UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

***FOTOFÍSICA E FOTOQUÍMICA DE TIOXANTONAS ANELADAS E
AVALIAÇÃO DE SUA EFICIÊNCIA COMO FOTOINICIADOR NA
POLIMERIZAÇÃO DE DIACRILATOS***

Douglas Rosa Bernardo

*Dissertação apresentada a Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo, como um dos requisitos para
obtenção do título de mestre em Ciências
(Físico-*

Orientadora: Prof^ª Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

São Carlos

2011

Agradecimentos

A **Prof^a Dr Carla Cristina Schmitt Cavalheiro** pela orientação e confiança.

Ao Prof Dr Miguel Guillermo Neumann pela colaboração no trabalho desenvolvido.

Ao Prof Éder Tadeu Gomes Cavalheiro pelo apoio e incentivo.

Ao grupo de Fotoquímica.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela oportunidade e infraestrutura concedidas.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Foram sintetizados a *5-tia-pentaceno-14-ona* (TX-A) e a *5-tia-naftaceno-12-ona* (TX-Np), dois compostos derivados da tioxantona, para serem usados como fotoiniciadores em reações de polimerização de diacrilatos. Após purificação usando cromatografia em coluna e líquida de alta eficiência, esses compostos foram caracterizados por análise elementar (AE), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN). A caracterização do comportamento espectroscópico dos compostos foi feita utilizando-se espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e de fluorescência. A UV-vis revelou que a TX-A apresenta maior absorção na região do visível em relação à TX-Np. Os resultados de fluorescência evidenciaram a dependência do solvente na emissão, juntamente com o comportamento das transições presentes. Os tempos de vida das espécies singlete foram determinados como sendo da ordem de nanossegundos, sendo maior em meio de solventes hidroxílicos polares. A fotólise por pulso de laser foi utilizada para estudar a absorção dos transientes, demonstrando que a TX-Np apresenta três máximos de absorção em 340, 450 e 590 nm, que foram atribuídos aos transientes do estado triplete/radical, radical cetila e ao estado triplete respectivamente, cujos tempos de vida se situam na ordem de microssegundos. Já a TX-A apresentou dois máximos de absorção em 415 e 515 nm, que correspondem à absorção do estado triplete do antraceno resultante da transferência de intramolecular de energia entre grupos da molécula. A avaliação do desempenho de ambos os compostos como fotoiniciadores foi feita com o auxílio da Fotocalorimetria Exploratória Diferencial (Foto-DSC) usando-se como modelo uma mistura dos monômeros BisGMA (*dimetacrilato de bisfenilglicidila*) e TEGDMA (*dimetacrilato de trienilo glicol*) nas proporções: 70:30; 30:70 e 50:50 (*m/m*), respectivamente. Estes estudos demonstraram que utilizando-se a TX-Np como fotoiniciador, a polimerização ocorreu com maior velocidade no sistema contendo maior proporção de BisGMA, que torna o sistema mais viscoso. Entretanto, maiores graus de conversão foram obtidos utilizando maiores proporções de TEGDMA, ou seja, misturas menos viscosa. Utilizando a TX-A, o sistema contendo BisGMA e TEGDMA na proporção 70:30 (*m/m*), apresentou maior velocidade de polimerização, enquanto a mistura contendo quantidades de massa iguais dos dois monômeros foi a que apresentou o maior grau de conversão. Quanto à influência de O_2 , apenas a TX-A apresentou resultado significativo na polimerização, quando o experimento foi realizado em ar.

ABSTRACT

The 5-thia-pentacene-14-one (TX-A) and 5-thia-naphthacene-12-one (TX-Np), both derivatives of thioxanthone have been synthesized and evaluated in relation to their performance as photoinitiators in diacrylates polymerization reaction. After purifying by column and liquid chromatography the compounds were characterized by elemental analysis (EA), spectroscopy in the infrared region (IR) and proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR). The spectral behavior of the thioxanthone derivatives was performed by spectroscopy in the ultraviolet and visible range (Uv-vis) and fluorescence. The UV-vis results revealed that TX-A presents higher absorption in the visible range than the TX-Np. The fluorescence data evidenced a dependence of the solvent nature in the emission. The life time of singlet species was determined as in the nano-seconds level, being higher in polar hydroxilic solvents medium. The laser flash-photolysis was used to investigate the transients absorption, revealing that the TX-Np have three absorption maxima at 340, 450 and 590 nm, which were attributed to the triplet state/radical, cetyl radical and triplet state, respectively, whose lifetimes were in the microseconds scale. Meanwhile, the TX-A showed two absorption maxima at 415 and 515 nm corresponding to the anthracene triplet state absorption from an intramolecular energy transfer between groups of the molecule. The performance of both photoinitiators had been evaluated by Photocalorimetry, using a mixture of bisphenylglycidyl dimetacrilate (BisGMA) and triethileneglycol dimetracrylate (TEGDMA) containing 70:30; 30:70 and 50:50 (w/w) of each monomer respectively. Such studies demonstrated that using TX-Np as a photoinitiator the rate of polymerization was higher when larger amounts of BisGMA is used in the mixture, making the system more viscous. However higher conversion degrees were found when higher amounts of TEGDMA are used, that means in less viscous mixtures. When TX-A is used as a photoinitiator the system containing 70:30 (w/w) of BisGMA and TEGDMA, showed higher rate of polymerizations while the mixture containing equal amounts of both monomers presented a higher conversion degree. Concerning the O_2 influence, only the TX-A presented a significant polymerization extent when the experiment was performed in the presence of air.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Jablonski. Principais processos que podem ocorrer com uma molécula.	12
Figura 2. Principais processos de desativação dos estados excitados.	14
Figura 3. Processos moleculares e as constantes associadas.	14
Figura 4. Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo I.	18
Figura 5. Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo II.	18
Figura 6. Fórmula estrutural da molécula de Tioxantona.	19
Figura 7. Formação dos radicais utilizando tioxantona.	20
Figura 8. Formação dos radicais a partir da TX-A.	21
Figura 9. Polimerização por condensação do nylon-6,6.	22
Figura 10. Polimerização por adição do poliestireno.	23
Figura 11. Esquema reacional para a polimerização vinílica por radicais livres, onde I corresponde ao iniciador, R• ao radical formado na etapa de iniciação, M ao monômero, RM• ao radical monomérico e X a solventes ou impurezas.	24
Figura 12. Fórmula estrutural dos derivados de tioxantona.	28
Figura 13. Estrutura química dos monômeros TEGDMA e BISGMA utilizados no estudo de polimerização.	28
Figura 14. Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.	34
Figura 15. Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.	35
Figura 16. Exemplo de sinal registrado no osciloscópio resultante do decaimento de um transiente.	36
Figura 17. Esquema de funcionamento da técnica estroboscópica.	38
Figura 18. Cromatograma dos compostos. (a) Produto da síntese do TX-Np. (b) Materiais de partida e produto.	41
Figura 19. Cromatograma dos compostos. (a) Produto da síntese TX-A. (b) Comparação dos materiais de partida e do produto.	42
Figura 20. Espectro de Infravermelho da tioxantona, TX.	43
Figura 21. Espectros de infravermelho dos compostos obtidos. (a) TX-Np e (b) TX-A.	44
Figura 22. Estruturas químicas dos possíveis produtos obtidos a partir da Reação 1, TX-Np.	45
Figura 23. Espectro de RMN ^1H do produto TX-Np em CDCl_3 .	45

Figura 24. Estruturas químicas dos possíveis produtos obtidos a partir da Reação 2, TXA.	46
Figura 25. Espectro de RMN ^1H do produto obtido na reação de síntese de TX-A em CDCl_3 .	46
Figura 26. Espectros de absorção UV-Vis da tioxantona em (a) Acetonitrila e (b) Metanol.	47
Figura 27. Espectros de absorção da TX-Np em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol, e (d) Acetonitrila.	48
Figura 28. Espectros de absorção UV-Vis da TX-A em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.	49
Figura 29. Espectros de emissão e excitação de fluorescência da TX-Np com λ_{exc} 370 nm em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.	50
Figura 30. Espectros de emissão e excitação da TX-A com λ_{exc} 435 nm em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.	51
Figura 31. Espectro da TX-Np em metanol. a) Utilizando solução desaerada b) Na presença de ar.	54
Figura 32. Espectros de transientes da TX-Np em 1-Propanol. a) Em solução desaerada b) Na presença ar.	54
Figura 33. Espectros de transientes da TX-Np em 1-hexanol. a) Solução desaerada b) Na presença de ar.	55
Figura 34. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N_2 . As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de ar.	56
Figura 35. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser da TX-Np em 1-Propanol. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N_2 . As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de O_2 .	57
Figura 36. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser da TX-Np em 1-Hexanol. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N_2 . As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de O_2 .	58
Figura 37. Espectro de transientes em (a). Decaimento dos transientes formados em 340, 450 e 590nm representados em b, c e d respectivamente.	62
Figura 38. Gráficos de Stern Volmer utilizando stb como supressor. a) Em 340nm com $k_q 2,5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. b) Em 450nm, $k_q 9,26 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.	64
Figura 39. Gráficos de Stern-Volmer utilizando como supressor 2-Propanol. (a) Em 340nm $k_q 1,15 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (b) Em 450nm $k_q 6,88 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.	66
Figura 40. Espectros de transientes da TX-A em metanol. (a) Em solução desaerada e (b) Na presença de ar.	67
Figura 41. Espectro de transientes da TX-A em 1-Propanol. (a) Em solução desaerada e (b) Na presença de ar.	67

Figura 42. Espectros de transientes da TX-A em 1-Hexanol. (a) Em solução desaerada. (b) Na presença de ar.	67
Figura 43. Decaimento de transientes da TX-A em metanol. (a) 415nm solução desaerada (b) 415nm em ar. (c) 515nm solução desaerada (d) 515nm ar.	68
Figura 44. Decaimento dos transientes da TX-A em 1-propanol. (a) 415nm N ₂ . (b) 415nm ar. (c) 515nm N ₂ . (d) 515nm ar.	69
Figura 45. Decaimentos da TX-A em 1-hexanol. As figuras (a) e (c) ilustram os decaimentos realizados em atmosfera de N ₂ . com comprimentos de onda em 415 e 515nm respectivamente. Já as figuras (b) e (d) resultaram das medidas em ar nos em 415 e 515nm respectivamente.	70
Figura 46. Curvas exotérmicas de polimerização dos sistemas A1-A4. Os valores das áreas sob as curvas são: 2,067; 3,983; 2,552 e 0,259 W g ⁻¹ min ⁻¹ para os sistemas A1, A2, A3 e A4, respectivamente.	76
Figura 47. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas (a) A1, (b) A2, (c) A3 e (d) A4.	77
Figura 48. Curvas exotérmica de polimerização dos sistemas B1-B4. O valor das áreas sob as curvas é: 2,067; 2,435; 2,552 e 0,259 W g ⁻¹ min ⁻¹ para os sistemas A1, A2, A3 e A4, respectivamente.	79
Figura 49. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas. As figuras (a), (b) (c) e (d) correspondem aos sistemas B1, B2, B3 e B4, respectivamente.	80
Figura 50. Polimerização utilizando TX e DEAEMA (a) Curva exotérmica da polimerização utilizando TX+DEAEMA. A área sob a curva obtida foi de 3,6539 W g ⁻¹ min. (b) Eficiência do processo de polimerização obtida em torno de 80%.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempos de vida dos processos fotofísicos unimoleculares	13
Tabela 2. Principais reagentes utilizados	27
Tabela 3. Proporções dos monômeros, em porcentagem de massa, utilizados no estudo de polimerização	31
Tabela 4. Composição dos produtos, TX-Np e TX-A, obtidos através das sínteses realizadas	42
Tabela 5. Tempos de vida das espécies singleto da TX-Np	52
Tabela 6. Tempos de vida das espécies singleto da TX-A	52
Tabela 7. Tempos de vida das espécies em diferentes comprimentos de onda medidos em diferentes comprimentos de onda	59
Tabela 8. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-Np em 1-Propanol medidos em diferentes comprimentos de onda	59
Tabela 9. Tempos de vida dos transientes da Tx-Np em 1-Hexanol medidos em diferentes comprimentos de onda	60
Tabela 10. Tempos de vida dos transientes da TX-Np em acetonitrila	63
Tabela 11. Tempos de vida dos transientes da TX-A em metanol	71
Tabela 12. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-A em 1-Propanol	71
Tabela 13. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-A em 1-hexanol	71
Tabela 14. Condições experimentais utilizadas na fotopolimerização	74
Tabela 15. Sistemas estudados e suas composições	75
Tabela 16. Valores de conversão dos sistemas contendo TX-Np como fotoiniciador	78
Tabela 17. Valores de conversão dos sistemas contendo TX-A	80

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Processos possíveis para moléculas eletronicamente excitadas.	13
Esquema 2. Processos associados a TX-A no estado excitado tripleto.	72
Esquema 1. Processos associados a TX-A na presença de O ₂ .	73

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ESQUEMAS	9
RESUMO	10
ABSTRACT	11
I.INTRODUÇÃO	12
I.1.Processos Fotoquímicos e Fotofísicos	12
I.2.Tempos de Vida dos Estados Excitados	14
I.3.Supressão de Fluorescência e Equação de Stern-Volmer	16
I.4.Fotoiniciadores	17
I.5.Tioxantona	18
I.6.Tioxantonas Aneladas	21
I.7.Polímeros	22
I.8.Polimerização Radicalar	23
I.9.Polimerização Radicalar Fotoiniciada	24
II.OBJETIVOS	26
III.MATERIAIS E METODOLOGIA DE TRABALHO	27
III.1.Reagentes Utilizados	27
III.2.Equipamentos Utilizados	27
III.3.Compostos Sintetizados	28
III.4.Metodologia de Trabalho	29

III.4.1.Síntese das Tioxantonas Aneladas	29
III.4.1.1.TX-Np (5-thia-naphthacene-12-one)	29
III.4.1.2.TX-A (tia-naftaceno-12-ona)	29
III.4.1.3.Purificação	30
III.4.1.4.Caracterização	30
III.5.Cinética de Polimerização	31
III.6.Estudos Fotofísicos	32
III.6.1.Espectroscopia de Absorção no UV-Visível	32
III.6.2.Estudos de Fluorescência Estacionária e Resolvida no Tempo	32
III.6.2.1.Obtenção dos Tempos de Vida	32
III.6.3.Estudo de Transientes (Radicais e Tripletes)	32
III.7.Técnicas	33
III.7.1.Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	33
III.7.2.Fotólise por Pulso de Laser	34
III.7.3.Fluorescência Fotoestacionária	36
III.7.4.Fluorescência Resolvida no Tempo	36
III.7.4.1.Técnica Estroboscópica	37
III.7.5.Fotocalorimetria Diferencial de Varredura	38
IV.RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
IV.1.Caracterização dos Compostos	40
IV.1.1.Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE	40
IV.1.2.Análise Elementar	42

IV.1.3.Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	43
IV.1.4.Ressonância Magnética Nuclear	44
IV.2.Propriedades Espectroscópicas no Estado Fundamental e Excitado	47
IV.2.1Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	47
IV.2.2.Fluorescência Fotoestacionária	50
IV.2.3.Fluorescência Resolvida no Tempo	52
IV.2.4.Fotólise por Pulso de Laser	53
IV.3.Fotocalorimetria Exploratória Diferencial	74
IV.3.1.Avaliação da Eficiência de Polimerização dos Compostos Sintetizados	74
V.CONCLUSÃO	82
VI.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	84

I. INTRODUÇÃO

I.1. Processos Fotoquímicos e Fotofísicos

A fotoquímica envolve o estudo da absorção de radiação e as subseqüentes reações de espécies no estado excitado. Os processos fotoquímicos e fotofísicos envolvem numa primeira etapa a absorção de radiação (através da absorção de fótons) e após a molécula alcançar o estado excitado, podem ocorrer diversos processos¹, conforme representado pela Figura 1.

Figura 1. Diagrama de Jablonski. Principais processos que podem ocorrer com uma molécula².

Quando a molécula absorve luz, em geral ela passa ao primeiro estado excitado singleto (S₁) podendo então ocorrer os processos denominados radiativos e não radiativos. Nos processos não radiativos temos a conversão interna que corresponde à transição entre dois estados de mesma multiplicidade acompanhados de liberação de calor. A conversão entresistema também é classificada como um processo não radiativo, pois ocorre a alteração de configuração do elétron com conseqüente liberação de calor (S_n → T_n ou T_n → S_n).

Os demais processos são classificados como radiativos, pois juntamente com a transição eletrônica ocorre a emissão de fótons. Esses processos radiativos são representados pela fluorescência que é atribuída a transição entre estados singletos, e a fosforescência onde a transição ocorre a partir de um estado tripleto a um singlete³. Na Tabela 1 estão descritos os tipos de processos juntamente com as transições envolvidas e seus tempos aproximados de ocorrência.

Tabela 1. Tempos de vida dos processos fotofísicos unimoleculares⁴

Processo	Transição	Tempo
Absorção	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15} s
Fluorescência	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	$10^{-10} - 10^{-7}$ s
Fosforescência	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	$10^{-6} - 1$ s
Conversão Interna	$S_n \rightarrow S_1 + \text{calor}$	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$	
	$T_2 \rightarrow T_1 + \text{calor}$	
Conversão Entresistema	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
	$T_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$	

Além dos processos descritos anteriormente, a molécula pode ainda reagir nos estados excitados gerando novos produtos. O Esquema 2 representa de forma resumida os processos que podem ocorrer com compostos que absorvem radiação.

Esquema 2. Processos possíveis para moléculas eletronicamente excitadas.

A maioria dos processos descritos anteriormente está relacionada a eventos unimoleculares. Entretanto, no estado excitado a molécula pode reagir com outras espécies presentes no meio e gerar produtos, como também sofrer desativação através da transferência de energia para outras moléculas (supressão). Dentre esses processos bimoleculares podemos citar a transferência colisional que ocorre quando uma molécula no estado excitado transfere energia para outra molécula (situação comum em soluções concentradas)⁵.

A

Figura 2 representa os processos bimoleculares que podem ocorrer com a molécula no estado excitado.

$M^* + S \rightarrow M + S$	Supressão por Solvente
$M^* + M \rightarrow 2M$	Auto-supressão
$M^* + Q \rightarrow M + Q$	Supressão por outros compostos
$M^* + N \rightarrow M + N$	Transferência de Energia

Figura 2. Principais processos de desativação dos estados excitados.

I.2. Tempos de Vida dos Estados Excitados

Para os diversos processos que ocorrem com uma molécula no estado excitado existe uma constante associada⁶, como mostra a Figura 3.

Figura 3. Processos moleculares e as constantes associadas.

k_r^S = constante de desativação radiativa $S_1 - S_0$ com emissão de Fluorescência

k_{ic}^S = constante de conversão interna $S_1 - S_0$

k_{isc} = constante de cruzamento entresistema

Desativação não-radiativa a partir de S_1 :

$$k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}$$

Desativação a partir de T_1 :

k_r^T = constante de desativação radiativa $T_1 - S_0$ com emissão de fosforecência

k_{nr}^T = constante de desativação não radiativa (cruzamento entresistema)

Através da cinética clássica a taxa de consumo das moléculas no estado excitado é expressa pela Equação 1.

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S) \times [A^*] \quad [1]$$

Integrando a equação:

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad [2]$$

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad [3]$$

Onde, τ_s é o tempo de vida da espécie excitada no S_1 . A intensidade fluorescente é definida como a quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo e de volume da solução, e em determinado tempo t sua intensidade é proporcional a concentração de moléculas excitadas naquele instante. O tempo de decaimento fluorescente é uma das características mais importantes da fluorescência molecular, pois define o tempo de observação de um fenômeno dinâmico.

Após um pulso de excitação, uma fração de moléculas pode alcançar o estado excitado tripleto a partir do qual retorna ao estado fundamental seja através de processos radiativos ou não radiativos. A concentração de moléculas no estado

triplete decai exponencialmente com uma constante de tempo τ_T representando o tempo de vida do estado triplete.

$$\tau_T = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T} \quad [4]$$

O rendimento quântico de fluorescência φ_F é a fração de moléculas que retornam ao estado fundamental S_0 com emissão de fluorescência, e é dado por:

$$\varphi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \times \tau_S \quad [5]$$

Os demais rendimentos quânticos de cruzamento entresistema e de fosforescência seguem o mesmo padrão, sendo definidos pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

$$\varphi_{isc} = \frac{k_{isc}^S}{k_r^S + k_{isc}^S} = k_{isc}^S \times \tau_S \quad [6]$$

$$\varphi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \times \varphi_{isc} \quad [7]$$

1.3. Supressão de Fluorescência e Equação de Stern-Volmer

A adição de certas substâncias a um dado sistema pode diminuir sua intensidade de fluorescência. Compostos que diminuem a intensidade de fluorescência são chamados de *supressores*. A supressão de fluorescência é definida como um processo que compete com a emissão radiativa de mesma multiplicidade da molécula limitando desta forma sua intensidade ou tempo de vida¹.

O processo de supressão pode ocorrer de duas formas:

1. **Colisional ou Dinâmica.** Processo decorrente do contato entre o supressor e a molécula fluorescente, sendo que esta retorna ao estado fundamental sem emissão de radiação.
2. **Estática.** Este tipo de supressão é resultado da interação entre o supressor e a substância fluorescente antes da excitação do cromóforo.

Pode-se diferenciar o tipo de supressão através da medida do tempo de vida, variações de temperatura e da viscosidade.

A constante específica de velocidade de supressão k_q pode ser determinada experimentalmente através da relação entre a razão (I_0/I) com a concentração do supressor presente $[Q]$. Sabendo-se o valor do tempo de vida da espécie em questão, a relação entre as espécies é dada pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \times \tau_0 \times [Q] \quad [8]$$

Onde I_0 e I representam as intensidades de fluorescência na ausência e na presença de supressor, respectivamente. Esta relação também pode ser realizada através de medidas dos tempos de vida, τ_0 e τ que representam os tempos de vida na ausência e presença do supressor respectivamente.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \times \tau_0 \times [Q] \quad [9]$$

No processo de supressão estática, a variação da intensidade relativa com a concentração de supressor não depende do tempo de vida da espécie no seu estado excitado, uma vez que a formação do complexo ocorre antes da excitação. A expressão é definida como:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \times [Q] \quad [10]$$

1.4. Fotoiniciadores

Fotoiniciador é definido como uma molécula, em geral orgânica, empregada sozinha ou em um sistema químico, com duas ou mais espécies, que absorvam luz formando espécies reativas capazes de iniciar uma reação em cadeia. Um co-iniciador é um composto com baixo potencial de ionização e que não absorve luz no comprimento de onda utilizado para excitar o fotoiniciador, porém participa no processo de transferência de elétrons para a produção da espécie reativa⁷.

Certas características são necessárias em um fotoiniciador para ocorrer o processo reacional⁸. Abaixo estão listadas algumas dessas características:

- ✓ Alto coeficiente de extinção molar (ϵ) na região de ativação (de acordo com sua aplicação e fonte de luz utilizada);
- ✓ Alta capacidade de gerar espécies reativas, isto é, possuir alto rendimento quântico de formação de radicais;

- ✓ Ser solúvel no meio reacional;
- ✓ Ser atóxico.

Os fotoiniciadores que geram radicais livres são classificados através do mecanismo pelo qual os radicais são formados, podendo ser Tipo I ou Tipo II. Fotoiniciadores do Tipo I são aqueles que após absorção de luz geram radicais por fragmentação da molécula. Trata-se de um processo direto de fotofragmentação, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo I.

Já os fotoiniciadores do Tipo II após a absorção de luz a molécula em seu estado excitado interage com uma segunda substância doadora de elétrons gerando desta forma os radicais. Neste caso, a molécula que absorve luz é chamada de fotoiniciador e a doadora de elétrons é o co-iniciador.

A reação geralmente ocorre a partir do estado excitado triplete de menor energia. A Figura 5 mostra o mecanismo envolvido na formação da espécie reativa no caso do fotoiniciador do Tipo II.

Figura 5. Mecanismo de formação de radicais para fotoiniciadores do Tipo II⁹.

1.5. Tioxantona

A tioxantona é uma cetona aromática, considerada na literatura como corante e tem sido alvo de numerosos estudos fotoquímicos⁸. Dada a importância industrial adquirida pela tioxantona, muitos estudos tem sido realizados a fim de avaliar a natureza de seu estado excitado e de seus derivados. A sua energia triplete é de aproximadamente 65,5 kcal/mol. O estado singlete de energia mais baixa possui

configuração $\pi-\pi^*$ e em solventes hidroxílicos é um composto com forte fluorescência^{1,10}. A tioxantona tem facilidade para formar radicais livres no estado excitado triplete e, por isso, é muito utilizada como fotoiniciador para reações de polimerização fotoiniciadas. Esta fácil formação de triplete é atribuída à transição envolvendo uma mistura de estados $S_1 (\pi-\pi^*) \rightarrow T_2 (n-\pi^*)$ e então, por conversão interna, $T_2 (n-\pi^*) \rightarrow T_1 (\pi-\pi^*)$ ^{11,12}.

Os processos de cruzamento entresistemas que envolvem inversão de configuração são considerados na ordem de 10^3 vezes mais eficientes do que processos similares que envolvem estados (S_1 e T_n) com a mesma configuração. Na presença de compostos que atuam como doadores de elétrons as tioxantonas atuam como fotoiniciadores do Tipo II em reações de fotopolimerização, isto é, ao absorver luz a molécula interage com outra, doadora de elétrons (em geral uma amina), para que os radicais possam ser gerados. Nesse caso a molécula que absorve luz é o fotoiniciador e a doadora de elétrons, o co-iniciador. Assim, as tioxantonas como também outras cetonas aromáticas e corantes vêm sendo utilizadas como fotoiniciadores na polimerização de moléculas insaturadas. A Figura 6 ilustra a estrutura química da tioxantona.

Figura 6. Fórmula estrutural da molécula de Tioxantona.

As tioxantonas e seus derivados adquiriram uma importância industrial como fonte de radicais em fotocura de superfícies, absorvendo em comprimentos de onda entre 350 e 450 nm e são especialmente recomendadas no caso de formulações pigmentadas¹³.

Na polimerização fotoiniciada por tioxantona os radicais são formados a partir da reação entre tioxantona e um doador de hidrogênio formando um sistema híbrido. O estado excitado triplete da tioxantona (T_1) forma, com a amina, um exciplexo que posteriormente se dissocia em um radical cetila da tioxantona e um radical amino proporcionando a iniciação da polimerização⁹.

Figura 7. Formação dos radicais utilizando tioxantona.

O comportamento fotofísico da tioxantona e seus derivados são fortemente dependentes das propriedades do solvente utilizado. O solvente tem forte influência nas transições presente nesses compostos ($n-\pi^*$) e ($\pi-\pi^*$) tanto no estado excitado singlete quanto no tripleto. Quando aumentado a polaridade do solvente, a transição $n-\pi^*$ torna-se mais energética, já com a transição $\pi-\pi^*$ ocorre o inverso. Estudos da fluorescência da tioxantona em solventes com diferentes polaridades comprovaram este fato¹⁴.

A influência do solvente na absorção T-T da tioxantona e em alguns de seus derivados indicam a presença de três regiões de absorção 340nm, 400 e 600nm aproximadamente. A região de 400-450 nm geralmente resulta da espécie semi-reduzida da cetona devido a transferência de hidrogênio ao estado excitado da tioxantona. As absorções nesta região são muito mais intensas quando se utilizam solventes hidroxílicos ao invés de solventes não hidroxílicos, como a acetonitrila. O deslocamento dos máximos de absorção para comprimentos de onda mais curtos ocorre com o aumento da polaridade do solvente. Esse deslocamento resultante da polaridade do solvente utilizado é menor que o apresentado quando utilizam solventes próticos e apróticos. Utilizando o procedimento análogo ao das xantonas, algumas regiões de absorção podem ser atribuídas aos componentes das absorções T_1-T_n dos tripletes $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ ^{15,16,17}.

I.6. Tioxantonas Aneladas

A maioria dos compostos fluorescentes são aromáticos. Em geral, um aumento na extensão do sistema de elétrons (π), ou seja, o grau de conjugação leva a uma mudança na absorção e no espectro de fluorescência para comprimentos de onda maiores e também aumentam o rendimento quântico de fluorescência. Em hidrocarbonetos aromáticos, a transição de menor energia é a $\pi-\pi^*$ a qual é caracterizada através de um alto coeficiente molar de absorção e alto rendimento quântico de fluorescência. Quando um heteroátomo está envolvido no sistema π , uma transição $n-\pi^*$ pode-se tornar a transição de menor energia. Tais transições possuem um coeficiente de absorção molar cerca de 100 vezes menor que a transição $\pi-\pi^*$. Entretanto, os tempos de vida de processos radiativos são cerca de 100 vezes maiores do que para as transições $\pi-\pi^*$. Os compostos que apresentam esse maior tempo, passam a apresentar predominantemente os processos não radiativos como o cruzamento entresistema, aumentando assim a população no estado tripleto, estado o qual é responsável por diversas reações no estado excitado^{18,19}.

Na polimerização fotoiniciada por tioxantonas aneladas, os radicais são formados na presença de oxigênio e a fotoiniciação ocorre através do grupo cromóforo com o sistema de elétrons π , diferentemente da tioxantona, as estruturas aneladas não requerem a presença de um doador de hidrogênio.

Figura 8. Formação dos radicais a partir da TX-A²⁰.

I.7. Polímeros

Polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta de muitas unidades de repetição denominadas meros, unidas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição²¹.

Os polímeros podem ser classificados a partir de uma grande variedade de propriedades. Uma dessas propriedades está relacionada com o tipo de polímero: sintéticos, como polietilenos, poliestirenos; e naturais, como por exemplo, a celulose e proteínas. Os polímeros naturais podem ser formados pela repetição de vários monômeros diferentes, enquanto os sintéticos são produzidos com um número limitado de monômeros.

Outra propriedade importante está relacionada com a natureza da reação química envolvida no processo de polimerização.

Os polímeros formados por condensação são preparados a partir da polimerização de monômeros cuja reação é acompanhada pela eliminação de moléculas menores, como água e gás. Um exemplo de uma polimerização por condensação é a obtenção do nylon-6,6, Figura 9.

Figura 9. Polimerização por condensação do nylon-6,6.

Os polímeros por adição são polimerizados a partir de reações em cadeia de monômeros que contêm ligações do tipo C=C, C=O ou C≡C, destacando-se entre eles os monômeros vinílicos. Na polimerização por adição não ocorre eliminação de fragmentos menores²². Como exemplo, tem-se a formação do poliestireno Figura 10.

Figura 10. Polimerização por adição do poliestireno.

I.8. Polimerização Radicalar

A polimerização radicalar é uma reação contendo três etapas: iniciação, propagação e terminação²³.

A etapa de iniciação é caracterizada pela formação de espécies químicas radicalares provocadas por agentes físicos ou químicos. Dentre os agentes físicos destacam-se as radiações eletromagnéticas e entre os agentes químicos incluem-se peróxidos e azoderivados. Na iniciação térmica e na iniciação por radiação ($h\nu$), a decomposição do composto é geralmente por quebra homolítica gerando-se dois radicais livres, conforme Figura 11.

A propagação ocorre logo após a iniciação, e é considerada a etapa mais importante na polimerização. Nesta etapa ocorre o crescimento da cadeia através da ligação do centro ativo formado com uma molécula do monômero, gerando desta forma, um novo centro ativo que rapidamente se liga a outro monômero e assim sucessivamente.

A terminação é a fase final da polimerização que é resultado de diversas adições. A desativação ocorre através de reações com espécies químicas ativas ou inertes. A terminação das reações em cadeia pode ocorrer através dos seguintes processos:

1. Terminação por combinação ou desproporcionamento;
2. Transferência de cadeia a solvente, impureza ou monômero (terminação não efetiva).

Quando a interrupção do crescimento da cadeia é resultado da reação de dois centros ativos, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, o processo chama-se desproporcionamento. No caso da transferência do centro

ativo para outra molécula, o processo se denomina transferência de cadeia. A Figura 11 mostra o esquema reacional de forma simplificada para a polimerização radicalar.

Figura 11. Esquema reacional para a polimerização vinílica por radicais livres, onde I corresponde ao iniciador, $R^\bullet$ ao radical formado na etapa de iniciação, M ao monômero, $RM^\bullet$ ao radical monomérico e X a solventes ou impurezas⁹.

I.9. Polimerização Radicalar Fotoiniciada

Atualmente a maioria dos métodos industriais para se obter polímeros está baseada em processos que se iniciam pela produção térmica de radicais livres²⁴. Entretanto, muitos dos avanços recentes em materiais e tecnologias estão baseados em processos de fotopolimerização. Entre estes podem-se incluir a micro-litografia, as resinas fotopolimerizáveis utilizadas em odontologia, a produção de lentes oftalmológicas, a produção de adesivos fotos-sensíveis, os hologramas e a obtenção de objetos reais tridimensionais a partir de imagens digitalizadas²⁵. Todas estas aplicações requerem que a polimerização ocorra em regiões relativamente estreitas e bem localizadas, o que é uma das características da fotoiniciação⁹.

Para dar início ao processo de fotopolimerização, a radiação deve ser absorvida por um dos componentes do sistema reacional. Por motivos de custo e facilidade de manipulação, é conveniente utilizar luz na região da radiação visível. Este requerimento levou ao uso preferencial de lasers e outras fontes de alta intensidade, tais como arcos de xenônio (Xe) e tungstênio (W) que emitem intensamente na região do visível (420-650 nm).

Os compostos que absorvem a luz devem apresentar altos coeficientes de extinção molar e algumas propriedades químicas apropriadas, tais como serem bons redutores e oxidantes em seus estados excitados. Na prática, os sistemas fotoquímicos terão que incluir necessariamente iniciadores que absorvam nessa faixa espectral. Para sistemas nos quais se utilizam luz na região visível, os corantes orgânicos são uma escolha bastante adequada, já que preenchem essas condições. Sistemas contendo corantes tem sido utilizados para iniciar fotoquimicamente vários tipos de polimerizações, especialmente aquelas iniciadas por radicais livres. Neste tipo de polimerização é possível iniciar o processo em uma região previamente selecionada, o que não é possível para polimerizações térmicas que acontecem em todo o volume disponível^{26,27,28}.

II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram classificados em três partes:

1. Síntese e caracterização dos derivados de tioxantona

Empregando metodologia já existente na literatura de síntese desses compostos, através da reação de condensação do ácido tiosalicílico com a estrutura anelar desejada.

2. Estudos fotofísicos

Parte central do trabalho consistindo na investigação das propriedades fotofísicas dos compostos obtidos. Neste estudo foi investigado o comportamento espectral desses, as espécies geradas nos estados excitados juntamente com seus tempos de vida e sua fotorreatividade frente espécies com reações específicas (transferência de energia, elétrons e hidrogênio).

3. Eficiência na polimerização de diacrilatos

A avaliação da eficiência das tioxantonas aneladas como fotoiniciadores em reações de polimerização foi a última etapa do trabalho. Os sistemas para esses estudos consistiam em diferentes misturas de dois monômeros diacrilatos submetidos a duas diferentes atmosferas, N_2 e ar.

III. MATERIAIS E METODOLOGIA DE TRABALHO

III.1. Reagentes Utilizados

Os principais reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais reagentes utilizados

<i>Reagentes</i>	<i>Estrutura</i>	<i>MM (g.mol⁻¹)</i>	<i>Procedência</i>	<i>Pureza (%)</i>
Ácido Tiosalicílico (ATS)		154,19	Aldrich	97
Antraceno		178,24	J.T.Baker Chemical	
Naftaleno		128,17	J.T.Baker Chemical	

Outros reagentes utilizados: clorofórmio (Mallinckrodt), metanol (Mallinckrodt), acetonitrila (HPLC, Tedia), dimetilformamida (99,8%, Mallinckrodt), ácido sulfúrico (PA, Qhemis), ácido acético glacial (PA, J.T.Baker Chemical), hexano (95%, Tedia), 1-propanol (99%, Sigma-Aldrich), 1-hexanol (99%, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (PA, Synth), bicarbonato de sódio (PA, Mallinckrodt), p-dimetilamina benzoato de etila, EDB (99%, Sigma-Aldrich), dietilaminoetilmetacrilato (DEAEMA) e sílica gel (Kieselgel 60 PF₂₅₄, Merck).

III.2. Equipamentos Utilizados

- Rotaevaporador IKA HB 0506CV;
- Banho TECNAL indic 50;
- Placa Aquecedora IKA CMAGHS 7;
- Espectrofluorímetro Hitachi F-4500;

- Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2550;
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Shimadzu LC-10 AD;
- Espectrofotômetro de Infravermelho Bomem MB100;
- Sistema de Flash Photolysis Luzchem. Laser de Nd-YAG (Brilliant B, Quantel, 5,2 ns e 165 mJ/pulso);
- Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu modelo DSC-50;
- Bomba de Vácuo Fanem 089-CAL;
- Sistema de Fluorescência Resolvida no Tempo, EasyLife VTM OBB Corporation.

III.3. Compostos Sintetizados

Os derivados de tioxantona utilizados neste trabalho estão representados na Figura 12.

5-tia-naftaceno-12-ona
(TX-Np)¹⁹

5-tia-pentaceno-14-ona
(TX-A)²⁰

Figura 12. Fórmula estrutural dos derivados de tioxantona.

O sistema de polimerização estudado foi constituído da mistura dos monômeros: dimetacrilato de bisfenilglicidila (BisGMA) e dimetacrilato de trienilo glicol (TEGDMA).

TEGDMA

BISGMA

Figura 13. Estrutura química dos monômeros TEGDMA e BISGMA utilizados no estudo de polimerização.

III.4. Metodologia de Trabalho

III.4.1. Síntese das Tioxantonas Aneladas^{19,20}

III.4.1.1. TX-Np (5-tia-naftaceno-12-ona)

Adicionou-se 1,6 g de (0,010 mols) de ácido tiosalicílico vagarosamente a um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de ácido sulfúrico concentrado e agitou-se por 5 minutos. Em seguida foi adicionado 5,6 g (0,044 mols) de naftaleno sendo a mistura agitada por mais uma hora a temperatura ambiente e então por mais 4 horas a 70°C. Após a mistura reacional retornar a temperatura ambiente, neutralizou-se a solução com NaOH 10%. O produto da reação foi transferido para um béquer contendo 300 mL de água fervente sendo a solução agitada por 10 minutos, resfriada em banho de gelo e filtrada a vácuo.

A massa obtida de TX-Np nesta reação foi de 1.43g

Sendo assim, o rendimento da reação foi de 52,4% e é dado por:

$$R\% = \frac{1,43 \times 100\%}{2,73} = 52,4\%$$

III.4.1.2. TX-A (5-tia-pentaceno-14-ona)

Dissolveu-se 6,0 g de antraceno em um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 60,0 mL de ácido acético glacial aquecido. Após a dissolução, adicionou-se 1,5 g de ácido tiosalicílico seguido de 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi então colocada sob refluxo por 5 horas. Terminado o refluxo, a solução resultante foi transferida para um béquer contendo 600 mL de água fervente

e então neutralizada com NaOH 10%. Agitou-se por 10 minutos sendo então resfriada em banho de gelo e filtrada a vácuo.

A massa obtida de TX-A nesta reação foi de 1.33g

Sendo assim, o rendimento da reação foi de 42,2% e é dado por:

$$R\% = \frac{1,33 \times 100\%}{3,08} = 42,2\%$$

III.4.1.3. Purificação

Para a purificação dos produtos obtidos foram realizadas duas etapas. A primeira consistiu na extração com solvente num funil de separação utilizando uma mistura 1:1 de clorofórmio e bicarbonato de sódio 5% para ambos os produtos das reações.

A segunda etapa foi realizada em uma coluna cromatográfica utilizando sílica (Kieselgel 60 PF₂₅₄, Merck) como fase estacionária e a fase móvel constituída em uma mistura composta de hexano 60% e clorofórmio 40% na separação da TX-Np e para a TX-A metanol 10%, hexano 60% e clorofórmio 30%.

A separação dos produtos na coluna foi acompanhada com uma lâmpada de radiação no visível. Após a purificação na coluna, o solvente restante presente na amostra foi retirado em um evaporador rotatório.

III.4.1.4. Caracterização

A caracterização dos produtos obtidos foi realizada com o auxílio de quatro técnicas, sendo elas:

1. **Análise elementar.** Esta técnica permite verificar a composição da molécula. Ela é sensível a presença de átomos N, H, O e S. sendo que os produtos desejados apresentam três dessas espécies. Para esses experimentos foram utilizados 2,0 mg de cada amostra.

2. **CLAE.** Obteve-se cromatogramas para reagentes e produtos comparando-se seus tempos de retenção. Esses experimentos foram realizados utilizando uma coluna C18 e como eluente uma mistura composta de 35% Água: 65% Acetonitrila.
3. **Infravermelho.** Através de espectros de Infravermelho pode-se verificar a presença de certos grupos funcionais como carbonilas e ligações S-H presentes nos compostos sintetizados. Esses espectros foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas de KBr na proporção 1:100 de amostra e KBr, respectivamente.
4. **RMN ^1H .** As medidas de RMN de prótons foram realizadas para verificar se a estrutura obtida realmente era a desejada. Isto pode ser comprovado através de sinais específicos de hidrogênios em diversas posições na molécula. Foi utilizado como solvente clorofórmio deuterado, (CDCl_3).

III.5. Cinética de Polimerização

O estudo da cinética de polimerização foi realizado alterando-se a proporção entre os monômeros BisGMA e TEGDMA nas seguintes relações:

Tabela 3. Proporções dos monômeros, em porcentagem de massa, utilizados no estudo de polimerização

BISGMA (%)	TEGDMA (%)
30	70
50	50
70	30

Desta forma foi investigada a influência da concentração de cada monômero na velocidade e eficácia da polimerização. Os experimentos de fotopolimerização foram realizados em atmosfera de N_2 e em ar atmosférico.

As amostras para a polimerização foram preparadas através da mistura dos monômeros juntamente com o fotoiniciador e colocadas em cápsulas de alumínio sendo polimerizada *in situ* a temperatura de 30°C por Fotocalorimetria exploratória diferencial (Foto-DSC).

III.6. Estudos Fotofísicos

III.6.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Visível

Os experimentos de UV-Vis foram realizados em quatro diferentes solventes: metanol, 1-propanol, 1-hexanol e acetonitrila com concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em cada solvente empregado.

III.6.2. Estudos de Fluorescência Estacionária e Resolvida no Tempo

Soluções das tioxantonas aneladas, TX-A e TX-Np, foram preparadas nos solventes metanol, 1-propanol, 1-hexanol e acetonitrila, na seguinte concentração: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para medidas de fluorescência fotoestacionária.

III.6.2.1. Obtenção dos Tempos de Vida

Foram preparadas amostras com concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em cada solvente utilizado. Para a realização dos experimentos utilizou-se cubetas de quartzo, filtro de corte de 430 nm e LED de 370 nm para as soluções de TX-Np e filtro de corte de 475 nm e LED de 435 nm para a TX-A.

As curvas de resposta do equipamento foram obtidas utilizando solução de espalhamento sílica coloidal (Ludox) com concentração ajustada a fim de se obter uma intensidade similar ao das soluções estudadas dos derivados de tioxantona.

O ajuste das curvas utilizado foi o decaimento mono-exponencial dado pela Equação 11.

$$D(t) = \sum a_i \exp\left\{\frac{-t}{\tau_i}\right\} \quad [11]$$

III.6.3. Estudo de Transientes (Radicais e Tripletes)

Foram estudadas as reações elementares correspondem às reações dos transientes formados pela interação da luz com as tioxantonas aneladas, basicamente tripletes e radicais livres. Desta forma foram realizados estudos cinéticos de absorção dos transientes formados nos solventes 1-propanol, metanol, 1-hexanol e acetonitrila.

A concentração da solução foi escolhida de forma a fornecer uma absorção no comprimento de onda de excitação (355 nm) de cerca de 0,3 em todos os

solventes empregados. As medidas foram realizadas em soluções desaeradas e em ar atmosférico (na presença de O₂).

III.7. Técnicas

III.7.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

A espectroscopia de absorção no ultravioleta visível é uma técnica na qual a molécula que apresenta um grupo cromóforo, é irradiada com luz ultravioleta ou visível podendo assim ocorrer transição eletrônica quando a molécula absorve uma quantidade de energia e um dos elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental a outro orbital de maior energia. Quando este grupo de moléculas passa pela mesma transição eletrônica, ocorrem simultaneamente transições vibracionais e rotacionais. A soma destas absorções leva ao aparecimento de regiões de absorção.

As principais características de uma banda de absorção são: posição e intensidade. A região de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação, cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade de uma determinada banda é relacionada com o coeficiente de absortividade molar, ε , com a concentração e com a distância percorrida pela luz na amostra, podendo ser expressa pela lei de Lambert-Beer de acordo com a Equação 12.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times l \times c \quad [12]$$

Através da Equação 12 pode-se determinar o coeficiente de absortividade molar da molécula em questão.

Os espectros de UV-Vis foram construídos para se obter informações sobre regiões de absorção e intensidade tanto para o TX-A quanto para o TX-Np em diferentes solventes hidroxílicos e em acetonitrila.

III.7.2. Fotólise por Pulso de Laser

A técnica de fotólise por pulso de laser foi introduzida em 1949 por Norrish e Porter e é uma ferramenta para estudar a interação da luz com a matéria. A técnica consiste em irradiar a amostra com um curto e intenso pulso de luz a fim de gerar uma alta quantidade de espécies excitadas, as quais por cruzamento entresistemas (ISC) vão em geral a um estado excitado T_1 ou T_n . Antes que as mesmas retornem ao estado fundamental, uma segunda fonte de luz é utilizada para excitar estas espécies ao segundo estado tripleto T_n por absorção de um fóton²⁹, conforme Figura 14. Após esta etapa, as espécies transientes podem ser observadas por absorção óptica ou espectroscopia de emissão.

Figura 14. Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.

A técnica de fotólise por pulso de laser utiliza uma fonte de luz (laser) como luz de excitação da amostra e seu feixe de luz incide na amostra a um ângulo de 90° em relação à luz de análise. O monocromador é conectado ao sistema de detecção, que basicamente é composto por uma fotomultiplicadora e um osciloscópio com resposta rápida. Os equipamentos utilizados na fotólise por pulso de laser estão representados na Figura 15.

Figura 15. Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.

A análise espectroscópica do sinal obtido é realizada considerando que as respostas da fotomultiplicadora e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida. Assim, aplicando-se a lei de Lambert-Beer pode-se calcular a absorbância, em função do tempo, em determinado comprimento de onda através da equação:

$$A = -\log(I/I_0) \quad [13]$$

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

Portanto, a Equação 13 torna-se:

$$A = -\log\left(\frac{V_0 - \Delta V}{V_0}\right) = -\log\frac{i.R - \Delta V}{iR} \quad [14]$$

A Figura 16 ilustra a obtenção de um espectro de decaimento de transiente.

Figura 16. Exemplo de sinal registrado no osciloscópio resultante do decaimento de um transiente.

III.7.3. Fluorescência Fotoestacionária

A espectroscopia de fluorescência é amplamente utilizada no estudo de estruturas moleculares, interações, ambientes e análise de traços de materiais. O principal ponto da espectroscopia de fluorescência é que uma amostra, quando iluminada por uma fonte externa, emite fluorescência e possivelmente fosforescência em um comprimento de onda geralmente maior que o da luz de excitação.

A instrumentação deste tipo de técnica mede a intensidade da luz de emissão da amostra em diferentes comprimentos de onda de excitação, sendo a intensidade de emissão dependente da intensidade da fonte de excitação. Para amostras diluídas, a intensidade de fluorescência pode ser calculada pela lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 10^{-\epsilon \cdot C \cdot d} \quad [15]$$

onde: I é a intensidade de excitação transmitida através da amostra, I_0 é a intensidade incidente na amostra, ϵ é o coeficiente de extinção molar, c a concentração da amostra e d o caminho ótico em cm.

III.7.4. Fluorescência Resolvida no Tempo

Uma importante vantagem de se obter medidas de tempos de vida é que eles são um parâmetro intrínseco da molécula. Existem três técnicas utilizadas para a espectroscopia fluorescente resolvida no tempo: a técnica estroboscópica, a

técnica de contagem de fótons correlacionada no tempo (TCSPC) e a modulação de frequência ou mudança de fase. As duas primeiras são técnicas com domínio de tempo, já a última é uma técnica de domínio de frequência. As técnicas com domínio temporal apresentadas são muito similares no que elas medem e no modo nos quais os dados são analisados. A principal diferença está no *hardware*, isto é, elas utilizam diferentes eletrônicas para a detecção e diferentes fontes de luz, embora algumas fontes de luz possam ser utilizadas em ambas as técnicas.

Técnicas com domínio de tempo são técnicas diretas, elas medem curvas de decaimento fluorescente (intensidade fluorescente em função do tempo) de forma direta. Em um experimento típico, duas curvas são construídas: a função de resposta do equipamento utilizando uma solução de espalhamento (IRF) e a curva de decaimento. A análise é então realizada através da convolução do IRF com uma função modelo (decaimento exponencial simples ou qualquer outra função) e então compara-se com o decaimento experimental. Isto é feito através de um procedimento numérico iterativo até o melhor ajuste com o decaimento experimental.

III.7.4.1. Técnica Estroboscópica³⁰

Dentre as técnicas empregadas para medidas de fluorescência resolvida no tempo, a estroboscópica é a mais recente e a que apresenta a eletrônica mais simplificada. A principal diferença entre esta técnica e a TCSPC é a forma de detecção. Neste caso, o detector é acionado por um breve período de tempo após o pulso, registrando a intensidade da fluorescência e obtendo desta forma a curva de decaimento. Através deste procedimento, somente fótons emitidos pela amostra chegam ao fotocátodo do fotomultiplicador durante o intervalo de tempo a ser detectado. A Figura 17 apresenta o esquema de funcionamento deste tipo de equipamento.

Figura 17. Esquema de funcionamento da técnica estroboscópica.

O sistema é basicamente constituído por uma fotomultiplicadora (PMT) e um controlador eletrônico. A eletrônica é controlada por um *software* que fornece uma sincronização precisa entre o *flash* do LED e o pulso que controla o ganho PMT na janela no domínio do tempo.

Um oscilador gera pulsos elétricos a uma determinada frequência. Os pulsos são enviados simultaneamente a um gerador de pulso e ao *delay gate generator* (DGG). O disparo da lâmpada (LED) excita a amostra que, posteriormente, emite fluorescência. Ao mesmo tempo, o DGG cria uma defasagem no sinal recebido.

O DGG é controlado pelo computador e o valor do atraso de pulso é determinado na aquisição do *software*. O sinal defasado atravessa um circuito avalanche, que fornece um pulso de alta tensão (1000 V) para o circuito de detecção o qual é composto por uma PMT/*Stripline*. Finalmente, o sinal gerado é enviado a um computador e então processado.

III.7.5. Fotocalorimetria Diferencial de Varredura

Os processos de polimerização em sua grande parte são processos exotérmicos. Desta forma o calor resultante do processo de polimerização pode ser relacionado a cada momento com o grau de conversão de monômero em polímero. A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é um método térmico de análise que mede basicamente a velocidade de desprendimento de calor produzida, assim como

o calor total gerado em uma dada reação química. Como a reação de polimerização radicalar é em geral exotérmica, há a vantagem de se acumular grande quantidade de informação com a técnica de DSC utilizando pouca quantidade de amostra^{31,32,33}.

A fotocalorimetria diferencial de varredura (foto-DSC) baseia-se no mesmo princípio, mas a energia necessária para o início da reação é fornecida pela radiação e a temperatura é mantida constante.

O método calorimétrico para o estudo da polimerização fotoiniciada foi introduzido há alguns anos e tem sido utilizado com frequência nas últimas décadas para o acompanhamento das reações de cura e fotocura de monômeros e resinas na ausência de solvente, tradicionalmente, difíceis de estudar. Foto-DSC é um método muito adequado juntamente com a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (RT-IRTF) para o estudo de formulações comerciais, geralmente muito viscosas.

A curva exotérmica obtida no calorímetro corresponde ao desprendimento de calor em função do tempo de irradiação (dH/dt em $mcal/s$). A área da curva exotérmica, A , corresponde ao calor total de polimerização da amostra.

$$\Delta H_{\text{polim}} = A \quad [16]$$

Levando-se em conta que a quantidade de calor desprendida é proporcional ao número de mols de monômero polimerizado, n , sendo H o calor desprendido no tempo t e n_0 o número total de mols iniciais de monômero, pode ser escrita a seguinte equação:

$$\frac{H}{A} = \frac{n}{n_0} \quad [17]$$

Derivando em relação ao tempo:

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{A} \frac{dH}{dt} \quad [18]$$

O número de mols sem reagir n' em um tempo t , será dado pela expressão:

$$n' = n_0 - \frac{n_0 H}{A} \quad [19]$$

A equação da velocidade de polimerização pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{dn}{dt} = kn \quad [20]$$

Sendo:

$$k = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \phi^{1/2} I_a^{1/2} \quad [21]$$

Substituindo a Equação (18) em (20) e particularizando o valor de n a tempo t , n' , obtém-se o valor de k .

$$k = -\frac{(dH/dt)}{(A-H)} \quad [22]$$

Onde dH/dt (em *mcal/s*) é a ordenada da curva na fração de conversão H/A escolhida e $(A-H)$ (*mcal*) é o calor residual da polimerização correspondente à quantidade de monômero que não reagiu. Assim, a partir da integração da curva de conversão total, ou em cada caso de conversão máxima, determina-se a área total, A . Calculando-se as áreas parciais, H , nas unidades adequadas (levando-se em conta o calor de polimerização da unidade monomérica e o peso da amostra) pode-se fazer representações da concentração de monômero convertido em função do tempo, cuja inclinação fornecerá a velocidade de polimerização, R_p ³⁴.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Caracterização dos Compostos

IV.1.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE

Dado que cada composto apresenta um tempo de retenção específico, é possível através da CLAE identificar o produto obtido, tendo um padrão como referência e também verificar sua pureza. Os tempos de retenção foram determinados tanto para o produto obtido quanto para o material de partida da reação.

TX-Np

Na Figura 18(a), está representado o cromatograma obtido para o produto da **Reação 1**. O tempo de retenção foi de cerca de 20 minutos nas condições empregadas. Outro bom indicativo é a presença de apenas um sinal na medida realizada, indicando assim a pureza do composto obtido. Já na Figura 18(b), está ilustrado o cromatograma do produto obtido juntamente com seus materiais de partida (naftaleno e ácido tiosalicílico). A diferença nos tempos de retenção dessas substâncias é um sinal que possivelmente o produto desejado foi obtido, apesar desta técnica não determinar a estrutura dos compostos.

Figura 18. Cromatograma dos compostos. (a) Produto da síntese do TX-Np. (b) Materiais de partida e produto.

TX-A

Na Figura 19(a) está representado o cromatograma para o produto da **Reação 2**. O tempo de retenção foi de 40 minutos nas condições empregadas e da mesma forma que ocorreu para a TX-Np, a presença de apenas um único sinal é um indicativo de sua pureza. Já a Figura 19(b) compara os cromatogramas do produto e seus materiais de partida.

Figura 19. Cromatograma dos compostos. (a) Produto da síntese TX-A. (b) Comparação dos materiais de partida e do produto.

IV.1.2. Análise Elementar

A composição atômica dos compostos obtidos foi verificada pela técnica de análise elementar. A Tabela 4 contém os valores em porcentagem dos átomos que constituem a molécula.

Tabela 4. Composição dos produtos, TX-Np e TX-A, obtidos através das sínteses realizadas

Composição / %				
	TX-A / C ₂₁ H ₁₂ OS		TX-Np / C ₁₇ H ₁₀ OS	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
C	80,74	81,15	77,83	80,45
H	3,22	3,95	3,84	4,43
S	10,26	11,17	12,22	12,96

$$MM_{(TX-A)} = 312,391 \text{ g mol}^{-1}$$

$$MM_{(TX-Np)} = 262,331 \text{ g mol}^{-1}$$

A partir da comparação dos valores experimentais obtidos e do teórico para cada amostra nota-se que há uma concordância entre seus valores, determinando assim que a fórmula química desejada foi obtida.

IV.1.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Outra técnica utilizada para verificar a composição dos compostos sintetizados foi a técnica de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. Nesta técnica pode-se verificar a presença de grupos funcionais e algumas ligações específicas existentes na molécula que apresentam um sinal bem característico. A Figura 20 ilustra o espectro da tioxantona.

Figura 20. Espectro de Infravermelho da tioxantona, TX.

Três sinais são característicos da TX: em 1600 cm⁻¹ que é atribuída a deformação axial C=O; deformação axial C-H de aromáticos em torno de 3050 cm⁻¹ e angular em 750 cm⁻¹.

Na Figura 21 estão ilustrados os espectros de infravermelho para os dois compostos obtidos derivados da tioxantona.

Figura 21. Espectros de infravermelho dos compostos obtidos. (a) TX-Np e (b) TX-A.

A presença dos sinais característicos da TX na Figura 21 (a) e (b) indicam que a estrutura dos compostos possuem os mesmos grupos funcionais. Outra característica é o sinal atribuído a deformação axial da ligação C-H em aromático que torna mais intensa na ordem TX<TX-Np<TX-A, o que revela a maior quantidade deste tipo de ligação, fato esperado uma vez que os compostos apresentam diferentes quantidades de anéis aromáticos³⁵.

IV.1.4. Ressonância Magnética Nuclear

Dentre as técnicas empregadas na caracterização, a técnica de RMN tem uma importância significativa, pois através dela pode-se verificar a fórmula estrutural da molécula. A reação empregada para a síntese dos compostos desejados pode ter diferentes produtos, resultado da possibilidade de adição em diferentes pontos do anel aromático.

A síntese da TX-Np pode gerar diversos produtos, sendo eles representados pela Figura 22.

Figura 22. Estruturas químicas dos possíveis produtos obtidos a partir da Reação 1, TX-Np³⁶.

A determinação da estrutura obtida leva em consideração a quantidade de hidrogênios que apresentam um alto deslocamento químico resultante da proximidade aos grupos eletronegativos (C=O e –S–). Desta forma espera-se para a estrutura da Figura 23(a) a presença de três hidrogênios altamente desblindados (posições 10, 1 e 5) e nas Figura 22 (b) e (c) apenas dois (posições 10 e 1).

Pela análise dos espectros da Figura 23, a seguir, pode-se concluir que a estrutura (c) não está presente, pois haveria um sinal de um próton altamente desblindado (posição 10) devido ao efeito do grupo carbonila. O espectro está em melhor concordância com a estrutura (a) devido ao provável sinal de três hidrogênios com um alto deslocamento químico. Desta forma adotaremos que o produto majoritário obtido da Reação 1 foi a estrutura presente na Figura 22(a).

Figura 23. Espectro de RMN ¹H do produto TX-Np em CDCl₃.

A síntese da TX-A, similar a da TX-Np, também apresenta outras possíveis estruturas resultantes na sua reação. A identificação da estrutura obtida segue a linha de interpretação utilizada na reação de síntese da TX-Np.

Figura 24. Estruturas químicas dos possíveis produtos obtidos a partir da Reação 2, TXA.

Figura 25. Espectro de RMN ^1H do produto obtido na reação de síntese de TX-A em CDCl_3 .

No espectro da Figura 25 possivelmente há uma mistura de estruturas obtidas na reação. O sinal de um singlete em torno de 9,0 ppm é característico da estrutura (c). O sinal em $\sim 8,7$ ppm corresponde ao acoplamento entre (posição 12-11) resultante da estrutura (a). Neste caso os resultados evidenciam que estão presentes as estruturas (a) e (c). Devido ao sinal específico da estrutura presente na Figura 24(c) ser maior que o sinal correspondente ao acoplamento entre 12-11, a primeira será adotada como majoritária.

IV.2. Propriedades Espectroscópicas no Estado Fundamental e Excitado

O conhecimento das propriedades espectroscópicas de um sistema fotoiniciador é de fundamental importância em estudos de fotopolimerização. Deste modo determinar as propriedades espectroscópicas dos sistemas na região do espectro de interesse é o primeiro passo experimental a ser dado para se avaliar a potencialidade dos compostos como fotoiniciador. Dessa forma estudou-se o comportamento espectral dos compostos sintetizados, TX-Np e TX-A, e comparou estes com a TX que é um eficiente fotoiniciador do tipo II.

IV.2.1. Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

As tioxantonas e seus derivados apresentam absorção em comprimentos de onda entre 350 e 450 nm, apresentando duas transições eletrônicas diferentes $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$. A Figura 26 ilustra os espectros de absorção da tioxantona em acetonitrila e metanol.

Figura 26. Espectros de absorção UV-Vis da tioxantona em (a) Acetonitrila e (b) Metanol.

Os espectros de absorção da TX-Np estão ilustrados na Figura 27. Quando utilizados solventes hidroxílicos, Figura 27(a-c), o composto apresenta absorção máxima em 385nm com pouca variação nos máximos de absorção quando alterada a polaridade do solvente. Na molécula da tioxantona as transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$

possuem níveis energéticos próximos, entretanto quando utilizado acetonitrila como solvente, Figura 27(d), observa-se que ocorre uma separação energética entre essas transições deslocando a primeira para comprimentos de onda menores.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 27. Espectros de absorção da TX-Np em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol, e (d) Acetonitrila.

A Figura 28 ilustra os espectros de absorção da TX-A nos diferentes solventes utilizados. Pode-se notar que as transições provenientes da TX ocorrem na região de 400-450nm. Comparando com a TX observa-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda, pois a TX apresenta absorção em torno de 380nm.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 28. Espectros de absorção UV-Vis da TX-A em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.

Da mesma forma para a TX-Np, observa-se na Figura 28(d) que em solvente aprótico polar ocorre a separação das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ tornando a primeira transição mais energética.

A comparação dos espectros da TX, TX-Np e TX-A mostra que as regiões de absorção características da tioxantona 320-410 nm apresentam um deslocamento para o vermelho, pois na TX-Np esta região está situada entre 340-420nm e na TX-A entre 380-450 nm.

As transições eletrônicas dos compostos sintetizados, TX-Np e TX-A, apresentaram um comportamento similar ao da TX, ou seja, forte dependência com o tipo de solvente utilizado sendo que os hidroxílicos estabilizam a transição $n-\pi^*$. A polaridade do solvente também pode influenciar as transições, porém torna-se mais prático avaliar o efeito de solventes próticos e apróticos do que suas polaridades³⁷.

IV.2.2. Fluorescência Fotoestacionária

A fluorescência da TX-Np nos diferentes solventes está apresentada na Figura 29. A emissão nos solventes hidroxílicos não apresenta um deslocamento significativo no seu comprimento de onda, com máximo de emissão em 435 nm. Em acetonitrila, a TX-Np apresentou seu máximo de emissão em 415nm.

Figura 29. Espectros de emissão e excitação de fluorescência da TX-Np com λ_{exc} 370 nm em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.

Na Figura 30 estão registrados os espectros de emissão e excitação de fluorescência da TX-A nos diferentes solventes utilizados.

Figura 30. Espectros de emissão e excitação da TX-A com λ_{exc} 435 nm em (a) Metanol; (b) 1-Propanol; (c) 1-Hexanol; e (d) Acetonitrila.

. Comparando-se os itens (a), (b) e (c) da Figura 30, pode-se verificar que ocorre um deslocamento no comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão para comprimentos de onda menores conforme diminuição da polaridade do solvente hidroxílico utilizado. A resposta da fluorescência em acetonitrila é a que sofre o maior deslocamento no máximo de emissão e observa-se claramente na excitação a separação nas transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, tal como na TX-Np¹⁴

IV.2.3. Fluorescência Resolvida no Tempo

De acordo com Burget Jacques (1992)³⁸ a TX em metanol e acetonitrila apresenta tempos de vida de 2,55 e 0,067 ns, respectivamente. Os tempos de vida das espécies no singleto são fortemente dependentes da temperatura e do solvente utilizado. As soluções preparadas não foram deaeradas, pois o oxigênio apresenta uma baixa influência nos tempos de vida das espécies³⁸.

Nas Tabelas 5 e 6 estão listados os tempos de vida das espécies no singleto geradas a partir da TX-Np e TX-A, respectivamente. Os tempos de vida em solventes hidroxílicos são maiores do que nos não-hidroxílicos. Este comportamento é similar a TX e outros derivados já estudados na literatura³¹.

Tabela 5. Tempos de vida das espécies singleto da TX-Np

Solvente	Pré-exp		Tempo de Vida (ns)		χ^2	DW	Z
Metanol	1,74	$\pm 2,07 \times 10^{-2}$	0,68	$\pm 1,9 \times 10^{-2}$	1,19	1,54	-0,22
1-Propanol	1,98	$\pm 7,66 \times 10^{-3}$	0,58	$\pm 2,42 \times 10^{-3}$	1,09	1,78	0,10
1-Hexanol	1,89	$\pm 7,22 \times 10^{-3}$	0,59	$\pm 2,53 \times 10^{-3}$	1,14	1,86	0,01
Acetonitrila	6,97	$\pm 1,67 \times 10^{-1}$	0,14	$\pm 3,39 \times 10^{-3}$	0,96	1,73	-0,08

Tabela 6. Tempos de vida das espécies singleto da TX-A

Solvente	Pré-exp		Tempo de Vida (ns)		χ^2	DW	Z
Metanol	1,66	$\pm 9,85 \times 10^{-3}$	0,76	$\pm 1,14 \times 10^{-2}$	0,99	1,7	-0,013
1-Propanol	2,04	$\pm 1,26 \times 10^{-3}$	0,53	$\pm 5,48 \times 10^{-3}$	1,03	1,73	-0,096
1-Hexanol	2,04	$\pm 1,34 \times 10^{-2}$	0,54	$\pm 2,36 \times 10^{-3}$	0,83	1,41	0,04
Acetonitrila	2,79	$\pm 6,44 \times 10^{-2}$	0,38	$\pm 1,30 \times 10^{-2}$	0,95	1,40	-0,02

O tempo de vida significativamente menor em acetonitrila para ambos compostos está de acordo com o descrito sobre efeito de solvente nos rendimentos quânticos de fluorescência e triplete já observado para a TX e seus derivados³⁹. Como discutido anteriormente, esse comportamento está relacionado com a estabilização da transição $\pi\text{-}\pi^*$.

IV.2.4. Fotólise por Pulso de Laser

Dada a importância das reações das tioxantonas no estado triplete faz-se necessário o estudo de seus transientes formados e seus tempos de vida em diferentes solventes. Uma vez que, compostos carbonílicos aromáticos, como as tioxantonas, que apresentam par de elétrons não ligantes (n) são fortemente dependentes das propriedades dos solventes devido à proximidade dos níveis $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, tanto no estado excitado singlete como triplete^{40,41}. A fotólise por pulso de laser foi utilizada para investigar os estados tripletes de TX-Np e TX-A e suas reatividades. Os experimentos foram realizados em soluções com absorvância em torno de 0,3 em soluções desaeradas e aeradas.

A TX apresenta absorção T-T na região entre 520-680 nm com um máximo em torno de 630nm¹⁵. O espectro da TX também apresenta uma banda de absorção com máximo em 400 nm que se refere ao radical cetila e outra em 300 nm que corresponde a uma mistura de duas espécies, o T-T e o radical.

TX-Np

As Figura 31, Figura 32 e Figura 33 apresentam os espectros de absorção $T_1\text{-}T_n$ do transiente gerado após a excitação por laser das soluções aeradas e desaeradas de TX-NP em metanol, propanol, hexanol. Observou-se que seu comportamento espectral é muito parecido com a TX. O espectro da TX-Np em atmosfera de ar apresenta transientes com tempos de vida bastante curtos quando comparados aos tempos registrados em soluções desaeradas. Este comportamento é perfeitamente esperado, pois o oxigênio é um excelente supressor para estados excitados triplete.

Em adição, pode-se observar na 1ª janela de tempo no espectro obtido em solução não desaerada após o pulso de laser, o “bleaching” na região entre 400-500 nm. Pode-se também observar que não houve mudança significativa dos máximos

de absorção dos espectros de TX-Np quando se passou do solvente metanol para o hexanol.

Figura 31. Espectro da TX-Np em metanol. a) Utilizando solução desaerada b) Na presença de ar.

Figura 32. Espectros de transientes da TX-Np em 1-Propanol. a) Em solução desaerada b) Na presença ar.

Figura 33. Espectros de transientes da TX-Np em 1-hexanol. a) Solução desaerada b) Na presença de ar.

Assim como no caso da TX observou-se três máximos de absorção para a TX-Np: em 355, 590 e 460 nm. As bandas, na região de 400-500 nm, são atribuídas ao radical cetila formado a partir da abstração de hidrogênio do solvente pelo transiente formado. Observa-se, também, que como se utilizou solventes doadores de hidrogênio ocorreu um alargamento na região dessa banda¹⁶ entre 300-400 nm que pode ser atribuído a uma sobreposição da absorção devido ao estado triplete e os radicais formados¹⁵. A banda na região de 500-700 nm característica de tioxantonas e seus derivados pode ser atribuída ao estado triplete da TX-Np.

Os decaimentos resultantes de cada região de absorção nos diferentes alcoóis estão representados nas **Figura 34**, **Figura 35** e **Figura 36**. Em atmosfera de N_2 , as espécies apresentaram uma cinética de 1ª ordem com comportamento bi-exponencial. Quando os experimentos foram realizados na presença de oxigênio, os decaimentos demonstraram um caráter mono-exponencial com tempos de vida muito mais curtos em relação aqueles em N_2 .

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 34. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser da TX-Np em metanol.. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N2. As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de ar.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 35. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser da TX-Np em 1-Propanol. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N₂. As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de O₂.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 36. Decaimento dos transientes formados após pulso de laser da TX-Np em 1-Hexanol. As figuras (a), (c) e (e) correspondem aos transientes formados em 340, 450 e 590 nm respectivamente em atmosfera de N₂. As figuras (b), (d) e (f) representam os decaimentos das espécies na presença de O₂.

As Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9 apresentam os valores de tempos de vida determinados em diferentes comprimentos de onda.

Tabela 7. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-Np em metanol em diferentes comprimentos de onda.

λ / nm	N_2				O_2	
	Pré-exp		Tempo / μs		Pré-exp	Tempo / μs
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
340	0,028	0,021	9,94	1,71	0,071	0,28
450	0,013	0,0054	10,68	2,57	0,042	0,22
590	0,018	0,019	10,82	2,15	0,044	0,26

Tabela 8. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-Np em 1-Propanol medidos em diferentes comprimentos de onda

λ / nm	N_2				O_2	
	Pré-exp		Tempo / μs		Pré-exp	Tempo / μs
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
340	0,048	0,040	21,37	4,43	0,086	0,40
450	0,016	0,019	39,74	9,70	0,20	0,39
590	0,023	0,037	33,14	6,71	0,06	0,37

Tabela 9. Tempos de vida dos transientes da Tx-Np em 1-Hexanol medidos em diferentes comprimentos de onda

λ / nm	N_2				O_2	
	Pré-exp		Tempo / μs		Pré-exp	Tempo / μs
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
340	0,036	0,056	50,78	9,97	0,075	0,60
450	0,022	0,026	49,34	11,34	0,029	0,58
590	0,048	0,033	28,50	6,51	0,052	0,59

Os resultados dos tempos de vida dos transientes nos três diferentes solventes hidroxílicos, metanol, 1-propanol e 1-hexanol, demonstram que conforme ocorre o aumento da viscosidade do solvente ocorre o aumento do tempo de vida das espécies presentes. Os tempos de vida em soluções aeradas diminuem significativamente o que é uma indicação que os tempos de vida devem ser originados de espécies tripletes.

Os dois tempos de vida encontrados para os transientes em 590 nm podem sugerir que a configuração do estado excitado de energia mais baixa para a TX-Np não possui um caráter específico como sugerido muitas vezes. Porém, existe a possibilidade de existir uma mistura dos estados excitados, devido à proximidade, resultando numa mistura de configuração $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, sendo que para solventes próticos há uma predominância da configuração $n\pi^*$ ¹⁵.

A análise dos tempos de vida das outras duas regiões do espectro, com máximos em 340 e 450 nm é mais complexa. A banda com máximo em 340 nm sendo uma sobreposição da absorção devido ao estado triplete e os radicais cetila formados justificariam a presença de dois tempos de vida observados. Os dois tempos de vida encontrados em 450 nm também podem ser atribuídos a contribuição das duas espécies transientes.

O decaimento do estado triplete da tioxantona não apresenta um concomitante crescimento na região de absorção do triplete do naftaleno. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de haver transferência de energia (TE) da TX para o Np via TE intramolecular considerando-se as energias do triplete da TX e do naftaleno 63,3 kcal/mol e 60,6 kcal/mol⁴², respectivamente. Em solventes próticos, a observação experimental torna-se complicada, pois trata-se da região de absorção do radical cetila e haveria uma sobreposição dos espectros do radical cetila formado bem como do estado triplete do Np. Para solventes apróticos como acetonitrila não é esperada a banda na região entre 400 -500 nm, porém os experimentos de fotólise por pulso de laser utilizando-se acetonitrila como solvente mostraram que ocorre a formação da banda na região entre 400-500 nm. Esse resultado pode ser explicado se for considerada a possibilidade de transferência de energia intramolecular.

Os experimentos utilizando como solvente acetonitrila foram realizados apenas em soluções desaeradas. Na Figura 37 estão representados os decaimentos e o espectro de transientes da TX-Np em acetonitrila.

Os decaimentos observados em 340, 450 e 590 nm não correspondem a um decaimento simples de primeira ordem, contendo também uma contribuição da reação de auto-supressão⁴³.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 37. Espectro de transientes em (a). Decaimento dos transientes formados em 340, 450 e 590nm representados em b, c e d respectivamente.

A Tabela 10 apresenta os valores de tempos de vida determinados em diferentes comprimentos de onda para TX-Np em acetonitrila. Observa-se que existem dois tempos de vida um associado as espécies tripletes da TX-NP.

Tabela 10. Tempos de vida dos transientes da TX-Np em acetonitrila

λ / nm	Fator Pré-exp		Tempo / μ s	
	A_1	A_2	T_1	T_2
340	0,048	0,054	7,08	1,66
450	0,028	0,019	7,16	1,98
590	0,039	0,043	5,54	1,35

Experimentos de Supressão TX-Np

As constantes de velocidade de supressão foram obtidas a partir da análise de gráficos de Stern-Volmer. A constante de velocidade medida experimentalmente (k_{obs}) está relacionada com a constante de velocidade de supressão utilizando-se a equação de Stern-Volmer.

$$k_{obs} = k_0 + k_q[Q] \quad [23]$$

Na qual:

k_0 é a velocidade de decaimento na ausência de supressor;

k_q representa a constante de velocidade de supressão bimolecular;

$[Q]$ é a concentração de supressor.

O valor de k_{obs} é determinado diretamente pela técnica de fotólise por pulso de laser e a concentração de supressor $[Q]$ é conhecida, pela equação de Stern-Volmer sendo possível determinar a constante de decaimento na ausência, (k_0) e presença de supressor, (k_q). Na equação de Stern-Volmer, a constante de velocidade de decaimento na ausência de supressor é o coeficiente linear, e a constante de velocidade de supressão é o coeficiente angular.

Os supressores utilizados nesse estudo são compostos nos quais o processo de supressão ocorre por: transferência de elétrons (EDB), transferência de hidrogênio (2-Propanol) e transferência de energia (transtilbeno).

Os experimentos foram realizados através de sucessivas adições de supressores.

Transtilbene

Nas reações que ocorrem por transferência de energia é necessário a utilização de um supressor do estado excitado triplete que é sensibilizado ao estado triplete por absorção da energia de uma espécie que já se encontre no estado excitado triplete. Assim, para que isso ocorra, a energia do supressor deve apresentar valor inferior (ET) à energia triplete do sensibilizador. Porque a eficiência do processo de transferência de energia exige que o processo seja exotérmico¹. Considerando-se que a energia de triplete para o transtilbene é na ordem de 49,3 kcal / mol⁴² e a da tioxantona de 63,3 kcal / mol era esperado que ocorresse a supressão por transferência de energia.

A Figura 38 apresenta os resultados para supressão de transtilbene em acetonitrila medido nos decaimentos em 340 e 450 nm.

Figura 38. Gráficos de Stern Volmer utilizando stb como supressor. a) Em 340nm com k_q $2,5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. b) Em 450nm, k_q $9,26 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O valor da constante de supressão frente ao aceptor de energia foi de $2,5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ esta na ordem do controle difusional, já que o solvente utilizado para esse estudo foi acetonitrila que possui constante de velocidade de difusão de $1,0 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Uma proposta para a transferência de energia é que ela ocorra por colisão entre as moléculas excitadas da TX-Np com as moléculas de transtilbeno no estado fundamental, baseado no modelo de reação de supressão por colisão¹.

EDB

A amina aromática terciária EDB não foi eficiente no processo de supressão do estado triplete da TX-NP. Isso pode indicar existam outros mecanismos mais eficientes de desativação ao da transferência de elétrons.

2- Propanol

Para o estudo de supressão por transferência de hidrogênio foi utilizado o 2-propanol como supressor. A Figura 39 apresenta os resultados para supressão de 2-propanol em acetonitrila medido nos decaimentos em 340 e 450 nm.

A constante de velocidade de abstração de hidrogênio para reações com alcoóis sugerem que, apesar do estado excitado triplete de energia mais baixa (T_1) da TX-Np em solvente polar apresentar uma tendência de possuir a configuração $\pi\pi^*$ devido ao deslocamento para o azul da banda de absorção referente ao estado triplete do transiente formado com o aumento da polaridade do meio. Como já discutido anteriormente, é provável que exista uma mistura de estado excitado triplete com caráter $n\pi^*$ visto que a velocidade obtida para este tipo de reação é consideravelmente alta $1,15 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor é compatível com outros derivados de tioxantona que possuem o estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$.

Figura 39. Gráficos de Stern-Volmer utilizando como supressor 2-Propanol. (a) Em 340nm $k_q 1,15 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. (b) Em 450nm $k_q 6,88 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

TX-A

Nas Figura 40, Figura 41 e Figura 42 estão ilustrados os espectros da TX-A em metanol, 1-propanol e hexanol em solução aerada e desaerada. As Figuras indicam duas regiões de absorção com máximos em 415 e 515nm. Apesar de poder se observar o espectro da TX-A em solução aerada os tempos que foram registrados são bastante curtos quando comparados aos tempos registrados em soluções desaeradas. Este comportamento é perfeitamente esperado, pois o oxigênio é um excelente supressor para estados excitados tripleto, como já observado no estudo de TX-Np.

Figura 40. Espectros de transientes da TX-A em metanol. (a) Em solução desaerada e (b) Na presença de ar.

Figura 41. Espectro de transientes da TX-A em 1-Propanol. (a) Em solução desaerada e (b) Na presença de ar.

Figura 42. Espectros de transientes da TX-A em 1-Hexanol. (a) Em solução desaerada. (b) Na presença de ar.

Deve-se notar que a banda de absorção característica de TX, que apresenta máximo de absorção na região de 600 nm, é pouco intensa nos espectros registrados. Esse resultado pode ser explicado considerando-se que existe a possibilidade de ocorrer um processo de transferência de energia intramolecular na molécula, pois a energia do tripleto da tioxantona e do antraceno é de $63,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $42,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, o estado tripleto do antraceno

apresenta duas bandas de absorção com máximo em 400 e 420 nm em solvente prótico que podem corresponder às bandas observadas nos espectros de TX-A.

As Figura 43, Figura 44 e Figura 45 apresentam os decaimentos resultantes da TX-A em metanol, 1-propanol e hexanol.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 43. Decaimento de transientes da TX-A em metanol. (a) 415nm solução desaerada (b) 415nm em ar. (c) 515nm solução desaerada (d) 515nm ar.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 44. Decaimento dos transientes da TX-A em 1-propanol. (a) 415nm N₂. (b) 415nm ar. (c) 515nm N₂. (d) 515nm ar.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 45. Decaimentos da TX-A em 1-hexanol. As figuras (a) e (c) ilustram os decaimentos realizados em atmosfera de N₂. com comprimentos de onda em 415 e 515nm respectivamente. Já as figuras (b) e (d) resultaram das medidas em ar nos em 415 e 515nm respectivamente.

Os tempos de vida das espécies nos diferentes comprimentos de onda em solução desaerada e aerada para os três alcoóis estão listados nas Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 11. Tempos de vida dos transientes da TX-A em metanol

λ / nm	N_2				O_2	
	Pré-exp		Tempo (μs)		Pré-exp	Tempo (μs)
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
415	0,032	0,017	14,39	4,32	0,042	0,21
515	0,025	0,023	13,20	3,64	0,023	0,25

Tabela 12. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-A em 1-Propanol

λ / nm	N_2				O_2	
	Pré-exp		Tempo (μs)		Pré-exp	Tempo (μs)
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
415	0,023	0,023	62,21	14,03	0,044	0,25
515	0,021	0,018	49,78	14,41	0,016	0,23

Tabela 13. Tempos de vida dos transientes formados a partir da TX-A em 1-hexanol

λ / nm	N_2				Ar	
	Fator Pré-exp		Tempo (μs)		O_2	
	A_1	A_2	T_1	T_2	A_1	T_1
415	0,037	0,023	51,47,	14,00	,0,062	0,38
515	0,033	0,018	41,22	12,93	0,033	0,35

Quando os experimentos foram realizados em solução desaerada pode-se observar à existência de dois tempos de vida que são os mesmos nos dois comprimentos de onda. Esse resultado indica que os decaimentos se referem às mesmas espécies, pois como as regiões de absorção se sobrepõem o tempo de uma espécie aparece no tempo registrado para a outra e vice-versa. A mudança da

viscosidade do solvente levou ao aumento dos tempos de vida na mesma proporção para os dois tempos T_1 e T_2 .

Quando os estudos foram desenvolvidos em soluções não desaeradas, as amostras apresentaram a contribuição de apenas uma espécie, com tempo de vida muito inferior àqueles existentes nos experimentos realizados sob N_2 . De maneira análoga ao que foi discutido para o caso da TX-Np, isso é uma indicação de que os tempos de vida devem ser relacionados com espécies triplete.

O Esquema 2 apresenta os possíveis mecanismos de desativação do estado excitado da TX-A em solução desaerada. Segundo esta proposta, a molécula de TX-A é excitada ao estado triplete por um mecanismo de transferência de energia intramolecular e a região da molécula contendo a tioxantona transfere energia a outra componente da molécula referente ao antraceno. Assim, dois possíveis mecanismos de desativação são possíveis, o primeiro seria por meio da desativação do estado triplete do antraceno (1) e segundo seria relacionado com a abstração de hidrogênio intramolecular (2).

Esquema 3. Processos associados a TX-A no estado excitado triplete.

Em solução aerada outra possibilidade pode ser sugerida, a formação de peróxidos quando presente O_2^{20} . O mecanismo proposto para esse evento está representado no Esquema 4. Nesse caso, a processo principal passa a ser a Etapa 1 ao invés da Etapa 2.

Esquema 4. Processos associados a TX-A na presença de O_2 .

A metodologia empregada nos experimentos de supressão para a TX-A foi similar ao mesmo utilizado na TX-Np. Como o processo de transferência de energia intramolecular é eficiente ocorre a supressão da tioxantona na molécula de TX-A. Por essa razão, a molécula não sofre supressão por doadores de elétrons, transferência de hidrogênio ou transferência de energia.

IV.3. Fotocalorimetria Exploratória Diferencial

IV.3.1. Avaliação da Eficiência de Polimerização dos Compostos Sintetizados

Os estudos de fotopolimerização foram realizados nas seguintes condições descritas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições experimentais utilizadas na fotopolimerização

Vazão	50,0 mL min ⁻¹
Intensidade de Luz	10 mW cm ⁻²
Temperatura	30°C
Filtro de corte	395 nm
Concentração do fotoiniciador	5,0x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹

Dado que foram utilizadas três proporções de misturas de dois monômeros diacrilatos, a massa molar correspondente a cada uma dessas misturas foi determinada pela Equação 24. A composição de cada sistema estudado está representada na Tabela 15.

$$MM = MM_{Bis} \times X_{Bis} + MM_{TEG} \times X_{TEG} \quad [24]$$

Tabela 15. Sistemas estudados e suas composições

Sistema	Fotoiniciador ($5,0 \times 10^{-4}$ M)	BisGMA (%)	TEGDMA (%)	Massa molar g mol ⁻¹	Atmosfera
A1	TX-Np	70	30	352	N ₂
A2		50	50	399	N ₂
A3		30	70	444	N ₂
A4		70	30	352	ar
B1	TX-A	70	30	352	N ₂
B2		50	50	399	N ₂
B3		30	70	444	N ₂
B4		70	30	352	ar

As cinéticas de polimerização foram investigadas em atmosfera de N₂ e em ar. Os cálculos de conversão foram realizados considerando a área sob cada curva exotérmica registrada. A partir destas áreas obteve-se a variação de entalpia associada ao processo (ΔH_{exp}) e utilizando como referencia a variação de entalpia padrão de -54,8 kJ mol⁻¹, a qual refere-se a energia resultante da quebra da ligação vinílica monômeros, determinou-se a eficiência do processo⁴⁴.

A absorção de calor que o equipamento registra quando o feixe de luz está aberto foi determinado utilizando óleo mineral (Nujol) o qual não apresenta absorção de luz.

A Figura 46 ilustra as curvas de Foto-DSC nos diferentes sistemas estudados utilizando como fotoiniciador a TX-Np.

Figura 46. Curvas exotérmicas de polimerização dos sistemas A1-A4. Os valores das áreas sob as curvas são: 2,067; 3,983; 2,552 e 0,259 $\text{W g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para os sistemas A1, A2, A3 e A4, respectivamente.

As curvas Foto-DSC para os sistemas A1-A4 Figura 46 demonstram que ao receber luz ocorre quase imediatamente um processo exotérmico, que representa a polimerização do sistema. Destas curvas já foram descontado o fluxo de calor resultante da intensidade de luz incidente sobre a amostra. Nota-se que as amostras apresentam um máximo de sinal em tempos característicos que variam de acordo com a sua composição. Após esse máximo o sinal decai até tender a um

fluxo de calor igual a zero. Na Figura 46 fica evidente que o aumento na proporção de TEGDMA diminui a intensidade de fluxo de calor do sistema com conseqüente aumento no tempo de fotocura. Já o sistema A4 não apresentou um resultado considerável de polimerização.

As curvas de grau de conversão por tempo para as amostras estão ilustradas na Figura 47 e reforçam os resultados obtidos nas curvas Foto-DSC com os máximos de conversão atingidos em 80, 120, 180 min para os sistemas A1, A2 e A3, respectivamente.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 47. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas (a) A1, (b) A2, (c) A3 e (d) A4.

As entalpias dos processos de polimerização juntamente com os valores teóricos e as conversões máximas obtidas estão listados na Tabela 17. Pode-se notar que uma diminuição na viscosidade do sistema melhora a eficiência do processo.

Tabela 16. Valores de conversão dos sistemas contendo TX-Np como fotoiniciador

Sistema	$\Delta H_{\text{teórico}} \text{ (J)}$ (-)	$\Delta H_{\text{Experimental}} \text{ (J)}$ (-)	Conversão (%)
A1	6,383	2,542	39,8
A2	5,494	2,922	53,2
A3	5,201	5,040	96,9
A4	6,445	0,322	5,0

TX-A

O procedimento e as proporções de monômeros utilizados nos sistemas contendo a TX-A como fotoiniciador são similares aqueles da TX-Np. Os sistemas estudados são os descritos na Tabela 16.

Na Figura 48 estão representadas às curvas de Foto-DSC utilizando como fotoiniciador a TX-A.

Figura 48. Curvas exotérmica de polimerização dos sistemas B1-B4. O valor das áreas sob as curvas é: 2,067; 2,435; 2,552 e 0,259 $\text{W g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para os sistemas A1, A2, A3 e A4, respectivamente.

O comportamento das curvas segue a mesma tendência observada nos sistemas A1-A4 em relação à intensidade do sinal. A diferença neste caso é que quando a proporção de TEGDMA utilizada é muito alta, ocorre uma diminuição significativa do grau de conversão. Outro ponto importante é o grau de conversão obtido no sistema B4 na presença de O_2 cerca de cinco vezes maior que aquele obtido quando utilizado a TX-Np além do processo ocorrer mais rapidamente nos sistemas contendo a TX-A.

O grau de conversão em relação ao tempo está representado na Figura 49.

Figura 49. Porcentagem de conversão em função do tempo de irradiação para os sistemas. As figuras (a), (b) (c) e (d) correspondem aos sistemas B1, B2, B3 e B4, respectivamente.

A eficiência de polimerização e seus valores estão resumidos na Tabela 17.

Tabela 17. Valores de conversão dos sistemas contendo TX-A

Sistema	$AH_{\text{teórico}} \text{ (J)}$ (-)	$AH_{\text{Exp}} \text{ (J)}$ (-)	Conversão (%)
B1	6,351	2,530	39,8
B2	5,520	3,678	66,6
B3	5,519	0,450	8,7
B4	6,352	1,560	24,6

Uma vez que os compostos sintetizados tomam como base a estrutura da tioxantona é importante tê-la como referência nos estudos realizados. A curva Foto-DSC e a conversão obtida em relação ao tempo empregando a TX juntamente com um fotoiniciador esta ilustrada na Figura 50. As condições empregadas nesse sistema foram: proporção de 0,5 em massa de TEGDMA e BisGMA, atmosfera de N_2 , concentração de TX e DEAEMA de 0,01 0,03 mol L^{-1} , respectivamente.

Figura 50. Polimerização utilizando TX e DEAEMA (a) Curva exotérmica da polimerização utilizando TX+DEAEMA. A área sob a curva obtida foi de 3,6539 W g⁻¹ min. (b) Eficiência do processo de polimerização obtida em torno de 80%.

Escolheu-se esse sistema, pois ele se mostrou o mais eficiente. Seu processo de polimerização é muito mais rápido que os compostos estudados neste trabalho e apresentou um elevado grau de conversão dos monômeros, cerca de 80%, porém necessitou-se de um co-iniciador para a formação dos radicais que não foi necessário utilizando as tioxantonas aneladas.

V. CONCLUSÃO

Síntese dos Compostos

As reações empregadas na síntese de ambos os compostos mostraram-se não seletivas na obtenção das estruturas descritas na literatura as quais eram inicialmente o alvo dos estudos. Apesar de o produto majoritário ser o representado pela Figura 22(a) na Reação 1, e a Figura 24(c) corresponder ao majoritário da Reação 2, há indícios da formação de outras estruturas apesar da resposta obtida na CLAE indicar a presença de apenas um em ambos os casos.

Estudos Fotofísicos

A avaliação das propriedades fotofísicas dos compostos demonstrou o comportamento similar a TX-Np comparado a TX e outros de seus derivados. Isso ficou evidente na região de absorção desse composto, assim como seu comportamento nos espectros de transientes no tripleto. A reatividade frente algumas espécies no estado excitado é similar a da TX com os valores de constante de supressão da mesma ordem. Sua principal diferença está em relação a reações de transferência de elétrons, a qual não se mostrou sensível indicando assim que outros mecanismos mais eficientes de desativação ocorram preferencialmente.

Já a TX-A mostrou um comportamento bem diferente. A absorção característica do tripleto da TX que apresenta máximo de absorção na região de 600 nm é pouco intensa e a resposta negativa em relação à supressão por doadores de elétrons, transferência de hidrogênio ou transferência de energia indicam que ocorre um processo eficiente de transferência de energia entre componentes da molécula.

Polimerização Foto iniciada

Nos experimentos de polimerização foto iniciada os resultados obtidos indicam que quando utilizada a TX-Np um máximo de fluxo é obtido no sistema contendo em maior proporção o monômero BisGMA, porém apesar de ser mais lento quando presente em maior proporção o TEGDMA, ocorre um aumento significativo no grau de polimerização. Isto pode ser atribuído a um “travamento” das espécies reativas nos sistemas mais rígidos, pois como há uma rápida polimerização no início, as espécies reativas não tem mobilidade para atingir outras regiões do sistema. Já no

sistema contendo maior proporção de TEGDMA, a polimerização ocorre em tempos bem mais longos e um sistema inicial menos rígido favorece que a polimerização ocorra praticamente em toda a região da amostra.

O comportamento observado para a TX-A indica uma viscosidade intermediária é mais favorável, pois em sistemas altamente viscosos pode ocorrer a imobilização das espécies reativas similar ao caso da TX-Np. Quando o meio apresenta baixa viscosidade, aparentemente ocorre mais facilmente a desativação dos centros reativos, interrompendo assim a etapa de propagação da polimerização.

A eficiência de ambos compostos em atmosfera de N_2 pode ser resultado do intermediário formado pela abstração de hidrogênio dos monômeros presentes no meio reacional e na presença de ar apenas a TX-A forma o radical através da reação com o O_2 .

Vale ressaltar que a concentração utilizada de fotoiniciador neste caso $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi bem menor que a média empregada para a TX ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e estudos sob a quantidade desses compostos a ser empregada bem como intensidade de luz e influência de diferentes concentrações de O_2 no gás utilizado são necessários.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ TURRO, N. J. **Modern molecular photochemistry**. University Science Books: CA, 1991. 495 p.
- ² BENSASSON, R.V.; LAND, E.J.; TRUSCOTT, T.G. **Flash photolysis and pulse radiolysis: contributions to the chemistry of biology and medicine**. New York: Pergamon, 1983. 236 p.
- ³ WAYNE, R.P. **Principles and applications of photopchemistry**. New York: Oxford University Press, 1988. 268 p.
- ⁴ RABEK, J.F. **Mechanisms of photochemical reactions in polymers: theory and applications**. Bristol: John Wiley, 1987. 756 p.
- ⁵ LAKOWICZ, J.R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Plenum Press:, 1999. 698 p.
- ⁶ VALEUR, B. **Molecular fluorescence: principles and applications**. New York: Wiley-vch, 2006. 387 p.
- ⁷ COWAN, D.O.; DRISKO, R.L. **Elements of organic photochemistry**. New York: Plenum Press, 1978, 586 p.
- ⁸ ALLEN, N.S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 100, p. 101-107, 1996.
- ⁹ FERREIRA, G.C. **Fotopolimerização iniciada por tioxantona e outros iniciadores – estudos fundamentais e aplicações**. 2006. 134 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ¹⁰ NETTO-FERREIRA, J.C.; LEIGH, W.J.; SCAIANO, J.C. Laser flash photolysis study of the photochemistry of ring substituted β -phenylpropiophenones. **Journal of American Chemical Society**, v. 107 p. 2617-2622, 1985.
- ¹¹ ARSU, N.; AYDIN, M.; YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N.J. One component thioxanthone based Type II photoinitiators. **Photochemistry and UV Curing: New Trends**, 2006.
- ¹² KRYSKOWIAK, E.; MACIEJEWSKI, A.; KUBICKI, J. Spectral and photophysical properties of thioxanthone in protic and aprotic solvents: the role of hydrogen bonds in S_1 -thioxanthone deactivation. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 597-606, 2006.
- ¹³ AYDIN, M.; ARSU, N.; YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N.J. Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator. **Macromolecules**, v. 38, p. 4133-4138, 2005.
- ¹⁴ DALTON, J.C.; MONTGOMERY, F.C. Solvent effects on thioxanthone fluorescence. **Journal of the American Chemical Society**, v. 19, p. 6230-6232, 1974.

-
- ¹⁵ FERREIRA, G.C.; SCHMITT, C.C.; NEUMANN, M.G. Dependence of the thioxanthone triplet-triplet absorption spectrum with solvent polarity and aromatic ring substitution. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 905-909, 2006.
- ¹⁶ RODRIGUES, J.F. **Estudo do efeito de substituintes na fotoquímica de tioxantona por fotólise por pulso de laser em nanossegundo**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.
- ¹⁷ LEY, C.; SAVARY, F.M.; FOUASSIER, J.P.; JACQUES, P. The spectral shape dependence of xanthone triplet-triplet absorption on solvent polarity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 137, p. 87-92, 2000.
- ¹⁸ CORRALES, T.; CATALINA, F.; ALLEN, N.S.; PEINADO, C. Novel water soluble copolymers based on thioxanthone: photochemistry and photoinitiators activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.169, p. 95-100, 2005.
- ¹⁹ BALTA,D.K.; CETINER,N.; TEMEL,G.; TURGUT,Z.; ARSU,N. An annelated thioxanthone thioxanthone as a new type II initiator. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.199, p. 316-321, 2008.
- ²⁰ BALTA,D.K.; CETINER,N.; TEMEL,G.; TURGUT,Z.; ARSU,N.Thioxanthone-antracene: a new photoinitiator for free radical polymerization in the presence of oxygen. **Macromolecules**, v. 40, p. 4138-4141, 2007.
- ²¹ CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo, Artliber Editora, 2004. 280 p.
- ²² WATSON, D. J.; LORIMER, J.P. **Polymers**. New York, Oxford University Press, 2000.
- ²³ HEIMENZ, P. C. **Polymer Chemistry**. The Basic Concepts., New York: Marcel Rekker, 1984.
- ²⁴ STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction**. New York: Oxford University Press, 1999. 28 p.
- ²⁵ FOUASSIER, J.P.; RABEK, J.F. **Lasers in polymer science and technology: applications**. Boca Raton: CRC Press, 1990. 304 p.
- ²⁶ BERCHTOLD, K.A.; LOVELL, L.G.; NIE, J.; HACIOGLU, B.; BOWMAN, C.N. The significance of chain length dependent termination in cross-linking polymerizations. **Polymer**, v. 42, p. 4925-4929, 2001.
- ²⁷ SCHUSTER, G.B. Photochemistry of organoborates: intra-ion pair electron transfer to cyanines. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62, p. 1565-1572, 1990.
- ²⁸ MONROE, B.M.; WEED, G.C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 435-448, 1993.
- ²⁹ SCAIANO, J. C. Laser flash photolysis studies of the reaction of some 1,4-biradicals. **Accounts of Chemical Research**, v.15, p. 252-258, 1982.

-
- ³⁰ EASYLIFE VTM Complementes Your Fluorescence Intensity Measurements. Birmingham. Produced by Optical Building Blocks Corporation. Disponível em: <<http://www.obb1.com/Systems/EasyLife.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2010.
- ³¹ CORRALES, T.; CATALINA, F.; ALLEN, N.S.; PEINADO, C. Novel water soluble copolymers based on thioxanthone: photochemistry and photoinitiation activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, p. 95-100, 2005.
- ³² JIANG, X.; XU, H.; YIN, J. Polymeric amine bearing side-chain thioxanthone as a novel photoinitiator for photopolymerization. **Polymer**, v. 45, p. 133-140, 2004.
- ³³ MOREL, M.; LACOSTE, J.; BABA, M. Photo-DSCI: a new tool to study the semi-crystalline polymer accelerated photo-ageing. **Polymer**, v. 46, p. 9274-9282, 2005.
- ³⁴ GOI, B.E. **Estudo de polimerização fotoiniciada por corantes em diferentes meios**. 2006. 191 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ³⁵ SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.
- ³⁶ MARTIN, R.H.; DEFAY, N.; GEERTS-EVRARD, F.; GIVEN, P.H.; JONES, J.R.; WEDEL, R.W. Application of NMR spectroscopy in the field of polycondensed aromatic systems. **Tetrahedron**, v. 21, p. 1833-1845, 1965.
- ³⁷ FOUASSIER, J.P.; JACQUES, P.; ENCINAS, M.V. Solvent effects on the thioxanthone triplet quenching by vinyl monomers. **Chemical Physics Letters**, v. 148, p. 309-312, 1988.
- ³⁸ BURGET, D.; JACQUES, P. Unusual solvent effects on the fluorescence quenching rate constants of a thioxanthone derivative by n-butylamine and isoprene. **Chemical Physics Letters**, v. 291, p. 207-214, 1998.
- ³⁹ KARASU, F.; ARSU, N.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N.J. Mechanistic studies of photoinitiated free radical polymerization using a bifunctional thioxanthone acetic acid derivative as photoinitiator. **Macromolecules**, v. 42, p. 7318-7323, 2009.
- ⁴⁰ RODRIGUES, J.F.; SILVA, F.A.; NETTO-FERREIRA, J.C. Laser flash photolysis study of the photochemistry of thioxanthone in organic solvents. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 960-965, 2010.
- ⁴¹ ABDULLAH, K.A.; KEMP, T. Solvatochromic effects in the fluorescence and triplet-triplet absorption spectra of xanthone, thioxanthone and n-methylacridone. **Journal of Photochemistry**, v. 32, p. 49-57, 1986.
- ⁴² MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M.T. **Handbook of photochemistry**, New York: CRC Press, 2006. 650 p.
- ⁴³ BERTOTI, A.R.; NETTO-FERREIRA, J.C. Líquido iônico [bmim.PF₆] como solvente: um meio conveniente para estudos por fotólise por pulso de laser. **Química Nova**, v. 32, p. 1934-1938, 2009.

⁴⁴ DICKENS, S.H.; STANSBURY, J.W.; CHOI, K.M.; FLOYD, C.J.E. Photopolymerization kinetics of methacrylate Dental Resins. **Macromolecules**, v. 36, p. 6043 – 6053, 2003.