

04. **Tese :** "Fotoquímica de Compostos Di- e Tricarbonilados Vicinais Cíclicos em Presença de Olefinas".

Autor (a): Mônica Teixeira da Silva

Orientador (a): Prof. José Carlos Netto Ferreira

Data da Defesa: 30/07/99

Resumo: Foram feitos estudos espectroscópicos, cinéticos e de produtos de compostos di- e tricarbonilados vicinais cíclicos, tais como: acenaftenoquinona (6), aceantrenoquinona (35), 1,2,3-indanotriona (18), 5-metoxi-1,2,3-indanotriona (22), 1H-benz[f]-1,2,3-indanotriona (23), aloxan (14) e ácido deidroascórbico (36), em presença de olefinas. A supressão do triplete de 6, 35, 18, 22 e 23 por olefinas em solução foi medida por fotólise com pulso de laser. Os supressores estudados incluem alquenos cíclicos e acíclicos, dienos conjugados e isolados, e éteres enólicos. Para o triplete de 6 as constantes de velocidade de supressão (k_q) variam entre $2,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ (para o 1,5-hexadieno) e $6,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ (para o 2,3-dimetil-2-buteno). Um gráfico do $\log k_q$ versus os potenciais de ionização das olefinas foi linear ($r=0,98$) com uma inclinação de $-2,1/\text{eV}$. Por outro lado, as constantes de velocidade de supressão de 35 por olefinas é extremamente baixa ($<10^5 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$), o que está de acordo com a natureza pp^* do estado excitado. O estado excitado das tricetonas 18, 22 e 23 é suprimido por olefinas, entretanto com constantes de velocidade menores do que aquelas encontradas para supressão do triplete de 6. A fotólise no estado estacionário de 6 em presença de olefinas levou apenas à formação de produtos de fotocicloadição $[2+2]$ e $[4+2]$. Entretanto, para as tricetonas 18 e 14, as olefinas contendo hidrogênio alílico levaram à produtos derivados do processo de fotocicloadição $[2+2]$ e $[4+2]$ e da abstração de hidrogênio alílico. Em todos os casos, os efeitos estéricos e eletrônicos são responsáveis pela distribuição dos produtos.