DESATIVAÇÃO DE ESTADOS SINGLETE EXCITADOS DE:
(i) ALDEÍDOS ALIFÁTICOS, POR HALETOS DE ALQUILA
(ii) ANTRACENO, POR SULFETOS AROMÁTICOS

daisy de britto rezende
dissertação de mestrado

prof. dr. vicente guilherme toscano
orientador

SÃO PAULO
1986

Delma, Wilson e Luiz Carlos,
por seu amor irrestrito.

ao

Ricardo,

pelo compartilhar, constante,
atē mesmo da possibilidade do
sonho impossível.

ao

Décio,

por recriar, comigo,
os signos da sustentável leveza do ser
e do saber viver.

ao Dr. Vicente Guilherme Toscano,

pela orientação e pelo apoio incondicional durante a execução deste trabalho, expresso por seu entusiasmo e por sua crença permanente em minha capacidade.

ã Dra. Maria Eunice Ribeiro Marcondes,

pela amizade e por todos os momentos — alguns envolvendo conversas até horários bem pouco convencionais — em que se dispôs a discutir e rever este trabalho; sem sua orientação e sua preocupação com relação à minha formação científica, talvez eu não chegasse até aqui.

faço questão de expressar meus sinceros agradecimentos:

- ao Wilson e ao Ivan que, durante os seus respectivos estágios de Iniciação Científica, colaboraram de diversas formas na execução deste trabalho;
- ao professor Cilento que me abriu, generosamente, as portas do seu laboratório, possibilitando o uso irrestrito da aparelhagem de que necessitasse;
- ao grupo do professor Cilento que, além de colaborar para criar os espaços de uso na sobrecarregada aparelhagem de que dispunham, me ofereceu amizade, discussões, digressões e milhares de cafézinhos;
- à professora Vera Pardini, pela colaboração na execução e interpretação das voltametrias cíclicas;
- ao professor Pitombo, por ter cedido, irrestritamente, vários dos sulfetos aromáticos;
- ao professor David Whitten, pelo fornecimento — às suas expensas — dos tiocresóis na hora mais necessária;
- ao pessoal da Fotoquímica, Valdir, Norma, Elena, Evelyne, Oscar e Pedro Berci, pela amizade, companhia constante e pelas muitas conversas produtivas (as científicas e as nem tanto);
- ao Frank, por ter sempre apresentado críticas instigantes me fazendo aprender a ter que defender meus pontos de vista e pelos muitos "insights" sobre o "american way of life";

- a todo o grupo do professor Miller, pelo apoio, pelos chás - muitas vezes madrugada afóra - e por me obrigarem a ouvir sobre sínteses;
- ao Piotr, pela amizade e carinho com que sempre me cercou e pelo auxílio inestimável em diversas fases da escrita deste trabalho;
- ao Ivan, de novo, pela extremada paciência e competência na revisão deste texto;
- aos diversos amigos espalhados pelos blocos do Instituto, por terem compartilhado comigo suas idéias e experiências;
- ao Oswaldo, pelo auxílio técnico e pela boa vontade constante;
- à Yvone, que suportou com galhardia a tarefa de datilografar o trabalho de uma virginiana com ascendente em gêmeos, provavelmente só porque ela também tem os mesmos signo e ascendente;
- a todas pessoas que eu amo, por terem tido a paciência de suportar a minha convivência em vários momentos críticos;
- à FAPESP, ao CNPq e à CAPES, que forneceram suporte financeiro a este trabalho.

SUMÁRIO	i
ABSTRACT	iv
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 - Uma Pincelada de História	1
I.2 - Processos Fotofísicos em Solução	4
I.3 - Supressão de Fluorescência	7
I.4 - Exciplexes	9
I.5 - Processos de Transferência de Energia	13
I.6 - Supressão por Efeito de Átomo Pesado	16
I.7 - Supressão por Transferência de Elétron	16
I.8 - Objetivos deste Trabalho	25
II. DESATIVAÇÃO DE ESTADOS SINGLETE n, π^* ($^1n, \pi^*$) DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS ALIFÁTICOS	28
II.1 - Introdução	28
II.1.1 - Estados excitados de alcanonas e sua reatividade	29
II.1.2 - Estados singlete de aldeídos ali- fáticos e sua reatividade	46
II.1.3 - Objetivos deste trabalho	53
II.2 - Parte Experimental	56
II.2.1 - Geral	56
II.2.2 - Materiais	56
II.2.3 - Métodos	59

a supressão por iodeto de etila (EtI)	61
II.3 - Resultados e Discussão	66
II.3.1 - Constantes de supressão	66
II.3.2 - Discussão dos resultados	69
II.3.2.1 - A pseudo-supressão por iodeto de etila	69
II.3.2.2 - A pseudo-supressão por brometo de <u>sec</u> -butila	81
II.3.3 - Conclusão	84
III. DESATIVAÇÃO DE ESTADOS SINGLETE π , π^* DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	86
III.1 - Introdução	86
III.1.1 - Objetivos deste trabalho	98
III.2 - Parte Experimental	101
III.2.1 - Geral	101
III.2.2 - Materiais	101
III.2.3 - Preparações	102
III.2.4 - Supressão de fluorescência	105
III.2.5 - Determinação dos potenciais de oxidação dos sulfetos	117
III.3 - Resultados e Discussão	120
III.3.1 - Constantes de supressão	120
III.3.2 - Voltametria cíclica	125
III.3.3 - Energias singlete	128

	Pág.
III.3.4 - Discussão	132
III.3.5 - Conclusões	137
IV. BIBLIOGRAFIA	138

S U M Á R I O

Neste trabalho estudou-se a desativação de estados singlete $^1_{\pi, \pi}^*$ e $^1_{n, \pi}^*$ através da supressão da fluorescência de antraceno e de uma série de aldeídos alifáticos.

Existem alguns dados na literatura referentes à supressão da fluorescência de compostos carbonílicos alifáticos por aminas, olefinas e haletos de alquila. No caso específico da desativação de estados $^1_{n, \pi}^*$ de aldeídos alifáticos, alguns autores sugeriram a possibilidade de existir mais de um mecanismo envolvido no processo de supressão. Assim, delimitamos, como um dos objetivos deste trabalho, o estudo da natureza das interações envolvidas na supressão da fluorescência de aldeídos alifáticos por haletos de alquila. Foi possível determinar uma constante de supressão aparente apenas para o sistema pentanal-iodeto de etila. Verificamos que esta aparente supressão podia ser explicada por um efeito de absorção competitiva, dependente da concentração do supressor, no comprimento de onda de excitação ($\lambda = 310$ nm). Concluimos, também, que os dados de literatura referentes à supressão da fluorescência de cetonas por brometo de sec-butila podem ser explicados pelo tipo de purificação, inadequada, deste composto. Portanto, nossos resultados estão em dasacordo com aqueles relatados para cetonas de estrutura análoga aos aldeídos estudados. De fato, concluimos que haletos

de alquila não suprimem a fluorescência nem de alcanonas nem de aldeídos alifáticos.

Estudou-se, também, a desativação de estados $^1\pi, \pi^*$ de compostos aromáticos. Embora este processo seja objeto de uma vasta gama de estudos, a natureza das interações envolvidas na estabilização do exciplex, proposto como intermediário na transferência de energia de vários processos endotérmicos, é objeto de alguma controvérsia. Neste trabalho, estudou-se a supressão de fluorescência de antraceno por sulfetos aromáticos derivados do tiofenol ou do tiocresol.

As constantes experimentais de supressão foram calculadas através da equação de Stern-Volmer, utilizando-se as intensidades de fluorescência não-corrigidas. A ausência de correlação entre a cinética de supressão de fluorescência e os parâmetros de ressonância de excitação indica que este mecanismo não é o predominante na estabilização do exciplex. Por outro lado, estudando o efeito da temperatura, foi possível concluir que, a não ser para o derivado n-propílico do orto-tiocresol, não há variação significativa do valor da constante de supressão, indicando que a magnitude da energia de ativação envolvida no processo de supressão é baixa.

Ainda, verificamos que há correlação linear entre os parâmetros de Weller e as constantes de supressão, para todos os sulfetos, com exceção dos derivados n-propílicos que apresentam constantes de supressão maiores do que aquelas referentes a outros sulfetos de poten-

cial de oxidação de mesma magnitude.

O conjunto de dados pode ser explicado admitindo-se um processo de transferência de carga, onde o doador é o sulfeto e o aceptor é o antraceno e, no qual, a reversibilidade da formação do exciplex desempenhe um papel importante.

ABSTRACT

In this work fluorescence quenching of the $^1_{\pi,\pi^*}$ states of anthracene and $^1_{n,\pi^*}$ states of aliphatic aldehydes was studied.

There are some literature data regarding fluorescence quenching of carbonyl aliphatic compounds by amines, olefins and alkylhalides. Specifically, for aliphatic aldehydes there is the possibility that quenching occurs by more than one path. We chose as one of the objectives of this work, to understand the nature of interactions in the deactivation of singlet excited states of aliphatic aldehydes by alkylhalides. It was possible only to determine an apparent quenching rate constant for the pentanal-ethyl iodide system. This apparent quenching is due to a competitive absorption effect, at the wavelength of excitation (310 nm), which is proportional to the quencher concentration. We also verified that the reported fluorescence quenching of ketones by sec-butyl bromide can be due to impurities present in the halide. The results obtained in the present work totally disagree with those reported for ketones with structure analogous to the aldehydes utilized. In fact, we conclude that alkylhalides do not quench the fluorescence of either alkanones or aliphatic aldehydes.

We also studied the deactivation of $^1_{\pi,\pi^*}$ states of aromatic compounds. Although the literature

contains several studies about fluorescence quenching of aromatic compounds, the nature of the binding energy of the excited complex is the object of some controversy. In this work, we studied fluorescence quenching of anthracene by aromatic sulphides derived from thiophenol or thiocresol.

Quenching constants were calculated by means of the Stern-Volmer equation, employing uncorrected fluorescence intensities. The absence of correlation between fluorescence quenching kinetics and excitation resonance parameters indicates that this mechanism does not provide the main contribution to exciplex stabilization. On the other hand, we found that, except for the n-propyl derivative of ortho-thiocresol, there was no significant variation of quenching rate constants with temperature, which indicates a low activation energy value for this process.

We verified a linear correlation between fluorescence rate constants and Weller parameters except for n-propyl derivatives, whose rate constants are greater than sulphides of the same oxidation potential.

The data obtained in this study can be explained assuming formation of a charge transfer complex between anthracene and the sulphide, the first being the acceptor and the other being the charge donor, in which case the reversibility of the exciplex formation step must play an important role.

I. INTRODUÇÃO

I.1 - UMA PINCELADA DE HISTÓRIA

Pode-se admitir que a primeira reação fotoquímica tenha ocorrido há bilhões de anos ao se formarem moléculas maiores, polímeros e, eventualmente, polipeptídeos pela ação de radiações solares de alta energia sobre a atmosfera da terra, constituída - naquela época - por metano, amônia, hidrogênio e vapor d'água. Como alguns autores supõem que nesta reação houve, também, liberação de oxigênio, é possível dizer que o desenvolvimento de formas superiores de vida relaciona-se primordialmente a um evento fotoquímico.

De certa forma, é surpreendente que somente na década de sessenta os processos fotoquímicos viessem a ser estudados mais extensamente, embora tenham precedido o homem em vários bilhões de anos, exercendo um papel fundamental em sua história.

Pode-se associar o momento da expansão desses estudos ao estímulo gerado pelo desenvolvimento de fontes de luz de alta intensidade, eficientes e convenientes. Estas fontes libertaram os pesquisadores dos humores do sol permitindo a obtenção, em poucas horas, de quantidades de produto suficientes para a caracterização, mesmo em dias chuvosos. Nas décadas de vinte e trinta, havia a necessidade de semanas, ou mesmo meses, de irradiação

com luz solar direta para a obtenção de rendimentos semelhantes a estes, como descrito, por exemplo, nos trabalhos de OLIVERI-MANDALÀ (OLIVERI-MANDALÀ et alii, 1939; OLIVERI-MANDALÀ & DELEO, 1940).

Outros fatores importantes para o aumento exponencial do número de trabalhos publicados, a partir da década de sessenta, foram o desenvolvimento e a utilização de técnicas espectroscópicas e o desenvolvimento da teoria dos orbitais moleculares. As informações acumuladas através da utilização destas ferramentas têm aumentado a possibilidade de previsão e de controle dos produtos obtidos por reações fotoquímicas.

Entre os pesquisadores que podem ser considerados precursores do estudo sistemático de reações promovidas pela absorção de radiação luminosa, destaca-se Giacomo Ciamician. Já no início do século vinte, Ciamician surpreendia-se com as condições - reagentes energéticos e temperaturas elevadas - necessárias para as sínteses orgânicas de laboratório. Em sua opinião, o emprego de condições deste tipo era ainda mais humilhante para os químicos sintéticos pelo fato de existirem, no mundo vegetal, abundantes exemplos de excelentes resultados obtidos, pelo menos em aparência, com um gasto ínfimo de energia. Ciamician atribuiu este comportamento à ação da luz, principalmente no caso das plantas verdes (CIAMICIAN, 1908). Assim, durante cerca de vinte anos, estudou vários sistemas orgânicos com o objetivo de verificar quais seriam os processos facilitados (ou provocados) pela luz

solar, tendo publicado cerca de trinta trabalhos sobre este tema.

Os estudos desenvolvidos desde esta época - que pode ser considerada como a pré-história da fotoquímica - não apenas têm possibilitado que se compreenda melhor o mecanismo de muitas reações fotoquímicas como também sugerem, para o futuro, a possibilidade de adaptação de muitas delas a sínteses industriais de larga escala, a exemplo daquela já utilizada pela Toyo Rayo Company, para obtenção de ϵ -caprolactama - monômero de Nylon-6 - envolvendo a fotonitrosação do ciclo-hexano (COWAN & DRISKO, 1976).

Assim, a previsão feita por Ciamician em 1912 talvez venha a se concretizar brevemente: "A energia solar não é distribuída equitativamente pela superfície de terra; existem regiões privilegiadas e outras menos favorecidas pelo clima... Nas terras áridas, brotarão colônias industriais sem fumaça e sem chaminés; florestas de tubos de vidro estender-se-ão sobre as planícies e edifícios de vidro serão erguidos em todo lugar" (COOKSON, 1968). Esta visão de futuro é bastante alentadora, principalmente ao se considerar os atuais problemas de poluição e de escassez de fontes não-renováveis de energia.

I.2 - PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM SOLUÇÃO

Atualmente, os trabalhos em fotoquímica referem-se a um campo de estudo bastante extenso. Neste contexto, o estudo dos processos fotofísicos — isto é, das transições, radiativas ou não-radiativas, que interconvertem os estados excitados de uma mesma espécie entre si ou com o estado fundamental — auxilia na compreensão mais detalhada dos mecanismos de reação envolvidos nos processos fotoquímicos. Estes últimos são aqueles processos onde as transições, a partir de um estado eletronicamente excitado, produzem estruturas de configuração diferente da apresentada por S_0 . A figura I.1 apresenta o esquema de uma rede que sumariza os principais processos fotofísicos e fotoquímicos de interesse (TURRO, 1978).

FIGURA I.1 - Processos que interessam a um fotoquímico
(TURRO, 1978)

Dependendo da forma pela qual se encare os processos "fotofísicos" e "fotoquímicos", fica evidente que a fronteira entre estes dois tipos de processo não é bem definida. Pensando genericamente, é possível dizer que a diferença entre estes processos está, essencialmente, no grau de alteração da geometria nuclear (vide FIGURA I.2). De fato, pode-se descrever as transições não-radiativas, de maneira abrangente, como conversão de energia eletrônica em movimento nuclear. Assim, se a distorção com relação à geometria do estado fundamental não for muito grande, é possível que haja retorno à geometria original por decaimento não-radiativo. Por outro lado, pequenas alterações na conformação nuclear, que desloquem o "funil" para a direita, tendem a conduzir a molécula para o estado fundamental com uma configuração que facilita a formação dos produtos (TURRO, 1978).

FIGURA I.2 - Descrição esquemática de superfícies de energia, mostrando a relação entre processos fotofísicos e fotoquímicos não-radiativos.

A promoção de uma molécula para um estado eletronicamente excitado pode ser induzida por radiação eletromagnética na região do visível ou do ultra-violeta, por radiação ionizante ou, ainda, através de reações químicas altamente exotérmicas. As características dos estados excitados criados podem variar, segundo a origem da excitação, quanto à proporção singlete-triplete, à geometria e aos conteúdos de energia eletrônica e vibracional (QUINA, 1982). Entretanto, em fase condensada estas diferenças são eliminadas como resultado de um equilíbrio térmico rápido (da ordem de picosegundo) das espécies excitadas criadas inicialmente. Estas espécies, sejam elas singlete (S_n) ou triplete (T_n), sofrem relaxamento não-radiativo — conversão interna (IC) e relaxamento vibracional — para os estados excitados de mesma multiplicidade e de menor conteúdo energético, S_1 ou T_1 (TURRO *et alii*, 1978; WIESENFELD & IPPEN, 1979; MORGANTE & STRUVE, 1979). Assim, pode-se afirmar que os processos fotoquímicos ou fotofísicos em solução envolvem, em geral, o decaimento de um — ou outro — dos referidos estados (S_1 ou T_1).

Entre os vários processos que envolvem estes estados excitados, tem sido amplamente estudada a intermediação de um complexo bimolecular — instável no estado fundamental — quer na desativação de estados S_1 quer em várias das reações fotoquímicas. Por esta razão, têm sido publicados, nas duas últimas décadas, inúmeros trabalhos sobre os mecanismos desativação de estados S_1 dos mais diversos compostos orgânicos nos quais, freqüentemente, se utiliza a técnica de espectroscopia de emissão de fluorescência.

I.3 - SUPRESSÃO DA FLUORESCÊNCIA

Transições radiativas são processos nos quais um fóton é emitido quando a espécie excitada decai para um estado menos energético. A fluorescência é um processo causado por transições radiativas rápidas ($k_f \sim 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$) entre estados de mesma multiplicidade. Geralmente, no caso das moléculas orgânicas poliatômicas, a transição é $S_1 \rightarrow S_0$. Entretanto, ocasionalmente existem alguns casos (por exemplo, o do azuleno e os de alguns compostos tiocarbonílicos), em que é possível a observação de transições $S_2 \rightarrow S_0$, usualmente encobertas pela emissão $S_1 \rightarrow S_0$, muito mais intensa (BARLTROP & COYLE, 1978). A emissão de fluorescência pode ser descrita pela equação I.1

onde a luz emitida tem um comprimento de onda maior do que aquele utilizado para a excitação (lei de Stoke).

O termo supressor designa uma substância cuja ação - supressão - seja a de desativar espécies eletronicamente excitadas ou para o estado fundamental ou para um estado eletronicamente excitado menos energético. Assim, se o estado excitado original for emissivo, a supressão deste estado excitado será observada como uma diminuição da intensidade (rendimento quântico) de luz emitida.

No caso específico da supressão de fluorescência, desde que a distribuição de Boltzmann entre os

estados vibracionais tenha sido atingida antes que a emissão ocorra, o fato de se observar redução da intensidade de emissão indica que houve supressão, isto é, desativação de estados S_1 emissivos. Logo, a supressão de fluorescência é facilmente detectável por espectroscopia de emissão. Assim, é possível estudar a cinética de supressão de fluorescência através da medida das intensidades de emissão, utilizando a equação 1.2, conhecida como equação de Stern-Volmer (STERN & VOLMER, 1919).

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_s |Q| \quad (1.2)$$

onde

$\frac{\Phi_0}{\Phi}$ é a razão entre os rendimentos quânticos de fluorescência na ausência e presença do supressor, respectivamente;

$\frac{I_0}{I}$ é a razão entre as intensidades de emissão de fluorescência na ausência e presença do supressor, respectivamente;

k_q é a constante de supressão de fluorescência;

τ_s é o tempo de vida médio do estado singlete excitado; e

$|Q|$ é a concentração do supressor empregado em mol-l^{-1}

A supressão de fluorescência em solução ocorre através de um mecanismo colisional de transferência de energia e é, em geral, controlada difusionalmente, como sugerem vários estudos (por exemplo, MELHUISH, 1963 e referências citadas).

I.4 - EXCIPLEXES

Quando o processo de transferência de energia é colisional, a entidade bimolecular envolvida no processo de supressão pode ser um complexo de encontro, um exciplex ou um exímero. Sugere-se que a distinção entre estas espécies seja, essencialmente, a distância de encontro. No complexo de encontro - $(S^* \dots Q)$ -, os componentes são separados por distâncias da ordem de $7 \text{ \AA}$ ou mais e têm orientação relativa ao acaso, existindo apenas um entrosamento significativo entre os orbitais dos componentes. Por outro lado, existe a possibilidade de formação de complexos bimoleculares excitados transientes, dissociativos no estado fundamental. Quando estes complexos são formados pela associação de duas espécies diferentes, uma excitada e outra no estado fundamental, são chamados de "exciplexes" - excited complexes - $(SQ)^*$. Um exímero é um dímero excitado - $(SS)^*$ -, isto é, um exciplex envolvendo estados excitado e fundamental de uma mesma espécie. Tanto os exciplexes como os exímeros são espécies que ocupam uma posição de mínimo de energia na superfície de potencial do estado excitado apresentando, portanto, uma geometria definida (vide FIGURA I.3).

Nestes termos, a supressão bimolecular é governada pela formação reversível - dependente da energia de ativação - de um complexo de encontro ou exciplex que, subsequentemente, relaxe para o estado fundamental, ou regenerando as moléculas de partida não-excitadas ou por vários outros caminhos. Na figura I.4 estão sintetizados vários

FIGURA I.3. Representação esquemática da formação de exciplex (TURRO, 1978).

FIGURA I.4. Caminhos de relaxamento de um exciplex (BARLTROP & COYLE, 1978).

destes caminhos de desativação de exciplexes.

Alguns exciplexes fluorescem e a banda de emissão é desestruturada e deslocada, caracteristicamente, para comprimentos de onda maiores do que aqueles nos quais emitem os compostos de partida (LAMOLA & TURRO, 1977).

A formação de exciplexes pode ser encarada como uma consequência de interações entre as possíveis configurações eletrônicas do par S.Q incluindo a configuração não-excitada, as configurações localmente excitadas (SQ^*) e (S^*Q) e as configurações de transferência de carga (S^+Q^-) e (S^-Q^+). Tratamentos como o apresentado por BEENS & WELLER (1975) sugerem que uma função de onda geral para o exciplex pode ser expressa como

$$\begin{aligned} \psi(SQ)^* = & c_1(S^*Q) + c_2(SQ^*) + c_3(S^+Q^-) + c_4(S^-Q^+) + \\ & + c_5(SQ) \end{aligned} \quad (I.3)$$

$$\text{com } \sum (c_i)^2 = 1.$$

Como $S \neq Q$, os exciplexes têm um menor grau de entrosamento entre os orbitais e uma diferença maior entre as energias das configurações contribuintes do que os exímeros, sugerindo que existam menos interações de ressonância (QUINA, 1982). Assim, o caráter de transferência de carga (CT) é, frequentemente, predominante na estabilização dos exciplexes.

O esquema apresentado na figura I.5 sumariza vários dos processos possíveis de desativação de uma molécula excitada.

FIGURA I.5. Processos de desativação de uma espécie excitada (adaptado de BARLTROP & COYLE, 1978).

Existem muitas evidências experimentais de que haja envolvimento de exciplexes em vários destes processos de desativação: na supressão ou por transferência de elétron, ou por efeito de átomo pesado, em alguns processos não-radiativos de transferência de energia eletrônica e na auto-supressão.

I.5 - PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

PITTS et alii (1963) salientaram que os termos transferência de energia ou transferência de excitação, da forma como são utilizados em fotoquímica, referem-se à qualquer transferência de energia de uma molécula excitada - S^* - para outra espécie. O acceptor de energia pode ser promovido para um estado eletronicamente excitado. Ou, então, a energia eletrônica pode ser transferida para o sistema hospedeiro como energia rotacional, vibracional ou translacional.

O chamado processo clássico de transferência de energia ocorre quando o nível energético do primeiro estado singlete excitado do doador (fluorissor) é igual ou mais alto do que o do acceptor (supressor). Este processo é favorecido por ser exotérmico ou adiabático.

O processo clássico de transferência de energia pode envolver dois passos, com a intermediação de um fóton (transferência radiativa). Outra via possível, é a transferência não-radiativa, a longa ou curta distância, onde o doador é desativado sem emissão de radiação enquanto o acceptor se excita (WILKINSON, 1964; LAMOLA, 1969).

Por outro lado, o estado S_1 de moléculas orgânicas pode ser suprimido por outras moléculas, no estado fundamental, que possuam estados excitados de maior energia que o das primeiras. Estes processos, endotérmicos, são conhecidos como transferência de energia

não-clássica e podem ocorrer através da intermediação de exciplexes (LAMOLA, 1969).

A transferência radiativa corresponde a um processo — conhecido como transferência "trivial" — onde o fóton emitido por S^* é simplesmente reabsorvido por Q. O único requerimento é o de que haja uma região de recobrimento entre o espectro de emissão de S^* e o espectro de absorção de Q.

Na transferência não-radiativa inexistte a intermediação de um fóton havendo, portanto, necessidade de que S^* e Q interajam direta ou indiretamente. Neste caso, os processos de transferência de energia, em solução, costumam ser categorizados segundo certas características fenomenológicas como:

- (i) transferência não-radiativa a longa distância
(ou transferência por interações coulômbicas);
- (ii) transferência colisional (ou transferência por interações de troca de elétron) e,
- (iii) migração de excitação entre moléculas do solvente, seguida por transferência para o soluto
(LAMOLA, 1969).

Neste contexto, o termo longa distância significa distâncias grandes em relação aos diâmetros moleculares ($\sim 50 \text{ \AA}$): neste caso, o mecanismo de interação é coulômbico (dipolo-dipolo). A transferência colisional é um processo de transferência de excitação que requer aproximação (da ordem dos diâmetros colisionais) entre as

moléculas do doador e do acceptor, para que o processo seja eficiente. Um dos exemplos deste caso ocorre nas situações em que apenas o mecanismo de interação por troca de elétrons é operativo. Se cada uma das colisões entre as moléculas do doador excitado e do acceptor levar à transferência, a velocidade do processo será controlada difusionalmente. A transferência de energia, neste caso, pode ser equacionada como:

Como, neste caso, propõe-se a intermediação de uma espécie bimolecular — que pode ser um exciplex ou um complexo de encontro — a transferência de energia está sujeita às regras de conservação de spin propostas por Wigner (BARLTROP & COYLE, 1978).

Um outro tipo de processo interessante ocorre quando a concentração de moléculas doadoras é muito alta, especialmente se o doador é o solvente e o acceptor está presente em concentrações baixas. A transferência de excitação para uma molécula acceptora distante das moléculas doadoras inicialmente excitadas (ou região de moléculas doadoras inicialmente excitadas) pode ocorrer, rápida e eficientemente, se as moléculas doadoras interagem suficientemente. Ocorre uma migração rápida, em várias etapas, de molécula doadora para molécula doadora, até que a excitação se localize em uma molécula que esteja suficientemente próxima a um acceptor de energia e a transferência ocorra (LAMOLA, 1969).

I.6 - SUPRESSÃO POR EFEITO DE ÁTOMO PESADO

Existem casos em que a supressão de fluorescência envolve espécies que contêm átomos pesados. Este processo pode ser atribuído à formação de um exciplex (ou complexo de encontro) singlete que, devido ao efeito exercido pelo átomo pesado, tenha aumentado seu rendimento quântico de cruzamento intersistema. O exciplex triplete, formado nesta última etapa, se dissocia em seus componentes. Este processo pode ser descrito como em I.5.

Os estudos de WILKINSON e colaboradores (MEDINGER & WILKINSON, 1965; HORROCKS et alii, 1966; HORROCKS & WILKINSON, 1968) forneceram muitas evidências que corroboram este tipo de mecanismo. Nestes trabalhos, estudou-se a cinética de supressão de fluorescência de diversos hidrocarbonetos aromáticos por xenônio e por diferentes moléculas contendo átomos de bromo e de iôdo em sua estrutura.

I.7 - SUPRESSÃO POR TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON

WELLER e colaboradores, em diversos estudos (WELLER, 1967 e referências) mostraram que, dependendo da polaridade do solvente, podem ser sugeridos dois mecanismos para o processo de transferência de elétron em moléculas excitadas.

Em solventes altamente polares, predomina o mecanismo expresso na equação I.6. Este mecanismo en-

volve a formação intermediária de um par iônico solvatado, pelo menos parcialmente, e resulta na supressão de fluorescência.

Se houver menor estabilização do par iônico, como em solventes menos polares, ou mesmo desestabilização, como em solventes apolares, predominará o mecanismo representado pela equação I.7:

Neste caso, forma-se um complexo excitado de transferência de carga.

Neste mesmo artigo, WELLER (1967) sugere que o complexo de transferência de carga seja encarado como uma espécie no estado singlete excitado, na qual os elétrons dos componentes estejam mutuamente acoplados por troca. Por outro lado, o par iônico solvatado representaria um complexo de encontro de geometria praticamente arbitrária sendo que ambos os íons se encontrariam em seu estado fundamental dublete característico. Conseqüentemente, o par iônico é não emissivo.

Estes dois mecanismos podem ser englobados levando-se em conta a sugestão de BIRKS (1970), de que ocorra intermediação por uma única espécie, formada a partir do complexo de encontro, cuja natureza variaria de (S^-Q^+) a $(S^- \dots Q^+)$, conforme o aumento da polaridade do solvente. Esta proposição está ilustrada no esquema da figura I-6.

FIGURA I.6 - Supressão por transferência de elétron.

A opinião corrente sobre o processo de desativação por transferência de elétron pode ser resumida como se segue. A transferência de elétron foi claramente estabelecida como um processo importante na supressão de estados singlete, embora persistam dúvidas quanto à exata natureza das entidades envolvidas nesta transferência, que podem ser tanto exciplexes como complexos de encontro (ou colisão). Em solventes polares, a transferência de elétrons é completa e produz íons-radicais. Em solventes não-polares, onde inexista evidência de formação de produtos como resultado da etapa de supressão, a transferência de elétron pode

ser incompleta, originando-se um exciplex, o qual pode decair seja por fluorescência, seja não radiativamente, pelo retorno do elétron, parcialmente transferido, para regenerar S e Q em seus estados S_0 ou T_1 . Pode-se considerar que houve indução - via exciplex - de conversão interna ou cruzamento intersistema (BARLTROP & COYLE, 1978).

I.8 - NATUREZA DAS INTERAÇÕES NO EXCIPLEX

Embora tenham sido feitos muitos estudos sobre a supressão de fluorescência de compostos orgânicos, a natureza das interações envolvidas na formação e estabilidade do exciplex ainda não está totalmente esclarecida. Alguns autores sustentam que a estabilização se dê, predominantemente, através de interações do tipo transferência de carga (WELLER, 1967; REHM & WELLER, 1970), outros, sustentam que, pelo menos em alguns casos, interações do tipo ressonância de excitação sejam co-responsáveis, ou predominantes, no processo de estabilização destas espécies (LABIANCA et alii, 1972; CARROL et alii, 1973).

A supressão de fluorescência, segundo o modelo proposto por WELLER e colaboradores (WELLER, 1967; REHM & WELLER, 1970), ocorre por interações de transferência de carga entre o supressor e o suprimido, formando um exciplex que pode fluorescer, ou se separar em íons-radicais (vide esquema mecanístico da FIGURA I.6). O processo de formação do exciplex, em termos de um esquema simplificado de orbitais moleculares, encontra-se representado na figura I.7.

FIGURA I.7 - Proposta de formação de um exciplex (WELLER, 1967).

Como uma molécula excitada tem um potencial de ionização (PI) mais baixo (equação I.8) e uma afinidade eletrônica (AE) mais alta (equação I.9) do que as quantidades correspondentes, para a mesma molécula, no estado fundamental, suas reações com outras moléculas podem ser de oxidação ou de redução, dependendo das propriedades relativas — elétron-doadoras ou -aceptoras — dos reagentes não excitados (LEONHARDT & WELLER, 1963). Analogamente à transferência de elétrons entre átomos, a direção da transferência do elétron vai ser dada pela soma entre o PI e a AE, de acordo com a expressão I.10:

$$PI^* = PI - {}^1\Delta E_{O,O} \quad (I.8)$$

$$AE^* = AE + {}^1\Delta E_{O,O} \quad (I.9)$$

$$(PI + AE)_A > (PI + AE)_D \quad (I.10)$$

onde, ${}^1\Delta E_{O,O}$ representa a energia da transição o-o e os índices A e D, subscritos, representam o aceitador e o doador de elétrons (S^* ou Q, dependendo do caso), respectivamente.

Vários estudos mostram haver um certo caráter de transferência de carga envolvido na estabilização dos exciplexes. Assim, por exemplo, WELLER (1968) detectou a emissão de fluorescência dos exciplexes formados entre hidrocarbonetos aromáticos e aminas. A banda de emissão, desestruturada e deslocada para o vermelho em relação à emissão característica do hidrocarboneto, mostra-se sensível ao efeito de solvente. De fato, com o aumento da polaridade do solvente a banda se desloca para regiões de menor energia, diminui de intensidade e chega a desaparecer em solventes de alta constante dielétrica (por exemplo, acetonitrila). Experimentos com fotólise-relâmpago (KNIBBE et alii, 1968), em acetonitrila, mostraram que ocorre a geração transiente de ânions-radicais do hidrocarboneto e cátions-radicais da amina, indicando que há uma transferência total de elétrons no processo de supressão de fluorescência destes hidrocarbonetos. Verificou-se, ainda, que para o sistema pireno-dimetil anilina a diminuição do tempo de vida do exciplex ocorre em função do aumento da constante dielétrica do solvente; entretanto, este efeito é muito menor do que a redução observada na intensidade de fluorescência, nas mesmas condições (MATAGA et alii, 1967).

Para explicar este conjunto de fatos WELLER (1967) postulou mecanismo semelhante ao esquematizado na figura I.6.

Assim, (vide FIGURA I.6) admitindo-se que um processo de transferência de elétron ocorra no complexo de encontro formado entre $^1S^*$ e Q, dando origem a

um par iônico solvatado, as constantes de velocidade k_q e k_r aumentarão com a polaridade do solvente mas a velocidade de formação do exciplex (k_c) será independente deste parâmetro. Logo, o tempo de vida do exciplex $\tau_c = (k_f + k_d + k_r)^{-1}$ diminuirá em solventes polares. Entretanto, o rendimento quântico de fluorescência do exciplex, dado pela probabilidade de formação do exciplex multiplicada por $k_f \tau_c$, pode ser expresso por:

$$\phi_f = \frac{k_c}{k_c + k_q} k_f \tau_c \quad (I.11)$$

Assim, ϕ_f , por ser produto de dois termos dependentes do solvente, decresce mais rapidamente com a polaridade do solvente do que τ_c .

Ainda segundo WELLER (1967), os resultados dos experimentos de fotólise - relâmpago sugerem que o mecanismo interno de supressão de fluorescência dos hidrocarbonetos por aminas seria a transferência de elétron, no par de encontro, para produzir o par iônico parcialmente solvatado. Assim, a variação de energia livre deste processo poderia ser calculada a partir do potencial de oxidação do doador de elétron - $\epsilon(D/D^+)$ -, do potencial de redução do acceptor de elétron - $\epsilon(A^-/A)$ - e da energia de excitação singlete da espécie excitada ${}^1\Delta E_{O,O}(S)$, de acordo com a equação I.12:

$$\Delta G_q = \epsilon(D/D^+) - \epsilon(A^-/A) - {}^1\Delta E_{O,O}(S) - \frac{e_o^2}{\epsilon_a} \quad (I.12)$$

onde, o último termo desta equação refere-se à energia li-

vre ganha quando se aproxima os íons até a distância de encontro a.

A supressão da fluorescência de moléculas aromáticas, segundo o modelo de HAMMOND (LABIANCA et alii, 1972; CARROL et alii, 1973), envolve a intermediação de um exciplex que pode ser representado pelas seguintes estruturas de ressonância:

sendo que uma das destas formas pode predominar sobre as outras, dependendo da natureza de S e de Q. Segundo estes autores, o exciplex sofre um decaimento rápido para os estados fundamentais vibracionalmente excitados do suprimido e do supressor, como indica o mecanismo esquematizado na figura I.8

FIGURA I.8 - Mecanismo de supressão proposto por HAMMOND e colaboradores.

Segundo este tratamento, a constante de velocidade do processo seria:

$$k_q = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{I.14})$$

Analisando este mecanismo, pode-se deduzir uma correlação entre as energias dos estados excitados singlete e as constantes de supressão, pois a ressonância de excitação deve contribuir tanto para a estabilização do exciplex como para as interações eletrônicas envolvidas no processo de conversão interna.

Assim, quando k_2 é muito maior que k_{-1} (ver equação I.14), tem-se um processo devido essencialmente a interações de transferência de carga e governado por k_1 . Assim, obtém-se a equação I.15:

$$\ln k_q \approx \ln k_1 \propto {}^1\Delta E_A - PI_D + AE_A + \text{constante} \quad (\text{I.15})$$

Para processos em que k_2 é muito menor que k_{-1} é necessário que se acrescente, à equação I.15, um termo referente a k_2 :

$$\ln k_q \propto {}^1\Delta E_A - PI_D + AE_A + \ln k_2 + \text{constante} \quad (\text{I.16})$$

Estas equações (I.15 e I.16) foram expressas na forma proporcional porque levou-se em conta o fato das interações de transferência de carga serem apenas um dos modos de interação.

Pela análise da equação I.16, é evidente que, para uma série de moléculas excitadas e um mesmo supressor (ou vice-versa) obtém-se uma relação linear, desde que k_2 se mantenha relativamente constante. De fato, LABIANCA et alii (1972) encontraram uma correlação linear entre $\log k_q$ e o potencial de ionização adiabático dos dienos, quando estudaram a supressão da fluorescência de dimetilnftalenos por estes compostos. Neste mesmo estudo verificaram, também, existir uma correlação linear entre $\log k_q$ e ${}^1\Delta E_A$ (neste caso, o hidrocarboneto excitado é o acceptor de elétrons).

I.9 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo deste estudo é o de contribuir para o esclarecimento dos mecanismos envolvidos na supressão de estados ${}^1_{\pi,\pi^*}$ de hidrocarbonetos aromáticos e ${}^1_{n,\pi^*}$ de aldeídos alifáticos.

MARCONDES et alii (1979a e b), em trabalhos anteriores realizados neste laboratório, estudaram a supressão da fluorescência de uma série de antracenos 9-substituídos e 9,10-dissubstituídos por grupos doadores ou aceptores de elétrons (A), utilizando, como supressores, dimetilamina (DMA) e trifenilfosfina (FF). Nesses trabalhos, foram considerados tanto o modelo de transferência de carga como o modelo de ressonância de excitação para analisar as interações entre A e FF e entre A e DMA. Nenhum dos modelos, isoladamente, foi capaz de explicar o conjunto de dados obtidos.

Como estes dados não esclareceram suficientemente o caráter das interações responsáveis pelo processo de supressão da fluorescência desses compostos aromáticos e, dando continuidade ao estudo já feito com aminas e fosfinas, optamos por estudar a supressão de estados singlete excitados por compostos que possuissem outros heteroátomos que não N e P.

Assim, uma parte deste trabalho refere-se à supressão da fluorescência de antracenos por sulfetos orgânicos. Utilizamos, como supressores, uma série de sulfetos de aril-alquila, derivados do tiofenol e do tiocresol, que apresentam as estruturas I-IV.

onde R = Me, Et, Prop, i-Prop.

R_1 = Me, Et.

A escolha desta série de sulfetos deveu-se ao fato de se poder:

- i) variar o potencial de ionização dos sulfetos sem, entretanto, haver variação significativa da solvatação da distância de encontro entre as espécies;
- ii) variar a estrutura e verificar a influência deste efeito na constante de supressão;

iii) variar a energia do estado singlete e verificar se há alguma relação com a eficiência do processo. Assim poder-se-ia testar os vários modelos propostos para explicar a supressão da fluorescência de compostos aromáticos.

Como os dados conhecidos sobre a desativação de estado singlete excitados, tanto de aldeídos como de cetonas alifáticas são poucos e, muitas vezes, contraditórios (ver secção II.1 e referências citadas), interessamo-nos, também, pelo estudo da supressão de fluorescência desta classe de compostos.

Propusemo-nos, portanto, a estudar a supressão da fluorescência de uma série de aldeídos alifáticos por haletos de alquila visto que, para esta série de supressores, havia sido sugerido o envolvimento de dois mecanismos na estabilização do exciplex cetona-haleto (HARRIMAN & ROCKETT, 1974). Este fato tornava interessante o estudo da desativação de outros estados $^1n, \pi^*$ pela mesma série de supressores.

Assim, o estudo do comportamento destes dois tipos de fluoressores (antraceno e aldeídos alifáticos) deveria permitir a verificação da possibilidade de ocorrência de dois mecanismos diferentes durante o processo de supressão de fluorescência.

II. DESATIVAÇÃO DE ESTADOS SINGLETE $n, \pi^*(^1n, \pi^*)$ DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS ALIFÁTICOS

II.1 INTRODUÇÃO

O estudo, tanto da fotoquímica, como da fotofísica de cetonas alifáticas desenvolveu-se consideravelmente (COYLE & CARLESS, 1972; TURRO et alii, 1972) porque esta classe de compostos possibilita a comparação direta entre as reatividades de seus estados singlete e triplete, propiciando, assim, um conhecimento mais detalhado dos mecanismos envolvidos em suas fotorreações, através de métodos relativamente simples. Nesta acepção, o estudo dos processos fotoquímicos destes compostos é de maior interesse do que o desenvolvido, extensivamente, para cetonas aromáticas, que apresentam velocidade de cruzamento inter-sistema alta.

Por outro lado, o conhecimento dos processos fotofísicos envolvidos na desativação de estados singlete ou triplete de aldeídos alifáticos permite, não apenas a proposição de mecanismos que expliquem sua fotoquímica, mas também a comparação entre a reatividade de seus estados excitados e aquela apresentada por cetonas de estrutura análoga. Neste aspecto, o interesse em determinar as constantes de supressão da fluorescência de aldeídos alifáticos por diferentes supressores tem o sentido de (i) colaborar para a melhor compreensão das características de

seus estados singlete e, (ii) avaliar a reatividade destes estados através da comparação entre a magnitude das constantes de supressão destes aldeídos e daquelas disponíveis para cetonas de estrutura análoga.

II.1.1 - Estados excitados de alcanonas e sua reatividade

Embora os espectros de absorção e emissão das alcanonas sejam difusos, o acúmulo de evidências teóricas (SIDMAN & McCLURE, 1955; ROBINSON & DiGIORGIO, 1958; DUBOIS & BEHRENS, 1968) e experimentais (WAGNER & HAMMOND, 1966; TURRO & WRIEDE, 1968; YANG & ELLIOT, 1968; BARLTROP & COYLE, 1968) permitiu a elaboração de uma hipótese sobre a natureza e o comportamento de seus estados eletronicamente excitados isoméricos singlete (S_1) e triplete (T_1). Segundo o modelo proposto por ZIMMERMAN (1963), admitindo-se que a configuração tanto de S_1 como de T_1 nas alcanonas seja $(n_o)^1(\pi^*)^1$, ambos estados podem ser encarados como reagentes anfotéricos. De fato, sendo n um orbital praticamente localizado sobre o átomo de oxigênio da carbonila, este sítio mono-ocupado tem caráter eletrofílico e radicalar. Por outro lado, como π^* é um orbital deslocalizado sobre ambos os átomos do grupo carbonílico, pode-se admitir que o comportamento destes estados n , π^* seja, também, nucleofílico e, possivelmente, radicalar, uma vez que o sistema π é rico em elétrons devido à presença de um elétron π^* . Este sistema é deslocalizado acima e

abaixo do plano da carbonila. Portanto, a designação dos estados eletrônicos excitados singlete ($^1n, \pi^*$) e triplete ($^3n, \pi^*$) das alcanonas como "estados n, π^* " sugere sua configuração eletrônica aproximada. (FIGURA II.1)

FIGURA II.1 - Descrição de uma excitação n, π^* . (a) Distribuição eletrônica em um estado n, π^* S_1 ou T_1 ; (b) Natureza anfotérica de um estado n, π^* S_1 ou T_1 ; (c) Conceitos centrais do modelo aproximado: (i) o caráter nucleofílico das faces π ; (ii) o caráter eletrofílico do átomo de oxigênio da carbonila (TURRO et alii, 1972).

Foram desenvolvidos vários estudos sobre os estados S_1 e T_1 de alcanonas com o objetivo de avaliar a utilidade e a aplicabilidade daquele modelo para a compreensão e a previsão da influência de modificações estruturais sobre a reatividade, especificidade e eficiência de suas fotorreações. Os estudos mais antigos referiam-se, principalmente, ao estado excitado triplete ($^3n, \pi^*$) das cetonas envolvido, por exemplo, em várias reações de fotossensibilização (WAGNER & HAMMOND, 1968). Em trabalhos mais recentes, ressaltou-se a importância do estado $^1n, \pi^*$ na fotoquímica de cetonas (TURRO et alii, 1972). Assim, notou-se o envolvimento de estados $^1n, \pi^*$ ou na totalidade, ou em parte, da química dos processos de (i) fotocicloadição de cetonas a olefinas para obtenção de oxetanos (TURRO et alii, 1968), (ii) sensibilização da fluorescência de biacetila por cetonas (WILKINSON, 1964), (iii) supressão da fluorescência de alquil cetonas por altas concentrações de 1,3-pentadieno (WETTACK et alii, 1970), (iv) fotoeliminação Norrish tipo II (YANG et alii, 1969; WAGNER & HAMMOND, 1965) e (v) reações de clivagem- α (ou Norrish tipo I) de cetonas cíclicas e acíclicas (DALTON et alii, 1970a).

Uma das técnicas mais eficientes para a investigação do mecanismo envolvido em reações fotoquímicas baseia-se no estudo da transferência de energia dos estados excitados para aceptores que estejam no estado fundamental. Neste sentido, a cinética de supressão da fluorescência foi extensivamente utilizada no estudo

de estados $^1n, \pi^*$. Assim, por exemplo, o interesse em elucidar os aspectos mecanísticos envolvidos na formação de oxetanos por fotocicloadição de compostos carbonílicos a olefinas (reação de Paterno-Büchi) originou vários estudos sobre a desativação de estados $^1n, \pi^*$ de compostos carbonílicos por olefinas e 1,3-dienos.

TURRO et alii (1968) apresentaram evidências de que, para o caso de olefinas deficientes em elétrons (trans-dicianoetileno), a fotociclicização da acetona a este substrato ocorria através de um exciplex, envolvendo o estado $^1n, \pi^*$ da acetona e o estado fundamental da olefina. O estado $^3n, \pi^*$ participaria não na formação do oxetano, como no caso de olefinas ricas em elétrons, mas na reação colateral de isomerização de trans-dicianoetileno (t-DCE) a cis-dicianoetileno (c-DCE), como sugere o estudo cinético desenvolvido, que indicou haver precursores diferentes envolvidos na produção de oxetano e c-DCE. DALTON et alii (1970b) apresentaram novos dados sobre esta reação, através do estudo da fotocicloadição estereoespecífica de acetona a t-DCE e c-DCE. Seus resultados são coerentes com o modelo de estado n, π^* , apresentado por ZIMMERMAN (1963), pois, admitindo-se a natureza nucleofílica do sistema π rico em elétrons, pode-se explicar a orientação dos oxetanos formados, que parece envolver um ataque nucleofílico, concertado ou "quase-concertado"⁺, do estado $^1n, \pi^*$ da ace-

⁺ Ataque concertado é aquele em que as duas ligações do oxetano formam-se ao mesmo tempo e com a mesma velocidade, enquanto num ataque "quase-concertado" estas ligações formam-se, ao mesmo tempo, mas com velocidades diferentes, originando um estado de transição assimétrico (SALEM, 1968).

tona ao estado fundamental das olefinas elétron-deficientes. De fato, estas reações de fotocicloadição são estereoespecíficas pois, utilizando-se t-DCE puro obtém-se apenas o oxetano 1 enquanto, se o reagente for c-DCE puro, obtém-se apenas o oxetano 2. (FIGURA II.2)

FIGURA II.2 - Ataque nucleofílico concertado ou "quase-concertado" efetuado pelo sistema π do estado $^1n, \pi^*$ da acetona à ligação dupla da olefina, produzindo oxetanos estereoespecíficos.

As evidências que indicaram haver participação do estado $^1n, \pi^*$ da acetona na formação de 1 e 2 enquanto o estado $^3n, \pi^*$ seria o responsável pela sensibilização da fotoisomerização, foram as seguintes: (i) a adição de c-DCE ou t-DCE suprime a fluorescência da aceto-

na; (ii) a formação tanto de 1 como de 2 não é afetada significativamente pela adição de uma quantidade de 1,3 pentadieno suficiente para suprimir 80% da isomerização cis-trans de DCE; e, (iii) altas concentrações de DCE suprimem a isomerização cis-trans, mas não a formação de oxetano. Os autores verificaram, ainda, que o rendimento quântico de formação de oxetano é muito menor que um, mesmo para altas concentrações da olefina, implicando que a reação entre os estados $^1n,\pi^*$ da acetona e DCE é ineficiente. Entretanto, a supressão destes estados singlete é eficiente. Estes resultados são consistentes com a admissão do envolvimento de um complexo excitado como intermediário quer no processo de supressão quer na fotocicloadição como proposto anteriormente (TURRO et alii, 1968). Portanto, os autores sugeriram que este sistema se comporta segundo o mecanismo apresentado no esquema II.1.

Esquema II.1

Assim, a ineficiência na formação de 1 (ou 2) pode ser explicada pela possibilidade de a desativação do exciplex regenerar, competitivamente, os estados fundamentais da acetona e da olefina, ao invés de somente o fazer para produzir os oxetanos 1 ou 2.

TURRO et alii (1970) estudaram a supressão da fluorescência de norcânfora e de derivados com grupos substituintes em posições adequadas para impedir o ataque, ou ao plano da carbonila, ou ao plano perpendicular à carbonila. O objetivo deste estudo era o de verificar a aplicabilidade do modelo que atribui caráter anfotérico ao sistema n, π^* . O estudo quantitativo da variação da reatividade de t-DCE e cis-dietoxietileno(c-DEE) em função da estrutura da cetona sugeriu a ocorrência de dois mecanismos de supressão distintos: no caso de t-DCE, um sistema elétron-deficiente, haveria interação, predominantemente, com a face nucleofílica do grupo carbonílico (sistema π) e, para sistemas ricos em elétrons, representados por c-DEE, os autores sugeriram que o ataque seria, predominantemente, ao orbital mono-ocupado n, eletrofílico, do grupo carbonila excitado.

HAUTALA & TURRO (1971) aprofundaram este estudo e demonstraram que o aumento de grupos substituintes na estrutura do dieno acarreta um efeito significativo no valor da constante (de 10^7 a 10^8 $M^{-1}.s^{-1}$) correlacionado ao potencial de ionização decrescente do dieno e não ao padrão de impedimento estérico.

NIEMCZYK et alii (1972) aprofundaram o estudo da supressão de norcânfora e derivados por t-DCE e c-DEE. Como os resultados de TURRO et alii (1970) haviam indicado ser a supressão da fluorescência destas cetonas sensível a efeitos estéricos, os autores procuraram correlacionar o processo de supressão ao processo de redução destas cetonas a álcool, por hidreto, processo este também sensível a efeitos estéricos. A idéia de que o hidreto ataque, como nucleófilo, as faces da alcanona no estado fundamental está relacionada ao mecanismo proposto para a supressão da fluorescência da alcanona por t-DCE, levando-se em conta que, no caso da olefina, o ataque nucleofílico será feito pelo estado singlete n, π^* da alcanona ao sistema elétron-deficiente do t-DCE. Os dados obtidos mostraram existir similaridade entre os requerimentos estéricos necessários para o ataque tanto do boro-hidreto de sódio ao estado fundamental destas cetonas como do t-DCE ao estado n, π^* das mesmas. Este fato sugere que, em ambos os casos, haveria envolvimento de um estado de transição similar, favorecido pelo ataque exo. Por outro lado, a supressão da fluorescência destas alcanonas por c-DEE envolveria ataque do sistema π da olefina ao orbital n elétron-deficiente do

oxigênio da cetona excitada. Este processo não sugere paralelo com a redução do estado fundamental da cetona por boro-hidreto de sódio. Estes dados confirmam, novamente, a natureza anfetérica dos estados n, π^* .

YANG et alii (1977) apresentaram uma extensão do estudo anterior (TURRO et alii, 1970) sobre o caráter anfetérico dos estados $^1n, \pi^*$ de cetonas. Verificaram, neste trabalho, a influência da estrutura, tanto da alcanona como do dieno, sobre as constantes de supressão da fluorescência. Foram determinadas as constantes de supressão para duas séries de cetonas, (i) acetona e cetonas acíclicas e (ii) norcânfora e seus derivados. Para estas séries de cetonas, utilizou-se cis-1,3-pentadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno como supressores. Os valores obtidos para as constantes foram comparados com os já apresentados para t-DCE (HAUTALA & TURRO, 1971) e c-DEE (NIEMCZYK et alii, 1972).

As constantes descritas são da ordem de $10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e, para a supressão por cis-1,3-pentadieno, há diminuição significativa do valor da constante relacionada ao aumento do efeito estérico exercido pelos grupos substituintes presentes na cetona, como indicado mais detalhadamente pelas informações obtidas no estudo da série da norcânfora e derivados. Os dados obtidos pelos autores para as constantes de supressão por dienos apresentaram boa correlação, quanto à influência do efeito estérico, com os resultados verificados para DEE indicando

que existe preferência pelo ataque ao orbital mono-ocupado $\underline{n}$ na supressão de fluorescência por estes compostos.

Foram realizados alguns outros estudos relacionados, mais especificamente, à desativação dos estados $^1_{n, \pi^*}$ de alcanonas.

Assim, apesar de WAGNER & HAMMOND (1968) terem sugerido o uso de dienos como supressores específicos de estados triplete, WETTACK et alii (1970) demonstraram que a fluorescência de cetonas alifáticas e acíclicas também era suprimida por altas concentrações de 1,3-pentadieno, embora com menor eficiência que o estado $^3_{n, \pi^*}$.

YANG et alii (1971) observaram que o 1,3-ciclo-hexadieno é mais eficiente que o cis-1,3-pentadieno na supressão seja da fluorescência seja dos vários processos fotoquímicos de alcanonas. As reações fotoquímicas estudadas ocorriam tanto a partir do $^1_{n, \pi^*}$ como do $^3_{n, \pi^*}$. Como a supressão envolve somente o estado $^1_{n, \pi^*}$ deve-se atribuir a maior eficiência do 1,3-ciclo-hexadieno à sua maior habilidade em suprimir o estado $^1_{n, \pi^*}$ de alcanonas. Os autores verificaram, ainda, haver correlação direta entre a diminuição da magnitude das constantes de supressão da fluorescência de acetona e o incremento do valor dos potenciais de ionização (PI) de várias olefinas e dienos utilizados como supressores. O conjunto de resultados obtidos sugere que a supressão de fluorescência e a formação de oxetanos envolvem o mesmo intermediário, um complexo excitado, como proposto anteriormente (DALTON et alii, 1970b). Este intermediário seria estabe-

lizado, provavelmente, por interações do tipo transferência de carga.

YANG et alii (1977) estudaram, ainda, a influência da temperatura e a influência dos potenciais de ionização dos supressores sobre a magnitude das constantes de supressão. O efeito da variação da temperatura sobre a eficiência de supressão dos estados excitados sugere que exciplexes não-fluorescentes devam ser intermediários no processo já que, com a diminuição de temperatura, há diminuição da constante de difusão e, a menos que se admita que a supressão ocorra através da formação de um intermediário reversível, não se poderia explicar nem os casos de aumento nem os casos de estabilidade das constantes de supressão observados com a diminuição de temperatura.

No estudo sobre a influência dos potenciais de ionização (PI) do supressor sobre a magnitude das constantes de supressão, os autores utilizaram uma série de dienos e mono-olefinas como supressores da fluorescência de acetona e norcânfora. Observaram haver correlação entre a diminuição do valor do potencial de ionização do supressor e o incremento da constante de supressão. Como os PI das olefinas e dienos são mais baixos que os das alcanonas, os autores sugerem que estes exciplexes se estabilizem por transferência de carga, ocorrendo transferência de um elétron do estado fundamental do supressor para o estado $1_{n,\pi^*}$ da cetona alifática.

BARLTROP & CARLESS (1972) também haviam observado haver aumento do valor das constantes de supressão da fluorescência de acetona (de 10^7 a $10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) segundo a diminuição do potencial de ionização dos dienos conjugados utilizados como supressores. Os dados obtidos sugerem, como intermediário comum aos processos de supressão de fluorescência e de formação de oxetanos, um exciplex estabilizado, predominantemente, por transferência de carga. A intermediação deste tipo de exciplex seria a responsável pelo não envolvimento de 1,4-birradicais, que conduziriam à perda da estereoquímica por permitirem rotações antes do fechamento do anel.

PAVLIK et alii (1973) propuseram a formação de um exciplex como intermediário entre o estado $^1_{n,\pi^*}$ de várias cetonas alifáticas e tetracloreto de carbono. Os autores obtiveram constantes de supressão de fluorescência da ordem de $10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e sugeriram que este exciplex e, portanto, o estado $^1_{n,\pi^*}$ seria o responsável por parte da fotoquímica de alcanonas neste solvente.

Vários trabalhos demonstraram que a participação dos estados $^1_{n,\pi^*}$ de cetonas ocorre, também, nas fotoeliminações Norrish tipo I e tipo II.

WAGNER & HAMMOND (1965) sugeriram haver envolvimento tanto do estado S_1 como do estado T_1 de 2-hexanona e 2-pentanona na reação de fotoeliminação Norrish tipo II. Esta proposição baseia-se no fato da relação de Stern-Volmer não ter sido suficiente para ex-

plicar os dados obtidos já que, para altas concentrações de piperileno, utilizado como supressor específico de T_1 , chega-se a um valor constante para o rendimento quântico de desaparecimento da cetona. Aprofundando o estudo sobre a clivagem tipo II, YANG et alii (1969) examinaram as velocidades e eficiências de vários processos fotofísicos e fotoquímicos de 2-pentanona, 2-hexanona e 5-metil-2-hexanona com o objetivo de obter uma análise mais detalhada do comportamento de alcanonas que possuissem hidrogênios γ , quando fotoexcitadas. Como a principal diferença entre as alcanonas estudadas é a natureza do hidrogênio γ , que varia de primário a terciário, os autores atribuíram à diminuição da energia de ligação $\gamma C-H$ o aumento da velocidade tanto de formação de produto como de decaimento não-radiativo. Como a velocidade de cruzamento intersistema não aumenta significativamente para esta série, este resultado sugere que um processo químico, a abstração do hidrogênio γ , deve estar envolvido neste sistema como passo primário, gerando um 1,4-birradical singlete. Este birradical pode sofrer uma reação reversa e regenerar o estado fundamental da cetona, contribuindo para aumentar a velocidade dos processos de desativação não-radiativos. Pode, ainda, sofrer fragmentação ou ciclização para fornecer os produtos.

YANG & FEIT (1968) apresentaram evidências de que este tipo de clivagem ocorria tanto dos estados S_1 como do estado T_1 de t-butilmetilcetonas, enquanto a clivagem tipo II dos análogos metílicos, 2-pentanona e

2-hexanona, envolve, essencialmente, o estado T_1 . Os dados obtidos mostram, ainda, que a presença de um hidrogênio γ secundário aumenta a eficiência do processo tipo II mas diminui a eficiência do processo tipo I.

DALTON et alii (1970a) apresentaram outro estudo sobre a clivagem- α , onde comparam as reatividades dos estados $^1_{n,\pi^*}$ e $^3_{n,\pi^*}$ de várias cetonas alifáticas cíclicas perante este processo. Concluíram que existe uma diferença de pelo menos duas ordens de magnitude entre as reatividades destes dois estados excitados perante a clivagem Norrish tipo I, sendo o estado T_1 o mais reativo.

ENCINA & LISSI (1978), em um estudo sobre a competição entre as fotólises tipo I e tipo II para cetonas alifáticas em solução, sugeriram que ambos os processos envolvem maior contribuição do estado triplete. Mostraram, ainda, que o rendimento quântico do processo singlete é muito mais afetado pelo volume do grupo alquila substituinte presente no carbono α do que o triplete. Atribuíram este dado ao menor controle rotacional das reações que envolvem o 1,4-birradical triplete. Em resumo, sugeriram que a velocidade da quebra da ligação α é quase completamente determinada pelo substituinte presente em α e que a transferência do hidrogênio γ depende do substituinte presente no carbono γ , o que permite prever, através da estrutura da cetona, o tipo de processo, I ou II, predominante na fotólise em solução.

Foi verificado também que os estados $^1n, \pi^*$ de cetonas alifáticas interagem com vários outros compostos, além de olefinas. Assim, foi estudada a fotoquímica de cetonas alifáticas em presença de aminas. O interesse neste estudo deveu-se a um grande número de trabalhos sobre a fotoquímica e a fotofísica de estados triplete de cetonas aromáticas, que apresentavam vários dados interessantes (YIP et alii, 1972; COHEN et alii, 1973; PORTER et alii, 1973).

TURRO & ENGEL (1969) estudaram a supressão da fluorescência e da fosforescência de biacetila, por uma série de compostos que incluía aminas aromáticas e alifáticas. Tanto o estado triplete como o estado singlete de biacetila têm caráter n, π^* (SIDMAN & McCLURE, 1955) e há emissão de luz de ambos os estados, em soluções fluídas à temperatura ambiente, permitindo a observação de suas constantes de supressão de ambos os estados e, portanto, a comparação direta de suas reatividades. Os resultados deste estudo mostraram que, enquanto as aminas terciárias suprimem o estado S_1 de biacetila com constantes cujos valores são difusionais, as aminas secundárias são menos reativas e as primárias não suprimem S_1 . A supressão de S_1 parece requerer que a amina possua um potencial de ionização menor ou igual a 8 eV. Embora a supressão de S_1 ou de T_1 por aminas alifáticas pareça envolver certo caráter de transferência de carga, a natureza do hidrogênio situado no carbono α e a densidade eletrônica do átomo de nitrogênio são mais significativas para o

processo de supressão de S_1 . Verificou-se haver uniformidade nos valores das constantes de supressão de fluorescência fossem as aminas primárias, secundárias ou terciárias. Os autores sugeriram que a supressão de S_1 ou de T_1 pode envolver a abstração quer de elétron quer de hidrogênio, de forma reversível ou não. Há, em geral, aumento da constante de supressão de S_1 em relação à de T_1 , quando a supressão envolve estados de transição com maior caráter de transferência de carga.

ENCINA et alii (1974/75) apresentaram dados sobre a supressão de estados singlete de 2-pentano-na por aminas alifáticas. Empregaram uma técnica de supressão dupla, utilizando 1,3-pentadieno como supressor específico do estado triplete, possibilitando associar as alterações observadas na quantidade de produto de clivagem em γ (tipo II) à supressão do estado singlete da cetona pelas diferentes concentrações de amina. Seus resultados foram discrepantes dos obtidos para a supressão de S_1 de biacetila por aminas (TURRO & ENGEL, 1969), já que os valores de k_q (obtidos através da equação de Stern-Volmer) para as aminas primárias, secundárias e terciárias estudadas foram indistinguíveis, embora os PI variassem de 7,5 a 8,7 eV.

HARRIMAN & ROCKETT (1974) estudaram a supressão da fluorescência de soluções ciclo-hexânicas de acetona e 2-butanona por uma série de iodetos, cloretos e brometos orgânicos. Os autores não observaram a correlação esperada entre os valores das constantes de supressão e os PI dos haletos de alquila utilizados como supressores. Sugeriram haver envolvimento de dois mecanismos diferentes na formação do exciplex, ocorrendo transferência de carga ora no sentido da cetona, ora no sentido do haleto, em função do átomo de halogênio. Por outro lado, as constantes de supressão não apresentaram correlação com as constantes de acoplamento spin-órbita do átomo de halogênio, indicando ser o efeito de átomo pesado pouco significativo no caso de compostos carbonílicos, como já indicado em trabalhos anteriores (EL-SAYED, 1964; WAGNER, 1966). HARRIMAN & ROCKETT (1973) também observaram que o efeito de promoção do cruzamento inter-sistema por átomos pesados não desempenha um papel importante no estudo de estados $^1n,\pi^*$, quando as constantes de supressão tendem a valores difusionais. De fato, verificaram que as constantes de supressão da fluorescência de acetona por vários ânions inorgânicos, em solução aquosa, apresentam excelente correlação com os potenciais de ionização destes íons, exceto para nitrato e nitrito.

II.1.2 - Estados singlete de aldeídos alifáticos e sua reatividade

A literatura sobre a desativação de estados singlete n, π^* de aldeídos é menos extensa do que a referente às cetonas. Embora a reação de Paterno-Büchi tenha sido amplamente estudada e vários grupos tenham procurado elucidar seu mecanismo, como já discutido neste capítulo, poucos destes trabalhos referem-se à estereoquímica e ao mecanismo da adição fotoquímica de aldeídos alifáticos a olefinas. (JONES II, 1981).

YANG & EISENHARDT (1971) apresentaram evidências da intermediação de um exciplex, envolvendo o estado $^1n, \pi^*$ do aldeído e o estado fundamental da olefina, para a reação tipo Paterno-Büchi de alcanais.

Os autores estudaram o comportamento fotoquímico de propanal em presença de uma série de cinco olefinas. No caso de 1-hexeno, obtiveram 3-nonanona como produto principal, enquanto para todos os outros quatro sistemas os produtos principais foram oxetanos. Para analisar a estereoquímica da reação, os autores estudaram, mais detalhadamente, o sistema etanal/2-butenos. Obtiveram os três estereoisômeros possíveis com rendimentos diferentes dependendo da estrutura, cis ou trans, do 2-butenos. A observação de que esta reação ocorria com alto grau de estereoseletividade e sem apresentar isomerização detectável, sugere haver envolvimento do estado $^1n, \pi^*$ do aldeído na fotocicloadição a 2-butenos. Por outro lado, os autores sugere-

riram, ainda, o envolvimento de um birradical singlete na reação, pois o processo não apresentava estereoespecificidade. Assim, pode-se admitir o mecanismo esboçado no esquema II.2 para a fotocicloadição de etanal a 2-butenno:

Esquema II.2

Os resultados obtidos neste trabalho, comparados aos obtidos em trabalhos anteriores (KHARASCH et alii, 1949; BÜCHI et alii, 1956), nos quais cetonas foram os produtos principais da irradiação de etanal em presença de olefinas terminais, sugerem que a natureza do produto final é determinada não pela estabilidade do birradical, mas, sim, pelo grau de alquilação da ligação dupla. Assim, a diminuição do PI das olefinas com o aumento do grau de alquilação da ligação dupla (HONIG, 1948), facilitaria a formação do exciplex. Este

conjunto de resultados pode ser explicado em se admitindo a formação preferencial de oxetanos ao invés de cetonas, controlada pela facilidade de formação do exciplex que pode, subsequentemente, originar o birradical intermediário. O fato de não haver isomerização da olefina durante a reação sugere que o comportamento do estado $^1n, \pi^*$ de aldeídos alifáticos difere do de alcanonas, já que o cruzamento intersistema, para os aldeídos, não é um processo importante.

DALTON et alii (1976) apresentaram dados que permitem comparar a reatividade dos estados $^1n, \pi^*$ de aldeídos com os de cetonas. Os autores estudaram o comportamento de uma série de cinco aldeídos perante o processo fotoquímico unimolecular de abstração de hidrogênio γ . A reatividade dos estados $^1n, \pi^*$ destes aldeídos, para este processo, foi estimada através de alterações na velocidade de decaimento do estado singlete (τ_f^{-1}), segundo a estrutura do aldeído. Esta velocidade de decaimento aumenta em função da cadeia alquílica lateral: de $4,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (etil), para $5,9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (n-propil) e $1,0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ (n-butil). Como a constante de velocidade para a fluorescência de aldeídos alifáticos é muito menor ($k_f \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) que τ_f^{-1} e a constante de cruzamento intersistema não deve ser sensível a substituições por grupo metílico nos carbonos γ (YANG et alii, 1969), os autores sugeriram que poderia estar ocorrendo um processo fotoquímico primário como abstração de hidrogênio γ . As constantes de velocidade obtidas para o processo de abstração

intramolecular de hidrogênio γ dos estados $^1n,\pi^*$ de aldeídos alifáticos são comparáveis à reatividade dos estados $^1n,\pi^*$ de alcanonas para este mesmo processo, quando os hidrogênios são primários (DALTON & TURRO, 1971), ou secundários (YANG et alii, 1969). Estes resultados são coerentes com os apresentados por COYLE (1971) em estudo sobre as reações fotoquímicas de aldeídos alifáticos em solução.

Neste mesmo trabalho (DALTON et alii, 1976) os autores apresentaram, também, dados sobre a reatividade nucleofílica e eletrofílica dos estados $^1n,\pi^*$ de aldeídos alifáticos. Este aspecto foi investigado através da comparação entre os parâmetros obtidos para a supressão da fluorescência de cinco aldeídos por trietilamina (TEA) e por t-DCE. A comparação entre o processo de supressão destes aldeídos alifáticos e o de alcanonas análogas indicou que os estados $^1n,\pi^*$ dos aldeídos são de cinco a dez vezes mais reativos perante a supressão por TEA do que os estados $^1n,\pi^*$ das alcanonas. Entretanto, os estados $^1n,\pi^*$ de alcanonas são ligeiramente mais reativos, quando o supressor é t-DCE. Tais resultados também podem ser explicados admitindo-se a natureza anfotérica dos estados $^1n,\pi^*$ de aldeídos e, ainda, a intermediação de um exciplex estabilizado por transferência de carga.

SHIMA et alii (1976) estudaram a fotocicloadição de propanal a 1,3-ciclo-hexadieno e, sugeriram, através de dados cinéticos obtidos por supressão

de fluorescência, que a formação de oxetanos, pela adição do aldeído à olefina, envolve o estado $^1n,\pi^*$ do propanal. Sugerem a intermediação de um exciplex, estabilizado por transferência de carga, porque há correlação entre os valores das constantes de supressão e os PI dos dienos. O estado $^1n,\pi^*$ do propanal é mais reativo perante dienos que o da acetona, como indicam as constantes de supressão obtidas, de cinco a vinte vezes maiores do que as obtidas anteriormente para a desativação dos estados $^1n,\pi^*$ de acetona (BARLTROP & CARLESS, 1972; YANG et alii, 1971). Os autores sugeriram que a maior reatividade dos aldeídos seria atribuível a efeitos estéricos, uma vez que a interação entre o orbital ocupado mais energético (HOMO) do dieno e o orbital eletrofílico n do oxigênio, no plano da carbonila, é menos impedida para os aldeídos do que para as cetonas, como proposto anteriormente por DALTON et alii (1976).

CARLESS & MAITRA (1977) estudaram a fotocicloadição de acetaldeído a (E)- ou (Z)- 1,3-pentadieno. Admitiram a probabilidade desta adição envolver a intermediação de um exciplex, produzido pelo ataque do estado singlete do acetaldeído ao estado fundamental do dieno, reforçando as proposições apresentadas anteriormente para as reações Paterno-Büchi de alcanais.

ENCINA et alii (1980) estudaram a fotoquímica de aldeídos alifáticos em soluções diluídas e em presença de olefinas e doadores de hidrogênio. Os resultados obtidos foram comparados com os dados disponí-

veis sobre o comportamento fotoquímico das cetonas. Para os aldeídos estudados, a abstração inter ou intramolecular de hidrogênio apresentou velocidades semelhantes às observadas anteriormente para cetonas. Os autores demonstraram ainda, como uma característica relevante na fotoquímica de aldeídos, a existência de um processo de auto-supressão de seus estados singlete, dependente da concentração do aldeído, como proposto anteriormente por LEBOURGEOIS et alii (1974; 1976). Assim, as constantes obtidas para a supressão da fluorescência de uma série de aldeídos por dienos foram menores que as apresentadas anteriormente (DALTON et alii, 1976). Os autores sugeriram, como explicação para esta discrepância, o fato de não ter sido feita, no trabalho anterior, correção para o processo de auto-supressão, já que, em ambos os estudos, o valor de τ_0 decresce quando há substituição α ou γ no aldeído, embora os valores das constantes apresentem diferenças significativas.

ENCINA et alii (1980) determinaram, também, as constantes de supressão de vários aldeídos alifáticos, em n-hexano e acetonitrila, por compostos insaturados que apresentavam uma ampla faixa de PI. As constantes de supressão apresentaram valores semelhantes em ambos os solventes, contrariando o comportamento esperado para um processo de baixa energia livre ($\Delta G^0 > -5$ kcal/mol; DALTON & SNYDER, 1975) interpretado, usualmente, em termos de um modelo de transferência de carga. Segundo YIP et alii (1972), que obtiveram resultados

semelhantes para a supressão de estados $^3n,\pi^*$ de cetonas por aminas, a ausência de efeito de solvente é compatível com a intermediação de um complexo excitado, estabilizado por transferência de carga, que ou reaja ou regenere os compostos de partida, competitivamente.

Por outro lado, a correlação entre as constantes de supressão obtidas e os PI das olefinas utilizadas como supressores, indica, claramente, a possibilidade de duas correlações, uma, para olefinas ricas em elétrons e, outra, para olefinas deficientes em elétrons. A existência destas duas correlações sugere o envolvimento de dois mecanismos na desativação destes estados singlete.

II.1.3 - Objetivos deste trabalho

Esta revisão mostra que as informações disponíveis na literatura são, em alguns casos, contraditórias e, de qualquer forma, insuficientes, para o esclarecimento dos processos responsáveis pela desativação dos estados $^1_{n,\pi^*}$ de compostos carbonílicos alifáticos.

A possibilidade do envolvimento de dois mecanismos na desativação destes estados singlete, como proposto por HARRIMAN & ROCKETT (1974), ENCINA et alii (1980) e YANG et alii (1977), despertou-nos o interesse sobre estes sistemas. Por outro lado, a interpretação apresentada por HARRIMAN & ROCKETT (1974) pareceu-nos contraditória já que, embora ao aumento do PI tanto dos iodetos como dos cloretos de alquila correspondesse a diminuição da magnitude das constantes de supressão, os autores propuseram que os iodetos doariam elétrons para a acetona enquanto os cloretos atuariam como aceptores. Levando-se em conta que os PI das cetonas alifáticas são mais baixos (9,3 a 9,7 eV; YANG et alii, 1977) que os dos cloretos de alquila utilizados (10,20 a 10,96 eV) é provável que estes supressores realmente atuem como aceptores de elétrons. Entretanto, esta proposição não explica o fato da magnitude das constantes de supressão ter diminuído com o aumento dos PI destes haletos, como mostram os dados obtidos.

No caso da supressão por brometos e iodetos de alquila, cujos potenciais de ionização são

da mesma ordem que os das alcanonas, a correlação entre os potenciais de ionização dos supressores e as constantes de supressão não apresentou um único sentido, isto é, enquanto para os iodetos ocorre diminuição da constante com o aumento do PI, para os brometos o efeito é o contrário.

Os dados apresentados neste trabalho mostram, ainda, que as constantes de supressão por brometos diminuem com o aumento do número de substituintes no carbono ligado ao átomo de halogênio, enquanto para os cloretos o sentido deste efeito é o inverso.

Pela proposta mecanística apresentada pelos autores para o processo de supressão, a qual não se refere às peculiaridades apresentadas pelos brometos de alquila, não ficaram explicadas as diferenças de comportamento destes supressores em relação tanto aos iodetos como aos cloretos de alquila.

Devido a este conjunto de razões, propusemo-nos a estudar a supressão da fluorescência de aldeídos alifáticos por iodetos, brometos e cloretos de alquila. A escolha dos haletos de alquila como supressores deveu-se à possibilidade de contribuir para a elucidação dos mecanismos envolvidos na supressão de estados $^1n, \pi^*$ por esta classe de compostos, que possibilita um estudo envolvendo um amplo espectro de PI sem que seja necessário alterar significativamente a estrutura da molécula. A escolha do aldeído, deveu-se à possibilidade

de verificar a reatividade dos estados $^1n,\pi^*$ de aldeídos alifáticos, através da comparação com os dados existentes na literatura para as cetonas de estrutura equivalente. Este estudo poderia possibilitar, ainda, a obtenção de mais algumas informações acerca da influência do caráter anfotérico do estado $^1n,\pi^*$ de aldeídos, sobre a fotorreatividade destes compostos, provavelmente menos afetada por efeitos estéricos do que a reatividade de cetonas.

II.2 PARTE EXPERIMENTAL

II.2.1 - Geral

Os espectros de absorção, no ultra-violeta (UV) e no visível, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Carl Zeiss DMR-21, empregando-se cubetas de quartzo Helma de 1 cm.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos nos espectrofluorímetros Hitachi-Perkin-Elmer MPF-4A e Aminco-Bowman SPF, utilizando-se comprimento de onda de excitação de 310 nm.

Todo o material de vidro empregado no trabalho foi lavado com água, detergente neutro, água e, finalmente, água destilada sendo, posteriormente, seco a 110°C.

Os pontos de ebulição (p.e.) obtidos não foram corrigidos e, quando a pressão não está especificada, referem-se à pressão atmosférica da cidade de São Paulo, ao redor de 700 mmHg.

II.2.2 - Materiais

Todos os compostos purificados foram armazenados em vidro escuro à baixa temperatura. Propanal (Merck P.A.), p.e. = 46-47°, lit = 48,8°, HCP* ; butanal

* HCP refere-se à Handbook of Chemistry and Physics.

(Aldrich, P.A.), p.e. = $76-78^{\circ}$, lit = $75,7^{\circ}$, HCP; isobutanal (Aldrich, P.A.), p.e. = $60-62^{\circ}$, lit = 63° , HFC* e, pentanal (Merck, P.A.), p.e. = $101-102^{\circ}$, lit = 103° , HCP, foram destilados à pressão ambiente, com coluna de fracionamento Vigreux, sob atmosfera de nitrogênio seco sob ácido sulfúrico concentrado e livre de oxigênio por tratamento com solução de pirogalol.

2-etilbutanal (Aldrich, P.A.), p.e. = $84-95^{\circ}$ (40 mmHg), lit = 117° , HFC e, 2,3-dimetilpentanal (Aldrich, P.A.), p.e. = $95-100^{\circ}$ (40 mmHg), lit = 116° (737 mmHg), Beil.1), foram submetidos a destilação horizontal sob pressão reduzida de aproximadamente 40 mmHg.

Iodeto de etila (B.D.H., P.A.), p.e. = 72°C , lit = $72,3^{\circ}$, HCP e, iodeto de sec-butila (B.D.H., P.A.), p.e. = $116-117^{\circ}\text{C}$, lit = 120° , HCP, foram destilados com coluna de fracionamento, em ausência de luz, sob pressão atmosférica. Em ambos os casos, foi necessário tratar a fração recolhida com solução aquosa de tiosulfato de sódio para eliminar traços de iodo e, subsequente redestilação. Como soluções de iodeto de etila, nas concentrações empregadas (0,025 a 0,15 M), continuavam a apresentar absorção na região de 310 nm, foi feita uma tentativa de purificá-lo por passagem em coluna de alumina neutra. Os espectros das soluções, preparadas na ausência de luz, não apresentaram alteração após este tratamento. Por comparação com a literatura (KIMURA & NAGAKURA, 1961), evidenciou-

*HFC refere-se à Catalog Handbook of Fine Chemicals.

se ser esta absorção característica do iodeto de etila puro, nas concentrações utilizadas.

Brometo de etila (Aldrich, P.A.), p.e. = $37-37,5^{\circ}$, lit = $38,40^{\circ}$, HCP; brometo de sec-butila (Eastman, P.A.), p.e. = $88-89^{\circ}$, lit = $91,2^{\circ}$, HCP e, cloreto de sec-butila (Aldrich, P.A.), p.e. = 66° , lit = $68,25^{\circ}$, HCP, foram destilados com coluna de fracionamento Vigreux sob pressão atmosférica e, no caso dos brometos de alquila, a destilação foi feita em ausência de luz. Soluções de brometo de sec-butila de concentrações na mesma faixa das utilizadas para as medidas, apresentaram absorção na região de 310 nm. Neste caso, a comparação com espectros, no UV, disponíveis na literatura indicou a existência de impureza, embora o haleto fosse proveniente de redistilação fracionada e passagem por coluna de alumina neutra. Foi necessário tratar o haleto, bidestilado, com solução aquosa de permanganato de potássio em meio neutro, secá-lo sobre cloreto de cálcio e, posteriormente sobre pentóxido de fósforo e, destilá-lo com coluna de fracionamento de Hempel espelhada, para obter o composto puro, conforme indicaram os espectros de R.M.N., I.R. e UV compatíveis com os encontrados na literatura (IR, SADTLER, nº 4620; RMN, VARIAN, nº 418; UV, KIMURA & NAGAKURA, 1961). Os cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa (coluna Porapak, 200°C) confirmaram o grau de pureza do haleto, após este processo de purificação.

II.2.3 - Métodos

As constantes de supressão de fluorescência foram determinadas utilizando-se a equação de Stern-Volmer (Secção I.3). Obteve-se as intensidades relativas de fluorescência, na ausência e presença de supressor, através da comparação da altura dos máximos de emissão, em unidades arbitrárias.

As soluções contendo a mistura aldeído-haleto de alquila foram irradiadas no espectrofluorímetro, por cerca de 10 minutos, nas mesmas condições utilizadas para as medidas de supressão de fluorescência, não se observando alteração significativa dos espectros, para nenhum dos sistemas. Os haletos de alquila utilizados como supressores também não apresentaram emissão de fluorescência, nestas condições.

Para as medidas de supressão da fluorescência foram preparados 25 ml de soluções-estoque 0,05M do aldeído recém-destilado, em ciclo-hexano. Pipetava-se alíquotas de 4 ml desta solução em seis balões volumétricos de 5 ml e acrescentava-se, a cada um dos balões, volumes conhecidos do supressor (iodeto de etila), de 10 a 60 μ l. Finalmente, o volume era completado com o solvente até 5 ml. As soluções finais tinham concentração 0,047 M do aldeído e de 0,025 a 0,15 M do iodeto de etila. Cada uma das soluções era, então, transferida para uma cela de quartzo. Todas as etapas de preparação, assim como a manipulação das soluções, anteriores à obtenção do

espectro, realizaram-se em ausência de luz.

Os espectros de absorção destas soluções, no UV, comparados aos espectros de cada um dos componentes, nas mesmas concentrações, indicaram que não havia interação entre o estado fundamental do aldeído e o do haleto.

O brometo de sec-butila foi o segundo supressor escolhido porque, entre os haletos citados na parte experimental, foi o mais eficiente em testes preliminares.

Foram feitas soluções-estoque ciclo-hexânicas 0,5 M de pentanal, purificado como descrito anteriormente. Alíquotas de 1 ml foram pipetadas em balões de 5 ml aos quais se adicionava, nos primeiros testes, volumes de 3 a 46 μ l de brometo de sec-butila. O volume final de cada amostra era completado com ciclo-hexano até 5 ml. Nestas condições, obtinha-se concentração de pentanal igual a 0,1 M e de supressor variando de $5,5 \times 10^{-3}$ a $8,4 \times 10^{-2}$ M. Como a eficiência de supressão era baixa, o volume do supressor foi sendo aumentado, em testes sucessivos, até que a variação para as cinco soluções estivesse na faixa de 0,5 ml (0,92 M) a 2,5 ml (4,6 M).

Foram feitas, ainda, medidas de supressão da fluorescência de pentanal, por brometo de sec-butila, para soluções degaseadas por, pelo menos, 3 ciclos de congelamento - degaseamento - descongelamento, atingindo-se pressões da ordem de 10^{-4} torr. Utilizou-se, no processo

de degaseamento, tubos de ensaio Pyrex, de 13x100 mm com constricção para permitir sua selagem àquela pressão.

Durante estas medidas, notou-se que os tubos Pyrex 13x100 mm que estavam sendo utilizados apresentavam efeitos óticos, sendo necessária, portanto, sua calibração.

Os tubos foram calibrados um a um, através da emissão de fluorescência de uma solução de pentanal 0,1 M, nas condições de medida já otimizadas. Após isso, já devidamente marcados, os tubos eram lavados novamente, da maneira descrita (secção II.2.1), e utilizados para as medidas.

II.2.3.1 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por iodeto de etila (EtI)

As projeções de I_0/I versus concentração de EtI forneceram uma reta, como previsto pela equação de Stern-Volmer.

A figura II.3 apresenta um exemplo deste tratamento, para a supressão de isobutanal em ciclo-hexano. Os parâmetros calculados, através de projeções semelhantes a esta, estão resumidos nas tabelas II.1 a II.6.

FIGURA II.3. Projeção de Stern-Volmer, para a supressão de isobutanol por EtI. As relações entre as intensidades de emissão (I_0/I) são obtidas pela leitura direta do espectro de fluorescência.

TABELA II.1 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de propanal ($4,7 \times 10^{-2} \text{M}$) por EtI

I_0/I	$ \text{EtI} \times 10^2$ mol.l^{-1}
1,34	2,5
1,60	5,0
2,01	7,4
2,52	9,9
2,79	12,4
<hr/>	
$K_{SV} =$	16,0
$i^a =$	0,876
$r^b =$	0,994

a - Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b - Coeficiente de correlação.

TABELA II.2 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de butanal ($4,7 \times 10^{-2} \text{M}$) por EtI

I_0/I	$ \text{EtI} \times 10^2$ mol.l^{-1}
1,52	5,0
1,88	7,4
2,13	9,9
2,42	12,4
2,88	15,0
<hr/>	
$K_{SV} =$	13,3
$i^a =$	0,853
$r^b =$	0,998

a = Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b = Coeficiente de correlação.

TABELA II.3 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de pentanal ($9,8 \times 10^{-2} \text{M}$) por EtI

I_0/I	$ \text{EtI} \times 10^2$ mol. l^{-1}
1,28	2,5
1,63	5,0
1,77	7,4
1,91	9,9
2,35	12,4
$K_{SV} = 9,8$	
$i^a = 1,06$	
$r^b = 0,978$	

a - Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b - Coeficiente de correlação.

TABELA II.4 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de 2-etilbutanal ($6,4 \times 10^{-2} \text{M}$) por EtI

I_0/I	$ \text{EtI} \times 10^2$ mol. l^{-1}
1,11	2,5
1,19	5,0
1,29	7,4
1,41	9,9
1,50	12,4
$K_{SV} = 4,2$	
$i^a = 0,992$	
$r^b = 0,997$	

a - Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b - Coeficiente de correlação.

TABELA II.5 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de 2,3-dimetilpentanal ($7,2 \times 10^{-2}$ M) por EtI

I_0/I	$ EtI \times 10^2$ mol.l^{-1}
1,19	5,0
1,31	7,4
1,45	9,9
1,60	12,4
1,70	14,9
<hr/>	
$K_{SV} = 5,6$	
$i^a = 0,906$	
$r^b = 0,999$	

a - Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b - Coeficiente de correlação.

TABELA II.6 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão da fluorescência de isobutanol (0,057 M) por EtI

I_0/I	$ EtI \times 10^2$ mol.l^{-1}
1,29	2,5
1,57	5,0
1,91	7,4
2,65	12,4
<hr/>	
$K_{SV} = 14,0$	
$i^a = 0,906$	
$r^b = 0,998$	

a - Coeficiente linear, valor teórico igual a 1.

b - Coeficiente de correlação.

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 - Constantes de Supressão

As constantes de supressão da fluorescência, por EtI, foram determinadas a partir dos valores calculados para a constante de Stern-Volmer, K_{SV} (vide secção II.2.3.1).

Para o cálculo destas constantes de supressão (k_q) utilizou-se os tempos de vida (τ) encontrados na literatura (DALTON et alii, 1976) exceto para 2-etilbutanal e 2,3-dimetilpentanal. Os tempos de vida destes dois compostos foram determinados em relação ao valor de τ para pentanal, a partir do espectro de emissão de suas soluções preparadas para apresentar absorvância idêntica, no comprimento de onda de excitação, à de uma solução daquele composto, utilizado como referência. As constantes de supressão obtidas encontram-se na tabela II.7.

HARRIMAN & ROCKETT (1974) obtiveram constantes da mesma ordem destas, para a supressão da fluorescência de acetona ($1,00 \times 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e 2-butanona ($9,2 \times 10^8 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Prosseguimos o estudo sobre a desativação dos estados $^1n, \pi^*$ de alcanais utilizando brometo de sec-butila (2-ButBr) como supressor, pois estudos iniciais indicaram ser a eficiência deste composto considerável (k_q da ordem de $10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). O 2 ButBr utilizado nestes estudos havia sido purificado por destilação e pas-

TABELA II.7 - Constantes de supressão da fluorescência
de alcanais por EtI, em ciclo-hexano

Aldeído	K_{SV} ($\ell \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\tau \times 10^9$ (s)	$k_q \times 10^{-9}$ ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Propanal	16,0	2,3 ^a	7,0
Butanal	13,3	1,7 ^a	7,8
Pentanal	9,8	1,0 ^a	9,8
2-Etilbutanal	1,2	1,2 ^b	3,3
2,3-Dimetilpentanal	5,6	0,56 ^b	10,0
Isobutanal	14,0	1,4 ^a	10,0

a - DALTON et alii (1976)

b - Calculados

sagem em coluna de alumina. Entretanto, após sua purificação como descrito na secção II.2.2, não mais se obteve constantes mensuráveis, sendo evidenciada a baixa eficiência do processo de supressão, até mesmo para concentrações de supressor da ordem de 4,6 M.

Tentou-se, então, estudar o fenômeno em soluções degaseadas como descrito anteriormente (secção II.2.3). Nestes experimentos, utilizou-se soluções de pentanal em concentrações menores que 0,1 M, pois o processo de auto-supressão era mais evidente nas soluções degaseadas. Verificou-se, ainda, uma alteração significativa do aspecto da curva de emissão, causada por efeito de espalhamento de luz. Foram, então, feitos testes para soluções de pentanal 0,075 M e 0,050 M, observando-se o mesmo efeito. Utilizando o espectrofluorímetro Hitachi Perkin-Elmer MPF-4A, com filtro 35, a detecção do espalhamento de luz foi atenuada. Entretanto, mesmo para soluções degaseadas em tubos previamente calibrados (vide secção II.2.3), a magnitude das razões entre a emissão do pentanal, na ausência e na presença de supressor (I_0/I), era da ordem de grandeza do erro experimental.

II.3.2 - Discussão dos Resultados

Como este estudo indicava não haver supressão da fluorescência de pentanal por 2-ButBr, contra-riamente ao relatado por HARRIMAN & ROCKETT (1974), que obtiveram constantes da ordem de $10^7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ para a supressão da emissão de acetona por este mesmo composto, pro-curamos analisar, mais detalhadamente, os espectros de absorção tanto deste composto como de EtI, no sentido de esclarecer esta aparente discrepância.

Os espectros de absorção obtidos para soluções ciclo-hexânicas de brometo de sec-butila e iodeto de etila purificadas como descrito na secção II.2.2, encontram-se, respectivamente, nas figuras II.4 e II.5.

II.3.2.1 - A pseudo-supressão por iodeto de etila

A análise do espectro de absorção de uma solução ciclo-hexânica ($3,1 \times 10^{-3} \text{ M}$) de EtI no U.V., (FIGURA II.5) evidenciou existir concordância entre os coeficientes de extinção molar (ϵ) calculados para vários com-primentos de onda e os citados na literatura (KIMURA & NAGAKURA, 1961), como indicam os valores relacionados à tabe-la II.8.

A análise dos dados relatados na tabe-la II.8 evidencia que, mesmo para o EtI purificado adequada-mente, ocorre absorção a 310 nm, embora ϵ seja pequeno.

TABELA II.8 - Valores comparativos dos coeficientes de extinção molar para EtI

λ (nm)	ϵ^a	ϵ^b
270	262,5	246,8
280	112,5	111,3
290	37,5	38,7
310	-	4,8

a - em heptano (KIMURA & NAGAKURA,1961).

b - deste estudo, em heptano .

FIGURA II.4 - Espectro de absorção de uma solução ciclo-hexânica 3,7 M de brometo de sec-butila, à temperatura ambiente.

FIGURA II.5 - Espectro de absorção de uma solução ciclo-hexânica $3,1 \times 10^{-3}$ M de iodeto de etila, à temperatura ambiente.

FIGURA II.6 - Absorbância de EtI, a 310 nm, para soluções ciclo-hexânicas a várias concentrações, à temperatura ambiente.

Por isto, não se discerne, claramente, esta absorção ao se utilizar soluções de baixas concentrações, como aquelas adequadas para a obtenção da banda a 260 nm, comprimento de onda do máximo de absorção ($\epsilon = 450$; KIMURA & NAGAKURA, 1961). Como, para as medidas de supressão, as concentrações das soluções de EtI estavam compreendidas na faixa de 2,5 a 15,0 x 10⁻² M, foi verificada a magnitude da absorção a 310 nm, nestas condições (FIGURA II.6).

A análise dos espectros, àquelas concentrações, sugere que poderia estar ocorrendo absorção competitiva entre o aldeído e o supressor neste comprimento de onda.

A absorção de EtI, no comprimento de onda utilizado para excitação ($\lambda = 310$ nm) poderia causar diminuição da intensidade de emissão de fluorescência do aldeído. Assim, a supressão dever-se-ia à absorção competitiva e não a interações entre o estado fundamental do haleto e o estado excitado do aldeído. É necessário, portanto, corrigir as intensidades de emissão da fluorescência utilizadas para calcular as constantes de supressão. No sentido de avaliar se houve, de fato, supressão, corrigiu-se estas intensidades, através da expressão II.1, que é semelhante às aplicadas por HAUTALA & LETSINGER (1971) e YANG et alii (1977).

$$\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}} = \left(\frac{1 - 10^{-A_A}}{1 - 10^{-A_T}} \right) \frac{A_T}{A_A} \frac{F_A^0}{F_A} = 1 + K_{SV}|Q| \quad (II.1),$$

onde:

I_{ap}^0 e I_{ap} representam o sinal detectado para a emissão de fluorescência, na ausência e presença de supressor, respectivamente;

F_A^0 e F_A representam a emissão real de fluorescência, na ausência e presença de supressor, respectivamente;

$1-10^{-A_A}$ e $1-10^{-A_T}$ representam a fração de fótons incidentes realmente absorvida, no comprimento de onda de excitação, na ausência e presença do supressor, respectivamente;

A_A e A_T representam as absorbâncias do aldeído e total (aldeído + supressor), respectivamente.

A expressão II.1 pode ser obtida admitindo-se que a intensidade aparente de emissão de fluorescência seja expressa como (DEMAS & CROSBY, 1971)

$$I_{ap} = K_{\lambda_{ex}} f(A) I_{\lambda_{ex}}^0 \sum_i \left(\frac{A_i}{A_t} \right) F_i \quad (\text{II.2}),$$

onde:

I_{ap} representa o sinal detectado para a emissão de fluorescência;

$K_{\lambda_{ex}}$ representa as características do aparelho no comprimento de onda de excitação;

$f(A)$ representa a fração de fótons incidentes realmente absorvida;

$I_{\lambda_{ex}}^0$ representa a intensidade do feixe de luz incidente no comprimento de onda de excitação;

$\left(\frac{A_i}{A_T}\right)$ representa a fração de fótons absorvida pelo componente i ;

F_i representa a emissão real de fluorescência no comprimento de onda de emissão.

Logo, reescrevendo a equação II.2, a relação $\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}}$ para a mistura supressor-aldeído pode ser expressa como

$$\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}} = \frac{K_{\lambda_{ex}} f(A)_A I_{\lambda_{ex}}^0 A_A/A_A F_A^0}{K_{\lambda_{ex}} f(A)_T I_{\lambda_{ex}}^0 A_A/A_T F_A} \quad (II.3),$$

portanto,

$$\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}} = \frac{f(A)_A A_T F_A^0}{f(A)_T A_A F_A} \quad (II.4);$$

$$\text{sendo: } f(A) = (1 - 10^{-A_{ef}}) \quad (II.5),$$

onde:

A_{ef} representa a absorbância efetiva no comprimento de onda de excitação,

obtêm-se, por substituição de II.5 em II.4, a expressão II.1.

Poder-se-ia, ainda, levando em conta as características óticas do espectrofluorímetro Hitachi-Perkin-Elmer MPF-4, utilizar outra expressão para a correção de I_{ap}^0 / I_{ap} , reescrevendo a equação II.5 como:

$$f(A) = f(A)_{0,5} - f(A)_{0,2} \quad (II.6),$$

onde:

$f(A)_{0,5}$ e $f(A)_{0,2}$, representam a fração de fótons realmente absorvida quando o caminho ótico, b , é igual a 0,5 mm e 0,2 mm, respectivamente, isto é,

$f(A)_{0,5} - f(A)_{0,2}$ representa o diferencial de absorção neste aparelho.

Logo,

$$f(A) = (1 - 10^{-0,5A}) - (1 - 10^{-0,2A}) \quad \text{ou ainda,}$$

$$f(A) = 10^{-\frac{A}{5}} - 10^{-\frac{A}{2}} \quad (II.7)$$

e, substituindo II.7 em II.4, tem-se:

$$\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}} = \left(\frac{10^{-\frac{A_A}{5}} - 10^{-\frac{A_A}{2}}}{10^{-\frac{A_T}{5}} - 10^{-\frac{A_T}{2}}} \right) \frac{A_T}{A_A} \frac{F_A^0}{F_A} \quad (II.8);$$

logo,

$$\frac{F_A^O}{F_A} = 1 + K_{SV} |Q| = \left(\frac{10^{-\frac{A_T}{5}} - 10^{-\frac{A_T}{2}}}{10^{-\frac{A_A}{5}} - 10^{-\frac{A_A}{2}}} \right) \frac{A_A}{A_T} \frac{I_{ap}^O}{I_{ap}} \quad (II.9)$$

A aplicação das equações II.1 e II.9 para a correção das razões I_{ap}^O/I_{ap} obtidas pela leitura direta dos espectros de emissão registrados durante o estudo da supressão de 2,3-dimetilpentanal por EtI, produziu os resultados relacionados à tabela II.9.

TABELA II.9 - Comparação entre os valores I_{ap}^O/I_{ap} e F_A^O/F_A para a supressão de 2,3-dimetilpentanal por EtI^a

A ^b (EtI)	I_{ap}^O / I_{ap}^c	F_A^O / F_A^d	F_A^O / F_A^e
0,225	1,19	1,00	1,00
0,355	1,31	1,01	1,00
0,467	1,45	1,04	1,02
0,595	1,60	1,06	1,02
0,693	1,70	1,06	1,00

a- Absorbância do 2,3-dimetilpentanal, na concentração utilizada para a supressão, 0,85.

b- Absorção do iodeto de etila, nas concentrações utilizadas para a supressão.

c- Valores obtidos pela leitura do espectro (vide secção II.2.3.1).

d- Calculado através da equação II.1.

e- Calculado através da equação II.9.

A análise das razões F_A^O / F_A obtidas (TABELA II.9) indica, claramente, ter ocorrido um processo de pseudo-supressão por absorção competitiva do haleto pois, admitindo-se um erro experimental de cerca de 10%, pode-se considerar que todos os valores calculados são iguais à unidade, denotando a ausência de um processo real de supressão. Verifica-se, ainda, que mesmo a utilização da equação II.1 (YANG et alii, 1977), mais geral, não invalida esta conclusão pois, dentre os valores calculados, o maior desvio em relação à unidade é de 6%.

Como a relação entre as absorbâncias do EtI e de todos os aldeídos estudados é aproximadamente a mesma, pode-se admitir que as constantes de supressão relacionadas à tabela II.7 sejam, na verdade, resultado da absorção competitiva do iodeto de etila, no comprimento de onda de excitação.

Entretanto, HARRIMAN & ROCKETT (1974) afirmaram que os haletos de alquila utilizados em seu estudo não apresentavam absorção acima de 280 nm, em ciclo-hexano. Estes haletos, entre os quais incluíam-se EtI e 2-ButBr, foram purificados por destilação fracionada não tendo sido detectadas impurezas por cromatografia em fase gasosa.

Nas condições experimentais daquele trabalho, soluções de acetona e 2-butanona, 0,1 M em ciclo-hexano, foram suprimidas por concentrações de haleto, no mínimo, cinco vezes maiores do que a da cetona. Considerando

os dados obtidos, nestas condições, para a supressão da fluorescência de acetona por iodeto de etila ($k_q = 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $\tau = 2,1 \times 10^{-9} \text{ s}$) é possível estimar o efeito devido à absorção deste haleto.

Assim, supondo uma supressão da ordem de 20%, $I_{ap}^0/I_{ap} = 1,25$, a concentração do haleto seria igual a 0,12 M e, esta solução teria absorvância da ordem de 0,58 ($\epsilon = 4,84$, para $\lambda = 310 \text{ nm}$).

A absorvância de uma solução 0,1 M de acetona, neste mesmo comprimento de onda, deveria ser cerca de 1,2, segundo o espectro disponível na literatura, em metanol (SADTLER, Nº 89).

Utilizando-se a equação II.1 e estes dados, pode-se avaliar as constantes relatadas naquele trabalho, para acetona. Assim:

$$\frac{I_{ap}^0}{I_{ap}} = 1,25 = 1,4 \frac{F^0}{F}; \text{ logo: } \frac{F^0}{F} = 0,9.$$

Considerando as aproximações feitas, o valor obtido para a razão $\frac{F^0}{F}$ sugere não haver desativação dos estados singlete excitados da acetona pelo estado fundamental do iodeto de etila.

Chegou-se a uma conclusão semelhante pela aplicação desta correção às constantes relatadas para 2-butanona admitindo-se que as absorvâncias da cetona (0,1 M) e do haleto (0,10 M) fossem, respectivamente,

iguais a 1,32 e 0,48 e a supressão da ordem de 20%.

II.3.2.2 - A pseudo-supressão por brometo de sec-butila

A análise dos espectros de absorção, no UV, obtidos para 2-ButBr purificado por destilação fracionada e passagem através de coluna de alumina (FIGURA II.7), sugere que, nos estudos iniciais, tenha ocorrido, também, um processo de pseudo-supressão por absorção competitiva. O espectro de uma solução ciclo-hexânica $1,45 \times 10^{-3}$ M não apresentava absorção a 310 nm (ESPECTRO A, FIGURA II.7), coincidindo com o apresentado na literatura (KIMURA & NAGAKURA, 1961). Os cromatogramas obtidos para o composto (secção II.2.2) também indicaram ausência de impurezas. Entretanto, os espectros no UV para soluções de concentração semelhantes às utilizadas nos estudos onde se havia observado supressão (0,92 a 3,0 M), indicaram haver absorção nesta região (ESPECTRO B, FIGURA II.7). Foram necessárias três purificações consecutivas deste haleto, como descrito na secção II.2.2, para que a absorção nesta região desaparecesse (FIGURA II.4).

Soluções bastante concentradas (0,92 a 4,6 M) do haleto purificado adequadamente foram, então, testadas, não sendo mais observado nenhum efeito de supressão.

Assim, é provável que as constantes obtidas anteriormente fossem resultantes da absorção compe

FIGURA II.7 - Espectros de absorção de brometo de sec-butila, em ciclo-hexano. A- Solução $1,47 \times 10^{-3}$ M; B- Solução $1,4 \times 10^{-1}$ M.

titiva de impurezas contidas no brometo de sec-butila, as quais teriam causado um efeito de pseudo-supressão.

Eventualmente, poder-se-ia sugerir que as constantes relatadas por HARRIMAN & ROCKETT (1974) para a supressão da fluorescência de acetona ($1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e 2-butanona ($0,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), por 2ButBr, fossem atribuíveis à maior reatividade dos estados $^1_{n,\pi^*}$ das alcanonas.

Porém, não parece provável que as cetonas apresentem reatividade maior, perante haletos de alquila, em relação a aldeídos de estrutura análoga e os dados da literatura demonstram justamente uma tendência em sentido contrário. DALTON et alii (1976), utilizando TEA como supressor, observaram que a reatividade dos estados singlete de aldeídos era de cinco a dez vezes maior do que a de cetonas. ENCINA et alii (1980) confirmaram estes resultados, para a supressão de n-butanal por este mesmo supressor, obtendo uma constante ($7,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) consideravelmente maior do que aquela relatada para a 2-butanona ($1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Como perturbações spin-orbital não afetam sensivelmente os estados $^1_{n,\pi^*}$ (WAGNER, 1966; EL-SAYED, 1964), também não se espera que a diferença de reatividade observada para aldeídos e cetonas deva-se a efeito de átomo pesado.

Pode-se sugerir, portanto, que as constantes relatadas por HARRIMAN & ROCKETT (1974) para o processo de supressão da fluorescência de acetona e 2-bu

tanona por 2ButBr, devam-se a impurezas que não tenham sido separadas do haleto pelo processo de destilação fracionada, utilizado naquele trabalho. Realmente, em nossos estudos, a análise dos espectros, no UV, evidenciou a ineficiência deste processo de purificação, embora os cromatogramas houvessem indicado a ausência de impurezas.

II.3.3 - Conclusões

Nossos dados evidenciaram que iodeto de etila e brometo de sec-butila não são supressores eficientes da fluorescência de uma série de aldeídos alifáticos (propanal, butanal, pentanal, 2-etilbutanal, 2,3-dimetilpentanal e isobutanal).

Por outro lado, em trabalho paralelo realizado neste laboratório (SCARAMUZZA, 1981), não se conseguiu reproduzir os dados reportados (HARRIMAN & ROCKETT, 1974) para a supressão de 2-butanona por cloreto de t-butila. Também, não foi possível detectar supressão da fluorescência, quer de 2,4-dimetil-3-pentanona, quer de 2-pentanona, em presença de iodeto de etila.

Assim, conclui-se que haletos de alquila não são supressores dos estados $^1n, \pi^*$ de compostos carbonílicos alifáticos.

Entretanto, haletos de alquila são supressores, relativamente eficientes, dos estados singlete π, π^* de compostos aromáticos policíclicos. Mas, para estes compostos, diferentemente do observado para estados

$^1n \pi^*$, o efeito de átomo pesado é significativo e, em vários trabalhos, atribuiu-se a supressão da fluorescência ao incremento do rendimento quântico de cruzamento inter-sistema (HORROCKS et alii, 1965; MEDINGER & WILKINSON, 1965; SHIMIZU & AZUMI, 1982).

III. DESATIVAÇÃO DE ESTADOS SINGLETE π, π^* DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

III.1 - INTRODUÇÃO

A supressão de estados $^1\pi, \pi^*$ de compostos aromáticos tem sido amplamente estudada. Sabe-se que os estados singlete excitados de hidrocarbonetos aromáticos podem ser suprimidos por diversos outros compostos, cujo primeiro estado singlete excitado seja de maior energia que o do fluorissor como, por exemplo: (i) aminas (WELLER, 1968; KUZ'MIN & GUSEVA, 1969; NAKAJIMA & AKAMATU, 1969; REHM & WELLER, 1970; OKADA et alii, 1972; BEECROFT et alii, 1983); (ii) ânions inorgânicos (BEER et alii, 1970; BROOKS & DAVIS, 1972; WATKINS, 1973; 1974a; 1974b; SHIZUKA et alii, 1978); (iii) olefinas (TAYLOR, 1971; LABIANCA et alii, 1972; TAYLOR & HAMMOND, 1972); (iv) fosfinas (MARCONDES et alii, 1975; 1979a; (v) haletos de alquila (HECHNER et alii, 1979) e (vi) alquilbenzenos e alquilnaftalenos (ITOH et alii, 1976; 1977). Estes processos de desativação, endotérmicos, podem envolver a intermediação de exciplexes (HAMMOND, 1970), segundo o esquema III.1.

Apesar dos vários estudos feitos, a natureza das interações envolvidas na formação e estabilidade do exciplex ainda não está totalmente esclarecida. São propostos dois mecanismos; um, através de interações do tipo transferência de carga e, outro, por interação do tipo ressonância de excitação (vide CAPÍTULO I).

ESQUEMA III.1

A, representa a molécula aromática;

Q, representa a molécula do supressor

R, representa a molécula do supressor rearranjada

Em trabalhos anteriores realizados neste laboratório, estudou-se a supressão da fluorescência de uma série de dez antracenos monossustituídos na posição 9 ou dissustituídos nas posições 9 e 10 (A) por grupos doadores ou aceptores de elétrons utilizando, como supressores, dimetilanilina (DMA) e trifenilfosfina (FF) (MARCONDES *et alii*, 1975; 1979a). Para estes sistemas, as interações entre A e FF e entre A e DMA foram analisadas segundo parâmetros tanto do modelo de transferência de carga como do modelo de ressonância de excitação. Não foi possível explicar o conjunto de dados obtidos por nenhum dos dois modelos, isoladamente. Assim, verificou-se que, no caso dos antracenos substituídos por grupos doadores de elétrons, os valores experimentais das constantes de velocidade — calculados pela equação de Stern-Volmer — para o processo de supressão, por DMA, em benzeno, eram discrepantes daqueles calculados, segundo o modelo de Weller, empregando-se parâmetros referentes à acetonitrila. Como o processo em benzeno é bastante exotérmico ($\Delta G \leq -5$ kcal), não seria de se esperar tal discrepância (DALTON & SNYDER, 1975), desde que predominassem interações do tipo transferência de carga na estabilização do exciplex. Este conjunto de dados pode ser explicado admitindo-se que: (i) o efeito na mudança da polaridade do solvente seja maior para antracenos deste tipo, sugerindo que, nestes casos, a transferência de carga seja mais importante em acetonitrila do que em benzeno; ou (ii) caso o efeito de solvente seja pequeno, o mecanismo de transferência de carga, segundo Weller, seria ineficiente para explicar o conjunto de resultados obtidos para

o processo de supressão por DMA, em benzeno. Para as constantes em acetonitrila, a teoria de Weller explica adequadamente as interações entre DMA e todos os A utilizados. Entretanto, para a supressão por FF, o modelo de transferência de carga explica apenas os valores obtidos para antracenos com substituintes aceptores de elétrons. Assim, uma descrição satisfatória das interações entre A e FF, em acetonitrila e em benzeno, bem como das interações, em benzeno, entre DMA e os A com substituintes doadores de elétrons, exigiu a inclusão de parâmetros de ressonância de excitação.

Estes dados sugerem que a extensão do caráter de transferência de carga envolvido na estabilização do exciplex depende do efeito eletrônico do grupo substituinte presente no anel. Para a verificação da magnitude deste caráter de transferência de carga, foi feita a determinação do momento dipolar (μ_e) dos exciplexes emissivos formados pelo sistema A-DMA, em solventes de diferentes constantes dielétricas (REZENDE et alii). Os Os dados obtidos neste estudo sugerem que, para substituintes aceptores de elétrons, pode-se admitir que a estabilização do exciplex A-DMA se dê, predominantemente, por transferência de carga enquanto, para 9-metilantraceno e 9-metoxiantraceno, possivelmente predominem interações de ressonância de excitação.

Vários dos trabalhos da literatura referem-se à influência exercida, sobre o processo de supressão, pela retro-dissociação do exciplex em A* e Q. Outros, ainda, referem-se aos efeitos estéricos envolvidos na etapa de formação do exciplex. Frequentemente, os supressores se

leccionados para estes estudos possuem átomos de nitrogênio em sua estrutura.

Assim, MAJIMA et alii (1978), em um estudo sobre a supressão da fluorescência de 1- e 2-naftonil-trilas (1- e 2-NN) por 1-metilimidazol obtiveram gráficos de Stern-Volmer não lineares. Verificaram, ainda, que este composto não suprime a fluorescência de fenantreno. Por outro lado, na supressão tanto de fenantreno como de 2-NN por 1,2-dimetilimidazol, os gráficos de Stern-Volmer apresentavam uma ligeira curvatura enquanto, para a supressão de 1-NN, havia uma correlação linear. Os autores sugeriram que a reversibilidade do exciplex tenha um papel importante neste processo para vários dos sistemas estudados. Nos casos em que a constante de supressão é controlada difusionalmente admitiram que a reversibilidade do exciplex seja pequena. Nestas condições, o tratamento cinético reduz-se à equação de Stern-Volmer (1-NN/1,2-dimetilimidazol). Para os outros sistemas, os autores sugerem que uma das vias de desativação do exciplex envolva sua recombinação com o supressor, explicando, assim, o desvio da linearidade. Os autores referem-se, ainda, aos fatores estéricos que estariam envolvidos na formação do exciplex. Propõem que, tanto 1-metilimidazol como 2-dimetilimidazol, agiriam como doadores π na formação do exciplex. Mas, quando do processo de interação entre o exciplex e o supressor, ambos seriam doadores n . Assim, seria possível explicar os baixos valores para a supressão do exciplex por 1,2-dimetilimidazol, em relação a 1-metilimidazol, pela substituição do grupo metílico na posição 2, impedindo estericamente a interação

do orbital π com os exciplexes 1- e 2-NN/2-dimetilimidazol.

MEEUS et alii (1979) estudaram a supressão da fluorescência de 2-metilnaftaleno (2-MN) por trietilamina (TEA) e N-metilpiperidina (NMP). Verificaram que, em solventes polares próticos, o processo de supressão era mais lento do que seria se fosse controlado difusionalmente. Em solvente apolares, a estabilidade e a entropia de formação do exciplex indicaram que o complexo 2MN-TEA era mais estável do que aquele formado entre 2MN e NMP. Estas observações indicaram que efeitos geométricos têm importância no processo de supressão. Os autores notaram que em etanol o valor de K_{SV} diminuía com a diminuição da temperatura enquanto, em isooctano, os valores de K_{SV} para TEA e NMP aumentaram com o abaixamento da temperatura. Estes dados reforçaram a sugestão de que a supressão envolva a formação de um exciplex reversível.

Com relação, mais especificamente, à verificação de efeitos estéricos, LAMOLA et alii (1965) estudaram a transferência de excitação eletrônica intramolecular para os sistemas bicromofóricos representados a seguir:

1 $n = 1$;

2 $n = 2$;

3 $n = 3$

Ocorre transferência intramolecular de energia eletrônica singlete e triplete para os três compostos estudados. A transferência da excitação triplete dos grupos benzofenona para o grupamento naftalênico é totalmente eficiente nos três casos. A eficiência da transferência de energia singlete do naftaleno para o grupo benzofenona é variável (90% para 1; 75% para 2 e 85% para 3) e ocorre com velocidade menor do que a transferência de energia triplete.

Nestes compostos, há transferência intramolecular da excitação singlete do estado S_1 do grupo naftalênico para o estado $^1_{n,\pi}*$ de menor energia do cromóforo benzofenônico. Os autores concluíram que a natureza da transferência de excitação singlete deve envolver, no mínimo, dois mecanismos, incluindo um que apresenta certas características do processo trivial como, por exemplo, distorção do espectro de emissão do doador. Os autores sugerem, ainda, que efeitos estereoquímicos exerçam uma considerável influência neste processo.

YOROZU et alii (1981) utilizaram compostos quirais como fluoressores e supressores para investigar quais seriam os requerimentos de geometria específica envolvidos no processo de supressão por transferência de carga. Os autores acreditam que a utilização deste tipo de composto facilita discernir entre os efeitos "eletrônicos" e os efeitos "estéricos", dificilmente distinguíveis quando se procura verificar a estereoquímica do processo de supressão simplesmente através da introdução de grupo substituintes ,

de tamanhos diferentes, na molécula. Assim, estudaram a supressão da fluorescência de (R)-(-)-1,1'-binaftilo por (S)-(-) e (R)-(+)-N,N-dimetil-1-feniletilaminas (EA), N,N-dimetil-1-fenil-2-metilpropilaminas (MPA) e N,N-dimetil-1-fenil-2,2-dimetilpropilaminas (DMPA), em n-hexano e observaram diferenças significativas no valor da constante de supressão. Entretanto, quando se utilizou uma mistura racêmica de 1,1'-binaftilo, não se observou tais diferenças.

O valor da constante de supressão depende de fatores eletrônicos e de fatores estéricos. Assim, o fato dos valores das constantes para DMPA serem maiores do que para EA e MPA, na faixa de temperatura utilizada, sugere que o decréscimo no potencial de oxidação supere o impedimento estérico quando se altera o substituinte de metila para isopropila. A introdução de um substituinte t-butila, por outro lado, causaria um efeito estérico cuja magnitude superaria a do efeito eletrônico causando diminuição do valor da constante de supressão.

Existem alguns outros trabalhos sobre a supressão da fluorescência de compostos aromáticos por heteroátomos que não nitrogênio ou fósforo. WALLACE et alii (1976), em um estudo sobre a supressão da fluorescência de seis hidrocarbonetos aromáticos por dissulfeto de t-butila e dissulfeto de n-butila, em acetonitrila e em benzeno, consideram que o mecanismo de transferência de carga não explica o conjunto de dados obtidos e admitem que o processo ocorra por transferência de energia singlete-singlete. Já DAVIDSON et alii (1977) relatam constantes de supressão para sete

compostos aromáticos suprimidos por uma larga gama de compostos heterocíclicos, em geral derivados metílicos do pirrol, do furano e do imidazol. Foram determinados, também, os μ_e para os exciplexes emissivos indicando que há razoável caráter de transferência de carga envolvido em sua estabilização.

ERIKSEN et alii (1977) sugerem que um exciplex, estabilizado predominantemente por transferência de carga, esteja envolvido na supressão da fluorescência de 9,10-dicianoantraceno (DCA) por uma série de compostos, entre os quais, difenilsulfeto e trans-estilbeno. Argumentam que o potencial de redução e a energia singlete de excitação para DCA (2,89 eV; 66,6 kcal mol⁻¹) facilitariam este tipo de mecanismo para substratos com potenciais de oxidação $E_{1/2}$ (R/R⁺) menores do que ~2,0 V. Estes valores, para trans-estilbeno e difenilsulfeto são, respectivamente, $E_{1/2}$ (R/R⁺) = +1,51V (EBERSON & NYBERG, 1966) e $E_{1/2}$ (R/R⁺) = +1,45V.

EATON (1980) estudou a supressão da fluorescência de DCA, em solução benzênica, por uma série de cinco benziltrialquilestananas ($X - C_6H_4-CH_2SnBu_3$; X = Cl, F, H, CH₃, OCH₃). Através da análise cinética da supressão de fluorescência e da formação de produtos, em função da concentração de supressor, observou que, embora as constantes de supressão de fluorescência aumentassem rapidamente quando o substituinte no anel aromático apresentava maior caráter doador de elétrons, a eficiência de formação do produto diminuía. Admitindo que um exciplex re-

versível fosse o intermediário de ambos os processos, o autor explicou os dados relatados através da dependência entre a magnitude da constante de dissociação e o poder elétron-doador de X. À medida em que aumenta o poder elétron-doador de X, a dissociação do exciplex em S^* e Q torna-se mais improvável enquanto tornam-se dominantes os processos de decaimento não-radiativos ou para regenerar S e Q ou para formar produtos.

Em um trabalho subsequente (EATON, 1981), este mesmo autor aprofunda o estudo e apresenta dados sobre a supressão da fluorescência de uma série de sete antracenos - mono e dissustituídos - por benziltrimilestanana. Apresenta, ainda, dados para a supressão de DCA por uma série de benzil e aliltrialquilestananas. Neste mesmo trabalho, levou-se em conta o efeito de solvente. Eaton concluiu que: (i) na supressão dos estados S_1 dos antracenos elétron-deficientes, por benzil e aliltrialquilestananas, há envolvimento de um exciplex estabilizado por transferência de carga; (ii) no caso das benzilestananas, o caráter de transferência de carga foi avaliado em cerca de 30%, em solventes apolares; (iii) os valores das constantes de supressão apresentam boa correlação com a facilidade de ionização do supressor e o potencial de redução do estado excitado do antraceno; (iv) as constantes de velocidade para o decaimento não-radiativo dos exciplexes variam por um fator de 60, para a série homóloga $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{SnBu}_3$ /9,10-DCA e (vi) estas constantes de velocidade aumentam quando a constante de dissociação do exciplex em A^* e Q diminui, o tempo de vida do

exciplex aumenta e a constante de formação do produto mantém-se constante. EATON propõe, ainda, que para 9,10-DCA suprimido por benziltrimetilestanana esteja ocorrendo transferência completa de um elétron.

DAVIDSON et alii (1982) observaram que a foto-desalogenação de hidrocarbonetos halo-aromáticos pode ser induzida por sulfeto de dietila. Atribuíram este efeito à possibilidade de os hidrocarbonetos estarem participando de reações de transferência de elétron com os sulfetos. De fato, havia sido verificado anteriormente que os sulfetos orgânicos participam de reações de transferência de elétron com DCA (FOOTE et alii, 1975; SCHAAP et alii, 1980).

Como BEECROFT et alii (1983) verificaram que aminas, além de induzir a foto-desalogenação de compostos halo-aromáticos, suprimem seus estados singlete e triplete e, ainda, como DCA tem sido utilizado na sensibilização da foto-oxidação de sulfetos (FOOTE et alii, 1975; SCHAAP et alii, 1980), tem havido interesse em investigar a interação de sulfetos com vários hidrocarbonetos aromáticos. Assim, existem alguns trabalhos recentes que se referem à desativação de estados singlete de hidrocarbonetos aromáticos por compostos que contêm átomos de enxofre em sua estrutura.

BEECROFT et alii (1984) observaram que sulfetos de alquila são supressores da fluorescência de uma série de seis compostos aromáticos. Determinaram as constantes de Stern-Volmer (K_{SV}) para a supressão de fluorescên

cia em acetonitrila e em ciclo-hexano e observaram que este processo é mais eficiente em solventes polares. Observou-se, também, que os efeitos estéricos causados pela introdução de substituintes mais volumosos eram mais marcantes em solventes apolares. Ambas observações indicam que a supressão de fluorescência, para estes sistemas, envolve um processo de transferência de elétron. Foi relatado que a dissubstituição de aminas por grupos t-butil retarda a dissociação do exciplex pireno/N,N-dimetilanilina, aumentando a constante de equilíbrio para a formação reversível do exciplex (CHEUNG & WARE, 1983). Estes autores atribuíram este comportamento ao efeito dos substituintes sobre a entropia de solvatação dos exciplexes e dos estados de transição envolvidos em sua formação e decomposição. BEECROFT et alii (1984) atribuem a tendência que observaram na habilidade de supressão dos sulfetos de di-butila ($\underline{n}$ -Bu₂S > $\underline{s}$ -Bu₂S > $\underline{t}$ -Bu₂S) a este mesmo efeito. Neste mesmo trabalho, foi verificado que a presença de sulfetos não somente suprime estados triplete como, também, aumenta o rendimento quântico de produção de triplete. Entretanto, em bora tenha sido publicado que DCA apresenta um aumento de cruzamento intersistema por ação do substrato, em presença de tioanisol (MANRING et alii, 1983), BEECROFT et alii, (1984) discordam desta interpretação. Experimentos de fotólise de relâmpago, utilizando soluções de DCA com quantidades de tioanisol, sulfeto de difenila ou sulfeto de dietila suficientes para suprimir, no mínimo, 50% da fluorescência não indicaram qualquer aumento significativo no rendimento de tripletes de DCA.

III.1.1 - Objetivos deste trabalho

O conjunto de dados referentes à desativação de estados $^1\pi, \pi^*$ de compostos aromáticos em geral e, mais especificamente, à supressão da fluorescência de antraceno, é bastante significativo. Entretanto, ainda persistem alguns pontos envolvendo a fotofísica destes sistemas, que despertam interesse.

Assim, de acordo com o descrito na introdução deste capítulo, trabalhos desenvolvidos por este grupo de pesquisa (MARCONDES et alii, 1979a; 1979b) indicaram o envolvimento de dois mecanismos no processo de supressão da fluorescência de antraceno por dimetilanilina e trifenilfosfina. Dando continuidade a esta linha de pesquisa, propusemo-nos a estudar a cinética da supressão de fluorescência de antraceno por supressores cujo hetero-átomo fosse diferente de nitrogênio ou fósforo.

Os valores obtidos por DAVIDSON et alii (1977) para as constantes de supressão de antraceno por furano ($1,0 \times 10^9$ e $4,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, em acetonitrila e benzeno, respectivamente) e de 9-cianoantraceno por furano ($1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e tiofeno ($1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), em acetonitrila, sugerem que este processo envolva um mecanismo de transferência de carga. EATON (1980) relata a obtenção de constantes da ordem de 10^9 para a supressão da DCA por estananas, em benzeno. ERIKSEN et alii (1977) obtiveram constantes da mesma ordem de grandeza para a supressão da fluorescência deste mesmo composto por difenilsulfeto e trans-estilbeno.

Levando-se em conta este conjunto de dados e, ainda, alguns trabalhos envolvendo a supressão de fluorescência por sulfetos (DAVIDSON *et alii*, 1982; BEECROFT *et alii*, 1984), selecionamos para estudo um conjunto de sulfetos aromáticos, derivados do tiofenol e do tiocresol. Suas estruturas e as abreviações pelas quais serão referidos encontram-se a seguir:

No trabalho de BEECROFT *et alii* (1984) sugere-se a intermediação de um exciplex reversível, estabilizado por transferência de carga e afetado por fatores es-

téricos, no processo de supressão. Assim, como a influência da estabilidade do exciplex na magnitude da constante de supressão vem sendo admitida em diversos trabalhos esperamos, com a escolha desta série de sulfetos, verificar se há algum efeito significativo no valor da constante relacionado à posição dos substituintes no anel aromático. Ainda, será feito o estudo do efeito de temperatura para verificar tanto a energia de ativação envolvida no processo de supressão no caso do sistema antraceno/sulfetos, como também o papel da reversibilidade do exciplex no referido processo.

Esperamos que este estudo nos permita contribuir para uma melhor compreensão das interações envolvidas na desativação do estado singlete π, π^* de antraceno, através da investigação das possíveis correlações entre os dados obtidos e os vários parâmetros propostos pelas teorias que explicam o processo de desativação daqueles estados singlete.

III.2 - PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 - Geral

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro para RMN Varian T-60. Os espectros de absorção, na região do visível e do ultravioleta (UV), foram obtidos em um espectrofotômetro Carl-Zeiss DMR-21 e os espectros de fluorescência nos espectrofluorímetros Hitachi-Perkin-Elmer MPF-4 e Aminco-Bowman SPF, com comprimento de onda de excitação de 380 nm.

Os pontos de ebulição (p.e.) são apresentados sem correção e, quando não especificado, referem-se à pressão atmosférica da cidade de São Paulo — cerca de 700 mm Hg.

O material de vidro empregado no preparo das soluções utilizadas para as medidas de supressão de fluorescência foi lavado com água, álcool técnico, mistura sulfocrômica e água. Após permanência de pelo menos duas horas em detergente neutro Alcanox, este material era enxaguado novamente com água e água destilada, sendo, então, seco em estufa, a cerca de 110°C.

III.2.2 - Materiais

Benzeno (Aldrich, Gold Label), solvente utilizado no preparo das soluções para as medidas de supressão de fluorescência, antraceno (Merck, Grau de Cin

tilação) e tiofenol (Aldrich, Gold Label), não sofreram tratamento prévio. Purificou-se o (o)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_3\text{H}_7$ e o (m)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$ (XI), cedidos pelo Prof.Dr. Luiz Roberto de Moraes Pitombo, por passagem através de coluna de alumina neutra (Merck). Tratou-se o n-hexano (Aldrich, Gold Label), utilizado para o preparo das soluções de sulfeto empregadas na obtenção dos espectros de absorção, por eluição através de uma coluna de alumina ácida de atividade I (Merck), adsorvida com nitrato de prata, preparada segundo o método descrito por MURRAY & KELLER (1969). Purificou-se a acetonitrila (Aldrich, Gold Label), utilizada no preparo das soluções para a obtenção dos voltamogramas cíclicos dos sulfetos, como descrito por O'DONNELL et alii (1965). Nas medidas de voltametria cíclica, empregou-se iodeto de tetrabutylamônio (BDH, P.A.) sem tratamento prévio e perclorato de sódio (Merck, P.A.) seco a 100°C, sob vácuo.

III.2.3 - Preparações

Os sulfetos aromáticos derivados do tiofenol e do tiocresol — utilizados, neste estudo, como supressores da fluorescência de antraceno — foram obtidos segundo o método de catálise por transferência de fase, descrito por HERRIOTT & PICKER (1975a; 1975b).

Em função do sulfeto a ser preparado, adicionou-se ou 27,0 g (25 ml; 0,245 mol) de tiofenol (Aldrich, Gold Label) ou 30,5 g (0,245 mol) de tiocresol (Eastman, P.A.) a um balão de fundo chato de uma boca (ou a um frasco Erlenmayer), contendo 106,0 ml de benzeno (Merck,

P.A.) e 16,0 g (0,4 mol) de hidróxido de sódio (Reagen, P. A.), previamente dissolvidos em 135,0 ml de água (solução 3,0 M). A esta solução adicionou-se cerca de 100 mg do catalisador de transferência de fase (cloreto de trioctilmetilamônio - TOMA) e, por último, uma quantidade equimolar à de tiofenol (ou tiocresol) do brometo de alquila adequado para a obtenção do sulfeto desejado.

No caso da preparação dos derivados metílicos do tiofenol e do tiocresol, o procedimento foi um pouco alterado. Como especificado na literatura (HERRIOT & PICKER, 1975a), ao se utilizar iodeto de metila (Merck, P. A.), como agente alquilante, foi necessário adicionar o dobro da quantidade em massa deste reagente, em relação à quantidade de tiofenol ou tiocresol. Ainda ao se preparar este mesmo derivado utilizou-se, algumas vezes, sulfato de dimetila como agente alquilante, em quantidades equimolares às de tiofenol (ou tiocresol).

Em todas as preparações, a mistura reacional permaneceu, de 30 minutos a 1 hora, sob agitação constante à temperatura ambiente. Após esta etapa, a fase orgânica era lavada por cinco vezes com solução de perclorato de sódio 10% sendo, então, seca por 24 horas sobre sulfato de magnésio anidro (Reagen, P.A.). Eliminava-se, então, o benzeno por rotoevaporação, sendo o produto bruto eluído através de uma coluna de sílica-gel H para cromatografia em camada delgada (Merck), com benzeno. Eliminava-se o benzeno, novamente, por rotoevaporação e destilava-se o sulfeto obtido, à vácuo. A tabela III.1 relaciona os sulfetos

TABELA III.1 - Sulfetos Sintetizados

Sulfetos	Agente alquilante	P.E. °C ^{mmHg}	P.E. lit °C ^{mmHg}	Rendimento (%)
$C_6H_5-SCH_3$ (I)	CH_3I	83 ¹⁵	a 75-76 ¹⁴	76,8
$C_6H_5-SC_2H_5$ (II)	C_2H_5Br	79 ⁷	b 110 ²⁰	77,4
$C_6H_5-SC_3H_7$ (III)	C_3H_7Br	124 ²⁴	c 218,5-219,5 ⁷⁵⁰	61,1
$C_6H_5-SCH(CH_3)_2$ (IV)	$(CH_3)_2CHBr$	75-76 ⁵	c 206,5-207,5 ⁷⁵⁰	14,3
(o)- $CH_3-C_6H_4-SCH_3$ (V)	$(CH_3)_2SO_4$	110 ²⁵	a 98-100 ¹³	45,4
(o)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$ (VI)	C_2H_5Br	110 ⁵	d 60-65 ¹	51,0
(m)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$ (VII)	C_2H_5Br	125 ²⁰	—	69,5
(p)- $CH_3-C_6H_4-SCH_3$ (VIII)	CH_3I	110 ²⁰	e 104-105 ²⁰	67,4
(p)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$ (IX)	C_2H_5Br	127 ²⁰	e 101-103 ²	76,4

a. FOLEY & SMITH (1963)

b. HERRIOT & PICKER (1975a)

c. IPATIEFF et alii (1938)

d. PITOMBO (1976)

e. GILMAN & BEABER (1925)

preparados segundo este procedimento, os respectivos rendimentos e os pontos de ebulição determinados. Os espectros de ressonância magnética nuclear apresentaram deslocamentos químicos, multiplicidades e integrações coerentes com o esperado (TABELA III.2).

III.2.4 - Supressão da fluorescência

Preparou-se soluções-estoque de antraceno ($\sim 10^{-3}$ M) e de cada um dos sulfetos utilizados como supressores (de ~ 2 a $\sim 2,5$ M), em benzeno. Na preparação de cada uma das séries de seis soluções, utilizadas para as medidas de supressão, pipetou-se alíquotas de volumes crescentes (0,4 a 1,6 ml) da solução-estoque do sulfeto, em uma série de quatro balões volumétricos de 3,0 ml. A seguir, adicionava-se, por pipetagem, 0,3 ml da solução-estoque de antraceno a cada um destes quatro balões e a dois adicionais para preparação das soluções-referência. Completava-se, então, o volume dos seis balões até 3,0 ml com benzeno. As soluções, preparadas segundo este procedimento, eram transferidas totalmente, com auxílio de seringas hipodérmicas de 5,0 ml, para tubos de ensaio Pyrex (13x100 mm), com constricção, para serem degaseadas por três ou quatro ciclos de congelamento-degaseamento-descongelamento. As medidas de supressão de fluorescência foram feitas para a série de tubos lacrados à vácuo.

As séries contendo a mistura antraceno-sulfeto foram irradiadas no espectrofluorímetro nas mesmas

TABELA III.2 - Parâmetros de RMN para os sulfetos utilizados

Sulfetos	Parâmetros de RMN ($\delta\text{CCl}_4/\text{TMS}$)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SCH}_3$ (I)	2,3 ppm, s, 3H 7,1 ppm, m, 5H
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SC}_2\text{H}_5$ (II)	1,2 ppm, t, 3H 2,8 ppm, q, 2H 7,1 ppm, m, 5H
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SC}_3\text{H}_7$ (III)	0,9 ppm, t, 3H 1,6 ppm, m, 2H 2,8 ppm, t, 2H 7,2 ppm, m, 5H
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$ (IV)	1,3 ppm, d, 6H 3,3 ppm, m, 1H 7,2 ppm, m, 5H
$(o)-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3$ (V)	2,3 ppm, s, 3H 2,35 ppm, s, 3H 7,0 ppm, m, 4H
$(o)-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SC}_2\text{H}_5$ (VI)	1,3 ppm, t, 3H 2,35 ppm, s, 3H 2,85 ppm, q, 2H 7,0 ppm, m, 4H
$(m)-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SC}_2\text{H}_5$ (VII)	1,3 ppm, t, 3H 2,3 ppm, s, 3H 2,85 ppm, q, 2H 7,0 ppm, m, 4H

Continua

Continuação da Tabela III.2

Sulfetos	Parâmetros de RMN ($\delta\text{CCl}_4/\text{TMS}$)
(p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$ (VIII)	2,3 ppm, s, 3H 2,4 ppm, s, 3H 7,0 ppm, m, 4H
(p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_2\text{H}_5$ (IX)	1,2 ppm, t, 3H 2,2 ppm, s, 3H 2,8 ppm, q, 2H 7,0 ppm, m, 4H
(o)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_3\text{H}_7$ (X)	1,0 ppm, t, 3H 1,6 ppm, m, 2H 2,3 ppm, s, 3H 2,75ppm, t, 2H 7,05ppm, m, 4H
(m)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$ (XI)	2,1 ppm, s, 3H 2,15ppm, s, 3H 6,8 ppm, m, 4H

condições utilizadas para as medidas de supressão da fluorescência, por aproximadamente dez minutos. Não se observou alterações significativas dos espectros de emissão ou absorção para qualquer dos sistemas, após esta irradiação. Nestas mesmas condições de medida, os sulfetos não apresentaram emissão de fluorescência, em soluções benzênicas.

A comparação entre os espectros de absorção - no UV - de soluções benzênicas de antraceno-sulfeto (de concentração na mesma faixa daquelas utilizadas para as medidas de supressão) e os espectros de cada um dos componentes, indicou não haver interação entre os estados fundamentais do antraceno e do sulfeto.

As constantes de supressão da fluorescência de antraceno por esta série de sulfetos aromáticos foram determinadas através da equação de Stern-Volmer (vide secção I.3).

Obteve-se as intensidades de emissão de fluorescência através de leitura direta do espectro de emissão. Através destas intensidades e da equação de Stern-Volmer, foram calculados os parâmetros relacionados nas tabelas III.3 a III.12. (Vide FIGURA III .1)

Determinou-se estes mesmos parâmetros a várias temperaturas, para alguns dos supressores, com o objetivo de avaliar a magnitude da energia de ativação envolvida neste processo. Estes dados constam das tabelas III.13 a III.16.

FIGURA III.1-a. Intensidades de emissão de fluorescência para antraceno, em função de concentrações crescentes do supressor (o)-CH₃-C₆H₄-SCH₃, em benzeno, à temperatura ambiente.

b. Coeficiente angular = $K_{SV} = k_q \tau_s$ (vide secção I.3).

TABELA III.3 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por $C_6H_5-SCH_3$, à temperatura ambiente ($22^\circ C$)

I_o/I	$ Q ^a$
1,10	0,394
1,14	0,590
1,18	0,886
1,31	1,476
<hr/>	
$K_{SV}^b =$	0,192
$i^c =$	1,022
$r^d =$	0,996

a - concentração molar da solução benzênica do supressor.

b - constante de Stern-Volmer.

c - coeficiente linear (valor teórico igual a 1).

d - coeficiente de correlação.

TABELA III.4 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por $C_6H_5-SC_2H_5$, à temperatura ambiente ($22^\circ C$)

I_o/I	$ Q ^a$
1,17	0,335
1,25	0,628
1,29	0,837
1,32	1,046
<hr/>	
$K_{SV}^b =$	0,212
$i^c =$	1,107
$r^d =$	0,989

a, b, c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.5 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por $C_6H_5-SC_3H_7$, à temperatura ambiente ($22^{\circ}C$)

I_0/I	$ Q ^a$
1,04	0,610
1,12	0,958
1,15	1,13
1,22	1,39
<hr/>	
$K_{SV}^b =$	0,227
$i^c =$	0,900
$r^d =$	0,998

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.6 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por (o)- $CH_3-C_6H_5-SCH_3$, à temperatura ambiente ($22^{\circ}C$)

I_0/I	$ Q ^a$
1,07	0,100
1,12	0,299
1,13	0,399
1,15	0,499
<hr/>	
$K_{SV}^b =$	0,198
$i^c =$	1,053
$r^d =$	0,989

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.7 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por (o)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅, à temperatura ambiente (22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,03	0,241
1,06	0,361
1,13	0,601
1,23	1,022
$K_{SV}^b = 0,257$	
$i^c = 0,969$	
$r^d = 0,999$	

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.8 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por (o)-CH₃-C₆H₄-SC₃H₇, à temperatura ambiente (22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,09	0,177
1,13	0,265
1,17	0,354
1,22	0,486
$K_{SV}^a = 0,421$	
$i^c = 1,018$	
$r^d = 0,999$	

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.9 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por
(m)-CH₃-C₆H₄-SCH₃, à temperatura ambiente(22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,01	0,123
1,04	0,245
1,07	0,409
1,11	0,573
1,15	0,777
$K_{SV}^b = 0,214$	
$i^c = 0,985$	
$r^d = 0,999$	

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.10 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão
por (m)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅, à temperatura ambi-
ente (22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,03	0,146
1,10	0,381
1,13	0,571
1,21	0,952
$K_{SV}^b = 0,218$	
$i^c = 1,006$	
$r^d = 0,994$	

a,b,c, e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.11 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por (p)-CH₃-C₆H₄-SCH₃, à temperatura ambiente (22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,05	0,282
1,07	0,407
1,12	0,564
1,15	0,721
1,18	0,878
$K_{SV}^b = 0,226$	
$i^c = 0,985$	
$r^d = 0,995$	

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.12 - Parâmetros de Stern-Volmer, para a supressão por (p)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅, à temperatura ambiente (22°C)

I_0/I	$ Q ^a$
1,13	0,290
1,16	0,436
1,21	0,654
1,25	0,871
$K_{SV}^b = 0,209$	
$i^c = 1,070$	
$r^d = 0,999$	

a,b,c e d - Vide Tabela III.3

TABELA III.13 - Parâmetros de Stern-Volmer, para $C_6H_5-SCH_3$, em benzeno

Temperatura (°C)	K_{SV}	r^a
9	0,177	0,999
22	0,198	0,998
32	0,179	0,998
40	0,199	0,999
51	0,178	0,999
60	0,177	0,997

a - Coeficiente de correlação

TABELA III.14 - Parâmetros de Stern-Volmer, para
(o)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$, em benzeno

Temperatura (°C)	K_{SV}	r^a
24	0,277	0,987
36	0,297	0,996
47	0,252	0,999
65	0,282	0,999

a - Coeficiente de correlação

TABELA III.15 - Parâmetros de Stern-Volmer para,
 (o)-CH₃-C₆H₄-SC₃H₇ em benzeno

Temperatura (°C)	K _{SV}	r ^a
8	0,272	0,868
19	0,282	0,995
28	0,748	0,992
40	0,417	0,997
50	0,420	0,978

a - Coeficiente de correlação

TABELA III.16 - Parâmetros de Stern-Volmer para,
 (m)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅ em benzeno

Temperatura (°C)	K _{SV}	r ^a
24	0,231	0,990
36	0,192	0,999
40	0,200	0,995
50	0,200	0,992

a - Coeficiente de correlação

III.2.5 - Determinação dos potenciais de oxidação dos sulfetos

Os potenciais de oxidação dos sulfetos foram determinados através de medidas de voltametria cíclica. Para efetuar estas medidas, utilizou-se um gerador de onda triangular potenciostato, construído no laboratório de eletrônica deste Instituto e um registrador X-Y, Houston-Instrument, série 2000.

Foram preparadas soluções 0,1 M do eletrólito suporte (perclorato de sódio), em acetonitrila purificada como descrito na secção III.2.2. Após transferência desta solução para a célula eletrolítica acrescentou-se, diretamente ao meio, duas ou três gotas do sulfeto e, borbulhou-se nitrogênio por cinco minutos.

Empregou-se uma célula eletrolítica de três compartimentos (FIGURA III.2), onde os eletrodos de trabalho e auxiliar eram respectivamente, pérola e chapa de platina. O eletrodo de referência, representado como Ag/AgI, constituía-se em um fio de prata imerso na solução de perclorato de sódio (0,1 M) em acetonitrila, contendo iodeto de tetrabutylamônio.

A figura III.3 mostra o voltamograma cíclico para o $C_6H_5-SCH_3$. Os demais voltamogramas apresentaram aspecto semelhante.

FIGURA III.2 - Cella para Voltametria Cíclica

- A. Eletrodo de trabalho: pérola de platina polida
- B. Eletrodo auxiliar: placa de platina
- C. Eletrodo de referência: fio de prata
- D. Solução de eletrólito suporte com iodeto de tetrabutylamônio
- E. Placa de vidro sinterizado
- F. Entrada de nitrogênio

FIGURA III.3 - Voltamograma cíclico para $C_6H_5-SCH_3$; condições experimentais: anodo de Pt, referência Ag/AgI, 0,1M $NaClO_4$ /acetoneitrila, 300 mV s^{-1} .

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1 - Constantes de supressão

A partir dos valores do K_{SV} - determina dos segundo a equação de Stern-Volmer (vide secção I.3) pela relação entre as intensidades de emissão de fluorescência (I_0/I) não-corrigidas (vide TABELAS III.3 a III.12 na secção III.2) - determinou-se as constantes experimentais de supressão para antraceno em soluções benzênicas degaseadas, admitindo-se que $\tau_s = 4,1 \times 10^{-9}$ s (MARCONDES et alii, 1975). Estes valores constam da tabela III.17. Estima-se que os valores de k_q relatados estejam afetados por um erro na faixa 10 a 20%, levando-se em conta a técnica de medida empregada na determinação de τ_s ($4,1 \pm 0,5 \times 10^{-9}$ s) e uma incerteza de cerca de 5% nas medidas de I_0 e I , devida a flutuações do espectrofluorímetro.

As constantes de supressão, a várias temperaturas, para antraceno em soluções benzênicas degaseadas, encontram-se nas tabelas III.18 a III.19. Os valores K_{SV} , referentes a estas determinações, encontram-se nas tabelas III.13 a III.16 (vide secção III.2).

TABELA III.17 - Constantes de supressão da fluorescência de antraceno à temperatura ambiente (22°C)

Supressor	K_{SV}	$k_q \times 10^{-7}$ (a) ($\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SCH}_3$	0,192	4,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SC}_2\text{H}_5$	0,212	5,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SC}_3\text{H}_9$	0,227	5,5
(o)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$	0,198	4,8
(o)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_2\text{H}_5$	0,257	6,3
(o)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_3\text{H}_7$	0,421	10,3
(m)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$	0,214	5,2
(m)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_2\text{H}_5$	0,218	5,3
(p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3$	0,226	5,5
(p)- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_2\text{H}_5$	0,209	5,1

(a) - Constantes calculadas utilizando para o tempo de vida do estado singlete excitado do antraceno (τ_s), em benzeno, o valor de $4,1 \times 10^{-9}$ s (MARCONDES et alii, 1975).

TABELA III.18 - Constantes de supressão para $C_6H_5-SCH_3$, em benzeno

Temperatura ($^{\circ}C$)	$k_q \times 10^{-7}$ (a) ($\ell.mol^{-1}.s^{-1}$)
9	4,3
22	4,8
32	4,4
40	4,9
51	4,3
60	4,3

(a) - Vide Tabela III.17

TABELA III.19 - Constantes de supressão para $(o)-CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$, em benzeno

Temperatura ($^{\circ}C$)	$k_q \times 10^{-7}$ (a) ($\ell.mol^{-1}.s^{-1}$)
24	6,8
36	7,2
47	6,1
65	6,9

(a) - Vide Tabela III.17

TABELA III.20 - Constantes de supressão para
 $(o)\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_3\text{H}_7$, em benzeno

Temperatura (°C)	$k_q \times 10^{-7}$ (a) ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
8	6,6
19	6,9
28	18,2
40	10,17
50	10,2

(a) - Vide Tabela III.17

TABELA III.21 - Constantes de supressão para
 $(m)\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SC}_2\text{H}_5$, em benzeno

Temperatura (°C)	$k_q \times 10^{-7}$ (a) ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
24	5,6
36	4,7
40	4,9
50	4,9

(a) - Vide Tabela III.17

A análise dos espectros de absorção e de excitação mostra que o processo de supressão não ocorre devido à formação de um complexo entre o estado fundamental do antraceno e o dos diferentes supressores, pois, a comparação entre os espectros de absorção de cada um dos componentes e aqueles referentes ao sistema antraceno-sulfeto, não apresentou nenhuma diferença significativa com relação às características das bandas espectrais. Também não se verificou alteração dos espectros de excitação de antraceno, na presença e na ausência de supressor e em ambos os casos, estes espectros apresentaram características semelhantes aos respectivos espectros de absorção. Assim, pode-se afirmar que as bandas menos energéticas do antraceno não estão sendo alteradas devido à presença do supressor, na faixa de concentração empregada neste estudo.

No tempo necessário para a execução das medidas de supressão de fluorescência não há formação de produto em quantidade detectável, como verificado irradiando-se as amostras por dez minutos no próprio fluorímetro (vide secção III.2).

Conclui-se que a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência não se deve a interações do estado fundamental do antraceno ou à formação de produto. Assim, nas condições de medida, o processo de supressão pode ser atribuído à desativação de estados $^1_{\pi, \pi^*}$ de antraceno por interação — via um exciplex — com o estado fundamental dos sulfetos aromáticos e os valores das constantes de supressão, relatados na tabela III.17, estão

relacionados à facilidade de formação e à estabilidade dos mesmos.

III.3.2 - Voltametria cíclica

Para a aplicação do tratamento de Weller (vide secção I.8) é necessário que se conheça o potencial de oxidação do doador de carga - $\epsilon(D/D^+)$ - e o potencial de redução do acceptor de carga - $\epsilon(A^-/A)$ - pois, estes parâmetros são diretamente proporcionais ao potencial de ionização e à afinidade eletrônica dos estados excitados e podem ser relacionados com $\log k_q$ segundo a equação I.12.

Foram obtidos os voltamogramas cíclicos para a série de sulfetos utilizados neste estudo, nas condições descritas anteriormente (vide secção III.2.5). Os voltamogramas obtidos apresentam dois picos de oxidação e indicam, também, que a transferência de um elétron, para os sulfetos analisados, deve ser um processo irreversível (FRY, 1972). Ambos os aspectos estão de acordo com dados de literatura (COTTRELL & MANN, 1969; WATANABE et alii 1982). Os valores para o primeiro potencial de oxidação dos sulfetos analisados, obtidos através de leitura dos voltamogramas, encontram-se na tabela III.22. A figura III.4 apresenta o gráfico de $\log k_q$ versus $\epsilon(D/D^+)$.

TABELA III.22 - Potenciais de oxidação dos sulfetos, à temperatura ambiente

Supressor	$\epsilon (D / D^+)$ (a)
	(V x Ag/AgI)
$C_6H_5-SCH_3$	1,96
$C_6H_5-SC_2H_5$	2,00
$C_6H_5-SC_3H_7$	2,01
(o)- $CH_3-C_6H_4-SCH_3$	1,88
(o)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$	1,82
(o)- $CH_3-C_6H_4-SC_3H_7$	1,88
(m)- $CH_3-C_6H_4-SCH_3$	1,86
(m)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$	1,86
(p)- $CH_3-C_6H_4-SCH_3$	1,84
(p)- $CH_3-C_6H_4-SC_2H_5$	1,82

(a) em acetonitrila anidra (0,1M $NaClO_4$); velocidade de varredura de 300 mV.s^{-1} .

FIGURA III.4 - Correlação das constantes de emissão da fluorescência de antraceno com os $\epsilon(D/D^+)$ dos supressores

III.3.3 - Energias singlete

Através da magnitude das energias do primeiro estado singlete excitado dos supressores é possível avaliar a contribuição de interações de ressonância de excitação no processo de supressão (vide secção I.8), através da correlação entre os valores de $\ln k_q$ e ${}^1\Delta E_{O,O}$ (vide Equação I.16, secção I.8). Determinou-se ${}^1\Delta E_{O,O}$ para os sulfetos aromáticos utilizados como supressores, através do ponto de cruzamento dos espectros de absorção e de emissão, ambos normalizados (BERLMAN, 1975). No ponto de intersecção, a energia corresponde à transição do nível 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.

Este procedimento está ilustrado na figura III.5, para (m)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅. Os comprimentos de onda referentes aos pontos isosbésticos, lidos diretamente dos espectros normalizados e os valores calculados para as energias do primeiro estado singlete excitado dos sulfetos (${}^1\Delta E_{O,O}$) encontram-se na tabela III.23. A figura III.6 apresenta o gráfico de ${}^1\Delta E_{O,O}$ versus $\log \ln k_q$.

FIGURA III.5 - Determinação da energia do primeiro estado singlete para (m)-CH₃-C₆H₄-SC₂H₅ no ponto isosbético $\lambda = 279$ nm.

--- espectro de absorção
 — espectro de emissão

TABELA III.23 - Energias singlete ($^1\Delta E_{O,O}$) para os sulfetos em benzeno, à temperatura ambiente (22°C)

Supressor	Ponto Isosbêstico λ (nm)	$^1\Delta E_{O,O}$ (kcal.mol ⁻¹)
$C_6H_5-SCH_3$	287,0	99,65
$C_6H_5-SC_2H_5$	287,0	99,65
$C_6H_5-SC_3H_7$	282,0	101,42
(o)- $C_6H_4-SCH_3$	286,0	101,06
(o)- $C_6H_4-SC_2H_5$	283,0	100,35
(o)- $C_6H_4-SC_3H_7$	282,9	101,42
(m)- $C_6H_4-SCH_3$	280,8	101,85
(m)- $C_6H_4-SC_2H_5$	279,0	102,51
(p)- $C_6H_4-SCH_3$	286,2	99,93
(p)- $C_6H_4-SC_2H_5$	286,5	99,83

FIGURA III.6 - Correlação das constantes de supressão da fluorescência de antraceno com as ${}^1\Delta E_{0,0}$ dos supressores.

III.3.4 - Discussão

Os valores das constantes de supressão para o sistema antraceno/sulfetos aromáticos, em benzeno, estão abaixo daqueles esperados para processos controlados por difusão. A ordem de grandeza das constantes obtidas, entretanto, não diverge do esperado como mostra a análise dos dados da literatura para outros supressores que contêm hetero-átomos como, por exemplo, N,P, e vários heterocíclicos (vide TABELA III.24).

Para a maioria dos sistemas relacionados na tabela III.24 as interações entre a espécie excitada e o supressor são de natureza de transferência de carga. Observa-se que quanto maior o potencial de ionização do supressor - e $\epsilon_{1/2}(D/D^+)$ - menor a constante de supressão. No caso dos sulfetos utilizados neste trabalho, as constantes obtidas ($k_q \sim 10^7 M^{-1}.s^{-1}$) seguem a tendência observada na tabela III.24. Assim, pode-se dizer que a transferência de carga está desempenhando um papel fundamental no processo de supressão da fluorescência de antraceno por este conjunto de sulfetos.

Caso algum processo diferente de interações de transferência de carga exercesse um papel determinante na estabilização do exciplex, para os sistemas estudados neste trabalho, poderiam ter sido obtidos valores maiores - ou de mesma magnitude do que aqueles relatados na tabela III.24, independente do fato dos $\epsilon(D/D^+)$, para os sulfetos utilizados, serem mais altos do que os da maioria dos compostos tabelados.

TABELA III.24 - Parâmetros da literatura

Impressor	I_p^a (eV)	$E_{1/2}(R/R^+)^b$ (VxAg/Ag ⁺)	k_q^c (M ⁻¹ .s ⁻¹)
I_1Sn	9,8 ^d	2,8 ^k	$7,0 \times 10^7$ (DCA/bz) ^d
$I_2Sn\emptyset_3$	8,4 ^d	1,5 ^k	$4,3 \times 10^9$ (DCA/bz) ^d
$I_2Sn(\underline{n}\text{-But})_3$	7,9 ^d	1,1 ^k	$7,9 \times 10^9$ (DCA/bz) ^d
I_2SnMe_3	8,1 ^d	1,2 ^k	$10,1 \times 10^9$ (DCA/bz) ^d
ans-estil- -beno	-	1,21 ^e	$\sim 10^9$ (DCA/bz; ac) ^f
P	7,36 ^g	1,00 ^g	$2,2 \times 10^9$ (A/bz) ^g
A	7,14 ^h	0,45 ^h	$11,3 \times 10^9$ (A/bz) ^g
SEt	8,43 ^h	1,35 ^h	$3,1 \times 10^8$ (CA/ac) ^j
SMe	-	-	$1,7 \times 10^9$ (DCA/ac) ^j
metilpirrol	8,2 ⁱ	1,3 ^k	$8,2 \times 10^8$ (A/ac) ⁱ
rano	8,89 ⁱ	1,40 ^e	$1,0 \times 10^7$ (CA/ac) ⁱ
ofeno	8,87 ⁱ	1,61 ^e	$1,0 \times 10^7$ (CA/ac) ⁱ

= acetonitrila; bz= benzeno; CA= 9-cianoantraceno.

potenciais de ionização verticais; b= potenciais de oxidação, acetonitrila, exceto quando especificado; c= constantes de pressão de fluorescência; d= EATON(1981); e= EBERSON & NYBERG 1966) x sce, em ácido acético, corrigido segundo MANN & BARNES 1970); f. ERIKSEN et alii (1977); g= MARCONDES et alii (1979a); MILLER et alii (1972); i= DAVIDSON et alii (1977); j. BEECROFT alii (1984); k = valores calculados segundo referência em h: $\tau = 15,5 \times 10^{-9}$ s e $16,0 \times 10^{-9}$ s para CA e DCA, respectivamente (MARCONDES et alii, 1975 e 1979a), para referência j.

WALLACE et alii (1976) apresentam constantes da mesma ordem ($k_q \sim 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) das obtidas neste estudo, para a supressão da fluorescência de alguns compostos aromáticos (trifenileno, fenantreno, criseno, pireno e fluoranteno) por dissulfetos alifáticos. Os autores sugerem que a transferência de carga, seja irrelevante no processo de supressão e supõem que esta ocorra por transferência endotérmica de energia singlete-singlete.

Entretanto, em nosso trabalho, as constantes experimentais de supressão apresentaram uma variação muito maior do que aquela existente - cerca de 2% - entre as ${}^1\Delta E_{O,O}$ dos sulfetos. Assim, por exemplo, para um mesmo valor de ${}^1\Delta E_{O,O}$ ($\sim 101 \text{ kcal/mol}^{-1}$), tem-se constantes de diferentes magnitudes, verificando-se a inexistência de correlação entre $\ln k_q$ e ${}^1\Delta E_{O,O}$ (vide FIGURA III.6).

Observa-se que, para os derivados n-propílicos (III e VI) as constantes obtidas são muito maiores do que aquelas referentes aos outros sulfetos, com ${}^1\Delta E_{O,O}$ de mesma magnitude. Assim, não se espera que interações de ressonância de excitação estejam contribuindo de forma significativa para a estabilização do exciplex.

Por outro lado, foi observado (ASSIS et alii, 1985) que os valores das constantes de supressão aumentavam ligeiramente com a polaridade do solvente ($k_q = 6,6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para I, em acetonitrila). Com a introdução de substituintes deficientes em elétrons no anel do antraceno, as constantes sofriam um incremento ($k_q = 7,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, em benzeno e $2,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, em acetoni

trila, para DCA/I), quando comparadas àquelas obtidas para antraceno, nas mesmas condições. Estes dados e os potenciais de redução do antraceno ($\epsilon(A^-/A = -1,96 \text{ eV} \times \text{sce})$) e do dicianoantraceno ($\epsilon(A^-/A) = -2,89 \text{ eV} \times \text{sce}$) mostram que o sentido de transferência de carga é do supressor para o anel aromático.

Ainda, as constantes de supressão apresentam correlação linear com os potenciais de oxidação dos sulfetos (vide FIGURA III.4), com exceção dos derivados n-propílicos, indicando também que a supressão ocorre por um processo de transferência de carga; onde o acceptor é o antraceno e o doador é o sulfeto. Entretanto, este mecanismo não explica a variação da sensibilidade do estado excitado do aromático com relação ao potencial de oxidação do sulfeto.

Os estudos a várias temperaturas mostraram que a energia de ativação envolvida no processo de formação do exciplex é muito pequena (cerca de 1 a 2 kcal mol⁻¹). Por outro lado, verificamos, para alguns dos supressores, uma tendência a diminuição da magnitude da constante com o aumento da temperatura (TABELAS III.14 a III.17).

Estes dados podem ser explicados assumindo que a formação do exciplex se dê reversivelmente. Assim, a variação na magnitude da constante de supressão, para um mesmo potencial de oxidação, pode ser consequência de um aumento na dissociação do exciplex em ¹A* e Q, ao invés de dever-se a um decréscimo na velocidade de formação do mesmo.

LEWIS & HOYLE (1975) encontraram, também, para a supressão de hidrocarbonetos aromáticos por dienos, uma grande variação no valor das constantes para pequenas variações dos potenciais de ionização dos supressores. Estes autores admitiram que estes resultados pudessem ser explicados através da reversibilidade dos exciplexes. Assim, tanto a ausência de um efeito de solvente significativo como os valores das constantes - mais baixos do que os esperados para um processo controlado exclusivamente por transferência de carga - são devidos à reversibilidade do complexo excitado.

O pequeno efeito cinético observado na supressão de antraceno por I, quando se altera a polaridade do solvente está de acordo com a possibilidade de reversão no processo de formação do exciplex. Admitindo esta hipótese, poderia ser explicado o fato de ter sido observada a diminuição dos valores das constantes para todos os supressores com relação àquelas relatadas para III e VI. Para estes últimos, estamos admitindo um valor menor para k_c (vide FIGURA I.6). Esta suposição baseia-se essencialmente na observação de que a energia de ativação para estes sistemas (A/III e A/VI) é maior em relação aos outros sistemas.

III.3.5 - Conclusões

As constantes obtidas para o processo de supressão da fluorescência de antraceno, por sulfetos aromáticos derivados do tiofenol ou do tiocresol mostram o envolvimento de um exciplex, estabilizado por interações de transferência de carga.

Os dados cinéticos sugerem ainda, que a reversibilidade de formação do exciplex desempenhe um papel significativo na ordem de magnitude das constantes, exceto para os derivados n-propílicos do orto-tiocresol e do tiofenol, possivelmente porque para estes sistemas haja envolvimento de uma energia de ativação maior.

Para um melhor esclarecimento destas hipóteses, seria interessante determinar as constantes de supressão para outros derivados propílicos e para os derivados butílicos destes sulfetos.

- ASSIS, W.A., MARCONDES, M.E.R. & TOSCANO, V.G. (1984), XI Congresso Latino-americano de Química, Rio de Janeiro, Resumos, p. 161.
- BARLTROP, J.A. & COYLE, J.D. (1968), Tet.Letters, 3235.
- BARLTROP, J.A. & CARLESS, H.A.J. (1972), J.Am.Chem.Soc., 94(25), 8761.
- BARLTROP, J.A. & COYLE, J.D. (1978), Principles of Photochemistry, p. 64-117, Wiley, New York.
- BEECROFT, R.A., DAVIDSON, R.S. & GOODWIN, D. (1983), Tet.Letters, 5673.
- BEECROFT, R.A., DAVIDSON, R.S., GOODWIN, D. & PRATT, J.E. (1984), Tetrahedron, 40(21), 4487.
- BEENS, H. & WELLER, A. (1975), in Organic Molecular Photo-physics, Vol. 2, p.159, (J.B. Birks, ed.) Wiley, London.
- BEER, R., DANS, K.M.C. & HODGSON, R. (1970), Chem.Comm., 840.
- BERLMAN, I.B. (1975), Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York.
- BIRKS, J.B. (1970), Photophysics of Aromatic Molecules, p. 420, Wiley, London.
- BROOKS, C.A.G. & DAVIS, K.M.C. (1972), J.Chem.Soc. Perkin II, 1649.
- BÜCHI, G.H., INMAN, C.G. & LIPINSKY, E.S. (1956), J.Am.Chem Soc., 78, 876.

- CARLESS, H.A.J. & MAITRA, A.K. (1977), Tet. Letters, 16, 1411.
- CARROL, F.A., MCCALL, M.T. & HAMMOND, G.S. (1973). J. Am. Chem. Soc., 95, 315.
- Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich, (1986-1987).
- CHEUNG, S.T. & WARE, W.R. (1983), J. Phys. Chem., 87, 466.
- CIAMICIAN, M.G. (1908), Bull. Soc. Chim. Fr., s:4,3, i-xxvii.
- COHEN, S.G., PAROLA, A. & PAISONS, G.H. (1973), Chem. Rev., 73, 141.
- COOKSON, R.C. (1968), Quart. Rev., 22, 423.
- COTTRELL, P.T. & MANN, C.K. (1969), J. Electrochem. Soc., 116(11), 1499.
- COWAN, D.O. & DRISKO, R.L. (1976), Elements of Organic Photochemistry, p. 1-17, Plenum Press, New York.
- COYLE, J.D. (1971), J. Chem. Soc. (B), 2254.
- COYLE, J.D. & CARLESS, H.A.J. (1972), Chem. Soc. Reviews, 1, 465.
- DALTON, J.C., POND, D.M., WEISS, D.S., LEWIS, F.D. & TURRO, N. J. (1970a), J. Am. Chem. Soc., 92(8), 2564.
- DALTON, J.C., WRIEDE, P.A. & TURRO, N.J. (1970b), J. Am. Chem. Soc., 92(5), 1318.
- DALTON, J.C. & TURRO, N.J. (1971), J. Am. Chem. Soc., 93, 3569.
- DALTON, J.C. & SNYDER, J.J. (1975), J. Am. Chem. Soc., 97(18), 5192.
- DALTON, J.C., GEIGER, M.W. & SNYDER, J.J. (1976), J. Am. Chem. Soc., 98, 398.

- DAVIDSON, R.S., LEWIS, A. & WHELAN, T.D. (1977), J.Chem.Soc. Perkin Trans. II, 10, 1280.
- DAVIDSON, R.S., GOODIN, J.W. & PRATT, J.E. (1982), Tet. Letters, 2225.
- DEMAS, J.N. & CROSBY, G.A. (1971), J. Phys.Chem., 75, 991.
- DUBOIS, J.T. & BEHRENS, H. (1968), J.Chem.Phys., 48, 2647.
- EATON, D.F. (1980), J.Am.Chem.Soc., 102(9), 3280.
- EATON, D.F. (1981), J.Am.Chem.Soc., 103(24), 7235.
- EBERSON, L. & NYBERG, K. (1966), J.Am.Chem.Soc., 88, 1686.
- EL-SAYED, M.A. (1964), J.Chem.Phys., 41(8), 2462.
- ENCINA, M.V., SOTO, H. & LISSI, E.A. (1974/75), J.Photochem., 3, 467.
- ENCINA, M.V. & LISSI, E.A. (1978), J. Photochem., 8, 131.
- ENCINA, M.V., LISSI, E.A. & OLEA, F.A. (1980), J.Photochem., 14, 233.
- ERIKSEN, J., FOOTE, C.S. & PARBER, T.L. (1977), J.Am.Chem. Soc., 99(19), 6455.
- FOLEY, M.J.Y. & SMITH, N.H.P. (1963), J.Chem.Soc., 1899.
- FOOTE, C.S., ERIKSEN, J. & PARKER, T.L. (1975), J.Am.Chem. Soc., 99, 6455.
- FRY, A.J. (1972), Synthetic Organic Electrochemistry, Harper & Row, New York.
- GILMAN, H. & BEABER, N.J. (1925), J.Am.Chem.Soc., 47(5), 1449.

HAMMOND, G.S. (1970), in Advances in Photochemistry, Vol.7, p. 373, (W.A. Noyes Jr., G.S. Hammond & J.N. Pitts Jr., eds.), Wiley, New York.

Handbook of Chemistry and Physics, (1971-1972), (R.C. Weast, ed.) Chemical Rubber, Cleveland.

HARRIMAN, A. & ROCKETT, B.W. (1973), J. Chem. Soc. Perkin II, 1624.

HARRIMAN, A. & ROCKETT, B.W. (1974), J. Chem. Soc. Perkin II, 1235.

HAUTALA, R.R. & LETSINGER, R.L. (1971), J. Org. Chem., 36, 3672.

HAUTALA, R.R. & TURRO, N.J. (1971), J. Am. Chem. Soc., 93(21), 5595.

HECHNER, C.H., IVANOV, V.L. & KUZMIN, M.G. (1978), High Energy Chem. (Engl. Transl.), 12, 285.

HERRIOTT, A.W. & PICKER, D. (1975a), Synthesis, (7), 447.

HERRIOTT, A.W. & PICKER, D. (1975b), J. Am. Chem. Soc., 97(9), 2349.

HONIG, R.E. (1948), J. Chem. Phys., 16, 105.

HORROCKS, A.R., MEDINGER, T. & WILKINSON, F. (1965), Chem. Commun., 19, 452.

HORROCKS, A.R., KEARWELL, A., TICKLE, K. & WILKINSON, F. (1966), Trans. Faraday Soc., 62, 3393.

HORROCKS, A.R. & WILKINSON, F. (1968), Proc. R. Soc. London, A306, 257.

IPATIEFF, V.N., PINES, H. & FRIEDMAN, B.S. (1938), J. Am. Chem. Soc., 60(11), 2731.

ITOH, M., KUMANO, Y. & OKAMOTO, T. (1976), Bull.Chem.Soc.,
Jpn., 49(1), 42.

ITOH, M., FURUYA, S. & OKAMOTO, T. (1977), Bull. Chem.Soc.
Jpn., 50(10), 2509.

JONES II, G. (1981) in Organic Photochemistry, Vol. 5, p.1,
(A. Padwa, ed.) Marcel Decker.

KHARASCH, M.S., URRY, W.H. & KUDERNA, B.M. (1949), J. Org.
Chem., 14, 248.

KIMURA, K. & NAGAKURA, S. (1961), Spectrochim. Acta, 17, 166.

KNIBBE, H., REHM, D. & WELLER, A., (1968). Ber.Bunsenges.
Physik Chem., 72, 257.

KUZ'MIN, M.G. & GUSEVA, L.N. (1969), Chem. Phys. Lett., 3(2),

LABIANCA, D.A., TAYLOR, G.N. & HAMMOND, G.S. (1972), J.Am.
Chem.Soc., 94(11), 3679.

LAMOLA, A.A., LEERMAKERS, P.A., BYERS, G.W. & HAMMOND, G.S.,
(1965), J.Am.Chem.Soc., 87(11), 2322.

LAMOLA, A.A. (1969), in Energy Transfer and Organic Photo-
chemistry, vol. XIV, p. 17, (A.A. Lamola & N.J.Turro, eds.)
Interscience, New York.

LAMOLA, A.A. & TURRO, N.J. (1977), in The Science of Photo-
biology, p.27, (K.C. Smith, ed.) Plenum/Rosetta, New
York.

LEBOURGEOIS, P., ARNAUD, R. & LEMAIRE, J. (1974), J.Chim.
Phys., 71(4), 481.

- LEBOURGEOIS, P., ARNAUD, R. & LEMAIRE, J. (1976), J. Chim. Phys., 73(2), 135.
- LEONHARDT, H. & WELLER, A. (1963), Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 791.
- LEWIS, F.D. & HOYLE, C.E. (1975), J. Am. Chem. Soc., 97, 5950.
- MAJIMA, T., PAC, C. & SAKURAI, H. (1978), Bull. Chem. Soc. Jpn., 51(6), 1811.
- MANRING, L.E., GU, C.-I & FOOTE, C.S. (1983), J. Phys. Chem. 87, 40.
- MANN, C.K. & BARNES, K.K. (1970), Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, p. 20-28, Marcel Dekker, New York.
- MARCONDES, M.E.R., TOSCANO, V.G. & WEISS, R.G. (1975), J. Am. Chem. Soc., 97(16), 4485.
- MARCONDES, M.E.R., TOSCANO, V.G. & WEISS, R.G. (1979a), J. Photochem., 10, 315.
- MARCONDES, M.E.R., TOSCANO, V.G. & WEISS, R.G. (1979b), J. Photochem., 10, 425.
- MATAGA, N., OKADA, T. & YAMAMOTO, N., (1967), Chem. Phys. Letters, 1, 119.
- MEDINGER, T. & WILKINSON, F. (1965), Trans. Faraday Soc., 61, 620.
- MEEUS, F., Van der AUWERAER, M., DEDEREN, J.C. & De SCHRYVER, F.C. (1979), Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 98(4), 220.
- MELHUISE, W.H. (1963), J. Phys. Chem., 67, 1681

- HILLER, L.L., NORDBLOM, G.D. & MAYEADA, E.A. (1972), J. Org. Chem., 37(6), 916.
- MORGANTE, C.G. & STRUVE, W.S. (1979), Chem.Phys.Lett., 66, 272.
- MURRAY, E.C. & KELLER, R.N. (1969), J.Org.Chem., 34(7), 2234.
- NAKAJIMA, A. & AKAMATU, H. (1969), Bull.Chem.Soc.Jpn., 42(10), 3030.
- NIEMCZYK, M., FARRINGTON, G. & TURRO, N.J. (1972), Mol.Photochem., 4(4), 535.
- O'DONNELL, J.F., AYRES, J.T. & MANN, C.K. (1965), Anal.Chem., 37(9), 1161.
- OKADA, T., FUJITA, T., KUBOTA, M., MASAKI, S. & MATAGA, N. (1972), J.Chem.Phys., 14, 563.
- OLIVERI-MANDALÀ, E., GIACALONE, A. & DELEO, E. (1939), Gazz. Chim.Ital., 69, 104.
- OLIVERI-MANDALÀ, E. & DELEO, E. (1940), Gazz.Chim.Ital., 70, 186.
- PAVLIK, J.O., PLOOARD, P.I., SOMERSALL, A.C. & GUILLET, J.E. (1973), Can.J.Chem., 51, 1435.
- PITTS, J.N., WILKINSON, F. & HAMMOND, G.S. (1963), in Advances in Photochemistry, Vol. 1, p.1, (W.A. Noyes Jr., G.S. Hammond & J.N. Pitts Jr., eds.), Wiley, New York.
- PITOMBO, L.R.M. (1971). "Aplicação analítica de sulfetos, selenetos e teluretos orgânicos - identificação e determinação de paládio", Tese de Livre-Docência, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- PORTER, G., DOGRA, S.K., LOUTFY, R.O., SUGAMORI, S.E. & YIP, R.W. (1973), J.Chem.Soc.Faraday Trans I., 69, 1462.
- QUINA, F.H. (1962), in Chemical and Biological Generation of Excited States, p.1, (W. Adam & G. Cilento, eds.) Academic Press, New York.
- REHM, D. & WELLER, A. (1970), Israel J. Chem., 8, 259.
- REZENDE, D.B., MARCONDES, M.E.R. & TOSCANO, V.G., Singlet Quenching of Anthracenes-Dipole Moments of Exciplexes (submetido para publicação).
- ROBINSON, G.W. & Di GIORGIO, V.E. (1958), Can.J.Chem., 36, 31.
- Sadtler Standard Spectra: Infrared Prism. (1962-1972); Ultra Violet (1960-1972).
- SALEM, L. (1968), J.Am.Chem.Soc., 90, 553.
- SCARAMUZZA, F. (1981), Supressão da Fluorescência de Cetonas Alifáticas por Haletos de Alquila, FAPESP, São Paulo.
- SCHAAP, A.P., ZAKLIKA, K.A., KASKAR, B. & FUNG, L.W.M. (1980), J.Am.Chem.Soc., 102, 389.
- SHIMA, K., KUBOTA, T. & SAKURAI, H. (1976), Bull.Chem.Soc.Jpn., 49(9), 2567.
- SHIMIZU, Y. & AZUMI, T. (1982), J.Phys.Chem., 86(1), 22.
- SHIKUZA, H., SAITO, T. & MORITA, T. (1978), Chem.Phys.Lett. 56(3), 519.
- SIDMAN, J.W. & McCLURE, D.S. (1955), J.Am.Chem.Soc., 77, 6461.
- STERN, O. & VOLMER, M. (1919), Z. Physik., 20, 183.

- TAYLOR, G.N. (1971), Chem. Phys. Lett., 10, 355.
- TAYLOR, G.N. & HAMMOND, G.S. (1972), J. Am. Chem. Soc., 94 (11), 3684.
- TURRO, N.J. & WRIEDE, P.A. (1968), J. Am. Chem. Soc., 90, 6863.
- TURRO, N.J., WRIEDE, P.A. & DALTON, J.C. (1968), J. Am. Chem. Soc., 90(12), 3274.
- TURRO, N.J. & ENGEL, R. (1969), J. Am. Chem. Soc., 91(25), 7113.
- TURRO, N.J., DALTON, J.C., FARRINGTON, G., NIEMCZYK, M. & POND, D.M. (1970), J. Am. Chem. Soc., 92(23), 6978.
- TURRO, N.J., DALTON, J.C., DAVES, K., FARRINGTON, G., HAUTALA, R., MORTON, D., NIEMCZYK, M. & SCHORE, N. (1972), Acc. Chem. Res., 5, 92.
- TURRO, N.J. (1978), Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, California.
- TURRO, N.J., RAMAMURTHY, V., CHERRY, W. & FARNETH, W. (1978), Chem. Rev., 78, 125.
- Varian NMR Spectra Catalog, (1962-1963).
- WAGNER, P.J. & HAMMOND, G.S. (1965), J. Am. Chem. Soc., 87(17), 4009.
- WAGNER, P.J. (1966), J. Chem. Phys., 45, 2335.
- WAGNER, P.J. & HAMMOND, G.S. (1966), J. Am. Chem. Soc., 88, 1245.
- WAGNER, P.J. & HAMMOND, G.S. (1968), Advan. Photochem., 5, 21.

- WALLACE, W.L., VAN DUYNE, R.P. & LEWIS, F.D. (1976), J. Am. Chem. Soc., 98(17), 5319.
- WATANABE, Y., DAE, S. & IYANAGI, T. (1982), Bull. Chem. Soc. Jpn, 55(1), 188.
- WATKINS, A.R. (1973), J. Phys. Chem., 77(10), 1207.
- WATKINS, A.R. (1974a), J. Phys. Chem., 78(19), 1885.
- WATKINS, A.R. (1974b), J. Phys. Chem., 78(25) 2555.
- WELLER, A. (1967) in Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics, Nobel Symposium 5, p. 413, (S. Claesson, ed.) Wiley, New York.
- WELLER, A. (1968), Pure Appl. Chem., 16, 115.
- WETTACK, F.S., RENKES, G.D., ROCKLEY, M.G., TURRO, N.J. & DALTON, J.C. (1970), J. Am. Chem. Soc., 92(16), 1793.
- WIESENFELD, J.M. & IPPEN, E.P. (1979), Chem. Phys. Lett., 67, 213.
- WILKINSON, F. (1964), in Advances in Photochemistry, Vol. 3, p. 241, (W.A. Noyes Jr., G.S. Hammond & J.N. Pitts Jr., eds.), Wiley, New York.
- YANG, N.C. & ELLIOT, S.P. (1968), J. Am. Chem. Soc., 90, 4194.
- YANG, N.C. & FEIT, E.D. (1968), J. Am. Chem. Soc., 90(2), 504.
- YANG, N.C., ELLIOT, S.P. & KIM, B. (1969), J. Am. Chem. Soc., 91(26), 7551.

YANG, N.C. & EISENHARDT, W. (1971), J.Am.Chem.Soc., 93(5), 1277.

YANG, N.C., HUI, M.H. & BELLARD, S.A. (1971), J.Am.Chem.Soc., 93(16), 4056.

YANG, N.C., HUI, M.H., SHOLD, D.M., TURRO, N.J., HAUTALA, R.R., DAWES, K. & DALTON, J.C. (1977), J.Am.Chem.Soc., 99, 3023.

YIP, R.W., LOUFTY, R.O., CHOW, Y.L. & MAGDZINSKI, L.K. (1972), Can.J.Chem., 50, 3426

YOROZU, T., HAYASHI, K. & IRIE, M. (1981), J.Am.Chem. Soc., 103(18), 5480.

ZIMMERMAN, H.E. (1963), Advan. Photochem., 1, 183.