

**FOTÓLISE NO ESTADO ESTACIONÁRIO E COM PULSO DE LASER DE 1-BENZOCICLANONAS E DE SEUS DERIVADOS  $\alpha,\alpha$ -DIMETILADOS**

José Carlos Netto-Ferreira\*

Departamento de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Antiga Rodovia Rio-São Paulo km 47 - 23851-970 - Seropédica - RJ

J. C. Scaiano

Department of Chemistry - University of Ottawa - Ottawa - K1N 6N5 - Canadá

Recebido em 1/6/98; aceito em 20/11/98

**STEADY-STATE AND LASER FLASH PHOTOLYSIS OF 1 - BENZOCICLANONES AND THEIR  $\alpha,\alpha$ -DIMETHYL DERIVATIVES.** Laser excitation of 0.01 M solutions of 1-indanone (Ia), 1-tetralone (Ib), 1-benzosuberone (Ic), and their  $\alpha,\alpha$ -dimethyl derivatives IIa-c, respectively, in benzene, produced transients with maximum absorption at 425 nm, and lifetimes ranging from 62 ns (IIa) to 5.5  $\mu$ s (Ic). Quenching studies using well known triplet quenchers such as 1,3-cyclohexadiene and oxygen demonstrated the triplet nature of these transients. In the presence of hydrogen donors, such as 2-propanol, the triplet state decay of the ketones Ia-c leads to the formation of the corresponding ketyl radicals, *i.e.* IIIa-c, which show absorption spectra very similar to the parent ketone, with  $\lambda_{\max}$  at 430 nm and lifetime in excess of 20  $\mu$ s. Steady state irradiations show that the  $\alpha,\alpha$ -dimethyl ketones IIa and IIc form *ortho*-alkyl benzaldehydes probably derived from an initial  $\alpha$ -cleavage of the corresponding triplet excited states.

**Keywords:** laser flash photolysis; 1-benzociclanones; phosphorescence; hydrogen abstraction.

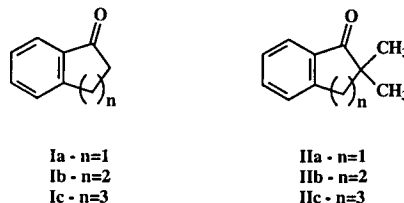
**INTRODUÇÃO**

Desde a primeira comunicação de Yang e Murov<sup>1</sup> sobre a fosforescência dupla de 1-indanona (Ia), foram publicados diversos artigos relativos a estudos de fosforescência a baixa temperatura com esta<sup>2-10</sup> e outras fenil alquil cetonas<sup>10-15</sup>.

Esta fosforescência anômala é constituída por dois, e algumas vezes três, componentes e é dependente de diferentes fatores tais como polaridade do solvente, temperatura e concentração da amostra. Embora esteja bem estabelecido que o componente de tempo de vida mais curto é derivado do estado tripleto de característica  $n-\pi^*$ <sup>1,2,4,5</sup>, a origem do(s) componente(s) de tempo de vida mais longo permanece desconhecida. Esta emissão tem sido consecutivamente associada a ânions enolato formados a partir de um equilíbrio ácido-base no estado excitado<sup>2,3</sup>, a fotoprodutos formados a temperatura ambiente<sup>5</sup> ou a estados excitados tripleto superiores. Mais recentemente esta emissão de fosforescência com tempos de vida mais longos foi associada ao conteúdo de água em solventes hidroxílicos com grande capacidade para a formação de ligações hidrogênio<sup>16,17</sup>.

Contrastando com o grande número de informações disponíveis em estudos a baixa temperatura, pouco se sabe acerca da fotoquímica de 1-indanona (Ia) e de seu derivado  $\alpha,\alpha$ -dimetilado, IIa, assim como acerca de 1-benzociclanonas em geral. Dados da literatura indicam que a irradiação de uma solução alcoólica de Ia fornece como produto, inesperadamente, uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada,<sup>18</sup> tendo sido proposto para a formação deste produto o envolvimento do ânion enolato derivado de Ia. Por outro lado, 1-tetralona (Ib) forma o pinacol correspondente, a partir de seu estado excitado tripleto, com uma constante de velocidade de abstração de hidrogênio<sup>19</sup> de  $5,9 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Neste trabalho é mostrado um estudo extensivo da fotoquímica em solução, a temperatura ambiente, para as cetonas Ia-c e IIa-c usando tanto fotólise no estado estacionário quanto fotólise com pulso de laser de nano-segundo.


**PARTE EXPERIMENTAL**
**Materiais**

Benzeno (Aldrich), acetonitrila (Fisher), 2-propanol (J.T.Baker), tetracloreto de carbono (Aldrich), *n*-hexano (Aldrich) e cicloexano (BDH), todos grau espectroscópico, foram usados como recebidos. Metanol (Aldrich) foi seco por destilação em presença de magnésio e iodo.

Trietilamina (Eastman) foi seca sobre hidróxido de sódio e então destilada. 1,3-Cicloexadieno (Aldrich) foi destilado bulbo-a-bulbo imediatamente antes de sua utilização. *tert*-Butanol (Fisher) foi seco sobre hidreto de cálcio e então destilado.

1-Tetralona (Aldrich) e 1-benzosuberona (Aldrich) foram destiladas sob vácuo e, então, cromatografadas em sílica-gel, utilizando *n*-hexano como eluente. 1-Indanona (Aldrich) foi recristalizada de *n*-hexano.

2,2-Dimetil-1-indanona (IIa), 2,2-dimetil-1-tetralona (IIb) e 2,2-dimetil-1-benzosuberona (IIc) foram sintetizadas segundo procedimento descrito na literatura para a alquilação de cetonas na posição alfa<sup>20</sup> e apresentaram propriedades físicas e espectroscópicas de acordo com as estruturas propostas.

**Técnicas Gerais**

Os espectros de absorção no ultravioleta foram registrados em espectrofotômetro Hewlett-Packard 8951, dotado de conjunto de diodos.

Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando-se aparelho Digilab FTS-IMX, com transformada de Fourier, em filme líquido de tetracloreto de carbono.

Os espectros de emissão de fosforescência foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS-5, em solução de vidro rígido de éter etílico: *iso*-pentano:etanol 5:5:2 (v:v:v) (EPA), a 77 K.

As análises por cromatografia a gás foram realizadas utilizando cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 8320, com coluna capilar de sílica fundida BP1 de 12 metros. As análises por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) foram feitas em aparelho Hewlett-Packard 5995, possuindo coluna cromatográfica idêntica àquela descrita acima.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN <sup>1</sup>H) foram registrados em aparelho Varian XL-200 utilizando deuteroclorofórmio, perdeuteroacetona ou mistura de perdeuteroacetona/água deuterada como solvente.

### Estudo de Produtos e Determinações de Rendimento Quântico

Soluções contendo 50 mmoles de **IIa** em *terc*-butanol seco foram deaeradas com nitrogênio livre de oxigênio e irradiadas em reator Rayonet equipado com 9 lâmpadas de 3000 Å. Após a irradiação, a solução foi concentrada e o resíduo purificado por cromatografia preparativa em sílica-gel 60, em aparelho Chromatotron, utilizando *n*-hexano como eluente.

Dados de RMN <sup>1</sup>H e de EM para o produto obtido na irradiação acima, **IV**, estão listados a seguir:

Produto **IV**: RMN <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) - 1,64 (3H, s); 1,94 (3H, s); 6,56 (1H, s); 7,21-7,86 (4H, m); 10,18 (1H, s).

EM (m/z) - 160 (17%, M<sup>+</sup>); 145 (100%); 117 (26%); 115 (37%); 91 (18%), 63 (6%).

Quando a irradiação de **IIa** é realizada em mistura de *terc*-butanol/água, além de **IV** observa-se também a formação de **V**, conforme análise por CG-EM. Os dados de espectrometria de massas para **V** são mostrados a seguir:

Produto **V**: EM (m/z) - 178 (40%, M<sup>+</sup>); 161 (100%); 145 (15%); 143 (79%); 120 (56%); 119 (17%); 115 (11%); 91 (28%); 63 (2%); 57 (16%).

Utilizando-se metanol como solvente obtém-se como produtos principais **IV** e **VI**, sendo que esta última espécie apresenta os seguintes fragmentos quando analisada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas:

Produto **VI**: EM (m/z) -192 (64%, M<sup>+</sup>); 191 (50%); 161 (80%); 159 (28%); 145 (53%); 143 (87%); 134 (55%); 131 (26%); 128 (27%); 119 (100%); 115 (25%); 105 (15%); 91 (99%); 77 (17%); 65 (26%); 63 (10%); 51 (11%).

A irradiação de **IIc** em *terc*-butanol anidro foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento descrito para o caso anterior, tendo sido obtidos os seguintes dados por espectrometria de massas para os produtos formados, isto é **VII** e **VIII**.

Produto **VII**: EM (m/z) -188 (1%, M<sup>+</sup>); 170 (2%); 155 (6%); 145 (11%); 133 (2%); 132 (9%); 131 (12%); 130 (47%); 129 (6%); 128 (7%); 120 (54%); 119 (39%); 105 (2%); 104 (6%); 103 (4%); 91 (24%); 77 (8%); 69 (100%).

Produto **VIII**: EM (m/z) - 188 (9%, M<sup>+</sup>); 170 (28%); 155 (18%); 145 (36%); 133 (29%); 132 (59%); 131 (50%); 130 (64%); 129 (14%); 128 (16%); 121 (9%); 120 (100%); 119 (89%); 105 (33%); 104 (70%); 103 (28%); 91 (60%); 77 (33%); 69 (100%).

O rendimento quântico para a reação de **IIa** em *terc*-butanol anidro foi medido através da irradiação de soluções deaeradas desta cetona em reator Rayonet, utilizando a reação tipo II de Norrish de valerofenona como actinômetro<sup>21</sup>. Em benzeno, a irradiação desta cetona resulta na formação de acetofenona, através do desproporcionamento do birradical 1,4 produzido

pela abstração intramolecular de hidrogênio *gama*, com um rendimento quântico de 0,3.

A irradiação de **Ia-c** em 2-propanol, realizada nas mesmas condições descritas anteriormente, levou à formação dos produtos **XIVa-c**, respectivamente, os quais apresentaram os seguintes dados espectrométricos.

Produto **XIVa**: RMN <sup>1</sup>H(acetona deuterada) δ(ppm) - 1,83-1,90 (4H, m); 4,48 (1H, s, OH); 7,17-7,23 (4H, m). IV (CCl<sub>4</sub>) - ν<sub>OH</sub> (cm<sup>-1</sup>) - 3475 e 3400.

Produto **XIVb**: RMN <sup>1</sup>H(acetona deuterada) δ(ppm) - 1,37-1,58 (4H, m); 2,52-2,62 (2H, m); 4,62 (1H, s, OH); 6,86-7,30 (4H, m). IV (CCl<sub>4</sub>) - ν<sub>OH</sub> (cm<sup>-1</sup>) - 3542 e 3522.

Produto **XIVc**: RMN <sup>1</sup>H(acetona deuterada) δ(ppm) - 1,37-2,50 (8H, m); 3,90 (1H, s, OH); 6,86-7,30 (4H, m). IV (CCl<sub>4</sub>) - ν<sub>OH</sub> (cm<sup>-1</sup>) - 3525 e 3488.

### Fotólise com Pulso de Laser

Os estudos de fotólise de pulso foram efetuados com a utilização tanto de um laser de excímero Lumonics (308 nm, 4 ns, <40 mJ/pulso) como fonte de excitação<sup>22,23</sup>. As amostras estavam contidas em células de quartzo de 7x7 mm<sup>2</sup> e foram deaeradas pela passagem de nitrogênio isento de oxigênio. Nos experimentos envolvendo **IIa** e **IIc** as irradiações foram realizadas em sistema de fluxo, com a solução passando através de uma célula de 7x7 mm<sup>2</sup> de forma que cada pulso do laser atingisse uma porção da solução não fotolisada previamente. Os espectros dos transientes gerados foram registrados ponto-ponto com detecção convencional monocromador/fotomultiplicadora. Estudos de supressão com oxigênio foram realizados com um misturador de gases Matheson modelo 610, o qual permite a obtenção de misturas N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> em qualquer proporção. Todos os dados experimentais utilizando a técnica de fotólise com pulso de laser foram obtidos à temperatura ambiente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectro de Emissão de Fosforescência

O espectro de emissão de fosforescência para as cetonas **Ia-c** e **IIa-c** foi registrado a 77 K em vidro rígido de éter etílico:*iso*-pentano:álcool etílico (EPA) e, em todos os casos, observou-se uma resolução vibracional característica de cetonas aromáticas que apresentam estado excitado tripleto de energia mais baixa com caráter nπ\*<sup>24</sup>, com a energia tripleto apresentando valores próximos aqueles para alquil aril cetonas. A Figura 1 apresenta como espectro representativo da emissão de fosforescência das cetonas sob estudo aquele correspondente a 1-indanona (**Ia**), enquanto a Tabela I fornece dados de energia tripleto para estas cetonas, determinados a partir da banda 0-0 do espectro de fosforescência. Somente com o objetivo de comparação, são também mostrados nesta Tabela os valores para a banda 0-0 para a emissão de fosforescência do estado excitado tripleto de acetofenona, bem como da sua energia tripleto, em EPA<sup>25</sup>. É conhecido o fato de que a vibração por estiramento da carbonila (ν<sub>C=O</sub>) domina o espectro de emissão de fosforescência em cetonas, com a separação vibracional mostrada no espectro da Figura 1 correspondendo perfeitamente ao valor de ν<sub>C=O</sub>.

### Estudo de Produtos e Determinação de Rendimentos Quânticos

A irradiação (λ = 300 nm) de soluções 0,05 M de **Ia-c** e **IIb** em *terc*-butanol ou em metanol, ambos secos previamente sobre hidreto de cálcio ou com magnésio/iodo, respectivamente, mostraram que estas cetonas são fotoquimicamente estáveis. Em todos os casos somente o material de partida foi recuperado, mesmo após diversas horas de irradiação.

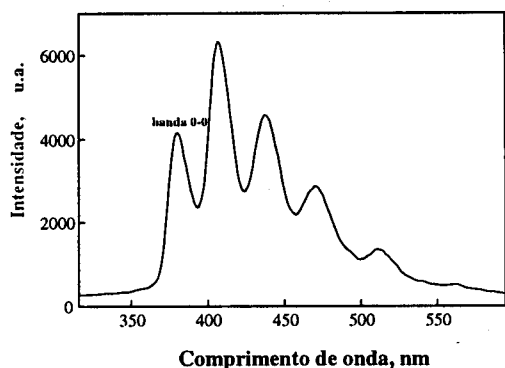


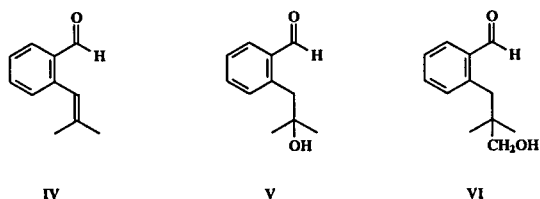
Figura 1. Espectro de emissão de fosforescência para 1-indanona (Ia) em EPA a 77K ( $\lambda_{exc}=300\text{nm}$ ).

Tabela 1. Dados de emissão de fosforescência para as cetonas Ia-c e IIa-c em EPA a 77 K.

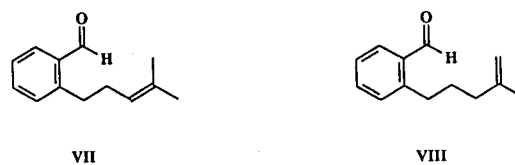
Cetona	Banda 0-0 (nm)	$E_T$ (kcal/mol)
Ia	380	75,2
Ib	395	72,5
Ic	395	72,5
IIa	385	74,2
IIb	395	72,5
IIc	399	71,6
acetofenona <sup>a</sup>	386	74,1

<sup>a</sup> ref. 25.

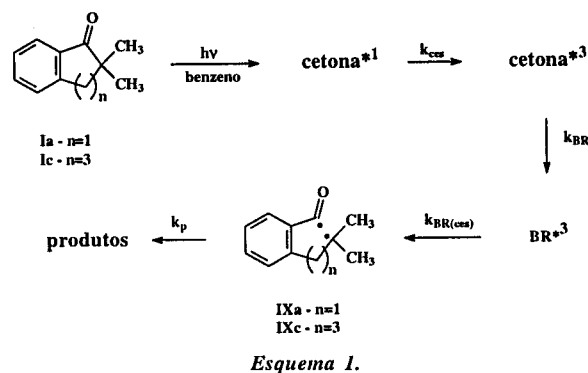
Por outro lado, a irradiação de  $\alpha,\alpha$ -dimetil-indanona (Ib), em *tert*-butanol anidro, forneceu como único produto o aldeído IV (solução irradiada até 50% de conversão) com rendimento quântico de  $0,14 \pm 0,01$ , enquanto que em *tert*-butanol aquoso, além de IV, forma-se também o produto V. Em metanol, a irradiação de Ia leva à formação de IV (31,3% de rendimento) e do produto de adição VI (22,3% de rendimento), bem como de uma mistura de outros produtos, responsáveis por cerca de 10% do rendimento total.



A fotoquímica de  $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzossuberona (IIc), de maneira similar à de IIa, leva à formação dos respectivos aldeídos substituídos na posição *orto* do anel aromático. A irradiação a 300 nm de uma solução desta cetona em *tert*-butanol anidro fornece, após 5 horas, dois produtos com razão 1:1 que, analisados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, mostraram tempos de retenção muito próximos (6,701 e 6,766 min) e espectros de massas muito semelhantes (em ambos os casos  $M^{+}=188$ ). A estes produtos foram atribuídas, tentativamente, as estruturas VII e VIII, uma vez que o baixo rendimento da irradiação não permitiu o seu isolamento. A razão 1:1 na distribuição de produtos VII e VIII está em completo acordo com o observado para sistemas semelhantes, tais como para o caso da fotólise de 6,6-dimetil-7,8,9,10-tetraidro-5(6H)-benzociclooctenona<sup>26</sup>.

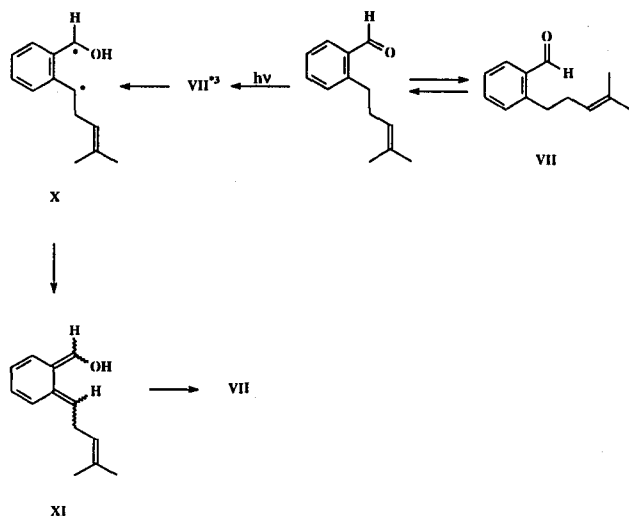


É bem conhecido o fato de que ciclanonas substituídas por grupos metila na posição 2 sofrem reação de clivagem alfa levando à formação de um birradical 1,n-alkil-acila<sup>27</sup>. Frequentemente o birradical formado decai através da competição entre recombinação ao reagente de partida ou desproporcionamento intramolecular. A formação de produtos deve envolver o birradical singlete IXa (para  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetil-1-indanona) ou IXc, (para  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetil-1-benzossuberona), formado a partir do cruzamento inter-sistemas do birradical tripleto gerado através da reação de clivagem alfa da cetona excitada. Neste caso observa-se um processo de desproporcionamento intramolecular, sendo a constante de velocidade de formação de produtos a partir do birradical singlete, isto é  $k_p$ , normalmente muito mais rápida do que a constante de velocidade de cruzamento inter-sistemas [ $k_{BR(ces)}$ ] (Esquema 1)<sup>28,29</sup>.



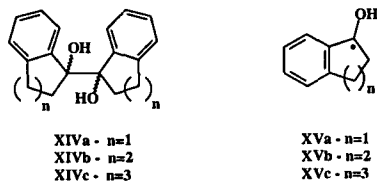
Surpreendentemente, a irradiação de IIc por tempos mais longos não levou a maiores conversões em produtos. Assim, conversões de cerca de 20% foram observadas após irradiação em benzeno por 5, 15, 30 ou 50 horas. Como visto acima, VII é formado tendo como precursores o estado excitado tripleto de IIc e o birradical IXc (Esquema 1). Excitação de VII acumulado no meio reacional leva a birradical X, equilibrado rotacionalmente, por abstração de hidrogênio intramolecular do hidrogênio benzílico, birradical este que decai à mistura diastereoisomérica de fotoenóis XI. Estes intermediários são formados de maneira eficiente a partir de cetonas ou aldeídos aromáticos contendo substituintes alquila na posição *orto*<sup>30-35</sup>. A regeneração do aldeído de partida VII passa-se via uma transferência sigmatrópica de hidrogênio 1,5, um processo térmico permitido por simetria (para os fotoenóis Z), ou por transferência de próton (para os fotoenóis E) (Esquema 2). Esquema similar aplica-se à formação do birradical XII e da mistura diastereoisomérica de fotoenóis XIII, derivados do aldeído VIII. Este mecanismo envolvendo fotoenóis explica a constância da percentagem de conversão de IIc a VII e VIII, a diferentes tempos, bem como a não formação de novos produtos, uma vez que o modo principal de desativação destas misturas de fotoenóis é a sua conversão ao aldeído de partida.

A irradiação das cetonas Ia-c em 2-propanol resultou em mistura dos pinacóis diastereoisoméricos XIVa-c, respectivamente, em rendimento quantitativo. Dados de espectroscopia no infravermelho e de RMN <sup>1</sup>H, assim como experimentos de troca com deutério por RMN <sup>1</sup>H, utilizando água deuterada, demonstraram inequivocamente a formação destes pinacóis. A sua formação deve envolver a dimerização dos radicais cetila



Esquema 2.

correspondentes **XVa-c**, resultantes da reação de abstração de hidrogênio por parte da cetona excitada (*vide infra*), um dos mais estudados processos fotoquímicos envolvendo carbonilas<sup>29</sup>. Nenhuma evidência espectroscópica foi encontrada que confirmasse a presença da cetona  $\alpha, \beta$ -insaturada previamente descrita na literatura na irradiação de 1-indanona (**Ia**) em presença de 2-propanol<sup>18</sup>.



### Fotólise com Pulso de Laser

Excitação com laser de excímero (308 nm) de soluções 0,01 M das cetonas **Ia-c** e **IIa-c**, em benzeno, produziu os estados excitados triplete correspondentes, os quais mostraram espectro de absorção triplete-triplete (T-T) muito semelhantes, com máximo de absorção em torno de 425 nm. A Figura 2 mostra o espectro de absorção T-T para 1-tetralona (**Ib**) enquanto a Figura 3 apresenta este tipo de espectro para  $\alpha, \alpha$ -dimetil-1-indanona (**IIa**). Por outro lado, os tempos de vida triplete para estas cetonas são dependentes da estrutura da cetona e do solvente empregado, variando de 62 ns ( $\alpha, \alpha$ -dimetil-1-indanona) a 5,5  $\mu$ s (1-benzossuberona) (Tabela 2).

Tabela 2. Tempo de vida para o estado excitado triplete das cetonas **Ia-c** e **IIa-c**, em benzeno, a temperatura ambiente.

Cetona	Tempo de Vida ( $\tau$ , ns)
<b>Ia</b>	150
<b>Ib</b>	2400
<b>Ic</b>	1100
<b>IIa</b>	62
<b>IIb</b>	1700
<b>IIc</b>	5500

Para os casos de **Ia-c** o decaimento do estado excitado triplete é dependente da concentração de cetona, o que indica

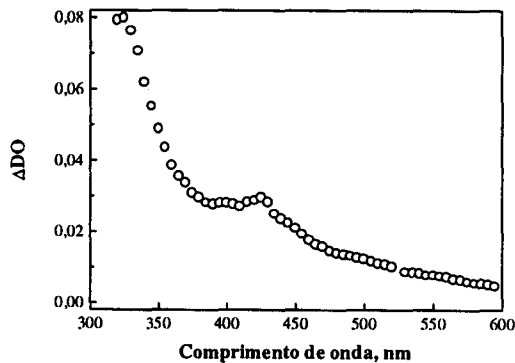


Figura 2. Espectro de absorção triplete-triplete para 1-tetralona (**Ib**), em benzeno, registrado logo após o disparo do laser.

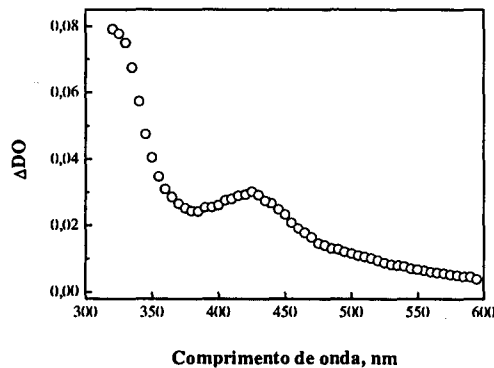


Figura 3. Espectro de absorção triplete-triplete para  $\alpha, \alpha$ -dimetil-1-indanona (**IIa**), em benzeno, registrado logo após o disparo do laser.

que a auto-supressão contribui sobremaneira para o decaimento destes transientes. A auto-supressão está normalmente associada a um processo de aniquilamento triplete-triplete e é um comportamento característico de alquil aril cetonas com tempo de vida longo<sup>22,29</sup>. A partir de um gráfico de [cetona] versus constante de velocidade de decaimento de pseudo 1<sup>a</sup> ordem é possível calcular-se a constante de velocidade de auto-supressão ( $k_{AS}$ ) utilizando-se a equação 1:

$$k_{obs} = k_0 + k_{AS}[\text{cetona}] \quad (1)$$

onde:  $k_{obs}$  = constante de velocidade para o decaimento do estado excitado triplete;  $k_0$  = constante de velocidade para o decaimento do estado excitado triplete a intensidade do laser zero (dose zero) e concentração zero e [cetona] = concentração molar da cetona.

A Tabela 3 mostra valores para  $k_{AS}$  e tempos de vida ( $k_0^{-1}$ ) extrapolados à intensidade zero do laser (dose zero) e à concentração zero para as cetonas **Ia-c**, em diversos solventes.

Estudos de supressão usando supressores triplete tais como 1,3-cicloexadieno ou oxigênio demonstraram a natureza triplete dos transientes citados acima e, em todos os casos, mediu-se constantes de velocidade de supressão tão rápidas quanto a velocidade de difusão. Neste caso, um gráfico de  $k_{obs}$  versus [supressor] (equação 2) fornece as constantes de velocidade de supressão para os tripletes correspondentes ( $k_S$ ).

$$k_{obs} = k_0 + k_S[\text{supressor}] \quad (2)$$

A determinação do espectro de absorção de transientes em escalas de tempo mais longas (~ 5,0  $\mu$ s após o disparo do pulso do laser) para  $\alpha, \alpha$ -dimetil-1-benzossuberona (**IIc**) em benzeno, em célula estática, resultou na formação de um transiente com máximo de absorção a 390 nm, o qual não foi afetado

**Tabela 3.** Constantes de velocidade de auto-supressão para as cetonas **Ia-c**, em diversos solventes, a temperatura ambiente.

Solvente	$k_{AS}(M^{-1}s^{-1})$			$k_0^{-1}(\mu s)$		
	Ia	Ib	Ic	Ia	Ib	Ic
benzeno	$7,0 \times 10^7$	$1,6 \times 10^7$	$7,0 \times 10^7$	0,21	4,9	5,5
acetonitrila	$2,1 \times 10^8$	$9,1 \times 10^7$	$2,8 \times 10^8$	0,77	0,6	5,3
$CCl_4$	—	$6,2 \times 10^6$	$1,9 \times 10^8$	-	1,1	2,9
<i>n</i> -hexano	—	$7,2 \times 10^6$	$1,2 \times 10^8$	-	1,2	2,3
metanol	$2,3 \times 10^8$	$1,1 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$	0,12	0,5	2,4

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos para a supressão do estado excitado triplete de **Ia-c** e de **IIa-c** (em unidades de  $M^{-1}s^{-1}$ ).

Supressor	Solvente	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc
1,3-CHD <sup>a</sup>	benzeno	$3,5 \times 10^9$	$2,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^9$	$3,6 \times 10^9$	$1,1 \times 10^9$	$4,6 \times 10^9$
TEA <sup>b</sup>	benzeno	$4,8 \times 10^9$	$2,8 \times 10^9$	$2,0 \times 10^9$	—	—	—
CH <sup>c</sup>	$CCl_4$	$1,6 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$	—	—	—	—
2-PrOH	$CCl_4$	$8,1 \times 10^6$	$8,6 \times 10^6$	$2,4 \times 10^6$	—	$1,6 \times 10^6$	—
O <sub>2</sub>	ACN	$9,1 \times 10^9$	$7,0 \times 10^9$	$4,4 \times 10^9$	$5,9 \times 10^9$	$4,7 \times 10^9$	$4,0 \times 10^9$

<sup>a</sup>1,3-cicloexadieno; <sup>b</sup>trietilamina; <sup>c</sup>cicloexano

pela adição de 1,3-cicloexadieno ou de oxigênio. Este transiente foi tentativamente associado à mistura de fotoenóis **XI** (e/ou **XIII**), resultante da abstração intramolecular do hidrogênio benzílico em **VII** (e/ou **VIII**) por parte da carbonila excitada. Estes produtos, por terem absorção no mesmo comprimento de onda que **IIc** e coeficiente de extinção molar próximo, devem competir com a cetona de partida pela radiação incidente, uma vez que a utilização de célula estática permite a acumulação de produtos em solução. Estes dados estão completamente de acordo com aqueles obtidos por fotólise no estado estacionário para **IIc** (*vide supra*).

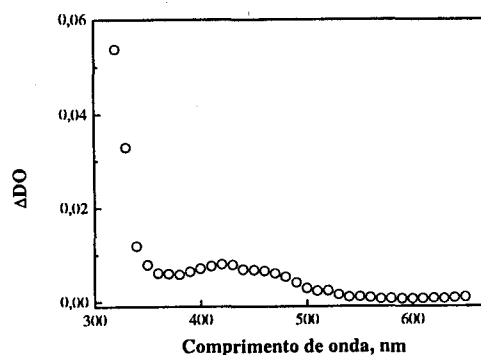
Medidas de constante de velocidade para a reação destas cetonas com doadores de hidrogênio tais como cicloexano e 2-propanol confirmaram a natureza  $n\pi^*$  do estado excitado triplete das cetonas **Ia-c** e **IIa-c** (Tabela 4). Como exemplo, uma cetona tipicamente  $n\pi^*$ , como benzofenona, apresenta constante de velocidade de reação com 2-propanol de  $3,2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ ,<sup>36</sup> enquanto que para cetonas  $\pi\pi^*$ ,  $k_{2\text{-propanol}} < 10^5 M^{-1}s^{-1}$ .<sup>37</sup> Em 2-propanol o decaimento das cetonas triplete **Ia-c** leva à formação dos radicais cetila correspondentes, **XVa-c**, que apresentam tempo de vida muito mais longo do que o do estado excitado triplete da cetona de origem (nos exemplos estudados  $\tau_{\text{radical cetila}} \gg 20 \mu s$ ), apesar de possuírem propriedades espectroscópicas semelhantes às dos estados excitados triplete das cetonas das quais são derivados. A Figura 4 mostra, como um espectro representativo, o do radical cetila derivado de 1-benzossuberona (**Ic**), o qual apresenta, da mesma forma que o espectro de absorção triplete-triplete da cetona correspondente, absorção máxima a 430 nm.

Os altos valores encontrados para a constante de velocidade de reação de **Ia-c** com trietilamina, em benzeno, próximos à constante de velocidade de difusão neste solvente (Tabela 4), claramente indicam que para estas cetonas a reação se passa por um mecanismo diferente daquele envolvido na reação com doadores de hidrogênio. Neste caso, pode-se propor um mecanismo que envolva a transferência inicial de um elétron, levando à formação do ânion radical da cetona e do cátion radical da amina, ambos não observados nas nossas condições experimentais.

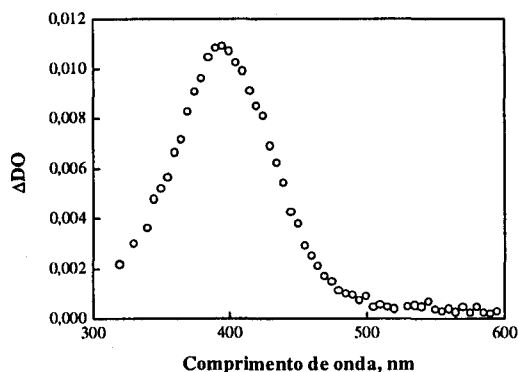
A Tabela 4 sumariza os parâmetros cinéticos para a supressão dos estados excitados triplete das cetonas **Ia-c** e **IIa-c**, tanto por supressores triplete quanto por espécies doadoras de hidrogênio.

## CONCLUSÃO

A fotoquímica das cetonas **Ia-c** e **IIa-c** é consequência da



**Figura 4.** Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da supressão de 1-benzossuberona (**Ic**) por 2-propanol e registrado 2  $\mu s$  após o pulso do laser



**Figura 5.** Espectro de absorção para o transiente obtido a partir da irradiação de 2,2-dimetil-1-benzossuberona, em benzeno, registrado 5,0  $\mu s$  após o pulso do laser.

natureza  $n\pi^*$  do seu estado excitado triplete, o que é demonstrado pelo seu espectro de emissão de fosforescência, bem como pelas constantes de velocidade de reação medidas para processos envolvendo transferência de hidrogênio e de elétrons. O tempo de vida do triplete destas cetonas é dependente tanto da natureza do solvente quanto da sua estrutura, com os derivados dimetilados **IIa** e **IIc** sofrendo facilmente reação de clivagem alfa, levando à formação dos correspondentes aldeídos aromáticos substituídos na posição *orto*.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro à realização deste trabalho. J.C.N.-F. agradece ao CNPq e ao Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) pelo auxílio concedido, que permitiu a visita científica à University of Ottawa.

## REFERÊNCIAS

1. Yang, N. C.; Murov, S.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4358.
2. Kanda, Y.; Stanislaus, J.; Lim, E. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5085.
3. Long, M. E.; Bergman, B.; Lim, E. C.; *Mol. Photochem.* **1970**, *2*, 341.
4. Case, W. A.; Kearns, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2175.
5. Chu, N. Y. C.; Kearns, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2619.
6. Long, M. E.; Lim, E. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *20*, 413.
7. Amrein, W.; Larson, I. M.; Schaffner, K.; *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2519.
8. Schaffner, K.; Amrein, W.; Larson, I. M.; *Isr. J. Chem.* **1975**, *14*, 48.
9. Sutter, G. W.; Wild, U. P.; Schaffner, K.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2358.
10. Sutter, G. W.; Wild, U. P.; Holzwarth, A. R.; *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 205.
11. Wagner, P. J.; May, M.; Hang, A.; *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 545.
12. Kanamaru, M.; Long, M. E.; Lim, E. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 1.
13. Chu, S. Y.; Goodman, L.; *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 232.
14. Tanimoto, Y.; Hirota, N.; Nagakura, S.; *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, *48*, 41.
15. Wismontski-Knittel, T.; Kilp, T.; *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 352.
16. Nagamura, T.; Nakayama, T.; Hamanoue, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 476.
17. Nagamura, T.; Otani, A.; Hamanoue, K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 855.
18. Bergman, F.; Hirshberg, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1429.
19. Nicodem, D. E.; *Cont. Cient. Tecn.* **1983**, 71.
20. Lissel, M.; Neumann, B.; Schmidt, S.; *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 263.
21. Wagner, P. J.; Kelso, P. A.; Kempainen, A. E.; McGrath, J. M.; Scott, H. N.; Zepp, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7500.
22. Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7747.
23. Scaiano, J. C.; Tanner, M.; Weir, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4396.
24. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978, p. 263.
25. Murov, S. L.; *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 33.
26. Closs, G. L.; Miller, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3586.
27. Netto-Ferreira, J. C.; Wintgens, V.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1991**, *57*, 153.
28. Small Jr., R. D.; Scaiano, J. C.; *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2126.
29. Scaiano, J. C.; Lissi, E. A.; Encinas, M. V.; *Rev. Chem. Intermed.* **1978**, *2*, 139.
30. Scaiano, J. C.; *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 252.
31. Johnston, L. J.; Scaiano, J. C.; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 521.
32. Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5800.
33. Scaiano, J. C.; Wintgens, V.; Netto-Ferreira, J.C.; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5905.
34. Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C.; *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1209.
35. Netto-Ferreira, J. C.; Wintgens, V.; Scaiano, J. C.; *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1565.
36. Netto-Ferreira, J. C.; Weir, D.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1989**, *48*, 345.