

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE
JANEIRO
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA**

**ESTUDO FOTOQUÍMICO POR FOTÓLISE POR PULSO DE
LASER EM NANOSSEGUNDO DE TIOXANTONA**

Janaina de Faria Rodrigues

Sob a orientação dos Professores

José Carlos Netto Ferreira e

Francisco de Assis da Silva

**Dissertação submetida como requisito para
a obtenção do grau de Mestre em Ciências**

Seropédica

2005

**ESTUDO FOTOQUÍMICO POR FOTÓLISE POR PULSO DE
LASER EM NANOSSEGUNDO DE TIOXANTONA**

Janaina de Faria Rodrigues

2005

541.35

R696e

T

Rodrigues, Janaína de Faria, 1979-
Estudo fotoquímico por fotólise
por pulso de laser em nanossegundo
de tioxantona / Janaína de Faria
Rodrigues. - 2005.
84f. : il.

Orientador: José Carlos Netto
Ferreira.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Instituto de Ciências
Exatas.

Bibliografia: f. 80-84.

1. Fotoquímica - Teses. 2.
Xantona - teses. I. Ferreira, José
Carlos Netto, 1947-. II.
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Instituto de Ciências
Exatas. III. Título.

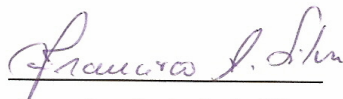
Bibliotecário: _____

Data: ___/___/___

**ESTUDO FOTOQUÍMICO POR FOTÓLISE POR PULSO DE
LASER EM NANOSSEGUNDO DE TIOXANTONA**

Janaina de Faria Rodrigues

Aprovada em: 19/08/2005.



Francisco de Assis da Silva

(presidente da banca examinadora)

DEQUIM-UFRRJ



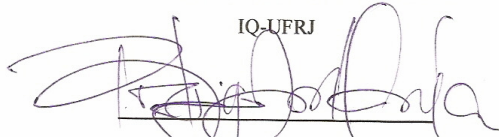
Aurélio Baird Buarque Ferreira

DEQUIM-UFRRJ



Nanci Câmara de Lucas Garden

IQ-UFRJ



Rodrigo José Corrêa

IQ-UFRJ (suplente)

“Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus. Todas as coisas que Deus fez são boas, a seu tempo. Ele pôs, além disso, no seu coração, a duração inteira, sem que ninguém possa compreender a obra divina de um extremo ao outro. Assim eu concluí que nada é melhor para o homem do que alegrar-se e procurar o bem-estar durante a vida; e que comer, beber e gozar do fruto de seu trabalho é um dom de Deus. Reconheci que tudo o que Deus fez subsistirá sempre, sem que se possa ajuntar nada, nem nada suprimir. Aquilo que é existia, e aquilo que há de ser, já existiu; Deus chama de novo o que passou”.

(Ecle. 3, 1. 11-13. 15)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Prof^o José Carlos Netto Ferreira pela orientação, paciência, compreensão, confiança e amizade que tornaram possível à realização desta tese.

Ao meu co-orientador e amigo Prof^o Francisco de Assis da Silva por tudo, por ter sido mais que um professor, mais que um amigo, por ter sido como um pai que se preocupa com seu filho durante todos estes anos desde de que nos conhecemos, obrigada por toda palavra de incentivo, por toda atenção, por toda compreensão, por todo conselho, por todo carinho e amizade sem o qual realmente não seria possível a realização deste trabalho.

Aos amigos Vírginia, Cleber, Ari, Ildomar e tantos outros que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos Pe. Jorge, Cristiane, Andressa, Márcio, Leila, Selma, Carlos e todos os outros que com suas orações e suas presenças constantes em minha vida me deram o apoio de que eu precisava para conseguir forças para terminar este trabalho.

Aos professores Rosane, Clarissa, Aurélio, Carlos Maurício, Victor, Mário Geraldo, Marco Edílson e João.

Ao CNPQ pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação pela a oportunidade concedida.

Aos meus irmãos Leonardo e Bruno por toda a ajuda até hoje que me deram em minha vida e por todo o incentivo.

Aos meus pais pelo dom da minha vida, por sempre me apoiarem, por todo amor, carinho, correções, confiança e amizade que me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço acima de tudo a Deus, por a cada dia mostrar que seu amor por mim é incondicional, que independe do que eu sou, agradeço pelo dom da minha vida, pela minha saúde e por conduzir cada passo da minha vida.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE ESQUEMAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
Generalidades	1
Leis da Fotoquímica	1
Fotoquímica de Cetonas Aromáticas	2
Absorção e Emissão	4
Desativação dos Estados Excitados	4
Processos de Desativação Radioativos	4
Fluorescência Retardada	5
Processos de Desativação Não Radioativos	6
Relaxação Vibracional	8
Fatores que Influenciam o Rendimento Quântico da Fluorescência	9
Supressão da Fluorescência	9
Transferência de Energia por Transferência de Elétron	10
Transferência de Elétron	13
Considerações Gerais sobre as Reações Fotoquímicas de Cetonas Aromáticas	16
Reações Intramoleculares	16
Reação Norrish –Tipo I	16

Reação Norrish –Tipo II	17
Reação de Yang	17
Reações Intermoleculares	19
Abstração de Hidrogênio	19
Reação de Paterno – Büchi	22
Fotólise por Pulso de Laser em Nanossegundo	24
Tioxantona	27
Objetivo	36
2. EXPERIMENTAL	37
Aparelhos	37
Reagentes	37
Fotólise por pulso de laser	38
3. RESULTADOS	41
Espectros de Absorção para os Transientes Gerados em Diversos Solventes	41
Supressão por Trnasferência de Energia	54
Supressão por Transferência de Elétron	57
Supressão por Abstração de Hidrogênio	60
4. DISCUSSÃO	69
Espectros de Absorção para os Transientes Gerados em Diversos Solventes	70
Supressão por Trnasferência de Energia	70
Supressão por Transferência de Elétron	71
Supressão por Abstração de Hidrogênio	72
5. CONCLUSÃO	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Valores para as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio em diferentes tipos de solventes	20
Tabela 1.2: Efeitos do solvente na fluorescência de Tioxantona	31
Tabela 1.3: Efeitos do solvente no Φ_f^{rel} e no τ_f	33
Tabela 2.1: Supressores utilizados e a variação de suas concentrações	39
Tabela 3.1: Tempo de vida do Estado Triplete e constantes de velocidade para Auto-supressão de Xantona (I), 1-Azaxanto (II) e Tioxantona (III)	52
Tabela 4.1: Constantes de velocidade para transferência de energia entre o triplete da Tioxantona e aceptores de energia em temperatura ambiente	72
Tabela 4.2: Constantes de velocidade para transferência de elétron entre o triplete da Tioxantona e doadores de elétron em temperatura ambiente	73
Tabela 4.3: Constantes de velocidade para supressão do triplete da Tioxantona por vários doadores de hidrogênio em temperatura ambiente	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: acetofenona (I) e acetonaftona (II)	5
Figura 1.2: Diagrama de Jablonski.	8
Figura 1.3: Reação de Obtenção de Enóis por diferentes processos cinéticos	18
Figura 1.4: ICS para xantona	21
Figura 1.5: Intermediário ânion radical cetila	22
Figura 1.6: Interação entre os orbitais para a adição de carbonila $n\pi^*$ a olefinas	23
Figura 1.7: Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lidquvist	25
Figura 1.8: Configuração típica de um sistema de fotólise por pulso de laser	27
Figura 1.9: (I) – Xantona; (II) – 1-Azaxantona; (III) – Tioxantona	29
Figura 3.1: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Acetonitrila	41
Figura 3.2: Decaimento monitorado a 610 nm em Acetonitrila	42
Figura 3.3: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Tetracloroeto de carbono.	42
Figura 3.4: Decaimento monitorado a 630 nm em Tetracloroeto de carbono	43
Figura 3.5: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Hexano.	44
Figura 3.6: Decaimento monitorado a 630 nm em Hexano.	44
Figura 3.7: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Cicloexano.	45
Figura 3.8: Decaimento monitorado a 630 nm em Cicloexano.	45

Figura 3.9: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Tolueno.	46
Figura 3.10: Decaimento monitorado a 630 nm em Tolueno.	46
Figura 3.11: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Metanol.	47
Figura 3.12: Decaimento monitorado a 590 nm em Metanol	47
Figura 3.13: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em Etanol	48
Figura 3.14: Decaimento monitorado a 590 nm em Etanol.	48
Figura 3.15: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de Tioxantona em 2-Propanol.	49
Figura 3.16: Decaimento monitorado a 600 nm em 2-Propanol	49
Figura 3.17: Espectro de absorção Triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de Tioxantona em Acetonitrila e Etanol	50
Figura 3.18: Espectro de absorção Triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de Tioxantona em 2-Propanol, Etanol e Metanol.	51
Figura 3.19: Espectro de absorção Triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de Tioxantona em 2-Propanol.	53
Figura 3.20: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1,3-Cicloexadieno.	54
Figura 3.21: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1,3-Cicloexadieno.	54
Figura 3.22: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-Metil-Naftaleno.	55

Figura 3.23: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1-Metil-Naftaleno	55
Figura 3.24: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de <i>Trans</i> -Estilbeno.	56
Figura 3.25: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por <i>Trans</i> -Estilbeno.	56
Figura 3.26: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de DABCO.	57
Figura 3.27: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por DABCO.	58
Figura 3.28: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Trietilamina.	58
Figura 3.29: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Trietilamina.	59
Figura 3.30: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Fenol.	60
Figura 3.31: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Fenol.	60
Figura 3.32: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1,4-Cicloexadieno.	61
Figura 3.33: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1,4-Cicloexadieno.	61

Figura 3.34: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-Metil-Ciclopenteno.	62
Figura 3.35: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1-Metil-Ciclopenteno.	62
Figura 3.36: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Cicloexeno.	63
Figura 3.37: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Cicloexeno.	63
Figura 3.38: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-Hexeno.	64
Figura 3.39: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1-Hexeno	64
Figura 3.40: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 2-Propanol.	65
Figura 3.41: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 2-Propanol.	65
Figura 3.42: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Tolueno.	66
Figura 3.43: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Tolueno.	66

Figura 3.44: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Cicloexano	67
Figura 3.45: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Cicloexano	67
Figura 3.46: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Etanol.	68
Figura 3.47: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Etanol.	68
Figura 3.48: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de Tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de Metanol.	69
Figura 3.49: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por Metanol	69
Figura 4.1: Gráfico de Stern-Volmer para 1,3-Cicloexadieno, 1-Metil-Naftaleno e <i>Trans</i> -Estilbeno.	71
Figura 4.2: Gráfico de Stern-Volmer para DABCO e Trietilamina.	73
Figura 4.3: Gráfico de Stern-Volmer para Fenol e 1,4-Cicloexadieno	75
Figura 4.4: Gráfico de Stern-Volmer para 1-Metil-Ciclopenteno, Cicloexeno e 1-Hexeno.	76
Figura 4.5: Gráfico de Stern-Volmer para Tolueno, Cicloexano.	77
Figura 4.6: Gráfico de Stern-Volmer para etanol,tanol e 2-Propanol	78
Figura 4.7: Crescimento do sinal monitorado a 340 nm após a excitação de Tioxantona em 2-Propanol.	79

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1	3
Esquema 1.2	5
Esquema 1.3	5
Esquema 1.4	6
Esquema 1.5	7
Esquema 1.6	7
Esquema 1.7	10
Esquema 1.8	10
Esquema 1.9	11
Esquema 1.10	13
Esquema 1.11	14
Esquema 1.12	14
Esquema 1.13	15
Esquema 1.14	16
Esquema 1.15	17
Esquema 1.16	17
Esquema 1.17	19
Esquema 1.18	23
Esquema 1.19	34
Esquema 3.1	52
Esquema 3.2	53
Esquema 4.1	70

RESUMO

Este trabalho teve como alvo de pesquisa a determinação das constantes de velocidade da reação de supressão do estado excitado triplete de tioxantona empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser em nanossegundo, em acetonitrila, bem como o seu comportamento frente a variação da polaridade do meio.

O interesse no estudo fotoquímico deste composto se deu por ser esta substância produzida em escala comercial e por ter uma grande área de aplicação, inclusive na área fotoquímica sendo utilizada, por exemplo, como fotoiniciadora de processos de polimerização e que apesar disto, ainda não havia sido realizado o seu estudo fotoquímico.

Os resultados obtidos mostram uma variação das constantes de velocidade de supressão do triplete de tioxantona que vai de $(1,98 \pm 0,04) \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $(1,96 \pm 0,04) \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, dependendo do processo envolvido na reação de supressão: transferência de energia, transferência de elétron ou abstração de hidrogênio. Análises preliminares demonstram que o estado excitado triplete de mais baixa energia da Tioxantona apresenta um caráter $n\pi^*$, ou seja, não há inversão de estados triplete, embora ainda seja necessário realizar outros experimentos para esta confirmação.

ABSTRACT

This work had as objective the determination of the rate constants for quenching of triplet state excited of Thioxanthone by hydrogen, electron and energy donors, being by the nanosecond laser flash photolysis technique in Acetonitrile solution. Also were studied its behavior in solvents of different polarities.

The substance produced in commercial scale and, for example, is a photoinitiator in photopolymerization reactions. The study of its photochemistry reactions with different quenchers is necessary to analysis of possible transients.

The obtained results show rate constants of reaction are of the order of $(1,98 \pm 0,04) \times 10^{10}$ to $(1,96 \pm 0,04) \times 10^5$ L. mol⁻¹, that depends on the process involved in the suppression reaction: energy, electron transfer or abstraction of hydrogen. Preliminary analyses demonstrate that the state excited triplet of lower energy of Thioxanthone presents a character $n\pi^*$, in other words, there is no inversion of states triplet, although it is still necessary to accomplish other experiments for this confirmation.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

A fotoquímica é uma ciência que está relacionada com moléculas eletronicamente excitadas, que são produzidas pela absorção de radiação na região do visível e ultravioleta.

Tal ciência frequentemente especifica caminhos para síntese de novos materiais orgânicos e inorgânicos, como a síntese do monômero para os nylon 6 e 12, a síntese da vitamina D₂ a partir do ergosterol isolado de certas leveduras, a síntese de antioxidantes por fotossulfonação, apresentando também aplicações práticas variadas como: polimerização fotoiniciada e fotopolimerização utilizadas em fotografia, imprensa e manufatura de circuitos para indústrias eletrônicas. Também a conversão e o armazenamento da energia solar é uma área onde os estudos fotoquímicos tem sido de grande importância.^{1,2}

O fenômeno fotofísico da fluorescência e fosforescência também apresenta várias aplicações como em tubos de luz fluorescentes, raios x, telas de televisores, mostradores de relógios fluorescentes, entre outras aplicações.^{3,4}

1.2. Leis da Fotoquímica

Antes de 1817, algumas mudanças fotoquímicas como descoloração de alguns materiais coloridos, fotossíntese em plantas, escurecimento de haletos de prata, entre outras, eram observados e estudados qualitativamente.⁵

A introdução quantitativa à fotoquímica foi iniciada por Grotthus e Draper, no começo do século (XIX), quando formularam a **primeira lei da fotoquímica**: “**somente a luz absorvida por uma molécula é eficiente em produzir uma variação fotoquímica nesta molécula**”.⁵

A **segunda lei da fotoquímica** foi enunciada por Stark (1908) e posteriormente por Eisten e Bodenstein (1912), estabelecendo que “**em um processo fotoquímico primário cada fóton de luz absorvido ativa somente uma molécula**”. Somente os processos fotoquímicos primários podem ser descritos por esta lei, pois os processos fotoquímicos são frequentemente seguidos por uma série complexa de reações secundárias.⁶

1.3. Fotoquímica de Cetonas Aromáticas:

As cetonas aromáticas possuem estados eletronicamente excitados singlete de mais baixa energia com caráter ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$). Isto leva à observação de absorções a comprimentos de onda mais longos comparados a carbonila não conjugada, assim, as bandas ($n\pi^*$) e ($\pi\pi^*$) de arilcetonas, por exemplo, ocorrem a comprimentos de onda de 320nm e 280 nm, respectivamente. Para estas cetonas o valor do rendimento quântico para o cruzamento entre sistemas (ISC) é aumentado pela conjugação, podendo chegar à unidade ($\phi_{ISC}=1$).

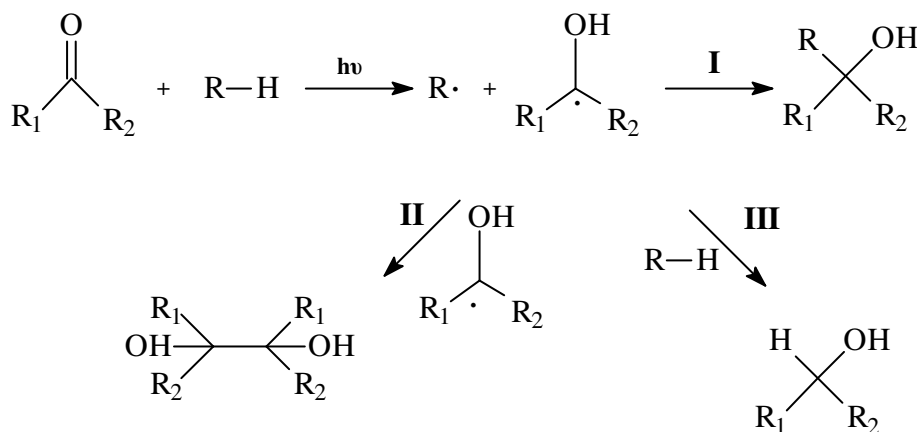
O estado eletronicamente excitado triplete está associado à reatividade das cetonas aromáticas, podendo apresentar configuração de energia mais baixa ($n\pi^*$) ou ($\pi\pi^*$), sendo a energia destas configurações dependente tanto da natureza e posição dos substituintes no grupo arila quanto do solvente.

A presença de substituintes doadores de elétrons em conjugação com o anel aromático (orto ou para) estabilizam o estado ($\pi\pi^*$), pois aumentam a densidade de elétrons, portanto, desestabilizando o estado ($n\pi^*$), um exemplo que nos mostra claramente este efeito é o da acetofenona, que apresenta energia, no estado triplete, correspondente a um estado eletrônico de caráter ($n\pi^*$), em solvente polar, ($E_T = 305 \text{ KJ.mol}^{-1}$), com a introdução de um grupo metoxila na posição *para*, passa se ter como nível mais baixo de energia no estado triplete, um estado eletrônico de caráter ($\pi\pi^*$) ($E_T = 297 \text{ KJ.mol}^{-1}$), porém se o grupamento metoxila for introduzido na posição *meta*, tem-se a estabilização do estado ($n\pi^*$), devido ao efeito indutivo retirador de elétrons deste grupamento.

A inversão de estados ($n\pi^*$)/($\pi\pi^*$) em cetonas aromáticas pode ocorrer como uma função da polaridade do solvente, uma vez que solventes polares estabilizam melhor o estado($\pi\pi^*$) (efeito batocrômico) e desestabilizam o estado ($n\pi^*$) (efeito hipsocrômico), isto é de extrema importância no estudo da reatividade de arilcetonas, uma vez que a natureza do seu estado excitado determina a eficiência fotoquímica tanto da reação de abstração de hidrogênio do grupo carbonila quanto da reação de cicloadição a olefinas.⁷

O estado ($n\pi^*$) das cetonas, por possuir um comportamento radicalar, abstrai hidrogênio com grande facilidade. O par de radicais inicialmente formado pode se combinar para dar um produto de fotoadição (**I**); o radical cetila, derivado da cetona, pode dimerizar formando um pinacol (**II**); ou abstrair um segundo

átomo de hidrogênio, resultando em uma fotorredução do composto carbonílico (III) (Esquema 1.1).⁸



Esquema 1.1

O doador de hidrogênio pode ser um hidrocarboneto saturado, apesar da reação não ser eficiente, álcoois primários e secundários ou éteres com C–H adjacente ao oxigênio, alquil benzenos ou alquenos com hidrogênio alílico e fenóis são bons doadores de hidrogênio por formarem radicais que são estabilizados por ressonância.

Os efeitos que influenciam a cinética das reações de abstração de hidrogênio são: a energia de dissociação da ligação R–H, a energia de formação da ligação O–H (para o caso de álcoois e fenóis), efeitos polares ou transferência de carga na energia do estado de transição em relação à energia dos reagentes, efeitos estéricos na aproximação entre o reagente e o substrato e efeito do solvente no reagente, no substrato e no estado de transição.⁹

As constantes de velocidade para abstração de hidrogênio alílico refletem o tipo do hidrogênio envolvido (primário < secundário < terciário), o grau de conjugação (duplo alílico, como por exemplo, 1,4-cicloexadieno > alílico), o tipo de hidrocarboneto (cíclico > acíclico) e o grau de substituição da dupla ligação.¹⁰

A reação da carbonila excitada triplete com alquenos pode envolver, por outro lado a interação com o sistema π , levando a formação de um birradical 1,4 possivelmente via um processo de transferência de carga.¹¹⁻¹⁶ Este birradical, depois de um cruzamento entre sistemas, pode ciclizar, levando à formação de oxetanas via uma reação de fotocicloadição $[2\pi + 2]$ ^{17,18}, conhecida como reação de Paternò-Büchi, ou regenerar os materiais de partida com a conseqüente

isomerização cis-trans, nos casos em que isto é possível, ou a dimerização da olefina.^{15,16}

Absorção e Emissão

As moléculas orgânicas em solução apresentam bandas de absorção e emissão correspondentes às possíveis transições eletrônicas, envolvendo estados singlete. Para transições eletrônicas fracas (força do oscilador- $f < 10^{-2}$), a vibração destrói a simetria molecular permitindo assim que uma transição proibida se torne particularmente permitida via interação eletrônica-vibracional. Assim, para uma cetona que apresenta estado excitado de energia mais baixa de característica ($n\pi^*$), a vibração C=O do estado excitado domina o espectro de absorção, enquanto que a vibração C=O do estado fundamental domina o espectro de emissão, com a intensidade das vibrações estando de acordo com o *Princípio de Franck Condon*.¹⁹

Desativação dos Estados Excitados

Existem vários processos pelos quais uma molécula no estado excitado, pode ser desativada e voltar ao seu estado fundamental. Os processos fotofísicos podem ser classificados em processos radiativos, conhecidos como luminescência, e processos não radiativos.²⁰

Processos Radioativos de Desativação

Os processos radioativos de desativação do estado excitado são aqueles nos quais uma molécula eletronicamente excitada perde sua energia por emissão de energia em forma de luz.

Estes processos radiativos são: a fluorescência, que envolve uma transição singlete-singlete, com emissão de luz, sendo, portanto, uma transição permitida, por não envolver modificação de spin, e a fosforescência, que pode ocorrer a partir de uma transição triplete-triplete, que não envolve modificação de spin e, neste caso, também é uma transição permitida ou pode ocorrer a partir de uma transição triplete-singlete, sendo neste caso, uma transição proibida por spin²⁰, pois há modificação de spin.

A fosforescência da acetofenona mostra uma vibração proveniente do estiramento da carbonila no estado fundamental (S_0), característica da emissão de

um estado ($n\pi^*$) localizado na carbonila, ou seja, no processo de desativação por emissão de fosforescência, o elétron passa de um orbital anti-ligante π^* a um orbital não-ligante n, deixando um excesso de energia vibracional especificamente na ligação C=O. Por outro lado, a fosforescência da acetonaftona possui uma vibração que é característica do estiramento da ligação C=C no estado fundamental (S_0). Observa-se que para a emissão a partir de um estado ($\pi\pi^*$) a transição está localizada na ligação C=C do anel aromático, com o elétron passando de um orbital anti-ligante π^* a um orbital não-ligante π , deixando um excesso de energia vibracional na ligação dupla C=C (**Figura 1.1**).^{21,22}

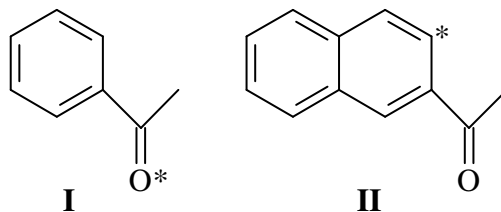
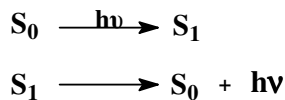


Figura 1.1: acetofenona (I) e acetonaftona (II).

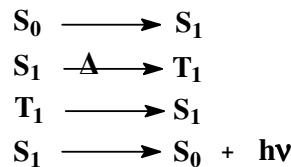
Fluorescência Retardada

A emissão retardada é observada quando um processo que leva a formação de S_1 ou T_1 é cineticamente limitante para a emissão. Para a fluorescência imediata observa-se que (**Esquema 1.2**):



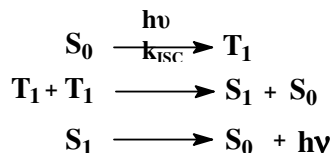
Esquema 1.2

Enquanto a fluorescência retardada pode ocorrer após um rápido cruzamento entre sistemas, onde T_1 é termicamente povoado retornando, em seguida, a S_1 (**Esquema 1.3**).



Esquema 1.3

Para cetonas aromáticas, um outro tipo de fluorescência retardada pode ocorrer quando dois estados excitados triplete interagem e se aniquilam para gerar um estado excitado singlete emissor, processo conhecido como aniquilação triplete – triplete (**Esquema 1.4**).



Esquema 1.4

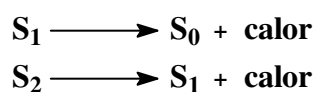
Assim, a acetofenona, a temperatura ambiente, sofre uma fluorescência retardada via repovoamento térmico de S_1 via T_1 . O seu espectro de emissão em solução fluida consiste de uma fluorescência imediata (*emissão de S_1 que foi diretamente povoada pela absorção de fótons*), fluorescência retardada (*emissão de S_1 que sofre cruzamento entre sistemas – $k_{ISC} \sim 10^{11} s^{-1}$ - e forma T_1 que volta termicamente a S_1 , e que é a espécie emissiva*) e fosforescência. A fluorescência retardada e a fluorescência imediata podem ser diferenciadas pela observação do decaimento do triplete. A fluorescência imediata possui um tempo de vida entre 10^{-10} e 10^{-11} segundos e é limitada pelo cruzamento entre sistemas, enquanto a fluorescência retardada possui tempo de vida de $\sim 10^{-6}$ segundos.²³

Processos Não Radioativos de Desativação

Nos processos não radioativos, acontece a conversão de um estado eletrônico a outro, sem emissão de energia em forma de luz.

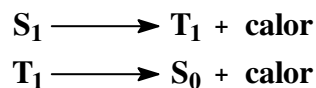
Os processos fotofísicos não radiativos são: A conversão interna que é uma transição permitida e o cruzamento entre sistemas (ISC) que é uma transição proibida.

A conversão interna é um decaimento não radiativo, no qual ocorre a transição de um estado excitado de mais alta energia para um estado excitado ou não (estado fundamental) de mais baixa energia, ambos apresentando a mesma multiplicidade (**Esquema 1.5**).²⁴



Esquema 1.5

Já o cruzamento entre sistemas, corresponde a uma transição entre estados excitados de multiplicidade diferente ($S_n - T_n$) (**Esquema 1.6**).



Esquema 1.6

Para hidrocarbonetos aromáticos observa-se baixos valores para constantes de velocidade de cruzamento entre sistemas ($k_{ISC}=10^6 \text{ s}^{-1}$), enquanto que para moléculas que contêm átomos pesados ou com estados $S_1 n\pi^*$, tal como a acetofenona, aumentam as constantes de velocidade ($k_{ISC}=10^{10}-10^{11} \text{ s}^{-1}$), aumentando assim, o rendimento quântico do cruzamento entre sistemas. Além dos valores da K_{ISC} , existem outros fatores que alteram o rendimento quântico do cruzamento entre sistemas, como: a diferença de energia entre os estados singlete e triplete (ΔE_{ST}) e a configuração eletrônica dos estados submetidos ao cruzamento entre sistemas.²⁵

Relaxação Vibracional

Quando uma molécula é excitada a estados eletrônicos de maior energia e níveis vibracionais maiores, pode perder esse excesso de energia vibracional por um processo de relaxação. Esta energia é dissipada para o meio em tempos entre 10^{-13} e 10^{-12} s, similares aos das frequências vibracionais.

O diagrama de Jablonski (**Figura 1.2**) exemplifica os processos citados anteriormente.^{26,27}

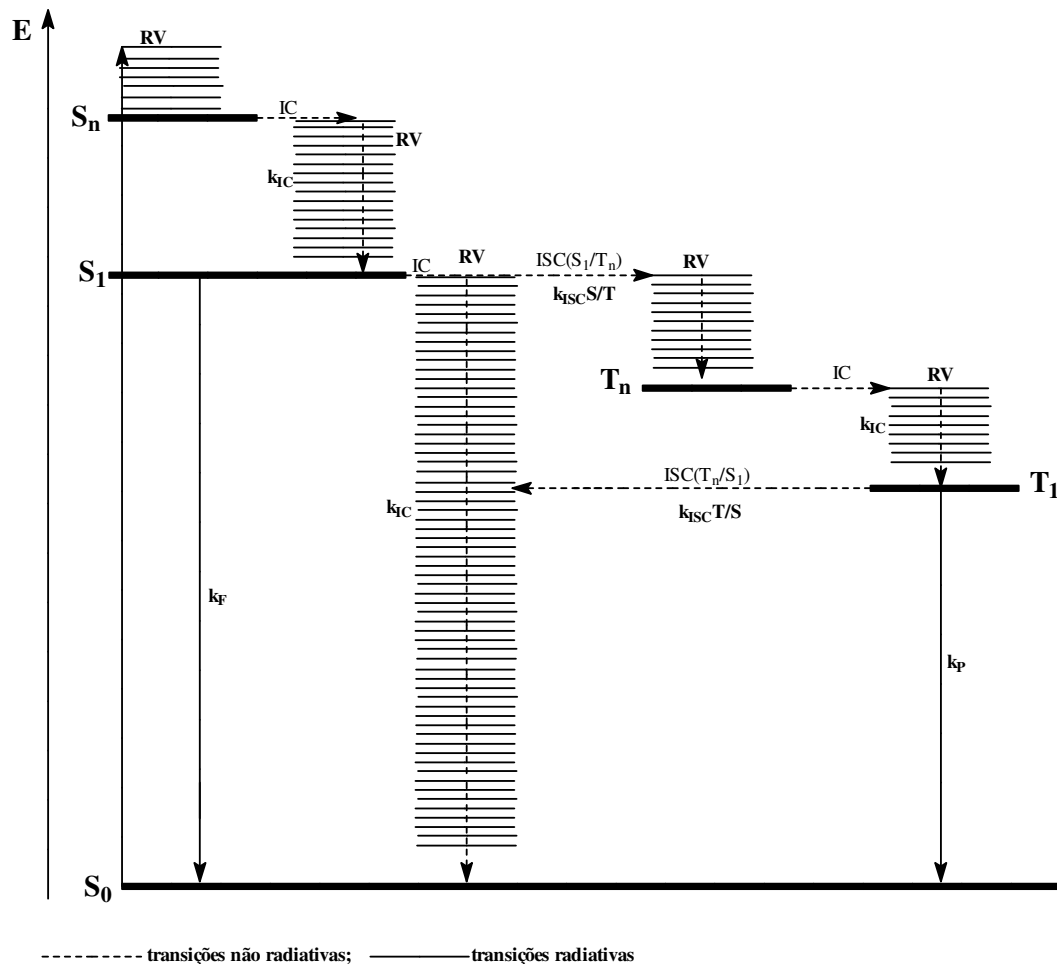


Figura 1.2: Diagrama de Jablonski.

Fatores que Influenciam o rendimento quântico de Fluorescência (ϕ_f)

A expressão geral para o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_f) (**Equação 1.1**), mostra que ϕ_f depende do Σk (Σk engloba todos os outros processos que desativam o estado excitado), sendo muito sensível a estrutura das moléculas envolvidas e as condições experimentais.

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + \Sigma k}$$

Equação 1.1

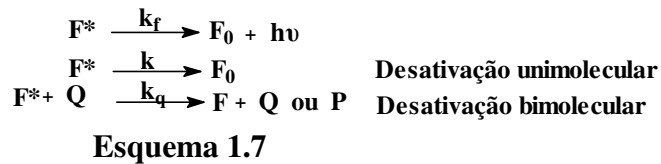
Vários são os fatores que influenciam o ϕ_f , como por exemplo: a substituição de halogênios na molécula (efeito do átomo pesado), pois o acoplamento spin-órbita é aumentado, favorecendo o cruzamento entre sistemas, e conseqüentemente, diminui o ϕ_f ; o aumento na rigidez das moléculas diminui a probabilidade das transições vibrônicas, aumentando o ϕ_f , pois dificulta a conversão interna; e a viscosidade do solvente, quanto maior for a viscosidade do meio, menor serão as translações e rotações das moléculas e com isso, haverá um aumento do ϕ_f , pois as conversões internas, neste caso, também serão desfavorecidas.²⁶

Supressão da Fluorescência²⁸

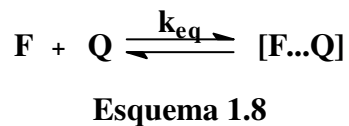
A intensidade de fluorescência pode ser diminuída pela adição de certas substâncias ao meio, as quais são chamadas de *supressores*. O processo de supressão de fluorescência é definido como aquele que compete com o processo de emissão e com isso limita o tempo de vida do estado correspondente.

O processo de supressão de fluorescência pode ocorrer de duas maneiras diferentes:

❖ Quando um supressor e a substância fluorescente difundem-se, um em direção ao outro, durante o tempo de vida do estado excitado. Após a interação a substância fluorescente (excitada) volta para o estado fundamental sem emitir radiação, ou reage para produtos que também não emitem radiação. Este processo é chamado de *Supressão Colisional ou Dinâmica* (**Esquema 1.7**).



❖ Quando existe o encontro da substância fluorescente e do supressor, antes da excitação, formando um complexo entre os mesmos no estado fundamental, o processo é chamado de *Supressão Estática* (**Esquema 1.8**).



Transferência de energia por transferência de elétron²⁹

As reações ocorrem por colisões onde as nuvens de elétrons dos reagentes sobrepõem-se significativamente no espaço, ocorrendo na região de entrosamento de transferência de elétrons. Se os detalhes estereoeletrônicos forem ignorados, então a constante de velocidade para transferência de energia por troca de elétrons deve cair exponencialmente com o aumento da separação entre D* (doador excitado) e A (aceptor de elétrons). Isto é devido ao fato de que a densidade de elétrons usualmente cai exponencialmente na medida em que a distância entre o elétron e o núcleo é aumentada. Um estudo da teoria da transferência de energia por troca de elétron foi feito por D. L. Dexter, que propôs a seguinte equação para a constante de velocidade (**Equação 1.2**):

$$k_{TE} = KJ \exp(-2R_{DA}/L)$$

Equação 1.2

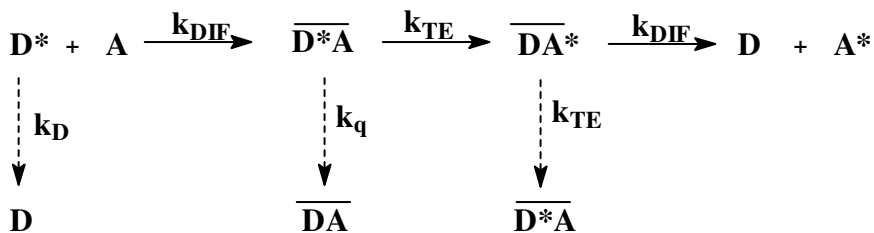
onde J é o espectro da integral de sobreposição; K a constante de interação do orbital específico; R_{DA} é a separação doador-aceptor e L o raio de Van Der Waals.

A transferência de energia por troca de elétrons pode ocorrer em uma ou várias etapas, entretanto deve-se seguir algumas condições:

- a) Troca de elétrons concertada, isto é, os elétrons do doador e acceptor são trocados simultaneamente;
- b) Transferência de carga por troca de elétrons, ou seja, os elétrons do doador e acceptor são trocados em uma etapa via um par de íons radicais;
- c) Troca de elétrons por ligação química covalente, os elétrons do doador e acceptor são trocados como resultado de uma ligação química para formar um intermediário dirradical ou zwitteriônico.

Muitos processos de transferência de energia ocorrem em solução fluida via um mecanismo de troca de elétrons, com a difusão molecular de D^* e A sendo a constante de velocidade limitante a transferência de energia. Este processo de transferência de energia, que poderá afetar a constante de velocidade de transferência de energia (k_{TE}) medido pela análise de Stern-Volmer, pode ser explicado pelas seguintes etapas (**Esquema 1.9**):

- a) O doador de energia D^* difunde na solução até encontrar uma molécula acceptora A , e ambos irão colidir em um complexo de encontro D^*A ;
- b) Colisões ocorrem entre D^* e A e eventualmente uma das colisões leva a transferência de energia e a geração de um novo complexo de encontro $\overline{DA^*}$;
- c) O complexo de encontro $\overline{DA^*}$ se separa em $D + A^*$.



Esquema 1.9

1. A velocidade de dissociação do exciplexo ou complexo de encontro é muito mais rápida com relação à transferência de energia ($k_{\text{DIF}} \gg k_{\text{TE}}$).

$$k_{\text{OBS}} = \frac{k_{\text{DIF}}}{k_{\text{DIF}}} k_{\text{TE}} \quad \text{se } k_{\text{DIF}} \gg k_{\text{TE}}$$

2. A velocidade de dissociação do exciplexo ou complexo de encontro é muito mais lenta comparada à transferência de energia ($k_{\text{TE}} \gg k_{\text{DIF}}$).

$$k_{\text{OBS}} = k_{\text{DIF}} \quad \text{se } k_{\text{TE}} \gg k_{\text{DIF}}$$

Conclui-se que a constante de velocidade observada não interfere diretamente na constante de velocidade de transferência de elétron em ambos os casos. No caso (1), a constante de velocidade é uma composição da (pseudo) constante de velocidade ($k_{\text{DIF}}/k_{\text{DIF}}$) para formar o exciplexo e a constante de velocidade da transferência de energia. Por outro lado, no caso (2), a constante de velocidade observada é uma medida da constante de velocidade de difusão de D^* e A juntos e a constante de transferência de energia não está relacionada.

Em muitos casos, a transferência de energia obedece à equação: que deve conterá constante de velocidade de supressão para o supressor, então $\alpha = (k_{\text{TE}} + k_q) / (k_{\text{TE}} + k_q + k_{\text{DF}})$ e a expressão de Stern-Volmer para a supressão por transferência de energia pode ser descrita por qualquer uma das equações (Equação 1.3 e Equação 1.4):

$$\phi^\circ/\phi = 1 + k_{\text{TE}}^{\text{Obs}} \tau_D [\text{A}] \quad \text{Equação 1.3}$$

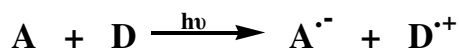
ou

$$\phi^\circ/\phi = 1 + \alpha k_{\text{TE}} \tau_D [\text{A}] \quad \text{Equação 1.4}$$

Transferência de Elétron

A transferência de elétron é uma área de interesse crescente em fotoquímica orgânica, em particular,³⁰ e em química orgânica em geral.³¹ Este

processo envolve o uso da luz para introduzir uma transferência de elétron de uma molécula doadora (D) para uma molécula aceptora (A) (**Esquema 1.10**).³²



Esquema 1.10

Para a fotoquímica, este processo parece ser uma consequência lógica do desenvolvimento da fotoquímica, e uma grande extensão na dinâmica da supressão do estado excitado por transferência de energia e, mais recentemente, por transferência de elétron.³³

A excitação fotoquímica de um acceptor de elétron ou de um doador de elétron produz uma mudança bem definida nas suas propriedades redox. Por exemplo, A (D) passa a ser um acceptor (doador) mais forte após a excitação. Em geral, a facilidade de se produzir íons radicais via transferência de elétron fotoinduzida pode ser produzida pela equação, bem conhecida, de Rahm-Weller (**Equação 1.5**).^{30,34}

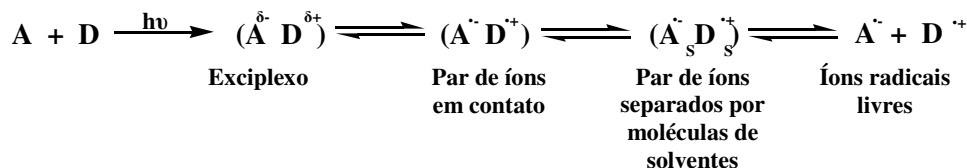
$$\Delta G = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) - \Delta E_{\text{exc}}^{\text{ox}} + \Delta E_{\text{coul}}^{\text{red}}$$

Equação 1.5

Esta equação pode ser facilmente usada para estimar o grau e a direção da transferência de carga. Assim, em sistemas de transferência de elétron incompleta, os parâmetros experimentalmente acessíveis serão empregados, tal como o potencial de oxidação do doador ($E_{1/2}^{\text{D}}$), o potencial de redução do acceptor ($E_{1/2}^{\text{A}}$), ambos em acetonitrila, a energia de excitação da espécie eletronicamente excitada (ΔE_{exc} de A ou D), e um termo da interação coulombica em um dado solvente (ΔE_{coul}). De acordo com isto, dois casos podem ser avaliados:

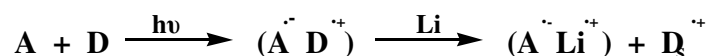
1. Se $\Delta G < 0$, a transferência de elétron será exergônica e deve proceder com uma constante de velocidade próxima da controlada por difusão, até mesmo em sistemas nos quais exciplexos são envolvidos.^{30,34,35} Nestes casos, em que o

processo de transferência de elétron é favorecido termodinamicamente, íons radicais devem ser formados após a excitação ou como pares de íons (*CIP: par de íons em contato*, *SSIP: par de íons separados por solvente*) ou como radicais livres (**Esquema 1.11**). O processo de formação de íons radicais é obtido preferencialmente em solventes de polaridade média.



Esquema 1.11

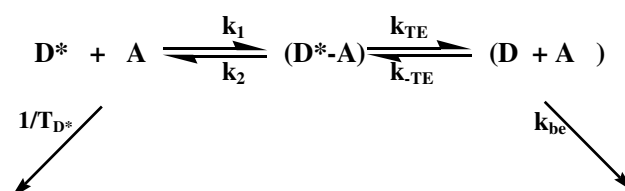
Entretanto, o uso de solventes polares (por exemplo, acetonitrila) facilita a geração de íons radicais e suas reações com outros substratos. A eficiência da reação do íon a radical pode ser diminuída, especialmente em solventes de baixa polaridade, pela possibilidade de transferência de elétron reversa, a qual geralmente gera o material de partida no estado fundamental.^{30,35} Este processo pode ser facilitado se $\Delta G < 0$ (transferência de elétron invertida de Marcus). Somente reações químicas rápidas ou a utilização de condições específicas, tal como o “efeito do sal especial” pode superar esta restrição. (**Esquema 1.12**).^{30,34-38}



Esquema 1.12

2. No caso de transferência de elétron endergônica ($\Delta G > 0$), um exciplexo relativamente polar pode estar envolvido. Nesta situação a reação entre o doador e o aceptor é preferida, o qual envolve, muitas das vezes, uma reação de cicloadição, já que na maioria dos casos estão envolvidos sistemas insaturados. Contudo, em pares D/A que mostram valor pequeno para ΔG (exciplexos fortemente polares), ou formam par de íons em contato ($\Delta G < 0$, em solventes apolares), a reação de substituição é observada, considerando que a presença de outros grupos nucleofílicos ou eletrofílicos nos reagentes de partida facilitam a divisão heterolítica. A reação que ocorre por transferência de elétron resulta de

uma supressão do estado excitado de acordo com a equação de Stern-Volmer. A cinética do processo de transferência de elétron é a equação de Rahm-Weller (**Esquema 1.13**).^{39,40}



Esquema 1.13

Com a constante de velocidade de supressão sendo dada por (**Equação 1.6**)³⁹:

$$k_q = \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{\Delta V k_{\text{be}}} \left[e^{\frac{\Delta G_{\text{TE}}^\ddagger}{RT}} + e^{\frac{\Delta G_{\text{TE}}}{RT}} \right]}$$

Equação 1.6

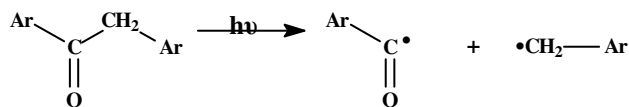
onde ΔG é a variação de energia livre no estado fundamental; ΔG^\ddagger é a variação de energia livre no estado excitado; e ΔV é a variação de volume.

1.4. Considerações Gerais sobre as Reações Fotoquímicas de Cetonas Aromáticas:

1.4.1. Reações Intramoleculares

❖ **Reação Norrish Tipo I (Clivagem α)**

A clivagem α de cetonas foi descrita pela primeira vez em 1907 por Ciamician e Silber e é geralmente conhecida como reação de Norrish Tipo I (**Esquema 1.14**).⁴¹ A alta eficiência do cruzamento entre sistemas para aril cetonas favorece as reações no estado excitado triplete, como visto anteriormente. Por outro lado, também já foi citado que a configuração do estado de mais baixa energia ($n\pi^*$) ou ($\pi\pi^*$) é dependente tanto da natureza, quanto da posição dos substituintes no anel aromático, o que afeta a eficiência da clivagem α , ou seja, afeta a formação do par de radicais arila e alquila. A conjugação de um grupo arila com a carbonila promove uma estabilidade extra para o triplete de cetonas, com o estado de energia mais baixa possuindo cerca de 310 KJ.mol^{-1} , o que mostra que para as aril cetonas este processo é aproximadamente termoneutro e pouco eficiente. A baixa eficiência do processo é consequência da recombinação do par de radicais na gaiola do solvente.⁴²

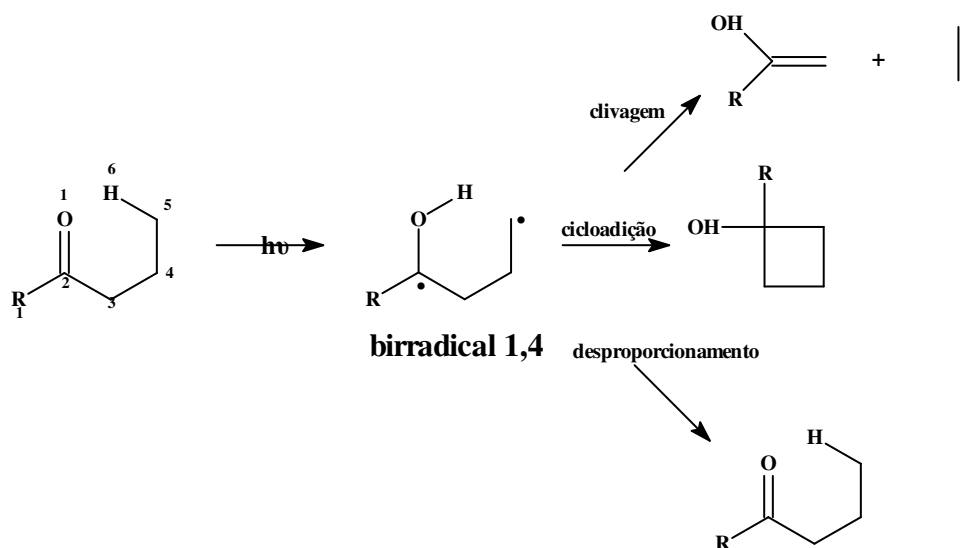


Esquema 1.14

❖ **Reação de Norrish Tipo II**

Este tipo de reação é caracterizado pela transferência intramolecular de hidrogênio ligado a um átomo de carbono γ ao oxigênio da carbonila. Os exemplos mais comuns envolvem um estado de transição com um anel de seis membros que produz um

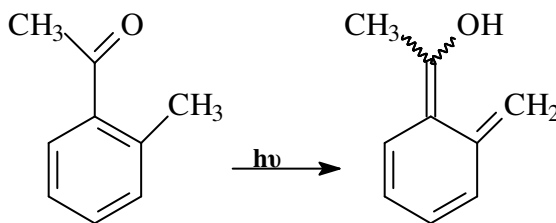
birradical 1,4 que leva à formação de produtos de clivagem, cicloadição e desproporcionamento (Esquema 1.15).⁴³



Esquema 1.15

❖ Reação de Yang (Fotoenolização)

Cetonas que contém substituintes *orto*-alquil são conhecidas por formar o correspondente enol sob excitação fotoquímica (Esquema 1.16)



Esquema 1.16

Esta reação, gerada a partir de uma mistura de estados tripletes, cineticamente distintos procede através de um birradical, formado pela abstração de hidrogênio intramolecular. Este birradical forma dois diferentes enóis com propriedades espectroscópicas similares, mas com comportamento cinético diferente (Figura 1.3).⁴⁴⁻⁴⁷

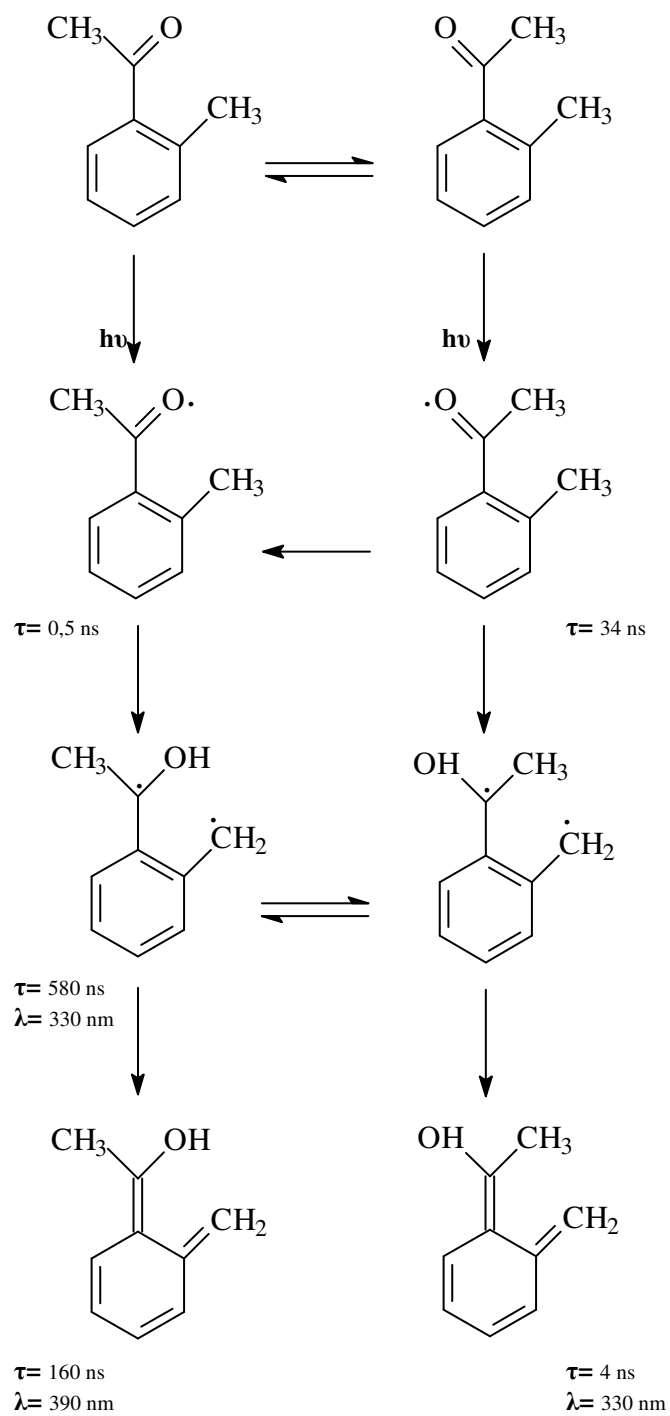
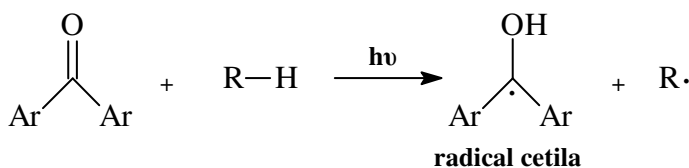


Figura 1.3

1.4.2. Reações Intermoleculares

❖ Abstração de Hidrogênio

Este tipo de reação ocorre intermolecularmente a partir de uma molécula doadora de hidrogênio que se encontra espacialmente próxima a um grupo carbonila excitado. A eficiência da reação depende da força da ligação C–H do doador e da energia e configuração do estado excitado ($(n\pi^*)$ ou $(\pi\pi^*)$) (**Esquema 1.17**).



Esquema 1.17

A reação pode ocorrer tanto no estado singlete quanto no estado triplete, mas no caso de cetonas aromáticas ocorre, exclusivamente, através de um estado excitado triplete, devido aos valores altos para o rendimento quântico do cruzamento entre sistemas (ϕ_{isc}). Cetonas que possuem o estado triplete de mais baixa energia ($n\pi^*$), abstraem hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que cetonas com estado triplete de mais baixa energia ($\pi\pi^*$), possuem uma baixa eficiência. Os valores para as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio variam de acordo com o solvente. O produto da reação de abstração de hidrogênio é um radical cetila, derivado da cetona excitada, e um radical, que deriva da molécula doadora de hidrogênio. Na tabela 1.1 são mostrados alguns valores para as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para benzofenona e acetofenona na presença de diferentes doadores de hidrogênio.⁴⁸

Tabela 1.1: Valores para as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio em diferentes tipos de solventes.⁴⁸

Cetona	Doador	Força da ligação C—H /kJ mol ⁻¹	k _H /M ⁻¹ s ⁻¹
Benzofenona	Cicloexano	399 ± 5	3,6 x 10 ⁵
Acetofenona		—	4,7 x 10 ⁵
Benzofenona	2-Propanol	380 ± 5	1,2 x 10 ⁶
Acetofenona		—	6,6 x 10 ⁵

Como já visto anteriormente, a fotorredução de cetonas aromáticas é afetada por uma mudança na polaridade do solvente ou na natureza e posição do substituinte no anel aromático. De acordo com a tabela 1.1, pode-se observar que em solvente apolar, como cicloexano, o estado excitado triplete de mais baixa energia tem caráter ($n\pi^*$) para as duas cetonas e a eficiência de abstração de hidrogênio é semelhante, embora o valor de k_H para a acetofenona seja um pouco maior. Em 2-propanol, o valor de k_H aumenta com a facilidade do solvente em doar hidrogênio, mas neste caso a acetofenona possui um valor mais baixo para k_H , já que o solvente polar promove uma contribuição para que o estado triplete de mais baixa energia seja ($\pi\pi^*$).

Um outro efeito de inversão da configuração de estado triplete de mais baixa energia se tem com a introdução de substituintes polares no anel aromático, o que se reflete na constante de velocidade de abstração de hidrogênio.

O tempo de vida do estado excitado (τ) é obtido da constante de velocidade de abstração de hidrogênio (k_H) e da constante de decaimento não radiativo (k_D) de cetonas, $\tau = k_H + k_D$. O valor de k_D pode ser obtido a partir da equação (**Equação 1.7**).

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{k_H[2\text{-Propanol}] + k_d}{k_H[2\text{-Propanol}]} + \frac{k_q[Q]}{k_H[2\text{-Propanol}]}$$

Onde k_q é a constante de velocidade para a reação de supressão e Q é o supressor

Equação 1.7

Um exemplo interessante de uma cetona aromática onde a inversão de estados é fortemente influenciada pela mudança de solvente é o caso da xantona (Figura 1.4)

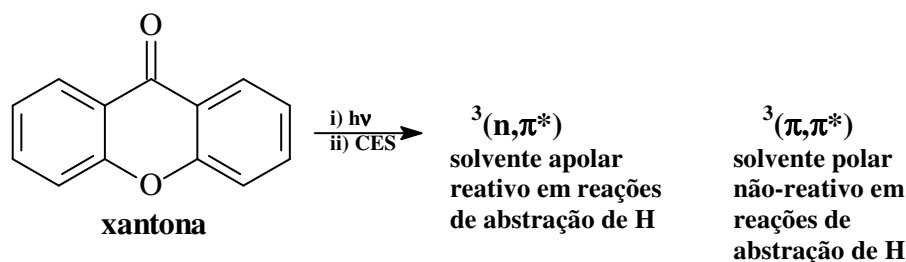


Figura 1.4

A reatividade da xantona em diferentes solventes foi determinada pelo estudo com fotólise por pulso de laser de nitrogênio (337nm, 8 ns, 1-10 mJ), observando-se a formação de um transiente a 655 nm (estado excitado triplete) com $\Phi_{ces} = 0,97 \pm 0,05$. Um gráfico de Stern-Volmer para a supressão de xantona por 2-propanol, em CCl_4 , mostra que a abstração de hidrogênio é eficiente em baixas concentrações de 2-propanol, com valor de $k_H = 1,1 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$, enquanto que, concentrações mais elevadas o valor de k_H diminui drasticamente ($k_H = 2,2 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$). Este efeito é consistente com uma inversão de estados $(n\pi^*)^3$ e $(\pi\pi^*)^3$ dependente da polaridade do solvente.⁴⁸

Muitas cetonas aromáticas que possuem o estado excitado de energia mais baixa $(n\pi^*)$ ou $(\pi\pi^*)$ ou estados de transferência de carga podem ser reduzidos ou podem formar fotoadutos em solventes apolares na presença de compostos com baixo potencial de ionização (por exemplo, doadores de elétrons). Assim, o estado excitado triplete de benzofenona ($\lambda = 525$ nm) é suprimido 200 vezes mais rápido por trietilamina ($k_q = 2,3 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$) do que por 2-propanol, com a formação de um novo transiente com a absorção máxima a 715 nm. Por outro lado, o triplete de fluorenona, que não é reativo em cicloexano, é suprimido por trietilamina com $k_q = 3,2 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$. O mecanismo provável

para esta reação envolve uma transferência de elétron, com a formação de um intermediário ânion radical cetila (**Figura 1.5**).⁴⁸

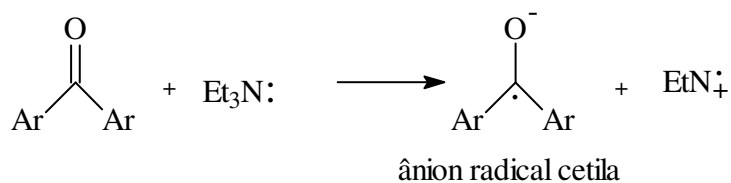
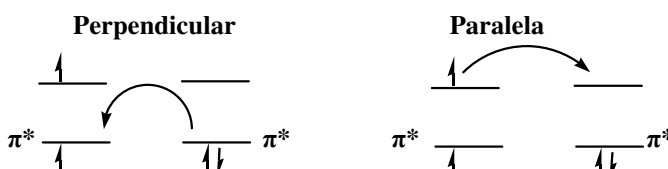


Figura 1.5

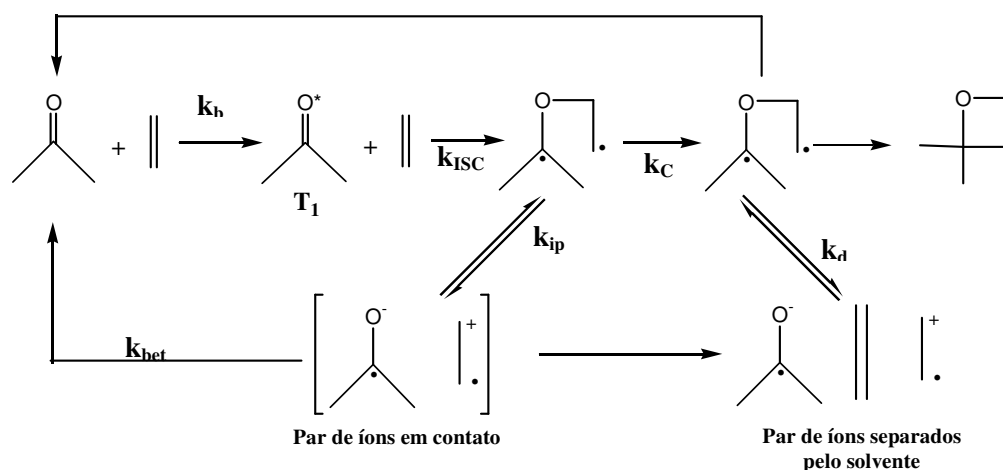
❖ Reação de Paternò-Büchi (síntese de oxetanas)

A reação de carbonila excitada no estado triplete com alquenos envolve uma interação com o sistema π levando a formação de um birradical 1,4 via um processo de transferência de carga.⁴⁹ Este birradical pode ciclizar, após um cruzamento entre sistemas, e levar à formação de oxetanas através de uma reação de fotocicloadição $[2\pi+2\pi]$ conhecida como a reação de Paternò-Büchi. As oxetanas são compostos orgânicos extremamente importantes, devido a suas propriedades farmacológicas⁵⁰ e sua ampla utilização como intermediários em sínteses de produtos naturais⁵¹⁻⁵³ ou polímeros de interesse comercial, sendo a reação de Paternò-Büchi, o método mais utilizado na sua síntese.

Esta reação de fotocicloadição $[2\pi+2\pi]$ pode ocorrer via um ataque eletrofílico iniciado pelo orbital n semi-ocupado da cetona aos elétrons π da olefina ($\pi-n$), definido como “aproximação perpendicular”, ou por um ataque nucleofílico iniciado pelo orbital π^* semi-ocupado da carbonila ao orbital π^* vazio da olefina ($\pi-\pi^*$), o qual é definido como “aproximação paralela” (**Figura 1.6**).



A fotocicloadição de cetonas a etilenos ricos em elétrons ocorre preferencialmente por uma aproximação perpendicular. A excitação da cetona leva à formação de um estado excitado singlete que sofre cruzamento entre sistemas (ISC) rápido para excitado tripleto T_1 . Este reage com a olefina formando o birradical 1,4 tripleto, que não pode ciclizar para formar a oxetana ou sofrer retroclivagem homolítica, regenerando as matérias de partida no estado fundamental, antes de ser convertido ao birradical singlete pelo cruzamento entre sistemas. Ambos os birradicais pode, entretanto, sofrer uma retroclivagem heterolítica formando um par de íons radicais que podem estar separados por moléculas de solvente ou decair para o estado fundamental por um segundo processo de transfência de elétrons (**Esquema 1.18**).⁵⁴



Esquema 1.18

1.5. Fotólise por Pulso de Laser em Nanossegundo⁵⁵

Para a compreensão de reações químicas que ocorrem no estado estacionário é necessário conhecer processos que se dão de forma muito rápida. Por

exemplo, o tempo de vida de radicais livres geralmente está na escala de microssegundo ou milissegundo. Neste caso há duas formas de se estudar o tempo de vida destes intermediários: o primeiro ajustando-se as condições experimentais, alongando o tempo de vida do intermediário a um ponto onde se torna possível com técnicas de espectroscopia padrão detectá-los. Este método fornece excelentes dados espectroscópicos e estruturais sobre o intermediário, porém ele não pode fornecer informações sobre a reatividade das espécies sob condições onde sua química é interessante.

Isto nos leva a uma segunda opção: permitir que a reação se processe no estado estacionário, mas acelerando a técnica de detecção de modo que o tempo de evolução da reatividade do intermediário possa ser adequadamente monitorado. Em fato, tendo uma técnica de detecção rápida não é suficiente, portanto, também se faz necessário uma metodologia de geração rápida das espécies em estudo. As detecções destes intermediários reativos podem ser feitas por várias técnicas, como espectroscopia magnética e ótica. A fotólise por pulso de laser em nanossegundo envolve o estudo da espectroscopia ótica na região do infravermelho, ultravioleta e do visível.

Em 1967 Eigen, Norrish e Porter dividiram o prêmio Nobel. A metade do prêmio foi dividida entre Porter e Norrish pelo desenvolvimento do método de fotólise por pulso e isto forneceu uma ferramenta poderosa para o estudo de vários estados de moléculas e a transferência de energia entre elas.⁵⁶ O trabalho que levou a esta premiação foi usado amplamente por duas décadas. Na fotólise por pulso os intermediários reativos gerados a partir da excitação da molécula por um pulso de luz produzido pelo pulso de uma lâmpada. Com esta metodologia era fácil realizar estudos em escala de milissegundos, porém houve a necessidade de se melhorar o tempo de resolução para chegar ao desejável. Interessantemente o sistema de detecção foi apto para realizar resoluções rápidas, a real limitação estava na duração do pulso da luz.

A invenção do laser em 1960 forneceu a oportunidade para tornar a metodologia mais rápida. Vários cientistas se envolveram na questão para se obter um tempo de resolução melhor; Lindqvist mostrou que era possível no seu primeiro relato sobre a fotólise por pulso de laser.⁵⁷ Compreendendo a vantagem do pulso curto a partir do laser de nitrogênio (337 nm) Lindqvist foi capaz de detectar o estado

tripleto 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 atrás tem sido aperfeiçoado, o sistema básico permanece muito semelhante. Quando Norrish e Porter receberam o prêmio Nobel, pela o desenvolvimento da fotólise por pulso “convencional”, o sistema já tinha sido mais desenvolvido e, Porter em seu decurso fez referência ao potencial da técnica de nanossegundo desenvolvida por Lindqvist.⁵⁸ 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 (**Figura 1.7**).⁵⁹

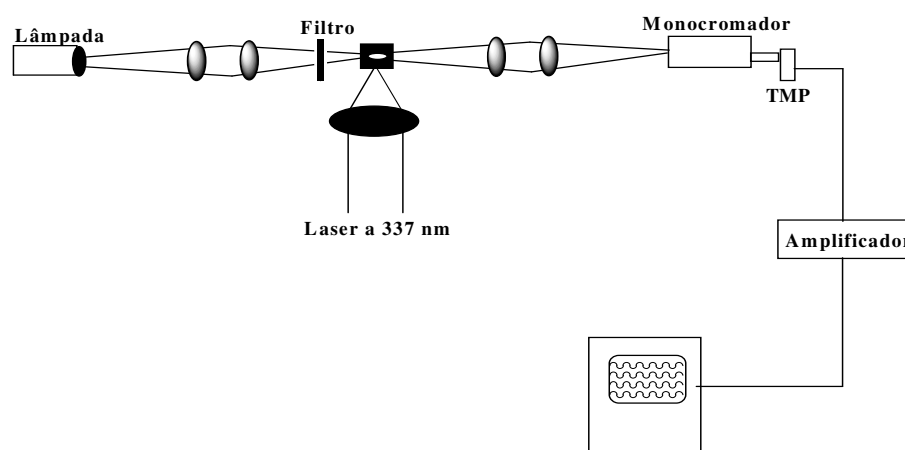


Figura 1.7: Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lindqvist

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 possuem tempo de vida em torno de nano e microssegundos.⁶⁰⁻⁶³

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. 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 fotossensível. 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 segundo fóton pelo estado excitado singleto ou tripleto, o que fornece informações importantes sobre a sua natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro de absorção característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental.

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 tripletes podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente, enquanto que pelas técnicas convencionais as medidas dos tempos de vida para o estado tripleto são normalmente feitas em vidro a 77 K, por outro lado, as constantes de velocidade de reação podem ser medidas diretamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica se aplica a intermediários de reações e, em condições favoráveis, uma seqüência de intermediários pode ser monitorada e inter relacionada.⁶⁴

Os lasers de nitrogênio e rubi tiveram um papel fundamental no desenvolvimento da fotólise por pulso de laser em nanossegundo (nLFP). O sistema de detecção consiste em monocromador e uma fotomultiplicadora, sendo a fotomultiplicadora responsável por emitir uma resposta rápida e capaz de suportar a saída de uma corrente relativamente alta (geralmente ≥ 2 mA) em um tempo curto. A detecção entre 200 nm e próximo do infravermelho é prontamente lançada com fotomultiplicadoras modernas, embora muitos detectores não sejam satisfatórios para ambos comprimentos de onda extremos. O uso da tecnologia da fibra ótica e fotomultiplicadoras compactas tem reduzido muito o tamanho do sistema do nLFP **(Figura 1.8).**⁵⁵

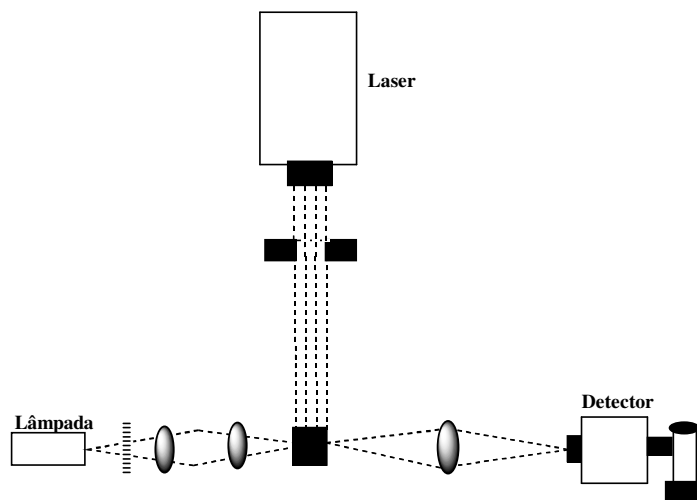


Figura 1.8: Configuração típica de um sistema de fotólise por pulso de laser

O sistema, como foi descrito acima, é capaz de detectar o sinal como uma função do tempo em um determinado comprimento de onda. Os espectros são construídos a partir do monitoramento de sinais da resolução do tempo em vários comprimentos de onda, e então, têm-se os dados de absorvância dos sinais em cada tempo determinado.

Uma alternativa consiste em utilizar um detector de boa resolução espectral para capturar os dados espectrais em uma janela de tempo frequentemente estreita e bem definida.⁵⁵

1.6. Tioxantona:

Fármacos fototóxicos são ativados a partir de espécies transientes produzidas depois da absorção de luz pelo fármaco em questão.⁶⁵ Para avaliar o potencial fototóxico da droga é necessário determinar como se dá o mecanismo de fotodegradação da droga.⁶⁶ Sendo assim, se faz necessário compreender o comportamento de cada espécie transiente formada após a fotoexcitação,⁶⁷ e a relação que existe entre elas, como seu tempo de vida, que forças são responsáveis pelas diferentes interconversões entre os transientes.⁶⁸ Também é necessário entender a reatividade das espécies transientes em substratos biológicos comuns.⁶⁹

Após a fotoexcitação de uma droga, a energia é dissipada através de um processo físico (quando ligações químicas não são formadas ou quebradas durante o processo) ou químico. A competição entre os processos fotoquímicos e

fotofísicos determina até que ponto um estado excitado se desativará radiativamente ou por dissipação por calor ou ainda por uma reação química. Os estados excitados singlete e triplete de mais baixa energia são uma passagem cinética estreita dentre os vários processos de desativação que conduz ao estado fundamental. As reações químicas fotoinduzidas acontecem, com algumas exceções, do estado singlete S_1 ou triplete T_1 .

A elucidação do mecanismo de fotodegradação das drogas é essencial para ser possível o monitoramento de todos os transientes formados. Diferentes técnicas de laser e tempo-resolução podem ser aplicadas para o estudo mecanístico da fotodegradação das drogas. Estas técnicas permitem o monitoramento de várias espécies transientes ou pela sua emissão (técnica de tempo-resolução de luminescência) ou absorção na região do UV-visível-IR (fotólise por pulso de laser). Por sua disponibilidade, facilidade de ser operado e o custo moderado, faz com que o uso destas técnicas seja freqüente no estudo mecanísticos de fotodegradação de drogas.⁶⁵

Efeitos de solventes é certamente um aspecto físico-químico no qual tem surgido um vasto interesse durante as três últimas décadas. Muitos artigos têm se dedicado particularmente ao deslocamento da absorção eletrônica e ao espectro de luminescência.⁷⁰⁻⁷² Isto não é surpreendente, pois as propriedades fotoquímicas e fotofísica de uma molécula são determinadas pela natureza de seu estado eletronicamente excitado.

Vários compostos carbonílicos têm sido empregados como modelos em sistemas organizados e supramoleculares, pois suas propriedades espectroscópicas e diversas fotorreações que podem sofrer, tem permitido o estudo de suas propriedades como, por exemplo, polaridade, mobilidade e reatividade em vários ambientes químicos.⁷³⁻⁷⁹ Frequentemente o uso de cetonas, também tem ajudado no estudo do comportamento de radicais livres nestes ambientes, entre os compostos carbonílicos utilizados para este fim, temos como exemplo, a xantona que possui inúmeras aplicações.^{80,81} A excitação da xantona leva para o estado triplete que pode ser facilmente monitorado em experimentos de fotólise por pulso de laser e o seu espectro de absorção do triplete-triplete altera-se com a mudança de solvente ou com a alteração da polaridade do ambiente,^{74,81} esta característica tem encontrado várias aplicações em estudos de sistemas supramoleculares.^{74,82-84} Além das propriedades já mencionadas, o estado excitado triplete da xantona e do

radical cetila correspondente mostra diferenças significativas em seus espectros de absorção, em contraste com outros sistemas, como a benzofenona, onde as diferenças são muito pequenas.^{85,86}

Estudos revelam que cetonas aromáticas fornecem de modo conveniente, pares de radicais sejam gerados a partir da fotoreações com sistemas olefínicos, quer seja por doadores de hidrogênio, quer seja por sua própria fotorredução.⁸⁶ Os pares de radicais formados são um assunto de contínuo interesse na química de sistemas supramoleculares, pois a competição entre a separação e a reação dos pares de radicais geminais pode determinar os produtos finais da reação.⁷⁵ Apesar da xantona ser um bom modelo em vários outros aspectos, a sua fotorredução em ambientes polares não é eficiente devido ao seu estado triplete excitado de mais baixa energia nestas condições ser de configuração $\pi\pi^*$.⁸¹ Os derivados da xantona também vêm sendo analisados, como é o caso da 1-azaxantona e da tioxantona (**Figura 1.9**) com o intuito de se verificar com as pequenas mudanças estruturais aumenta a sua reatividade em ambientes polares, por não ser a xantona um bom modelo para estes estudos como vimos anteriormente.⁷³

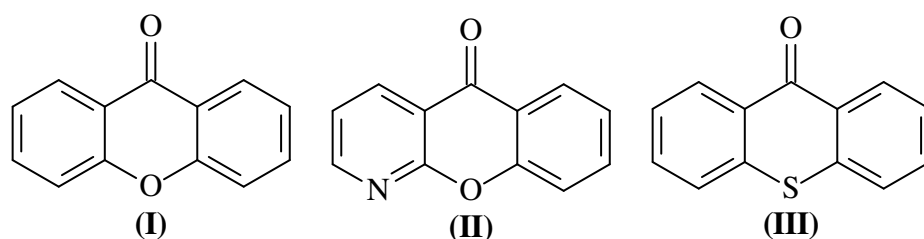


Figura 1.9: (I) xantona; (II) 1-azaxantona; (III) tioxantona .

A tioxantona é um exemplo interessante, entre suas propriedades que são extremamente dependentes de efeito de solventes, podemos citar seu comprimento de onda máximo de fluorescência, rendimento quântico, tempo de vida, entre outros. Além disso, para a otimização de formulações de fotosensíveis, o estudo de interações entre derivados de tioxantona e o seu meio ambiente tem um importante papel.⁸⁷⁻⁹⁶

A característica fotofísica de muitos compostos carbonílicos aromáticos que possuem elétrons n é fortemente dependente das propriedades do solvente devido à proximidades dos níveis $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ tanto no estado excitado singlete quanto no estado

excitado triplete. Um aumento na polaridade do solvente eleva o estado $n\pi^*$ a um nível de maior energia e o estado $\pi\pi^*$ a um nível de menor energia. Este fato pode ser observado pela existência de emissão de fluorescência em solvente polar e a ausência em solvente apolar.⁶⁴

A tioxantona é comumente utilizada como sensibilizador de triplete,^{97,98} com estado triplete de mais baixa energia $\pi\pi^*$ com energia de aproximadamente 65,5 Kcal/mol.^{97,99} O interesse no estudo mais detalhado de suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas deve-se ao fato da proximidade entre os estados de menor energia $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, dos estados excitados singlete e triplete, bem como de seus derivados. A tioxantona e seus derivados são excelentes fotoiniciadores de radicais de polimerização¹⁰⁰ e, especialmente, os processos de fotoiniciação por tioxantona e derivados em presença de aminas terciárias como doadoras de hidrogênio, tem sido estudado utilizando-se espectroscopia de laser.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Há estudos^{105,106} que demonstram que o uso de tioxantona e 2,4-diisopentil-tioxantona como sensibilizadores para a fotocruzamento de monômeros diferentes para a formação de poli(estireno-vinibenzil azida) passa pela transferência de energia do estado excitado triplete da tioxantona e 2,4-diisopentil-tioxantona para o poli(estireno-vinibenzil azida) e a reação é iniciada por nitreno gerado a partir da excitação da azida. Além disso, um campo magnético externo de aproximadamente 0,1 T aumenta a eficiência da reação em 45% no sistema poli(estireno-vinibenzil azida) – 2,4-diisopentil-tioxantona.¹⁰⁵

O rendimento quântico, o comprimento de onda de máxima absorção o tempo de vida de fluorescência e para a tioxantona variam de acordo com o caráter do solvente.

A relação do rendimento quântico de fluorescência e o comprimento de onda de máxima absorção de fluorescência como função do solvente é mostrado na tabela 1.2, onde fica claro que o aumento da polaridade do solvente ou a capacidade deste formar ponte de hidrogênio leva a um aumento do rendimento quântico de fluorescência e o deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção para a região do vermelho, por exemplo, para os solventes alcoólicos o rendimento quântico e o comprimento de onda de máxima absorção de fluorescência para a Tioxantona aumenta na seguinte ordem *tert*-butanol < isopropanol < etanol < metanol < trifluor-etanol, enquanto que para metanos substituídos a ordem é hexano < acetona < acetonitrila < diclorometano < clorofórmio. Embora a capacidade do solvente de formar ponte de hidrogênio pareça ser o fator de maior influência na determinação do rendimento quântico e comprimento de onda de máxima absorção para a fluorescência, porém para os solventes polares que não formam ponte de hidrogênio, o caso da acetona e do clorofórmio, por exemplo, o que também parece afetar os valores do rendimento quântico e do comprimento de onda de máxima absorção para a fluorescência são suas constantes dielétricas.¹⁰⁷

Tabela 1.2: Efeitos do solvente na fluorescência de Tioxantona

Solvente	Φ_f	λ_{\max}^f (nm)
C ₆ H ₁₄	0,019	395
(C ₂ H ₅) ₂ °	0,048	398
CCl ₄	0,070	400
C ₆ H ₆	0,18	405

(CH ₃) ₂ CO	0,30	405
CH ₃ CN	1,00	409
CH ₂ Cl ₂	1,33	409
CHCl ₃	3,39	413
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	7,20	418
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	12,3	423
C ₂ H ₅ OH	14,2	428
CH ₃ OD	22,5	430
CH ₃ OH	23,4	431
CF ₃ CH ₂ OH	90,2	439

Uma expressão para Φ_f , o rendimento quântico de fluorescência para o estado excitado singlete (S₁) da Tioxantona, é dado pela equação 1.8, onde k_f é a constante de velocidade da reação unimolecular fluorescência e k_{st} é a constante de velocidade de reação unimolecular para o cruzamento entre sistemas para o estado excitado triplete (T₁).¹⁰⁸

$$\Phi_f = \frac{k_f}{K_f + k_{st}} = k_f \tau_f \quad \text{Equação 1.8}$$

$$\tau_f = \frac{1}{K_f + k_{st}} \quad \text{Equação 1.9}$$

Nesta equação temos que o aumento do rendimento quântico da fluorescência pode ser devido ao aumento de k_f e/ou uma diminuição de k_{st} . O valor da constante de velocidade de fluorescência para o estado excitado singlete (S₁), k_f é relatado como, provavelmente sendo a excitação de S₁ e pode ser calculado por actinometria⁹ e pela observação do espectro de absorção eletrônica.¹⁰⁹ A variação de solventes gera uma variação mínima no valor de k_f obtido do espectro de absorção eletrônico. Isto sugere que as chances do cruzamento entre sistemas ser procedente dos efeitos de solventes no rendimento quântico de fluorescência (Φ_f^{rel}).

Se o rendimento quântico de fluorescência aumenta com o aumento da polaridade e da capacidade do solvente em formar ponte de hidrogênio, porque k_{st} diminui então, a fluorescência tem o tempo de vida diminuído (τ_f), que é definido pela equação 1.9, que aumenta (tempo de vida de fluorescência - τ_f) com o aumento do rendimento quântico de fluorescência. Por outro lado se o aumento do rendimento quântico estiver relacionado com o aumento de k_f , então o tempo de vida diminuirá com o aumento do rendimento quântico. O rendimento quântico da fluorescência relativa e seu tempo de vida para a tioxantona em solventes alcoólicos é descrito na tabela 1.3, onde o aumento tanto do tempo de vida, quanto do rendimento quântico da fluorescência, aumenta com o aumento da polaridade do solvente e de sua capacidade de formar ponte de hidrogênio, o que demonstra que as mudanças da eficiência da fluorescência em álcoois é devido, predominantemente, a variação da constante de velocidade de cruzamento entre sistemas (k_{st}).

Tabela 1.3: Efeitos do solvente no Φ_f^{rel} e no τ_f

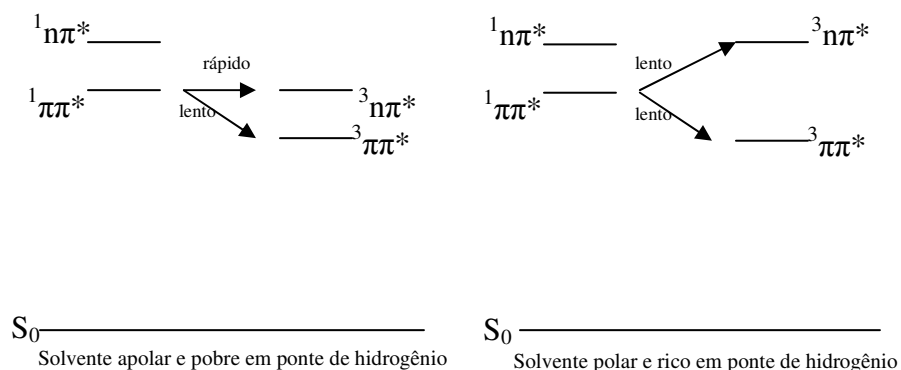
Solvente	Φ_f^{rel}	T_f (ns)
<i>t</i> -C ₄ H ₉ OH	7,2	≤ 1,0
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	12,3	1,3
C ₂ H ₅ OH	14,2	1,7
CH ₃ OH	23,4	2,4
CF ₃ CH ₂ OH	90,2	7,3

O tempo de vida de fluorescência da tioxantona em álcoois é suficientemente longo, que deve-se ter cuidado para assegurar que a sensibilização do singlete do supressor não ocorra quando a tioxantona é usada como um sensibilizador de tripleto.

Provavelmente o grande efeito do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas, deva-se ao fato a mudança dos estados envolvidos no processo de cruzamento entre sistemas.¹¹⁰ Cálculos feitos por El-Sayed¹¹¹ para compostos azaaromáticos e por Plotnikov¹¹² para compostos carbonílicos indicam que o cruzamento entre sistemas serão 10^3 vezes mais

rápidos quando houver uma mudança de configuração, por exemplo, $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$ ou $^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$, do que quando o estado excitado singlete e o estado excitado tripleto tem a mesma configuração, $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^*$ ou $^1n\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$.¹¹³ Além disso, sabe-se que o aumento da polaridade do solvente e de sua capacidade de formar ponte de hidrogênio estabilizam os estados $\pi\pi^*$ e desestabilizam os estados $n\pi^*$.¹¹⁴

Diante disto, Dalton e Montgomery, propuseram que em solventes apolares e solventes com pouca probabilidade em formar pontes de hidrogênio o cruzamento entre sistemas que ocorre com a tioxantona, predominantemente é do $^1\pi\pi^*$ (S_1) para $^3n\pi^*$ (T_2), e conseqüentemente é um processo rápido.^{97,115} Já com solventes mais polares ou com alta capacidade de formar ponte de hidrogênio, a energia do estado $^3n\pi^*$ (T_2) será maior que o estado $^1\pi\pi^*$ (S_1) o que significa que o cruzamento entre sistema do S_1 para o T_2 irá requerer uma maior quantidade de energia de ativação e o processo, com isso, será mais lento (**Esquema 1.19**).



Esquema 1.19

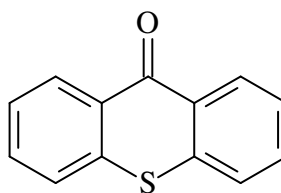
Isto prediz que a constante de velocidade irá diminuir continuamente em função do aumento da polaridade do solvente ou da capacidade do solvente em formar ponte de hidrogênio, até que só haja cruzamento entre sistemas do estado excitado singlete S_1 ($\pi\pi^*$) para o estado excitado tripleto T_1 ($\pi\pi^*$).¹¹⁶ Em solventes de polaridade intermediária e média, a constante de velocidade para o cruzamento entre sistemas é igual a soma das constantes de velocidade para o cruzamento entre sistemas do estado excitado S_1 ($\pi\pi^*$) para os estados excitados tripleto T_1 ($\pi\pi^*$) e T_2 ($n\pi^*$). O efeito do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas pode ser explicado por um argumento análogo

envolvendo a magnitude da mistura dos estados vibracionais do nível excitado triplete de caráter $n\pi^*$ isoenergético com o estado excitado triplete de caráter $\pi\pi^*$ com o estado singlete $\pi\pi^*$.

A explicação dada acima sobre o enorme efeito do solvente no rendimento quântico de fluorescência, também avalia valores para o efeito do solvente sobre o comprimento de onda de máxima absorção de fluorescência. Considerando que o estado excitado singlete S_1 é $\pi\pi^*$, presumivelmente com caráter de transferência de carga intramolecular com quantias significativas, sua energia deve ir diminuindo com o aumento da polaridade do solvente e de sua capacidade de formar ponte de hidrogênio causando o deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção de fluorescência para a região do vermelho, como é observado.¹¹⁷ Se o estado excitado de mais baixa energia do singlete, em solvente apolar, fosse de caráter $n\pi^*$, então seria esperado que o aumento na capacidade do solvente em formar ponte de hidrogênio causasse um deslocamento inicial do comprimento de onda de máxima absorção de fluorescência para a região do azul. E a ausência de tal deslocamento para a região do azul sugere que o estado excitado singlete de mais baixa energia, S_1 , seja $\pi\pi^*$, em todos os solventes.⁹⁷

1.7. Objetivo:

Este trabalho tem por objetivo estudar a reatividade do estado excitado triplete de tioxantona (1) em presença de diferentes doadores de hidrogênio, doadores de elétrons e aceptores de energia, utilizando-se a técnica de fotólise por pulso de laser em nanossegundo.



(1)

2. EXPERIMENTAL

2.1. Aparelhos:

Os espectros na região do ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 com detector de conjunto de iodos, interfaciado com PC contendo o programa windows workstation 4.0.

Os experimentos de fotólise por pulso de laser em nanosegundos foram realizados utilizando um sistema Luzchem modelo mlfp 112 empregando uma lâmpada de xenônio de cerâmica 175 W, um monocromador da CUI laser Corporation Digikröm CM 110, uma fotomultiplicadora Hamamatsu, um osciloscópio Tektronix modelo TDS 2012 e todo o sistema é controlado por um PC, contendo software Labview da National Instruments. As amostras foram irradiadas com um laser Nd/YAG da Continuum, modelo Surelite II, utilizando o terceiro harmônico ($\lambda = 355\text{nm}$, pulso de 10 ns, ~ 40 mJ/pulso).

2.2. Reagentes:

- ✓ trietilamina (Aldrich Chemical);
- ✓ etanol P.A. (Merck);
- ✓ água destilada (Laboratório de Química Orgânica Experimental);
- ✓ acetona P.A. (Merck);

- ✓ tioxantona (Aldrich Chemical);
- ✓ 1-hexeno (Aldrich Chemical);
- ✓ 1,4-cicloexadieno (Aldrich Chemical);
- ✓ 1,3-cicloexadieno (Aldrich Chemical);
- ✓ *trans*-etilbeno (Aldrich Chemical);
- ✓ tolueno grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ tetracloreto de carbono grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ metanol grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ hexano grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ fenol (Aldrich Chemical);
- ✓ etanol grau espectroscópico (Grupo Química)
- ✓ cicloexeno (Aldrich Chemical);
- ✓ cicloexano grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ acetonitrila grau espectroscópico (Grupo Química);
- ✓ 2-propanol grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ 1-metilnaftaleno (Aldrich Chemical);
- ✓ 1-metilciclopenteno (Aldrich Chemical);
- ✓ 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) (Aldrich Chemical).

2.3. Fotólise por pulso de laser em nanosegundos⁶⁴

Em todos experimentos foi utilizada uma cela de quartzo estática 10x10 mm² contendo 5mL de solução da tioxantona deaerada por 30 minutos com Argônio.

A concentração da tioxantona foi escolhida de forma a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de 0,2. Os espectros de absorção triplete-triplete foram feitos em acetonitrila, tetracloreto de carbono, tolueno, hexano, cicloexano, metanol, etanol e 2-propanol para os experimentos de auto-supressão. Já para os experimentos com outros supressores, os espectros de absorção triplete-triplete foram feitos em Acetonitrila por este apresentar um sinal de maior intensidade, mantendo-se a concentração da cetona (com uma absorção de 0,2 no comprimento de onda de excitação – 355 nm) e variando a concentração do supressor (**Tabela 2.1**).

Tabela 2.1: Supressores utilizados e a variação de suas concentrações

Supressor	Variação de Concentração (mol.L⁻¹)
1,3-cicloexadieno	0 – 2,87 x 10 ⁻⁴
1-metil-naftaleno	0 – 1,45 x 10 ⁻⁴
<i>trans</i> -estilbeno	0 – 1,74 x 10 ⁻³
DABCO	0 – 7,2 x 10 ⁻⁴
trietilamina	0 – 2,04 x 10 ⁻⁴
fenol	0 – 3,33 x 10 ⁻³
1,4-cicloexadieno	0 – 3,27 x 10 ⁻³
1-metil-ciclopenteno	0 – 7,61 x 10 ⁻²
cicloexeno	0 – 3,46 x 10 ⁻¹
1-hexeno	0 – 2,27 x 10 ⁻¹
2-propanol	0 – 4,78 x 10 ⁻¹

tolueno	$0 - 3,58 \times 10^{-1}$
cicloexano	$0 - 6,49 \times 10^{-1}$
etanol	$0 - 1,20$
metanol	$0 - 1,73$

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 mecanísticos das reações. 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 fotossensível. Usando um pulso de luz intenso e de curta duração, o sistema é monitorado pela emissão ou absorção de luz no estado excitado ou da espécie química. A utilização de uma lâmpada de monitoramento permite a absorção de um segundo fóton pelo estado excitado singlete ou triplete, o que fornece informações importantes sobre a sua natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro de absorção característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental.

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 tripletes podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente. As constantes de velocidade de reação podem ser medidas diretamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica se aplica a intermediários de reação e, em condições favoráveis, uma seqüência direta de intermediários pode ser monitorada e inter-relacionada.

Como fonte de excitação foi utilizado um laser Nd/YAG Surelite II que produzia pulsos de aproximadamente 10 ns com energia de até 40 mJ/pulso a 355 nm. O feixe é concentrado, porém não focalizado, no compartimento da amostrta por uma combinação de lentes e prismas. O laser é pulsado continuamente a uma frequência entre 0,05 e 1 Hz, ajustada pelo programa de controle do instrumento, a fim de reproduzir a energia dos feixes.

No sistema de monitoramento foram usados, uma lâmpada de xenônio de cerâmica de 175 W como fonte de luz, um monocromador da CUI Laser Corporation Digikröm, modelo CM 110, e uma fotomultiplicadora Hamamatsu, modelo R955. Os sinais da fotomultiplicadora foram digitalizados em um osciloscópio Tektronix modelo TDS 2012. O osciloscópio usado tem a capacidade de fazer a cada dois nanosegundos e memória para armazenar até 15000 pontos. Estes dados lidos pelo osciloscópio são transmitidos para o computador por meio de uma interface GPIB.

A aquisição, processamento, bem como a frequência do pulso de laser, os home-made shutters, são controlados pelo computador (Pentium 4.0 3.4 GHz) através do programa Kaleidagraph, que utiliza o software Labview fabricado pela National Instruments. O programa realiza vários disparos com o laser e tira uma média dos sinais obtidos a fim de minimizar os ruídos contidos nos sinais. Foram utilizados 3 disparos para cada análise.

Como resposta do sistema de laser computadorizado, obteve-se um gráfico do decaimento do sinal do transiente, medido pela variação da densidade ótica, em função do tempo. A representação semi-logarítmica fornece a ordem deste traço cinético, sua constante de velocidade, o tempo de vida do transiente e a densidade ótica no máximo de absorção.

O espectro de absorção dos transientes foi feito pela seleção de intervalos de tempo após o pulso do laser em determinado comprimento de onda.

3. RESULTADOS

Entre os comprimentos de onda do laser disponíveis no laboratório (Lablaser – laboratório de cinética e dinâmica molecular, Instituto de Química – UFBA – Campus Ondina), o $\lambda = 355$ nm mostrou ser bastante satisfatório para a excitação da Tioxantona em diferentes solventes.

3.1. Espectros de Absorção para os Transientes Gerados em Diversos

Solventes:

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.1**) de uma solução de aerada de tioxantona em acetonitrila apresenta comprimento de

onda de absorção máxima em 610 nm. Quando o decaimento é monitorado neste comprimento de onda (610 nm) (**Figura 3.2**) observa-se uma cinética de 1ª ordem com uma forte contribuição de um decaimento de 2ª ordem, com tempo de vida de 3,28 μs .

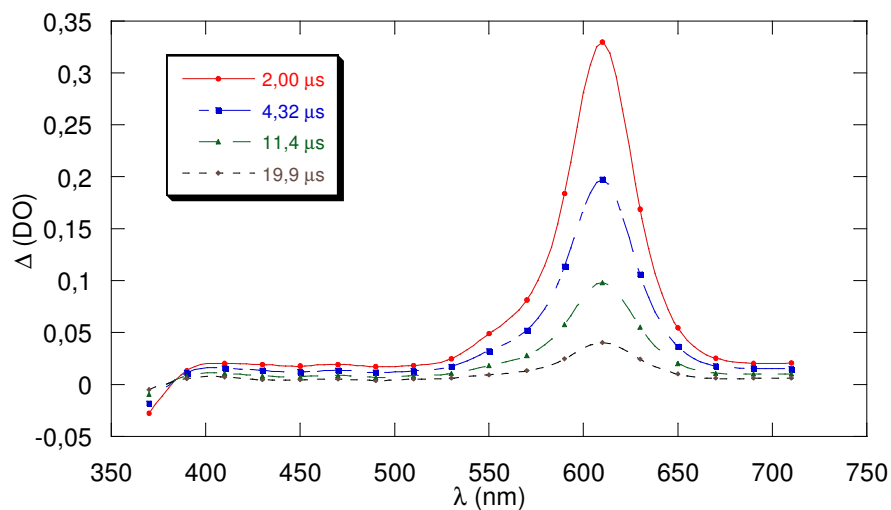


Figura 3.1: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em acetonitrila.

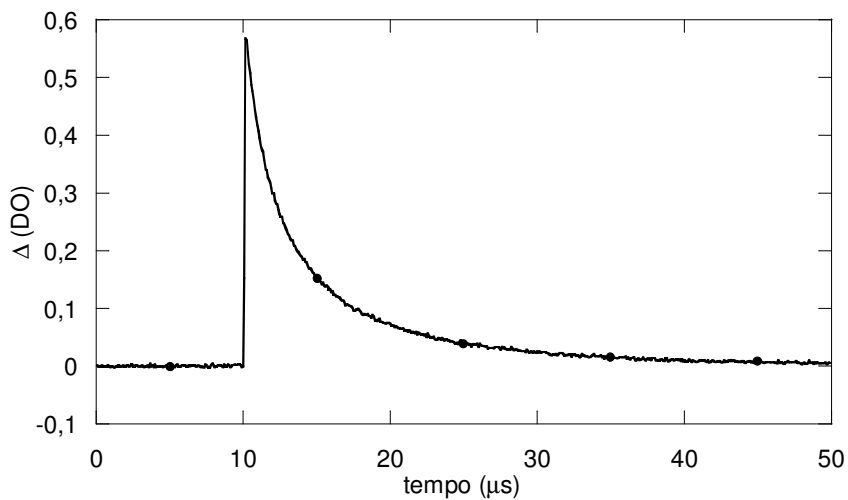


Figura 3.2: Decaimento monitorado a 610 nm em acetonitrila.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.3**) de uma solução deaerada de tioxantona em tetracloreto de carbono apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 640 nm. Quando o decaimento é monitorado neste comprimento de onda (640 nm) (**Figura 3.4**) observa-se uma cinética de 1ª ordem, com tempo de vida de 2,16 μs .

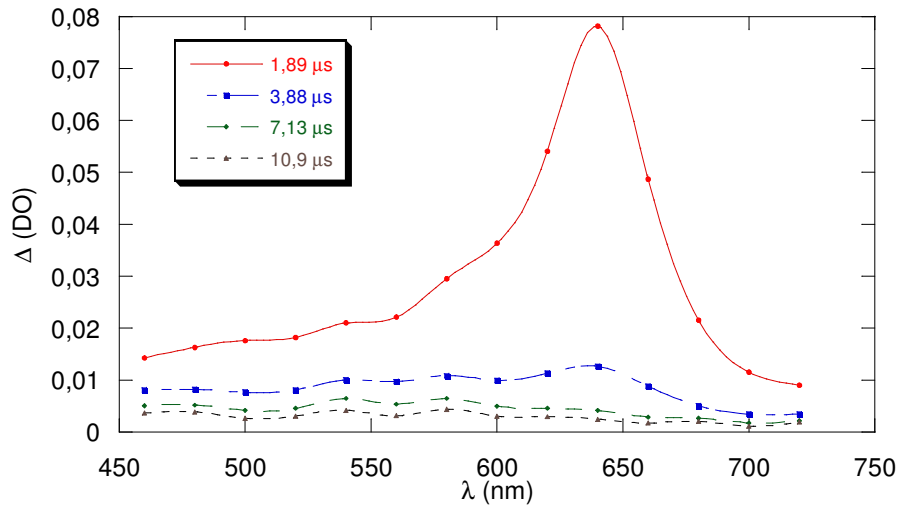


Figura 3.3: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em tetracloreto de carbono.

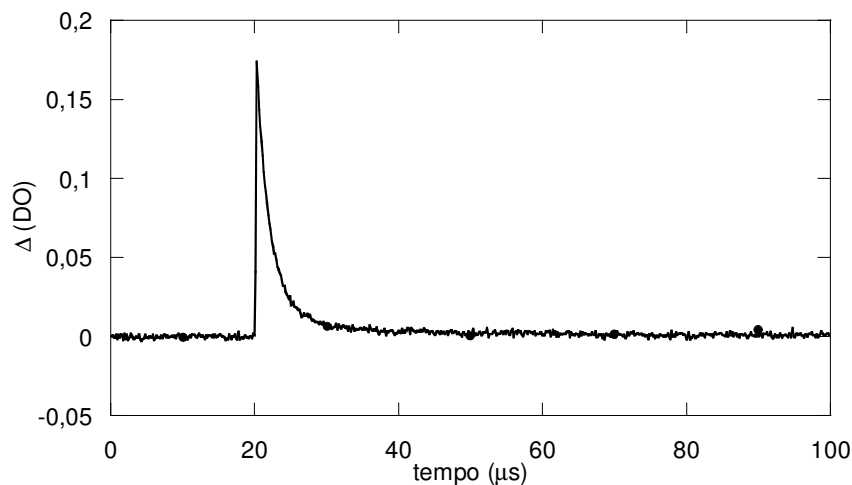


Figura 3.4: Decaimento monitorado a 630 nm em tetracloreto de carbono.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.5**) de uma solução deaerada de tioxantona em hexano apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 410 e 630 nm, onde o $\lambda_{\text{máx}} = 410 \text{ nm}$ está relacionado a formação do radical cetila com longo tempo de vida e o $\lambda_{\text{máx}} = 630 \text{ nm}$ é relacionado

ao transiente formado após a excitação da tioxantona no estado excitado tripleto. Quando o decaimento é monitorado neste comprimento de onda de 630 nm (**Figura 3.6**) observa-se uma cinética de 1ª ordem, com tempo de vida de 0,98 μ s.

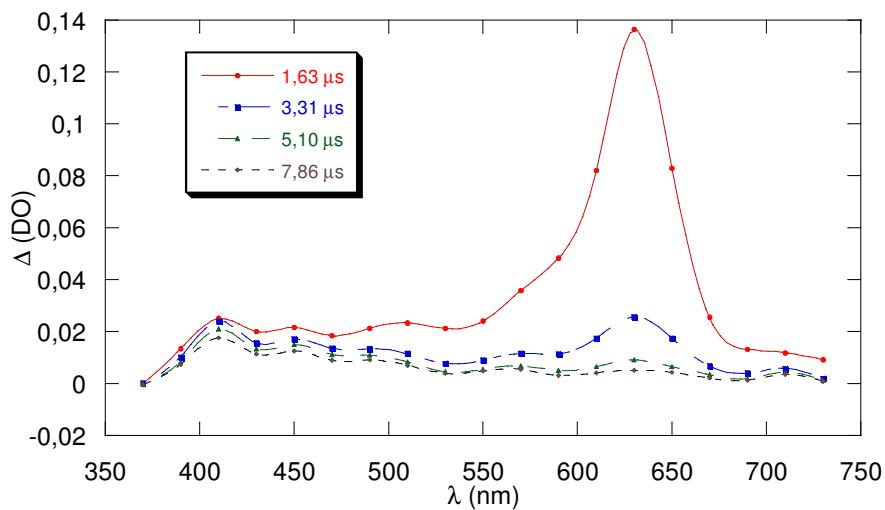


Figura 3.5: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em hexano.

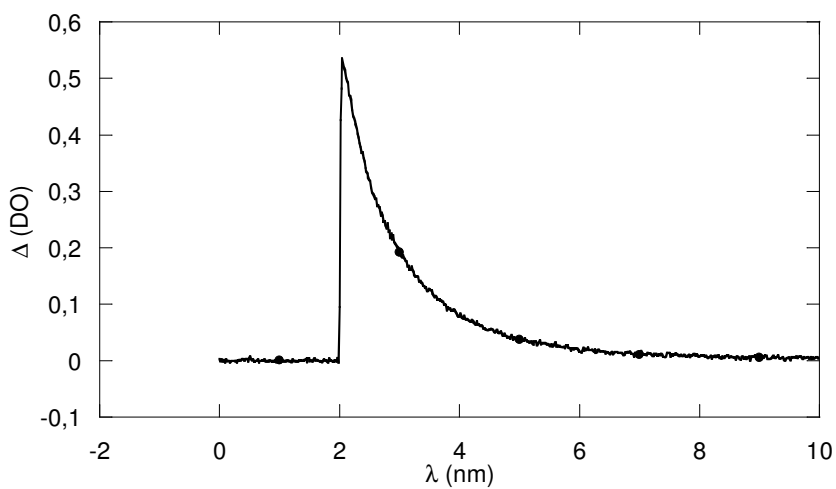


Figura 3.6: Decaimento monitorado a 630 nm em hexano.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.7**) de uma solução de aerada de tioxantona em cicloexano apresenta comprimento de onda de absorção máxima a 410, 580 e 630 nm. Quando o decaimento é monitorado no comprimento de onda de 630 nm (**Figura 3.8**) observa-se uma cinética de 1ª ordem, com tempo de vida de 1,04 μs . O comprimento de onda de máxima absorção a 410 nm é devida a formação do radical cetila que possui um tempo de vida longo.

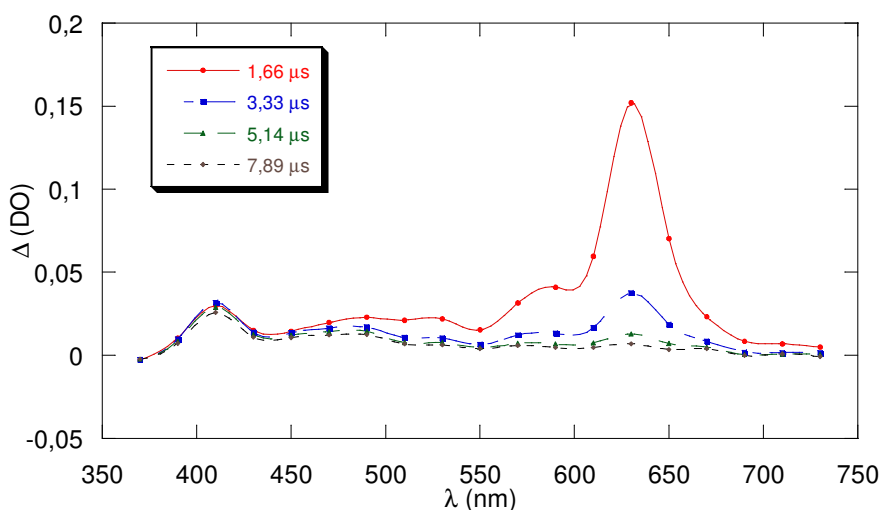


Figura 3.7: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em cicloexano.

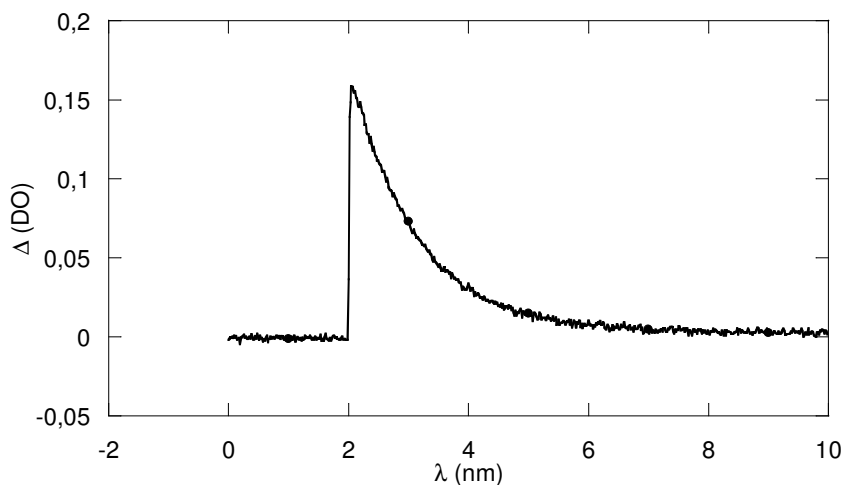


Figura 3.8: Decaimento monitorado a 630 nm em cicloexano. O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.9**) de uma solução de aerada de tioxantona em tolueno apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 450, 490, 630 e 710 nm. Quando o decaimento é monitorado

no comprimento de onda de 630 nm (**Figura 3.10**) observa-se uma cinética de 1ª ordem, com tempo de vida de 0,25 μs .

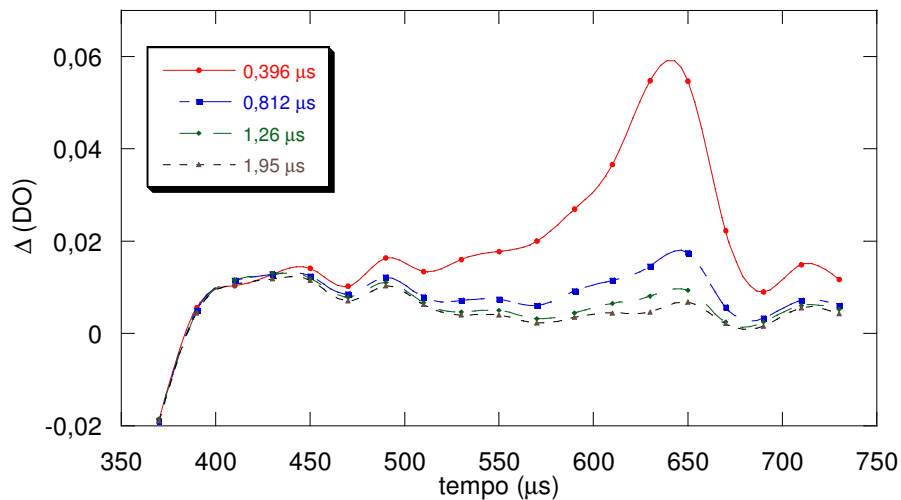


Figura 3.9: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em tolueno.

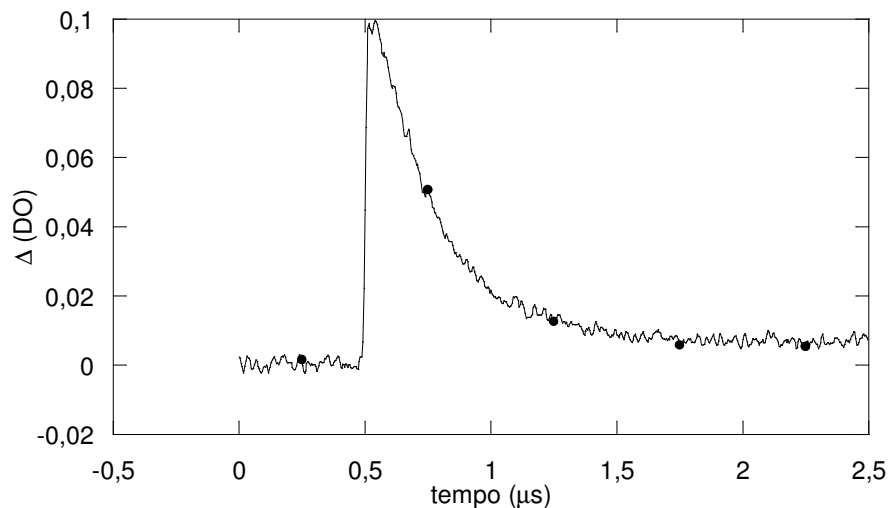


Figura 3.10: Decaimento monitorado a 630 nm em tolueno.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.11**) de uma solução deaerada de tioxantona em metanol apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 583 nm. Quando o decaimento é monitorado neste comprimento de onda (583 nm) (**Figura 3.12**) observa-se uma cinética de 1ª ordem com uma contribuição de um decaimento de 2ª ordem, com tempo de vida de 7,9 μs .

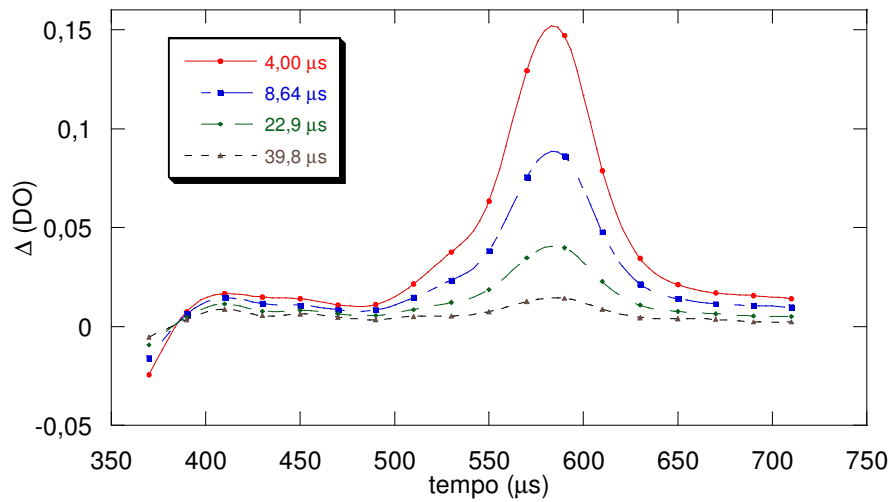


Figura 3.11: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em metanol.

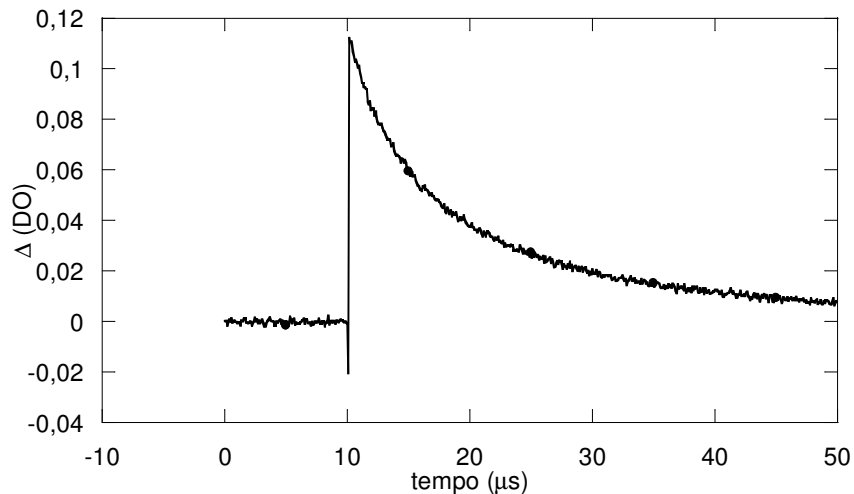


Figura 3.12: Decaimento monitorado a 590 nm em metanol.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.13**) de uma solução de aerada de tioxantona em etanol apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 590 nm. Quando o decaimento é monitorado neste comprimento de onda (590 nm) (**Figura 3.14**) observa-se uma cinética de 1ª ordem com uma contribuição de um decaimento de 2ª ordem, com tempo de vida de 8,92 μs .

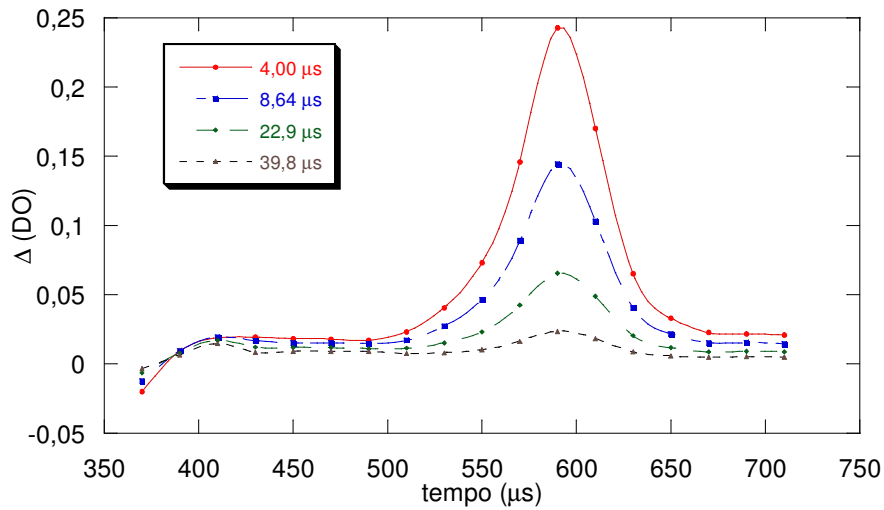


Figura 3.13: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em etanol.

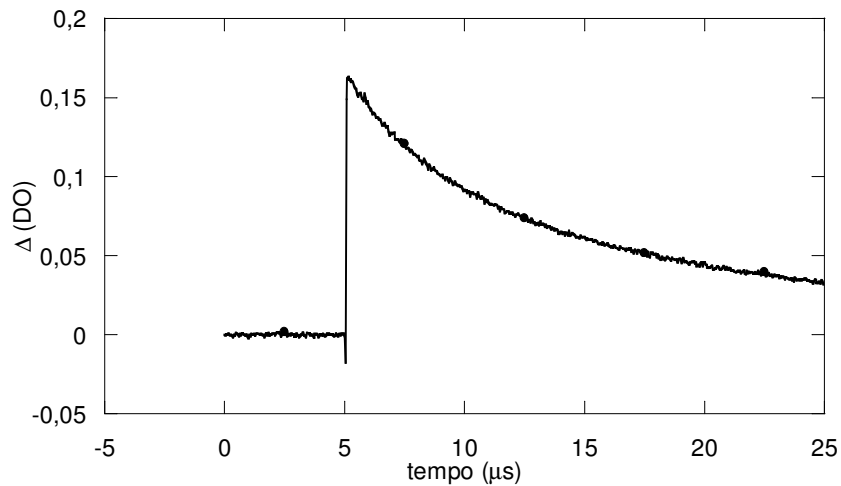


Figura 3.14: Decaimento monitorado a 590 nm em etanol.

O espectro de absorção do transiente gerado após a excitação por laser (**Figura 3.15**) de uma solução deaerada de tioxantona em 2-propanol apresenta comprimento de onda de absorção máxima em 410, 570 e 608 nm. Quando o decaimento é monitorado no comprimento de onda de 608 nm (**Figura 3.16**) observa-se uma cinética de 1ª ordem com uma contribuição de um decaimento de 2ª ordem, com tempo de vida de 10,53 μs . Novamente o comprimento de absorção máxima em 410 nm se deve a formação do radical cetila com longo tempo de vida.

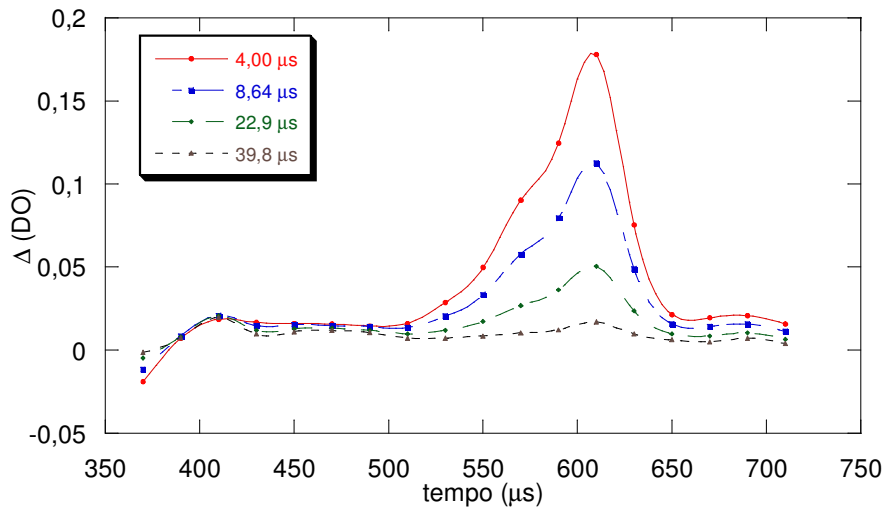


Figura 3.15: Espectro de absorção para o transiente obtido após a excitação (355 nm) de tioxantona em 2-propanol.

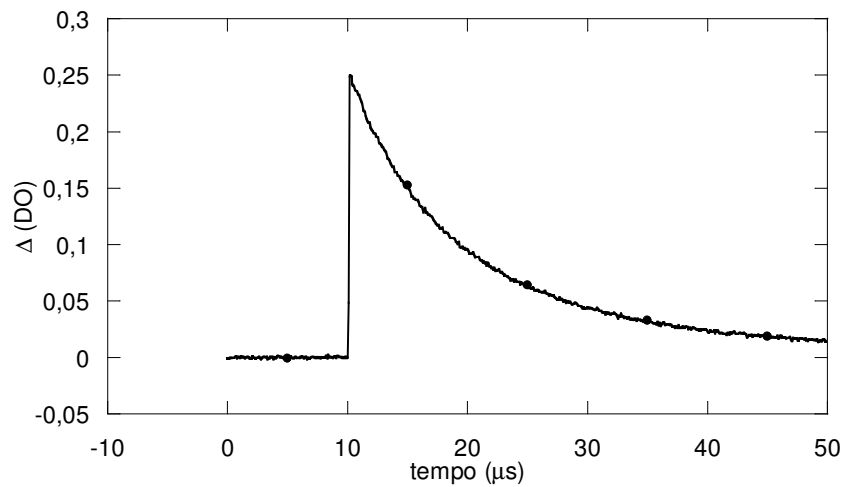


Figura 3.16: Decaimento monitorado a 600 nm em 2-propanol.

A figura 3.17 mostra os espectros de absorção triplete-triplete nos solventes acetonitrila e etanol no tempo 2 μs e 4 μs para cada solvente, respectivamente, após o disparo do laser, pois estes apresentaram um comprimento de onda de absorção máxima de maior intensidade, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 610 nm e 590 nm, respectivamente.

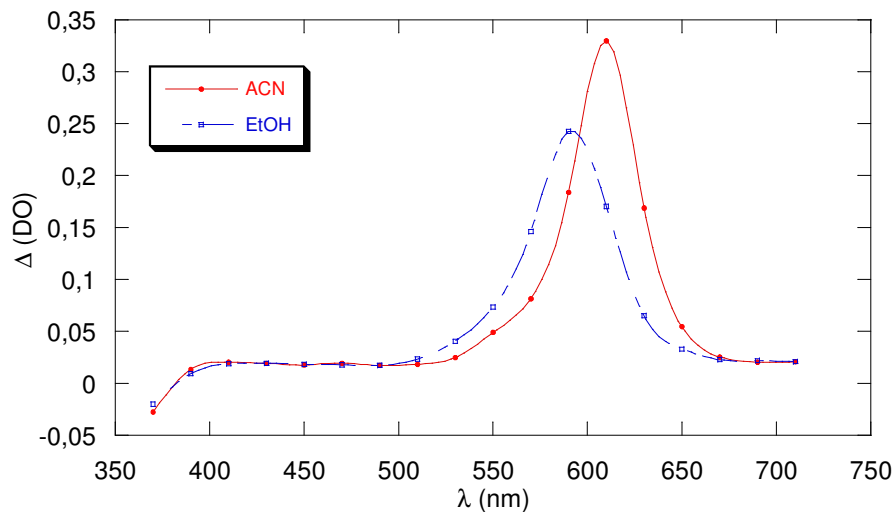


Figura 3.17: Espectro de absorção Triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de tioxantona em acetonitrila e etanol.

Os solventes em que a espécie transiente formada a partir da excitação da tioxantona apresentou um maior tempo de vida foram nos álcoois: 2-propanol, Etanol e Metanol (**Figura 3.18**) com comprimento de onda de absorção máxima em 610 nm para o 2- propanol e 590 nm para o etanol e o metanol, no tempo 4 μ s após o disparo do laser para todos os solventes citados.

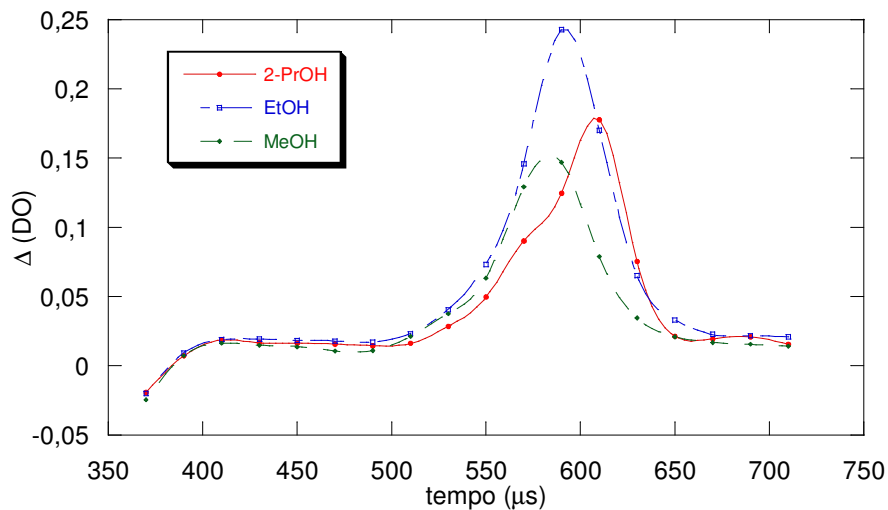


Figura 3.18: Espectro de absorção Triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de tioxantona em 2-propanol, etanol e metanol.

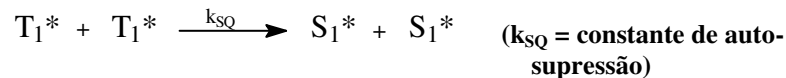
Os valores do tempo de vida do triplete determinados nestes solventes e nos demais utilizados são listados na tabela 3.1 bem como as constantes de velocidade para a auto-supressão em cada solvente.

Assim como para a xantona, as mudanças de solventes levam a mudanças significativas na posição do comprimento de onda de absorção máxima do triplete, também ocorre esta mudança com os espectros de absorção triplete-triplete da tioxantona, o que não é observado para a 1-azaxantona, embora a intensidade dos sinais varie com o solvente, o que ocorre no caso das outras duas substâncias também (xantona e tioxantona) a tabela 3.1 também compara as constantes de velocidade de auto-supressão entre tioxantona, 1-azaxantona e xantona em acetonitrila, tetra cloreto de carbono e metanol.

Tabela 3.1: Tempo de vida do estado triplete e constantes de velocidade para auto-supressão de xantona (I), 1-azaxantona (II) e tioxantona (III).

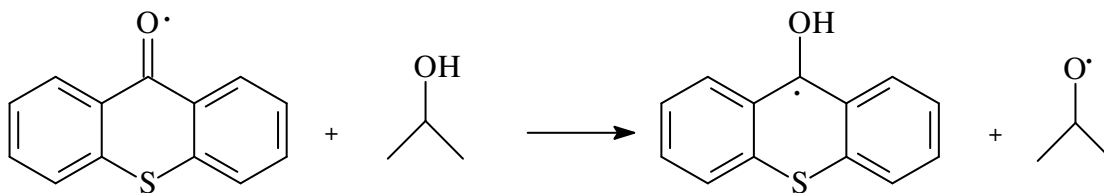
Substância	Solvente	τ_0 (ns)	k_{as} ($M^{-1}s^{-1}$)	Referência
I	acetonitrila	8300	$4,5 \times 10^8$	73
II	acetonitrila	1300	$2,1 \times 10^8$	73
III	acetonitrila	3279	$3,05 \times 10^5$	este trabalho
II	CCl_4	4400	$2,4 \times 10^9$	73
III	CCl_4	2158,8	$4,63 \times 10^5$	este trabalho
III	hexano	975,1	$1,03 \times 10^6$	este trabalho
III	cicloexano	1036,6	$9,65 \times 10^5$	este trabalho
III	tolueno	246,9	$4,05 \times 10^6$	este trabalho
II	metanol	60	$2,0 \times 10^{10}$	73
III	metanol	7902,4	$1,27 \times 10^5$	este trabalho
III	etanol	8915,9	$1,12 \times 10^5$	este trabalho
III	2-propanol	10529,7	$9,5 \times 10^4$	este trabalho

Quando o decaimento é monitorado a 610 nm em acetonitrila, 600 nm em 2-propanol e 590 nm em metanol e etanol, observa-se uma cinética de 1ª ordem com uma grande contribuição de um decaimento de 2ª ordem o que nos mostra que a quantidade de transiente no estado excitado triplete formado é suficientemente alta para que ocorra sua auto-supressão (**Esquema 3.1**).



Esquema 3.1

A adição de um doador de hidrogênio ou a excitação da tioxantona em um solvente doador de hidrogênio leva para um novo espectro de absorção triplete-triplete onde nós podemos verificar a formação do radical cetila correspondente (**Esquema 3.2**). A figura 3.19 nos mostra um espectro de absorção triplete-triplete em 2-propanol, onde a fotorredução prontamente ocorre.



Esquema 3.2

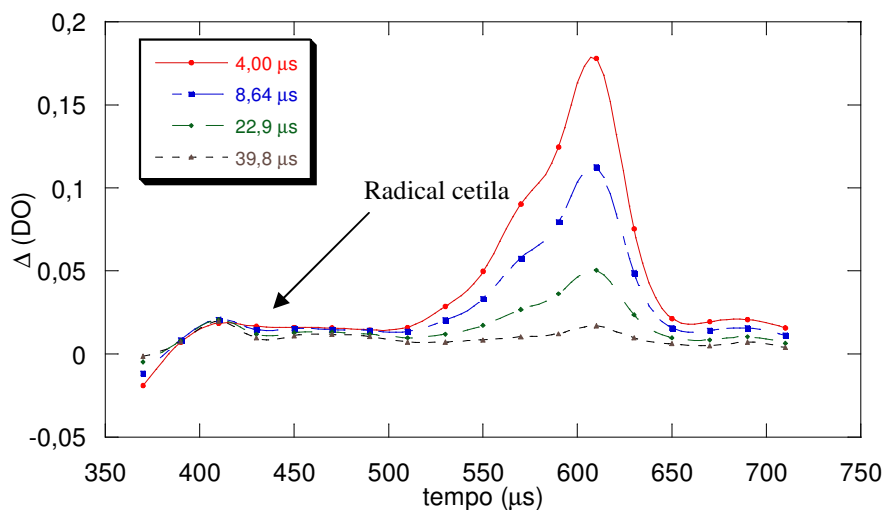


Figura 3.19: Espectro de absorção triplete-triplete para o transiente obtido após excitação (355 nm) de tioxantona em 2-propanol.

Na tabela 3.2 estão descritos os dados obtidos a partir do estudo da tioxantona nos solventes acima mencionados e os efeitos destes sobre a fotofísica do estado excitado triplete de mais baixa energia da mesma.

Tabela 3.2: Efeito de solvente sobre a fotofísica do estado T_1 de Tioxantona.

SOLVENTE	Ds	τ_T (μ s)	λ_{max} (nm) $T_1 - T_n$	Decaimento (λ monitoramento)	K_{SQ} (s^{-1})
Tolueno		0,25	450, 490, 642 e 710	1ª ordem (630)	$4,05 \times 10^6$
Hexano	1,88	0,98	410 e 630	1ª ordem (630)	$1,03 \times 10^6$
Cicloexano	~1,88	1,04	410, 580 e 630	1ª ordem (630)	$9,65 \times 10^5$
CCl ₄	1,00	2,16	640	1ª ordem (630)	$4,63 \times 10^5$
CH ₃ CN	35,94	3,28	610	1ª ord. / cont 2ª - 610	$3,05 \times 10^5$
CH ₃ OH	33,6	7,9	583	1ª ord. / cont 2ª - 590	$1,27 \times 10^5$
CH ₃ CH ₂ OH		8,92	590	1ª ord. / cont 2ª - 590	$1,12 \times 10^5$
2-propanol		10,53	410, 570 e 608	1ª ord. / cont 2ª - 600	$9,5 \times 10^4$

3.2. Supressão por Transferência de Energia:

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 1,3-cicloexadieno gera uma reação de transferência de energia. O decaimento do tripleto da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 1,3-cicloexadieno (0 a $2,87 \times 10^{-4}$ M) (**Figura 3.20**).

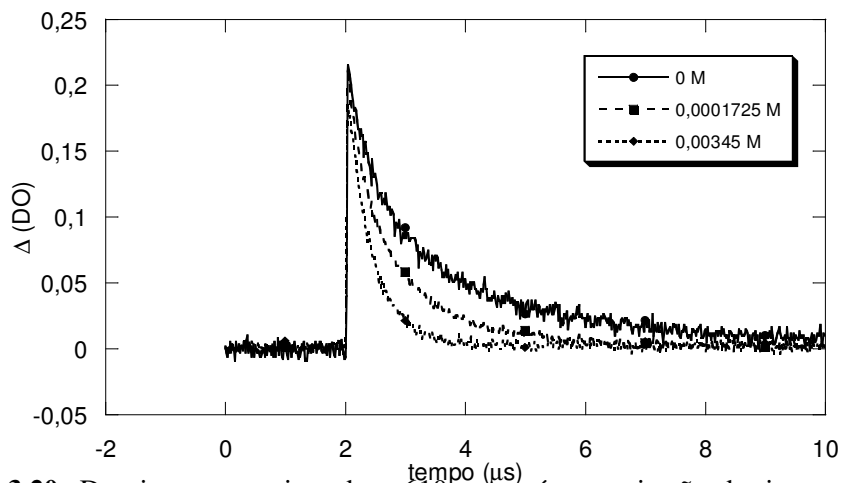


Figura 3.20: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois do adição de concentrações variadas de 1,3-cicloexadieno. O gráfico de Stern-Volmer para supressão do tripleto de tioxantona em presença de 1,3-cicloexadieno, em acetonitrila, mostra um valor para constante de velocidade de supressão de $1,98 \times 10^{10}$ L . mol⁻¹ e coeficiente de correlação (R) de 0,99876 (**Figura 3.21**).

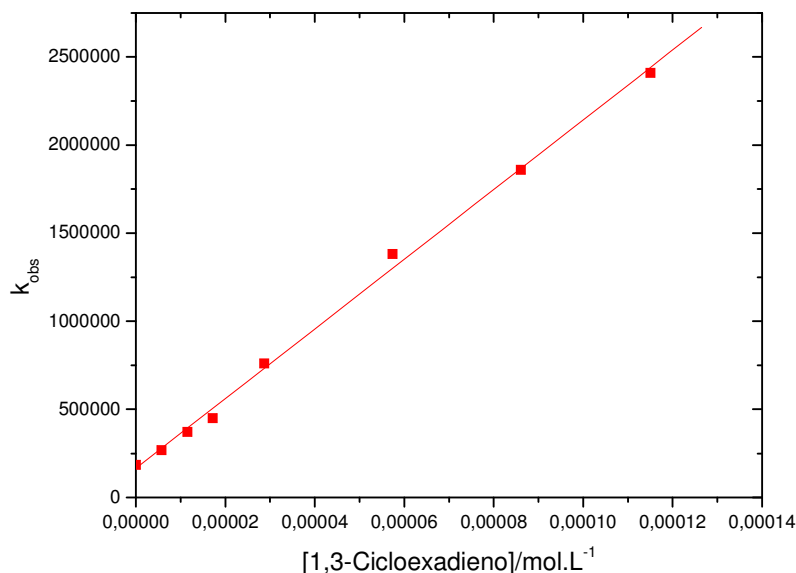


Figura 3.21: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por 1,3-cicloexadieno.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 1-metil-naftaleno gera uma reação de transferência de energia. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 1-metil-naftaleno (0 a $1,45 \times 10^{-4}$ M) (**Figura 3.22**).

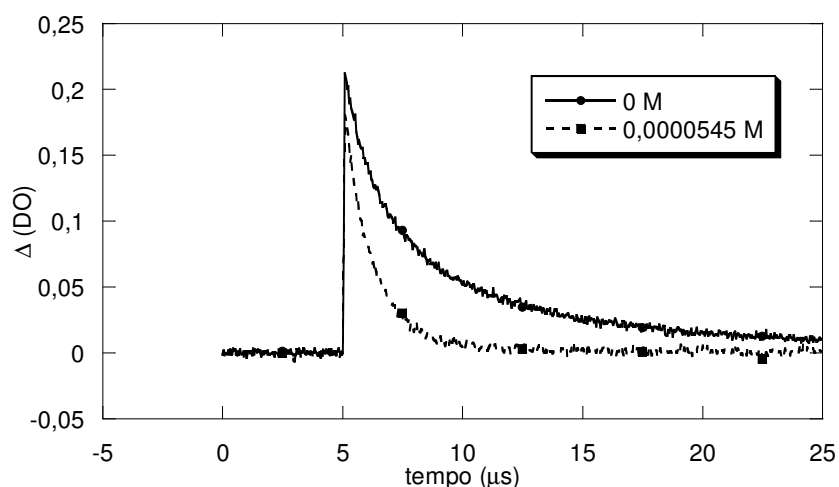


Figura 3.22: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-metil-naftaleno.

O gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona em presença de 1-metil-naftaleno, em acetonitrila, mostra um valor para constante de velocidade de supressão de $1,19 \times 10^{10}$ L . mol⁻¹ e coeficiente de correlação (R) de 0,99968 (**Figura 3.23**).

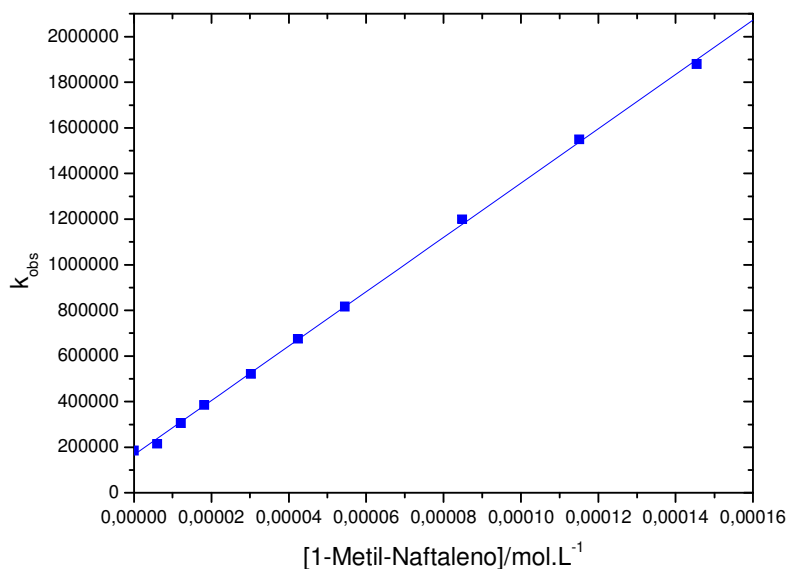


Figura 3.23: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por 1-metil-naftaleno.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de *trans*-estilbeno gera uma reação de transferência de energia. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de *trans*-estilbeno (0 a $1,74 \times 10^{-3}$ M) (**Figura 3.24**).

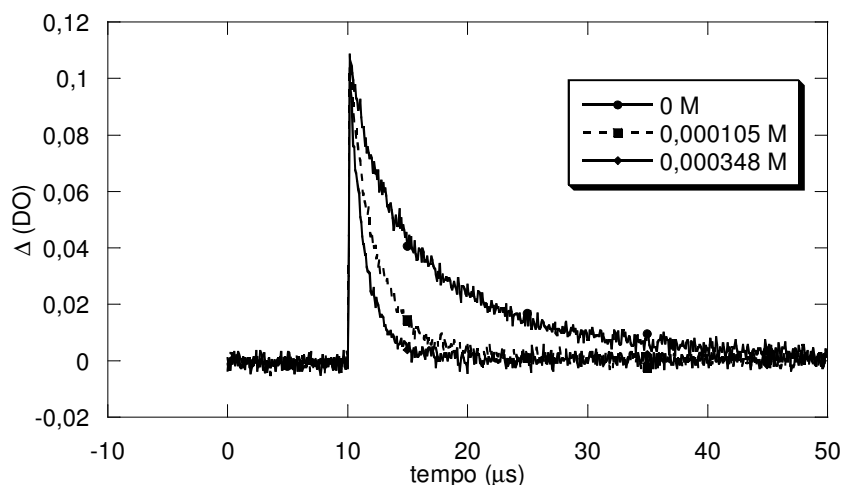


Figura 3.24: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de *trans*-estilbeno.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.25**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por *trans*-estilbeno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,21 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99844.

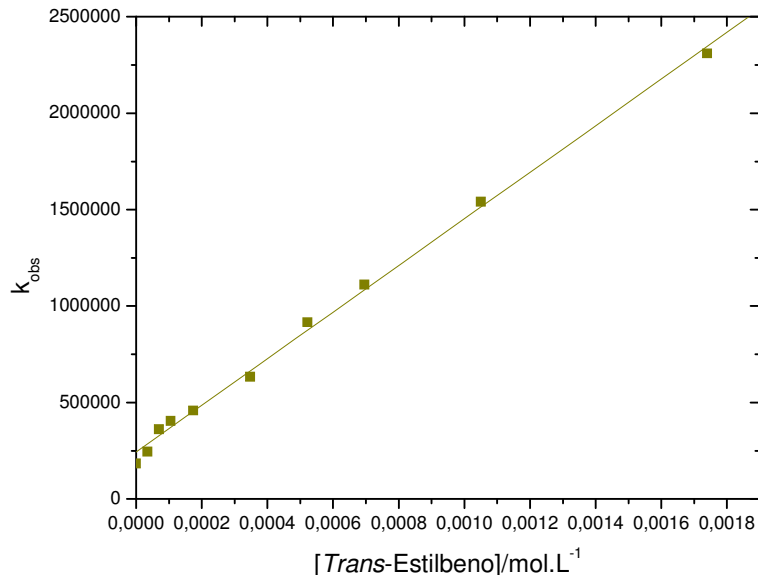


Figura 3.25: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por *trans*-estilbeno.

3.3. Supressão por Transferência de Elétron:

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de um bom doador de elétron, como no caso do DABCO (1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano) nos resulta na supressão do transiente gerado, através da transferência de elétron do supressor (DABCO) para o transiente formado. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de DABCO (0 a $7,2 \times 10^{-4}$ M) (**Figura 3.26**).

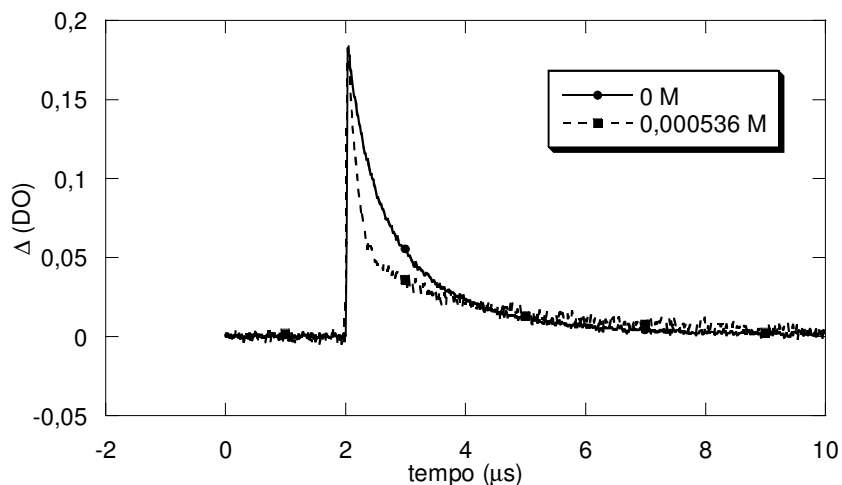


Figura 3.26: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de DABCO.

O gráfico de Stern-Volmer (**Figura 3.27**) obtido a partir da supressão do triplete da Tioxantona por DABCO, em Acetonitrila mostra valor de constante de velocidade de supressão de $5,36 \times 10^9$ L . mol⁻¹ com coeficiente de correlação de 0,98567.

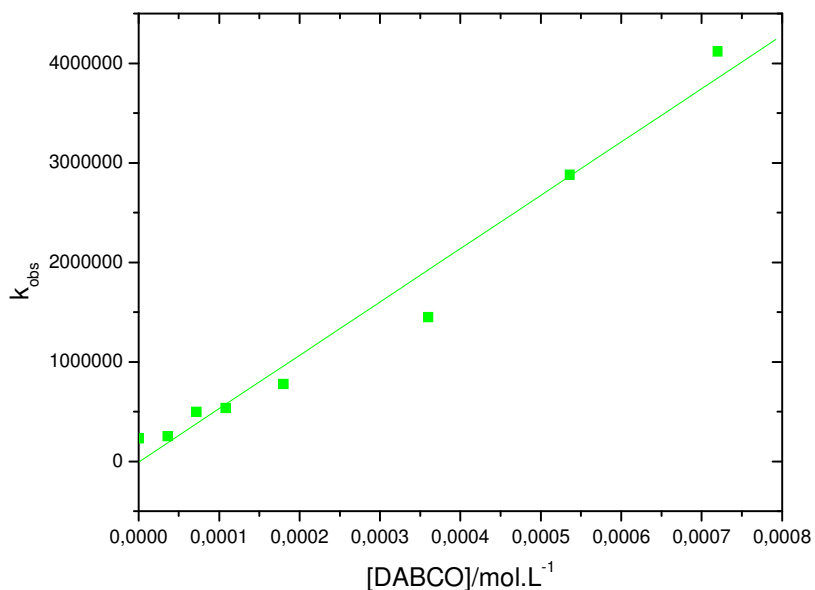


Figura 3.27: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por DABCO.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de trietilamina nos permite medir a constante de velocidade de supressão por transferência de elétrons, apesar do final do processo resultar na transferência de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de trietilamina (0 a $2,04 \times 10^{-4}$ M) (**Figura 3.28**).

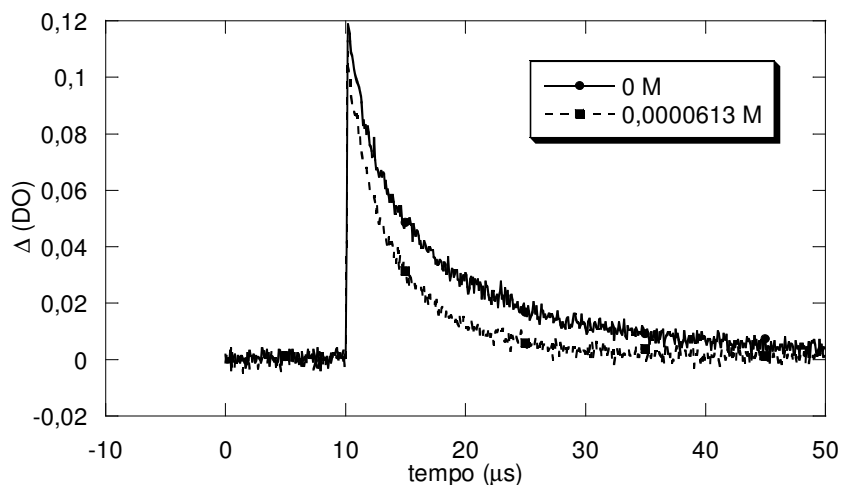


Figura 3.28: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de trietilamina.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.29**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por trietilamina, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade

de supressão com valor de $8,11 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ e com coeficiente de relação de 0,98821.

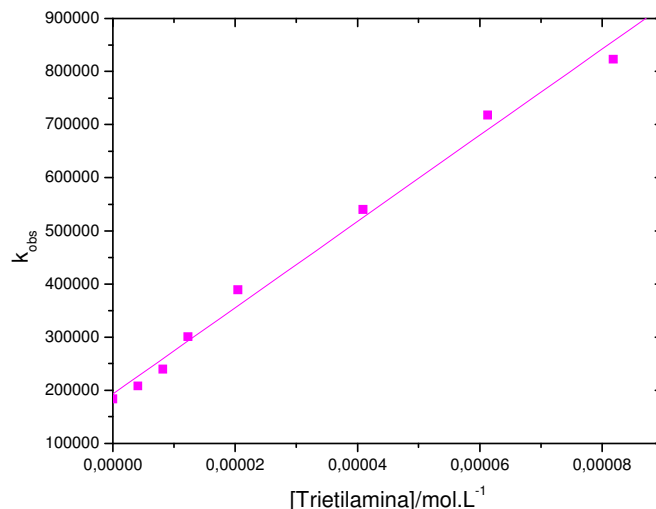


Figura 3.29: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por trietilamina.

3.4. Supressão por Abstração de Hidrogênio:

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de fenol leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de fenol (0 a $6,66 \times 10^{-3} \text{ M}$) (**Figura 3.30**).

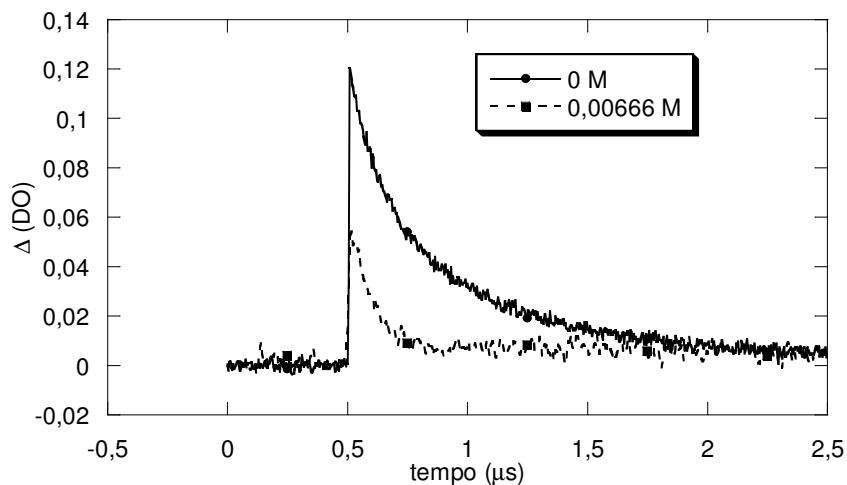
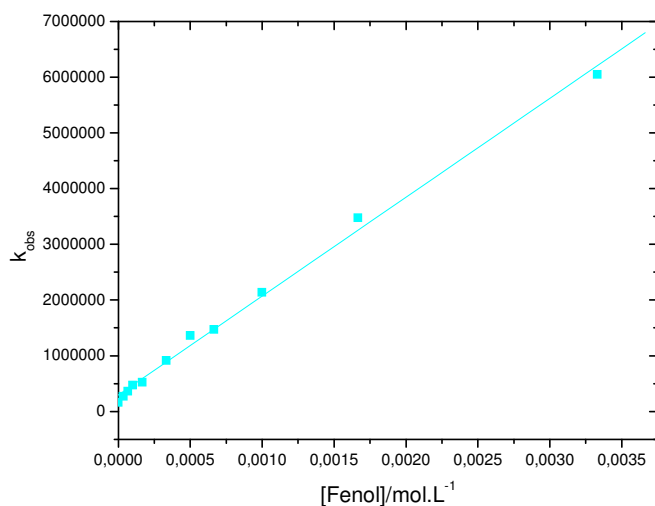


Figura 3.30: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de fenol.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.31**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por fenol, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,77 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99771.



A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 1,4-cicloexadieno leva à uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 1,4-cicloexadieno (0 a $3,27 \times 10^{-3}$ M) (Figura 3.32).

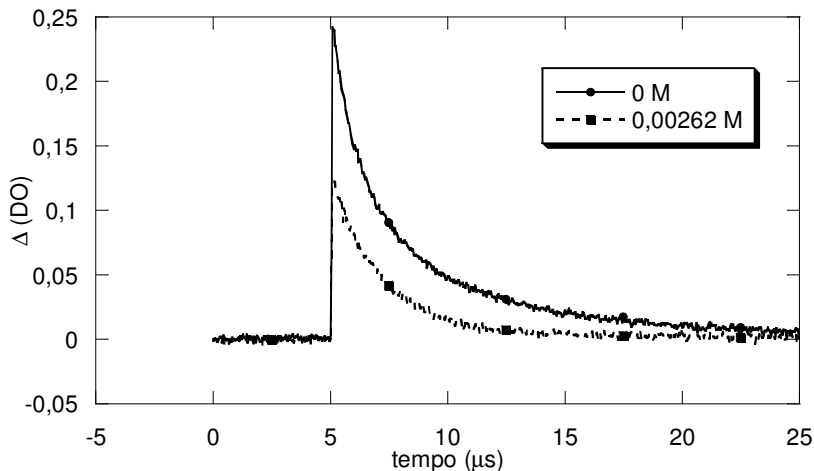


Figura 3.32: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1,4-cicloexadieno.

O gráfico Stern-Volmer (Figura 3.33) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,82 \times 10^8$ L . mol⁻¹ com coeficiente de correlação de 0,9695.

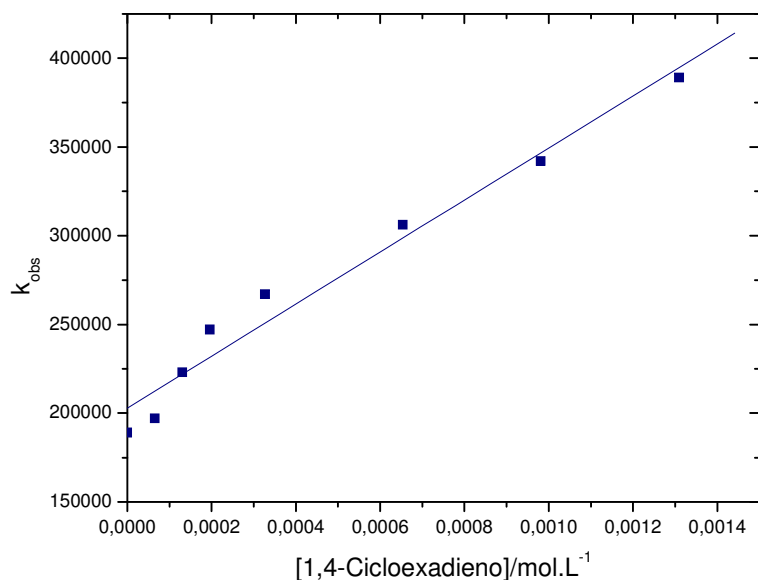


Figura 3.33: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de Tioxantona por 1,4-Cicloexadieno.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 1-metil-ciclopenteno leva à uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 1-metil-ciclopenteno (0 a $7,61 \times 10^{-2}$ M) (**Figura 3.34**).

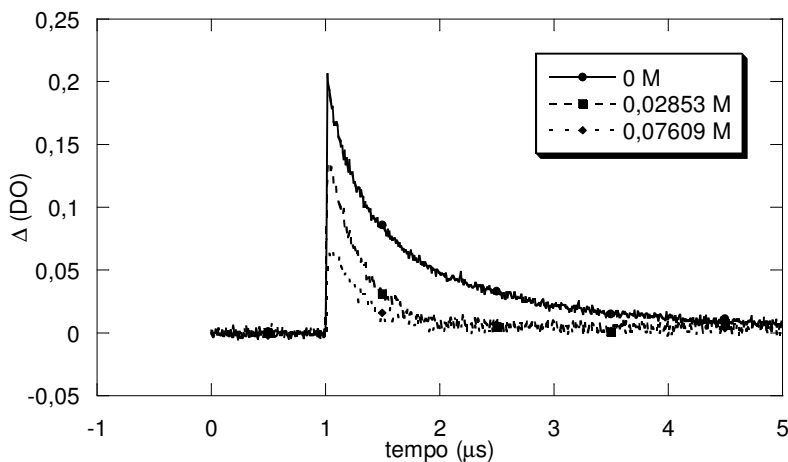


Figura 3.34: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-metil-ciclopenteno.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.35**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por 1-metil-cilopenteno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $4,45 \times 10^7$ L . mol⁻¹ com coeficiente de correlação de 0,99591.

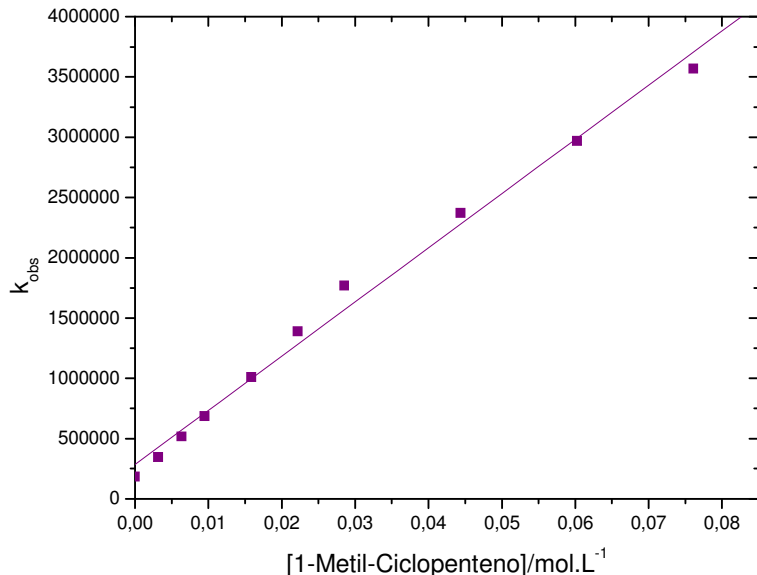


Figura 3.35: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por 1-metil-ciclopenteno. A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de cicloexeno leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de cicloexeno (0 a $3,46 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.36**).

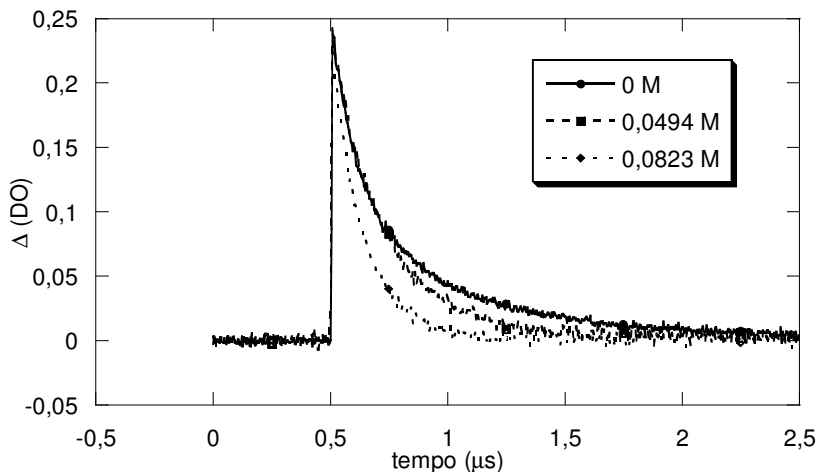


Figura 3.36: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de cicloexeno.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.37**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por cicloexeno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,86 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99874.

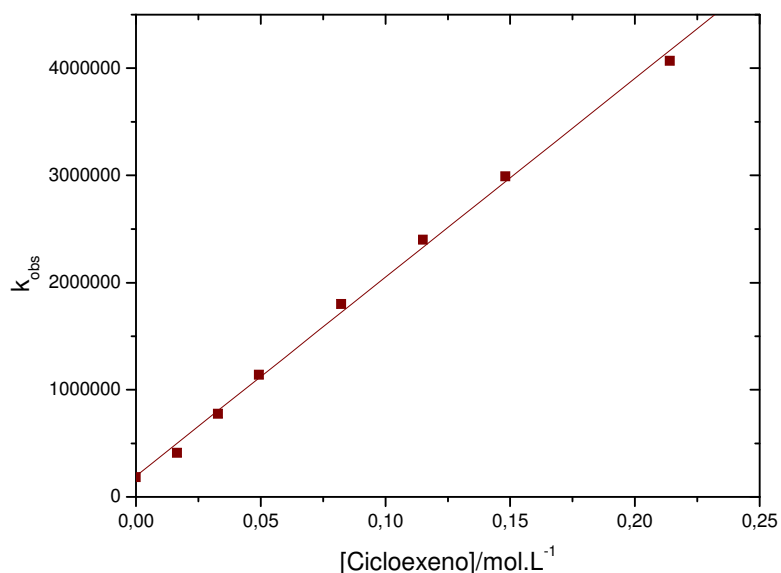


Figura 3.37: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por cicloexeno.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 1-hexeno leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 1-hexeno (0 a $2,27 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.38**).

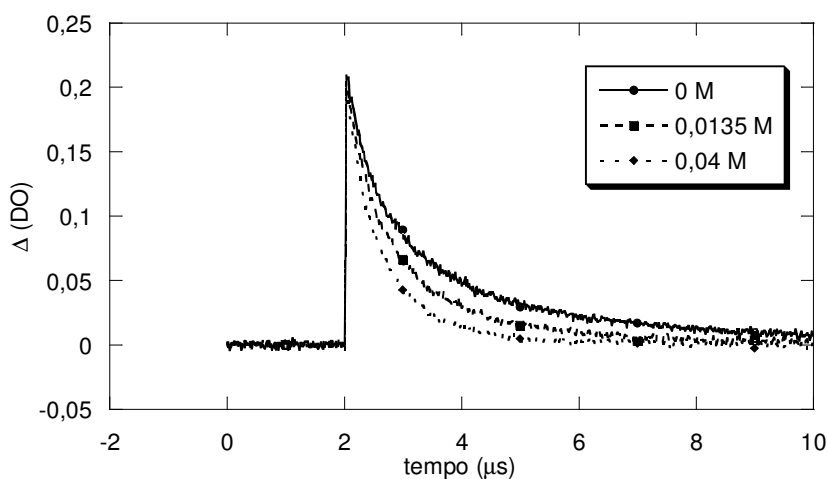


Figura 3.38: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 1-hexeno.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.39**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por 1-hexeno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $2,80 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99933.

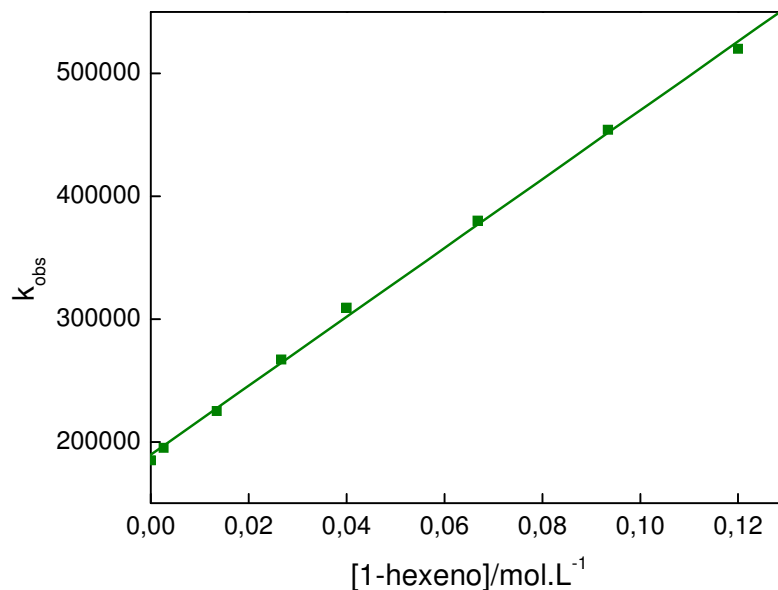


Figura 3.39: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por 1-hexeno. A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de 2-propanol leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de 2-propanol (0 a $4,78 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.40**).

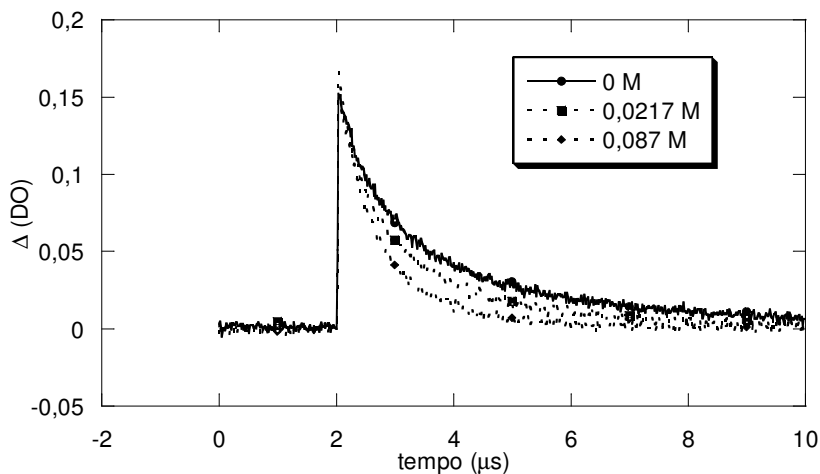


Figura 3.40: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de 2-propanol.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.41**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por 2-propanol, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,14 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99538.

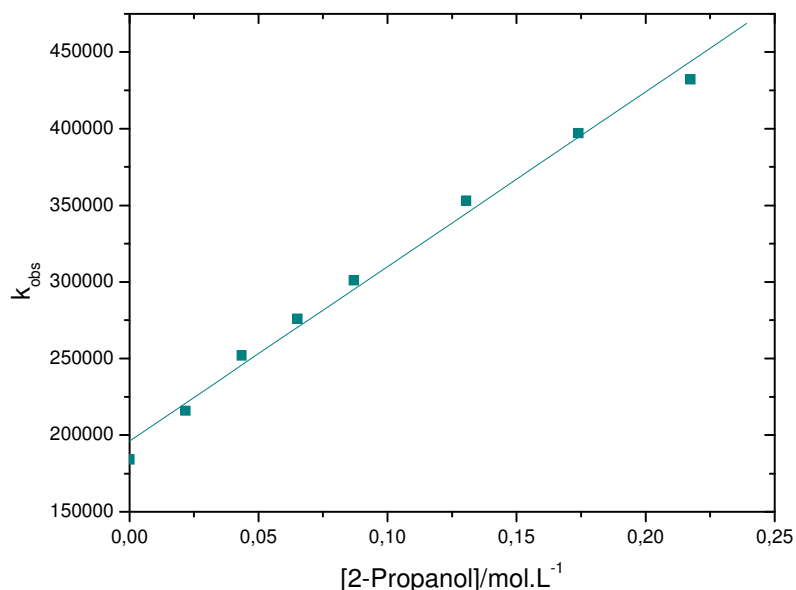


Figura 3.41: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por tolueno. A formação do triplete da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de tolueno leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de tolueno (0 a $3,58 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.42**).

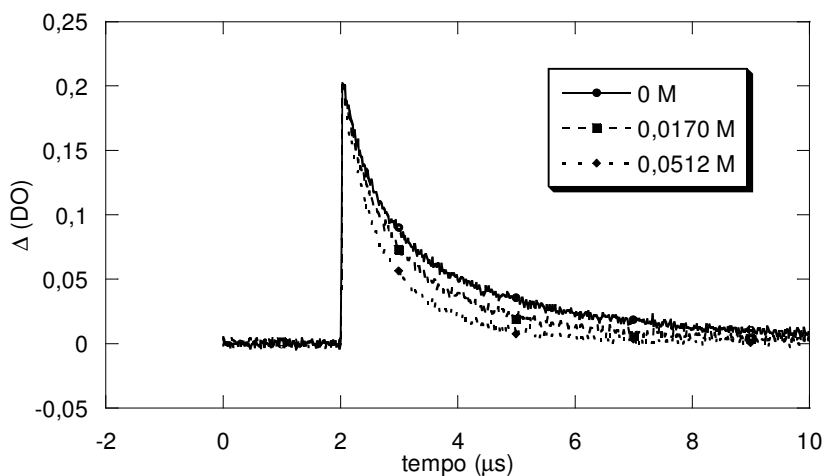


Figura 3.42: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de tolueno.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.43**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por tolueno, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,74 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99958.

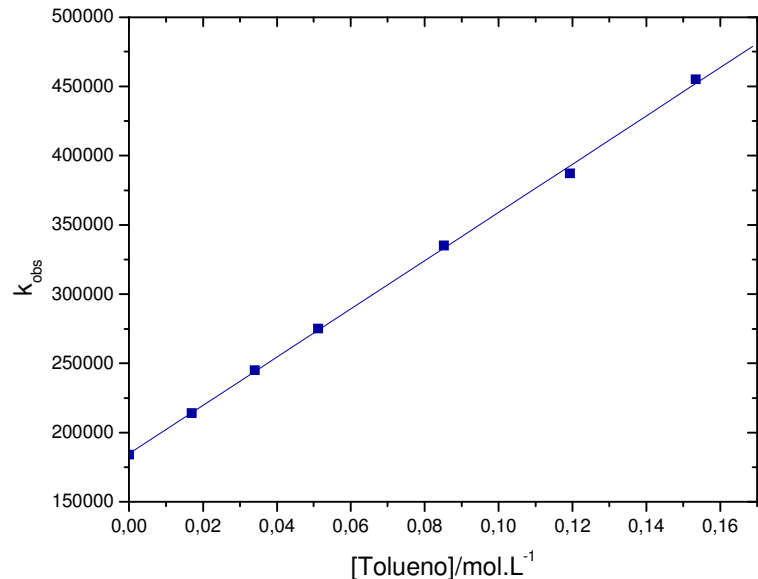


Figura 3.43: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por tolueno. A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de cicloexano leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de cicloexano (0 a $6,49 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.44**).

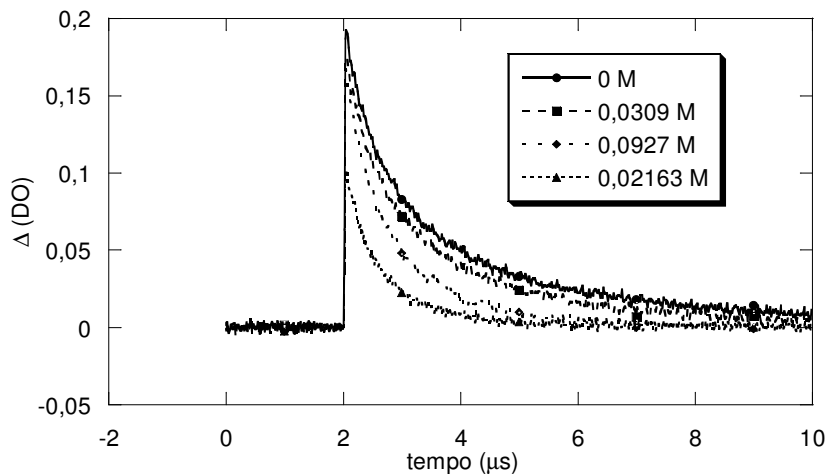


Figura 3.44: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de cicloexano.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.45**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por cicloexano, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $5,87 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99372.

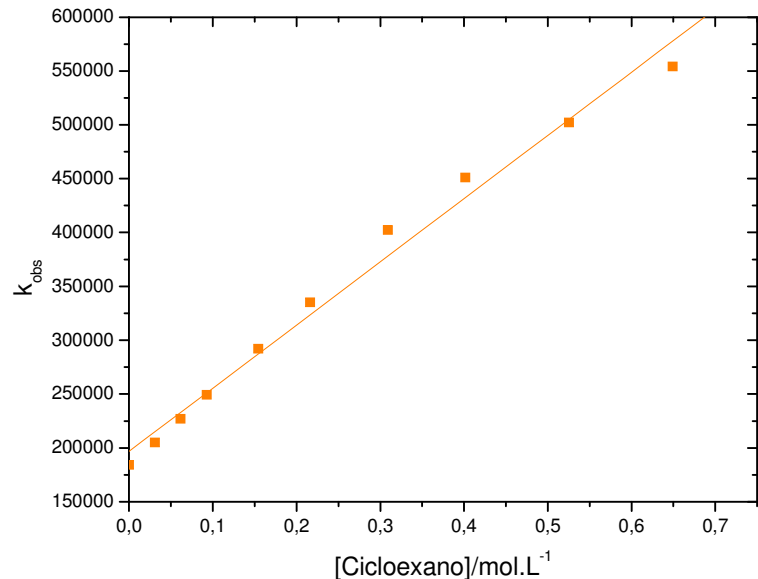


Figura 3.45: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por cicloexano.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de etanol leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de etanol (0 a $6,49 \times 10^{-1}$ M) (**Figura 3.46**).

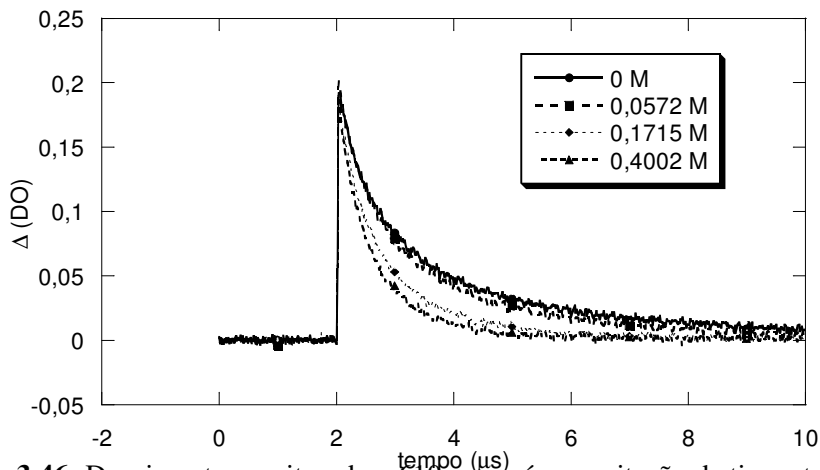


Figura 3.46: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de etanol.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.47**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por etanol, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $3,04 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99698.

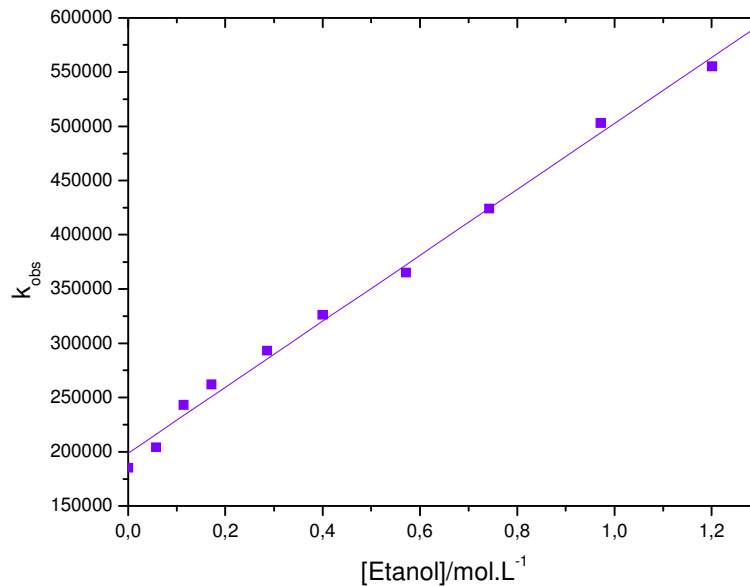


Figura 3.47: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por etanol.

A fotoexcitação da solução de tioxantona, em acetonitrila, na presença de metanol leva a uma reação de abstração de hidrogênio. O decaimento do triplete da tioxantona foi então monitorado a 610 nm em presença de diferentes concentrações de metanol (0 a 1,73 M) (**Figura 3.48**).

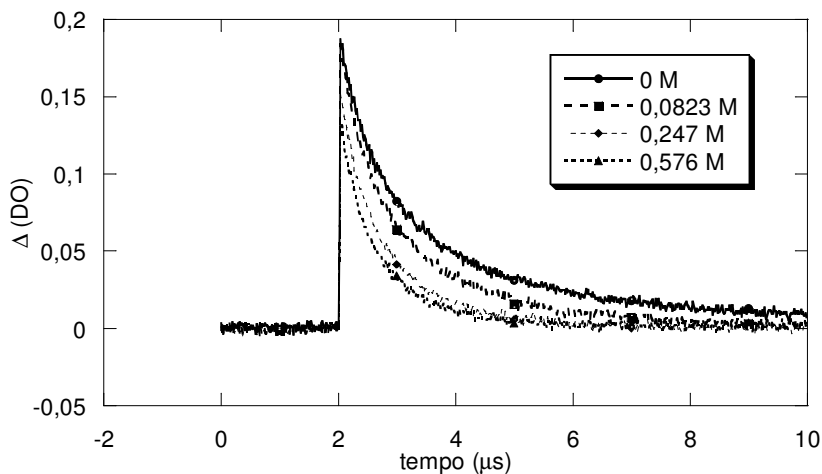


Figura 3.48: Decaimento monitorado a 610 nm após a excitação de tioxantona antes e depois da adição de concentrações variadas de metanol.

O gráfico Stern-Volmer (**Figura 3.49**) obtido pela supressão do triplete da tioxantona por metanol, em acetonitrila, apresenta constante de velocidade de supressão de $1,96 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,99796.

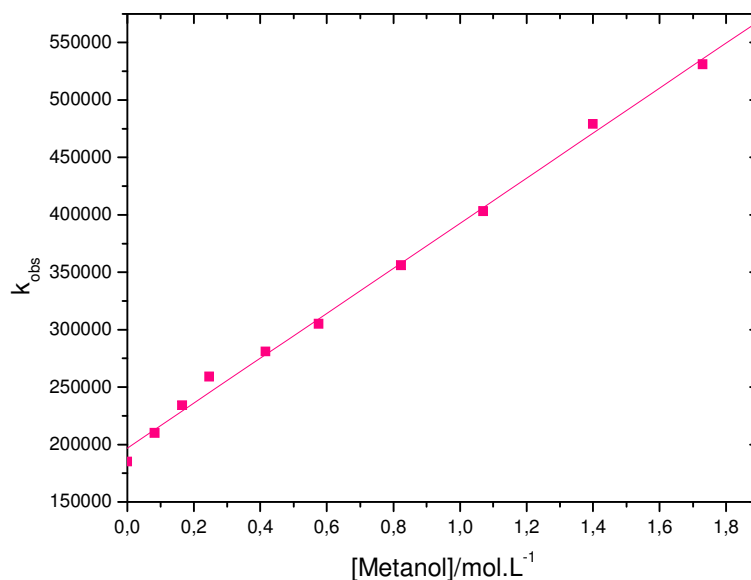


Figura 3.49: Gráfico de Stern-Volmer para supressão do triplete de tioxantona por metanol.

4. DISCURSSÃO

4.1. Espectros de Absorção para os Transientes Gerados em Diversos

Solventes:

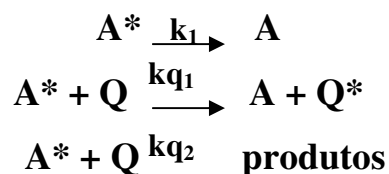
Os dados de tempo de vida de estado excitado triplete e principalmente o λ_{\max} de transição $T_1 - T_n$ em diferentes solventes obtidos neste trabalho são extremamente informativos. Os dados demonstram um nítido deslocamento hipsocrômico, devido ao efeito da constante dielétrica, nos comprimentos de onda máximo da principal transição do espectro $T_1 - T_n$ do composto (como mostrado na tabela 3.2). Com a possibilidade de formação de ligação H, pelo solvente; o deslocamento de λ_{\max} fica mais acentuado.

O espectro de absorção triplete-triplete para a tioxantona apresenta uma banda de absorção na faixa de 590-630 nm dependendo do solvente utilizado. O decaimento monitorado em 610 nm, para acetonitrila, em 590 nm, para metanol e etanol, e 600 nm, para 2-propanol, apresenta uma cinética de 1ª ordem, com uma forte contribuição de 2ª ordem, esta cinética de 2ª ordem pode ser justificada pela presença de um processo de aniquilação triplete-triplete, já que o tempo de vida do triplete gerado é longo, o que permite que haja contato entre duas moléculas no estado excitado triplete. Estes tempos de vida são

controlados pela auto-supressão, um processo bem comum em cetonas que possuem tempo de vida longo, os quais, dependem da sua concentração.

4.2. Determinação das Constantes de Velocidade de Supressão:

A análise dos gráficos de Stern-Volmer para o estudo da cinética das reações fotoquímicas consiste de um mecanismo de reação que envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada e a supressão bimolecular do supressor, que pode ocorrer por transferência de energia ou através de reação química (**Esquema 4. 1**).



Esquema 4.1

Considerando que os processos mostrados no esquema acima ocorram na ausência e presença do supressor, os tempos de vida de A^* podem ser expressos por τ_1 e τ_2 , respectivamente, os quais são medidos diretamente pela utilização da técnica de fotólise por pulso de laser. Como as concentrações do supressor $[Q]$ são conhecidas, o coeficiente angular do gráfico de k_{obs} versus $[Q]$ fornece o valor da constante de velocidade do processo bimolecular (kq).

$$K_{obs} = 1/\tau_1 = k_1 + kq[Q] = 1/\tau_2 + kq[Q]$$

Equação 4.1

Uma análise do decaimento do transiente gerado pela excitação com laser da solução tioxantona em acetonitrila, monitorado a 610 nm, fornece os valores de k_{obs} para diferentes concentrações do supressor. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) versus a concentração do

supressor foram lineares em todos os casos e as constantes de velocidade de supressão (k_q) foram obtidas a partir das inclinações das retas.

4.2.1. Supressão por Transferência de Energia:

As constantes de velocidade para supressão do triplete da tioxantona por supressores através de transferência de energia que foram determinadas pela representação gráfica das constantes de velocidade para o decaimento do triplete em função da concentração do supressor, como é mostrado nos gráficos de Stern-Volmer para o 1,3-cicloexadieno, para o 1-metil-naftaleno e para o *trans*-estilbeno (**Figura 4.1**) que são ótimos supressores por transferência de energia.

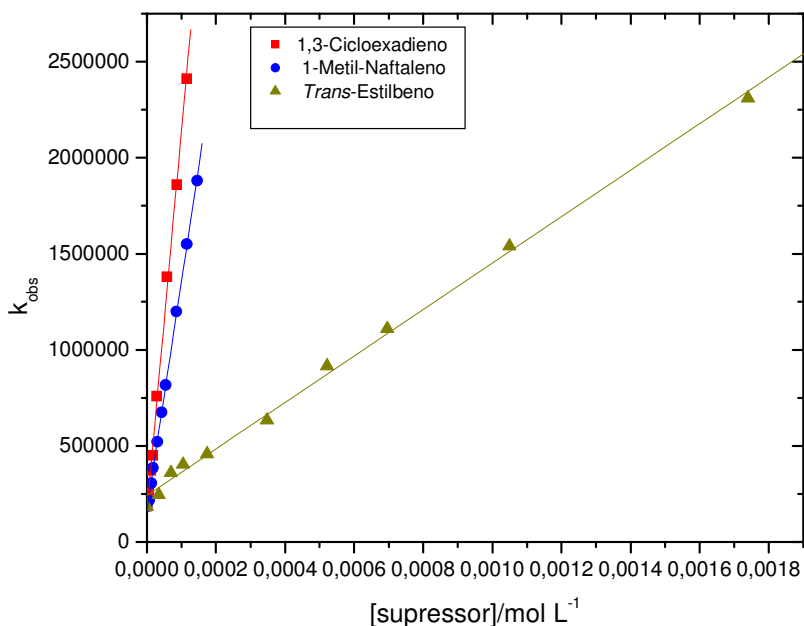


Figura 4.1: Gráfico de Stern-Volmer para 1,3-cicloexadieno, 1-metil-naftaleno e *trans*-estilbeno.

O valor das constantes de velocidades para a supressão da tioxantona por estes supressores está descrito na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Constantes de velocidade para transferência de energia entre o triplete da tioxantona e aceptores de energia em temperatura ambiente.

Supressor	k_d (L . mol ⁻¹)
1,3-cicloexadieno	$(1,98 \pm 0,04) \times 10^{10}$
1-metil-naftaleno	$(1,19 \pm 0,01) \times 10^{10}$
<i>trans</i> -estilbeno	$(1,21 \pm 0,02) \times 10^9$

A supressão do estado triplete da tioxantona por 1,3-cicloexadieno, um conhecido supressor de tripletes por transferência de energia, mostrou constante de velocidade relativamente iguala a constante de velocidade de difusão ($1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em acetonitrila), o que indica que a energia do estado triplete para a tioxantona deva se situar próxima (para cima) de 63 Kcal/mol. O mesmo resultado foi observado para 1-metil-naftaleno e *trans*-estilbeno, indicando que a transferência de energia triplete-triplete entre estes supressores e tioxantona é um processo exotérmico.

4.2.2. Supressão por Transferência de Elétron:

As constantes de velocidade para supressão do triplete da tioxantona por supressores através de transferência de elétron que foram determinadas pela representação gráfica das constantes de velocidade para o decaimento do triplete em função da concentração do supressor, como é mostrado nos gráficos de Stern-Volmer para o 1,4-diazabicyclo [2.2.2] (DABCO) e para a trietilamina (**Figura 4.2**) que são ótimos supressores por transferência de elétron.

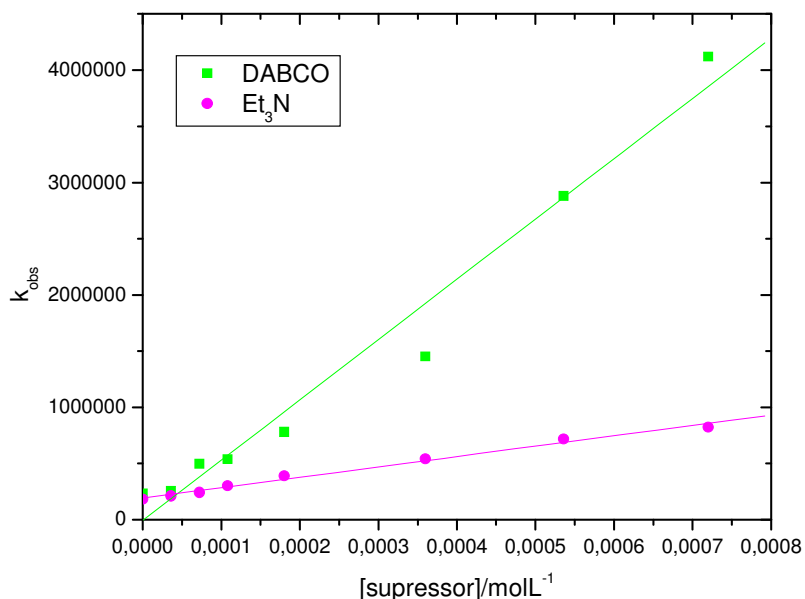


Figura 4.2: Gráfico de Stern-Volmer para DABCO e trietilamina.

O valor das constantes de velocidades para a supressão da tioxantona por estes supressores está descrito na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Constantes de velocidade para transferência de elétron entre o tripleto da tioxantona e doadores de elétron em temperatura ambiente.

Supressor	k_d (L . mol ⁻¹)
DABCO	$(5,36 \pm 0,37) \times 10^9$
trietilamina	$(8,11 \pm 0,32) \times 10^9$

Aminas alifáticas, tal como trietilamina e 1-4-diaza-biciclo-[2.2.2]-octano (DABCO), são excelentes doadores de elétron e suprem o tripleto de cetonas com alta constante de velocidade, formando o ânion radical derivado da cetona e o cátion radical da amina, através de uma transferência de elétron da amina para a cetona, seguida por uma transferência de próton para formar um par de radicais. Uma vez que DABCO não possui hidrogênio facilmente abstraível devido aos efeitos estereoeletrônicos desfavoráveis, neste caso o decaimento do par de íons-radicaís não se faz por transferência de próton, mais sim por uma

transferência de elétron reversa, gerando a cetona e a amina no estado fundamental.

4.2.3. Supressão por Abstração de Hidrogênio:

O experimento para a supressão do estado triplete da tioxantona foi realizado com diversos compostos que vão de excelentes doadores de hidrogênio a doadores de baixa eficiência. A tabela 4.3 mostra os supressores utilizados e as constantes de velocidade obtidas para cada supressor.

Tabela 4.3: Constantes de velocidade para supressão do triplete da tioxantona por vários doadores de hidrogênio em temperatura ambiente.

Supressor	k_d (L . mol ⁻¹)
Fenol	$(1,77 \pm 0,04) \times 10^9$
1,4-cicloexadieno	$(1,82 \pm 0,24) \times 10^8$
1-metil-ciclopenteno	$(4,45 \pm 0,14) \times 10^7$
cicloexeno	$(1,86 \pm 0,04) \times 10^7$
1-hexeno	$(2,80 \pm 0,04) \times 10^6$
2-propanol	$(1,14 \pm 0,05) \times 10^6$
tolueno	$(1,74 \pm 0,02) \times 10^6$
cicloexano	$(5,87 \pm 0,23) \times 10^5$
etanol	$(3,04 \pm 0,08) \times 10^5$
metanol	$(1,96 \pm 0,04) \times 10^5$

As constantes de velocidade para supressão do triplete da tioxantona por supressores através de abstração de hidrogênio foram determinadas pela representação gráfica das constantes de velocidade para o decaimento do triplete em função da concentração do supressor, como é mostrado nos gráficos de Stern-Volmer para o fenol, 1,4-cicloexadieno, (**Figura 4.3**), 1-metil-ciclopenteno, cicloexeno, 1-hexeno, (**Figura 4.4**), tolueno, cicloexano (**Figura 4.2.5**), 2-propanol, etanol e metanol (**Figura 4.2.6**).

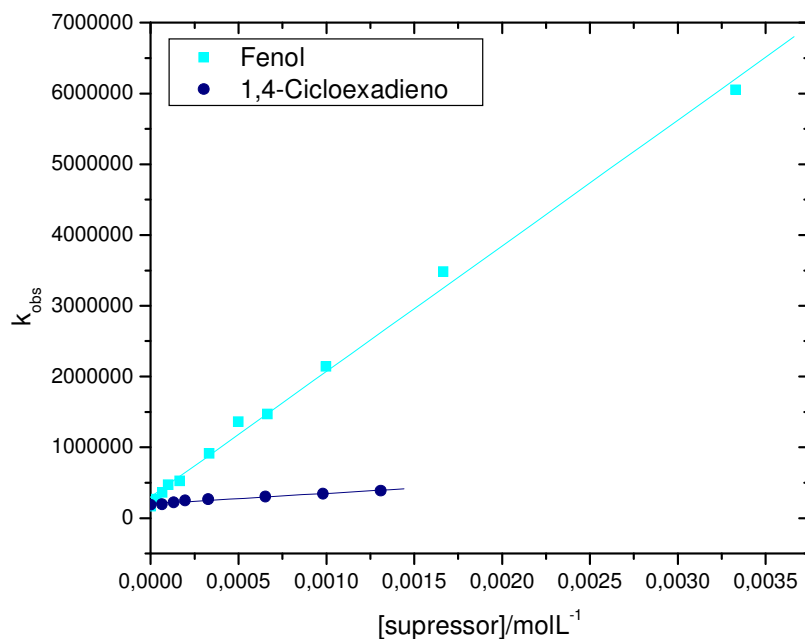


Figura 4.3: Gráfico de Stern-Volmer para fenol e 1,4-cicloexadieno

Como doadores de hidrogênio fenol e 1,4-cicloexadieno, são os mais efetivos para efetuar a transferência de hidrogênio, o se reflete nas maiores constantes de velocidade. A reação de cetonas no estado excitado triplete com 1,4-cicloexadieno, que é reconhecidamente um bom doador de hidrogênio, pode formar o radical cicloexadienila e um radical cetila derivado da cetona.

Os fenóis são considerados bons doadores de elétrons e de hidrogênio, o que os torna excelentes oxidantes. Não há distinção exata destes dois mecanismos e acredita-se que a transferência de elétron, que é seguida por uma transferência de próton, é favorecida em solvente polar enquanto que a transferência de hidrogênio em solvente apolar.

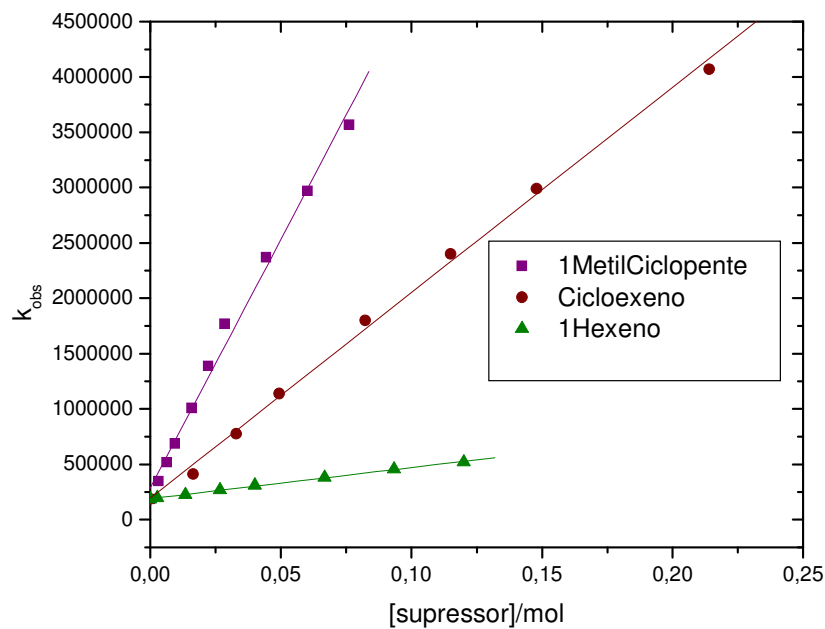


Figura 4.4: Gráfico de Stern-Volmer para 1-metil-ciclopenteno, cicloexeno e 1-hexeno.

Comparando os três gráficos (1-metil-ciclopenteno, cicloexeno e 1-hexeno), observamos que o que estes resultados indicam é que a supressão, mesmo que resulte na abstração de hidrogênio alílico, deve ser controlada por uma interação tipo excíplexo com caráter de transferência de carga entre o tripleto da tioxantona e a olefina. Assim, é possível se ter uma relação entre potencial de ionização da olefina e a constante de velocidade de supressão.

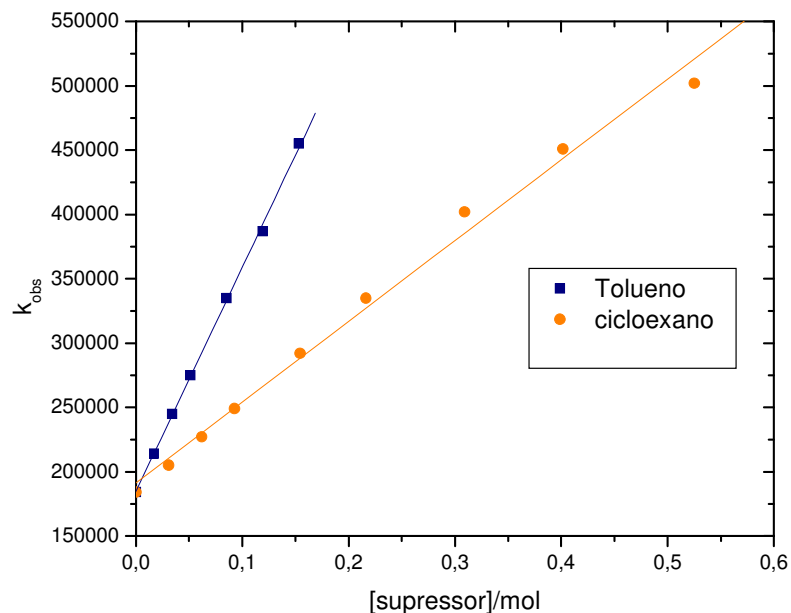


Figura 4.5: Gráfico de Stern-Volmer para tolueno, cicloexano.

Fazendo uma comparação entre o tolueno, que tem um sistema aromático para estabilizar o radical formado, e o cicloexano, que é um sistema alicíclico e por isso o radical não é tão estável, observa-se que devido ao radical formado ser mais estável a constante de velocidade de reação de supressão com o tolueno é na ordem de 10 vezes maior que a constante de velocidade de reação de supressão com o cicloexano.

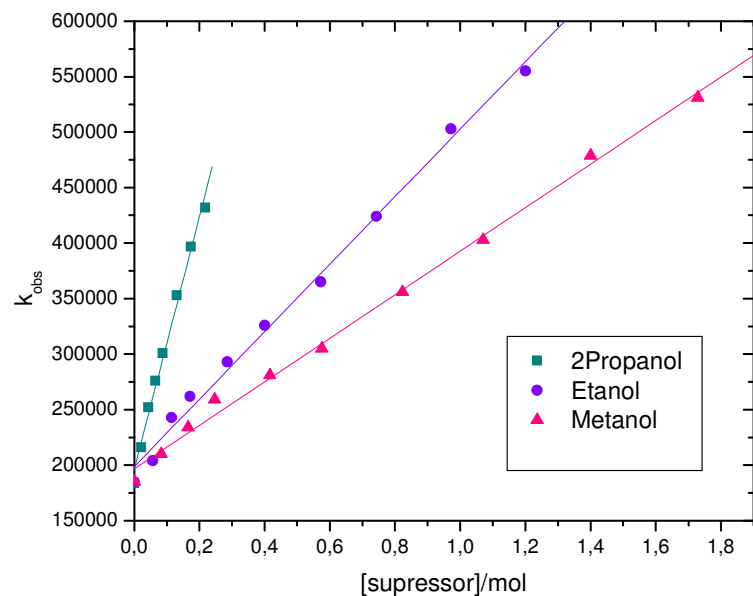


Figura 4.6: Gráfico de Stern-Volmer para etanol, metanol e 2-propanol

Comparando os três gráficos (2-propanol, etanol e metanol), observa-se que a constante de velocidade da reação obedece à formação do radical mais estável, ou seja, a abstração do hidrogênio de um sistema mais substituídos (álcool terciário) é mais propício que de um sistema menos substituídos, por isso verifica-se a ordem de velocidade de reação com o 2-propanol > etanol > metanol.

Para o caso de 2-propanol, observa-se claramente a absorção devida ao radical cetila da tioxantona a 410 nm (**Figura 4.7**), bem como monitorando-se a cinética neste comprimento de onda pode-se observar a formação deste radical. Resultado similar foi encontrado para tolueno.

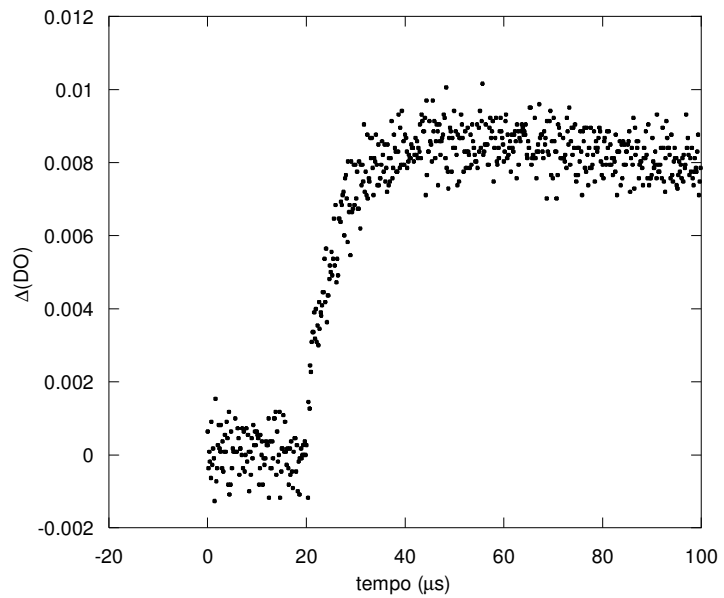


Figura 4.7: Crescimento do sinal monitorado a 340 nm após a excitação de tioxantona em 2-propanol.

5. CONCLUSÕES

Os estudos por fotólise por pulso de laser indicaram que a excitação de tioxantona leva a formação do seu triplete, e que seu comprimento de onda de máxima absorção vai depender da polaridade do solvente utilizado e também, quando solvente polar, se é prótico ou aprótico, como exemplo temos o comprimento de máxima absorção em 610 nm para a solução feita em acetoniitrila. As constantes de velocidade de supressão por transferência de energia é maior que a constante de difusão, o que nos permite estimar que a energia do triplete é acima de 63 Kcal/mol, confirmando o encontrado na literatura, onde se tem que a energia do seu triplete é de 65 Kcal/mol.⁹⁷ No geral, as constantes de velocidade de supressão do triplete da Tioxantona, mostram que são reações eficientes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aollin, G.; Castelli, F.; Cheddar, G.; Pizzuto, F. *Photochem. and Photobiol.*, **1979**, 29, 147.
2. Braun, A.; Maurrete, M. T.; Olivers, E. *Tecnologie Photochimique and Polytechniques Romandes*, **1896**.
3. Chan, M. S.; Bolton, J. R. *Photochem. and Photobiol.*, **1981**, 34, 537.
4. Connolly, J. S. “*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*”, Academic-New York, **1981**.
5. Rohatgi – Murkherjee “*Fundamentals of Photochemistry*”, Wiley Eastern limited, **1978**.
6. Ventakaraman, K. “*The chemistry of Synthetic dyes*”, vol. 4, **1971**.
7. Gilbert, A.; Baggot, J.; Wagner, P. J. “*Essentials of Molecular Photochemistry*”, **1990**, pp287-288.
8. Coyle, j. D. “*Introducion to Organic Photochemistry*”, John Wiley & Sons: N. Y., **1986**, pp 107.
9. Turro, N. J. “*Modern Molecular Photochemistry*”, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**.
10. Encinas, M. V.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6393.
11. Caldewll, R. A.; James, S. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5184.
12. Caldewll, R. A.; Sovocool, G. W.; Gajewski, R. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2549.
13. Kochevar, I. H.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5742.
14. Kochevar, I. H.; Wagner, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3859.
15. Loutfy, R. O.; Dogra, S. K.; Yip, R. W. *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 342.
16. Loutfy, R. O.; Dogra, S. K.; Yip, R. W. *Tet.Letters.*, **1977**, 33, 2843.
17. Arnold, D. R.; Hinman, R. L.; Glick, A. H. *Tet. Letters*, **1964**, 22, 1425.
18. Arnold, D. R. *Adv. Photochem.*, **1968**, 6, 301.
19. Turro, N. J. “*Modern Molecular Photochemistry*”, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 92-93.
20. Turro, N. J. “*Modern Photochemistry*”, Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1965**.
21. Turro, N. J. “*Modern Molecular Photochemistry*”, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 102.

22. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 108.
23. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 146-148.
24. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 180-184.
25. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 185-188.
26. Lumb, M. C. *“Luminescence Spectroscopy”*, Academic – N. Y., **1978**.
27. Cowan, D. O.; Drisko, R. L. *“Elements of Organic Photochemistry”*, Plenum: N. Y., **1976**.
28. Lakowicz, J. R. *“Principles of Fluorescence Spectroscopy”*, Plenum: N. Y., **1984**.
29. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 298-300; 305-309.
30. Mattay, J. *Angew. Chem.*, **1997**, 99, 849.
31. Ebersson, L. *“Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry”*, Springer – Verlag: Berlin, **1987**.
32. Mattay, J. *J. Synt. Org. Chem.*, **1989**, 4, 232-252.
33. Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 401.
34. Weller, A. Z. *Phys. Chem. Neue Folge*, **1982**, 133, 93.
35. Mattay, J.; Gersdorf, J., Buchkremer, K. *Chem. Ber.*, **1987**, 120, 307.
36. Fox, M. A. *Adv. Photochem.*, **1986**, 13, 237.
37. Gersdorf, J.; Mattay, J. *J. Photochem.*, **1985**, 28, 405.
38. Mattay, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1988**, 36, 376.
39. Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259.
40. McCullough, J. *J. Chem. Rev.*, **1987**, 87, 820.
41. Wagner, P. J. *Topics in Current Chemistry*, **1976**, 66, 1.
42. Gilbert, A.; Baggot, J.; Wagner, P. J. *“Essentials of Molecular Photochemistry”*, **1990**, pp 288-289.
43. Turro, N. J. *“Modern Molecular Photochemistry”*, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, **1978**, pp 386-387.
44. Scaiano, J. C. *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 252-258.
45. Wagner, P. J.; Chen, C. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 239.

46. Haag, R.; Wirz, J.; Wagner, P. J. *Helv. Chim. Acta*, **1977**, 60, 2595.
47. Netto – Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5800.
48. Gilbert, A.; Baggot, J.; Wagner, P. J. “*Essentials of Molecular Photochemistry*”, **1990**, pp 302-309.
49. Silva, M. T. *Tese de Doutorado*, UFRRJ, **1999**.
50. Searles Jr., S. “*Heterocyclic Compounds*”, Part 2, ed. Interscience Publishers: N. Y., **1964**, pp 1012.
51. Koch, H.; Runsink, J.; Scharf, H. D. *Tet. Letters*, **1983**, 24, 3217.
52. Carless, H. A. J.; Fekarurhobo, G. K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 667.
53. Jones, G.; Padwa, A. “*Organic Photochemistry*”, ed. Marcel Decher: N. Y., **1981**, vol. 5, pp 1.
54. Freilich, S. C.; Peters, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3819.
55. Scaiano, J. C. “*Nanosecond Laser Flash Photolysis: A tool for physical organic chemistry*”, University of Ottawa, **2002**.
56. Nobel Prize presentation speech, **1967**.
57. Lindqvist, L. *Hebd. Seances Acad. Sci. Ser.*, **1966**, 263, 852.
58. Porter, G. “*Flash Photolysis and Primary Processes in the Excited State*”, Claeson, S., ed.; Almquist and Wiksell: Stockholm, **1967**, pp 141.
59. Small, R. D., Jr.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 296.
60. Platz, M. S.; Maloney, V. M. “*laser Flash Photolysis Studies of Triplet Carbenes*”, Platz, M. S., ed.; Plenum Press: N. Y., **1990**, pp 239.
61. Moss, R. A.; Turro, N. J. “*Laser Flash Photolysis Studies of Arylhalocarbenes*”, Platz, M. S., ed.; plenum Press: N. Y., **1990**, pp 213.
62. McClelland, R. A.; Chan, C.; Cozens, F. L.; Modro, A.; Steenken, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1337.
63. Cosa, G.; Llauger, L.; Scaiano, J. C.; Miranda, M. A. *Org. Letters*, **2002**, 4, 3083.
64. Santos, A. A. C. T. *Tese de Mestrado*, UFRRJ, **2002**.
65. Cosa, G.; Scaiano, J. C. *Photochem. And Photobiol.*, **2004**, 80, pp 159-174.
66. Turro, N. J. “*Modern Molecular Photochemistry*”, University Science Books, Sausalito, Ca, **1990**.
67. Cosa, G. “*Photodegradation and Photosensitization in Pharmaceutical Products: Assessing drug phototoxicity*”, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 263-275.

68. Holden, D. A. "In *Handbook of Organic Photochemistry*", vol. 2, Crc Press, Boca Raton, FL, **1989**, pp 261-278.
69. Lakowicz, J. R. "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Kluwer Academic: N. Y., **1999**, pp 368-391.
70. Morlet – Savary, F.; Ley, C.; Jaques, P.; Wieder, F.; Fouassier, J. P. *J. Photochem. and Photobiol A.*, **1999**, 126, 7-14.
71. Suppan, P. *J. Photochem. and Photobiol. A.*, **1990**, 50, pp 293.
72. Suppan, P. "Solvatochromism", The Royal Society of Chemistry, ed., **1997**.
73. Scaiano, J. C.; Weldon, D.; Pliva, C. N.; Martínez, L. J. *J. Phys. Chem.*, **1998**, 6898-6903.
74. Bohne, C.; Barra, M.; Boch, R.; Abuin, E. B.; Scaiano, J. C. *J. Photochem. And Photobiol A.*, **1992**, 65, 249.
75. Turro, N. J. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1219.
76. Turro, N. J.; Kraeutler, B. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13,369.
77. Turro, N. J.; Grätzel, M.; Braun, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 675.
78. Turro, N. J. *Tetrahedron*, **1987**, 43, 1589.
79. Scaiano, J. C. *Trans. R. Soc. Can.*, **1983**, 21, 133.
80. Garner, A.; Wilkinson, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 1010.
81. Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7747.
82. Barra, M.; Bohne, C.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8075.
83. Abuin, E. B.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6274
84. Liao, Y.; Frank, J.; Holzwart, J. F.; Bohne, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 199.
85. Godfrey, T. S.; Hilpen, J. W.; Porter, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, 1, 490.
86. Scaiano, J. C.; Abuin, E. B.; Stewart, L. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5673.
87. Morita, H.; Mori, S. *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1991**, 59, 29-35.
88. Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7747.
89. Dalton, J. C.; Montgomery, F. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6230.
90. Lai, T.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 73, 244.
91. Suga, K.; Kinoshita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 1651.

92. Griesser, H. J.; Bramley, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 86, 144.
93. Chapman, O. L.; Wampfler, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5390.
94. DeBoer, C. D.; Schlessinger, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 655.
95. Yip, R. W.; Szabo, A. G.; Tolg, P. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4471.
96. Abdullah, K. A.; Kemp, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1279.
97. Dalton, J. C.; Montgomery, F. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6230-6232.
98. Valentine, D. Jr.; Hammond, G. S. *ibid.*, **1972**, 94, 3449.
99. Herkstroeter, W. G.; Lamola, A. A.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 4537.
100. Fouassier, J. P.; Jacques, P.; Lougnot, D. J.; Pilot, T. *Polym. Photochem.*, **1984**, 5,57.
101. Amirzadeh, G.; Schnabel, W. *Makromolecules Chemistry*, **1981**, 182, 2821.
102. Yates, S. F.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3349.
103. Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W. A. *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 841.
104. Fouassier, J. P.; Lougnot, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1987**, 34, 477.
105. Morita, H.; Uchino, N.; Nakamura, Y.; Yamaoka, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 38, 1997.
106. Morita, H.; Shimizu, J. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1989**, 2, 193.
107. Bowen, E. J.; Sahu, J. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3716.
108. Kokobun, H. Z. *Phys. Chem.*, **1958**, 17, 281.
109. Dalton, J. C.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3569.
110. Nurmukhametov, R. N.; Plotnikov, V. G.; Shigorin, D. N. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1966**, 40, 622.
111. El-Shayed, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2834.
112. Plotnikov, V. G. *Opt. Spekstrask.*, **1967**, 22, 401.
113. Azumi, T. *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 25, 135.
114. Parker, C. A. "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, New York, N. Y., **1968**, pp 33.
115. Singer, L. A. *Tet. Letters*, **1969**, 923.
116. Caldwell, R. A. *Ibid.*, **1969**, 2121.
117. Giovanelli, V. K. H.; Dehler, J.; Hohlneicher, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 864.

