**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**mecanismo de supressão
da fluorescência
de antraceno e derivados
por N,N-dimetilanilina,
trifenilfosfina e
tris-(pentafluorofenil)-fosfina**

**maria eunice ribeiro marcondes
tese de doutoramento**

**orientador
dr. richard g. weiss**

**São Paulo
1976**

aos meus pais

agradeço especialmente:

ao Dr. Richard G. Weiss,

pela orientação, interesse constante e amizade

ao Dr. Vicente G. Toscano

pelo apoio, amizade e entusiasmo que sempre
demonstrou por nosso trabalho

agradeço:

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa concedida;

ao Conselho Nacional de Pesquisa e National Academy of Sciences (USA) pela subvenção deste trabalho;

à Raul Cazzoti e Luiz A. Gomiero pela cooperação na obtenção dos espectros de fluorescência;

ao Dr. Frank Quina, Mr. John Winterle e Dr. Angelo Lamola pela obtenção dos tempos de vida;

ao Claudio (apesar das brigas) pela cooperação nas medidas de polarografia;

à Cecília pela ajuda no laboratório;

à Ohara e à Je por tornarem mais claros alguns trechos obscuros;

à minha família e alguns amigos pela paciência comigo nos momentos difíceis.

ABSTRACT

N,N-Dimethylaniline, triphenylphosphine and tris-(pentafluorophenyl)-phosphine were employed as quenchers of the fluorescence of anthracene and ten of its derivatives substituted in the 9- or 9,10-positions. The quenching rate constants, k_q , for the first two quenchers were correlated with reduction potentials and singlet excitation energies of the anthracenes according to the treatments of Weller, Evans and Hammond. The singlets of the electron-poor anthracenes were quenched more efficiently than those of electron-rich anthracenes by both of these quenchers in a process which is found to occur by a charge-transfer mechanism. Singlets of the electron-rich anthracenes are quenched in processes which appear to depend on the nature of the quencher and the solvent. Although charge-transfer is probably a contributing factor in this case, other interactions such as excitation resonance may be of greater importance.

The rate constants for the quenching by tris-(pentafluorophenyl)-phosphine were correlated with oxidation potentials and singlet excitation energies of the anthracenes using the three treatments mentioned above. An inversion in the direction of charge transfer was noted, with the electron-rich anthracenes being quenched more efficiently than the electron-poor ones. Although

anthracene and its methyl derivatives exhibited unique behavior, both electron-rich and electron-poor anthracenes appear to be quenched by the same mechanism, with charge transfer being the most important interaction.

Red-shifted exciplex emissions were observed only with N,N-dimethylaniline as quencher. The quenching by the phosphines is thought to occur via the formation of non-emissive exciplexes.

SUMÁRIO

Foram medidas as constantes de velocidade, k_q , para a supressão da fluorescência de antraceno e dez dos seus derivados (substituídos nas posições 9- ou 9,10-) por N,N-dimetilanilina, trifenilfosfina e tris-(pentafluorofenil)-fosfina. Para os dois primeiros supressores, k_q foi relacionada com os potenciais de redução e energias singlete dos antracenos, de acordo com os tratamentos de Weller, Evans e Hammond. A supressão dos antracenos deficientes de eletrons é mais eficiente que a dos derivados ricos em eletrons e ocorre por transferência de carga para ambos os supressores. A supressão dos antracenos ricos em eletrons ocorre por um processo que parece depender da natureza do supressor e do solvente. Embora a transferência de carga possa ser um fator contribuinte na formação desses excíplexes, outras interações, como a ressonância de excitação, podem ser ainda mais importantes.

Para supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina, k_q foi relacionada com os potenciais de oxidação e as energias singlete dos antracenos e foram desenvolvidos os mesmos tratamentos. Foi verificado que ocorre uma inversão na direção da transferência de carga e os antracenos ricos em eletrons são mais eficientemente suprimidos. Excetuando-se antraceno e seus derivados metílicos, que mostram um comportamento característico, a su-

pressão dos demais antracenos parece ocorrer por um único mecanismo, onde as interações de transferência de carga são predominantes.

Emissões dos exciplexes, deslocadas para o vermelho, só foram observadas com dimetilanilina como supressor. A supressão dos antracenos pelas fosfinas parece envolver a formação de exciplexes não emissivos.

ÍNDICE

Pág.

ABSTRACT	I
SUMÁRIO	III
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Supressão de estados excitados	1
1.1.1 - Processos clássicos	1
1.1.2 - Supressão de fluorescência	2
1.1.3 - Mecanismo de supressão por colisão	2
1.1.4 - Processos não clássicos	5
1.2 - Natureza das interações no exciplex	10
1.2.1 - O mecanismo de Weller	10
1.2.2 - O mecanismo de Evans	24
1.2.3 - O mecanismo de Hammond	26
1.3 - Objetivo deste trabalho	32
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
2.1 - Tempos de vida	38
2.2 - Constantes de supressão	40
2.3 - Potenciais polarográficos	46
2.4 - Energias singlete	48
2.5 - Supressão por dimetilanilina e trifenilfos-	
fina	51
2.5.1 - Aplicação da equação de Hammett	51

2.5.2 - Aplicação do tratamento de Weller e de Evans	56
2.5.3 - Aplicação do tratamento de Hammond	76
2.6 - Fluorescência dos exciplexes	80
2.7 - Supressão por tris-(pentafluorofenil)-fos- fina	86
2.7.1 - Aplicação da equação de Hammett	86
2.7.2 - Aplicação do tratamento de Weller e de Evans	89
2.7.3 - Aplicação do tratamento de Hammond	96
2.8 - Conclusões	99
3. PARTE EXPERIMENTAL	102
3.1 - Geral	102
3.2 - Materiais	103
3.3 - Preparações	105
3.3.1 - Antrona	105
3.3.2 - p-toluenosulfonato de metila	105
3.3.3 - 9-metoxiantraceno	106
3.3.4 - 9,10-dimetoxiantraceno	106
3.3.5 - 9-cloroantraceno	107
3.3.6 - 9-bromoantraceno	108
3.3.7 - <u>tris</u> -(pentafluorofenil)-fosfina	108
3.4 - Supressão da fluorescência e exciplexes	109
3.5 - Irradiação das amostras	120
3.6 - Determinação dos tempos de vida	121

3.7 - Determinação dos potenciais polarográficos...	123
3.7.1 - Potenciais de redução	123
3.7.2 - Potenciais de oxidação	126
4. NOTAS E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

1. INTRODUÇÃO

1.1 - SUPRESSÃO DE ESTADOS EXCITADOS

Estados eletronicamente excitados podem ser suprimidos por transferência de energia para outras moléculas aceptoras de energia, chamadas então, de supressoras. Podem ser formados estados eletrônica ou vibracionalmente excitados na molécula supressora, dependendo dos níveis de energia desses estados relativos aos da molécula doadora. O processo de transferência de energia será favorável se for exotérmico ou termoneutro, isto é, se o estado excitado do supressor for menor ou igual em energia que o do doador. Quando a energia do estado excitado do acceptor for maior que a do doador, as condições para a transferência se tornam desfavoráveis, pois a formação do estado excitado do acceptor vai ser um processo endotérmico.

1.1.1 - Processos clássicos

Processos de transferência de energia onde o estado excitado do supressor cai a um nível mais baixo ou igual ao da molécula suprimida, são conhecidos como processos clássicos.

Nos processos clássicos a energia pode ser transferida por um processo radiativo, chamado de transferência trivial onde o doador emite luz e esta é

reabsorvida pelo acceptor. Outro processo possível é a transferência não radiativa, onde o doador é desativado sem emitir radiação ao mesmo tempo em que o acceptor se torna excitado. A transferência de energia não radiativa pode ocorrer por interação entre as duas espécies tanto a longa distância, isto é, distâncias maiores que a soma dos diâmetros de colisão, como a pequena distância, possibilitando um entrosamento entre as nuvens eletrônicas das duas espécies interagentes. Não é nossa intenção fazer uma revisão destes mecanismos de transferência desde que isto já foi feito recentemente ¹⁻³. Apenas o mecanismo de transferência de energia por colisão será tratado aqui por estar diretamente relacionado com este trabalho.

1.1.2 - Supressão de fluorescência

A supressão de estados excitados singlete emissivos é conhecida como supressão de fluorescência. O processo, nestes casos, pode ser facilmente acompanhado por espectroscopia de emissão, já que a supressão dos estados singlete fluorescentes vai acarretar numa diminuição da intensidade de fluorescência, que pode ser facilmente medida. Este método foi extensivamente empregado neste trabalho.

1.1.3 - Mecanismo de supressão por colisão

Nos sistemas utilizados neste estudo, a supressão de fluorescência ocorre pelo mecanismo de colisão,

pois não existe uma superposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do acceptor e essa superposição é necessária para a ocorrência da transferência trivial ou por ressonância.

Quando o doador no estado excitado e o acceptor no estado fundamental estão suficientemente próximos para que suas nuvens eletrônicas se superponham, os eletrons das duas moléculas na região de superposição serão indistinguíveis. A transferência de energia pode ser representada por um processo onde, com a separação das espécies interagentes, o eletron no estado excitado do doador é transferido para o estado excitado do acceptor e um eletron do estado fundamental do acceptor é transferido para o estado fundamental do doador. É evidente que uma troca verdadeira de eletrons não precisa realmente ocorrer para que se verifique a transferência de energia. Este modelo é usado para facilitar a explicação desse processo.

Uma equação para a constante de velocidade para o processo de colisão foi formulada por Dexter⁴:

$$k_{D^* \rightarrow A} = \frac{2\pi}{\hbar} (K e^{-2R/L}) \int f_D(\bar{\nu}) E_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (1)$$

onde D representa o doador, A o acceptor e o asterisco representa o estado excitado. K é uma quantidade com dimensões de energia, R é a separação entre o doador e o acceptor e L é o valor médio dos raios efetivos dos orbitais para os estados eletrônicos inicial e final do doador e do acceptor. A integral representa a superposição entre o es-

pectro de emissão do doador (f_D) e o de absorção do aceptor (E_a) normalizados, sendo seu valor igual a unidade.

Como esses processos de colisão dependem da proximidade das moléculas interagentes, o limite máximo para a velocidade de transferência é dado pela velocidade de difusão no solvente. Para reações controladas por difusão, valores aproximados para a constante de velocidade podem ser obtidos pela equação de Debye⁵:

$$k_{\text{difusão}} = \frac{8RT}{3000 \eta} \quad (1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{seg}^{-1}) \quad (2)$$

onde η é a viscosidade do solvente em poise, R é a constante dos gases em ergs $\times$ grau⁻¹ $\times$ mol⁻¹ e T , a temperatura absoluta. Note-se que a equação de Debye escrita como na equação (2) pode ser modificada, existindo outras formas de representação (vide infra).

Nos casos de transferência de energia controlada por difusão, esta se verifica em todo encontro que se compõe de colisões múltiplas (o número de colisões depende do tipo e viscosidade do solvente) - entre as moléculas do doador e do aceptor onde uma configuração razoável para a transferência for alcançada.

De acordo com a equação de Debye, a velocidade das reações controladas por difusão é sensível à mudança de viscosidade do solvente uma vez que os solutos vão difundir numa velocidade muito próxima à deste. As velocidades de reação calculadas pela equação de Debye, porém, são apenas valores aproximados pois esta equação está

baseada em viscosidades macroscópicas, podendo não ser válida para processos microscópicos.

1.1.4 - Processos de supressão não clássicos

Os estados excitados de algumas moléculas podem ser suprimidos por outras moléculas cujos estados excitados sejam mais energéticos que os primeiros.

A diferença de energia pode ser tal que uma ativação vibracional do estado excitado do doador não é suficiente para alcançar o estado excitado do supressor. Tais processos são conhecidos como transferência de energia não clássica.

Dentro desse campo, a supressão de fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos vem sendo extensivamente estudada. O problema teve sua origem nos estudos de reações fotossensibilizadas de dienos conjugados, desenvolvidos por Stephenson, Whitten, Vesley e Hammond⁶. Quando as reações eram sensibilizadas por hidrocarbonetos aromáticos, os valores obtidos para os rendimentos quânticos eram discrepantes dos valores esperados. Estudando sistemas como naftaleno (cuja energia do primeiro estado singlete excitado é ca. de 91 kcal/mol) e dienos como piperileno e 1,3-ciclohexadieno, (onde as energias para aquele estado, embora não conhecidas com certeza, são estimadas por volta de 120 kcal/mol⁷), concluíram que os desvios nos valores de rendimento quântico eram devidos a interações entre estados excitados dos hidrocarbonetos e estados fundamentais dos dienos.

Como resultado dessa interação, foi sugerida a formação de um complexo excitado de estequiometria definida, estável no estado excitado e dissociado no estado fundamental⁸. Esse complexo foi denominado "exciplex", nome resultante da associação do termo "excited complex"⁹.

Foi também observado que a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos era suprimida por aminas aromáticas^{10,11,25} e alifáticas^{10,12}. Weller¹¹ observou que na supressão por moléculas tipicamente doadoras de eletrons como anilinas, ocorria o aparecimento de uma banda larga sem estrutura, deslocada cerca de 5000 cm^{-1} para o vermelho em relação à fluorescência do hidrocarboneto aromático. Notou que a intensidade de fluorescência dessa banda aumentava com a concentração do supressor, enquanto que a intensidade de fluorescência do hidrocarboneto aromático diminuía. Essa banda foi atribuída a um complexo de transferência de carga formado no estado excitado.

Mataga e Ezumi¹³ observaram o mesmo tipo de emissão quando estudaram a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos em solventes do tipo N,N-dimetilamina aromática. O efeito foi explicado através da formação de um exciplex emissivo, com caráter de transferência de carga, entre os hidrocarbonetos excitados e as moléculas do solvente.

Olefinas são também capazes de suprimir a fluorescência de hidrocarbonetos aromáticos pela forma-

ção de exciplexes emissivos, conforme mostram os estudos de Taylor¹⁴, onde foram observadas bandas de emissão devidas aos exciplexes formados entre 1-cianonaftaleno e olefinas ou dienos. Recentemente estudos do exciplex α -cianonaftaleno-olefina foram desenvolvidos por Ware, Watt e Holmes¹⁵. Ainda Chandross e Ferguson¹⁶ relataram a formação de exciplexes entre 9,10-dicianoantraceno ou 9-cianoantraceno e vários hidrocarbonetos aromáticos.

Foi também observada a formação de exciplexes intramoleculares em compostos constituídos por um grupo hidrocarboneto aromático e um grupo amino aromático¹⁶ ou alifático¹⁷.

Cineticamente, a supressão de fluorescência através da formação de exciplex pode ser descrita pelo seguinte esquema:

onde:

S: hidrocarboneto aromático

Q: supressor

R: supressor rearranjado e

le 3: estados singlete e triplete respectivamente.

Assumindo que um estado estacionário é alcançado para $[^1S^*]$ tem-se:

$$\frac{d[^1S^*]}{dt} = 0 = I + k_{-1}[SQ^*] - [k_f + k_d + k_{isc} + k_1[Q]][^1S^*] \quad (3)$$

onde I é a intensidade da luz absorvida em einsteins $\times l^{-1} \times \text{seg}^{-1}$ e assumindo que não varia com o tempo.

Na ausência do supressor o valor de I é dado por I_0 :

$$I_0 = (k_f + k_d + k_{isc}) [^1S^*] \quad (4)$$

O rendimento quântico para fluorescência de $^1S^*$ na ausência do supressor é:

$$\phi_0 = \frac{k_f [^1S^*]}{I_0} \quad (5)$$

substituindo-se (4) em (5) chega-se a:

$$\phi_0 = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_{isc}} \quad (6)$$

Na presença do supressor o rendimento quântico:

$$\Phi_Q = \frac{k_f [^1S^*]}{I}$$

vai ser:

$$\Phi_Q = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_{isc} + \left(\frac{k_1 + \sum k_i}{k_{-1} + \sum k_i} \right) [Q]} , \quad (7)$$

substituindo o valor de I dado pela equação (3) e onde $\sum k_i$ representa $(k_2 + k_3 + k_4)$, e ainda assumindo que $[SQ^*]$ tenha atingido um estado estacionário.

A razão entre Φ_O e Φ_Q pelas equações (6) e (7) é:

$$\frac{\Phi_O}{\Phi_Q} = \frac{k_f + k_d + k_{isc} + \frac{k_1 + \sum k_i}{k_{-1} + \sum k_i}}{k_f + k_d + k_{isc}} \quad (8)$$

Desde que o tempo de vida singlete é dado pelo inverso da somatória dos decaimentos unimoleculares desse estado:

$$\tau_S = \frac{1}{k_f + k_d + k_{isc}} ,$$

a equação (8) pode ser reescrita como:

$$\frac{\Phi_O}{\Phi_Q} = 1 + k_q \tau_S [Q] \quad (9)$$

onde

$$k_q = \frac{k_1 + \sum k_i}{k_{-1} + \sum k_i} ,$$

chegando-se assim à equação de Stern-Volmer¹⁹.

1.2 - NATUREZA DAS INTERAÇÕES NO EXCIPLEX

A natureza do exciplex tem sido objeto de muitos estudos, existindo na literatura muita controvérsia a esse respeito. Admite-se que a energia necessária para a formação do exciplex possa ser proveniente de interações do tipo de ressonância de excitação e ressonância de carga:

Alguns autores sustentam que a estabilização se dá predominantemente pela formação de um complexo excitado de transferência de carga do tipo ou de III ou de IV. Outros sustentam que, pelo menos em alguns casos, a ressonância de excitação vai ser co-responsável pela estabilização.

A seguir serão apresentados os diversos mecanismos propostos.

1.2.1 - O Mecanismo de Weller^{20,21}

A supressão de fluorescência de acordo com o modelo proposto por Weller se dá por interações de transferência de carga entre o supressor e o suprimido, formando um exciplex que pode fluorescer ou se separar em íons-radicais:

O processo de formação do exciplex em termos de um esquema simplificado de orbitais moleculares foi mostrado como:

exciplex: $S^{\dot{-}}Q^{\dot{+}}$

$S^{\dot{+}}Q^{\dot{-}}$

a direção da transferência do elétron, analogamente à transferência de elétrons entre átomos, vai ser dada pela relação:

$$(PI + AE)_A > (PI + AE)_D$$

onde PI é o potencial de ionização, AE a afinidade eletrônica e A e D representam o aceptor e o doador de elétrons, respectivamente.

Weller obteve valores altos para as constantes de supressão de hidrocarbonetos aromáticos por N,N-dietilanilina, usando uma equação de Stern-Volmer modificada²¹:

$$\frac{I_q}{I_o} = \frac{\exp(-V_D C \sqrt{I_q/I_o})}{1 + k_1 \tau_o C} \quad (10)$$

onde: I: intensidade de fluorescência

τ_o : tempo de vida médio das moléculas excitadas, na ausência do supressor

C: concentração do supressor

V_D : volume molar da difusão dado por:

$$V_D = 4\pi N' a^2 \sqrt{(D_A + D_D) \tau_o} \quad (11)$$

onde:

N' : número de moléculas por milimol

D_A, D_D : coeficiente de difusão dos reagentes

e a : distância de encontro

A distância de encontro foi calculada fazendo uso também da equação da constante de velocidade para reações controladas por difusão:

$$k_1 = 4\pi N' (D_A + D_D) a \quad (12)$$

Em todos os casos, os valores obtidos para a , foram por volta de $7\text{\AA}$. Estes valores quando comparados com a separação interplanar em excímeros²² e com a separação entre as espécies em complexos de transferência de carga, onde é assumido $a < 3,5\text{\AA}$, indicaram que a supressão pode ocorrer num complexo de encontro tipo $^1S^* \dots Q$ de estrutura menos rígida que a de um complexo do tipo "sandwich" e que os efeitos estéricos se tornam sem importância devido à essa grande distância de separação.

O caráter de transferência de carga dos complexos excitados foi sugerido através de experiências com espectroscopia de flash onde foram identificados o anion-radical e o estado tripleto do hidrocarboneto e o cation-radical da amina supressora²¹. Esses estudos foram feitos em solventes polares e soluções desoxigenadas, com concentração do supressor suficiente para que ocorresse pelo menos 80% de supressão, eliminando, praticamente, a possibilidade de cruzamento intersistema. Dessa maneira, os estados tripletes observados foram provenientes de um processo de decaimento do exciplex.

Foi sugerido que ocorresse no complexo de encontro inicialmente formado, uma transferência de elétrons levando à formação do par de íons parcialmente solvatado:

Este seria o principal processo responsável pela supressão de fluorescência, seguindo-se a dissociação de acordo com:

Esses processos de dissociação dependem principalmente do solvente. Em solventes não polares, experiências de flash mostraram somente a formação de estados tripletes de S, em intensidade quase duas vezes maior que em solventes polares⁹. Estudos mais recentes de fotólise por laser do sistema pireno-N,N dimetilanilina em vários solventes²³, mostraram que a formação de íons é bem pronunciada quando o solvente tem constante dielétrica (ϵ) maior que 10. Para valores de ϵ menores que 5, a formação de íons não foi constatada, apesar de terem sido observadas espécies transitórias com bandas de absorção muito semelhantes às do anion de pireno.

Efeitos de solvente foram também observados na emissão dos exciplexes. Mataga, Okada e Ezumi²⁴ verificaram que o exciplex de pireno-N,N-dimetilanilina apresentava fluorescência em solventes não-polares e esta desaparecia em solventes polares como acetonitrila e etanol, reaparecendo apenas quando se empregava altas concentrações do supressor. Weller *et al*¹¹ também observaram a emissão de exciplexes de antraceno-N,N-dietilanilina em solventes não polares como tolueno. Uma vez que exciplexes

fluorescentes sã eram obtidos em solventes não polares, foi proposta a formação de um complexo de transferência de carga a partir do complexo de encontro:

sendo esse o responsável pela emissão de fluorescência.

Knibbe *et al*²⁵ observaram que o tempo de vida e a intensidade relativa de fluorescência do exciplex diminuíam à medida que a constante dielétrica do solvente (ϵ) aumentava. A diminuição do tempo de vida com o aumento de ϵ foi explicada pela dependência da constante de velocidade para o processo dado pela equação (15), em relação a ϵ :

Esse processo leva à formação do par iônico solvatado proposto anteriormente [vide equação (13)]. O decréscimo da intensidade relativa da fluorescência do exciplex com o aumento de ϵ , foi explicado pela diminuição da probabilidade de formação de (S^-Q^+) , dada pela relação entre as constantes de velocidade para os processos (13) e (14):

$$\gamma = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_q}$$

A probabilidade de formação do par iônico, γ , decresce com o aumento de ϵ já que k_q aumenta conforme ϵ cresce e k_{CT} é independente de ϵ .

Mataga, Okada e Yamamoto²⁶ também verificaram que o rendimento quântico da fluorescência do exciplex pireno-N,N-dietilanilina diminuía com o aumento da constante dielétrica do solvente. Sugeriram que a probabilidade de transição sem radiação aumentava com o aumento de ϵ e que uma mudança na estrutura eletrônica do exciplex ocorria quando se passava de solventes menos polares para mais polares.

Beens, Knibbe e Weller²⁷ comprovaram o caráter polar desses exciplexes através do estudo do deslocamento do máximo da fluorescência do exciplex em solventes de diferentes polaridades, onde observaram um deslocamento para o vermelho com o aumento de ϵ . A avaliação dessas experiências é feita através de um gráfico da diferença entre os máximos de absorção e de fluorescência contra uma função de ϵ e n , o índice de refração do solvente²⁸:

$$(f-f') = \frac{(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} - \frac{(n^2-1)}{2n^2+1}$$

Como os espectros de absorção dos exciplexes não são observáveis, dados referentes aos momentos dipolares foram obtidos pela aplicação da equação:

$$\bar{\nu}_{CT}^{max} = \bar{\nu}_{CT}(0) - \frac{2\mu_{CT}^2}{hca^3} \left[\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - \frac{1}{2} \frac{(n^2-1)}{2n^2+1} \right] \quad (16)$$

onde: μ_{CT} é o momento dipolar do exciplex, h é a constante de Plank, c é a velocidade da luz e a é a distância entre

os dois componentes no exciplex. Com exceção de μ e a , todas as grandezas na equação (16) são conhecidas. Pelo gráfico de $\bar{\nu}_{CT}^{max}$ versus $(f'-f)$ foram obtidos valores de μ_{CT}^2/hca^3 para vários exciplexes. Assumindo $a = 5\text{\AA}$, os momentos dipolares encontrados variaram entre 10 Debye, para o exciplex de antraceno-dietilanilina, e 13,5 Debye para o exciplex de bifenil-dietilanilina, valores bastante grandes, confirmando a natureza de transferência de carga nesses exciplexes.

Kuzmin e Guseva¹² obtiveram para o exciplex de naftaleno-trietilamina um momento dipolar igual a 11D ($a = 4,5\text{\AA}$), sendo que o valor calculado para a transferência completa de um eletrão da amina para o naftaleno é igual a 16,8D ($a = 3,5\text{\AA}$).

Mais recentemente Mataga *et al*²⁹ fizeram medidas de momentos dipolares para exciplexes intramoleculares do tipo: antraceno- $[(9)\text{-CH}_2)_n\text{-p-N,N-dimetilanilina}$. Para $n = 0, 1, 2, 3$ obtiveram os valores: 18 ($a = 5\text{\AA}$), 27 ($a = 6\text{\AA}$), 25 ($a = 6\text{\AA}$) e 15D ($a = 5,5\text{\AA}$). O cálculo do momento dipolar para $n=1$ assumindo a transferência completa de um eletrão do grupo dimetilanilina para o grupo antraceno, forneceu um valor de 27,3D, concordante com o encontrado experimentalmente.

Ainda, a natureza da interação de transferência de carga nos exciplexes de hidrocarbonetos aromáticos-aminas foi demonstrada por Knibbe *et al*³⁰. Os autores obtiveram uma relação aproximadamente linear entre

os máximos de emissão dos exciplexes e o potencial de redução das moléculas aceptoras de eletrons, na supressão de vinte e seis hidrocarbonetos aromáticos por N,N-dietilanilina.

Weller *et al*²¹ propuseram um esquema de reação englobando os mecanismos sugeridos em solventes polares e não polares [vide equações (13), (14) e (15)].

Segundo Birks⁹, entretanto, é mais realístico se descrever o processo em termos de um único produto formado a partir do complexo de encontro e cuja natureza variaria de (S^-Q^+) a $(S^- \dots Q^+)$, conforme se aumenta a polaridade do solvente.

Uma expressão foi desenvolvida para o cálculo da variação de energia livre na formação de um exciplex de transferência de carga^{20,21}:

$$\Delta G \approx - {}^1\Delta E_A + PI_D - AE_A - C, \quad (18a)$$

quando a molécula excitada é o aceptor de eletrons e:

$$\Delta G \approx - {}^1\Delta E_D + PI_D - AE_A - C \quad (18b)$$

nos casos em que a molécula excitada é o doador de elétrons. ${}^1\Delta E_A$ e ${}^1\Delta E_D$ representam as energias singlete da molécula

excitada aceptora e doadora, respectivamente; C é a energia coulômbica ganha devido a aproximação de A^- e D^+ do infinito a uma determinada distância de interação. As afinidades eletrônicas podem ser estimadas a partir de potenciais polarográficos, $\epsilon(A_S^-/A_S)$, pela equação:

$$AE_A = \epsilon(A_S^- / A_S) + \Delta G_{sg} + \text{constante} \quad (19)$$

onde ΔG_{sg} é a variação de energia livre para o processo:

Para uma série de moléculas excitadas aceptoras, um doador constante, um mesmo solvente e uma distância de interação constante, a equação (18a) foi reescrita por Soloman, Steel e Weller³¹, empregando potenciais polarográficos [equação (19)]:

$$\Delta G = \text{constante} - \left[{}^1\Delta E_A + \epsilon(A_S^-/A_S) \right] \quad (20a)$$

As constantes de supressão de vários naftalenos por quadriciclono foram relacionadas com esta equação através do gráfico de $\log k_q$ contra $\left[{}^1\Delta E_A + \epsilon(A_S^-/A_S) \right]$. Os autores encontraram uma correlação, concluindo que a estabilização do exciplex era predominantemente devida a transferência de carga.

Eles sugeriram também que a isomerização de quadriciclono a norbornadieno, observada nesses processos, era devida a que o cátion-radical do quadriciclono envolvido no exciplex, poderia, ao receber de vol-

ta um eletrôn no decaimento do exciplex, formar tanto quadriciclêno como norbornadiêno.

Uma equação do tipo de (20a) pode ser escrita para a supressão de uma série de moléculas doadoras de eletrons, relacionando-se o potencial de ionização com potenciais polarográficos de oxidação³².

$$\Delta G = \text{constante} - \left[{}^1\Delta E_D + \epsilon (D_S^+/D_S) \right] \quad (20b)$$

Davidson³³, em experiências de irradiação de hidrocarbonetos aromáticos na presença de aminas terciárias aromáticas, obteve resultados que puderam ser explicados segundo o esquema proposto por Weller (vide equação 17). A irradiação de antraceno e acenaftileno na presença de N,N-dimetilanilina em acetonitrila, levou à formação de produtos de fotoredução. Em benzeno ocorria ainda a formação de fotodímeros e no caso de acenaftileno, eram obtidos os fotodímeros cis e trans, que se formam do estado singlete e triplete, respectivamente. Davidson interpretou esses resultados através da formação de ions-radicais em solventes polares, que levariam aos produtos de redução. Em solventes menos polares ocorreria a formação do complexo de transferência de carga excitado, cujo decaimento levaria à obtenção de fotoprodutos e de estados tripletes do hidrocarboneto aromático que poderiam fotodimerizar. Em benzeno, as fotodimerizações através de estados singlete são causadas pela supressão parcial desses estados, que pode ser observada pela emissão de fluorescência dessas soluções.

Pac e Sakurai³⁴ obtiveram resultados semelhantes aos de Davidson, na irradiação de antraceno na presença de amins aromáticas. Os resultados foram interpretados através de diferentes processos de decaimento do exciplex de transferência de carga. Em benzeno o exciplex decairia para os estados fundamentais das moléculas e em acetonitrila o decaimento levaria ao par iônico que se dissociaria em ions radicais.

Rehm e Weller²⁰ desenvolveram um modelo cinético mais detalhado que aplicaram a uma série de processos de transferência de carga.

O seguinte esquema foi proposto para a supressão de fluorescência:

k_{12} e k_{21} são constantes para processos de difusão e k_{30} engloba todos os processos de desativação do par ion-radical.

Rehm e Weller obtiveram uma expressão para a constante de supressão, k_q , derivada a partir da aproximação do estado estacionário para os intermediários envolvidos:

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} + \frac{k_{21}}{k_{30}} \cdot \frac{1}{K_{23}}} \quad (22)$$

onde:

$$K_{23} = \frac{k_{23}}{k_{32}} = \exp \left(\frac{-\Delta G_{23}}{RT} \right) \quad (23)$$

ΔG_{23} representa a variação da energia livre no processo de transferência do eletrôn do complexo de encontro ao par iônico e pode ser calculada segundo a expressão:

$$\Delta G_{23} = 23,06 \left[\epsilon (D^+/D) - \epsilon (A^-/A) - \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon a} \right] - {}^1\Delta E \quad (24)$$

onde ${}^1\Delta E$ é a energia singlete da molécula excitada.

Foi assumido que os processos de transferência de eletrôn representados por k_{23} , k_{32} e k_{30} (vide equação 21) ocorrem pelo mesmo tipo de mecanismo. Os valores das constantes são dados por:

$$k_{ij} = k_0 \exp \left(\frac{-\Delta G_{ij}^\ddagger}{RT} \right) \quad (25)$$

onde $\Delta G_{ij}^\ddagger$ é a energia livre de ativação e k_0 um fator de frequência, calculado assumindo que ΔG_{30} tem um valor muito grande, de maneira que $\Delta G_{30}^\ddagger$ se torna muito próximo de zero e, pela equação (25), $k_{30} \sim k_0$.

As equações (23) e (25) para $ij = 23$ foram substituídas na equação 22, obtendo-se:

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{30}} \left[\exp \left(\frac{\Delta G_{23}^\ddagger}{RT} \right) + \exp \left(\frac{\Delta G_{23}}{RT} \right) \right]} \quad (26a)$$

O valor de k_{12} foi calculado pela equação (12) e k_{21} pode ser escrito como:

$$k_{21} = \frac{k_{12}}{\Delta V}, \quad \Delta V = \frac{4}{3} \pi N' a^3$$

Pelo cálculo dessas constantes em acetonitrila e substituição dos valores na equação (26a), chegou-se a:

$$k_q = \frac{2,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}}{1 + 0,25 \left[\exp \left(\frac{\Delta G_{23}^\ddagger}{RT} \right) + \exp \left(\frac{\Delta G_{23}}{RT} \right) \right]} \quad (26b)$$

para todos os processos de supressão de fluorescência por transferência de eletrôn em acetonitrila. O valor de $G_{23}^\ddagger$ é dado por uma equação empírica, escolhida para que a equação (26b) se ajustasse aos dados experimentais:

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \left[\left(\frac{\Delta G_{23}}{2} \right)^2 + (2,4 \text{ kcal/mol})^2 \right] + \frac{\Delta G_{23}}{2} \quad (27)$$

Segundo Rehm e Weller, as reações que se processam por mecanismos de transferência de eletrôn vão apresentar valores experimentais de k_q concordantes com os calculados pela equação (26b) dentro de um fator menor que dois.

1.2.2 - O mecanismo de Evans³⁵

O mecanismo de Evans introduz o conceito de "par por proximidade"; este é formado pelo contato inicial entre o estado excitado a ser suprimido e o supressor, seguindo-se então, a reação de supressão com a formação irreversível do par iônico. O processo é descrito pelo seguinte esquema:

onde k_{dif} é a constante de velocidade de difusão de $^1S^*$ e Q para formar o "par por proximidade", k_{-q} é a constante de difusão para fora da cavidade do solvente e k_R é a constante de velocidade para o processo irreversível de supressão.

A equação de Stern-Volmer para o modelo de Evans é dada por:

$$\frac{\phi_0}{\phi_Q} = 1 + k_q' \tau_f [Q]$$

onde

$$k_q' = \frac{k_{dif} k_R}{k_{-q} + k_R}$$

como k_q' pode ser medida e k_{dif} pode ser calculada, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{k_R}{k_{-q}} = \frac{k_q'}{(k_{dif} - k_q')}$$

e:

$$\ln(k_R/k_{-q}) = \ln(k'_q/(k_{dif}-k'_q)) \propto \Delta G^\ddagger \quad (29)$$

onde $\Delta G^\ddagger$ é a energia livre de ativação para a reação de transferência de eletrôn.

Para uma mesma molécula excitada acceptora e uma série de supressores doadores de eletrons, tem-se:

$$\Delta G \propto PI_D + \text{constante}$$

e no caso contrário, onde a molécula excitada é doadora e os supressores são acceptores:

$$\Delta G \propto AE_A + \text{constante}$$

Evans testou seu mecanismo aplicando a relação (29) a dados da literatura. A viabilidade de suas hipóteses foi indicada pela reta obtida do gráfico de $\ln(k'_q/k_{dif}-k'_q)$ versus PI , para a supressão da fluorescência de acridina por aminas, processo este tido como transferência de carga do supressor para a molécula excitada. Fazendo o mesmo tratamento para a supressão da fluorescência de naftalenos por dienos, incluindo quadricicleno e norbornadieno, obteve uma correlação linear razoável sem considerar estes dois compostos que, segundo Solomon, Steel e Weller³¹, suprimem a fluorescência do naftaleno por transferência de carga. Evans concluiu que embora a supressão de todos os hidrocarbonetos ocorra por um mecanismo de transferência de carga, outros efeitos devem estar envolvidos.

Basicamente, a diferença entre os modelos de Weller e de Evans está no tratamento dado para a etapa de transferência de eletrôn. Enquanto, Weller a considera um equilíbrio, Evans a considera um processo irreversível.

1.2.3 - O mecanismo de Hammond ^{36,37}

A supressão da fluorescência de moléculas aromáticas, segundo o modelo de Hammond, ocorre pela formação de um exciplex representado pelas estruturas de ressonância:

Dependendo da natureza de S e Q, uma das formas pode ser predominante sobre as outras. Segundo o autor, o exciplex sofre um rápido decaimento a estados eletrônicos fundamentais vibracionalmente excitados do suprimido e do supressor. O seguinte mecanismo foi proposto³⁶:

A hipótese da excitação vibracional do supressor pela conversão interna do exciplex, está baseada na possível participação do supressor no decaimento do exciplex, que é muito mais rápido que o decaimento de S^* sózi-

nho. Também a favor desta hipótese, estão mudanças químicas no supressor observadas em alguns destes processos.

Assim, Cooke e Hammond³⁸ explicaram a fotorracemização de sulfóxidos sensibilizada por naftale no pelo decaimento sem radiação do exciplex formado entre as duas espécies. McCall *et al*³⁹, estudando a supressão da fluorescência de moléculas aromáticas por metilcloroacetato, observaram a formação de (2,5-dimetoxifenil)-acetato de metila, quando a molécula aromática era 1,4-dimetoxibenzeno. O fato foi explicado em termos do envolvimento da ligação carbono-cloro do supressor na conversão interna do exciplex, o que possibilitaria o rompimento desta ligação, levando a formação de produtos.

Ainda, Murov e Hammond⁸ verificaram que na supressão da fluorescência de moléculas aromáticas por quadriciclono e norbornadieno, ocorria a isomerização do quadriciclono para norbornadieno. Quando o supressor era norbornadieno, a isomerização não ocorria. Tal fato foi explicado em termos da maior estabilidade do norbornadieno, o que exigiria uma maior energia para alcançar o estado de transição da reação térmica.

São conhecidos muitos outros exemplos de exciplexes que sofrem reações químicas por processos de decaimento⁴⁰⁻⁴².

Seguindo o tratamento de Hammond [equação (31) e (32)], a constante de velocidade para a supressão de fluorescência é dada por:

$$k_q = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (33)$$

Dependendo da relação entre as constantes, esta expressão pode assumir outras formas. Assim, se k_2 é muito maior que k_{-1} a equação (33) se reduz a:

$$k_q \approx k_1 \quad (34)$$

isto é, k_q é governada pelos fatores que governam k_1 . Segundo Hammond, este caso é aplicado ao mecanismo de Evans ou Weller, onde os efeitos de transferência de carga em k_q podem ser atribuídos à variações correspondentes em k_1 .

Por outro lado, se k_2 é muito menor que k_{-1} a equação (33) é reescrita como:

$$k_q = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2, \quad (35)$$

sendo a velocidade de supressão dependente da estabilidade do exciplex, medida por K_1 , e da velocidade do decaimento não radiativo, dada por k_2 .

Do mecanismo de Hammond emerge ainda uma correlação entre as energias dos estados excitados singlete e as constantes de supressão, pois a ressonância de excitação [equação (30)] deve contribuir para a estabilização do exciplex e para as interações eletrônicas envolvidas na conversão interna [equação (32)].

Labianca, Taylor e Hammond³⁶ aplicaram a equação de Weller [equação (18)] em casos de supressão

passíveis de ocorrer segundo as equações (34) e (35). Assim, se a supressão ocorre por interações de transferência de carga num processo governado por k_1 , tem-se:

$$\ln k_q \approx \ln k_1 \propto {}^1\Delta E_A - PI_D + AE_A + \text{constante} \quad (36)$$

Para processos segundo a equação (35), deve-se acrescentar um termo referente a k_2 :

$$\ln k_q \propto {}^1\Delta E_A - PI_D + AE_A + \ln k_2 + \text{constante} \quad (37)$$

Essas equações foram expressas em forma de proporção levando em conta que a interação por transferência de carga é apenas um dos modos de interação.

Pela equação (37) uma relação linear entre $\ln k_q$ e ${}^1\Delta E_A + AE_A$, para uma série de moléculas excitadas aceptoras de eletrons e um mesmo supressor doador, só aparecerá se k_2 se mantiver relativamente constante. O mesmo ocorre com a relação entre $\ln k_q$ e PI_D , para uma série de supressores e uma mesma molécula excitada aceptoras de eletrons. De fato, os autores³⁶ encontraram no caso da supressão da fluorescência de dimetilnaftalenos por dienos, uma correlação linear entre $\log k_q$ e o potencial de ionização adiabático dos dienos. Obtiveram também uma correlação entre $\log k_q$ e ${}^1\Delta E_A$. Aplicaram ainda a equação (20a) para uma série de moléculas excitadas e vários supressores, observando em muitos casos uma inversão na reatividade.

Os autores não chegaram a conclusões de finitivas acerca do mecanismo envolvido nessses processos, encontrando também uma correlação quando o modelo de ressonância de excitação foi usado. Puderam concluir que existe apenas uma tendência geral para o aumento da sensibilidade à supressão, à medida que a afinidade eletrônica da molécula suprimida se torna mais favorável.

Taylor e Hammond⁴³ continuando o estudo de supressão de naftalenos por dienos, fizeram determinações de k_q em solventes de diferentes polaridades. O efeito obtido no caso de naftaleno suprimido por cis e trans-piperileno foi um aumento de aproximadamente duas vezes em k_q quando o solvente mudava de hexano ($\epsilon = 1,9$) para acetonitrila ($\epsilon = 38,8$). Esse efeito é consideravelmente menor do que o observado na supressão da fluorescência por aminas, onde um mecanismo de transferência de carga parece ocorrer, o que poderia indicar a limitação desse modelo de transferência de carga na supressão por dienos.

Taylor¹⁴, aplicando a equação(16) para o cálculo de momentos dipolares de exciplexes fluorescentes de (1-cianonaftaleno)-(1,2-dimetilciclopenteno) e (1-ciano-naftaleno)-(2,5-dimetil-2,4-hexadieno), obteve valores de 10,8 e 9,2D, respectivamente. Comparando estes valores com os obtidos para o exciplex de naftaleno-trietilamina(13,6D) o autor concluiu que exciplexes de dienos tem uma menor estabilização por transferência de carga que os exciplexes de aminas.

Carrol⁷ e Carrol, McCall e Hammond³⁷ estudaram a supressão da fluorescência de 1,4-dimetoxibenzeno por tres classes de supressores: cloretos orgânicos, acetatos e mesilatos. As constantes de supressão correlacionadas com os parâmetros σ da equação de Hammett, levaram a uma relação linear, pelo menos para os cloretos e acetatos. Foram obtidos valores positivos de ρ , indicando que durante o processo de supressão ocorre uma transferência de carga da molécula excitada para o supressor.

Para esclarecer a natureza dessa interação de transferência de carga, os autores^{7,37} aplicaram a equação (36) ajustada às condições da experiência, onde k_q deveria variar com a afinidade eletrônica dos supressores (aceptores), já que a molécula excitada (doadora) se manteve constante. A expressão foi escrita como:

$$\ln k_q = C_1 + C_2 E_{1/2} \quad (38)$$

onde $E_{1/2}$ representa o potencial de meia onda de redução dos supressores. Fazendo o gráfico de $\log k_q$ versus $E_{1/2}$, não obtiveram uma relação linear para todos os supressores. A correlação foi obtida dentro de cada classe de supressor, levando os autores a sugerir que a supressão seria o resultado do decaimento sem radiação do exciplex [equação (32)], com alguns modos vibracionais do supressor envolvidos na dissipação de energia. A equação (38) foi reescrita como:

$$\ln k_q = C_1 + C_2 E_{1/2} + \log k_2 \quad (39)$$

Esta é a formulação cinética para o caso onde a energia de ligação do exciplex é derivada de interações de transferência de carga, e o decaimento não radiativo ocorre a uma velocidade k_2 , para modos de vibração que são função somente do tipo de supressor e não do seu potencial de redução.

Estudos de Taylor e Hammond⁴⁴ sobre efeito de deutério na supressão da fluorescência de naftaleno por piperileno levaram a diferentes conclusões. Os autores sugerem que, se k_2 é importante na supressão, a constante k_q dada pela equação (35) deve diminuir para compostos deuterados já que a deuteração, retardando a conversão interna, diminui k_2 . Contrariamente ao esperado, observaram um aumento de k_q com a deuteração. Isto levou os autores a sugerirem que o passo determinante da velocidade de supressão fosse a formação do exciplex [equação (31)], onde k_q é dado pela equação (34). Contudo, permanecia difícil explicar a grande variação na reatividade dos dienos por mudanças na velocidade de formação de complexos moleculares fracamente ligados. Assim, julgaram mais adequado considerar o envolvimento, no processo do decaimento sem radiação, de modos de vibração diferentes dos de C-H.

1.3 - OBJETIVO DESTES TRABALHOS

Evidências experimentais existem para os tres tipos de mecanismos apresentados aqui e, muitas vezes, os dados para um exciplex são compatíveis com mais de

um dos tipos de mecanismo (vide ante). Entretanto nada foi relatado sobre uma possível mudança de mecanismo dentro de uma série de moléculas excitadas ou supressores. O objetivo deste trabalho é verificar se ocorre uma mudança no mecanismo de formação do exciplex, variando-se as propriedades eletrônicas das moléculas suprimidas.

As propriedades eletrônicas de S podem ser mudadas sem que ocorram efeitos estéricos, substituindo-se em S grupos cujos caracteres eletrônicos variam desde aceptores até doadores de eletrons. Dessa maneira espera-se que na supressão por Q, tres tipos de exciplex possam ser formados, de acordo com as seguintes relações:

$$PI_Q - AE_S < PI_S - AE_Q \quad (40)$$

$$PI_Q - AE_S \sim PI_S - AE_Q \quad (41)$$

$$PI_Q - AE_S > PI_S - AE_Q \quad (42)$$

As equações (40) e (42) devem favorecer exciplexes do tipo S^-Q^+ e S^+Q^- respectivamente, e a equação (41) favoreceria a formação do exciplex estabilizado por ressonância de excitação. Se isto realmente ocorrer, um gráfico de $\log k_q$ contra ΔF apresentará tres regiões distintas, como mostra a Figura 1.1. Nesta estão representadas duas possibilidades: uma mudança gradual (curva a) e uma mudança brusca (curva b) no mecanismo. O primeiro caso implicaria numa estabilização do exciplex pela ressonância entre todas as formas [equação(30)], sendo que cada estrutura te-

FIGURA 1.1 - Variação esperada de k_q com a energia livre se: (a) ocorre uma mudança gradual e (b) uma mudança brusca do mecanismo.

ria uma importância diferente conforme o tipo de exciplex. No segundo caso, o exciplex seria descrito ou por interações de transferência de carga, ou por ressonância de excitação. Por sua vez, o mecanismo de Weller [equação(18)] prevê apenas duas regiões, correspondentes à supressão por transferência de carga.

Estudamos, sistematicamente, a supressão da fluorescência de antraceno e derivados por tres supressores. Um deles pode doar eletrons facilmente, outro pode tanto doar como receber e um terceiro com grande capacidade de receber eletrons. Os antracenos foram escolhidos por serem compostos conhecidos, de fácil purificação, geralmente estáveis nas condições ambientes e seus espectros de fluorescência não apresentam superposição com os espectros de absorção dos supressores escolhidos. Recentemente, Ware, Holmes e Arnold⁴⁵ fizeram estudos que indicaram a existência de exciplexes de ambos os tipos: S^-Q^+ e S^+Q^- , na supressão de fluorescência de antracenos por 1,1-difeniletilenos substituídos.

O supressor usado inicialmente foi N,N-dimetilanilina (DMA). Escolheu-se uma amina pelo fato de existirem na literatura muitos estudos usando estes compostos como supressores de moléculas aromáticas, tendo-se assim, dados disponíveis para possíveis comparações. As aminas são conhecidas como doadoras de eletrons, possibilitando a formação de exciplexes do tipo S^-Q^+ (vide ante).

Em seguida o supressor usado foi trifenilfosfina(F). Embora nitrogênio e fósforo pertençam à mesma família, ambos possuindo eletrons desemparelhados, somente o fósforo pode dispor dos orbitais d_n. Dessa maneira compostos como fosfinas e aminas apresentam diferenças no carater doador e aceptor de eletrons. Embora ambos possuam capacidade de doar eletrons, só as fosfinas terão também capacidade de receber eletrons facilmente. Davidson e Lambeth⁴⁶ estudaram a supressão de estados excitados por trifenilfosfina e trifenilaminas, constatando que as aminas são mais eficientes. Neste trabalho, são relatadas constantes de supressão da fluorescência do antraceno por trifenilfosfina em benzeno e acetonitrila.

Foi estudada ainda a supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina (FF), que possibilita uma comparação interna com trifenilfosfina pois ambos os compostos tem estruturas muito semelhantes, variando entretanto, quanto as propriedades eletrônicas. Tris-(pentafluorofenil)-fosfina possui afinidade eletrônica bem maior que trifenilfosfina mas praticamente nenhuma capacidade de doar eletrons.

Os grupos substituintes, usados na molécula de antraceno, de modo a variar suas propriedades eletrônicas estão relacionados na Tabela 1.1.

Parte dos resultados apresentados aqui se encontram relatados na literatura⁴⁷⁻⁴⁹.

TABELA 1.1

Derivados do antraceno utilizados aqui

<u>Antraceno</u>	(H)
—, 9,10-diciano	(diCN)
—, 9-ciano	(CN)
—, 9,10-dibromo	(diBr)
—, 9-bromo	(Br)
—, 9,10-dicloro	(diCl)
—, 9-cloro	(Cl)
—, 9-metil	(Me)
—, 9,10-dimetil	(diMe)
—, 9-metoxi	(MeO)
—, 9,10-dimetoxi	(diMeO)

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 - TEMPOS DE VIDA

Desde que se empregou a equação de Stern-Volmer (equação 9) para a determinação das constantes de supressão de fluorescência, foi necessária a determinação dos tempos de vida singlete (τ_s) dos antracenos. A Tabela 2.1 relata os valores obtidos e os valores encontrados na literatura. O erro nas determinações, devido à técnica de medida empregada é de ± 1 nseg para tempos de vida maiores que 10 nseg e de $\pm 0,5$ nseg para os valores menores que 5 nseg.

Comparando-se os valores da Tabela 2.1, uma discrepância apareceu no caso de 9-metil-antraceno, onde se obteve um valor, em benzeno, maior que os da literatura em dioxano, ciclohexano ou álcool. O tempo de vida em benzeno foi repetido com outra amostra e a média dos valores obtidos, 11,5 e 11,7 nseg, é o valor relatado na Tabela 2.1. Foi feita uma determinação em ciclohexano e o dado obtido concordou com os da literatura, indicando que um efeito do solvente deve ser o responsável pelo aumento observado nesse tempo de vida. Para outros compostos onde uma comparação é possível, os valores obtidos são bastante próximos aos da literatura.

TABELA 2.1

Tempos de vida singlete (τ_g) dos antracenos em vários solventes à temperatura ambiente

Composto	τ_g				
	benzeno	acetonitrila	álcool ^c	dioxano ^d	ciclohexano
antraceno	4,1 (3,6 ^b ; 4,1 ^c)	5,3 (5,4 ^b)	4,2	4,8	4,9 ^e
- ,9,10-diciano	15,2 (12,4 ^b)	16,0 (15,2 ^b)		14,3	
- ,9-ciano	15,9	15,5		15,2	
- ,9,10-dibromo	2,5		1,9		
- ,9-bromo	0,65 ^a		1,1		
- ,9,10-dicloro	12,3		7,2		
- ,9-cloro	6,5 ^a		2,8		
- ,9-metil	11,6		5,2	5,9	4,5: (4,6 ^e ; 4,6 ^f)
- ,9,10-dimetil	13,5	15,2	11,0	12,3	
- ,9-metoxi	6,8		3,9		
- ,9,10-dimetoxi	15,5 (13,3 ^b)	13,1 (11,2 ^b)	9,2	14,1	

a- Medido pelo método de "single photon counting". b- Ref. 45. c- Ref. 9, p.121,127-8.

d- H. Hermann e D. Schulte-Frohlinde, Vth IUPAC Symp. on Photochemistry, July 21-27,1974, Contributed paper nº 26.

e- Ref. 69, p. 123, 127-8.

f- Frank Quina, PhD. Thesis, California, Institute of Technology, Pasadena, California,1973.

2.2 - CONSTANTES DE SUPRESSÃO

A equação de Stern-Volmer foi empregada no cálculo das constantes de supressão fazendo-se um gráfico da razão entre as intensidades relativas de fluorescência, na ausência e presença do supressor (I^0/I) versus a concentração do supressor, como mostra a Figura 2.1. O gráfico dá uma reta de coeficiente angular igual a $k_q \tau_S$ (equação 9). Sendo τ_S conhecido, o valor de k_q foi determinado. Esse método foi empregado devido a disponibilidade da aparelhagem necessária. Entretanto outros métodos foram desenvolvidos baseados em medidas de luminescência dos transientes, utilizando sistemas de pulsos de irradiação, e obtendo a dependência da intensidade de luminescência com o tempo ⁶⁸.

Os valores de k_q obtidos aqui estão afetados de 10 a 20% de erro. Esta estimativa foi feita levando-se em consideração o erro em τ_S (vide ante) e um erro de cerca de 5% nas medidas de I^0 e I devido a flutuações no espectrofotofluorímetro. Os valores de k_q para supressão por DMA, F e FF se encontram nas Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4, respectivamente.

Para os diferentes supressores usados, a supressão não ocorre pela formação de um complexo entre os estados fundamentais do hidrocarboneto aromático e do supressor, já que as bandas de absorção menos energéticas dos antracenos não sofrem alterações na presença dos supressores nas concentrações mais altas empregadas aqui

FIGURA 2.1 - Gráfico de Stern-Volmer. As intensidades relativas de emissão (Φ_0/Φ_Q) são obtidas do espectro de fluorescência.

TABELA 2.2

Constantes de supressão da fluorescência dos antracenos por N,N-dimetilanilina (DMA), em benzeno à temperatura ambiente

Composto	$k_q \times 10^{-9}$ $\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{seg}^{-1}$	Literatura ^a
antraceno	11,3	9,5 ^b ; 17,1 ^c
-,9,10-diciano	25,3	
-,9-ciano	18,8	
-,9,10-dibromo	16,8	
-,9-bromo	16,6	
-,9,10-dicloro	12,9	
-,9-cloro	12,2	
-,9-metil	4,1	
-,9,10-dimetil	0,45	
-,9-metoxi	2,1	
-,9,10-dimetoxi	0,71	

a- Ref. 70; valores calculados com τ_S deste trabalho.

b- em benzeno.

c- em acetonitrila.

TABELA 2.3

Constantes de supressão da fluorescência dos antracenos por trifenilfosfina (F), em benzeno, à temperatura ambiente

Composto	$k_q \times 10^{-9}$ $\text{l} \times \text{mol}^{-1} \times \text{seg}^{-1}$	Literatura ^b
antraceno	2,2 (7,4 ^a)	5,2 (10,9 ^a)
-,9,10-diciano	11 (27 ^a)	
-,9-ciano	5,1	
-,9,10-dibromo	3,9	
-,9-bromo	3,1	
-,9,10-dicloro	2,5	
-,9-cloro	1,9	
-9-metil	0,47	
-,9,10-dimetil	0,11	
-,9-metoxi	0,36	
-,9,10-dimetoxi	0,060 (0,15 ^a)	

a- valores para supressão em acetonitrila.

b- Ref. 46; valores calculados com τ_S deste trabalho.

TABELA 2.4

Constantes de supressão da fluorescência por tris-(penta-fluorofenil)-fosfina (FF), em benzeno à temperatura ambiente

Composto	$k_q \times 10^{-8}$ $\ell \times \text{mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$	Literatura
antraceno	3,7	(66,4;32,1 ^{a,b})
-,9,10-diciano	<0,1	
-,9-ciano	0,42	(0,32 ^a)
-,9,10-dibromo	2,5	
-,9-bromo	9,3	
-,9,10-dicloro	1,1	(2,74 ^a)
-,9-cloro	7,0	
-,9-metil	2,8	
-,9,10-dimetil	4,0	(92,7 ^a)
-,9-metoxi	14	
-,9,10-dimetoxi	17	(42,5 ^a)

a- constante de supressão medidas em acetonitrila.

b- a diferença observada pode ser devida a que na segunda determinação usou-se FF de uma segunda síntese.

(F ~ 0,1M, FF ~ 0,07-0,13M e DMA ~ 0,05-0,09M). Os espectros de excitação dos antracenos apresentaram aspectos semelhantes aos respectivos espectros de absorção e não foram verificadas mudanças nesses aspectos quando os espectros de excitação foram feitos na presença do supressor.

A formação de produtos parece não ser importante nos processos de supressão estudados já que a irradiação, pela lâmpada do espectrofluorímetro, das amostras de 9-cloroantraceno, antraceno, 9-metilantraceno e 9,10-dimetilantraceno que continham a maior concentração de qualquer um dos supressores, durante 10 min e nos comprimentos de onda de excitação usados nas medidas de fluorescência, não alterou apreciavelmente a intensidade de fluorescência. A porcentagem de supressão causada pela destruição dos antracenos não ultrapassou a 5%.

Amostras de antraceno, 9,10-dicianoantraceno e 9,10-dimetoxiantraceno em presença de 0,19M de trifenilfosfina foram irradiadas com uma lâmpada de média presção de 450 w e um filtro pyrex, dando depois de 125 min de irradiação uma porcentagem de destruição de 45%, 25% e 35%, respectivamente. Esses valores são baixos em relação à intensidade da lâmpada e não seguem a porcentagem de supressão de fluorescência naquela concentração do supressor (>99% para dicianoantraceno, 64% para antraceno e 35% para dimetoxiantraceno), levando à conclusão que nestes casos a formação de produto não é um passo importante na desativação dos estados singlete dos antracenos.

Os seguintes compostos de fósforo foram ainda utilizados no estudo da supressão de fluorescência do antraceno: trietilfosfito, trifenilfosfito e trifenilfosfinóxido. Estes compostos, porém, nas concentrações usadas (cerca de 0,2 M) se mostraram ineficientes na supressão dos estados singlete excitados do antraceno. Um efeito próximo a este foi observado por Lema e Scaiano¹¹³ na supressão da fluorescência de fluorenona por trifenilfosfina, trifenilfosfito e trifenilfosfinóxido, onde k_q decresce conforme aumenta a participação dos eletrons desemparelhados do fósforo na ligação.

2.3 - POTENCIAIS POLAROGRAFICOS

Os potenciais polarográficos foram medidos para se desenvolver o tratamento de Weller^{20, 21} e Evans³⁵. Os valores para os potenciais de redução $[E(A^-/A)]$ e de oxidação $[E(D^+/D)]$ encontram-se na Tabela 2.5. Os erros envolvidos nestas determinações são da ordem de 5%. Nessa tabela acham-se também valores encontrados na literatura, podendo-se notar a concordância entre os dados obtidos e esses valores.

Hidrocarbonetos aromáticos em solventes apróticos são, inicialmente, reduzidos ou oxidados por um eletrón, formando o anion- ou o cation-radical que, a potenciais maiores, sofrem novamente processos de um eletrón⁷². O processo de óxido-redução pelo primeiro eletrón é reversível, enquanto que o de adição ou remoção do

TABELA 2.5

Potenciais polarográficos de óxido-redução em acetonitrila
à 26° a

Composto	$-E(A^-/A)$ evxHg pool	$E(D^+/D)$ evxAg/0,1M Ag ⁺
antraceno	1,46 (1,48 ^b)	0,85 (0,84 ^{e,f})
-,9, 0-diciano	0,30	1,43
-,9-ciano	0,84	1,14
-,9,10-dibromo	0,86	1,08 (1,15 ^e)
-,9-bromo	1,04	0,98 (0,99 ^e)
-,9,10-dicloro	1,01	1,04
-,9-cloro	1,20	0,97
-,9-metil	1,47 (1,417 ^c ; 1,45 ^c)	0,75 (0,74 ^c)
-,9,10-dimetil	1,48 (1,49 ^c)	0,69 (0,65 ^f)
-,9-metoxi	1,47 (1,42 ^c)	0,65 (0,67 ^c)
-,9,10-dimetoxi	1,44 (1,40 ^c)	0,59 (0,60 ^c)
P	>2,1 (2,08 ^d)	>1,5
FP	1,15	>1,7
DMA	>2,1	- (0,53 ^g)

a- Valores de outros corrigidos, segundo Mann e Barnes⁷¹, quando necessário, para condições que se aproximam das deste trabalho. b- S. Wanzonek, E.N. Blaha, R. Berkey e M.E. Runner, J. Eletrochem.Soc., 102, 235 (1955). c- Ref. 71. d- Ref. 66. e- H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 1323 (1957). f- W.C. Neikam, M.M. Desmond, J. Am. Chem. Soc., 86, 4811 (1964). g- Ref. 67.

segundo eletrón, menos claro que o anterior, parece ser irreversível⁷³. Foi verificado, para todos os derivados de antraceno estudados aqui, o começo dessa segunda onda a potenciais mais altos.

2.4 - ENERGIAS SINGLETE

As energias dos estados singlete empregadas nos três tratamentos desenvolvidos aqui, foram determinadas pelo ponto de cruzamento dos espectros normalizados de absorção e emissão⁶⁹, ilustrado na Figura 2.2 para 9-metilantraceno. A energia neste ponto corresponde à transição do nível vibracional zero do estado fundamental para o nível vibracional zero do primeiro estado singlete excitado, compensada para as diferenças de solvatação entre os estados fundamental e excitado. Os valores obtidos se encontram na Tabela 2.6, que traz também valores encontrados na literatura. Os erros neste método de determinação são da ordem de 1%.

As transições $S_1 \leftarrow S_0$ correspondentes a esses valores de energia são atribuídas à transições para o estado 1L_a dos antracenos, polarizado na direção do eixo menor⁷⁴. Assim, espera-se que estes estados sejam mais sensíveis à substituintes nas posições 9 e 10.

FIGURA 2.2 - Determinação da energia do estado singlete.

----- espectro de emissão
——— espectro de absorção

TABELA 2.6

Energia de transição O-O ($^1\Delta E_A$), em benzeno

Composto	$^1\Delta E_A$ (kcal/mol)
antraceno	74,7 (75,6 ^a ; 76,3 ^b)
-,9,10-diciano	66,2
-,9-ciano	69,7
-,9,10-dibromo	69,8 (71 ^c)
-,9-bromo	72,4
-,9,10-dicloro	69,8 (71,0 ^a ; 71,1 ^d)
-,9-cloro	72,6
-,9-metil	72,9 (73,7 ^a ; 74,0 ^b)
-,9,10-dimetil	70,3 (71,7 ^b)
-,9-metoxi	73,1
-,9,10-dimetoxi	69,4

a- em ciclohexano, da Ref. 69.

b- em hexano ou heptano, da Ref. 9.

c- V.A. Belyakov e R.F. Vassil'ev, Photochem.
Photob., 11,179 (1970).

d- Ref. 8.

2.5 - SUPRESSÃO POR DIMETILANILINA E TRIFENILFOSFINA

2.5.1 - Aplicação da equação de Hammett

As constantes de supressão para os antracenos substituídos foram relacionados com os parâmetros σ^{106} da equação de Hammett. As correlações obtidas são mostradas na Figuras 2.3 e 2.4 para a supressão por DMA e F, respectivamente. Outros exemplos de aplicação da equação de Hammett para estados excitados já foram relatados^{37, 75-78}.

A equação de Hammett⁷⁹

$$\log \frac{k_x}{k_o} = \sigma_x \rho ,$$

- onde σ_x , a constante do substituinte, é uma medida do poder doador ou aceptor de elétrons do substituinte e ρ , a constante de reação, é uma medida do efeito na velocidade de reação com mudanças de σ - prevê que, numa série de moléculas que sofrem uma determinada reação, a constante de reação vai variar linearmente com a densidade de carga relativa da molécula reagente se o mecanismo for constante no passo determinante da reação, em toda série. Desvios da linearidade podem indicar a presença de mais de um mecanismo para o mesmo tipo de reação ou mudanças na solvatação, dependendo dos efeitos eletrônicos dos grupos substituintes ao longo da série. Em geral, a equação de Hammett é aplicada para reações lentas (muito menor que $k_{\text{difusão}}$) e com energias de ativação grandes. Devido a

FIGURA 2.3 - Correlação de Hammett para supressão por dimetilalanilina.

FIGURA 2.4 - Correlação de Hammett para supressão por trifenilfosfina.

isto e ainda, devido ao fato de que as densidades eletrônicas nos substituintes não são iguais nos estados fundamental e excitado, é bem provável que a equação seja válida aqui apenas em um sentido qualitativo.

Na supressão da fluorescência dos antracenos por DMA ou F, uma correlação linear para todos os substituintes não foi encontrada (vide Figuras 2.3 e 2.4). Porém, uma correlação linear aparece, para ambos os supressores, quando se observa os substituintes deficientes de eletrons ou dos substituintes ricos em eletrons. Valores positivos de ρ , calculados da inclinação das retas, foram obtidos e estão relatados na Tabela 2.7.

Se uma interpretação e valores de σ baseados em reações do estado fundamental são aceitos, os resultados podem sugerir que durante o processo de supressão está ocorrendo uma transferência de carga do supressor para o estado excitado dos antracenos e que a supressão, para ambos os supressores, envolve dois mecanismos diferentes.

Outras correlações do tipo de Hammett para estados excitados que sugerem mudança no mecanismo da reação, já foram relatadas. Por exemplo, Parsons e Cohen⁷⁷ sugerem, na supressão de estados tripletes de fluorenona por dimetilanelinas substituídas, a ocorrência de uma mudança no mecanismo para explicar porque são necessários os parâmetros σ^+ , σ^- e σ para se obter uma correlação linear com as constantes de supressão. Também, Par-

TABELA 2.7

Valores de ρ para supressão dos antracenos por DMA e F^c

Supressor	ρ_1^a	ρ_2^b
DMA	0,27 (0,890)	2,50 (0,883)
F	0,55 (0,954)	3,34 (0,990)

a- ρ_1 - obtido para os substituintes: diCN, CN, diBr, Br, diCl, Cl e antraceno.

b- ρ_2 - obtido para os substituintes: Me, diMe, MeO, diMeO e antraceno.

c- valores em parentesis são os coeficientes de correlação.

por esse tratamento.

2.5.2 - Aplicação do tratamento de Weller e de Evans

O tratamento de Weller foi desenvolvido para a supressão por DMA e F aplicando-se inicialmente a equação 20a, derivada para uma série de moléculas excitadas aceptoras de eletrons, suprimidas por um mesmo doador de eletrons, num solvente polar. Essa equação foi aplicada tendo em vista que, como as constantes de supressão crescem com a eletronegatividade dos grupos substituintes, exciplexes do tipo S^-Q^+ estariam envolvidos na etapa de supressão. A existência de exciplexes do tipo S^-Q^+ é relatada na literatura quando S é um hidrocarboneto aromático e Q é uma amina (vide ante).

As Figuras 2.5 e 2.6 mostram os resultados obtidos pelo tratamento de Weller para supressão por DMA e F em benzeno, respectivamente. Ambos os gráficos mostram uma inflexão aguda no ponto para antraceno, semelhante a obtida pela aplicação da equação de Hammett. Pelos gráficos, é possível se descrever a supressão por um mecanismo de transferência de carga levando à formação de espécies do tipo S^-Q^+ ; os grupos altamente eletronegativos facilitam a remoção de um eletron de DMA ou de F.

Deve-se observar, no entanto, que existe uma mudança brusca na inclinação das retas sugerindo que, se o mesmo mecanismo de transferência de carga está ocorrendo para ambas as regiões nos dois gráficos, outros fatores responsáveis por esta mudança devem estar ocorrendo. É ra-

sons, Medelson e Cohen⁸⁰, no estudo da interação dos estados tripletes de fluorenona com anilinas *para* substituídas, encontraram duas linhas retas, pela aplicação de σ e σ^+ , semelhantes às mostradas nas Figuras 2.3 e 2.4. Ainda Singer *et al.*⁸¹ correlacionando as constantes de supressão da fosforescência de benzofenona por vários benzenos substituídos com σ^+ , observaram uma inversão na reatividade quando se passava de substituintes pobres para ricos em eletrons, indicando que o estado triplete da benzofenona está atuando ora como aceptor, ora como doador, dependendo da eletronegatividade da molécula supressora.

Quanto aos valores de ρ obtidos (Tabela 2.7), estes não esclarecem muito a natureza da interação entre as moléculas na supressão. Valores positivos de ρ são considerados, geralmente, como evidência de um caráter negativo do estado de transição, no passo determinante da velocidade da reação. A comparação entre os valores de ρ para supressão por DMA e F nada revela sobre possíveis diferenças na extensão da transferência de carga nesses dois processos, pois são valores bastante próximos.

O envolvimento de transferência de carga nesses processos de supressão, sugerido pela aplicação da equação de Hammett, já foi demonstrada na literatura para os casos de supressão de fluorescência de moléculas aromáticas por aminas (vide ante). A equação de Hammett, entretanto, não permite conclusões sobre a natureza precisa das interações envolvidas, nada esclarecendo a respeito das diferenças entre os dois possíveis mecanismos sugeridos

FIGURA 2.5 - Tratamento de Weller para supressão por dimetilalanilina.

FIGURA 2.6 - Tratamento de Weller para supressão por trifenilfosfina.

zoável se atribuir para os antracenos deficientes de elétrons um processo de supressão predominantemente via S^-Q^+ , sendo que a maior eficiência de DMA como supressor pode ser explicada em termos de seu menor potencial de ionização em relação a F (7,45 eV para DMA e 7,92 eV para F)⁸². Para os antracenos ricos em elétrons, a despeito da maior inclinação da reta, a transferência de carga pode talvez não desempenhar um papel tão predominante.

A mudança observada na inclinação das retas não pode ser explicada somente pelo fato de que as constantes de supressão para os substituintes deficientes de elétrons se aproximam do limite controlado pela difusão. Se este fosse o caso, era de se esperar que as inflexões nas Figuras 2.5 e 2.6 ocorressem em pontos onde os valores para k_q fossem relativamente próximos já que os coeficientes de difusão, D , para DMA e F não são muito diferentes. Os coeficientes de difusão foram calculados pela expressão⁸³:

$$D = \frac{B \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}}{A_1 A_2 Z_2^{1/2} S^2}$$

onde B é uma constante de proporcionalidade, tendo um valor de 0,0100 a 20°; m_1 e m_2 são os pesos moleculares do soluto e do solvente, A_1 e A_2 são "fatores de abnormalidade" do soluto e do solvente assumidos serem iguais a unidade; Z_2 é a viscosidade do solvente expressa em centipoises e S representa a soma dos diâmetros moleculares, sendo

dado por $V_1^{1/3} + V_2^{1/3}$, onde V é o volume molar. Os valores obtidos no caso de benzeno como solvente foram $1,45 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ e $2,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ para F e DMA respectivamente. Esses valores são muito pouco diferentes para causar uma mudança apreciável na constante de difusão. O que se observa é que as inflexões nas curvas para DMA e F ocorrem a diferentes valores de k_q , mas no mesmo valor relativo da função de Weller.

O tratamento de Weller, considerando os potenciais de oxidação dos doadores de eletrons (DMA e F), foi desenvolvido reescrevendo-se a equação 20a como:

$$\Delta F = \text{constante} - [\Delta E_A + \epsilon(A^-/A) - \epsilon(D^+/D)] \quad (43)$$

assumindo o mesmo valor para a interação eletrostática entre A^- e os diferentes D^+ e que não existem diferenças de solvatação. Os valores de $\epsilon(D^+/D)$ utilizados para DMA e F foram, respectivamente, 1,21V e 1,83V, valores estes calculados empiricamente⁸⁵. A Figura 2.7 mostra o gráfico de $\log k_q$ versus $[\Delta E_A + \epsilon(A^-/A) - \epsilon(D^+/D)]$, podendo-se observar que para os substituintes deficientes de eletrons, as constantes de supressão por DMA e por F caem praticamente numa mesma linha ($R = 0,966$), o que é esperado se este processo puder ser descrito pela equação 43. Para os antracenos ricos em eletrons obteve-se duas linhas, uma para cada supressor, resultado este que não pode ser previsto pela equação empregada, se as distâncias de interação entre A^- e D^+ e a solvatação não mudarem muito quando D é igual a DMA ou F.

FIGURA 2.7 - Tratamento de Weller para supressão por dimetilanilina e trifenilfosfina considerando os potenciais de oxidação dos supressores.

O - trifenilfosfina Δ - dimetilanilina

Esses resultados mostram que a equação 43 somente, não é suficiente para explicar os dados obtidos, pelo menos para os derivados ricos em eletrons. O mecanismo de supressão, nestes casos, não pode ser descrito por um processo de transferência de carga segundo o modelo de Weller. Fatores como mudanças na conformação⁸⁴ dos exciplexes, que poderiam ser importantes para a explicação de dois mecanismos, podem ser eliminados pois estes devem estar relacionados com mudanças eletrônicas, já que todos os substituintes são estericamente bastante semelhantes.

Outro fator que pode ser importante para a explicação dos dados obtidos é a mudança de endotermicidade para exotermicidade no passo de transferência de eletr²⁰. Segundo os dados de Weller²⁰, observa-se que quando k_q é correlacionado com ΔG_{23} (equação 24), uma mudança brusca ocorre em k_q quando ΔG_{23} passa de negativo para positivo. A inclinação limitante da reta quando $\Delta G > 5$ kcal é bastante próxima de $-1/2,303 RT$ ($-0,74 \text{ mol} + \text{kcal}^{-1}$), valor este previsto pela equação 26a no limite em que $\Delta G_{23} > 0$ e $\Delta G_{23}^{\neq} \rightarrow \Delta G_{23}$. Os valores de ΔG_{23} para a supressão por DMA e por F foram calculados pela equação 24, em acetoni - trila, assumindo-se a distância de encontro, a , igual a $\overset{O}{7\text{\AA}}$ e valores iguais a 1,21V e 1,86V para $\epsilon(D^+/D)$ de DMA e F, respectivamente⁸⁵. Os resultados, relatados na Tabela 2.8, mostram que para supressão por DMA o processo é exotérmico para toda a série de antracenos, enquanto que para supressão por F ocorre uma mudança de exotermicidade para endotermicidade quando se passa dos substituintes deficien

TABELA 2.8

ΔG_{23} para supressão por DMA e F, em acetonitrila

Composto	ΔG_{23} (kcal/mol)	
	DMA	F
antraceno	-14,7	0,25
-,9,10-diciano	-33,0	-18,0
-,9-ciano	-24,0	- 8,1
-,9,10-dibromo	-23,7	- 8,7
-,9-bromo	-22,1	- 7,1
-,9,10-dicloro	-20,2	- 5,2
-,9-cloro	-18,6	- 3,7
-,9-metil	-12,7	2,3
-,9,10-dimetil	- 9,9	5,1
-,9-metoxi	-12,9	2,1
-,9,10-dimetoxi	- 9,9	5,1

tes para os ricos em eletrons. Recentemente, a supressão de fluorescência e a formação de um exciplex emissivo de antraceno com dietilanilina foram estudadas pelo método de espectroscopia de flash de nanosegundos, resolvida com o tempo¹¹⁴. Este estudo mostrou que ΔG_{23} para este sistema, em benzeno, é igual a -5,4 kcal/mol.

As variações observadas em k_q não podem ser diretamente relacionadas com as variações em ΔG_{23} porque estas grandezas se referem a solventes diferentes; k_q foi medido em benzeno e ΔG_{23} calculado para acetonitrila. O efeito da mudança de solvente em k_q foi verificado medindo-se k_q para supressão de 9,10-dicianoantraceno, antraceno e 9,10-dimetoxiantraceno por F em acetonitrila (vide Tabela 2.3). As razões entre estas constantes e as obtidas em benzeno¹¹² foram: 2,5; 3,4 e 2,5, respectivamente. Esses valores não divergem muito da razão entre as constantes de difusão de acetonitrila e de benzeno, calculadas pela equação de Debye, cujo valor é 1,7.

Assumindo que a entropia de solvatação, praticamente constante nos tres compostos estudados, não varie muito ao longo de toda a série dos derivados do antraceno, a mudança brusca em k_q (vide Figura 2.6) na supressão por F pode ser explicada pela mudança na energia da etapa de transferência de eletron, pelo menos quando o processo ocorre em acetonitrila e o valor de $\epsilon(D^+/D)$ calculado para F não diferir muito do valor experimental, como parece ser o caso¹¹⁰. Para que todos os antracenos sejam suprimidos por F exotermicamente, $\epsilon(D^+/D)$ deveria ter um valor

limite de 1,64V, valor este bastante diferente do utilizado aqui. Essa diferença provavelmente é maior que o erro no valor calculado, eliminando assim a possibilidade de que os resultados obtidos sejam devido somente a um valor errado de $\epsilon(D^+/D)$.

A equação 26b que dá valores de k_q em acetonitrila para processos por transferência de eletr^on, foi aplicada para a supressão por F e mostrou que, embora a inclinação na curva da Figura 6 possa ser prevista pelo modelo de Weller, os valores de k_q experimentais nem sempre concordam com os calculados. A Tabela 2.9 relata os valores de k_q calculados, os demais parâmetros utilizados no cálculo, assumindo a distância de encontro igual a $7\text{\AA}$ e ainda os valores experimentais de k_q medidos aqui. A concordância entre o valor calculado e o medido é bastante razoável para 9,10-dicianoantraceno, relativamente razoável para antraceno e bem discrepante para 9,10-dimetoxiantraceno, onde k_q medido é cerca de sessenta vezes maior que o calculado pela equação de Rehm e Weller. Nessa equação um fator de concordância não maior que dois foi assumido para que o processo possa ser descrito como transferência de carga. A grande diferença apresentada por 9,10-dimetoxiantraceno sugere que o processo de supressão neste caso não pode ser descrito unicamente pelo modelo de transferência de eletr^on proposto por Weller. Deve ser levado em consideração que o fato dessa equação prever valores razoáveis para 9,10-dicianoantraceno e antraceno está baseado em que o valor de k_q calculado depende, preponderantemente aqui, do

TABELA 2.9

k_q calculado a partir da formulação de Rehm e Weller²⁰ para supressão por F em acetonitrila

Composto	ΔG_{23} (kcal/mol)	$\Delta G_{23}^\ddagger$ (kcal/mol)	$k_q \times 10^{-9} \text{ (M}^{-1} \text{seg}^{-1})$	
			Calculado	Observado
antraceno	0,25	2,52	1,0	7,4
-,9,10-diciano	-18,0	0,31	14	27
-,9,10-dimetoxi	5,1	6,05	0,0024	0,15

valor de $\Delta G_{23}^\ddagger$, uma vez que $\exp(\Delta G_{23}^\ddagger/RT) \gg \exp(\Delta G_{23}/RT)$, e este valor é obtido de uma equação empírica, escolhida por Rehm e Weller de modo a que os valores de k_q calculados se ajustassem aos valores que obtiveram experimentalmente.

A variação de k_q com o solvente, observada na supressão por F, também pode ser uma indicação de que outros fatores, além da transferência de carga, estão ocorrendo na supressão dos antracenos ricos em eletrons. Para 9,10-dicianoantraceno, a pequena variação de k_q em benzeno e em acetonitrila pode ser explicada como consequência da exotermicidade do processo¹⁰⁹, com k_q se aproximando do limite controlado pela difusão em ambos os solventes. As pequenas variações observadas para antraceno e para 9,10-dimetoxiantraceno não podem ser explicadas pelo valor da energia de ativação no passo de transferência de eletrons, já que esses processos não são exotérmicos e sugerem que a transferência de carga segundo o modelo de Weller, tem um papel limitado no processo de supressão de fluorescência dessas moléculas. Um efeito bem maior em k_q deveria ser esperado quando se muda de solventes apolares para solventes polares, como foi observado, por exemplo, na supressão de pireno por DMA ou dietilanilina⁸⁸, onde a razão entre as constantes de supressão em acetonitrila e benzeno é de aproximadamente 14.

A supressão por DMA, diferentemente de F, ocorre exotérmicamente para todos os antracenos estudados aqui. A mudança de solvente, de benzeno para acetonitrila, não deve alterar significativamente a constante de

supressão se se tiver um processo de transferência de carga em ambas os solventes, pois ΔG_{23} é bastante negativo e k_q se aproxima de $k_{\text{difusão}}$. Pelos dados de Yang e Libman⁷⁰ para a supressão de fluorescência de antraceno por dietilanilina, pode-se calcular um valor de 1,8 para a razão entre k_q em acetonitrila e k_q em benzeno, valor esperado se o processo ocorrer por transferência de carga.

Baseado no pequeno efeito de solvente, as constantes de supressão por DMA medidas em benzeno podem ser diretamente comparadas com as calculadas pela equação 26b para acetonitrila, como é mostrado na Tabela 2.10. Pode-se notar que existe uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados para quase todos os antracenos, excetuando-se de modo geral os ricos em eletrons, e em particular 9,10-dimetoxiantraceno e 9,10-dimetilantraceno. O que isto sugere é que: ou o efeito na mudança da polaridade do solvente deve ser maior para estes compostos, indicando que a transferência de carga nestes casos é mais importante em acetonitrila que em benzeno, ou se o efeito de solvente ainda é pequeno, o mecanismo de transferência de carga, segundo Weller, é insuficiente para explicar todos os resultados obtidos na supressão por DMA. Como as constantes medidas são menores que as calculadas é provável que o primeiro efeito mencionado possa ocorrer, o que resultaria numa concordância com o tratamento de Weller, em acetonitrila, para todos os compostos suprimidos.

TABELA 2.10

k_q calculado segundo Rehm e Weller²⁰ em acetonitrila e k_q experimental em benzeno, para supressão por DMA

Composto	$\Delta G_{23}^\ddagger$	$k_q \times 10^{-9} \text{ (M}^{-1}\text{seg}^{-1}\text{)}$	
		Calculado	Observado
antraceno	0,382	14	11,3
-,9,10-diciano	0,174	15	25,3
-,9-ciano	0,238	15	18,8
-,9,10-dibromo	0,240	15	16,8
-,9-bromo	0,258	14	16,6
-,9,10-dicloro	0,281	14	12,9
-,9-cloro	0,305	14	12,2
-,9-metil	0,438	13	4,1
-,9,10-dimetil	0,551	12	0,45
-,9-metoxi	0,432	13	2,1
-,9,10-dimetoxi	0,551	12	0,71

A hipótese de uma etapa de transferência de elétron irreversível, como foi proposta por Evans³⁵, foi testada através da equação 29, onde $\Delta G^\pm \propto (e(A^-/A) + {}^1\Delta E_A)$, para um único supressor, doador de elétrons, e uma série de moléculas excitadas aceptoras de elétrons. A Figura 2.8 mostra esse tratamento para supressão por DMA em benzeno. Como as constantes de supressão para a maioria dos compostos estudados são maiores que a constante de difusão do solvente empregado, $1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, dada pela equação de Debye⁹⁰ (equação 2), um valor de $k_{\text{difusão}}$ igual a $3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ foi utilizado. Note-se que outras formas existem para a equação de Debye, como a apresentada por Osborne e Porter⁹¹, levando a valores de k_{dif} diferentes do calculado pela equação (2). A Figura 2.9 mostra o tratamento de Evans para supressão por F com $k_{\text{dif}} = 2,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Observando-se as Figuras 2.8 e 2.9 pode-se notar que uma inclinação está ocorrendo no ponto para antraceno, apesar de não ser tão clara como no caso do tratamento de Weller.

Embora uma correlação com o tratamento de Evans tenha sido obtida, isto indica apenas que espécies com carga estão envolvidas no processo de supressão. Deve-se levar em consideração que as constantes de difusão derivadas da equação de Debye são valores apenas aproximados, baseados na viscosidade macroscópica e que a relação $k_q' / (k_{\text{dif}} - k_q')$ é bastante sensível às variações em k_{dif} para os compostos mais eficientemente suprimidos, nos quais k_q' se aproxima de k_{dif} . A mesma variação em k_{dif} não vai alterar significativamente a relação para os compostos

FIGURA 2.8 - Tratamento de Evans para supressão por dimetilanilina.

FIGURA 2.9 - Tratamento de Evans para supressão por tri-fenilfosfina.

onde os valores de k_q' são menores que k_{dif} . Dessa maneira, o tratamento de Evans aqui, não pode ser analisado com muita rigorosidade pois k_q' se aproxima de k_{dif} para os substituintes deficientes de eletrons e se afasta apreciavelmente para os ricos em eletrons. Note-se que o aspecto da curva vai depender grandemente do valor de k_{dif} utilizado.

Correlações obtidas nos tratamentos de Weller e Evans não provam por si só que o processo de supressão depende unicamente da transferência de carga entre as espécies interagentes. Um exemplo bastante pertinente é a supressão de fluorescência de 1,4-dimetoxibenzeno por várias séries de supressores^{7,37}, onde os resultados são explicados com auxílio de um outro processo no decaimento do excíplex, envolvendo a formação de estados vibracionais excitados do supressor e suprimido (vide equação 3.2). Ainda, Roy, Carrol e Whitten⁹², estudando a supressão de esta dos tripletes de antracenos e metaloporfirinas por nitrocompostos aromáticos e por cloretos orgânicos, em solventes não polares, sugerem que k_q deve depender de outros fatores além dos parâmetros de transferência de eletrons.

Alguns autores confirmam o modelo de Weller, de supressão via transferência de carga, por estudos de espectroscopia de flash. Assim, por exemplo, Orbach, Potashnik e Ottolenghi⁹³ observaram espectros semelhantes aos do anion de pireno e do cátion de dietilanilina quando o sistema pireno-dietilanilina era excitado por pulsos de

laser. Chuang e Eisenthal^{94,95} observaram uma nova banda de absorção quando o sistema antraceno-dietilanilina em n-hexano era excitado por pulsos de laser de picosegundos, banda atribuída a transição do estado fluorescente (S^-Q^+) para o estado ($S^{*-}Q^+$)⁹⁶. Taniguchi, Nichina e Mataga⁹⁷ observaram, por meio de medidas de fotocondutividade de transientes, que a formação de ions-radicais solvatados no sistema pireno-DMA é dependente da polaridade do solvente. Embora não tenham observado a formação de ions-radicais em n-hexano, os autores sugerem que o exciplex ainda tem uma estrutura eletrônica bastante polar pois as bandas de absorção dos transientes eram bastante similares às do anion de pireno. Por outro lado, Davidson e Lambeth⁴⁶ não encontraram evidências de formação de ions-radicais na supressão de fluorescência de biacetil, fluorenona ou antraceno por trifenilfosfina.

Os dados obtidos por fotólise de flash, entretanto, devem ser analisados levando-se em consideração o estudo de Fisher, Veyret e Weiss⁹⁸. Estes autores mostraram que a fotólise com pulsos de laser, de antraceno ou pireno em ciclohexano ou metanol, dá origem a efeitos não lineares de absorção e que a fotoionização desses hidrocarbonetos via estado singlete excitado mais baixo em energia é consistente com os resultados por eles obtidos. Dessa maneira, as experiências de flash que constatarem a formação de ions nos processos de supressão deveriam ser repetidas, para se verificar se esses ions não são provenientes do processo indicado por Veyret *et al.*

No nosso trabalho não foi possível se desenvolver um estudo por fotólise de flash devido a falta da aparelhagem necessária. Assim, não se pôde obter informações diretas sobre a natureza dos transientes envolvidos nos sistemas estudados aqui, impossibilitando uma conclusão definitiva a respeito da ocorrência de mecanismos diferentes para os substituintes ricos e para os deficientes de eletrons. Algumas outras indicações foram obtidas através do tratamento de Hammond.

2.5.3 - Aplicação do tratamento de Hammond

No mecanismo proposto por Hammond, se uma estrutura de ressonância de excitação contribuir para a energia de ligação nos exciplexes, deve-se observar um aumento de reatividade com o aumento da energia de excitação da molécula fluorescente e com o decréscimo da energia de excitação do supressor. As Figuras 2.10 e 2.11 mostram os gráficos de $\log k_q$ contra ${}^1\Delta E_A$, a energia de excitação dos antracenos, para a supressão por DMA e F, respectivamente. Nestes gráficos uma correlação aparece somente para os derivados ricos em eletrons, para ambos os supressores. Deve-se notar que um processo clássico, endotérmico, de transferência de energia, que assumisse para os supressores um estado excitado singlete não espectroscópico⁹⁹ com energia pouco superior a dos singletes dos antracenos, [a energia dos estados espectroscópicos são 90 e ca de 100 kcal/mol para DMA e F respectivamente (vide infra)], levaria ao mesmo tipo de relação entre reatividade e energias de excitação

FIGURA 2.10 - Tratamento de Hammond para supressão por dimetilanilina.

FIGURA 2.11 - Tratamento de Hammond para supressão por trifenilfosfina.

prevista para a ressonância de excitação. Essa possibilidade pode ser excluída considerando-se as inclinações das retas nas Figuras 2.10 e 2.11. Pelo processo clássico esta inclinação deve ter um valor de $0,74 \text{ kcal}^{-1}$ ($1/2,3 \text{ kT}$), dado pela equação de Arrhenius e os valores observados foram $0,25 \text{ kcal}^{-1}$ e $0,31 \text{ kcal}^{-1}$ para a supressão por DMA e F, respectivamente¹⁰⁰.

Uma relação entre a eficiência de supressão e a energia singlete dos supressores pode ser estabelecida mas não de maneira definitiva, pois enquanto a energia da banda 0-0 para DMA é bem conhecida e cai aproximadamente a 90 kcal/mol acima do estado fundamental⁶⁹, ainda existem dúvidas quanto a energia dessa banda para F. McClure¹⁰¹ relatou um valor de 110 kcal/mol e Ziolo, Lipton e Dori⁶⁴, mais recentemente, relataram um valor de 104 kcal/mol ¹⁰². Segundo esses valores, é de se esperar que DMA suprima a fluorescência dos antracenos com maior eficiência que F, o que está de acordo com os resultados obtidos. Isto, por si só, não indica que os derivados ricos em eletrons estão sendo suprimidos pelo mecanismo de ressonância de excitação pois o aumento de velocidade para supressão por DMA também pode ser explicada pelo menor potencial de ionização deste em relação a F.

Apesar da correlação encontrada com o tratamento de Hammond, os dados são insuficientes para uma conclusão sobre o mecanismo envolvido na supressão dos derivados do antraceno ricos em eletrons tendo em vista que uma correlação também foi encontrada quando se assumiu um modelo de transferência de carga. A concordância com o tra

tamento de Weller, por sua vez, não pode ser tomada como decisiva em favor da transferência de carga, como mostram Roy, Carrol e Whitten⁹², que observaram espectros de absorção de exciplexes similares aos da molécula excitada neutra, embora tenham encontrado correlações lineares quando aplicaram o modelo de Weller nos mesmos sistemas.

2.6 - FLUORESCÊNCIA DOS EXCIPLEXES

Informações à respeito da natureza dos processos envolvidos na supressão de fluorescência podem também ser obtidas através da emissão dos exciplexes. Nas condições empregadas aqui, somente para os sistemas antracenos-DMA foram observadas novas bandas de fluorescência, deslocadas para o vermelho, de intensidade dependente da concentração do supressor, como mostra a Figura 2.12, atribuídas a fluorescência do exciplex. Na Figura nota-se a presença de um ponto isosbético, indicando que o sistema emissivo é formado por dois cromóforos interconvertíveis e sem outras reações. Os valores não corrigidos dos comprimentos de onda no máximo de emissão dos exciplexes (λ_{max}) encontram-se na Tabela 2.11. Valores encontrados na literatura acham-se relatados nessa tabela. Nas condições empregadas (DMA como solvente), a determinação para 9,10-dicianoantraceno, 9,10-dibromoantraceno e 9-cianoantraceno não foi possível devido a complexação com DMA no estado fundamental.

Uma correlação linear pode ser estabelecida entre os potenciais de redução dos antracenos e

TABELA 2.11

Comprimentos de onda não corrigidos no máximo de emissão
(λ_{max}) dos exciplexes entre antracenos e DMA

Composto	λ_{max} (nm)	Literatura ^a
antraceno	513	512,8
-,9,10-diciano	-	
-,9-ciano	-	
-,9,10-dibromo	-	
-,9-bromo	532	
-,9,10-dicloro	560	
-,9-cloro	537	
-,9-metil	512	507,6
-,9,10-dimetil	508	500,0
-,9-metoxi	523	
-,9,10-dimetoxi	515	

a- N. Mataga e K. Ezumi, Bull. Chem. Soc. Jap.,
40, 1355 (1967).

FIGURA 2.12 - Espectro da fluorescência de 9-metoxiantraceno em benzeno, na presença de dimetilanilina em várias concentrações. As curvas a-f correspondem a 0; 0,0076; 0,020; 0,033; 0,051 e 0,068 M da amina.

$1/\lambda_{\text{max}}$ para vários exciplexes, é mostrado na Figura 2.13. Considerando apenas os antracenos ricos em eletrons, pode-se notar que há uma variação muito sensível da energia do estado emissivo com o potencial de redução. Uma relação linear como a obtida na Figura 2.13 já foi encontrada³⁰ e indica a natureza de transferência de carga das interações entre S e Q no exciplex. Quando se relaciona $1/\lambda_{\text{max}}$ com a energia do estado excitado dos antracenos, a correlação que aparece é inferior à obtida com $\epsilon(A^-/A)$ e abrange um menor número de pontos, como pode ser visto na Figura 2.14. Essa relação tem pouco significado podendo indicar apenas que a energia de excitação dos exciplexes está inicialmente nos antracenos.

Os dados apresentados aqui dão uma indicação do caráter de transferência de carga nesses exciplexes mas não permitem uma conclusão sobre a extensão dessa transferência. Para tanto, seria necessário um estudo do efeito de solvente sobre a emissão dos exciplexes, o que permitiria o cálculo de momento dipolares e ainda um estudo do efeito da temperatura sobre a intensidade de emissão, podendo-se assim, calcular as energias de formação dos exciplexes^{14,103}. Também, medidas dos espectros de absorção dos exciplexes através da fotólise de flash¹⁰⁴ seriam de grande valia pois possibilitariam uma comparação com os espectros de absorção dos íons-radicaís das moléculas formadoras desses exciplexes.

O envolvimento de outros fatores, além da transferência de carga na fluorescência do exciplex, foi

FIGURA 2.13 - Correlação entre os potenciais de redução dos antracenos e $1/\lambda_{\text{max}}$ da emissão dos exciplexes formados com dimetilanilina.

FIGURA 2.14 - Correlação entre as energias dos estados singlete dos antracenos e $1/\lambda_{\max}$ da emissão dos excíplexes formados com dimetilanilina.

sugerido por Yang, Shold e McVey¹⁰⁵. Esses autores observaram que as bandas de emissão dos exciplexes formados entre antracenos substituídos por halogenios e 2,5-dimetil-hexadieno, apresentavam deslocamentos para o vermelho, proporcionais ao tamanho do substituinte. O efeito foi atribuído à polarizabilidade dos grupos substituintes e concluiu-se que a polaridade desses exciplexes não depende apenas do potencial de ionização, que se mantém praticamente constante em toda a série de antracenos estudada.

A falta de emissão dos exciplexes com F (e com FF) não pode ser explicada pela possível existência de um novo caminho para desativação através de reações, como sugere Caldwell *et al.*¹¹⁴, pois os dados indicam que esses sistemas são não reativos. Uma explicação possível seria que a velocidade da etapa reversível, que leva à formação de estados singletes dos antracenos a partir dos exciplexes, tem um papel mais importante que as outras velocidades de decaimento do exciplex. Uma sugestão semelhante foi feita por Carroll e Hammond^{7,37} e por Lewis e Hoyle¹¹⁵.

2.7 - SUPRESSÃO POR TRIS-(PENTAFLUOROFENIL)-FOSFINA

2.7.1 - Aplicação da equação de Hammett

A equação de Hammett foi aplicada aos dados de supressão por FF, relacionando-se as constantes de velocidade k_q (Tabela 2.4) com os parâmetros σ ¹⁰⁶ e σ^+ ¹⁰⁷, como mostra a Figura 2.15. Observa-se uma única correlação linear para todos os substituintes ($R_\sigma = 0,937$; $R_{\sigma^+} = 0,939$)

FIGURA 2.15 - Correlação de Hammett para supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina.

independentemente da capacidade doadora ou aceptora de eletrons desses grupos. Observa-se também que as constantes de supressão decrescem conforme a eletronegatividade dos grupos substituintes aumenta, efeito esse contrário ao observado na supressão por F ou DMA. Foram obtidos, da inclinação das retas, valores negativos de ρ iguais a -1,1 e -0,78 (ρ^+), indicando o desenvolvimento de carga positiva no estado de transição.

Os resultados sugerem que a supressão está ocorrendo por um processo de transferência de carga, onde os antracenos estariam atuando como doadores de eletrons. Espécies do tipo S^+Q^- estariam envolvidas na etapa de supressão. A inversão de reatividade dos antracenos em relação às duas fosfinas utilizadas como supressores (F e FF) é esperada em processos onde a transferência de carga está envolvida, pois essas moléculas apresentam efeitos eletrônicos bastante diferentes, como mostram por exemplo, os valores de eletronegatividade de H(2,1) e F(4,1) na escala de Pauling¹¹⁶. A inversão no sentido da transferência de carga pode, então, ser explicada pelas equações 40 e 42.

Um efeito semelhante ao observado aqui foi também verificado por Ware, Holmes e Arnold⁴⁵ na supressão da fluorescência de 9,10-dimetoxiantraceno, antraceno ou 9,10-dicianoantraceno por 1,1-difeniletilenos substituídos por grupos doadores ou aceptores de eletrons. O mesmo efeito foi ainda observado na supressão da fosforescência de benzofenona por benzenos substituídos⁸¹.

2.7.2 - Aplicação do tratamento de Weller e Evans

O mecanismo de Weller foi aplicado à supressão por FF, em benzeno, utilizando-se a equação (26b), onde a molécula excitada é o doador de eletrons. A Figura 2.16 mostra a correlação entre $\log k_q$ e esse tratamento. Aqui parece não ocorrer uma mudança brusca na inclinação da curva, como a observada nos casos da supressão por F e DMA. Curiosamente, dois dos quatro grupos substituintes ricos em eletrons (metil, e dimetil) e o próprio antraceno caem fora da curva e apresentam pouca variação na reatividade.

A falta de uma variação brusca na inclinação da curva pode estar associada ao fato dos valores de k_q (vide Tabela 2.4) não alcançarem um valor próximo ao da mudança na inclinação observada com F como supressor (isto é, próximo à constante de difusão do solvente). Infelizmente, não foi possível dispor de um composto como tetrametoxiantraceno, onde se esperaria um valor de k_q controlado pela difusão, já que este composto é bastante rico em eletrons, devendo ser suprimido com grande velocidade. A falta de uma inclinação brusca, entretanto, é consistente com a não mudança de exotermicidade para endotermicidade na etapa de transferência de eletron (vide infra: Tabela 2.13) e sugere que a supressão de fluorescência dos antracenos por FF esteja ocorrendo por um processo onde a transferência de carga desempenha um papel preponderante para os substituintes de modo geral.

O tratamento de Evans³⁵ também dá uma correlação razoável, como se vê na Figura 2.17, onde foi utilizado um valor de $1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, para constante de difusão do benzeno, calculado pela equação de Debye⁹⁰. Essa correlação era esperada pois o modelo de Evans também está baseado na formação do par iônico.

O efeito do solvente sobre a constante de supressão foi verificado, medindo-se k_q em acetonitrila para vários antracenos (vide Tabela 2.4). A razão entre as constantes medidas em acetonitrila e em benzeno estão relacionadas na Tabela 2.12. Os valores obtidos mostram que o solvente não está atuando da mesma forma em todos esses processos de supressão. Um aumento bastante grande em k_q é observado para antraceno e 9,10-dimetilantraceno quando o solvente muda de benzeno para acetonitrila. Para 9,10-dicloroantraceno e 9,10-dimetoxiantraceno o efeito é muito menor e da ordem da razão entre as viscosidades dos dois solventes. A inversão observada nos valores de k_q para 9-cianoantraceno não tem muito significado visto a supressão ser pouco eficiente, dificultando a determinação de k_q . É interessante notar que o efeito maior é observado para os pontos que não correlacionam com a curva obtida pelo tratamento de Weller, com benzeno como solvente (Figura 2.16). Na Figura 2.16 também estão colocados os pontos em acetonitrila, podendo-se notar que antraceno e 9,10-dimetilantraceno não apresentam uma grande discrepância em relação aos outros pontos.

TABELA 2.12

Razão entre as constantes de supressão por FF em acetonitrila (MeCN) e benzeno (ϕ H)

Composto	$k_q^{\text{MeCN}}/k_q^{\phi\text{H}}$
antraceno	13 ^a
-,9-ciano	0,8 ^b
-,9,10-dicloro	2,5
-,9,10-dimetil	2,3
-,9,10-dimetoxi	2,5 ^c

a- Média dos valores da Tabela 2.4.

b- Devido ao baixo valor de k_q , o erro aqui é muito grande.

c- Esta medida foi repetida com uma outra série de amostras, obtendo-se o mesmo valor.

FIGURA 2.17 - Tratamento de Evans para a supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina.

A equação 26b, que dá valores de k_q em acetonitrila segundo o modelo de Weller, foi aplicada aos compostos relatados na Tabela 2.12. Os valores calculados e os obtidos experimentalmente são mostrados na Tabela 2.13. Nessa Tabela encontram-se também os valores de ΔG_{23} e $\Delta G_{23}^{\neq}$ calculados pelas equações (24) e (27), respectivamente. Nesses cálculos foi usado um valor de $\epsilon(A^-/A)$ igual a -1,92 volts x Ag/Ag^+ para FF^{108} e assumiu-se a distância de encontro $a = 7 \text{ \AA}$. O fato de os k_q observados serem sempre menores que os calculados, é uma evidência de que a diferença observada não é devida a impurezas no supressor.

Uma concordância razoável, mas nem sempre entre os limites de Weller, entre os valores calculados e os observados aparece, exceto para 9,10-dicloroantraceno e 9-cianoantraceno. Os diferentes efeitos de solvente e a concordância com o modelo de Weller pelo menos para os substituintes ricos em eletrons, indicam que a supressão da fluorescência em acetonitrila ocorre via um exciplex de transferência de carga, tipo S^+Q^- e sugerem que em benzeno outros fatores, que não transferência de carga, devem ser importantes na supressão da fluorescência de pelo menos 9,10-dimetilantraceno e antraceno. O pequeno efeito de solvente observado para 9,10-dimetoxiantraceno e 9,10-dicloroantraceno é consistente com a formação exotérmica do complexo de transferência de carga com $\Delta G_{23} < 4 \text{ kcal/mol}^{109}$. O mesmo não acontece com 9,10-dimetilantraceno e com antraceno onde se observa um grande efeito de solvente, embora ΔG_{23} ainda seja menor que -4 kcal/mol. O fato desses últi-

TABELA 2.13

Parâmetros do tratamento de Weller e k_q experimental em acetonitrila para supressão por FF

Composto	G_{23}	$G_{23}^{\neq}$	$k_q \times 10^{-9} \text{ (M}^{-1}\text{seg}^{-1}\text{)}$	
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	Calculado	Observado
antraceno	-12,4	0,447	13	4,9
-,9,10-dimetil	-11,7	0,472	13	9,3
-,9,10-dimetoxi	-14,0	0,399	14	4,2
-,9,10-dicloro	- 3,16	1,29	6,2	0,27
-,9-ciano	- 0,75	2,05	2,2	0,03

mos compostos não correlacionaram com a curva na Figura 2.16, pode significar que a transferência de carga aí não é o fator principal da estabilização desses exciplexes. Uma explicação possível para o comportamento desses compostos em benzeno ainda não é clara para nós, podendo-se sugerir o estudo da supressão de fluorescência de derivados deuterados, o que daria uma indicação da influência do número de ligações carbono-hidrogênio nesses processos.

A não concordância entre os valores experimentais e os calculados pela equação de Weller para 9,10-dicloroantraceno e 9-cianoantraceno mostra que esse modelo é insuficiente para explicar todos os resultados. Os dados, de modo geral, sugerem que estão ocorrendo interações de transferência de carga no complexo de encontro formado entre a molécula excitada e o supressor FF, mas não indicam a exata contribuição dessas interações para cada uma das moléculas suprimidas estudadas e não permitem a exclusão de outros mecanismos de interação, pelo menos para alguns desses complexos.

2.7.3 - Aplicação do tratamento de Hammond

A possível contribuição de uma estrutura do tipo S^*Q na estabilização do exciplex, como é proposta por Hammond, foi testada através do gráfico de $\log k_q$ versus ${}^1\Delta E_A$ (vide ante), mostrado na Figura 2.18. Pela figura percebe-se que uma correlação entre a energia dos estados excitados e as constantes de supressão não po-

FIGURA 2.18 - Tratamento de Hammond para a supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina.

de ser estabelecida, levando à conclusão de que, se está ocorrendo uma interação entre suprimido e supressor como a descrita acima, esta não é um fator geral para todos os A e existem outras interações mais importantes na estabilização desses exciplexes. Mesmo para os compostos onde a supressão por transferência de carga não é muito evidente, a correlação entre as constantes de supressão e as energias singlete não foi obtida. Isto indica que a não concordância com o tratamento de Weller não é devida a predominância de interações do tipo de ressonância de excitação nesses processos de supressão.

É interessante notar que quando o tratamento de Hammond foi aplicado à supressão por F, uma correlação apareceu para os substituintes ricos em eletrons, onde a transferência de eletron é mais difícil (os antracenos, nesse caso, são aceptores de eletron), enquanto que para FF essa diferença de comportamento entre substituintes ricos e deficientes de eletrons não apareceu. É evidente que mesmo para os derivados deficientes de eletrons, onde a formação do exciplex tipo S^+Q^- é mais difícil, a transferência de carga ainda desempenha um papel importante na supressão da fluorescência de tais compostos. Não é claro, entretanto, a real natureza de tais interações uma vez que o tratamento de Weller dá uma correlação apenas razoável com os dados experimentais. Aqui, também, estudos de espectroscopia de flash poderiam ser de grande valia no esclarecimento das espécies envolvidas nos exciplexes.

2.8 - CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se estudar a natureza dos excíplexes responsáveis pela supressão de fluorescência de onze antracenos substituídos nas posições 9 ou 9,10, por N,N-dimetilanilina, trifenilfosfina e tris-(pentafluorofenil)-fosfina. Os tempos de vida dos estados singlete excitados e os potenciais polarográficos de oxidação e redução para os antracenos foram medidos, assim como as constantes e supressão para cada um dos supressores. Os tratamentos de Hammond, Weller e Evans foram desenvolvidos, sendo possível se concluir que para os sistemas estudados aqui um único tratamento não pode explicar todos os resultados.

Nos casos de supressão por DMA ou F, que se dá via um excíplex do tipo S^-Q^+ , o modelo de Weller explica grande parte dos resultados obtidos, deixando algumas dúvidas na supressão de fluorescência dos antracenos ricos em eletrons. Para supressão por F o modelo de Weller não explica o alto valor de k_q obtido (quando comparado com o calculado) para os antracenos ricos em eletrons e o pequeno efeito em k_q com a mudança de solvente não polar para solvente polar. Para supressão por DMA o tratamento de Weller prevê para os derivados ricos em eletrons, valores de k_q maiores que os obtidos, sugerindo que o efeito da mudança de solvente é maior que o previsto. Isto indicaria que a transferência de carga para esses compostos é mais importante em acetonitrila que em benzeno. O tratamento de Hammond, por sua vez, só mostrou

uma concordância para os antracenos ricos em eletrons, onde o modelo de Weller deixa dúvidas. É provável que na supressão por F dois mecanismos diferentes estejam ocorrendo de acordo com a eletronegatividade da molécula a ser suprimida e para supressão por DMA isto talvez só seja possível em solventes não polares.

Na supressão por tris-(pentafluorofenil)-fosfina, apenas o modelo de Weller mostrou alguma correlação com os dados experimentais, sugerindo a maior importância das interações de transferência de carga sobre as de ressonância de excitação. É claro que essas interações de transferência de carga são opostas às observadas nos sistemas A-F, apesar da semelhança estrutural entre as duas moléculas supressoras. Os antracenos são doadores de eletron no primeiro caso e aceptores no segundo, seguindo o comportamento previsto pelas equações 42 e 40, respectivamente. Aqui também, o modelo de transferência de carga de Weller se mostra insuficiente para explicar todos os resultados obtidos.

Algumas experiências seriam de grande valia para o esclarecimento da natureza exata dos exciplexes envolvidos nos processos de supressão estudados aqui. Nos casos em que os exciplexes são emissivos poder-se-ia estudar o comportamento dessa emissão com a polaridade do solvente. Dessa maneira, seria possível calcular os momentos dipolares das espécies emissivas, o que dá uma indicação do grau de transferência de carga nos exciplexes. Ainda, poderiam ser feitos estudos da variação de k_q com

a temperatura, o que possibilitaria o cálculo das energias de formação dos exciplexes. Estudos por espectroscopia de flash também seriam muito úteis, nos sistemas onde os exciplexes são emissivos ou não, pois mostrariam se íons-radicaís estão sendo formados ao mesmo tempo em que ocorre a supressão. Os espectros de absorção dos exciplexes poderiam ser determinados e comparados com os dos íons-radicaís das moléculas formadoras desses exciplexes.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - GERAL

Os espectros de absorção no ultra-violeta e no visível foram feitos nos espectrofotômetros Cary-14 e Zeiss DMR-21, usando cubetas de quartzo "Helma" de 1 cm.

Os espectros de emissão foram feitos nos espectrofotofluorímetros Hitachi Perkin-Elmer MPF-2A e Aminco-Bowman SPF.

Os pontos de fusão (p.f.), determinados num Unimelt Thomas-Hoover Capillary Melting Point Apparatus, e os pontos de ebulição (p.e.) são sem correção.

As análises elementares foram feitas pela Dra. Riva Moscovici e Sr. Wilson R. Gambeta no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Todo o material de vidro empregado para as medidas fotoquímicas foi lavado com alkanox, água, solução diluída de hidróxido de amônio, água e, finalmente, água destilada, secando-se a seguir a 110°.

3.2 - MATERIAIS

Os solventes e demais compostos purificados foram armazenados em vidros escuros sob atmosfera de nitrogênio.

Benzeno (Merck, grau espectroscópico) usado como solvente nas medidas de supressão de fluorescência e nas irradiações, foi destilado dando p.e. 77-78°. Acetonitrila (Merck, grau espectroscópico), usada como solvente nas medidas de supressão de fluorescência e irradiações, foi destilada de pentóxido de fósforo apresentando p.e. 78-79°. Uma amostra do destilado não apresentou absorção de luz acima de 220 nm. Acetonitrila, usada na polarografia, foi purificada segundo o método de Mann *et al*⁵⁰, destilando-se inicialmente de carbonato de sódio anidro e permanganato de potássio, seguindo-se uma acidulação do destilado com ácido sulfúrico e uma destilação em uma coluna Vigreux de 1,20 m. Os solventes empregados nas recristalizações foram previamente destilados.

Antraceno (Merck, grau de cintilação) foi usado sem tratamento prévio, análise calc. C: 94,36, H: 5,66; obtido C: 94,34, H: 5,63. 9,10-Dicianoantraceno foi recristalizado 5 vezes de clorofórmio: p.f. 335° (lit⁵¹ p.f. 335°); análise calc. C: 84,19, H: 3,53; obtido C: 83,59, H: 3,48. 9-Cianoantraceno (Aldrich) foi recristalizado de etanol e sublimado (3 mm): p.f. 177° (lit⁵² p.f. 175°); análise calc. C: 88,64, H: 4,46; obtido C: 88,69, H: 4,17. 9,10-Dicloroantraceno (Eastman) foi recristali

zando de benzeno e sublimado (3 mm): p.f. 211-2° (lit⁵³ p.f. 210°); análise calc. C: 68,04, H: 3,26; obtido C: 67,90, H: 2,98. 9,10 Dibromoantraceno (Aldrich) foi recristalizado de clorofórmio e sublimado (3 mm): p.f. 221-2° (lit⁵⁴ p.f. 221-2°). 9,10-Dimetilantraceno (K e K) foi recristalizado duas vezes de benzeno e sublimado (3 mm): p.f. 177° (lit⁵⁵ p.f. 177-80°). 9-Metilantraceno (Eastman) foi recristalizado de benzeno e sublimado (3 mm) p.f. 79° (lit⁵² p.f. 79-81°); análise calc. C: 93,51, H: 6,28; obtido C: 93,51, H: 6,14. Trifenilfosfina (Ventron) foi recristalizada duas vezes de etanol (99%) e sublimada (3 mm) duas vezes: p.f. 82° (lit⁵⁶ 79-81°). N,N-Dimetilanilina (Aldrich, livre do derivado monosubstituído) foi destilada a 5mm, sob um pequeno fluxo de nitrogênio, pelo menos tres vezes (até perder a coloração amarela): p.e. 70-1° (5 mm). Iodeto de tetraetilamônio (Merck, para polarografia) foi usado sem purificação. Perclorato de sódio monoidratado (Riedel, p.a.), usado na polarografia, foi seco a 120-30° por 24h e depois a 144° sob pentóxido de fósforo, à vácuo, por 8h⁵⁷. Mercúrio (CAAL), para polarografia, foi usado sem purificação prévia. Cloreto cúprico diidratado (M e B) foi seco a 110° por 8 h e armazenado num dessecador sob pentóxido de fósforo.

3.3 - PREPARAÇÕES

3.3.1 - Antrona⁵⁸

Antraquinona (Eastman, sublimada), 17,7g (0,085 moles), estanho granulado, 16,9 g (0,14 moles) e 125 ml de ácido acético glacial foram colocados num balão de fundo redondo de duas bocas ligadas a um condensador e um funil de adição. A mistura foi aquecida até a ebulição e pelo funil foram adicionados lentamente 43 ml de ácido clorídrico. Depois de 2 horas a mistura foi filtrada em um funil de vidro sinterizado e 30 ml de água foram adicionados ao filtrado ocorrendo a precipitação. Os cristais foram isolados por filtração à vácuo e foram lavados com água. O produto de p.f. 149-51° foi seco à vácuo e recristalizado de uma mistura 3:1 de benzeno e éter de petróleo (60-80°), obtendo-se 8,9 g (54%) de antrona, p.f. 152-4° (lit⁵⁸ 155°).

3.3.2 - p-toluenosulfonato de metila⁵⁹

Metanol (Carlo Erba, p.a.), 200 g (6,2 moles), foi colocado em um balão de fundo redondo e mantido num banho de gelo e sal. Cloreto de p-toluenosulfonila, 200 g (0,95 moles), foi adicionado sob agitação mecânica, seguindo-se a adição, gota a gota, de 170g de uma solução de hidróxido de sódio 25%. A temperatura da mistura de reação foi mantida a 24-27°. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada até se atingir a neutralidade. Se

guiram-se várias horas de repouso, ocorrendo uma separação em camadas. A camada inferior foi lavada com água, com uma solução de carbonato de sódio 5% e com água novamente. O produto foi destilado à vácuo, p.e. 171-2° (12 mm) (lit⁵⁹ 161°, 10 mm), obtendo-se 106,7 g (60%) do p-toluenosulfonato de metila.

3.3.3 - 9-metoxiantraceno⁶⁰

Antrona, 20 g (0,01 moles), foi dissolvida sob agitação em 10 ml de 2-propanol, em um balão de 2 bocas munido de um condensador de refluxo e um funil de adição. Juntou-se 10 ml de uma solução de hidróxido de sódio 20% e aqueceu-se até a ebulição. Pelo funil foram adicionadas, pouco a pouco, 6,0 g (0,03 moles) de p-toluenosulfonato de metila (quantidade suficiente para que não ocorresse mais mudança na cor da mistura de reação). Adicionou-se 20 ml de água e a mistura foi resfriada. Filtrou-se e extraiu-se com uma solução de hidrosulfito de sódio, até que o extrato fosse praticamente incolor. O produto foi recristalizado de 2-propanol, obtendo-se 1,4 g (67%) de 9-metoxiantraceno, p.f. 94-6°, e sublimado (3 mm), p.f. 95-6° (lit⁶⁰ 95-6°).

3.3.4 - 9,10-dimetoxiantraceno⁶⁰

Antraquinona (Eastman, sublimada), 2,1g (0,01 moles) e zinco em pó, 1,0 g (0,015 moles), foram colocados, sob agitação, em 4 ml de etanol, num balão de 2

bocas munido de um condensador de refluxo e de um funil de adição. Adicionou-se 20 ml de uma solução de hidróxido de sódio 20% e a mistura foi refluxada por 2 h. Adicionou-se, lentamente, 7,7 g (0,04 moles) de p-toluenosulfonato de metila, não ocorrendo mais variação na cor da mistura de reação. O precipitado foi filtrado e extraído com uma solução alcalina de hidrosulfito de sódio até que o extrato fosse praticamente incolor, seguindo-se uma recristalização em benzeno. Obteve-se 1,5 g (63%) do composto, p.f. 201-3°, que foi sublimado (3 mm) dando p.f. 201-2° (lit⁶⁰ 199°).

3.3.5 - 9-cloroantraceno⁶¹

Antraceno, 4,4g (0,025 moles), 6,8g de cloreto cúprico anidro e 125 ml de tetracloreto de carbono foram colocados em um balão de 2 bocas equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo. A mistura foi agitada e aquecida sob refluxo por 24 h. Filtrou-se a mistura para remover o cloreto cuproso formado e passou-se o filtrado em uma coluna cromatográfica de 20 mm (d.i.), contendo 50 g de alumina (Merck, ácida). A coluna foi eluída com 150 ml de tetracloreto de carbono. Os eluídos foram evaporados obtendo-se um sólido que foi recristalizado de éter de petróleo (60-80°) dando 3,3 g (63%) do produto de p.f. 103-6°. O composto foi sublimado (3 mm) dando p.f. 104-6° (lit⁶¹ 104-6°). Análise calc. C: 79,06, H: 4,26; obtida C: 78,31, H: 4,23.

3.3.6 - 9-bromoantraceno⁶¹

Este composto foi preparado seguindo-se o procedimento anterior, a partir de 4,4 g (0,025 moles) de antraceno, 8,9 g de brometo cúprico e 125 ml de tetracloreto de carbono. A mistura foi agitada por 30 h. O produto foi recristalizado de éter de petróleo (60-80°) obtendo-se 4,8 g (75%) do composto de p.f. 99-102°, que foi sublimado (3 mm) dando p.f. 98-100° (lit⁶² 99-100°). Análise calc. C: 65,39, H: 3,53; obtido C: 64,99; H: 3,49.

3.3.7 - tris-(pentafluorofenil)-fosfina⁶³

Pentafluorobromobenzeno, 30 g (0,12 moles), e 2,95 g (0,12 moles) de magnésio foram colocados em um balão de duas bocas equipado com um agitador mecânico e um funil de adição, contendo éter anidro, sob atmosfera de nitrogênio. Formou-se uma solução escura à qual foi adicionada, gota a gota, 5,0 g (0,037 moles) de tricloreto de fósforo em 20 ml de éter anidro, resfriando-se o balão numa mistura de gelo e água. Completada a adição, o banho de gelo foi retirado e a mistura de reação permaneceu à temperatura ambiente por 15 minutos. A seguir a solução foi hidrolisada com 40 ml de ácido clorídrico diluído, frio. As camadas foram separadas e a solução ácida foi extraída, duas vezes, com porções de 30 ml de éter. Juntou-se as camadas etéreas e estas foram extraídas com uma solução de bicarbonato de sódio 5% e duas vezes com água. A solução foi seca com sulfato de cálcio anidro por uma noite. O

éter foi evaporado sob pressão reduzida e se obteve um sólido marron escuro que foi sublimado (3 mm), mantendo-se a temperatura do banho de óleo a $100-20^{\circ}$. O sólido branco obtido, 5,8 g (30%) de p.f. $109-14^{\circ}$, foi ressublimado nas mesmas condições, dando p.f. $113-4^{\circ}$ (lit⁶³ $116-7^{\circ}$). O espectro ultravioleta mostrou: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 253nm (ϵ 10600) e $\lambda_{\text{min}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 240 nm (ϵ 8960) (lit¹⁴ $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 253 nm, ϵ 10400; $\lambda_{\text{min}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ 241 nm, ϵ 8900).

3.4 - SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA E EXCIPLEXES

As amostras para supressão de fluorescência foram preparadas pipetando-se uma solução cerca de 10^{-4}M dos antracenos em benzeno (densidade ótica entre 0,6-0,8 nas bandas de absorção 0-0) em 5 balões volumétricos contendo concentrações diferentes do supressor. O volume final das amostras foi 5 ml. Depois da dissolução do supressor, foram pipetados 3 ml de cada amostra em tubos de ensaio pyrex 13x100 mm contendo uma constrição. Os tubos foram degaseados por tres ciclos de congelamento (com nitrogênio líquido) - degaseamento-descongelamento à pressão de pelo menos 2×10^{-4} torr e selados à vácuo, numa linha isenta de mercúrio. As amostras para supressão em acetonitrila foram preparadas e degaseadas do mesmo modo. As intensidades relativas de fluorescência foram medidas comparando-se as alturas no máximo de emissão. Foram feitos espectros de excitação dos antracenos usando-se os mesmos espectrofluorímetros mencionados na parte geral.

As amostras para determinação da emissão dos excíplexes foram preparadas dissolvendo-se os antracenos em N,N-dimetilanilina (cerca de $10^{-4}M$). Pipetou-se 3 ml dessas soluções em tubos de ensaio, degaseando-se como anteriormente. Foram feitos espectros de absorção dessas soluções, verificando-se que associação entre soluto e solvente ocorre somente nos casos de 9,10-dicianoantraceno e 9-cianoantraceno.

As soluções contendo a mistura antracenos-supressor foram irradiadas por 10 min., no próprio espectrofluorímetro, nas mesmas condições das medidas de supressão de fluorescência. A porcentagem de destruição dos antracenos, medida por comparação das alturas no máximo de emissão, não ultrapassou a 5%.

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram um exemplo do gráfico de Stern-Volmer para supressão de 9-metoxiantraceno por dimetilanilina, antraceno por trifenilfosfina e 9,10-dimetilantraceno por tris-(pentafluorofenil)-fosfina, respectivamente. Os dados referentes aos gráficos de Stern-Volmer são relatados na Tabela 3.1.

Procurou-se determinar os espectros de emissão dos supressores. Não foi encontrada fluorescência devido a trifenilfosfina quando soluções em ciclohexano, à temperatura ambiente, e em éter-isopentano-álcool, à -196° e à temperatura ambiente, foram medidas. Esses resultados estão em desacordo com os de Dori⁶⁴, que encontrou emissão à 275 nm (104 kcal/mol). Fluorescência, devido a tris-

TABELA 3.1
Dados referentes aos gráficos de Stern-Volmer^a

Astraceno	DMA		F		F ^b		FF		FF ^b	
	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^3 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$
	1,13	3,1	1,07	1,0	1,30	1,1	1,07	5,5	1,40	1,3
	1,19	4,7	1,24	3,0	1,96	2,9	1,12	8,1	1,78	2,8
	1,36	8,3	1,52	6,1	3,14	6,1	1,15	10	1,86	4,2
	1,85	19	1,92	9,9	4,75	10	1,20	14	2,20	5,6
	2,77	20			6,68	15				
n ^c	0,980		0,97		0,82		0,989		1,22	
R ^d	0,999		0,999		0,999		0,995		0,977	

1,9,10-diciano	DMA		F		F ^b	
	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^3 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$
	1,47	1,4	1,69	0,49	3,57	1,0
	1,62	1,7	2,38	7,1	9,98	3,1
	3,40	6,5	7,31	4,0	26,6	6,5
	4,75	10	12,39	6,9	54,3	13,2
	7,05	15,7				
n	0,999		0,999		0,992	
R	0,921		0,81		1,59	

Continua

Continuação da Tabela 3.1

	DMA		F		FF		FF ^b	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
O-Cl-6,1	3,09	0,83	1,69	1,0	1,03	1,2	1,01	1,5
	4,25	1,3	3,88	4,0	1,05	5,1	1,03	3,0
	6,80	2,2	6,67	7,0	1,09	10	1,04	4,0
	10,07	3,2	9,03	10	1,12	15	1,05	8,1
			11,03	20				
n	0,999		0,999		0,997		0,935	
R	0,521		0,941		1,02		1,01	

	DMA		F		FF		FF ^b	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
O-Cl-6,1	1,43	2,8	1,76	1,1	1,02	2,6	1,02	4,4
	2,58	10,5	2,22	4,0	1,05	4,8	1,07	7,5
	3,91	19,3	3,06	7,0	1,10	8,7	1,12	9,3
	4,30	20,6	4,13	10	1,12	10,2	1,20	12,5
			7,36	20				
n ^c	0,998		0,995		0,999		0,993	
R ^d	0,994		1,13		0,986		0,913	

Continua

Continuação da Tabela 3.1

	DMA		F		FF	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
O,9-cloromo	1,38	0,56	1,14	1,2	1,01	0,74
	1,95	1,4	1,46	4,5	1,02	3,6
	2,58	2,3	1,89	8,1	1,04	7,9
	4,00	4,1	2,38	12	1,07	14
	6,49	7,0	3,36	19		
n	0,999		0,999		0,999	
R	0,836		0,931		1,00	

	DMA		F		FF	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^3 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
O,9,10-dibromo	1,14	3,7	1,02	1,1	1,01	2,5
	1,37	10,5	1,43	4,2	1,03	4,9
	1,73	19,5	1,75	6,9	1,04	7,7
	2,04	27,2	1,93	9,2	1,06	11
	2,63	39,0	2,22	13		
n	0,997		0,988		0,998	
R	0,941		0,987		0,995	

Continua

Continuação da Tabela 3.1

	DMA		F		FF	
	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$
Osmo-6,1	1,03	0,65	1,09	1,3	1,03	0,76
	1,12	1,4	1,16	4,2	1,07	3,4
	1,27	2,7	1,24	7,5	1,10	7,7
	1,55	5,4	1,32	10	1,14	15
	1,96	9,1	1,47	20		
n	0,999		0,991		0,987	
R	0,972		1,08		1,04	

	DMA		F		FF	
	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^3 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$	Φ_O/Φ	$[c] \times 10^2 M$
Osmo-6,1	1,05	2,2	1,09	1,0	1,01	0,64
	2,0	5,4	1,34	4,0	1,06	1,2
	1,24	6,5	1,62	7,1	1,10	2,5
	1,49	11,4	1,86	10	1,16	4,4
	1,63	14,3	2,69	20	1,24	7,6
n ^c	0,999		0,999		0,986	
R ^d	0,938		1,00		1,01	

Continua

Continuação da Tabela 3.1

	DMA		F		FF		FF ^b	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
1,9,10-dimetil-1,9,10-metoxi	1,06	0,78	1,05	4,0	1,05	1,3	1,95	0,60
	1,01	1,6	1,11	7,0	1,11	2,5	3,11	1,4
	1,33	5,4	1,14	10	1,17	3,5	4,30	2,2
	1,58	9,3	1,21	14	1,40	7,6	6,14	3,6
n	0,999		0,995		0,999		0,999	
R	1,02		1,00		0,997		1,15	

	DMA		F		FF	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
1,9,10-metoxi	1,06	0,76	1,01	1,1	1,08	0,64
	1,27	2,0	1,05	4,0	1,13	1,2
	1,45	3,3	1,14	7,2	1,27	2,5
	1,71	5,1	1,46	2,0	1,46	4,4
	1,91	6,8			1,67	6,9
n	0,998		0,998		0,999	
R	0,974		0,966		1,02	

Continua

Continuação da Tabela 3.1

	DMA		F		F ^b		FF		FF ^b	
	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$	ϕ_o/ϕ	$[c] \times 10^2 M$
,9,10-dimetoxi	1,08	0,65	1,02	1,0	1,02	0,93	1,25	0,65	1,42	0,64
	1,16	1,2	1,06	4,2	1,07	3,1	1,43	1,5	1,86	1,2
	1,21	1,8	1,08	6,8	1,13	6,1	1,70	2,4	2,29	1,9
	1,36	3,2	1,10	10	1,19	9,1	2,04	4,0	2,64	2,8
	1,32	5,2	1,11	12			2,76	6,4		
n ^c	0,999		0,959		0,999		0,998		0,987	
R ^d	0,909		1,02		1,01		1,05		1,13	

a: em benzeno, a menos que outro solvente seja especificado.

b: em acetonitrila.

c: coeficiente linear, previsto ser igual a unidade.

d: coeficiente de correlação.

FIGURA 3.1 - Gráfico de Stern-Volmer para supressão de 9-metoxiantraceno por dimetilanilina, em benzeno.

FIGURA 3.2 - Gráfico de Stern-Volmer para supressão de antraceno por trifenilfosfina, em benzeno.

FIGURA 3.3 - Gráfico de Stern-Volmer para supressão de 9,10-dimetilantraceno por tris-(pentafluorofenil)-fosfina, em benzeno.

(pentafluorofenil)-fosfina também não foi encontrada, quando se mediu uma solução em ciclohexano à temperatura ambiente. Uma solução de N,N-dimetilanilina em n-hexano apresentou emissão com um máximo perto de 350 nm, quando excitada a 318 nm. Nas medidas de supressão e de emissão dos exciplexes em dimetilanilina foram utilizados comprimentos de onda de excitação maiores que 350 nm, não sendo necessária a correção devido a emissão da amina.

3.5 - IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Soluções cerca de $10^{-4}M$ de antraceno, 9,10-dimetoxiantraceno ou 9,10-dicianoantraceno e 0,19M de trifenilfosfina, em benzeno, foram preparadas. Amostras dessas soluções foram colocadas em cubetas de quartzo e borbulhou-se nitrogênio, lentamente, por 15 min. As cubetas foram bem fechadas com tampas de teflon e irradiadas por 125 min. com uma lâmpada de arco de mercúrio de média pressão Hanovia 450W, usando um filtro pyrex. As reações foram seguidas espectrofotometricamente. Obteve-se, no final, um consumo de cerca de: 45% de antraceno, 25% de 9,10-dicianoantraceno e 35% de 9,10-dimetoxiantraceno, segundo a diminuição nas bandas de absorção a 376, 425 e 405 nm, respectivamente. Durante a irradiação as soluções adquiriram uma cor alaranjada que foi parcialmente destruída quando borbulhou-se oxigênio nas soluções. Uma amostra da solução de antraceno e trifenilfosfina foi degaseada e não irradiada, permanecendo espectroscopicamente inalterada depois de dois dias no escuro, à temperatura ambiente.

3.6 - DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE VIDA

Os tempos de vida para os antracenos, com exceção de 9-cloroantraceno e 9-bromoantraceno, foram determinados pelo Dr. Frank Quina e Sr. John Winterle, no laboratório do Dr. George Hammond, Universidade da Califórnia, Santa Cruz, Califórnia. Foi utilizado um aparelho de determinação de tempos de vida de nanosegundos TRW modelo 31A, acoplado a um osciloscópio de duplo feixe Tektronix 556. Empregou-se, nessas determinações, uma lâmpada de deutério, um filtro de interferência Bausch e Lomb de 340 nm na entrada da luz e um filtro Corning O-51 na saída.

As determinações foram feitas em benzeno, na ausência de supressor. As amostras foram preparadas como anteriormente, usando-se as mesmas concentrações dos estudos de supressão de fluorescência. Foram feitas 5 determinações por tubo e a média dessas determinações deu o valor dos tempos de vida utilizados aqui. A Tabela 3.2 relata os valores obtidos.

As medidas para 9-cloroantraceno e 9-bromoantraceno foram feitas pelo Dr. Angelo Lamola, em Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, usando um "single-photon-counter". O erro, nas curvas de decaimento dos antracenos, causado pelo tempo de decaimento da lâmpada de excitação, foi corrigido por uma deconvolução dos dados.

TABELA 3.2

Determinação dos tempos de vida

	τ (nseg)	
	benzeno	acetonitrila
antraceno	4,2-4,0-4,1 4,0-4,0	5,3-5,2- 5,4-5,2
- 9,10-diciano	15,2-15,1-15,1 15,2-15,2	15,9-15,8-16,2 16,0-15,9
- 9-ciano	16,1-15,9-15,7 16,3-15,6-15,9	15,7-15,4 15,5-15,4
- 9,10-dibromo	2,4-2,6-2,5 2,5-2,5	
- 9,10-dicloro	12,2-12,1-12,4 12,3-12,6-12,1	
- 9,10-dimetil	13,5-13,5-13,4 13,6-13,5	15,4-15,2 15,0-15,2
- 9-metil	11,4-11,5-11,6 11,4-11,6-11,7 12,7-11,4- 10,9-11,8	
- 9,10-dimetoxi	15,5-15,6-15,6 15,5-15,4	13,0-13,1-13,2 12,9-13,2-13,1
- 9-metoxi	6,7-7,0-6,8 6,8-6,8	

3.7 - DETERMINAÇÕES DOS POTENCIAIS POLAROGRAFICOS

Os polarogramas foram obtidos de um polarógrafo Sargent modelo III e Sargent modelo XV. As resistências internas foram medidas com um condutômetro Metrohn AG E-382. Quando foi o caso, acoplou-se ao eletrodo de trabalho um motor Sargent synchronous Rotator de 1800 rpm. Não foi necessário aplicar-se correção aos potenciais obtidos devido às resistências internas, já que não se obteve nenhum valor maior que 300 ohms.

Foram preparadas soluções 10^{-2} - 10^{-3} M dos compostos em estudo em acetonitrila. Essas soluções foram colocadas numa cela polarográfica, esquematizada na Figura 3.4, e borbulhou-se nitrogênio por 20 min. As soluções foram termostatizadas a 26° , efetuando-se as medidas sob fluxo de nitrogênio. Todas as determinações foram feitas duas vezes. Para os antracenos, pelo menos o começo de uma segunda onda foi observado⁶⁵. A Figura 3.5 ilustra o método utilizado nas determinações dos potenciais de meia-onda.

3.7.1 - Potenciais de redução

As soluções preparadas em acetonitrila continham 0,1M de iodeto de tetraetilamônio, usado como eletrólito suporte. Como eletrodos de trabalho e de referência foram utilizados, respectivamente: eletrodo gotejante de mercúrio e um poço de mercúrio. O eletrodo de referência foi introduzido na cela polarográfica depois de ter-se borbulhado nitrogênio por aproximadamente 17 min. Con-

FIGURA 3.4 - Celas polarográficas usadas na determinação dos potenciais de redução e de oxidação.

FIGURA 3.5 - Método utilizado na determinação do potencial de 1/2 onda.

tinuou-se o borbulhamento por mais 5 min. A Figura 3.6 mostra a curva obtida para 9,10-dimetilantraceno. As curvas obtidas para os demais compostos foram bastante semelhantes à mostrada na figura, com exceção de 9,10-dicloroantraceno e 9,10-dibromoantraceno, onde o patamar entre as duas meias-ondas é muito pequeno.

Valores para os potenciais de redução de trifenilfosfina e dimetilanilina não foram possíveis de se determinar nas condições empregadas aqui. Isto devido a reações de redução no solvente, que começaram a ocorrer quando se atingiu um potencial de cerca de -2,1 volts. É descrito na literatura um valor de -2,08 volts para trifenilfosfina⁶⁶, usando os mesmos eletrodos de referência e de trabalho utilizados aqui.

3.7.2 - Potenciais de oxidação

Como eletrólito suporte foi usado 0,5 M perclorato de sódio previamente seco. O eletrodo de trabalho foi um eletrodo de platina acoplado a um motor rotatório. O eletrodo de referência foi um sistema Ag^0/Ag^+ 0,1M, sendo que os íons de prata foram adicionados na solução como AgNO_3 . A solução decantada foi posta em contacto, na cela polarográfica, com um fio de prata de 30x2 mm. A Figura 3.7 mostra a curva obtida para 9,10-dimetilantraceno, sendo as demais semelhantes a esta.

Os potenciais de oxidação para trifenilfosfina e tris-(pentafluorofenil)-fosfina não pu-

FIGURA 3.6 - Polarograma para redução de 9,10-dimetil-antraceno em acetonitrila.

FIGURA 3.7 - Polarograma para oxidação de 9,10-dimetil-antraceno em acetonitrila.

deram ser determinados devido a reações no solvente a partir de 1,6 volts. Para dimetilanilina a solução se decompôs antes mesmo de se atingir 1 volt. É descrito na literatura um valor de 0,53 volts para a oxidação do DMA⁶⁷.

4. NOTAS E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.S. Drucker, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974.
2. F. Wilkinson em "Advances in Photochemistry", W.A. Noyes Jr. e J.N. Pitts Jr., eds., vol. 3, Wiley Interscience, New York, N.Y., 1964, p. 241.
3. A.A. Lamola em "Energy Transfer and Organic Photochemistry", A.A. Lamola e N.J. Turro, Eds., Interscience, New York, N.Y., 1969, Capítulo 2.
4. D.L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
5. P.J. Debye, Trans. Electrochem. Soc., 82, 265 (1942).
6. L.M. Stephenson, D.G. Whitten, G.F. Vesley, G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 88, 3665 (1966).
7. F.A. Carrol, Jr., Tese de Doutorado, California, Institute of Technology, Pasadena, California, 1973.
8. S. Muróv e G.S. Hammond, J. Phys. Chem., 72, 3797 (1968).
9. J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, London, 1970, p.420.
10. S.P. Van, Tese de Doutorado, California, Institute of Technology, Pasadena, California, 1970.

11. A. Weller, Pure Appl. Chem., 16, 113 (1968) e referências citadas ali.
12. a) M.G. Kuzumin e L.N. Guseva, Chem. Phys. Lett., 3, 71 (1969).
b) M.G. Kuzumin, L.N. Guseva e N.A. Sadowskii, Khim. Vys. Energ. 3, 44 (1969).
13. N. Mataga e K. Ezumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1355 (1967).
14. G.N. Taylor, Chem. Phys. Lett., 10, 355 (1971).
15. W.R. Ware, D. Watt e J.D. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 96, 7853 (1974).
16. E.A. Chandross e J. Ferguson, J.Chem.Phys., 47, 2557 (1967).
17. R. Ide, Y. Sakata e S. Misumi, Chem. Commun., 1009, (1972).
18. E.A. Chandross e H.T. Thomas, Chem. Phys. Lett., 6, 393 (1971).
19. O. Stern e M. Volmer, Z. Physik., 20, 183 (1919).
20. D. Rehm e A. Weller, Israel J. Chem., 8, 259 (1970).
21. A. Weller em "Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics, Proceedings of the Fifth Nobel Symposium", S. Claesson, ed., Interscience, New York, N.Y., 1967, p. 413.

22. Complexo excitado formado pela interação de duas moléculas iguais, uma no estado excitado outra no fundamental. Ver, por exemplo: Th Förster, Angew Chem. Intern. Ed. English, 8, 333 (1969).
23. Y. Taniguchi, Y. Nishina e N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 764 (1972).
24. N. Mataga, T. Okada e K. Ezumi, Mol. Phys. 10, 203 (1966).
25. H. Knibbe, K. Röllig, F.P. Schäfer e A. Weller, J. Chem. Phys., 47, 1184 (1967).
26. N. Mataga, T. Okada e N. Yamamoto, Chem. Phys. Lett., 1, 119 (1967).
27. H. Beens, H. Knibbe e A. Weller, J. Chem. Phys., 47, 1183 (1967).
28. vide, por exemplo, N. Mataga e T. Kubota em "Molecular Interactions and Electronic Spectra", Marcel Dekker, New York, N.Y., 1970, cap. 8.
29. T. Okada, T. Fujita, M. Kubota, S. Masaki e N. Mataga, J. Chem. Phys., 14, 563 (1972).
30. referência 9, página 427.
31. B.S. Solomon, C. Steel e A. Weller, Chem. Commun., 927 (1969).
32. J.B. Guttenplan, S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 94, 4040 (1972).

33. R.S. Davidson, Chem. Commun., 1450 (1969).
34. C. Pac e H. Sakurai, Tetrahedron Lett., 382 (1969).
35. J.R. Evans, J. Am. Chem. Soc., 93, 2081 (1971).
36. D.A. Labianca, G.N. Taylor e G.S. Hammond, ibid, 94, 3679 (1972).
37. F.A. Carrol, M.T. McCall e G.S. Hammond, ibid, 95, 315 (1973).
38. R.S. Cooke e G.S. Hammond, ibid, 92, 2739 (1970).
39. M.T. McCall, G.S. Hammond, O. Yonemitsu, B. Witkop, ibid, 92, 6991, (1970).
40. a) D. Creed, e R. Caldwell, ibid, 96, 7369 (1974) e referências citadas ali.
b) R.A. Caldwell e L. Smith, ibid, 96, 2994 (1974).
41. J. Libman, ibid, 97, 4139 (1975).
42. N.C. Yang e J. Libman, ibid, 94, 1405 (1972).
43. G.N. Taylor e G.S. Hammond, ibid, 94, 3679 (1972).
44. G.N. Taylor e G.S. Hammond, ibid, 94, 3687 (1972).
45. W.R. Ware, J.D. Holmes e D.R. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 96, 7861 (1974).
46. R.S. Davidson e P.F. Lambeth, Chem. Commun., 1098 (1969).

47. M.E.R. Marcondes, V.G. Toscano e R.G. Weiss, Tetrahedron Lett., 4053 (1974).
48. a) M.E.R. Marcondes, V.G. Toscano e R.G. Weiss, Ciência e Cultura, Resumos, 25, 112 (1973);
b) M.E.R. Marcondes, V.G. Toscano e R.G. Weiss, ibid, 26, 144 (1974);
c) M.E.R. Marcondes, V.G. Toscano e R.G. Weiss, ibid, 27, 150 (1975).
49. M.E.R. Marcondes, V.G. Toscano e R.G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 97, 4485 (1975).
50. J.F. O'Donneil, J.T. Ayres, C.K. Mann, Anal. Chem., 37, 1161 (1965).
51. P. Berçot, Ann. Chem., 6, 193 (1961).
52. W.E. Bachmann e M.C. Kloetzel, J. Org. Chem., 3, 55 (1939).
53. E.B. Barnett, J.W. Cook e M.A. Mathews, J. Chem. Soc., 123, 1994 (1923).
54. I.M. Heilbron e J. S. Heaton, "Organic Syntheses", Collect. Vol. 1, A.H. Blatt, Ed., Wiley, New York, N.Y., 1941, p. 207.
55. G. Gerdil e E.A. Lucken, Helv. Chem. Acta, 44, 1966 (1961).
56. S.A. Bucker, J. Am. Chem. Soc., 84, 3093 (1962).

57. E.S. Pysh e N.C. Yang, J. Am. Chem. Soc., 85, 2124 (1963).
58. A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3^a edição, Longman, London, 1956, p. 740.
59. A.T. Roos, H. Gilmar e N.J. Beaber, em "Organic Syntheses", Collect. Vol. 1, A.H. Blatt, Ed., Wiley, New York, N.Y., 1941, p. 146.
60. J.S. Meek, P.A. Monroe e C.J. Bouboulis, J. Org. Chem., 28, 2572 (1963).
61. D.C. Nonhebel, Org. Syn., 43, 15 (1963).
62. W.E. Bachman, M.C. Kloetzel, J. Org. Chem., 3, 58 (1938).
63. K.A. Wall, R.E. Donadio, W.J. Pummer, J. Am. Chem. Soc., 82, 4846 (1960).
64. R.F. Ziolo, S. Lipton e Z. Dori, Chem. Commun., 1098 (1969).
65. A.J. Fry, "Synthetic Organic Electrochemistry", Harper e Row, New York, N.Y., 1972, Cap. 4.
66. S. Wanzonek e J.H. Wagneknecht, em "Polarography - 1964", G. J. Hills, Ed., Wiley Interscience, New York, N.Y., 1966, p. 1035.
67. A. Zweig, J.E. Lancaster, N.T. Neghia, W.H. Jura, J. Am. Chem. Soc., 86, 4130 (1964).

68. W.R. Ware em "Creation and Detection of the Excited State", vol. 1A, A.A. Lamola, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., 1971, p. 213.
69. I. B. Berlman, "Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules", Academic Press, New York, N.Y., 1975.
70. N.C. Yang e J. Libman, J. Am. Chem. Soc., 95, 5783 (1973).
71. C.K. Mann e K.K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Nonaqueous systems", Marcel Dekker, New York, N.Y., 1970.
72. M.E. Peover em "Reactions of Molecules at Electrodes", N.S. Hush, ed., Wiley-Interscience, 1972, cap. 5.
73. M.E. Peover em "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., vol. 2, 1967, cap. 1.
74. J.N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Wiley, New York, N.Y., 1963.
75. C. Walling e M.J. Gibian, J. Am. Chem. Soc., 87, 3361 (1965).
76. N.J. Turro e T. Lee, Mol. Photochem., 2, 185 (1970).
77. G.H. Parsons, Jr., e S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 96, 2948 (1974).
78. F.D. Lewis e C.E. Hoyle, Mol. Photochem., 6, 235 (1974).

79. Sobre a equação de Hammett, vide, por exemplo:
- a) P.R. Wells, Chem. Rev., 63, 171 (1963);
 - b) C.D. Johnson, "The Hammett Equation", Cambridge University Press, London, 1973.
80. G.H. Parsons, Jr., L.T. Mendelson e S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 96, 6643 (1974).
81. M.W. Wolf, K.D. Legg, R.E. Brown, L.A. Singer e J. H. Parks, J. Am. Chem. Soc., 97, 4490 (1975).
82. M.A. Winer, M. Laffman e S.O. Grim, J. Org. Chem., 40, 1292 (1975).
83. J.H. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 52, 3937 (1930).
84. G.N. Taylor, E.A. Chandross e A.H. Schiebel, J. Am. Chem. Soc., 96, 2693 (1974).
85. O valor usado de $\epsilon(D^+/D)$ para DMA⁸⁶ e para F, calculado a partir do potencial de ionização pela relação estabelecida por Miller, Nordblom e Mayeda⁸⁷, foram corrigidos para eletrodo de referência de poço de mercúrio (usado nas medidas de oxidação).
86. N.L. Weinberg e H.R. Weinberg, Chem. Rev. 68, 449 (1968).
87. L.L. Miller, G.D. Nordblom e E.A. Mayeda, J. Org. Chem., 37, 917 (1972).
88. H. Leonhardt e A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, 791 (1963).

89. Valores calculados usando os tempos de vida medidos aqui.
90. $\eta = 6,47 \times 10^{-3} \text{P}$ para benzeno; Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 11^a ed., 1973, p. 1658.
91. A.D. Osborne e G. Porter, Proc. Roy. Soc., (London), Ser. A, 284, 9 (1965).
92. J.K. Roy, F.A. Carrol e D.G. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 96, 6349 (1974).
93. N. Orbach, R. Potashnik e M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., 76, 1133 (1972).
94. T.J. Chuang e K.B. Eisenthal, J. Chem. Phys., 59, 2140 (1973).
95. T.J. Chuang e K.B. Eisenthal, J. Chem. Phys., 62, 2213 (1975).
96. R. Potashnik, C.D. Goldschmidt, M. Ottolenghi e A. Weller, J. Chem. Phys., 55, 5344 (1971).
97. Y. Taniguchi, Y. Nishina e N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 764 (1972).
98. M.M. Fisher, B. Veyret, K. Weiss, Chem. Phys. Lett., 28, 60 (1974).
99. G.S. Hammond e J. Saltiel, J. Am. Chem. Soc., 85, 2516 (1963).

100. A similaridade nas inclinações das retas nas Figuras 6,7 e 11,12 é consequência de ${}^1\Delta E_A$ variar muito mais que $\epsilon(A^-/A)$.
101. D.S. McClure, J. Chem. Phys., 17, 905 (1949).
102. Um valor aproximado foi calculado baseado na diferença de energia entre os máximos de absorção para DMA e F, sendo que DMA apresenta uma absorção deslocada para o vermelho em relação a F. Essa diferença é aproximadamente 12 kcal/mol em etanol, o que dá um valor próximo de 102 kcal/mol para a banda O-O de F.
103. Vide por exemplo: G.N. Taylor, E.A. Chandross e A. H. Schiebel, J. Am. Chem. Soc., 96, 2693 (1974).
104. M. Ottolenghi, Accounts Chem. Res., 6,153 (1973) e referências citadas alí.
105. N.C. Yang, D.M.Shold e J.K. McVey, J. Am. Chem. Soc., 97, 5004 (1975).
106. R.W. Taft,Jr., em "Steric Effects in Organic Chemistry"; M.S. Newman, ed., Wiley, New York, N.Y.,1956, Cap. 13.
107. H.C. Brown e Y. Kamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
108. O potencial de redução de FF medido contra um poço de mercúrio como referência, foi corrigido segundo

Mann e Barnes⁷¹ para um eletrodo de Ag/Ag⁺, usado como referência nas medidas de redução.

109. J.C. Dalton e J.J. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 97, 4192 (1975).

110. $\epsilon(D^+/D) = 1,33V \times SCE$ para F foi relatado por Young e Salmon¹¹¹, determinado por voltametria cíclica, em acetonitrila. O valor empregado aqui, quando corrigido para o eletrodo de calomelano saturado (SCE) é 1,38V.

111. R. Young e D. Salmon, comunicação privada, Department of Chemistry, University of North Carolina, Carolina do Norte, U.S.A., 1975.

112. Pelos dados de Davidson⁴⁶ a razão entre as constantes para supressão da fluorescência de antraceno por F em acetonitrila e em benzeno, usando os tempos de vida relatados aqui, é 2.1, concordante com o valor calculado aqui.

113. R.H. Lima e J.C. Scaiano, Tetrahedron Lett., 4361 (1975).

114. D. Creed, P.H. Wine, R.A. Caldwell e L.A. Melton, J. Am. Chem. Soc., 98, 621 (1976).

115. F.D. Lewis, C.E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc., 97, 5950 (1975).

116. L.N. Ferguson, "Organic Molecular Structure", Willard Grant, Boston, 1975, p. 47.