

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

**ESTUDO DOS EFEITOS DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA E
FOTOFÍSICA DE TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER
EM NANOSSEGUNDO.**

Janaina de Faria Rodrigues

Sob a orientação dos Professores
José Carlos Netto Ferreira e
Francisco de Assis da Silva

**Tese submetida como requisito para a obtenção
do grau de Doutora em Ciências**

Seropédica
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDO DOS EFEITOS DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA E
FOTOFÍSICA DE TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER
EM NANOSSEGUNDO.**

Janaina de Faria Rodrigues

Aprovada em: ___/___/___.

Prof.Dr. José Carlos Netto Ferreira
DQ-ICE-UFRRJ– **Orientador/Presidente**

Prof.Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira
DQ-ICE-UFRRJ - **Membro Titular**

Prof. Dr. Dari Cesarin Sobrinho
DQ-ICE-UFRRJ – **Membro Titular**

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro
IQ-USP– **Membro Titular**

Profa.Dra. Rosaly Silveira da Silva
IQ-UFF– **Membro Titular**

Profa.Dra. Nancy Camara de Lucas Garden
IQ-UFRJ - **Membro Suplente**

Seropédica

2010

**ESTUDO DOS EFEITOS DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA E
FOTOFÍSICA DE TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER
EM NANOSSEGUNDO.**

Janaina de Faria Rodrigues

2010

“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)

Ao meu pai

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo Prof^o Dr. José Carlos Netto Ferreira e co-orientador e amigo Prof^o Dr. Francisco de Assis da Silva pela orientação, paciência, compreensão, confiança e amizade que tornaram possível à realização desta tese.

Aos amigos e colegas do PPGQ que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha mana-amiga Andressa Barroso e todos os outros amigos que sempre rezam por mim.

Aos professores do PPGQ.

A professora Dra. Nanci Câmara de Lucas Garden e demais professores, alunos e colaboradores do laboratório de fotoquímica da UFRJ.

Ao Professor Dr. Miguel Newman, a Professora Dra. Carla Schmitt e demais professores, alunos e colaboradores do laboratório de fotoquímica da USP/São Carlos.

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, principalmente ao meu pai por sempre me apoiar, por todo amor, carinho, correções, confiança e amizade que me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço acima de tudo a esse Deus imenso que é presença constante em nossas vidas, mesmo quando não conseguimos senti-la.

RESUMO

Este trabalho teve como alvo de pesquisa a análise do comportamento do estado excitado de alguns derivados de tioxantona com a variação das condições do meio e sua reatividade frente a diferentes supressores (transferência de energia, doadores de elétron ou hidrogênio) e comparação com os dados de tioxantona, destacando os principais efeitos dos substituintes na sua fotoquímica. Para isto, foram determinadas as constantes de velocidade da reação de supressão do estado excitado triplete de tioxantona substituída na posição 2 com bezil, propóxi, hidróxi, metil e metóxi empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser em nanossegundo, em acetonitrila, bem como o seu comportamento frente à 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.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	Erro! Indicador não definido.
2.1- Objetivos Gerais	Erro! Indicador não definido.
2.2- Objetivos Específicos.....	Erro! Indicador não definido.
3- JUSTIFICATIVAS.....	Erro! Indicador não definido.
4- METODOLOGIA	Erro! Indicador não definido.
4.1- Bisguanidinas	Erro! Indicador não definido.
4.2- Fotólise por Pulso de Laser de Nanossegundo	Erro! Indicador não definido.
4.3- Fotólise no Estado Estacionário	Erro! Indicador não definido.
4.4- Supressores de triplete	Erro! Indicador não definido.
5- REVISÃO DE LITERATURA	Erro! Indicador não definido.
6- CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	Erro! Indicador não definido.
7- VIABILIDADE FINANCEIRA.....	Erro! Indicador não definido.
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	Erro! Indicador não definido.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura do alcalóide paul'amina.....**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 2: Estrutura base das bisguanidinas sintetizadas.....**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 3: Minisystem model mLPF112.....**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 4: Estrutura do oridin e dos alcalóides naturais derivados do oridin.**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 5: Estrutura de alguns alcalóides naturais batzeladinas**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 6: Estrutura básica para bisguanidinas sintetizadas....**Erro! Indicador não definido.**

FIGURA 7: Estrutura de um dos compostos ativos.**Erro! Indicador não definido.**

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Síntese de bisguanidinas pelo método de guanilação bidirecional de bistiouréias**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 2: Síntese da {bis(etano)guanidina}N (1)**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 3: Ativação dos complexos [Cu(btmgp)I] (1) e [Cu₂(btm₂gp)₂]²⁺ (2) por oxigênio molecular.....**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 4: Síntese do complexo N-fosfina-guanidina Ni (II)**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 5: Proposta mecanística da rota biossintética para obtenção do alcalóide paul'amina.....**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 6: Rota sintética para a obtenção do espirociclo central comum aos alcalóides**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 7: Reações Biginelli TETHERED simples e duplas.**Erro! Indicador não definido.**

ESQUEMA 8: Rota sintética para os compostos 2,5-[4-bis{fenil}guanidina]tiofenos **Erro! Indicador não definido.**

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Comparação entre aquecimento convencional (AC) e microondas (MO) nas reações de bisgulação**Erro! Indicador não definido.**

TABELA 2: Rendimento global da síntese dos complexos e respectivos substituintes **Erro! Indicador não definido.**

TABELA 3: Resultados dos testes *in vitro***Erro! Indicador não definido.**

TABELA 4: Resultados dos testes *in vitro***Erro! Indicador não definido.**

1- INTRODUÇÃO

1.1- CONCEITOS BÁSICOS DA FOTOQUÍMICA

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. Fazendo-se o controle cuidadoso da frequência da luz utilizada é possível excitar seletivamente os elétrons associados a átomos ou grupos de átomos responsáveis pela absorção de luz em uma molécula (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978), conhecidos como cromóforos (TURRO, 1978), sem alterar significativamente os níveis energéticos dos demais elétrons. O que torna a fotoquímica um importante instrumento é esta seletividade, já que as reações podem ser realizadas sob condições brandas e baixas temperaturas, podendo-se obter produtos que seriam inacessíveis por via térmica devido ao seu desfavorecimento termodinâmico ou reações laterais (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978).

A excitação eletrônica provoca uma reorganização dos elétrons da molécula, por isso a distribuição dos elétrons nos estados excitados difere da observada no estado fundamental (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978). A absorção de luz visível ou ultravioleta por uma molécula leva à excitação de um elétron que inicialmente ocupava um orbital de baixa energia para um orbital vazio de maior energia, conforme observado na figura 1 (TURRO, 1978). As alterações na estrutura e na reatividade química são controladas principalmente pela distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares, e a reatividade das moléculas em estados eletronicamente excitados pode ser consideravelmente diferente daquela no estado fundamental (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978).

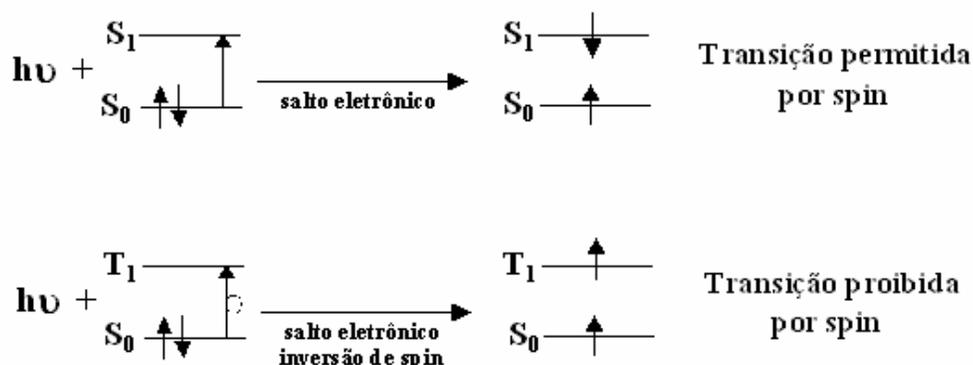


FIGURA 1: Transições eletrônicas conforme TURRO, 1978.

Um grande número de compostos carbonílicos possui um sistema de elétrons π , e se encontram no estado fundamental singlete (S_0), nos quais os spins estão emparelhados (antiparalelos). Quando a molécula absorve radiação eletromagnética sua energia aumenta em quantidade igual à energia absorvida (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978) e o elétron então é promovido a um orbital de maior energia (TURRO, 1978). Dois estados eletronicamente excitados podem ser gerados a partir da configuração de um orbital eletrônico após a absorção de luz. Em um estado (S_1) os spins dos elétrons estão emparelhados (antiparalelos) e no outro estado os spins dos elétrons se encontra desemparelhados (paralelos). O estado excitado com elétrons emparelhados não possui momento spin magnético apresentando apenas um estado simples ao interagir com um campo magnético, por isso é chamado de estado singlete. Já, o estado excitado com os elétrons desemparelhados é dividido em três estados quantizados ao interagir com um campo magnético sendo chamado, portanto, de estado triplete (TURRO, 1978). Há ainda, uma outra maneira para designar triplete, considerando a equação 1:

$$M = 2S + 1$$

onde S é igual ao somatório de spin em valores absolutos. Portanto, para tripletes, $M=3$.

EQUAÇÃO 1

Os orbitais moleculares provavelmente fornecem o entendimento mais claro sobre a estrutura eletrônica das moléculas e as mudanças na estrutura eletrônica que ocorrem quando absorvem radiação eletromagnética. Os orbitais moleculares podem ser formulados como sendo combinações lineares de orbitais atômicos de valência. Assim, assumido que os elétrons interiores permaneçam em seu orbital atômico original, a interação entre dois orbitais atômicos iguais ϕ_A e ϕ_B leva a formação de dois orbitais moleculares (BALTROP & COYLE, 1978), devido às propriedades matemáticas das funções de onda, que possibilitam que sejam adicionadas ou subtraídas, ou seja, as funções podem ser combinadas em fase ou fora de fase (SOLOMONS, 1996), conforme a equação 2.

$$\Psi = \phi_A + \phi_B$$

$$\Psi^* = \phi_A - \phi_B$$

EQUAÇÃO 2

Um orbital molecular é chamado de ligante (ψ), mais estável que os orbitais atômicos iniciais, e o outro é chamado de antiligante (ψ^*), e possui energia maior que os orbitais iniciais (BALTROP & COYLE, 1978), como mostra a figura 2 (SOLOMONS, 1996).

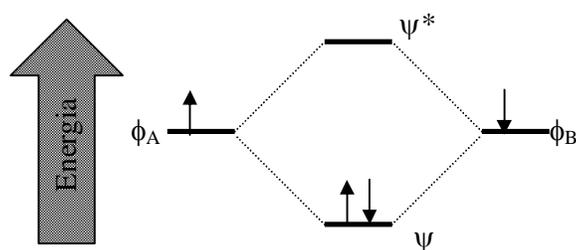


FIGURA 2: Diagrama de energia de orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos (conforme SOLOMONS, 1996).

Os orbitais que são completamente simétricos em relação ao eixo internuclear são designados como σ e σ^* , enquanto que os orbitais moleculares derivados da mistura de dois orbitais p paralelos são chamados π e π^* . Se os orbitais atômicos estiverem

singularmente ocupados ou se um estiver duplamente ocupado e o outro vazio, ambos elétrons ocuparão o orbital molecular ligante, que é o orbital de menor energia no sistema molecular. Isso leva ao ganho de estabilidade sobre os átomos isolados que é a base da descrição do orbital molecular do par de elétrons da ligação covalente (BALDROP & COYLE, 1978).

Os orbitais moleculares podem envolver mais de dois centros atômicos o que leva a uma deslocalização eletrônica. Diferentes sistemas são empregados para descrever os estados excitados, que vão variar de acordo com as propriedades do estado a ser enfatizado e da quantidade de informação disponível baseada na natureza das transições. Uma dessas possibilidades é fazer as análises a partir da especificação dos orbitais moleculares envolvidos nas transições. No benzeno, por exemplo, quando um elétron é excitado de um orbital π para π^* , a transição é ($\pi \rightarrow \pi^*$) e o estado é simbolizado por (π, π^*). De maneira similar, as transições a comprimentos de onda mais longos em compostos contendo o grupo carbonila pode ser designado como ($n \rightarrow \pi^*$) que nos resulta em um estado excitado do tipo (n, π^*) (BALDROP & COYLE, 1978).

Sabe-se que as moléculas orgânicas em solução e em fase gasosa também apresentam bandas de absorção e emissão correspondentes às possíveis transições eletrônicas envolvendo estados singlete e estados triplete e, no caso de fase gasosa, os vibracionais estão resolvidos. Só que neste caso a força do oscilador é muito pequena e, portanto, os coeficientes de extinção molar são da ordem de $10^{-5} \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. 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* (TURRO, 1978).

As transições mais comuns encontradas nas moléculas orgânicas são: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, transferência de carga e Rydberg (BALDROP & COYLE, 1978). O processo de transição eletrônica é mostrado na Figura 3 onde pode-se comparar as energias envolvidas em cada uma das transições eletrônicas. A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado: quanto

menor for esta diferença, maior será o comprimento de onda da absorção (COXON & HALTON, 1974).

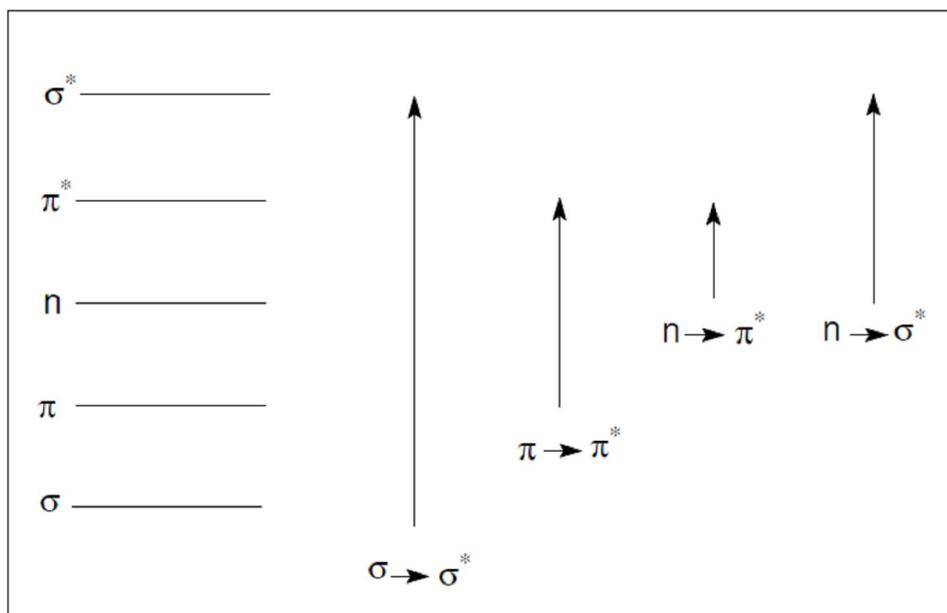


FIGURA 3: Processos de excitação eletrônica.

Para sistemas aromáticos que possuem grupos carbonílicos as transições envolvidas são $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. As transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, no geral, são permitidas e possuem uma absorção intensa do ultra violeta (200-400 nm) ao visível (400-800 nm). Já a transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ é característica de cromóforos contendo heteroátomos como por exemplo: C=O, C=N, C=S, N=N, N=O; são de baixa intensidade ($\epsilon \sim 10 - 100 \text{ Lmol}^{-1}$), sendo proibida por simetria de estado e, normalmente, a banda ocorre a comprimentos de onda mais longos (BALTROP & COYLE, 1978).

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 (COWAN & DRISKO, 1976; LUMB, 1978). Os estados excitados possuem tempos de vida extremamente curtos e podem ser desativados por algum caminho fotofísico e retornarem ao estado fundamental, ou sofrer uma reação química e formar novas espécies (FORMOSIN, 1972). Existem vários processos pelos quais uma molécula no estado excitado pode ser desativada e voltar ao estado fundamental. O diagrama de Jablonski (Figura 4) exemplifica os processos pelos quais uma molécula no estado excitado pode perder energia e retornar ao estado fundamental (COWAN & DRISKO, 1976; LUMB, 1978; TURRO, 1978; KOPECKÝ, 1992).

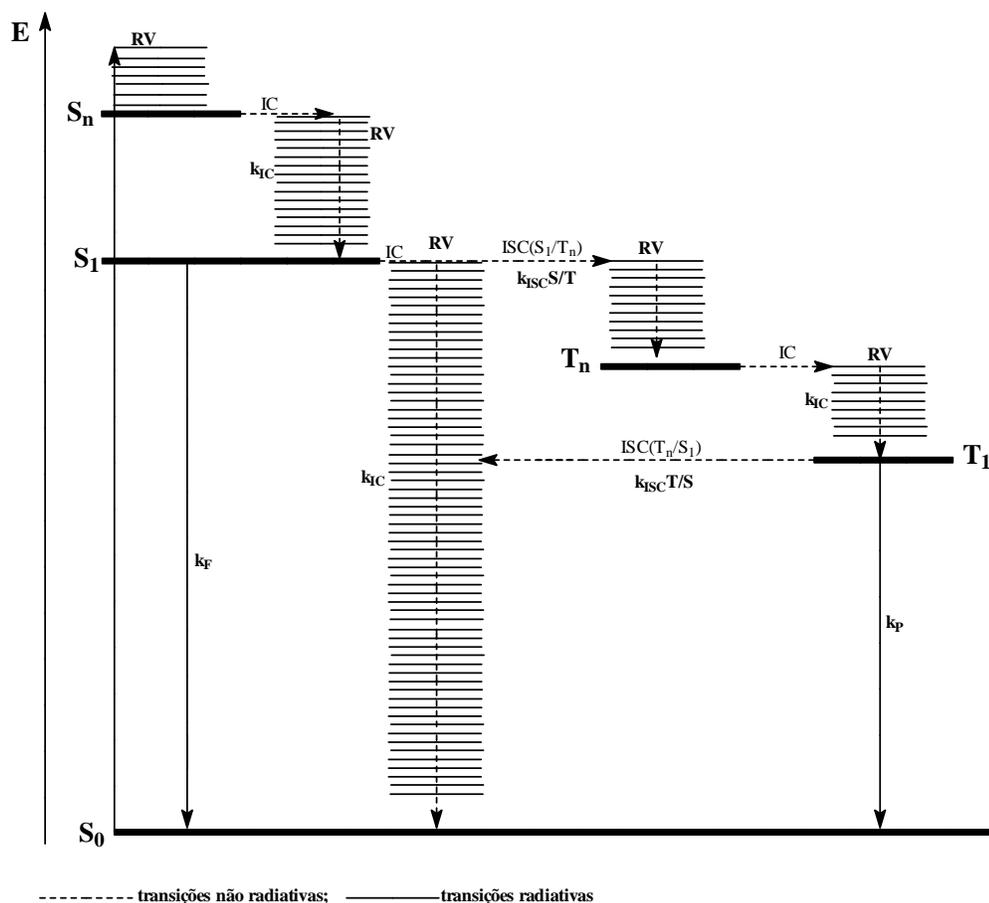


FIGURA 4: Diagrama de Jablonski (COWAN & DRISKO, 1976; LUMB, 1978; TURRO, 1978; KOPECKÝ, 1992).

Os processos fotofísicos de desativação são fortemente influenciados pela polaridade e viscosidade do meio devido à interação com o ambiente afetar diretamente os vários estados eletrônicos da molécula. Quando se varia a polaridade dos solventes em que se mede o espectro de absorção, observa-se que, para alguns sistemas, o $\lambda_{\text{máx}}$ é deslocado para comprimentos de onda maiores, sofrendo um efeito batocrômico (região do vermelho) e, para outros, pode ocorrer o inverso, onde o $\lambda_{\text{máx}}$ é deslocado para comprimentos de onda menores, ocorrendo, portanto, um deslocamento hipsocrômico (região do azul) (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978).

De forma geral, para um soluto com estado excitado muito mais polar que o estado fundamental um aumento na polaridade do solvente irá estabilizar o estado excitado mais que o estado fundamental, diminuindo a energia de transição e levando a um deslocamento para a região do vermelho. Os deslocamentos para a região do azul são associados às transições $n \rightarrow \pi^*$ (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978; BALDROP & COYLE, 1978).

Como visto, os solventes polares estabilizam os estados $\pi \rightarrow \pi^*$ e desestabilizam os estados $n \rightarrow \pi^*$. Sendo assim, se os estados moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ possuírem energias próximas a mudança de solvente pode inverter a ordem dos níveis de energia resultando em uma inversão de configuração (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978; BALDROP & COYLE, 1978).

Os processos fotofísicos de desativação podem ser classificados em processos radiativos, nos quais uma molécula eletronicamente excitada perde sua energia por emissão de energia em forma de luz, e em processos não radiativos, que ocorrem a partir da conversão de um estado eletrônico a outro sem emissão de energia em forma de luz. Assim, a energia eletrônica pode ser convertida totalmente em calor, pode ser parcialmente convertida em calor e a outra parte irradiada, pode ser utilizada em reações fotoquímicas, ou ainda ser transferida para outras moléculas próximas com ou sem conversão de parte da energia em calor. Tais processos são classificados em (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978):

i. Processos unimoleculares (intramolecular):

Os processos fotofísicos de desativação do estado excitado unimolecular podem ocorrer por dois caminhos (FIGURA 5); **a**) envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade (fluorescência, fluorescência retardada – radiativos - e conversão interna – não radiativo) ou; **b**) envolvendo estados eletrônicos de multiplicidade diferente

(fosforescência – radiativo – e cruzamento entre sistemas – não radiativo) (KOPECKÝ, 1992).

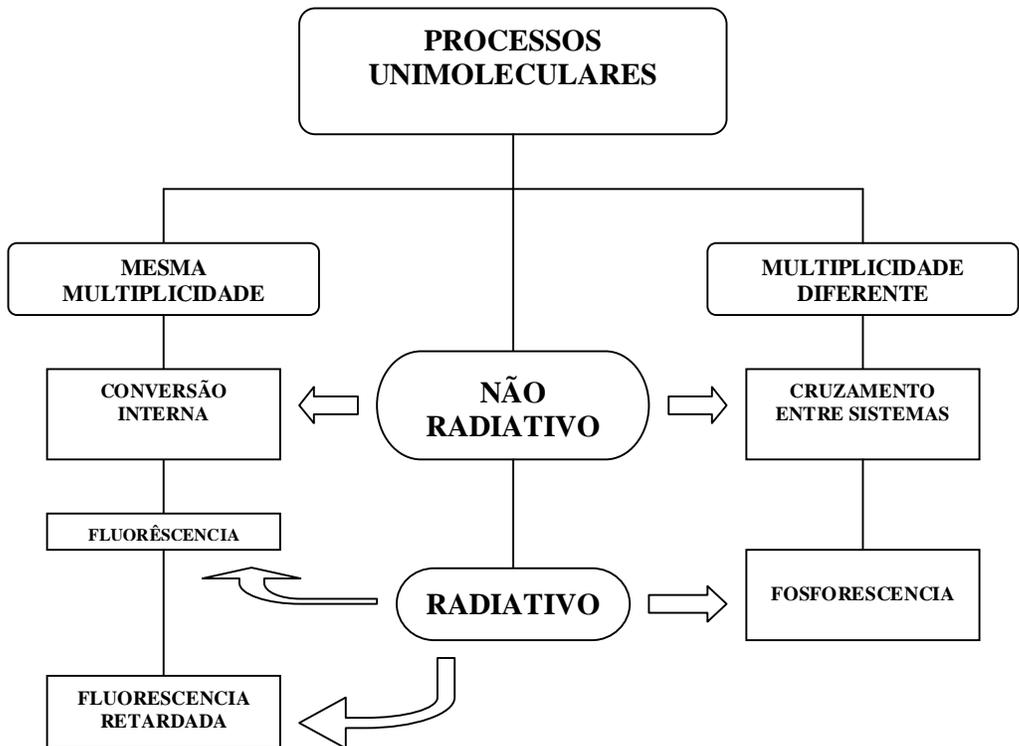


FIGURA 5: Processos de desativação unimoleculares.

- Conversão interna (IC) é um decaimento não radiativo, no qual ocorre a transição de um estado excitado de energia mais alta para um estado excitado ou não (S_0) de energia mais baixa (ESQUEMA 1), ambos apresentando a mesma multiplicidade (TURRO, 1978).



ESQUEMA 1: Esquema básico para conversão interna (TURRO, 1978).

- Cruzamento entre sistemas (ISC) corresponde a uma transição entre estados excitados de multiplicidade diferente envolvendo (ESQUEMA 2), também, a liberação de energia em forma de calor (TURRO, 1978).



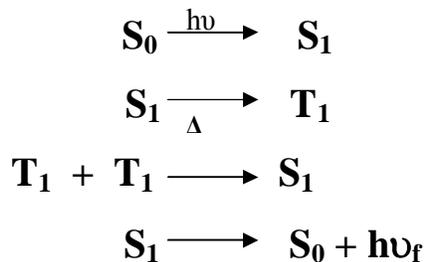
ESQUEMA 2: Esquema básico para cruzamento entre sistemas (TURRO, 1978).

- Fluorescência, que envolve uma transição singlete-singlete, com emissão de luz, sendo, portanto, uma transição permitida, por não envolver modificação de spin (ESQUEMA 3).



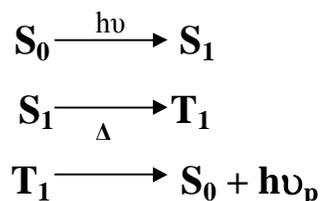
ESQUEMA 3: Esquema básico para emissão de fluorescência (TURRO, 1978).

Em alguns sistemas pode ser observada também a emissão de fluorescência retardada (TURRO, 1965), onde um processo que leva a formação T_1 é cineticamente limitante para a emissão. Este envolve a desativação do triplete por aniquilação triplete-triplete, levando à formação de S_1^* e S_0 , seguida por emissão de fluorescência a partir de S_1 . Diz-se fluorescência retardada porque o tempo de vida desta emissão, apesar de ser fluorescência, é controlado pelo triplete, pois após um rápido cruzamento entre sistemas, onde T_1 é termicamente povoado retornando, em seguida, a S_1 (ESQUEMA 4).



ESQUEMA 4: Esquema básico para emissão de fluorescência retardada (TURRO, 1978).

- Fosforescência ocorre a partir de uma transição triplete-singlete (ESQUEMA 5) que é sendo neste caso uma transição proibida por spin, pois há inversão de spin (TURRO, 1965).



ESQUEMA 5: Esquema básico para emissão de fosforescência (TURRO, 1978).

ii. Processos bimoleculares (intermoleculares)

Os processos de desativação do estado excitado bimoleculares são conhecidos, comumente, como processos de supressão (FIGURA 6). Estes processos se dão pela interação da molécula (R) no seu estado excitado, singlete ou triplete, com o supressor (Q) ou com uma outra molécula (R). Existem basicamente dois tipos de supressão; a supressão fotoquímica, na qual o supressor transforma a energia de excitação em energia química e um produto é formado (reações fotoquímicas), e a supressão fotofísica, que pode ser subdividida em: **a)** auto-supressão; **b)** transferência de energia eletrônica e; **c)** transferência de elétron; sendo as duas últimas conhecidas também como supressão por “impurezas” (KOPECKÝ, 1992).

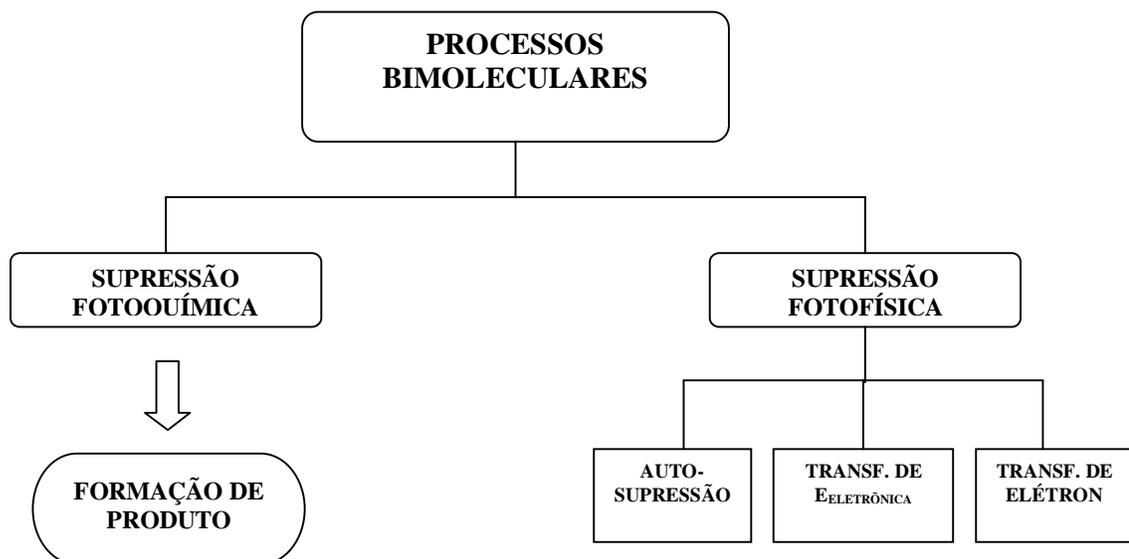


FIGURA 6: Processos de desativação bimoleculares.

- Reações fotoquímicas podem ser consideradas como sendo as transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo- ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução (MIGUEL & QUINA, 2002).
- Auto-supressão é definida como a interação entre uma molécula no estado excitado (D^*) e outra, do mesmo tipo, no estado fundamental (D), fazendo com que a molécula no estado excitado (D^*) retorne ao estado fundamental liberando energia, geralmente, em forma de calor (TURRO, 1972), conforme esquema 6.



ESQUEMA 6: Esquema básico para auto-supressão (TURRO, 1978).

- Transferência de energia eletrônica se dá a partir da absorção de um fóton pelo doador de energia (D), alcançando o estado excitado. Esta energia é então transferida para uma outra molécula desde que a multiplicidade seja mantida e que o processo seja exotérmico (TURRO, 1978), conforme mostra o esquema 7. Substâncias clássicas que são usadas com este propósito são oxigênio, β -caroteno, 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno. Por exemplo, o 1,3-cicloexadieno é um conhecido supressor de triplete, apresentando energia para o seu triplete de 53 kcal/mol (MUROV *et. al*, 1993).



ESQUEMA 7: Esquema básico para transferência de energia eletrônica (TURRO, 1978).

- Transferência de elétron ocorre quando substâncias que apresentam pares de elétrons não ligantes, como aminas por exemplo, podem doar um elétron para uma outra molécula no estado excitado de maneira eficiente (MATTAY, 1987). A excitação fotoquímica de um aceptor de elétron ou de um doador de elétron produz uma mudança bem definida nas suas propriedades redox (MATTAY, 1989). Por exemplo, A (D) passa a ser um aceptor (doador) mais forte após a excitação (ESQUEMA 8).



ESQUEMA 8: Esquema básico para transferência de elétrons (TURRO, 1978).

Em geral, a facilidade de se produzir íons radicais via transferência de elétron fotoinduzida pode ser produzida pela equação 3, a bem conhecida equação de Rehm-Weller (WELLER, 1982).

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

EQUAÇÃO 3

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 aceptor ($E_{1/2} \text{ A}$), 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}) (REHM & WELLER, 1970; McCULLOUGH, 1987).

1.2- FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

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 a partir do alongamento do tempo de vida do intermediário a um ponto onde seja possível a sua detecção com técnicas de espectroscopia padrão. 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 (SCAIANO, 2002)

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, 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 (SCAIANO, 2002).

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 (NOBEL PRIZE, 1967). O trabalho que levou a esta premiação foi usado amplamente por duas décadas, no qual os intermediários reativos eram gerados a partir da excitação da molécula por um pulso de luz produzido através do uso de uma lâmpada pulsada. Embora esta metodologia fosse fácil para a realização de estudos na escala de milissegundos, houve a necessidade de se melhorar o tempo de resolução para chegar ao desejável, pois o sistema de detecção era apto para realizar resoluções rápidas sugerindo que a real limitação estava mesmo na duração do pulso da luz (SCAIANO, 2002).

A invenção do laser em 1960 forneceu a oportunidade de tornar a metodologia mais rápida. Vários cientistas se envolveram na questão para a obtenção de um tempo de resolução melhor; Lindqvist mostrou que isto era possível no seu primeiro relato sobre a fotólise por pulso de laser (LINDQVIST, 1966). Compreendendo a vantagem do pulso curto a partir do laser de nitrogênio (337 nm), Lindqvist foi capaz de detectar o estado tripleto da acridina utilizando um equipamento instrumental clássico. Nos tempos atuais, a fotólise por pulso de laser em nanossegundo é uma ferramenta comumente utilizada nos estudos cinéticos e, conquanto cada componente usado por Lindqvist há 35 anos atrás venha sendo aperfeiçoado, o sistema básico permanece muito semelhante. Vale ressaltar que Norrish e Porter receberam o prêmio Nobel pelo desenvolvimento da fotólise por pulso “convencional” um ano após o desenvolvimento de um sistema mais evoluído e, em reconhecimento, Porter em seu discurso fez referência ao potencial da técnica de nanossegundo desenvolvida por Lindqvist (PORTER, 1967). A introdução de um computador no controle da aquisição de dados foi o grande passo seguinte, tendo sido construído o primeiro sistema em 1970 na University of Notre Dame (FIGURA 7) (SMALL, 1978).

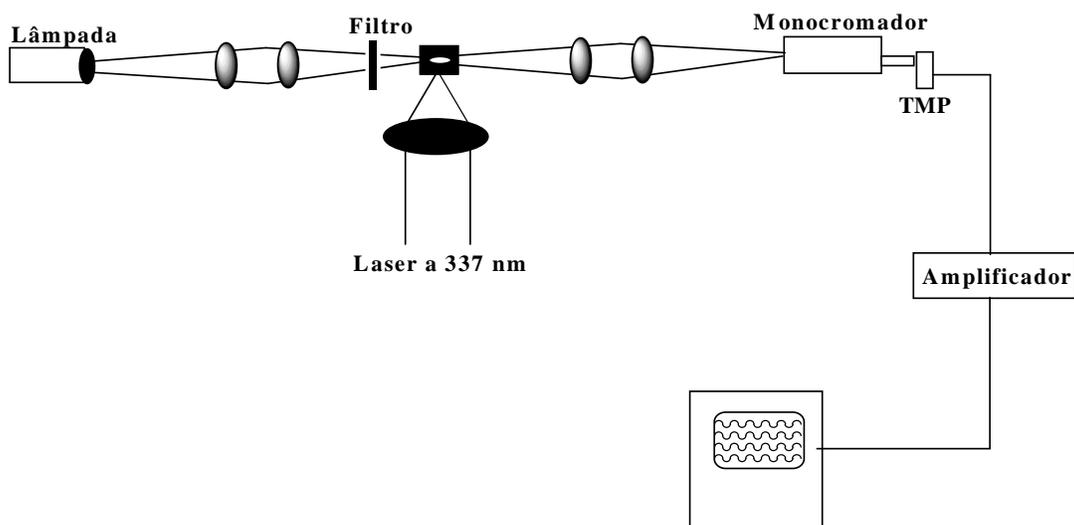


FIGURA 7: Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lindqvist (SCAIANO, 2002).

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 (PLATZ & MALONEY, 1990; MOSS & TURRO, 1990; McCLELLAND *et. al*, 1991; COSA *et. al*, 2002).

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, utilizando pulsos de alta intensidade para popular estados excitados e, antes que as moléculas decaíam para o estado fundamental, uma segunda fonte de luz incide no sistema (luz de análise) para detectar espectroscopicamente os transientes formados (ROHATGI-MUKHERJEE, 1978). 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 singlete 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 (SCAIANO, 2002).

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 um 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 alcançada 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 têm reduzido muito o tamanho do sistema do nLFP -Figura 8- (SCAIANO, 2002).

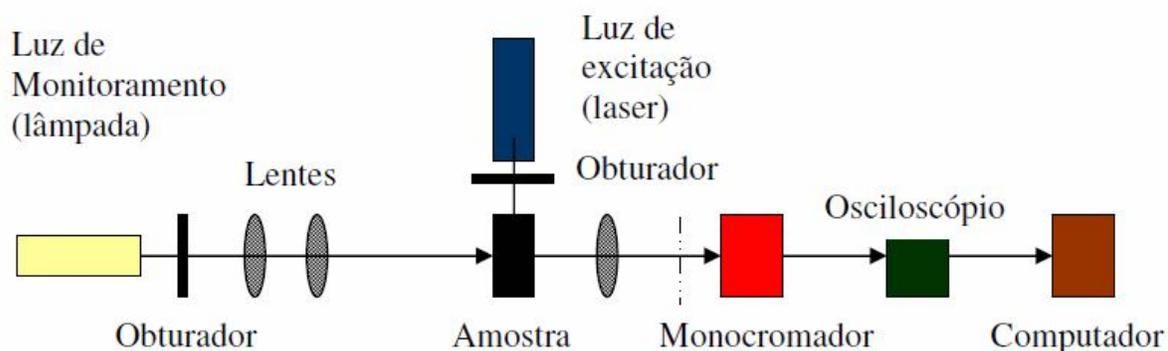


FIGURA 8: Configuração típica de um sistema de fotólise por pulso de laser (SCAIANO, 2002).

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 (SCAIANO, 2002). Esta análise espectroscópica dos sinais obtidos é realizada considerando que as respostas da fotomultiplicadora e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida. Assim, aplicando a lei de Lambert-Beer (Equação 4), pode-se calcular a absorvância, em função do tempo, em determinado comprimento de onda através da equação (RABECK, 1982):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

EQUAÇÃO 4

onde, I_0 é proporcional a V_0 , sendo esse o potencial para 100% de luz transmitida. O valor de V_0 é obtido experimentalmente pelo produto da corrente gerada pela PMT(i) e da resistência de entrada no osciloscópio; I é proporcional a $V_0 - \Delta V$, sendo ΔV a variação do potencial devido à luz absorvida pelo transiente em um dado tempo – Equação 5 – (RABECK, 1982), logo:

$$A = -\log\left(\frac{V_0 - \Delta V}{V_0}\right) = -\log\left(\frac{i \cdot R - \Delta V}{i \cdot R}\right)$$

EQUAÇÃO 5

1.3- TIOXANTONA

As propriedades fotofísicas para muitas cetonas aromáticas são fortemente influenciadas pela variação de energia e configuração de seus estados eletronicamente excitados. Recentemente alguns diferentes e interessantes ambientes têm sido usados (MORITA *et. al*, **1991**; JU & BOHNE, **1996**; AVILA & PREVITALI, **1995**), mas certamente o estudo inicial do efeito do solvente sempre é necessário para a compreensão dos mecanismos de reação no estado fundamental e excitado das moléculas e tornando possível conhecer estes outros meios (middles) (MORLET-SAVARY *et. al*, **1999**; THOGASHI & NICODEM, **2004**; SILVA & NETTO-FERREIRA, **2004**; YAMAJI *et. al*, **2006**).

A natureza do estado excitado da tioxantona (9H-tioxanton-9-ona) e seus derivados são amplamente estudados. A sua energia triplete é, aproximadamente, 65,5 Kcal/mol; o estado singlete de mais baixa energia possui configuração $\pi\pi^*$ e em solventes hidroxílicos é um composto com forte fluorescência (DALTON & TURRO, **1971**; DALTON & MONTGOMERY, **1974**). A tioxantona tem facilidade para formar radicais livres no estado excitado triplete e, por isso, é usada como fotoiniciador para polimerização (FOUASSIER *et. al*, **1984**; SHAH *et. al*, **1997**; MORITA & SHIMIZU, **1989**) e também como sensibilizador (JOCKUSCH *et. al*, **1997**). Esta fácil formação de triplete é atribuída a transição envolvendo uma mistura de estados $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(n\pi^*)$ e então, por conversão interna, $T_2(n\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$ (DALTON & MONTGOMERY, **1974**). Os processos de cruzamento entre sistemas que envolvem inversão de configuração são considerados na ordem de 10^3 vezes mais eficientes do que processos similares que envolvem estados (S_1 e T_n) com a mesma configuração (EL SAYED, **1963**; PLOTNIKOV, **1967**; AZUMI, **1974**). Na presença de amina terciária, grupo doador de um elétron e co-iniciador do processo de polimerização, o estado excitado

triplete da tioxantona produz um exciplexo como intermediário. Neste sentido, um complexo por transferência de carga excitado pode UNDERGO processo de balancenamento por transferência de elétron com a formação de par de íons radicais e/ou então, dois outros intermediários, radical alquilamino e cetila, como resultado da transferência de hidrogênio da amina para o ânion radical (ESQUEMA 9). O início envolve o estado excitado triplete de mais baixa energia da tioxantona e o radical aquilamino é o efetivo iniciador da polimerização (CATALINA *et al.*, 1989).



ESQUEMA 9: Formação de radicais alquilamino e cetila (RODRIGUES *et. al.*, 2009).

Uma característica fotofísica da tioxantona e seus derivados, e de muitos compostos carbonílicos aromáticos que possuem elétrons n , é ser 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, conforme tabela 1 (SCAIANO & COSA, 2004; DALTON & MONTGOMERY, 1974; SAHU & BOWEN, 1958; STERN & VOLMER, 1919).

TABELA 1: Efeitos do solvente na fluorescência de Tioxantona *

Solvente	Φ_f (%)	λ_{\max}^f (nm)
C₆H₁₄	0,019	395
(C₂H₅)₂°	0,048	398
CCl₄	0,070	400
C₆H₆	0,18	405
Solvente	Φ_f (%)	λ_{\max}^f (nm)
(CH₃)₂CO	0,30	405
CH₃CN	1,00	409
CH₂Cl₂	1,33	409
CHCl₃	3,39	413
<i>t</i>-C₄H₉OH	7,20	418
<i>i</i>-C₃H₇OH	12,3	423
C₂H₅OH	14,2	428
CH₃OD	22,5	430
CH₃OH	23,4	431
CF₃CH₂OH	90,2	439

*(SAHU & BOWEN, 1958).

Provavelmente o grande efeito do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas, deva-se a mudança de configuração dos estados envolvidos no processo de cruzamento entre sistemas ($S_1 \rightarrow T_n$) (SHIGORIN *et al.*, 1966). Sabe-se que o estado excitado singlete $n\pi^*$ é desestabilizado pelo aumento gradativo da polaridade do solvente, enquanto que o estado excitado singlete com configuração $\pi\pi^*$ é estabilizado. Para a transição $n^2 \rightarrow n\pi^*$, a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado singlete aumenta com a polaridade do solvente e aumentam a possibilidade de interações de ponte de hidrogênio. Em solvente polar o estado fundamental n^2 é mais estabilizado que o estado excitado $n\pi^*$ e esta é uma das causas do deslocamento para o azul dos sinais que correspondem as bandas de transição. The other form, upon excitation the vertical singlet excited state $\pi\pi^*$ is formed within the same solvation shell as that from the ground state. Como o momento dipolar do grupo carbonil aumenta na transição $\pi^2 \rightarrow \pi\pi^*$, o estado excitado é melhor solvatado que o estado fundamental. Isto reduz a barreira de energia entre ambos estados resultando no deslocamento para o vermelho dos sinais correspondentes as bandas de absorção (BURGET & JACQUES, 1991; TURRO, 1978).

Em estudos a respeito do efeito de solventes sobre o estado excitado singlete de tioxantona, Dalton e Montgomery observaram que o comprimento de onda referente ao máximo de absorção para a fluorescência deslocava para o vermelho com aumento da polaridade. Enquanto o comprimento de onda máximo em tetracloreto de carbono é 400nm, em acetonitrila e metanol o máximo é 409 e 413nm, respectivamente. Este comportamento é característico de um estado excitado singlete de mais baixa energia com configuração $\pi\pi^*$. This comportment is characteristic of $\pi\pi^*$ singlet excited state and the stability caused by these solvent change on λ_{\max} of emission, calculated from equação 6, is of $\sim 5,1$ Kcal/mol (DALTON & MONTGOMERY, 1974). Os trabalhos

demonstraram que em álcoois o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F) e o tempo de vida de fluorescência (τ_F) aumentam, enquanto a constante de velocidade de decaimento para a fluorescência permaneceu praticamente a mesma. Baseados na equação que define o tempo de vida de fluorescência, concluíram que a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas diminui por causa da variação de energia entre o estado excitado singlete de mais baixa energia e o estado excitado triplete de maior energia ($S_1(\pi\pi^*) < T_2(n\pi^*)$). Com estes resultados, propuseram que a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas diminuiria continuamente como função do aumento da polaridade do solvente ou da capacidade de formação de ponte de hidrogênio, until only the slow intersystem crossing from $S_1(\pi\pi^*)$ to $T_1(\pi\pi^*)$ remains, without to pass $T_2(n\pi^*)$.

$$E = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda} \text{ Kcal/mol}$$

EQUAÇÃO 6

Em solventes de polaridade intermediária, 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 triplete $T_1(\pi\pi^*)$ 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 sobre o rendimento quântico de fluorescência também avalia valores para o efeito do solvente sobre o comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência. Considerando que o estado

excitado singlete S_1 é $\pi\pi^*$, presumivelmente com caráter significativo de transferência de carga intramolecular, 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 máximo de emissão de fluorescência para a região do vermelho, como observado (HOHLNEICHER *et al.*, 1971). Se o estado excitado de energia mais baixa 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 do máximo de emissão fluorescência para a região do azul. Portanto, a ausência de deslocamento para a região do azul sugere que o estado excitado singlete de energia mais baixa, S_1 , tenha caráter $\pi\pi^*$ em todos os solventes (HAMMOND & VALENTINE, 1972).

A ciência e tecnologia de Fotopolimerização assumiram uma relevância crescente em muitas aplicações. Esta tecnologia está baseada no uso de sistemas de fotoiniciadores que absorvem luz para produzir espécies radicalares primárias que podem iniciar uma polimerização (PAPPAS, 1978; FOUASSIER, 1995; DIETLIKER, 1991; DAVIDSON, 1999; MISHRA & YAGCI, 1998; CORRALES *et al.*, 2003). A polimerização radicalar fotoiniciada pode ser iniciada tanto por iniciadores tipo I (divisão) quanto por iniciadores tipo II (abstração de hidrogênio) (PAPPAS, 1978). Fotoiniciadores tipo I sofrem um processo de α -clivagem para formar duas espécies radicalares. Fotoiniciadores tipo II são baseados em uma reação bimolecular entre um aceptor e um doador de hidrogênio para produzir os radicais. Típicos fotoiniciadores tipo II são benzofenona e derivados, tioxantonas, benzil, quinonas e corantes orgânicos, enquanto álcoóis, éteres, aminas e tióis são usados como doadores de hidrogênio (LEDWITH, 1973; DAVIDSON, 1983; PURBRICH *et al.*, 1978; TEMEL & ARSU, 2007).

Tioxantonas são eficazes e, dentre os fotoiniciadores bimoleculares, amplamente usados na polimerização de monômeros contendo grupo vinila. Fotoiniciadores, derivados de tioxantona, foram introduzidos no processo de tintas de impressão, superfície de contato, microeletrônicos e fotorresistores (ROFFEY, 1997). Também, em aplicações particulares no processo de cura por UV de resinas fortemente pigmentadas, onde o pigmento (TiO_2) não aparece na frequência de irradiação UV utilizada, em outros processos fotoquímicos de cura e sistemas de fotopolimerização (ELVERY *et al.*, 1996; ENCINAS *et al.*, 2000). Muitos estudos foram dedicados a esta questão para se

compreender a eficiência da iniciação destas combinações e a natureza dos mecanismos envolvidos (BRAUN *et al.*, 1980; TURRO, 1987; SCAIANO, 1983; ENCINAS & LISSI, 1991). As propriedades destes compostos como fotoiniciadores são baseadas na produção de íons radicais pela interação do estado excitado triplete da tioxantona com aminas terciárias e procede por um intermediário de transferência de carga, normalmente um exciplexo (SCHUSTER & YATES, 1984; CATALINA *et al.*, 1997). Devido às características de transferência de carga deste intermediário suas etapas de decomposição são altamente dependentes da capacidade doadora/aceptora do fotoiniciador e do co-iniciador (amina terciária), onde a produção de radical é fortemente dependente dos substituintes ligados ao cromóforo da tioxantona (ENCINAS *et al.*, 2000). As atividades fotoquímicas e de fotopolimerização de 2-benzilóxi-tioxantona livre como ligada ao polímero foram estudadas por CATALINA e colaboradores (1989), onde o fotoiniciador polimérico foi obtido a partir da modificação química do poliestireno. A polimerização e o rendimento quântico de iniciação obtidos para ambos fotoiniciadores mostram claramente que, tanto para o cromóforo ligado ao polímero como para o fotoiniciador livre, as reações de polimerização ocorrem por caminhos semelhantes e com eficiência similar (CARLINI *et al.*, 1995). A estrutura do fotoiniciador polimérico baseado na cadeia lateral da tioxantona e grupos –morfolino e –acetofenona, ou seja ATX-co-AMMP, é mostrada na FIGURA 9.

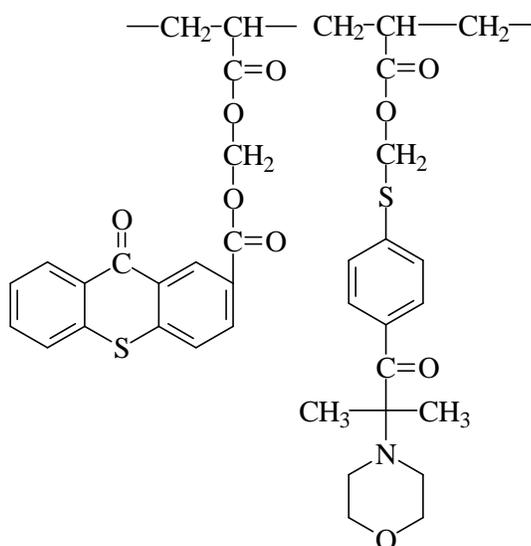


FIGURA 9: Estrutura do fotoiniciador polimérico ATX-co-AMMP (CARLINI *et al.*, 1995).

Recentemente, novos derivados de tioxantona substituídos com grupos acrílicos foram sintetizados e analisados em termo de suas eficiências como fotoiniciadores para iniciação de polimerização radicalar (CATALINA *et al.*, 1997). Outros fotoiniciadores poliméricos foram obtidos a partir da copolimerização de derivados acrílicos de tioxantona com metil-metacrilato (MMA) (MADRUGA *et al.*, 1997). A quantidade de tioxantona no polímero era de 2%, determinado pela espectroscopia de UV. A estrutura de metil-metacrilato-co-2-(3-acrilóxi)propoxi-tioxantona (MMA-co-M2) e metil-metacrilato-co-1-metil-4-(3-acrilóxi)propoxi-tioxantona (MMA-co-M4) são mostradas na FIGURA 10:

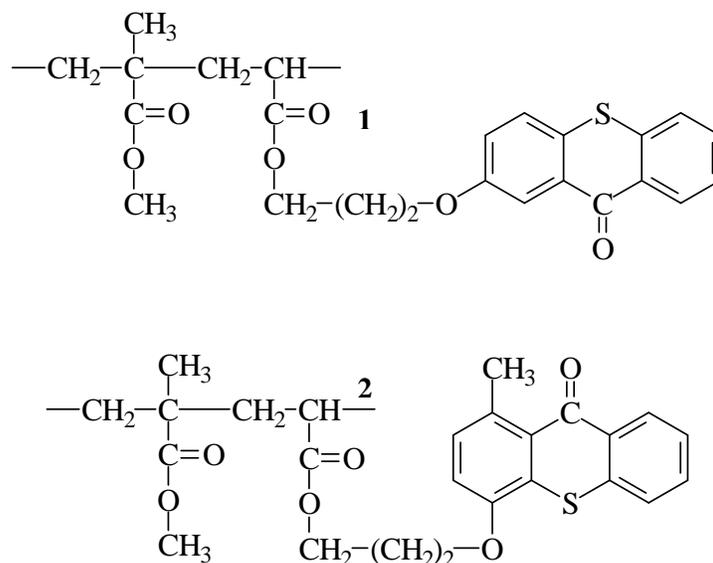


FIGURA 10: Estruturas dos fotoiniciadores poliméricos MMA-co-M2 (1) e MMA-co-M4 (2) (MADRUGA *et al.*, 1997).

A atividade de fotoiniciação dos fotoiniciadores poliméricos foi estudada e comparada aos modelos estruturais de baixo peso molecular correspondente a eles (ENCINAS *et al.*, 2002). Os macroiniciadores foram considerados mais eficientes quando comparadas com as moléculas análogas de baixo peso molecular. Este efeito polimérico já foi relatado para vários fotoiniciadores poliméricos bimoleculares, baseados em tioxantona e benzofenona (CARLINI *et al.*, 1983; LI *et al.*, 1994; FOUASSIER *et al.*, 1995).

O rendimento quântico de fotoiniciação para o fotoiniciador polimérico revelou-se ser duas vezes mais alto que para apenas a mistura do fotoiniciador com o monômero. É bem conhecido que para sistema amina-tioxantona, os radicais alquilamino, originados da decomposição do complexo de transferência de carga, são a espécie ativa. Os dados de polimerização obtidos com fotoiniciadores poliméricos, mostrados na figura 11, indicam que os radicais que conduzem à polimerização são os originados da interação do estado excitado triplete da tioxantona com a amina. Por outro lado, os dados obtidos a alta concentração de amina, onde pode ser considerado que são desativados mais de 90% dos tripletes, mostram que os macroiniciadores exibem uma eficiência mais alta que os modelos de baixo peso molecular correspondentes. Isto poderia ser uma consequência do aumento da produção de radicais ativos e/ou da maior reatividade dos radicais formados próximos à ligação dupla do monômero. Porém, as absorvâncias medidas para os radicais cetila formados a partir dos derivados de 2-propóxi-tioxantona mostram que a formação do radical cetila e do radical amina, a partir da tioxantona ligada ao polímero é 1,2 vezes maior que a tioxantona livre. Este fato indica que a maior atividade de fotoiniciação para o macroiniciador deve-se à maior reatividade para os radicais produzidos no sistema macroiniciador quando comparada com a tioxantona livre, sem estar ligada ao monômero.

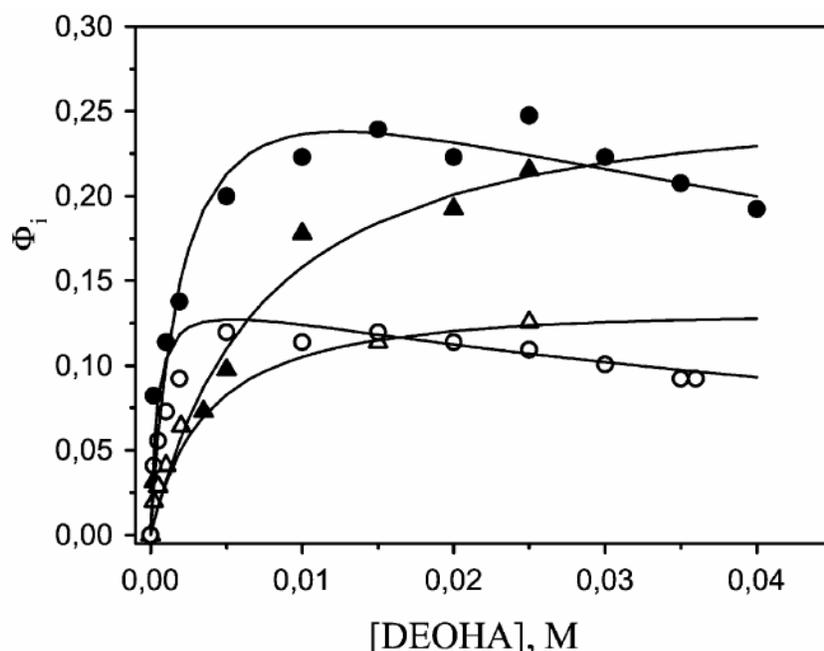


FIGURA 11: Rendimento quântico como função da concentração da amina. Fotoiniciadores (●) MMA co-M2; (○) M2; (▲) MMA-co-M4; (△)M4 (CORRALES *et al.*, 2003).

A cadeia polimérica, provavelmente, previne a recombinação dos radicais favorecendo a reação deles com o monômero, o que explicaria o aumento da atividade dos macroiniciadores. Também uma alta concentração local de monômero onde os radicais são formados poderia conduzir a uma alta atividade de iniciação dos sistemas que incluem um iniciador polimérico e um co-iniciador de baixo peso molecular, o que resultaria em uma macromolécula espiral (CORRALES *et al.*, 2003).

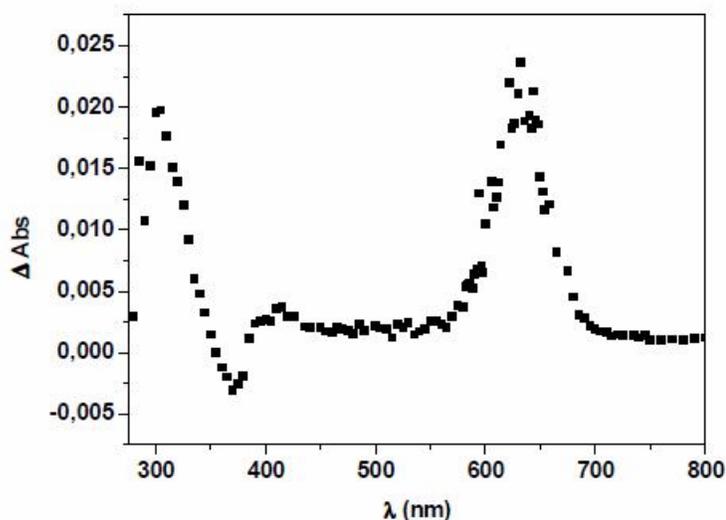
Sabe-se que os estados excitados singlete e triplete estão envolvidos na fotoiniciação (FOUASSIER *et al.*, 1994). Este processo pode ser fortemente dependente da polaridade do meio mostrando um efeito distinto do solvente em suas propriedades e seus espectros de absorção triplete-triplete (FOUASSIER *et al.*, 1999; JACQUES *et al.*, 2000). De fato, a polaridade de misturas usadas em aplicações industriais não é bem definida, mas a compreensão acadêmica sobre o efeito da polaridade nos estados excitados dá suporte a estudos que conduzem à otimização da eficiência de fotoiniciadores (KEMP & ABDULLAH, 1986; JACQUES & BURGET, 1998).

A tioxantona também é comumente utilizada como sensibilizador de triplete (HAMMOND *et al.*, 1964; HAMMOND & VALENTINE, 1972), com estado triplete de energia mais baixa $n\pi^*$ com energia de aproximadamente 65,5 kcal/mol (HAMMOND & VALENTINE, 1972; PILOT *et al.*, 1984). O interesse no estudo mais detalhado de suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, assim como para seus derivados contendo substituintes no anel aromático, deve-se ao fato da proximidade entre os estados de menor energia $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, tanto para o estado excitado singlete quanto para o triplete. Estudos de fotopolimerização demonstram que o uso de tioxantona e seu derivado 2,4-diisopentil-tioxantona como sensibilizadores para polimerização entre monômeros diferentes para a formação de poli(estireno-vinibenzil azida) passa pela transferência de energia do estado excitado triplete da tioxantona ou 2,4-diisopentil-tioxantona para o poli(estireno-vinibenzil azida) e que a reação é iniciada por nitreno gerado a partir da excitação da azida (SHIMIZU & MORITA, 1989; SCAIANO & COSA, 2004). 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 (SHIMIZU & MORITA, 1989).

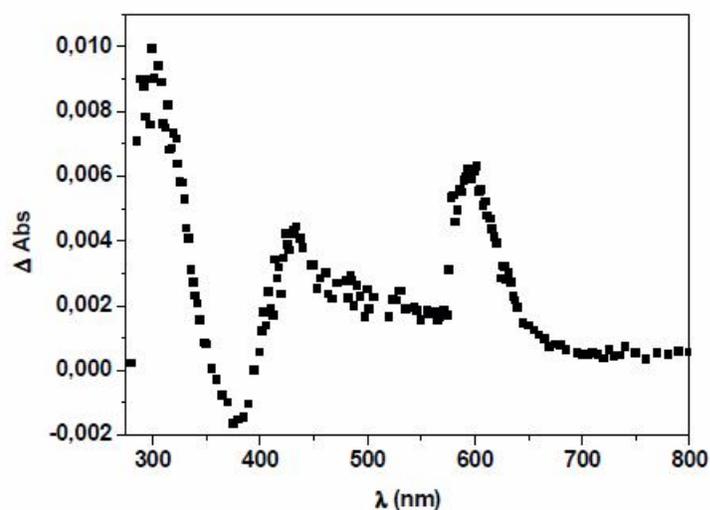
Em trabalho recente Newmann e colaboradores (2006) abordaram os efeitos que a variação de solvente ocasiona no espectro de absorção triplete-triplete do transiente formado a partir de tioxantonas, bem como de tioxantonas contendo substituintes no

anel aromático. Neste trabalho foi constatado que o espectro de absorção triplete-triplete apresenta três bandas diferentes em 330, 400 e 600 nm, como mostrado na figura 12, empregando diferentes solventes. Em trabalhos anteriores com tioxantonas, bem como com xantonas, foram observadas bandas nas regiões de 300 e 600 nm no espectro de absorção triplete-triplete (SCAIANO, 1980; GREEN *et al.*, 1986; PARSONS *et al.*, 1999). As bandas a 400–450 nm são usualmente atribuídas à forma semirreduzida da cetona, resultado de uma transferência de hidrogênio ao estado excitado triplete da tioxantona (GREEN *et al.*, 1986; GREEN *et al.*, 1986).

Por outro lado, uma diferença notável pode ser observada entre os espectros obtidos em solventes próticos e apróticos. As absorções observadas na região de 450 nm são significativamente maiores quando a reação é realizada em álcoois do que nos solventes de apróticos acetonitrila e acetato de etila. Da mesma forma, uma grande diferença notável pode ser observada entre os espectros feitos em solventes prótico e aprótico. (NEWMANN *et al.*, 2006).



Acetato de Etila



Metanol

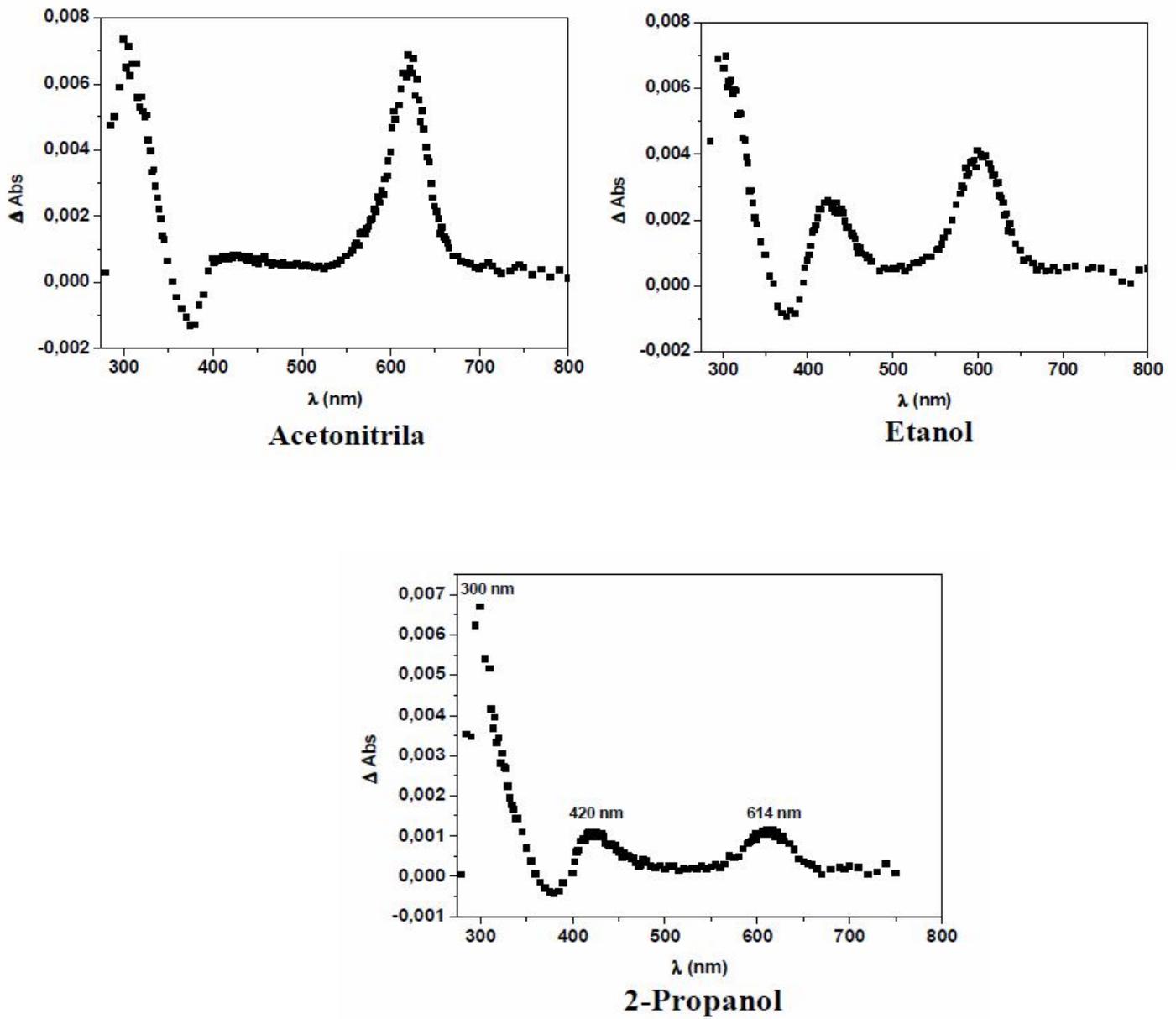


FIGURA 12: Espectros de absorção para o triplete de TX em diferentes solventes registrados 2,3 μs após o pulso do laser (NEWMANN *et al.*, 2006).

O deslocamento das bandas de máxima absorção para comprimentos de onda mais curtos ocorre com o aumento da polaridade do meio (FIGURA 13). O solvatocromismo de TX (JACQUES *et al.*, 2000) parece, porém, ser menos significativo entre solventes apolar versus polar do que entre solventes polar aprótico versus solvente polar prótico.

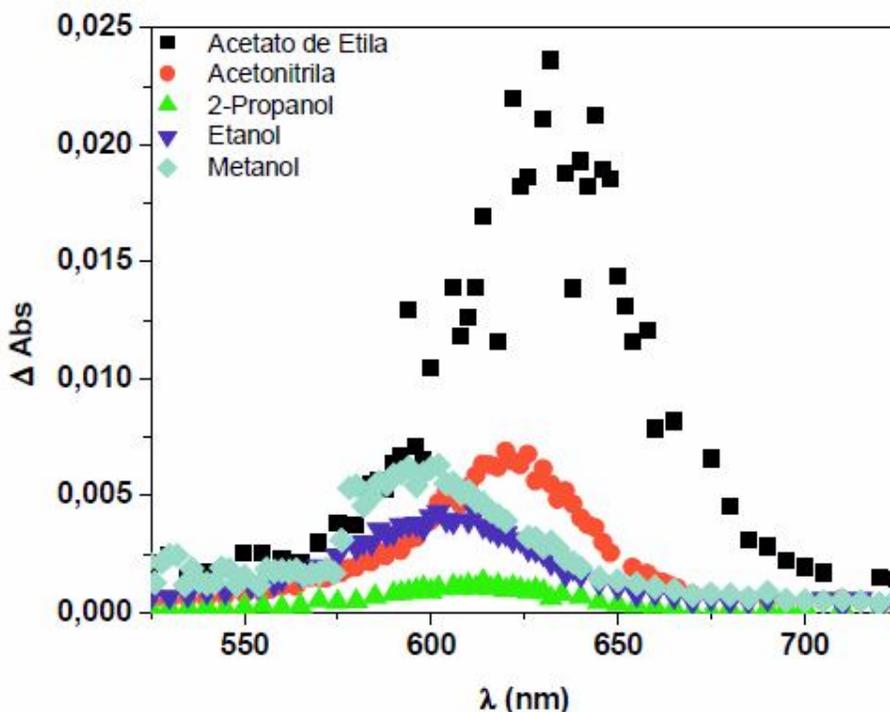


FIGURA 13: Região de 600nm dos espectros de absorção para o tripleto de TX em diferentes solventes registrados 2,3 μ s após o pulso do laser (NEWMANN *et al.*, 2006).

Seguindo o procedimento sugerido para xantonas (JACQUES *et al.*, 2000; SCAIANO *et al.*, 1999), algumas destas bandas podem ser decorrentes de dois componentes que deveriam corresponder às absorções T-T dos estados tripleto $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$. Uma correlação muito boa foi obtida com os comprimentos de onda que correspondem à transição de energia mais baixa, que mostra uma dependência semelhante com os solventes (FIGURA 14). Esta transição provavelmente corresponde à excitação do estado $^3\pi\pi^*$ para os solventes mais polares (NEWMANN *et al.*, 2006).

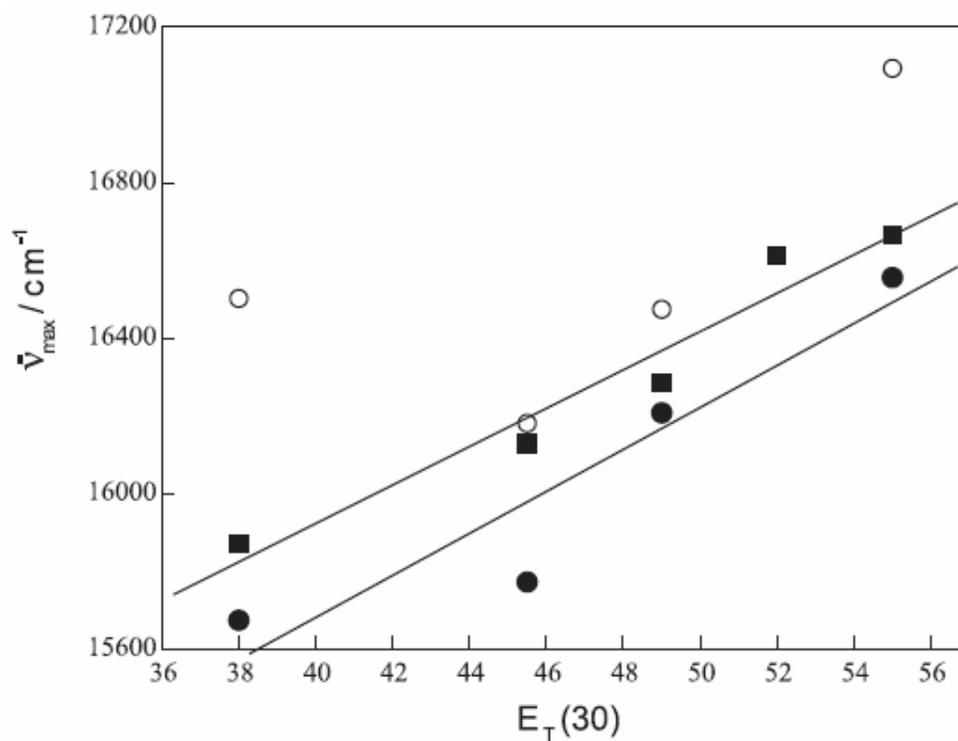


FIGURA 14: Correlação do máximo de absorção para o estado excitado triplete de tioxantona com o parâmetro $E_T(30)$. (■) máximo de picos e máximo de picos decorrentes das duas transições; (●) transição de mais baixa energia; (○) transição de mais alta energia (NEWMANN *et al.*, 2006).

Então, parece bastante razoável para a atribuição que NEWMANN e seus colaboradores fazem ao estado triplete de mais baixa energia de um caráter basicamente $\pi\pi^*$. Estas proposições estão em acordo com o Esquema de energia orbital mostrado na figura 15.

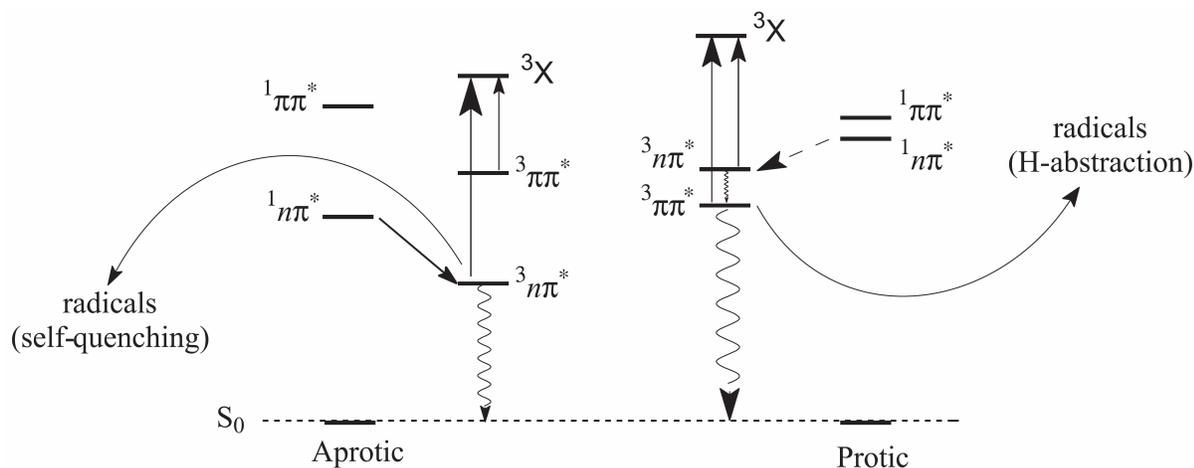
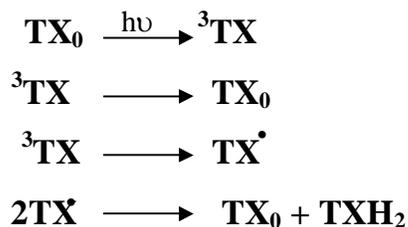


FIGURA 15: Diagrama de energia orbital para os estados excitados de TX em solventes próticos e apróticos (NEWMANN *et al.*, 2006).

Os tempos de vida para os transientes gerados na excitação de uma solução desaerada de derivados de tioxantona com laser a xxx nm, em diferentes solventes também mostram um comportamento diferente em solventes próticos e apróticos. Assim, em álcoóis tempo de vida associado à banda de absorção em 600 nm é longo (6-20 μ s), enquanto que em AcOEt e ACN é de cerca de 4 μ s. Esta tendência é semelhante a encontrada para xantonas (SCAIANO *et al.*, 1999), embora os valores para os tempos de vida sejam muito diferentes.

Um assunto importante relacionado à fotoquímica de tioxantonas (semelhante a xantonas e outras cetonas) é a capacidade de abstrair hidrogênio e formar radical cetila – ESQUEMA 10 – (SCAIANO, 1980; ENCINAS *et al.*, 2002).



ESQUEMA 10: Esquema para excitação da Tioxantona (ENCINAS *et al.*, 2002).

Estes radicais podem ser observados nas bandas que aparecem na região entre 400-450 nm (GREEN *et al.*, 1986). Como pode ser vista na figura 16, a quantidade de radicais formados em AcOEt é bem menor que a quantidade formada em álcoois, enquanto que em ACN a absorção nesta região é praticamente desprezível. Pode se chegar a uma conclusão semelhante quando compara-se a curva de decaimento do transiente a 340 nm.

Nesta região há uma sobreposição da absorção devido ao estado triplete e os radicais formados. Assim, como a quantidade de radicais formados em AcOEt e ACN é relativamente pequena, a absorção neste comprimento de onda será praticamente o tempo de decaimento do estado excitado triplete da tioxantona (NEWMANN *et al.*, 2006).

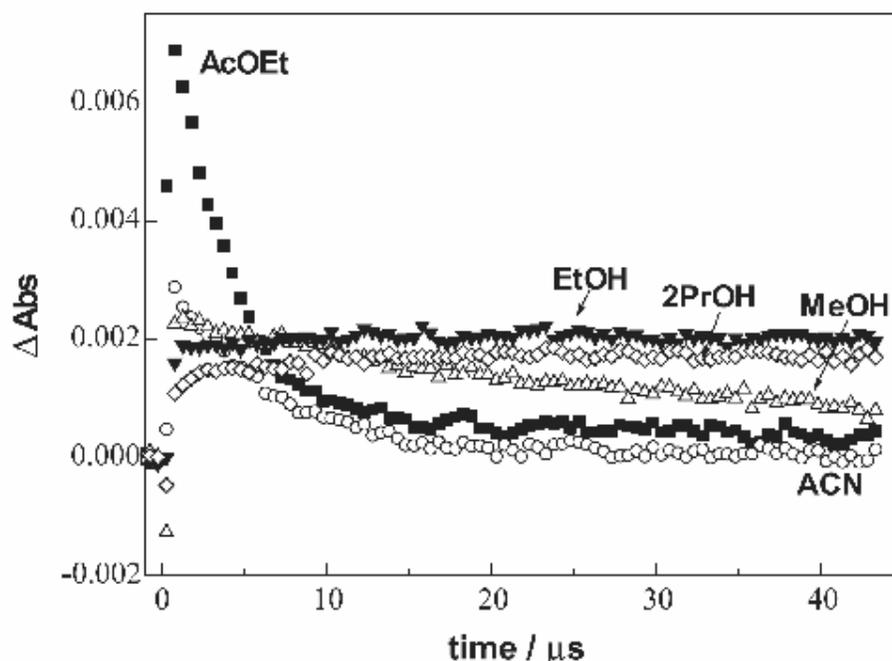


FIGURA 16: Evolução do tempo para o transiente de TX em diferentes solventes a 340 nm (NEWMANN *et al.*, 2006).

Por outro lado, para EtOH e PrOH, há um crescimento inicial da absorção, seguido por uma diminuição muito mais lenta. Isto deve ao fato da rápida abstração de hidrogênio, formando um radical que absorve na mesma região, e a uma diminuição lenta designada à reação de recombinação do radical. A reação em metanol representa

um caso de intermediário no qual a abstração de hidrogênio estará bem mais lenta devido à energia mais alta da ligação C–H (NEWMANN *et al.*, 2006).

Geralmente assume-se que os radicais formados pela abstração de hidrogênio do solvente envolve o estado triplete $n\pi^*$. Reciprocamente, o estado $^3\pi\pi^*$ é considerado como sendo o menos reativo para reações de transferência de hidrogênio (SCAIANO, 1980, SCAIANO *et al.*, 1999; SCHOTT *et al.*, 1973). Por outro lado, se o estado excitado triplete é considerado como uma mistura de ambos os estados, onde os coeficientes a e b representam o peso dos estados ($\pi\pi^*$) e ($n\pi^*$) para cada triplete, poderia se considerar que há sempre uma contribuição do estado $n\pi^*$ no estado triplete energia de mais baixa. Isto explicaria a abstração de hidrogênio no caso de álcoois, onde o estado triplete de energia mais baixa apresenta configuração $\pi\pi^*$ (NEWMANN *et al.*, 2006).

Adicionalmente, baseado nos princípios da mecânica quântica básica para mistura de estados, a extensão da mistura de dois estados é inversamente proporcional à diferença de energia entre esses estados. A separação entre o dois estados em álcoois é bem maior em metanol que em propanol, justificando o tempo de vida maior em metanol. Entretanto, a constante de velocidade de abstração de hidrogênio mais rápida para 2-propanol, quando comparado com metanol, tem uma dupla justificativa. Por um lado, o estado excitado triplete de tioxantona em 2-propanol tem um caráter $n\pi^*$ maior. Além disso, apresenta uma energia de ativação mais baixa por se tratar da abstração de um hidrogênio secundário (NEWMANN *et al.*, 2006).

Os tempos de vida mais curtos encontrados para o decaimento do triplete de tioxantona em solventes não hidroxílicos (ACN e AcOEt) são devidos a combinação de dois fatores diferentes. De um lado, os estados T_1 têm, principalmente, caráter $n\pi^*$ e mais próximo do estado estacionário S_0 ($\pi\pi$), facilitando o decaimento para este estado. Adicionalmente, devido ao acoplamento spin-orbital das transições $^3n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi$ o decaimento é mais provável do que $^3n\pi^* \rightarrow ^1n\pi$ (EL-SAYED, 1971).

Os tempos de vida e os máximos de absorção dos transientes dos tripletes de tioxantonas substituídas são mostrados na tabela 2, de onde podem ser deduzidas duas características gerais. As bandas máximas de absorção para o estado excitado triplete da tioxantona são deslocadas para comprimentos de onda mais longos em AcOEt quando comparado com metanol, independentemente dos substituintes, com este efeito estando bem correlacionado com a tendência mostrada na Figura 6. Por outro lado, foi observada uma certa tendência no tempo de vida do triplete para as tioxantonas

substituídas em acetato de etila. Os tempos de vida para os compostos com grupo éter possuem tempo de vida por volta de 7 μ s, enquanto que para outros substituintes ele aumenta para 13 μ s.

TABELA 2: Comprimentos de onda máximos e tempo de vida dos tripletes de tioxantonas substituídas em AcOEt e EtOH (NEWMANN *et al.*, 2006).

Solvente	AcOEt		EtOH	
	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$
H	633	4	600	20
2-metil	640	13	592	23
2-cloro	643	13	595	9
4-propóxi	644	-	581	10
2-benzilóxi	635	7	-	-
2-metóxi	627	7	596	3
2-propóxi	635	7	-	-

2- OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo analisar o comportamento do estado excitado de derivados de tioxantona com os substituintes benzilóxi, propóxi, hidróxi, metóxi e metil na posição 2 (FIGURA 17) variando-se as condições do meio e sua reatividade frente a diferentes supressores (transferência de energia, doadores de elétron ou hidrogênio) bem como, comparar com os dados de tioxantona, destacando os principais efeitos dos substituintes na sua fotoquímica.

3- MATERIAL E MÉTODOS

3.1- APARELHOS

Os experimentos de fotólise por pulso de laser em nanosegundos foram realizados utilizando um sistema Luzchem modelo mlfp 112 (FIGURA 18) 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, $\sim 40\text{ mJ/pulso}$).



Figura 18: Sistema Luzchem modelo mlfp 112.

3.2- SOLVENTES E REAGENTES

- ✓ 2-propanol grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ acetonitrila grau espectroscópico (Grupo Química);
- ✓ água destilada (Laboratório de Química Orgânica Experimental);
- ✓ acetona P.A. (Merck);
- ✓ cicloexano grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ etanol grau espectroscópico (Grupo Química);
- ✓ hexano grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ metanol grau espectrométrico (Grupo Química);
- ✓ tioxantona (Aldrich Chemical);
- ✓ 2-bencilóxi-tioxantona, 2-hidróxi-tioxantona, 2-metil-tioxantona, 2-propóxi-tioxantona e 2-metóxi-tioxantona (sintetizada pelo grupo do professor Dr. Catalina - Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madri, Espanha);
- ✓ olefinas (Aldrich Chemical);
- ✓ 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) (Aldrich Chemical).
- ✓ fenóis (Aldrich Chemical);
- ✓ trietilamina (Aldrich Chemical);

3.3- PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1- Síntese das Tioxantonas substituídas

As tioxantonas substituídas utilizadas neste trabalho foram cedidas ao Professor Dr. José Carlos Netto pelo Professor Dr. Miguel Newmann (USP-IQSC) e sintetizadas pelo Professor Dr. F. Catalina (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, Espanha). A metodologia utilizada para síntese das tioxantonas substituídas, exceto a 2-hidróxi-tioxantona que foi obtida comercialmente, segue a metodologia para a síntese da 2-benzilóxi-tioxantona descrita por Catalina e colaboradores em um de seus trabalhos no qual, a 2-hidróxi-tioxantona (1,2 g) é dissolvida em N,N-dimetilformamida (10,0 mL) e adicionado então cloreto de benzila (2,5 mL) ao meio reacional, mantendo-se a temperatura constante (60°C) durante estes procedimentos, em seguida uma solução alcoólica de hidróxido de potássio foi adicionada vagarosamente ao meio para que houvesse a formação de um precipitado de coloração vermelho (formação de um sal fenóxido de tioxantona). Após a separação da fase líquida e sólida por filtração, o precipitado sólido foi submetido a recristalização em solução de dioxano-água para a sua purificação (CATALINA *et. al*, 1989).

3.3.2- Análises por fotólise por pulso de laser

Dados cinéticos e espectroscópicos acerca do estado excitado das tioxantonas utilizadas e dos cátions radicais delas derivados, assim como as constantes de velocidade de reação entre estes transientes e os supressores foram obtidos empregando-se a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo implementada no Laboratório de Fotoquímica do CT/ IQ/ UFRJ, no Lablaser da UFBA e no laboratório de Fotoquímica da USP-São Carlos.

Foram realizados os experimentos com solução de TX (M) em acetonitrila de forma que a solução tivesse 0,3 absorvância no comprimento de onda de 355nm, utilizando como supressor uma solução em acetonitrila da própria TX (10^{-3} M) para determinação do tempo de vida da TX e também com os seguintes supressores: *trans*-estilbeno, DABCO, *p*-ciano-fenol, *p*-metóxi-fenol e indol aumentando suas concentrações até a supressão total do tripleto (tabela 3).

Tabela 3: Concentrações de supressores para reações com TX em acetonitrila

Supressor	Varição de Concentração (mol.L ⁻¹)
tioxantona	0 – 1,6 x 10 ⁻⁵
<i>p</i> -CN-fenol	0 – 3,33 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -metóxi-fenol	0 – 1,65 x 10 ⁻⁴
indol	0 – 2,05 x 10 ⁻⁴
DABCO	0 – 4,65 x 10 ⁻⁴
<i>trans</i> -estilbeno	0 – 5,66 x 10 ⁻⁵

Para as investigações do efeito do solvente nos $\lambda_{\text{máx}}$ do espectro de absorção T₁–T_n de 2-bencilóxi-tioxantona (2BTX), 2-metóxi-tioxantona (2MeOTX), 2-hidróxi-tioxantona (2OHTX), 2-propóxi-tioxantona (2PrOTX) e 2-metil-tioxantona (2MeTX) foram realizados experimentos com solução de 2BTX, 2MeOTX, 2OHTX, 2PrOTX e 2MeTX em hexano, cicloexano, acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol com concentrações distintas para as soluções de modo a resultar em uma solução com absorvância de 0,3 em 355nm, como mostra a tabela 4:

Tabela 4: Concentrações de 2BTX, 2MeOTX, 2OHTX, 2PrOTX e 2MeTX em diversos solventes

[2RTX] (mol.L ⁻¹)	HEXANO	CICLOEXANO	TOLUENO	ACETONITRILA	METANOL	ETANOL	2-PROPANOL
2BTX	4,4 x 10 ⁻⁴	1,73 x 10 ⁻⁴	2,52 x 10 ⁻⁴	1,26 x 10 ⁻⁴	3,46 x 10 ⁻⁴	3,21 x 10 ⁻⁴	2,52 x 10 ⁻⁴
2MeOTX	8,26 x 10 ⁻⁵	1,65 x 10 ⁻⁴	1,24 x 10 ⁻⁴	1,65 x 10 ⁻⁴	2,48 x 10 ⁻⁴	8,26 x 10 ⁻⁵	1,65 x 10 ⁻⁴
2OHTX	—	—	1,75 x 10 ⁻⁴	3,39 x 10 ⁻⁴	3,51 x 10 ⁻⁴	—	—
2PrOTX	1,85 x 10 ⁻⁴	3,70 x 10 ⁻⁴	9,26 x 10 ⁻⁵	1,22 x 10 ⁻⁴	3,70 x 10 ⁻⁴	9,26 x 10 ⁻⁵	4,63 x 10 ⁻⁴
2MeTX	8,85 x 10 ⁻⁵	4,44 x 10 ⁻⁵	1,77 x 10 ⁻⁵	4,87 x 10 ⁻⁵	8,85 x 10 ⁻⁵	4,42 x 10 ⁻⁵	4,42 x 10 ⁻⁵

Já para as reações de supressão foram preparadas soluções de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, somente em acetonitrila, mantendo a mesma concentração do experimento anterior neste solvente (vide tabela 4), bem como das substâncias utilizadas como supressores com concentrações variadas, tendo também a acetonitrila como solvente, para que não houvesse alteração no meio reacional durante as injeções das soluções de supressores.

Em todos experimentos utilizou-se uma cela de quartzo estática 10x10 mm² contendo 5mL de solução de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX desaerada por 30 minutos com argônio. Após a desaeração, a célula foi vedada com septo onde pequenas alíquotas das soluções dos diferentes supressores foram sendo adicionadas gradativamente com uma seringa de µL até que a curva de decaimento do triplete fosse totalmente suprimida. As substâncias utilizadas como supressores e suas respectivas variações de concentrações encontram-se listadas na tabela 5.

Tabela 5: Concentrações de supressores para reações com 2BTX em acetonitrila

Supressor	Variação de [] (mol.L ⁻¹)			
	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
<i>trans</i> -estilbeno	0 – 1,69 x 10 ⁻⁴	0 – 1,69 x 10 ⁻⁴	0 – 1,69 x 10 ⁻⁴	0 – 1,69 x 10 ⁻⁴
1-metil-naftaleno	0 – 2,20 x 10 ⁻⁴	0 – 2,20 x 10 ⁻⁴	0 – 2,20 x 10 ⁻⁴	0 – 2,20 x 10 ⁻⁴
1,3-cicloexadieno	0 – 1,61 x 10 ⁻⁴	0 – 1,61 x 10 ⁻⁴	0 – 1,61 x 10 ⁻⁴	0 – 1,61 x 10 ⁻⁴
DABCO	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 1,82 x 10 ⁻⁴
Trietilamina	0 – 1,66 x 10 ⁻⁴	0 – 1,66 x 10 ⁻⁴	0 – 1,66 x 10 ⁻⁴	0 – 1,66 x 10 ⁻⁴
Fenol	0 – 1,41 x 10 ⁻⁴	0 – 1,75 x 10 ⁻⁴	0 – 2,25 x 10 ⁻⁴	0 – 1,05 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -ciano-fenol	0 – 3,33 x 10 ⁻⁴	0 – 1,07 x 10 ⁻⁴	0 – 1,96 x 10 ⁻⁴	0 – 3,20 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -ciano-fenol	—	0 – 1,17 x 10 ⁻⁴	0 – 1,72 x 10 ⁻⁴	0 – 2,34 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -cresol	0 – 1,81 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴	0 – 4,54 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴

Supressor	Variação de [] (mol.L ⁻¹)			
	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
<i>m</i> -cresol	0 – 1,76 x 10 ⁻⁴	0 – 1,44 x 10 ⁻⁴	0 – 2,90 x 10 ⁻⁴	0 – 8,94 x 10 ⁻⁵
<i>p</i> -nitro-fenol	—	0 – 1,92 x 10 ⁻⁴	0 – 3,07 x 10 ⁻⁴	0 – 2,88 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -nitro-fenol	—	0 – 1,64 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴	0 – 1,64 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -metóxi-fenol	0 – 1,65 x 10 ⁻⁴	0 – 6,45 x 10 ⁻⁵	0 – 4,20 x 10 ⁻⁴	0 – 1,94 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -metóxi-fenol	0 – 8,27 x 10 ⁻⁵	0 – 8,27 x 10 ⁻⁵	0 – 2,99 x 10 ⁻⁴	0 – 1,65 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -flúor-fenol	—	0 – 3,65 x 10 ⁻⁴	0 – 1,68 x 10 ⁻⁴	0 – 2,92 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -cloro-fenol	0 – 1,20 x 10 ⁻⁴	0 – 3,14 x 10 ⁻⁴	0 – 2,88 x 10 ⁻⁴	0 – 1,25 x 10 ⁻⁴
Indol	0 – 1,54 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 3,14 x 10 ⁻⁴	0 – 2,37 x 10 ⁻⁴
Metanol	0 – 3,78	0 – 4,11	0 – 3,78	0 – 3,78
Etanol	0 – 1,14 x 10 ⁻¹	0 – 2,86	0 – 2,63	0 – 2,63
2-propanol	0 – 2,86	0 – 4,33	0 – 1,99	0 – 1,99
Tolueno	0 – 1,04	0 – 1,11	0 – 1,60	0 – 1,74
1-hexeno	0 – 1,44 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴
Cicloexeno	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴	0 – 1,78 x 10 ⁻⁴	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴
2,4,4-trimetil-2-penteno	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,54 x 10 ⁻⁴
1,4-cicloexadieno	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴	0 – 1,06 x 10 ⁻⁴	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴
2RTX	0 – 5,22 x 10 ⁻⁴	0 – 1,24 x 10 ⁻⁴	0 – 3,74 x 10 ⁻⁴	0 – 1,70 x 10 ⁻⁴

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todos os solventes utilizados obteve-se um espectro de absorção $T_1 - T_n$, onde os transientes gerados foram caracterizados como sendo correspondentes ao estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, visto que estes foram suprimidos nas reações de supressão frente a receptores de energia, doadores de hidrogênio e doadores de elétrons. Os resultados destas reações serão discutidos mais adiante. Para 2OHTX não foi registrado a presença de bandas de absorção no espectro $T_1 - T_n$ nos três solventes em que foram realizados os experimentos - acetonitrila, metanol e tolueno – (FIGURA 19 a FIGURA 21), o que nos sugere a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas (k_{ISC}) seja menor do que a constante de velocidade de conversão interna ($k_{IC} > k_{ISC}$), provavelmente isto se deva ao fato da 2-hidróxi-tioxantona se comportar como fenol e, por isso, possua uma constante de velocidade de fluorescência muito mais rápida do que a constante de cruzamento entre sistemas, onde podemos deduzir que toda a fotoquímica da 2OHTX se desenvolva no estado excitado singlete, quando os solventes utilizados como meio reacional são os mencionados acima; por isso não nos foi possível analisar o comportamento fotoquímico da mesma frente a supressores de energia pela metodologia adotada neste trabalho. Vale ressaltar que, em seu trabalho de conclusão de doutorado, a Dra. Giovana Chimello Ferreira obteve o espectro de absorção triplete-triplete para 2-hidróxi-tioxantona em acetato de etila (FIGURA 22), porém não observou o mesmo quando o solvente utilizado para a preparação da solução foi álcool etílico (FERREIRA, 2006).

Nos espectros de absorção $T_1 - T_n$ do transiente gerado após a excitação por laser das soluções desaeradas de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em hexano, cicloexano, tolueno, clorofórmio, acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol (FIGURA 23 a FIGURA 51), observou-se que 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX apresentam comportamento similar a TX, frente a variação da polaridade do meio, como mostra a tabela 7.

TABELA 7: Comparação do efeito de solvente sobre a fotofísica do estado T₁ de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX, 2MeTX e TX:

SOLVENTE	DS	$\lambda_{\text{máx}} T_1 - T_n$ (nm)				
		2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX	TX*
HEXANO	1,89	323, 444 e 652	325, 440 e 650	314, 429 e 648	321, 430 e 653	410 e 630
CICLOEXANO	2,015	329, 450 e 658	339, 465 e 659	314, 455 e 648	343, 434, 504 e 664	410, 580 e 630
TOLUENO		326, 446 e 655	327, 457 e 658	315, 444 e 649	324, 434, 514 e 660	---
ACN	38,8	309 e 621	309 e 619	311 e 620	307 e 630	610
METANOL	33,62	317, 439 e 596	307, 422, 448 e ---	310 e 590	311, 433 e 604	583
ETANOL	24,30	319, 440 e 601	318, 434 e 599	309 e 596	311, 433 e 609	590
2-PROPANOL	18,3	320, 441 e 604	310, 436 e 609	309 e 600	309, 431 e 618	410, 570 e 608

*(RODRIGUES, 2005)

Na tabela estão relacionadas as bandas de absorção dos espectros $T_1 - T_n$, onde os comprimentos de onda destacados em negrito, na região de 588–661 nm, referem-se a principal banda transição do espectro. É possível observar que 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX também sofrem um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) no comprimento de onda máximo da principal banda de absorção do espectro $T_1 - T_n$, de acordo com o aumento da polaridade do meio. Este efeito parece estar associado, principalmente, ao efeito da constante dielétrica do solvente; onde o solvente que possui a maior constante dielétrica proporciona um maior deslocamento na banda de absorção. Porém, quando há a possibilidade de formação de ponte de hidrogênio pelo solvente este efeito é ainda mais acentuado, como pode ser observado comparando os valores do comprimento de onda máximo para a banda principal do espectro $T_1 - T_n$ obtido em acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol.

Em consequência das observações acima pode se dizer que em solvente polar o estado excitado triplete de mais baixa energia seria $\pi\pi^*$ e, sendo estabilizado quando em ambiente polar, fazendo com que haja um aumento da energia de transição $T_1 - T_n$, o que justificaria o deslocamento observado, já que solventes polares tendem a estabilizar mais os estados $\pi\pi^*$, principalmente se o solvente for prótico, devido a formação de ponte de hidrogênio.

As bandas em destaque em itálico, na região de 419-469 nm, são atribuídas ao radical cetila, formado a partir da abstração de hidrogênio do solvente pelo transiente formado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, sendo possível o monitoramento da curva de formação para os mesmo, porém devido ao tempo de vida ser curto a intensidade do sinal é baixo. Observa-se, também, que para solventes passíveis de doarem hidrogênio, assim como para TX (FIGURAS 52 a 54), há um aumento da região desta banda, como pode ser observado nos espectros de absorção relacionados nas figuras de 23 a 51, exceto para o 2PrOTX que em presença de solventes doadores de hidrogênio hidroxílico não apresentam banda nesta região, isto pode ser justificado pela possível formação do complexo exciplexo que está emitindo, em maior intensidade, na mesma região de absorção do radical cetila formado, resultando portanto, na ausência da banda nesta região para os solventes hidroxílicos.

Já as bandas na região de 300-340nm são atribuídas a uma sobreposição da absorção devido ao estado triplete e os radicais formados (NEWMANN *et al.*, 2006). Como em solventes apróticos não há formação de radicais, uma vez que estes não possuem hidrogênio passível de abstração, esta região consistirá, praticamente, do transiente

formado pela excitação do composto em questão (2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX), quando o meio for aprótico; e para os solventes próticos esta região será a soma da absorção do triplete e do radical formado, o que justifica um aumento na intensidade da banda nesta região quando os espectros são realizados em solventes que possuem hidrogênio que possa ser abstraído.

A análise destas duas regiões dos espectros de absorção $T_1 - T_n$ (300-320nm e 400-470nm) nos leva a concluir que possivelmente o estado excitado triplete de mais baixa energia apresenta um caráter $n\pi^*$ em solventes próticos.

A divergência entre os dados obtidos, principalmente para os solventes polares próticos, nos indica que a configuração do estado excitado de mais baixa energia para tioxantona e tioxantonas substituídas não possui um caráter específico como nos mostra trabalhos que antecederam a este a mais tempo realizados com tioxantona (HAMMOND & VALENTINE, 1972; PILOT *et al.*, 1984) porém, há o indício de uma maior mistura dos estados excitados, devido a proximidade destes, resultando numa mistura de configuração $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, sendo que para os solventes polares próticos há uma predominância da configuração $n\pi^*$, ou seja, provavelmente haja uma inversão de configuração.

Outro efeito que a polaridade do solvente também exerce nas propriedades físico-químicas dos transientes gerados é a alteração na cinética de decaimento destes resultando em diferença no traço cinético obtido para o decaimento do transiente, onde em solventes apolares o transiente decai com uma cinética de 1ª ordem (processo unimolecular) e nos solventes polares o mesmo apresenta uma cinética de 1ª ordem em seu decaimento, porém, com forte contribuição de uma cinética de 2ª ordem (processo bimolecular). O tempo de vida dos transientes no qual os mesmos apresentam maior tempo de vida em solventes polares. Isto justificaria a contribuição da cinética de 2ª ordem na cinética de decaimento do transiente em tais solventes, pois esta (cinética de 2ª ordem) é consequência de um processo denominado aniquilação triplete-triplete, característico de cetonas com tempo de vida longo. O comprimento de onda de monitoramento das curvas de decaimento em cada solvente, bem como a cinética envolvida em cada processo, conforme foi constatado nos traços cinéticos de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX nos solventes utilizados estão ilustrados nas FIGURAS 55 a 84.

As constantes de velocidade de supressão foram obtidas a partir da análise dos gráficos de Stern-Volmer para a cinética das reações químicas. Nesta análise, a constante de

velocidade medida experimentalmente (k_{obs}) é relacionada com a constante de velocidade de supressão segundo a equação de Stern-Volmer (EQUAÇÃO 3)

$$k_{obs} = k_0 + k_q[Q]$$

EQUAÇÃO

Onde:

k_0 é a constante de velocidade do decaimento na ausência de supressor;

k_q é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na presença de supressor e;

$[Q]$ é a concentração do supressor.

Como o valor de k_{obs} é medido diretamente pela técnica de fotólise por pulso de laser, e a concentração do supressor $[Q]$ é conhecida, através da equação de Stern-Volmer é possível determinar, então, a constante de velocidade de decaimento na ausência de supressor k_0 e a constante de velocidade de supressão k_q para os diversos supressores usados. Na equação 3, a constante de velocidade de decaimento na ausência de supressor é o coeficiente linear, obtido quando a concentração de supressor for igual a zero, e a constante de velocidade de supressão é o coeficiente angular do gráfico k_{obs} versus $[Q]$.

As constantes observadas para uma reação de 1ª ordem com uma excitação baixa do laser, são dependentes das concentrações e refletem a auto-supressão triplete, um fenômeno que foi estudado por diversos autores.

As constantes para auto-supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX foram obtidas a partir de um gráfico de Stern-Volmer onde uma solução da própria substância foi utilizada como supressor. As figuras 85 a 89 ilustram o gráfico de Stern-Volmer para auto-supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, respectivamente, onde foi possível determinar os valores da constante de velocidade de supressão pela equação da reta e o tempo de vida para o estado excitado triplete de 2BTX e 2MeOTX a partir do intercepto deste gráfico onde a concentração zero da cetona ($x=0$), isto é, o tempo de vida no qual nenhum processo de auto-supressão está ocorrendo. O valor da constante de velocidade de auto-supressão bem como o tempo de vida do triplete de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX estão descritos na TABELA 8.

TABELA 8: Dados obtidos a partir do traço cinético para o decaimento de 2BTX e 2MeOTX em acetonitrila:

2RTX	K_q ($M^{-1}.s^{-1}$)	τ_T (μs)
TX	$(5,00 \pm 0,12) \times 10^{10}$	1,83
2BTX	$(2,92 \pm 0,13) \times 10^9$	8,11
2MeOTX	$(5,67 \pm 0,28) \times 10^9$	6,12
2PrOTX		
2MeTX		

Através da análise do decaimento do transiente de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, em acetonitrila, monitorado a 610, 620, 620, 620 e 630nm, respectivamente, obteve-se os valores das constantes de velocidade de supressão para todos os supressores utilizados. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) *versus* a concentração de supressor foram lineares e as constantes de supressão foram obtidas a partir da inclinação das retas (FIGURA 89 a FIGURA 79.).

Os supressores utilizados nas reações com TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX são compostos que reagem por:

- (i) transferência de energia;
- (ii) transferência de elétron;
- (iii) transferência de hidrogênio.

Nas reações que ocorrem por transferência de energia são utilizadas como supressores de tripleto, substâncias que são sensibilizadas ao estado excitado tripleto absorvendo energia de uma espécie que já se encontra no estado excitado tripleto e apresente uma energia (E_T) superior a sua (supressor). A tabela 8 apresenta os valores das constantes de velocidade de reação obtidos para TX e 2BTX .

SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
1-metil-naftaleno	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{10*}$	$(3,3 \pm 0,06) \times 10^9$	$(2,6 \pm 0,06) \times 10^9$	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^9$	$(1,6 \pm 0,01) \times 10^{10}$
1,3-cicloexadieno	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{10*}$	$(1,1 \pm 0,02) \times 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,01) \times 10^{10}$	$(1,0 \pm 0,02) \times 10^{10}$	$(1,3 \pm 0,01) \times 10^{10}$
<i>trans</i> -estilbeno	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,01) \times 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,03) \times 10^{10}$	$(1,2 \pm 0,02) \times 10^{10}$	$(1,4 \pm 0,02) \times 10^{10}$

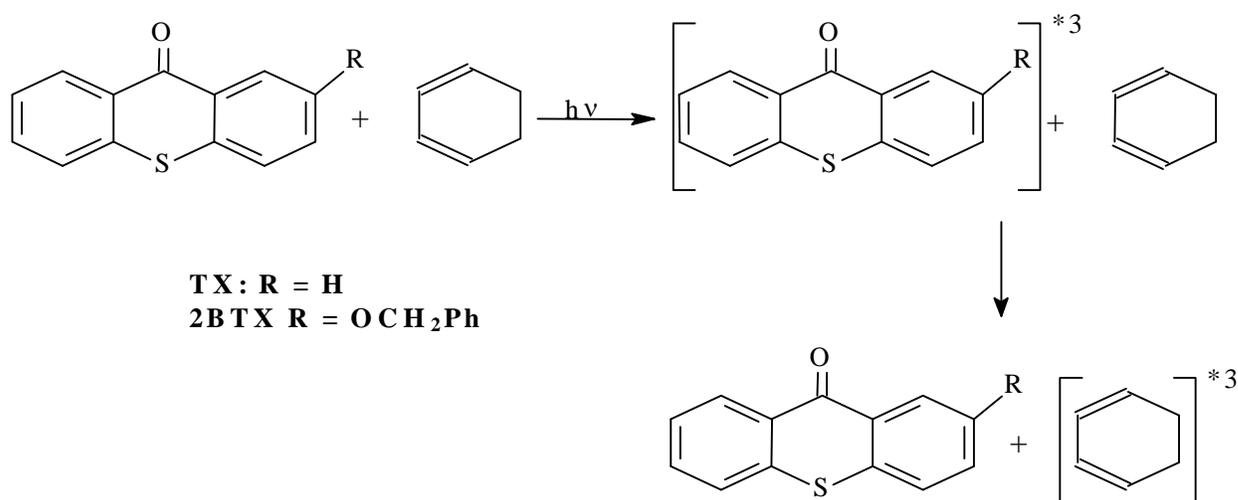
* vou colocar a referência do trabalho, depois me manda direitinho

Os valores da constante de velocidade obtidos para a supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente aos aceptores de energia descritos na tabela acima nos mostram que a energia triplete de TX é superiores a 61 kcal.mol⁻¹, visto que a energia triplete dos compostos utilizados variam de 49,3 kcal.mol⁻¹ (E_{Tr} -estilbeno) a 61 kcal.mol⁻¹ (E_{T1} -metil-naftaleno), havendo portanto, o controle difusional do processo, onde o solvente utilizado nestas análises (acetonitrila) apresenta uma constante de velocidade de difusão igual a $1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O mesmo também é observado para 2MeTX, que apresentou todas as constantes de supressão por transferência de energia com valores superiores à $1,0 \times 10^{10}$; porém, quando compara-se os valores da constante para supressão de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX por 1-metil-naftaleno com a constante de difusão da acetonitrila, observa-se que a constante de velocidade de difusão da acetonitrila é 10 mais rápida do que a constante de supressão para a reação de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX com 1-metil-naftaleno, mostrando que a reação com 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX não é controlada por difusão, o que indica que a energia triplete de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX seja maior que 49,3 kcal.mol⁻¹ (E_{Tr} -estilbeno), porém abaixo de 61 kcal.mol⁻¹ (E_{T1} -metil-naftaleno).

A repetição do experimento de supressão da TX frente à *trans*-estilbeno, resultou em um valor para a constante de velocidade de supressão superior a registrada para dissertação de mestrado, na ordem de $3,0 \times 10$ vezes maior, o que nos indica que houve um erro significativo na primeira medição da mesma.

As curvas de decaimento para TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, para as análises realizadas neste trabalho, frente a estes supressores são ilustradas pelas Figuras 44 a 47.

Provavelmente a transferência de energia se dê por colisão entre as moléculas excitadas de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX com as moléculas dos supressores no estado fundamental, uma proposta mecanística da transferência de energia de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX para 1,3-cicloexadieno, baseada nos modelos propostos para este tipo de reação, é apresentada no esquema 2, o mesmo raciocínio segue para os demais supressores utilizados.

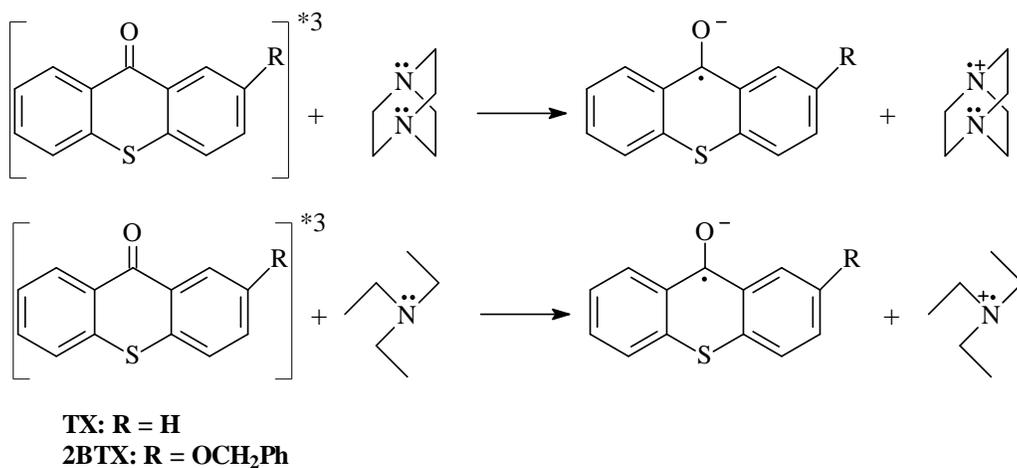


Esquema 2: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de TX ou 2BTX por 1,3-cicloexadieno.

Para as reações por transferência de elétron, utilizou-se o DABCO e trietilamina, que são aminas terciárias e, por não apresentam hidrogênio ligado ao nitrogênio, a reação ocorre apenas por transferência de elétron, o que é confirmado pelas constantes de velocidade de supressão elevadas (**Tabela 9**), já que as reações que envolvem apenas transferência de elétron são mais rápidas do que reações que envolvam transferência de hidrogênio.

SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX*	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
DABCO	$(5,4 \pm 0,4) \times 10^9$	$(6,1 \pm 0,2) \times 10^9$	$(6,5 \pm 0,05) \times 10^9$	$(6,6 \pm 0,13) \times 10^9$	$(9,6 \pm 0,3) \times 10^9$
Trietilamina	$(8,1 \pm 0,4) \times 10^9$	$(3,5 \pm 0,05) \times 10^9$	$(2,9 \pm 0,12) \times 10^9$	$(3,4 \pm 0,13) \times 10^9$	$(6,2 \pm 0,14) \times 10^9$

Estas reações levam a formação de pares de íons radicais, o esquema 3 sugere uma proposta mecanística para a reação entre o estado triplete de TX com DABCO e TX e 2BTX com trietilamina.



Esquema 3: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de TX ou 2BTX por DABCO e trietilamina, respectivamente.

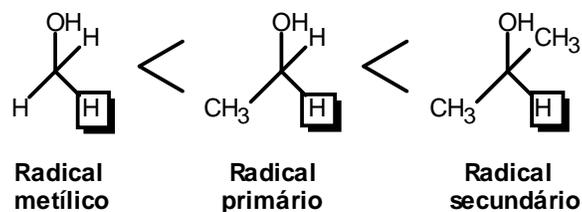
Para as reações de supressão por transferência de hidrogênio foram utilizadas quatro grupos de supressores: álcoois, olefinas, fenóis e indol.

As constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para reações com álcoois sugerem que, embora o estado excitado triplete de mais baixa energia (T_1) de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em solvente polar aprótico apresente indícios de ter caráter $\pi\pi^*$, haja, na realidade, uma mistura dos estados, uma contribuição do estado excitado triplete com caráter $n\pi^*$, visto que as velocidades obtidas para este tipo de reação são consideradas altas, como mostra a TABELA 9.

TABELA 9: Constantes de velocidade para Supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a álcoois.

SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX*	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
Metanol	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^5$	$(1,3 \pm 0,05) \times 10^5$	$(1,1 \pm 0,01) \times 10^5$	$(6,3 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,1 \pm 0,06) \times 10^5$
Etanol	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^5$	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^5$	$(1,8 \pm 0,04) \times 10^5$	$(1,2 \pm 0,06) \times 10^5$	$(1,7 \pm 0,04) \times 10^5$
2-propanol	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^6$	$(2,5 \pm 0,06) \times 10^5$	$(2,2 \pm 0,06) \times 10^5$	$(1,8 \pm 0,06) \times 10^5$	$(2,9 \pm 0,15) \times 10^5$

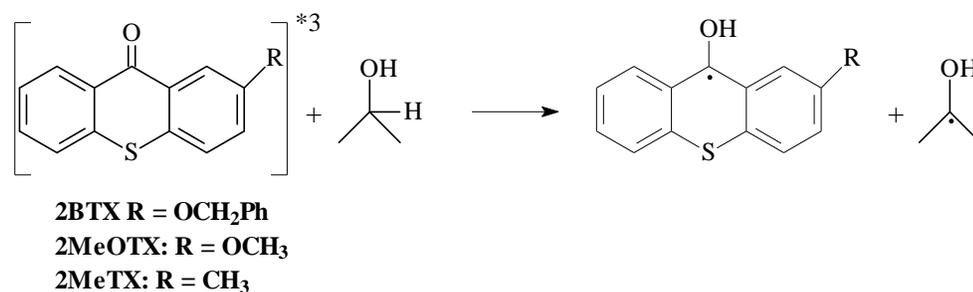
As constantes de velocidades obtidas mostram que a presença dos substituintes influencia na velocidade de reação quando comparado com as constantes de velocidade obtidas para TX, provavelmente devido ao impedimento estérico gerado pelo volume dos substituintes. As constantes obtidas também se mostram dependentes da estrutura do álcool. Neste caso, o hidrogênio abstraído primeiro é aquele que apresentar a ligação mais fraca, formando o radical mais estável, ou seja, quanto mais estável for o radical formado pela abstração do hidrogênio, maior será a constante de velocidade de supressão para a reação.



Esquema 4

O ESQUEMA 4 mostra a ordem de estabilidade do radical formado, a partir da reação de supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX pelos álcoois. O hidrogênio assinalado é aquele que será abstraído primeiro em cada álcool, por apresentar a ligação mais lábil. Os radicais formados são estabilizados pela hidroxila do álcool e pelos grupos alquila da molécula. O 2-propanol fornece um radical secundário que é mais estável que o radical primário, obtido do etanol, que por sua vez é mais estável que o radical metílico, gerado a partir do metanol, por isso, possui maior constante de velocidade de abstração de hidrogênio. As baixas constantes de velocidade desta reação para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX é mais um indício de que o estado excitado triplete de mais baixa energia destes compostos tenha caráter $\pi\pi^*$ em solventes polares apróticos.

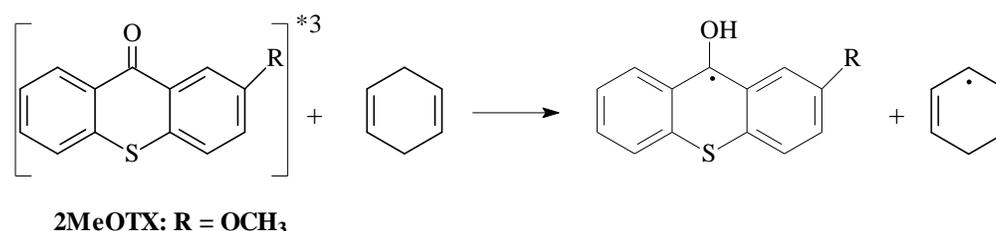
Uma proposta mecanística é apresentada no ESQUEMA 5 para a reação entre 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX no estado excitado triplete frente ao 2-propanol. Neste esquema pode-se observar a formação do radical cetila derivado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX. O radical cetila formado para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX absorve na região de 400 a 450nm do espectro de absorção, como já descrito anteriormente.



ESQUEMA 5: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX ou 2MeTX por 2-propanol

As reações de supressão com olefinas ocorrem por transferência de hidrogênio alílico, formando como transientes os radicais cetila e alila, os quais podem formar uma ligação covalente levando a uma classe de compostos conhecida como pinacol, ou podem ocorrer através de uma reação de fotocicloadição [2+2], conhecida como reação de Paterno-Büchi.

As reações que ocorrem por transferência de hidrogênio alílico formam transientes radicalares que podem ser caracterizados pelo seu espectro de absorção. O radical alila formado é invisível na região do espectro investigada neste trabalho, mas o radical cetila derivado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX apresenta uma absorção entre 400 e 450 nm. O espectro de absorção T_1-T_n pode, desta forma, vir a confirmar o mecanismo proposto para as reações entre as olefinas com hidrogênio alílico e 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX realizadas neste trabalho (ESQUEMA 6). A TABELA 10 mostra as constantes de supressão obtidas para a supressão de 2MeOTX frente a 1,4-cicloexadieno.



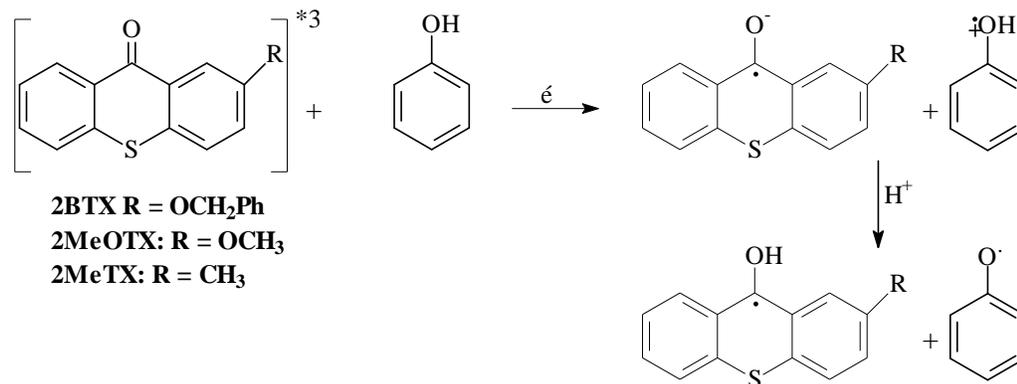
ESQUEMA 6: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por 1,4-cicloexadieno.

TABELA 10: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a olefinas

SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX*	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
1-hexeno	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^6$	$(3,6 \pm 0,1) \times 10^9$	$(2,3 \pm 0,04) \times 10^9$	$(3,9 \pm 0,16) \times 10^9$	$(3,3 \pm 0,12) \times 10^9$
2,4,4-trimetil-2-penteno	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^7$	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^9$	$(2,6 \pm 0,07) \times 10^9$	$(1,7 \pm 0,17) \times 10^9$	$(3,4 \pm 0,21) \times 10^9$
1-ciclohexeno	$(4,5 \pm 0,1) \times 10^7$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^9$	$(1,9 \pm 0,07) \times 10^9$	$(3,7 \pm 0,16) \times 10^9$	$(3,0 \pm 0,13) \times 10^9$
1,4-ciclohexadieno	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^8$	$(2,4 \pm 0,08) \times 10^9$	$(4,1 \pm 0,1) \times 10^9$	$(3,0 \pm 0,06) \times 10^9$	$(2,8 \pm 0,17) \times 10^9$

A alta constante de velocidade de supressão para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX mostra indício da proximidade dos estados excitados triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, fazendo que haja uma maior mistura de estados, resultando na alta constante de velocidade para esta reação, com valor próximo aos que ocorrem para carbonilas com estado excitado triplete de mais baixa energia com caráter $\pi\pi^*$, ou esta alta constante pode ser resultado da estrutura plana e o efeito do substituinte, que facilita e aumenta a conjugação do sistema aromático, tornando o radical formado mais estável. As constantes de supressão da TX frente a olefinas são bem menores que para os derivados substituídos, onde a maior constante de velocidade de supressão obtida para a TX, (cicloexadieno de $1,8 \times 10^8$) é cerca de 100 vezes mais lenta.

Fenol também suprime o estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por transferência de hidrogênio, entretanto, as constantes de velocidade de supressão para fenol e fenóis substituídos são mais elevadas do que as observadas para álcoois, isto porque o processo de transferência de hidrogênio ocorre por um mecanismo diferente. A reação de transferência de hidrogênio envolvendo o fenol ocorre por uma transferência inicial de elétron, seguida então pela transferência de um próton, conforme mostrado no ESQUEMA 7. Na TABELA 11 estão relatados os dados obtidos para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente ao fenol e derivados.



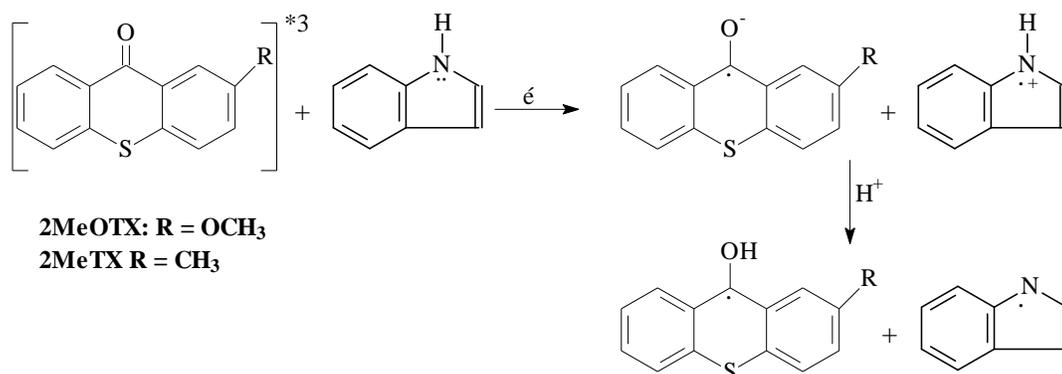
ESQUEMA 7: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por fenol.

TABELA 11: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a fenóis

SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX*	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
Fenol	(1,8 ±0,1) x 10 ⁹	(5,1 ±0,2) x 10 ⁹	(5,0 ±0,18) x 10 ⁹	(4,1 ±0,07) x 10 ⁹	(9,7 ±0,11) x 10 ⁹
<i>p</i> -metóxi-fenol	(5,5 ±0,3) x 10 ⁹	(5,5 ±0,3) x 10 ⁹	(3,3 ±0,04) x 10 ⁹	(3,7 ±0,03) x 10 ⁹	(6,3 ±0,21) x 10 ⁹
<i>m</i> -metóxi-fenol	—	(3,95 ±0,08) x 10 ⁹	(7,0 ±0,03) x 10 ⁹	(4,5 ±0,07) x 10 ⁹	(7,6 ±0,11) x 10 ⁹
<i>m</i> -cloro-fenol	—	(3,7 ±0,13) x 10 ⁹	(3,6 ±0,07) x 10 ⁹	(4,8 ±0,16) x 10 ⁹	(6,4 ±0,20) x 10 ⁹
<i>m</i> -flúor-fenol	—	—	(3,4 ±0,02) x 10 ⁹	(4,9 ±0,27) x 10 ⁹	(6,6 ±0,09) x 10 ⁹
<i>m</i> -cresol	—	(3,4 ±0,04) x 10 ⁹	(4,0 ±0,07) x 10 ⁹	(6,6 ±0,18) x 10 ⁹	(2,2 ±0,06) x 10 ⁹
<i>p</i> -cresol	—	(2,8 ±0,02) x 10 ⁹	(2,4 ±0,03) x 10 ⁹	(2,9 ±0,06) x 10 ⁹	(7,1 ±0,06) x 10 ⁹
<i>m</i> -cianefenol	—	—	(2,0 ±0,04) x 10 ⁹	(4,0 ±0,09) x 10 ⁹	(5,3 ±0,09) x 10 ⁹
<i>p</i> -cianefenol	(4,3 ±0,3) x 10 ⁹	(1,8 ±0,04) x 10 ⁹	(1,2 ±0,05) x 10 ⁹	(3,9 ±0,09) x 10 ⁹	(4,1 ±0,07) x 10 ⁹
<i>m</i> -nitrofenol	—	—	(4,4 ±0,08) x 10 ⁹	(3,6 ±0,04) x 10 ⁹	(8,4 ±0,22) x 10 ⁹
<i>p</i> -nitrofenol	—	—	(1,2 ±0,02) x 10 ⁹	(2,4 ±0,03) x 10 ⁹	(4,0 ±0,03) x 10 ⁹

O indol, que apresenta par de elétrons não ligantes, reage através do mesmo mecanismo que o fenol: inicialmente ocorre uma transferência de elétron seguida por transferência de próton (ESQUEMA 8). A TABELA 13 apresenta as constantes de velocidade de reação para a supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por indol. O mecanismo proposto para a reação destes no estado excitado triplete e indol envolve a formação de dois transientes: o radical indoila e o radical cetila.

	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	INDOL	
Tabela 13: velocidade 2BTX, 2MeTX	TX*	(8,6 ± 0,7) x 10 ⁹	Constantes de para Supressão de 2MeOTX, 2PrOTX e frente ao indol.
	2BTX	(1,9 ± 0,08) x 10 ⁹	
	2MeOTX	(1,1 ± 0,1) x 10 ⁹	
	2PrOTX	(2,2 ± 0,08) x 10 ⁹	
	2MeTX	(3,4 ± 0,07) x 10 ⁹	



ESQUEMA 8: Proposta mecânica para supressão do estado excitado tripleto de 2MeOTX e 2MeTX por indol.

5- CONCLUSÃO

Os espectros de absorção dos transientes de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em vários solventes mostram três máximos. Uma na região entre 588-661 nm, atribuído a absorção triplete-triplete, os máximos de absorção entre 419-469 nm corresponde ao radical cetila formados por abstração de hidrogênio, e uma banda de comprimento de onda mais curto em torno de 300-340 nm que corresponde a uma mistura do radical semi reduzido e uma absorção triplete-triplete, quando em solventes próticos.

Portanto, assim como a TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX também apresentam uma dependência da banda de absorção do triplete-triplete com o solvente. Nenhuma correlação fácil pode ser descrita entre os tempos de vida dos triplete e os substituintes devido aos efeitos simultâneos de estabilização solvente e abstração de hidrogênio que são influenciadas diferentemente pelas substituições no anel aromático.

Diante das baixas constantes de velocidade de supressão para as reações com álcoois obtidas para 2BTX, 2MeOTX e 2MeTX, em acetonitrila, bem como o deslocamento hipsocrômico, frente a variação da polaridade do meio, nos sugere que haja uma predominância do caráter $\pi\pi^*$ na configuração do estado excitado triplete de mais baixa energia, em acetonitrila, não havendo, portanto, inversão de configuração.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Morlet-Savary, F.; Ley, C.; Jacques, P.; Wieder, F.; Fouassier, J. P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, *126*, 7.
2. Allonas, X.; Ley, C.; Bibaut, C.; Jacques, P.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 483.
3. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Jacques, P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *137*, 87.
4. Okano, L. T.; Barros, T. C.; Chou, D. T. H.; Bennet, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2122.
5. Satzger, H.; Schmidt, B.; Root, C.; Zinth, W.; Fierz, B.; Krieger, F.; Kiefhaber, T.; Gilch, P.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10072.
6. Goetz, M.; Hussein, B.; Hussein, M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 5490.
7. Togashi, D. M.; Nicodem, D. E. *Spectrochimica Acta. Part A*, **2004**, *60*, 3205.
8. Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C. *J. Photochem. and Photobiol. A*, **2004**, *162*, 225.
9. Dalton, J. C.; Montgomery, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6230. \
10. Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7747.
11. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Jacques, P.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 335.
12. Encinas, M. V.; Rufs, A. M.; Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Schmith, K.; Neumann, M. G.; Allen, N. S.; *Polymer* **2002**, *43*, 3909.
13. Cavaleri, J. J.; Prater, K.; Bowman, R. M.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 495.
14. Neumann, M. G.; Gehlen, M. H.; Encinas, M. V.; Allen, N. S.; Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1517.

15. Allen, N. S.; Salleh, N. G.; Edge, M.; Shah, M.; Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Catalina, F.; Green, A.; Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; *Polymer* **1999**, *40*, 4181.
16. Suppan, P. *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1990**, *50*, 293.
17. Suppan, P. “*Solvatochromism*”, The Royal Society of Chemistry, ed., **1997**.
18. Scaiano, J. C.; Weldon, D.; Pliva, C. N.; Martínez, L. J. *J. Phys. Chem.*, **1998**, 6898.
19. Bohne, C.; Barra, M.; Boch, R.; Abuin, E. B.; Scaiano, J. C. *J. Photochem. And Photobiol A.*, **1992**, *65*, 249.
20. Turro, N. J. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 1219.
21. Turro, N. J.; Kraeutler, B. *Acc. Chem. Res.*, **1980**, *13*, 369.
22. Turro, N. J.; Grätzel, M.; Braun, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 675.
23. Turro, N. J. *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 1589.
24. Scaiano, J. C. *Trans. R. Soc. Can.*, **1983**, *21*, 133.
25. Garner, A.; Wilkinson, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 1010.
26. Barra, M.; Bohne, C.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8075.
27. Abuin, E. B.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6274
28. Liao, Y.; Frank, J.; Holzwart, J. F.; Bohne, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 199.
29. Godfrey, T. S.; Hilpen, J. W.; Porter, G. *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, *1*, 490.
30. Scaiano, J. C.; Abuin, E. B.; Stewart, L. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5673.
31. Morita, H.; Mori, S. *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1991**, *59*, 29.
32. Pappas, S.P. “*UV Curing Science and Technology*”; Technology Marketing Corp., Norwalk, CA, **1978**.
33. Fouassier, J.P. “*Photoinitiation*”, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Verlag, Munich, **1995**.
34. Dietliker, K. “*Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings*”, Inks & Paints, vol. 3, Technology Ltd./SITA, London, **1991**.
35. Davidson, R.S. “*Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing*”, SITA Technology Ltd., London, **1999**.
36. Mishra, M.K.; Yagci, Y. “*Handbook of Radical Vinyl Polymerization*”, Marcel Dekker Inc., New York, **1998** (Chapter 7).

37. Allen, N. S.; Peinado, C.; Catalina, F.; Corrales, T., *J. Photochem. and Photobiol. A*, **2003**, 159, 103.
38. Ledwith, A.; Purbrich, M.D. *Polymer*, **1973**, 14, 521.
39. Davidson, R.S. in: D. Bethel, V. Gold (Eds.), "Advances in Physical Chemistry", *Academic Press*, London, **1983**.
40. Ledwith, A.; Bosley, J.A.; Purbrich, M.D. *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, **1978**, 61, 95.
41. Temel, G.; Arsu, N., *J. Photochem. and Photobiol. A*, **2007**, 191, 149.
42. Roffey, C., "*Photogeneration of Reactive Species for UV-Curing*", Wiley, Sussex, UK, **1997**.
43. Anderson, D. G.; Davidson, R. S.; Elvery, J. J. *Polymer*, **1996**, 37, 2477
44. Turro, N. J. *Tetrahedron*, **1987**, 43, 1589.
45. Scaiano, J. C. *Trans. R. Soc. Can.*, **1983**, 21, 133.
46. Lissi, E.A.; Encinas, M.V., "*Photochemistry and Photophysics*", Rabek J.F. (Eds.), vol. IV, CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**, 221.
47. Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; Neumann, M.G.; Allen, N.S.; Rufs, A.M.; Encinas, M.V.; *Polymer*, **2000**, 41, 9103.
48. Catalina, F.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J.L.; Allen, N.S.; *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1989**, 47, 365.
49. Anglioni, L.; Caretti, D.; Corelli, E.; Carlini, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 55, 1477.
50. Anglioni, L.; Caretti, D.; Corelli, E.; Carlini, C.; Rolla, P. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 2247.
51. Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N.S.; Rufs, A.M.; Bueno, C.; Encinas, M.V., *Polymer*, **2002**, 43, 4591.
52. Carlini, C.; Ciardelli, F.; Donati, D.; Gurzoni, F., *Polymer*, **1983**, 24, 599.
53. Du, F.S.; Zhang, P.; Li, F.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 51, 2139.
54. Pouliquen, L.; Coqueret, X.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.P., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8028.
55. Chapman, O. L.; Wampfler, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5390.
56. DeBoer, C. D.; Schlessinger, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 655.
57. Yip, R. W.; Szabo, A. G.; Tolg, P. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4471.
58. Lai, T.; Lim, E. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, 73, 244.
59. Suga, K.; Kinoshita, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, 54, 1651.

60. Griesser, H. J.; Brannley, R. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 86, 144.
61. Abdullah, K. A.; Kemp, T. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1279.
62. Herkstroeter, W. G.; Lamola, A. A.; Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 4537.
63. Valentine, D. Jr.; Hammond, G. S. *ibid.*, **1972**, 94, 3449.
64. Fouassier, J. P.; Jacques, P.; Loughnot, D. J.; Pilot, T. *Polym. Photochem.*, **1984**, 5, 57.
65. Morita, H.; Shimizu, J. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1989**, 2, 193.
66. Cosa, G.; Scaiano, J. C. *Photochem. And Photobiol.*, **2004**, 80, 159.
67. Jacques, P.; Burget, D.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 26.
68. Abdullah, K. A.; Kemp, T. J.; *J. Photochem.*, **1986**, 32, 49.
69. Burget, D.; Jacques, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 291, 207.
70. Bowen, E. J.; Sahu, J. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3716.
71. Kokobun, H. *Z. Phys. Chem.*, **1958**, 17, 281.
72. Dalton, J. C.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3569.
73. Nurmukhametov, R. N.; Plotnikov, V. G.; Shigorin, D. N. *Russ. J. Phys. Chem.*, **1966**, 40, 622.
74. El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2834.
75. Plotnikov, V. G. *Opt. Spektroskop.*, **1967**, 22, 401.
76. Azumi, T. *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 25, 135.
77. Parker, C. A. "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, New York, N. Y., **1968**, 33.
78. Singer, L. A. *Tet. Letters*, **1969**, 923.
79. Caldwell, R. A. *Ibid.*, **1969**, 2121.
80. Giovanelli, V. K. H.; Dehler, J.; Hohlneicher, G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 864.
81. Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W.A.; *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 871.
82. Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W.A.; *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 347.
83. Evans, C. H.; Prud'homme, N.; King, M.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 121, 105.

84. Wagner, P. J.; Kemppainen, A. E.; Schott, H. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5604.

85. El-Sayed, M. A.; *Accounts Chem. Res.* 1971, *23*, 23.

86. Rodrigues, J. F. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, **2005**.

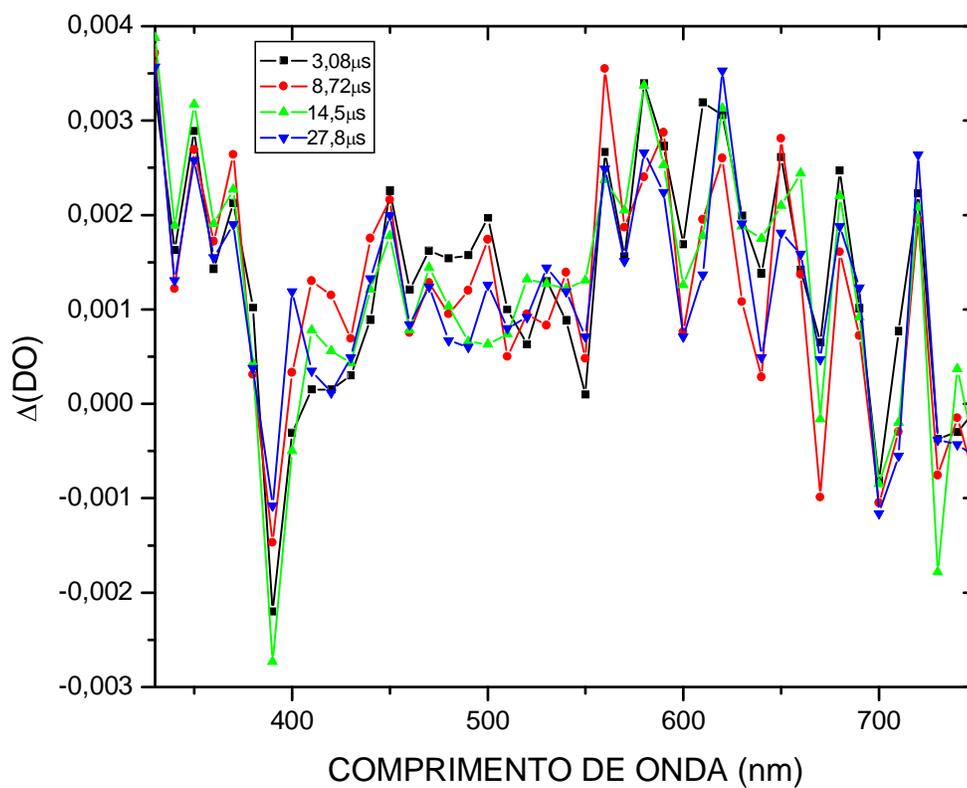


FIGURA 19: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em acetonitrila.

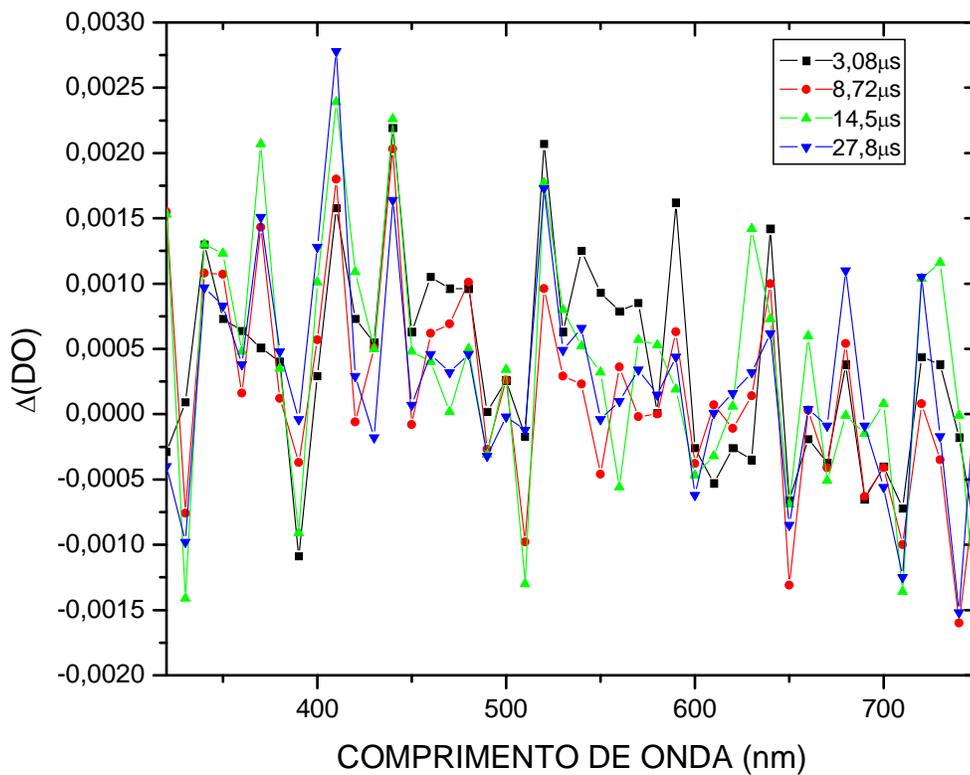


FIGURA 20: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em metanol.

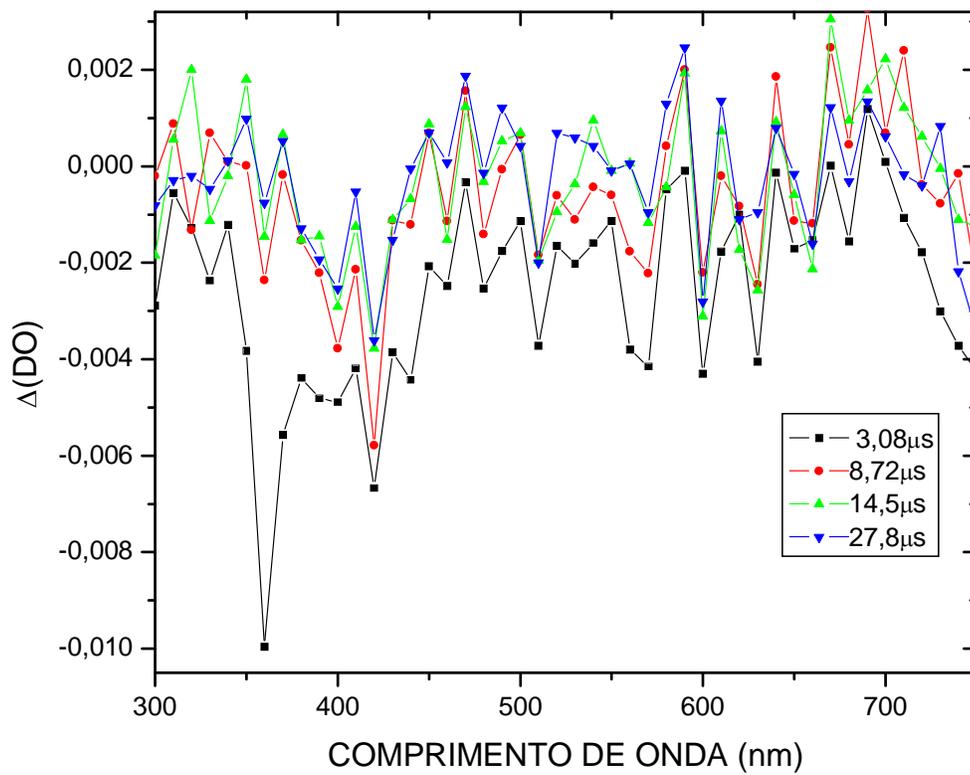


FIGURA 21: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2OHTX em tolueno.

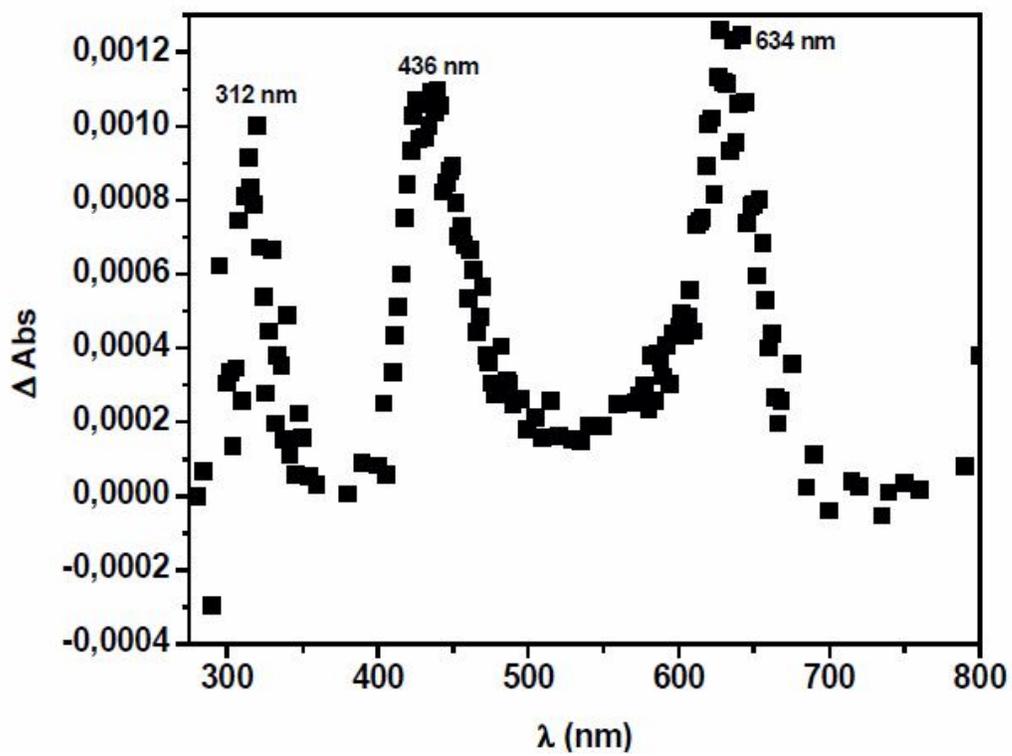


FIGURA 22: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em acetato de etila 0,92 μs após o pulso (GIOVANA, 2006).

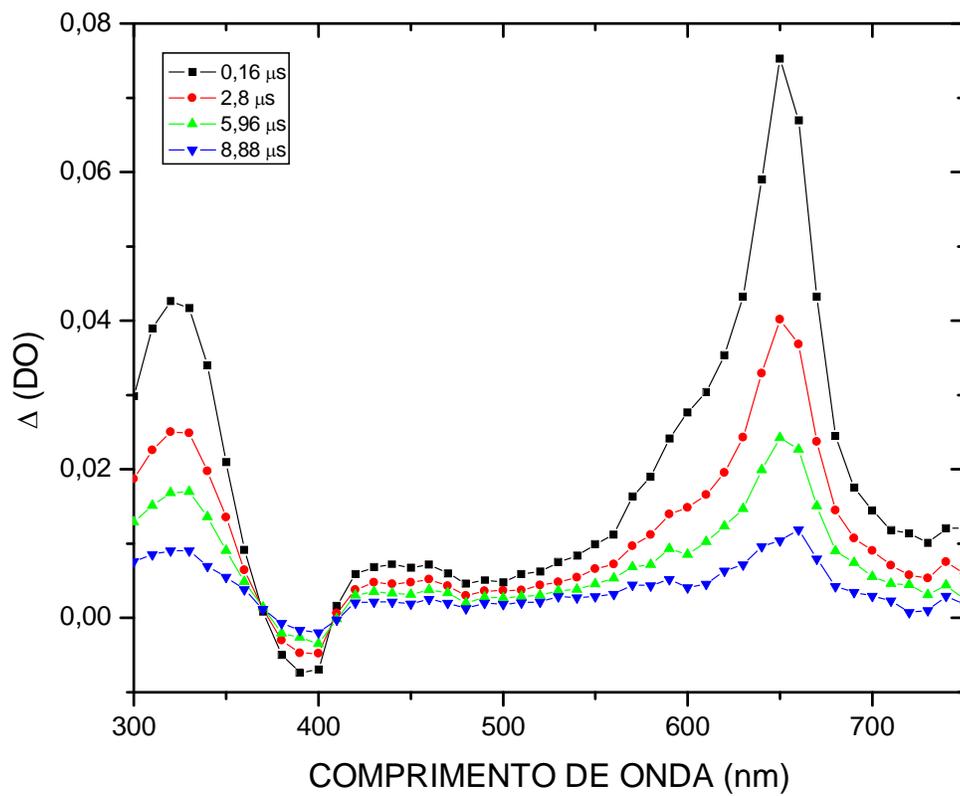


Figura 23: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em hexano.

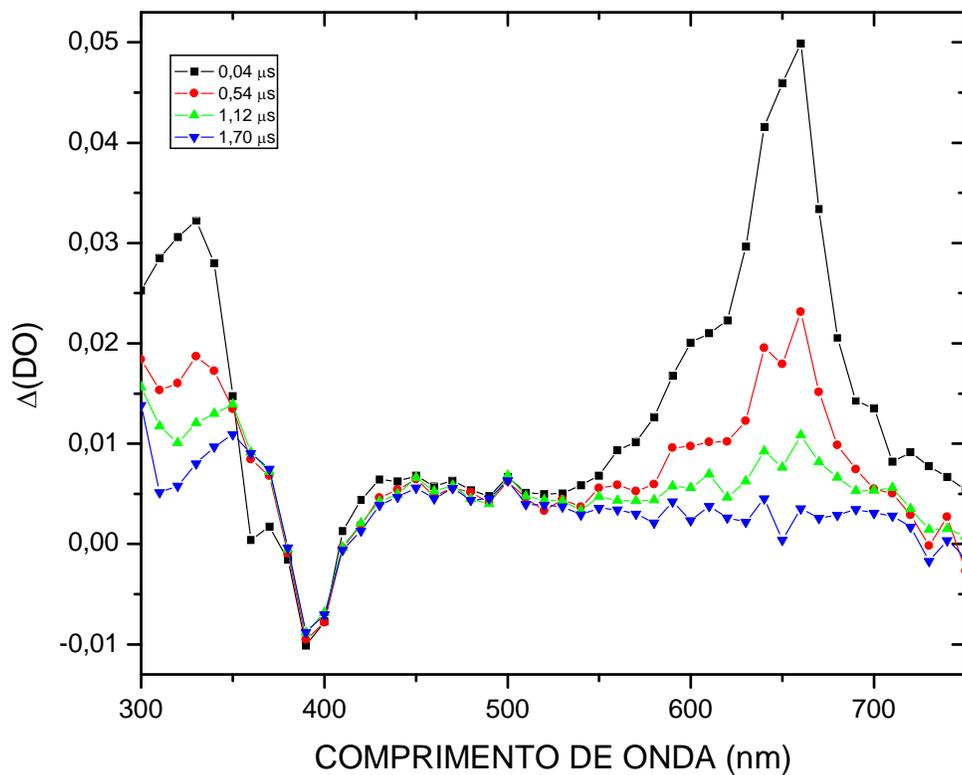


Figura 24: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em cicloexano.

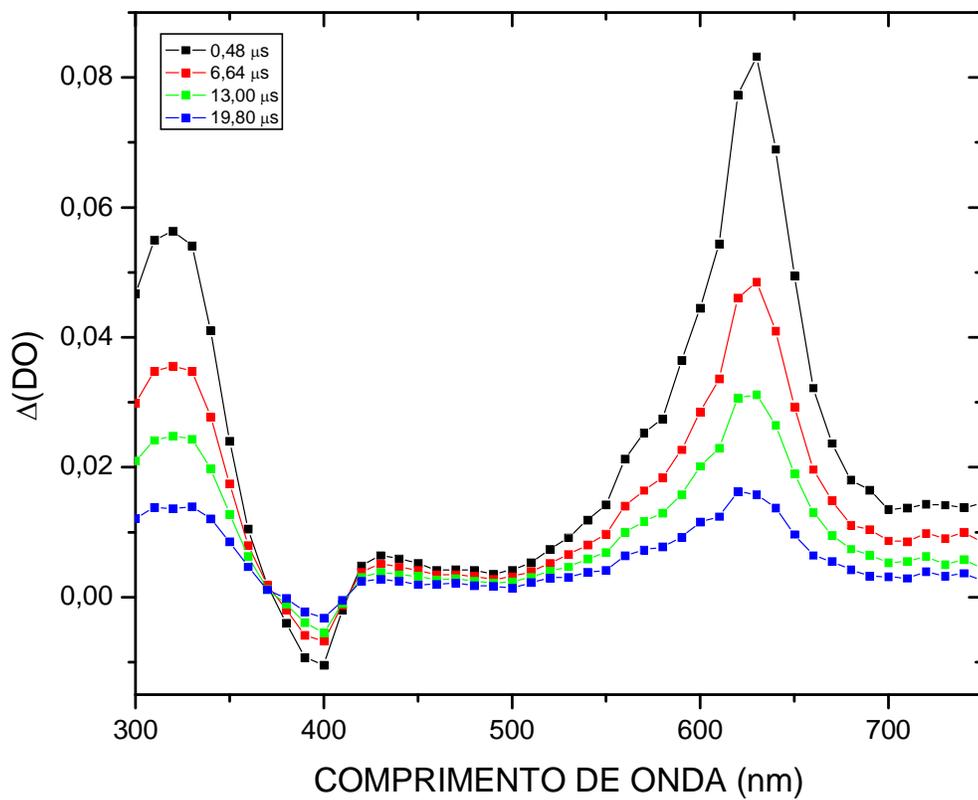


Figura 25: Espectro de absorção T_1 - T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em acetonitrila.

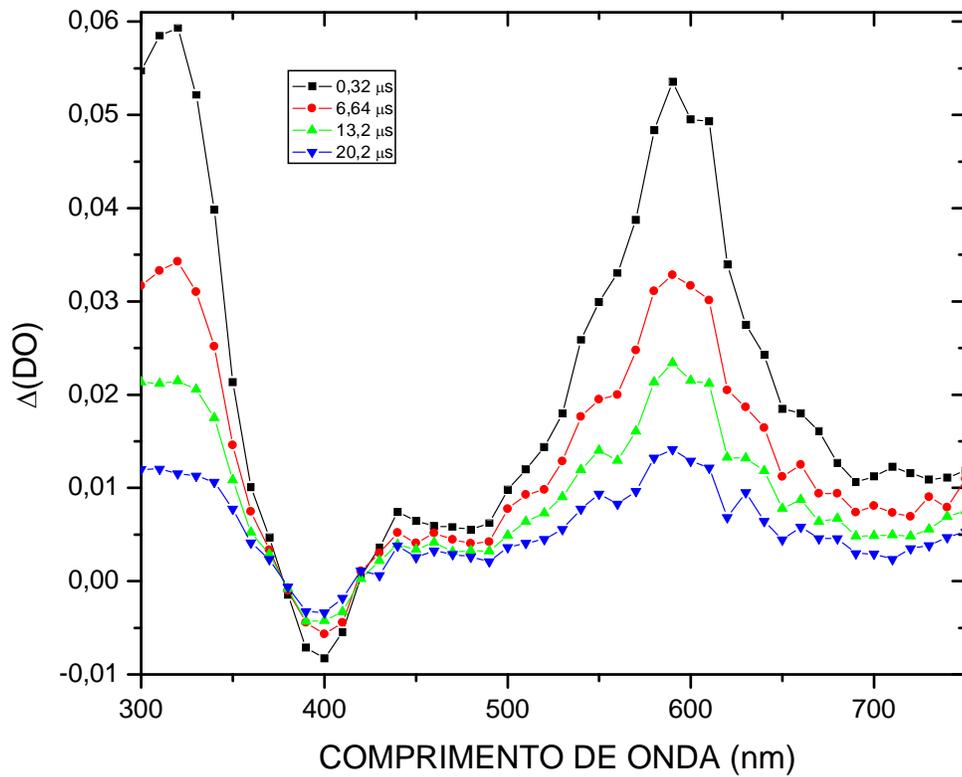


Figura 26: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em metanol.

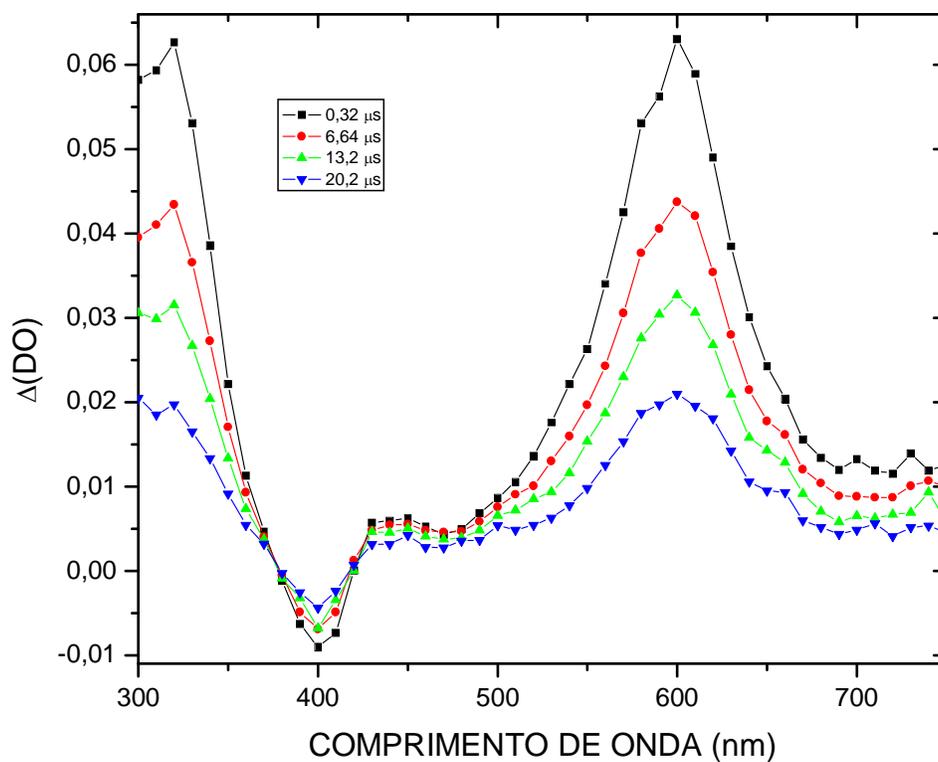


Figura 27: Espectro de absorção T_1 - T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2BTX em etanol.

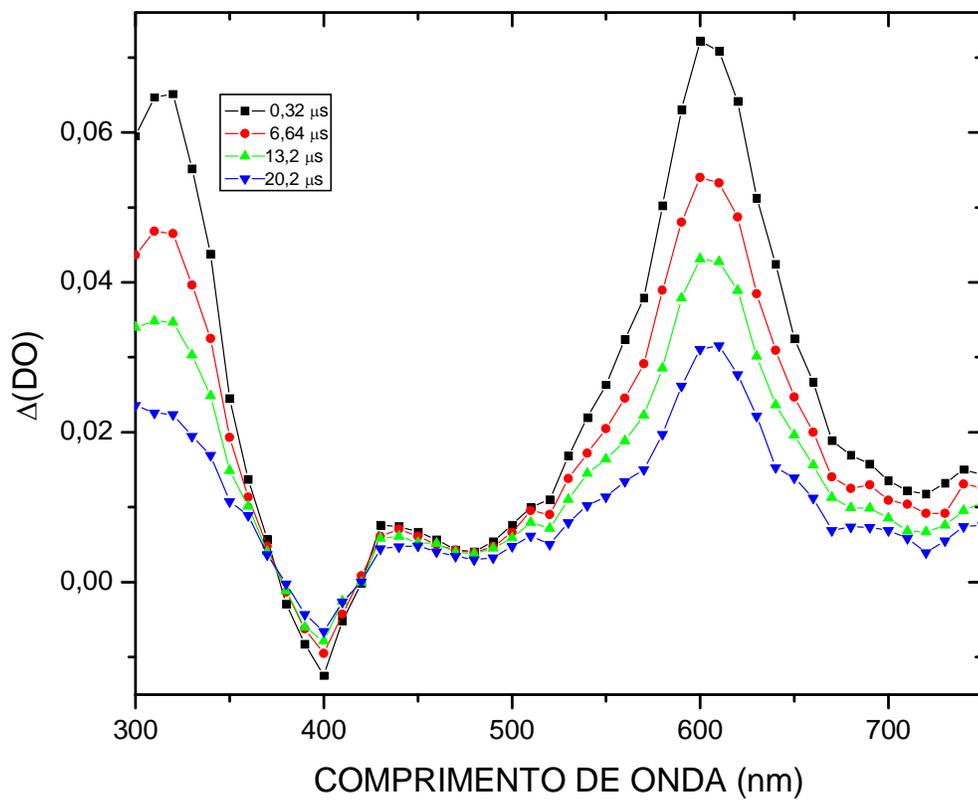


Figura 28: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em *i*-propanol.

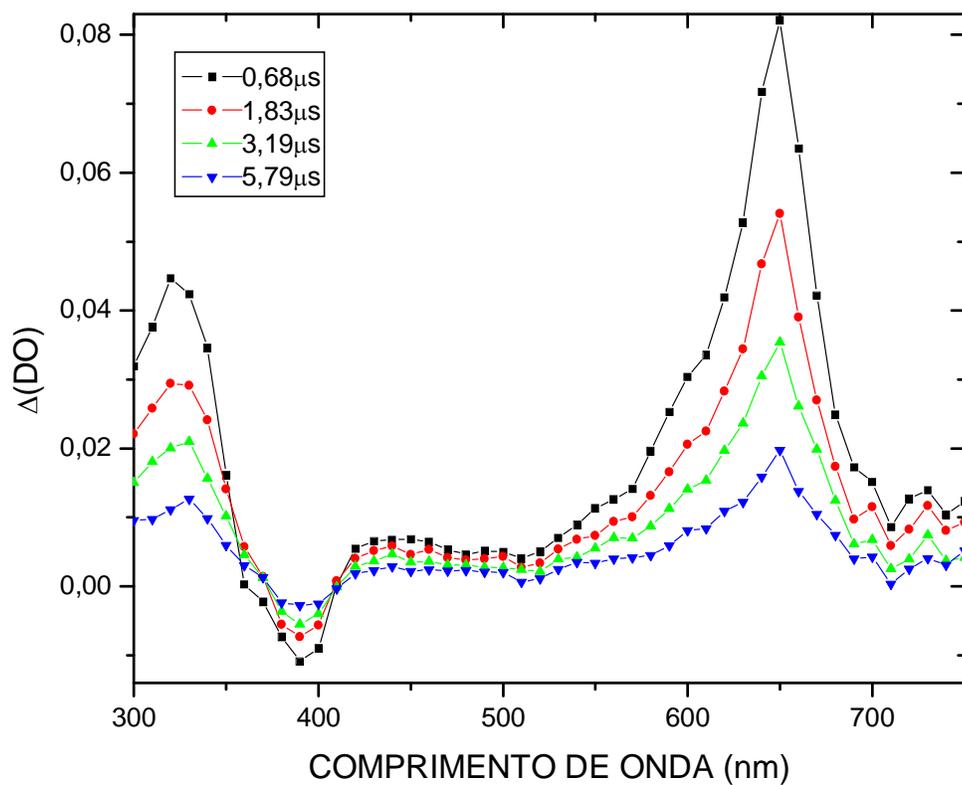


FIGURA 29: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em hexano.

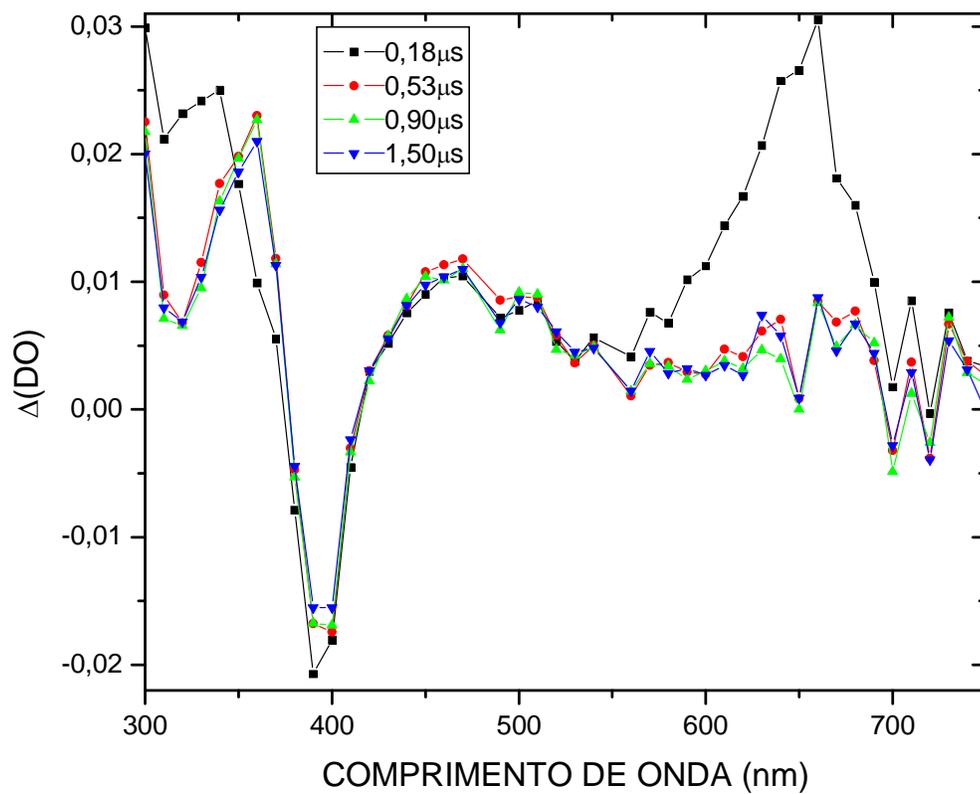


FIGURA 30: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em cicloexano.

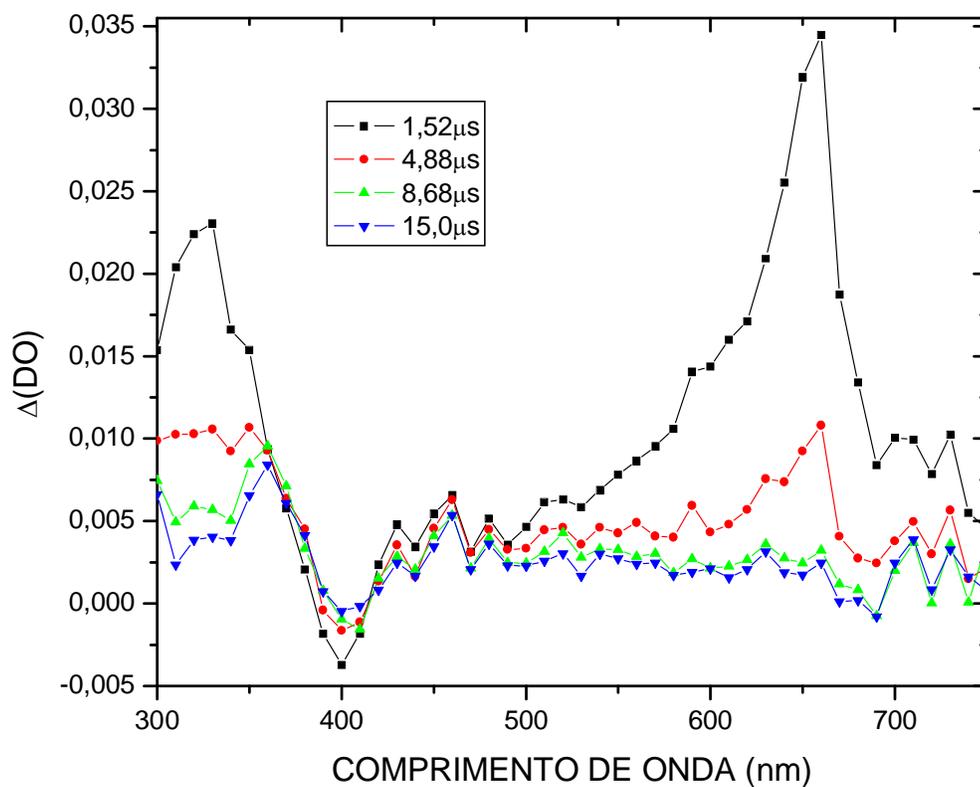


FIGURA 31: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em tolueno.

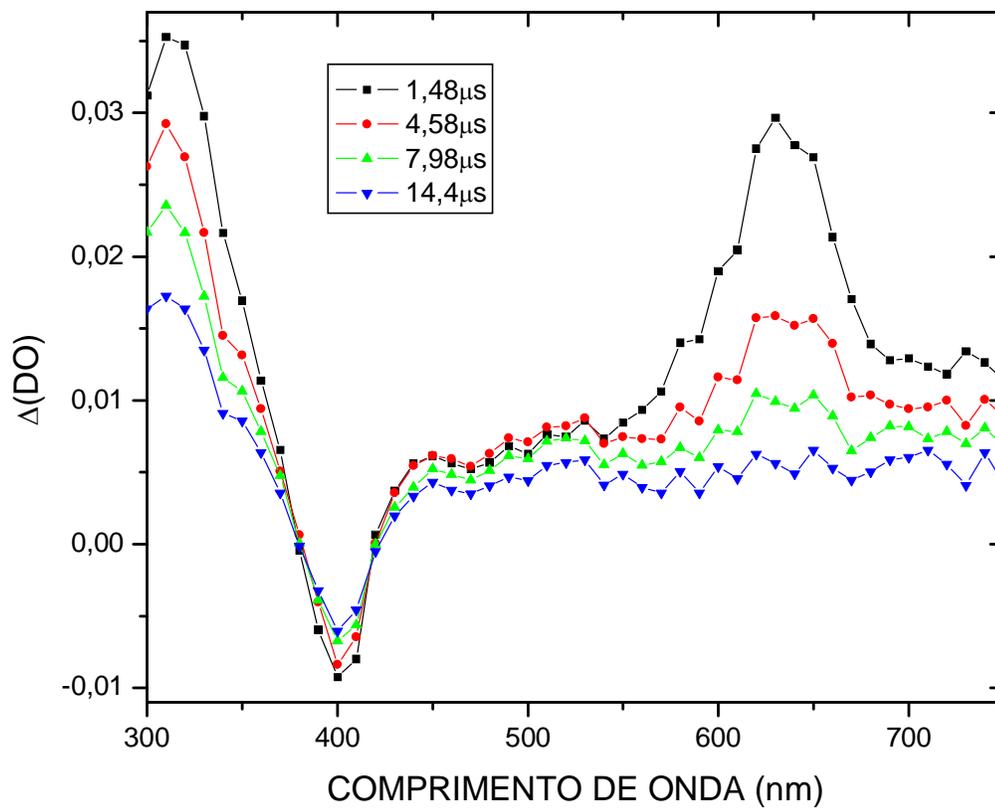


FIGURA 32: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em clorofórmio.

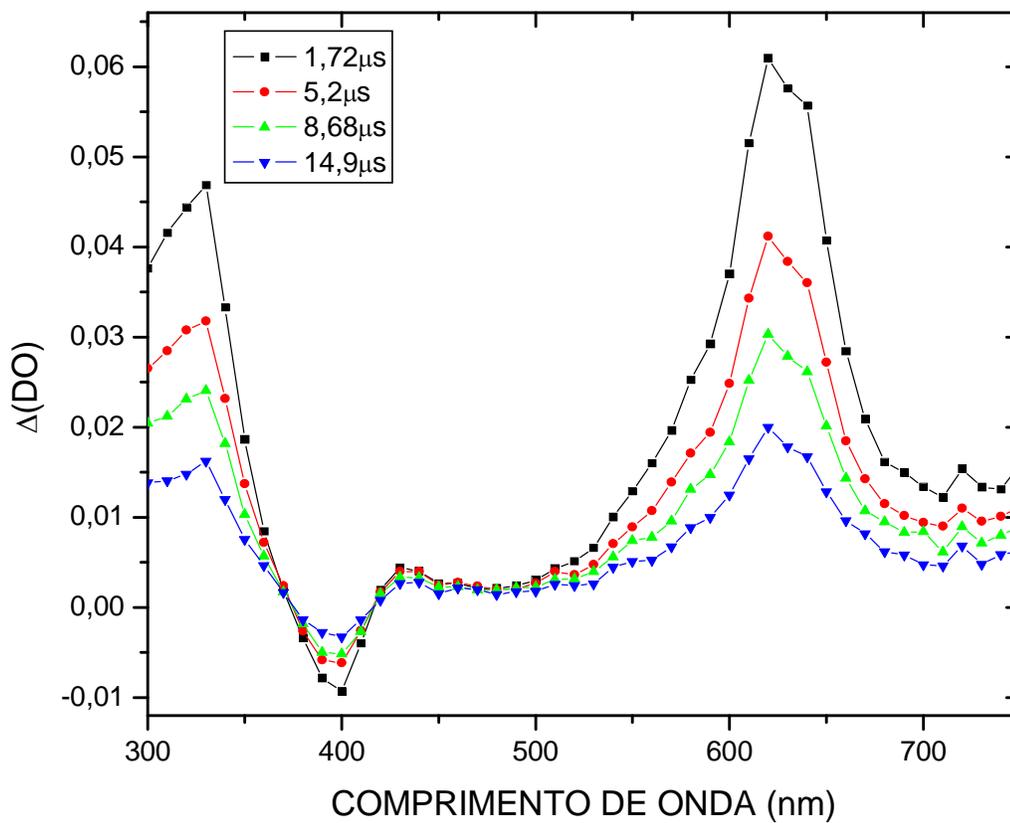


FIGURA 33: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila.

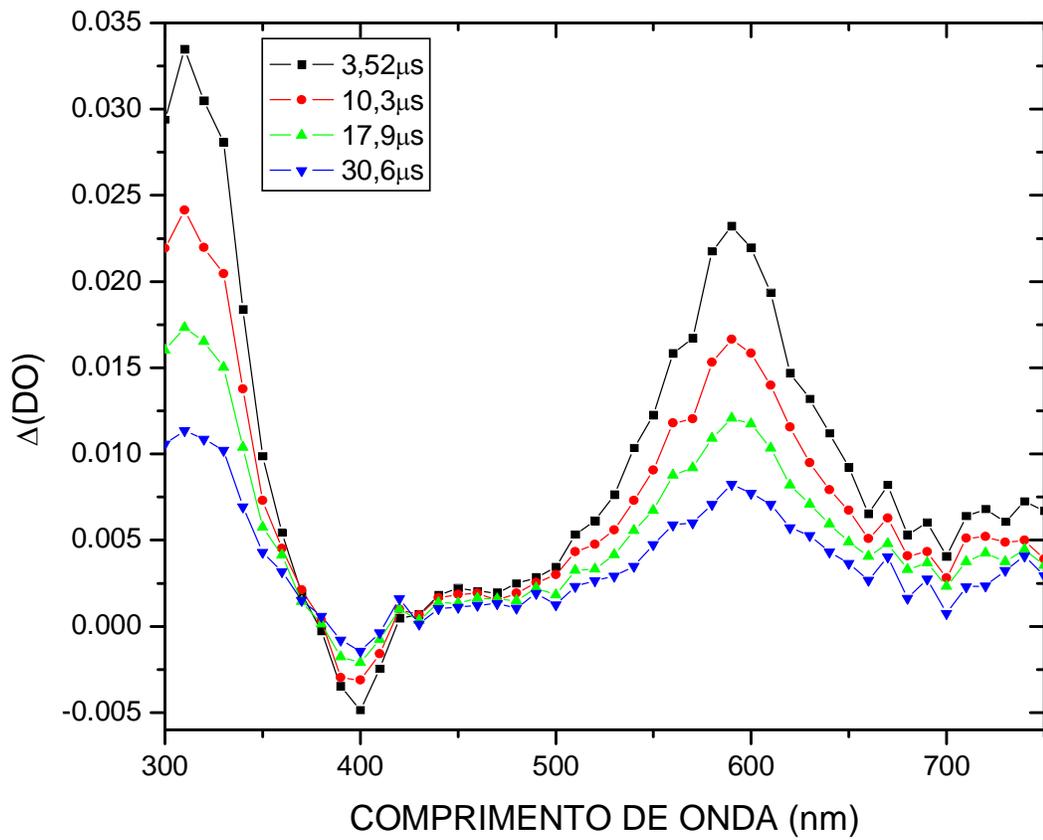


FIGURA 34: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em metanol.

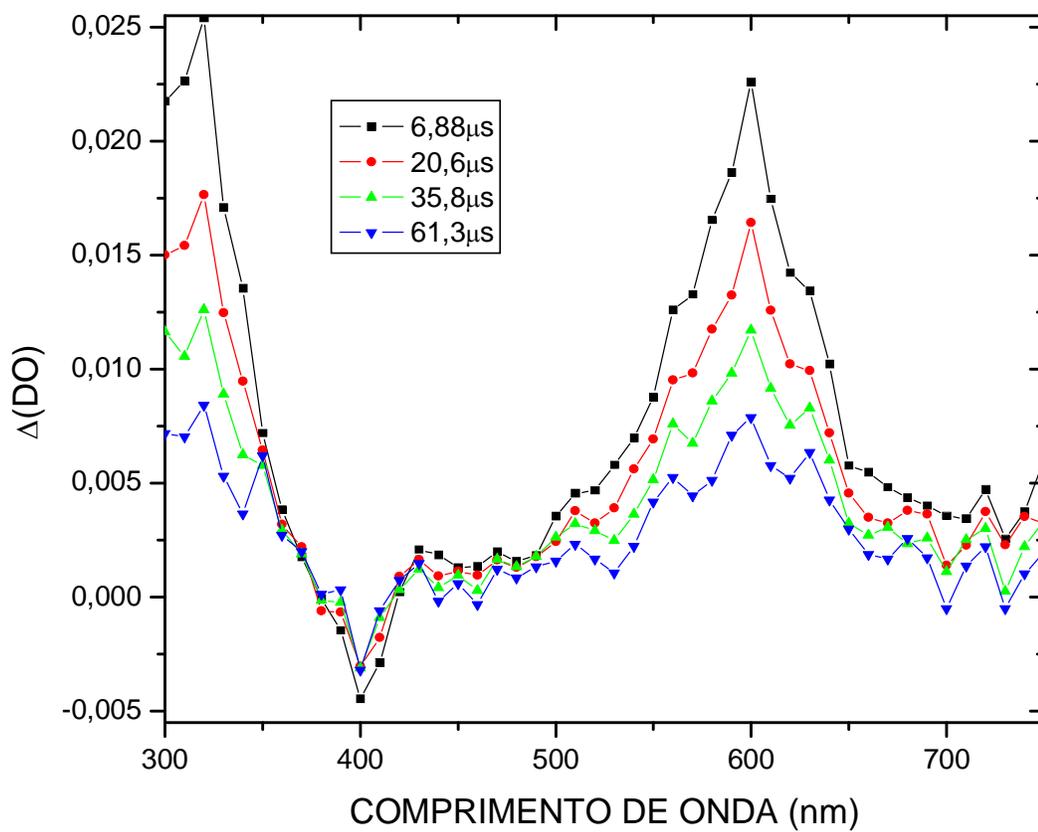


FIGURA 35: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em etanol.

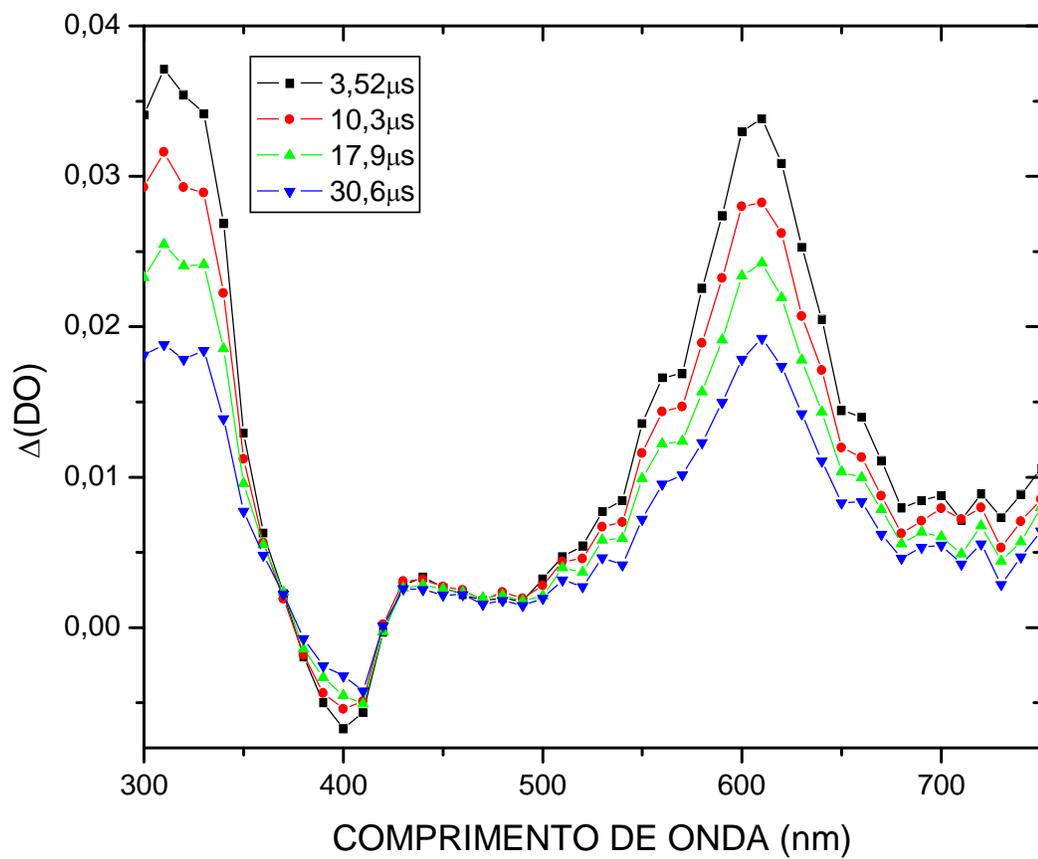


FIGURA 36: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em 2-propanol.

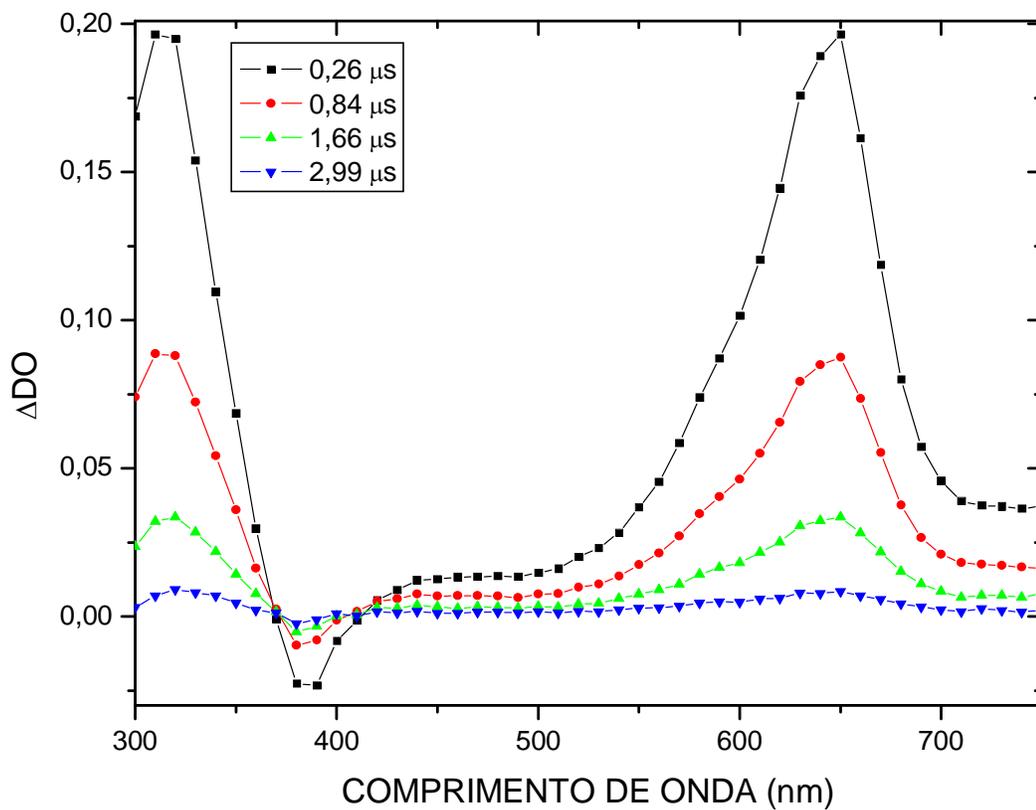


FIGURA 37: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em hexano.

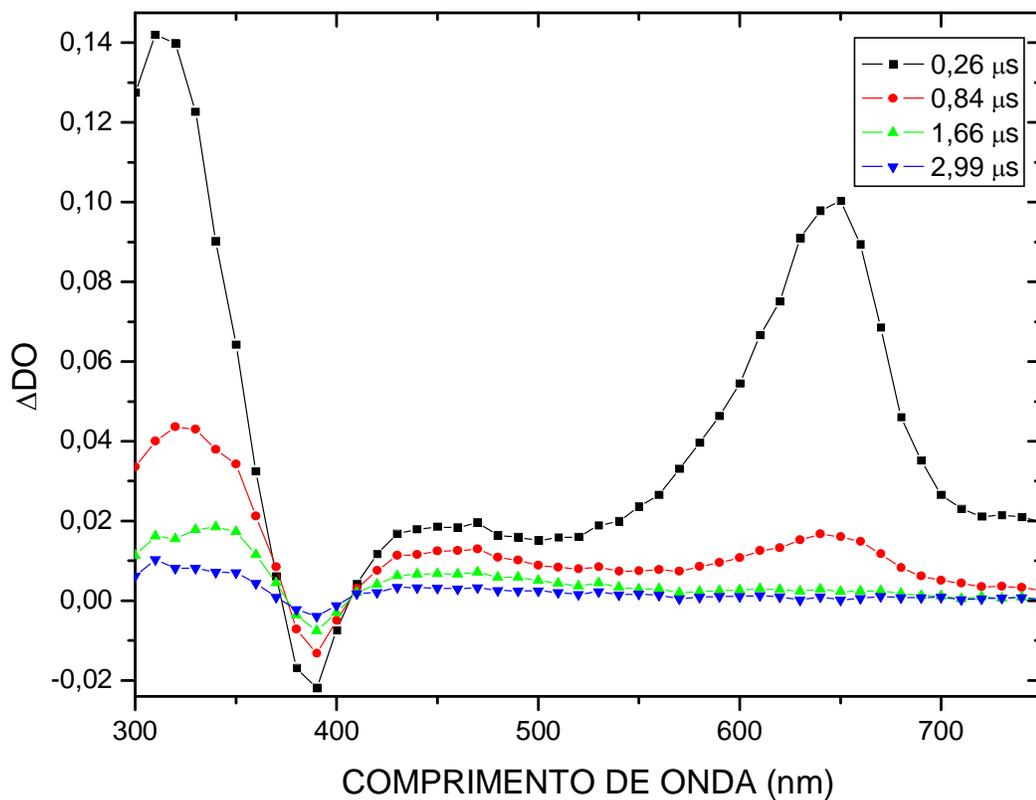


FIGURA 38: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em cicloexano.

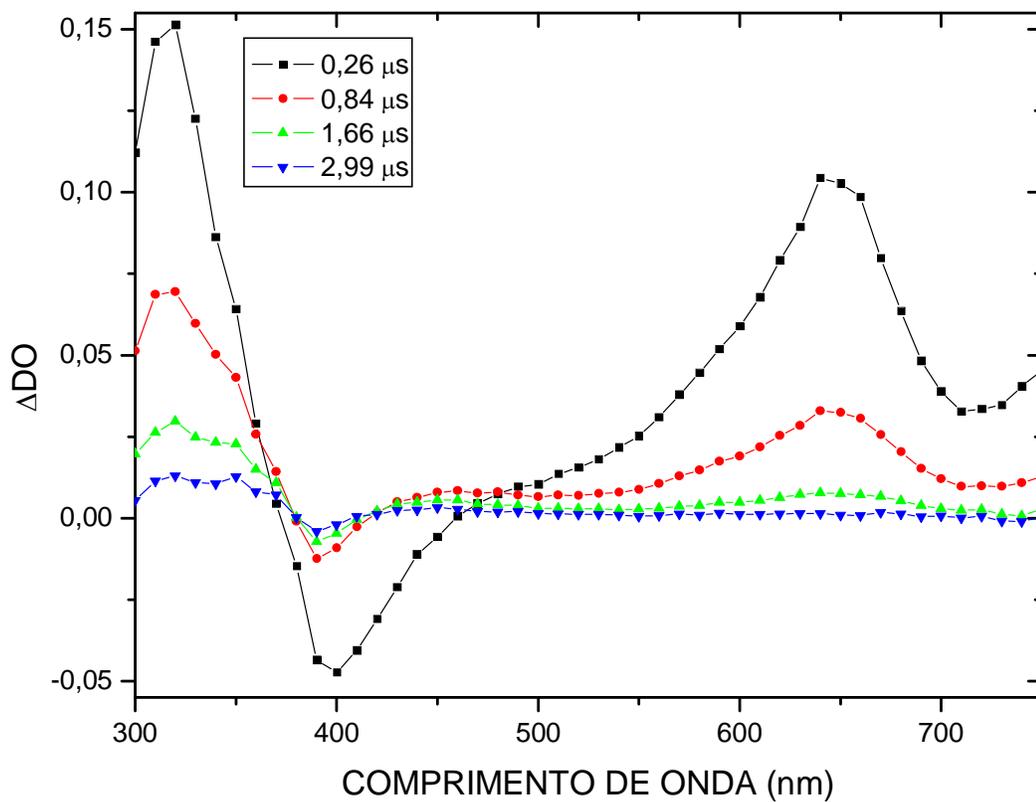


FIGURA 39: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em tolueno.

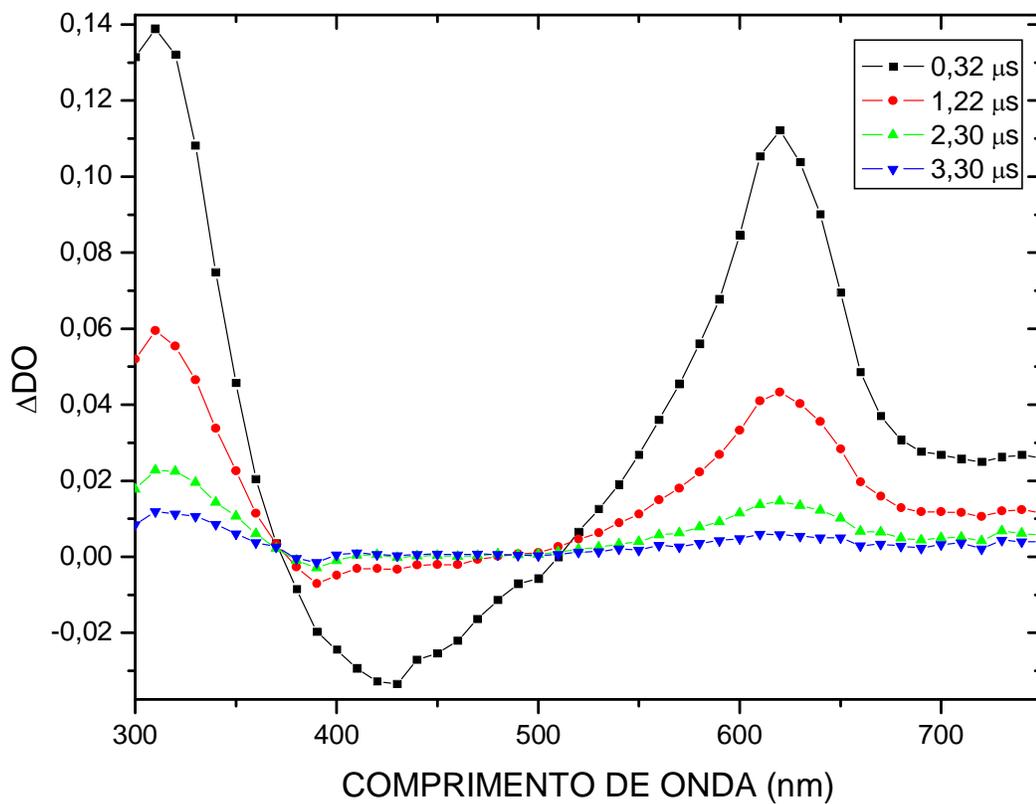


FIGURA 40: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila.

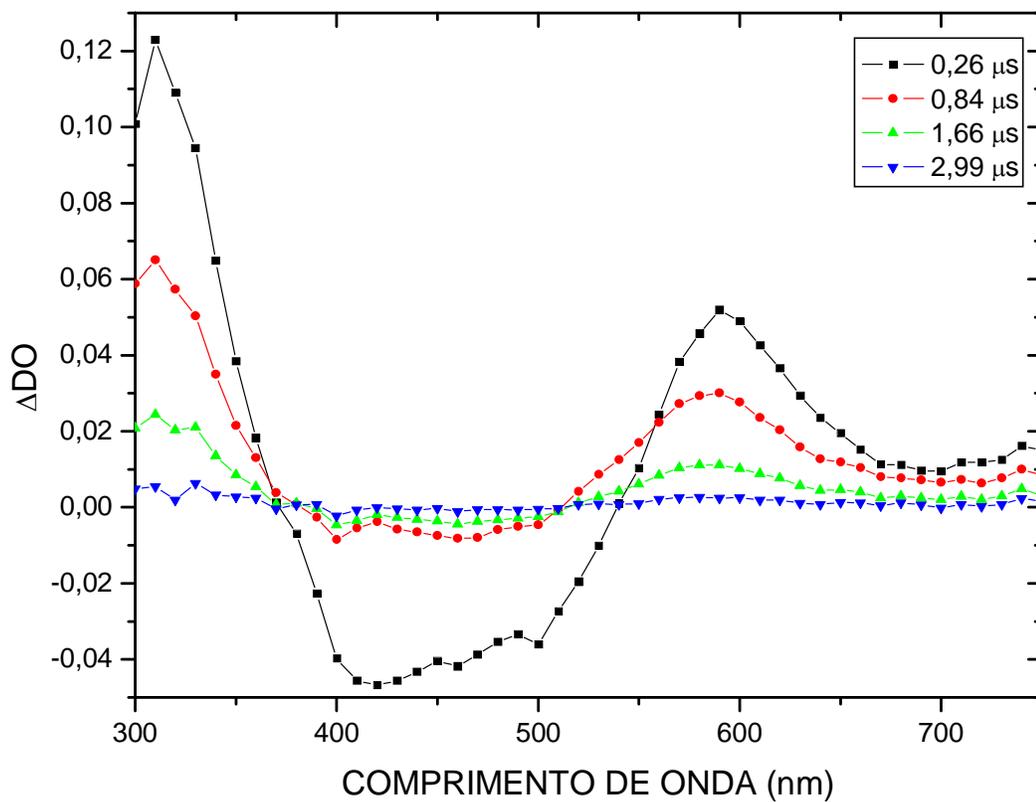


FIGURA 41: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em metanol.

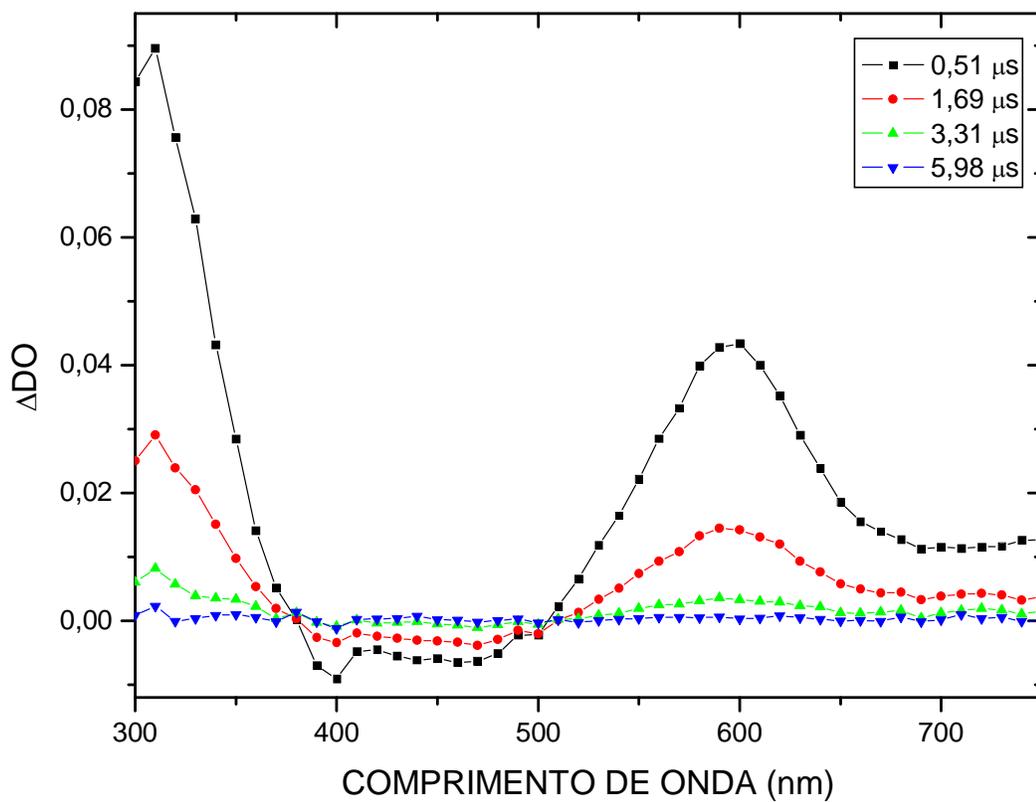


FIGURA 42: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em etanol.

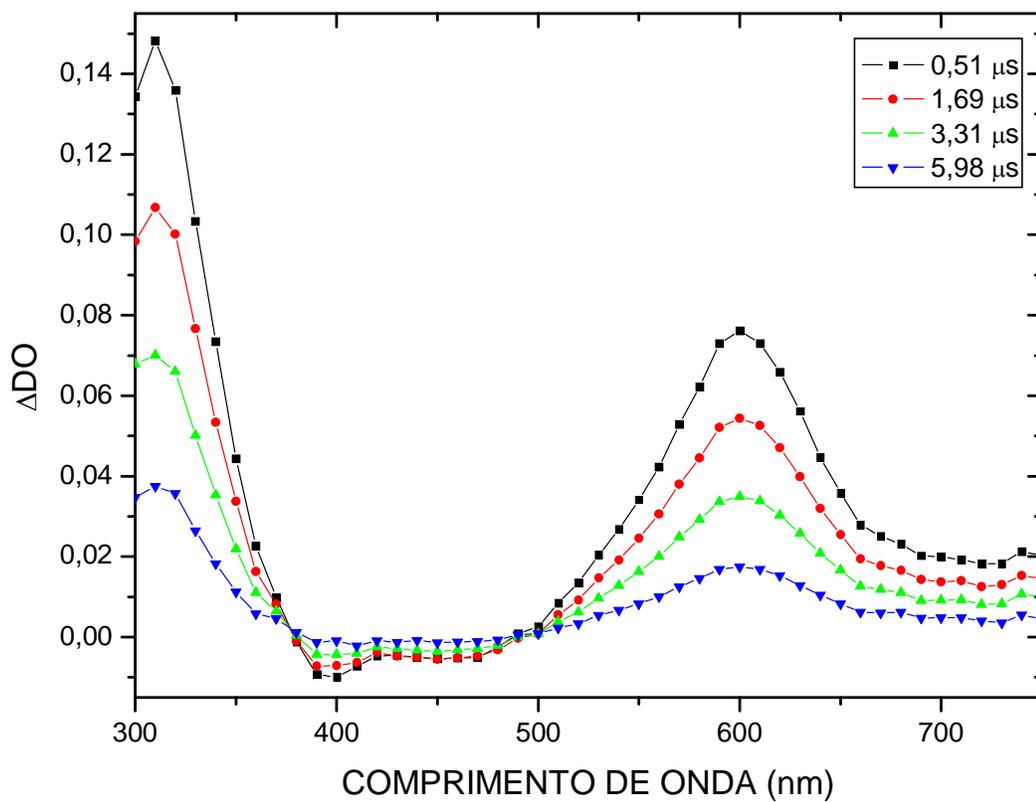


FIGURA 43: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em 2-propanol.

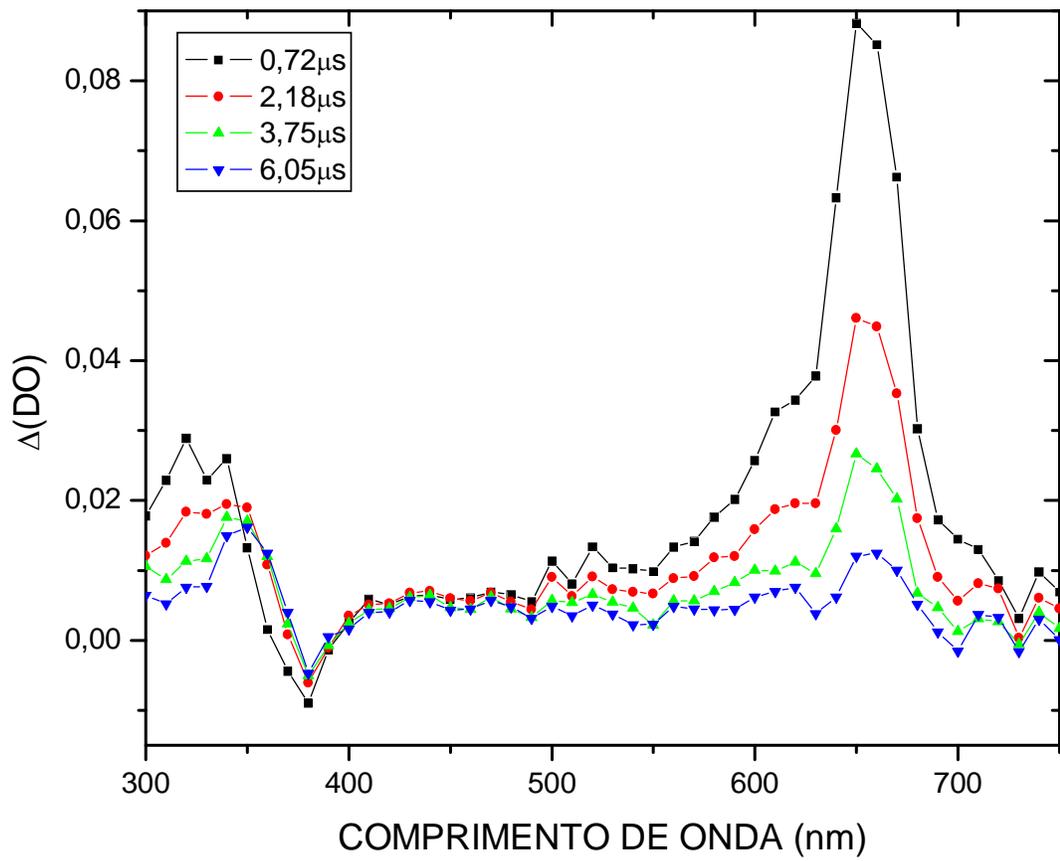


FIGURA 44: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2MeTX em hexano.

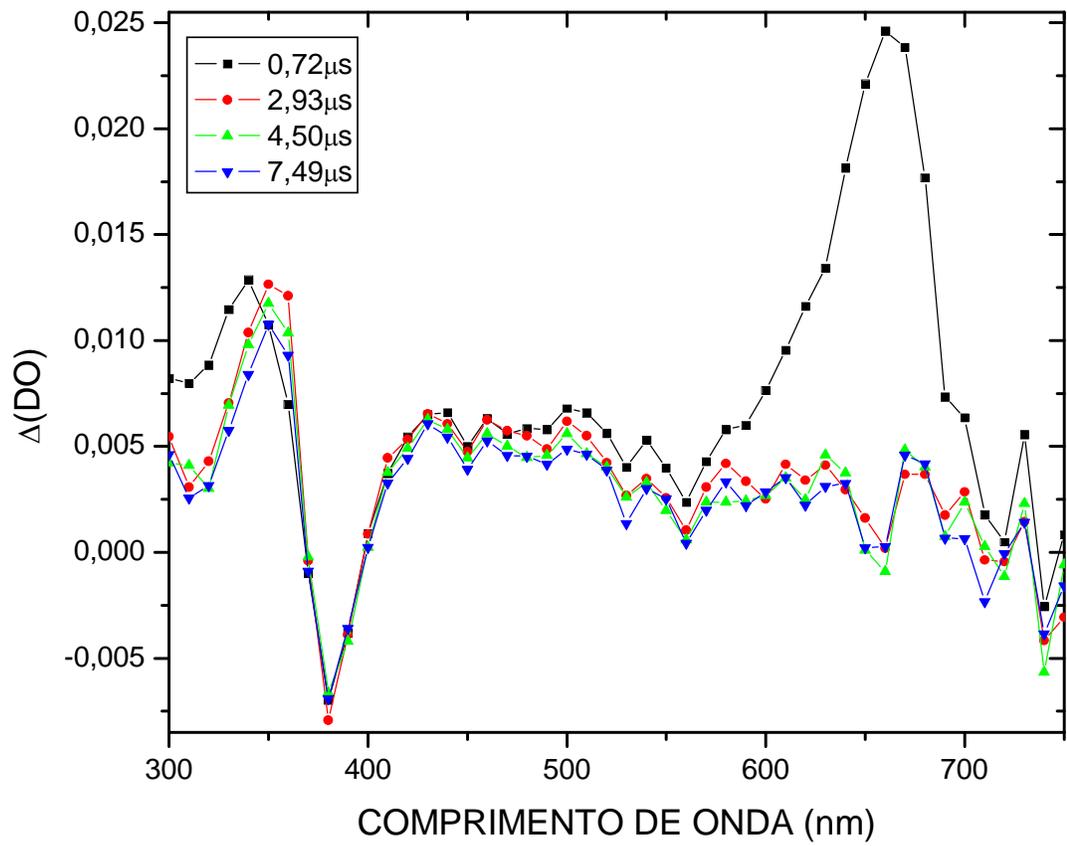


FIGURA 45: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2MeTX em cicloexano.

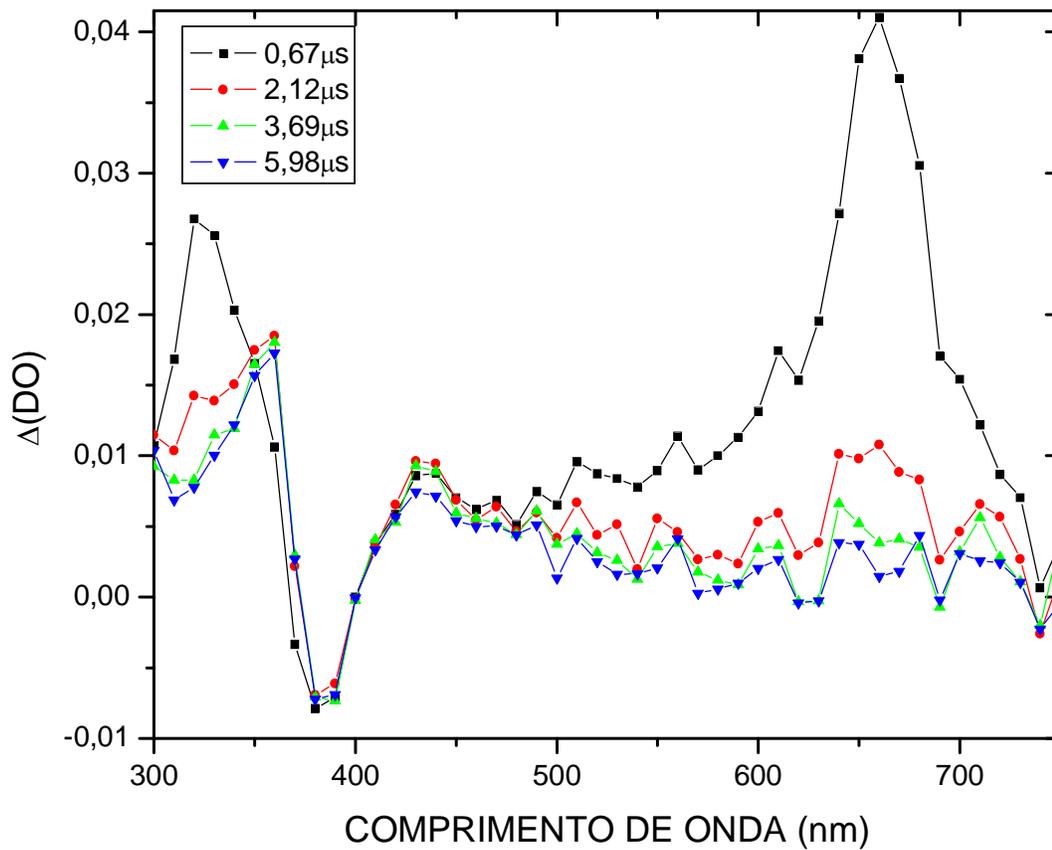


FIGURA 46: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em tolueno.

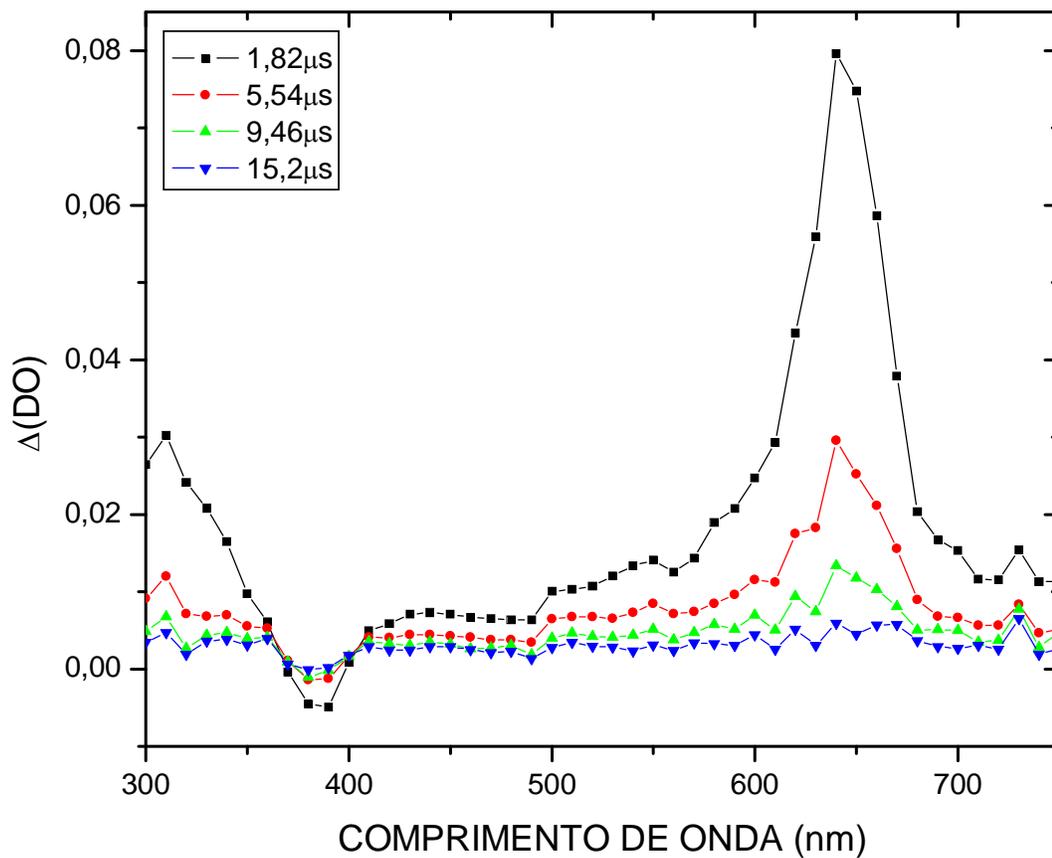


FIGURA 47: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em clorofórmio.

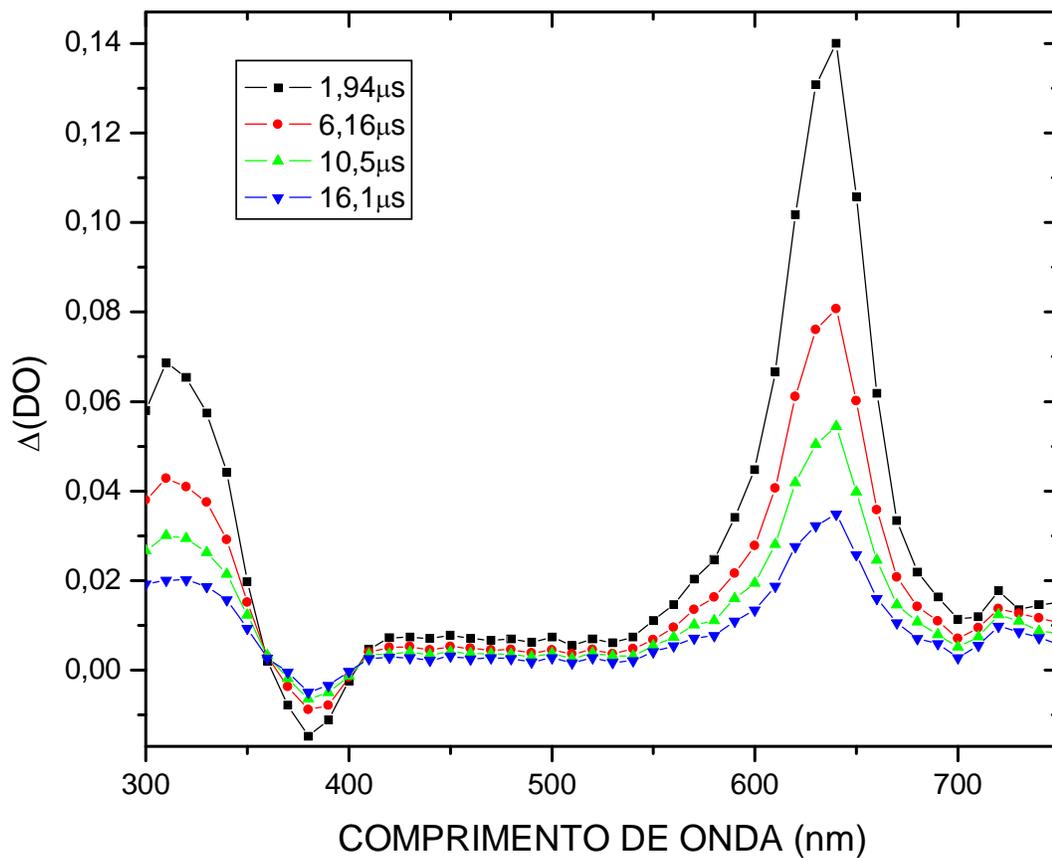


FIGURA 48: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila.

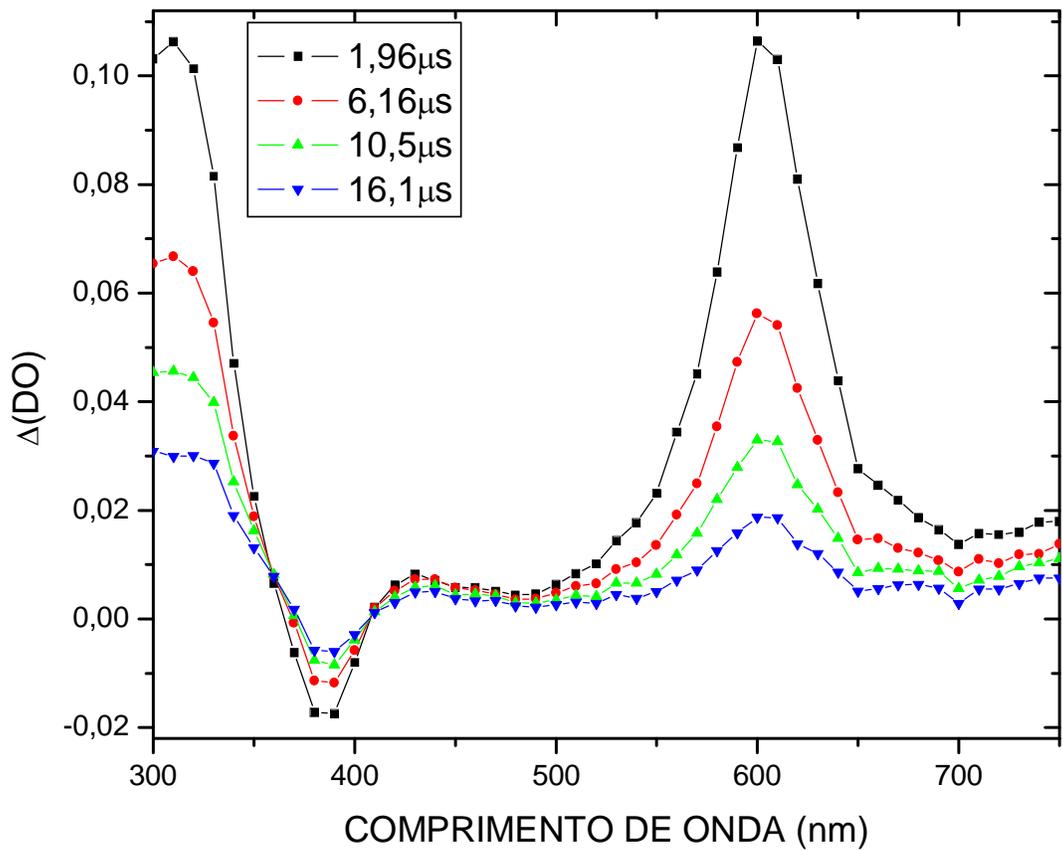


FIGURA 49: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em metanol.

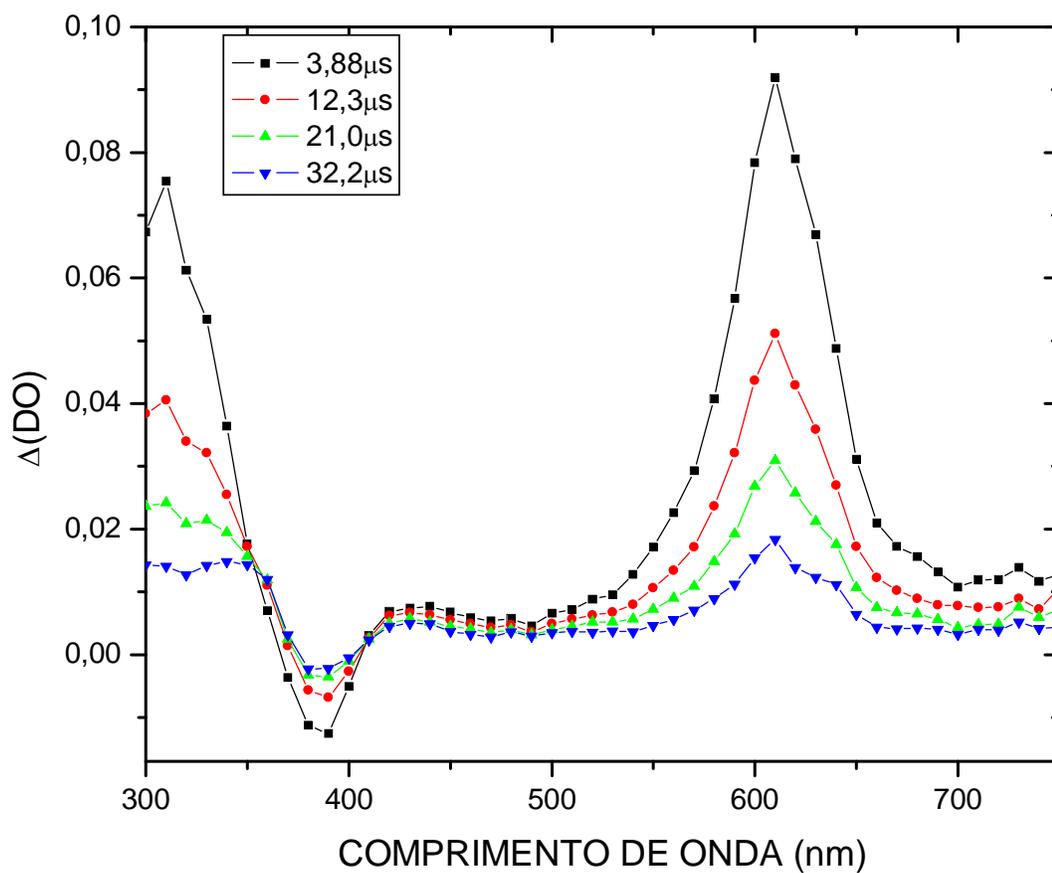


FIGURA 50: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em etanol.

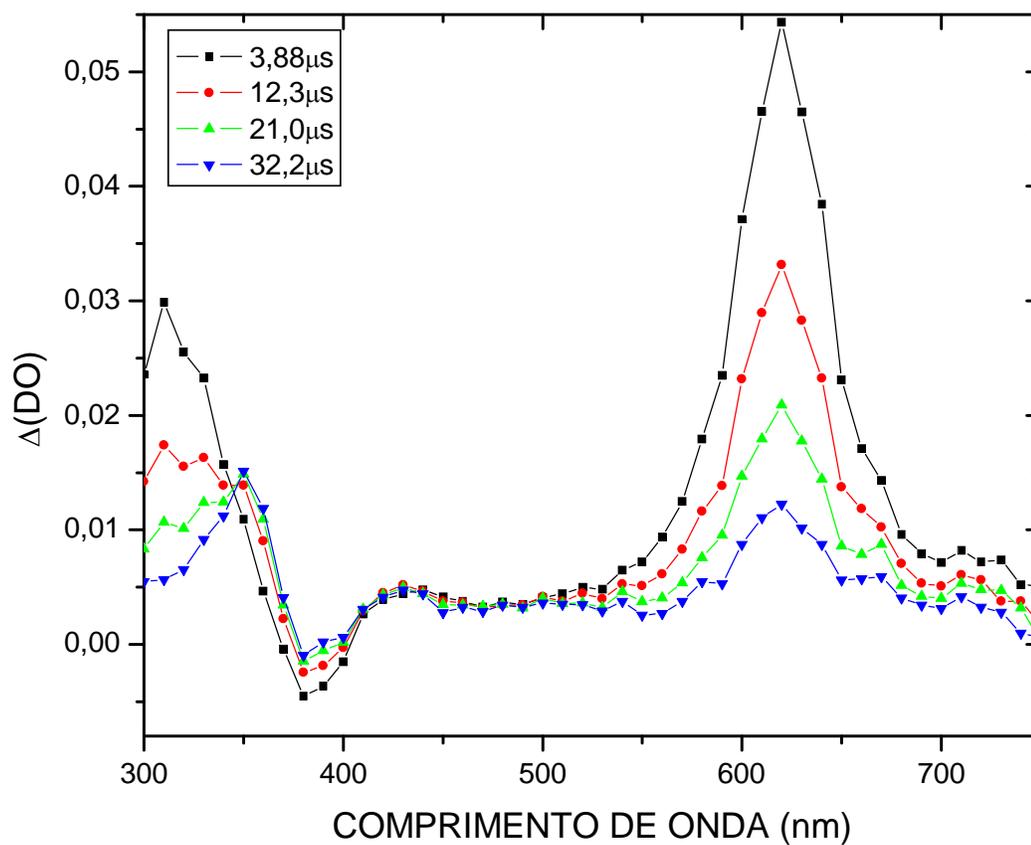


FIGURA 51: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em 2-propanol.

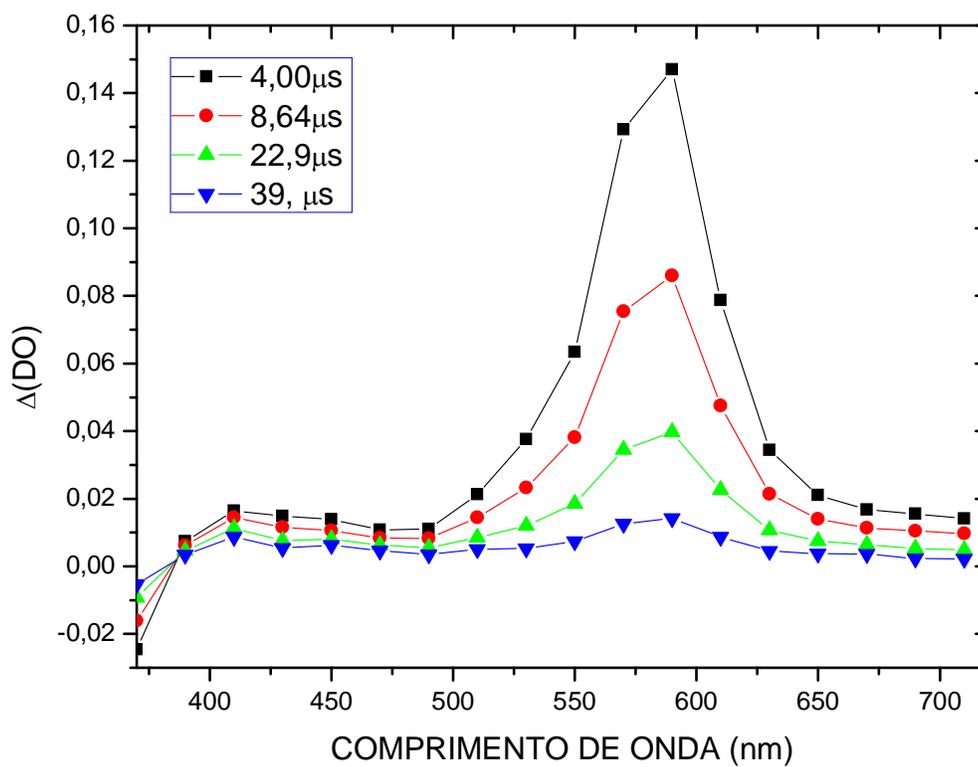


FIGURA 52: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de TX em metanol.

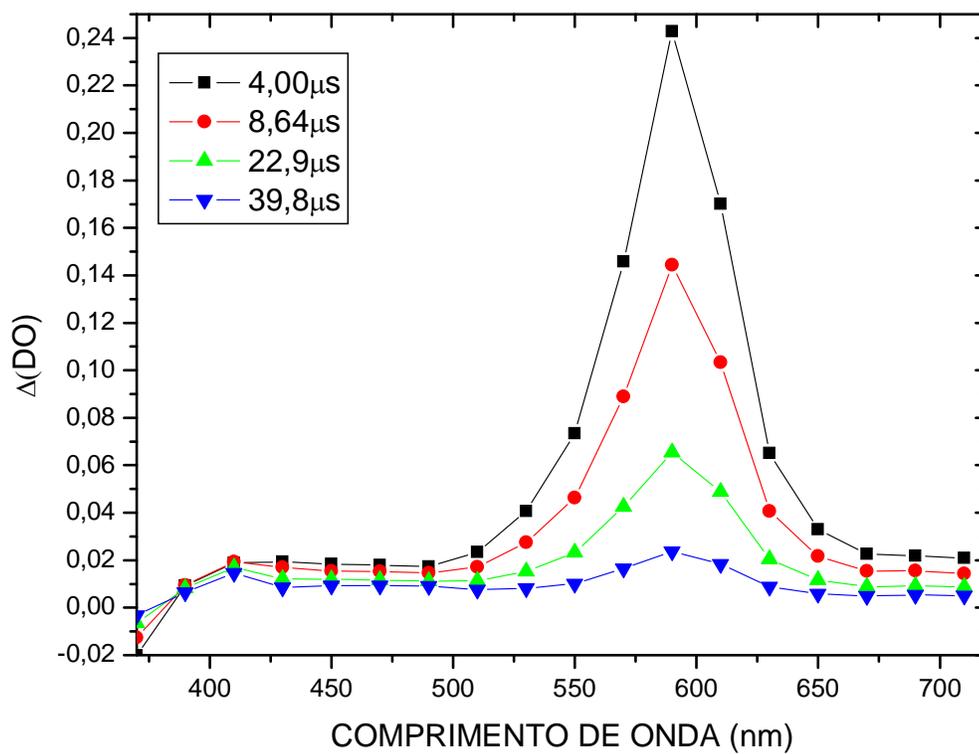


FIGURA 53: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de TX em etanol.

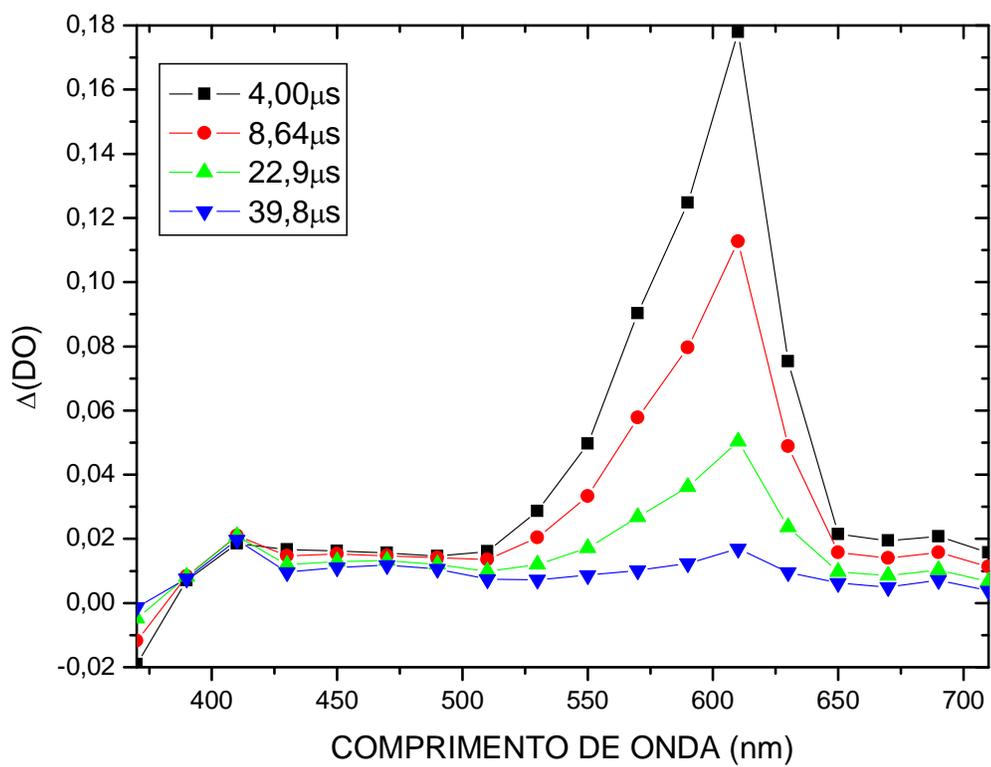


FIGURA 54: Espectro de absorção T_1-T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de TX em 2-propanol.

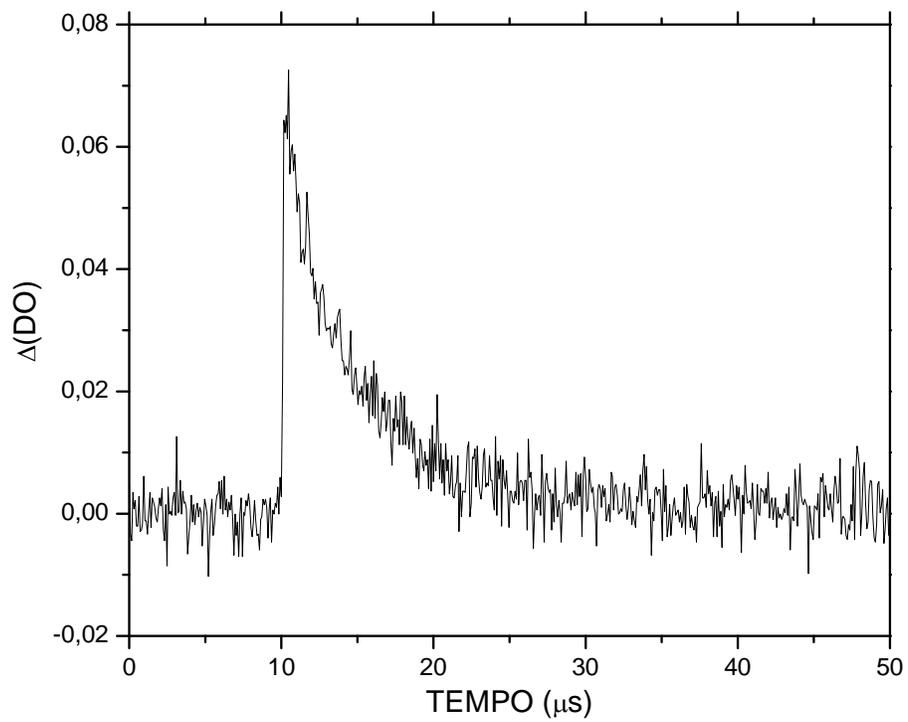


Figura 55: Curva de decaimento para 2BTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.

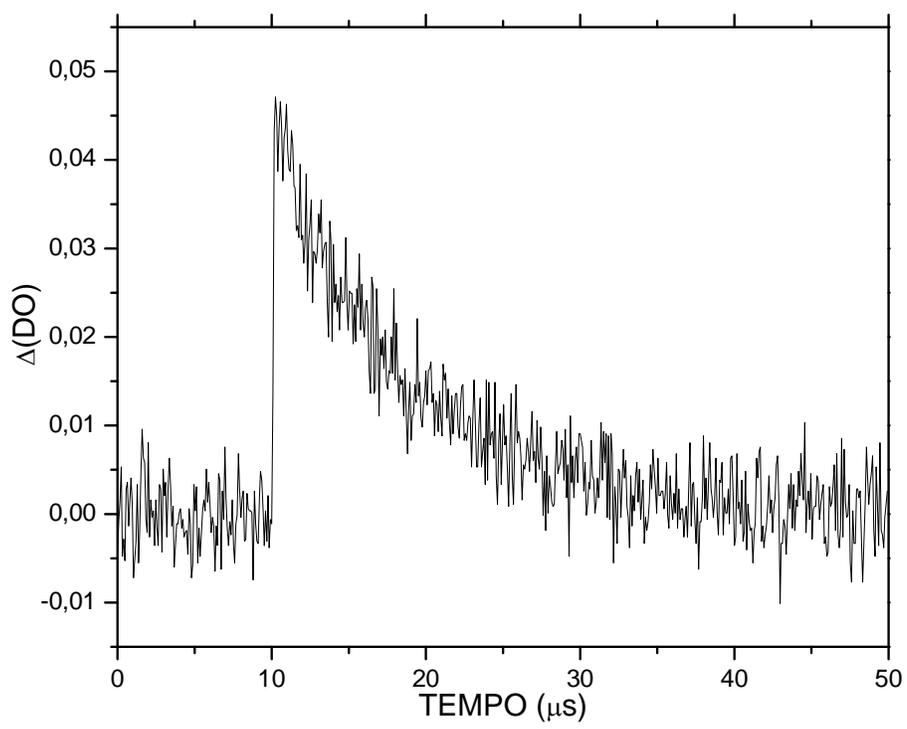


Figura 56: Curva de decaimento para 2BTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.

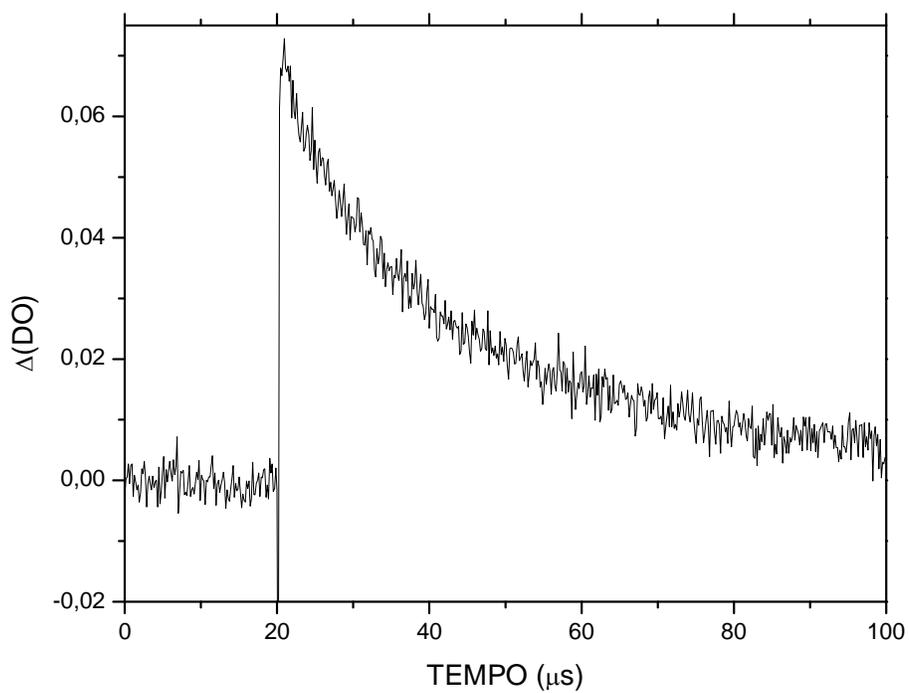


Figura 57: Curva de decaimento para 2BTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.

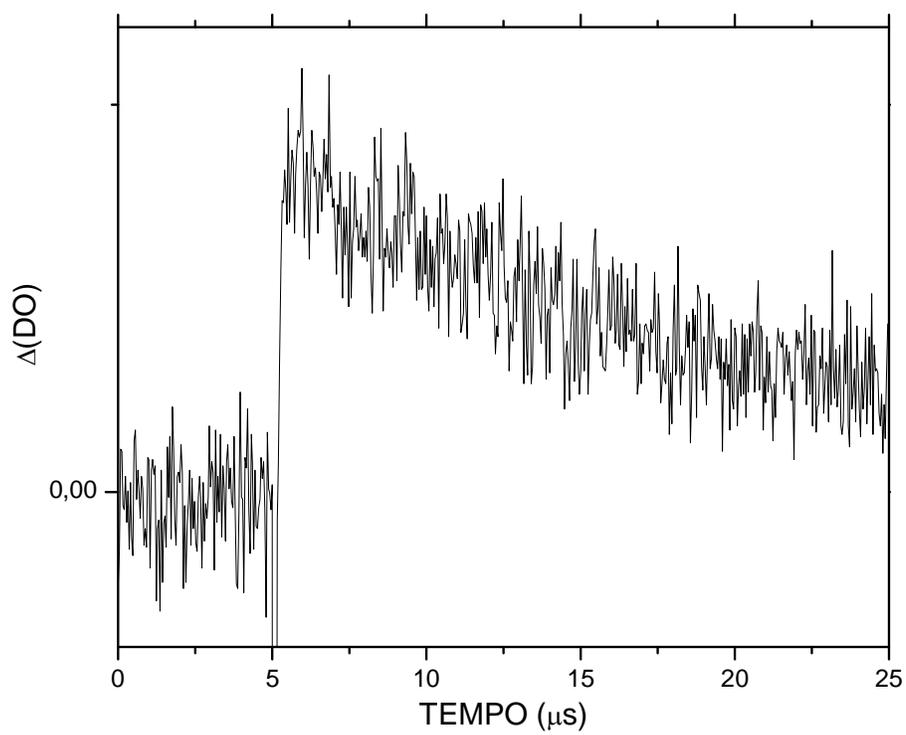


Figura 58: Curva de decaimento para 2BTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.

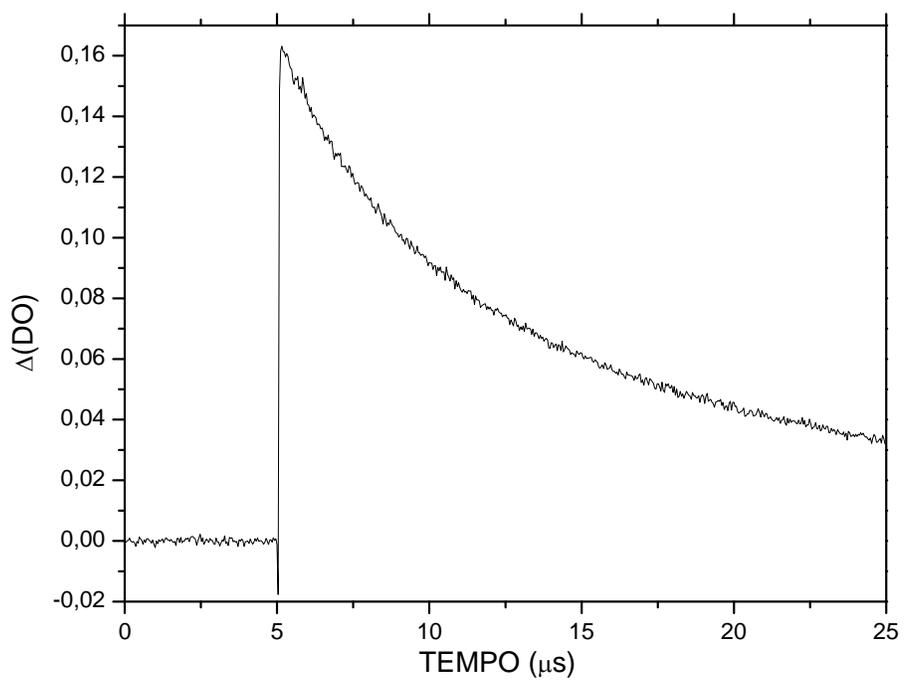


Figura 59: Curva de decaimento para 2BTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.

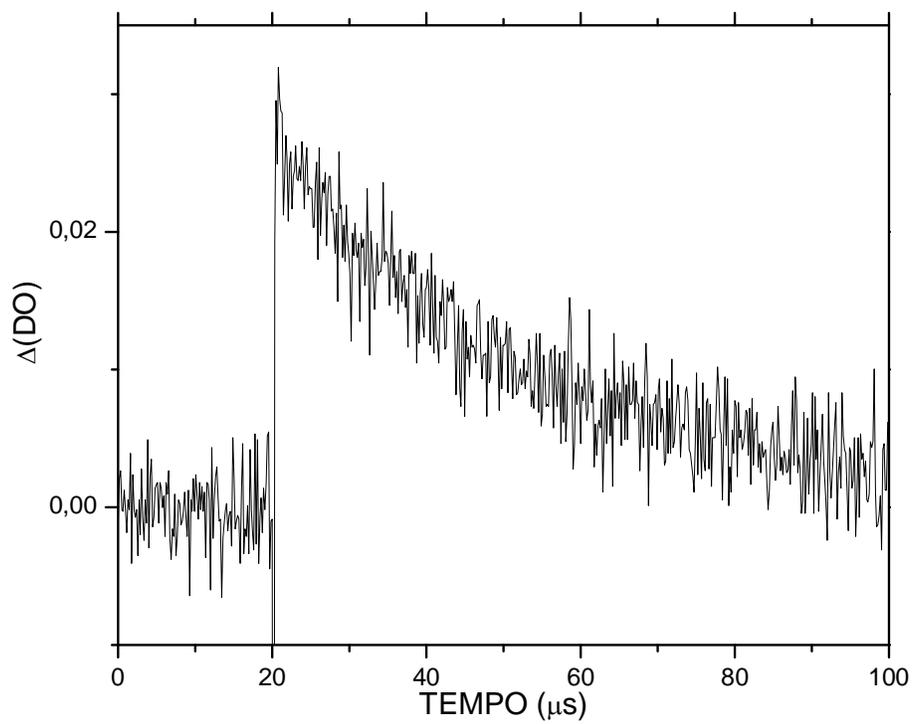


Figura 60: Curva de decaimento para 2BTX, em *i*-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.

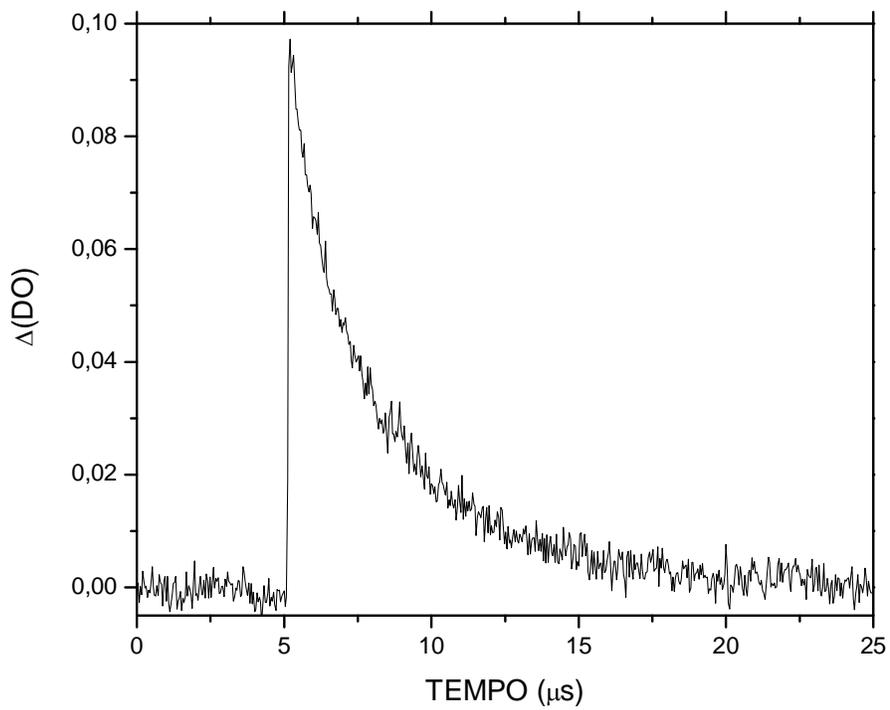


FIGURA 61: Curva de decaimento para 2MeOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.

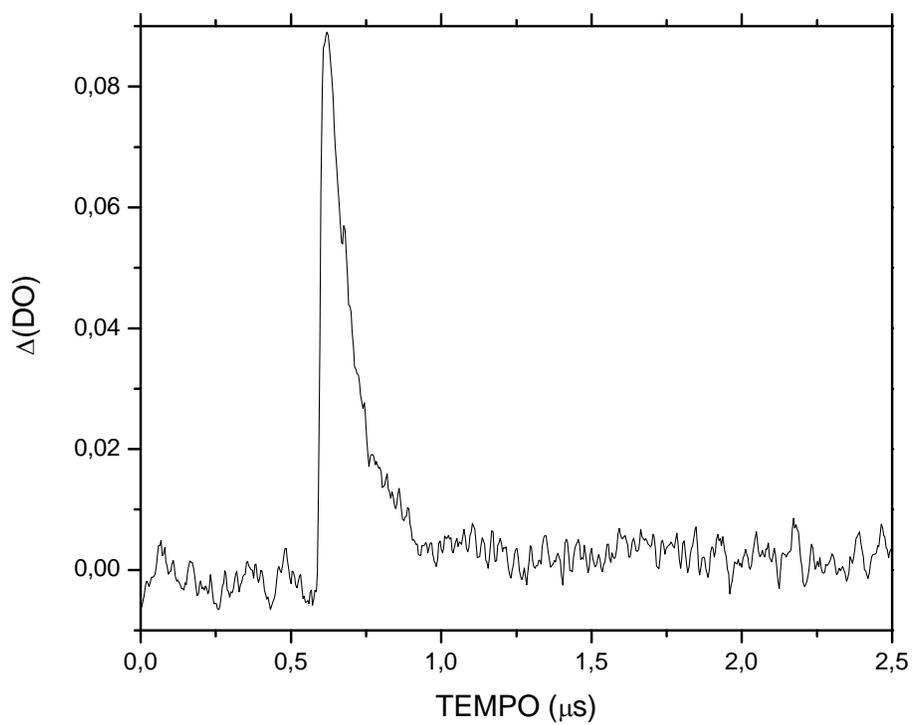


FIGURA 62: Curva de decaimento para 2MeOTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.

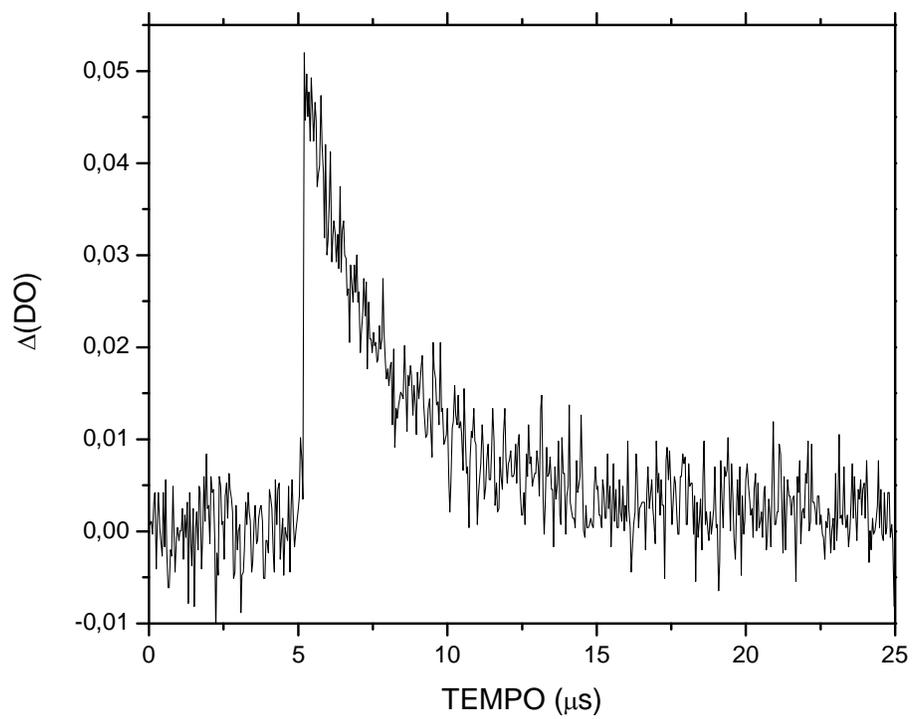


FIGURA 63: Curva de decaimento para 2MeOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.

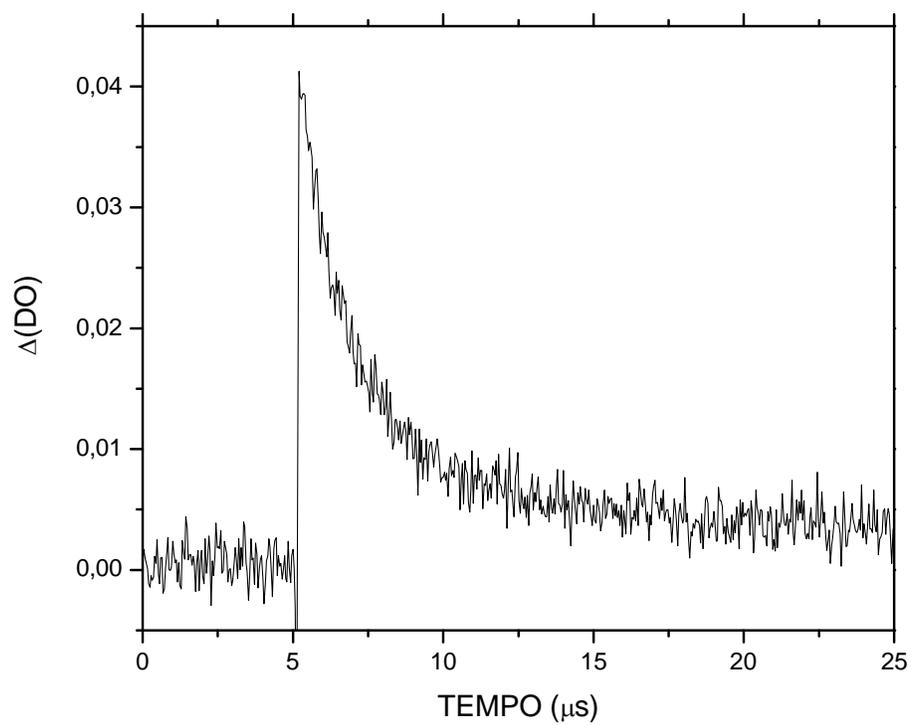


FIGURA 64: Curva de decaimento para 2MeOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.

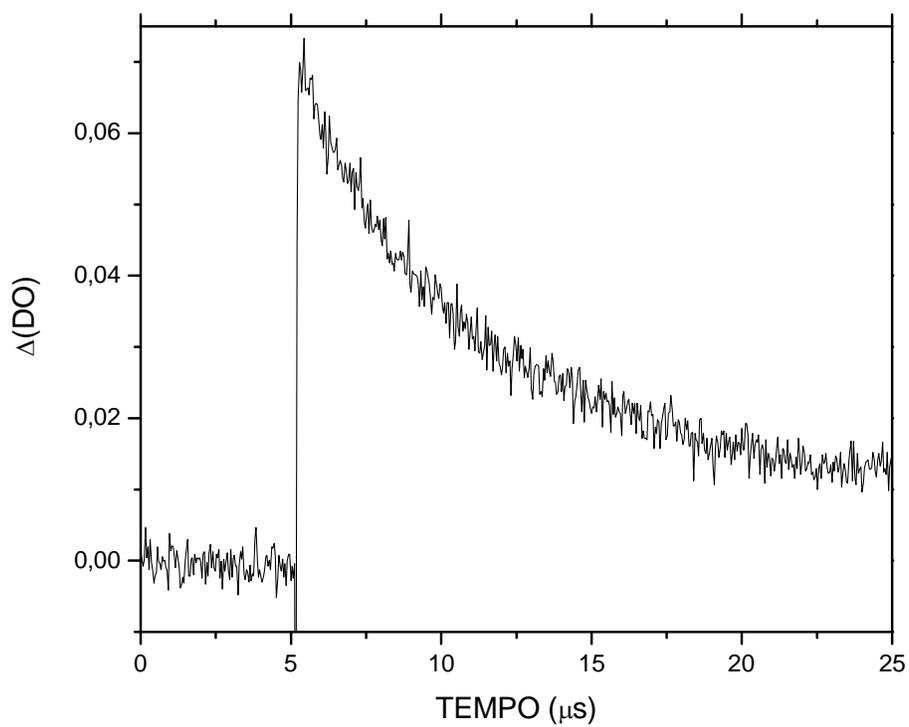


FIGURA 65: Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.

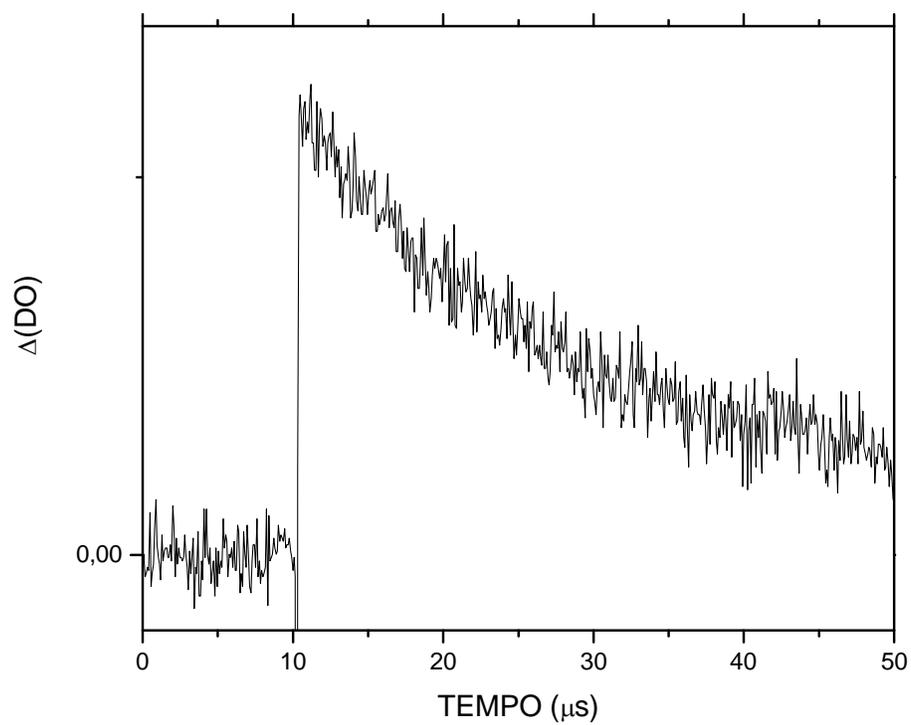


FIGURA 66: Curva de decaimento para 2MeOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.

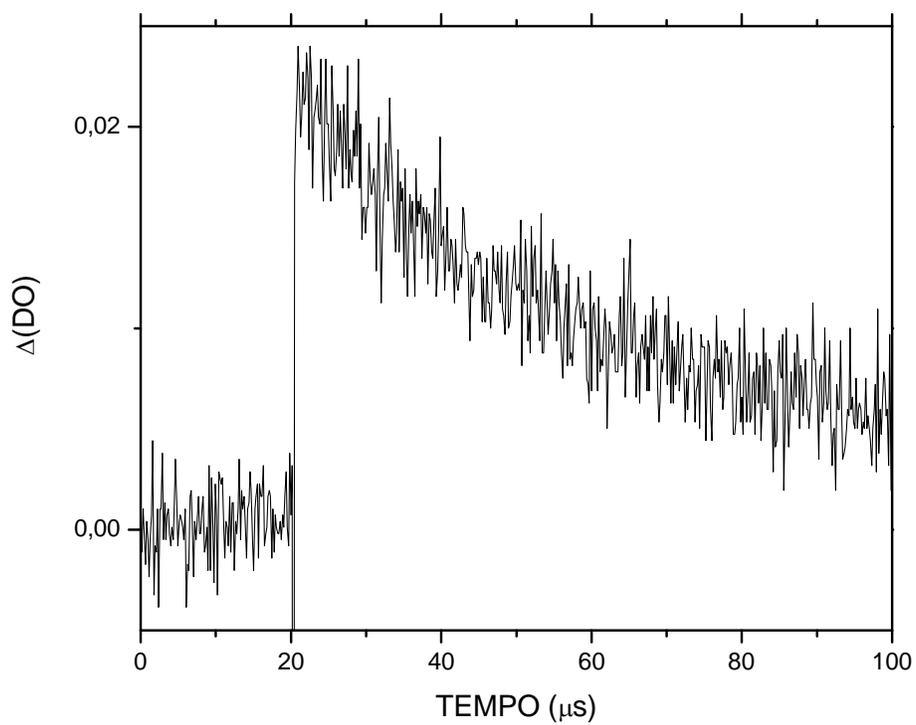


FIGURA 67: Curva de decaimento para 2MeOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.

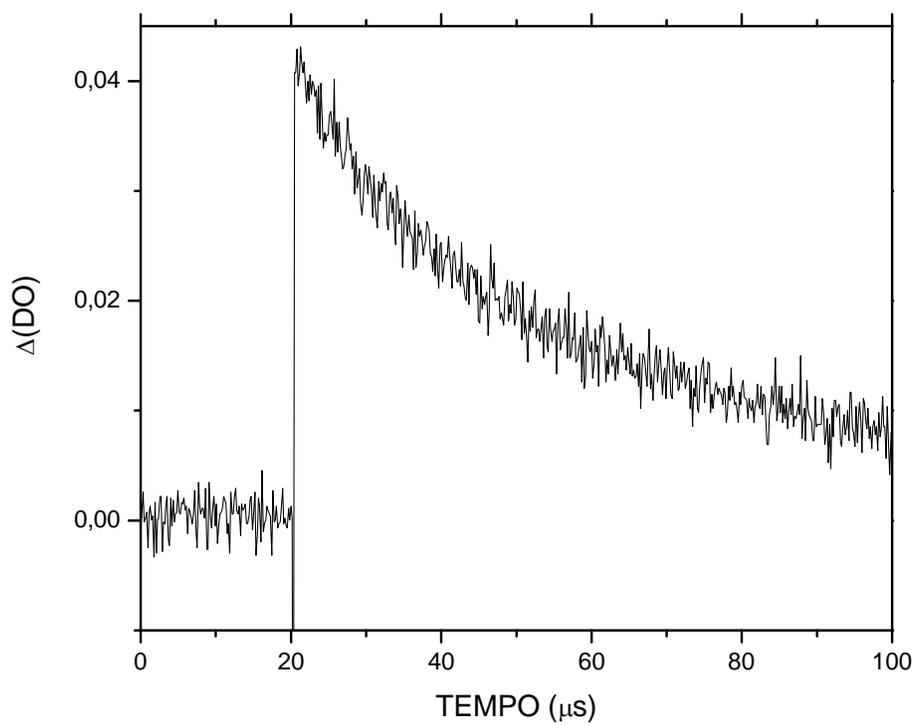


FIGURA 68: Curva de decaimento para 2MeOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.

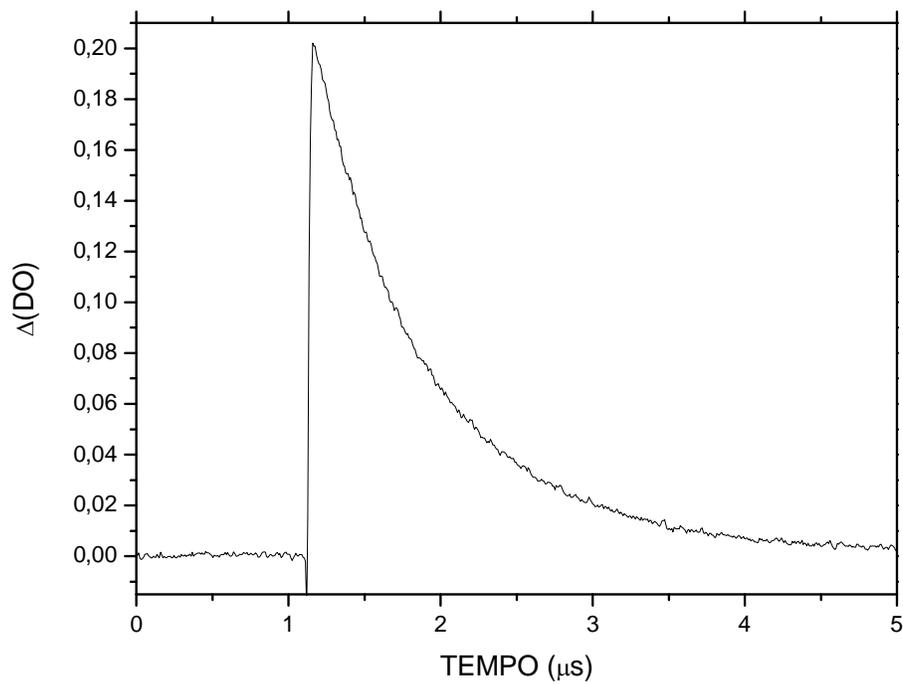


FIGURA 69: Curva de decaimento para 2PrOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.

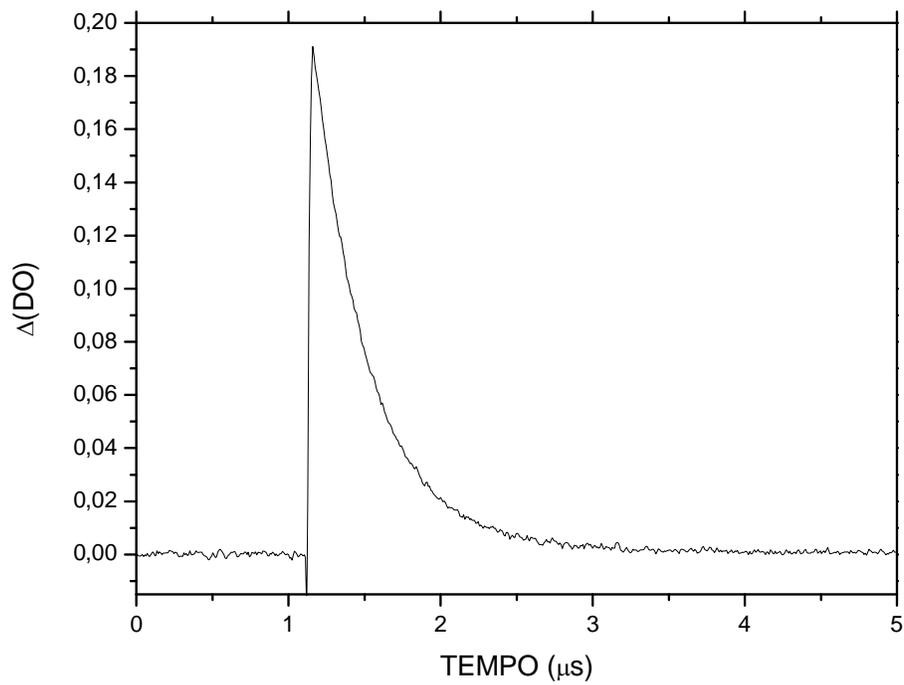


FIGURA 70: Curva de decaimento para 2PrOTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.

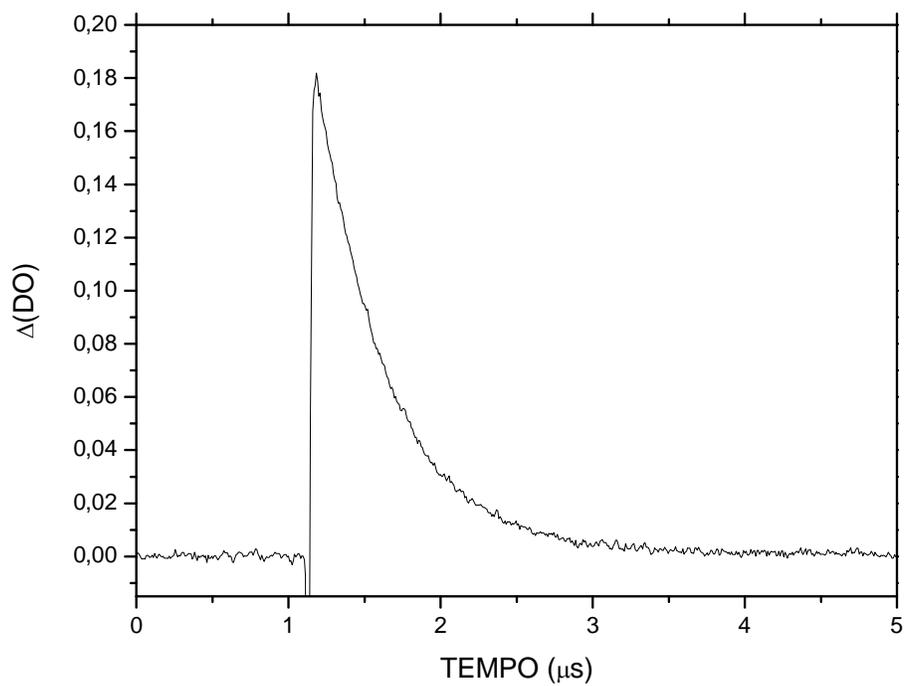


FIGURA 71: Curva de decaimento para 2PrOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.

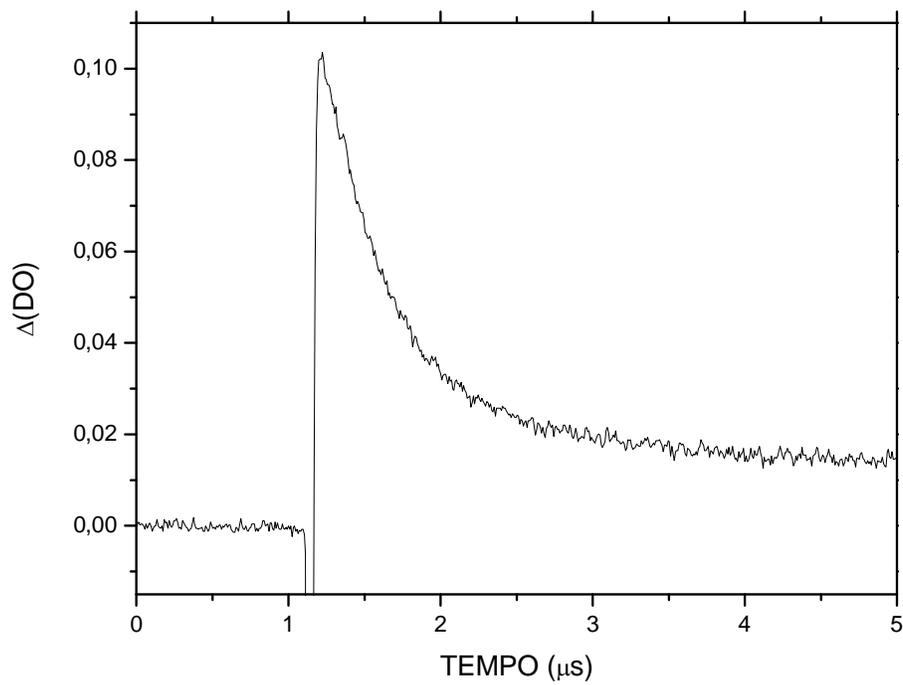


FIGURA 72: Curva de decaimento para 2PrOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 625nm.

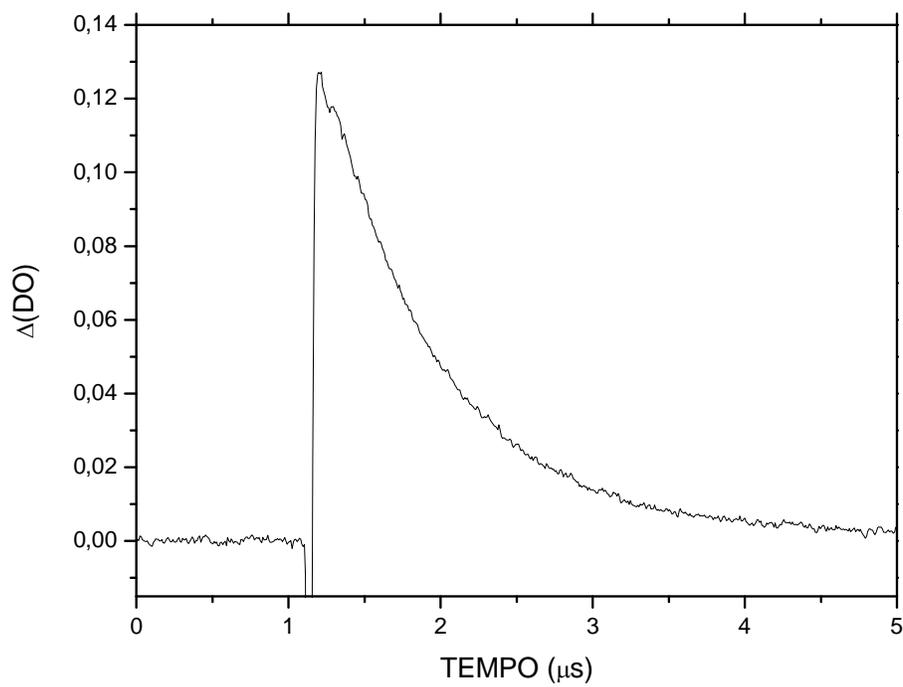


FIGURA 73: Curva de decaimento para 2PrOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.

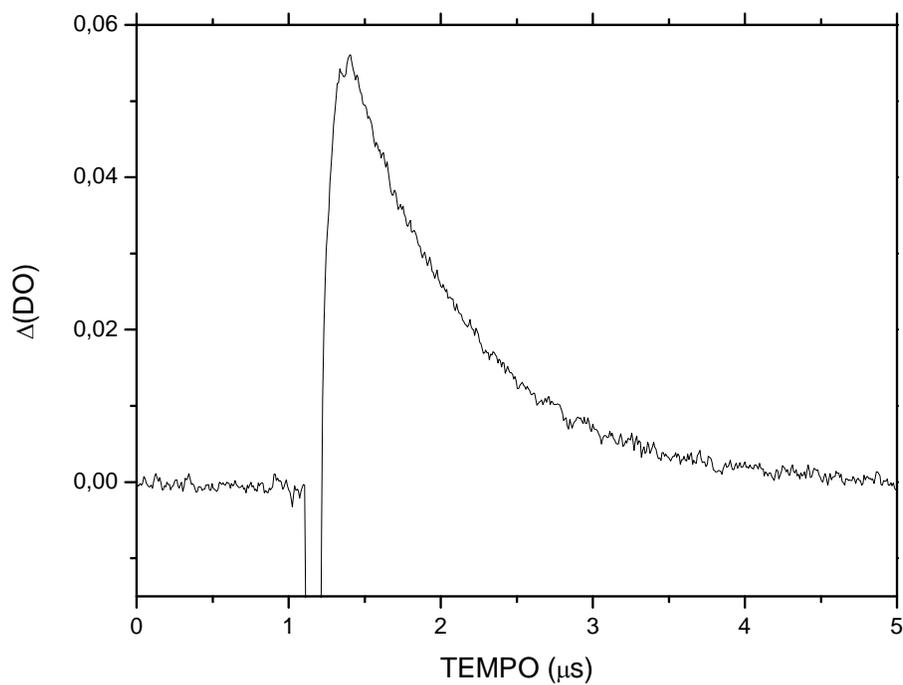


FIGURA 74: Curva de decaimento para 2PrOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.

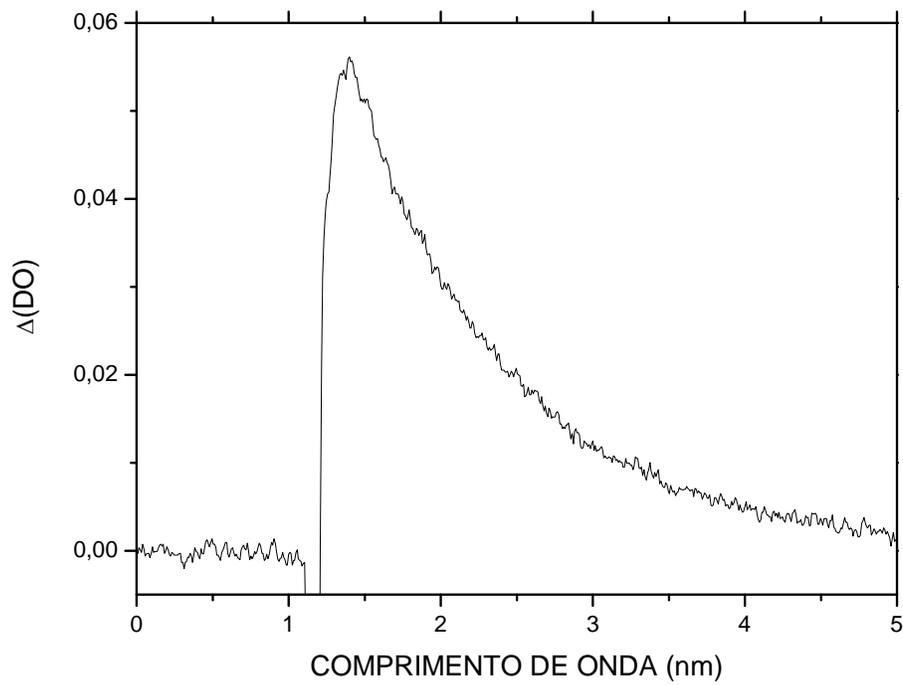


FIGURA 75: Curva de decaimento para 2PrOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.

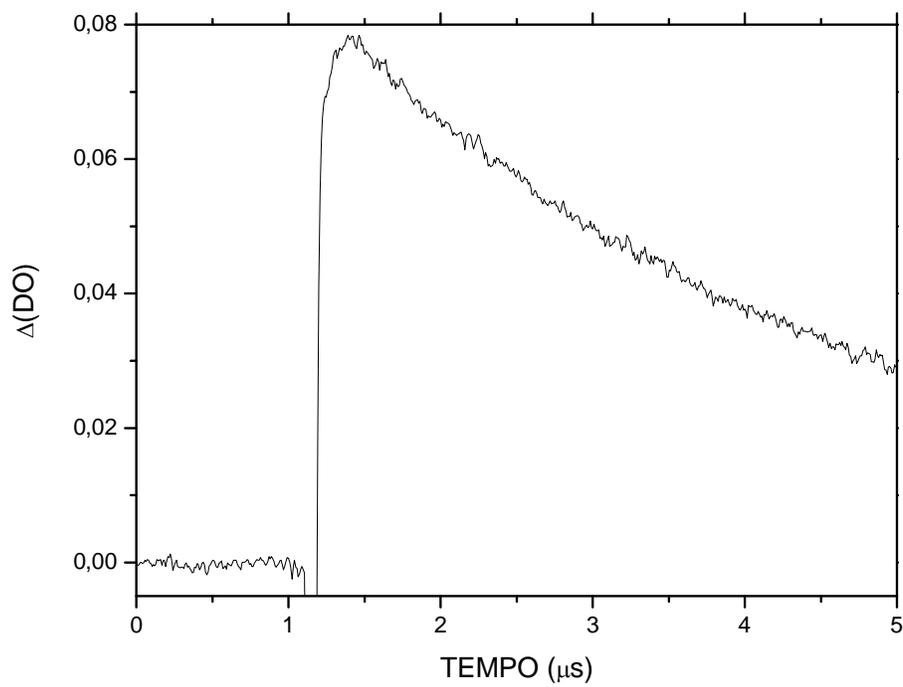


FIGURA 76: Curva de decaimento para 2PrOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.

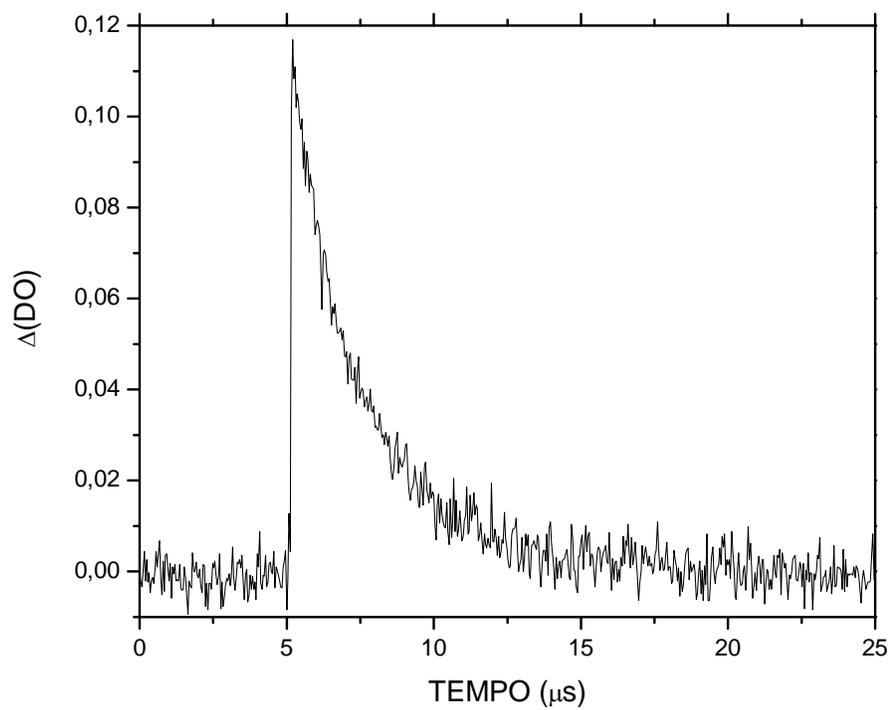


FIGURA 77: Curva de decaimento para 2MeTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.

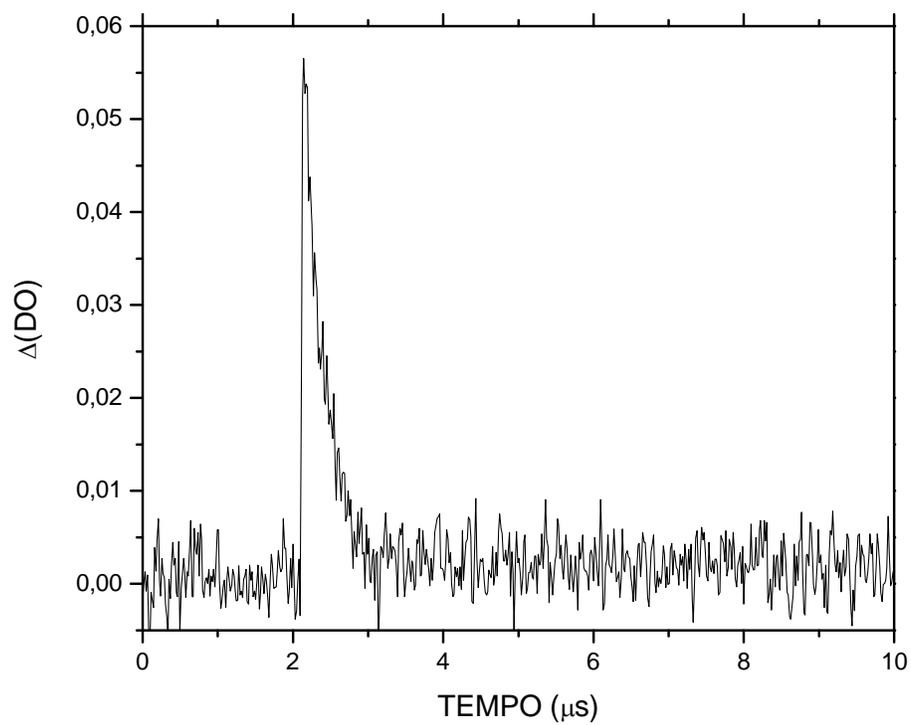


FIGURA 78: Curva de decaimento para 2MeTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.

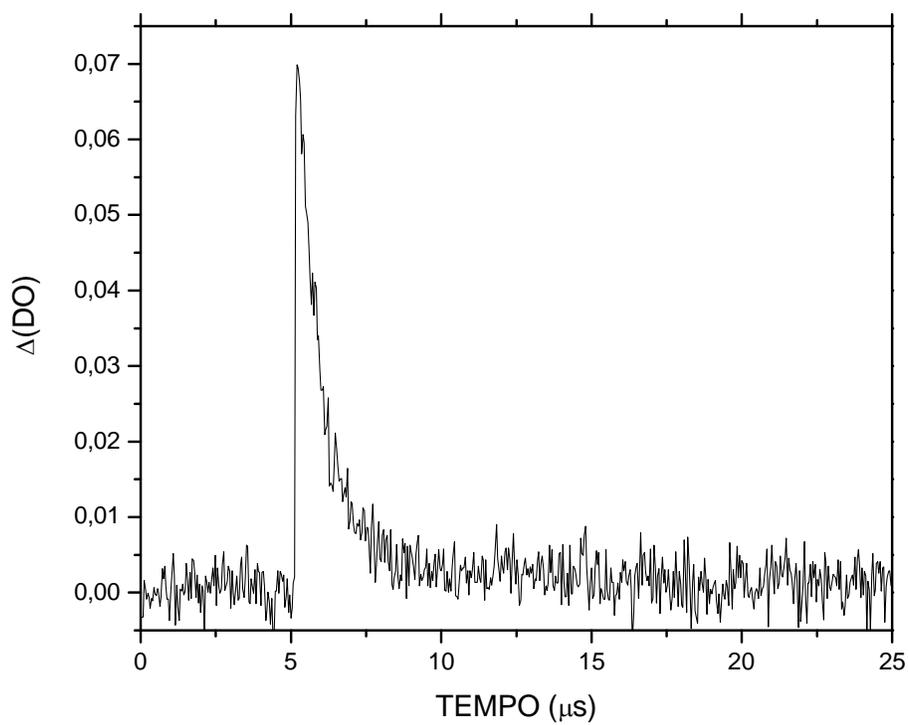


FIGURA 79: Curva de decaimento para 2MeTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.

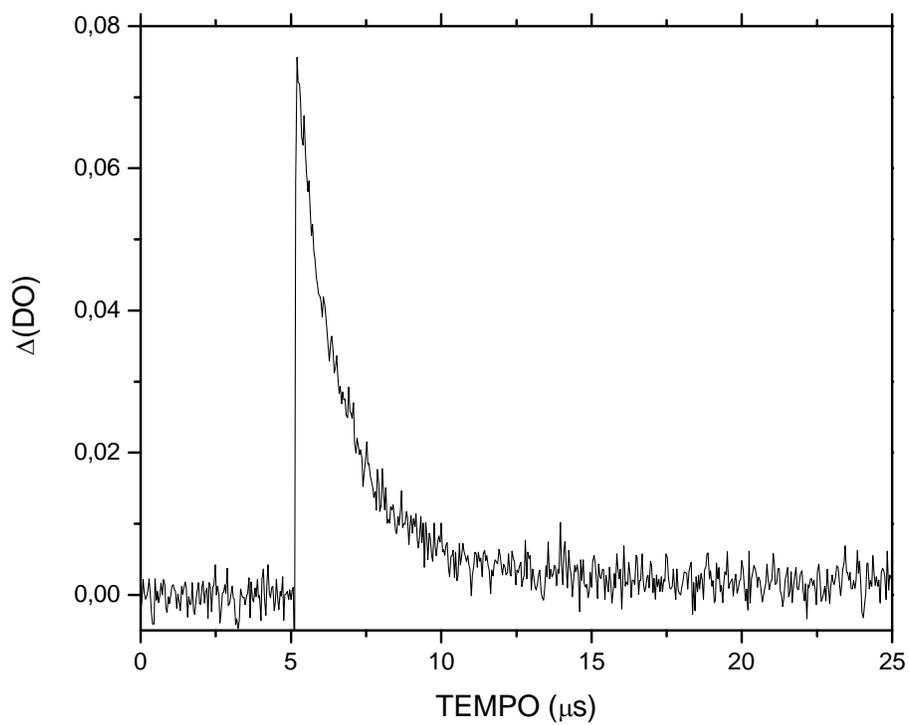


FIGURA 80: Curva de decaimento para 2MeTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.

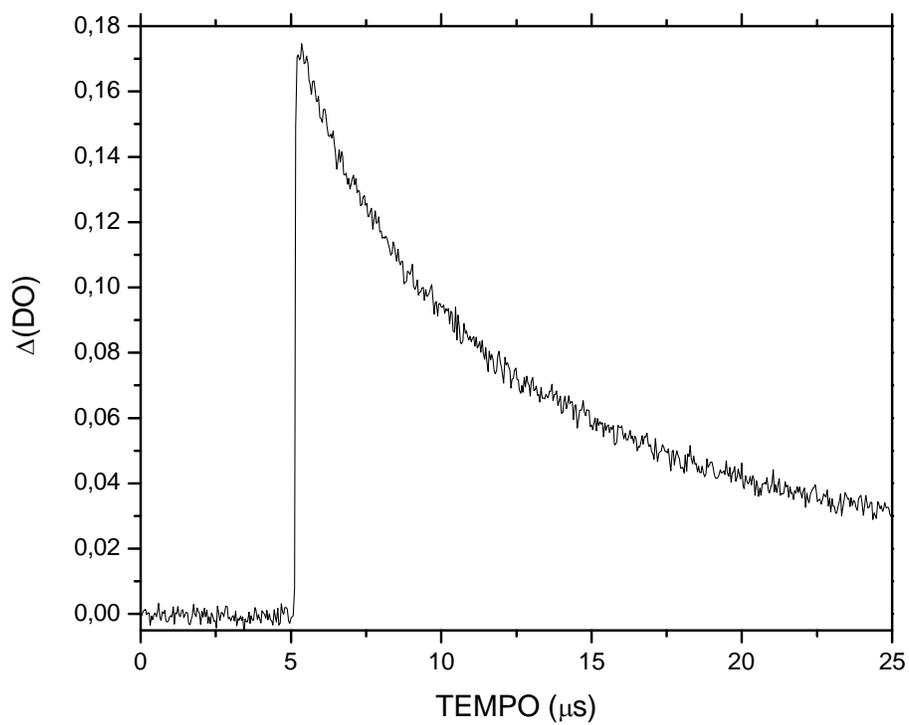


FIGURA 81: Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.

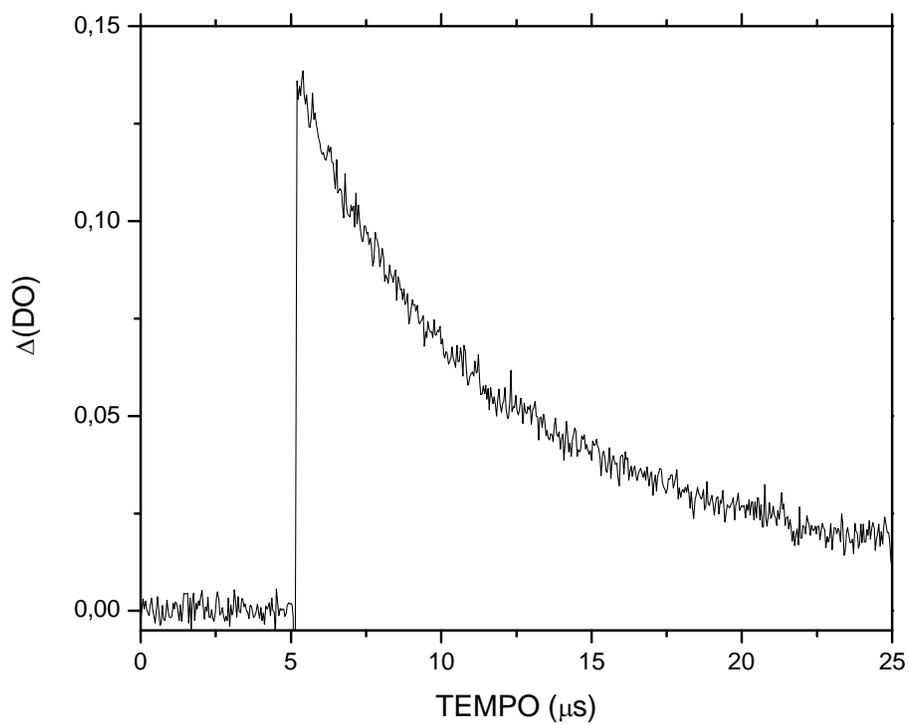


FIGURA 82: Curva de decaimento para 2MeTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.

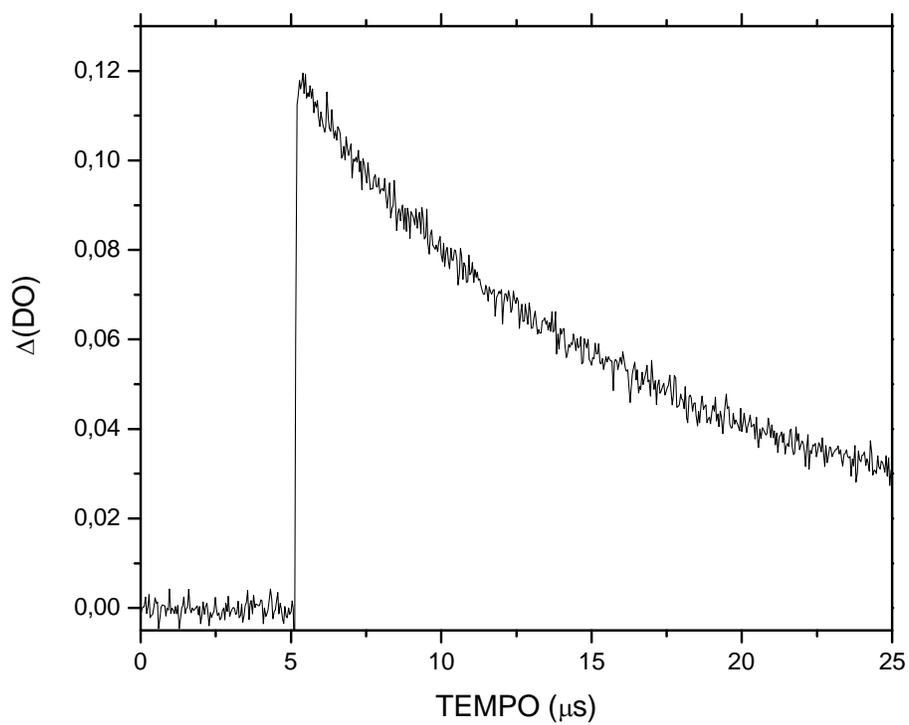


FIGURA 83: Curva de decaimento para 2MeTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.

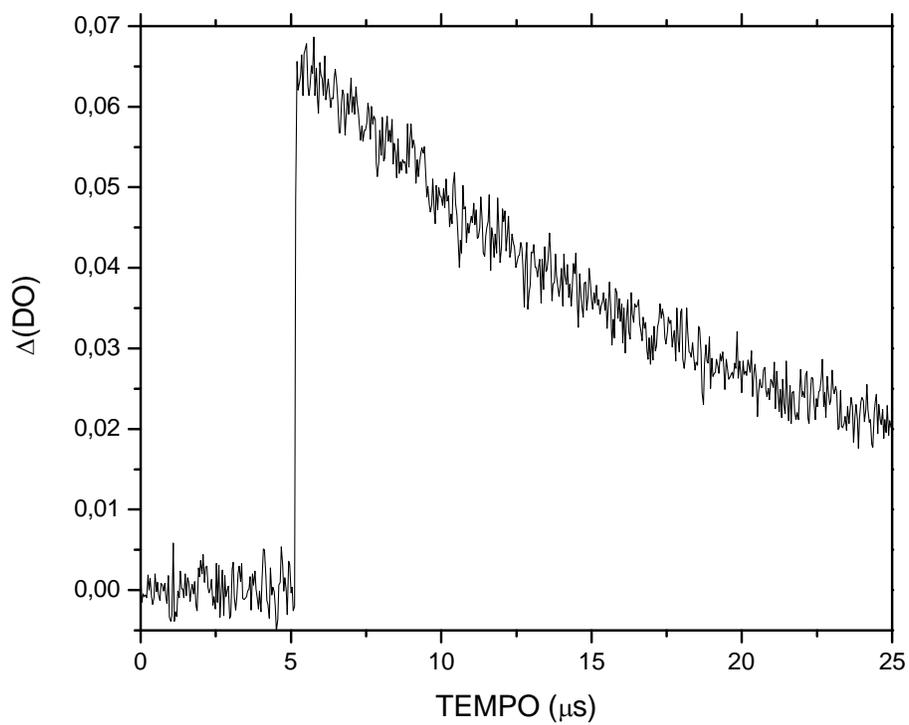


FIGURA 84: Curva de decaimento para 2MeTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.

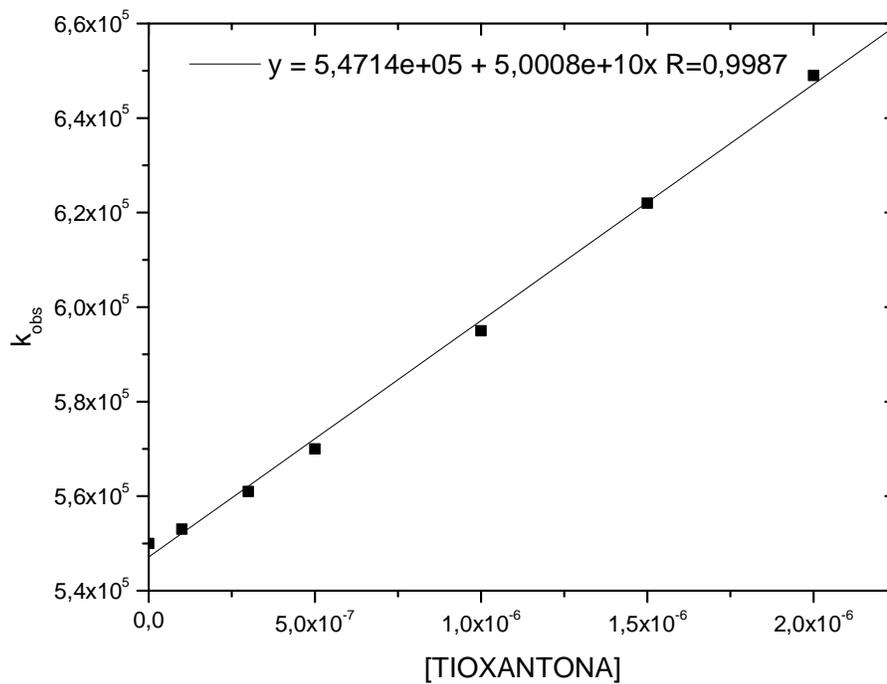


FIGURA 85: Gráfico de Stern Volmer para a auto-supressão de TX em acetonitrila.

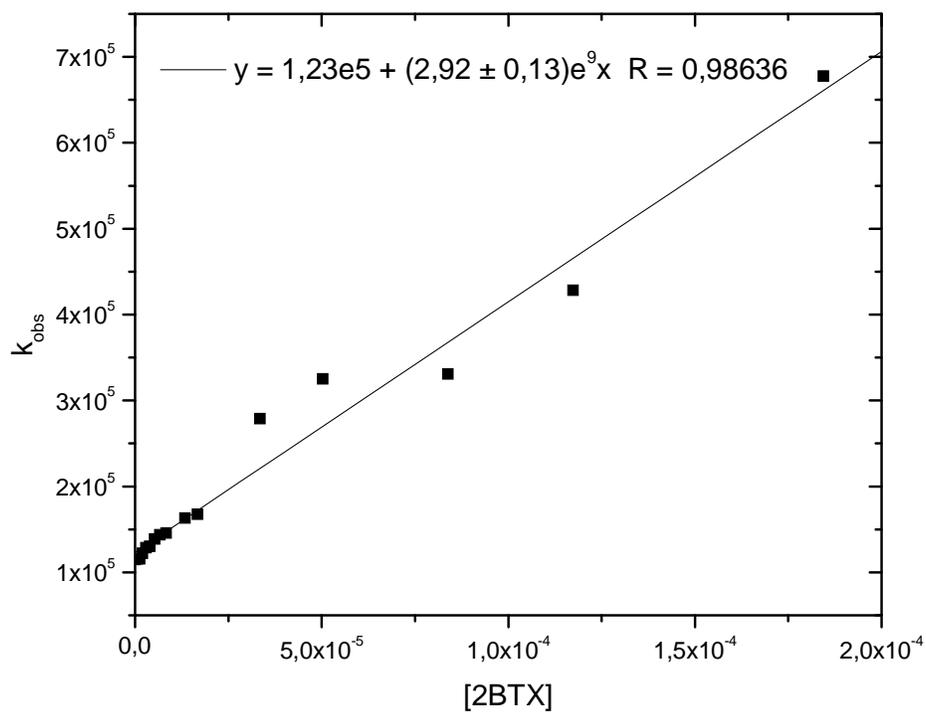


FIGURA 86: Gráfico de Stern Volmer para a auto-supressão de 2BTX em acetonitrila.

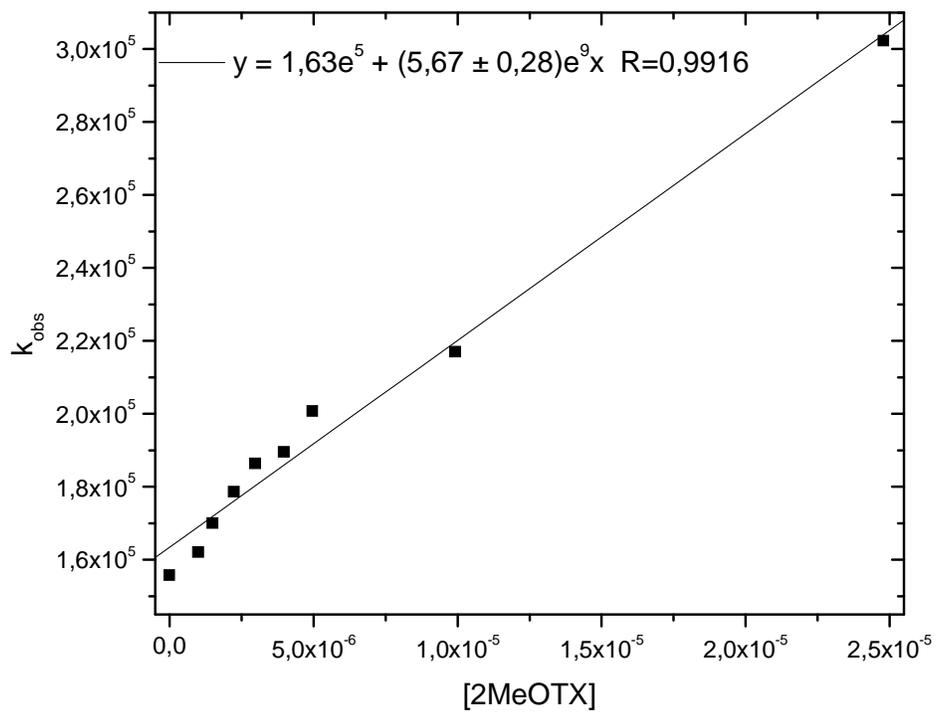


FIGURA 87: Gráfico de Stern Volmer para a auto-supressão de 2MeOTX em acetonitrila.

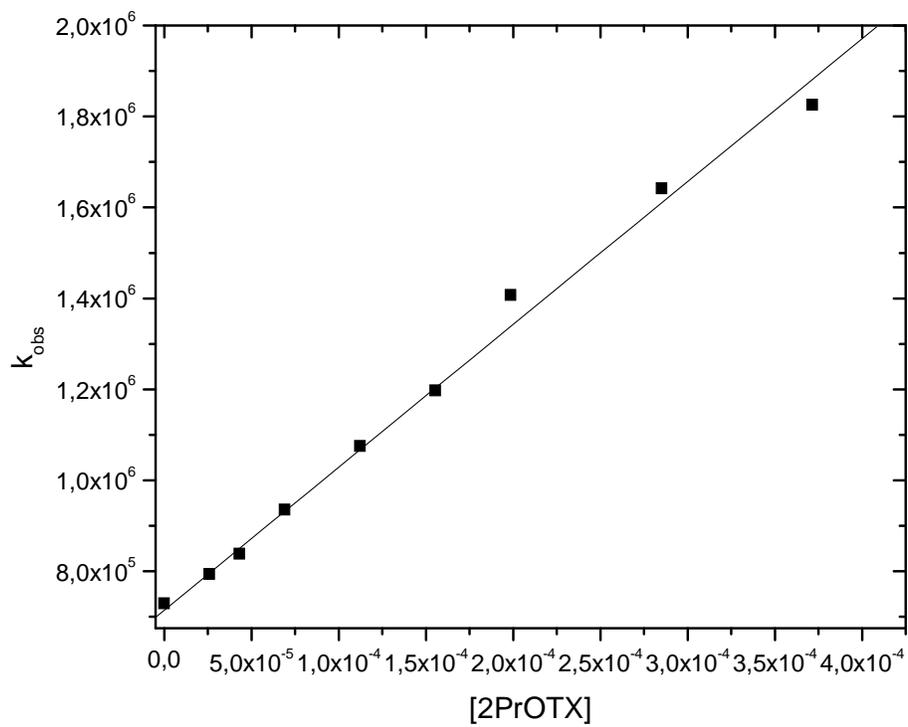


FIGURA 88: Gráfico de Stern Volmer para a auto-supressão de 2PrOTX em acetonitrila.

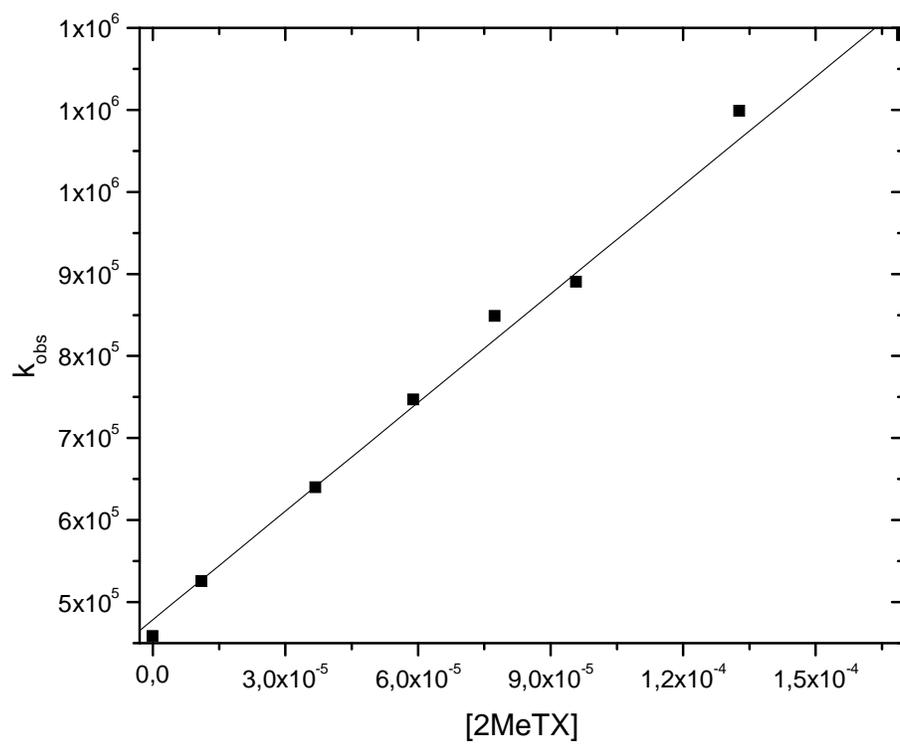


FIGURA 89: Gráfico de Stern Volmer para a auto-supressão de 2MeTX em acetonitrila.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)