

ESTUDO DA REATIVIDADE DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE 1,4-DIAZA-9-FLUORENONAS FRENTE A DOADORES DE HIDROGÊNIO E DE ELÉTRON

Andreza A. C. Takaizumi, Frances R. Dos Santos, Mônica T. da Silva e José Carlos Netto-Ferreira*

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

Recebido em 20/8/08; aceito em 18/3/09; publicado na web em 10/8/09

THE REACTIVITY OF THE TRIPLET EXCITED STATE OF 1,4-DIAZA-9-FLUORENONES TOWARDS HYDROGEN AND ELECTRON DONORS. The effect of the introduction of nitrogen atoms upon the triplet excited state reactivity of 1,4-diaza-9-fluorenone (**1**) and 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenone (**2**), in acetonitrile, was investigated employing the nanosecond laser flash photolysis technique. The intersystem crossing quantum yield (ϕ_{ces}) for **1** and **2** was determined using 9-fluorenone as a secondary standard ($\phi_{ces} = 0.48$, in acetonitrile) and for both diazafluorenes a value of $\phi_{ces} = 0.28$ was found. Quenching rate constants ranged from $8.17 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2-propanol) to $1.02 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DABCO) for 1,4-diaza-9-fluorenone and from $6.95 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2-propanol) to $5.94 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DABCO) for 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenone, depending if the quenching process involves energy, hydrogen or electron transfer. A comparison between quenching rate constants for both diazafluorenes and the parent compound, *i.e.* 9-fluorenone, a ketone with lowest triple state of $\pi\pi^*$ configuration, lead to the conclusion that the reactive triplet excited state for 1,4-diaza-9-fluorenone and 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenone has $\pi\pi^*$ configuration.

Keywords: fluorenes; laser flash photolysis; triplet excited state.

INTRODUÇÃO

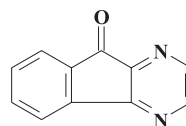
A fotofísica e a fotoquímica de piridil cetonas dependem tanto da posição do nitrogênio no anel quanto do solvente, com ambos os efeitos cooperando na determinação das propriedades do estado excitado destes compostos.¹⁻⁵ A posição do nitrogênio afeta a densidade de carga do carbono da carbonila e dos átomos de carbono do anel e, assim, determina não somente a característica do estado excitado triplete n,π^* da carbonila, mas também a possibilidade destas moléculas reagirem tanto no estado excitado singlete quanto no triplete. A alta reatividade observada em reações de abstração de hidrogênio para o triplete de diversas dipiridil cetonas, comparado a benzofenona, é consequência do efeito retirador de elétrons do átomo de nitrogênio.¹⁻⁵ Este comportamento foi observado para outras piridilcetonas, como piridilfenilcetona e seus derivados contendo substituintes polares.

Efeito semelhante pode ser observado quando se comparam as propriedades fotoquímicas de xantona e 1-aza-xantona. Xantona possui alta reatividade para o estado triplete n,π^* somente em meio apolar, como em alcanos. Por outro lado, em meio polar, hidrofílico ou não,⁶ ou em sistemas supramoleculares como micelas, ciclodextrinas ou zeólitas,⁷ xantona possui estado triplete de energia mais baixa com caráter π,π^* , o qual apresenta pouca tendência para abstrair hidrogênio. Em contraste, 1-aza-xantona apresenta estado excitado triplete com configuração n,π^* tanto em solvente polar quanto apolar, com a sua reatividade frente à reação de abstração de hidrogênio superando a de benzofenona em cerca de uma ordem de grandeza.^{8,9} Esta característica é provavelmente um reflexo da alta energia de excitação da 1-aza-xantona bem como do aumento da reatividade do seu estado excitado triplete pela presença do anel piridina.

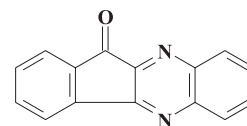
A fotofísica e a reatividade fotoquímica de fluorenona também dependem da polaridade do solvente,¹⁰⁻²¹ sendo que, neste caso, a característica do solvente vai afetar a posição relativa entre o estado excitado singlete de energia mais baixa (S_1) e estados excitados superiores, provavelmente T_3 . Assim, em solventes não polares, o singlete

S_1 tem configuração $n\pi^*$ e energia similar à de T_3 , o que resulta em baixo rendimento quântico de fluorescência e alto rendimento quântico de cruzamento entre sistemas. Por outro lado, em solventes polares, S_1 apresenta configuração $\pi\pi^*$ e a diferença de energia relativa a T_3 é significativamente aumentada. Além disso, solventes polares e hidrofílicos são capazes de promover um aumento considerável da conversão interna no estado excitado singlete,^{22,23} o que acarreta uma diminuição tanto da emissão de fluorescência quanto da formação do estado excitado triplete. Entretanto, é importante se ressaltar que, apesar da proximidade entre S_1 e T_3 em solventes não polares, a reatividade de fluorenona é sempre controlada pelo seu estado excitado triplete de energia mais baixa (T_1) que apresenta configuração $\pi\pi^*$.

Este trabalho tem como objetivo estudar a reatividade do estado excitado triplete de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e de 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**), em acetonitrila, frente a supressores que podem se comportar como doadores de hidrogênio, tais como 1,4-cicloexadieno, 2-propanol, tolueno ou fenol, ou de elétron como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), visando obter informações acerca do efeito da introdução de átomos de nitrogênio no anel aromático sobre a reatividade de 9-fluorenona.



1



2

PARTE EXPERIMENTAL

Sínteses: 1,4-Diaza-9-fluorenona (**1**)

Em um balão de 50 mL, ao qual foi acoplado um adaptador contendo cloreto de cálcio, usado como secante, foram colocados 0,50 g (2,8 mmoles) de ninidrina, 20 mL de ácido acético glacial e

*e-mail: jcnetto@ufrj.br

0,17 mL de etilenodiamina destilada, permanecendo a solução sob agitação com agitador magnético por 4 a 6 h, e resfriada com banho de gelo. Após este tempo, neutralizou-se a reação com solução aquosa de bicarbonato de sódio a 10% (p/v). Houve a formação de um precipitado negro que foi separado por filtração simples. A fase aquosa foi extraída com *n*-hexano destilado. A fase orgânica resultante da extração foi concentrada em rotavapor, formando-se um precipitado amarelo. Recristalização de metanol/água resultou em um produto com ponto de fusão 180-182 °C (rendimento de 62%).

RMN ¹H (δ ppm, CDCl₃): H2 8,52; H3 8,46; H5 e H6 7,70; H7 7,47; H8 7,85. RMN ¹³C (δ ppm, CDCl₃): C2 146; C3 144; C5 124,7; C6 136; C7 131,9; C8 121,4; C9 140,5; C10 133,6; C11 190; C12, C13 148. IV (pastilha de KBr, $\bar{\nu}$ cm⁻¹): 1729 ($\nu_{C=O}$). EM (*m/z*) M⁺: 182; 154 (M-28(CO)); 128; 76.

1,4-Diaza-9-benz[*b*]fluorenona (2)

Foi empregado um procedimento similar ao descrito acima, sendo que, neste caso, empregou-se *orto*-fenilenodiamina. Recristalização de metanol/água resultou em um produto com ponto de fusão 218-220 °C (literatura²⁴ 218-219 °C), com rendimento de 52%.

RMN ¹H (δ ppm, CDCl₃): H5, H15 e H16 7,70; H6 7,85; H7 7,50; H8 8,20; H14 e H17. 8,10. RMN ¹³C (δ ppm, CDCl₃): C2 e C13 149,0; C3 142,5; C5 e C8 122,4; C6 131,4; C7 132,3; C9 142,9; C10 141,4; C11 190,0; C12 156,2; C14 e C17 136,7; C15 e C16 130,1. IV (pastilha de KBr, $\bar{\nu}$ cm⁻¹): 1729 ($\nu_{C=O}$). EM (*m/z*): M⁺: 232; 204 (M-28(CO)); 178.

Materiais

Benzeno e acetonitrila, grau espectroscópico da Aldrich Chemical Co., foram usados como recebidos. Tolueno, 2-propanol e fenol foram adquiridos da Merck e usados como recebidos. 9-Fluorenona, β-caroteno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), *trans*-estilbeno e *cis*-estilbeno foram adquiridos da Aldrich e usados como recebidos. 1,4-cicloexadieno e 1,3-cicloexadieno (Aldrich) foram destilados bulbo-a-bulbo, a pressão reduzida, antes da sua utilização.

Técnicas gerais

As análises por cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massas foram realizadas em equipamento da Hewlett-Packard modelo 5970/5890 empregando uma coluna HP-54 de 50 m da J & L. Os espectros de massas dos picos principais dos cromatogramas foram obtidos por impacto de elétrons com o espectrômetro operando a 70 eV.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos empregando um espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 1420, usando pastilha de KBr. Os valores de absorção foram medidos em unidades de números de onda (cm⁻¹) e os espectros calibrados com filme de poliestireno de 0,5 mm de espessura, utilizando a absorção em 1601 cm⁻¹ como referência.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram obtidos em equipamento Bruker AC 200 (¹H: 200 MHz; ¹³C: 50.3 MHz) em CDCl₃ e usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

Os espectros na região do UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 4E.

As medidas dos pontos de fusão foram realizadas em aparelho Melt-Temp II, Laboratory Devices, USA, 110 V e os pontos de fusão não foram corrigidos.

Fotólise por pulso de laser

Os experimentos de fotólise por pulso de laser foram realizados em um instrumento analítico da Edinburgh modelo LP900. As

amostras foram colocadas em cela de quartzo de 10 x 10 mm, tendo sido deaeradas com N₂ livre de oxigênio por 20 min e irradiadas com um laser Surelite Nd/YAG, usando-se o terceiro harmônico (λ = 355 nm, ~5 ns, ≥40 mJ/pulso). Para a obtenção dos espectros de absorção triplete-triplete para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**), assim como na determinação do rendimento quântico de cruzamento entre sistemas para **1** e **2** (ver abaixo), foi empregado um laser de excímero da Lumonics TE-860-2 (λ = 308 nm, ~5 ns, ≥80 mJ/pulso) com o sistema empregado tendo sido descrito anteriormente.⁶ A concentração das diazafluorenonas em todos os experimentos foi escolhida de modo a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de ~0,5, à exceção das determinações do rendimento quântico de cruzamento entre sistemas quando foram preparadas soluções para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**), 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**) e 9-fluorenona (**3**) apresentando absorvância exatamente de 0,225 (ver abaixo).

Os experimentos de supressão foram realizados a partir de soluções estoque do supressor, de modo que somente fosse necessário adicionar volumes da ordem de microlitro à célula para se obter concentrações adequadas do supressor. Todos os experimentos foram realizados empregando-se benzeno como solvente, a não ser que o emprego de qualquer outro solvente esteja assinalado no texto. As constantes de velocidade para a reação do triplete de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**), 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona e fluorenona (**3**) em presença dos diferentes supressores empregados neste trabalho foram obtidas a partir de gráficos de Stern-Volmer,²⁵ segundo a Equação 1.

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

onde k_{obs} é a constante de velocidade observada experimentalmente, k_0 é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na ausência de supressor; k_q é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na presença do supressor e $[Q]$ é a concentração do supressor em mol L⁻¹.

Em presença de qualquer dos supressores empregados neste trabalho, o decaimento do estado excitado triplete de **1-3** seguiu uma cinética de pseudoprimeira ordem.

O rendimento quântico de cruzamento entre sistemas para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**), em acetonitrila, foi calculado por comparação com o de fluorenona (**3**). Assim, amostras de **1-3**, com absorvância a 308 nm exatamente de 0,225 em cada caso, foram excitadas com o laser de excímero da Lumonics, com a energia do laser sendo atenuada pela utilização de filtros de densidade neutra de transmitância com valores de T = 10, 40, 50, 63,1, 79,4 e 100%. A inclinação do gráfico foi obtida a partir dos valores da energia do pulso do laser (% de transmitância dos filtros de densidade neutra) versus densidade óptica máxima (absorvância máxima) para **1-3**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização espectroscópica do estado excitado triplete de **1** e **2**

A fotólise por pulso de laser (λ_{exc} = 308 nm) de uma solução de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**), em acetonitrila, levou à formação de um transiente com máximos de absorção a 325, 370 e 470 nm (Figura 1). Este transiente decai com cinética de primeira ordem, com uma forte contribuição de um decaimento de 2^a. ordem, apresentando tempo de vida de 4,0 μs (Figura 1, inserção). Esta contribuição do decaimento de 2^a. ordem em cetonas aromáticas triplete está normalmente associada a processos de desativação por aniquilação triplete-triplete.²⁶ Por outro lado, o transiente gerado na excitação a 308 nm de 1,4-diaza-9-benz[*b*]

fluorenona (**2**) em acetonitrila apresenta absorções máximas a 320 e 420 nm (Figura 2) e tempo de vida de 2,5 μ s, com o decaimento seguindo uma cinética mista de 1.^a e 2.^a ordem, como no caso anterior (Figura 2, inserção).

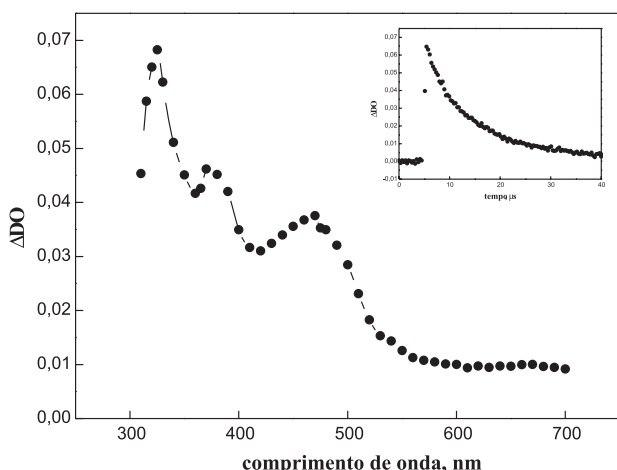


Figura 1. Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da excitação (308 nm) de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) em acetonitrila. Inserção: decaimento do triplete monitorado a 330 nm

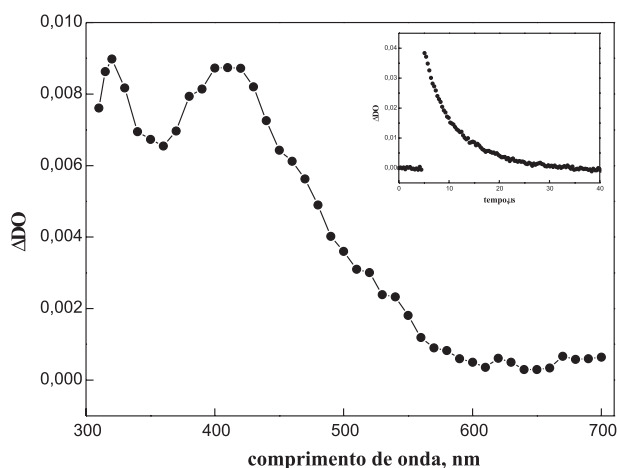


Figura 2. Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da excitação (308 nm) de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de 1,4-diaza-9-benz[b]fluorenona (**2**) em acetonitrila. Inserção: decaimento do triplete monitorado a 420 nm

A supressão destes transientes por 1,3-cicloexadieno ($E_T = 52,4$ kcal mol⁻¹),²⁷ em acetonitrila, resultou na obtenção de constantes de velocidade de $2,9 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ para **1** e de $5,9 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹ para **2** (Tabela 1). Estes valores, abaixo da constante de velocidade de difusão em acetonitrila ($1,0 \times 10^{10}$ L mol⁻¹ s⁻¹),²⁷ claramente indicam que a energia do estado excitado triplete para ambas as diazafluorenas é menor do que $E_T = 52,4$ kcal mol⁻¹. Comportamento similar foi observado quando se empregou *cis*-estilbeno ($E_T = 54,3$ kcal mol⁻¹)²⁷ ou *trans*-estilbeno ($E_T = 49,3$ kcal mol⁻¹)²⁷ como supressores (Tabela 1). A partir destes resultados, pode-se concluir que o estado excitado triplete, tanto para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) quanto para 1,4-diaza-9-benz[b]fluorenona (**2**), tem energia abaixo de 49 kcal mol⁻¹, o que está de acordo com dados da literatura para 9-fluorenona, para a qual foi medida uma energia triplete de 50 kcal mol⁻¹, em acetonitrila, empregando espectroscopia fotoacústica.²⁰

O caráter triplete dos transientes mostrados nas Figuras 1 e 2

foi confirmado por estudos de supressão empregando-se β -caroteno ($E_T = 19,0$ kcal mol⁻¹; $\phi_{ces} = 0$; $\lambda_{max\ triplete} = 520$ nm).²⁸⁻³⁰ Para ambos os transientes a constante de velocidade de supressão observada correspondeu à constante de velocidade de difusão, tendo sido observada nos dois casos a formação do triplete de β -caroteno, resultante de um processo de transferência de energia triplete-triplete.

Determinação do rendimento quântico de cruzamento entre sistemas (ϕ_{ces}) para **1** e **2**

Na técnica de fotólise por pulso de laser a concentração de tripletes formada após o pulso é uma função complexa da concentração do soluto, energia de excitação e forma e duração do pulso. Além disso, a competição da absorção por variações da concentração do triplete durante o pulso de excitação, efeitos na variação do passo ótico e a possibilidade de processos multifotônicos devem ser considerados.³¹ Estas complicações desaparecem quando se emprega baixa concentração de amostra e baixa energia para o pulso. Nestas condições, a concentração inicial de tripletes (ΔDO_0), medida no tempo zero após o disparo do laser, apresenta uma dependência linear com a energia do pulso de excitação (E). Assim, a inclinação de um gráfico de ΔDO_0 versus E é proporcional ao rendimento quântico de cruzamento entre sistemas (ϕ_{ces}) desde que a diferença entre os coeficientes de absorção molar para o estado fundamental e para o estado excitado triplete ($\epsilon_G - \epsilon_T$) permaneça constante, as soluções tenham exatamente a mesma absorvância no comprimento de onda de excitação e, finalmente, que sejam conhecidos os coeficientes de extinção molar para o estado excitado triplete tanto para o padrão (ϵ_T 9-fluorenona) quanto para o composto que se quer determinar (ϵ_T 1,4-diaza-9-fluorenona). Entretanto, para o caso de compostos nos quais haja uma grande similaridade entre as características dos orbitais para padrão e desconhecido, pode-se aceitar como aproximação razoável que ϵ_T 9-fluorenona = ϵ_T 1,4-diaza-9-fluorenona.³²

Empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser, com excitação a 308 nm, o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas para as diazafluorenas **1** e **2** foi calculado utilizando-se filtros de densidade neutra (NDF) com diferentes valores de transmitância, e utilizando como padrão o valor do $\phi = 0,48$ para 9-fluorenona (**3**),³³ em acetonitrila. Assim gráficos de ΔDO_0 versus % T foram lineares para **1-3** e, a partir da inclinação das retas obtidas, conforme exemplificado na Figura 3 para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**), e empregando-se a Equação 2, foram obtidos os valores de ϕ_{ces} para **1** e **2**.

$$\frac{\text{inclinação da reta para a 1,4-diazafluorenona}}{\text{inclinação da reta para fluorenona}} = \frac{\phi_{ces, 1,4-diazafluorenona}}{\phi_{ces, fluorenona}} \quad (2)$$

Para ambas as 1,4-diazafluorenas encontrou-se o valor de 0,28 para o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas, valor inferior ao de 9-fluorenona ($\phi_{ces} = 0,48$). Este menor valor para as diazafluorenas, quando comparado à 9-fluorenona, pode ser justificado pela mudança na densidade de carga do carbono da carbonila e dos átomos de carbono do anel aromático causada pela presença dos átomos de nitrogênio em ambos os anéis aromáticos.³²

A reatividade do estado excitado triplete de **1** e **2**

As constantes de velocidade de supressão do estado excitado triplete das diazafluorenas **1** e **2** por 1,4-cicloexadieno, um excelente doador de hidrogênio,³⁴ (para **1**, $k_q = 2,0 \times 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹; para **2**, $k_q = 1,0 \times 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹) (Tabela 1) apresentam valores comparáveis aos de cetonas de configuração $\pi\pi^*$ para o seu estado excitado triplete de energia mais baixa.³⁵ Neste, e em todos os outros casos (ver abaixo), as constantes de velocidade de supressão foram compara-

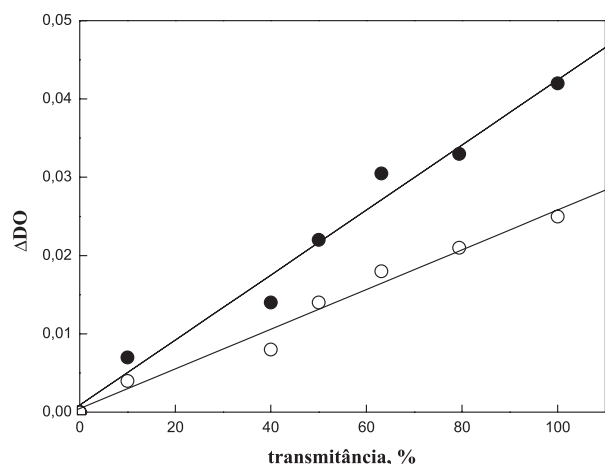


Figura 3. Gráfico representativo para a variação da diferença de densidade ótica versus transmitância para 1,4-diaza-9-fluorenona (□) e fluorenona (●) e, em acetonitrila ($\lambda_{exc} = 308$ nm)

das às de 9-fluorenona, reconhecidamente de configuração triplete $\pi\pi^*$.¹⁸ Para esta cetona foi obtida uma constante de velocidade de supressão por 1,4-cicloexadieno de $1,0 \times 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹.

O espectro de absorção de transientes para **1**, em solução contendo uma mistura de acetonitrila:1,4-cicloexadieno (1:1), e registrado 32 μ s após o pulso do laser, tempo após o qual todo o estado excitado triplete já decaiu ao estado fundamental, mostrou a presença de uma banda com máximo a 430 nm (Figura 4). Para **2**, nas mesmas condições, observou-se a formação de um transiente com $\lambda_{max} = 420$ nm. Estes transientes podem ser associados aos radicais cetila derivados de **1** e **2**, respectivamente, e formados através de uma reação de abstração de hidrogênio intermolecular, conforme mostrado no Esquema 1, tomando como exemplo 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) (Esquema 1).

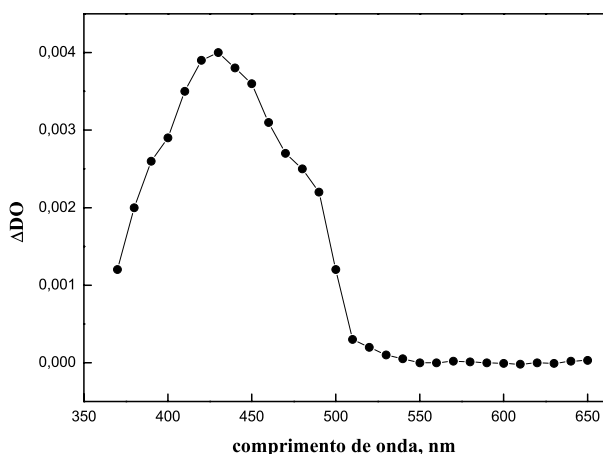
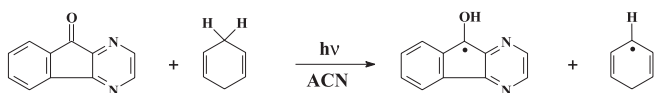


Figura 4. Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da excitação (355 nm) de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) em acetonitrila contendo 2 mol L⁻¹ de 1,4-cicloexadieno e registrado 30 μ s após o pulso do laser



Esquema 1

Resultados semelhantes foram observados quando se usou como supressor tanto 2-propanol como tolueno. As constantes de velocidade de supressão para ambas as diazafluorenonas **1** e **2**, quando em presença destes supressores, mostraram valores da ordem de $\sim 10^5$ L mol⁻¹ s⁻¹ (Tabela 1), tendo-se observado a formação, em todos os casos, dos radicais cetila correspondentes derivados tanto de **1** ($\lambda_{max} = 430$ nm) quanto de **2** ($\lambda_{max} = 420$ nm).

A Figura 5 mostra o espectro de absorção de transientes obtido após a excitação a 355 nm de uma solução contendo 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e 5×10^{-3} mol L⁻¹ fenol. A banda de absorção observada a 410 nm corresponde ao radical fenoxila,³⁶ enquanto a absorção a 430 corresponde ao radical cetila derivado de **1**. A irradiação de 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**), nas mesmas condições, resultou em um espectro com máximos de absorção a 410 nm (radical fenoxila) e 420 nm (radical cetila derivado de **2**). A formação destes transientes é resultante de um processo de abstração de hidrogênio intermolecular do fenol por parte do estado excitado triplete de **1** ou de **2**.

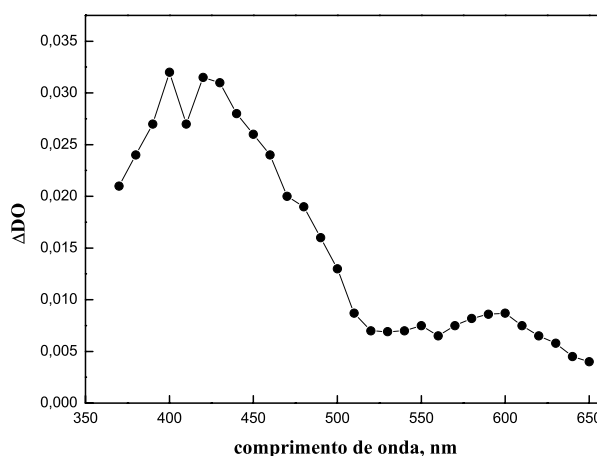


Figura 5. Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da excitação (355 nm) de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) em acetonitrila contendo 5×10^{-3} mol L⁻¹ de fenol e registrado 2 μ s após o pulso do laser

Comparando-se as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio do fenol por 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) ($6,2 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹) e 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**) ($9,1 \times 10^7$ L mol⁻¹ s⁻¹) (Tabela 1), percebe-se claramente que estas constantes de velocidade são pelo menos duas ordens de grandeza maiores do que aquelas observados para os outros doadores de hidrogênio empregados neste trabalho, isto é 1,4-cicloexadieno, 2-propanol ou tolueno. Este comportamento é consequência da menor energia de dissociação da ligação O-H do fenol quando comparada à energia de dissociação para a ligação C-H para os doadores de hidrogênio citados acima, bem como um menor potencial de oxidação para o fenol.³⁷ Assim, o mecanismo sugerido no processo de abstração de hidrogênio fenólico por carbonilas triplete deve envolver a formação inicial de um exciplexo triplete, seguida por uma transferência acoplada de elétron/próton, levando finalmente aos produtos finais, ou seja, o par de radicais fenoxila/cetila (Esquema 2).³⁸⁻⁴⁷

Supressores nos quais o processo de desativação do estado excitado triplete se passa através um processo de transferência de elétron, como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) suprimem de maneira eficiente tanto o triplete de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) ($k_q = 1,2 \times 10^{10}$ L mol⁻¹ s⁻¹) quanto o de 1,4-diaza-benz[*b*]-9-fluorenona (**2**) ($k_q = 5,5 \times 10^9$ L mol⁻¹ s⁻¹) (Tabela 1). Em ambos os casos estudos espectroscópicos empregando a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo revelaram a formação de novos transientes, os quais foram associados aos respectivos ânions radicais derivados de **1** e **2** (Esquema 3). A

Tabela 1. Constantes de velocidade de supressão para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**), 1,4-diaza benz[*b*]-9-fluorenona (**2**) e 9-fluorenona (**3**) em acetoneitrila^a

Supressor	$k_q/L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$		
	1,4-diaza-9-fluorenona (1)	1,4-diaza-9-benz[<i>b</i>]fluorenona (2)	9-fluorenona (3)
1,3-cicloexadieno	$2,9 \times 10^9$	$5,4 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$
<i>cis</i> -estilbeno	$3,6 \times 10^9$	$5,2 \times 10^9$	$4,0 \times 10^9$
<i>trans</i> -estilbeno	$3,7 \times 10^9$	$4,7 \times 10^9$	$2,2 \times 10^9$
1,4-cicloexadieno	$2,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$
2-propanol	$8,2 \times 10^4$	$6,9 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$
tolueno	$1,8 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,7 \times 10^5$
fenol	$6,2 \times 10^7$	$9,1 \times 10^7$	$5,0 \times 10^7$
DABCO	$1,2 \times 10^{10}$	$5,9 \times 10^9$	$5,3 \times 10^{10}$

Erro estimado em $\pm 10\%$

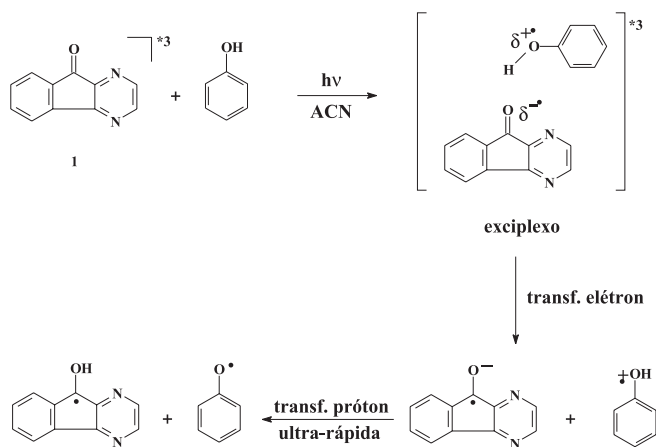
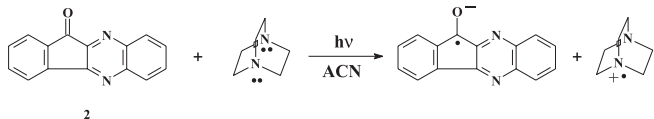
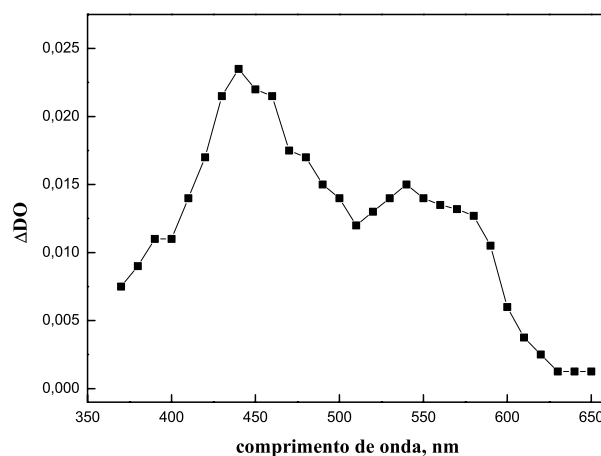
**Esquema 2****Esquema 3**

Figura 6 mostra um espectro representativo para a formação do ânion radical derivado de 1,4-diaza-benz[*b*]-9-fluorenona (**2**), o qual mostra absorções máximas a 440 e 540 nm. Por outro lado, a espectroscopia de transientes mostrou que a fotólise de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) em presença de DABCO, em acetoneitrila, resultou na formação do ânion radical correspondente, o qual apresenta absorções máximas a 460 e a 540 nm.

CONCLUSÃO

Estudos por fotólise por pulso de laser indicaram que a excitação de 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**), em acetoneitrila, leva à formação dos estados excitados triplete correspondentes, que têm máximo de absorção na região de 320 a 470 nm e tempo de vida da ordem de microssegundo, com o rendimento quântico de cruzamento entre sistemas tanto para **1** quanto para **2**, medido utilizando-se 9-fluorenona como padrão secundário, apresentando um valor de 0,28. A constante de velocidade de

**Figura 6.** Espectro de absorção para o transiente gerado a partir da excitação (355 nm) de 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**) em acetoneitrila contendo $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DABCO e registrado 2 μs após o pulso do laser

supressão por transferência de energia para 1,4-diaza-9-fluorenona (**1**) e 1,4-diaza-9-benz[*b*]fluorenona (**2**) e empregando-se 1,3-cicloexadieno, *cis*-estilbeno e *trans*-estilbeno é menor do que a constante de velocidade de difusão, o que nos permite estimar que a energia triplete para estas cetonas é inferior a 50 kcal mol⁻¹. O triplete de **1** e de **2** é eficientemente suprimido por supressores doadores de elétrons como DABCO ($k_q \sim 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e por fenol. Entretanto, supressores nos quais o processo primário corresponde à transferência de hidrogênio, tais como 1,4-cicloexadieno, 2-propanol e tolueno, suprimem ineficientemente estes tripletes, o que é característico da fotoquímica de cetonas dominadas por um estado excitado triplete de configuração $\pi\pi^*$.

AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ). A. A. C. Takaizumi e M. T. da Silva agradecem à Fundação Coordenação para o Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e J. C. Netto-Ferreira ao CNPq pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Wagner, P. J.; Capen, G.; *Mol. Photochem.* **1969**, *1*, 173.
2. Elisei, F.; Favaro, G.; Ortica, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 279.
3. Romani, A.; Elisei, F.; Masetti, F.; Favaro, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2147.
4. Favaro, G.; Masetti, F.; Romani, A.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1990**, *53*, 41.
5. Elisei, F.; Favaro, G.; Romani, A.; *Chem. Phys.* **1990**, *144*, 107.
6. Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7747.
7. Bohne, C.; Barra, M. C.; Boch, R.; Abuin, E.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *65*, 249.
8. Scaiano, J. C.; Weldon, D.; Pliva, C. N.; Martínez, L. J.; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 6898.
9. Martínez, L. J.; Scaiano, J. C.; *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 203.
10. Kuboyama, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1540.
11. Yoshihara, K.; Kearns, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1991.
12. Guttenplan, J. B.; Cohen, S. G.; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2125.
13. Caldwell, R. A.; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2121.
14. Davis, G. A.; Carapelucci, P. A.; Szoc, K.; Gresser, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2264.
15. Caldwell, R. A.; Gajewski, R. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 532.
16. Kobayashi, T.; Nagakura, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 429.
17. Andrews, J.; Deroulede, A.; Linschitz, H.; *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2304.
18. Biczók, L.; Bérces, T.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3842.
19. Biczók, L.; Bérces, T.; Linschitz, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11072.
20. Murphy, R. S.; Moorlag, C. P.; Green, W. H.; Bohne, C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *110*, 127.
21. Biczók, L.; Bérces, T.; Inoue, H.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3837.
22. Fujii, T.; Sano, M.; Mishima, S.; Hiratsuka, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1833.
23. Biczók, L.; Bérces, T.; Linschitz, H.; *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.* **1994**, *18*, 237.
24. Ruheman, S.; *J. Chem. Soc.* **1910**, 1449.
25. Stern, O.; Volmer, M.; *Physik. Z* **1919**, *20*, 183.
26. Gilbert, A.; Bagott, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
27. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.
28. Bensasson, R.; Land, E. J.; Mavdinas, B.; *Photochem. Photobiol.* **1976**, *23*, 189.
29. Kumar, C. V.; Chattopadhyay Das, P. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5143.
30. Santos, F. R.; Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 897.
31. Fisher, M. M.; Veyret, B.; Weiss, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 60.
32. Elisei, F.; Favaro, G.; Romani, A.; *Chem. Phys.* **1990**, *144*, 107.
33. Andrews, J.; Deroulede, A.; Linschitz, H.; *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2304.
34. Scaiano, J. C.; Encinas, M. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6393.
35. Jovanovic, S. V.; Morris, D. G.; Pliva, C. N.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *107*, 153.
36. Das, P. K.; Encinas, M. V.; Steenken, S.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4162.
37. Das, P. K.; Encinas, M. V.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4154.
38. Turro, N. J.; Engel, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7113.
39. Biczók, L.; Bérces, T.; Linschitz, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11071.
40. Leigh, W. J.; Lathioor, E. C.; St Pierre, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12339.
41. Miranda, M. A.; Lahoz, A. F.; Boscá, F.; Metni, M. R.; Abdelouahab, F. B.; Pérez-Prieto, J.; *Chem. Commun.* **2000**, 2257.
42. Miranda, M. A.; Lahoz, A.; Martínez-Mañez, R.; Boscá, F.; Castell, J. V.; Pérez-Prieto, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11569.
43. de Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *116*, 203.
44. Serra, A. C. S.; de Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 481.
45. Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *162*, 225.
46. de Lucas, N. C.; Correa, R. J.; Albuquerque, A. C. C.; Firme, C. L.; Garden, S. J.; Bertoti, A. R.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1117.
47. Lathioor, E. C.; Leigh, W. J.; *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 291.