decaimento de estado excitado triplete de benzil na presença de 45 $\mu$ L de diisobpCl, tempo de vida 8,0812 $\mu$ s **100**
- Figura 85:** Mistura de XT (196g/mol) e diisobpNO<sub>2</sub> (357g/mol) em acetonitrila. Irradiada por 12 horas **104**

## Lista de gráficos

<b>Gráfico 1:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>XT</b> por diisobutil-fosforil-fenil-hidrazona (diisobbz)	<b>84</b>
<b>Gráfico 2:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>XT</b> por diisobutil-fosforil-p-nitrofenil-hidrazona (diisobpNO <sub>2</sub> )	<b>85</b>
<b>Gráfico 3:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>XT</b> por diisobutil-fosforil-p-clorofenil-hidrazona (diisobpCl)	<b>85</b>
<b>Gráfico 4:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>XT</b> por diisobutil-fosforil-p-cianofenil-hidrazona (diisobpCN)	<b>86</b>
<b>Gráfico 5:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>XT</b> por diisobutil-fosforil-ácido p-fenil-hidrazona (diisobpCO <sub>2</sub> H)	<b>86</b>
<b>Gráfico 6:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>BZF</b> por (diisobbz)	<b>89</b>
<b>Gráfico 7:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>BZF</b> por (diisobpCl)	<b>90</b>
<b>Gráfico 8:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>BZF</b> por (diisobpN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	<b>90</b>
<b>Gráfico 9:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>BZF</b> por (diisobpNO <sub>2</sub> )	<b>91</b>
<b>Gráfico 6:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>TX</b> por diisobutil-fosforil-fenil-hidrazona (diisobbz)	<b>95</b>
<b>Gráfico 7:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>TX</b> por diisobutil-fosforil-p-nitrofenil-hidrazona (diisobpNO <sub>2</sub> )	<b>95</b>
<b>Gráfico 8:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>TX</b> por diisobutil-fosforil-p-N,N dimetilaminofenil-hidrazona (diisobpN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	<b>96</b>
<b>Gráfico 9:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>TX</b> por diisobutil-fosforil-p-clorofenil-hidrazona (diisobpCl)	<b>96</b>
<b>Gráfico 10:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de <b>TX</b> por diisobutil-fosforil-p-cianofenil-hidrazona (diisobpCN)	<b>97</b>



<b>Gráfico 11:</b> Curva de Stern-Volmer de supressão de TX por diisobutil-fosforil-ácido p-fenil-hidrazona (diisobpCO <sub>2</sub> H)	<b>97</b>
<b>Gráfico 12:</b> Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobbz	<b>101</b>
<b>Gráfico 13:</b> Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpNO <sub>2</sub>	<b>101</b>
<b>Gráfico 14:</b> Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpCl	<b>102</b>
<b>Gráfico 15:</b> Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>102</b>
<b>Gráfico 16:</b> Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpCO <sub>2</sub> H	<b>103</b>

## Lista de esquemas

<b>ESQUEMA</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>Esquema 1:</b> Possíveis caminhos cinéticos de distribuição de um processo fotoquímico	13
<b>Esquema 2:</b> Acetofenona e acetofenonas substituídas com energias de transição diferenciadas	15
<b>Esquema 3:</b> Formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada	16
<b>Esquema 3 a:</b> Descarboxilação do radical acila	16
<b>Esquema 3 b:</b> Formação de alceno	16
<b>Esquema 3 c:</b> Formação de aldeído e alceno por abstração de hidrogênio intermolecular	16
<b>Esquema 4:</b> Clivagem para 2,2-dimetil-3-heptanona a partir da carbonila excitada, sendo observado apenas a formação dos radicais mais estáveis	17
<b>Esquema 5:</b> Produção de um birradical-1,4 como intermediário principal em uma reação Tipo II de Norrish	18
<b>Esquema 6:</b> Abstração de hidrogênio e a eficiência do processo influenciada pela mudança de solvente	19
<b>Esquema 7:</b> Fotoredução da benzofenona em presença de cicloexano	19
<b>Esquema 8:</b> Supressão tripleto de benzofenona por trietilamina em acetonitrila	20
<b>Esquema 9:</b> Proposta de mecanismo para a supressão de benzofenona por 1,3-cicloexadieno	21
<b>Esquema 10:</b> Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lidquist	25
<b>Esquema 11:</b> Exemplos de xantonas	26
<b>Esquema 12:</b> Supressão do estado excitado tripleto de TX por derivados de fenóis	29

<b>Esquema 13:</b> Mostra o mecanismo proposto para ativação fotoquímicas do benzil	30
<b>Esquema 14:</b> Degradação fotoquímica do Benzil em diferentes polaridades do meio reacional	31
<b>Esquema 15:</b> Molécula de Isatina	32
<b>Esquema 16:</b> Reação de formação de pinacol a partir da isatina	32
<b>Esquema 17:</b> Esquema de formação de estado de transição diânion diradical	34
<b>Esquema 18:</b> Reação de Michaelis – Arbuzov ou rearranjo de Arbuzov	35
<b>Esquema 19:</b> Obtenção do fosfonato, fosfinato e óxido de fosfina a partir do rearranjo de Arbuzov	36
<b>Esquema 20:</b> Formação do produto de Perkow	37
<b>Esquema 21:</b> Reação de Michaelis-Becker	37
<b>Esquema 22:</b> Diferentes aplicações sintéticas de tricloreto de fósforo	38
<b>Esquema 23:</b> Mostra a primeira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas	39
<b>Esquema 24:</b> Mostra a segunda etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas	39
<b>Esquema 25:</b> terceira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas alifáticas	39
<b>Esquema 26:</b> terceira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas aromáticas	40
<b>Esquema 27:</b> mecanismo por Olah e Wu para redução de cetonas	41
<b>Esquema 28:</b> Mecanismo proposto para a fotoquímica de tri-éster derivado do ácido fosfórico	42
<b>Esquema 29:</b> Estruturas das fosforilidrazonas aromáticas substituídas, fosforilidrazona não aromática e isatina	
<b>Esquema 30:</b> isopropil-hidro(4,4-dimetil-2,5-dioxi-1,2,4,5-tetraidro-3H-1,3-benzodiazepin-3-il)amidofosfito	75
<b>Esquema 31:</b> Geração do estado excitado triplete da isatina	76
<b>Esquema 32:</b> Proposta de mecanismo para a formação de um produto fotoquímico primário	77
<b>Esquema 33:</b> Mecanismo reacional radicalar da etapa térmica da proposta de mecanismo até a formação do benzodiazepínico	78
<b>Esquema 34:</b> Mecanismo reacional dipolar da etapa térmica da proposta de mecanismo até a formação do benzodiazepínico	79

**Esquema 35:** Características das cetonas aromáticas cujo estado excitado foi suprimido por fosforilidrazonas aromáticas

**Esquema 36:** Cinética de supressão da energia de estado excitado da (cetona aromática) pela fosforilidrazona

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de estudos a cerca da reatividade de substâncias com potencial terapêutico vem aumentando, na medida em que surgem novas substâncias e novas possibilidades de aplicação de suas propriedades químicas. Um grupo de novas substâncias provenientes da reação entre grupos fosforil e hidrazona (fosforilidrazonas) vem chamando a atenção por unir as substâncias fosforiladas, com característica inseticida<sup>1</sup> e as hidrazonas que possuem, em alguns casos, características anti-tumorais.<sup>2</sup> Estes novos compostos com múltiplas funções químicas apresentam reatividade fotoquímica pouco conhecida.

Assim, este trabalho vem demonstrar os estudos realizados na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e na Universidade Federal da Bahia (UFBA) a cerca da reatividade e das características cinéticas de algumas substâncias carboniladas frente a novas fosforilidrazonas.

Estudos realizados em duas etapas:

1<sup>a</sup>. Estudo da reatividade em solução das novas fosforilidrazonas, chamado fotoquímica no estado estacionário. Neste estudo ocorre a avaliação dos estados inicial e final das soluções contendo as substâncias em estudo, a fim de tirar conclusões a respeito do mecanismo das reações fotoquímicas quando existentes e o motivo da não existência quando cabível. Utiliza-se como ferramenta a irradiação de luz ultravioleta na solução contendo o cromóforo em estudo e todo o meio reagente.

2<sup>a</sup>. Esta já consolidada como pertinente em vários trabalhos envolvendo fotoquímica de carbonilados em geral, estudo resolvido no tempo. Neste se faz necessário observar a existência de estados de transição, intermediários de reação, a ordem e as energias envolvidas em processos fotoquímicos ocorridos durante as irradiações. Além de ajudar a definir processos bimoleculares de estados excitados. A ferramenta utilizada nesta etapa é a fotólise por pulso de laser de nanosegundos que será descrita no item 2.6 deste trabalho.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento fotoquímico de alguns derivados de fosforilidrazonas frente a isatina, xantona, benzofenona, tioxantona e benzil investigando um possível potencial reativo ou supressor de estado excitado desses derivados fosforilidrazonas sobre as cetonas citadas. Para isso, utilizam-se estudos no estado estacionário e também estudos cinéticos, procurando-se novas substâncias com potencial farmacêutico e outras utilidades, e ainda, a busca de novos mecanismos de reação que sirvam como ferramentas na síntese de novas substâncias.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Fotoquímica

A Fotoquímica é o campo da química dedicado ao estudo de reações que envolvem o estado eletrônico excitado de moléculas que possuem elétrons  $\pi$  e/ou pares de elétrons livres são potenciais alvos de estudo.

Desde o seu início, o campo da fotoquímica sempre foi muito mais amplo do que o mero estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental, estado da matéria não excitado eletronicamente.<sup>3</sup>

Assim, a fotoquímica engloba estudos:

- De processos de criação do estado excitado, como a excitação por luz ou outra radiação eletromagnética ou ionizante apropriada e a quimiexcitação ou criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas;
- Da dinâmica de relaxação e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação;
- Dos diversos processos de luminescência através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como a fluorescência e fosforescência, a quimiluminescência, a radioluminescência e a eletro-luminescência;
- De todos os processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor (conhecidos como transições não radiativas);
- Dos mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula doadora para uma molécula aceptora; e, finalmente;
- Das transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da

molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução <sup>(4)</sup>.

### **3.1.1. Propriedades da Radiação Eletromagnética**

Em uma definição bastante simples, a radiação eletromagnética é uma forma de energia que é transmitida pelo espaço a grandes velocidades. Muitas das propriedades da radiação eletromagnética são convenientemente descritas por meio do modelo ondulatório clássico que emprega parâmetros como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Em contraste a outros fenômenos ondulatórios, como por exemplo, o som, a radiação eletromagnética não requer nenhum meio de suporte para sua transmissão, passando facilmente pelo vácuo. O modelo ondulatório é falho ao explicar o fenômeno associado com a absorção ou emissão de energia. Para tratar estas propriedades adequadamente, a radiação eletromagnética deve ser vista como composta por pacotes discretos de energia que se comportam como partículas denominadas fótons, com a energia do fóton sendo proporcional à frequência da radiação. Estes dois pontos de vista são complementares. <sup>(5)</sup>

É fácil exemplificar as propriedades da luz que mostram seu caráter dual, partícula-onda. Observando a presença de luz solar não é difícil observar uma sombra, já que a luz desloca-se em feixes paralelos a partir de sua fonte emissora e não ultrapassa corpos sólidos opacos dependendo de sua energia. Essa ausência de luz, a sombra, se deve a impossibilidade da luz visível e ultravioleta de atravessar estes corpos. Outro exemplo é a pressão exercida por um feixe de luz, na forma de laser pulsado, sobre uma folha de papel que é colocada no seu caminho. A folha é empurrada para traz pelo pulso de laser. O que nos remete a lei da impenetrabilidade dos corpos “dois corpos não ocupam o mesmo lugar ao mesmo tempo” e a lei de inércia dos corpos “onde um corpo tende a permanecer parado a menos que uma força externa aja sobre ele; e a permanecer em movimento a menos que uma força contrária ao sentido do seu movimento seja aplicada sobre este corpo”. Em compensação, quando observamos a luz passar por um prisma e dividir-se em luz de várias cores, como no arco-íris. Observamos um fenômeno ondulatório de modificação do comprimento de onda e da

velocidade com que a luz oscila (mudança na frequência). Outro exemplo é a interferência causada na luz quando passa por um orifício muito pequeno. Ao sair existe sobreposição, aumento da intensidade de ondas com fases iguais e a redução da frequência, diminuição da intensidade de ondas que estão em defasagem. Os resultados são zonas com luz e zonas com penumbra em uma superfície próxima.

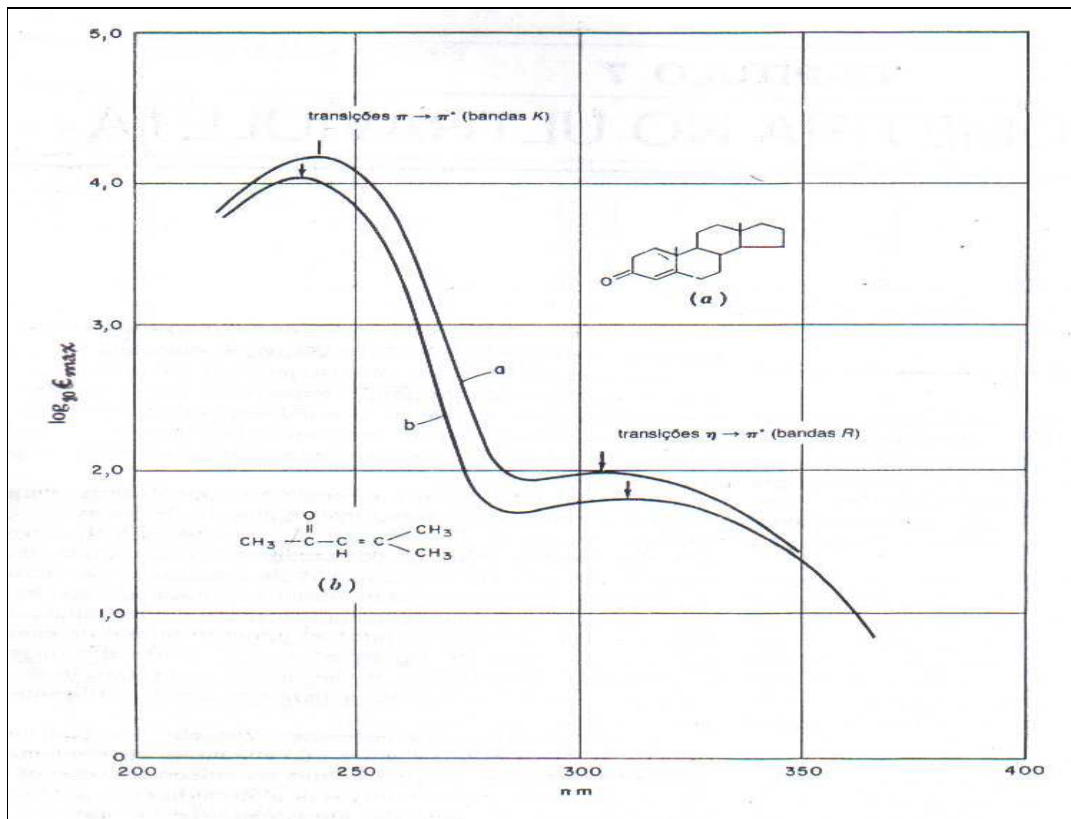
A luz interage com a matéria em diversos níveis, partindo dos níveis mais externos, excitação molecular vibracional e rotacional, até os níveis mais internos, rotação nuclear (spin). No caminho entre estes extremos ocorrem excitações eletrônicas em diversos níveis onde podem ocorrer transformações que vão de aumento de temperatura (nível vibracional) a transformações químicas (quebra e formação de ligações).

### **3.1.2. Radiação Ultravioleta e Visível**

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para muitas, das estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta. Na prática, a espectroscopia no ultravioleta é limitada, na sua maior parte, aos sistemas conjugados.

Há uma vantagem na seletividade da absorção no ultravioleta: grupos característicos podem ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável. Como uma grande porção de uma molécula relativamente complicada pode ser transparente no ultravioleta, pode-se obter espectro semelhante ao de moléculas muito mais simples. Assim, o espectro da colesta-4-eno-3-ona assemelha-se ao do óxido de mesitila. A absorção é produzida pela estrutura de enona conjugada, que existe em ambos os compostos.





**Figura 1:** Espectro de ultravioleta de (a) colesta-4-eno-3-ona e (b) óxido de mesitila. Log  $\epsilon_{\text{máx}}$  <sup>(5)</sup>

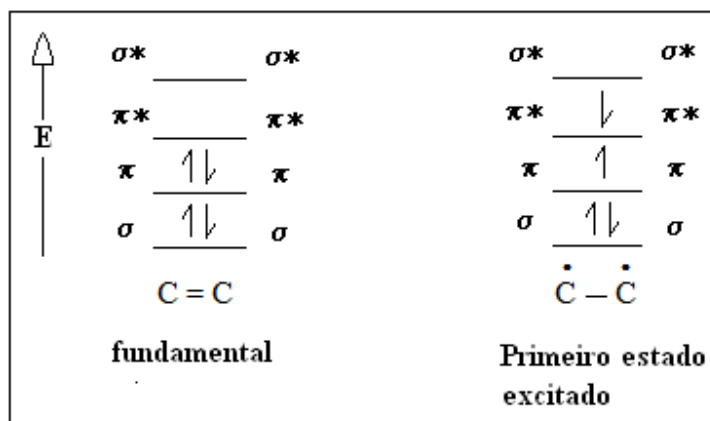
Um espectro de ultravioleta obtido diretamente de um instrumento nada mais é do que um gráfico de comprimentos de onda (ou frequências) versus a intensidade da banda (absorbância ou transmitância). Os dados de frequência convertidos em um gráfico de comprimento de onda versus absortividade molar ( $\epsilon_{\text{máx}}$  ou Log  $\epsilon_{\text{máx}}$ , como o da figura anterior). O uso da absortividade molar como unidade de intensidade de absorção tem a vantagem de que todos os valores de intensidade referem-se ao mesmo número de espécies que absorvem <sup>(5)</sup>. Como se obtém o valor de  $\epsilon$  será explicado na seção 2.5.1.

### 3.1.3. Espectro de absorção eletrônica <sup>(6)</sup>.

Quando uma molécula é irradiada com luz ultravioleta ou visível pode ocorrer uma transição eletrônica, durante a qual a molécula absorve um quantum de energia e um dos

elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental a outro orbital de maior energia. Naturalmente, o processo só pode ocorrer se a frequência da radiação corresponde a separação de energia entre os dois orbitais moleculares envolvidos ( $\Delta E = h\nu$ ).

O exemplo de um tipo comum de excitação eletrônica é a absorção de radiação eletrônica a 170 nm que ocorre com o etileno. O estado fundamental da molécula de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) pode ser descrito por 12 orbitais moleculares: 6 orbitais moleculares de ligação, correspondendo a 4 ligações  $\sigma$  C-H, 1 ligação  $\sigma$  C-C e 1 ligação  $\pi$  C-C; e 6 orbitais de antiligação (5  $\sigma^*$  e 1  $\pi^*$ ). A configuração eletrônica do estado fundamental do etileno terá todos os 12 elétrons de valência ocupando os 6 orbitais de ligação. A absorção de luz, de comprimento de onda 170 nm, provoca a excitação de um elétron de um orbital de ligação a um orbital  $\pi^*$  de antiligação. O primeiro estado excitado do etileno, Figura 2, tem os mesmos orbitais moleculares encontrados no estado fundamental, porém a configuração eletrônica é diferente. O etileno excitado tem 10 elétrons nos 5 orbitais de ligação  $\sigma$  e 1 elétron em cada um dos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Este tipo de excitação eletrônica é chamado de uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ .



**Figura 2:** Mostra o diagrama de energia de orbitais da ligação dupla do etileno.

Os espectros no ultravioleta e visível, registrados para as moléculas, são espectros de absorção. São obtidos colocando-se as substâncias em um espectrômetro que analisa a energia e compara com a energia incidente, a cada comprimento de onda. Como muitos dos estados excitados têm duração muito curta, é válido perguntar-se: O que acontece com a energia

absorvida? No ultravioleta, ocorre a re-emissão de luz como fluorescência ou fosforescência ou conversão da energia em calor. Entretanto, a energia absorvida pode resultar muitas vezes em reações fotoquímicas.

Para um dado processo de excitação, a absorção de luz é proporcional à frequência da luz incidente, pela equação:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda$$

Isto acarreta  $\nu = c / \lambda$ .

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da luz incidente,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $c$  a velocidade da luz. A quantidade de energia envolvida na excitação é inversamente proporcional ao valor do comprimento de onda necessário para causar a transição. A luz de menores comprimentos de onda contém mais energia do que a de maiores comprimentos de onda. Na espectroscopia no ultravioleta e visível os comprimentos de onda envolvidos variam entre 50 e 900 nm, o que corresponde a transições eletrônicas de energias da ordem de 1000 a 35 kcal.mol<sup>-1</sup>. Assim, por exemplo, a excitação do elétron do orbital  $\pi$  ao orbital  $\pi^*$  do etileno,  $\lambda_{\text{máx}}$  170 nm, corresponde a uma variação de 135 kcal mol<sup>-1</sup>. Tais valores de energia são razoavelmente altos, só sendo superados pelas radiações cósmicas, raios gama e raios X. Como o ar é opaco frente a radiações de comprimento de onda muito baixo, as medidas com radiações de comprimento de onda menores do que 190 nm devem ser feitas no vácuo, e é por isto que, habitualmente, chama-se a região do espectro eletromagnético que vai de 50 a 190 nm de ultravioleta de vácuo. Usualmente, os espectrômetros comerciais não atingem esta região, sendo raras as medidas nesta faixa.

Se todas as moléculas de uma determinada amostra absorvessem simultaneamente a radiação de determinados comprimentos de onda, o resultado seria o aparecimento de um conjunto de linhas de absorção, cada uma delas correspondendo a uma das transições discretas possíveis. Contudo, as moléculas de uma amostra coexistem em inúmeros estados vibracionais que se diferenciam, em geral, por pequenos valores de energia. Quando este grupo de moléculas sofre a mesma transição eletrônica, ocorrem simultaneamente transições vibracionais e rotacionais. A soma destas absorções leva ao aparecimento de bandas

de absorção em substituição às linhas de absorção. As bandas de absorção no ultravioleta-visível costumam ser, por esta razão, muito mais largas do que as bandas de absorção no infravermelho ou de rmn (ressonância magnética nuclear).

Chama-se  $\lambda_{\text{max}}$  o comprimento de onda correspondente à absorção do máximo da banda de absorção (pico da banda). A intensidade de uma determinada banda é habitualmente dada pelo coeficiente de extinção molar (absortividade molar)  $\epsilon$  (ou  $\log \epsilon$ ), obtido da lei Lambert-Beer como:

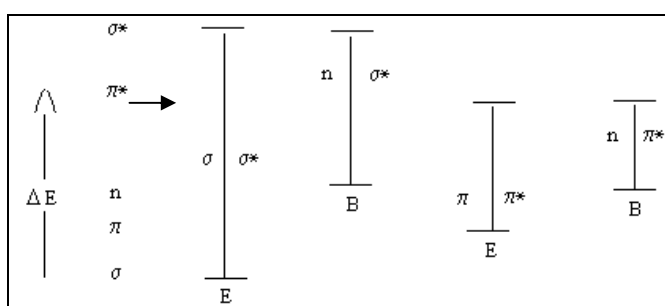
$$\epsilon = \frac{\log (I_0/I)}{C \cdot l}$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $I$  a intensidade da luz transmitida [ $\log (I_0/I) = A =$  absorvância, como habitualmente registram os instrumentos],  $C$  a concentração em mol.  $L^{-1}$ , e  $l$  o comprimento da amostra (caminho) ótico em centímetros. O valor de  $\epsilon$  associado a uma transição particular é proporcional à probabilidade de ocorrência da transição eletrônica. Nem todas as transições têm a mesma probabilidade, as de maior probabilidade terão grandes valores para coeficientes de extinção ( $\epsilon = 10^4 - 10^5$ ) e as de menor probabilidade terão valores menores ( $\epsilon = 10^0 - 10^3$ ).

### 3.1.4. Tipos de transições eletrônicas <sup>(6)</sup>.

Existem além das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  outras transições importantes, tais como  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ . Dado que em geral as ligações  $\sigma$  são muito fortes, a separação entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é muito grande. Em consequência, a energia necessária para efetuar uma transição  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é muito alta, e os compostos orgânicos em que todos os elétrons de valência participam de ligações  $\sigma$  não possuem bandas de absorção no ultravioleta normal. São exemplos deste caso os hidrocarbonetos saturados – metano, propano e cicloexano –, nos quais as absorções ocorrem abaixo de 140 nm.

A excitação de um elétron de um par isolado (elétrons de não-ligação) do nitrogênio, oxigênio, enxofre ou halogênios de moléculas contendo estes elementos, a um orbital  $n$  é maior do que a de um orbital molecular  $\sigma$  de antiligação é chamada transição  $n \rightarrow \sigma^*$ . Como a energia do orbital  $n$  é maior que a de um orbital  $\sigma$  (Figura 3), estas transições têm energia menor do que as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Exemplos de moléculas com transições desse tipo são: metanol,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 183 nm ( $\epsilon = 500$ ); 1-iodo-butano,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 257 nm ( $\epsilon = 486$ ) e trimetilamina,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 227 nm ( $\epsilon = 900$ ).



**Figura 3:** Energias relativas e coeficientes de extinção molar das transições eletrônicas (E, extinção elevada; B, extinção baixa).

Se um par de elétrons não compartilhado de um átomo que esteja ligado a um sistema insaturado, ou dele faça parte, estiver presente na molécula, é possível uma transição de menor energia. Esta transição envolve a excitação de um elétron  $n$  a um orbital de antiligação  $\pi^*$  e é chamada transição  $n \rightarrow \pi^*$ , sendo habitualmente uma característica importante dos espectros de aldeídos e cetonas. A transição  $n \rightarrow \pi^*$  da acetona ocorre, por exemplo, a 279 nm ( $\epsilon = 15$ ).

### 3.1.5. Processos fotoquímicos e fotofísicos

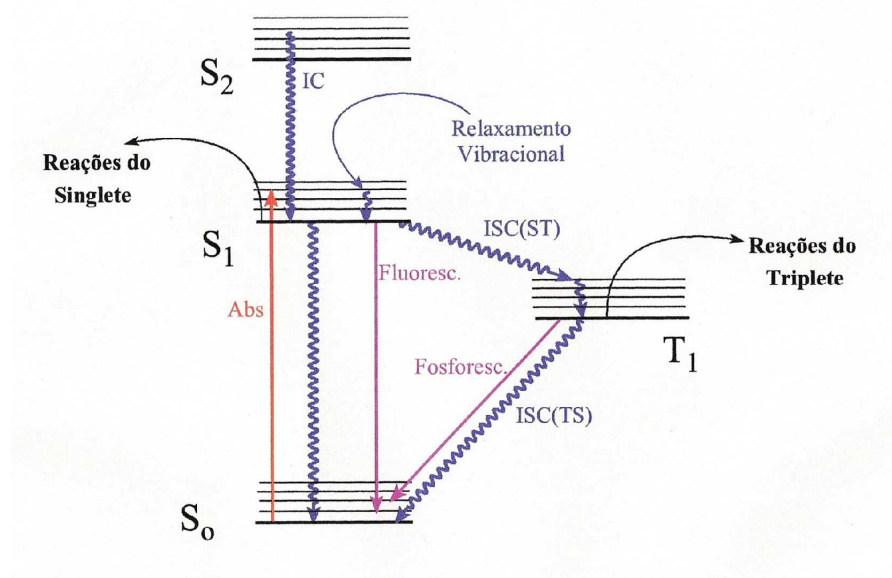
A fotoquímica investiga a absorção de radiação e as subsequentes reações de espécies excitadas utilizando conhecimentos de espectroscopia e cinética química molecular.

Um aspecto importante da fotoquímica é o estudo do comportamento de átomos e de moléculas eletronicamente excitados produzidos pela absorção de luz. <sup>(7,8)</sup>

Após absorção de luz, seguidos por mudanças de configuração eletrônica, as moléculas excitadas podem sofrer vários tipos de desativação fotofísica ou fotoquímica.

Muitas moléculas orgânicas possuem um par de elétrons em seu estado fundamental ( $S_0$ ) e com a absorção de luz há uma mudança na distribuição eletrônica onde elétrons são promovidos para um estado singlete mais alto ( $S_1$ ,  $S_2$ ) com a conservação da configuração eletrônica do spin dos elétrons. Parte dessa energia absorvida sem rearranjo pode resultar em uma conversão interna ou em um processo radiativo de fluorescência. Um segundo processo, especialmente importante para compostos carbonílicos alifáticos ou aromáticos, é a habilidade dos estados excitados da molécula ( $S_1$ ,  $S_2$ ) promover uma mudança na configuração do spin através de um cruzamento entre sistemas levando a um estado tripleto. Emissão de luz a partir do tripleto resulta no processo radiativo de fosforescência<sup>(9)</sup>.

Os processos gerais envolvidos em transições eletrônicas estão na figura 4.



**Figura 4:** Diagrama de Jablonski ilustrativo dos processos de absorção e emissão de luz, onde IC é conversão interna, ISC é o cruzamento intersistemas de singlete para tripleto ( $S \rightarrow T$ ) e tripleto para singlete ( $T \rightarrow S$ ),  $S_0$  é o estado fundamental,  $S_1$  e  $S_2$  primeiros estados excitados singlete e  $T_1$  primeiro estado excitado tripleto.<sup>(9)</sup>

### 3.1.6. Rendimento Quântico <sup>(10)</sup>

A eficiência global de um processo a partir do estado excitado é geralmente descrita pelo rendimento quântico ( $\Phi$ ). De uma forma geral,  $\Phi$ , é a razão entre o número de eventos ocorridos a partir do estado excitado e o número de fótons absorvidos por uma concentração conhecida da substância sob estudo, considerando o tempo de irradiação. O evento pode ser qualquer evento fotofísico ou fotoquímico e pode ser fluorescência, fosforescência, conversão interna ou até cruzamento entre sistemas, onde o rendimento quântico passa a ser chamado pelo nome do evento.

De acordo com a Lei de Stark – Einstein, que diz:

**Número de moléculas ativadas = número de quanta de radiação absorvidos.**

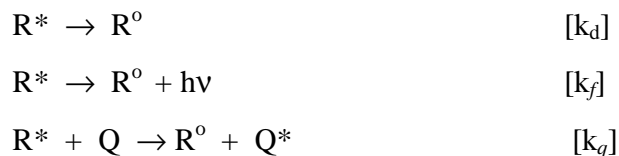
$$1 \text{ } h\nu + 1 \text{ } R^0 = 1R^*$$

No processo se utiliza um actinômetro, que é uma substância padrão com esta razão já definida. Deve-se considerar exceção aos eventos multifotônicos, onde mais de um fóton ( $h\nu$ ) é absorvido por molécula reagente no estado fundamental ( $R^0$ ) gerando um estado excitado de mais alta energia do que o gerado com o primeiro fóton absorvido. Estes processos são observados quando se usa um laser como fonte inicial de excitação.

### 3.1.7. Processos de Supressão e a Curva de Stern – Volmer <sup>(11)</sup>

Como demonstra o diagrama de Jablonski, uma molécula no estado excitado pode desativar (perder energia) sofrendo diferentes processos, desta forma irá prevalecer aquele que apresentar maior constante de velocidade ( $k$ ). Se considerarmos uma molécula no estado excitado ( $R^*$ ) ela poderá desativar por um processo unimolecular ou bimolecular, ao qual chamamos de supressão. No processo bimolecular a molécula excitada irá interagir, de alguma forma, com outra molécula ( $Q$  – supressor). Para isto, o ideal, é que no comprimento de onda

de irradiação o supressor não sofra excitação. Cineticamente, podemos representar como o esquema 1:



**Esquema 1:** Possíveis caminhos cinéticos de distribuição de um processo fotoquímico.

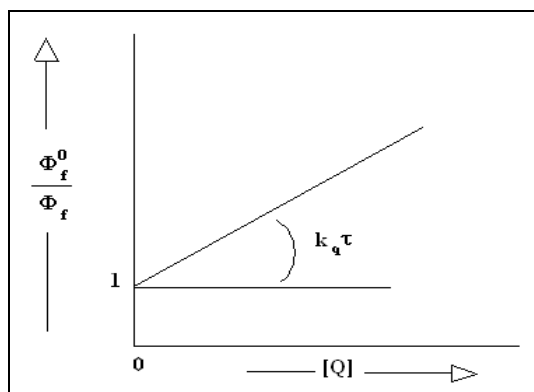
A magnitude da constante de supressão ( $k_q$ ) pode ser obtida experimentalmente da construção da curva de Stern – Volmer. E o tempo de vida ( $\tau$ ) é também avaliado de forma independente com uma espectroscopia resolvida no tempo. A partir da equação de Stern – Volmer, abaixo descrita, é obtida uma curva que indica a constante de supressão para o processo, se calculado o tempo de vida ( $\tau$ ) do estado excitado previamente de forma experimental.

$$\Phi_f^0 / \Phi_f = 1 + k_q \cdot \tau_s \cdot [Q]$$

$$\Phi_f^0 = k_f / k_d = k_f \cdot \tau_s \quad \Phi_f = k_f / (k_d + k_q \cdot [Q])$$

- $\Phi_f^0$  - Rendimento quântico de fluorescência na ausência de supressor;
- $\Phi_f$  - Rendimento quântico de fluorescência na presença de supressor;
- $k_q$  - Constante de velocidade de supressão;
- $\tau_s$  - Meia vida do estado excitado na ausência de supressor;
- $[Q]$  - Concentração do supressor;
- $k_q \cdot \tau_s$  - Coeficiente angular da curva de Stern – Volmer.





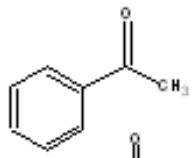
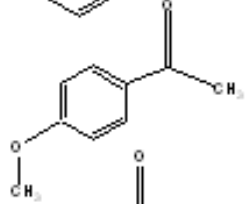
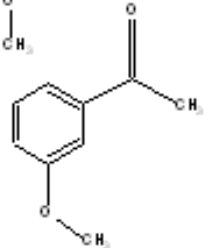
**Figura 5:** Exemplo de curva de Stern – Volmer.

### 3.2. Fotoquímica de compostos carbonílicos

As reações fotoquímicas de caráter intra-molecular para compostos carbonílicos acíclicos, aromáticos ou saturados são dominados por dois tipos de mecanismos reacionais: tipo I de Norrish e tipo II de Norrish.

As cetonas aromáticas apresentam estados excitados de energia mais baixa singlete ( $S_1$ ) e/ ou triplete ( $T_1$ ) com configurações  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  e máximos de absorção em comprimentos de onda longos, entre 320 e 280 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Estes valores de energia de transição são bem menores do que os de cetonas não-conjugadas.

As cetonas aromáticas conjugadas apresentam  $k_{\text{CES}}$  ou  $\Phi_{\text{CES}}$  (constantes de velocidade de cruzamento entre sistemas ou rendimento quântico de cruzamento entre sistemas, respectivamente) altos, próximos à unidade. A  $E_T$  (Energia triplete) ou  $E_S$  (Energia Singlete), dos estados e energia  $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ , pode ser influenciada pela polaridade de solventes ou por efeitos eletrônicos de substituintes ligados ao sistema aromático. Substituintes doadores de elétrons ligados ao anel aromático, principalmente orto e para orientadores, estabilizam o  $E_T$  de configuração  $\pi\pi^*$ , por aumentarem a densidade de elétrons  $\pi$  do sistema, e desestabilizam o  $E_T$  de configuração  $n\pi^*$ . Ver o exemplo da acetofenona no esquema 2:

	$E_T$ em solvente polar	Configuração
	73 Kcalmol <sup>-1</sup>	$n\pi^*$
	71 Kcalmol <sup>-1</sup>	$\pi\pi^*$
	72,5 Kcalmol <sup>-1</sup>	$n\pi^*$

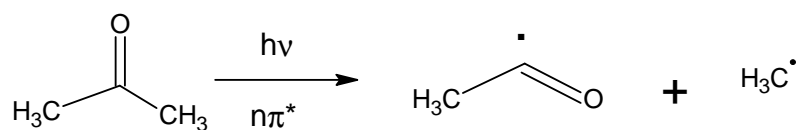
**Esquema 2:** Acetofenona e acetofenonas substituídas com energias de transição diferenciadas.

A inversão  $n\pi^*/\pi\pi^*$  pode ocorrer, também, em função da polaridade do solvente. Solvente polar estabiliza melhor configurações  $\pi\pi^*$  de estado excitado  $T_1$  ou  $S_1$  e desestabiliza configurações  $n\pi^*$  de estado excitado. No primeiro caso, o  $\lambda_{\text{máx}}$  sofre deslocamento para o vermelho, batocrômico, maior comprimento de onda; e no segundo o deslocamento é para o menor comprimento de onda, hipsocrômico. Na realidade, solvente polar, estabiliza mais o estado fundamental  $n^2$  do que o estado excitado  $n\pi^*$  e com isto aumenta a energia de transição  $n^2 \rightarrow n\pi^*$ , provocando deslocamento para o azul.

### 3.3. Reações e processos envolvendo compostos carbonílicos.

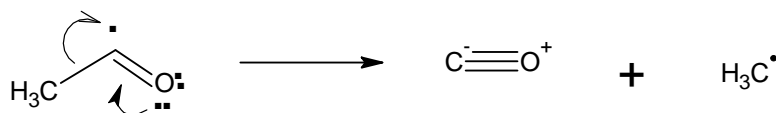
#### 3.3.1. Reação Tipo I de Norrish <sup>(12)</sup>.

Este processo é caracterizado por uma clivagem inicial da ligação carbono-carbonila para fornecer os radicais alquila e acila, esquema 3, podendo estes radicais reagirem por três caminhos diferentes:



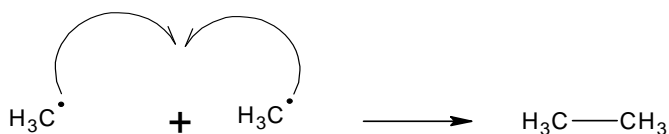
**Esquema 3:** Formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada.

1° - Descarboxilação do radical cetila, no esquema 3 a:



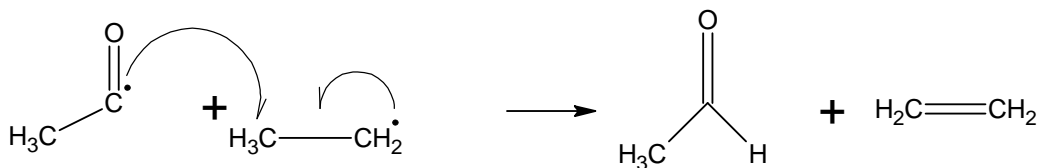
**Esquema 3 a:** Descarboxilação do radical acila.

2° - A descarboxilação do radical acila fornecendo monóxido de carbono e um novo radical alquila que pode se recombinar com o radical alquila inicialmente formado na clivagem da ligação carbono-carbonila e formar um alceno, no esquema 3 b:



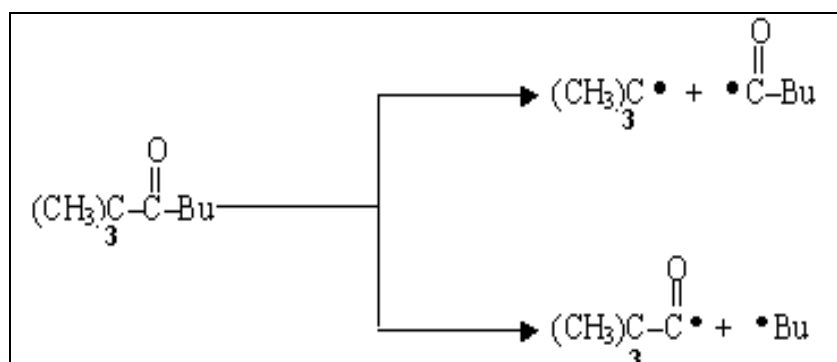
**Esquema 3 b:** Formação de alceno.

3° - A abstração intermolecular de um hidrogênio pelo radical acila formando um aldeído e um alceno, esquema 3 c:



**Esquema 3 c:** Formação de aldeído e alceno por abstração de hidrogênio intermolecular.

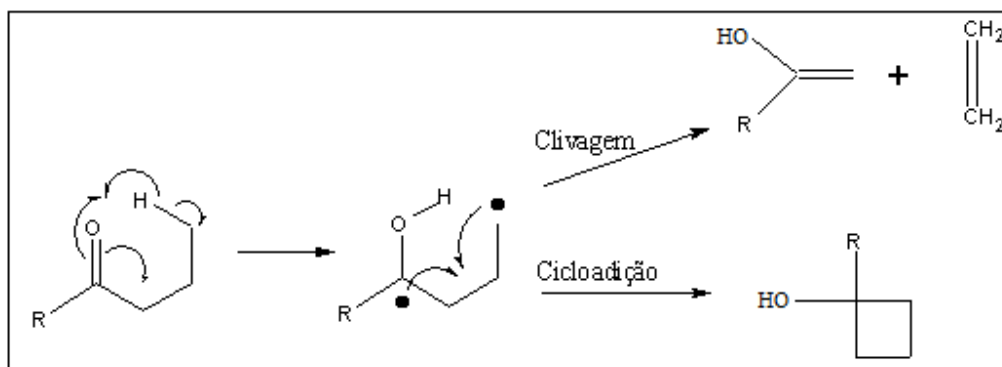
Os produtos formados a partir da clivagem da ligação carbono-carbonila, através de um processo tipo I de Norrish, são obtidos a partir da quebra da ligação que fornece o radical alquila mais estável. Por exemplo, no composto 2,2-dimetil-3-heptanona, a clivagem dar-se-á, preferencialmente, entre o grupamento *tert*-butila e a carbonila, uma vez que o radical *tert*-butila formado é muito mais estável do que o radical *n*-butila, formado pela clivagem entre este grupo e a carbonila (esquema 4).



**Esquema 4:** Clivagem para 2,2-dimetil-3-heptanona a partir da carbonila excitada, sendo observado apenas a formação dos radicais mais estáveis.

### 3.3.2. Reação Tipo II de Norrish<sup>(13)</sup>.

Este processo é caracterizado pela transferência intramolecular de um hidrogênio ligado a um átomo de carbono- $\gamma$  para o oxigênio carbonílico, levando à formação de um birradical-1,4. Este produz uma metilcetona e um alceno pela clivagem da ligação  $\alpha,\beta$ -carbono-carbono ou resulta em um ciclobutanol pela formação de uma ligação carbono-carbono entre os centros radicalares formados. Os exemplos mais comuns envolvem um estado de transição com anel de seis membros e produzem um birradical-1,4 como intermediário principal (esquema 5).<sup>(13)</sup>



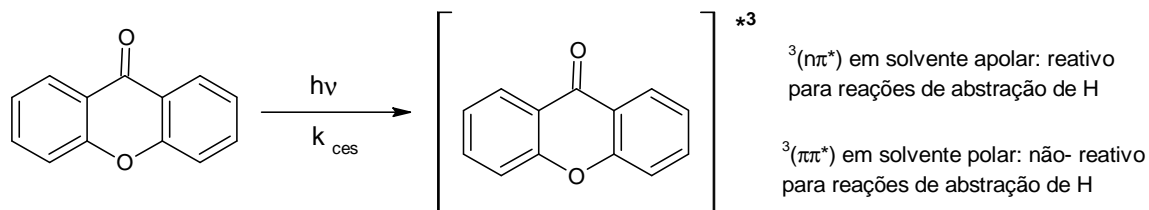
**Esquema 5:** Produção de um birradical-1,4 como intermediário principal em uma reação Tipo II de Norrish.

### 3.3.3. Reações de abstração de Hidrogênio.

Este tipo de reação pode ocorrer através de uma reação intermolecular ou intramolecular com uma unidade C–H que se encontra especialmente próxima do grupo carboxila excitado. A eficiência da reação depende da força da ligação C–H ou da conformação da molécula. A energia e a configuração do estado excitado ( $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ ) também contribuem para esta eficiência.

Cetonas que possuem o estado triplete  $n\pi^*$  sendo o de energia mais baixa abstraem hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que o triplete de cetonas  $\pi\pi^*$  (por exemplo, fluorenonas e bifenilcetonas) possui uma eficiência baixa. Os valores das constantes de velocidade de abstração de hidrogênio variam de acordo com o solvente, com o produto da reação de abstração de hidrogênio sendo um radical cetila e um radical livre derivado da molécula doadora de hidrogênio.

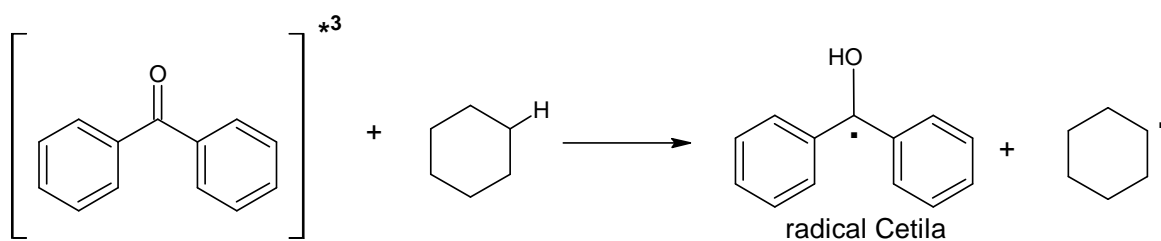
Um exemplo de uma cetona aromática onde ocorre abstração de hidrogênio e a eficiência do processo é controlada pela inversão de estados, influenciada pela mudança de solvente, é o caso da xantona<sup>(14)</sup>, como mostrado no esquema 6:



**Esquema 6:** Abstração de hidrogênio e a eficiência do processo influenciada pela mudança de solvente.

A reatividade da xantona em diferentes solventes foi determinada pelo estudo de fotólise por pulso de laser ( $\lambda_{exc} = 337$  nm, pulso de 8ns, energia de 1-10 mJ/pulso), tendo sido observada a formação de um transiente a 655 nm (estado excitado tripleto), com  $\Phi_{CES} = 0,97 \pm 0,05$ . A abstração de hidrogênio é eficiente em concentrações baixas de 2-propanol, com um valor de  $K_H = 1,1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Em concentrações mais altas deste doador de hidrogênio o valor de  $K_H$  decresce drasticamente ou 500 vezes ( $K_H = 2,2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), com este efeito sendo consistente com a inversão de estados  $(n\pi^*)^3$  e  $(\pi\pi^*)^3$ , à qual é dependente da polaridade do solvente<sup>(15)</sup>.

Alcanos e álcoois são exemplos de compostos utilizados em reações que ocorram por transferência de hidrogênio. Para a benzofenona, por exemplo, a constante de supressão é igual a  $3,6 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em presença de cicloexano, e de  $3,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  em 2-propanol, formando o radical cetila, intermediário conforme, as reações no esquema 7:

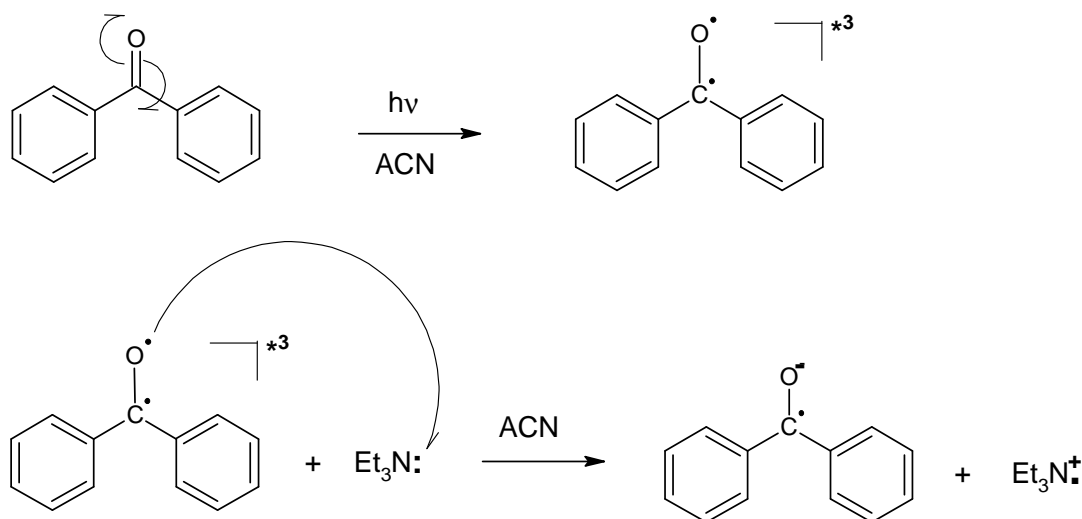


**Esquema 7:** Fotorredução da benzofenona em presença de cicloexano.

### 3.3.4. Reação por transferência de elétron <sup>(15)</sup>

Substâncias que apresentam pares de elétrons não ligantes como aminas, por exemplo, podem doar um elétron para outra molécula no estado excitado de uma maneira eficiente. A constante de velocidade de supressão medida para reações que ocorrem por transferência de elétron é muito alta, na ordem de  $10^9$  a  $10^{10}$  L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Duas substâncias clássicas usadas em fotoquímica com este propósito são o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e a trietilamina, e a partir da transferência de elétron dessas substâncias forma-se um par de íons radicais.

Uma reação envolvendo trietilamina com a benzofenona excitada está no esquema abaixo:

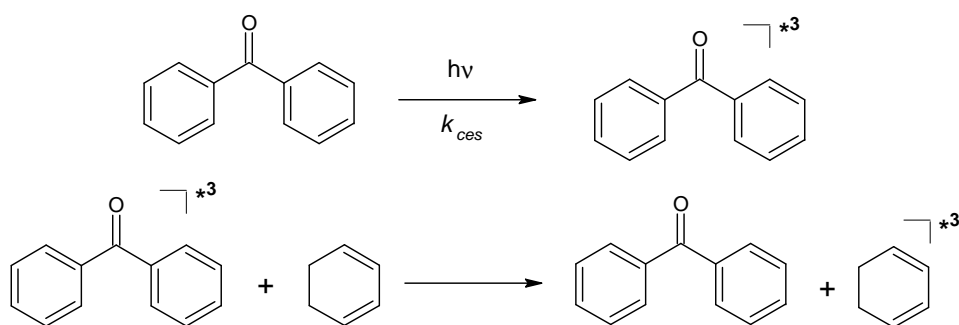


**Esquema 8:** Supressão triplete de benzofenona por trietilamina em acetonitrila.

### 3.3.5. Processo de transferência de energia.

Processos que ocorrem por transferência de energia são aqueles nos quais um dos reagentes absorve fótons alcançando o estado excitado, com esta energia sendo transferida então para outra molécula (supressora) desde que a multiplicidade seja mantida e que o processo seja exotérmico. Substâncias clássicas que são usadas com este propósito são

oxigênio,  $\beta$ -caroteno, 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno. Por exemplo, o 1,3-cicloexadieno é um conhecido supressor de tripleto, apresentando energia tripleto de  $53 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (13). O esquema 6 à seguir, apresenta o mecanismo proposto para o processo de transferência de energia entre benzofenona e 1,3-cicloexadieno, em que a benzofenona é o doador de energia e 1,3-cicloexadieno o receptor de energia tripleto (ou o supressor), com a constante de velocidade de supressão sendo numericamente igual à constante de velocidade de difusão para o solvente empregado.



**Esquema 9:** Proposta de mecanismo para a supressão de benzofenona por 1,3-cicloexadieno

### 3.4. Reações Fotoquímicas em Solução

Inicialmente, deve-se entender que reações fotoquímicas em solução demandam um gasto adicional no que diz respeito ao cuidado e tempo de preparação do meio reacional. Isso se deve ao fato de que até mesmo uma pequeníssima quantidade de uma substância interferente pode levar o processo a resultados não conclusivos. Assim sendo, o uso de solventes com alto grau de pureza torna-se indispensável a essa prática. Ainda referente a qualquer tipo de contaminação deve-se estar atento à pureza dos reagentes sólidos e solventes a serem utilizados e também ter atenção especial à presença de gases dissolvidos na solução que possam vir a reagir com as partes ou suprimir de alguma forma a absorção da radiação luminosa por parte do cromóforo. O uso de reagentes em grau espectroscópico de pureza e borbulhamento de gás inerte ao meio reacional isolando-o do ambiente (deoxigenação)



minimizam a presença ou garantir a ausência de possíveis interferentes como oxigênio e outros aniquiladores tripletes nos experimentos.

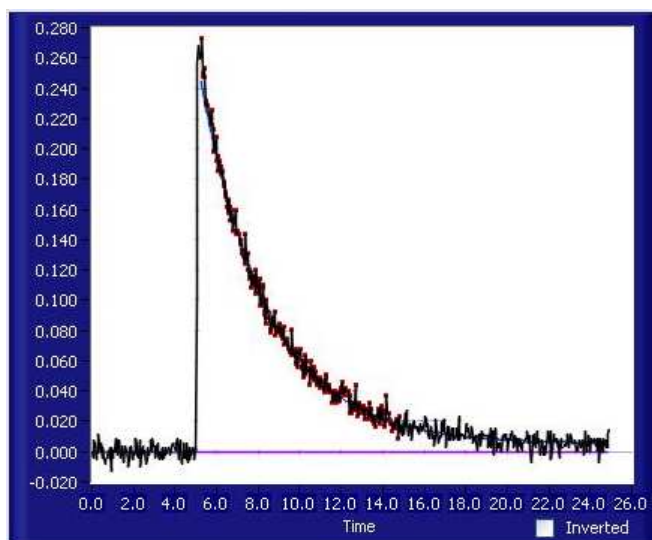
Outro fator importante reside no cuidado que se deve ter com os recipientes, as cubetas, onde ocorrerão as irradiações das substâncias. Estes devem ser transparentes à radiação que será aplicada a solução, caso contrário haverá demora ou até mesmo impedimento na ocorrência das reações esperadas. O ideal é que as cubetas sejam de quartzo ou vidro de alta transparência (pirex) que após a limpeza devem estar isentos de resíduos de gordura ou sujeira deixados pelo contato com a pele ou com os dedos.

### **3.5. Fotólise por pulso de laser de nanossegundos** <sup>(16 e 17)</sup>.

Os primeiros estudos cinéticos realizados utilizando fotólise por pulso de laser ou flash fotólise, na década de 50, foram apresentados por Norrish e Porter na conferência do prêmio Nobel de dezembro de 1967, em que dividiram a premiação do Nobel de Química. O trabalho apresentado descreve a cinética de reações fotoquímicas gasosas <sup>(17 e 18)</sup>. A técnica de fotólise por pulso de laser foi aprimorada por vários cientistas no final dos anos 60 e foi considerada uma evolução da fotólise convencional por luz. Os pulsos de luz gerados pelo laser apresentam as vantagens de serem monocromáticos e de alta energia. Em 1966, Lindqvist publicou um artigo referente ao estudo de intermediários de vida curta e um grande número de outros grupos se empenhou no desenvolvimento desta técnica <sup>(19)</sup>.

A técnica de fotólise por pulso de laser fornece uma medida direta dos tempos de vida das espécies eletronicamente excitadas e se aplica ao estudo mecanístico das reações fotoquímicas. Ela consiste no uso de um espectrofotômetro que apresenta uma resolução temporal muito rápida acoplado a um sistema de excitação que produz uma alta concentração de espécies de tempo de vida curto (estados eletronicamente excitados ou intermediários químicos), a partir de um precursor fotosensível. Usando um pulso de luz intenso de curta duração, o sistema é monitorado pela emissão ou absorção de luz do estado excitado ou da espécie química. A utilização de uma lâmpada de monitoramento permite a absorção de um fóton pelo estado excitado triplete, o que fornece informações importantes sobre a sua

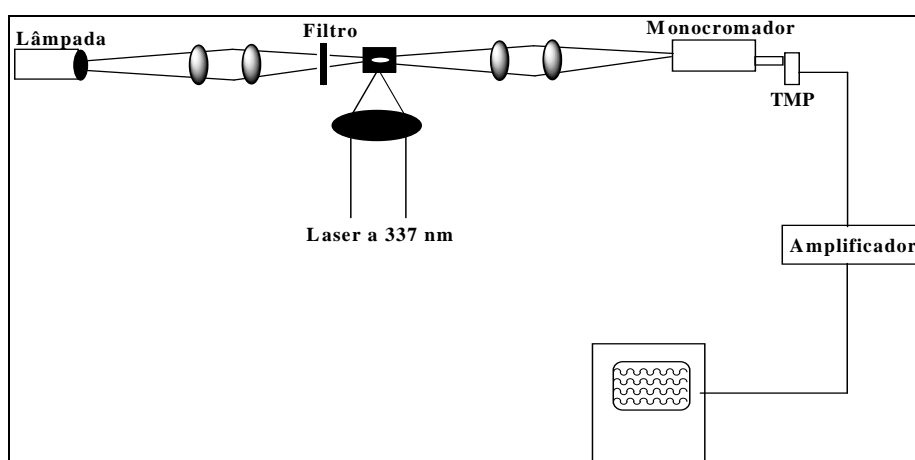
natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro cinético característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental. Os dados assim obtidos são processados pelo software e um exemplo das informações fornecidas está mostrado na Figura 6.



**Figura 6:** Exemplo das informações fornecidas pelo computador após processamento do decaimento obtido pela excitação por laser de um precursor. A resposta obtida é um gráfico de tempo de vida da espécie transiente versus intensidade do sinal.

Quando o estado excitado é monitorado pela emissão ou absorção de luz, o decaimento do sinal fornece uma medida direta do tempo de vida da espécie excitada. Assim, os tempos de vida de estados não-luminescentes e dos estados triplete podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente, enquanto que pelas técnicas convencionais as medidas dos tempos de vida para o estado triplete são normalmente feitas em solução de vidro rígido a 77K. Por outro lado, as constantes de velocidade da reação podem ser medidas diretamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica se aplica aos intermediários de reação e, em condições favoráveis, uma seqüência de intermediários pode ser monitorada e inter-relacionada. Lindqvist mostrou que era possível no seu primeiro relato sobre a fotólise por pulso de laser.<sup>(19)</sup> Compreendendo a vantagem do pulso curto a partir do laser de nitrogênio (337 nm) Lindqvist foi capaz de detectar o estado triplete da acridina, com um projeto instrumental clássico. A fotólise por pulso de laser em nanossegundo é hoje uma

ferramenta comumente utilizada nos estudos cinéticos, e enquanto cada componente usado por Lindqvist há 35 anos tem sido aperfeiçoado, o sistema básico permanece muito semelhante. Quando Norrish e Porter receberam o prêmio Nobel, pelo desenvolvimento da fotólise por pulso “convencional”, o sistema já tinha sido mais desenvolvido e, Porter em seu discurso fez referência ao potencial da técnica de nanossegundo desenvolvida por Lindqvist.<sup>(20)</sup> O próximo grande passo dado foi introduzir um computador no controle de aquisição de dados, tendo sido construído o primeiro sistema em 1970 na University of Notre Dame (esquema 10).<sup>(21)</sup>



**Esquema 10:** Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lidqvist.

A técnica de nanossegundo foi superada pelas técnicas de picossegundo e femtossegundo, permitindo um tempo de detecção tão curto como  $10^{-15}$  segundos. Contudo, a técnica de nanossegundo permanece sendo uma poderosa ferramenta no arsenal da Físico-Química Orgânica; pois muitos radicais e estados triplete possuem tempo de vida em torno de nano e microssegundos<sup>(22-24)</sup>.

O estudo cinético de substâncias utilizando laser pulsado é utilizado como ferramenta de investigação de mecanismos de reação com resultados rápidos, de alta sensibilidade (utiliza-se pequenas concentrações de amostra) e de custo relativamente baixo (no caso da utilização de aparelho e metodologia já instalados e funcionando).

### 3.6. Estado Estacionário

O estudo fotoquímico de substâncias no estado estacionário consiste na análise e determinação das substâncias reativas que foram expostas a radiação eletromagnética. Isto é feito estudando-se os estados inicial e final das reações, reagentes e produtos que podem se encontrar nos estados: sólido, líquido, gasoso ou em solução. A condição primordial para a ocorrência de modificação estrutural em uma reação fotoquímica é que pelo menos uma molécula absorva radiação, que no nosso caso em estudo é a radiação ultravioleta. Essa condição foi descrita pela Primeira Lei da Fotoquímica formulada por Grotthus e Draper no início do século XIX <sup>(25)</sup>.

A absorção de energia por uma substância química pode ocorrer em vários níveis, como por exemplo: em nível nuclear, vibracional, torcional ou eletrônico; dependendo do tipo de energia envolvida na absorção. A energia utilizada nesse estudo fotoquímico foi a energia na faixa da luz ultravioleta o que nos leva a pensar na forma de absorção de luz a nível eletrônico. Porém, somente moléculas que possuam uma característica em comum podem absorver esse tipo de radiação, as que possuam cromóforos em sua estrutura.

Os grupos cromofóricos ou cromóforos são partes da molécula que absorvem luz visível e/ ou ultravioleta, e o que dá essa característica a esses grupos e a presença de elétrons em orbitais p em ligações do tipo  $\pi$  e pares de elétrons livres vizinhos às ligações  $\pi$ .

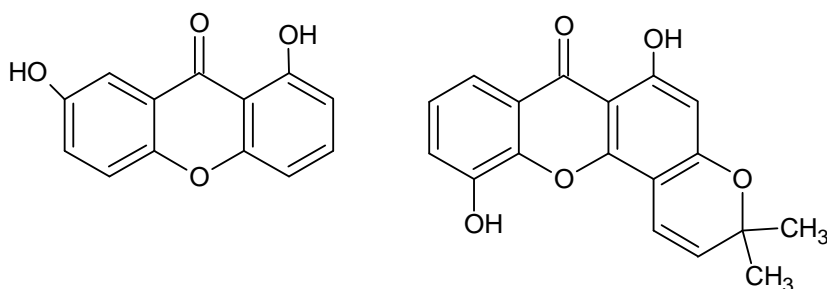
A absorção de radiação eletromagnética segue fatores muito importantes que podem ajudar ou prejudicar o andamento da reação. O importante é entender que a toda absorção de luz em meio líquido ou em solução, esta última o nosso caso em estudo, está associada à Lei Lambert-Beer. A absorção de luz é diretamente proporcional a concentração do soluto e ao caminho ótico.

$$A = a.b.C$$

Onde **A** é a absorbância medida, **a** é a constante de proporcionalidade ou absortividade molar, **b** é o caminho ótico (distância que a luz percorre no recipiente onde se encontra a solução) e **C** é a concentração molar da substância.

### 3.7. Xantonas (XT)

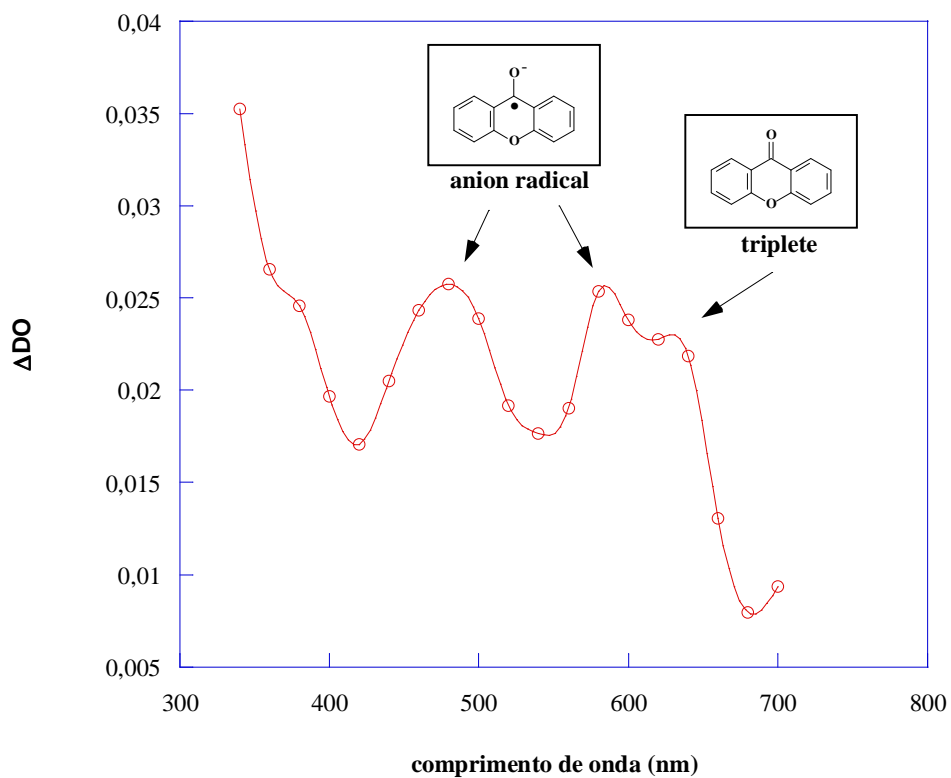
As xantonas (dibenzo- $\gamma$ -pironas) constituem uma classe importante de heterociclos oxigenados, encontradas na natureza em fungos, líquens e plantas superiores, sendo, nestas últimas, restritas a algumas famílias vegetais, tendo, assim, importância taxonômica. Esta classe de substâncias especiais apresenta uma ampla gama de atividades biológicas importantes, o que faz crescer o interesse na sua síntese. Entre as atividades biológicas de xantonas naturais ou sintéticas pode-se destacar a ação sobre uma série de enzimas importantes, como ciclooxygenases e monoaminoxidases; atividade antimicrobiana, antifúngica, anti-retroviral, anti-hipertensiva, antidiabética, antiinflamatória, antimalárica e antitumoral. Em muitos casos, amplos estudos de correlação estrutura-atividade biológica são realizados a fim de aperfeiçoar as estruturas das substâncias para potencialização da atividade. O esquema 11 traz exemplos de xantonas <sup>(26)</sup>.



Esquema 11: Exemplos de xantonas.

A classe das xantonas é muito estudada quanto as suas atividades biológicas e farmacológicas, tais como: antibacteriana, antioxidante e antifúngica. <sup>(27)</sup>

O estado excitado tripleto de xantona ( $\lambda_{\text{máx}} = 630 \text{ nm}$  e  $\tau = 1,8 \mu\text{s}$ , em ACN) é estudado por muitos devido às propriedades do meio terem grande influência na sua reatividade. O processo envolvendo fenóis substituídos, como doador de próton, mostra um mecanismo que passa primeiramente por uma transferência de elétron, seguida de uma rápida abstração de próton formando radicais cetila, derivado da xantona, e fenoxila <sup>(28)</sup>. Xantona também reage com DABCO ou TEA e forma o ânion radical, sendo a constante de velocidade da ordem de  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . <sup>(29)</sup>

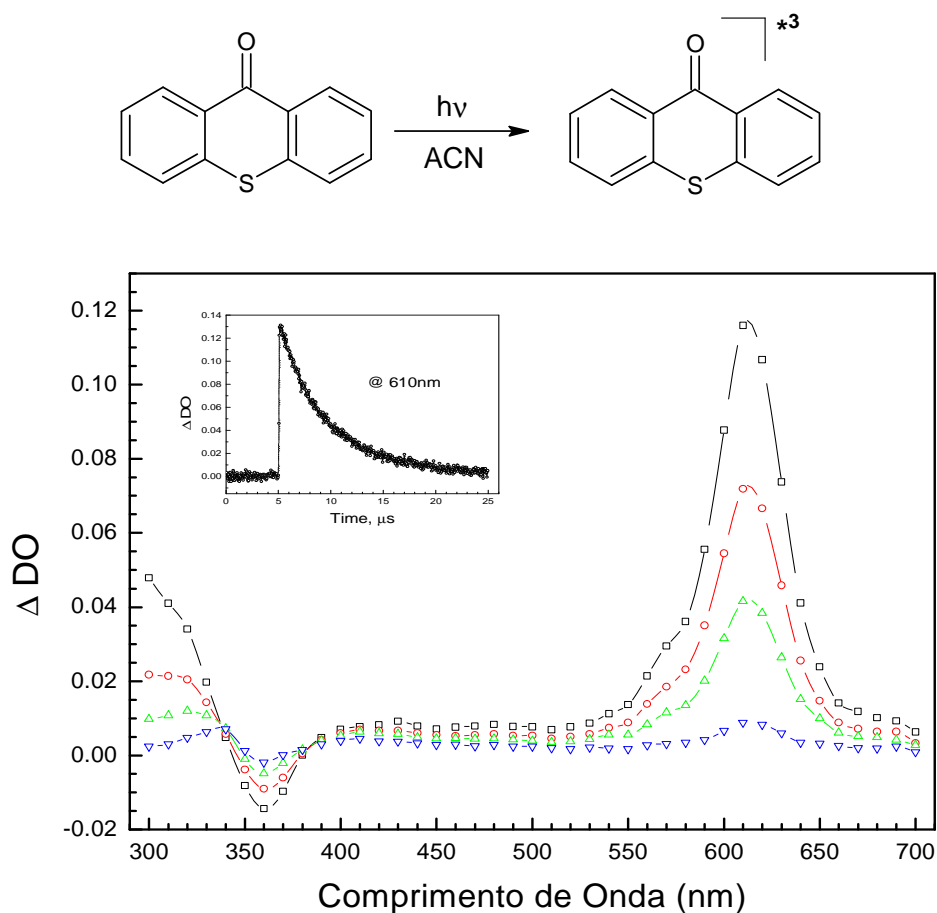


**Figura 7.** Espectro de absorção para o ânion radical gerado pela reação entre o estado excitado triplete de xantona e trietilamina, em acetonitrila.

Para reações em presença de metil-naftaleno, a constante de velocidade é da ordem de  $10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ , caracterizando um mecanismo por transferência de energia. O processo é exotérmico e, portanto, possível porque a energia triplete da xantona é ( $E_T = 74,0 \text{ Kcal/mol}$ ) maior do que a  $E_T$  do metil naftaleno ( $61,0 \text{ Kcal/mol}$ )<sup>(30)</sup>

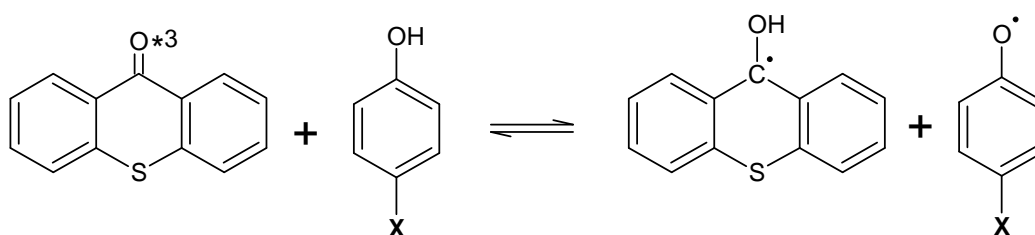
### 3.8. Tioxantonas (TX)

A natureza dos estados excitados de tioxantona e de seus derivados é interessante e amplamente estudada. Sua  $E_T$  está em torno de 63,0 Kcal/ mol e tem configuração  $n\pi^*$ , o estado excitado singlete de mais baixa energia ( $S_1$ ) tem configuração  $\pi\pi^*$  em solvente polar e em solventes hidroxílicos é um composto bem fluorescente. <sup>(31)</sup> Pela facilidade em formar radicais livres, no estado excitado tripleto, o composto é usado como iniciador em reações de fotopolimerização <sup>(32)</sup>



**Figure 8:** Espectro de absorção de transiente obtido sob excitação a 366nm, de TX em acetonitrila com 0.64 ( $\square$ ), 3.68 ( $\circ$ ), 7.2 ( $\Delta$ ) e 14.5 $\mu\text{s}$  ( $\nabla$ ) após o pulso do laser. Acima, decaimento do transiente gerado sob excitação e monitorado a 610nm.

De forma similar a XT, tioxantona reage com fenóis com uma constante de velocidade de  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , observa-se o surgimento de uma nova banda de absorção  $T_0 - T_1$  em 410nm que foi atribuída ao radical cetila. Esta banda foi também observada ao se irradiar TX com outros doadores de H <sup>(33)</sup>



**Esquema 12:** Supressão do estado excitado tripleto de TX por derivados de fenóis.

A cinética de fotopolimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) foi investigada usando o fotoiniciador tioxantona (TX) e o co-iniciador trietilameina (TEA), a fim de elucidar o mecanismo de fotopolimerização. Os estados excitados foram estudados por fluorescência pela amina e pelo monômero. Medidas de fotólise por pulso de laser permitiram obter o espectro de absorção tripleto-triplete da tioxantona, bem como a constante de velocidade de supressão do estado tripleto. Os resultados mostraram que a supressão ocorre por um processo colisional no estado tripleto e que os radicais eficientes na fotoiniciação são originados da trietilamina. <sup>(26)</sup>

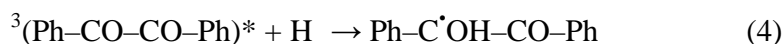
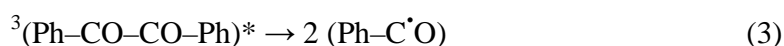
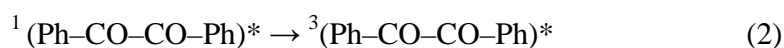
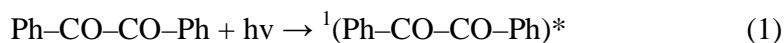
### 3.9. Benzil (BZ) e Benzofenonas (BZF).

Benzil é um composto  $\alpha$ -dicarbonílico e existe em diferentes conformações devido rotação da ligação central carbonil-carbonil nos estados fundamental e excitado. <sup>(34-37)</sup> No estado fundamental, ele tem conformação não-planar (transversal), a torção angular dos dois grupamentos funcionais benzoil sendo próximo de  $72^\circ$ . Sobre a excitação em meio líquido, ambas o primeiro estado excitado singlete e o primeiro estado excitado tripleto relaxam a uma conformação idêntica, isto é, a uma geometria planar s-trans na qual o ângulo diedro Ph-



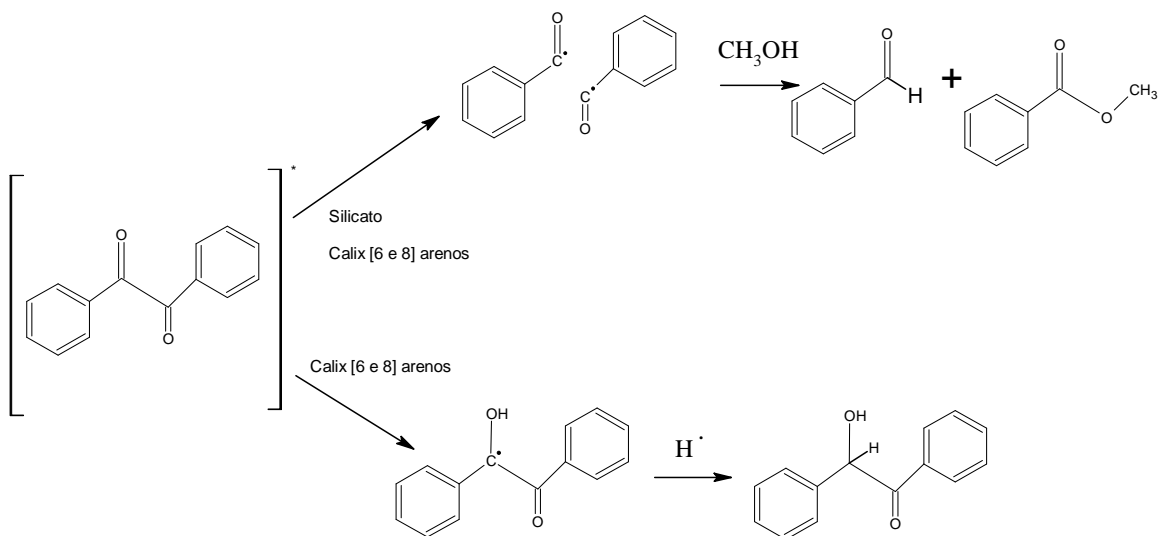
$C(O)-C(O)-Ph$  é  $180^\circ$  <sup>(35-37)</sup>. Por isso, ambas, fluorescência e fosforescência, são condicionadas a forças externas, imposta pelo meio ambiente. O benzil tem uma transição de absorção  $n\pi^*$  e era fundamental ter momento de dipolo zero ou próximo de zero no estado tripleto em solução de benzeno, assim confirmando a estrutura s-trans do estado excitado. <sup>(37)</sup> Radicais benzoil e benzil-cetil foram detectados por estudos de flash-fotólise em solução <sup>(35, 38, 39)</sup> e ressonância elétron-spin resolvida no tempo.

Reações fotoquímicas em solução do benzil têm sido estudadas por flash-fotólise e foram reportadas principalmente por Scaiano et al. <sup>(40)</sup> Elas são brevemente descritas pelo esquema 13.



**Esquema 13:** Mostra o mecanismo proposto para ativação fotoquímicas do benzil.

A reação 3 do esquema 12 descreve a formação do radical benzil (Clivagem Norrish tipo I) após excitação no laser, e a reação 4 a formação do radical bezil-cetil (Abstração intermolecular de átomo de hidrogênio). <sup>(40, 41)</sup> Estes produtos são formados num complexo de inclusão com Calix[6 e 8] arenos em presença e ausência de silicato, respectivamente.



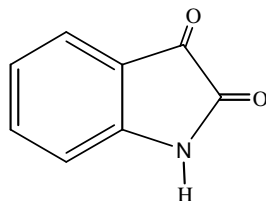
**Esquema 14:** Degradação fotoquímica do Benzil em diferentes polaridades do meio reacional

Nos experimentos acima foram determinados  $\lambda_{\text{máx}} = 525 \text{ nm}$  do tripleto para o benzil em Calix[4]areno e cristais de benzil, o que remete a uma energia de  $54,48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , e em Calix[6 e 8]areno e silicato  $\lambda_{\text{máx}} = 565 \text{ nm}$ , o que remete a uma energia tripleto de  $50,62 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Como demonstrado em exemplos acima, a configuração de estado excitado de benzofenona é fortemente influenciada pela presença de substituintes no anel e pela polaridade do meio. Em acetonitrila, apresenta  $\lambda_{\text{Max}} (T_1-T_n)$  próximo a  $520\text{nm}$ ; energia de estado excitado tripleto de  $69,0\text{Kcal/ mol}$  e configuração  $n\pi^*$  de estado excitado. <sup>(42)</sup>

### 3.10. Isatina

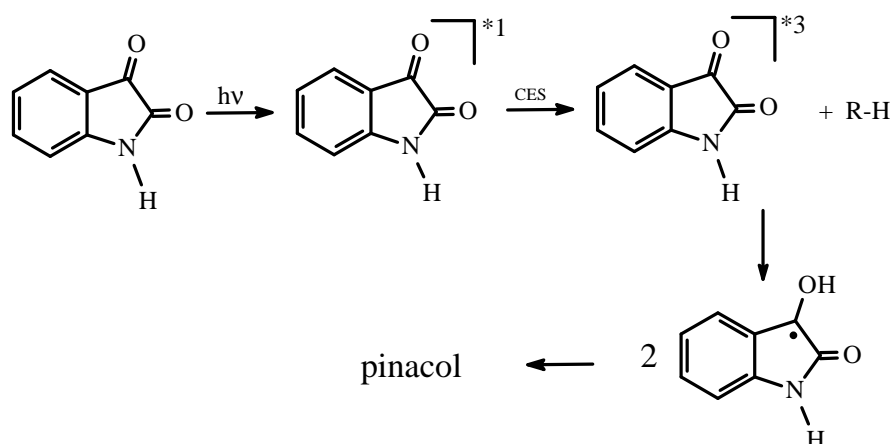
A primeira síntese da isatina (1H-indol-2,3-diona) (esquema 15) foi realizada por Erdman e Laurent em 1841 a partir da oxidação do índigo pela mistura dos ácidos nítrico e crômico.



**Esquema 15:** Molécula de Isatina.

Três revisões foram publicadas relativas à química desta combinação: por Sumpter em 1945<sup>(43)</sup>, por Popp em 1975<sup>(44)</sup> e o terceiro por Shvekhgeimer<sup>(45)</sup>, na atualidade, relatando a isatina como precursora para síntese de outros compostos heterocíclicos.

A isatina não mostra emissão de fluorescência ou de fosforescência em uma grande variedade de solventes e sob excitação, rapidamente sofre cruzamento entre sistemas; isto é, facilmente muda de multiplicidade, passando do estado excitado singlete ( $S_1$ ), para o estado tripleto ( $T_1$ ). No estado excitado  $T_1$  é capaz de abstrair hidrogênio de tolueno, p-xileno ou cumeno e render pinacol, logicamente, a partir de um radical cetila intermediário<sup>(46)</sup>.



**Esquema 16:** Reação de formação de pinacol a partir da isatina.

A reação fotoquímica de isatina em presença de 1-3-ciclo-hexanediona leva à formação de um spiro derivado e, quando irradiada em presença de pirazolona, forma um composto heterocíclico, de anéis expandidos, derivado da clivagem da ligação amídica <sup>(47)</sup>.

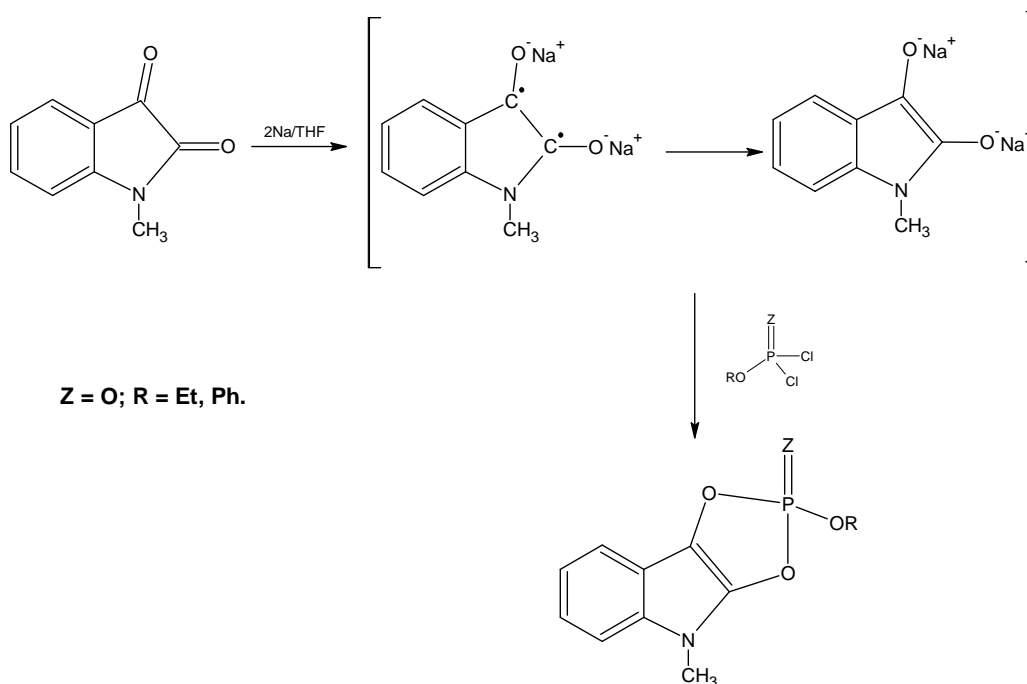
As reações de isatina com doadores de hidrogênio permitem propor que o processo fotoquímico primário envolve abstração de H, do solvente, para gerar um radical semidiona.

O espectro de absorção para isatina, em benzeno, mostra uma forte absorção em 296nm, decorrente da transição  $\pi^2 \rightarrow \pi\pi^*$ , e uma banda larga, de menor intensidade e com máximo em 404nm, originada pela transição  $n^2 \rightarrow n\pi^*$ . Um leve deslocamento para o vermelho é observado em  $\lambda$  longos, quando se muda para acetonitrila ( $\lambda_{\text{máx}} = 414 \text{ nm}$ ). Este deslocamento ocorrendo com o aumento da polaridade do solvente está indicando que existe alguma interação por transferência de carga no estado excitado de isatina.

A isatina tem  $E_T$  entre 49,3 e 54,3 Kcal mol<sup>-1</sup>. Seu transiente é suprimido por  $\beta$ -caroteno com  $K_q$  de  $10^{10}$  (controle difusional), tempo de vida ( $\tau_T$ ) de 2,5  $\mu\text{s}$  e com absorções em 320 e 420nm. O estado  $T_1$  de isatina tem caráter  $n\pi^*$  sempre. Existe a possibilidade da formação de um complexo de transferência de carga (TC) durante a irradiação no ultravioleta. Na realidade, o caráter TC ( $\pi\pi^*$ ) de estado excitado envolve uma interação entre o grupo fortemente lançador de elétrons com o oxigênio da carbonila excitada e uma quase completa transferência de elétron. Esta “*transferência de elétron*” reduz a eletrofilicidade do oxigênio carbonílico no estado excitado, tornando-o mais nucleofílico. Estados descritos desta forma são chamados de Estados de Transferência de Carga (TC).

Embora tanto estados  $\pi\pi^*$  quanto estados TC ( $\pi\pi^*$ ) envolvam principalmente orbitais do tipo  $\pi$ ; no estado  $\pi\pi^*$  os elétrons são considerados, geralmente, ocupam a mesma (ou similar) região do espaço. Porém, no estado TC ( $\pi\pi^*$ ) os elétrons  $\pi$  e  $\pi^*$  podem estar localizados em diferentes regiões do espaço, portanto, produzindo uma separação de cargas. Isto implica em diminuição da reatividade destes estados excitados para reações de abstração de H, que é influenciada pela estrutura da cetona, pelo solvente e outras variáveis experimentais. Tem sido reportado que transições  $n\pi^*$  de isatina apresentam algum caráter de TC devido aos elétrons n do nitrogênio.

Uma informação interessante à cerca da isatina, é a formação de um estado de transição diânion diradical a partir da reação da mesma com sódio em tetrahidrofurano (THF) seco que seguido da adição de fosfinato diclorado leva a um produto dioxifosforilado. O mecanismo é explicado como uma transferência inicial de elétrons do sódio para a cetona (isatina) por via radicalar gerando o diânion.



**Esquema 17:** Esquema de formação de estado de transição diânion diradical.

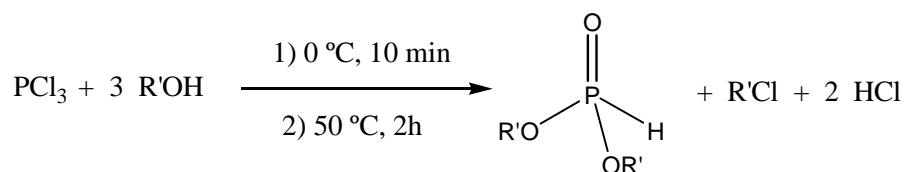
### 3.11. Compostos de fósforo ou organofosforados

Os primeiros compostos organofosforados foram preparados por alquimistas na Idade Média, mas seu estudo sistemático teve início no século XIX, por Lassaigne em 1820, com a esterificação de ácido fosfórico. Vinte cinco anos mais tarde, uma série de derivados de fosfinas foi preparada por Thinard e colaboradores e a partir destes trabalhos o progresso da investigação dos compostos de fósforo foi rápido. Seu desenvolvimento, a partir da segunda metade do século XIX, foi dominado por Michaelis, sendo sucedido por A. E. Arbuzov e, mais tarde, pelo seu filho B. A. Arbuzov, além de pesquisadores britânicos e alemães <sup>(48)</sup>. A

descoberta das propriedades tóxicas e inseticidas de alguns compostos de fósforo por Shrader e colaboradores, em 1930, criou novos compostos organofosforados nas indústrias <sup>(49)</sup>. A química dos compostos organofosforados foi estudada, em 1949, por G. M. Kosolapoff <sup>(50)</sup> e trabalhos mais recentes de revisão podem ser encontrados na literatura de Coffey <sup>(51)</sup>.

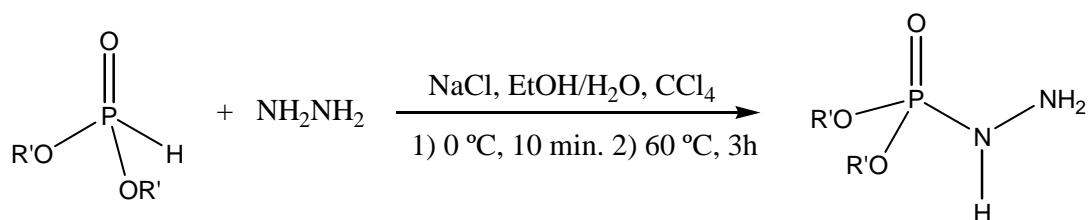
### 3.11.1. Síntese de Novas dialquilfosforilidrazonas <sup>(52. (a) e 52. (b))</sup>

Dois trabalhos divulgados em congressos da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) pelo estudante Vinícius T. Gonçalves ET AL da UFRRJ, um em 2006 e outro em 2007, mostram de forma resumida a síntese das fosforilidrazonas aromáticas e não aromáticas. As duas rotas de síntese seguem três etapas com diferenciação de substrato na terceira etapa. Primeira etapa (esquema 23), síntese dos fosfitos de dialquila;



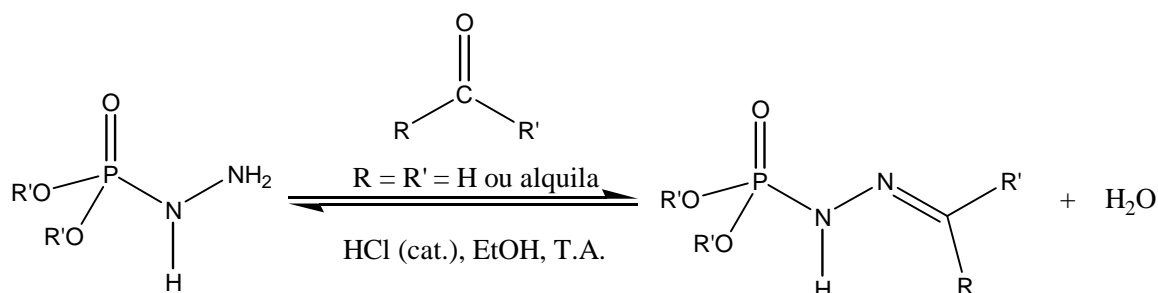
**Esquema 23:** Mostra a primeira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas.

Segunda etapa (esquema 24), a reação dos fosfitos de dialquila com hidrazina em um sistema bifásico que leva a formação das dialquilfosforilidrazinas;



**Esquema 24:** Mostra a segunda etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas.

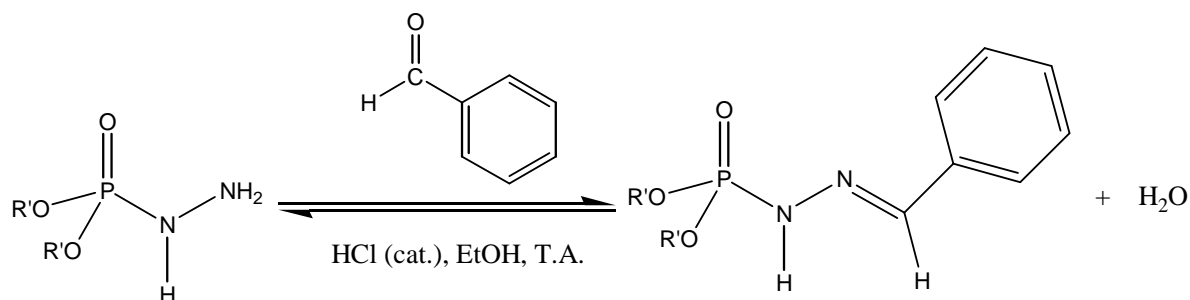
E na terceira etapa (esquemas 25 e 26) para a formação das dialquilfosforilidrazonas não aromáticas, faz-se reagir por condensação a dialquilfosforilidrazina com aldeídos ou cetonas sem grupamento aromático adjacente a carbonila (alifáticas).



**Esquema 25:** terceira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas alifáticas

No RMN  $H^1$  um sinal importante observado correspondente ao hidrogênio ligado ao átomo nitrogênio (P(O)-N-H). Este hidrogênio acopla com o átomo de fósforo apresentando um dubleto em torno de 9,0 ppm com constante de acoplamento entre 27 e 29 Hz. Com base neste sinal, comprova-se que para todas as alquilfosforilidrazonas sintetizadas, apesar da possibilidade de formação de diastereoisômeros somente o isômero E é obtido.

E ainda na terceira etapa (esquema 26) para as dialquilfosforilidrazonas aromáticas, faz-se reagir a dialquilfosforilidrazina desejada com um aldeído aromático de interesse.



**Esquema 26:** terceira etapa da síntese das novas dialquilfosforilidrazonas aromáticas.

No espectro de RMN  $H^1$  o sinal característico da obtenção destes compostos é correspondente ao hidrogênio ligado ao átomo de carbono alifático  $sp^2$  (N=C-H), que apresenta deslocamento químico em aproximadamente 8,5 ppm. Com base neste sinal comprova-se que para todas as alquilfosforilidrazonas sintetizadas, forma-se um diastereoisômero. A técnica de NOE foi utilizada para a confirmação da formação do isômero E. Outro sinal importante observado no

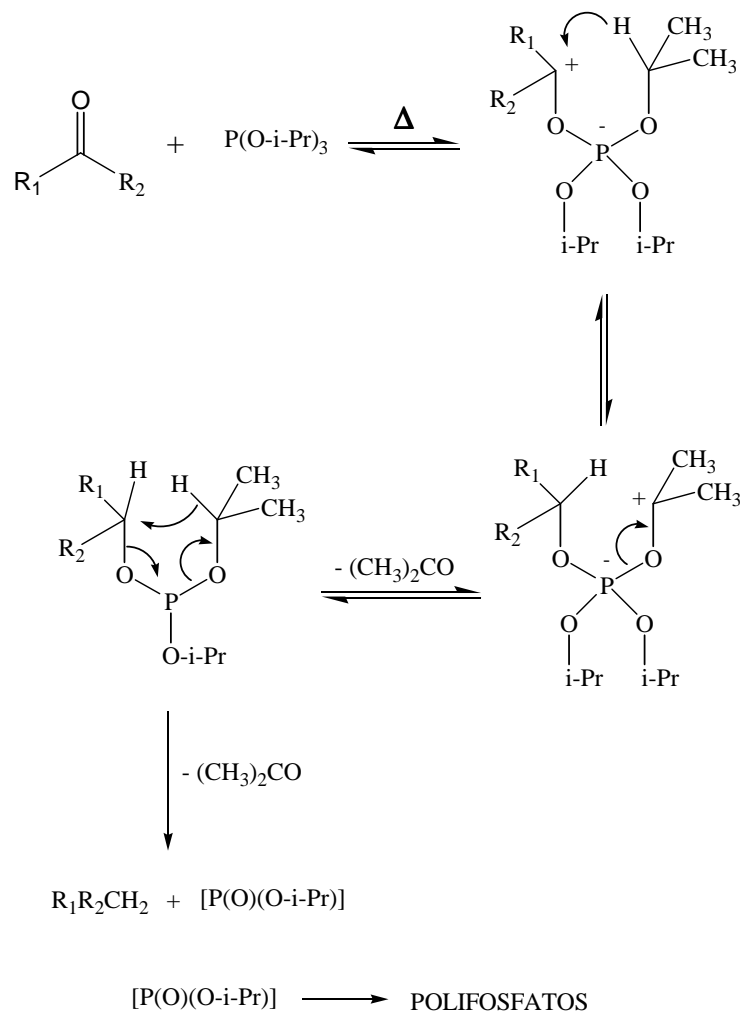
espectro de RMN  $H^1$  é correspondente ao hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio (P(O)-N-**H**). Este hidrogênio acopla com o átomo de fósforo apresentando um dubleto em torno de 9,0 ppm com J entre 27 e 29 Hz.

### 3.11.2. Mecanismo de Olah <sup>(53)</sup>

A primeira síntese com redução de aldeídos e cetonas a hidrocarbonetos foi mencionada por Clemmensen em 1913 usando amalgama de zinco com ácido clorídrico. Logo em seguida, surgiram outros métodos para a mesma redução, como hidrogenação catalítica, redução de Wolff Kishner com hidrazina e também a redução catalisada de níquel Raney com tiocetaletileno. Essas reduções foram usadas em uma grande variedade de cetonas e aldeídos incluindo a preparação de alquilaromáticos e também aplicadas como regra para elucidação de produtos naturais complexos.

Trialkilfosfitos são previamente conhecidos pelo seu uso em desalogenação, desoxigenação, desulfurilação, desidroalogenação e várias outras transformações sintéticas. O mecanismo desta reação pode ser visto no esquema 27, onde Olah e Wu propõem um intermediário reacional dipolar após aquecimento da cetona em presença do triisopropilfosfito.

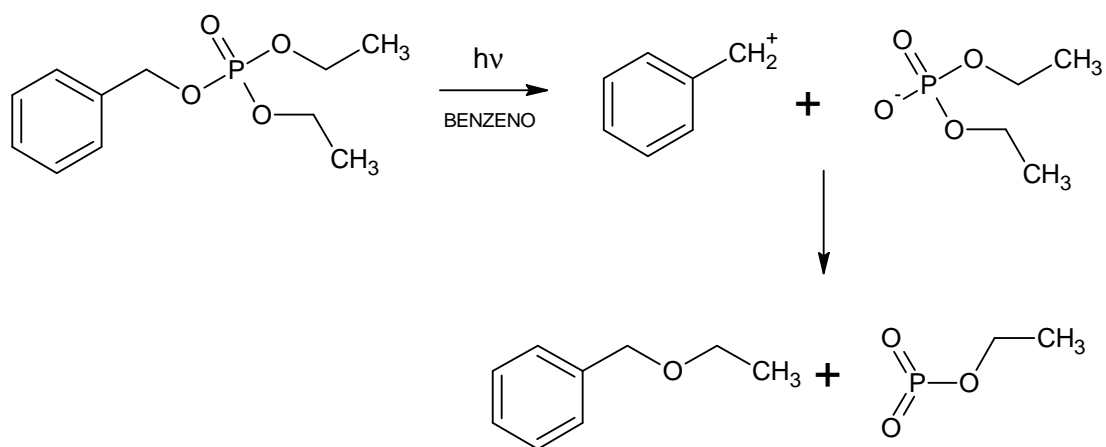




**Esquema 27:** mecanismo por Olah e Wu para redução de cetonas.

### 3.11.3. Fotoquímica de Compostos derivados do Fósforo.

Estudos fotoquímicos envolvendo tri-ésteres, derivados de ácido fosfórico, demonstram a eficiente formação de cátion benzílico a partir dos estados excitados singleto. Neste caso (esquema 28), os fosfatos formam primariamente, produtos resultantes de substituição nucleofílica antes das reações via formação de radicais livres.<sup>(54)</sup>



**Esquema 28:** Mecanismo proposto para a fotoquímica de tri-éster derivado do ácido fosfórico.

Um produto de menor rendimento é observado quando a reação é feita em etanol, indicando a extrusão do etil-metafosfato. A presença de grupos substituintes ligados ao anel aromático demonstra, através do Plot de hammett, a natureza iônica da fragmentação.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio da CAPES-PROCAD, em projeto de intercâmbio inter-institucional envolvendo os laboratórios de Cinética do Instituto de Química da UFBA, coordenado pela professora Dra Cristina Maria Quintella e do Grupo de Fotoquímica da UFRRJ. Portanto, foram utilizados equipamentos disponíveis no LABLASER-UFBA e no Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da UFRRJ.

#### *Equipamentos utilizados no PPGQ-DEQUIM-UFRRJ:*

- Reator Rayonet (The Southern New England Ultraviolet Co.) sendo utilizada lâmpada de 300 nm;
- infravermelho Nicolet – FTIR Modelo 6700;
- cromatografia gasosa com espectroscopia de massas (CG-EM) aparelho VARIAN SATURN 2000;
- RMN 400Mz UltraShield.

#### *Equipamento utilizado no LABLASER-IQ-UFBA:*

Instrumental para flash fotólise do Lablaser do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (PPGQ/ IQ/ UFBA). Esta técnica emprega um laser Nd-YAG Surelite, podendo ser utilizado qualquer de seus harmônicos ( $\lambda_{exc}=266, 355$  ou  $532$  nm), um osciloscópio Tectronix TDS2012, e um sistema de detecção da Luzchem (Mini-system model mLPF112), Figura 9. Neste trabalho utilizou-se o laser Nd-YAG Surelite sob as seguintes condições:  $\lambda_{exc} = 355$  nm,  $\sim 4-6$  ns,  $\geq 40$  mJ/pulso.

A seguir temos a figura do fotólise por pulso de laser (FPL) utilizado:



**Figura 9:** Sistema de FPL para a absorção de transientes em modo de transmissão.

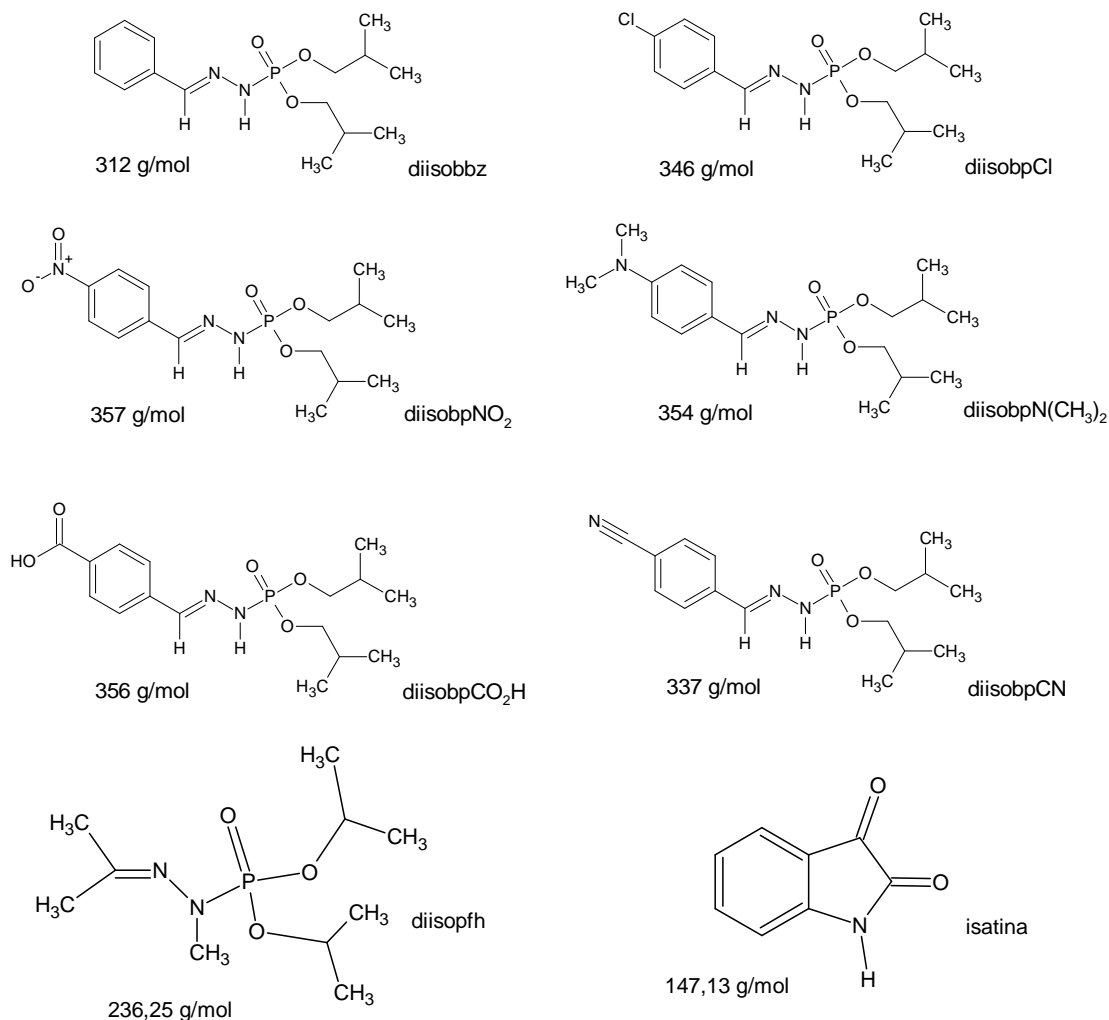
Outros materiais, também importantes, utilizados foram:

- Células de quartzo para flash fotólise;
- septos de látex;
- células de irradiação para o Rayonet, tubos de ensaio 40 mL constituídos de vidro pírex, transparente ao ultravioleta;
- pipetas com escalas de 1  $\mu\text{L}$  e 5  $\mu\text{L}$ ;
- balões volumétricos de 25 mL e 50 mL;
- placas de sílica com revelador UV;
- sílica gel usada na coluna de separação.

## 4.2. Reagentes

- Solvente VETEC de pureza HPLC: clorofórmio, acetonitrila e acetato de etila;
- nitrogênio seco;
- isatina, xantona (XT), tioxantona (TX), benzil (BZ) e benzofenona (BZF) Aldrich;
- fosforilidrazonas aromáticas e não aromática, esquema 29, cedidas pelo grupo de síntese do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) coordenado pelo Professor Dr. João Batista Neves da Costa da Universidade Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

### Aromáticas:



**Esquema 29:** Estruturas das fosforilidrazonas aromáticas substituídas, fosforilidrazona não aromática e isatina.

Siglas dos derivados aromáticos de fosforilidrazona:

diisobutil-fenil-fosforilidrazona (**diisobbz**);

diisobutil-p-nitro-fenil-fosforilidrazona (**diisobpNO<sub>2</sub>**);

diisobutil-p-N,N-dimetilamino-fenil-fosforilidrazona (**diisobpNMe<sub>2</sub>**);

diisobutil-p-ciano-fenil-fosforilidrazona (**diisobpCN**);

diisobutil-p-cloro-fenil-fosforilidrazona (**diisobpCl**);

diisobutil-p-ácido carboxi-fenil-fosforilidrazônico (**diisobpCO<sub>2</sub>H**);

Sigla para a fosforilidrazona não aromática:

diisopropil-dimetil-fosforilidrazona (**diisopfh**).

#### **4.3. Irradiação no ultravioleta em fase estacionária**

As sínteses no estado estacionário foram realizadas utilizando-se o aparelho Rayonet, com irradiação utilizando lâmpadas de ultravioleta no comprimento de onda de 300nm. O meio reacional foi preparado com clorofórmio, a célula de irradiação foi lacrada com um septo de látex e a solução foi deoxigenada com nitrogênio seco, para a retirada de possíveis gases interferentes, como por exemplo, o oxigênio. As células de irradiação utilizadas foram tubos de ensaio com capacidade para 40 mL e constituídas de vidro pírex, transparente ao ultravioleta.

Após a irradiação de soluções contendo 40mL cada, em tempos de 12 horas e 24 horas, fez-se separação do meio reacional em uma coluna cromatográfica, empacotada com sílica gel, utilizando misturas de acetato de etila e acetonitrila como eluentes em gradientes de concentração. As frações obtidas foram levadas a análise em cromatografia em camada fina (CCF) que foram reveladas ao UV. Em seguida foram reunidas as frações de mesmo tempo de retenção separadas na coluna e enviadas para análise por Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de massas (CG-EM) juntamente com alíquotas do meio reacional nos tempos de irradiação utilizados, sem tratamento cromatográfico.

As condições cromatográficas de análise são descritas a seguir:

Coluna: VF-5ms(30m X 0,25mm X 0,25mm)

Temperatura: 130 °C/1min. – 10 °C/1min. – 290 °C/5min.

Injetor: 270 °C      EM: Trap: 220 °C      Manifold: 60 °C      Trxline: 250 °C

Ionização: EI (70 eV).

Irradiou-se isatina com diisopfh, esquema 29, o que forneceu entre outros, um produto majoritário cuja estrutura foi elucidada neste trabalho.

As soluções preparadas para o experimento foram feitas nas concentrações descritas abaixo e analisadas por CG-EM, figura 12.

$$[\text{isatina}] = 5,44 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{diisopropil-fosforil-dimetilidrazona}] = 5,42 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

As figuras 10 e 11 apresentam os espectros de CG-EM dos reagentes para comparação com os espectros das soluções irradiadas com os tempos de 12 e 24 horas.

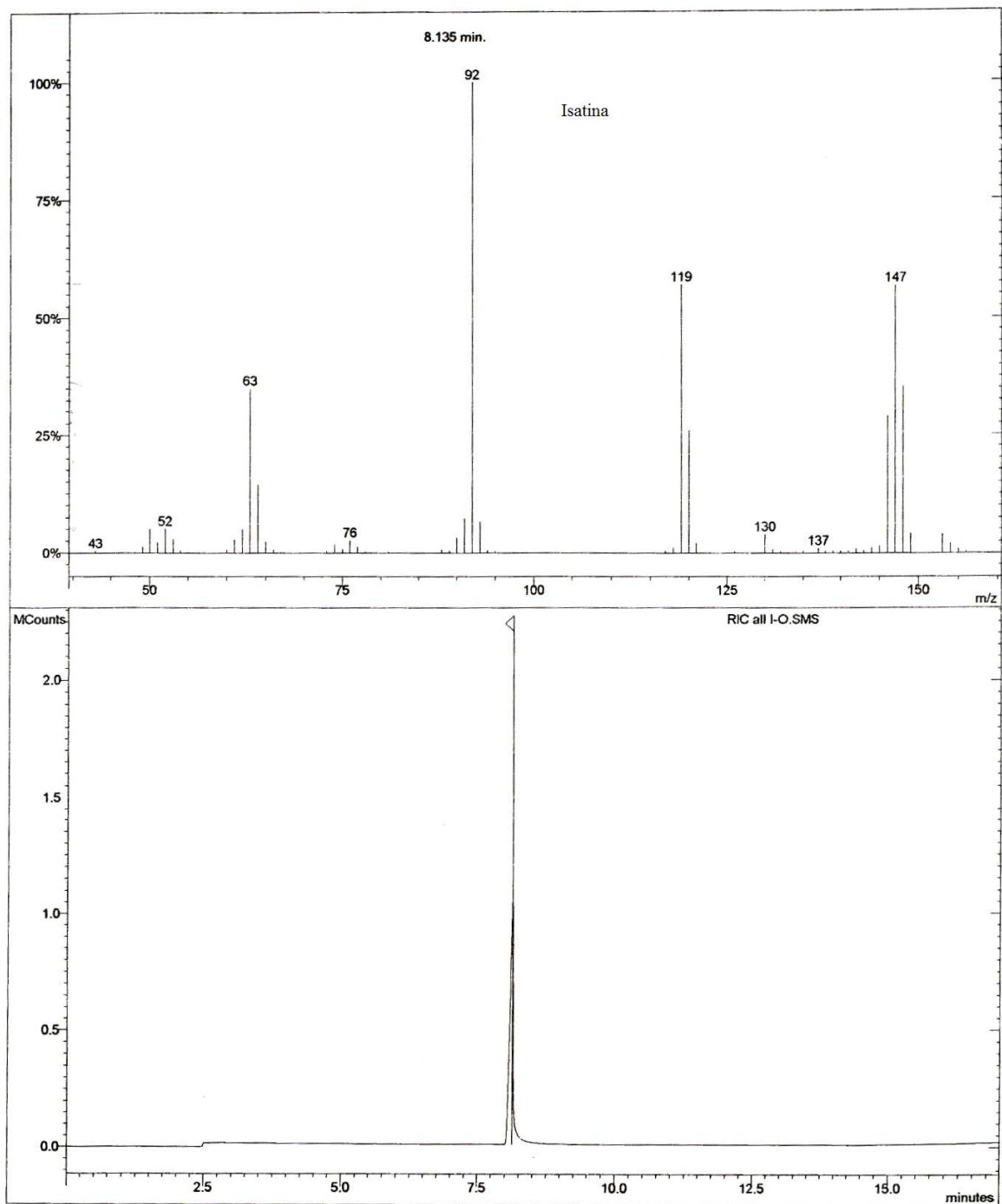
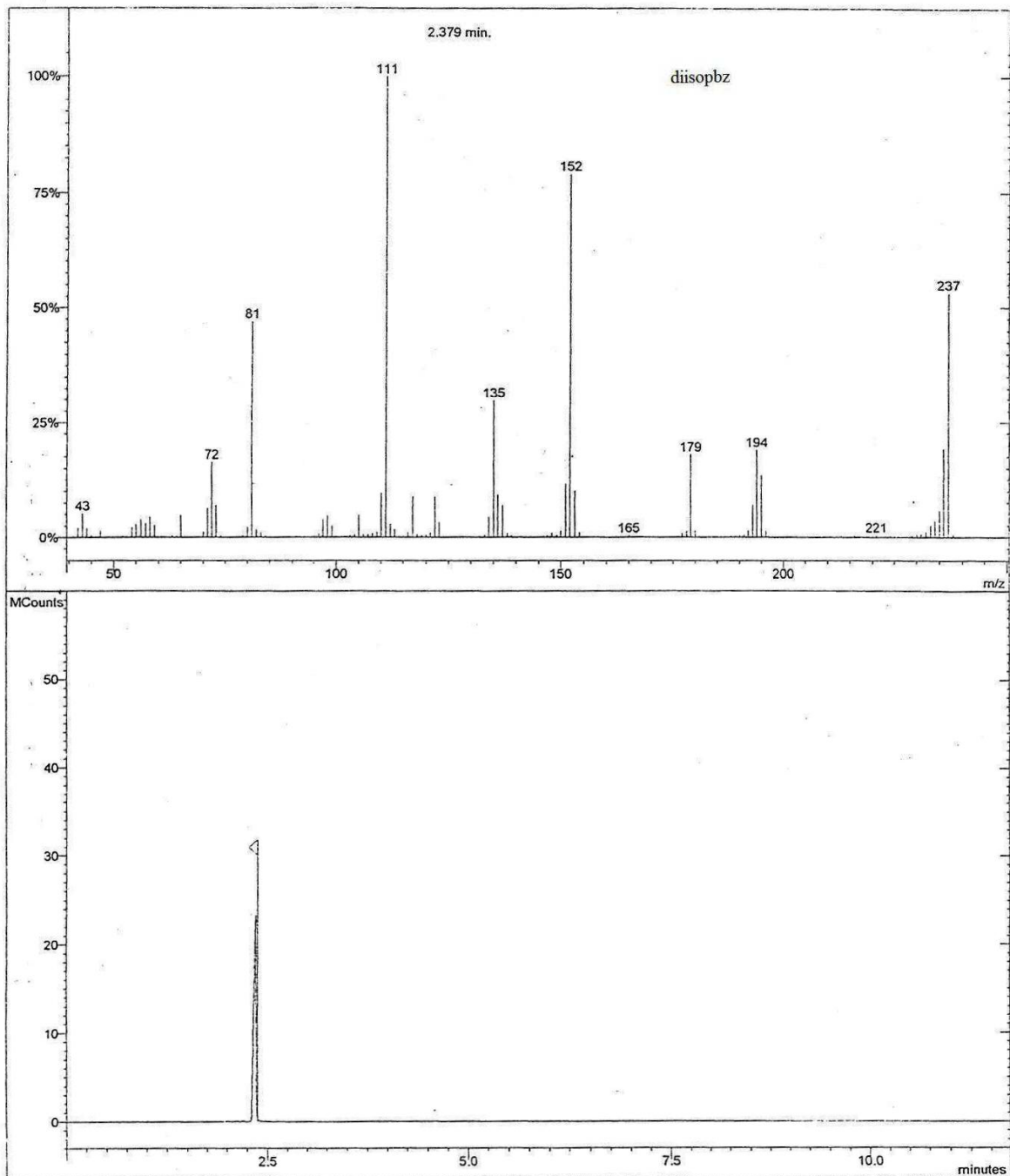


Figura 10: CG-EM da Isatina sem irradiação.

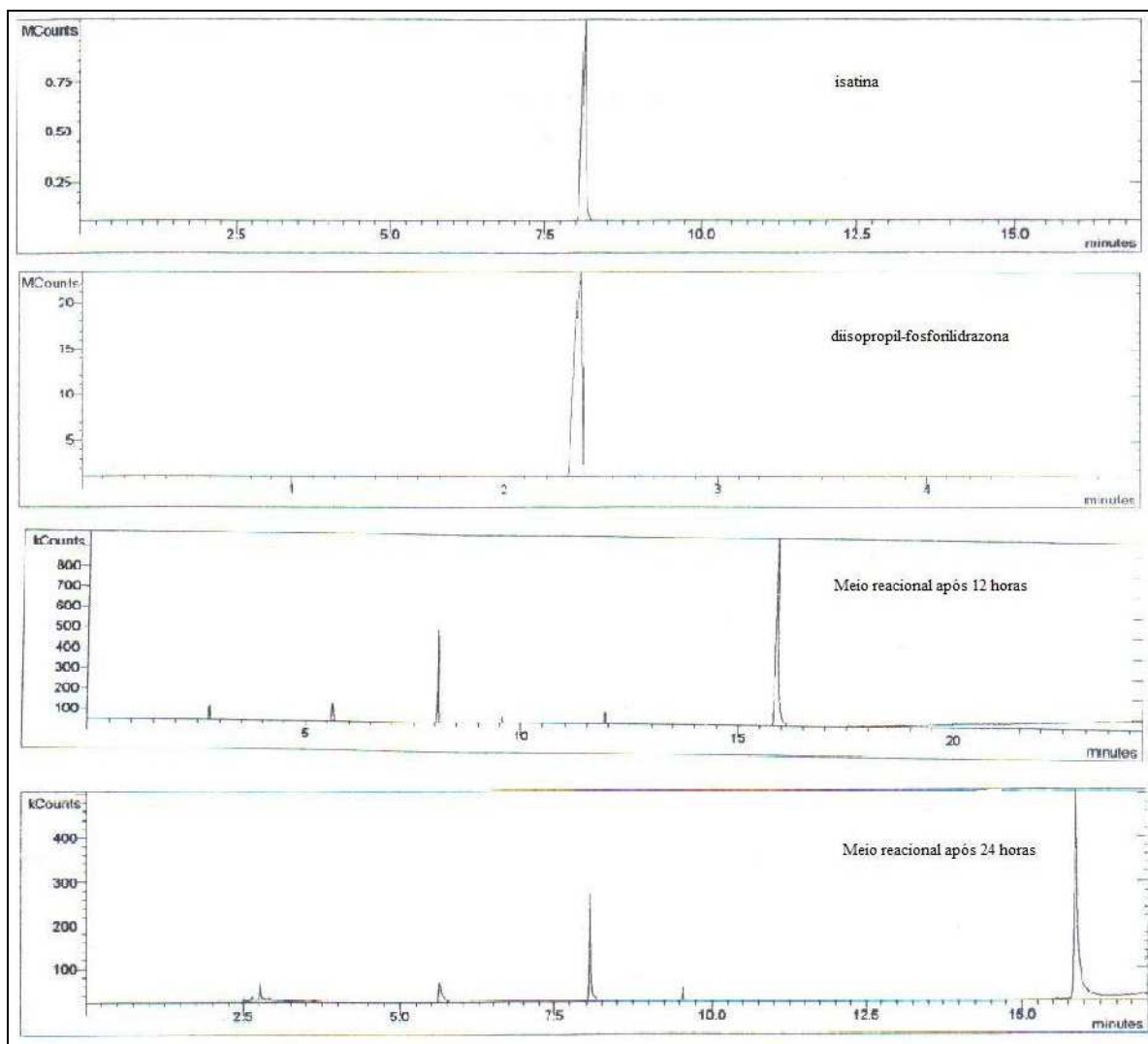




**Figura 11:** CG-EM da diisopfh sem irradiação.

A relação 1:1 molar foi utilizada nos dois tempos de irradiação, 12 horas e 24 horas, onde foram observadas mudanças de coloração das soluções de incolor para amarelo claro,

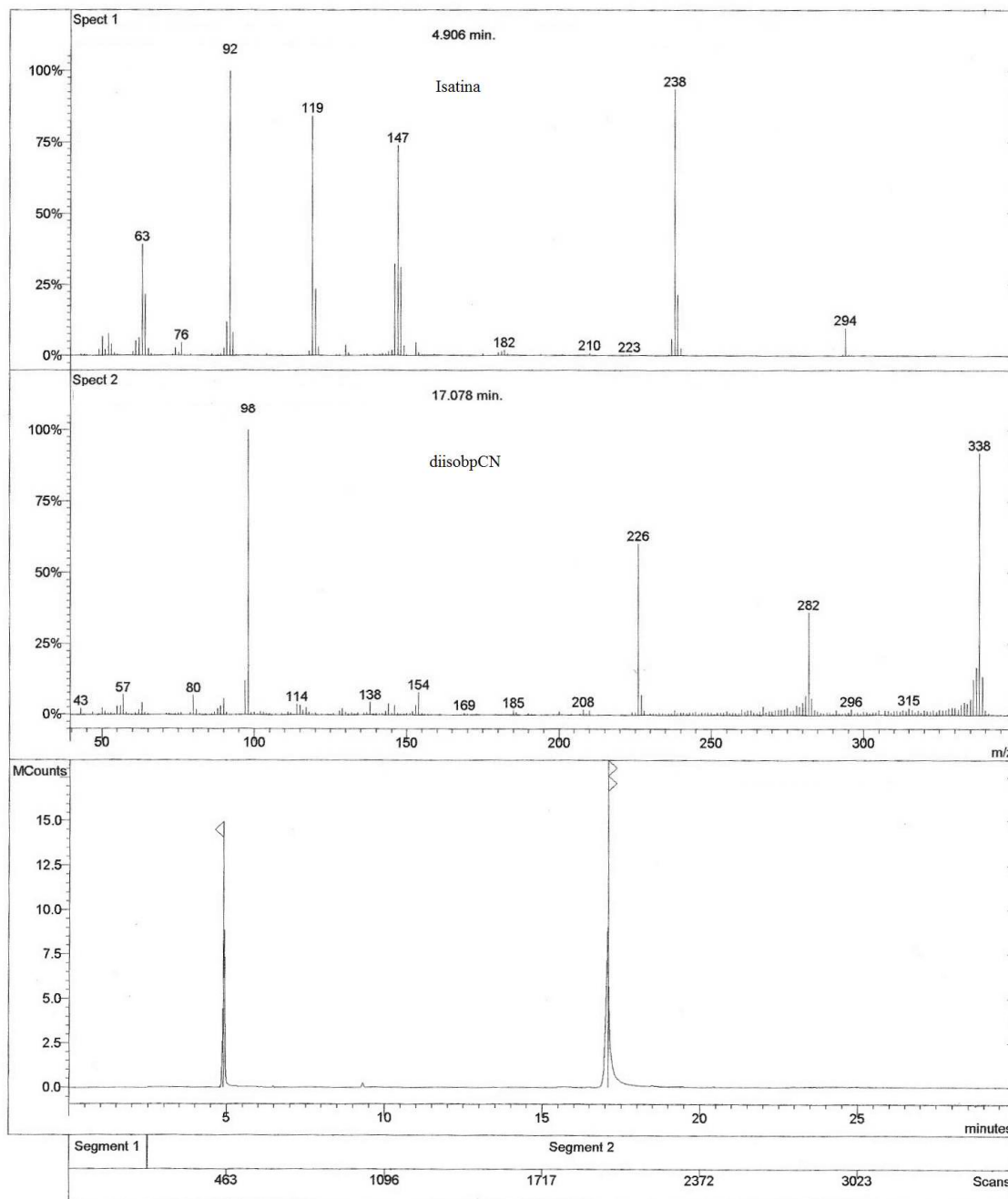
indício de ocorrência de reação. Foram realizadas análises Cromatográficas, como citado acima, de reagentes e do meio reacional. A comparação dos cromatogramas confirma a ocorrência de reação, como podemos ver na figura 12.



**Figura 12:** Cromatogramas comparativos: isatina e diisopfh, meio reacional sob irradiação por 12 e por 24 h.

A isatina apresenta um pico em 8,13 min., a diisopfh apresenta pico em 2,35 min. e a substância majoritária nas irradiações de 12 horas e 24 horas apresentam pico em 15,86 min.

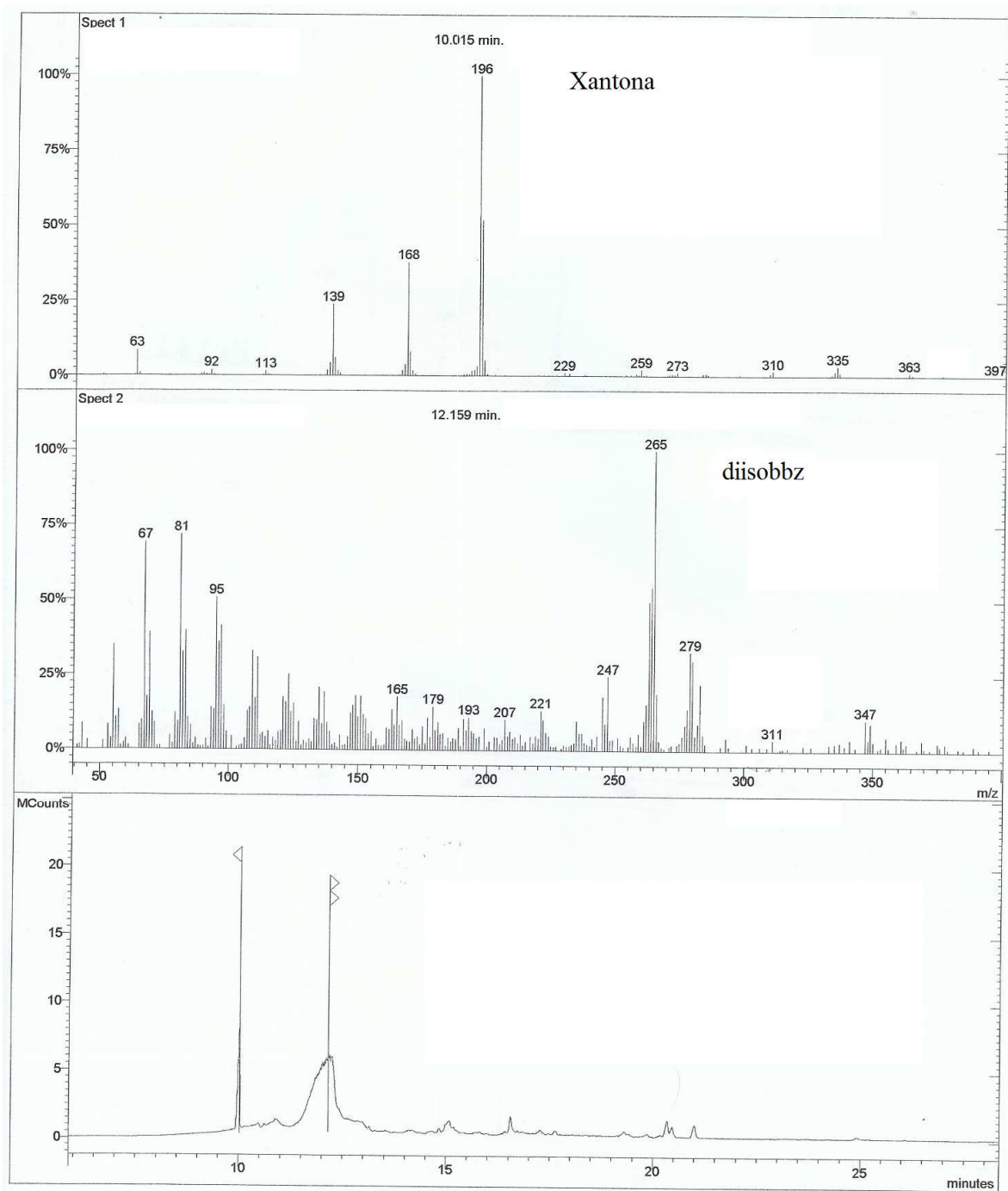
Em outra irradiação, com isatina, utilizou a diisobpCN, onde observou-se por CG-EM, figura 13, que havia somente reagentes após 16 horas de irradiação.



**Figura 13:** CG-EM da isatina e diisobpCN após irradiação por 16h.

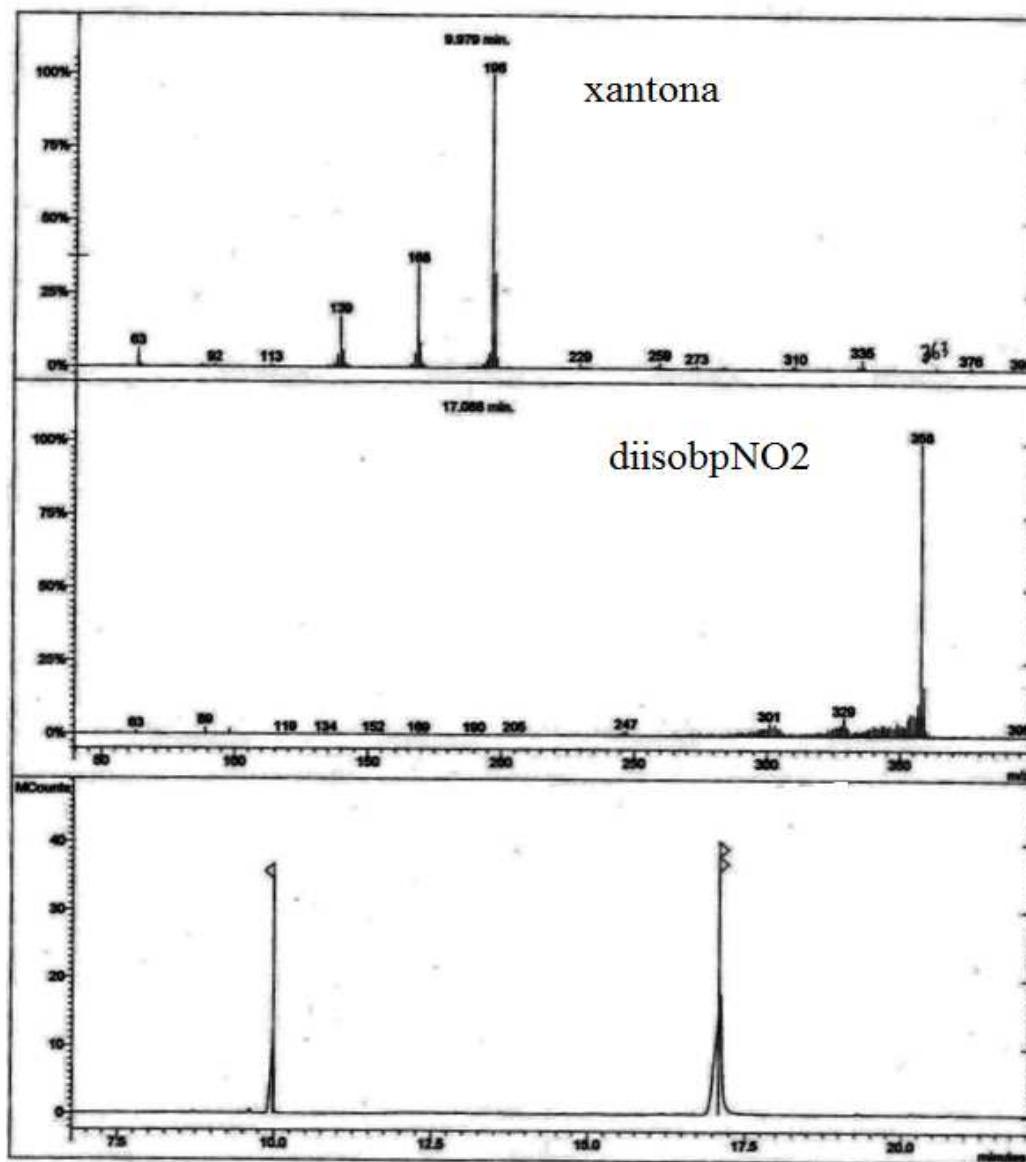
Foram realizadas ainda, para comparação, as irradiações de xantona com diisobbz e com diisobpNO<sub>2</sub>, a 300nm usando clorofórmio como solvente por 12 horas.

Na primeira irradiação obteve-se um cromatograma não muito conclusivo, figura 14, com muitos sinais, porém, com a observância dos picos dos reagentes bem intensos.



**Figura 14:** CG-EM após irradiação de xantona e diisobz.

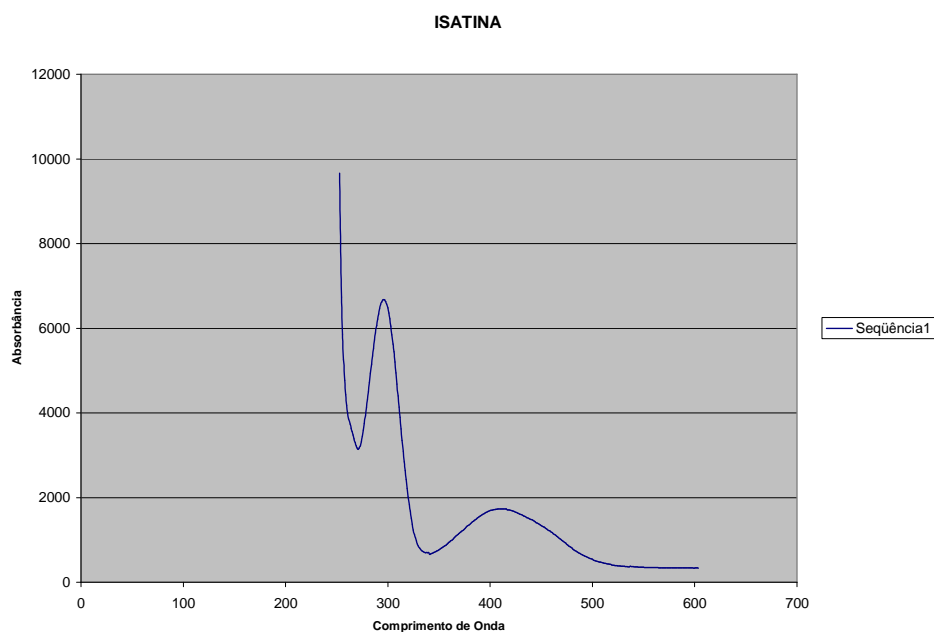
Na segunda irradiação, a análise cromatográfica, figura 15, revelou que não houve reação.



**Figura 15:** Cromatograma: Solução de xantona e diisobutil-metil-*p*-nitro-fenil-fosforilidrazona, após irradiação.

Em uma sondagem inicial foram feitas análises na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) que ajudaram a confirmar cromóforos entre as substâncias estudadas. Das quais somente a diisopfh não apresentou absorção significativa no UV-Vis. A figura 16 mostra o espectro

UV-Visível da isatina. Os espectros UV da xantona, tioxantona, benzil, benzofenona e das fosforilidrazonas aromáticas estão na seção 3.4.



**Figura 16:** UV-Vis da isatina em acetonitrila.

#### 4.4. Estudo Cinético por Flash-Fotólise

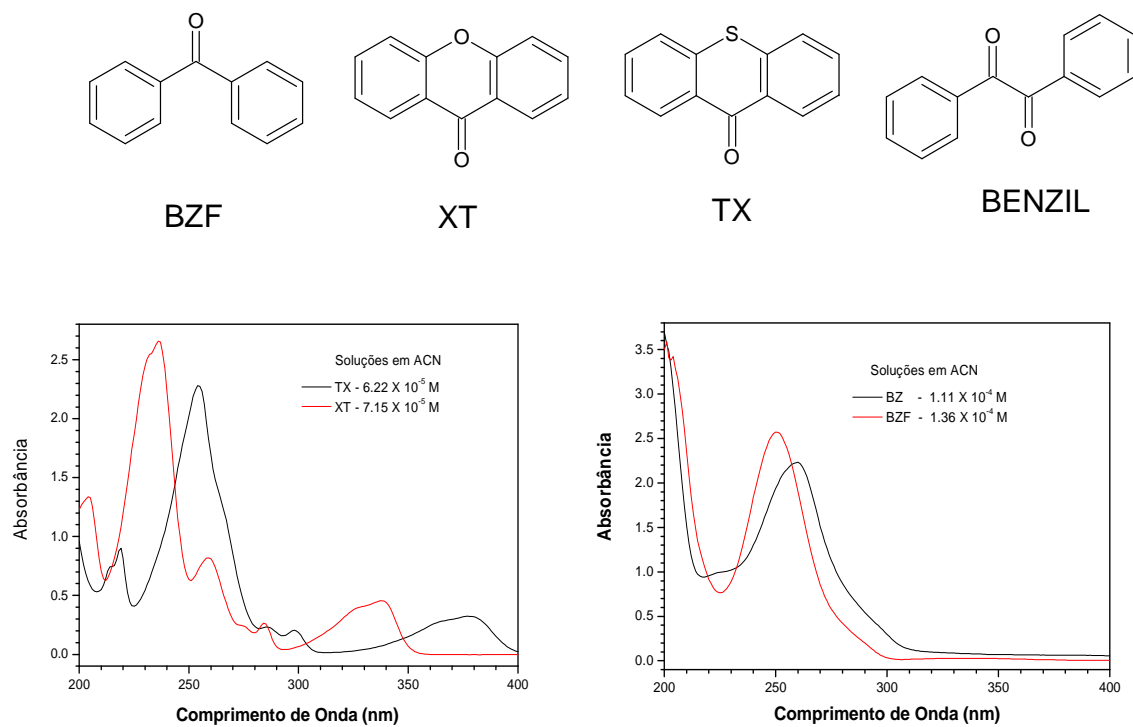
O meio reacional, em cada irradiação, foi preparado com absorvância 0.3 no comprimento de onda de excitação, 355nm, após deaerar por aproximadamente 25 minutos.

Utilizou-se uma cubeta de quartzo para flash fotólise, com volume de 3 mL.

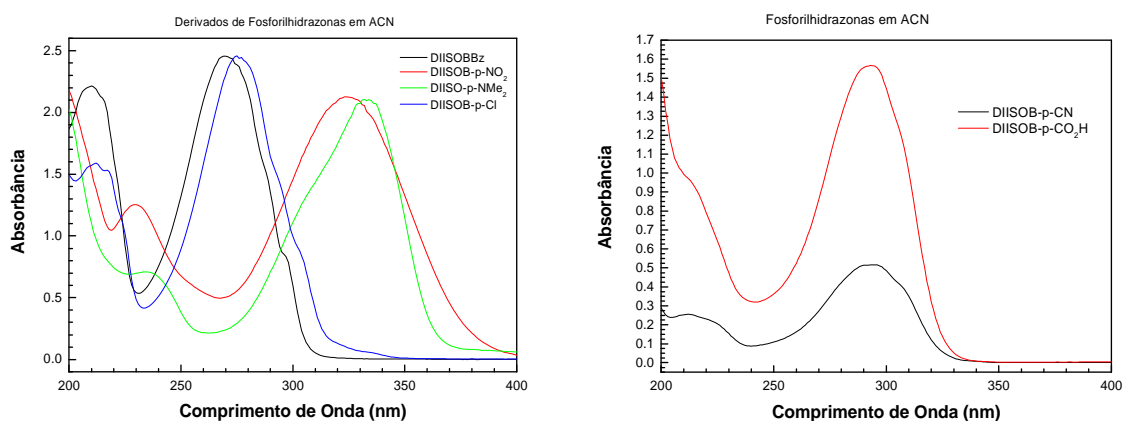
#### SOLUÇÕES:

Isatina	[ISA] = $1.172 \times 10^{-3}$ M. Absorvância de 0,3064 em 355nm.
Xantona	[XT] = $5 \times 10^{-3}$ M. Absorvância de 0,3019 em 355nm.
Tioxantona	[TX] = $4,336 \times 10^{-3}$ M (25mL). Absorvância de 0,3044 em 355nm.
Benzofenona	[BZF] = $5 \times 10^{-3}$ M. Absorvância de 0,3019 em 355nm.
Benzil	[BZ] = $5 \times 10^{-3}$ M. Absorvância de 0,3019 em 355nm.
Fosforilados:	[diisobbz] = $9,816 \times 10^{-4}$ M      [diisobpNO <sub>2</sub> ] = $1,008 \times 10^{-3}$ M [diisobpNMe <sub>2</sub> ] = $1,017 \times 10^{-3}$ M    [diisobpCl] = $9,826 \times 10^{-4}$ M [diisobpCN] = $1,009 \times 10^{-3}$ M      [diisobpCO <sub>2</sub> H] = $1,011 \times 10^{-3}$ M.

Para o estudo cinético foram realizados espectros de UV nas cetonas e nas fosforilidrazonas aromáticas, figuras 17 e 18, respectivamente.



**Figura 17:** Espectros UV das cetonas aromáticas em estudo.



**Figura 18:** Espectros UV dos derivados de fosforilidrazonas aromáticos sob estudos.

Na análise por flash fotólise de isatina em acetonitrila, observou-se que os sinais gerados a 355nm foram de intensidade muito baixa e por isto não se fez acompanhamento cinético da reatividade de isatina com diisopfh.

Foram obtidas constantes de velocidade e espectros triplete-triplete das cetonas em estudo, na ausência e na presença de cada fosforilidrazona citada acima. Procedendo-se com gradiente crescente de concentração de fosforilidrazona para cada medida realizada. As constantes de velocidades obtidas foram utilizadas para a confecção das curvas de Stern-Volmer, de onde se obtém a constante de velocidade e a ordem de reação que serão mostradas no item 4.2 deste trabalho.



## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

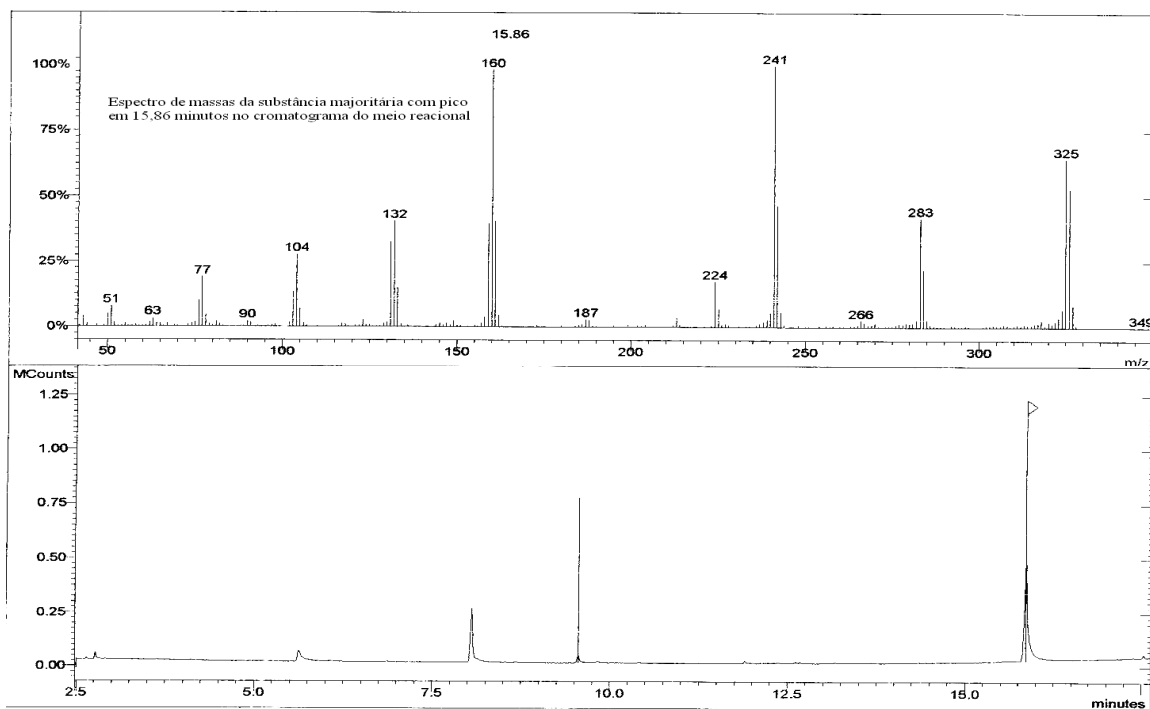
### **5.1. Fotoquímica no Estado Estacionário.**

Esta irradiação em estudo foi realizada pela primeira vez pelo mestrando do PPGQO-UFRRJ Flávio Bitencourt da Cruz no primeiro semestre de 2006, porém sem confirmação por caracterização do meio reacional.

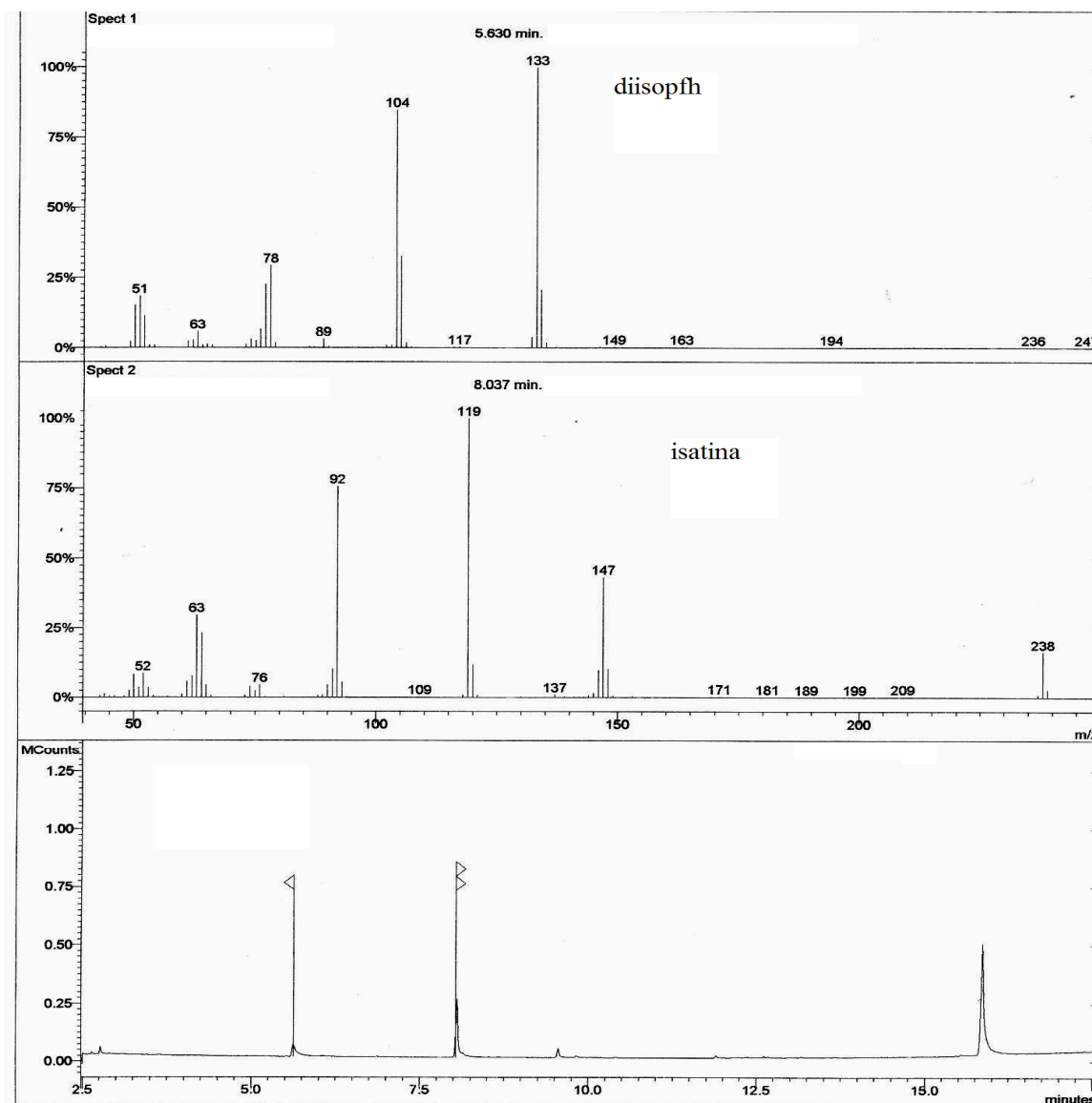
O solvente tem um papel fundamental na estabilização ou desestabilização do estado de transição triplete ( $T_1$ ) ou singlete ( $S_1$ ), como visto no item 3.4 deste trabalho. Assim, foram escolhidos solventes capazes de solubilizar os reagentes e ao mesmo tempo não influenciarem nos mecanismos das reações gerando mais variáveis a analisar.

#### **5.1.1. Análises por CG-EM e IV**

Após irradiação de Isatina em presença de diisopfh a 300nm em clorofórmio, fez-se a análise do meio reacional por CG-EM, figuras 19 e 20, que revelou a formação de novas substâncias, onde a majoritária foi investigada, além de pequena quantidade dos reagentes iniciais.



**Figura 19:** Espectro de massas da substância majoritária com pico em 15.864 minutos,  $M^+ = 326 \text{ g. mol}^{-1}$ , e cromatograma do meio reacional após 24 horas de irradiação no Raionet a 300nm.



**Figura 20:** Cromatograma com os espectros de massas dos dois picos iniciais que são da diisopfh (2,75') e da isatina (8,03') que ficaram sem reagir.

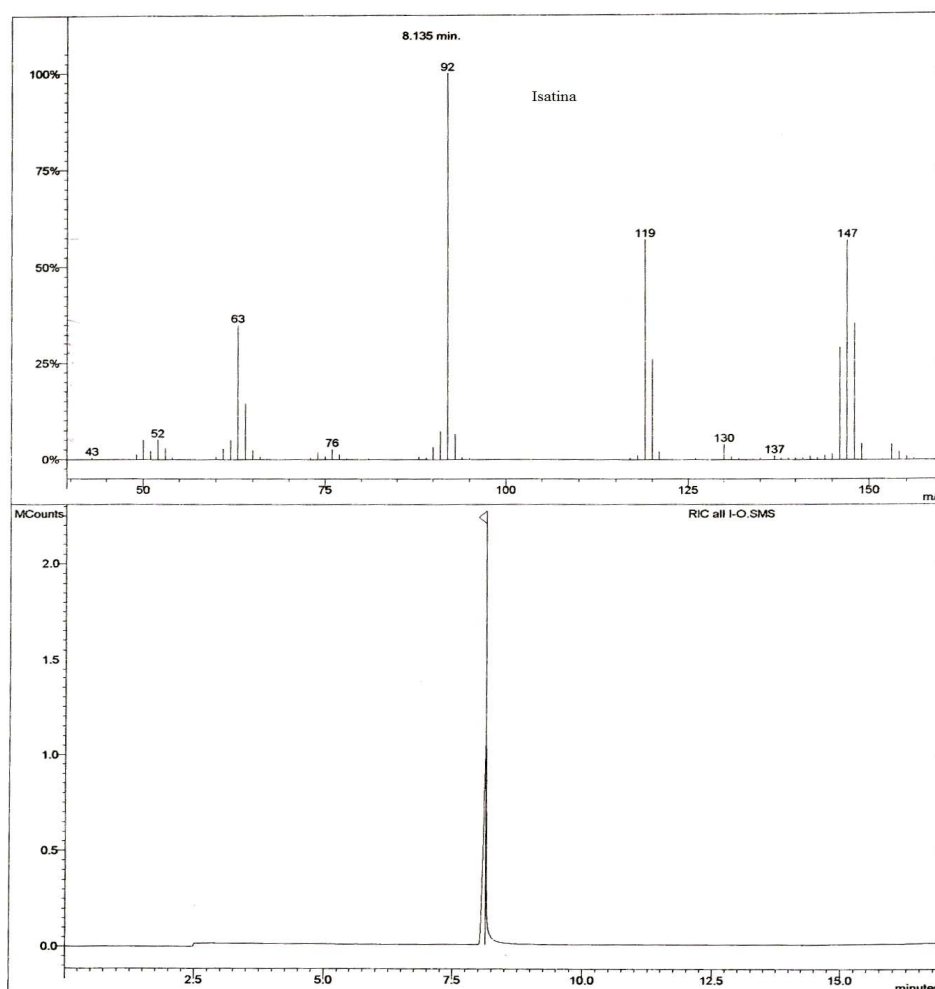
A análise percentual por CG-EM levou em consideração as áreas dos picos encontrados para 12 e 24 horas de irradiação, tabela 1:

Um pequeno aumento no percentual de produtos foi observado com o aumento do tempo de irradiação de 12 para 24 horas.

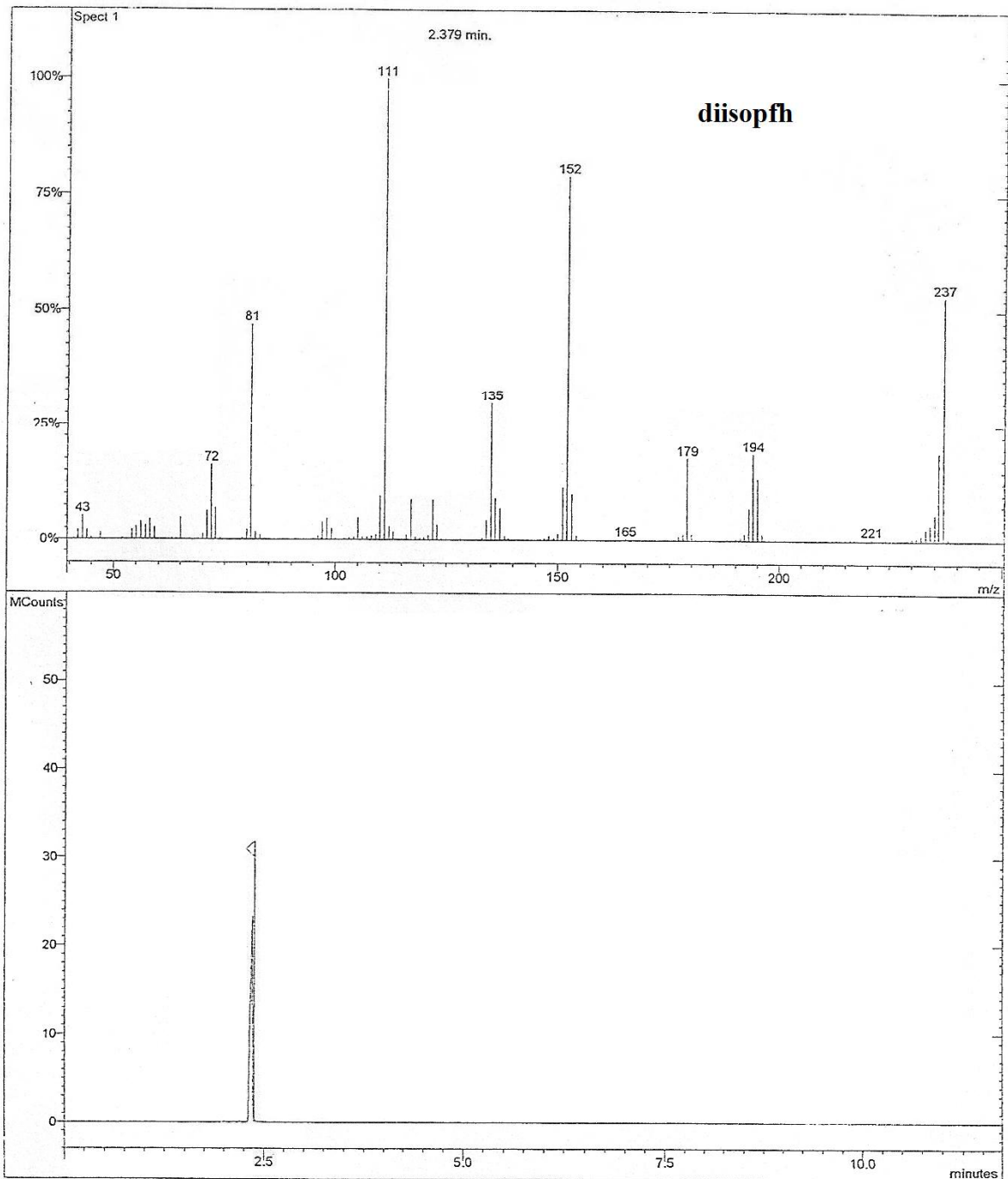
**Tabela 1:** Mostra os percentuais de reagentes e produtos após 12 horas e 24 horas de reação.

Andamento da reação			
Produtos \ %	% após 12 horas	% após 24 horas	Tempos de retenção (minutos)
diisopfh	2,5	1,8	2,767
isatina	21,3	21,8	8,057
IFC-12	62,6	-	15,890
IFC-24	-	64,3	15,864
Outros produtos	13,6	13,9	Diversos

Nas figuras 21 e 22, para comparação, repete-se os CG-EM da isatina e da diisopfh:



**Figura 21:** Espectro de massas da isatina, com  $M^+$  igual a 147 g. mol<sup>-1</sup>.



**Figura 22:** Espectro de massas da diisopfh, com  $M^+$  igual a  $236 \text{ g. mol}^{-1}$ .

Comparando-se os espectros de massas dos reagentes (isatina e diisopfh) com o espectro de massas do produto de maior percentual (15.86') observa-se alguma similaridade

nos padrões de quebra da diisopfh, isatina e o esse produto em questão. Como pode ser visto nas tabelas 2 e 3. Estas observações podem estar indicando que uma parte da fosforilidrazona, se somou ao anel da isatina, enquanto outra parte se mantém sem mudanças. As quebras comuns e informativas são mostradas nas tabelas 2 e 3.

**Tabela 2:** Fragmentos de CG-EM da fosforilidrazona e do produto.

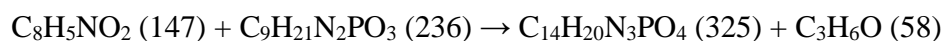
Massa (g. mol <sup>-1</sup> )	Fragmentos							
	- 42	-57	-59	- 84	-101	-125	-155	-165
236	194(20%)	179(18%)	-	152(80%)	135(30%)	111(100%)	81(48%)	-
325	283(42%)	-	266(3%)	241(100%)	224(18%)	-	-	160(100%)

**Tabela 3:** Fragmentos de CG-EM da isatina.

Massa (g. mol <sup>-1</sup> )	Fragmentos			
	- 1	- 28	- 55	- 84
147	146(33%)	119(60%)	92(100%)	63(40%)

Pode-se afirmar que a formação deste produto majoritário, com peso molecular 325 g.mol<sup>-1</sup> é resultado da soma dos reagentes menos 58 g.mol<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

A análise dos fragmentos dos reagentes (isatina=147 g.mol<sup>-1</sup> e diisopfh=236 g.mol<sup>-1</sup>) e do produto em questão 325 g.mol<sup>-1</sup> permite uma proposta de mecanismo na qual a reação passou por uma adição seguida de uma pequena eliminação de cetona na forma de propanona (58 g.mol<sup>-1</sup>). Como mostra a equação 1:

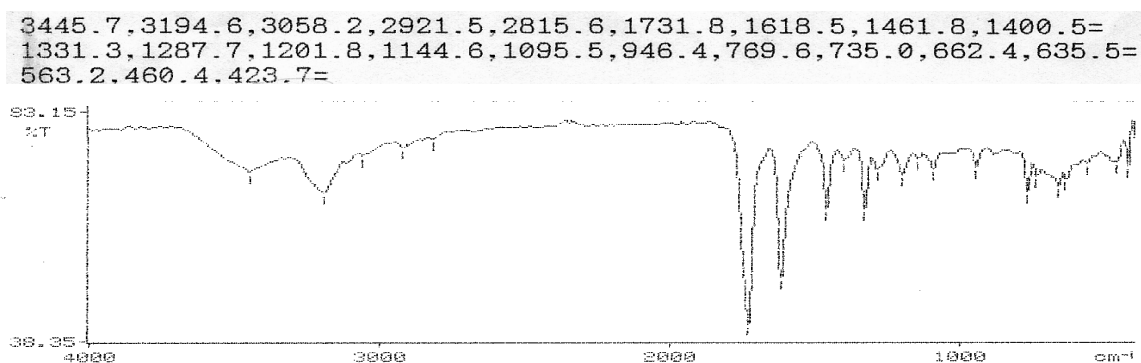


**Equação 1:** Equação das massas para a reação envolvendo o produto majoritário.

Os espectros de infravermelho (IV) da isatina, (figura 23) e do meio reacional após 24 horas mostram sinais confirmam a hipótese acima citada.

Na figura 23 abaixo se tem o IV da isatina para comparação com o IV do produto. Uma banda de estiramento N-H ( $\nu_{\text{N-H}}$ ) de lactama entre 3460–3400 $\text{cm}^{-1}$ , com banda de dobramento N-H, entre 1580-1490 $\text{cm}^{-1}$  e banda de estiramento C-N  $\delta_{\text{C-N}}$  entre 1230-1030 $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda C-H de anel aromático 3040-3010  $\text{cm}^{-1}$ , vibração de esqueleto aromático 1600, 1500 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  770-735  $\text{cm}^{-1}$ (quatro hidrogênios vizinhos). Estiramento C=O de cetona aromática  $\nu_{\text{C=O}}$  1731,8  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{C=O}}$ , cetona de amida vizinha a carbonila, difícil estiramento (número de onda menor) entre 1618,5  $\text{cm}^{-1}$ .

Logo, para a isatina, as bandas observadas são:



**Figura 23:** Espectro de infravermelho da Isatina.

Para o infravermelho do meio reacional após 24 horas de irradiação (figura 24), observam-se bandas de  $\nu_{\text{O-H}}$ , entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Banda de  $\nu_{\text{N-H}}$  entre 3460-3400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$  banda fraca indica ocorrência de ligação hidrogênio intermolecular entre 3100-3070  $\text{cm}^{-1}$  e outra banda entre 2700-2250 $\text{cm}^{-1}$ , entre 1580-1490  $\text{cm}^{-1}$  e banda de estiramento C-N  $\delta_{\text{C-N}}$  entre 1230-1030  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{C-H}}$  de  $\text{CH}_3$  em 2962  $\text{cm}^{-1}$  e 2872  $\text{cm}^{-1}$ , com  $\delta_{\text{C-H}}$  de  $\text{CH}_3$  em 1460 e 1380  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando isopropil com banda em 1365  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda C-H de anel aromático 3040-3010  $\text{cm}^{-1}$ , vibração de esqueleto aromático 1600, 1500 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  e  $\delta_{\text{C-H}}$  770-735  $\text{cm}^{-1}$ (quatro hidrogênios vizinhos). Observa-se, principalmente, estiramento C=O de cetona aromática uma banda forte,  $\nu_{\text{C=O}}$  1697,1  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{C=O}}$  de cetona de amida, 1621,9  $\text{cm}^{-1}$ . O surgimento de uma banda forte em 1008,6  $\text{cm}^{-1}$  indica estiramento P-O.

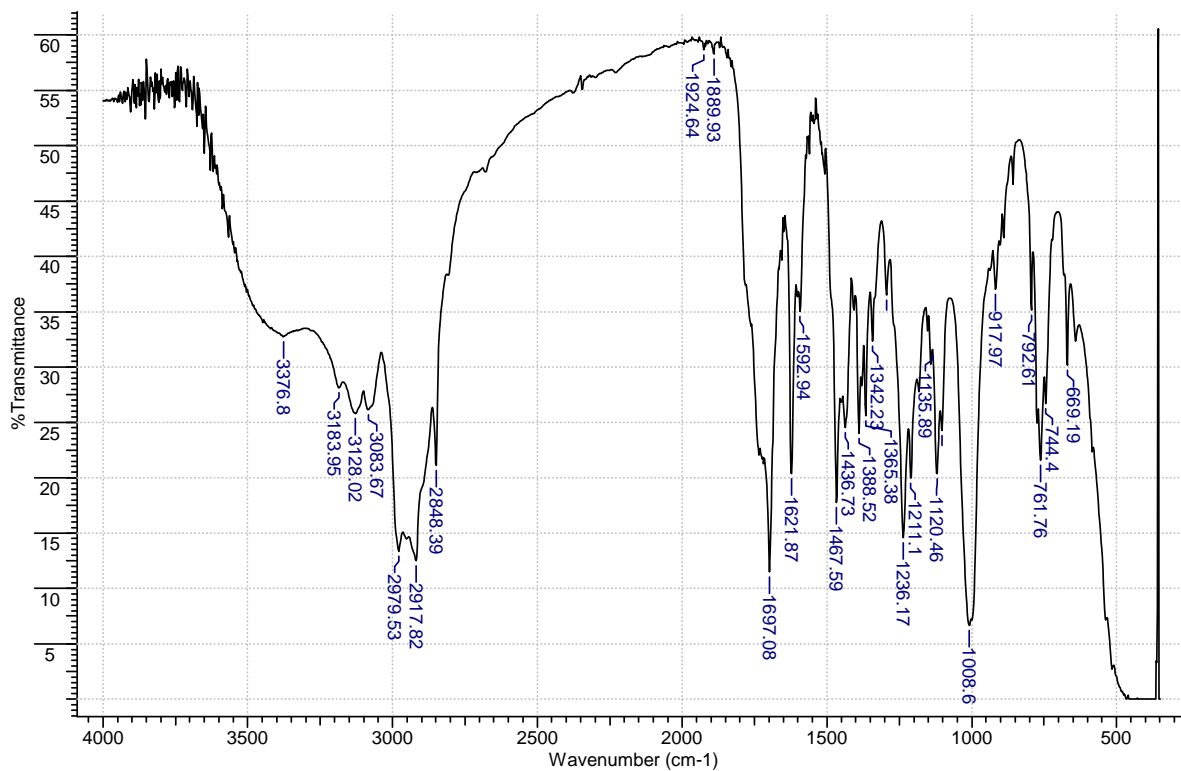


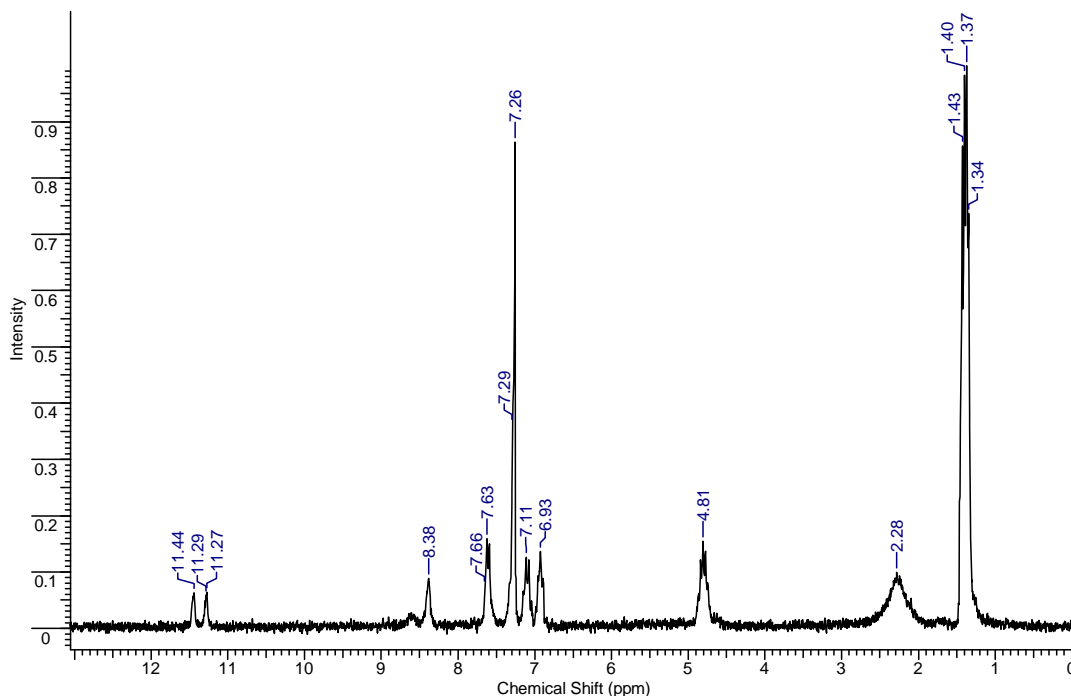
Figura 24: Espectro de IV do meio reacional após 24 horas de irradiação sem tratamento em coluna de sílica.

### 5.1.2. Análises por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P.

#### *Análise por <sup>1</sup>H:*

Na figura 25, observam-se os sinais de RMN <sup>1</sup>H do meio reacional irradiado por 24 horas, sem separação em coluna de sílica. A análise de RMN <sup>1</sup>H mostra sinais de baixa intensidade, logo pela localização, considerou-se como sendo resíduos de isatina e de diisopfh não reagidos, tendo como base os percentuais obtidos pelo CG-EM.

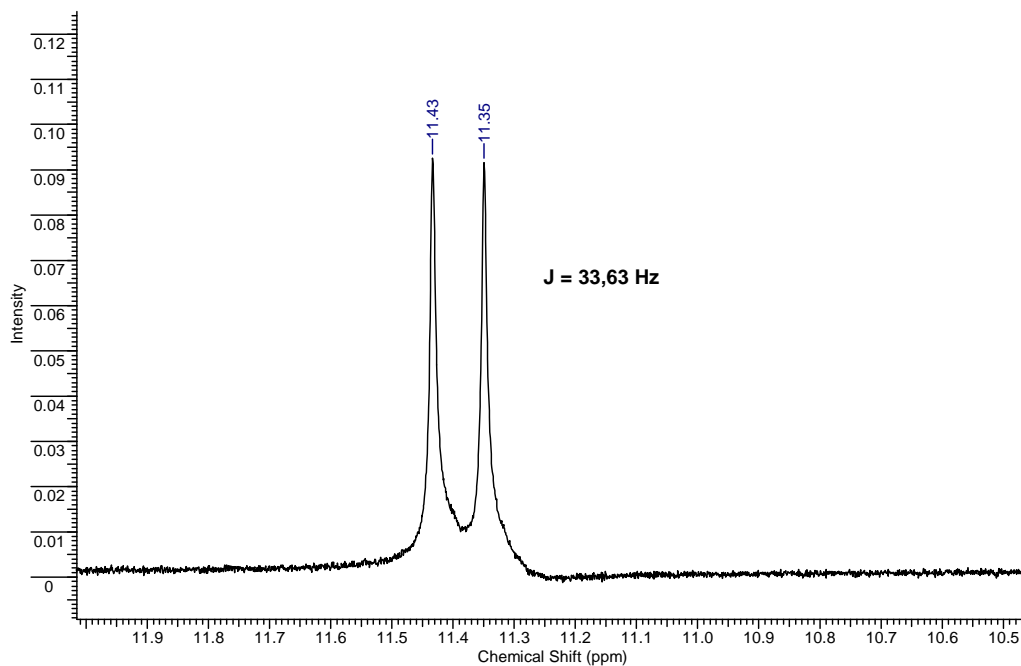




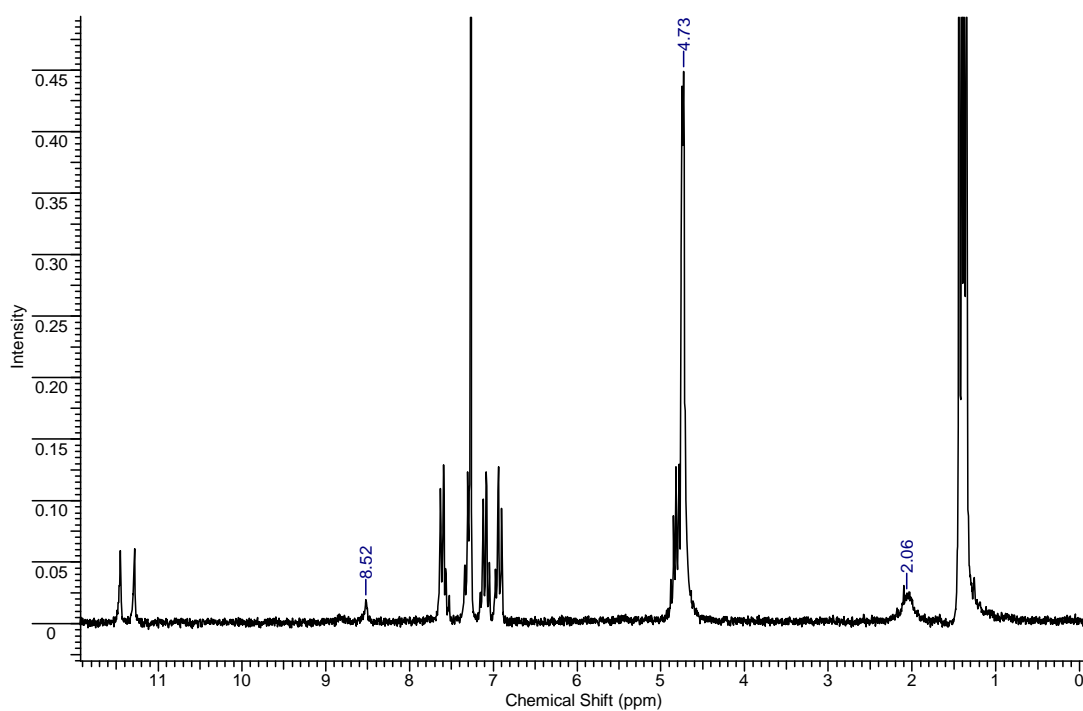
**Figura 25:** RMN  $^1\text{H}$  do meio reacional após irradiação por 24 horas.

Segundo a literatura, referências 57 (a) e 57 (b), o sinal característico de hidrogênio acoplado com fósforo ( $\text{P(O)-N-H}$ ) apresenta-se como dubleto em torno de 9 ppm com constante de acoplamento,  $J$ , entre 27 e 29 Hz. Porém, para o meio reacional observam-se sinais acima de 11 ppm (deslocamento químico alto), provavelmente de  $\text{N-H}$  ou  $\text{O-H}$ , formando ligação hidrogênio com carbonila. Pela ampliação da região em torno de 11,4 ppm (figura 26), observa-se um dubleto com constante de acoplamento 33,63 Hz, em acoplamento provável com o fósforo, de valor alto de  $J$ , indicando acoplamento a pequena distância. Essas observações dão a possibilidade da formação de ligações  $\text{P-O-H}$  ou  $\text{P-N-H}$ .

Observa-se ainda, pela adição de  $\text{D}_2\text{O}$  (figura 27), que os sinais 8,63 ppm (singlete) de  $\text{N-H}$  (similar ao observado para isatina) e 2,28ppm (singlete largo) de  $\text{O-H}$  diminuem de intensidade, pela troca de hidrogênio por deutério, e que o sinal em 11,4ppm não sofre alteração de intensidade indicando que esse hidrogênio está fazendo ligação hidrogênio intramolecular, que apresenta uma troca lenta entre hidrogênio e deutério. Também é observado o aparecimento do sinal de  $\text{H}_2\text{O}$  em 4,73 ppm.

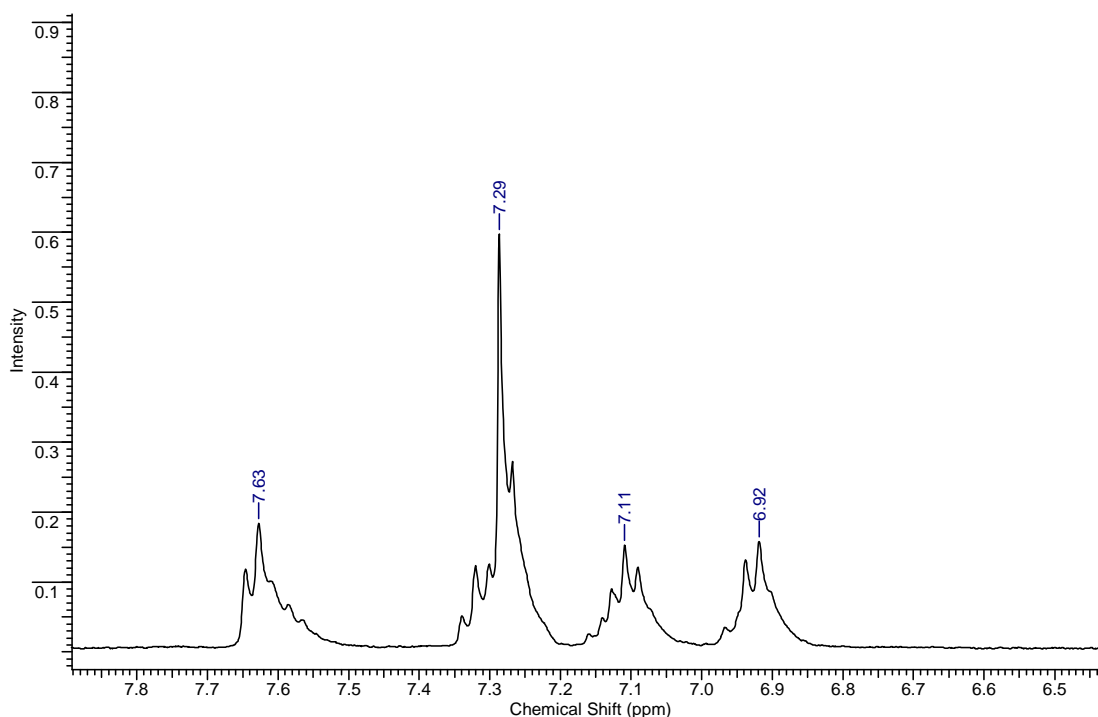


**Figura 26:** Ampliação do sinal de hidrogênio em 11,4 ppm.



**Figura 27:** Espectro do experimento com  $D_2O$ .

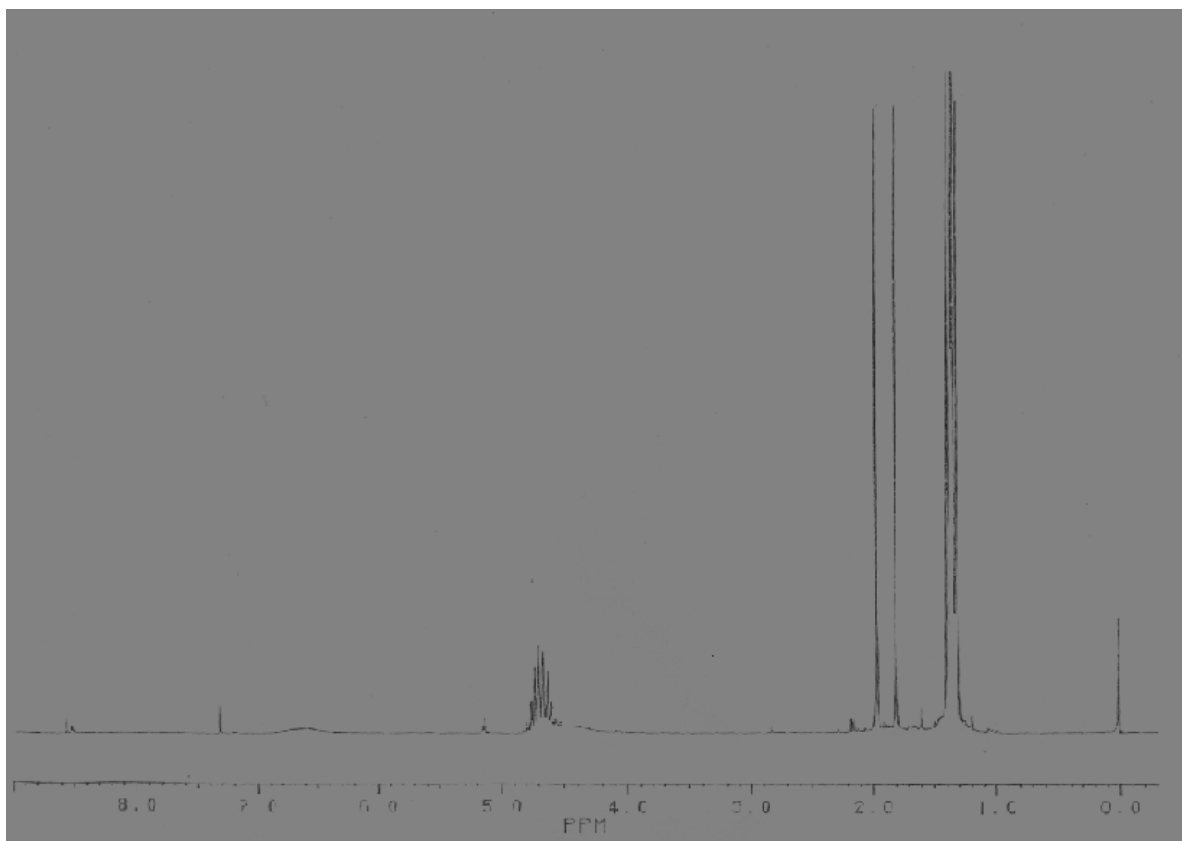
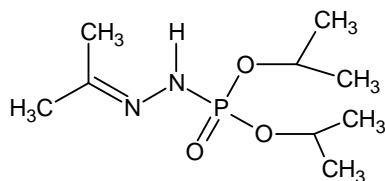
Na figura 28, pode-se observar a região do RMN  $^1\text{H}$  referente aos hidrogênios aromáticos, em que se consegue observar um dublete em 7,63ppm e outro em 6,92ppm, e um tripleto em 7,29ppm e outro em 7,11ppm, indicando um anel di-substituído.



**Figura 28:** Ampliação da região de hidrogênio aromático.

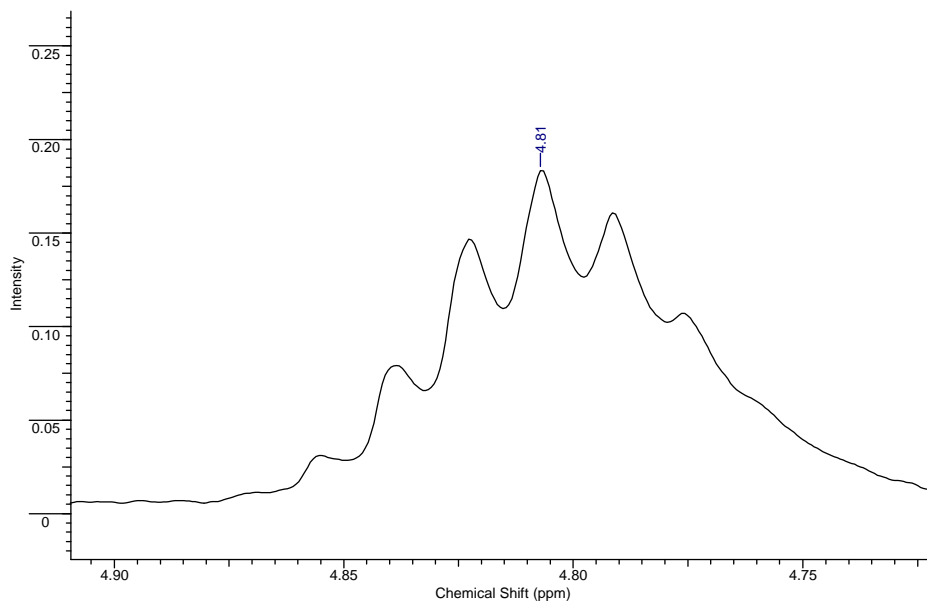
O dublete em campo mais baixo (7,63ppm) está sob influência de grupo (provavelmente C=O) que esteja diminuindo a densidade eletrônica do carbono ligado a este H; já o dublete em campo alto (6,92ppm) apresenta efeito inverso, aumento de densidade eletrônica, causado, provavelmente por grupo N-H. O tripleto em 7,30ppm corresponde à posição *para* sob a influência do grupo elétron - retirador e o tripleto em 7,11ppm corresponde à posição *para* ao ao grupo doador de elétrons.

Uma observação importante é a não existência dos sinais relativos as metilas ligadas ao carbono olefínico e observadas em 1,8 e 2,0ppm do espectro original de disopf. Compare com figura 29.

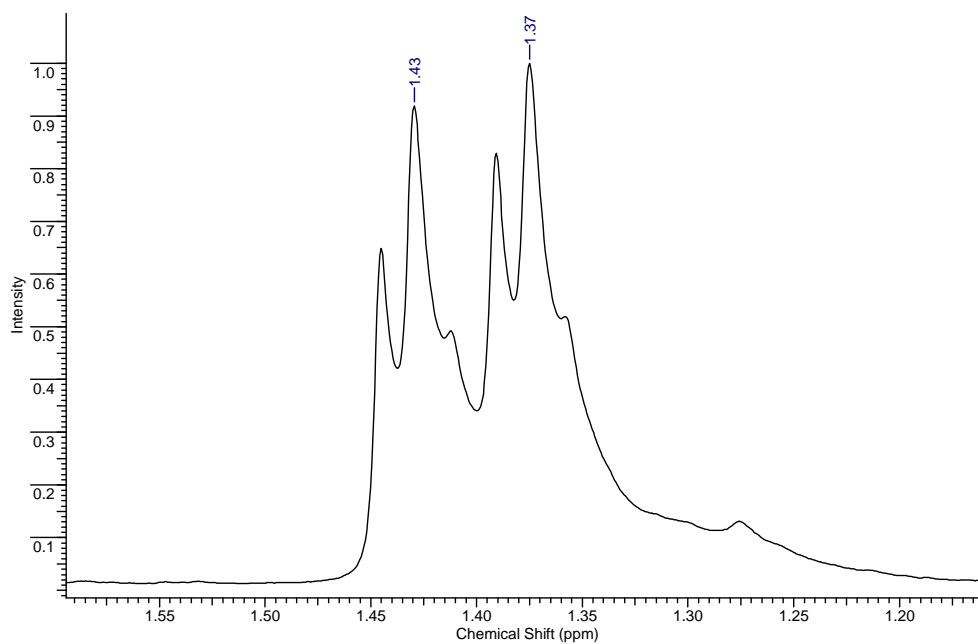


**Figura 29.** Espectro de R.M.N.  $^1\text{H}$  de diisopfh.

Na região de 4,81ppm ampliada (fig. 30), observa-se um multipletto de sete picos, referentes ao hidrogênio em carbono vizinho a duas metilas e ligado a oxigênio  $\text{O-CH}-(\text{CH}_3)_2$ , já, na região abaixo de 1,5ppm ampliada (fig. 31), observa-se a existência de quatro sinais, provavelmente um dubleto, indicativo de  $\text{CH}_3\text{-CH}$ , e de singletos referentes ao grupo metila em carbono quaternário. Pela integração, estes sinais estão associados a 12 hidrogênios. Embora a integração do sinal em 4,81ppm possa estar indicando a presença de dois  $\text{O-CH}$  (3,89), a integração dos sinais em 1,40ppm seria equivalente a 18H e, portanto, 36 e não 27,23 como observado.

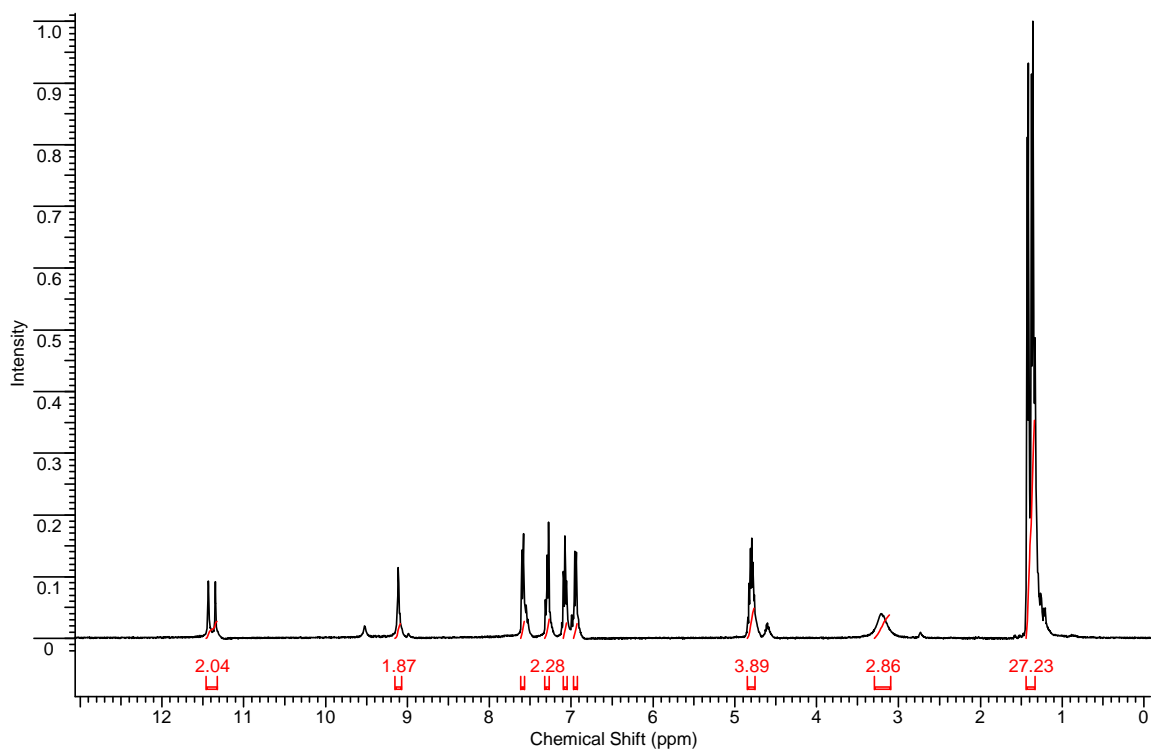


**Figura 30:** Ampliação da região de hidrogênio alifático em 4,81 ppm.



**Figura 31:** Ampliação da região entre 1,20 e 1,55ppm.

Na figura 32 observam-se as integrações dos sinais gerados no RMN  $^1\text{H}$  do meio reacional após 24 horas de irradiação. Obteveram-se as quantidades de hidrogênios existentes em cada situação.



**Figura 32:** Integração dos picos no RMN <sup>1</sup>H do meio reacional.

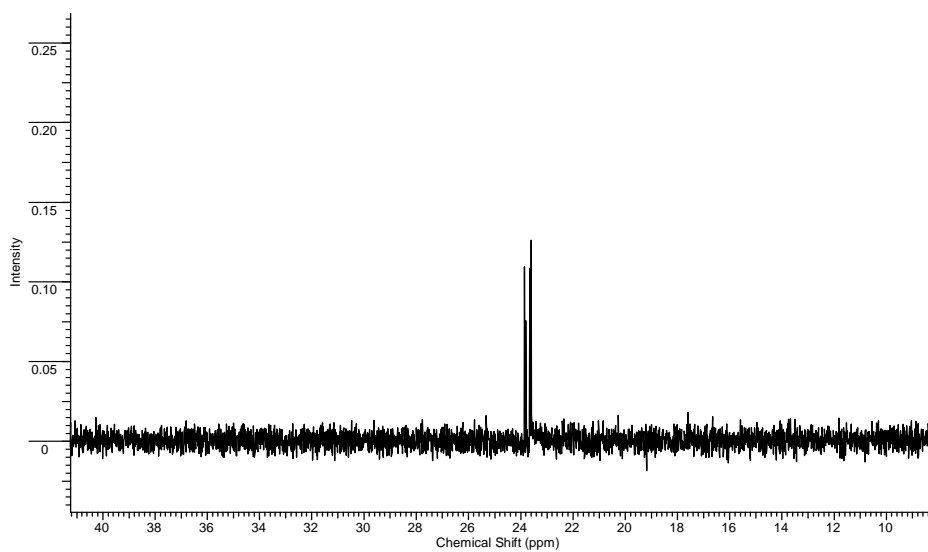
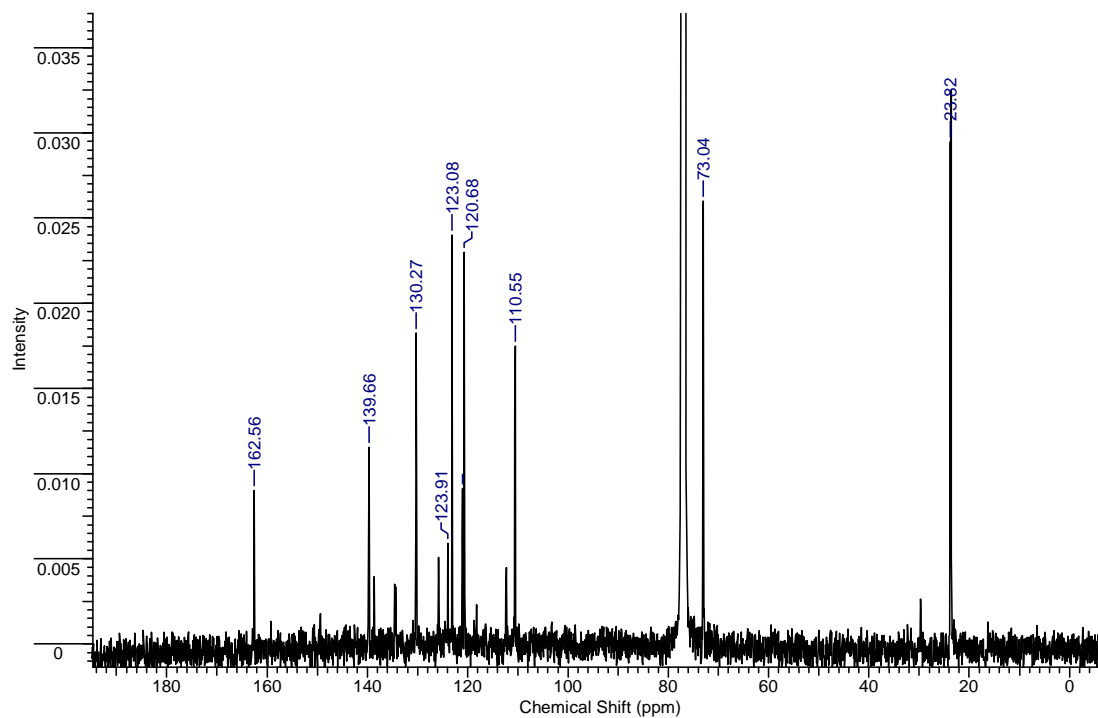
### *Análise por <sup>13</sup>C:*

A análise do espectro de RMN <sup>13</sup>C revelou as conectividades dos carbonos presentes no meio em estudo e só foram considerados os sinais com maior intensidade.

A figura 33 mostra o espectro de RMN <sup>13</sup>C desacoplado, com os valores de cada sinal informativo:

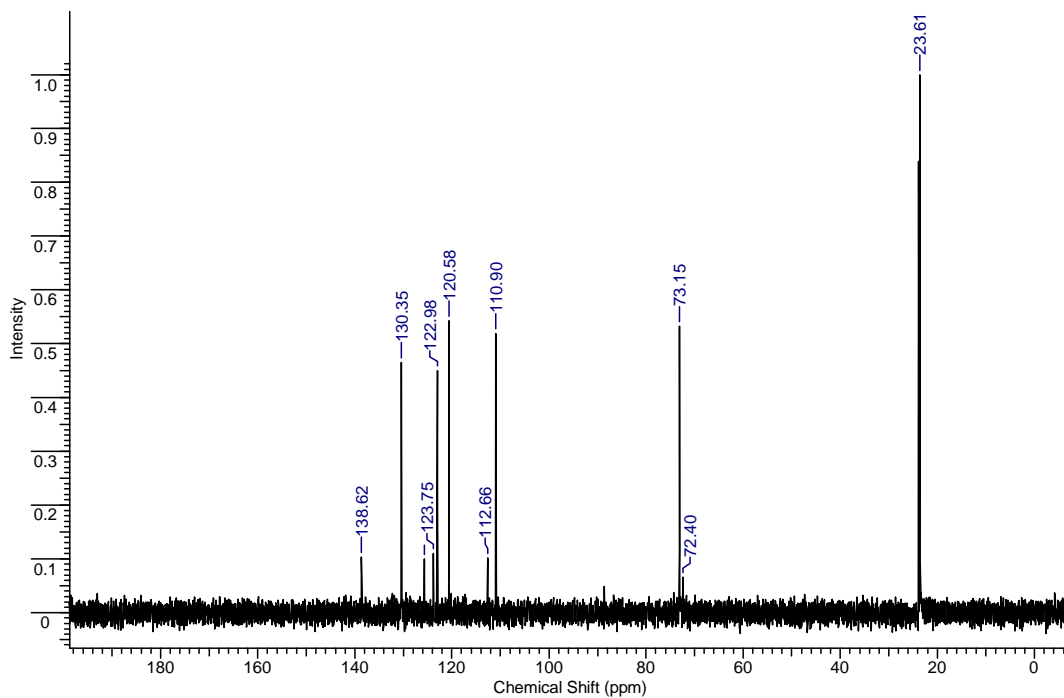
- Em 162,6 ppm observa-se um pico de carbonila de amida;
- Na região de 110 a 140 ppm observam-se os sinais dos carbonos aromáticos diferenciados pela interação com os átomos vizinhos;
- Em 73 ppm existe um sinal referente a carbono ligado a oxigênio (equivalente a éter);
- Em 23 ppm existem dois sinais referentes às metilas, ampliação na figura 33 (inferior);
- O sinal em 77 ppm é do solvente, clorofórmio deuterado.

Não se observa o carbono referente a carbonila de cetona (entre 190-200ppm), como demonstra o sinal no IV em 1697,1cm<sup>-1</sup>.

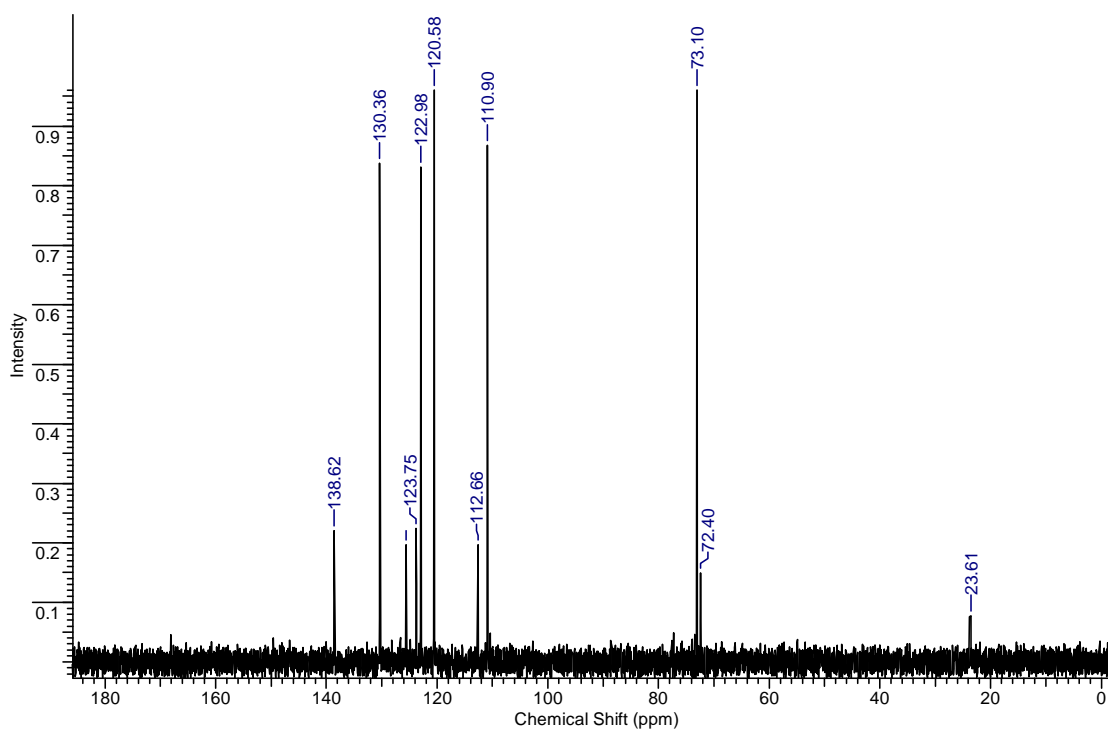


**Figura 33:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  totalmente desacoplado (acima) e ampliação dos sinais na região de 23 ppm.

As figuras 34 e 35 mostram os experimentos de DEPT-135 e 90, realizados na mesma amostra e que diferenciam os carbonos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_{(\text{quaternários})}$ , por comparação com o espectro totalmente desacoplado. A ressaltar que a molécula não possui grupo  $\text{CH}_2$ .



**Figura 34:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C DEPT-135.



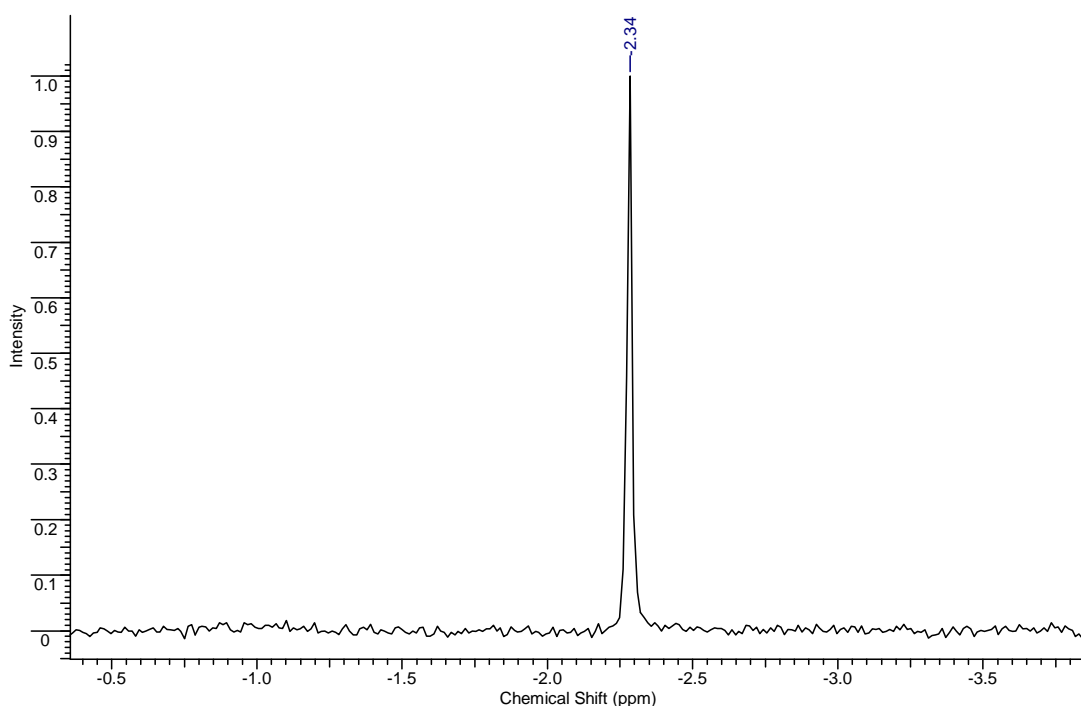
**Figura 35:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C DEPT-90.



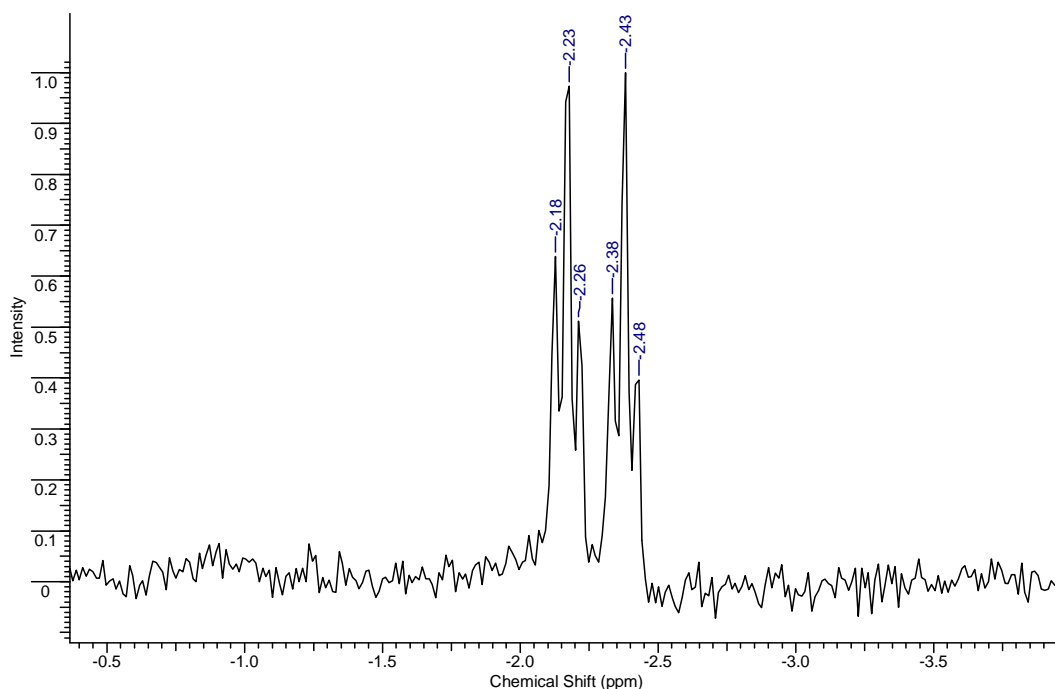
Nitidamente são observados os **CH** aromáticos: 110,9; 120,58; 122,98 e 130,35ppm, além dos carbonos aromáticos quaternários: 120,90 e 139,66ppm. Os sinais de baixa intensidade referem-se aos carbonos de isatina ainda presente.

### *Análise por $^{31}\text{P}$ :*

A presença de fósforo, já demonstrada através do espectro de IV, é novamente indicada pelas fig. 37 e 38. Os espectros de RMN  $^{31}\text{P}$  desacoplado e acoplado, respectivamente, foram obtidos do meio reacional após 24 horas de irradiação. Claramente o fósforo apresenta um duplo –tripleto e estes sinais são importantes para a definição do foto-produto, pois indicam três diferentes acoplamentos entre o fósforo e átomos de hidrogênio. Acoplamento com 33,3Hz que indica uma interação entre P e H em ligação hidrogênio (**P-N-H**), outro acoplamento com 7,82Hz, confirmando a presença de hidroxila observada na fig. 32, em 2,86ppm e um acoplamento de menor *J*, com 5,87Hz, possivelmente de maior distância entre P e H (**P-O-C-H**).



**Figura 37:** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  desacoplado do meio reacional após 24 horas.



**Figura 38:** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  acoplado ampliado do meio reacional após 24 horas.

### 5.1.3. Proposta de Estrutura do Foto-Produto.

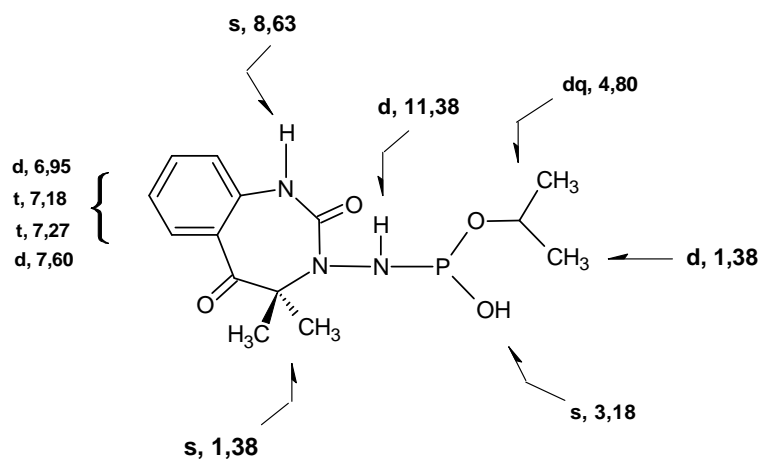
Resumindo os dados espectroscópicos, pode-se propor que o produto da irradiação entre Isatina e diisopfh apresentou as seguintes modificações e tem as seguintes características estruturais:

- Espectro de massa com peso molecular 325g/mol que corresponde à soma de reagentes e eliminação de 58g/mol, e que por ser ímpar apresenta, muito provavelmente, três átomos de N em sua constituição;
- O RMN  $^1\text{H}$  nitidamente mostrou eliminação de singletos em 1,8 e 2,0ppm (diisopfh) e surgimento de singletos em 1,4ppm. Uma clara indicação de que a posição reativa no estado excitado é a C=N;
- No espectro de IV, dois picos fortes em 1618 e 1731  $\text{cm}^{-1}$  da isatina (C=O de amida e cetona, respectivamente) permanecem no produto fotoquímico (1697,1 e 1621,9 $\text{cm}^{-1}$ );

- Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (incluindo DEPT<sub>S</sub>) indicam: (i) quatro sinais relativos a  $\text{CH}_s$  e dois  $\text{C}_{\text{quaternários}}$  aromáticos; (ii) dois hidrogênios ligados átomos eletronegativos (troca com D); (iii) CH ligado a oxigênio e em acoplamento com duas metilas; (iv) quatro metilas em região alifática; (v) CO de amida e (vi) um dubleto indicativo de H ligado a átomo eletronegativo e com  $J=33\text{Hz}$  e com LH intra-molecular;
- Além de demonstrado por espectroscopia de IV, a presença de P é comprovada por RMN  $^{31}\text{P}$ . O duplo triplete observado no espectro acoplado está indicando que o átomo de P acopla com três átomos de H, as medidas das constantes de acoplamento mostram J de 33,3; 7,82 e 5,87Hz, que podem ser atribuídos a acoplamento de P com: o H em LH; OH e com CH à distância.

Importante ressaltar que a cada novo espectro de RMN  $^1\text{H}$ , o sinal relativo ao grupo OH, muda de posição, o que é considerado, comportamento característico de ligações hidrogênio intermoleculares.

Portanto, com base nos dados espectroscópicos analisados acima, propõe-se a estrutura do composto obtido a partir da irradiação entre isatina e diisopfh em clorofórmio e a 300nm, como sendo o seguinte derivado *Benzo-diazepínico* (acompanhado das atribuições observadas no espectro de RMN  $^1\text{H}$ ). Até onde se sabe um produto inédito.



**Figura 39:** Proposta de estrutura do produto fotoquímico, com base no CG-EM, IV e RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ .

#### 5.1.4. Atribuições Espectroscópicas Gerais. *HOMOCOSY* e *HETYSY*.

A análise do espectro de *HOMOCOSY* do RMN  $^1\text{H}$ , demonstrado na figura 40 abaixo, relaciona os hidrogênios de metilas em 1,40ppm com o CH do grupo iso-propoxi.

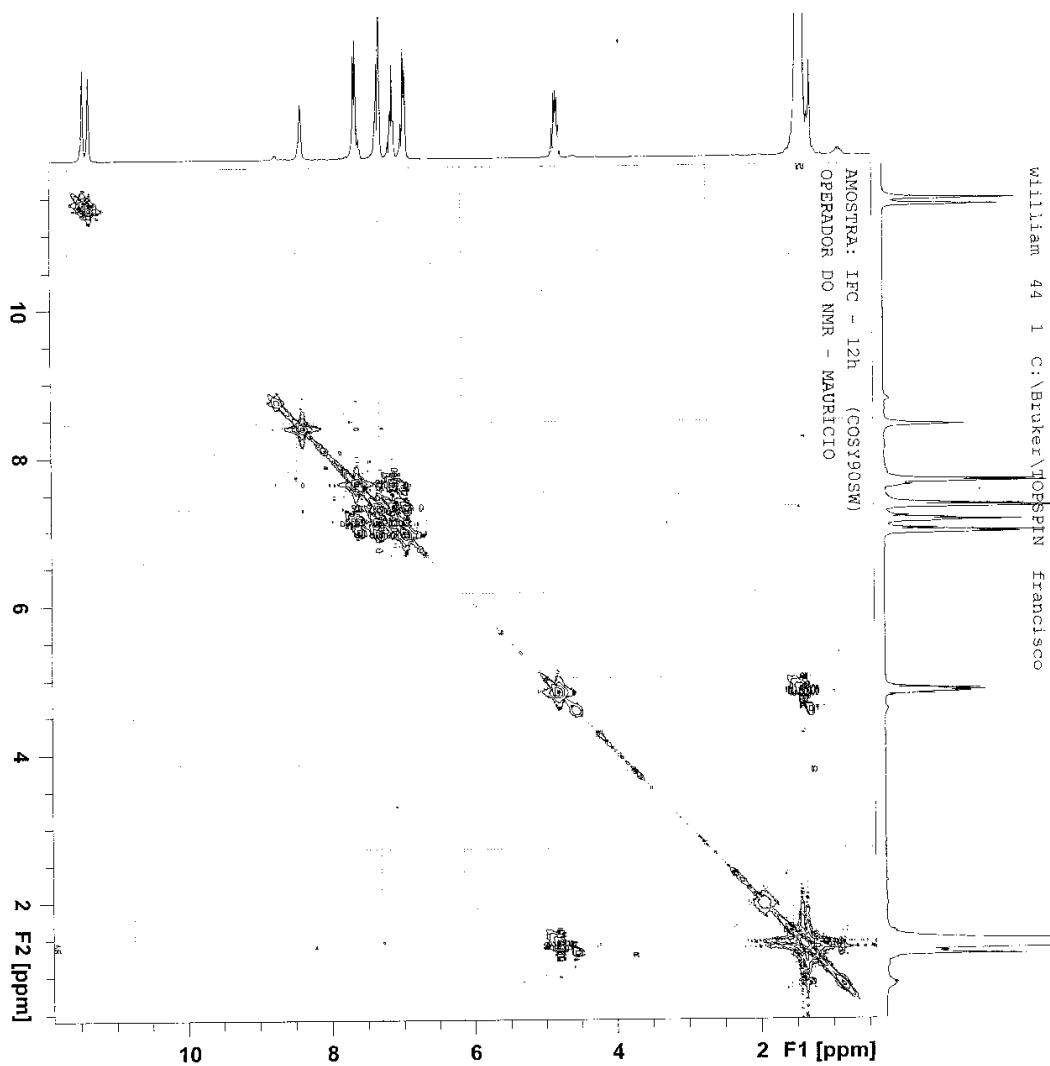


Figura 40: *HOMOCOSY* de  $^1\text{H}$  do derivado benzo-diazepínico obtido por reação fotoquímica.

Já a figura 41 relaciona os sinais espectroscópicos entre RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e, portanto, pode-se co-relacionar hidrogênios e carbonos, gerando a tabela 4, de atribuições.

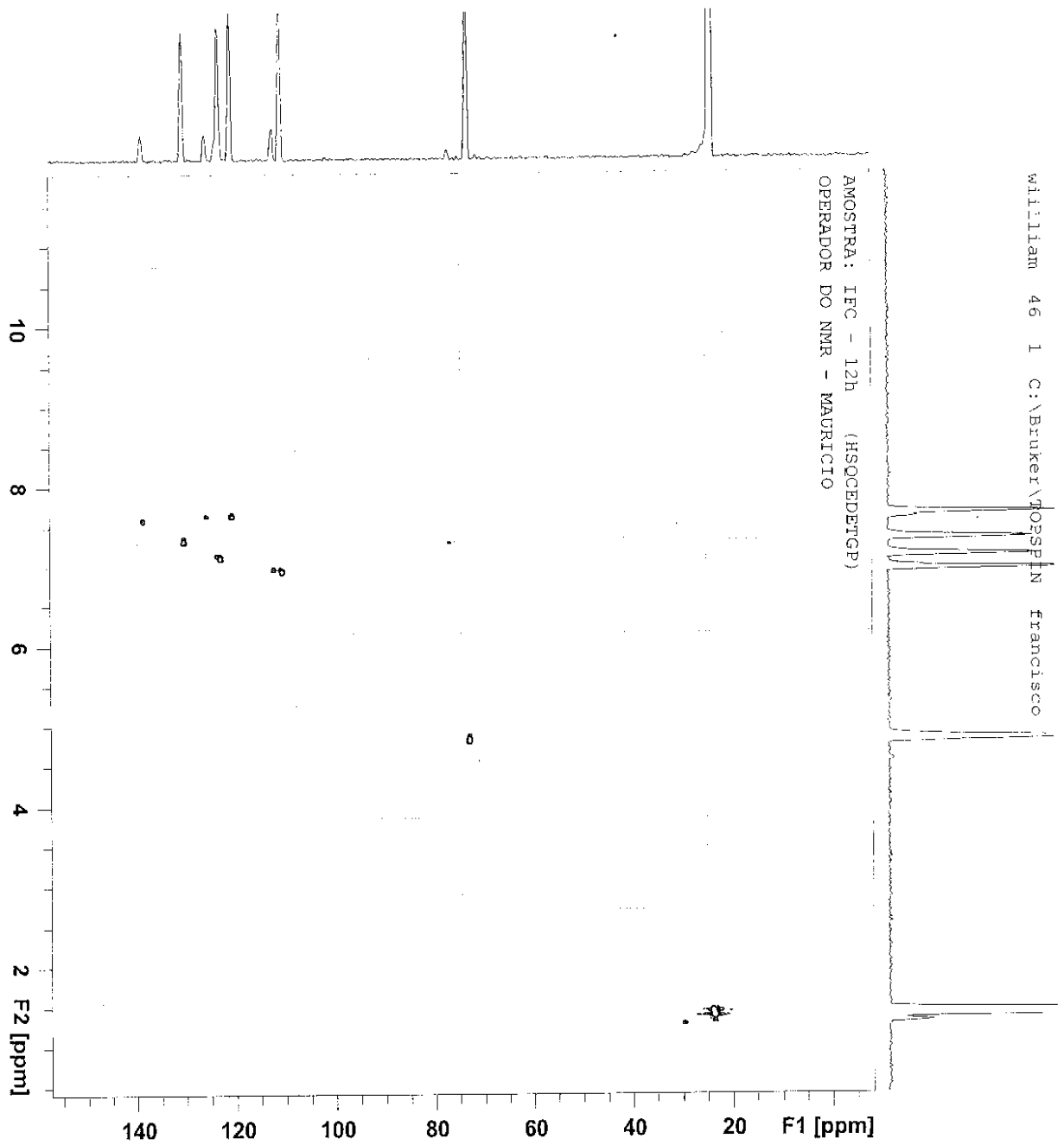
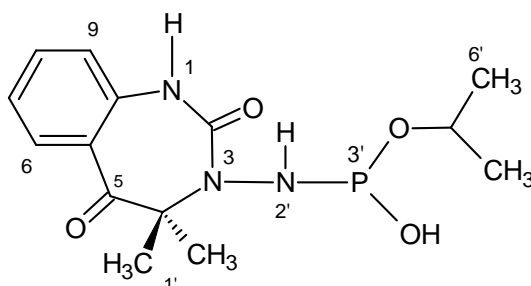


Figura 41: Espectro comparativo entre os RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do derivado benzo-diazepínico.

**Tabela 4:** Organização dos sinais de infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , indicados na proposta de estrutura para o produto de benzo-diazepínico.

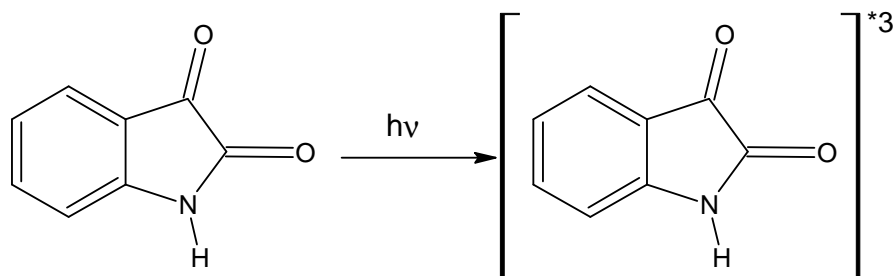
	Cadeia	I.V.( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H}$ (ppm)	$^{13}\text{C}$ (ppm)
6	CH <sub>(aromático)</sub>	744,4	7,63 <sub>(d)</sub>	120,6
7	CH <sub>(aromático)</sub>	761,7	7,11 <sub>(t)</sub>	122,9
8	CH <sub>(aromático)</sub>	-	7,29 <sub>(t)</sub>	130,0
9	CH <sub>(aromático)</sub>	-	6,95 <sub>(d)</sub>	110,8
10	C <sub>(aromático)</sub>	-	-	120,9
11	C <sub>(aromático)</sub>	-	-	140,0
5	C <sub>(C=O)</sub>	1697,1	-	200-190 <sub>(?)</sub>
4	C <sub>(quaternário)</sub>	-	-	(?)
4-1'	C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3128,1	1,43-1,34 <sub>(s)</sub>	23,60
3	N <sub>(cíclico)</sub>	-	-	-
2	C <sub>(N-C=O)</sub>	1621,9	-	162,9
1	N-H <sub>(cíclico)</sub>	3376,8	8,63 <sub>(s)</sub>	-
2'	N-H <sub>(acíclico)</sub>	3376,8	11,38 <sub>(d)</sub>	-
3'	P-OH	3376,8	2,28 <sub>(s-largo)</sub>	-
3'-4'	P-O	1008,6	-	-
4'-5'	O-CH	1236,2	4,81 <sub>(m)</sub>	73,1
5'-6'	CH-CH <sub>3</sub>	2917,8	1,43-1,34 <sub>(d)</sub>	23,85



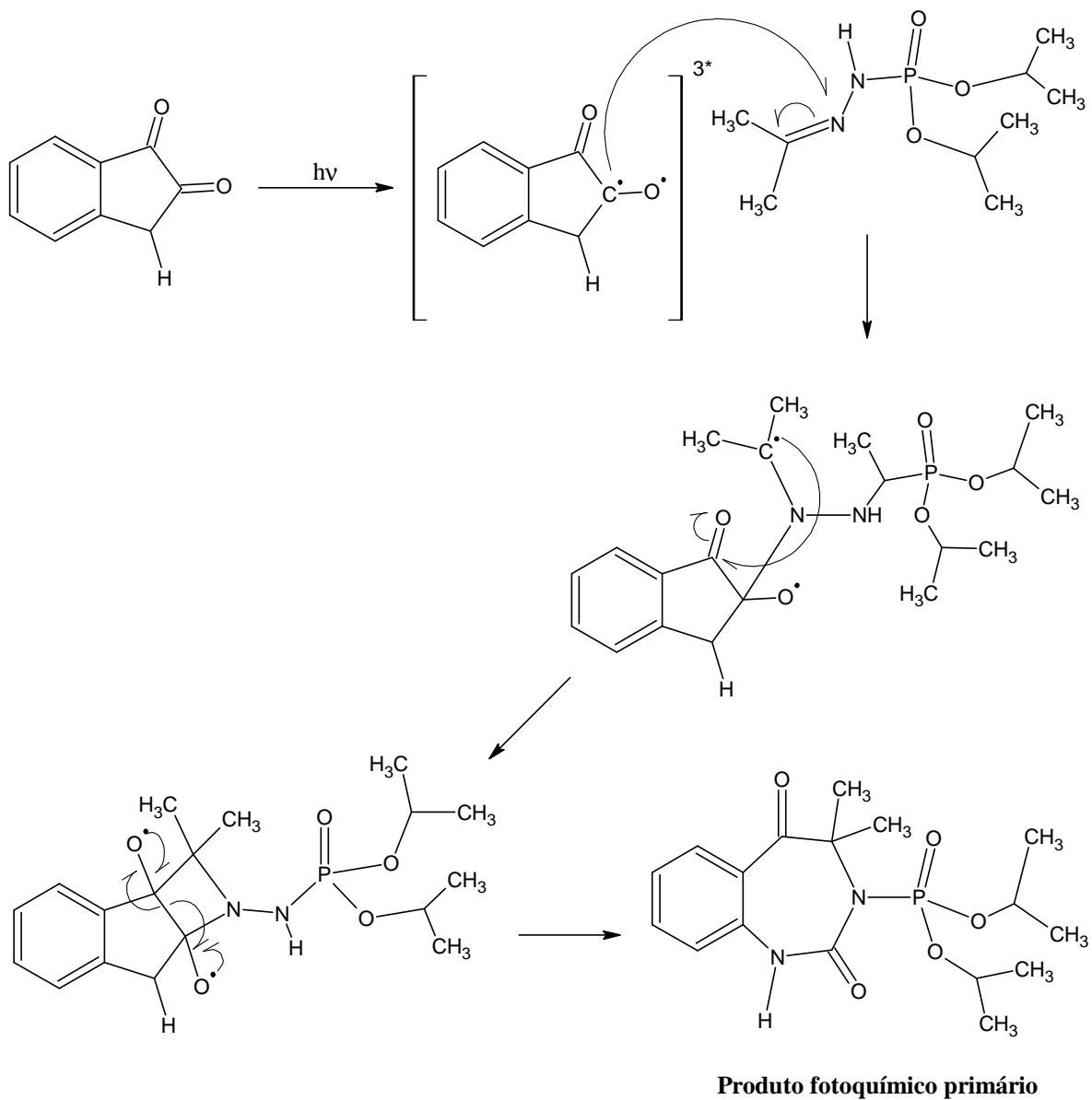
**Esquema 30:** isopropil-hidro(4,4-dimetil-2,5-dioxi-1,2,4,5-tetraidro-3H-1,3-benzodiazepin-3-il)amidofosfito.

### 5.1.5. Mecanismo provável de obtenção do derivado benzodiazepínico.

Existem, na literatura, citações que demonstram como se obtém termicamente alguns benzodiazepínicos a partir de isatina. Para que este tipo de reação ocorra é necessário antes que ocorra a oxidação da ligação C – C das carbonilas vizinhas na isatina produzindo anidrido isatóico, a partir deste anidrido passa a ser possível a adição de carbono e nitrogênio de outra molécula, geralmente cíclica, com o auxílio da enzima catalase como catalizadora da reação de formação do produto benzodiazepínico.<sup>55</sup> Assim considerando, pode-se propor que a reação se iniciou a partir do estado excitado triplete da isatina, visto que sob excitação, rapidamente sofre cruzamento entre sistemas mudando facilmente de multiplicidade, passando do estado excitado singlete ( $S_1$ ), para o estado triplete ( $T_1$ ) observado no esquema 31, como mostra o item 3.10 deste estudo. Possuindo assim, diversas possibilidades de estruturas no estado excitado e permitindo a proposta reacional do esquema 32, onde ocorre a formação do produto fotoquímico primário de adição entre isatina e diisopfh que é parte inicial da proposta de mecanismo baseada nos dados espectrais anteriormente mencionados.



**Esquema 31:** Geração do estado excitado triplete da isatina.

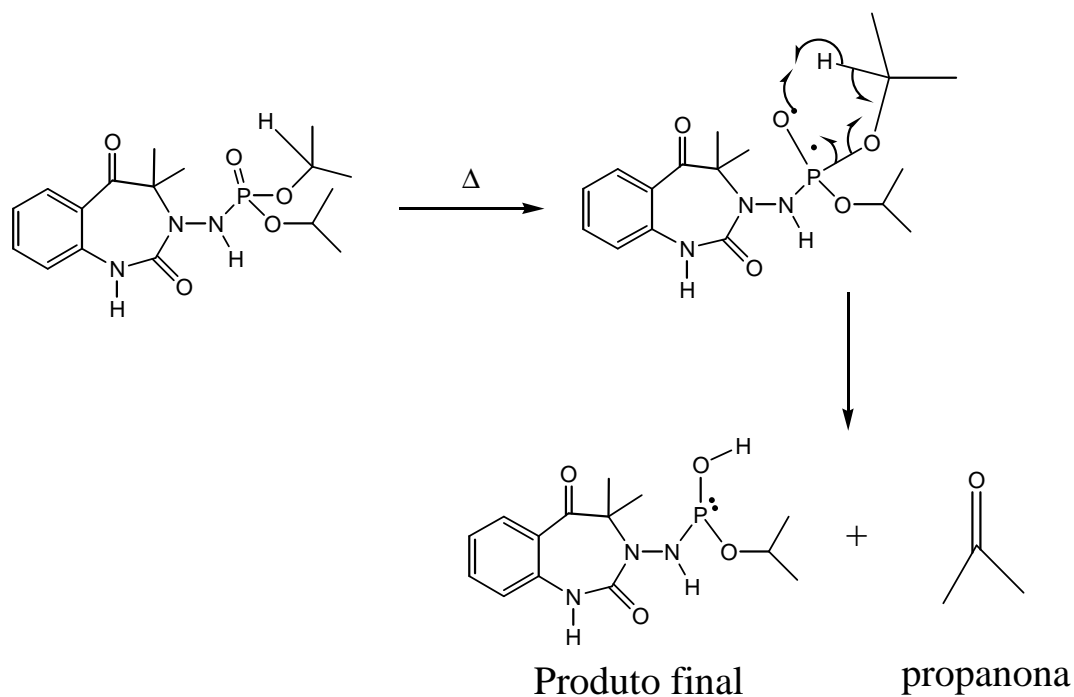


**Esquema 32:** Proposta de mecanismo para a formação de um produto fotoquímico primário.

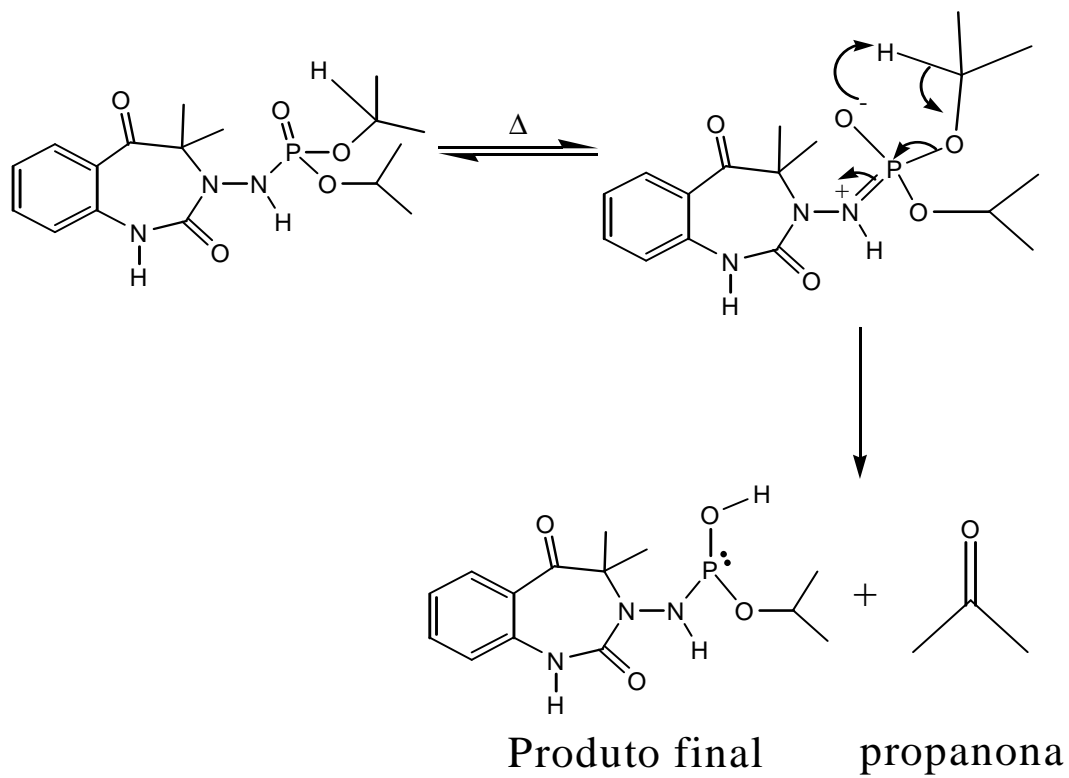
A segunda etapa desta proposta de mecanismo se divide em duas possibilidades, ambas térmicas. Porém, nos dois casos propõe-se que o produto fotoquímico primário, ainda com alta energia, perde acetona e a valência do fósforo passa de V para III durante o processo considerado um rearranjo.



Na primeira proposta, um rearranjo via radicais livres, esquema 33, e a segunda um rearranjo iônico, esq. 34, ambas levando a eliminação de propanona, visto no CG-EM, que se aproximam da proposta de mecanismo térmico feita por Olah, et al (item 3.11.2).



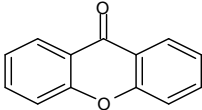
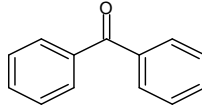
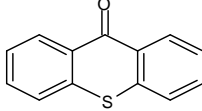
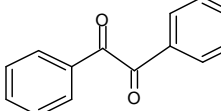
**Esquema 33:** Mecanismo reacional radicalar da etapa térmica da proposta de mecanismo até a formação do benzodiazepínico



**Esquema 34:** Mecanismo reacional dipolar da etapa térmica da proposta de mecanismo até a formação do benzodiazepínico.

## 5.2. Cinética de Supressão das Cetonas Aromáticas por fosforilidrazonas aromáticas

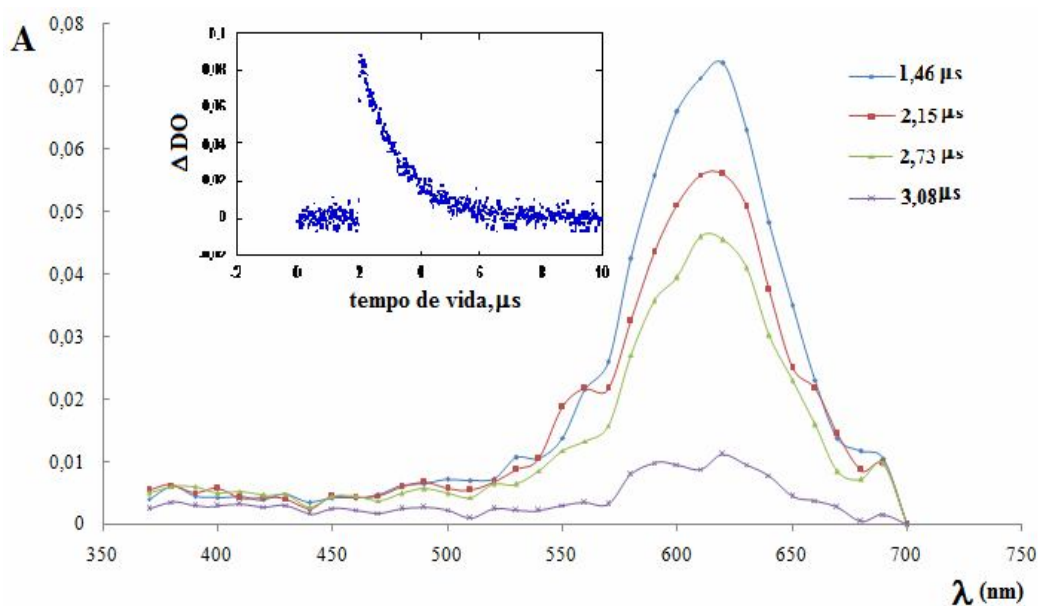
Como mencionado inicialmente, a multiplicidade de funções químicas que compõe as fosforilidrazonas sob estudo, esquema 29) despertou o interesse em observar o efeito que estas fosforilidrazonas aromáticas substituídas causariam ao estado excitado triplete de cetonas aromáticas com altas constantes de velocidade de cruzamento entre sistemas ( $K_{CES}$ ) e rendimento quântico de cruzamento entre sistemas ( $\Phi_{CES}$ ) próximo a unidade; com diferentes configurações de estado excitado ( $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$ ) e diferentes energia triplete para  $T_1$ . As fosforilidrazonas aromáticas escolhidas inicialmente foram: xantona (**XT**); benzofenona (**BZF**); e tioxantona (**TX**), posteriormente usou-se a benzil (**BZ**). Pela estrutura das cetonas aromáticas a fotorreação poderia se processar por transferência de hidrogênio, fotocicloadição, como observado para a isatina, ou, transferência de elétrons ou de energia. As estruturas das cetonas aromáticas estão colocadas abaixo:

	Configuração de $T_1$ ACN	Energia Triplete (Kcal/mol)	REFERÊNCIAS
 <b>XT</b>	$\pi\pi^*$	74	26-28
 <b>BZF</b>	$n\pi^*$	69	42
 <b>TX</b>	$n\pi^*$	65	29-33
 <b>BZ</b>	$n\pi^*$	50	34-41

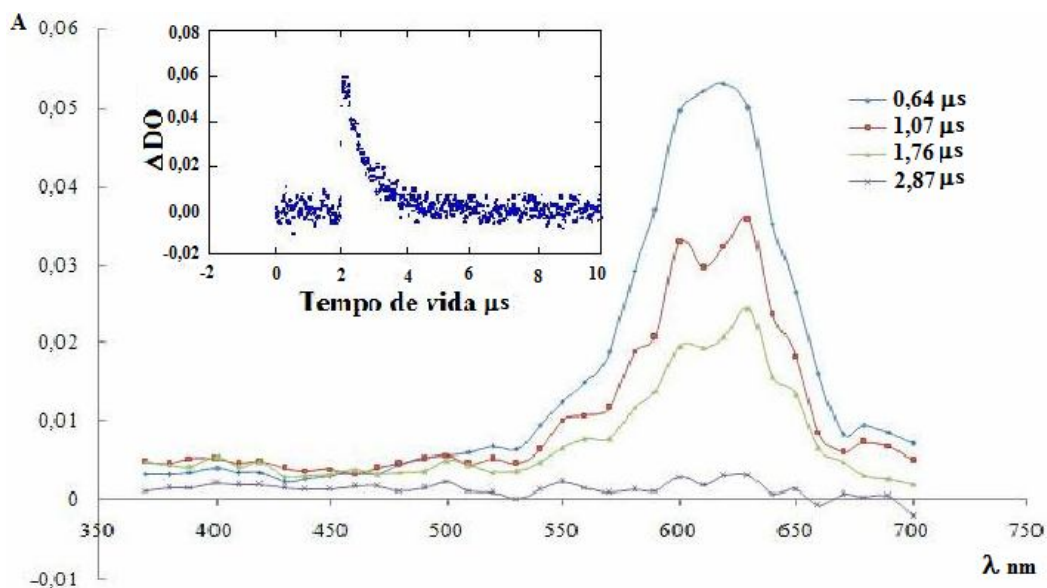
**Esquema 35:** Características das cetonas aromáticas cujo estado excitado foi suprimido por fosforilidrazonas aromáticas.

Os experimentos seguintes foram utilizados para estimar os processos de supressão causados pelas fosforilidrazonas aromáticas e avaliar o comportamento mecanístico das mesmas.

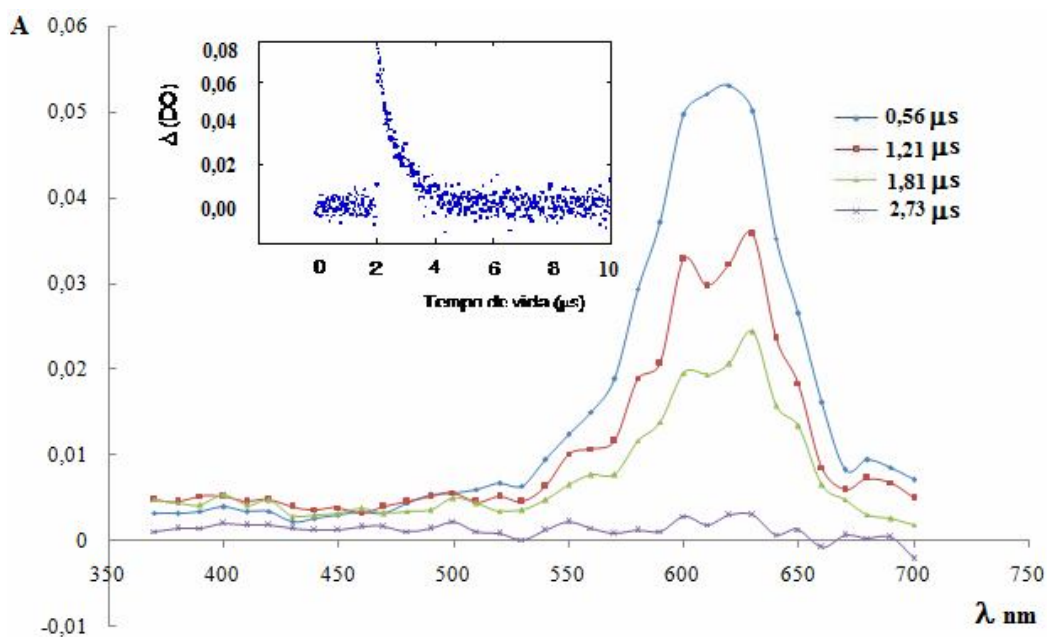
### 5.2.1. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Xantona em Acetonitrila



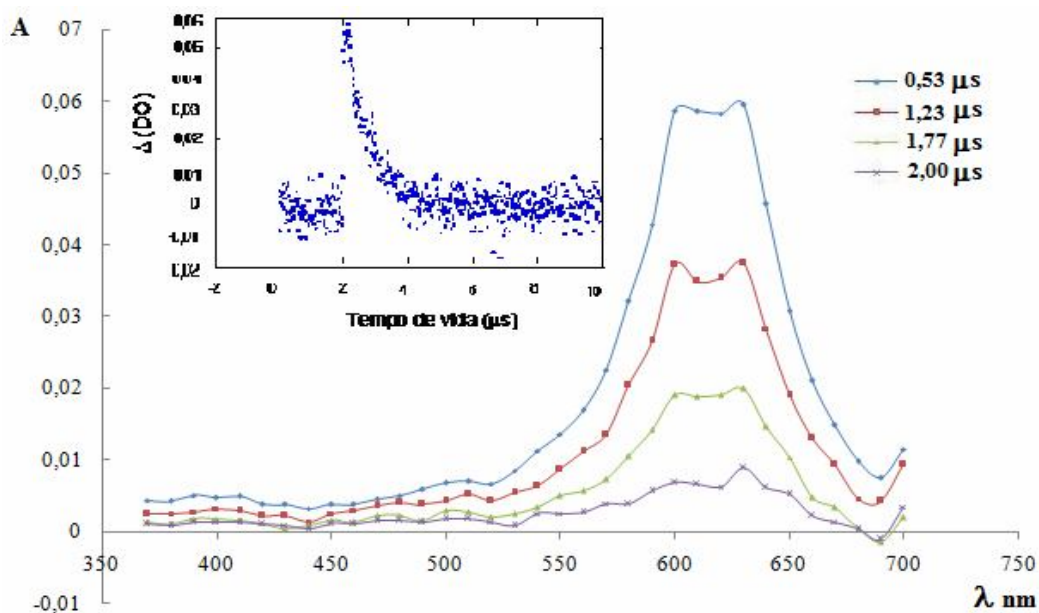
**Figura 42:** A direita espectro T<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> da supressão de xantona na ausência de supressor em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona na ausência de supressor a 610 nm, tempo de vida 1,3762 $\mu s$ .



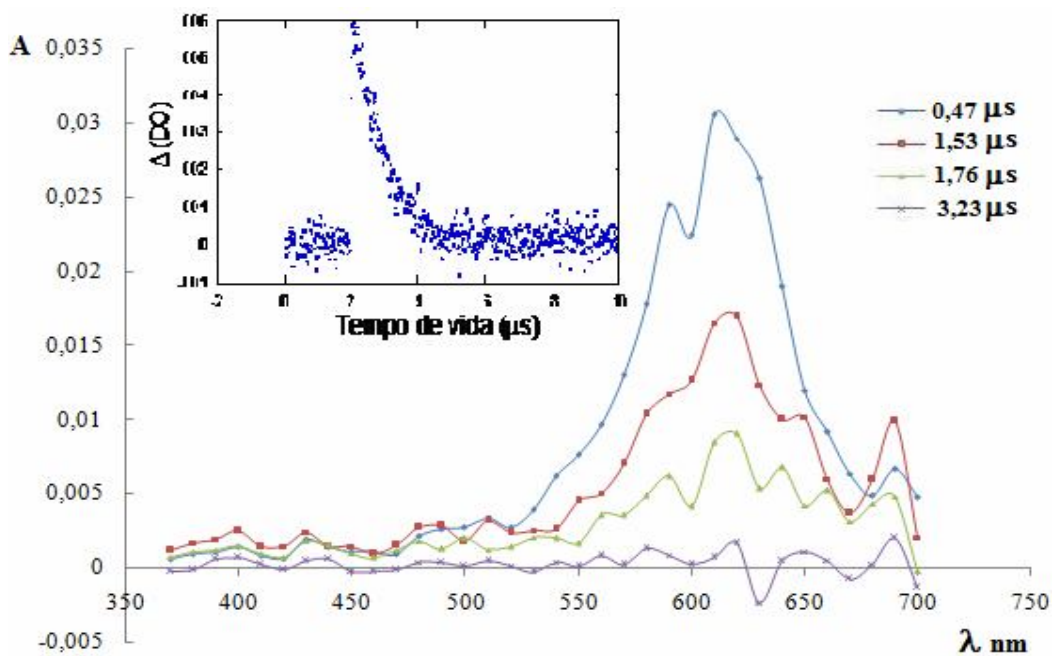
**Figura 43:** A direita espectro T<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> da supressão de xantona com 90 $\mu L$  de diisobz em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições de espectro, tempo de vida 0,4581 $\mu s$ .



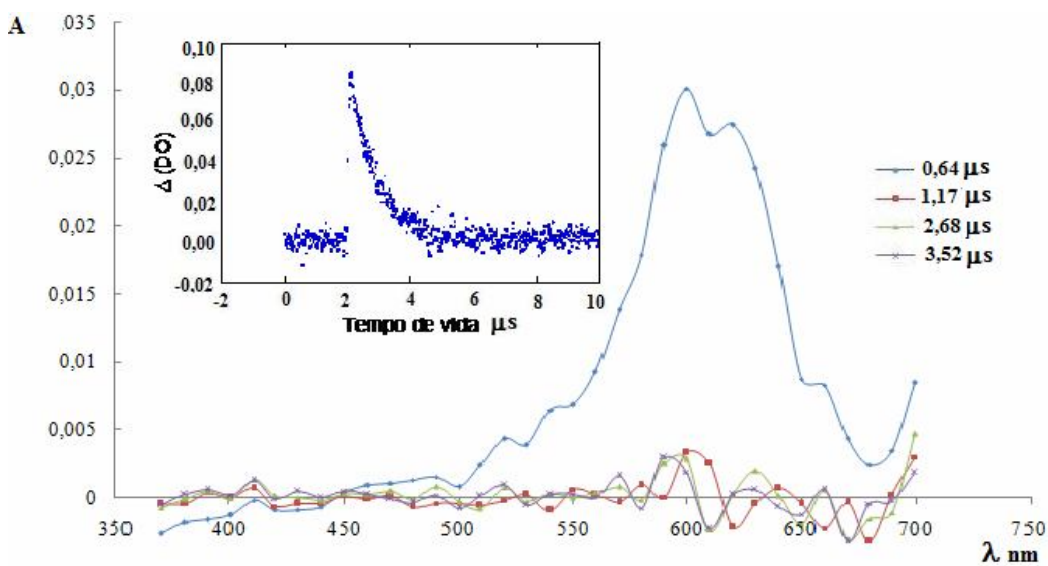
**Figura 44:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140 $\mu$ L de diisobpCN em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,4575 $\mu$ s.



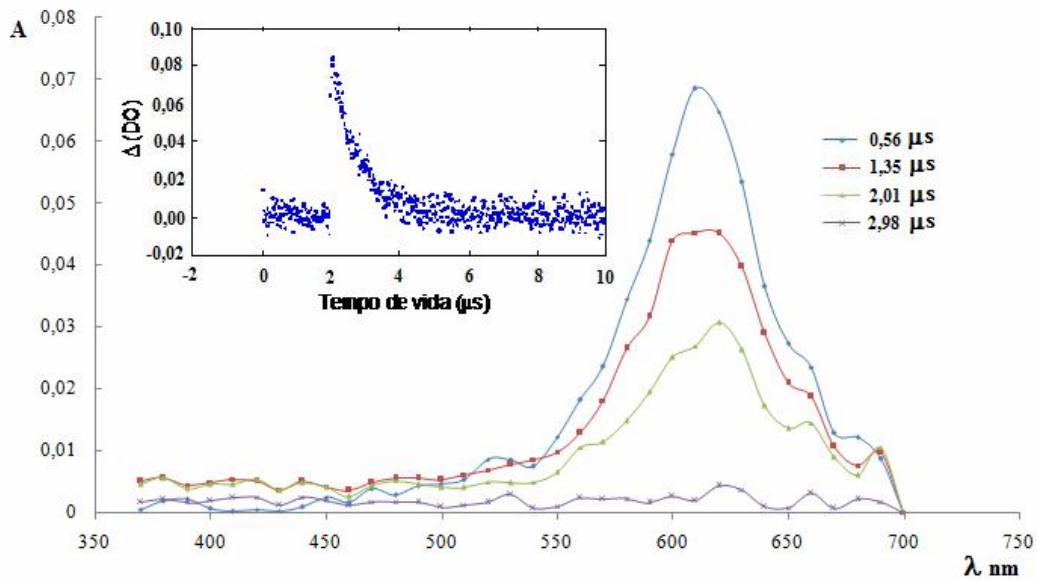
**Figura 45:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140 $\mu$ L de diisobpCl em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,34745 $\mu$ s.



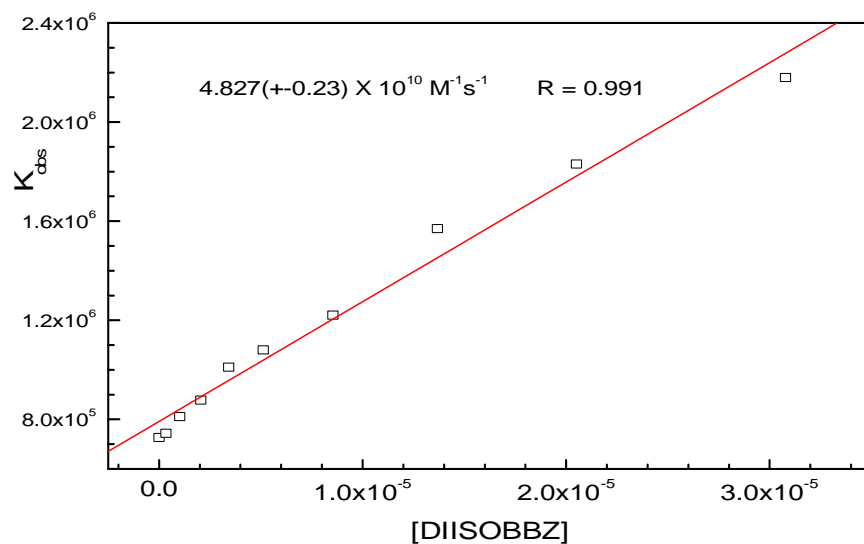
**Figura 46:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com  $390\mu\text{L}$  de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a  $610\text{ nm}$  nas mesmas condições do espectro, tempo de vida  $0,5771\mu\text{s}$ .



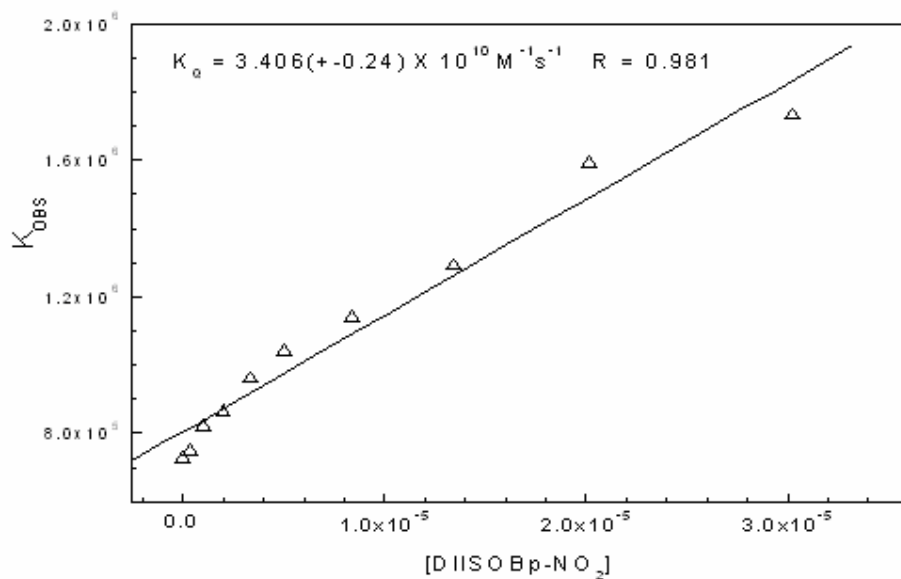
**Figura 47:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com  $140\mu\text{L}$  de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a  $610\text{ nm}$  nas mesmas condições do espectro, tempo de vida  $0,6085\mu\text{s}$ .



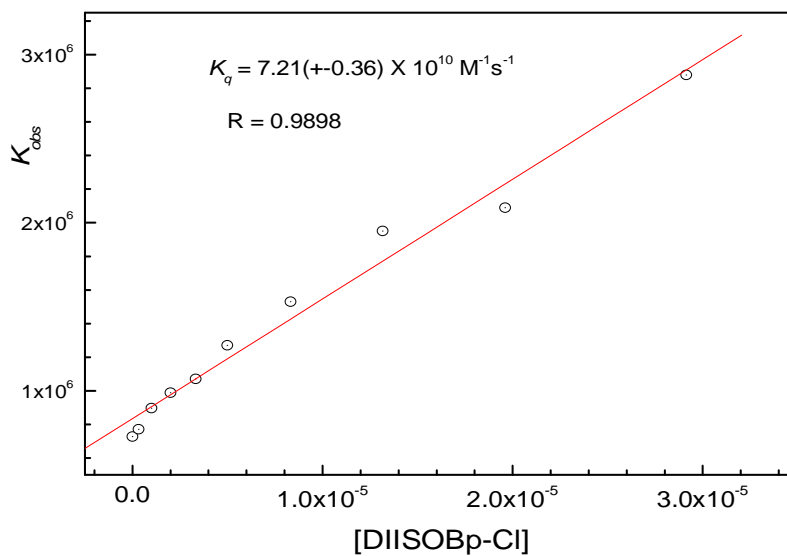
**Figura 48:** A direita espectro  $T_1-T_n$  da supressão de xantona com 140  $\mu\text{L}$  de diisobpCO<sub>2</sub>H em acetonitrila e a esquerda decaimento de estado excitado triplete de xantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 0,4740 $\mu\text{s}$ .



**Gráfico 1:** Curva de Stern-Volmer de supressão de XT por diisobutil-fosforil-fenil-hidrazona (diisobbz).

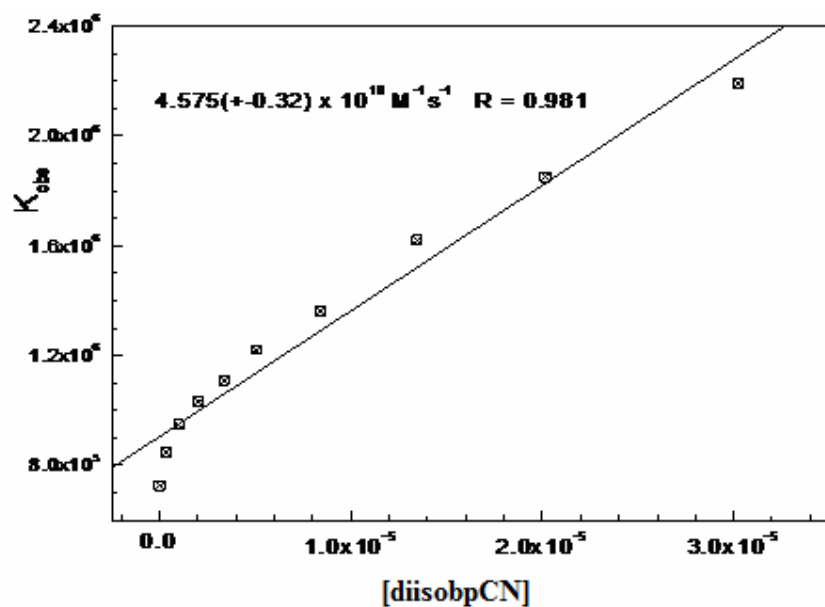


**Gráfico 2:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **XT** por diisobutil-fosforil-p-nitrofenil-hidrazona (**diisobpNO<sub>2</sub>**).

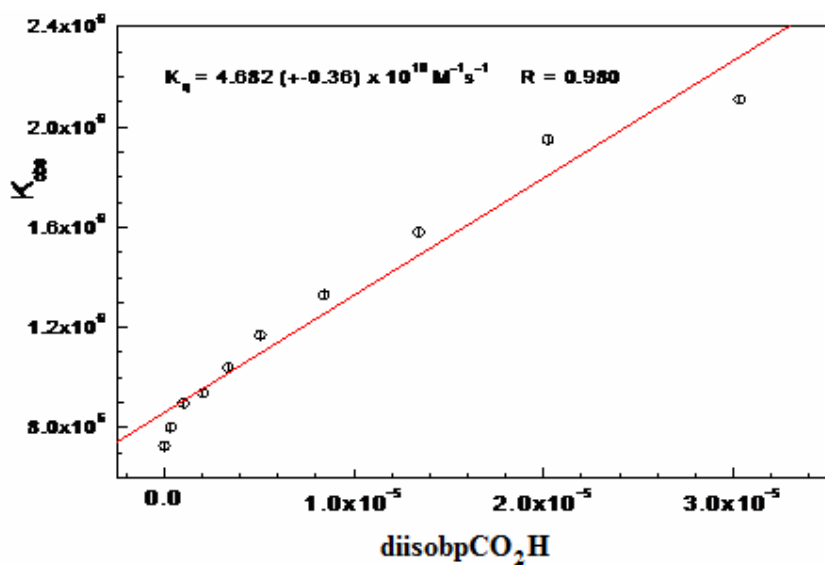


**Gráfico 3:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **XT** por diisobutil-fosforil-p-clorofenil-hidrazona (**diisobpCl**).





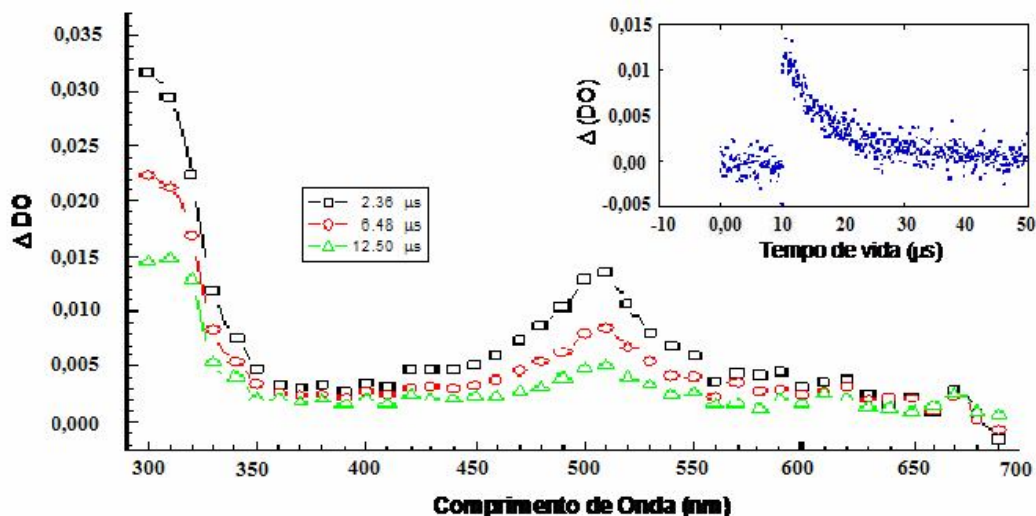
**Gráfico 4:** Curva de Stern-Volmer de supressão de XT por diisobutil-fosforil-p-cianofenil-hidrazona (diisobpCN).



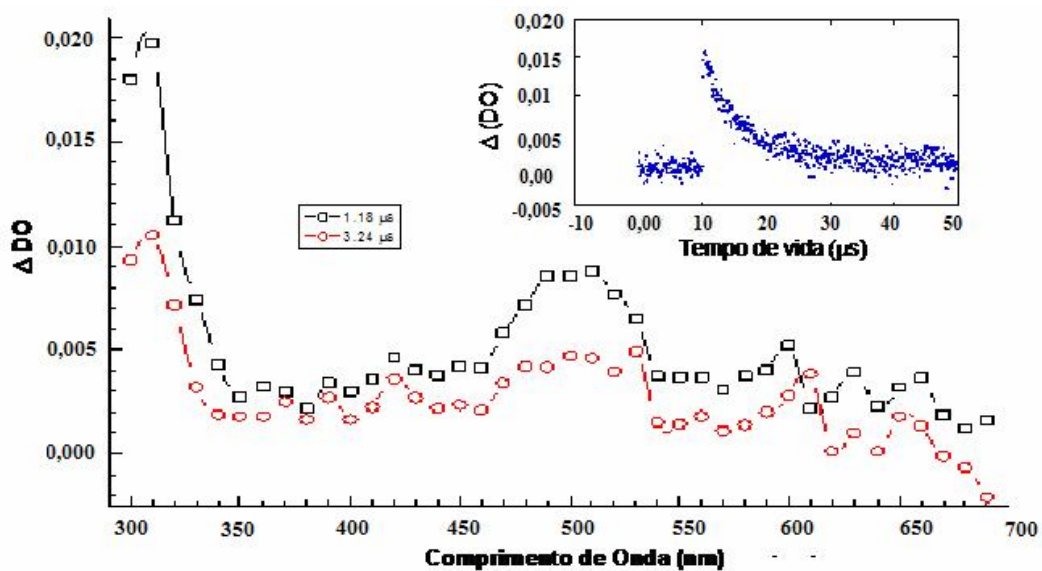
**Gráfico 5:** Curva de Stern-Volmer de supressão de XT por diisobutil-fosforil-ácido p-fenil-hidrazona (diisobpCO<sub>2</sub>H).

O gráfico de Stern-Volmer para a supressão de Xantona com diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ficou irregular sendo necessário repetição, porém sem tempo hábil para fazê-lo.

## 5.2.2 Estudos de Supressão do Estado Triplete de Benzofenona em Acetonitrila.



**Figura 49:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona na ausência de supressor em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 520 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 8,0808 $\mu s$ .



**Figura 50:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona com de 3 $\mu L$  de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 510 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 6,0660 $\mu s$ .

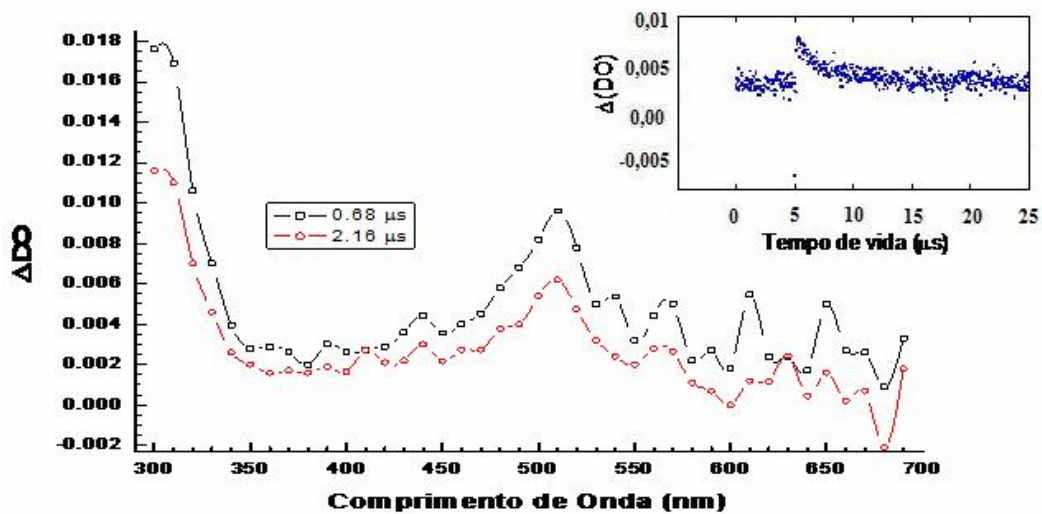


Figura 51: A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzofenona com 20 $\mu$ L de diisobpCl em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzofenona a 510 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 2,3673 $\mu$ s.

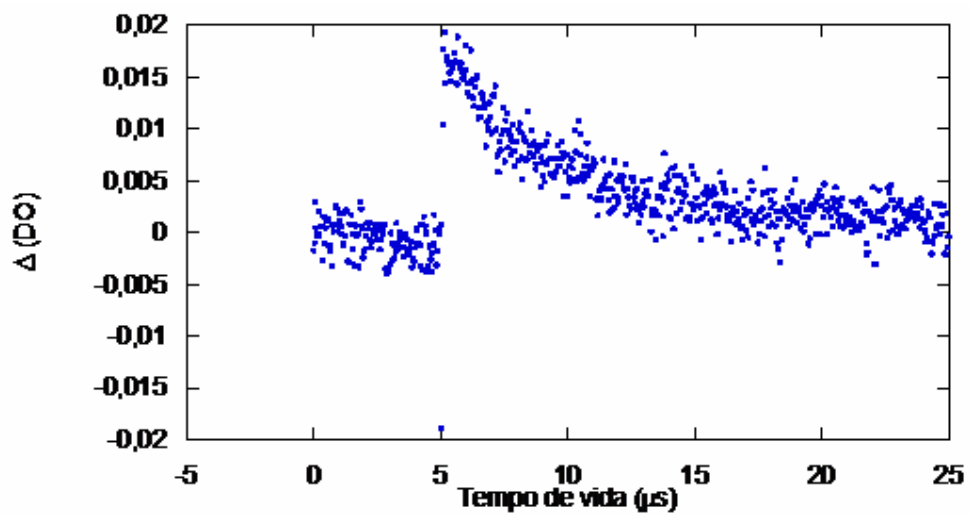
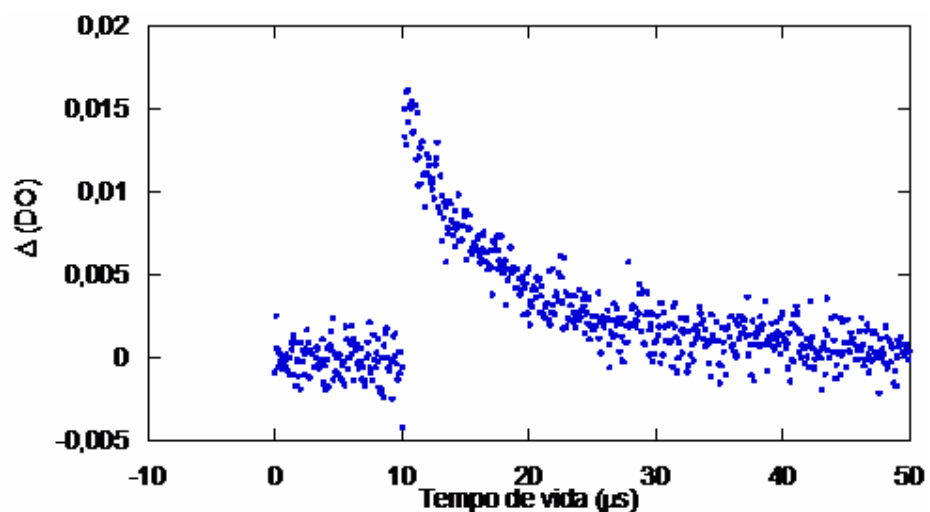
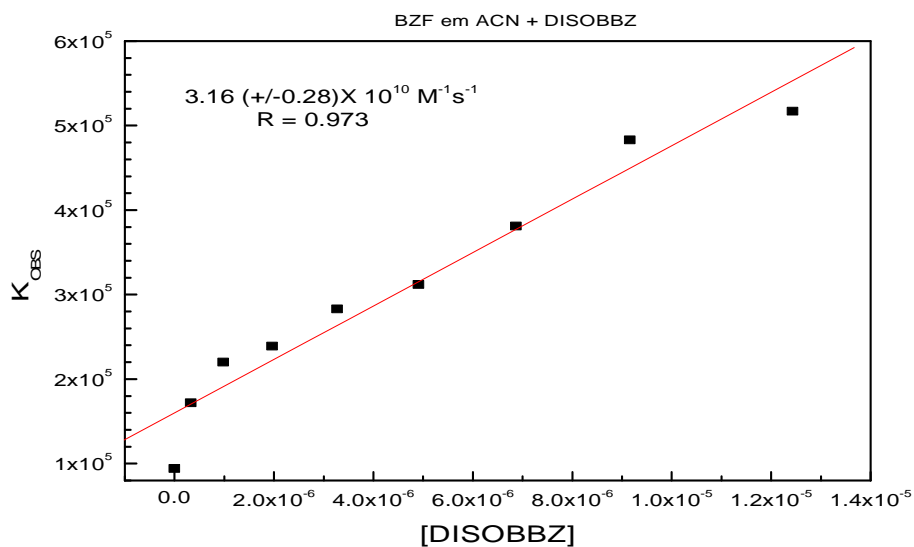


Figura 52: Decaimento de estado excitado triplete de benzofenona na presença de 3 $\mu$ L de diisobbz a 510nm, tempo de vida 2,3456 $\mu$ s.

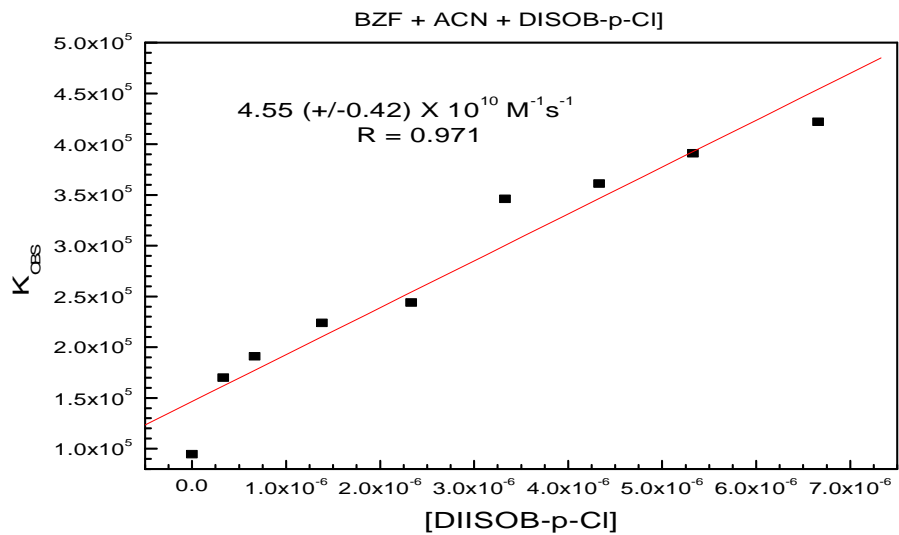


**Figura 53:** Decaimento de estado excitado triplete de benzofenona na presença de 3 $\mu$ L de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 510nm, tempo de vida 6,7804 $\mu$ s.

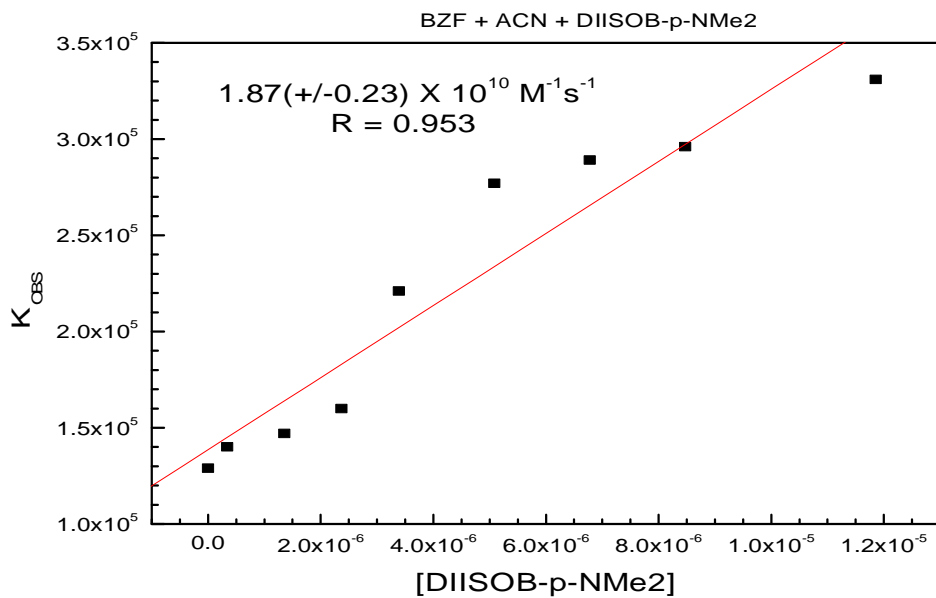
Os decaimentos do estado excitado triplete de benzofenona na presença de diisobpCN e de diisobpCO<sub>2</sub>H foram obtidos, porém não foi possível repetir os experimentos por falta de reagente.



**Gráfico 6:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **BZF** por (**diisobbz**).



**Gráfico 7:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **BZF** por (**diisobpCl**).



**Gráfico 8:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **BZF** por (**diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**).

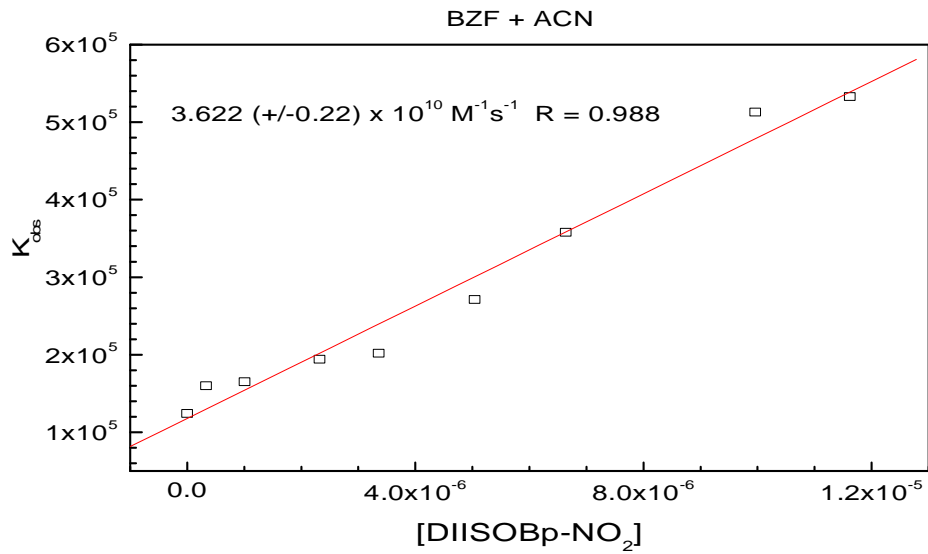


Gráfico 9: Curva de Stern-Volmer de supressão de BZF por (diisobpNO<sub>2</sub>).

### 5.2.3. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Tioxantona em Acetonitrila.

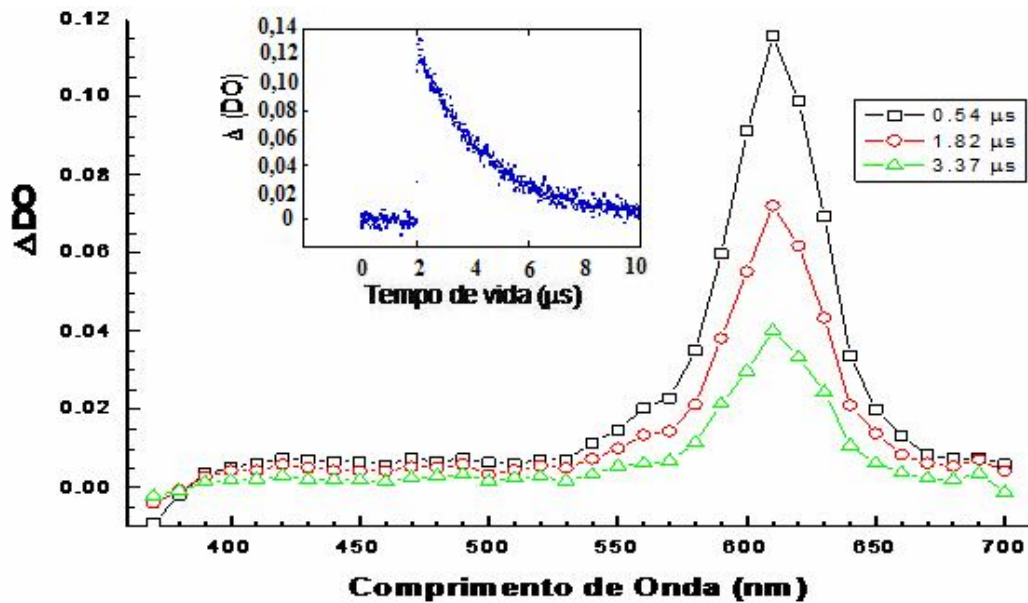


Figura 54: A direita e abaixo, espectro T<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> da supressão de tioxantona na ausência de supressor em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioxantona a 610 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 2,0026 $\mu\text{s}$ .

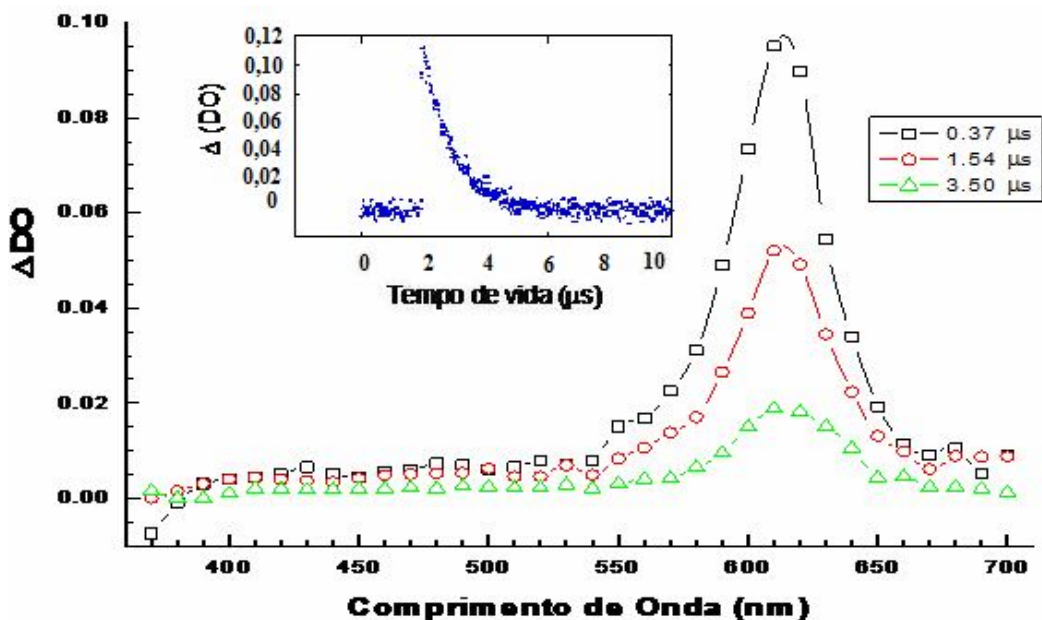


Figura 55: A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu\text{L}$  de diisobz em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxatona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu\text{L}$  de diisobz tempo de vida 0,8171 $\mu\text{s}$ .

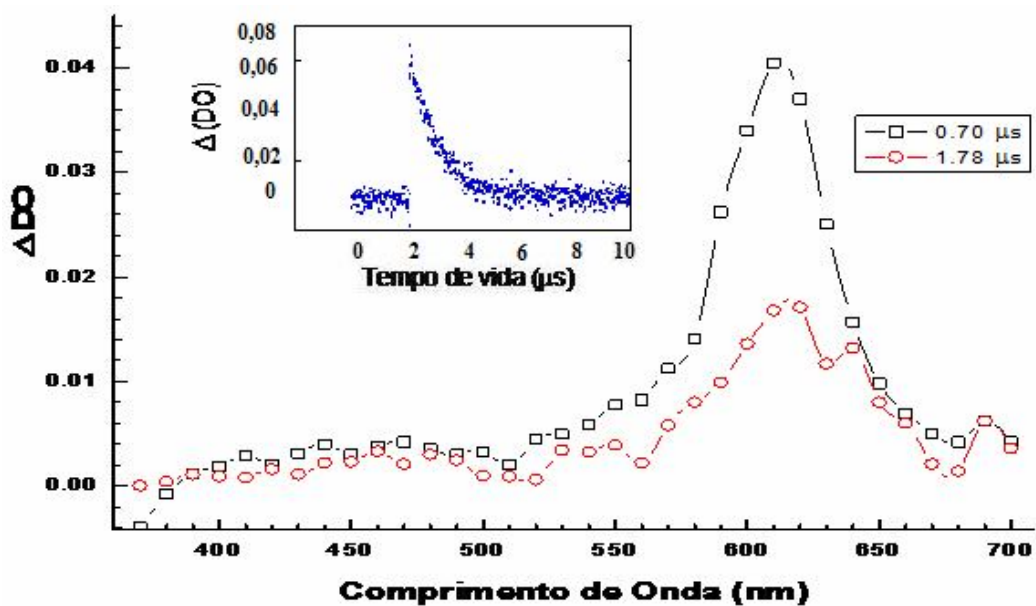
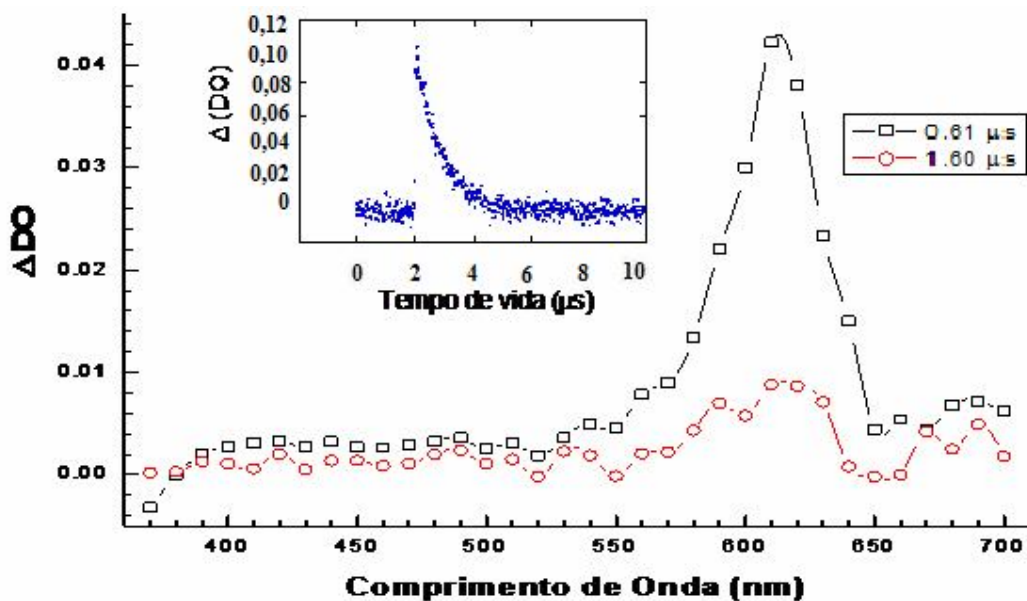
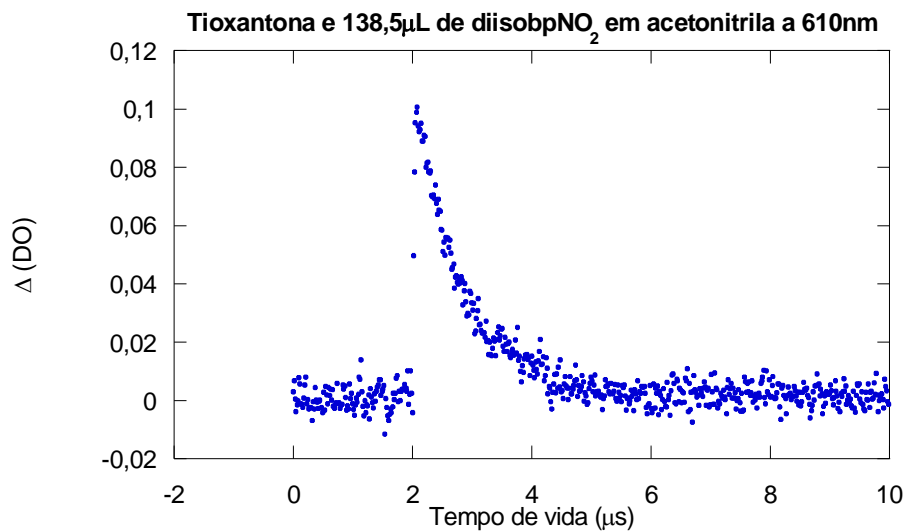


Figura 56: A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu\text{L}$  de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxatona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu\text{L}$  de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tempo de vida 0,7866 $\mu\text{s}$ .

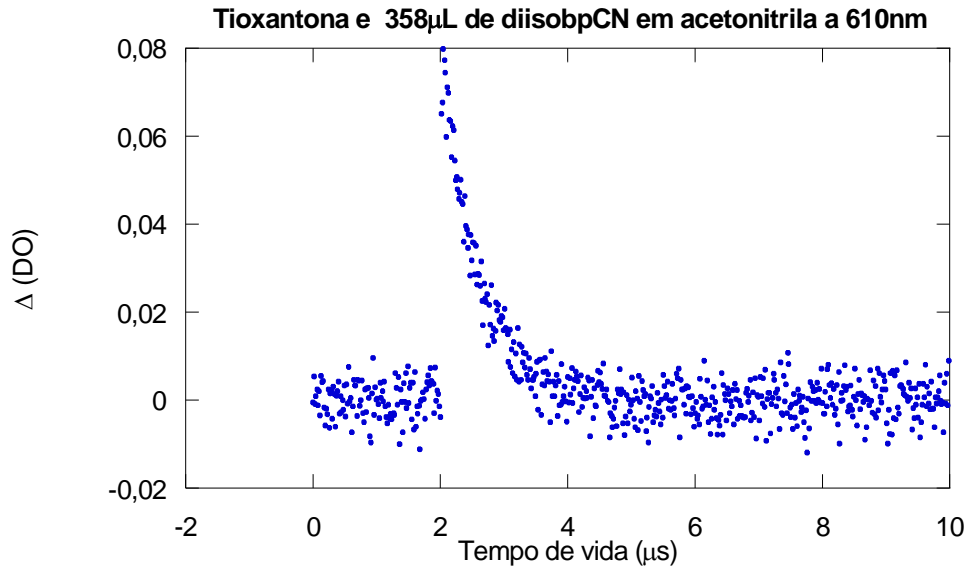


**Figura 57:** A direita e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de tioaxatona com 358,0  $\mu\text{L}$  de diisobpCl em acetonitrila e a esquerda e acima decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona a 610 nm na presença de 138,5  $\mu\text{L}$  de diisobpCl tempo de vida 0,7899 $\mu\text{s}$ .

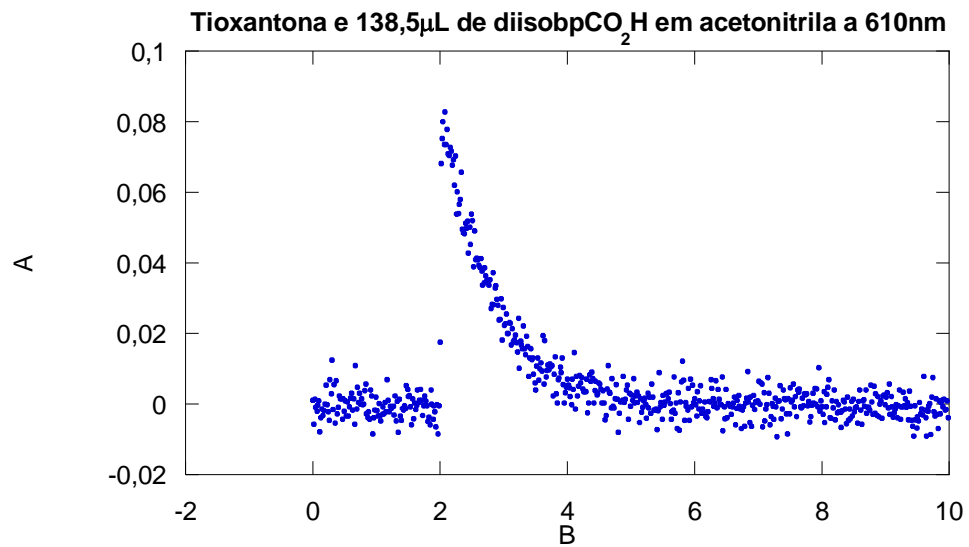


**Figura 58:** Decaimento de estado excitado triplete de tioaxantona na presença de 138,5  $\mu\text{L}$  de diisobpNO<sub>2</sub> a 610 nm, tempo de vida 0,7898 $\mu\text{s}$ .

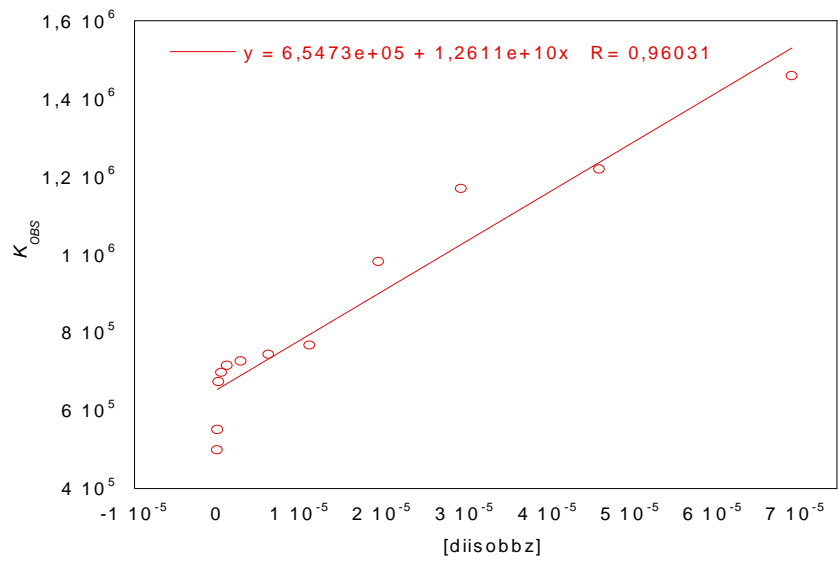




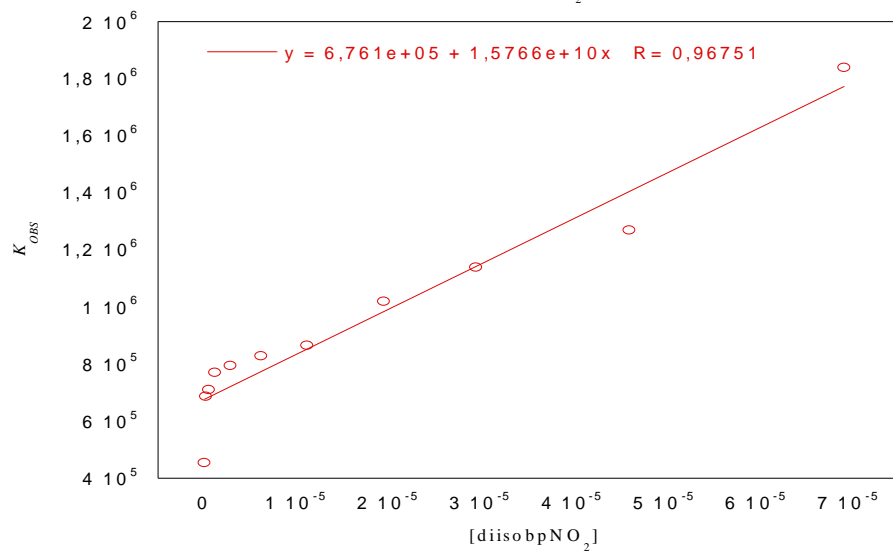
**Figura 59:** Decaimento de estado excitado triplete de tioxantona na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpCN a 610 nm, tempo de vida 0,7899 $\mu$ s.



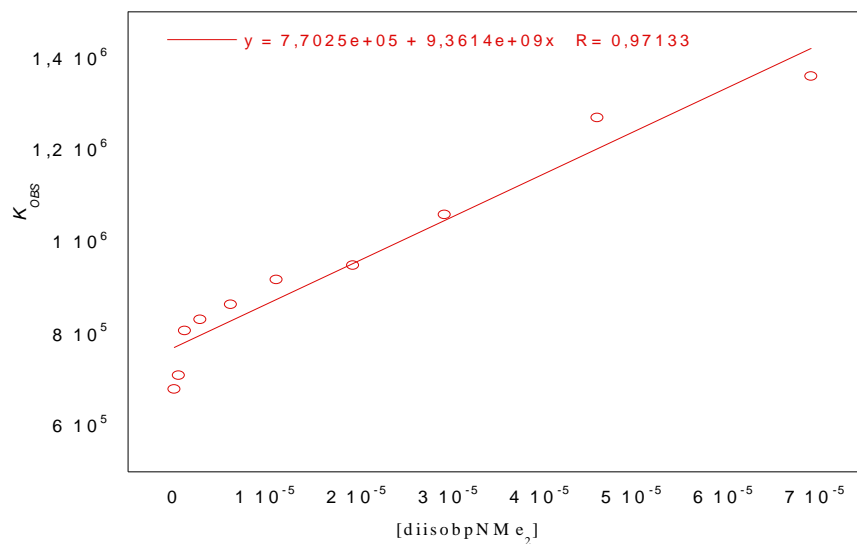
**Figura 60:** Decaimento de estado excitado triplete de tioxantona na presença de 138,5  $\mu$ L de diisobpCO<sub>2</sub>H a 610 nm, tempo de vida 0,7332 $\mu$ s.



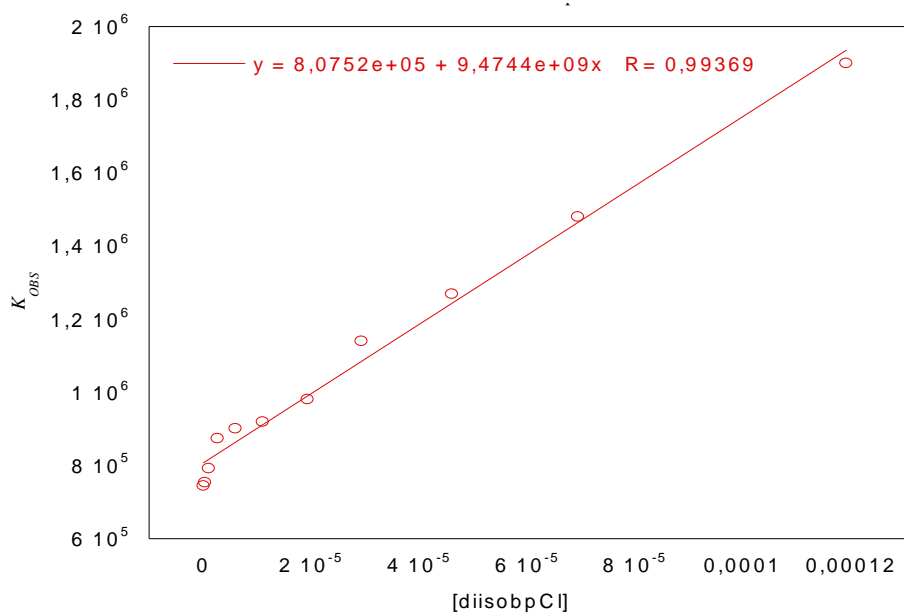
**Gráfico 6:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-fenil-hidrazona (**diisobbz**).



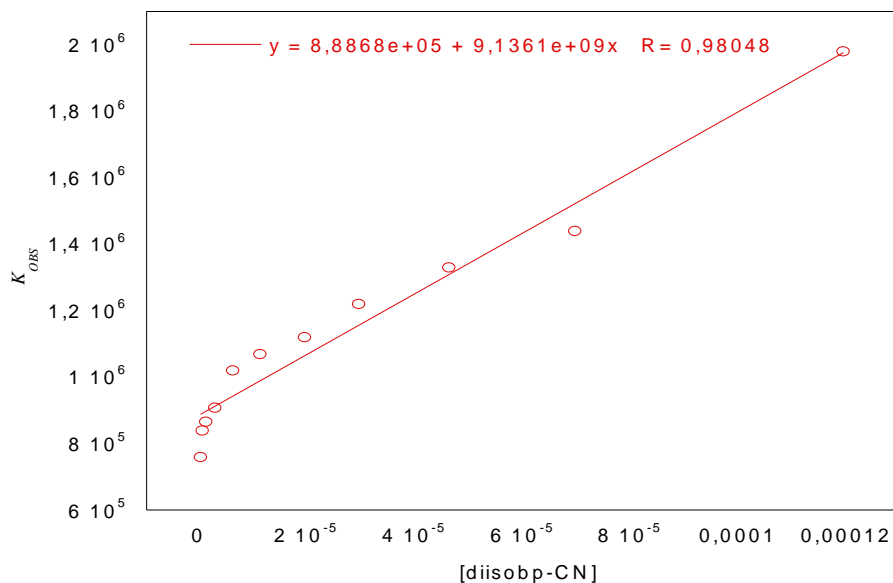
**Gráfico 7:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-p-nitrofenil-hidrazona (**diisobpNO<sub>2</sub>**).



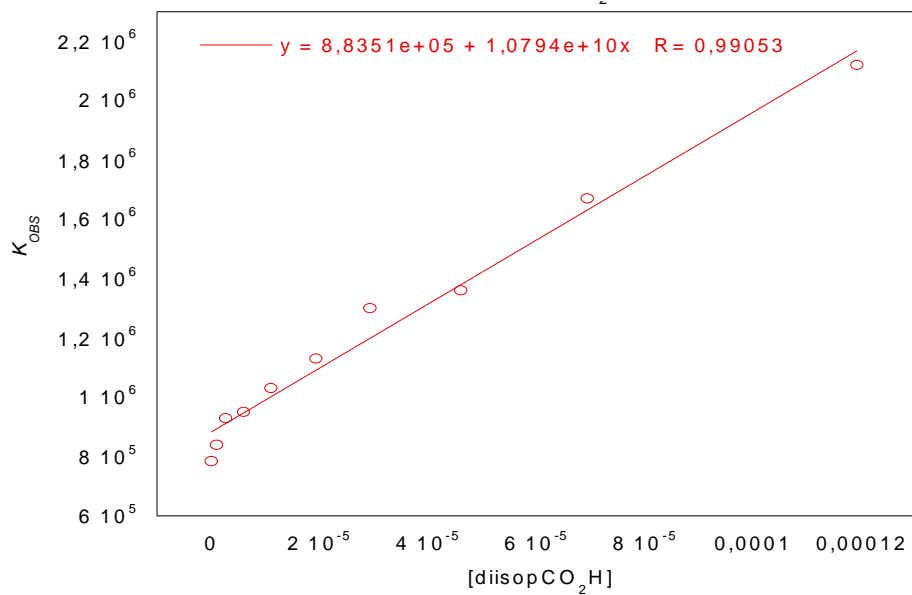
**Gráfico 8:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-p,N,N dimetilaminofenil-hidrazona (**diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**).



**Gráfico 9:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-p-clorofenil-hidrazona (**diisobpCl**).

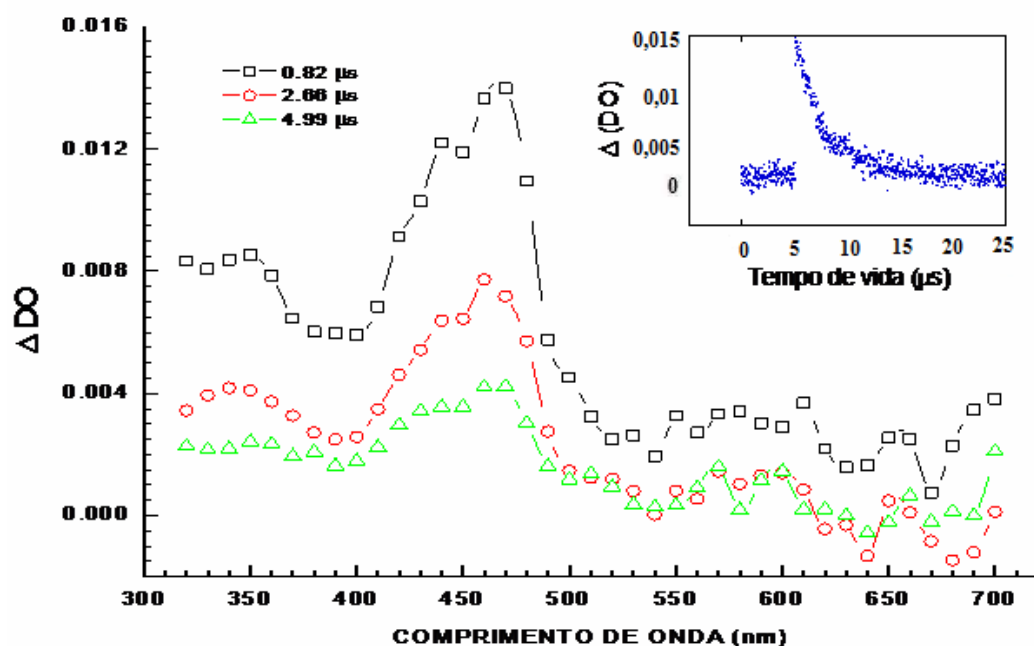


**Gráfico 10:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-p-cianofenil-hidrazona (**diisobpCN**).

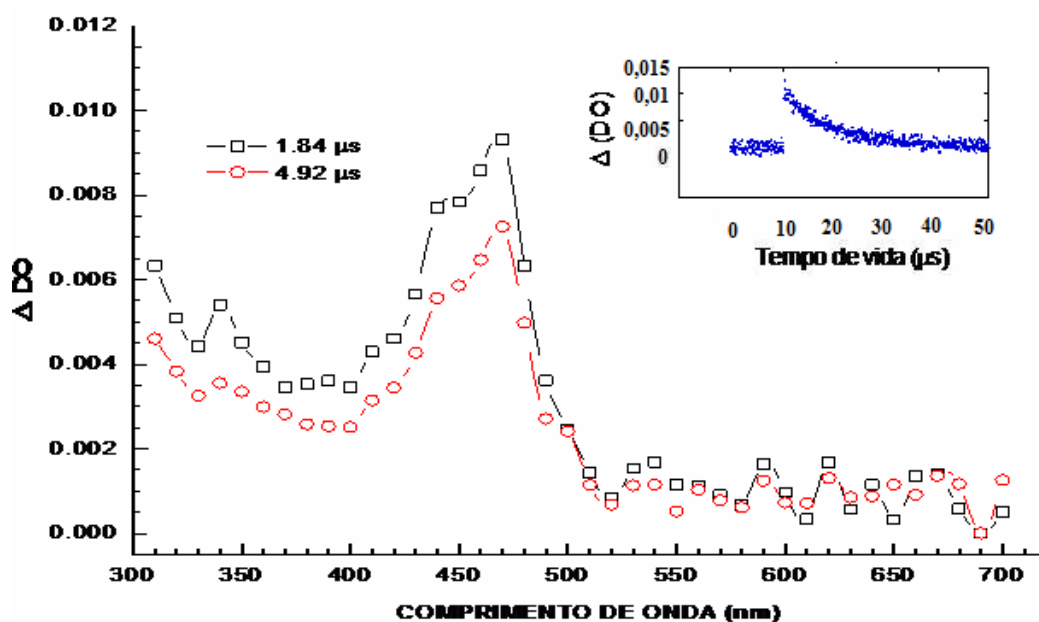


**Gráfico 11:** Curva de Stern-Volmer de supressão de **TX** por diisobutil-fosforil-ácido p-fenil-hidrazona (**diisobpCO<sub>2</sub>H**).

### 5.2.4. Estudos de Supressão do Estado Triplete de Benzil em Acetonitrila



**Figura 61:** A esquerda e abaixo, espectro T<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> da supressão de benzil na ausência de supressor em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm, tempo de vida 12,6444μs.



**Figura 62:** A esquerda e abaixo, espectro T<sub>1</sub>-T<sub>n</sub> da supressão de benzil com 60μL de diisobpCO<sub>2</sub>H em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm, tempo de vida 5,7674μs.

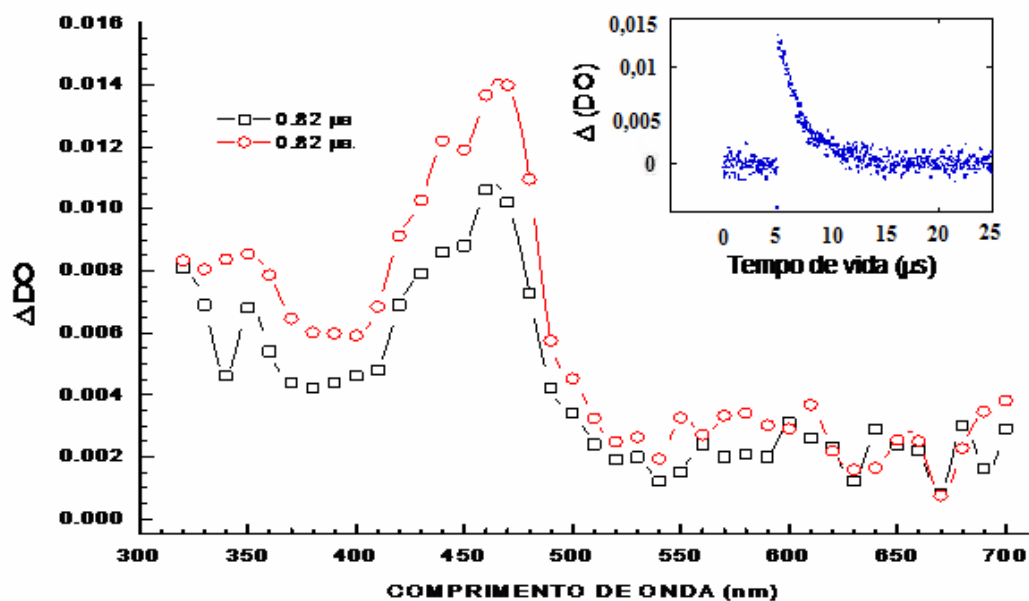


Figura 63: A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu$ L de diisobbz em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 1,7867 $\mu$ s.

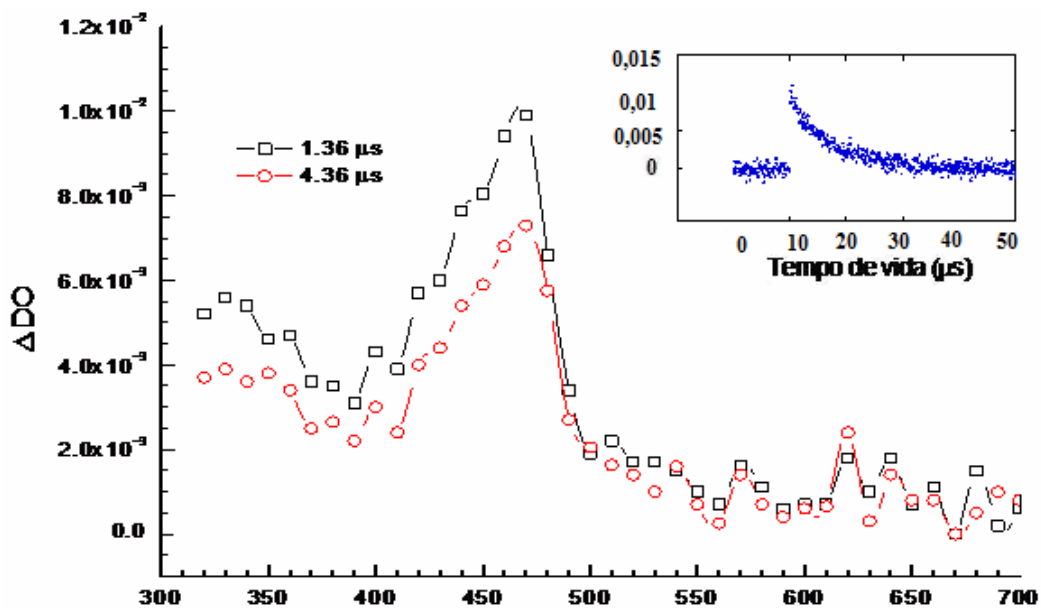
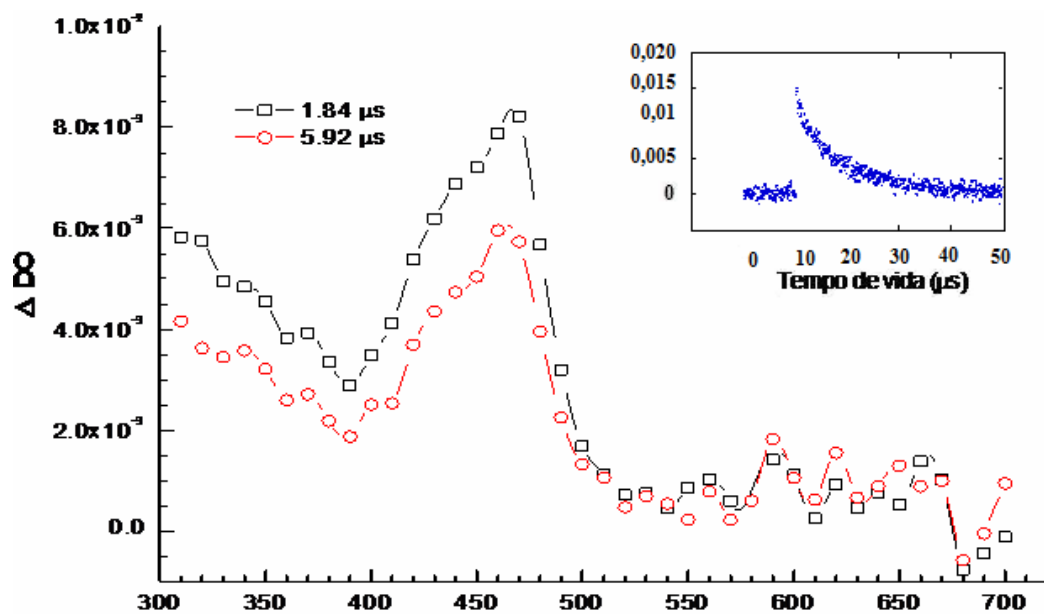
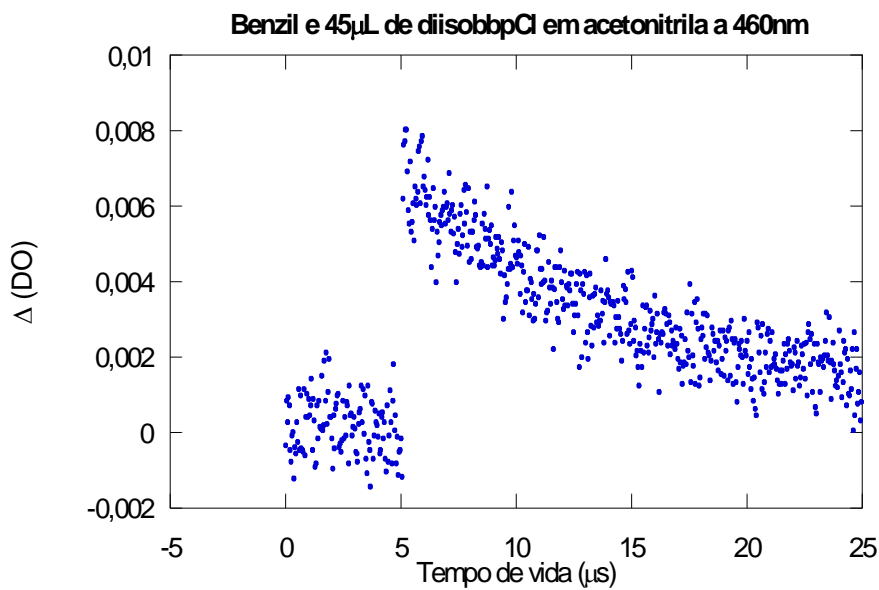


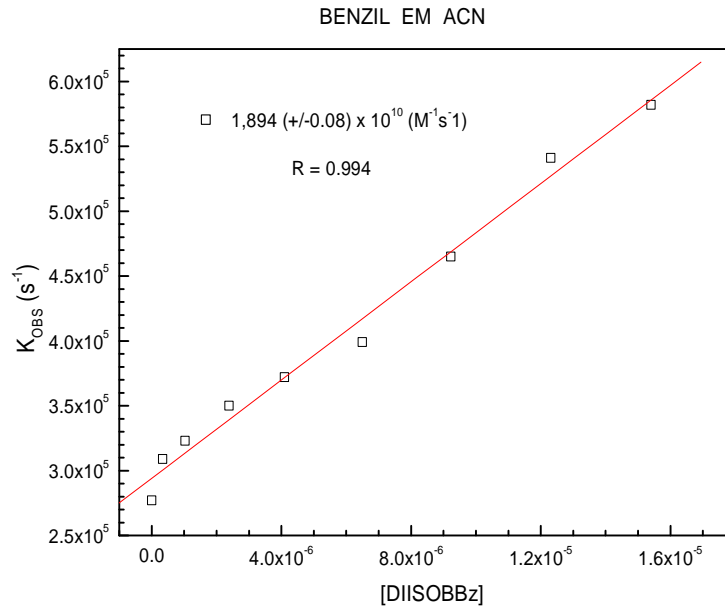
Figura 64: A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm após adição de 38 $\mu$ L de diisobpNO<sub>2</sub>, tempo de vida 5,0085 $\mu$ s.



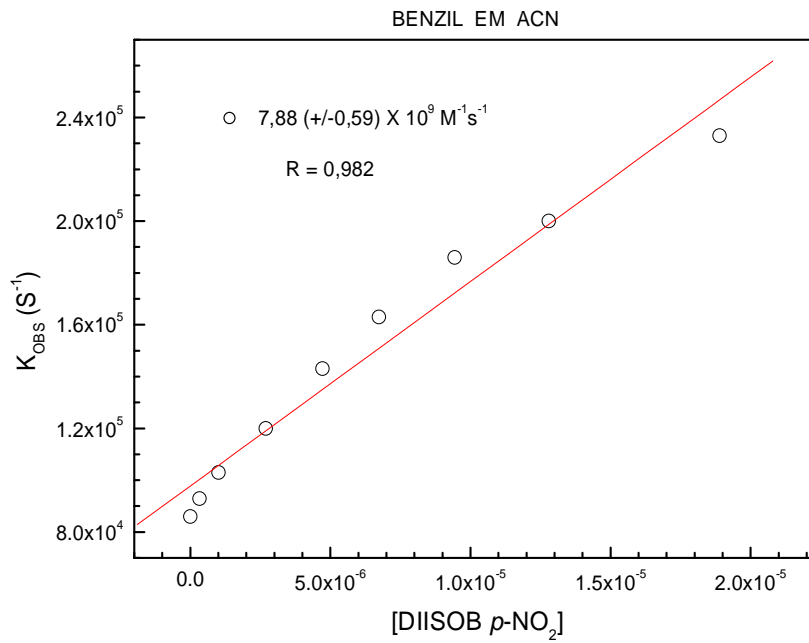
**Figura 65:** A esquerda e abaixo, espectro  $T_1-T_n$  da supressão de benzil com 45 $\mu L$  de diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em acetonitrila e a direita e acima decaimento de estado excitado triplete de benzil a 460 nm nas mesmas condições do espectro, tempo de vida 4,9366 $\mu s$ .



**Figura 66:** Decaimento de estado excitado triplete de benzil na presença de 45 $\mu L$  de diisobpCl, tempo de vida 8,0812 $\mu s$ .

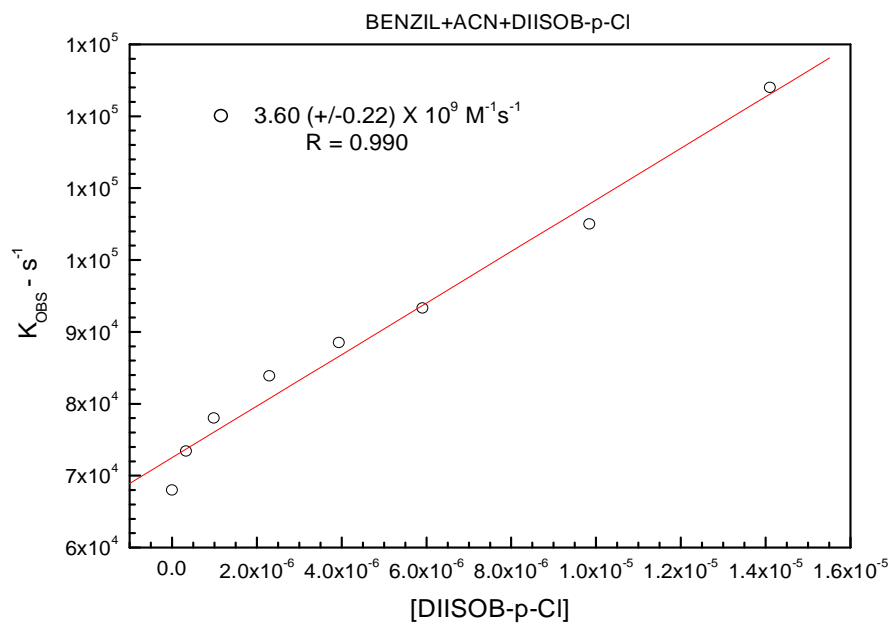


**Gráfico 12:** Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobbz.

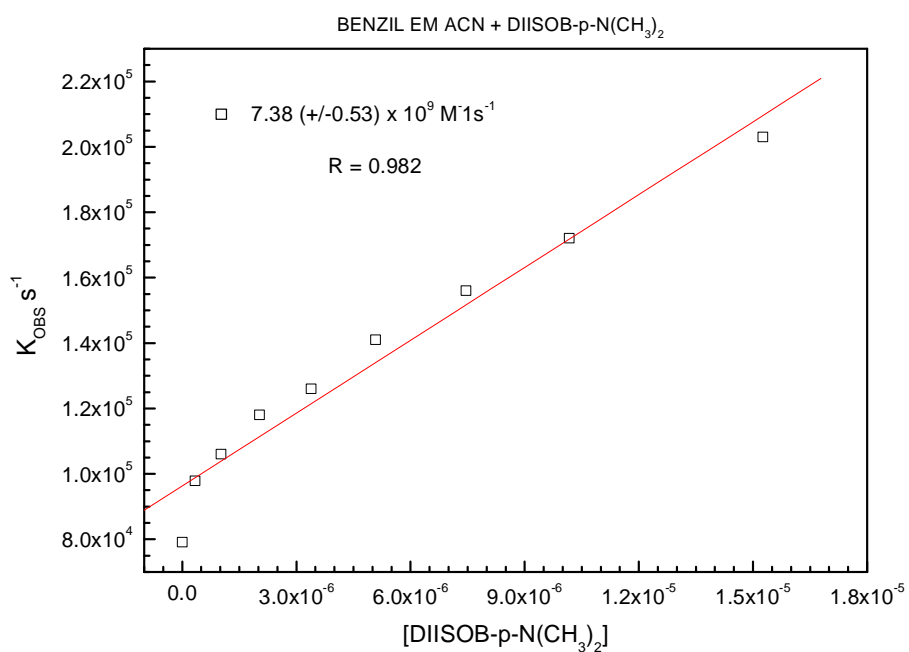


**Gráfico 13:** Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpNO<sub>2</sub>.

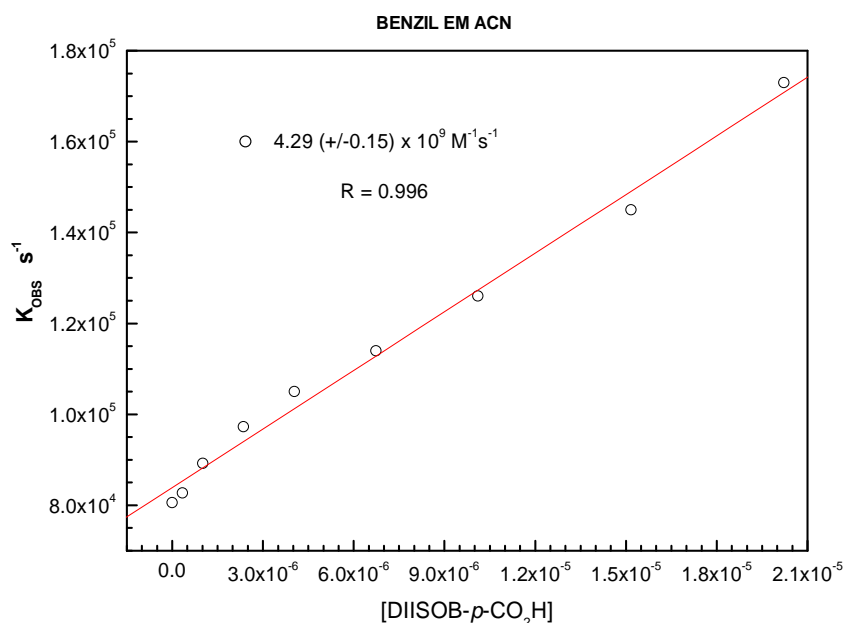




**Gráfico 14:** Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpCl.



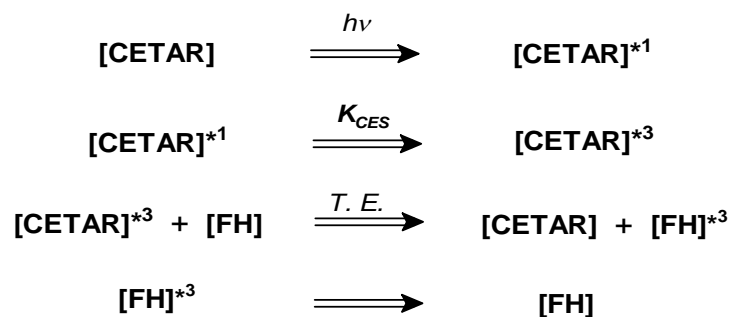
**Gráfico 15:** Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



**Gráfico 16:** Curva de Stern-Volmer do benzil após supressão com diisobpCO<sub>2</sub>H.

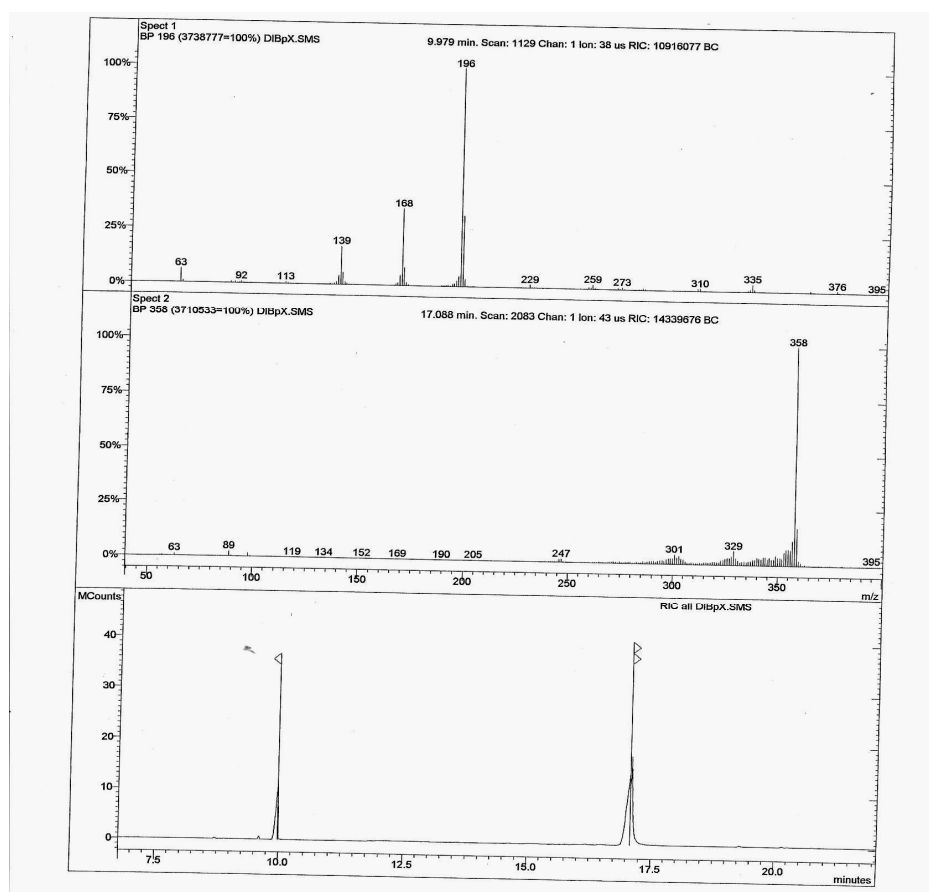
### 5.2.5. Definição do processo cinético observado.

Analisando as constantes de velocidade obtidas, verifica-se que estas se situam na ordem da velocidade de difusão do meio (na ordem de  $10^{10}$ ). Estes valores indicam que o processo de supressão entre as **CETAR** (cetonas aromáticas) excitadas e os derivados de **FHs** (fosforilidrazonas) adicionados, em todos os casos, ocorre por transferência de energia (**T.E.**). O processo de **T.E.** se confirma quando comparamos os espectros triplete – triplete ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) das cetonas antes e depois da adição de supressor, verifica-se que praticamente não há mudanças espectrais, a não ser pela diminuição da intensidade das bandas, processo foto-físico. Portanto, todo o processo envolvido pode ser representado pelo esquema cinético onde a cetona excitada é o sensibilizador ou doador de energia e a **FH** será o aceptor de energia ou supressor. A partir do estado excitado triplete, compostos que apresentam ligações duplas podem ter caráter birradicalar e apresentar dissipação de energia por torção em torno da ligação  $\pi$ , o chamado “efeito do rotor livre”, porém não se investigou esta possibilidade.



**Esquema 36:** Cinética de supressão da energia de estado excitado da (cetona aromática) pela fosforilidrazona.

Para comprovação irradiou-se, por 12 horas, solução de acetonitrila contendo xantona e o derivado diisobpNO<sub>2</sub>, após deoxigenar com nitrogênio seco por 30 minutos. As figuras 34 (A) e (B) demonstram que após este período não houve surgimento de novos picos.



**Figura 85:** Mistura de XT (196g/mol) e diisobpNO<sub>2</sub> (357g/mol) em acetonitrila. Irradiada por 12 horas

Sabe-se que transferência de energia é um processo espontâneo e ocorre a velocidades próximas à constante de difusão no meio reacional que neste caso é a do solvente acetonitrila  $1,9 \times 10^{10} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Handbook Photochemistry Third Edition), isto enquanto a energia triplete do doador (cetona aromática) for maior que a energia triplete do supressor (**FH**). À medida que os valores de energia se invertem, o processo acontece, porém, perde eficiência e a constante de velocidade de supressão sofre diminuição. Definir estas constantes é interessante porque, usando diferentes sensibilizadores, pode-se estimar a faixa de  $E_T$  das fosforilhidrazonas usadas no presente estudo. Tabelando as constantes de velocidade de supressão, calculadas, fica fácil estimar estas energias:

**Tabela 5:** Constantes de velocidade de supressão ( $K_Q$ ) de: Xantona (**XT**), Benzofenona (**BZF**), Tioxantona (**TX**) e Benzil (**BZ**) por derivados fosforilhidrazonas em acetonitrila.

Substituinte do anel	$K_Q$ XT ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [ $\pi\pi^*$ ]	$K_Q$ BZF ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [ $n\pi^*$ ]	$K_Q$ TX ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [ $n\pi^*$ ]	$K_Q$ BZ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [ $n\pi^*$ ]
H	$4,214 \times 10^{10}$	$3,16 \times 10^{10}$	$1,26 \times 10^{10}$	$1,89 \times 10^{10}$
NO <sub>2</sub>	$1,564 \times 10^{10}$	$3,62 \times 10^{10}$	$1,58 \times 10^{10}$	$7,88 \times 10^9$
Cl	$1,958 \times 10^{10}$	$4,55 \times 10^{10}$	$9,47 \times 10^9$	$3,60 \times 10^9$
NMe <sub>2</sub>	-	$1,87 \times 10^{10}$	$9,36 \times 10^9$	$7,38 \times 10^9$
CN	$1,337 \times 10^{10}$	-	$9,14 \times 10^9$	-
CO <sub>2</sub> H	$1,416 \times 10^{10}$	-	$1,08 \times 10^{10}$	$4,29 \times 10^9$
$E_T$	$74,0\text{Kcal.mol}^{-1}$	$69,0\text{Kcal.mol}^{-1}$	$65,0\text{Kcal.mol}^{-1}$	$50,0\text{Kcal.mol}^{-1}$

Da tabela acima, gerada pelos experimentos de supressão da excitação no laser, as seguintes informações podem ser sistematizadas:

- (i) É possível observar que a molécula diisobbz possui energia triplete menor que  $50\text{Kcal.mol}^{-1}$ , pois, a supressão para as quatro cetonas aromáticas ocorre com valores de constantes de velocidade de difusão do meio, inclusive com o benzil, que é a cetona com a mais baixa energia triplete utilizada;

- (ii) Pode-se observar que para as moléculas diisobpNO<sub>2</sub> e diisobpCO<sub>2</sub>H as energias triplete estão entre 65 e 50Kcal.mol<sup>-1</sup>, pois, percebe-se uma mudança de velocidade de supressão nesse intervalo de energia, decorrente das supressões de tioxantona e benzil;
- (iii) Também foi possível estimar as energias triplete da diisob-pCl e da diisob-pNMe<sub>2</sub> entre 69 e 65Kcal.mol<sup>-1</sup>, pois, percebe-se uma mudança de velocidade de supressão muito grande nesse intervalo de energia representado pelas supressões de benzofenona e tioxantona;
- (iv) Faltaram alguns experimentos para a diisob-pCN, porém, é possível afirmar que sua energia triplete encontra-se entre 74 e 65Kcal.mol<sup>-1</sup>;
- (v) Observa-se que a presença de grupos que influenciam a nuvem eletrônica, do anel aromático das fosforilidrazonas, apresenta maior energia triplete, ainda mais se forem grupos doadores de elétrons, como *p*-Cl e *p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;
- (vi) Como seria de se esperar, para processos de transferência e energia a configuração de estado excitado das cetonas aromáticas não influencia as constantes de velocidade.

## 6. CONCLUSÃO

Com base nos dados espectrais, conclui-se que o meio reacional na fase estacionária após 12 à 24 horas de irradiação a 300 nm, gera vários produtos, porém com a predominância de um produto de adição-eliminação o qual levou a proposta de mecanismos via radicalar e térmico a partir do estado excitado, gerando como eliminação acetona. Mecanismo térmico similar ao citado por Olah e Wu (referência 53). Este resultado só foi observado para a irradiação de fosforilidrazonas que continham um hidrogênio lábil em sua estrutura hidrocarbônica (grupos isopropil).

No estudo cinético observa-se uma característica comum às fosforilidrazonas sem hidrogênio lábil em suas estruturas, elas interagem sem reagir com as cetonas aromáticas utilizadas (xantona, tioxantona, benzofenona e benzil). Pela análise das curvas de Stern-Volmer observa-se constantes de velocidade de decaimento do estado excitado triplete das cetonas na ordem de  $10^{-10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  o que remete a transferências de energia triplete. Assim sendo, as fosforilidrazonas que não reagiram em presença de isatina e xantona, no estudo cinético, comprovam esse fato, mostrando que essas moléculas funcionam muito bem como supressoras de estado excitado triplete. Foi possível estimar as energias triplete das fosforilidrazonas aromáticas em comparação com as supressões causadas às cetonas aromáticas, tarefa que facilita a escolha da melhor supressora dependente da faixa de energia de trabalho.

Também se observou, pelas constantes de velocidade obtidas, que não existe uma tendência de polarização no estado excitado, que leva a modificação do mecanismo envolvido, dependendo dos grupos substituintes do anel benzênico na fosforilidrazona.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WALLACE, K. B.; KEMP, J.R. *Chem. Res. Toxicol*
2. RESZKA, A. A.; RODAN, G. A. *Curr. Rheumatol Rep.*, **2003**, 5(1), 65
3. Neumann, M. G.; Burrows, H. D.; *Quim. Nova* **1993**, 16, 71.
4. NEUMANN, M.G.; QUINA, F.H., *Química Nova*, A Fotoquímica no Basil, Vol. 25, Supl. 1, p. 34-38, 2002.
5. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, I. C.; *Identificação de Compostos Orgânicos*: 5° edição: Editora Guanabara Koogan S. A., 1994, pp 262-270.
6. ALLINGER, Norman L., et al; Editora Guanabara Dois, 2<sup>a</sup> ed., 1978, p.711-713.
7. PILLING, M. J.; SEAKINS, P. W., *Reactions Kinetics*, Oxford, New York, 1995.
8. SUPPAN, P., *Chemistry and light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
9. ALLEN, N. S., *Developmentes in Polymer Photochemistry*, v.3, Applied Science Publishers Ltd., London e New Jersey, 1982.
10. KOPECKI, J. *Organic Photochemistry: Avisual approach*. VCH Publishers, 1992, p. 4 e 43.
11. KOPECKI, J. *Organic Photochemistry: Avisual approach*. VCH Publishers, 1992, p. 45.
12. COXON, J. M.; HALTON, B.; *Organic Chemistry*; 1° ed.; Cambridge University Press, 1974, pp 1-105.

13. TURRO, N. J., *Modern photochemistry*, 2° Ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, 1978, p.386 e 387.
14. GILBERT, A.; BAGGOT, J. *Essentials of Molecular Photochemistry*, 1990, pp. 302-309.
15. TURRO, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, Ed. University Science Books, Ca, 1991.
16. LUCAS, N. C. Tese de Doutorado, Chem. Soc. 1943, p.71.
17. SILVA , M. T. Tese de Doutorado, UFRRJ, 1999, p. 36 - 42.
18. [http://nobelprize.org/nobel\\_prize/chemistry/laureates/1967/norrish-lecture.html](http://nobelprize.org/nobel_prize/chemistry/laureates/1967/norrish-lecture.html) data da pesquisa:19/02/2009 10:00 horas.
19. LINDQVIST, L. C. R., *Hebd. Seances, Acad. Sci. Ser. C*, 1966, p. 263 e 852.
20. PORTER, G., *Flash Photolysis and Primary Processes in the Excited State*, Claeson, S., ed.; Almqvist and Wiksell: Stockholm, 1967, pp 141.
21. SMALL, R. D., Jr.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 296.
22. PLATZ, M. S.; MALONEY, V. M. "laser Flash Photolysis Studies of Triplet Carbenes", Platz, M. S., ed.; Plenum Press: N. Y., 1990, pp. 239.
23. MOSS, R. A.; TURRO, N. J., *Laser Flash Photolysis Studies of Arylhalocarbenes*, Platz, M. S., ed.; plenum Press: N. Y., 1990, pp. 213.



24. MCCLELLAND, R. A.; CHAN, C.; COZENS, F. L.; MODRO, A.; STEENKEN, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 1337.
25. WAYNE, C. E e WAYNE, R. P. *Photochemistry*, Oxford University Press, p.10.
26. MICHELETTI, A.C., *Resumo de Seminário*, Xantonas: Uma Classe de Substâncias de Interesse, Departamento de Química – CCET–UFMG, 2006.
27. SOUZA, J.R.V., *Resumo 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Xantona Isolada das Cascas de *Garcinia mangustona* L (Gluciceae).
28. BERTOTI, A. R & NETTO-FERREIRA, J.C., Efeito de Grupos Polares na Reação do Estado Excitado Triplete de Xantona com Fenóis Substituídos, *Resumo 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*.
29. FERREIRA, G.C., Instituto de Química, Universidade de São Paulo - São Carlos, 2006, p. VIII, *Tese: Fotopolimerização Iniciada por Tioxantona e Outros Iniciadores-Estudos Fundamentais e Aplicações*.
30. NETTO-FERREIRA, J.C.; BERNARDES, B.O.; FERREIRA, A.B.B.; MIRANDA, M.A.; Laser Flash Photolysis study of the beta-lapachones; *Photochemical and Photobiological Sciences*; 2008, V.7, 467-473.
31. RODRIGUES, J. F.; SILVA, F.A.; NETTO-FERREIRA, J.C., Laser Flash Photolysis study of the Photochemistry of Thioxantone in Organic Solvents, *Journal Brazilian Chem. Soc.* REF.: 214/09V2.
32. FOUASSIER, J. P.; JACQUES, P.; LOUGNOT, D. J.;PILOT, T. *Poym. Photochem.* 1984, 5, 57.

33. DALTON, J. C.; MONTGOMERY, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6230.
34. MORANTZ, D. J. and WRIGHT, A. J. C., Structures of the excited states of benzil and related dicarbonyl molecules, *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 692–697.
35. (a) DUTTA, R. and CHOWDHURY, M., Study of the magnetic field dependent behaviour of radicals generated photochemically from benzil in micellar media, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1990, 55, 197–207; (b) BHATTACHARYA, K. and CHOWDHURY, M., Solvent shift and excited state geometries of benzil, *J. Photochem.*, 1986, 33, 61–65; (c) DAS MOHAPATRA, BHATTACHARYA, G. K., J., BANDOPADHYAY, J. and BERA, S. C., Flash photolysis of benzils, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1987, 40, 47–58; (d) BERA, S. C., MUKHERJEE, R. and CHOWDHURY, M., Spectra of benzil, *J. Chem. Phys.*, 1969, 51, 754–761.
36. OKUTSU, T., OYAMA, M., TANI, K., HIRATSUKA, H., KAWAI, A. and OBI, K., Kinetic study on the spin polarization switching of benzil in the presence of triethylamine, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 3741–3744.
37. FESSENDEN, R. W., CARTON, P. M., SHIMAMORI, H. and SCAIANO, J. C., Measurement of the dipole moments of excited states and photochemical transients by microwave dielectric absorption, *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3803–3811.
38. (a) ENCINAS, M. V. and SCAIANO, J. C., Laser photolysis study of the exciplex between triplet benzil and triethylamine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, p.7740–7741; (b) MCGIMPSEY, W. G. and SCAIANO, J. C., A two photon study of the “reluctant” Norrish type I reaction of benzil, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, p.2179–2181; (c) SCAIANO, J. C., Photochemical and free-radical processes in benzil-amine systems. Electron-donor properties of  $\alpha$ -aminoalkyl radicals, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, p.2851–2855.

39. (a) LUCAK, I. and HRDLVIC, P., Preparation and photochemical properties of 4-propenyl-benzil polymers, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, 195, p. 2233–2245; (b) LUCAK, I. and KOSA, C., The formation of dibenzoyl peroxide by photooxidation of benzil in a polymer film, *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, 15, p. 929–934.
40. (a) SCAIANO, J. C., *J. Phys. Chem.* **1981**, vol.85, pág. 2851-2855. (b) ENCINAS, M. V.; SCAIANO, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, vol.101, pág. 7740-7741. (c) MCGIMPSEY, W. G.; SCAIANO, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* 1987, vol.109, p. 2179-2181.
41. (a) MUKAI, M.; YAMAUSHI, S.; HIROTA, N. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, p. 3305-3311. (b) *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, p. 9328-9331. (c) *J. Phys. Chem.* **1992**, 93, 4411-4413.
42. (LATHIOOR, E.C.; LEIGH, W.J.; *Photochemistry and Photobiology*; **2006**; 82; p.291-300).
43. SUMPTER, W. C. *Chem. Ver.*, **1954**, 34, p. 407.
44. POPP, F.D.; *Adv. Heterocyclic Chem.*; **1975**, 18, p. 1.
45. SHVEKHGEIMER, M. G. A., *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)*, **1996**, 32, p.249.
46. SILVA, M. T.; NETTO-FERREIRA, J. C.; *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 162, p. 225-229.
47. HAUCKE, G; SEIDEL, B.; GRANESS, A.; *J. Photochemistry*, 1987, 37, p.139.
48. TOY, D. F.; Phosphorus Chemistry in Everyday Living, *American Chemical Society: Washington, D. C.*, 1976.

49. STODDART, J. F.; *Comprehensive Organic Chemistry: The synthesis and reaction of organic compounds*, 6th ed., Oxford, C1979.
50. KOSOLAPOFF, G. M.; Maier, L.; *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience: New York, 1972-1974.
51. COFFEY, S.; *Rood's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd ed., Elsevier Publishing Company: London, **1965**.
52. (a) CAIXEIRO, J. M. R., ET AL. Síntese e caracterização de novas alquilfosforilidrazonas, *Resumo apresentado no XX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química (São João Del Rei)*, **2006**. (b) GONÇALVES, V. T., ET AL. Novas dialquilfosforilidrazonas derivadas de aldeídos e cetonas *Resumo apresentado no XXX Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Química*, **2007**.
53. OLAH, J. A.; ET AL, Reduction of Carbonyl Compounds to Hydrocarbons with Triisopropyl Phophite: An Inexpensive New Reducing Agent, *Synlett*, **1989**, p. 54-56.
54. GIVENS, R.S.; MATUSZEWSK, P.; ATHEY, P.S. and STONER, M.R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**; 112; p. 6016-6021.
55. SILVA, J. F.M.; GARDEN, S.J. e PINTO, A. C., The Chemistry of Isatins: a Review from 1975 to 1999, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 12, No. 3, 286, **2001**.