

UFRRJ

**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
QUÍMICA ORGÂNICA**

TESE

**ESTUDO DO EFEITO DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA DE
TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER EM
NANOSSEGUNDO**

Janaina de Faria Rodrigues

2010

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

ESTUDO DO EFEITO DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA DE
TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER EM
NANOSSEGUNDO.

Janaina de Faria Rodrigues

Sob a orientação dos Professores

José Carlos Netto Ferreira e

Francisco de Assis da Silva

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

Seropédica

2010

547.2
R696e
T

Rodrigues, Janaina de Faria, 1979-
Estudo do efeito de substituintes
na fotoquímica de tioxantona por
fotólise por pulso de laser em
nanossegundo / Janaina de Faria
Rodrigues - 2010.
143 f.: il.

Orientador: José Carlos Netto
Ferreira.

Tese (doutorado) - Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro,
Curso de Pós-Graduação em Química
Orgânica.

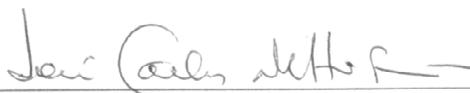
Bibliografia: f. 105-110.

1. Síntese orgânica - Teses. 2.
Fotoquímica orgânica - Teses. 3.
Xantona - Teses. I. Ferreira, José
Carlos Netto, 1947-. II.
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Curso de Pós-Graduação
em Química Orgânica. III. Título.

**ESTUDO DO EFEITO DE SUBSTITUINTES NA FOTOQUÍMICA DE
TIOXANTONA POR FOTÓLISE POR PULSO DE LASER EM
NANOSSEGUNDO.**

Janaina de Faria Rodrigues

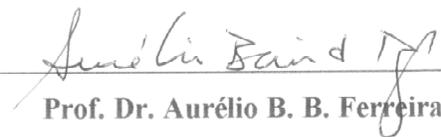
Aprovada em: 15 / 06 / 2010.



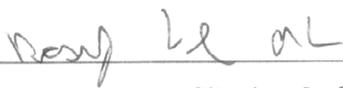
Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira



Profa. Dra. Carla C. Schmitt



Prof. Dr. Aurélio B. B. Ferreira



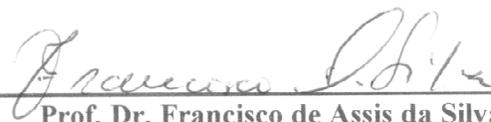
Profa. Dra. Rosaly Silveira da Silva |



Prof. Dr. Dari Cesarin Sobrinho



Profa. Dra. Nanci C. De L. Garden



Prof. Dr. Francisco de Assis da Silva

“Princípio da Sabedoria é o temor do Senhor:
para os fiéis, ela foi criada com eles no seio materno;
entre os discípulos da verdade foi firmada desde de sempre
e a seus descendentes é confiada.
O temor do Senhor é o conhecimento iluminado pela piedade.
A piedade guarda e justifica o coração, e lhe traz gozo.
Plenitude da Sabedoria é temer a Deus: com seus frutos ela inebria seus fiéis;
de coisas preciosas enche toda a sua casa e, de tesouros, os seus celeiros.
Coroa da Sabedoria é o temor do Senhor, que faz florir a paz e o fruto da salvação:
uma e outro, porém, são dons de Deus.
A Sabedoria derrama como chuva a ciência e a inteligência prudente,
e aumenta a glória dos que a possuem.
Raiz da Sabedoria é temer o Senhor, e seus ramos são duradouros.
Nos tesouros da Sabedoria estão a inteligência
e o conhecimento iluminado pela piedade”.

(Eclo. 1, 16-26)

Ao meu pai

AGRADECIMENTOS

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

Aos amigos e colegas do PPGQO que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

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

Aos professores do PPGQO.

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

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

Ao CNPQ pela bolsa concedida para a realização desse trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação pela a oportunidade concedida.

Aos meus irmãos Leonardo e Bruno por toda a ajuda que, até hoje, a mim dispensaram e por todo o incentivo.

Aos meus pais pelo dom da minha vida, principalmente ao meu pai por todo apoio, amor, carinho, correções, confiança e amizade que me ajudaram a chegar até aqui.

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

RESUMO

Utilizando-se a técnica de fotólise por pulso de laser, foram estudadas a fotorreatividade do estado triplete de derivados de tioxantona (9-H-tioxanton-9-ona). Os espectros de absorção T_1-T_n para os derivados 2-benzilóxi, 2-metóxi, 2-propóxi e 2-metil (2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX), obtidos em diversos solventes, mostram que estes se comportam de forma semelhante a tioxantona. O comprimento de onda máximo bem como o tempo de vida de seus transientes são dependentes da polaridade do meio. Observou-se o deslocamento hipsocrômico com a mudança de um solvente apolar para um solvente polar, tendo sido mais acentuado para os solventes polares hidroxilíficos.

Nos espectros de absorção T_1-T_n em solventes doadores de hidrogênio foi possível observar a formação de uma banda entre região de 430-460nm que foi observada novamente nas reações com supressores de energia triplete doadores de hidrogênio, sendo esta banda atribuída ao radical cetila. As bandas formadas na região de 410 e 500nm são atribuídas ao radical fenoxila e indolila, respectivamente.

Os altos valores para as constantes de velocidade de reação de supressão por transferência de hidrogênio com álcoois ($\sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), hidrocarbonetos alílicos e fenóis ($\sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) são atribuídos ao fato de que o estado excitado triplete de mais baixa energia apresentar uma mistura de estados excitado com predominância do caráter $n\pi^*$. A não dependência das k_q para os fenóis de seus substituintes e os valores próximos das reações para trietilamina, DABCO e indol indicam que o mecanismo de reação passa por uma primeira etapa de transferência de elétrons seguida de uma rápida transferência de próton a partir da formação de um exciplexo.

As constantes de velocidade de reação de supressão por transferência de energia com *trans*-estilbeno, 1-metil-naftaleno e 1,3-cicloexadieno são controladas por difusão para 2MeTX estando a energia triplete de T_1 acima de 61 kcal.mol^{-1} , como o observado para a TX; já para os demais substituintes houve uma diminuição da energia triplete ficando esta entre 53 kcal.mol^{-1} e 61 kcal.mol^{-1} .

ABSTRACT

By laser flash photolysis, the photo-reactivity of the triplet excited state of thioxanthone derivatives (2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX and 2MeTX) was studied. The maximum wavelength and triplet time life of their transients are solvent dependents, a blue-shift is observed with the change of non polar to polar middle and still more in hydroxyl solvent.

The triplet spectrum with hydrogen-donor solvents shows a slower broad band between 430-460nm that again is observed with hydrogen-donor quenchers, this band is attributed to ketyl radical. The broad bands in 410 and 500nm are attributed to phenoxyl, indolyl radicals and ions radicals as intermediates, respectively.

The higher values to hydrogen transference from alcohols ($\sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) and allylic hydrocarbons and phenols ($\sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) are attributed to the triplet excited state of lower energy have a mixture of excited states with predominant character of the excited state with $n\pi^*$. The no dependence to substituted-phenols on K_q and the approximated values between them and TEA, DABCO and indole ($\sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) are indicating a mechanism by electron-transference followed a faster proton transference from an exciplex.

The quenching rate constants by transfer of energy from trans-stilbene, 1-methylnaphthalene and 1,3-cyclohexadiene are controlled by diffusion for 2MeTX remaining triplet energy over $61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, as observed for TX. For the other substituents was a decrease in triplet energy is getting between 53 and $61 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE ESPECTROS	xii
1- INTRODUÇÃO	1
1.1- CONCEITOS BÁSICOS DA FOTOQUÍMICA.....	1
1.2- FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS	15
1.3- PRINCIPAIS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS E FOTOFÍSICOS ENVOLVENDO COMPOSTOS CARBONILADOS	16
1.4- TIOXANTONA	20
1.5- FOTÓLISE POR PULSO DE LASER	26
2- OBJETIVO	32
3- MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1- APARELHOS.....	33
3.2- SOLVENTES E REAGENTES.....	34
3.3- PARTE EXPERIMENTAL	36
3.3.1- Síntese das Tioxantonas substituídas.....	36
3.3.2- Análises por fotólise por pulso de laser.....	36
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5- CONCLUSÃO	103
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Transições eletrônicas conforme TURRO, 1991.....	1
FIGURA 2: Diagrama de energia de orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos (SOLOMONS, 1996).....	3
FIGURA 3: Processos de excitação eletrônica (COXON & HALTON, 1974).....	5
FIGURA 4: Diagrama de Jablonski.	7
FIGURA 5: Processos de desativação unimoleculares.....	8
FIGURA 6: Processos de desativação bimoleculares.	12
FIGURA 7: Tioxantona.	21
FIGURA 8: Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lindqvist (SCAIANO, 2002).	28
FIGURA 9: Configuração típica de um sistema de fotólise por pulso de laser (SCAIANO, 2002).	29
FIGURA 10: (a) 2-beczilóxitioxantona; (b) 2-metóxitioxantona; (c) 2-propóxitioxantona; (d) 2-metil-tioxantona; (e) 2-hidróxitioxantona.....	32
FIGURA 11: Sistema Luzchem modelo mlfp 112.....	33
FIGURA 12: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em: (a) acetonitrila; (b) metanol; (c) tolueno.....	39
FIGURA 13: Bandas da região de 600nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) em diversos solventes: (a) 2BTX; (b) 2MeOTX; (c) 2PrOTX; (d) 2MeTX; (e) TX*.	42

FIGURA 14: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2MeTX: (a) cicloexano; (b) tolueno.....**43**

FIGURA 15: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2MeTX: (a) metanol; (b) etanol; (c) 2-propanol.....**44**

FIGURA 16: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2MeOTX: (a) hexano; (b) 2-propanol.....**44**

FIGURA 17: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2BTX: (a) hexano; (b) etanol; (c) 2-propanol.....**45**

FIGURA 18: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2PrOTX: (a) cicloexano; (b) metanol; (c) 2-propanol.....**46**

FIGURA 19: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2BTX em cicloexano.....**46**

FIGURA 20: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de 2MeOTX: (a) cicloexano; (b) tolueno.....**47**

FIGURA 21: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de: (a) 2PrOTX em cicloexano; (b)2MeTX em hexano; (c) 2MeTX em cicloexano.....**48**

FIGURA 22: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda= 355\text{nm}$) de: (a) 2PrOTX em cicloexano; (b)2MeTX em hexano; (c) 2MeTX em cicloexano.....**49**

FIGURA 23: Curva de decaimento para 2BTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.....**50**

FIGURA 24: Curva de decaimento para 2BTX em tolueno, monitorada em 650nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 605nm.50

FIGURA 25: Curva de decaimento para 2MeOTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.....51

FIGURA 26: Curva de decaimento para 2MeOTX em tolueno, monitorada em 650nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 610nm.51

FIGURA 27: Curva de decaimento para 2PrOTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 650nm.....52

FIGURA 28: Curva de decaimento para 2PrOTX em tolueno, monitorada em 640nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 600nm.52

FIGURA 29: Curva de decaimento para 2MeTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.....53

FIGURA 30: Curva de decaimento para 2MeTX em tolueno, monitorada em 660nm; em acetonitrila, monitorada em 640nm; em metanol, monitorada em 600nm; em etanol, monitorada em 610nm; e em 2-propanol monitorada em 620nm.53

FIGURA 31: Gráficos de Stern Volmer para a auto-supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em acetonitrila.55

FIGURA 32: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.61

FIGURA 33: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.62

FIGURA 34: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e <i>trans</i> -estilbeno, em acetonitrila.	63
FIGURA 35: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e <i>trans</i> -estilbeno, em acetonitrila.	64
FIGURA 36: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.	65
FIGURA 37: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.	65
FIGURA 38: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.	66
FIGURA 39: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.	66
FIGURA 40: Espectro de absorção gerado a partir da excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila 0,77 μs após o disparo do laser na ausência e presença de trietilamina . <i>Inserção:</i> (a) Região de 400-550nm do espectro de absorção gerado a partir da excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila 0,77 μs após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de trietilamina, monitorado em 620nm.	68
FIGURA 41: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila 0,55 μs após o disparo do laser na ausência e presença de trietilamina . <i>Inserção:</i> (a) Região de 400-550nm do espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila 0,55 μs após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de trietilamina, monitorado em 640nm.	69

FIGURA 42: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por metanol, etanol e 2-propanol, em acetonitrila.71

FIGURA 43: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por metanol, etanol e 2-propanol, em acetonitrila.72

FIGURA 44: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por metanol, etanol e 2-propanol em acetonitrila.73

FIGURA 45: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por metanol, etanol e 2-propanol em acetonitrila.74

FIGURA 46: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.79

FIGURA 47: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.80

FIGURA 48: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.81

FIGURA49: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.82

FIGURA 50: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila 1,22 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-cloro-fenol. *Inserção:* (a) Região de 380-500nm do espectro de absorção pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila 0,55 μs após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2PrOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-cloro-fenol, monitorado em 620nm.84

FIGURA 51: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em acetonitrila, 12,2 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-metóxi-fenol.

Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-metóxi-fenol, monitorado em 610nm.86

FIGURA 52: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila, 2,97 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-cresol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-cresol, monitorado em 620nm.87

FIGURA 53: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila, 5,84 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *p*-metóxi-fenol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *p*-metóxi-fenol, monitorado em 640nm.88

FIGURA 54: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por fenol, *p*-metóxi-fenol e *m*-metóxi-fenol em acetonitrila.90

FIGURA 55: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por *m*-cloro-fenol, *m*-cresol-fenol, *p*-cresol-fenol e *p*-ciano-fenol em acetonitrila.91

FIGURA 56: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.92

FIGURA 57: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por *p*-cresol, *m*-ciano-fenol, *p*-ciano-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol em acetonitrila.93

FIGURA 58: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.94

FIGURA 59: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por *p*-cresol, *m*-ciano-fenol, *p*-ciano-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol, em acetonitrila.95

FIGURA 60: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.96

FIGURA 61: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por *p*-cresol, *m*-ciano-fenol, *p*-ciano-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol em acetonitrila.**97**

FIGURA 62: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila, 5,94 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de indol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência e presença de ndol, monitorado em 640nm.**99**

FIGURA 63: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila, 4,58 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de ndol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de indol, monitorado em 620nm.....**100**

FIGURA 64: Gráfico de Stern Volmer para a supressão por indol de: (a) 2BTX, (b) 2MeOTX, (c) 2PrOTX e (d) 2MeTX em acetonitrila.**102**

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: Esquema básico para conversão interna (TURRO, 1991).....	9
ESQUEMA 2: Esquema básico para cruzamento entre sistemas (TURRO, 1991).	9
ESQUEMA 3: Esquema básico para emissão de fluorescência (TURRO, 1991).	10
ESQUEMA 4: Esquema básico para emissão de fluorescência retardada (TURRO, 1991). ..	10
ESQUEMA 5: Esquema básico para emissão de fosforescência (TURRO, 1991).....	11
ESQUEMA 6: Esquema básico para auto-supressão (TURRO, 1991).....	13
ESQUEMA 7: Esquema básico para transferência de energia eletrônica (TURRO, 1991)....	13
ESQUEMA 8: Esquema básico para transferência de elétrons (TURRO, 1991).	14
ESQUEMA 9: Mecanismo proposto para supressão de benzofenona por naftaleno (conforme TURRO, 1991).	16
ESQUEMA 10: Influencia do solvente no caráter do estado excitado triplete de energia mais baixa (GILBERT <i>et. al</i> , 1991).....	17
ESQUEMA 11: Fotorredução de benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol (conforme TURRO, 1991).	18
ESQUEMA 12: Mecanismo proposto para a transferência de elétron entre benzofenona e DABCO e entre benzofenona e trietilamina, com formação do par de íons radicais (conforme TURRO, 1991).	20
ESQUEMA 13: Formação de radicais alquilamino e cetila (RODRIGUES <i>et. al</i> , 2010).....	22
ESQUEMA 14: Esquema para excitação da Tioxantona (ENCINAS <i>et al.</i> , 2002).....	25

ESQUEMA 15: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por 1,3-cicloexadieno (conforme TURRO, 1991).....**59**

ESQUEMA 16: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por DABCO e trietilamina, respectivamente (conforme TAKAIZUMI *et. al*, 2009).....**67**

ESQUEMA 17: Ordem de estabilidade do radical formado.....**75**

ESQUEMA 18: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por 2-propanol (conforme SILVA, 2006).....**76**

ESQUEMA 19: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por 1,4-cicloexadieno conforme dos SANTOS *et. al*, 2007). **.79**

ESQUEMA 20: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por fenol (conforme NETTO-FERREIRA *et. al*, 2010).**83**

ESQUEMA 21: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por indol.**98**

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Algumas propriedades dos solventes utilizados.....	34
TABELA 2: Algumas propriedades dos reagentes utilizados.....	34
TABELA 3: Concentrações de 2BTX, 2MeOTX, 2OHTX, 2PrOTX e 2MeTX em diversos solventes.....	37
TABELA 4: Concentrações de supressores para reações com 2BTX em acetonitrila.....	38
TABELA 5: Comparação do efeito de solvente sobre a fotofísica do estado T_1 de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX, 2MeTX e TX.....	1
TABELA 6: Valores para as constantes de auto-supressão e tempo de vida de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em acetonitrila.....	56
TABELA 7: Valores para as constantes de supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por transferência de energia, em acetonitrila.....	58
TABELA 8: Valores para as constantes de supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por transferência de elétron, em acetonitrila.....	64
TABELA 9: Constantes de velocidade para Supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a álcoois.....	70
TABELA 10: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a olefinas.....	77
TABELA 11: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a fenóis.....	89
TABELA 12: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente ao indol.....	101

ÍNDICE DE ESPECTROS

- ESPECTRO 1:** Espectro de absorção T₁–T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em acetonitrila.111
- ESPECTRO 2:** Espectro de absorção T₁–T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em metanol.112
- ESPECTRO 3:** Espectro de absorção T₁–T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em tolueno.113
- ESPECTRO 4:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.114
- ESPECTRO 5:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.115
- ESPECTRO 6:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.116
- ESPECTRO 7:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.117
- ESPECTRO 8:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.118
- ESPECTRO 9:** Espectro de absorção T₁–T_n para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em i-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em i-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.119

- ESPECTRO 10:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.....**120**
- ESPECTRO 11:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.**121**
- ESPECTRO 12:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.....**122**
- ESPECTRO 13:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em clorofórmio. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.....**123**
- ESPECTRO 14:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.....**124**
- ESPECTRO 15:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.....**125**
- ESPECTRO 16:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.**126**
- ESPECTRO 17:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.**127**

- ESPECTRO 18:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.**128**
- ESPECTRO 19:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.**129**
- ESPECTRO 20:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.**130**
- ESPECTRO 21:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 625nm.....**131**
- ESPECTRO 22:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.....**132**
- ESPECTRO 23:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.....**133**
- ESPECTRO 24:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.**134**
- ESPECTRO 25:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.**135**

- ESPECTRO 26:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.136
- ESPECTRO 27:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.137
- ESPECTRO 28:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.138
- ESPECTRO 29:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em clorofórmio. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.....139
- ESPECTRO 30:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.....140
- ESPECTRO 31:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.141
- ESPECTRO 32:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.142
- ESPECTRO 33:** Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.143

1- INTRODUÇÃO

1.1- CONCEITOS BÁSICOS DA FOTOQUÍMICA

A fotoquímica é uma ciência que está relacionada com moléculas eletronicamente excitadas, que, normalmente, são produzidas pela absorção de radiação na região do visível e ultravioleta. Fazendo-se o controle cuidadoso da frequência da luz utilizada é possível excitar seletivamente os elétrons associados a átomos ou grupos de átomos responsáveis pela absorção de luz em uma molécula (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978), conhecidos como cromóforos (TURRO, 1991), sem alterar significativamente os níveis energéticos dos demais elétrons. O que torna a fotoquímica um importante instrumento é esta seletividade, já que as reações podem ser realizadas sob condições brandas e baixas temperaturas, podendo-se obter produtos que seriam inacessíveis por via térmica devido ao seu desfavorecimento termodinâmico ou reações laterais (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978).

A excitação eletrônica provoca uma reorganização dos elétrons da molécula, por isso a distribuição dos elétrons nos estados excitados difere da observada no estado fundamental (ROHATGI-MUCKHERJEE, 1978). A absorção de luz visível ou ultravioleta por uma molécula leva à excitação de um elétron que inicialmente ocupava um orbital de baixa energia para um orbital vazio de maior energia, conforme observado na FIGURA 1 (TURRO, 1991).

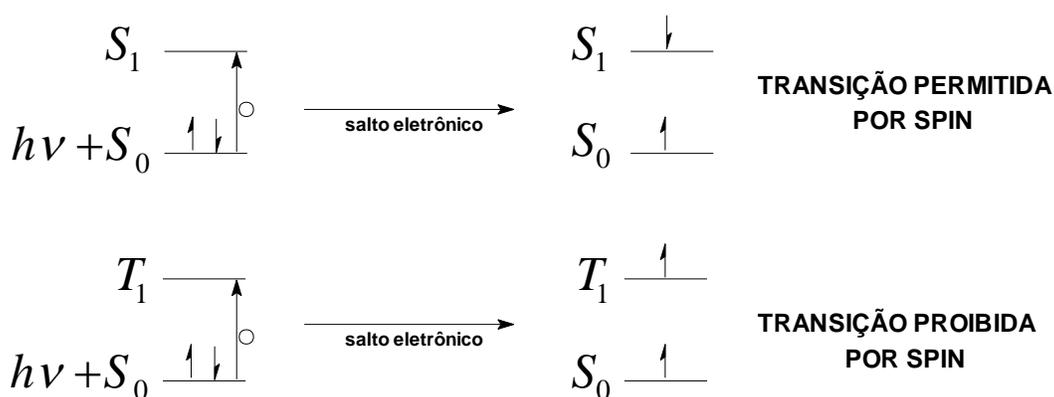


FIGURA 1: Transições eletrônicas conforme TURRO, 1991.

As alterações na estrutura e na reatividade química são controladas principalmente pela distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares, e a reatividade das moléculas em estados eletronicamente excitados pode ser consideravelmente diferente daquela no estado fundamental (ROHATGI-MUCKHERJEE, **1978**).

Um grande número de compostos carbonílicos possui um sistema de elétrons π , e se encontram no estado fundamental singlete (S_0), nos quais os spins estão emparelhados (antiparalelos). Quando a molécula absorve radiação eletromagnética sua energia aumenta em quantidade igual à energia absorvida (ROHATGI-MUCKHERJEE, **1978**) e o elétron então é promovido a um orbital de maior energia (TURRO, **1991**). Dois estados eletronicamente excitados podem ser gerados a partir da configuração de um orbital eletrônico após a absorção de luz. Em um estado (S_1) os spins dos elétrons estão emparelhados (antiparalelos) e no outro estado os spins dos elétrons se encontra desemparelhados (paralelos). O estado excitado com elétrons emparelhados não possui momento spin magnético apresentando apenas um estado simples ao interagir com um campo magnético, por isso é chamado de estado singlete. Já, o estado excitado com os elétrons desemparelhados é dividido em três estados quantizados ao interagir com um campo magnético sendo chamado, portanto, de estado triplete (TURRO, **1991**). Há ainda, uma outra maneira para designar a multiplicidade (n) de um estado excitado (TURRO, **1991**), considerando a EQUAÇÃO 1:

$$M = 2S + 1$$

EQUAÇÃO 1

Na qual, S é igual ao somatório de spin em valores absolutos. Portanto:

para sigletes, $S=0$ e $M=1$;

e para tripletes, $S=1$ e $M=3$.

Os orbitais moleculares provavelmente fornecem o entendimento mais claro sobre a estrutura eletrônica das moléculas e as mudanças na estrutura eletrônica que ocorrem quando absorvem radiação eletromagnética. Os orbitais moleculares podem ser

formulados como sendo combinações lineares de orbitais atômicos de valência. Assim, assumido que os elétrons interiores permaneçam em seu orbital atômico original, a interação entre dois orbitais atômicos iguais ϕ_A e ϕ_B leva a formação de dois orbitais moleculares (BALDROP & COYLE, 1978), devido às propriedades matemáticas das funções de onda, que possibilitam que sejam adicionadas ou subtraídas, ou seja, as funções podem ser combinadas em fase ou fora de fase (SOLOMONS, 1996), conforme a EQUAÇÃO 2.

$$\Psi = \Phi_A + \Phi_B$$

$$\Psi^* = \Phi_A - \Phi_B$$

EQUAÇÃO 2

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

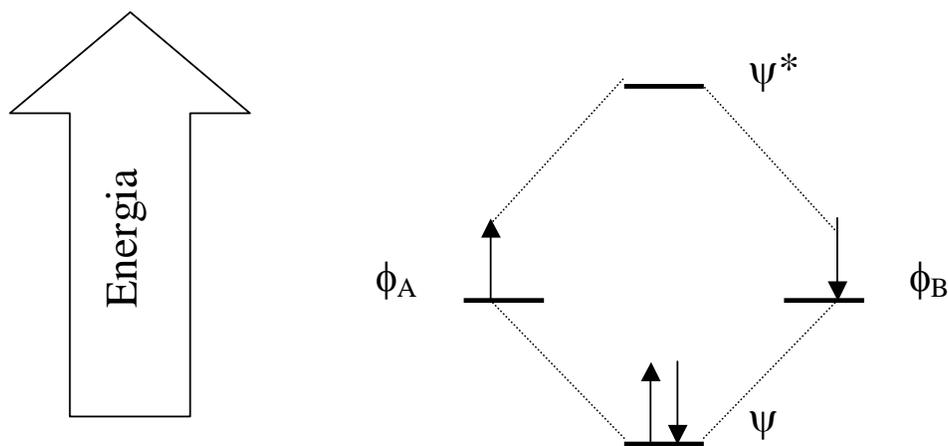


FIGURA 2: Diagrama de energia de orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos (SOLOMONS, 1996).

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

Sabe-se que as moléculas orgânicas em solução e em fase gasosa apresentam bandas de absorção e emissão correspondentes às possíveis transições eletrônicas envolvendo estados singlete e estados triplete e, no caso de fase gasosa, as transições vibracionais estão resolvidas. Só que nesse caso a força do oscilador é muito pequena e, portanto, os coeficientes de extinção molar são da ordem de $10^{-5} \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Para transições eletrônicas fracas (força do oscilador $f < 10^{-2}$), a vibração destrói a simetria molecular permitindo assim que uma transição proibida se torne particularmente permitida via interação eletrônica-vibracional. Assim, para uma cetona que apresenta estado excitado de energia mais baixa de característica ($n\pi^*$), a vibração C=O do estado excitado domina o espectro de absorção, enquanto que a vibração C=O do estado fundamental domina o espectro de emissão, com a intensidade das vibrações estando de acordo com o *Princípio de Franck Condon* (TURRO, 1991).

As transições mais comuns encontradas nas moléculas orgânicas são: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, transferência de carga e Rydberg (BALTROP & COYLE, 1978). O processo de transição eletrônica é mostrado na FIGURA 3 em que se pode comparar as energias envolvidas em cada uma das transições eletrônicas. A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado: quanto menor for esta diferença, maior será o comprimento de onda da energia de absorção (COXON & HALTON, 1974).

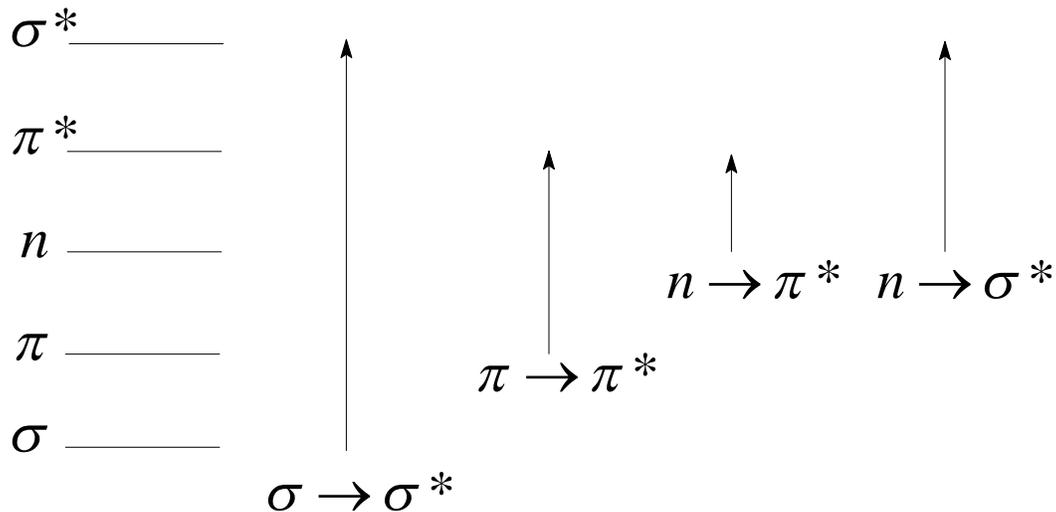


FIGURA 3: Processos de excitação eletrônica (COXON & HALTON, 1974).

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

Quando uma molécula é excitada a estados eletrônicos de maior energia e níveis vibracionais maiores, pode perder esse excesso de energia vibracional por um processo de relaxação. Esta energia é dissipada para o meio em tempos entre 10^{-13} e 10^{-12} s, similares aos das frequências vibracionais (COWAN & DRISKO, 1976; LUMB, 1978). Os estados excitados possuem tempos de vida extremamente curtos e podem ser desativados por algum caminho fotofísico e retornarem ao estado fundamental, ou sofrer uma reação química e formar novas espécies (FORMOSINHO, 1972). Existem vários

processos pelos quais uma molécula no estado excitado pode ser desativada e voltar ao estado fundamental. O diagrama de Jablonski (FIGURA 4) exemplifica os processos pelos quais uma molécula no estado excitado pode perder energia e retornar ao estado fundamental (COWAN & DRISKO, 1976; LUMB, 1978; TURRO, 1991; KOPECKÝ, 1992).

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

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

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

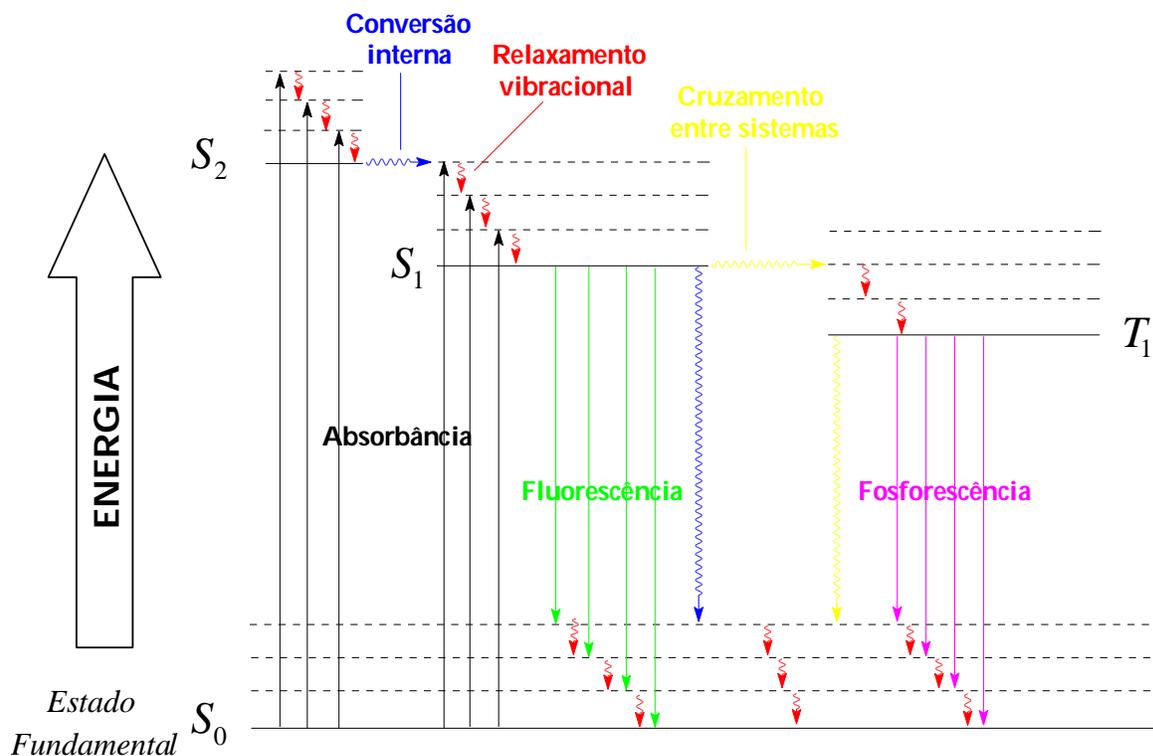


FIGURA 4: Diagrama de Jablonski.

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

i. Processos unimoleculares (intramolecular):

Os processos fotofísicos de desativação do estado excitado unimolecular podem ocorrer por dois caminhos (FIGURA 5); **a)** envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade (fluorescência, fluorescência retardada – radiativos - e conversão interna – não radiativo) ou; **b)** envolvendo estados eletrônicos de multiplicidade diferente (fosforescência – radiativo – e cruzamento entre sistemas – não radiativo) (KOPECKÝ, 1992).

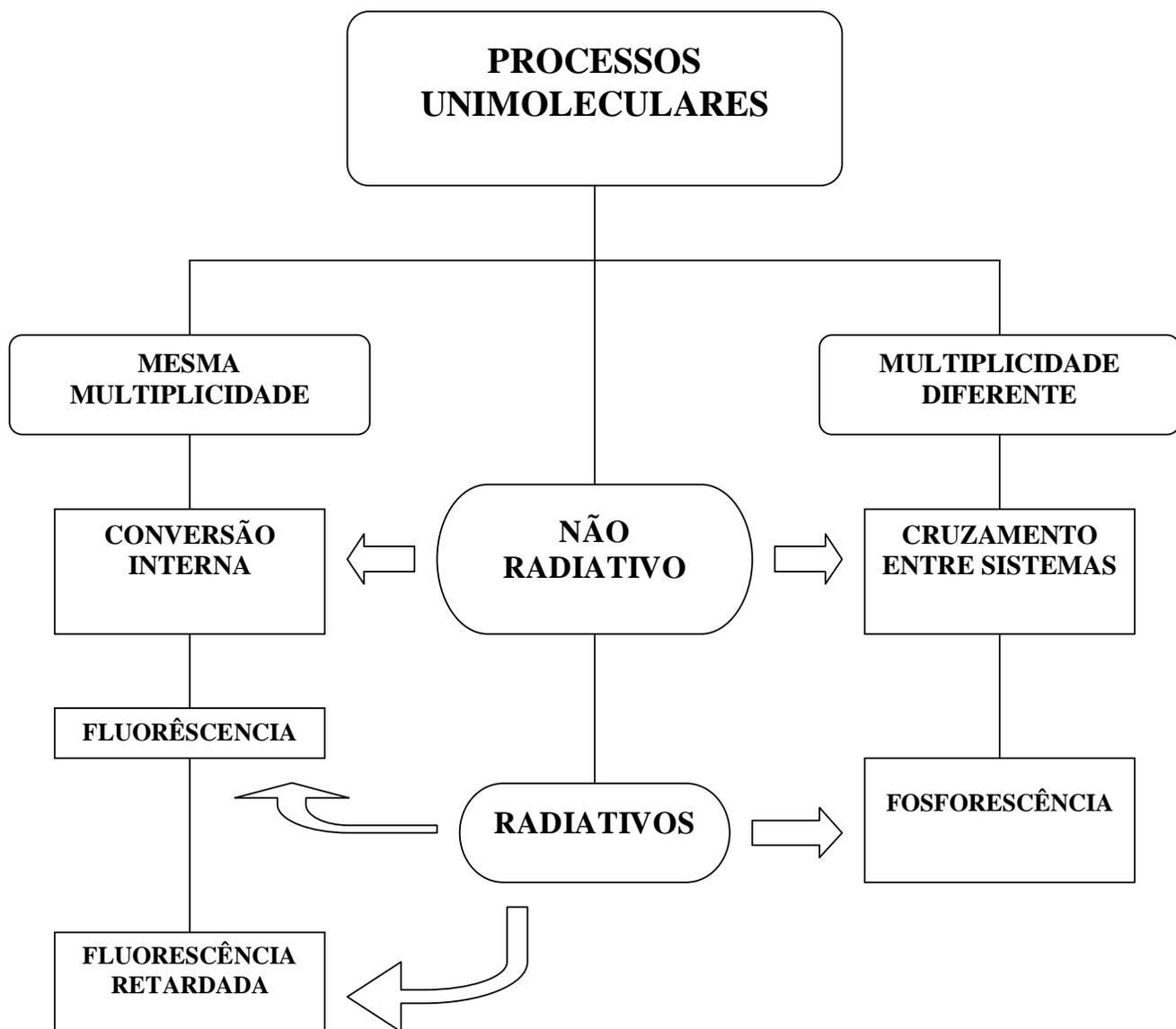
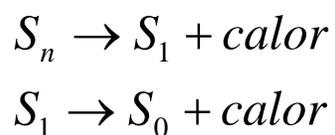


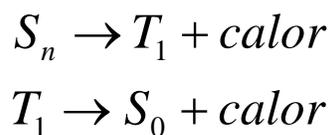
FIGURA 5: Processos de desativação unimoleculares.

- Conversão interna (IC) é um decaimento não radiativo, no qual ocorre a transição de um estado excitado de energia mais alta para um estado excitado ou não (S_0) de energia mais baixa (ESQUEMA 1), ambos apresentando a mesma multiplicidade (TURRO, 1991).



ESQUEMA 1: Esquema básico para conversão interna (TURRO, 1991).

- Cruzamento entre sistemas (ISC) corresponde a uma transição entre estados excitados de multiplicidade diferente envolvendo (ESQUEMA 2), também, a liberação de energia em forma de calor (TURRO, 1991).



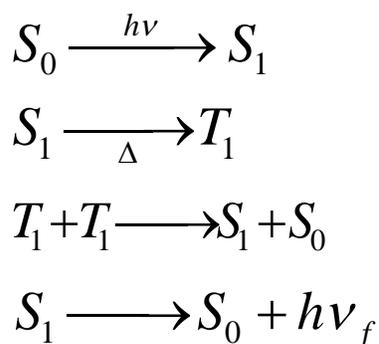
ESQUEMA 2: Esquema básico para cruzamento entre sistemas (TURRO, 1991).

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



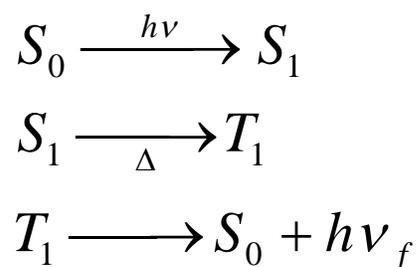
ESQUEMA 3: Esquema básico para emissão de fluorescência (TURRO, 1991).

Em alguns sistemas pode ser observada também a emissão de fluorescência retardada (TURRO, 1991), em que um processo que leva a formação T_1 é cineticamente limitante para a emissão. Este envolve a desativação do triplete por aniquilação triplete-triplete, levando à formação de S_1 e S_0 , seguida por emissão de fluorescência a partir de S_1 . Diz-se fluorescência retardada porque o tempo de vida desta emissão, apesar de ser fluorescência, é controlado pelo estado excitado triplete. Após um rápido cruzamento entre sistemas, no qual T_1 é termicamente populado, este retorna em seguida a S_1 segundo o esquema 4.



ESQUEMA 4: Esquema básico para emissão de fluorescência retardada (TURRO, 1991).

- A fosforescência ocorre a partir de uma transição triplete-singlete (ESQUEMA 5) que é uma transição proibida por spin, uma vez que, nesse caso, há inversão de spin (TURRO, 1991).



ESQUEMA 5: Esquema básico para emissão de fosforescência (TURRO, 1991).

ii. Processos bimoleculares (intermoleculares)

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

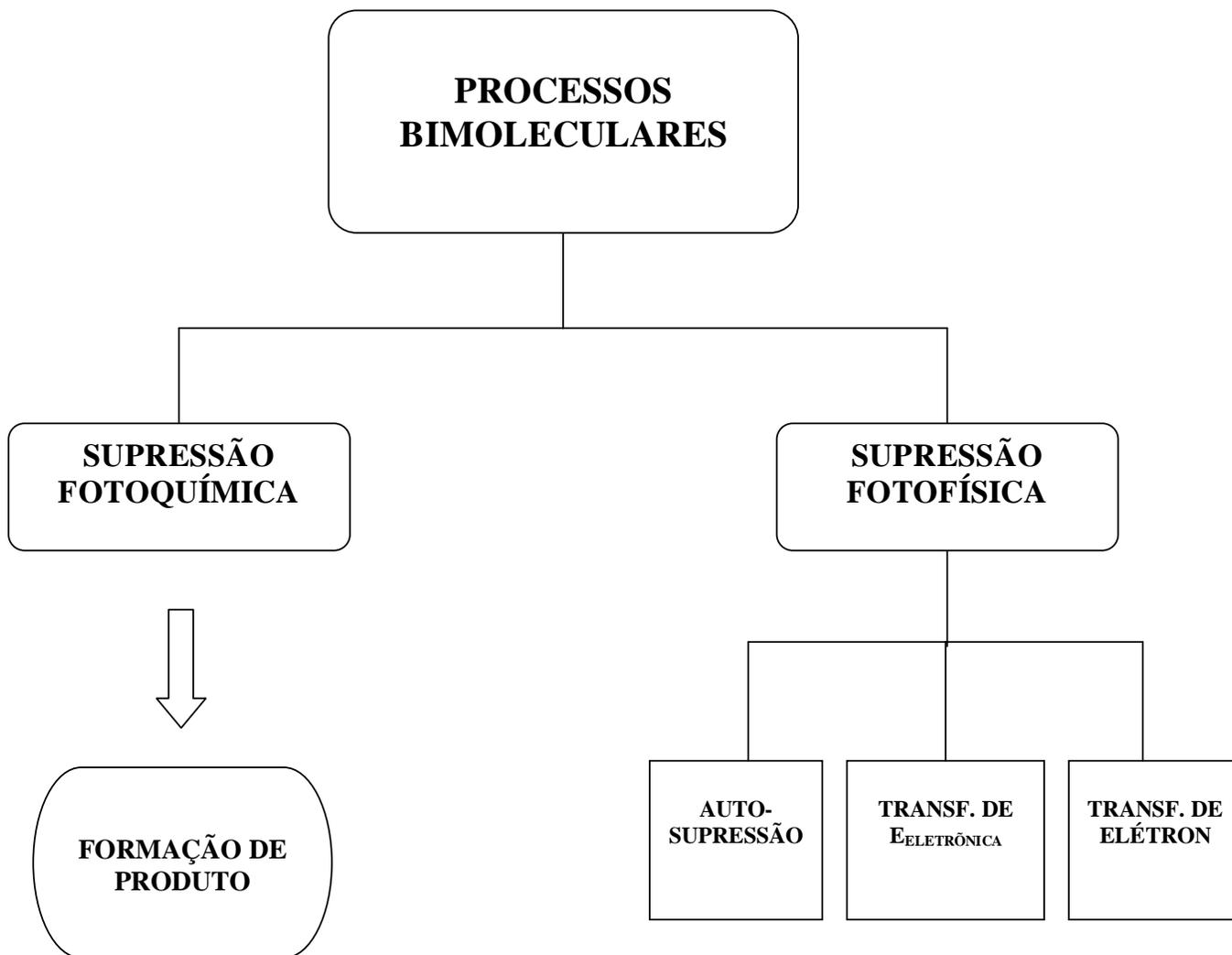


FIGURA 6: Processos de desativação bimoleculares.

- Reações fotoquímicas podem ser consideradas como sendo as transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo- ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução (NEUMANN & QUINA, 2002).

- Auto-supressão é definida como a interação entre uma molécula no estado excitado (D^*) e outra, do mesmo tipo, no estado fundamental (D), fazendo com que a molécula no estado excitado (D^*) retorne ao estado fundamental liberando energia, geralmente, em forma de calor (TURRO, 1991), conforme esquema 6.



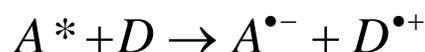
ESQUEMA 6: Esquema básico para auto-supressão (TURRO, 1991).

- Transferência de energia eletrônica se dá a partir da absorção de um fóton pelo doador de energia (D), alcançando o estado excitado. Esta energia é então transferida para uma outra molécula desde que a multiplicidade seja mantida e que o processo seja exotérmico (TURRO, 1991), conforme mostra o esquema 7. Substâncias clássicas que são usadas com esse propósito são oxigênio, pirileno, β -caroteno, 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno. Por exemplo, o 1,3-cicloexadieno é um conhecido supressor de triplete, apresentando energia para o seu triplete de 53 kcal/mol (MUROV *et. al*, 1993).



ESQUEMA 7: Esquema básico para transferência de energia eletrônica (TURRO, 1991).

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



ESQUEMA 8: Esquema básico para transferência de elétrons (TURRO, 1991).

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

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

EQUAÇÃO 3

Essa equação pode ser facilmente usada para estimar o grau e a direção da transferência de carga. Assim, em sistemas de transferência de elétron incompleta, os parâmetros experimentalmente acessíveis são empregados, tal como: o potencial de oxidação do doador ($E_{1/2} D$), o potencial de redução do aceptor ($E_{1/2} A$), a energia de excitação da espécie eletronicamente excitada (ΔE_{exc} de A ou D) e um termo da

interação coulombica em um dado solvente (ΔE_{coul}) (REHM & WELLER, 1970; McCULLOUGH, 1987).

1.2- FOTOQUÍMICA DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

As cetonas aromáticas são compostos carbonílicos que possuem estado eletrônico excitado singlete e triplete de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$ isto leva a um deslocamento das bandas de absorção a comprimentos de onda maiores quando comparados aos cromóforos isolados (SILVERSTEIN *et. al*, 1994), assim, as bandas $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ de arilcetonas, por exemplo, ocorrem a comprimentos de onda de 320nm e 280 nm, respectivamente, enquanto que para acetona (cetona alifática) a banda ($n\pi^*$) é observada na região de 280nm e para benzeno (anel aromático) a banda ($\pi\pi^*$) é observada a 260nm (TURRO, 1991). Para estas cetonas o valor do rendimento quântico para o cruzamento entre sistemas (ISC) é aumentado pela conjugação, podendo chegar à unidade ($\phi_{\text{ISC}}=1$). O estado eletronicamente excitado triplete está associado à reatividade das cetonas aromáticas, podendo apresentar configuração de energia mais baixa $n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$, sendo a energia destas configurações dependente tanto da natureza e posição dos substituintes no grupo arila quanto do solvente (GILBERT *et.al*, 1991; KOPECKY, 1992; TURRO, 1991).

A presença de substituintes doadores de elétrons em conjugação com o anel aromático (*orto* ou *para*) estabilizam o estado $\pi\pi^*$ e desestabilizam o estado $n\pi^*$, pois aumentam a densidade de elétrons. Um exemplo que nos mostra claramente esse efeito é o da acetofenona, que apresenta energia no estado triplete de 305 KJ.mol⁻¹ (MUROV *et. al*, 1993), em solvente polar, característico para um estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$. Com a introdução de um grupo metoxila na posição *para*, tem-se uma diminuição na energia triplete para 297 KJ.mol⁻¹ (MUROV *et. al*, 1993), característico de um estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter $\pi\pi^*$ (para cetonas aromáticas). Porém, se o grupamento metoxila for introduzido na posição *meta*, tem-se a estabilização do estado excitado $n\pi^*$, devido ao efeito indutivo retirador de elétrons desse grupamento (GILBERT *et.al*, 1991).

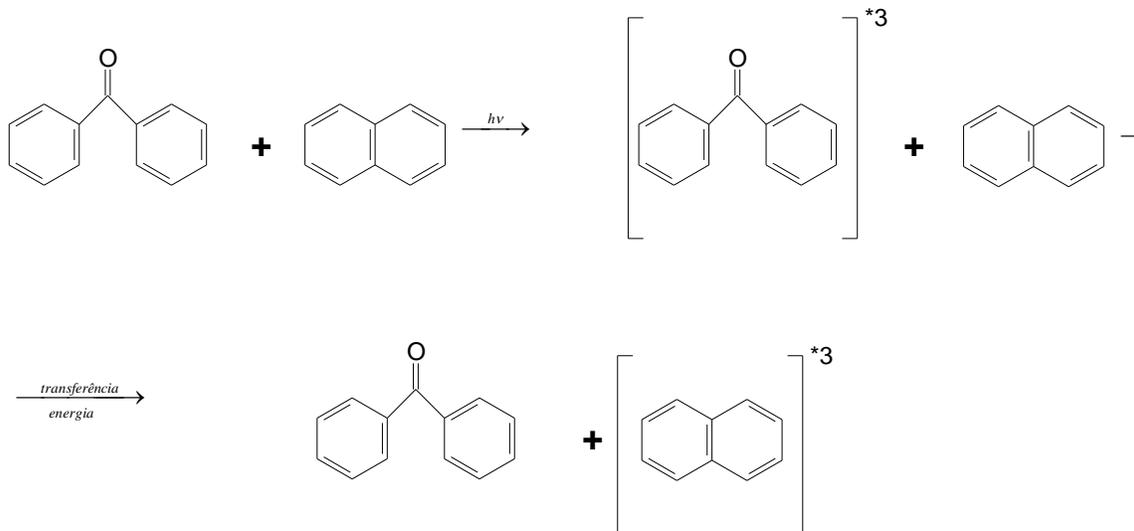
A inversão de estados $n\pi^*/\pi\pi^*$ em cetonas aromáticas também pode ocorrer como uma função da polaridade do solvente, uma vez que solventes polares estabilizam melhor o estado com caráter $\pi\pi^*$ (efeito batocrômico) e desestabilizam o estado $n\pi^*$

(efeito hipsocrômico), isto é de extrema importância no estudo da reatividade de arilcetonas, uma vez que a natureza do seu estado excitado determina a eficiência fotoquímica tanto da reação de abstração de hidrogênio do grupo carbonila quanto da reação de cicloadição a olefinas (GILBERT *et.al*, 1991).

1.3- PRINCIPAIS PROCESSOS FOTOQUÍMICOS E FOTOFÍSICOS ENVOLVENDO COMPOSTOS CARBONILADOS

i. Transferência de Energia:

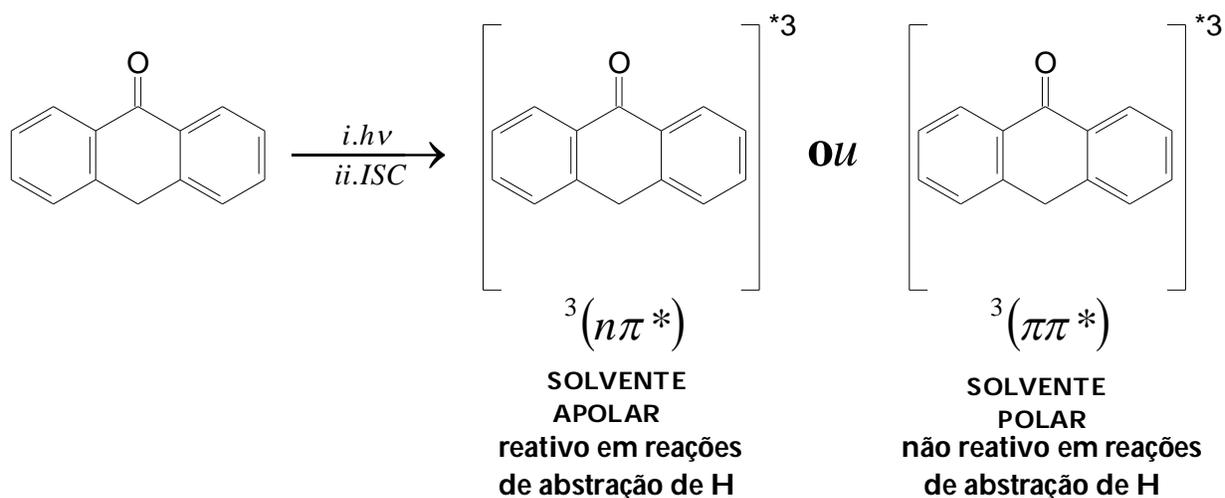
Os compostos carbonílicos são bons fotossensibilizadores de tripleto (TURRO, 1991; KOPECKY, 1992). Por exemplo, benzofenona interage com naftaleno através do processo de transferência de energia, no qual a benzofenona ($E_T= 69 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é o doador de energia e naftaleno ($E_T= 61 \text{ kcal.mol}^{-1}$) o aceptor ou supressor de energia tripleto (ESQUEMA 9), com a constante de velocidade de supressão igual a $1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} .\text{s}^{-1}$ quando o experimento é realizado em benzeno (TURRO, 1991).



ESQUEMA 9: Mecanismo proposto para supressão de benzofenona por naftaleno (conforme TURRO, 1991).

ii. Abstração de Hidrogênio

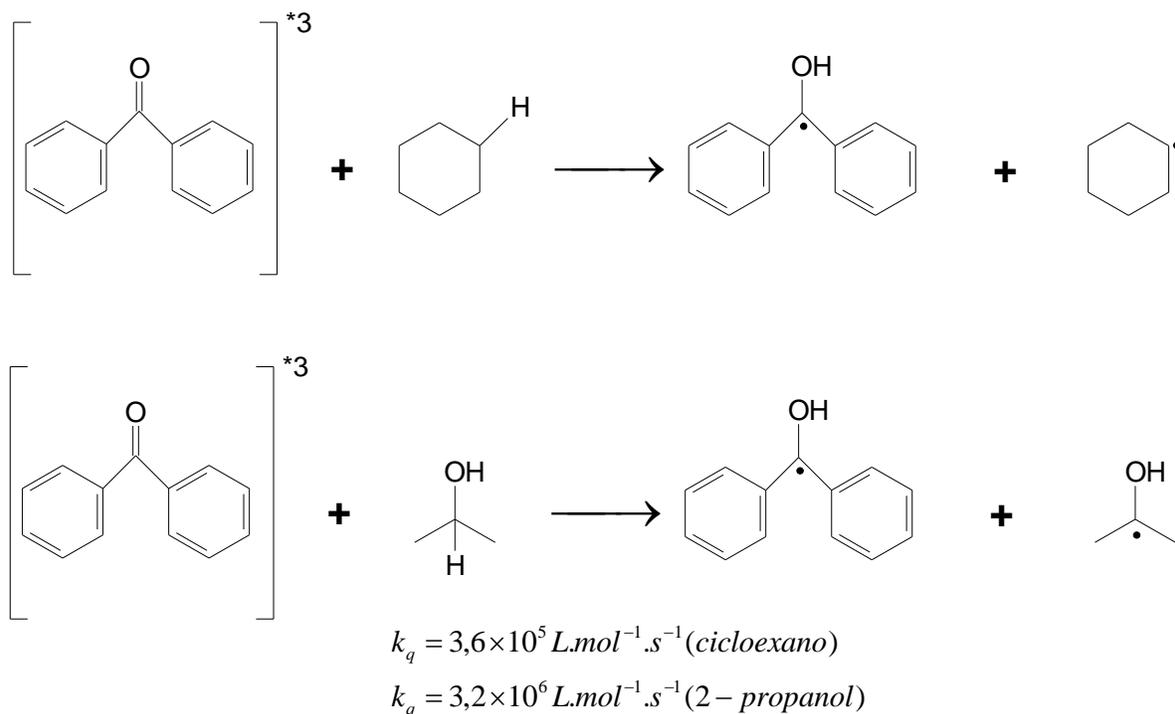
Esse tipo de reação pode ocorrer através de uma reação intermolecular ou intramolecular com uma unidade C-H que se encontra espacialmente próxima do grupo carbonílico excitado. A eficiência da reação depende da força da ligação C-H ou da conformação da molécula. A energia e a configuração do estado excitado ($n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$) também contribuem para esta eficiência. Cetonas que possuem o estado triplete $n\pi^*$ como o de energia mais baixa abstraem hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que o triplete de cetonas $\pi\pi^*$ (por exemplo, fluorenonas e bifenilcetonas) possui uma eficiência baixa (TURRO, 1991; GILBERT *et.al*, 1991). Os valores das constantes de velocidade de abstração de hidrogênio variam de acordo com o solvente, com o produto da reação de abstração de hidrogênio sendo um radical cetila e um radical livre derivado da molécula doadora de hidrogênio. Como exemplo de cetona aromática em que ocorre abstração de hidrogênio e a eficiência do processo é controlada pela inversão de estados, influenciada pela mudança de solvente, temos a xantona (GILBERT *et.al*, 1991), como mostrado no esquema 10:



ESQUEMA 10: Influência do solvente no caráter do estado excitado triplete de energia mais baixa (GILBERT *et. al*, 1991).

A reatividade da xantona em diferentes solventes foi determinada pelo estudo com fotólise por pulso de laser ($\lambda_{exc}=337$ nm, pulso de 8 ns, energia de 1-10 mJ/pulso), tendo sido observada a formação de um transiente a 655 nm (estado excitado triplete), com $\Phi_{ISC} = 0,97 \pm 0,05$. A abstração de hidrogênio é eficiente em concentrações baixas de 2-propanol, com um valor de $k_H = 1,1 \times 10^8$ L.mol⁻¹.s⁻¹. Em concentrações mais altas desse doador de hidrogênio o valor de k_H decresce drasticamente por 500 vezes ($k_H = 2,2 \times 10^5$ L.mol⁻¹.s⁻¹), com esse efeito sendo consistente com a inversão de estado excitado triplete de energia mais baixa, dependente da polaridade do solvente (GILBERT *et.al*, 1991).

Alcanos e álcoois são exemplos de compostos utilizados em reações que ocorrem por abstração de hidrogênio. Para a benzofenona, por exemplo, a constante de supressão é igual a $3,6 \times 10^5$ L.mol⁻¹.s⁻¹ em presença de cicloexano, e de $3,2 \times 10^6$ L.mol⁻¹.s⁻¹ em 2-propanol (GILBERT *et.al*, 1991) conforme as reações abaixo (ESQUEMA 11):



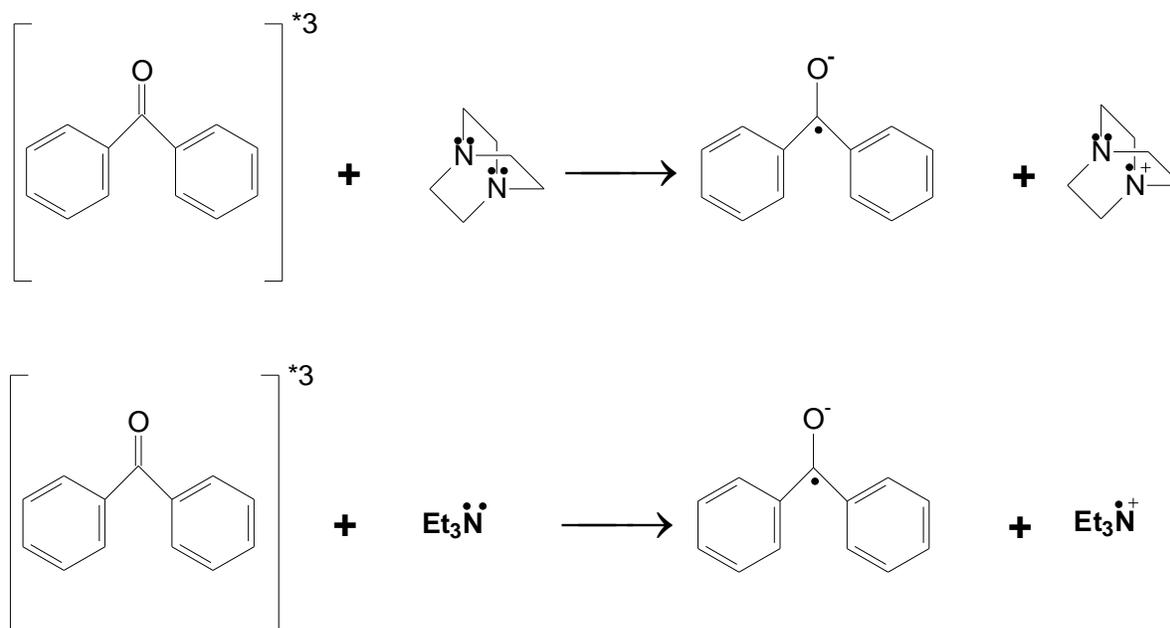
ESQUEMA 11: Fotorredução de benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol (conforme TURRO, 1991).

Reações que ocorrem por abstração de hidrogênio promovem uma fotorredução na carbonila que se encontra no estado excitado com a conseqüente oxidação do doador de hidrogênio. Os radicais cetila formados no meio reacional podem se unir por meio de uma ligação covalente formando uma classe de compostos conhecidos como pinacol, ou podem formar a carbonila e o álcool novamente (TURRO, 1991).

A ligação quebrada é aquela que irá fornecer o radical mais estável. No caso do 2-propanol, o hidrogênio abstraído é aquele que leva à formação do radical cetila, como mostrado no esquema anterior. A constante de velocidade de abstração de hidrogênio é dependente do radical formado: quanto maior a estabilidade do radical formado, maior será o seu valor (TURRO, 1991).

iii. Transferência de Elétron:

Como visto anteriormente, substâncias que apresentam pares de elétrons não ligantes podem doar um elétron para uma outra molécula no estado excitado de maneira eficiente. A constante de velocidade de supressão medida para reações que ocorrem por transferência de elétron é muito alta, na ordem de 10^9 a 10^{10} L.mol⁻¹.s⁻¹. Duas substâncias clássicas usadas em fotoquímica com esse propósito são o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e a trietilamina e a partir da transferência de um elétron de uma dessas substâncias forma-se um par de íons radicais – ESQUEMA 12 – (TURRO, 1991).



ESQUEMA 12: Mecanismo proposto para a transferência de elétron entre benzofenona e DABCO e entre benzofenona e trietilamina, com formação do par de íons radicais (conforme TURRO, 1991).

1.4- TIOXANTONA

As propriedades fotofísicas para muitas cetonas aromáticas são fortemente influenciadas pela variação de energia e configuração de seus estados eletronicamente excitados. Recentemente alguns diferentes e interessantes ambientes têm sido usados (MORITA & MORI, 1991; BERTOTI & NETTO-FERREIRA, 2009), mas certamente o estudo inicial do efeito do solvente sempre é necessário para a compreensão dos mecanismos de reação no estado fundamental e excitado das moléculas, tornando possível conhecer os efeitos nesses outros meios (MORLET-SAVARY *et. al*, 1999; TOGASHI & NICODEM, 2004; SILVA & NETTO-FERREIRA, 2004; YAMAJI *et. al*, 2006).

A natureza do estado excitado da tioxantona (9H-tioxanton-9-ona) e seus derivados tem sido amplamente estudada (FIGURA 7). A sua energia triplete é, 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 (DALTON & TURRO, 1971; DALTON & MONTGOMERY, 1974). A tioxantona tem facilidade para formar radicais livres no estado excitado triplete e, por isso, é usada como fotoiniciador para polimerização e também como sensibilizador (HERKSTROETER *et. al*, 1964; VALENTINE & HAMMOND, 1972; LEDWITH & PURBRICH, 1973; PAPPAS, 1978; LEDWITH *et. al*, 1978; TURRO *et al.*, 1980; DAVIDSON, 1983; FOUASSIER *et. al*, 1984; ABDULLAH & KEMP, 1986; TURRO, 1987; LISSI & ENCINAS, 1991; FOUASSIER *et. al*, 1994; ANGLIONI *et. al*, 1995; ANDERSON *et. al*, 1996; SHAH *et. al*, 1997; YANG *et. al*, 1998; BURGET & JACQUES, 1998; DAVIDSON, 1999; ALLONAS *et. al*, 2000; ROBERT, 2002; CORRALES *et. al*, 2003; COSA & SCAIANO, 2004; CORRALES *et. al*, 2005; JIANG *et. al*, 2006; TEMEL & ARSU, 2007).

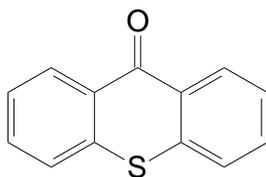


FIGURA 7: Tioxantona.

A formação de triplete é atribuída ao cruzamento entre sistemas envolvendo os estados $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_2(n\pi^*)$ seguida pela conversão interna, $T_2(n\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$ (DALTON & MONTGOMERY, 1974). Os processos de cruzamento entre sistemas que envolvem inversão de configuração são considerados na ordem de 10^3 vezes mais eficientes do que processos similares que envolvem estados (S_1 e T_n) com a mesma configuração (EL SAYED, 1963; PLOTNIKOV, 1967; AZUMI, 1974).

Na presença de amina terciária, grupo doador de um elétron e co-iniciador do processo de polimerização, o estado excitado triplete da tioxantona produz um exciplexo como intermediário. Nesse sentido, no estado excitado um complexo por transferência de carga pode sofrer um processo de transferência de elétron com a formação de par de íons radicais e/ou então, dois outros intermediários, radical

alquilamino e cetila, como resultado da abstração de hidrogênio da amina para o ânion radical (ESQUEMA 13). O início do processo envolve o estado excitado triplete de energia mais baixa da tioxantona, com o radical aquilamino sendo o iniciador efetivo da polimerização (CATALINA *et. al*, 1989).



ESQUEMA 13: Formação de radicais alquilamino e cetila (RODRIGUES *et. al*, 2010).

Uma característica fotofísica da tioxantona e seus derivados, e de muitos compostos carbonílicos aromáticos que possuem elétrons n , é ser fortemente dependente das propriedades do solvente devido à proximidades dos níveis $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ tanto no estado excitado singlete quanto no estado excitado triplete. Um aumento na polaridade do solvente eleva o estado $n\pi^*$ a um nível de maior energia e o estado $\pi\pi^*$ a um nível de menor energia. Esse fato pode ser observado pela existência de emissão de fluorescência em solvente polar e a ausência em solvente apolar (COSA & SCAIANO, 2004; DALTON & MONTGOMERY, 1974; BOWEN & SAHU, 1958; STERN & VOLMER, 1919). Provavelmente, o grande efeito do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas, deva-se a mudança de configuração dos estados envolvidos no processo de cruzamento entre sistemas ($S_1 \rightarrow T_n$) (NURMUKHAMETOV *et. al*, 1966).

Sabe-se que o estado excitado singlete $n\pi^*$ é desestabilizado pelo aumento gradativo da polaridade do solvente, enquanto que o estado excitado singlete com configuração $\pi\pi^*$ é estabilizado. Para a transição $n^2 \rightarrow n\pi^*$, há uma elevação na diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado singlete, conforme a polaridade do solvente aumenta. Em solvente polar, o estado fundamental n^2 é mais estabilizado que o estado excitado $n\pi^*$ e esta é uma das causas do deslocamento para o azul dos sinais que correspondem às bandas de transição. A outra forma de transição é, após a excitação, a

formação do estado excitado siglete $\pi\pi^*$. Como o momento dipolar do grupo carbonila aumenta na transição $\pi^2 \rightarrow \pi\pi^*$, o estado excitado é melhor solvatado que o estado fundamental. Isto reduz a barreira de energia entre ambos estados resultando no deslocamento para o vermelho dos sinais correspondentes a essas bandas de absorção (BURGET & JACQUES, 1998; TURRO, 1991).

Em estudos a respeito do efeito de solventes sobre o estado excitado siglete de tioxantona, Dalton e Montgomery observaram que o comprimento de onda referente ao máximo de emissão para a fluorescência deslocava para o vermelho com aumento da polaridade. Enquanto $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão em tetracloroeto de carbono é 400nm, em acetonitrila e metanol o máximo é 409 e 413nm, respectivamente. Esse comportamento é característico de um estado excitado siglete de energia mais baixa com configuração $\pi\pi^*$ e a estabilidade causada pelo solvente que desloca o $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão, calculado a partir da EQUAÇÃO 4, é de aproximadamente $5,1\text{Kcal.mol}^{-1}$ (DALTON & MONTGOMERY, 1974). Esses trabalhos demonstraram que em álcoois o rendimento quântico de fluorescência (ϕ_F) e o tempo de vida de fluorescência (τ_F) aumentam, enquanto a constante de velocidade de decaimento para a fluorescência permaneceu praticamente a mesma. Baseados na equação que define o tempo de vida de fluorescência, concluíram que a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas diminui devido a variação de energia entre o estado excitado siglete de energia mais baixa e o estado excitado triplete de maior energia ($S_1(\pi\pi^*) < T_2(n\pi^*)$). Com esses resultados, propuseram que a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas diminuiria, como função do aumento da polaridade do solvente ou da capacidade de formação de ponte de hidrogênio entre o solvente e a substância, até que só restasse o cruzamento entre sistemas (lento) $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_1(\pi\pi^*)$, sem passar pelo estado triplete $T_2(n\pi^*)$.

$$E = \frac{2,86 \times 10^4}{\lambda} \text{Kcal.mol}^{-1}$$

EQUAÇÃO 4

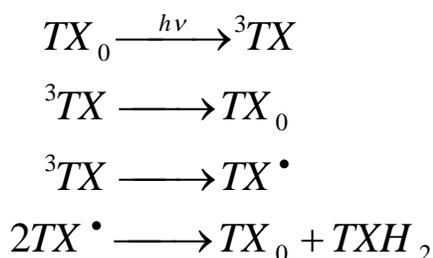
Em solventes de polaridade intermediária, a constante de velocidade para o cruzamento entre sistemas é igual a soma das constantes de velocidade para o cruzamento entre sistemas do estado excitado S_1 ($\pi\pi^*$) para os estados excitados triplete T_1 ($\pi\pi^*$) e T_2 ($n\pi^*$). O efeito do solvente sobre a constante de velocidade de cruzamento entre sistemas pode ser explicado por um argumento análogo envolvendo a magnitude da mistura dos estados vibracionais do nível excitado triplete de caráter $n\pi^*$ isoenergético com o estado excitado triplete de caráter $\pi\pi^*$ com o estado singlete $\pi\pi^*$.

A explicação dada acima sobre o enorme efeito do solvente sobre o rendimento quântico de fluorescência também avalia valores para o efeito do solvente sobre o $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão de fluorescência. Considerando que o estado excitado singlete S_1 é $\pi\pi^*$, presumivelmente com caráter significativo de transferência de carga intramolecular, sua energia deve ir diminuindo com o aumento da polaridade do solvente e de sua capacidade de formar ponte de hidrogênio causando o deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência para a região do vermelho, como observado (GIOVANELLI *et. al*, **1971**). Se o estado excitado de energia mais baixa do singlete, em solvente apolar, fosse de caráter $n\pi^*$, então seria esperado que o aumento na capacidade do solvente em formar ponte de hidrogênio causasse um deslocamento inicial do comprimento de onda do máximo de emissão fluorescência para a região do azul. Portanto, a ausência de deslocamento para a região do azul sugere que o estado excitado singlete de energia mais baixa, S_1 , tenha caráter $\pi\pi^*$ em todos os solventes (VALENTINE & HAMMOND, **1972**).

Em trabalho recente, Neumann e colaboradores (2006) abordaram os efeitos que a variação de solvente ocasiona no espectro de absorção triplete-triplete do transiente formado a partir de tioxantona, bem como de tioxantonas contendo substituintes no anel aromático. Nesse trabalho foi constatado que o espectro de absorção triplete-triplete apresenta três bandas diferentes nas regiões entre 305-330, 400-450 e 600-640 nm (FERREIRA *et. al*, **2006**), bandas que foram observadas no espectro de absorção triplete-triplete em trabalhos anteriores com tioxantonas e também com xantonas (SCAIANO, **1980**; ALLEN *et. al*, **1986**; ALLEN *et. al*, **1999**). As bandas a 400–450 nm são usualmente atribuídas à forma semirreduzida da cetona, resultado de uma abstração de hidrogênio ao estado excitado triplete da tioxantona (ALLEN *et. al*, **1986**). Uma diferença pode ser observada entre os espectros obtidos em solventes próticos e apróticos. As absorções observadas na região de 450 nm são significativamente maiores

quando a reação é realizada em álcoois do que nos solventes apróticos acetonitrila e acetato de etila. Da mesma forma, pode ser observado que o deslocamento das bandas de absorção máxima para comprimentos de onda mais curtos ocorre com o aumento da polaridade do meio (FERREIRA *et. al*, 2006). O solvatocromismo de tioxantona parece, porém, ser menos significativo entre solventes apolar versus polar do que entre solventes polar aprótico versus solvente polar prótico (LEY *et al.*, 2000; FERREIRA *et al.*, 2006).

Em nosso estudo sobre as propriedades fotofísicas e fotoquímicas de tioxantona, empregando a técnica de fotólise por pulso de laser, observamos que o estado excitado triplete da tioxantona é facilmente obtido e que este também é fortemente dependente da polaridade do solvente, bem como da sua capacidade em formar ligação hidrogênio. Também observamos que o tempo de vida do triplete aumenta com a mudança de solventes apolares para polares, em que o $\lambda_{\text{máx}}$ da banda de absorção triplete-triplete apresenta um deslocamento para a região do azul como efeito da variação da polaridade do solvente (RODRIGUES *et. al*, 2010). Quando utilizados solventes doadores de hidrogênio foi possível verificar a banda em 410nm no espectro de absorção $T_1 - T_n$, atribuída ao radical cetila – ESQUEMA 14 – (RODRIGUES *et. al*, 2010; SCAIANO, 1980; ENCINAS *et. al*, 2002). As constantes de velocidade de supressão variaram de $1,7 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (para tolueno) a $\sim 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para fenol e seus derivados contendo substituintes polares, bem como para o indol, DABCO e trietilamina (RODRIGUES *et. al*, 2010).



ESQUEMA 14: Esquema para excitação da Tioxantona (ENCINAS *et al.*, 2002).

Diversos outros trabalhos têm sido publicados sobre o estudo do efeito do solvente nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas de tioxantona, bem como acerca da sua interação com diversos compostos (MORITA & SHIMIZU, 1989; BURGET *et. al.*, 1996; SHUKLA & WAN, 1998; ABDEL-WAHAB & GABER, 1998; OKANO *et. al.*, 2001; DOSSOT *et. al.*, 2005; SHARGHI & BENI, 2007; MERKEL & DINNOCENZO, 2008). Além da sua utilização como fotoiniciador e sensibilizador (SCAIANO, 1983; CARLINI *et. al.*, 1983; FOUASSIER *et. al.*, 1984; CATALINA *et. al.*, 1989; DIETLIKER, 1991; DU *et.al.*, 1994; POULIQUEN *et. al.*, 1995; FOUASSIER, 1995; KUNZE *et. al.*, 1997; JOCKUSCH *et. al.*, 1997; NEUMANN *et. al.*, 1997; ROFFEY, 1997; MISHRA & YAGCI, 1998; FOUASSIER *et. al.*, 1999; SEGUROLA *et. al.*, 1999; ENCINAS *et. al.*, 2000; ALLEN *et. al.*, 2000; ENCINAS *et. al.*, 2002; ARSU *et. al.*, 2006; VALDEBENITO & ENCINAS, 2008; BALTA & ARSU, 2008; BALTA *et. al.*, 2008; YU *et. al.*, 2008; JIANG *et. al.*, 2009;), tioxantona e seus derivados têm sido empregados em estudos na bioquímica (BIERI *et. al.*, 1999; MAJJIPAPU *et. al.*, 2005) e no desenvolvimento de novas drogas para o tratamento de tumores sólidos (STEVENSON *et. al.*, 1999; CORBETT *et. al.*, 1999; WOO *et. al.*, 2008).

1.5- FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

Para a compreensão de reações químicas que ocorrem no estado estacionário é necessário conhecer processos que se dão de forma muito rápida. Por exemplo, o tempo de vida de radicais livres geralmente está na escala de microssegundo ou milissegundo. Nesse caso, há duas formas de se estudar o tempo de vida desses intermediários: o primeiro, ajustando-se as condições experimentais a partir do alongamento do tempo de vida do intermediário a um ponto em que seja possível a sua detecção com técnicas de espectroscopia padrão. Esse método fornece excelentes dados espectroscópicos e estruturais sobre o intermediário, porém ele não pode fornecer informações sobre a reatividade das espécies sob condições nas quais sua química é interessante (SCAIANO, 2002)

Isto nos leva a uma segunda opção: permitir que a reação se processe no estado estacionário, mas acelerando a técnica de detecção de modo que o tempo de evolução da

reatividade do intermediário possa ser adequadamente monitorado. De fato, tendo, somente, uma técnica de detecção rápida não é suficiente, também se faz necessário uma metodologia de geração rápida das espécies em estudo. As detecções desses intermediários reativos podem ser feitas por várias técnicas, como espectroscopia magnética e ótica. A fotólise por pulso de laser em nanossegundo é uma das técnicas utilizada para a detecção de intermediários reativos, a qual envolve o estudo da espectroscopia ótica na região do infravermelho, ultravioleta e do visível destes (SCAIANO, 2002).

Em 1967 Eigen, Norrish e Porter dividiram o prêmio Nobel. A metade do prêmio foi dividida entre Porter e Norrish pelo desenvolvimento do método de fotólise por pulso e isto forneceu uma ferramenta poderosa para o estudo de vários estados de moléculas e a transferência de energia entre elas . O trabalho que levou a esta premiação foi usado amplamente por duas décadas, no qual os intermediários reativos eram gerados a partir da excitação da molécula por um pulso de luz produzido através do uso de uma lâmpada pulsada. Embora esta metodologia fosse fácil para a realização de estudos na escala de milissegundos, houve a necessidade de se melhorar o tempo de resolução para chegar ao desejável, pois o sistema de detecção era apto para realizar resoluções rápidas sugerindo que a real limitação estava mesmo na duração do pulso da luz (SCAIANO, 2002).

A invenção do laser em 1960 forneceu a oportunidade de tornar a metodologia mais rápida. Vários cientistas se envolveram na questão para a obtenção de um tempo de resolução melhor; Lindqvist mostrou que isto era possível no seu primeiro relato sobre a fotólise por pulso de laser. Compreendendo a vantagem do pulso curto a partir do laser de nitrogênio (337 nm), Lindqvist foi capaz de detectar o estado triplete da acridina utilizando um equipamento instrumental clássico. Nos tempos atuais, a fotólise por pulso de laser em nanossegundo é uma ferramenta comumente utilizada nos estudos cinéticos e, conquanto cada componente usado por Lindqvist há 35 anos atrás venha sendo aperfeiçoado, o sistema básico permanece muito semelhante. Vale ressaltar que Norrish e Porter receberam o prêmio Nobel pelo desenvolvimento da fotólise por pulso “convencional” um ano após o desenvolvimento de um sistema mais evoluído e, em reconhecimento, Porter em seu discurso fez referência ao potencial da técnica de nanossegundo desenvolvida por Lindqvist (SCAIANO, 2002). A introdução de um computador no controle da aquisição de dados foi o grande passo seguinte, tendo sido

construído o primeiro sistema em 1970 na University of Notre Dame (FIGURA 8) (SMALL & SCAIANO, 1978).

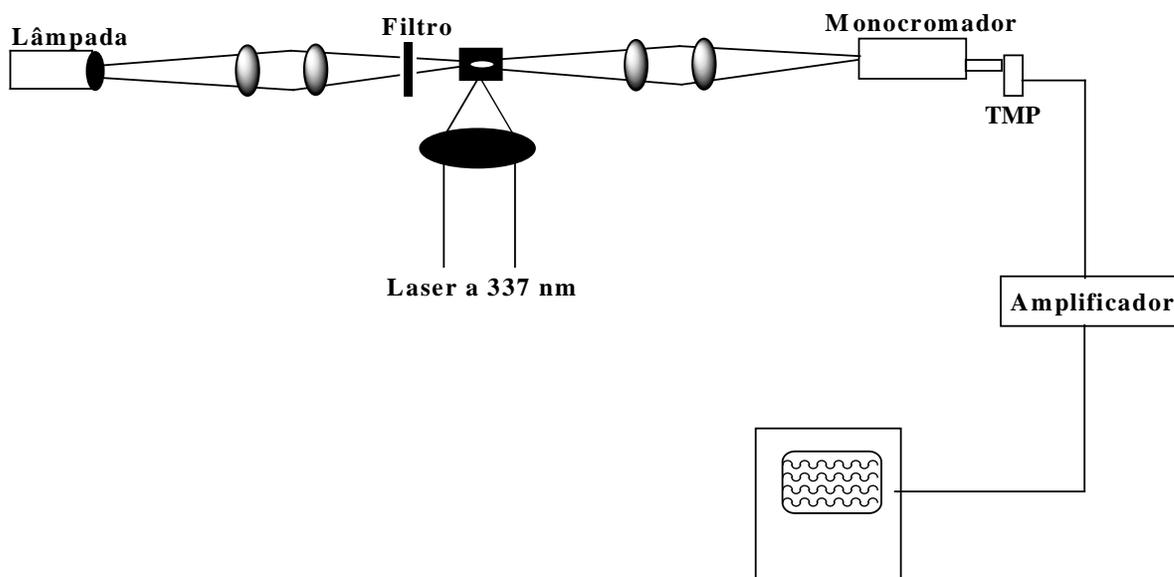


FIGURA 8: Sistema de fotólise por pulso de laser desenvolvido por Lindqvist (SCAIANO, 2002).

A técnica de nanossegundo foi superada pelas técnicas de picossegundo e femtossegundo, permitindo um tempo de detecção tão curto como 10^{-15} segundos. Contudo, a técnica de nanossegundo permanece sendo uma poderosa ferramenta no arsenal da Físico-Química Orgânica; pois muitos radicais possuem tempo de vida em torno de nano e microssegundos (PLATZ & MALONEY, 1990; MOSS & TURRO, 1990; McCLELLAND *et. al.*, 1991; COSA *et. al.*, 2002).

A técnica de fotólise por pulso de laser fornece uma medida direta dos tempos de vida das espécies eletronicamente excitadas e se aplica ao estudo mecanístico das reações, utilizando pulsos de alta intensidade para popular estados excitados e, antes que as moléculas decaíam para o estado fundamental, uma segunda fonte de luz incide no sistema (luz de análise) para detectar espectroscopicamente os transientes formados

(ROHATGI-MUKHERJEE, 1978). Ela consiste no uso de um espectrofotômetro que apresenta uma resolução temporal muito rápida, acoplado a um sistema de excitação que produz uma alta concentração de espécies de tempo de vida curto (estados eletronicamente excitados ou intermediários químicos) a partir de um precursor fotossensível. Usando um pulso de luz intenso de curta duração, o sistema é monitorado pela emissão ou absorção de luz do estado excitado ou da espécie química. A utilização de uma lâmpada de monitoramento permite a absorção de um segundo fóton pelo estado excitado singlete ou triplete, o que fornece informações importantes sobre a sua natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro de absorção característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental (SCAIANO, 2002).

Os lasers de nitrogênio e rubi tiveram um papel fundamental no desenvolvimento da fotólise por pulso de laser em nanossegundo (nLFP). O sistema de detecção consiste em um monocromador e uma fotomultiplicadora, sendo a fotomultiplicadora responsável por emitir uma resposta rápida e capaz de suportar a saída de uma corrente relativamente alta (geralmente ≥ 2 mA) em um tempo curto. A detecção entre 200 nm e próximo do infravermelho é prontamente alcançada com fotomultiplicadoras modernas, embora muitos detectores não sejam satisfatórios para ambos comprimentos de onda extremos. O uso da tecnologia da fibra ótica e fotomultiplicadoras compactas têm reduzido muito o tamanho do sistema do nLFP – FIGURA 9 – (SCAIANO, 2002).

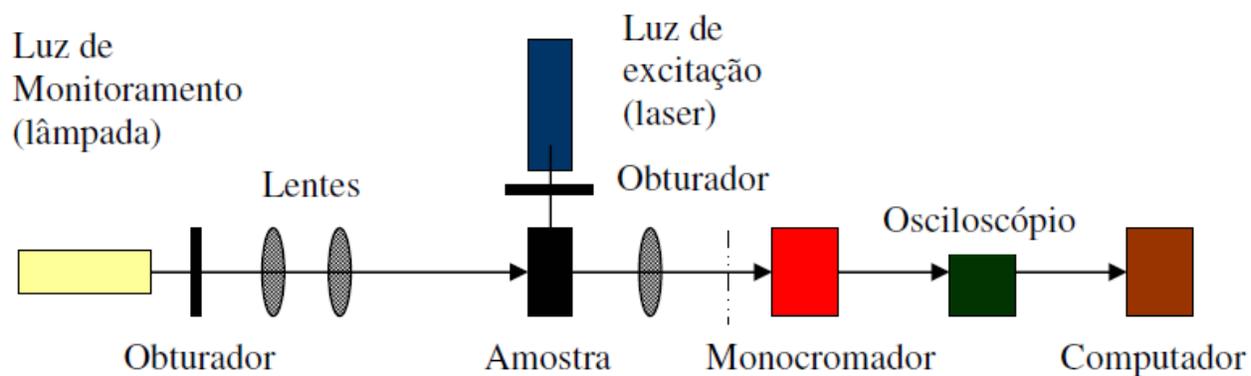


FIGURA 9: Configuração típica de um sistema de fotólise por pulso de laser (SCAIANO, 2002).

Quando o estado excitado é monitorado pela emissão ou absorção de luz, o decaimento do sinal fornece uma medida direta do tempo de vida da espécie excitada. Assim, os tempos de vida de estados não-luminescentes e dos estados excitados tripletes podem ser obtidos diretamente em solução a temperatura ambiente e, ainda, é possível medir de forma direta as constantes de velocidade para reações de supressão, bem como o monitoramento de intermediários de reações quando o tempo de vida destes seja consideravelmente “longo”, passível de detecção; enquanto que pelas técnicas convencionais as medidas para o tempo de vida de estados excitados tripletes são normalmente feitas em solução de vidro rígido a 77K.

A fonte de luz de excitação produz feixes de luz de alta intensidade, com pulsos reproduzíveis de curta duração, e atravessa o comprimento da amostra incidindo a 90° da luz de monitoramento, como mostra a FIGURA 9. O sistema de detecção consiste de uma lâmpada de monitoramento, de um monocromador de alta intensidade e de uma fotomultiplicadora. A luz de monitoramento é focalizada na amostra através de uma fenda de 1 a 2mm e a luz que atravessa a solução da amostra, que é transmitida antes, durante e após o pulso de excitação, incide no monocromador, no qual está selecionada o comprimento de onda a ser monitorada. A fotomultiplicadora converte a intensidade da luz em sinais elétricos (voltagem) proporcionais à intensidade da luz e, segundo a lei de Lambert-Beer, à concentração de transiente. O sinal é convertido em densidade ótica, que corresponde a absorvância da amostra, através da EQUAÇÃO 5, na qual I é o sinal da fotomultiplicadora no tempo t e I_0 é o sinal antes da amostra ser excitada, o que é feito, automaticamente, pelo *software* que controla o equipamento e acumula e processa os dados.

$$\Delta DO = -\log \left[1 - \frac{I}{I_0} \right]$$

EQUAÇÃO 5

Como a concentração e o coeficiente de extinção molar das espécies absorventes não são conhecidos e apenas a variação de densidade ótica (ΔDO) pode ser medida, um sinal negativo ou positivo significa a formação de um transiente com uma absorvidade molar, respectivamente, menor ou maior do que a do precursor nesse comprimento de onda.

As constantes de velocidade de supressão de uma solução no estado excitado triplete podem ser obtidas a partir da análise de Stern-Volmer. Para a cinética das reações fotoquímicas, esta considera um mecanismo de reação o qual envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada e a supressão bimolecular por um supressor (Q), que pode ocorrer por transferência de energia ou através de uma reação química levando à formação de produtos. Considerando-se que, apenas, esses processos ocorram, o tempo de vida da espécie excitada, na ausência e na presença do supressor, é dado por τ_1 e τ_2 , respectivamente, expressas na EQUAÇÃO 6.

$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} = 1 + k_q [Q]$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau_2} = 1 + k_q [Q]$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau_2} = k_1 + k_q [Q] = \frac{1}{\tau_1} + k_q [Q]$$

EQUAÇÃO 6

2- OBJETIVO

Esse trabalho tem por objetivo analisar os dados espectrais do estado excitado de derivados de tioxantona (9H-tioxanton-9-ona) com os substituintes benzilóxi, propóxi, hidróxi, metóxi e metil na posição 2 (FIGURA 10) variando-se as condições do meio e sua reatividade frente a diferentes supressores (transferência de energia, doadores de elétron ou hidrogênio), bem como comparar com os dados de tioxantona, destacando os principais efeitos dos substituintes na sua fotofísica e fotoquímica.

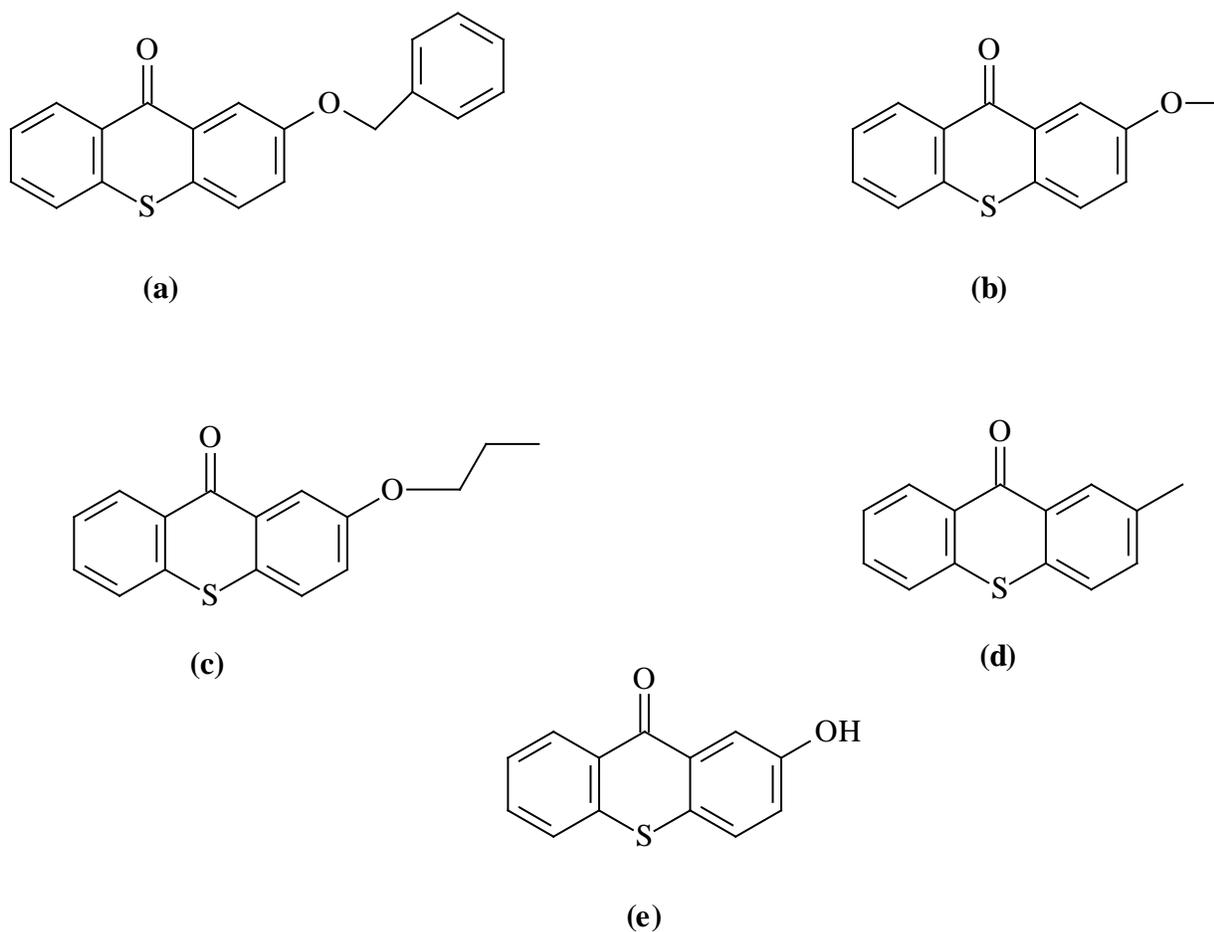


FIGURA 10: (a) 2-beczilóxitioxantona; (b) 2-metóxitioxantona; (c) 2-propóxitioxantona; (d) 2-metil-tioxantona; (e) 2-hidróxitioxantona.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- APARELHOS

Os experimentos de fotólise por pulso de laser em nanosegundos foram realizados utilizando um sistema Luzchem modelo mlfp 112 (FIGURA 11) empregando uma lâmpada de xenônio de cerâmica 175 W, um monocromador da CUI Laser Corporation Digikröm CM 110, uma fotomultiplicadora Hamamatsu, um osciloscópio Tektronix modelo TDS 2012 e todo o sistema é controlado por um PC, contendo software Labview da National Instruments. As amostras foram irradiadas com um laser Nd/YAG da Continuum, modelo Surelite II, utilizando o terceiro harmônico ($\lambda = 355\text{nm}$, pulso de 10 ns, $\sim 40\text{ mJ/pulso}$).

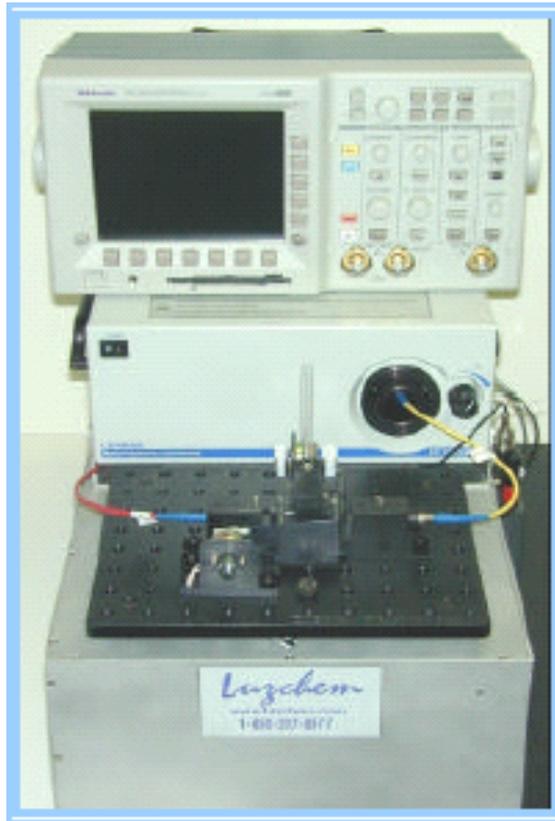


FIGURA 11: Sistema Luzchem modelo mlfp 112.

3.2- SOLVENTES E REAGENTES

Na TABELA 1, estão listados os solventes utilizados na preparação das soluções para as análises realizadas nesse trabalho.

TABELA 1: Algumas propriedades dos solventes utilizados

SOLVENTES	FÓRMULA	MM (g/mol)	GRAU	
			DE PUREZA	PROCEDÊNCIA
2-PROPANOL	(CH ₃)CHOH	60,19	99,9%	ALDRICH
ACETONITRILA	CHN	41,05	≥99,9%	ALDRICH
CICLOEXANO	C ₆ H ₁₂	84,16	≥99,7%	ALDRICH
ETANOL	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	≥99,5%	ALDRICH
HEXANO	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,18	≥97%	ALDRICH
METANOL	CH ₃ OH	32,04	≥99,9%	ALDRICH
TOLUENO	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	99,9%	ALDRICH

Na TABELA 2, estão listados os compostos utilizados na preparação das soluções para as análises realizadas nesse trabalho, bem como os reagentes utilizados na supressão das respectivas soluções.

TABELA 2: Algumas propriedades dos reagentes utilizados.

REAGENTES	FÓRMULA	MM (g/mol)	GRAU	
			DE PUREZA	PROCEDÊNCIA
b	C ₂₀ H ₁₄ O ₂ S	318,4	—	a
2-METÓXI TIOXANTONA	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ S	242,3	—	a
2-PROPÓXI TIOXANTONA	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S	270,36	—	a

GRAU

REAGENTES	FÓRMULA	MM (g/mol)	DE PUREZA	PROCEDÊNCIA
2-METIL TIOXANTONA	C ₁₄ H ₁₀ OS	226,3	—	<i>a</i>
1-HIDRÓXI TIOXANTONA	C ₁₃ H ₈ O ₂ S	228,27	—	<i>a</i>
2-PROPANOL	(CH ₃)CHOH	60,19	99,9%	ALDRICH
ETANOL	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	≥99,5%	ALDRICH
METANOL	CH ₃ OH	32,04	≥99,9%	ALDRICH
TOLUENO	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	99,9%	ALDRICH
TRANS-ESTILBENO	C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅	180,25	96%	ALDRICH
1-METIL- NAFTALENO	C ₁₀ H ₇ CH ₃	142,20	95%	ALDRICH
1,3-CICLOEXADIENO	C ₆ H ₈	80,13	97%	ALDRICH
DABCO	C ₆ H ₁₂ N ₂	112,17	95%	ALDRICH
TRIETILAMINA	(C ₂ H ₅) ₃ N	101,19	≥99%	ALDRICH
FENOL	C ₆ H ₅ OH	94,11	~99%	ALDRICH
<i>p</i> -CIANO-FENOL	NCC ₆ H ₄ OH	119,12	95%	ALDRICH
<i>m</i> -CIANO-FENOL	NCC ₆ H ₄ OH	119,12	99%	ALDRICH
<i>p</i> -CRESOL	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	108,14	≥98%	ALDRICH
<i>m</i> -CRESOL	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	108,14	99%	ALDRICH
<i>p</i> -NITRO-FENOL	O ₂ NC ₆ H ₄ OH	139,11	≥99%	ALDRICH
<i>m</i> -NITRO-FENOL	O ₂ NC ₆ H ₄ OH	139,11	98%	ALDRICH
<i>p</i> -METÓXI-FENOL	CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	124,14	99%	ALDRICH
<i>m</i> -METÓXI-FENOL	CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	124,14	96%	ALDRICH
<i>m</i> -FLÚOR-FENOL	FC ₆ H ₄ OH	112,10	98%	ALDRICH
<i>m</i> -CLORO-FENOL	ClC ₆ H ₄ OH	128,56	≥99%	ALDRICH
INDOL	C ₈ H ₇ N	117,15	≥99%	ALDRICH
1-HEXENO	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	84,16	≥99%	ALDRICH
CICLOEXENO	C ₆ H ₁₀	82,14	≥99,5%	ALDRICH
2,4,4-TRIMETIL- 2-PENTENO	(CH ₃) ₃ CCH=C(CH ₃)	112,21	99%	ALDRICH
1,4-CICLOEXADIENO	C ₆ H ₈	80,13	97%	ALDRICH

a: sintetizada pelo grupo do professor Dr. Catalina – Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madri – Espanha.

3.3- PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1- Síntese das Tioxantonas substituídas

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

3.3.2- Análises por fotólise por pulso de laser

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

Para as investigações do efeito do solvente nos $\lambda_{\text{máx}}$ do espectro de absorção T_1-T_n de 2-benciloxitioxantona (2BTX), 2-metoxitioxantona (2MeOTX), 2-hidroxitioxantona (2OHTX), 2-propoxitioxantona (2PrOTX) e 2-metiltioxantona (2MeTX) foram realizados experimentos com solução de 2BTX, 2MeOTX, 2OHTX, 2PrOTX e 2MeTX em hexano, cicloexano, tolueno, clorofórmio, acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol com concentrações distintas para as soluções de modo a resultar em uma solução com absorvância de 0,3 em 355nm, como mostra a TABELA 3:

TABELA 3: Concentrações de 2BTX, 2MeOTX, 2OHTX, 2PrOTX e 2MeTX em diversos solventes

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

Já para as reações de supressão foram preparadas soluções de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, somente em acetonitrila, mantendo a mesma concentração do experimento anterior nesse solvente (vide TABELA 3). As soluções das substâncias utilizadas como supressores, em concentrações variadas, também foram preparadas tendo a acetonitrila como solvente, para que não houvesse alteração no meio reacional durante as injeções das soluções de supressores.

Em todos os experimentos utilizou-se uma célula de quartzo estática 10x10 mm² contendo 3mL de solução de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX desaerada por 30 minutos com argônio. Após a desaeração, a célula foi vedada com septo na qual pequenas alíquotas das soluções dos diferentes supressores foram sendo adicionadas gradativamente com uma seringa de microlitros até que a curva de decaimento do triplete fosse totalmente suprimida. As substâncias utilizadas como supressores e suas respectivas variações de concentrações encontram-se listadas na TABELA 4.

TABELA 4: Concentrações de supressores para reações com 2BTX em acetonitrila

SUPRESSOR	Variação de [] (mol.L-1)			
	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
TRANS-ESTILBENO	0 – 1,69 x 10 ⁻⁴			
1-METIL-NAFTALENO	0 – 2,20 x 10 ⁻⁴			
1,3-CICLOEXADIENO	0 – 1,61 x 10 ⁻⁴			
DABCO	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 1,82 x 10 ⁻⁴
TRIETILAMINA	0 – 1,66 x 10 ⁻⁴			
FENOL	0 – 1,41 x 10 ⁻⁴	0 – 1,75 x 10 ⁻⁴	0 – 2,25 x 10 ⁻⁴	0 – 1,05 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -CIANO-FENOL	0 – 3,33 x 10 ⁻⁴	0 – 1,07 x 10 ⁻⁴	0 – 1,96 x 10 ⁻⁴	0 – 3,20 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -CIANO-FENOL	—	0 – 1,17 x 10 ⁻⁴	0 – 1,72 x 10 ⁻⁴	0 – 2,34 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -CRESOL	0 – 1,81 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴	0 – 4,54 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -CRESOL	0 – 1,76 x 10 ⁻⁴	0 – 1,44 x 10 ⁻⁴	0 – 2,90 x 10 ⁻⁴	0 – 8,94 x 10 ⁻⁵
<i>p</i> -NITRO-FENOL	—	0 – 1,92 x 10 ⁻⁴	0 – 3,07 x 10 ⁻⁴	0 – 2,88 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -NITRO-FENOL	—	0 – 1,64 x 10 ⁻⁴	0 – 2,70 x 10 ⁻⁴	0 – 1,64 x 10 ⁻⁴
<i>p</i> -METÓXI-FENOL	0 – 1,65 x 10 ⁻⁴	0 – 6,45 x 10 ⁻⁵	0 – 4,20 x 10 ⁻⁴	0 – 1,94 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -METÓXI-FENOL	0 – 8,27 x 10 ⁻⁵	0 – 8,27 x 10 ⁻⁵	0 – 2,99 x 10 ⁻⁴	0 – 1,65 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -FLÚOR-FENOL	—	0 – 3,65 x 10 ⁻⁴	0 – 1,68 x 10 ⁻⁴	0 – 2,92 x 10 ⁻⁴
<i>m</i> -CLORO-FENOL	0 – 1,20 x 10 ⁻⁴	0 – 3,14 x 10 ⁻⁴	0 – 2,88 x 10 ⁻⁴	0 – 1,25 x 10 ⁻⁴
INDOL	0 – 1,54 x 10 ⁻⁴	0 – 2,33 x 10 ⁻⁴	0 – 3,14 x 10 ⁻⁴	0 – 2,37 x 10 ⁻⁴
METANOL	0 – 3,78	0 – 4,11	0 – 3,78	0 – 3,78
ETANOL	0 – 1,14 x 10 ⁻¹	0 – 2,86	0 – 2,63	0 – 2,63
2-PROPANOL	0 – 2,86	0 – 4,33	0 – 1,99	0 – 1,99
TOLUENO	0 – 1,04	0 – 1,11	0 – 1,60	0 – 1,74
1-HEXENO	0 – 1,44 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴	0 – 1,84 x 10 ⁻⁴
CICLOEXENO	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴	0 – 1,78 x 10 ⁻⁴	0 – 2,27 x 10 ⁻⁴
2,4,4-TRIMETIL-2-PENTENO	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,97 x 10 ⁻⁴	0 – 1,54 x 10 ⁻⁴
1,4-CICLOEXADIENO	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴	0 – 1,06 x 10 ⁻⁴	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴	0 – 2,41 x 10 ⁻⁴
2RTX	0 – 5,22 x 10 ⁻⁴	0 – 1,24 x 10 ⁻⁴	0 – 3,74 x 10 ⁻⁴	0 – 1,70 x 10 ⁻⁴

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para todos os solventes utilizados - hexano, cicloexano, tolueno, clorofórmio, acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol - obteve-se um espectro de absorção $T_1 - T_n$, no qual os transientes gerados foram caracterizados como sendo correspondentes ao estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, visto que estes foram suprimidos nas reações de supressão do estado excitado triplete frente a receptores de energia, doadores de hidrogênio e doadores de elétron. Os resultados destas reações serão apresentados mais adiante. Para 2OHTX não foi registrada a presença de bandas de absorção no espectro $T_1 - T_n$ nos três solventes em que foram realizados os experimentos - acetonitrila, metanol e tolueno - (FIGURA 12), o que nos sugere que haja um grande aumento do pKa do fenol no estado triplete fazendo com que a perda do próton seja mais eficiente do que qualquer outro processo. Vale ressaltar que, em seu trabalho de conclusão de doutorado, a Dra. Giovana Chimello Ferreira obteve o espectro de absorção triplete-triplete para 2-hidroxitioxantona em acetato de etila, porém não observou o mesmo quando o solvente utilizado para a preparação da solução foi álcool etílico (FERREIRA, 2006).

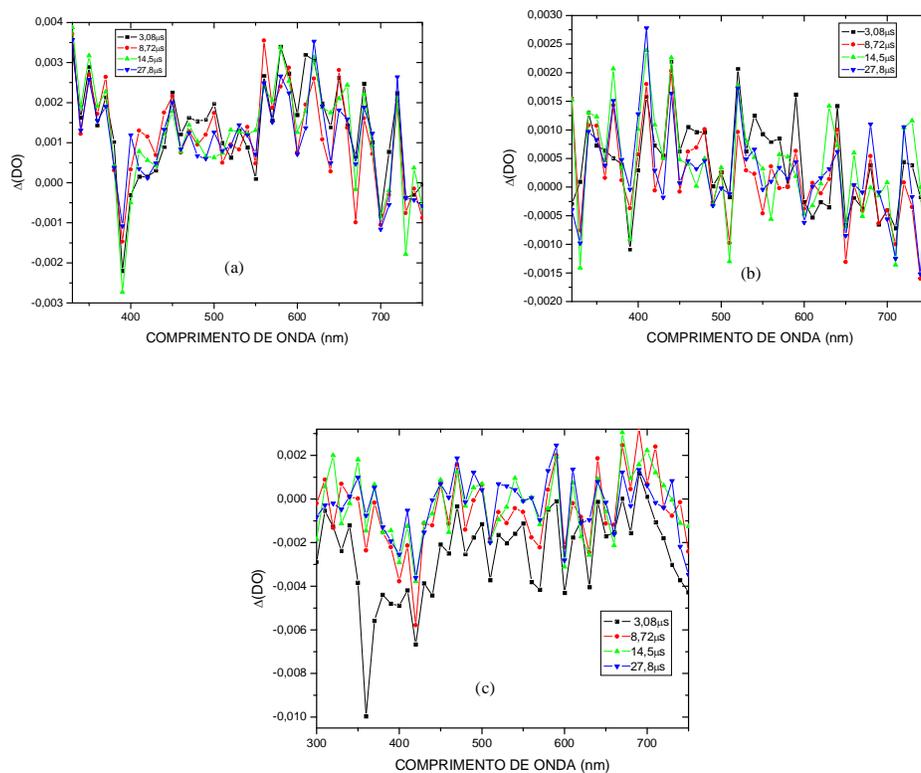


FIGURA 12: Espectro de absorção $T_1 - T_n$ gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em: (a) acetonitrila; (b) metanol; (c) tolueno.

Nos espectros de absorção $T_1 - T_n$ do transiente gerado após a excitação por laser das soluções desaeradas de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em hexano, cicloexano, tolueno, clorofórmio, acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol, observou-se que 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX apresentam comportamento similar a TX (RODRIGUES *et. al*, **2010**), frente a variação da polaridade do meio, como mostra a TABELA 5.

TABELA 5: Comparação do efeito de solvente sobre a fotofísica do estado T₁ de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX, 2MeTX e TX:

SOLVENTE	DS	$\lambda_{\text{máx}} \text{ T}_1\text{-T}_n \text{ (nm)}$				
		2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX	TX*
HEXANO	1,89	323, 444 e 652	325, 440 e 650	314, 429 e 648	321, 430 e 653	410 e 630
CICLOEXANO	2,015	329, 450 e 658	339, 465 e 659	314, 455 e 648	343, 434, 504 e 664	410, 580 e 630
TOLUENO		326, 446 e 655	327, 457 e 658	315, 444 e 649	324, 434, 514 e 660	---
ACN	38,8	309 e 621	309 e 619	311 e 620	307 e 630	610
METANOL	33,62	317, 439 e 596	307, 422, 448 e 590	310 e 590	311, 433 e 604	583
ETANOL	24,30	319, 440 e 601	318, 434 e 599	309 e 596	311, 433 e 609	590
2-PROPANOL	18,3	320, 441 e 604	310, 436 e 609	309 e 600	309, 431 e 618	410, 570 e 608

*(RODRIGUES, 2005)

Na TABELA 5, estão relacionadas as bandas de absorção dos espectros $T_1 - T_n$, na qual os comprimentos de onda destacados em negrito, na região de 588–661 nm, referem-se a principal banda de transição do espectro. É possível observar que, assim como a TX, 2BTX; 2MeOTX; 2PrOTX e 2MeTX também sofrem um deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) no comprimento de onda máximo da principal banda de absorção do espectro $T_1 - T_n$, de acordo com o aumento da polaridade do meio FIGURA 13.

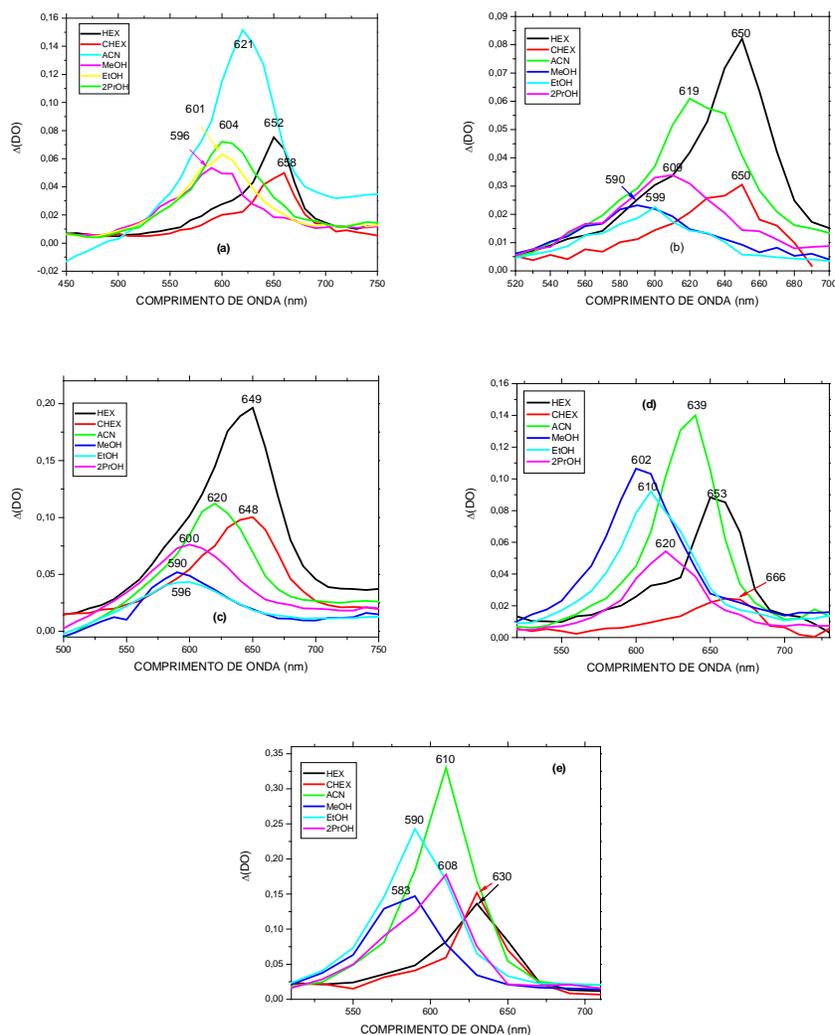


FIGURA 13: Bandas da região de 600nm dos Espectros de absorção $T_1 - T_n$ gerados pela excitação ($\lambda = 355$ nm) em diversos solventes: (a) 2BTX; (b) 2MeOTX; (c) 2PrOTX; (d) 2MeTX; (e) TX*.

*(RODRIGUES *et. al*, 2010).

Esse efeito parece estar associado, principalmente, ao efeito da constante dielétrica do solvente; em que o solvente que possui a maior constante dielétrica proporciona um maior deslocamento na banda de absorção. Porém, quando há a possibilidade de formação de ponte de hidrogênio pelo solvente esse efeito é ainda mais acentuado, como pode ser observado comparando-se os valores do comprimento de onda máximo para a banda principal do espectro $T_1 - T_n$ obtido em acetonitrila, metanol, etanol e 2-propanol.

Em consequência das observações acima, poder-se-ia dizer que, em solvente polar, o estado excitado tripleto de energia mais baixa deve ter caráter $\pi\pi^*$, sendo estabilizado nesse meio. Isto acarreta um aumento da energia de transição $T_1 - T_n$, o que justificaria o deslocamento observado, já que solventes polares tendem a estabilizar mais os estados $\pi\pi^*$, principalmente se o solvente for prótico, devido à formação de ponte de hidrogênio (DALTON & MONTGOMERY, 1974).

As bandas em destaque em *itálico*, na região de 419-469 nm, são atribuídas ao radical cetila, formado a partir da abstração de hidrogênio do solvente pelo transiente formado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX. Observa-se, também, que para solventes passíveis de doarem hidrogênio, assim como para TX (RODRIGUES, 2005), há um alargamento da região desta banda (FIGURAS 14 a 17), exceto para o 2PrOTX que, em presença de solventes polares doadores de hidrogênio, apresenta um vale que vai de 375-500nm, aproximadamente (FIGURA18).

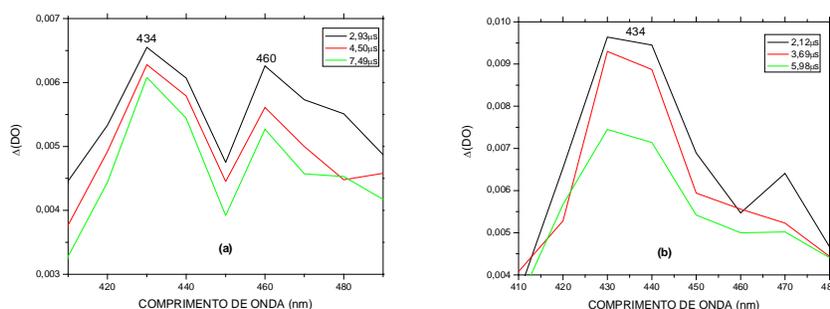


FIGURA 14: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção $T_1 - T_n$ gerados pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX: (a) cicloexano; (b) tolueno.

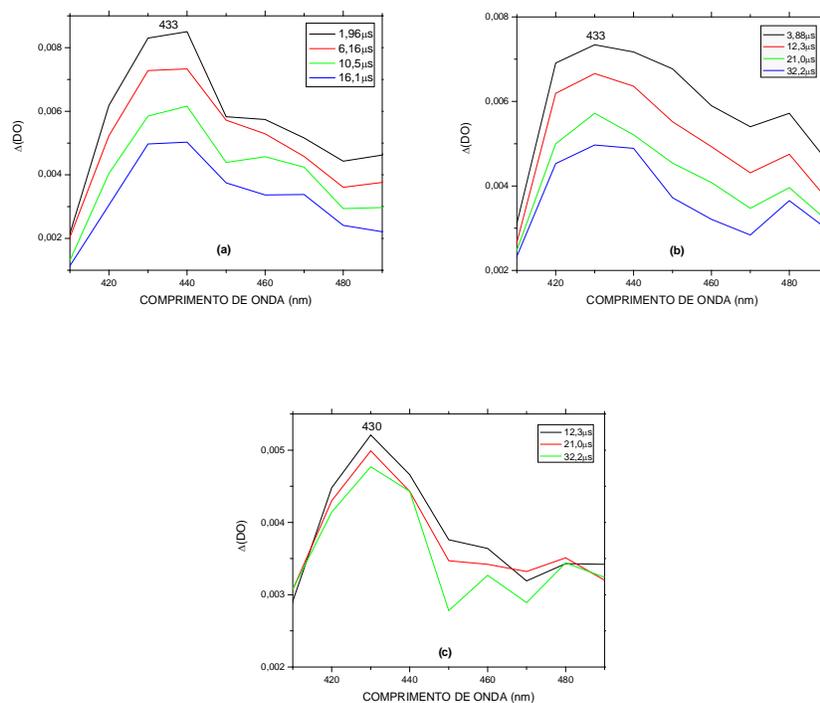


FIGURA 15: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de 2MeTX: (a) metanol; (b) etanol; (c) 2-propanol.

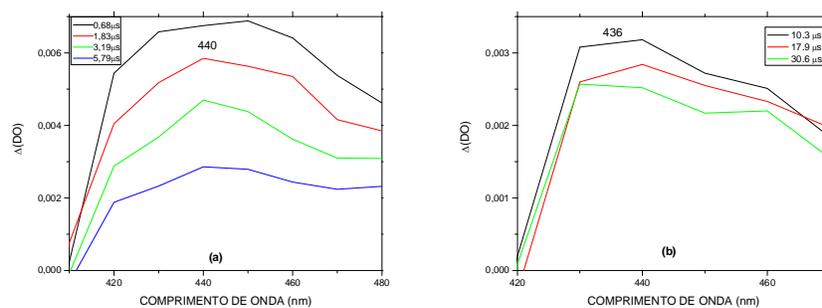


FIGURA 16: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de 2MeOTX: (a) hexano; (b) 2-propanol.

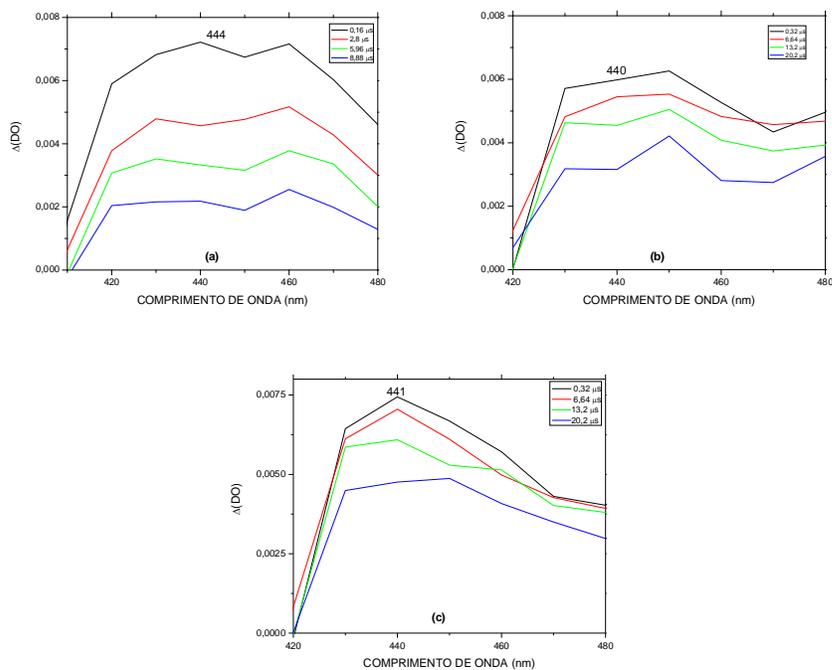


FIGURA 17: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de 2BTX: (a) hexano; (b) etanol; (c) 2-propanol.

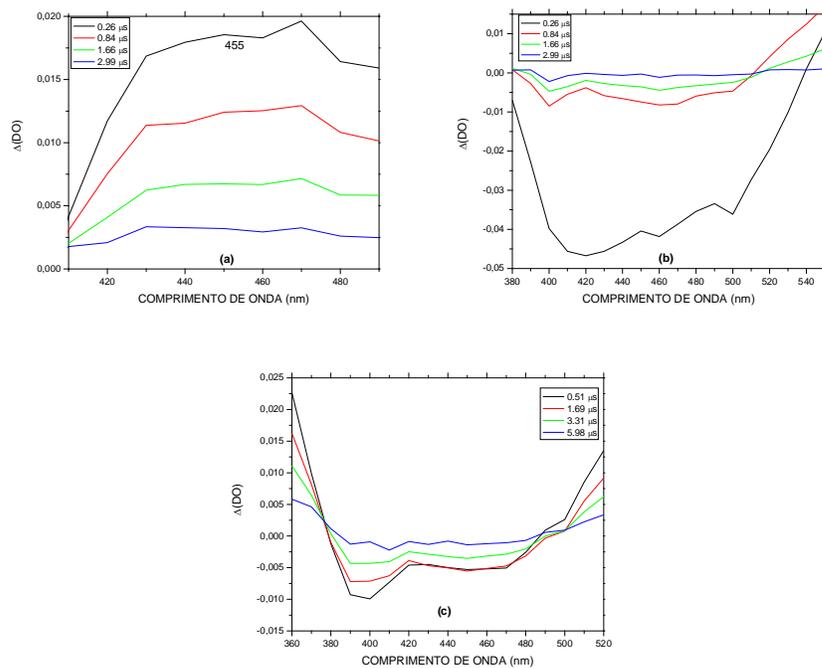


FIGURA 18: Bandas da região de 400nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de 2PrOTX: (a) cicloexano; (b) metanol; (c) 2-propanol.

Já as bandas na região de 300-340nm são atribuídas a uma sobreposição das bandas de absorção atribuídas ao estado triplete excitado e os radical formado, produto da reação de abstração de hidrogenio que ocorre entre o estado excitado triplete das tioxantonas e os solventes doadores de hidrogênio (FERREIRA *et al.*, 2006). Como em solventes que não possuem hidrogênio passível de abstração, como a acetonitrila, por exemplo, não há formação de radicais, esta região consistirá, praticamente, do transiente formado pela excitação do composto em questão (2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX); e, para os solventes que possuem hidrogênio passível de abstração, esta região será a soma da absorção do triplete e do radical formado, o que justifica um aumento na intensidade da banda nesta região quando os espectros são realizados em solventes que possuem hidrogênio que possa ser abstraído.

É possível observar também, em alguns dos espectros realizados em solventes doadores de hidrogênio, que nesta região (300-340nm) ocorre um deslocamento da banda para um comprimento de onda maior nas diferentes janelas de tempo em que os espectros foram obtidos, mostrando que, nesses casos o estado excitado triplete do transiente formado após a excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de solução de cada tioxantona substituída – 1ª janela de tempo após o pulso de laser – possui o $\lambda_{\text{máx.}}$ num comprimento pulso de laser. Sendo esse deslocamento mais acentuado para a 2BTX no espectro realizado em cicloexano, no qual o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de absorção se desloca de 330nm (40ns após o pulso de laser) para 350nm (a partir de 1120ns após o pulso de laser) – FIGURA 19.

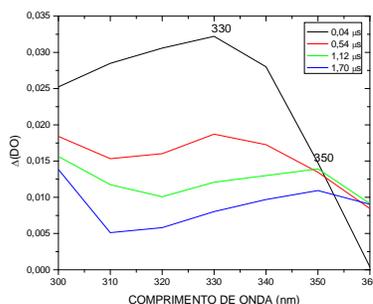


FIGURA 19: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de 2BTX em cicloexano.

Já para 2MeOTX observamos que esse deslocamento é mais acentuado nos espectros de realizados em cicloexano e tolueno, em que ocorre, respectivamente, o deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de absorção de 340nm (180ns após o pulso de laser) para 360nm (a partir de 530ns após o pulso de laser) e de 329 (1580ns após o pulso de laser) para 359nm (a partir de 8680ns após o pulso de laser)– FIGURA 20.

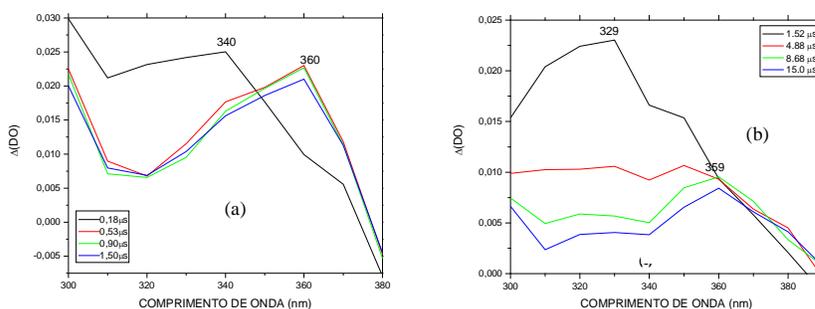


FIGURA 20: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1 – T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de 2MeOTX: (a) cicloexano; (b) tolueno.

Para 2PrOTX esse deslocamento é mais sutil do que para os outros compostos, mas ainda assim é possível observá-lo em cicloexano, nos quais o deslocamento ocorre de 320nm (260ns após o pulso de laser) para 345nm (1660ns após o pulso de laser); e para 2MeTX, observamos esse deslocamento sendo mais acentuado nos espectros de absorção feitos em hexano, cicloexano, nos quais o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de absorção desloca, respectivamente, de 330nm (720ns após o pulso de laser) para 350nm (a partir de 2180ns após o pulso de laser); e de 340nm (720ns após o pulso de laser) para 350nm (a partir de 2930ns após o pulso de laser) – FIGURA 21, além destes é possível observar o deslocamento em tolueno, no qual o deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de absorção vai de 320nm (720ns após o pulso de laser) para 365nm (a partir de 2120ns após o pulso de laser) e, também, em etanol e 2-propanol, nos quais o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda de absorção desloca de 310nm (3880ns após o pulso de laser) para 355nm (32200ns após o pulso de

laser) em 2-propanol e de 310nm (1230ns após o pulso de laser) para 350nm (32200ns após o pulso de laser) em etanol – FIGURA 22.

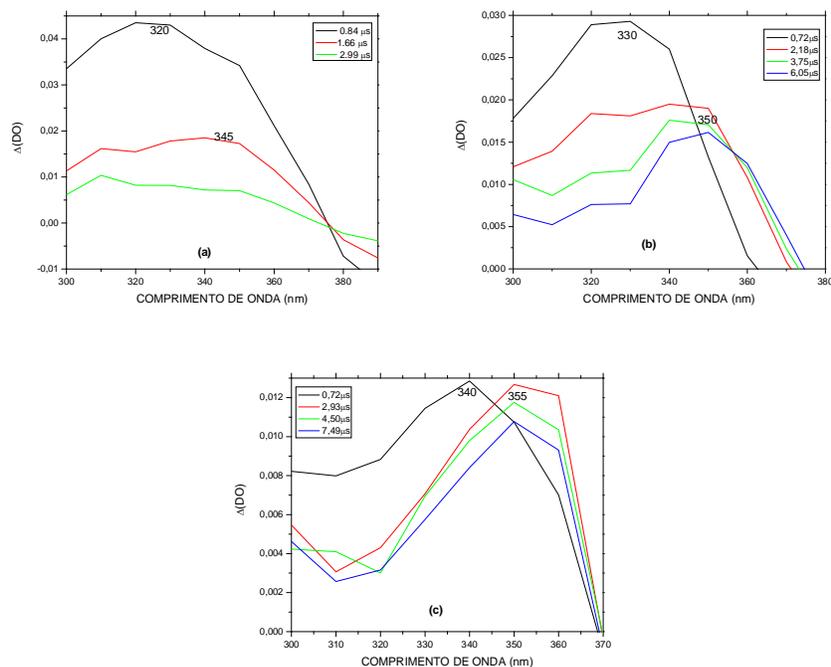


FIGURA 21: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T_1 – T_n gerados pela excitação ($\lambda=355$ nm) de: (a) 2PrOTX em cicloexano; (b) 2MeTX em hexano; (c) 2MeTX em cicloexano.

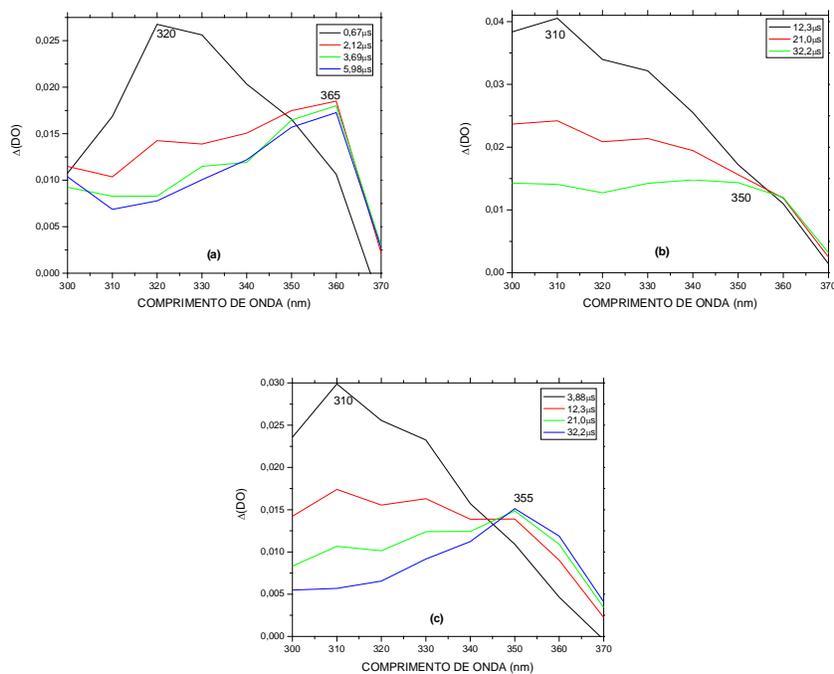


FIGURA 22: Bandas da região de 300nm dos Espectros de absorção T₁-T_n gerados pela excitação ($\lambda=355\text{nm}$) de: (a) 2PrOTX em cicloexano; (b) 2MeTX em hexano; (c) 2MeTX em cicloexano.

A análise destas duas regiões dos espectros de absorção T₁ – T_n (300-320nm e 400-470nm) nos mostra que resultados obtidos nesse trabalho são condizentes com os dados relatados na literatura (FERREIRA *et al.*, 2006) confirmando assim, que, possivelmente, o estado excitado tripleto de energia mais baixa apresenta um caráter $n\pi^*$ em solventes doadores de hidrogênio.

A divergência entre as análises para as bandas da principal região (entre 558-661) e as das demais regiões (300-340 e 419-469) dos espectros obtidos, principalmente para os solventes polares próticos, nos indica que a configuração do estado excitado de energia mais baixa para tioxantona e tioxantonas substituídas não possui um caráter específico como nos mostram trabalhos anteriores a este, realizados com tioxantona (HAMMOND & VALENTINE, 1972; PILOT *et al.*, 1984), mostrando, assim, haver o indício de uma maior mistura dos estados excitados, devido à sua proximidade, resultando em uma mistura de configuração $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$, sendo que para os solventes polares próticos há uma predominância da configuração $n\pi^*$, ou seja, provavelmente haja uma inversão de configuração.

Os transientes gerados após a excitação dos derivados de tioxantona ($\lambda=355\text{nm}$) decaem com uma cinética de 1^a ordem (processo unimolecular) quando em solventes apolares, utilizados nesse trabalho, e, em solventes polares, eles apresentam uma cinética de 1^a ordem em seu decaimento, porém, com forte contribuição de uma cinética de 2^a ordem (processo bimolecular). Esta contribuição do decaimento de 2^a ordem em cetonas aromáticas tripletes está normalmente associada a processos de desativação por aniquilação tripleto-triplete (TAKAIZUMI *et. al.*, 2009) FIGURAS 23 a 30.

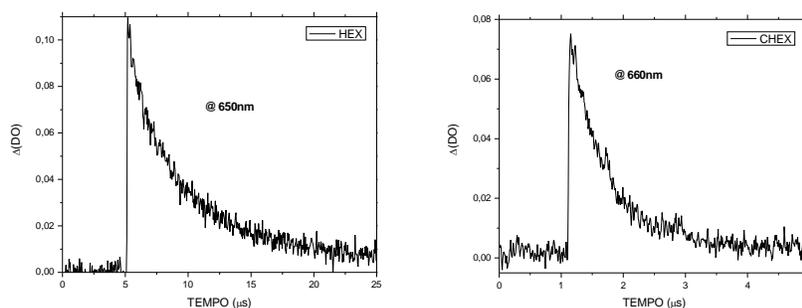


FIGURA 23: Curva de decaimento para 2BTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.

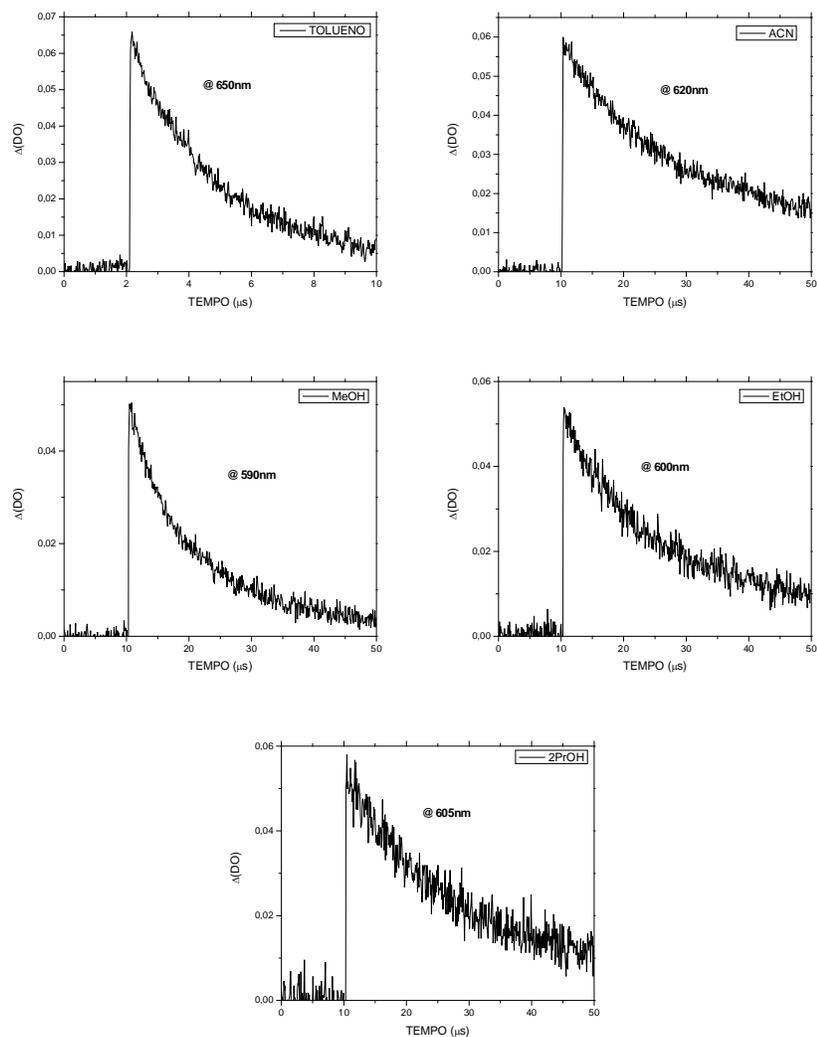


FIGURA 24: Curva de decaimento para 2BTX em tolueno, monitorada em 650nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 605nm.

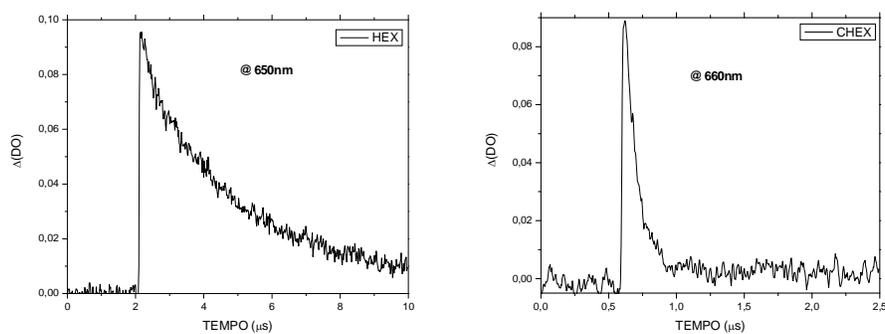


FIGURA 25: Curva de decaimento para 2MeOTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.

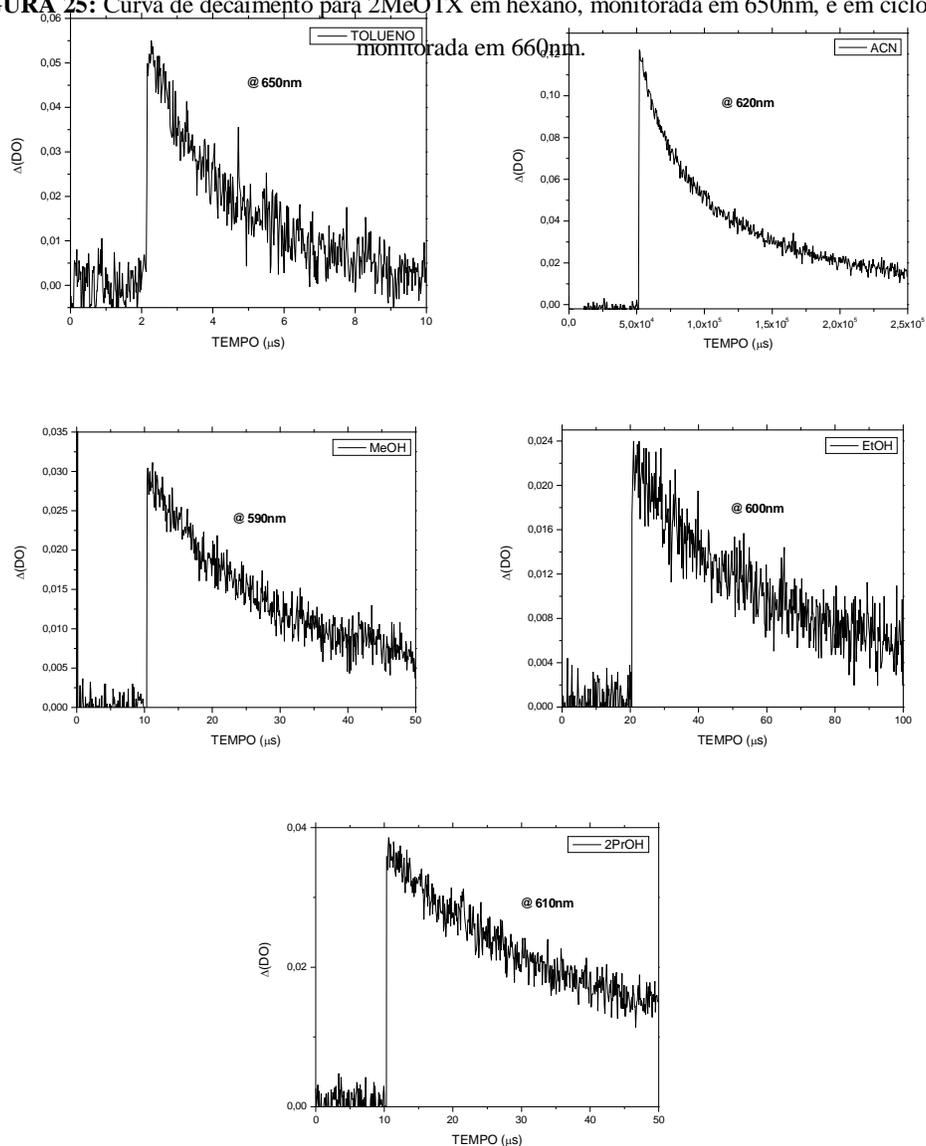


FIGURA 26: Curva de decaimento para 2MeOTX em tolueno, monitorada em 650nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 610nm.

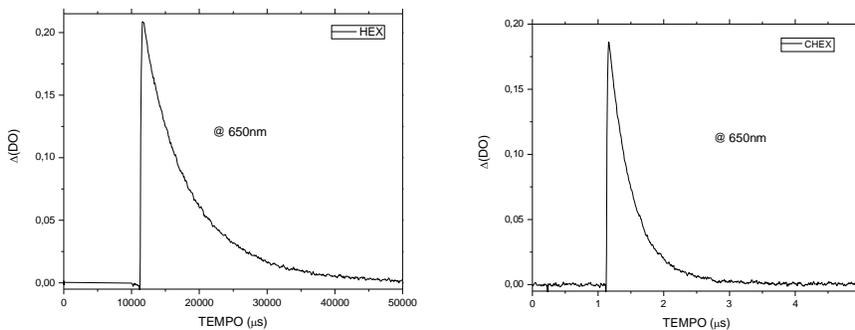


FIGURA 27: Curva de decaimento para 2PrOTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 650nm.

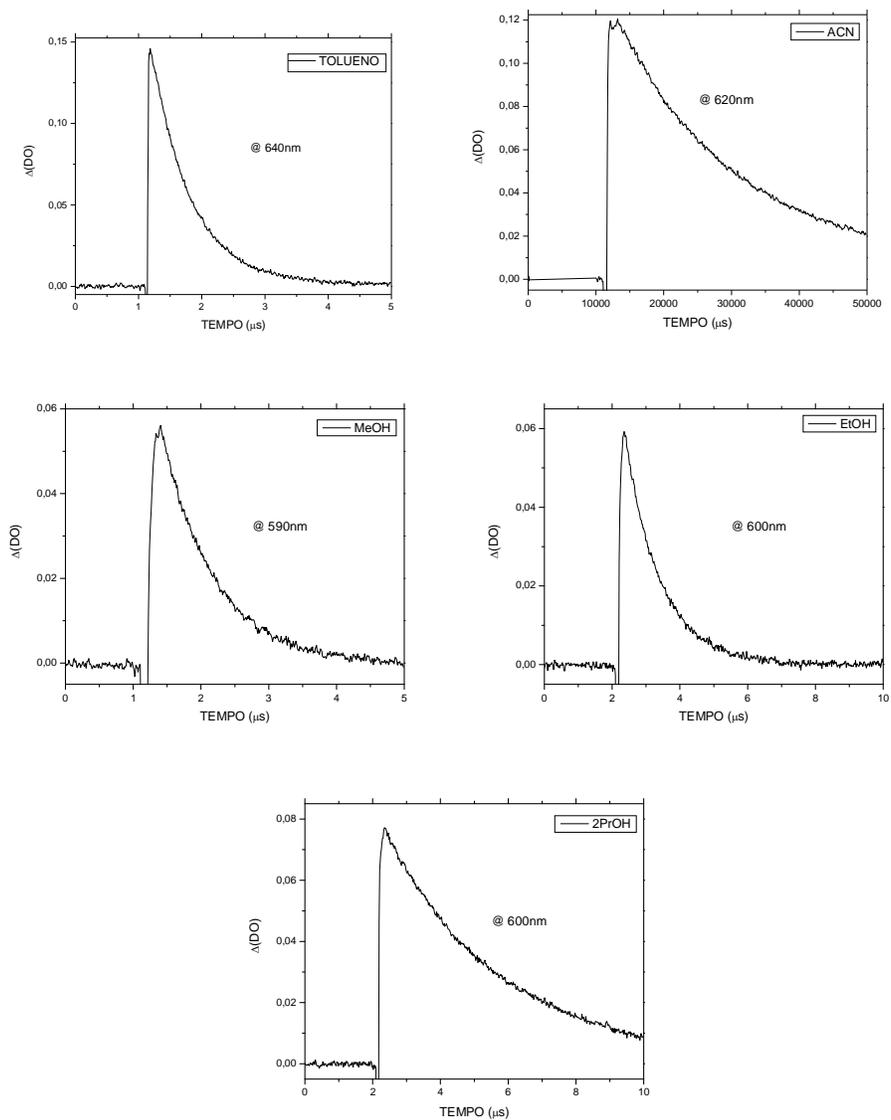


FIGURA 28: Curva de decaimento para 2PrOTX em tolueno, monitorada em 640nm; em acetonitrila, monitorada em 620nm; em metanol, monitorada em 590nm; em etanol, monitorada em 600nm; e em 2-propanol monitorada em 600nm.

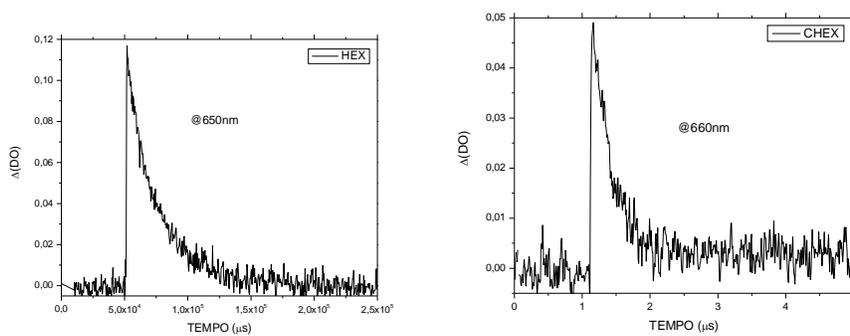


FIGURA 29: Curva de decaimento para 2MeTX em hexano, monitorada em 650nm, e em cicloexano monitorada em 660nm.

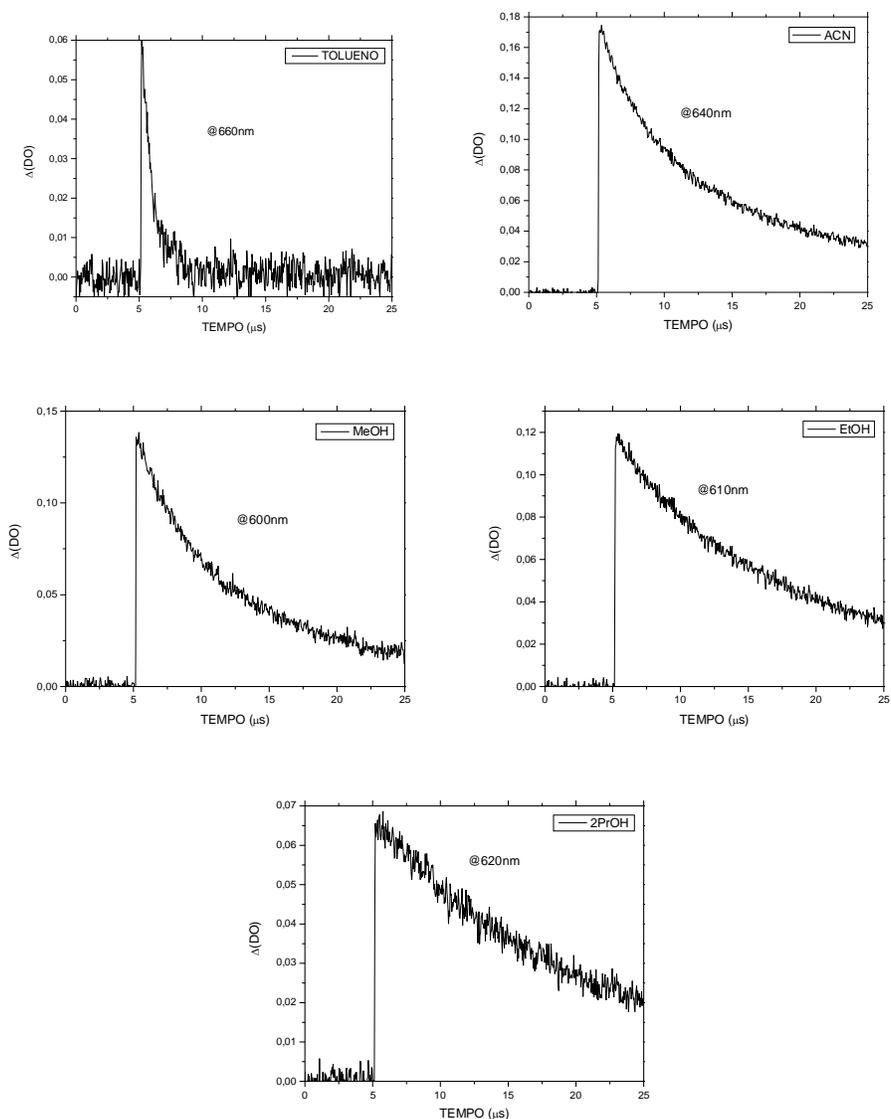


FIGURA 30: Curva de decaimento para 2MeTX em tolueno, monitorada em 660nm; em acetonitrila, monitorada em 640nm; em metanol, monitorada em 600nm; em etanol, monitorada em 610nm; e em 2-propanol monitorada em 620nm.

As constantes de velocidade de supressão foram obtidas a partir da análise dos gráficos de Stern-Volmer para a cinética das reações químicas. Nesta análise, a constante de velocidade medida experimentalmente (k_{obs}) é relacionada com a constante de velocidade de supressão segundo a equação de Stern-Volmer - EQUAÇÃO 7 - (MUROV *et. al*, 1993).

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

EQUAÇÃO 7

Na qual:

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

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

$[Q]$ é a concentração do supressor.

Como o valor de k_{obs} é medido diretamente pela técnica de fotólise por pulso de laser, e a concentração do supressor $[Q]$ é conhecida, através da equação de Stern-Volmer é possível determinar, então, a constante de velocidade de decaimento na ausência de supressor k_0 e a constante de velocidade de supressão k_q para os diversos supressores usados. Na EQUAÇÃO 7, a constante de velocidade de decaimento na ausência de supressor é o coeficiente linear, obtido quando a concentração de supressor for igual a zero, e a constante de velocidade de supressão é o coeficiente angular do gráfico k_{obs} versus $[Q]$.

A constante de velocidade de decaimento observada para o estado excitado triplete de carbonilas muitas vezes é dependente da concentração do substrato, refletindo um processo de auto-supressão triplete, um fenômeno que foi estudado por diversos autores (SCAIANO, 1980).

As constantes para auto-supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX foram obtidas a partir de um gráfico de Stern-Volmer sendo utilizada como supressor

uma solução da própria substância. A FIGURA 31 ilustra os gráficos de Stern-Volmer para auto-supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, em que foi possível determinar os valores da constante de velocidade de supressão pela a equação da reta e o tempo de vida para o estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX a partir do intercepto desse gráfico no qual a concentração da cetona é igual a zero ($x=0$), isto é, o tempo de vida no qual nenhum processo de auto-supressão está ocorrendo.

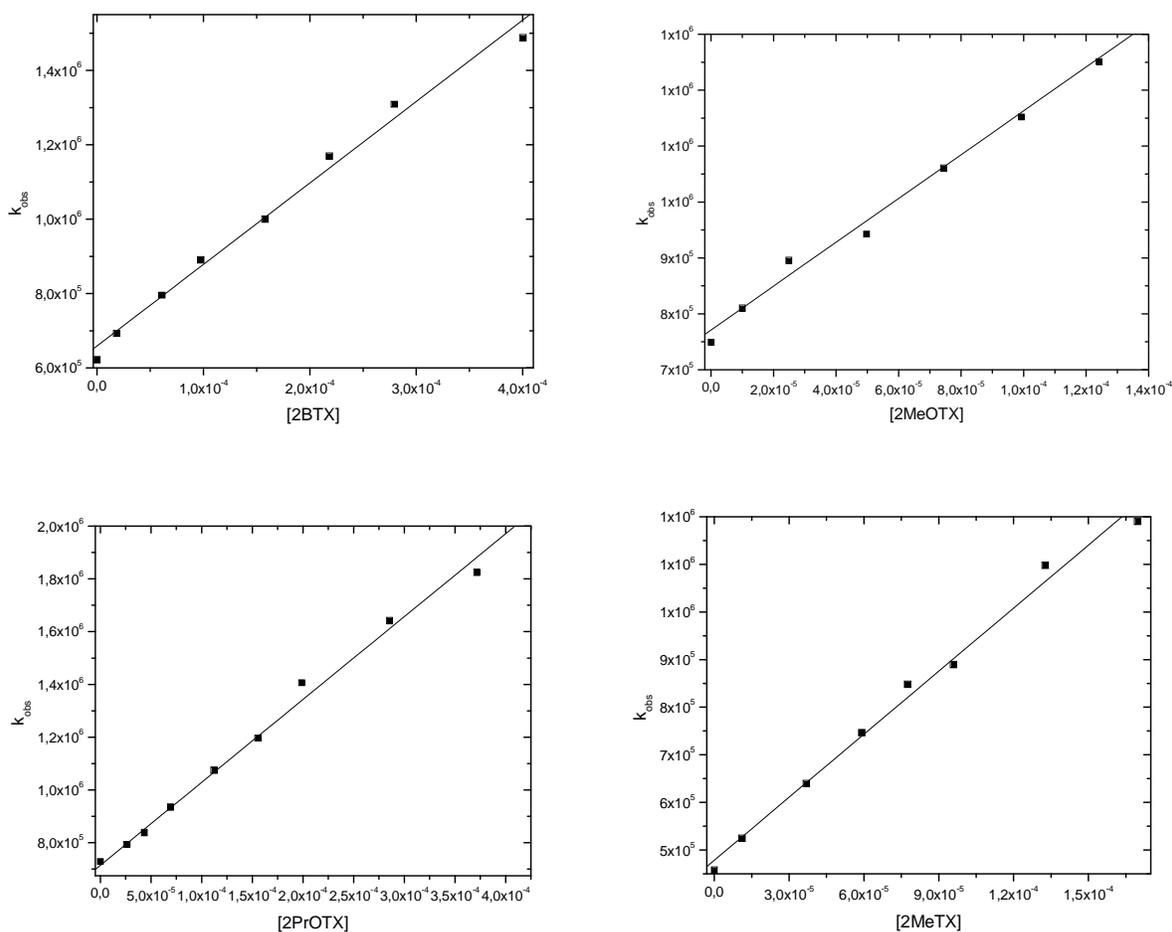


FIGURA 31: Gráficos de Stern Volmer para a auto-supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em acetonitrila.

O valor da constante de velocidade de auto-supressão bem como o tempo de vida do triplete de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX estão descritos na TABELA 6.

TABELA 6: Valores para as constantes de auto-supressão e tempo de vida de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em acetonitrila:

2RTX	k_q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	τ_T (μs)
TX*	$(5,0 \pm 0,1) \times 10^{10}$	1,8
2BTX	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^9$	1,5
2MeOTX	$(5,6 \pm 0,3) \times 10^9$	1,3
2PrOTX	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^9$	1,4
2MeTX	$(4,4 \pm 0,2) \times 10^9$	2,1

*(RODRIGUES *et. al*, 2010)

Para a TX o controle da velocidade de reação de auto-supressão é difusional, visto que a constante de velocidade obtida para sua auto-supressão é um valor na mesma ordem de grandeza que a constante de velocidade de difusão do meio utilizado, acetonitrila $\sim 1,0 \times 10^{10}$ L.mol.s⁻¹, (MUROV *et. al*, 1993). Para os derivados de TX obteve-se valores para as constantes de velocidade para a reação de auto-supressão

numa ordem de grandeza 10 vezes menor do que para a TX, indicando que, possivelmente, os substituintes utilizados diminuíam o grau de solvatação das moléculas quando comparada com a TX e, por isso, haja uma diminuição na mobilidade das moléculas de derivados de TX no meio. Ainda assim, os valores obtidos para os derivados de TX são altos quando comparados com outras moléculas, como por exemplo, a S,S-dioxidotioxantona que possui uma constante de velocidade de auto-supressão cerca de 20 vezes mais lenta que a 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX – $4,97 \times 10^7 \text{ L.mol.s}^{-1}$ – (da SILVA, 2006).

Através da análise do decaimento do transiente de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, gerado por excitação com laser a 355 nm, em acetonitrila, monitorado a 620, 620, 620 e 630nm, respectivamente, obteve-se os valores das constantes de velocidade de supressão para todos os supressores utilizados. Os gráficos das constantes de velocidade de pseudo 1ª ordem (k_{obs}) versus a concentração de supressor foram lineares e as constantes de supressão foram obtidas a partir da inclinação das retas, novamente empregando a equação de Stern-Volmer (EQUAÇÃO 7).

Os supressores utilizados nas reações com 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX são compostos nos quais o processo de supressão ocorre por:

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

Nas reações que ocorrem por transferência de energia foram utilizadas como supressores do estado excitado triplete substâncias que são sensibilizadas ao estado triplete por absorção da energia de uma espécie que já se encontra no estado excitado triplete. Para que isto ocorra, a energia do supressor deve apresentar um valor inferior (ET) à energia triplete do sensibilizador, uma vez que a eficiência do processo de transferência de energia exige que o processo seja exotérmico (TURRO, 1991). A TABELA 7 apresenta os valores para as constantes de velocidade de supressão obtidos para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX e empregando como supressores 1-metilnaftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno (FIGURAS 32 a 35).

TABELA 7: Valores para as constantes de supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por transferência de energia, em acetonitrila:

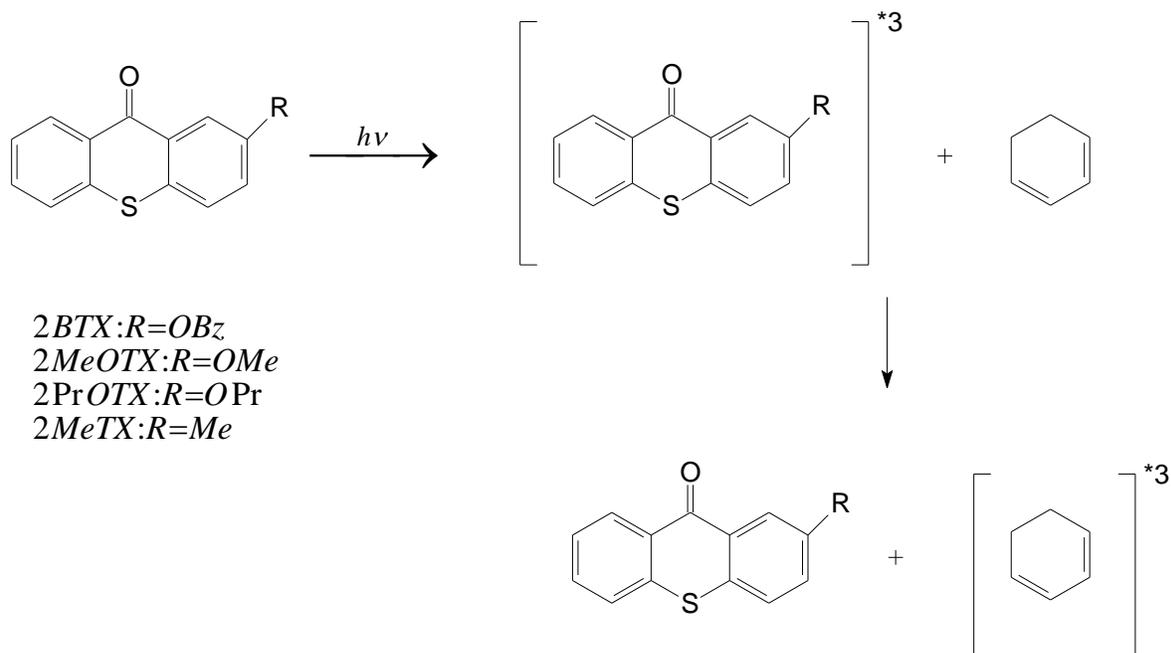
SUPRESSOR	k_q (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)				
	TX*	2BTX	2MeOTX	2PrOTX	2MeTX
1-metil-naftaleno	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{10}$	$(3,3 \pm 0,06) \times 10^9$	$(2,6 \pm 0,06) \times 10^9$	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^9$	$(1,6 \pm 0,01) \times 10^{10}$
1,3-cicloexadieno	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{10}$	$(1,1 \pm 0,02) \times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

*(RODRIGUES *et. al*, **2010**)

Os valores da constante de velocidade para a supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente aos aceptores de energia descritos na TABELA acima todos com controle difusional, nos mostram que a energia triplete de TX é superior a 61 kcal.mol⁻¹ (RODRIGUES *et. al*, **2010**), visto que a energia triplete dos compostos utilizados variam de 49,3 kcal.mol⁻¹ (E_{Tl} -estilbeno) (MUROV *et. al*, **1993**) a 61 kcal.mol⁻¹ (E_{T1} -metil-naftaleno) (MUROV *et. al*, **1993**), uma vez que para o solvente utilizado nestas análises (acetonitrila) a constante de velocidade de difusão é igual a $1,0 \times 10^{10}$ L.mol⁻¹.s⁻¹ (MUROV *et. al*, **1993**). O mesmo também é observado para 2MeTX, que apresentou todas as constantes de supressão por transferência de energia com valores superiores à $1,0 \times 10^{10}$; porém, quando compara-se os valores da constante para supressão de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX por 1-metil-naftaleno com a constante de difusão da acetonitrila, observa-se que a constante de velocidade de difusão da acetonitrila é 10 mais rápida do que a constante de supressão para a reação de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX com 1-metil-naftaleno, mostrando que a reação com 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX não é controlada

por difusão, o que indica que a energia triplete de 2BTX, 2MeOTX e 2PrOTX seja maior que 53 kcal.mol^{-1} ($E_{T1,3\text{-cicloexadieno}}$) (MUROV *et. al*, **1993**), porém abaixo de 61 kcal.mol^{-1} ($E_{T1\text{-metil-naftaleno}}$) (MUROV *et. al*, **1993**), e que para os substituintes benzilóxi, metóxi e propóxi na posição 2, haja uma diminuição na energia triplete do transiente formado após a excitação da molécula, quando comparados com a TX.

Provavelmente a transferência de energia se dê por colisão entre as moléculas excitadas de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX com as moléculas dos supressores no estado fundamental, uma proposta mecanística da transferência de energia de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX para 1,3-cicloexadieno, baseada nos modelos propostos para esse tipo de reação (TURRO, **1991**), é apresentada no esquema 15, o mesmo raciocínio segue para os demais supressores utilizados.



ESQUEMA 15: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por 1,3-cicloexadieno (conforme TURRO, **1991**).

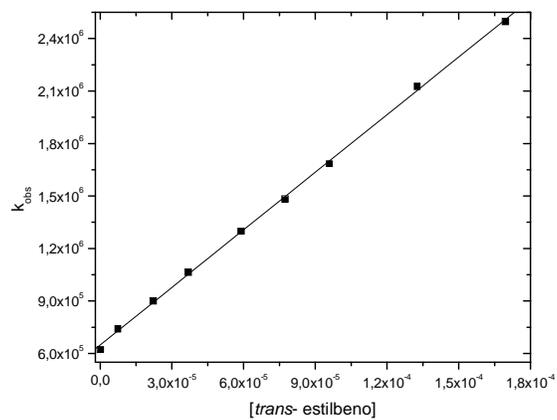
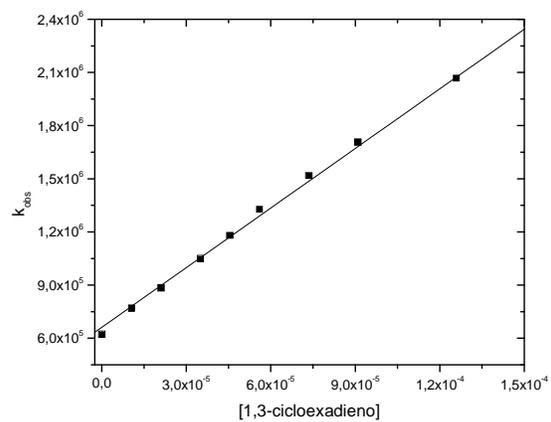
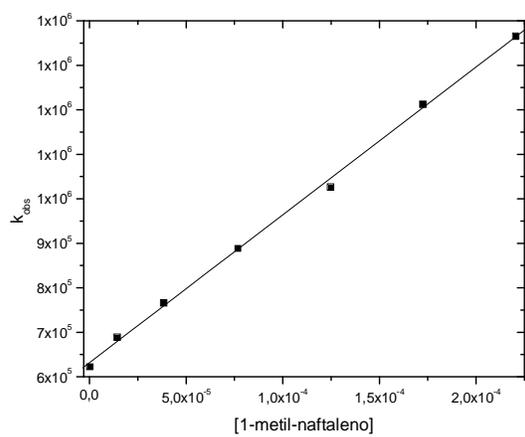


FIGURA 32: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.

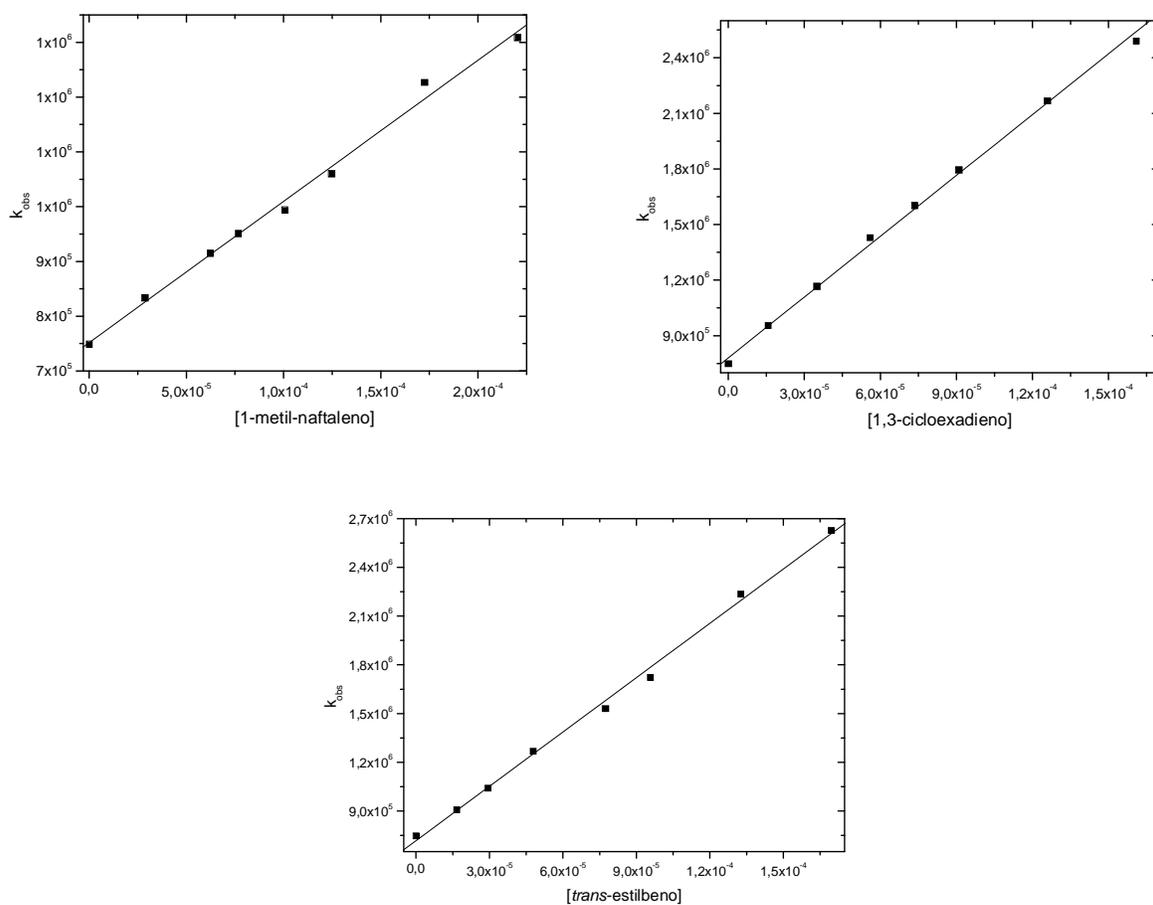


FIGURA 33: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.

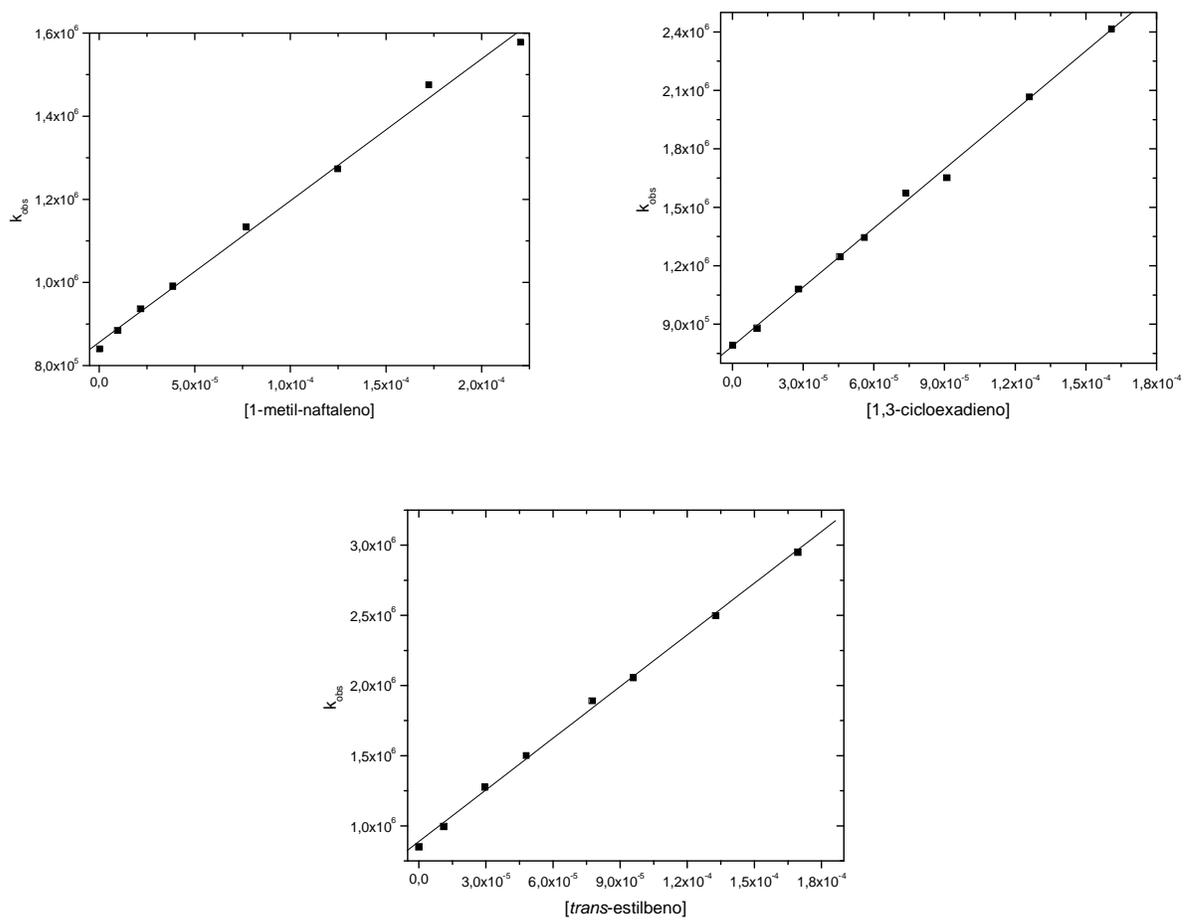


FIGURA 34: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.

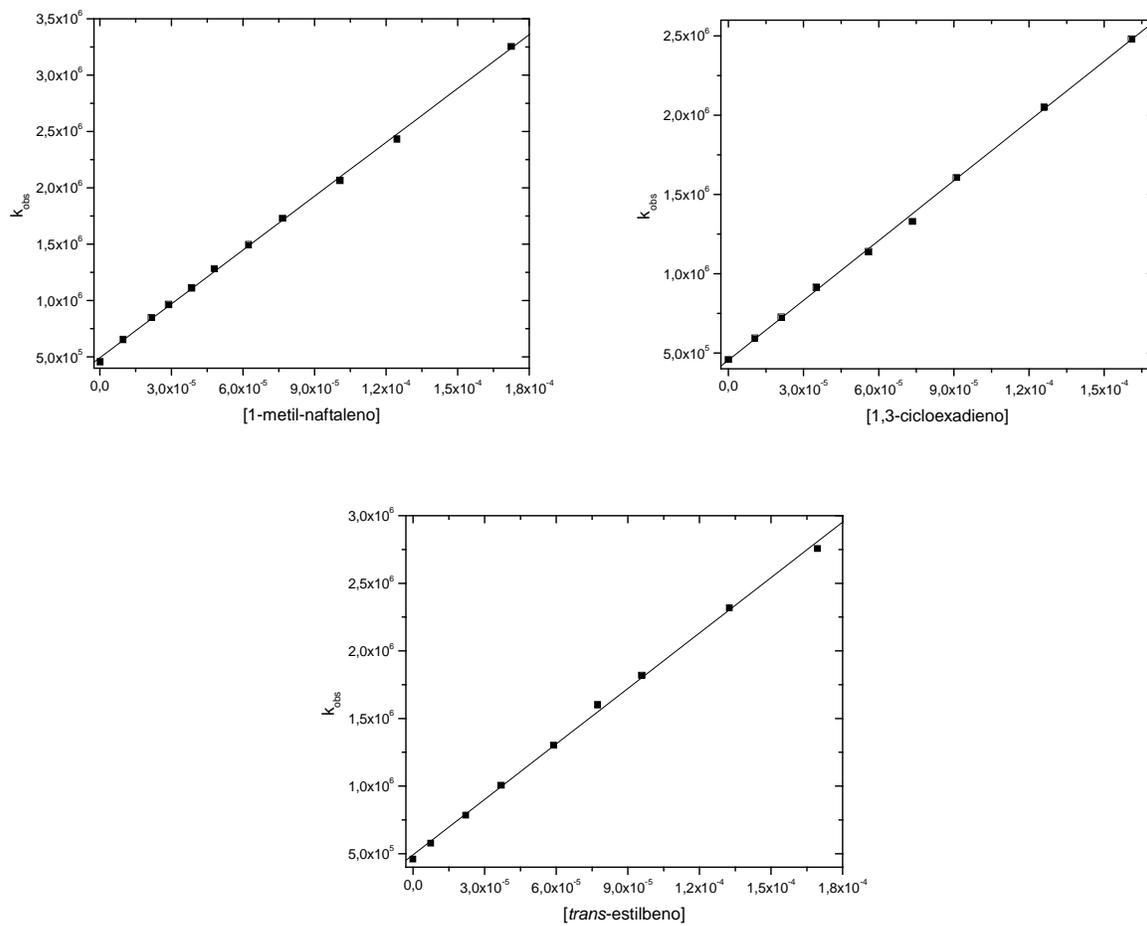


FIGURA 35: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por 1-metil-naftaleno, 1,3-cicloexadieno e *trans*-estilbeno, em acetonitrila.

Para as reações por transferência de elétron, utilizou-se o DABCO e trietilamina, que são aminas terciárias e, por não apresentarem hidrogênio ligado ao nitrogênio, a reação ocorre apenas por transferência de elétron, o que é confirmado pelas constantes de velocidade de supressão elevadas (TABELA 8), já que as reações que envolvem apenas transferência de elétron são mais rápidas do que reações que envolvam abstração de hidrogênio – FIGURAS 36 a 39 – (TURRO, 1991).

TABELA 8: Valores para as constantes de supressão de TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por transferência de elétron, em acetonitrila:

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

*(RODRIGUES *et. al*, 2010)

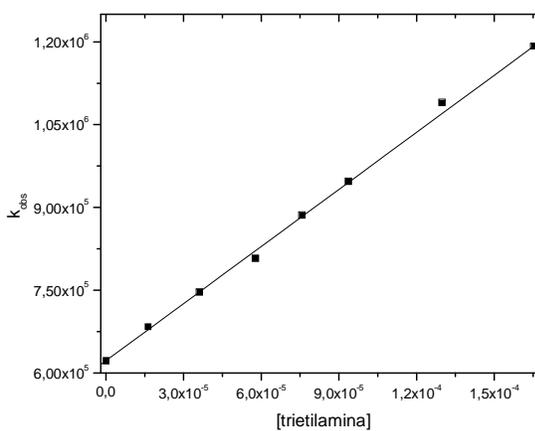
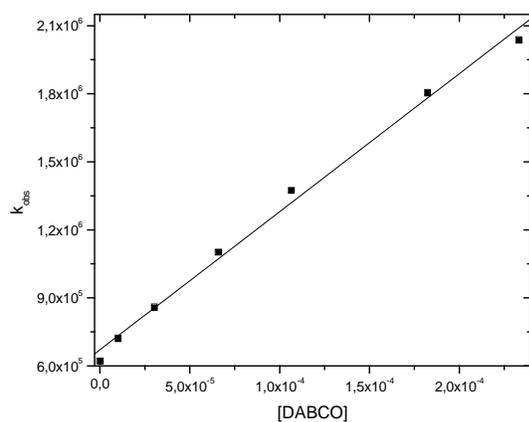


FIGURA 36: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.

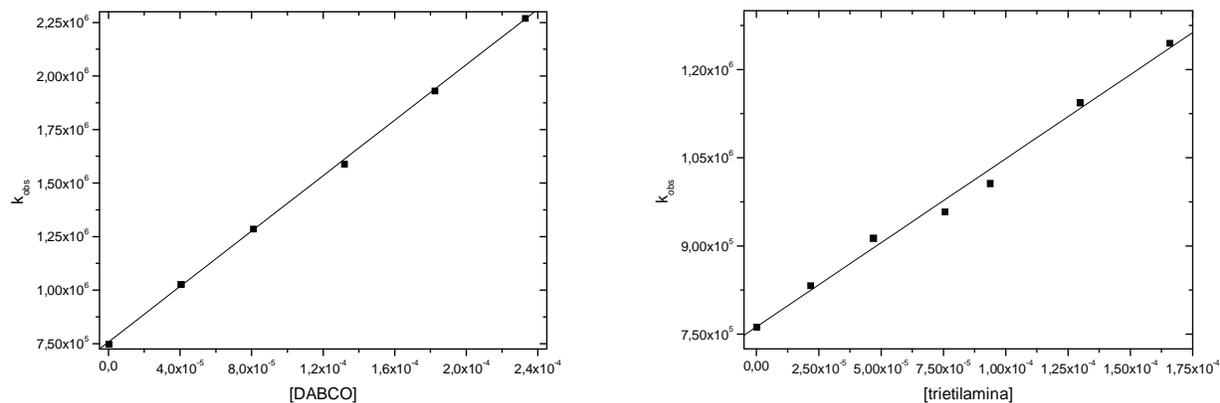


FIGURA 37: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.

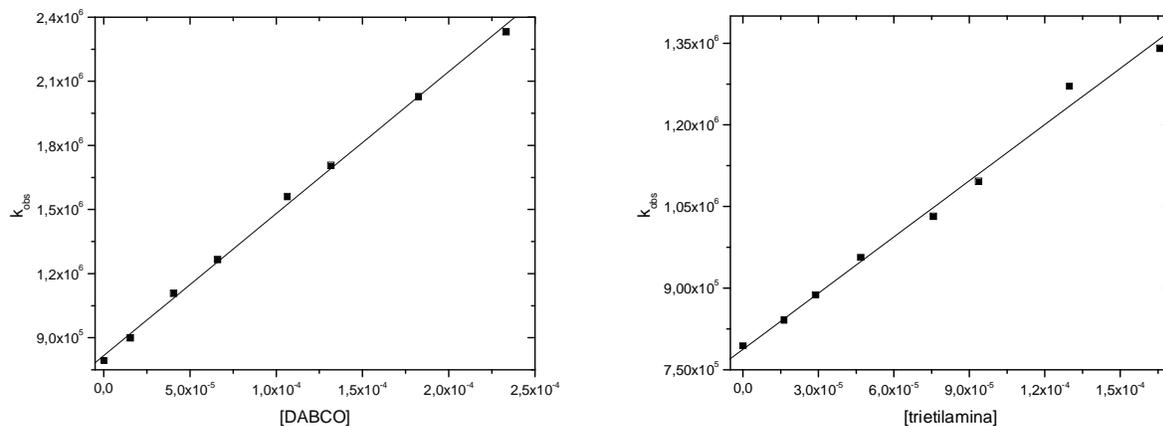


FIGURA 38: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.

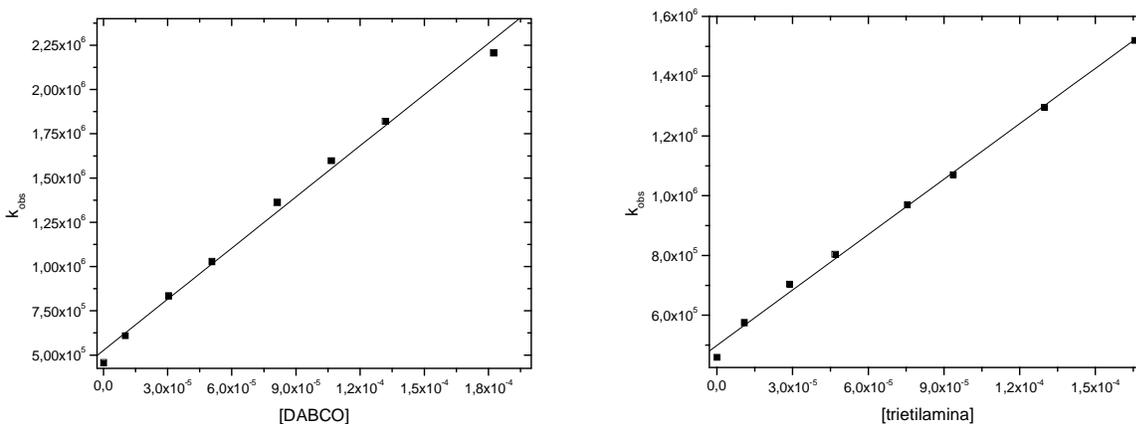
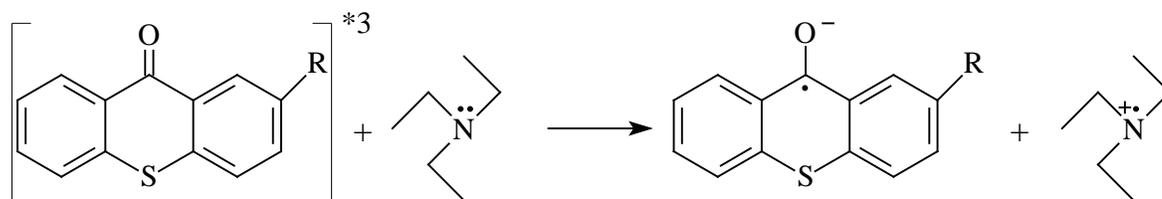
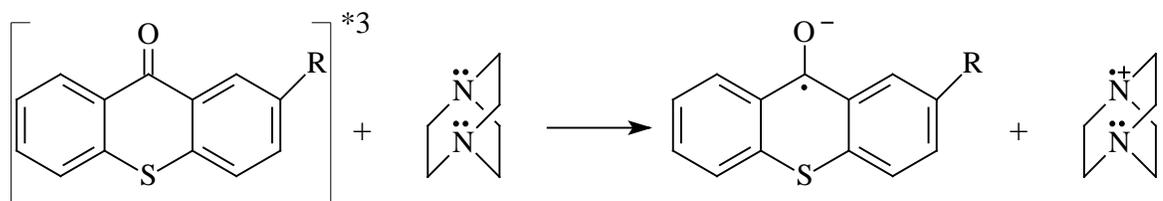


FIGURA 39: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por DABCO e trietilamina, em acetonitrila.

O mecanismo de reação para transferência de energia entre carbonilas excitadas e esses compostos descrito na literatura sugere que estas reações levam a formação de par de íons radicais (TAKAIZUMI *et. al*, 2009). Nos espectros de absorção dos transientes gerados após a excitação de solução de acetonitrila contendo 2MeOTX ou 2MeTX e trietilamina, foi possível observar a formação de bandas na região de 440nm e 500nm para 2MeTX e 460nm e 500nm para 2MeOTX (FIGURA 40 e FIGURA 41), e atribuídas ao radical cetila formado. O esquema 16 sugere uma proposta mecanística para a reação entre o estado tripleto de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX com DABCO e com trietilamina conforme o descrito na literatura (TAKAIZUMI *et. al*, 2009).



2BTX:R=OBz
 2MeOTX:R=OMe
 2PrOTX:R=OPr
 2MeTX:R=Me

ESQUEMA 16: Proposta mecânica para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por DABCO e trietilamina, respectivamente (conforme TAKAIZUMI *et. al*, 2009).

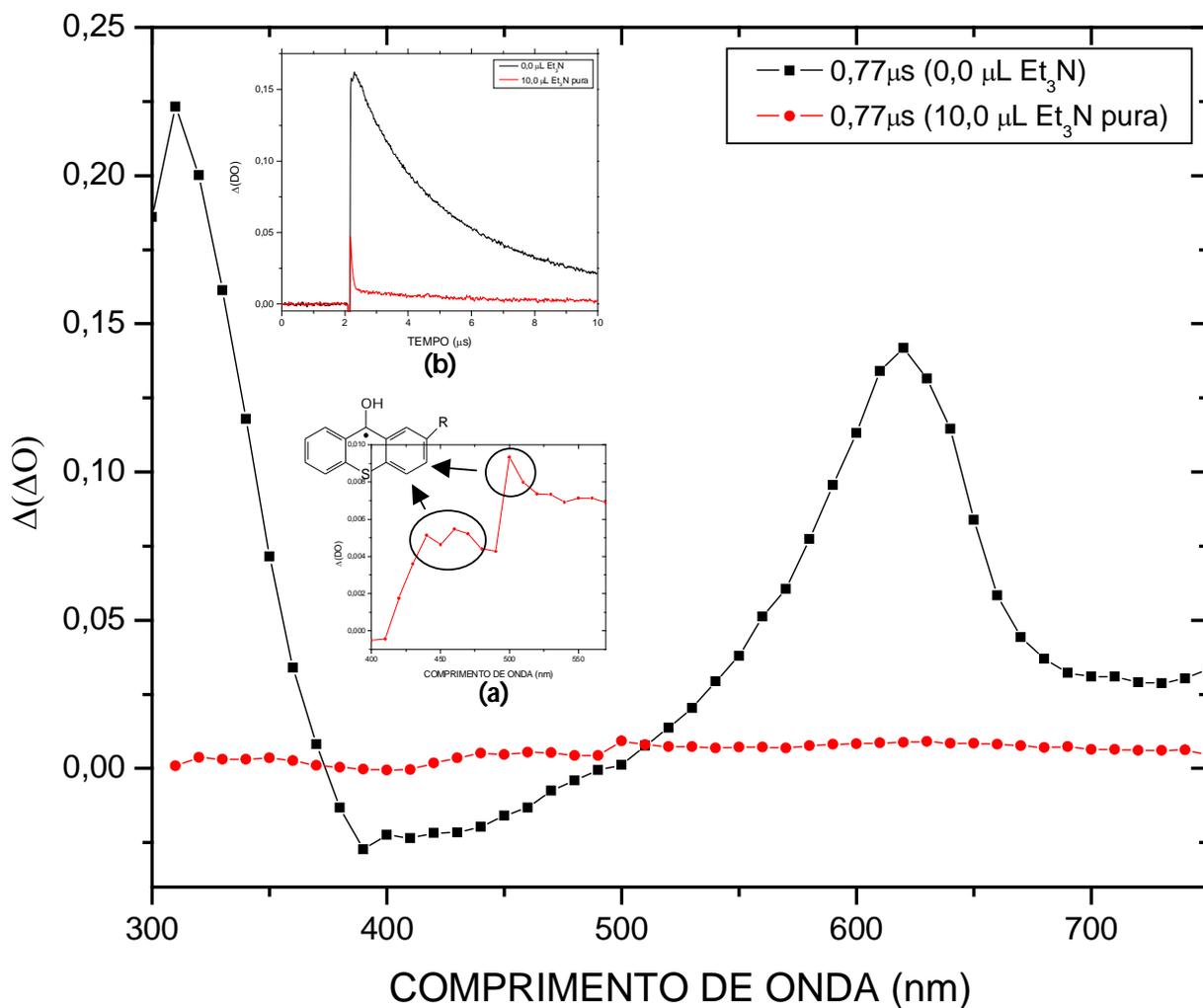


FIGURA 40: Espectro de absorção gerado a partir da excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila 0,77 μs após o disparo do laser na ausência e presença de trietilamina. *Inserção:* (a) Região de 400-550nm do espectro de absorção gerado a partir da excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila 0,77 μs após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de trietilamina, monitorado em 620nm.

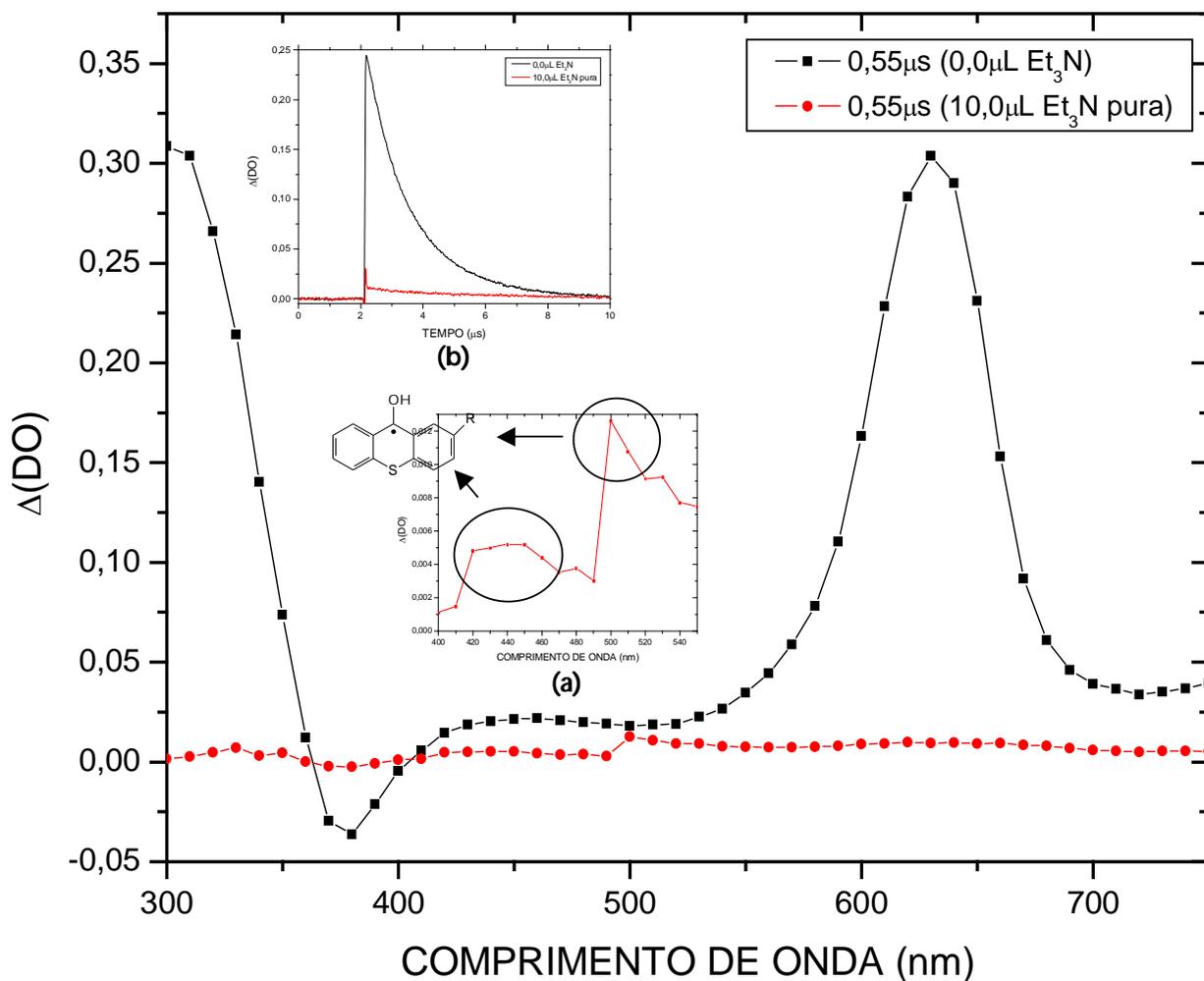


FIGURA 41: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila 0,55 μ s após o disparo do laser na ausência e presença de trietilamina . *Inserção:* (a) Região de 400-550nm do espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila 0,55 μ s após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de trietilamina, monitorado em 640nm.

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

As constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para reações com álcoois sugerem que, embora o estado excitado triplete de energia mais baixa (T_1) de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX em solvente polar apresente indícios de possuir 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 foi observado na análise do efeito dos solventes no espectro de absorção $T_1 - T_n$, é provável que haja, na realidade, uma mistura dos estados, com uma forte contribuição do estado excitado triplete com caráter $n\pi^*$, visto que as velocidades obtidas para esse tipo de reação são consideradas altas (como mostra a TABELA 9), pois esses valores são compatíveis com os valores observados para muitos compostos carbonílicos que possuem o estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$, um exemplo são os valores observados das constantes de velocidade para as reações de supressão do estado triplete da benzofenona por metanol, etanol e 2-propanol os quais apresentam valores iguais à 3×10^5 , 6×10^5 e 1×10^6 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, respectivamente (TURRO, 1991). Os respectivos gráficos de Stern – Volmer para supressão por álcoois são representados nas figuras 42 a 45.

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

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

*(RODRIGUES *et.al*, 2010)

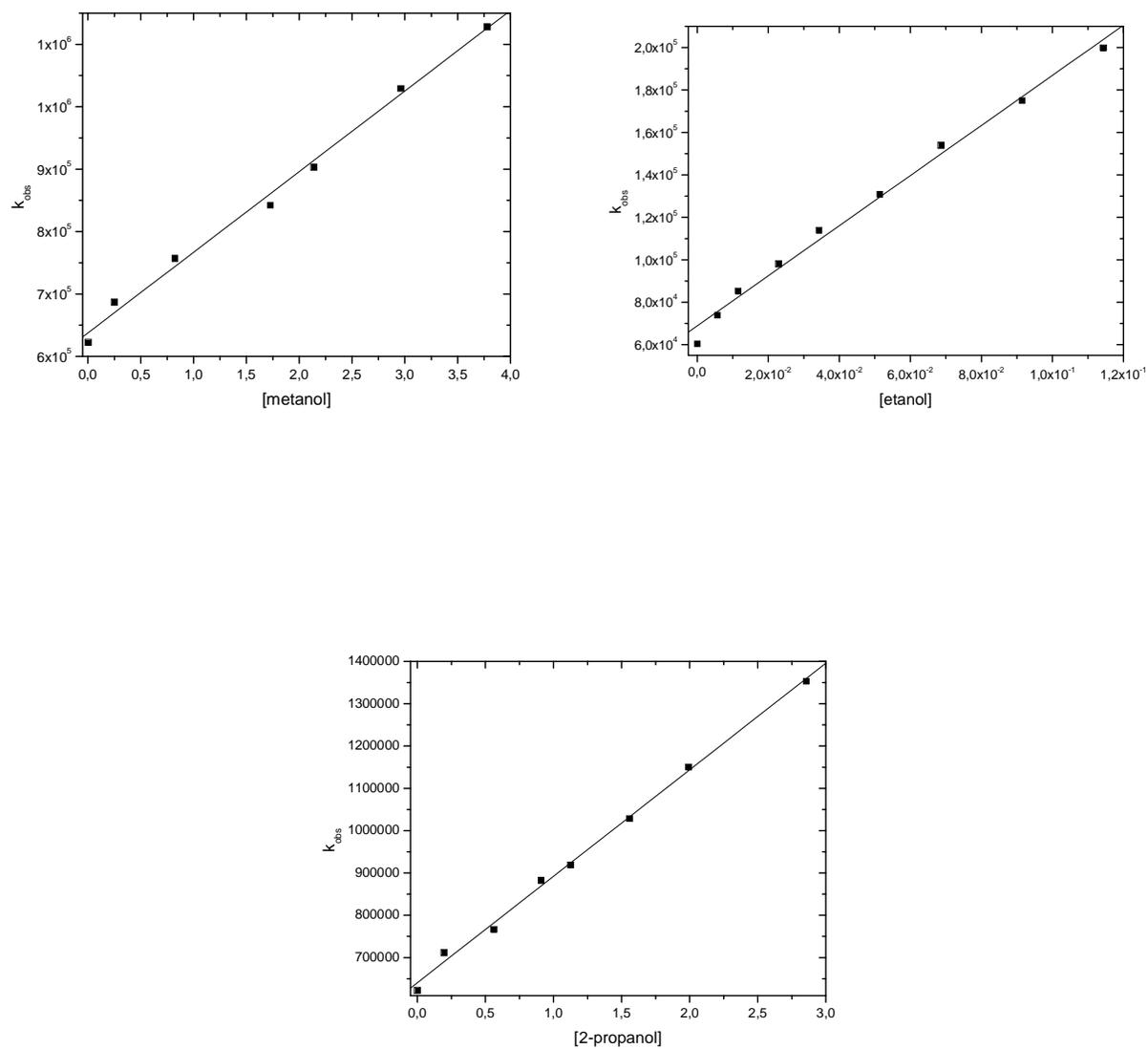


FIGURA 42: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por metanol, etanol e 2-propanol, em acetoneitrila.

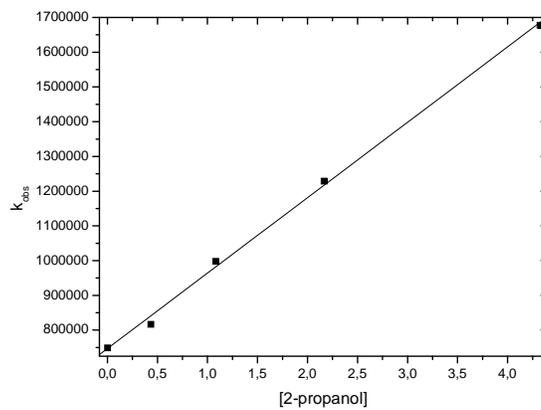
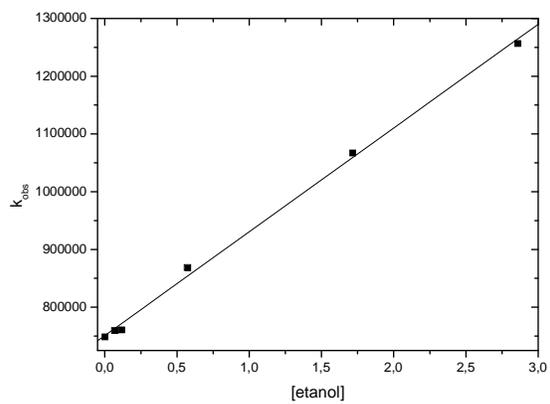
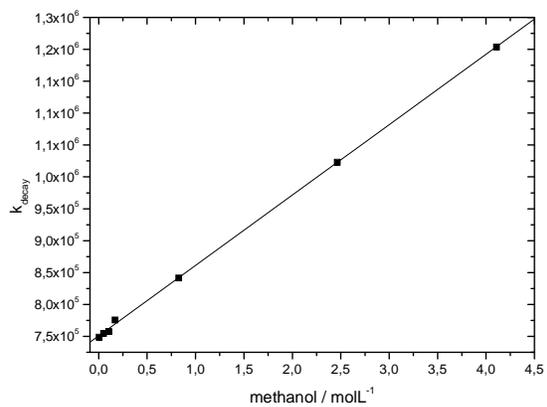


FIGURA 43: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por metanol, etanol e 2-propanol, em acetonitrila.

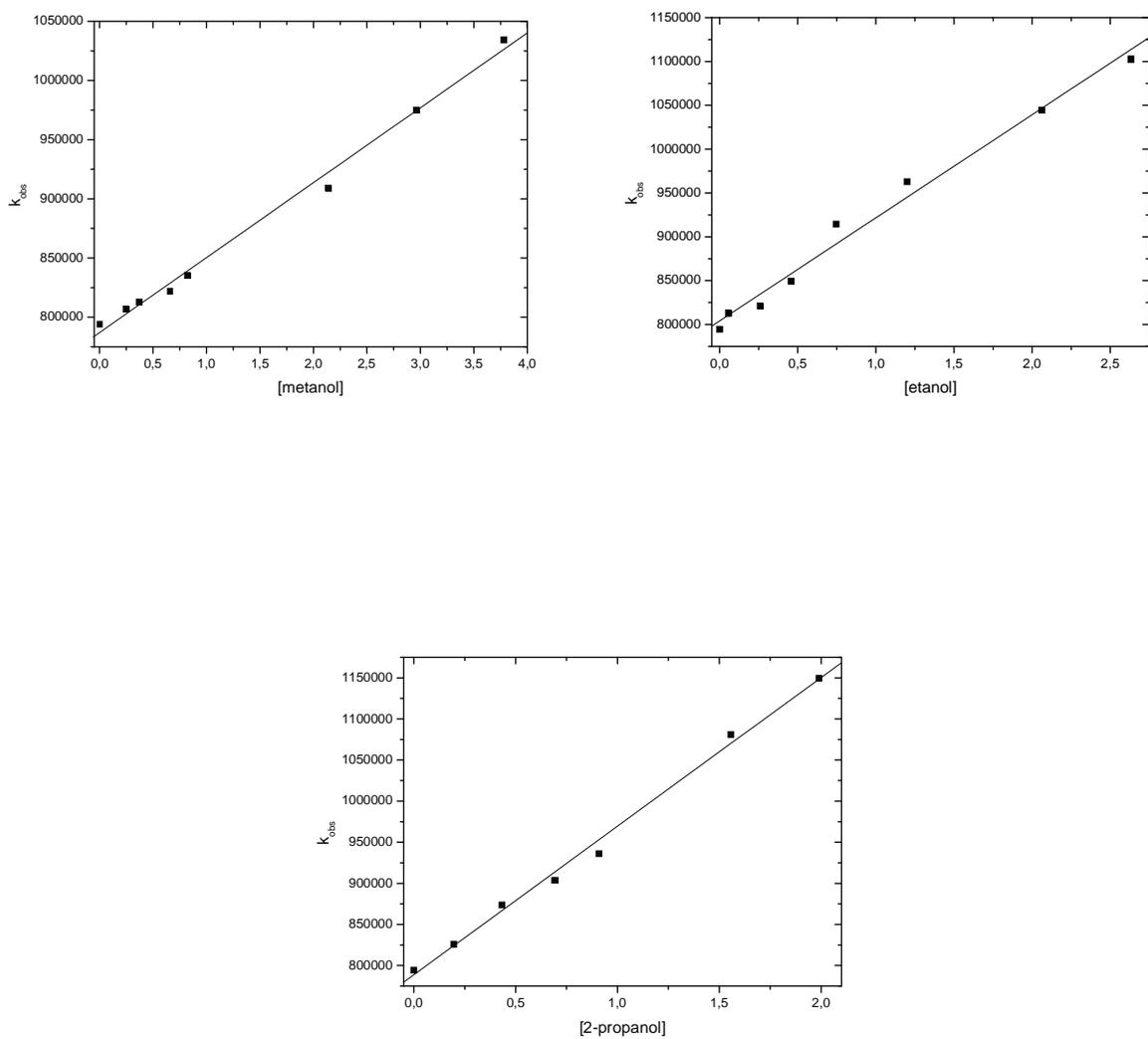


FIGURA 44: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por metanol, etanol e 2-propanol em acetonitrila.

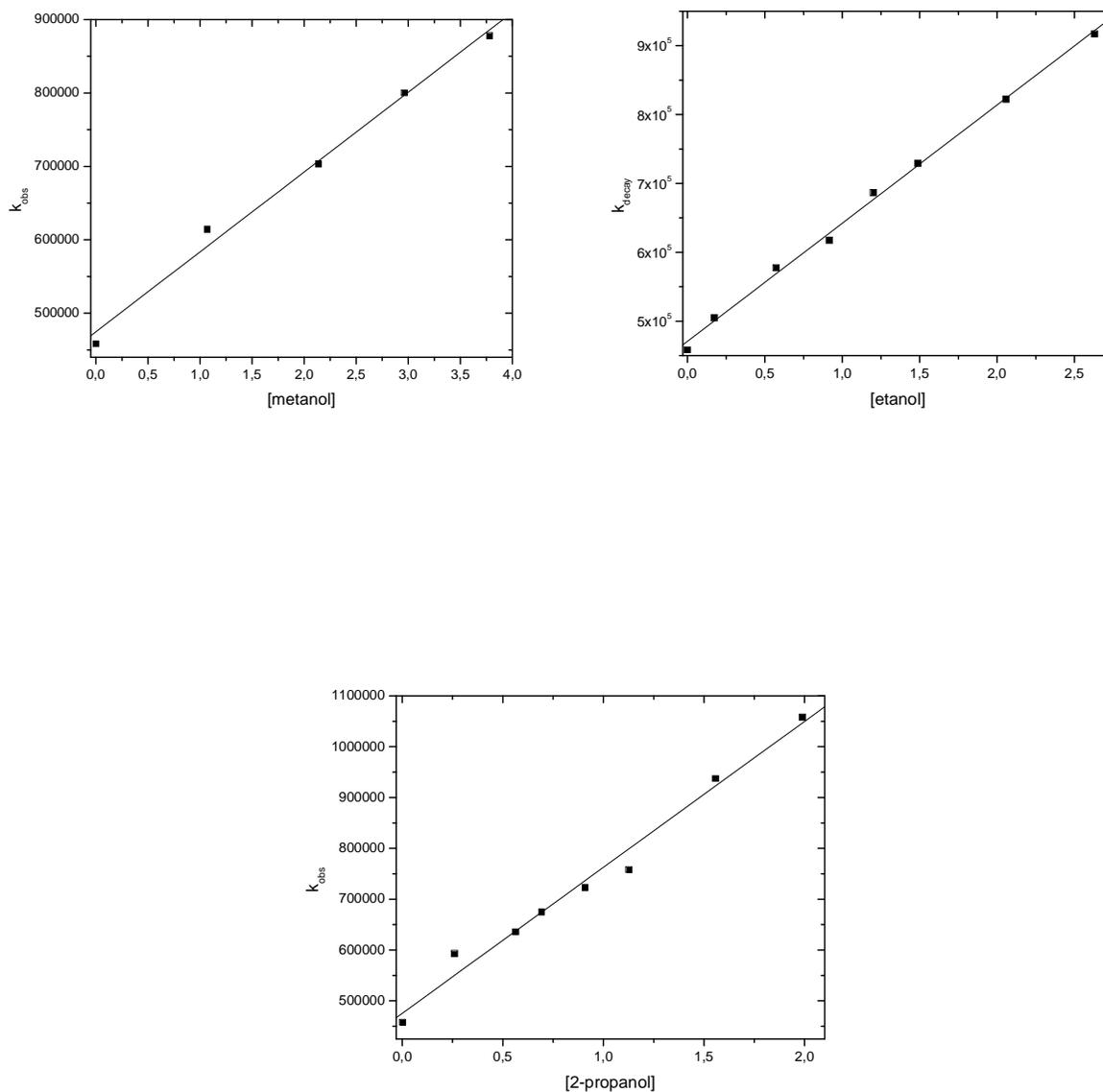
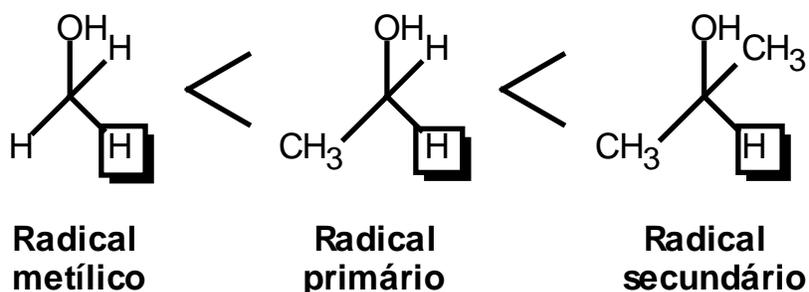


FIGURA 45: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por metanol, etanol e 2-propanol em acetonitrila.

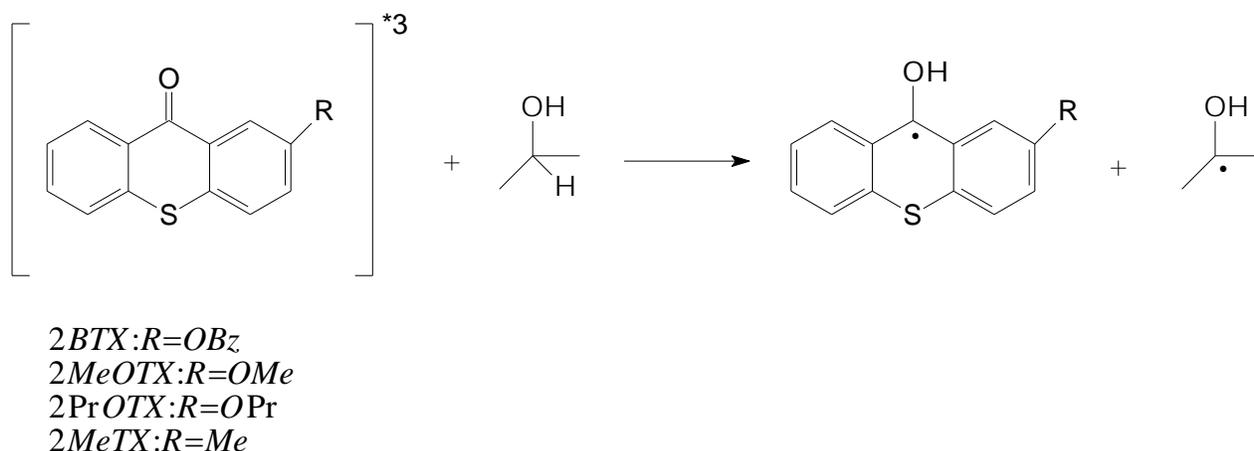
As constantes de velocidade de supressão obtidas quando se emprega álcoois como supressores mostram que a presença dos substituintes influencia na velocidade de reação quando comparado com as constantes de velocidade obtidas para TX, que pode ser explicado por apresentarem energia triplete (E_T) menor do que para TX e/ou por terem uma menor quantidade de moléculas no estado excitado triplete, ou seja, uma menor população. As constantes obtidas também se mostram dependentes da estrutura do álcool. Nesse caso, o hidrogênio abstraído primeiro é aquele que apresenta a ligação mais fraca, formando o radical mais estável, ou seja, quanto mais estável for o radical formado pela abstração do hidrogênio, maior será a constante de velocidade de supressão para a reação, porém esse efeito não é tão expressivo para o derivados de TX analisados quanto para a própria TX.



ESQUEMA 17: Ordem de estabilidade do radical formado

O esquema 17 mostra a ordem de estabilidade do radical formado, a partir da reação de supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX pelos álcoois metanol, etanol e 2-propanol, respectivamente. O hidrogênio assinalado é aquele que será abstraído primeiro em cada álcool, por apresentar a ligação mais lábil. Os radicais formados são estabilizados pela hidroxila do álcool e pelos grupos alquila da molécula. O 2-propanol fornece um radical secundário que é mais estável que o radical primário, obtido do etanol, que por sua vez é mais estável que o radical metílico, gerado a partir do metanol, por isso, possui maior constante de velocidade de abstração de hidrogênio.

Uma proposta mecanística é apresentada no esquema 18 para a reação entre 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX no estado excitado triplete frente ao 2-propanol. Nesse esquema pode-se observar a formação do radical cetila derivado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX. O radical cetila formado para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX absorve na região de 400 a 450nm do espectro de absorção, como já descrito anteriormente nas análises feitas do efeito dos solventes nos espectros de absorção T_1-T_n . Para 2PrOTX é possível observar a formação do radical cetila nos espectros de absorção T_1-T_n feitos em metanol, etanol e 2-propanol, a partir da 2ª janela de tempo, principalmente, no espectro de absorção T_1-T_n obtido em metanol, para o qual emissão é mais evidente.



ESQUEMA 18: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX ou 2MeTX por 2-propanol (conforme da SILVA, 2006).

As reações de supressão com olefinas podem ocorrer por abstração de hidrogênio alílico, formando como transientes os radicais cetila e alila, que podem se combinar para formar produtos de redução da carbonila. Os radicais cetila podem formar uma ligação covalente, levando a uma classe de compostos conhecida como pinacol. Finalmente,

pode ocorrer uma reação de fotocicloadição [$2_{\pi}+2_{\pi}$] entre a carbonila excitada e a ligação dupla da olefina, conhecida como reação de Paternò-Büchi. (SILVA, 1999).

As reações que ocorrem por abstração de hidrogênio alílico formam transientes radicalares que podem ser caracterizados pelo seu espectro de absorção (TURRO, 1991). O radical alila formado é invisível na região do espectro investigada nesse trabalho, mas o radical cetila derivado de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX apresenta uma absorção entre 400 e 450 nm, conforme o descrito anteriormente nesse mesmo tópico, quando feita a análise dos espectros de absorção T_1-T_n realizados em solventes doadores de hidrogênio.

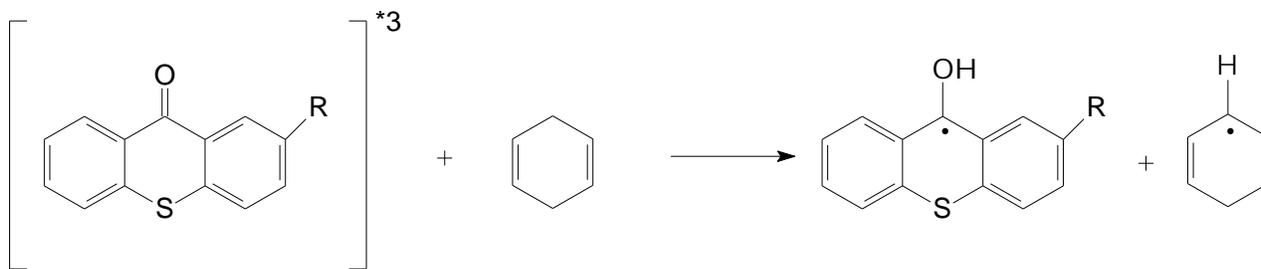
A TABELA 10 mostra as constantes de velocidade de supressão obtidas para o estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente a olefinas obtidas a partir dos respectivos gráficos de Stern – Volmer, representados nas FIGURAS 46 a 49.

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

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

*(RODRIGUES *et. al*, 2010)

As constantes de supressão da TX frente a olefinas são bem menores do que os valores observados para os seus derivados, sendo a maior constante de velocidade de supressão obtida para a TX (cicloexadieno de $1,8 \times 10^8$) cerca de 100 vezes mais lenta. A alta constante de velocidade de supressão para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX quando comparada com os valores obtidos para compostos carbonílicos que possuem estado excitado triplete com caráter $n\pi^*$, como por exemplo a benzofenona, já citada anteriormente, que possui constante de velocidade de abstração de hidrogênio igual a 10^4 e 4×10^4 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ frente a hexeno e ciclohexeno, respectivamente (TURRO, **1991**) ou mesmo quando comparada com os valores obtidos para a S,S-dioxidotioxantona, que possui constante de velocidade de abstração de hidrogênio igual a $1,8 \times 10^9$, $1,1 \times 10^9$ e $9,1 \times 10^9$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ frente a 2,4,4-trimetil-1-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno, respectivamente (da SILVA, **2006**), mais uma vez nos mostra que, embora as análises do efeito do solvente nos espectros de absorção desses compostos indiquem que o estado excitado triplete de energia mais baixa possua caráter $\pi\pi^*$ em solvente polar aprótico, os estudos de supressão por abstração de hidrogênio nos sugere, fortemente, que o estado excitado triplete de energia mais baixa desses compostos, em acetonitrila (solvente polar aprótico), apresentem um caráter $n\pi^*$ ou uma proximidade muito grande entre os estados excitados triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, fazendo com que haja uma maior mistura de seus estados triplete, maior até mesmo do que o observado para TX que possui constante de velocidade de abstração de hidrogênio menor que os seus derivados, como dito anteriormente. O mecanismo proposto para abstração de hidrogênio envolvendo carbonilas $n\pi^*$ envolve a abstração de hidrogênio pela carbonila no estado excitado, levando a formação do par de radicais cetila-alila (GRILLER *et. al*, **1981**), conforme mostra o esquema para a supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por 1,4-cicloexadieno (ESQUEMA 19).



2BTX: $R=OBz$
 2MeOTX: $R=OMe$
 2PrOTX: $R=OPr$
 2MeTX: $R=Me$

ESQUEMA 19: Proposta mecânica para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por 1,4-cicloexadieno conforme DOS SANTOS *et. al*, **2007**).

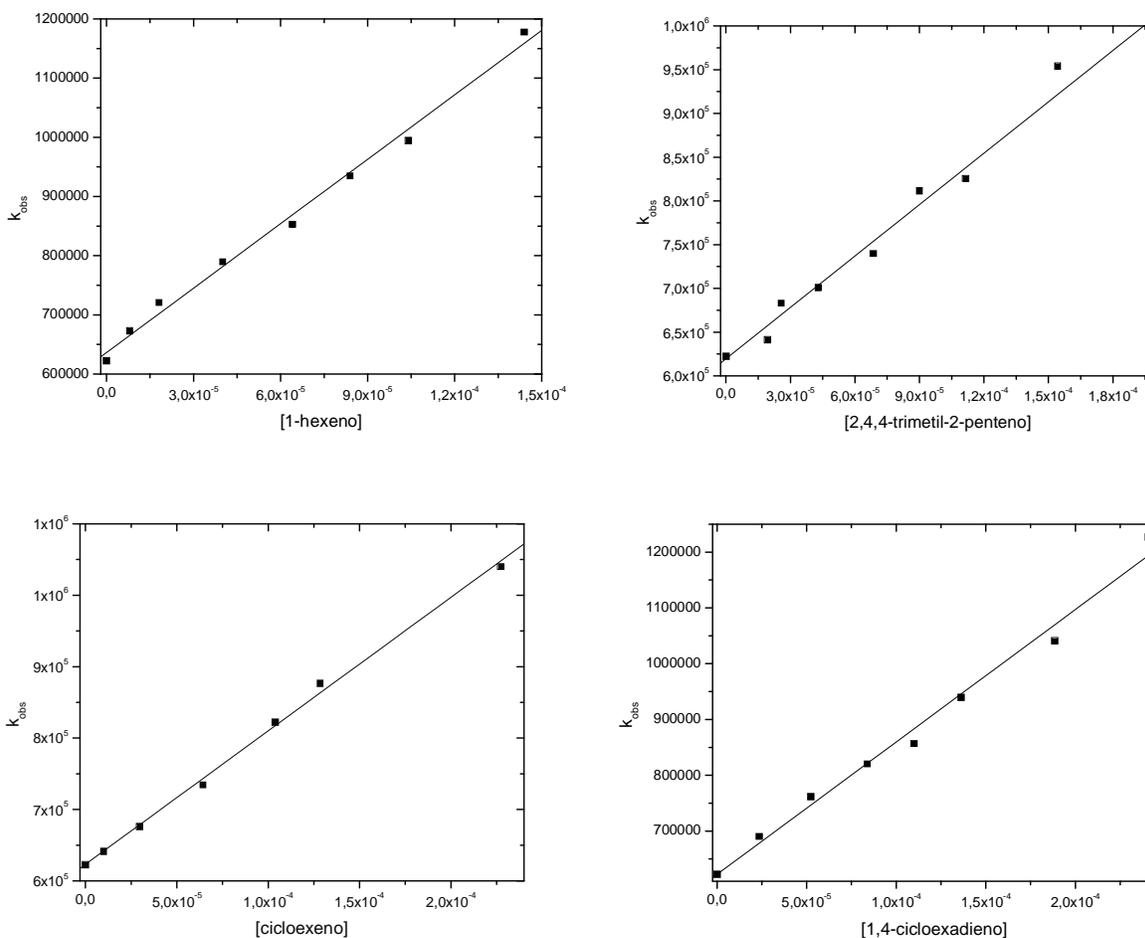


FIGURA 46: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.

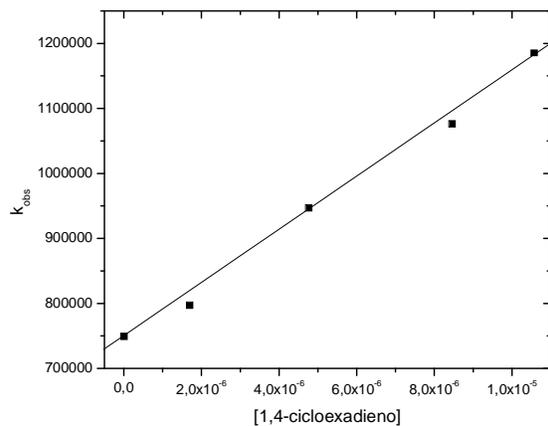
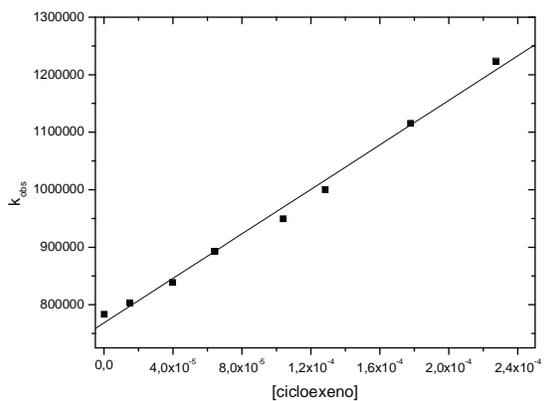
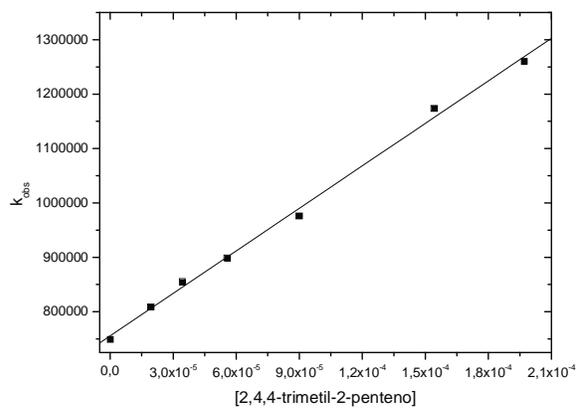
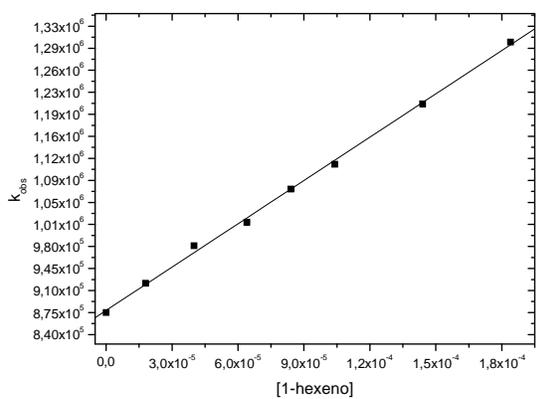


FIGURA 47: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.

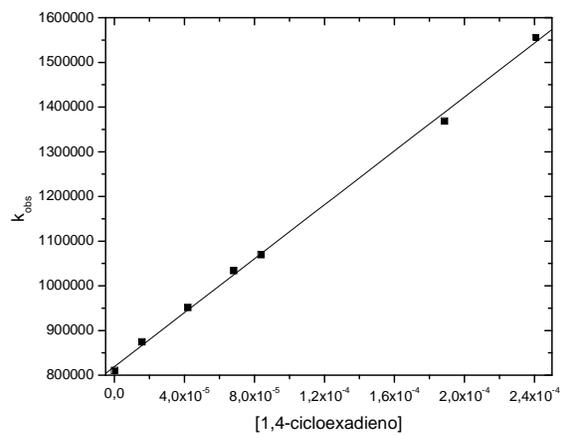
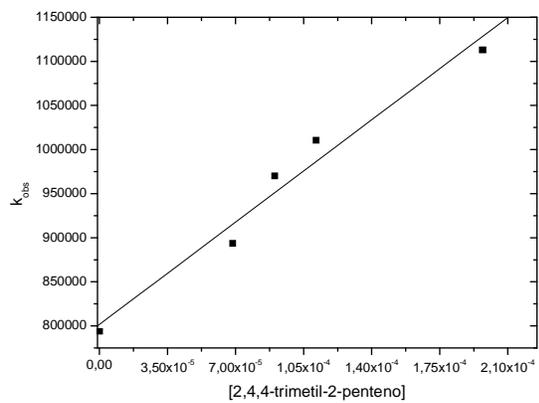
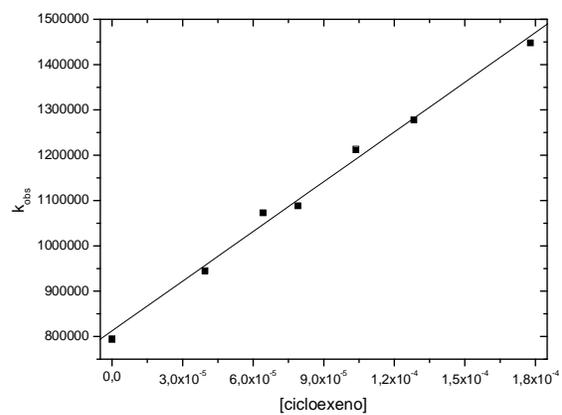
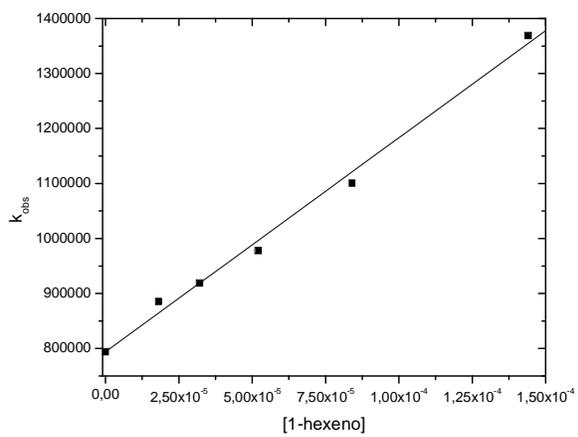


FIGURA 48: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.

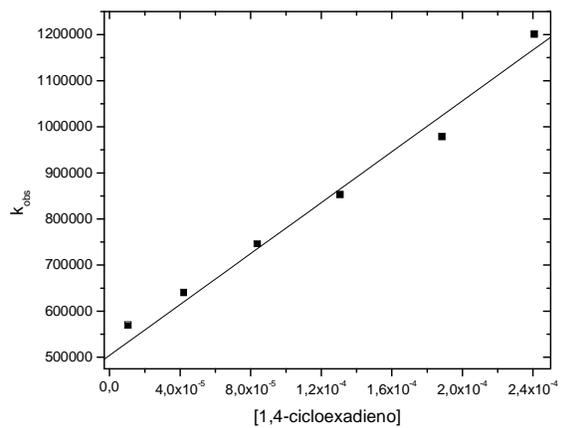
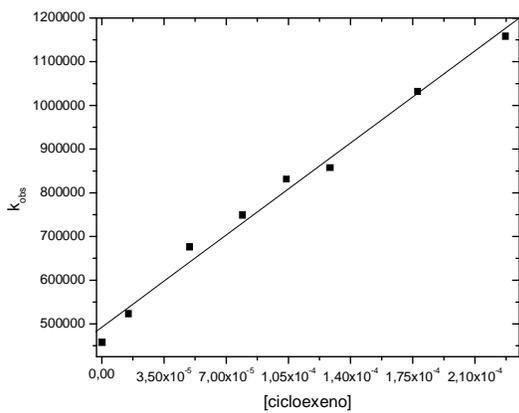
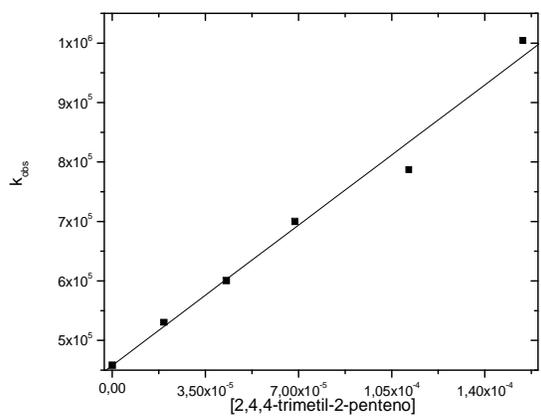
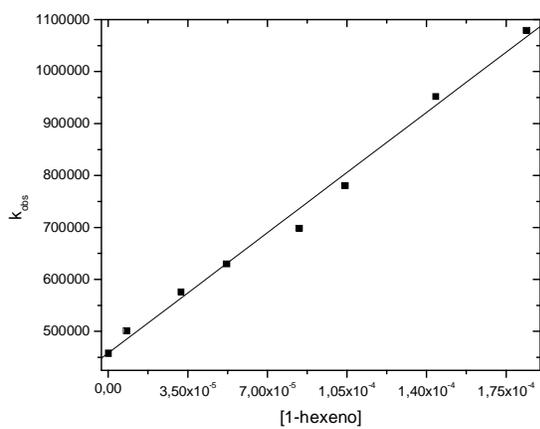
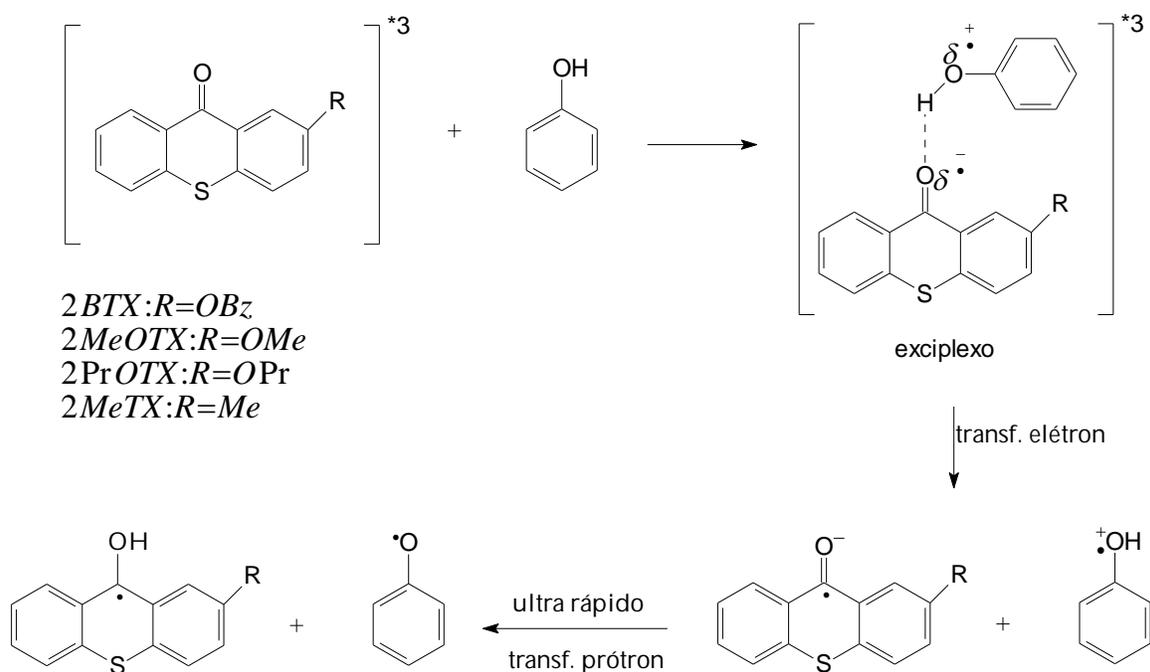


FIGURA49: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por 1-hexeno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, cicloexeno e 1,4-cicloexadieno em acetonitrila.

Fenol também suprime o estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por abstração de hidrogênio, entretanto, as constantes de velocidade de supressão para fenol e fenóis substituídos são mais elevadas do que as observadas para álcoois, isto porque o processo de abstração de hidrogênio ocorre por um mecanismo diferente. As reações de abstração de hidrogênio envolvendo o estado excitado triplete de carbonilas e fenol são usualmente descritos por um mecanismo no qual, após a formação inicial de um exciplexo triplete, o processo de transferência de elétron é seguido rapidamente por um processo de transferência de próton, resultando ao final, para os compostos analisados nesse trabalho, no par de radicais fenoxila e cetila -



ESQUEMA 20: Proposta mecanística para supressão do estado excitado triplete de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por fenol (conforme NETTO-FERREIRA *et. al*, 2010).

Não foi possível identificar a formação do radical fenoxila a partir do espectro de absorção gerado após a excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de solução contendo 2BTX, 2MeOTX ou 2PrOTX na presença dos fenóis nas concentrações indicadas nas FIGURAS 50 a 53.

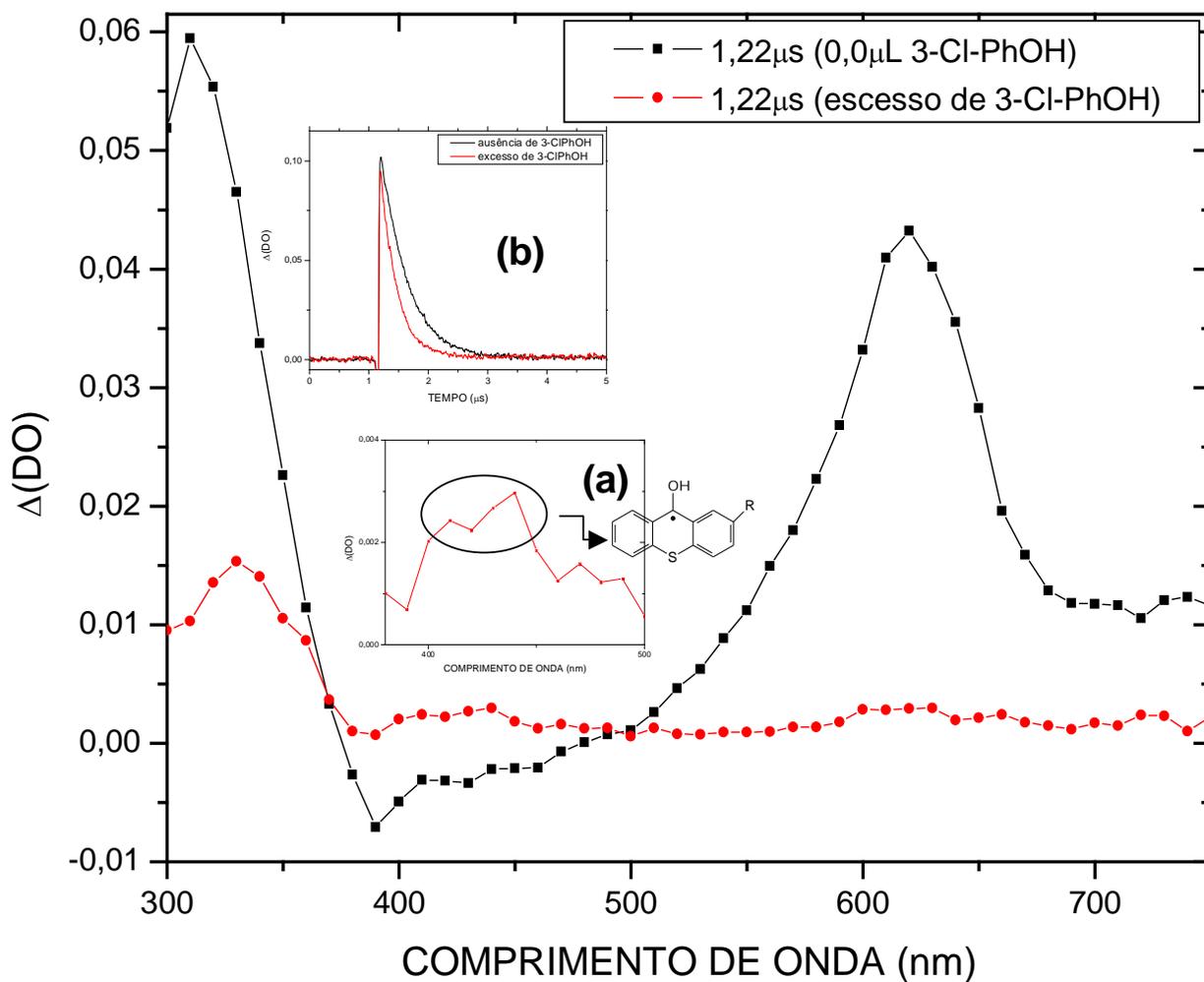


FIGURA 50: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila 1,22μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-cloro-fenol. *Inserção:* (a) Região de 380-500nm do espectro de absorção pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila 0,55μs após o disparo do laser na presença de trietilamina; (b) Curva de decaimento para 2PrOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-cloro-fenol, monitorado em 620nm.

A FIGURA 50 mostra o espectro de absorção de transientes obtido após a excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de uma solução contendo 2PrOTX e $2,99 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$ de *m*-metóxi-fenol . a banda de absorção observada a 420nm foi atribuída ao radical cetila derivado de 2PrOTX, sendo sua a sua formação evidenciada através do deslocamento da banda na região entre 300-350nm que corresponde a absorção do estado excitado triplete do transiente gerado ($\lambda_{\text{máx}}=310\text{nm}$) e do radical cetila ($\lambda_{\text{máx}}=330\text{nm}$). Para 2BTX a banda correspondente a absorção do radical cetila foi observada com máximo em 440nm e o deslocamento do máximo da banda de absorção em 310nm (transiente) para 350nm (radical cetila), FIGURA 51. O derivado 2MeOTX apresentou deslocamento do máximo da banda de absorção em 323nm (transiente) para 350nm (radical cetila) e a banda com máximo de absorção em 458nm, FIGURA 52. Para 2MeTX foi possível a observação das duas bandas características do par de radicais cetila-fenoxila, com máximos de absorção em 410nm (radical fenoxila) e 477nm (radical cetila), bem como o deslocamento do máximo de absorção da banda em 320nm (transiente) para 350nm (radical cetila), FIGURA 53. Embora tenha sido possível observar a banda de absorção característica do radical cetila não se conseguiu registrar a sua curva de formação.

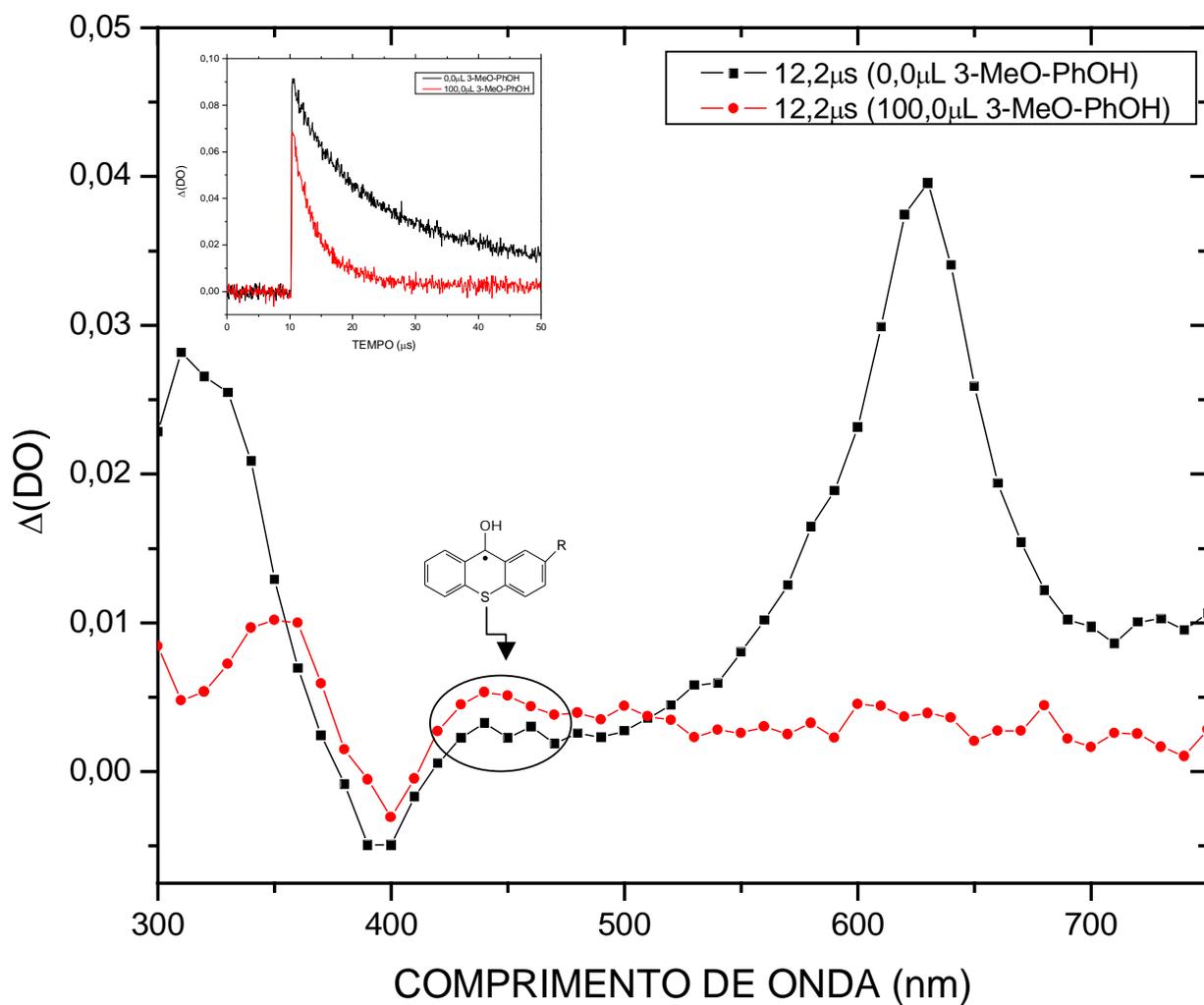


FIGURA 51: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em acetonitrila, 12,2 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-metóxi-fenol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2BTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-metóxi-fenol, monitorado em 610nm.

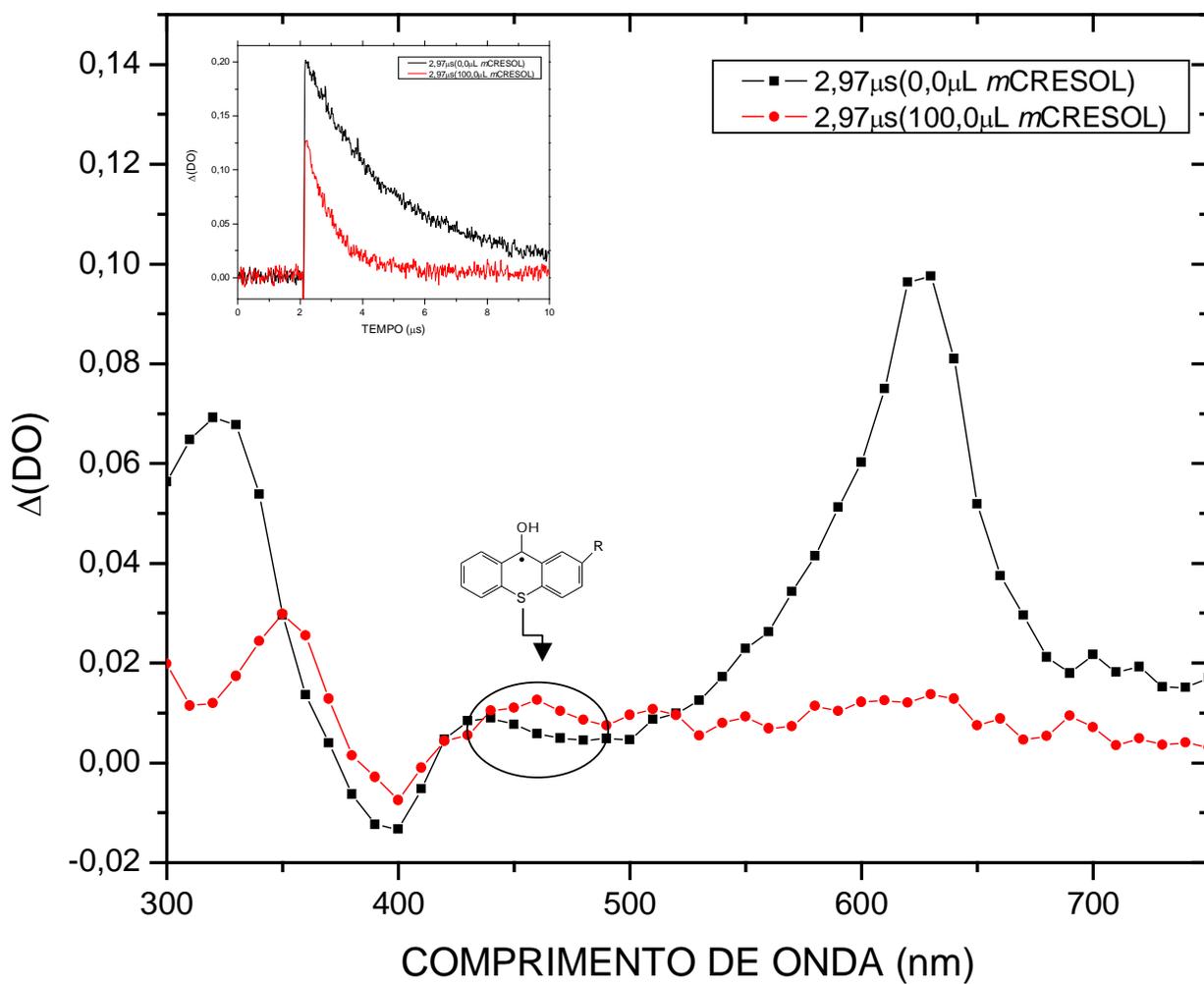


FIGURA 52: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila, 2,97 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *m*-cresol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *m*-cresol, monitorado em 620nm.

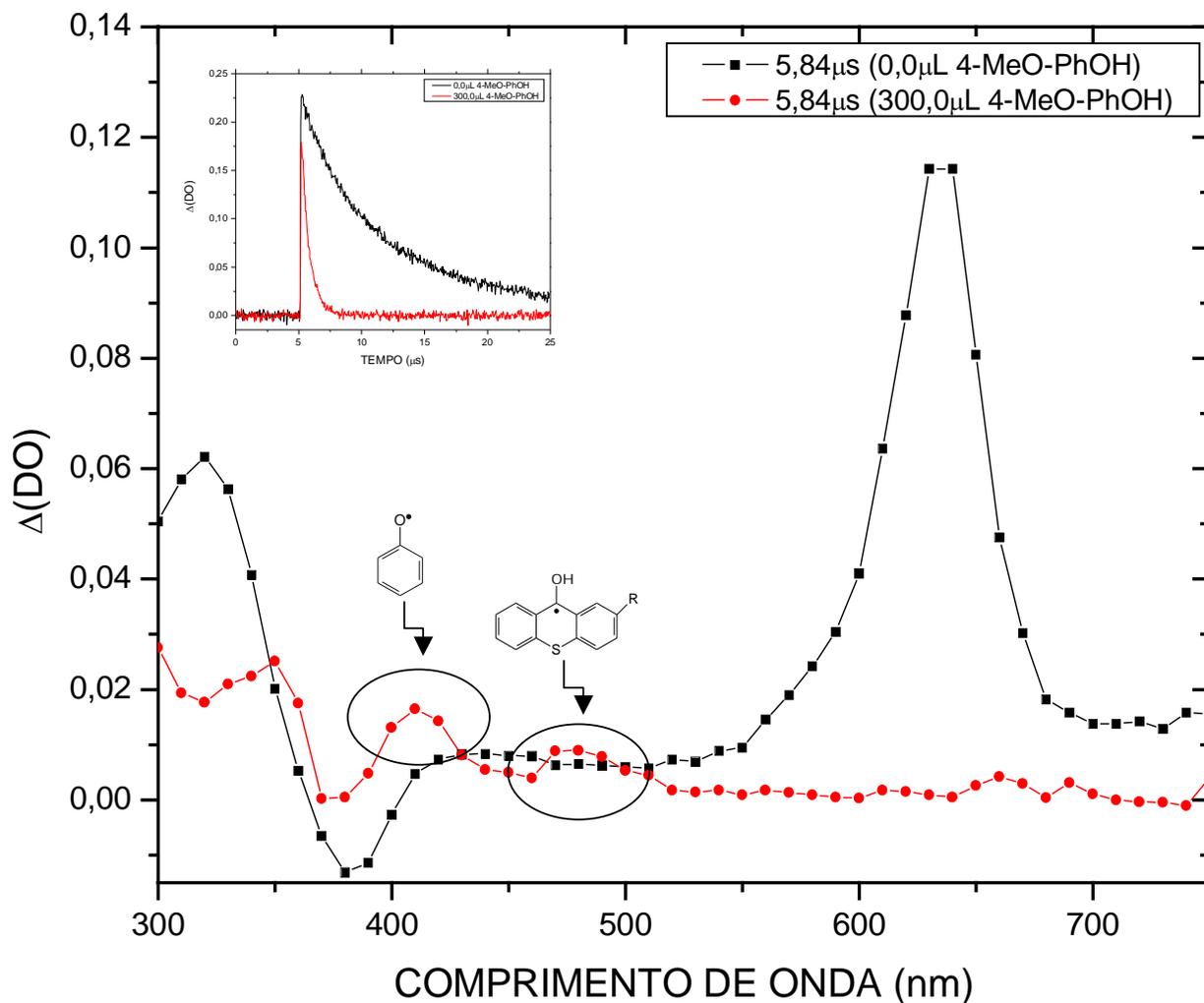


FIGURA 53: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila, 5,84 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de *p*-metóxi-fenol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência e presença de *p*-metóxi-fenol, monitorado em 640nm.

Na TABELA 11 estão relatados os dados obtidos para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente ao fenol e derivados, conforme a equação da reta obtida dos respectivos gráficos de Stern – Volmer (FIGURAS 54 a 61)

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

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

*(RODRIGUES *et.al*, 2010)

O pequeno aumento observado nos valores da constante de velocidade de abstração de hidrogênio de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente ao fenol quando comparados com o valor obtido para a TX podem ser justificados pela estabilidade que os substituintes conferem ao radical formado. A utilização de diversos fenóis substituídos se deve ao interesse em observar o efeito desses substituintes nas constantes de velocidade de abstração de hidrogênio e, assim, poder construir a curva de Hammett para 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX, entretanto foi constatado que esses substituintes não influenciam de forma significativa na constante de velocidade de abstração de hidrogênio desses compostos frente ao fenol.

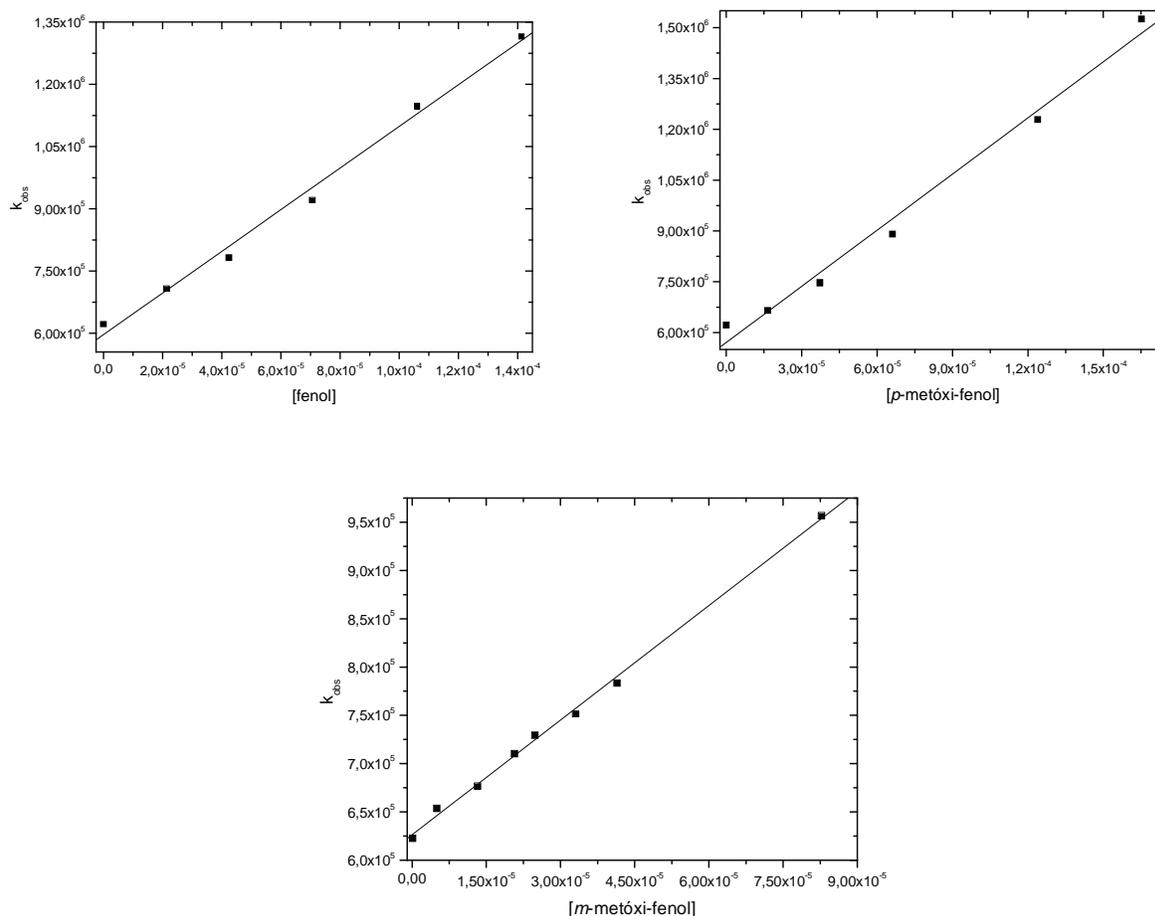


FIGURA 54: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por fenol, *p*-metóxi-fenol e *m*-metóxi-fenol em acetonitrila.

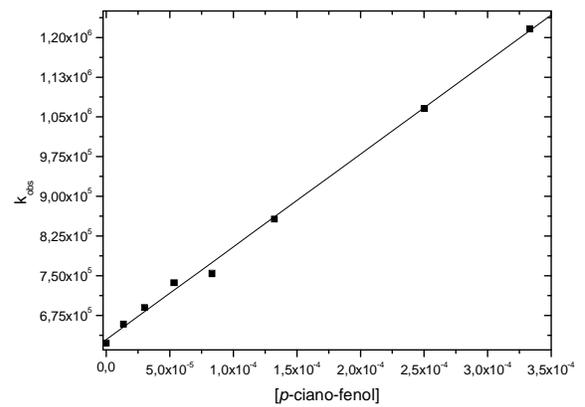
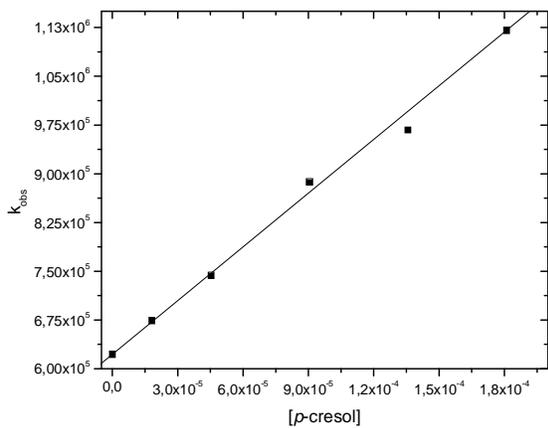
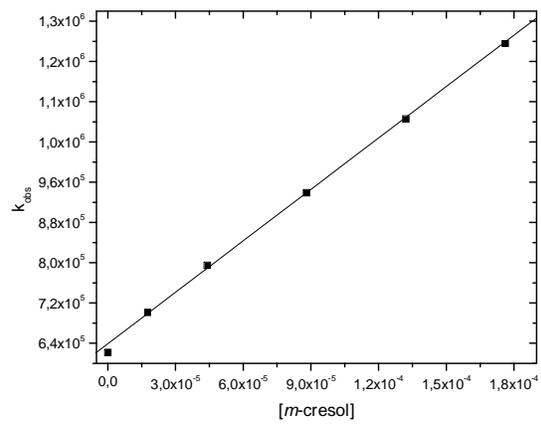
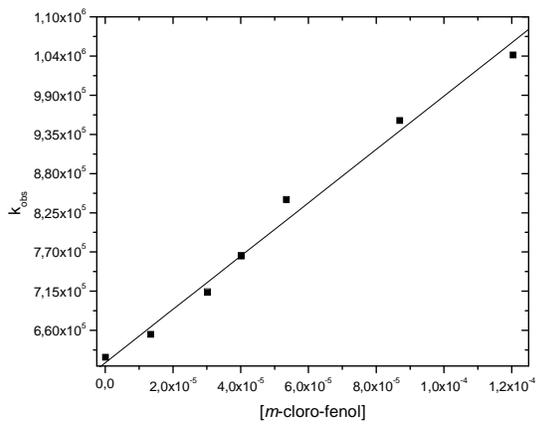


FIGURA 55: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2BTX por *m*-cloro-fenol, *m*-cresol-fenol, *p*-cresol-fenol e *p*-ciano-fenol em acetonitrila.

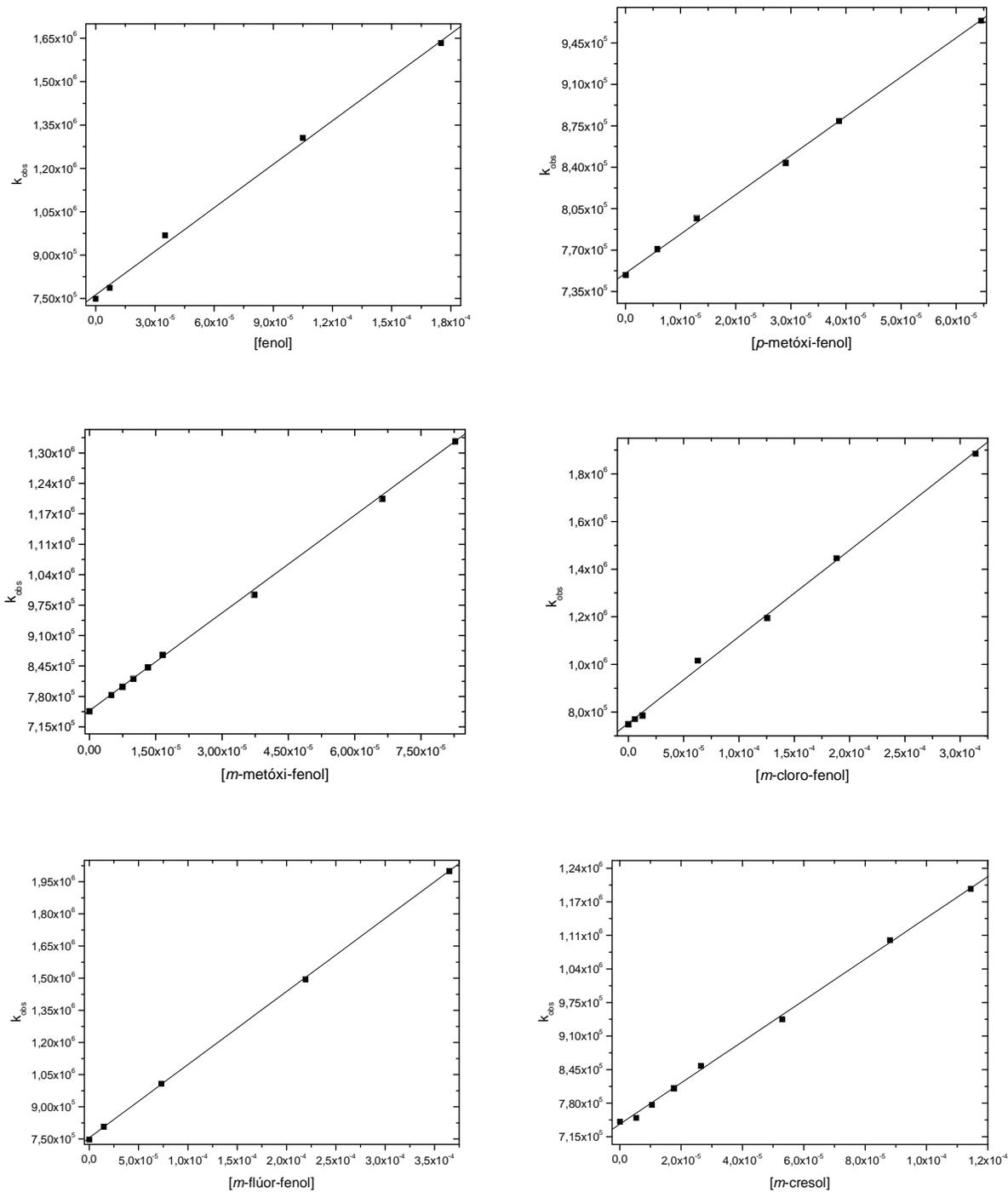


FIGURA 56: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.

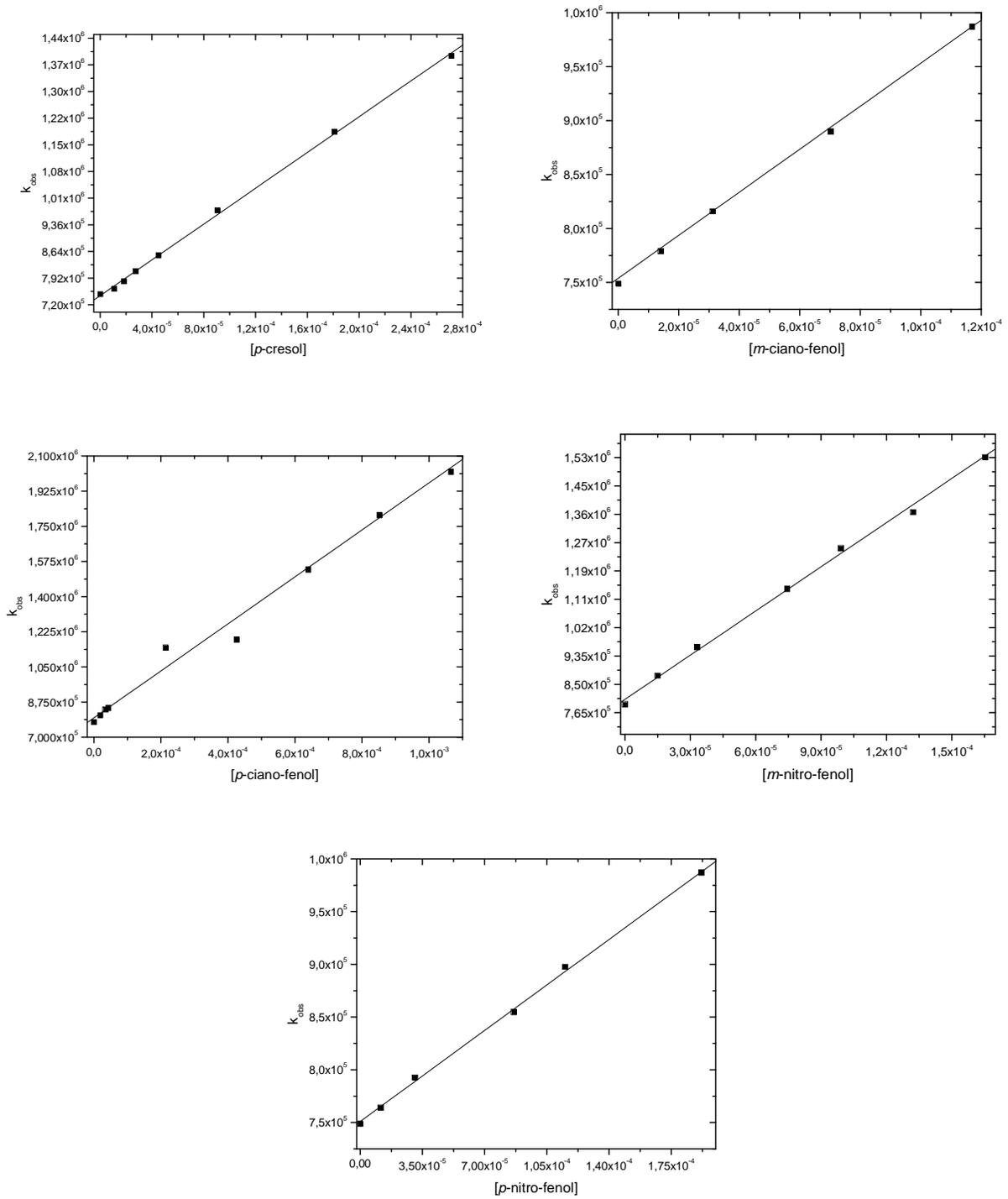


FIGURA 57: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeOTX por *p*-cresol, *m*-ciano-fenol, *p*-ciano-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol em acetonitrila.

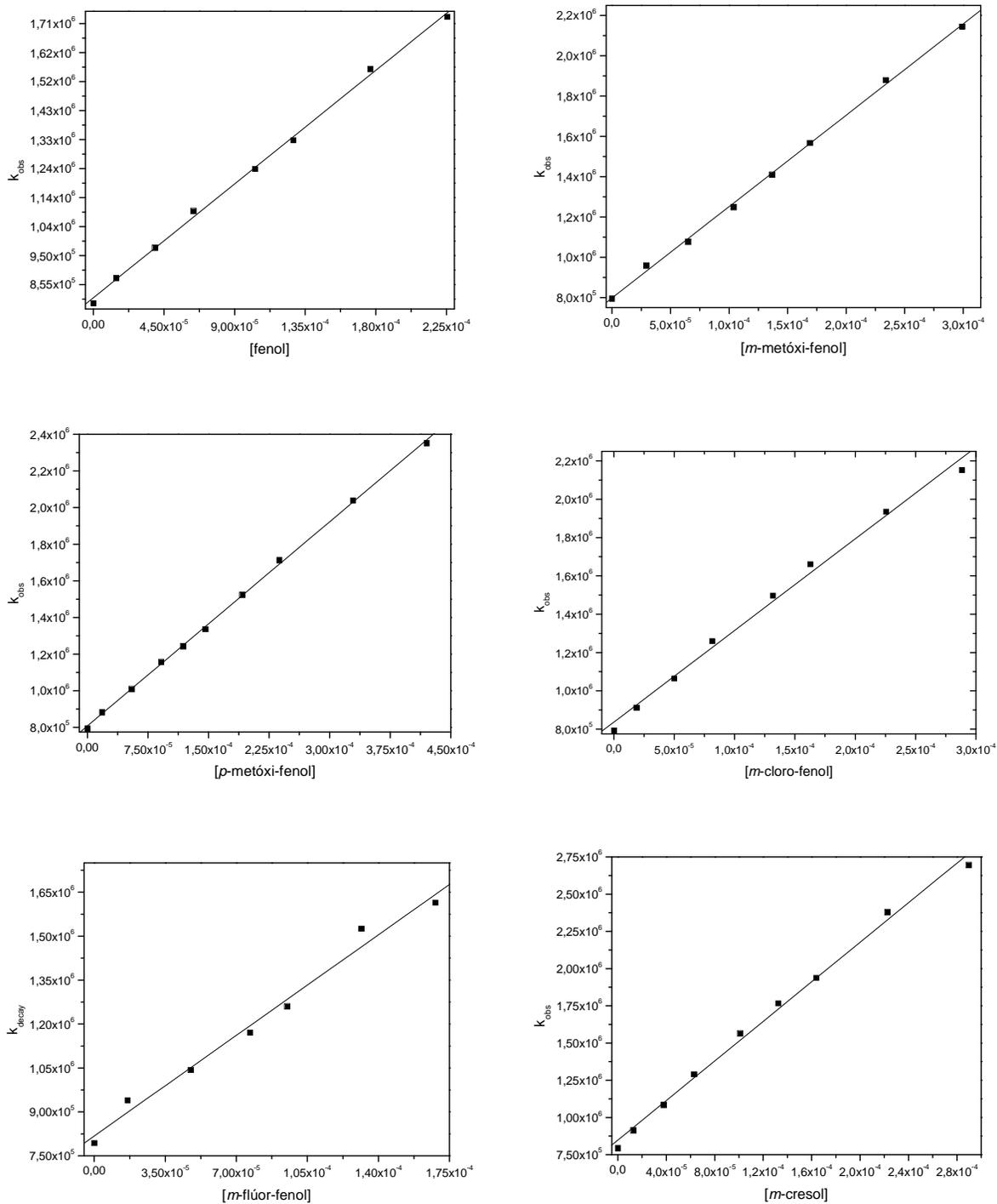


FIGURA 58: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.

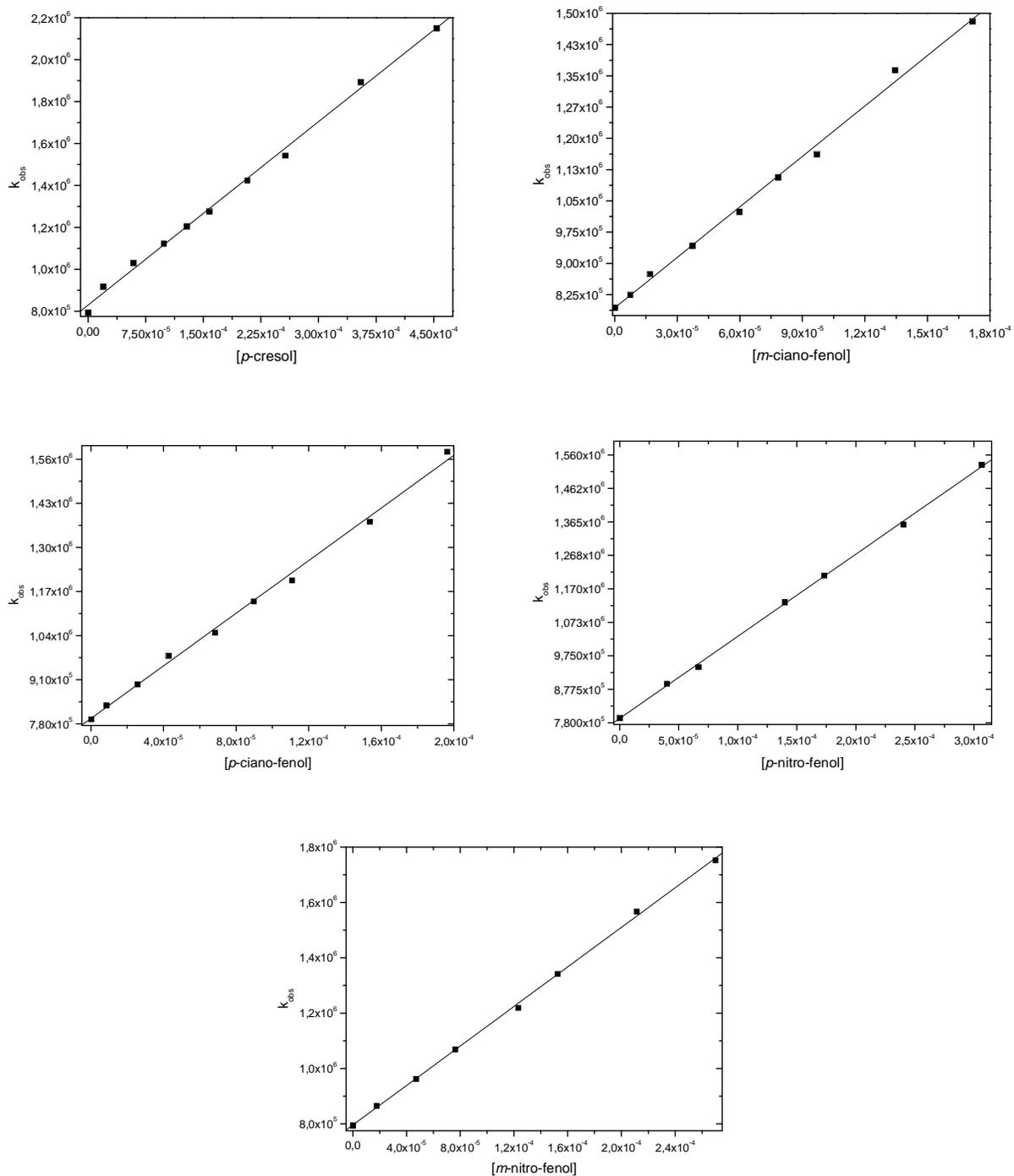


FIGURA 59: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2PrOTX por p -cresol, m -ciano-fenol p -ciano-fenol, m -nitro-fenol e p -nitro-fenol, em acetonitrila.

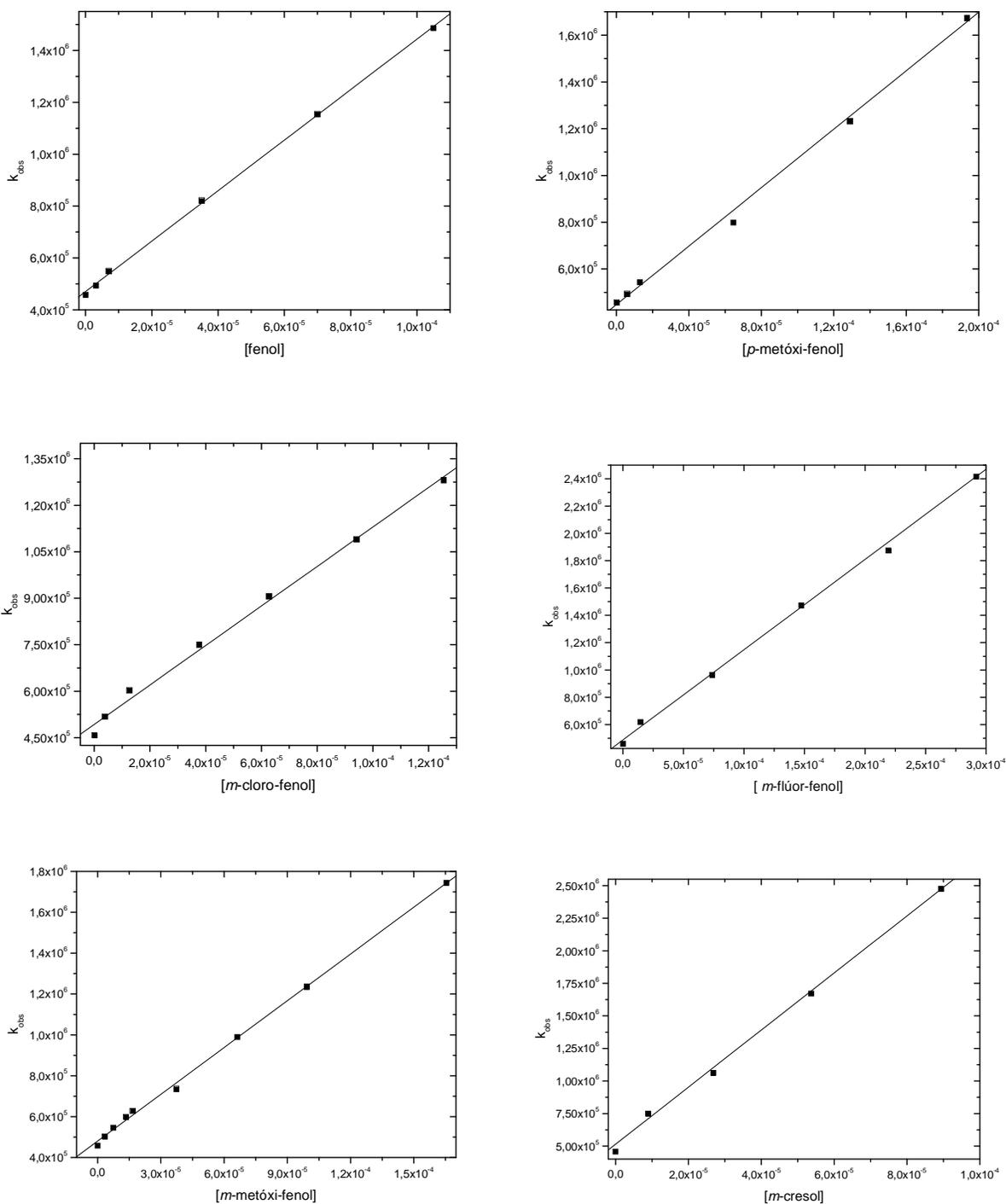


FIGURA 60: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por fenol, *p*-metóxi-fenol, *m*-metóxi-fenol, *m*-cloro-fenol, *m*-flúor-fenol e *m*-cresol em acetonitrila.

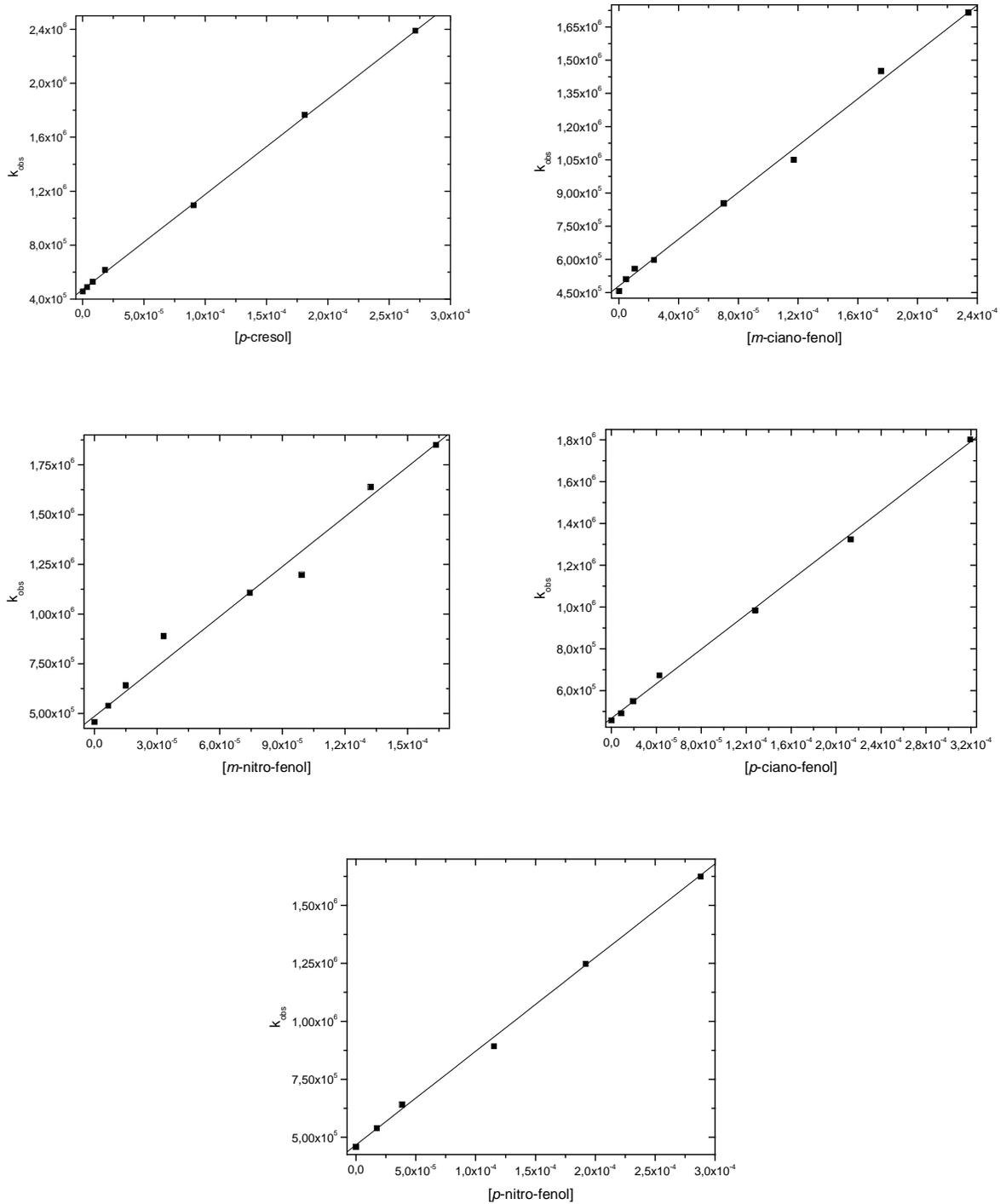
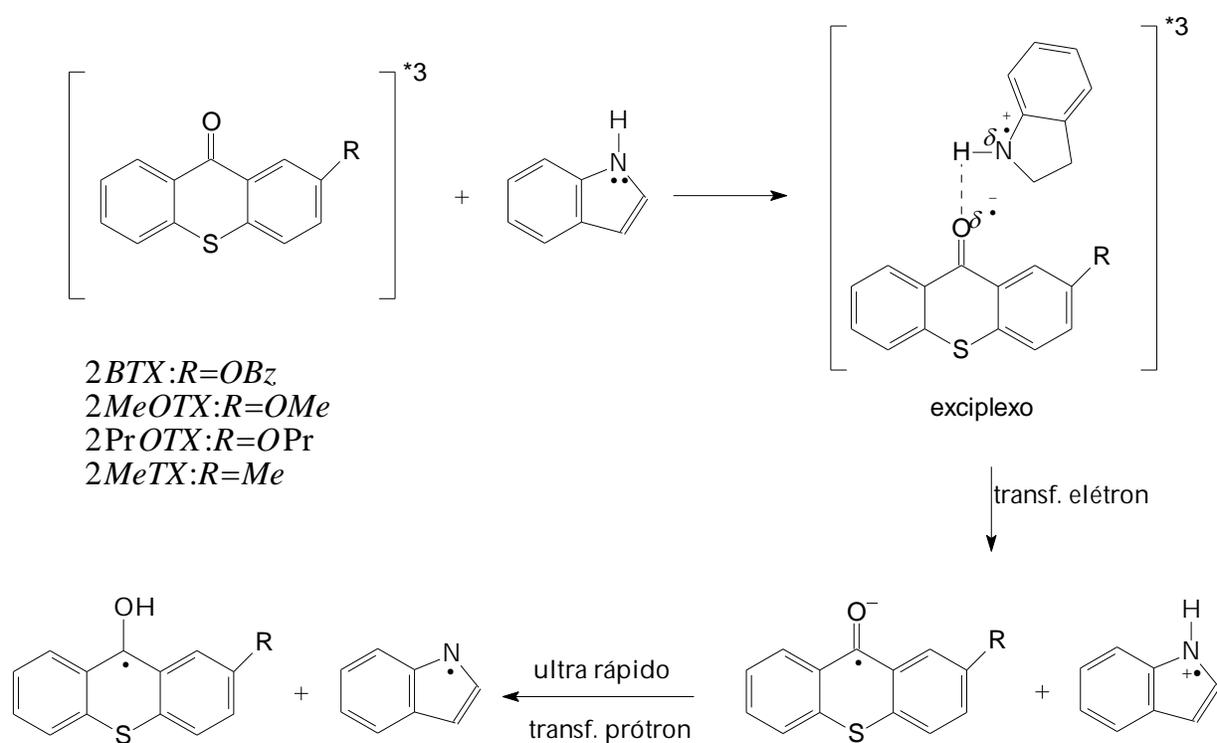


FIGURA 61: Gráfico de Stern Volmer para a supressão de 2MeTX por *p*-cresol, *m*-ciano-fenol, *p*-ciano-fenol, *m*-nitro-fenol e *p*-nitro-fenol em acetonitrila.

Assim como o fenol, o indol, que apresenta par de elétrons não ligantes, reage frente a compostos carbonílicos através do mecanismo que passa pela formação de um intermediário exciplexo tripleto, no qual, inicialmente, ocorre uma transferência de elétron seguida por uma rápida transferência de próton - ESQUEMA 21 - (DOS SANTOS *et. al*, 2007; NETTO-FERREIRA *et. al*, 2010).



ESQUEMA 21: Proposta mecânica para supressão do estado excitado tripleto de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por indol.

O mecanismo proposto para as reações com indol envolve a formação de dois transientes: o radical indolila, que absorve na região de 500nm (MUROV *et. al*, 1993), e o radical cetila. A formação desses radicais pode ser observada nos espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de solução de 2MeTX e indol, em acetonitrila (FIGURA 62) que absorvem em regiões próximas, ~ 477 e 510nm para o radical cetila e indolila, respectivamente, bem como o deslocamento do máximo da banda em 320nm (transiente) para 350nm (radical cetila).

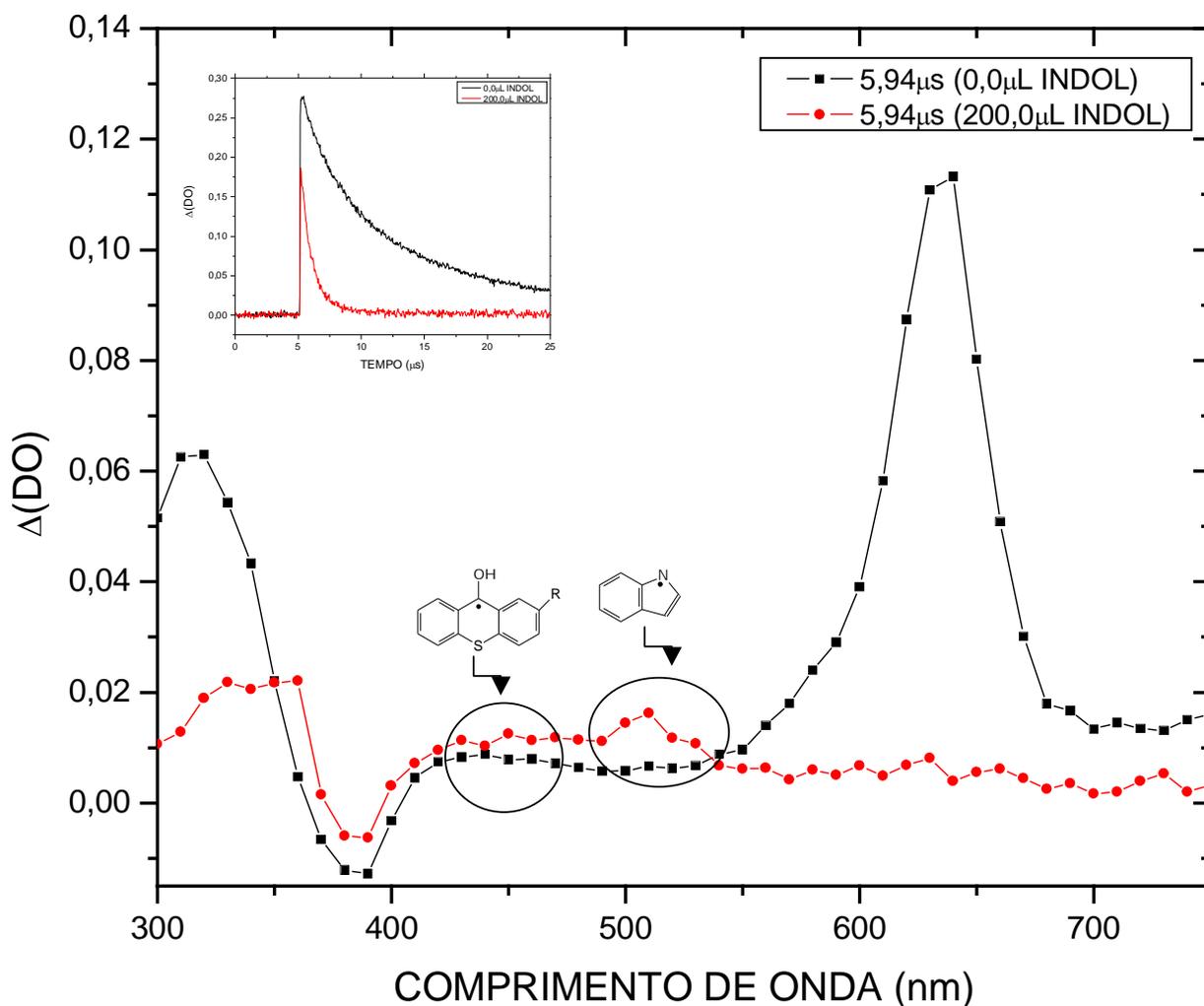


FIGURA 62: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila, $5,94\mu\text{s}$ após o disparo do laser, na ausência e presença de indol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência e presença de ndol, monitorado em 640nm .

Para 2MeOTX foi possível constatar a formação do radical indolila, visto que a região em que é observado (510nm) teve um aumento na sua intensidade após a adição do indol quando comparado com o espectro de absorção do mesmo na ausência do supressor (indol) caracterizando a sua presença e, também, a formação do radical cetila com máximo de absorção em 460nm, bem como o deslocamento do máximo de absorção em 328nm (transiente) para 355nm (radical cetila), FIGURA 63.

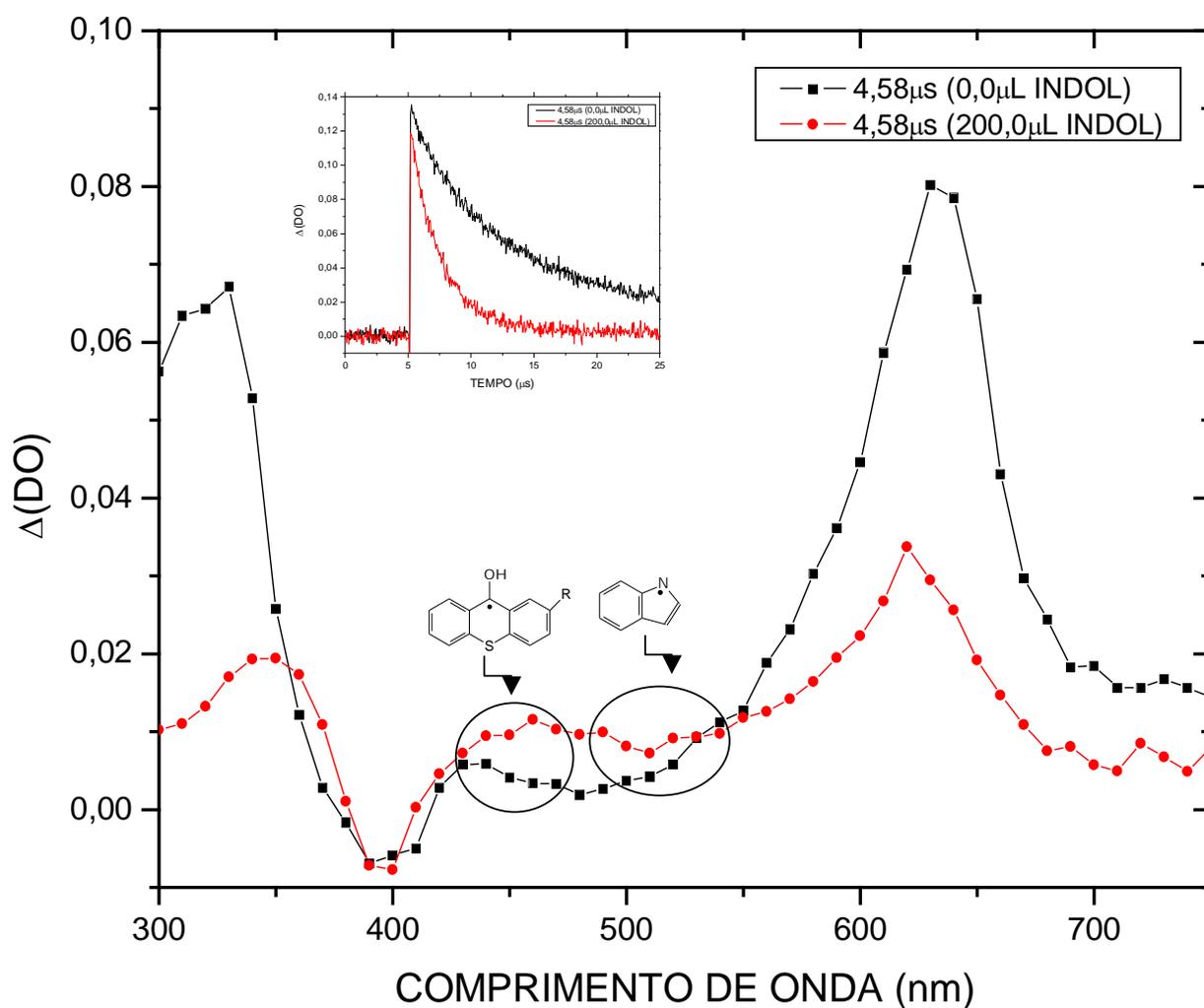


FIGURA 63: Espectro de absorção gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila, 4,58 μs após o disparo do laser, na ausência e presença de indol. *Inserção:* Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência e presença de indol, monitorado em 620nm.

Para 2BTX e 2PrOTX não foi possível observar a formação dos radicais no espectro de absorção gerado pela excitação $\lambda = 355\text{nm}$) de solução de 2PrOTX e indol em acetonitrila.

A TABELA 12 apresenta as constantes de velocidade de reação para a supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX por indol obtidos a partir da equação da reta dos respectivos gráficos de Stern – Volmer representados na FIGURA 64.

TABELA 12: Constantes de velocidade para Supressão de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX frente ao indol.

k_q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	INDOL
TX*	$(8,6 \pm 0,7) \times 10^9$
2BTX	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^9$
2MeOTX	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^9$
2PrOTX	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^9$
2MeTX	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^9$

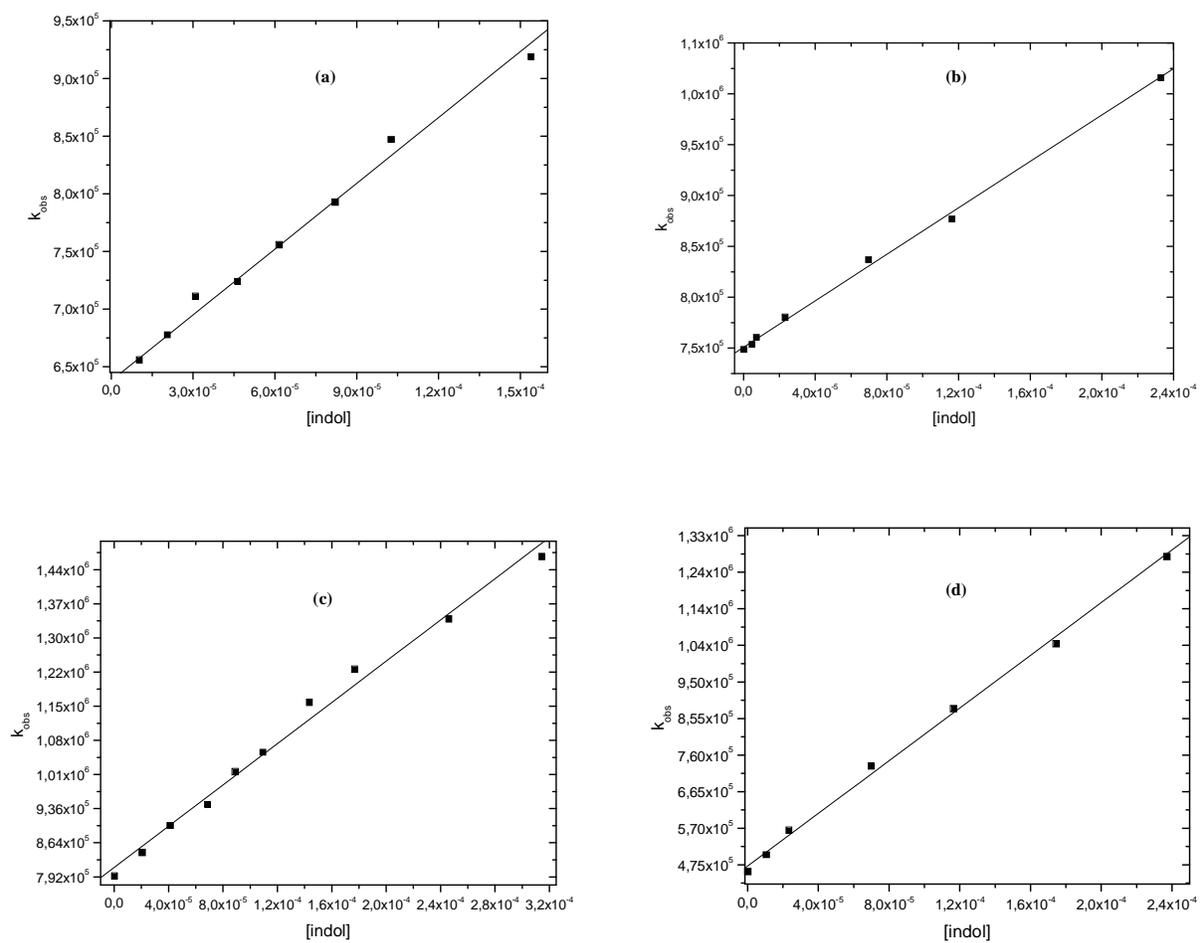


FIGURA 64: Gráfico de Stern Volmer para a supressão por indol de: (a) 2BTX, (b) 2MeOTX, (c) 2PrOTX e (d) 2MeTX em acetoneitrila.

5- CONCLUSÃO

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

O comportamento de 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX assemelha-se ao da TX. Essas substâncias apresentam uma mistura de estados, devido aos estados excitado triplete T_1 e T_2 possuem energias muito próximas. Em acetonitrila há uma predominância da configuração $n\pi^*$, caracterizando a inversão de configuração.

Assim como a TX, 2BTX, 2MeOTX, 2PrOTX e 2MeTX também apresentam dependência da banda de absorção do triplete-triplete e o tempo de vida com a polaridade do meio.

Para 2OHTX não foi registrado o espectro de absorção $T_1 - T_n$ possivelmente devido ao aumento do pka do fenol no estado excitado, singlete ou triplete, e faz com que, nos solventes analisados, a perda de próton seja mais eficiente do que qualquer outro processo.

Para as análises de auto-supressão dos derivados de tioxantona estudados, têm-se que os substituintes possivelmente façam com que a velocidade de conversão interna ($S_1 \rightarrow S_0$) seja mais rápida do que para a TX, havendo, conseqüentemente, uma diminuição da população do estado excitado triplete (T_1) e, por isso, os valores observados para as constantes de auto-supressão sejam cerca de 100 vezes menores.

As reações de supressão por transferência de energia mostram que apenas para o substituinte metil não há uma diminuição na energia triplete de T_1 (E_{T1}), sendo esta portanto acima de $61 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($E_{T1\text{-metil-naftaleno}}$). Para os demais, a energia triplete de T_1 se encontra entre 53 e $61 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Para as reações por transferência de elétron, foi possível observar a formação das bandas no espectro de absorção gerado após a excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de solução em acetonitrila de 2MeTX e 2MeOTX e trietilamina, na região de 440nm e 500nm (2MeTX) e 460nm e 500nm (2MeOTX) atribuídas ao par de íons radicais, confirmando que o mecanismo de reação para os derivados de tioxantona estudados frente a doadores de elétron seguem a proposta mecanística sugerida pela literatura.

As altas constantes de velocidade para as reações de supressão por abstração de hidrogênio, que variaram entre $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, para álcoois, e $10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, para olefinas e fenóis, nos mostra que possivelmente 2BTX, 2MeOTX, 2ProTX e 2 MeTX apresentem um estado excitado tripleto de energia mais baixa com caráter $n\pi^*$ em acetonitrila.

Para as reações com fenóis e indol sugere-se na literatura que haja a formação de um exciplexo e a transferência de elétron segue-se de uma rápida transferência de próton.

A observação da formação da banda na região de 410nm no espectro de absorção gerado após a excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) da solução de 2MeTX e em acetonitrila evidencia a formação do radical fenoxila; para os demais derivados só possível observar a banda atribuída ao radical cetila.

Para os espectros de absorção gerados após a excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de solução de 2MeTX e 2MeOTX e excesso de indol, em acetonitrila, observou-se bandas na região de 510nm, característica do radical indolila.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdel-wahab, A-M. A.; Gaber, A. E-A.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *114*, 213.
2. Abdullah, K. A.; Kemp, T. J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1985**, *2*, 1279.
3. Allen, N. S.; Catalina, F.; Green, P. N.; Green, W.A.; *Eur. Polym. J.* **1986**, *22*, 347.
4. Allen, N. S.; Salleh, N. G.; Edge, M.; Shah, M.; Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Catalina, F.; Green, A.; Navaratnam, S.; Parsons, B. J.; *Polymer* **1999**, *40*, 4181.
5. Allen, N.; Edge, M.; Sethi, S.; Catalina, F.; Corrales, T.; Green, A.; *J. Photochem. and Photobiol. A* **2000**, *137*, 169.
6. Allonas, X.; Ley, C.; Bibaut, C.; Jacques, P.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 483.
7. Anderson, D. G.; Davidson, R. S.; Elvery, J. J.; *Polymer* **1996**, *37*, 2477
8. Anglioni, L.; Caretti, D.; Corelli, E.; Carlini, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 1477.
9. Arsu, N.; Aydin, M.; Yagii, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Em *Photochemistry and UV Curing: New trends*, Fouassier, J. P., Research Signpost: India, 2006.
10. Azumi, T.; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *25*, 135.
11. Balta, D. K.; Arsu, N.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *200*, 377.
12. Balta, D. K.; Cetiner, N.; Temel, G.; Turgut, Z.; Arsu, N.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *199*, 316.
13. Baltrop, J. A.; Coyle, J. D.: *Principles of Photochemistry*, Wiley: New York, 1978.
14. Bertoti, A. R.; Netto-Ferreira, J. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1934.
15. Bieri, O.; Wirz, J.; Hellrung, B.; Schutkowski, M.; Drewello, M.; Kiefhaber, T.; *J. Natl. Acad. Sci.* **1999**, *96*, 9597.
16. Bowen, E. J.; Sahu, J.; *J. Chem. Soc.* **1958**, 3716.
17. Burget, D.; Jacques, P.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 207.
18. Burget, D.; Mayer, T.; Mignani, G.; Fouassier, J. P; *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *97*, 163.
19. Carlini, C.; Ciardelli, F.; Donati, D.; Gurzoni, F.; *Polymer* **1983**, *24*, 599.
20. Catalina, F.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J.L.; Allen, N.S.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *47*, 365.

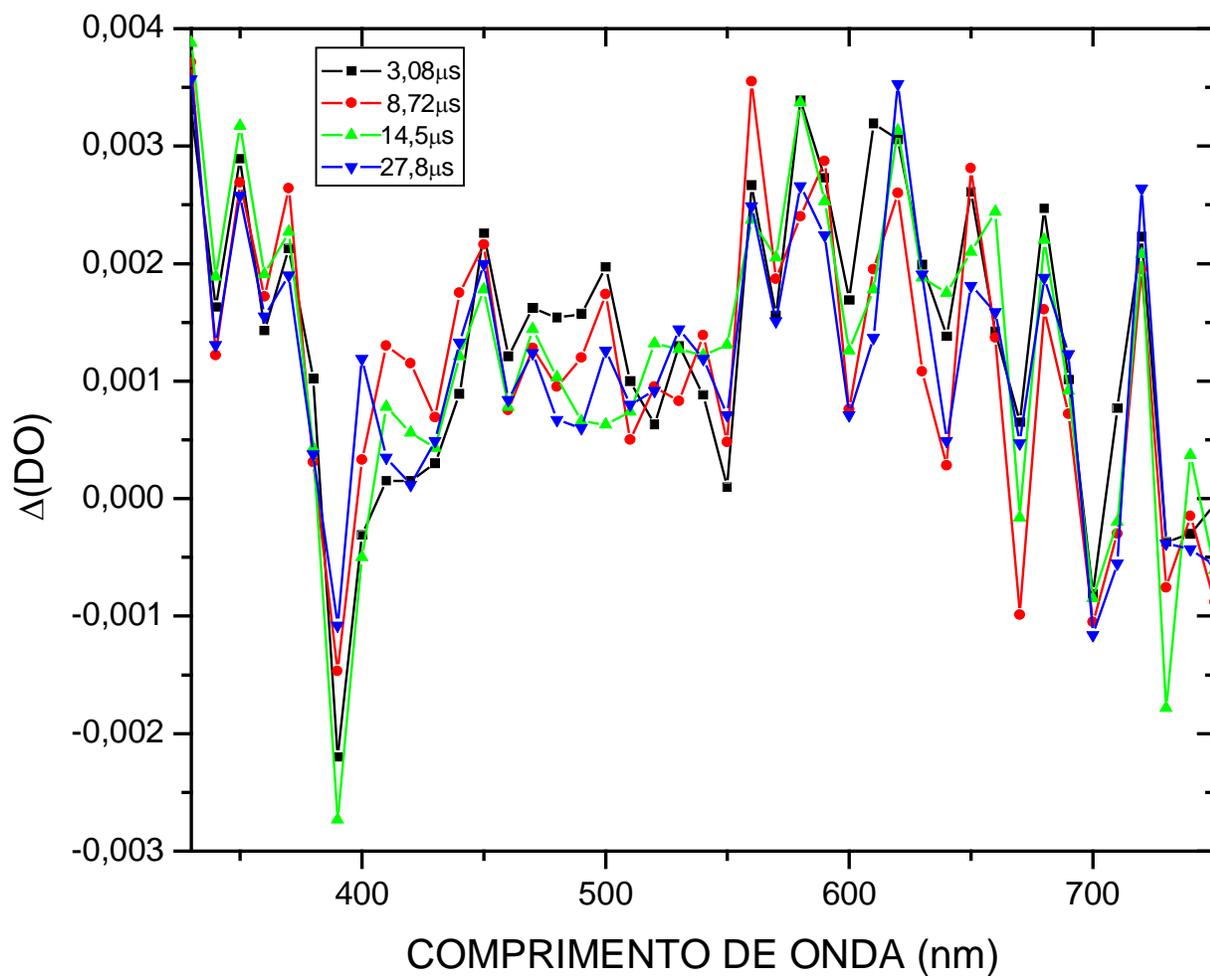
21. Corbett, T. H.; Panchapor, C.; Polin, L.; Lowichik, N.; Pugh, S.; White, K.; Kushner, J.; Meyer, J.; Czarnecki, J.; Chinnukrok, S.; Edelstein, M.; LoRusso, P.; Heilbrun, L.; Horwitz, P.; Grieshaber, C.; Perni, R.; Wentland, M.; Coughlin, S.; Elenbass, S.; Philion, R.; Rake, J.; *Investigational New Drugs* **1999**, *17*, 17.
22. Corrales, T.; Catalina, F.; Allen, N.S.; Peinado, C.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *169*, 95.
23. Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N. S.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *159*, 103.
24. Cosa, G.; Llauger, L.; Scaiano, J. C.; Miranda, M. A.; *Org. Letters* **2002**, *4*, 3083.
25. Cosa, G.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, *80*, 159.
26. Cowan, D. O.; Drisko, R. L.; *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum: New York, 1976.
27. Coxon, J. M.; Halton, B.; *Organic Chemistry*, 1st ed.; Cambridge University Press, 1974.
28. Da Silva, E. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
29. Dalton, J. C.; Montgomery, F. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6230.
30. Dalton, J. C.; Turro, N. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3569.
31. Davidson, R.S. Em *Technology and Applications of UV and EB Curing*, SITA Technology Ltd.: London, 1999.
32. Davidson, R.S. Em *Advances in Physical Chemistry*, D. Bethel, V. Gold eds., Academic Press: London, 1983.
33. Dietliker, K.; *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, vol. 3, Technology Ltd./SITA: London, 1991.
34. Dos Santos, F. R.; Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 897.
35. Dossot, M.; Allonas, X.; Jacques, P.; *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1763.
36. Du, F.S.; Zhang, P.; Li, F.M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 2139.
37. El Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem.* **1963**, *38*, 2834.
38. Encinas, M. V.; Rufs, A. M.; Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Schmith, K.; Neumann, M. G.; Allen, N. S.; *Polymer* **2002**, *43*, 3909.
39. Evans, C. H.; Prud'homme, N.; King, M.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *121*, 105.

40. Ferreira, G. C.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 905;
41. Formosinho, S. J.; *Rev. Port. Quim.* **1972**, *14*, 201.
42. Fouassier, J. P.; Jacques, P.; Lougnot, D. J.; Pilot, T. ; *Polym. Photochem.* **1984**, *5*, 57.
43. Fouassier, J.P.: *Photoinitiation*", Photopolymerization and Photocuring, Hanser Verlag: Munich, 1995.
44. Gilbert, A.; Baggot, J.: *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications: Londres, 1991.
45. Giovanelli, V. K. H.; Dehler, J.; Hohlneicher, G.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 864.
46. Griller, D.; Howard, J. A.; Marriott, P. R.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 619.
47. Herkstroeter, W. G.; Lamola, A. A.; Hammond, G. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4537.
48. Jacques, P.; Burget, D.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 26.
49. Jiang, X.; Luo, J.; Yin, J.; *Polymer* **2009**, *50*, 37.
50. Jiang, X.; Wang, W.; Xu, H.; Yin, J.; *Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 233.
51. Jockusch, S.; Timpe, H. J.; Schmabel, W.; Turro, N.J.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 440.
52. Kopecký, J.: *Organic Photochemistry*, VCH Publishers, 1992.
53. Kunze, A.; Müller, U.; Tittes, K.; Fouassier, J. P.; Morlet-Savary, F.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *110*, 115.
54. Ledwith, A.; Bosley, J.A.; Purbrich, M.D.; *J. Oil. Col. Chem. Assoc.* **1978**, *61*, 95.
55. Ledwith, A.; Purbrich, M.D.; *Polymer* **1973**, *14*, 521.
56. Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Jacques, P.; Fouassier, J. P.; *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 335.
57. Lissi, E.A.; Encinas, M.V.: *Photochemistry and Photophysics*, vol. IV, Rabek J.F. eds. CRC Press Boca Raton: FL, 1991.
58. Lumb, M. C.: *Luminescence Spectroscopy*, Academic: New York, 1978.
59. Majjipapu, J. R. R.; Kurchan, A. N.; Kottani, R.; Gustafon, T. P.; Kutateladze, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *125*, 12458.

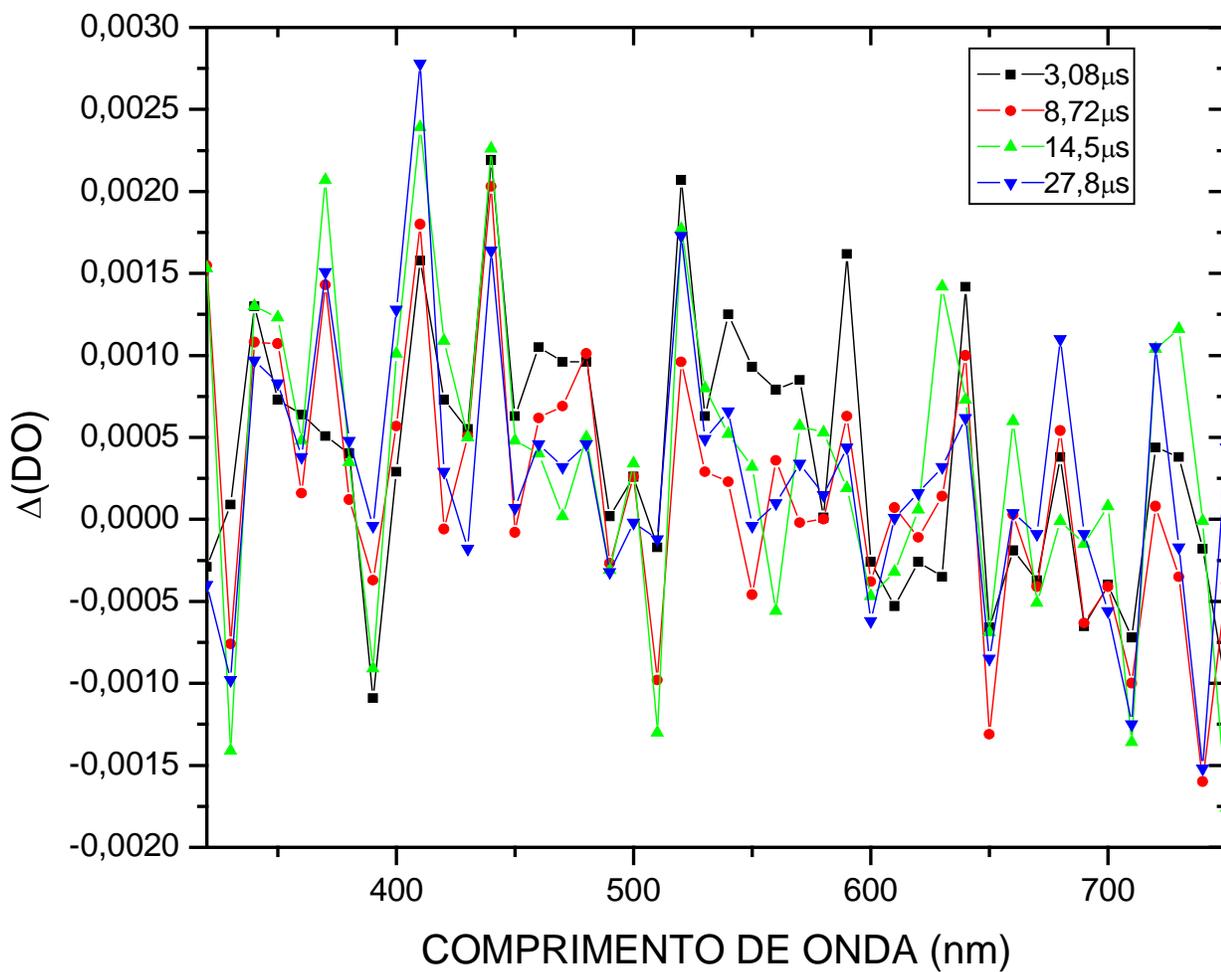
60. Mattay, J.; *Angew. Chem.* **1998**, *99*, 849.
61. Mattay, J.; *J. Synt. Org. Chem.* **1989**, *4*, 232.
62. McClelland, R. A.; Chan, C.; Cozens, F. L.; Modro, A.; Steenken, S.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1337.
63. McCullough, J.; *J. Chem. Rev.* **1987**, *87*, 820.
64. Merkel, P.B.; Dinnocenzo, J.P.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *193*, 110.
65. Mishra, M.K.; Yagci, Y. Em *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1998, cap. 7.
66. Morita, H.; Mori, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *59*, 29.
67. Morita, H.; Shimizu, J. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1989**, *2*, 193.
68. Morlet-Savary, F.; Ley, C.; Jacques, P.; Wieder, F.; Fouassier, J. P.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *126*, 7.
69. Moss, R. A.; Turro, N. J. Em *Laser Flash Photolysis Studies of Arylhalocarbenes*, Platz, M. S., ed.; plenum Press: New York, 1990, pp 213.
70. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.: *Handbook of Photochemistry*, 2th ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1993.
71. Netto-Ferreira, J. C.; Lhiaubet-Vallet, V.; Silva, A. R.; Silva, A. M.; Ferreira, A. B. B.; Miranda, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2010.
72. Neumann, M. G.; Gehlen, M. H.; Encinas, M. V.; Allen, N. S.; Corrales, T.; Peinado, C.; Catalina, F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1517.
73. Neumann, M. G.; Quina, F. H.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, Supl.1, 34.
74. Nurmukhametov, R. N.; Plotnikov, V. G.; Shigorin, D. N. *Russ. J. Phys. Chem.* **1966**, *40*, 622.
75. Okano, L. T.; Barros, T. C.; Chou, D. T. H.; Bennet, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2122.
76. Pappas, S.P.: *UV Curing Science and Technology*; Technology Marketing Corp., Norwalk: CA, 1978.
77. Platz, M. S.; Maloney, V. M. Em *Laser Flash Photolysis Studies of Triplet Carbenes*, Platz, M. S., ed.; Plenum Press: New York, 1990, pp 239.
78. Plotnikov, V. G.; *Opt. Spekstrask.* **1967**, *22*, 401.
79. Pouliquen, L.; Coqueret, X.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.P.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 8028.
80. Rabek, J. F.: *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, part 2, Wiley: New York, 1982.

81. Rehm, D.; Weller, A.; *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
82. Robert, L.; *Polym. J. Sci. Part A: Polym. Chem* **2002**, *40*, 1504.
83. Rodrigues, J. F.; da Silva, F. A.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 960.
84. Rodrigues, J. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brsail, 2005.
85. Roffey, C. Em *Photogeneration of Reactive Species for UV-Curing*, Wiley: Sussex, UK, 1997.
86. Rohatgi-Murkherjee; *Fundamentals of Photochemistry*; Willey Eastern Limited, 1978.
87. Scaiano, J. C.: *Nanosecond Laser Flash Photolysis: A tool for physical organic chemistry*, University of Ottawa, 2002.
88. Scaiano, J. C.; *Trans. R. Soc. Can.* **1983**, *21*, 133.
89. Segurola, J.; Allen, N.; Edge, M.; Parrondo, A.; Roberts, I.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *122*, 115.
90. Shah, M.; Allen, N. S.; Salleh, N. G.; Corrales, T.; Egde, M.; Catalina, F.; Bosch, P.; Green, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **1997**, *111*, 229.
91. Sharghi, H.; Beni, A. R. S.; *ARKIVOC* **2007**, *xiii*, 1.
92. Shukla, D.; Wan, P.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *113*, 53.
93. Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 225.
94. Silva, M.T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
95. Silverstein, R. M., Bassler, C. G., Morrill, I. C.: *Identificação Espctrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª ed., Editora Guanabara Koogan S. A., 1994.
96. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.: *Fundamentals of analytical Chemistry*, 7th ed., Saunders College Publishing: New York, 1996.
97. Small, R. D., Jr.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 296.
98. Solomons, T. W.: *Química Orgânica*, 6ª ed., LCT: RJ, 1996.
99. Stern, O.; Volmer, M.; *Physik. Z.* **1919**, *20*; 183.
100. Stevenson, J. P.; DeMaria, D.; Reilly, D.; Purvis, J. D.; Graham, M. A.; Lockwood, G.; Drozd, M.; O'Dwyer, P. J.; *Cancer Chemother Pharmacol* **1999**, *44*, 228.
101. Takaizumi, A. A. C.; Dos Santos, F. R.; Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1799;

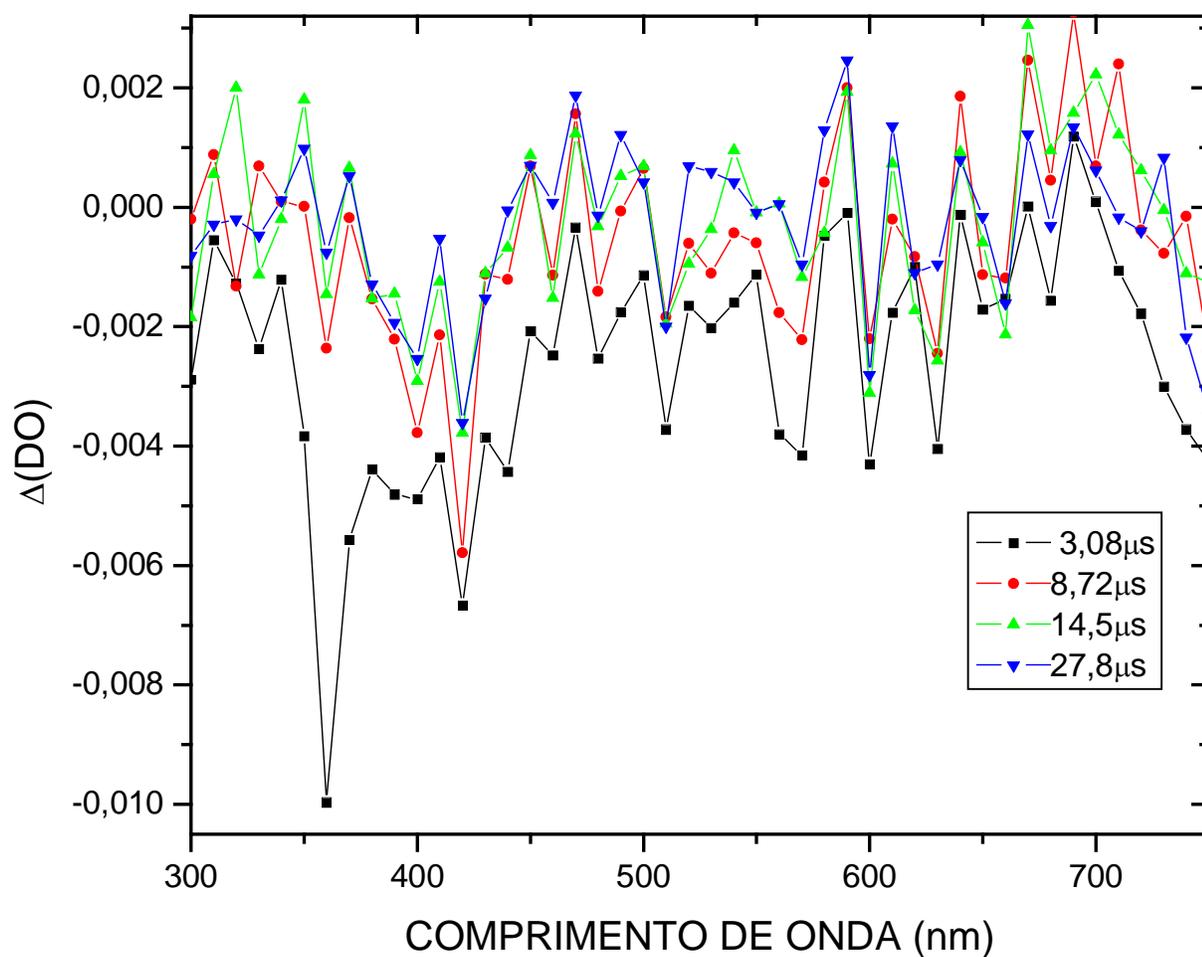
102. Temel, G.; Arsu, N.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *191*, 149.
103. Togashi, D. M.; Nicodem, D. E.; *Spectrochimica Acta. Part A* **2004**, *60*, 3205.
104. Turro, N. J.; *Modern molecular Photochemistry*; University Science Books: CA, 1991.
105. Turro, N. J.; Grätzel, M.; Braun, A. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 675.
106. Turro, N. J.; *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1589.
107. Valdebenito, A.; Encinas, M. V.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *194*, 206.
108. Valentine, D. Jr.; Hammond, G. S.; *ibid.* **1972**, *94*, 3449.
109. Weller, A. Z.; *Phys. Chem. Neue Folge* **1982**, *133*, 93.
110. Woo, S.; Kang, D.; Kim, J.; Lee, C.; Lee, E.; Jahng, Y.; kwon, Y.; Na, Y.; *Bull. Korean chem. Soc.* **2008**, *29*, 471.
111. Yamaji, M.; Aoyama, Y.; Furukawa, T.; Itoh, T.; Tobita, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 187.
112. Yang, J.W.; Zeng, Z.H.; Chen, Y.L.; *Polym. J. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2563.
113. Yu, X.; Corten, C.; Görner, H.; Wolf, T.; Kuckling, D.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198*, 34.
114. <http://old.iupac.org/goldbook/S06004.pdf> em



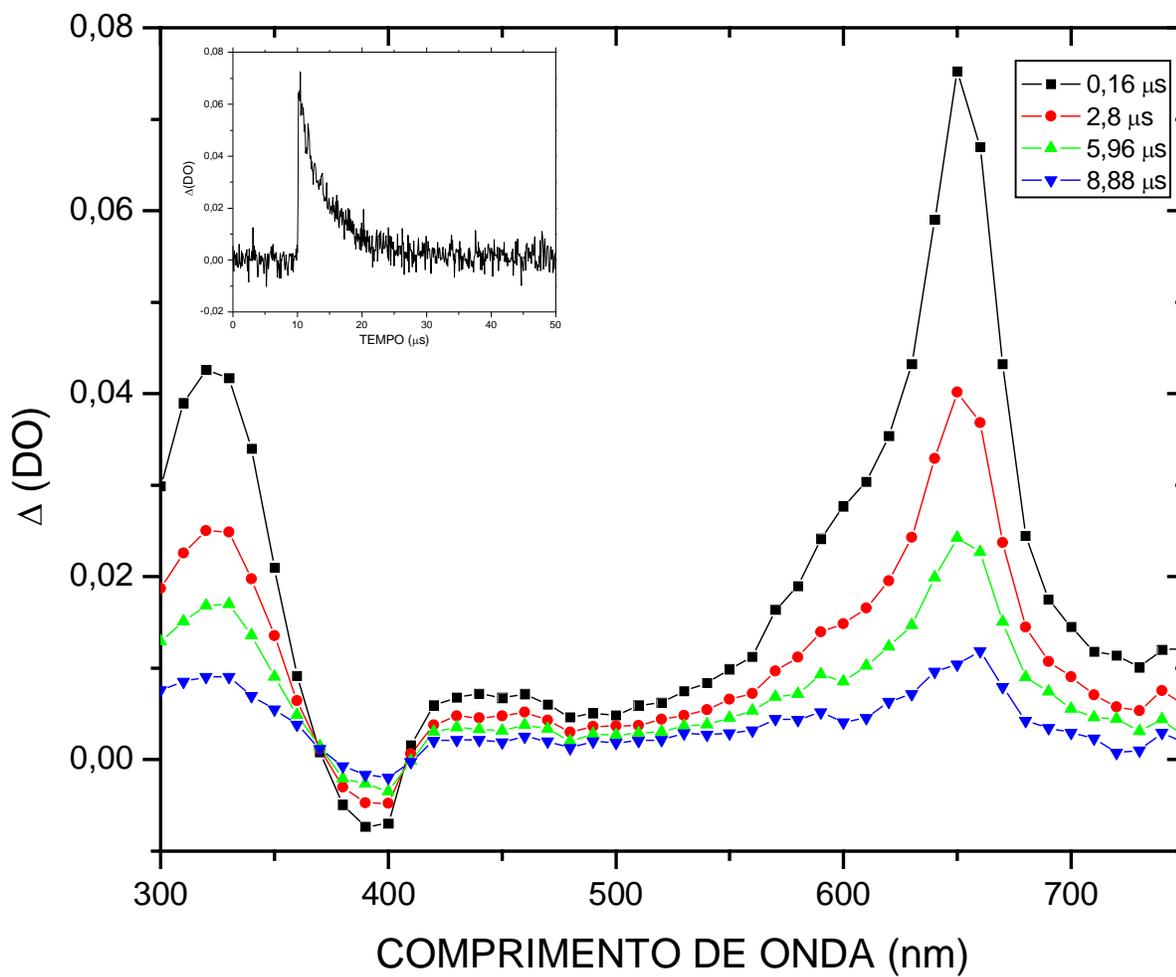
ESPECTRO 1: Espectro de absorção T_1-T_n gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em acetonitrila.



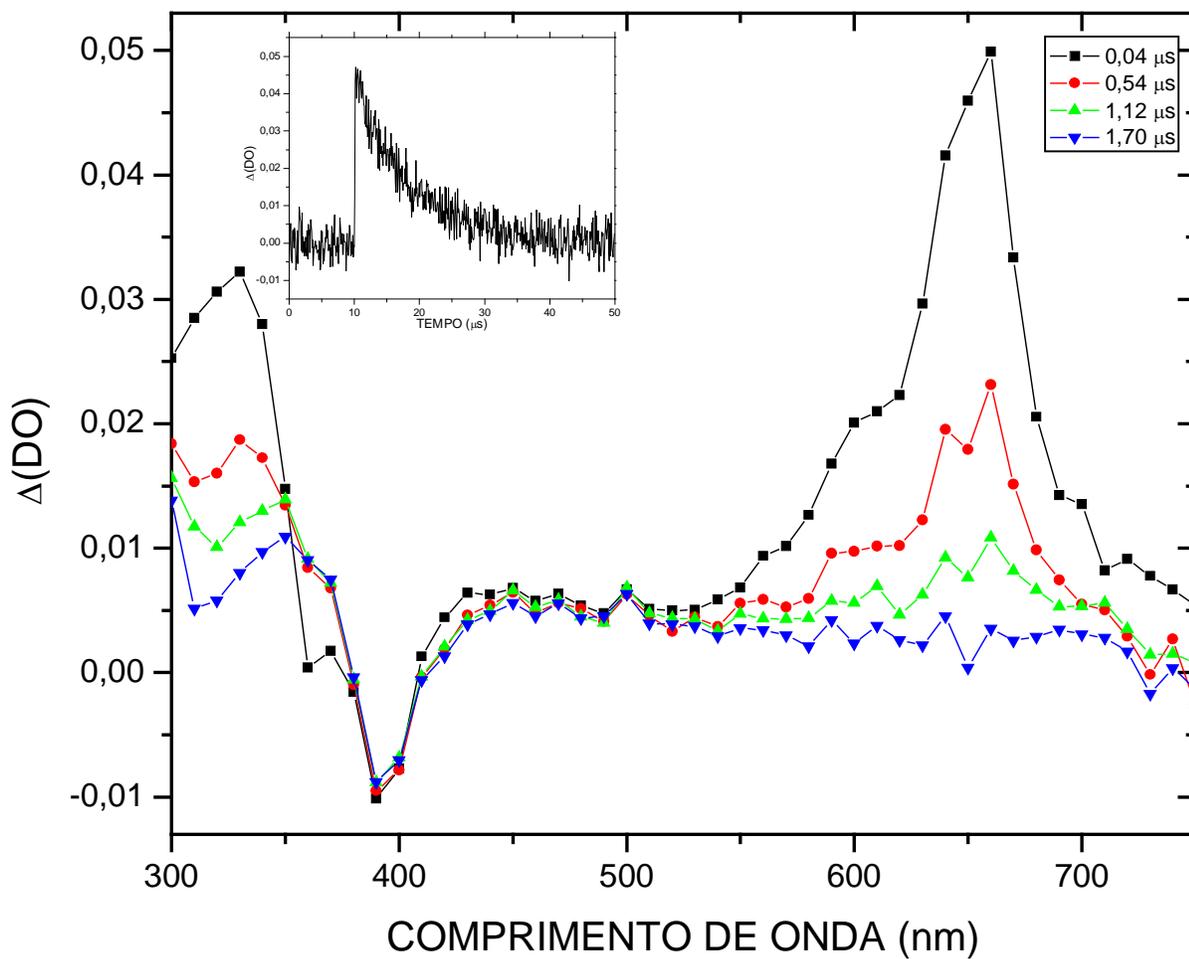
ESPECTRO 2: Espectro de absorção T1–Tn gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2OHTX em metanol.



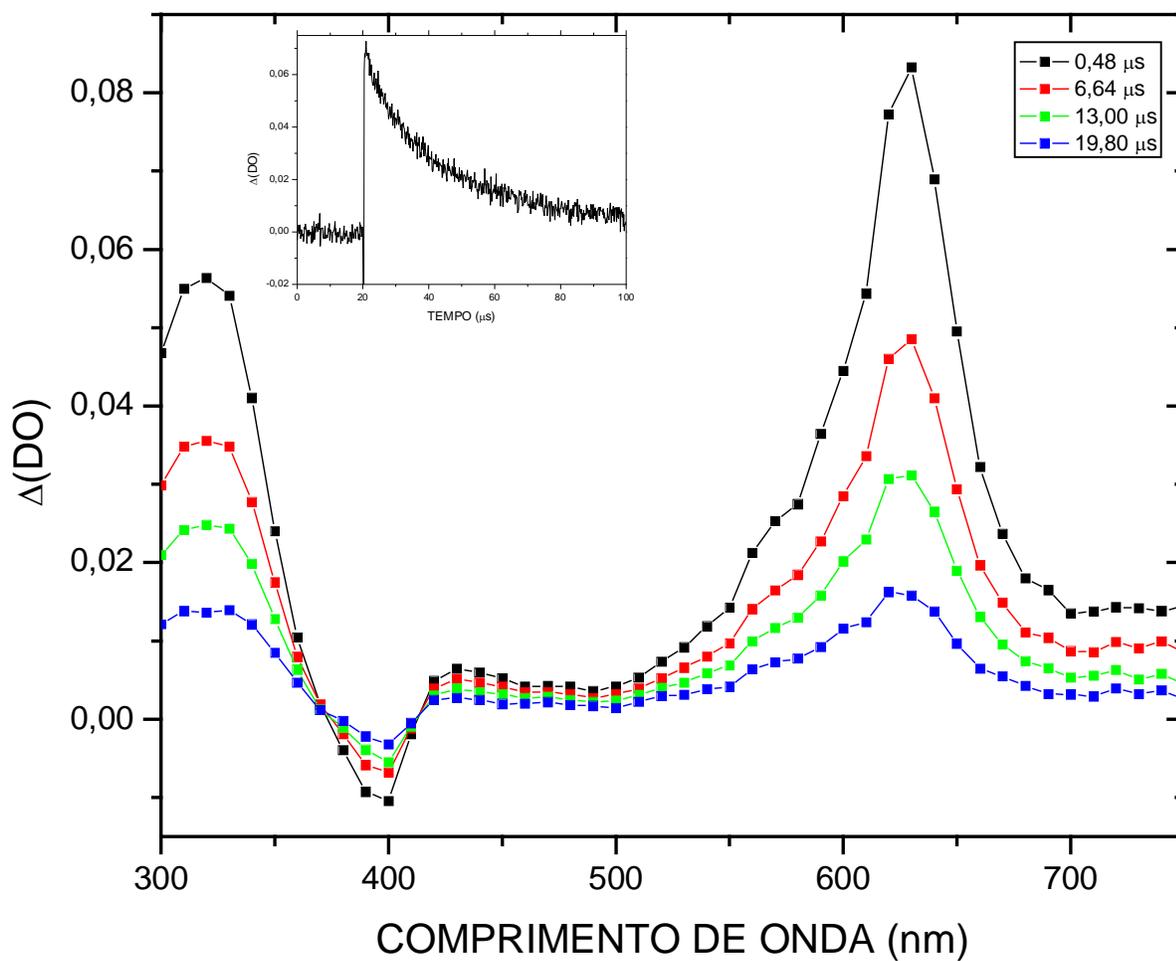
ESPECTRO 3: Espectro de absorção T1–Tn gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2OHTX em tolueno.



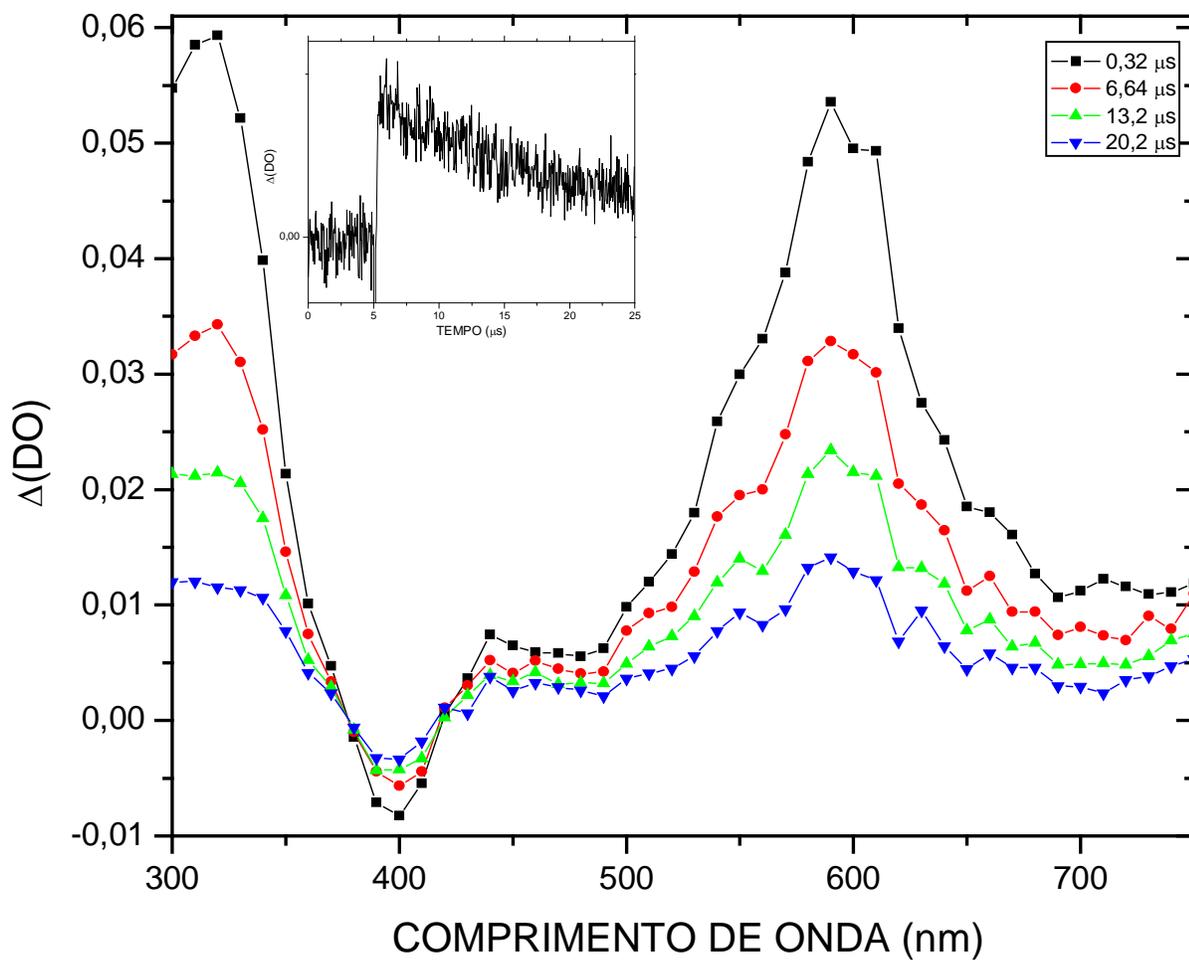
ESPECTRO 4: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.



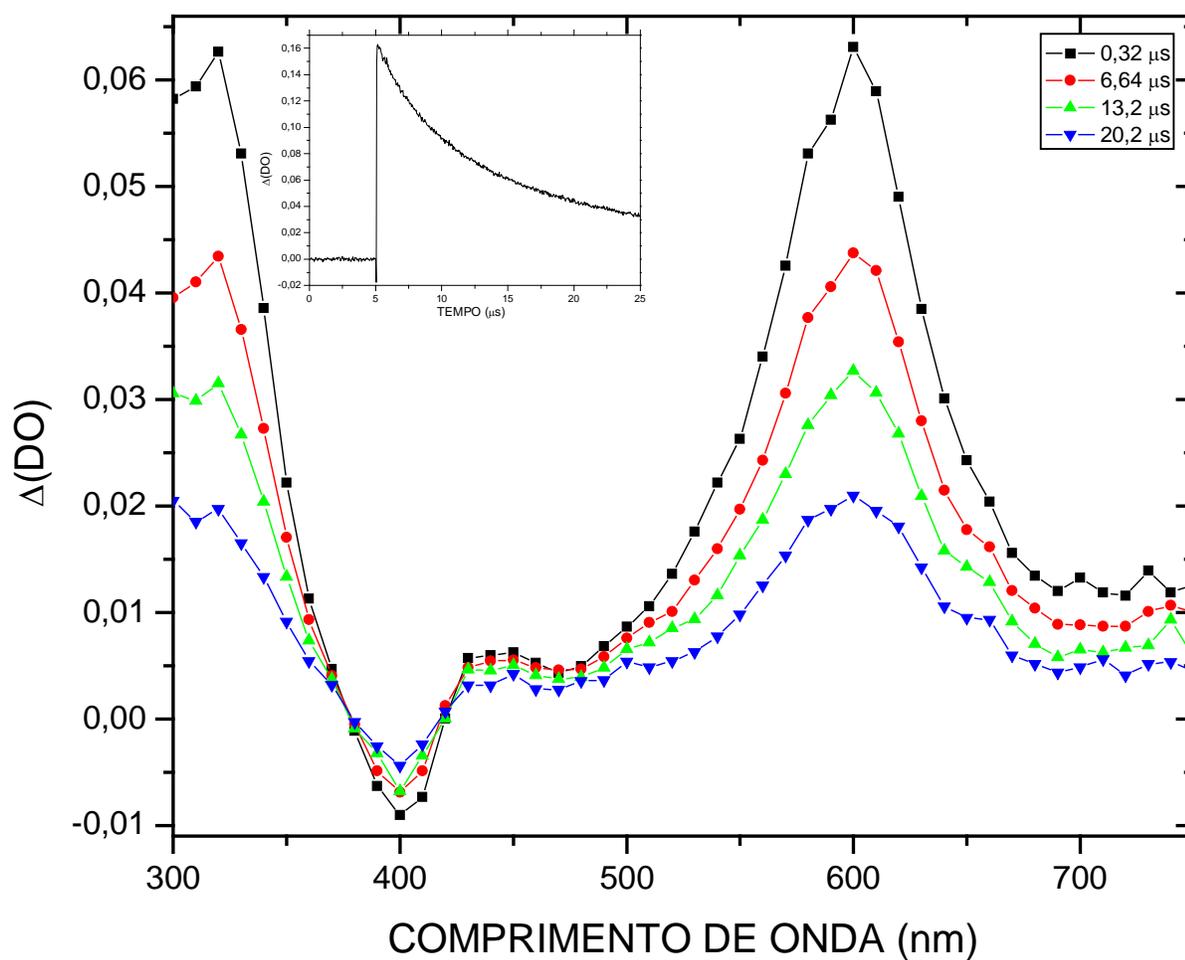
ESPECTRO 5: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.



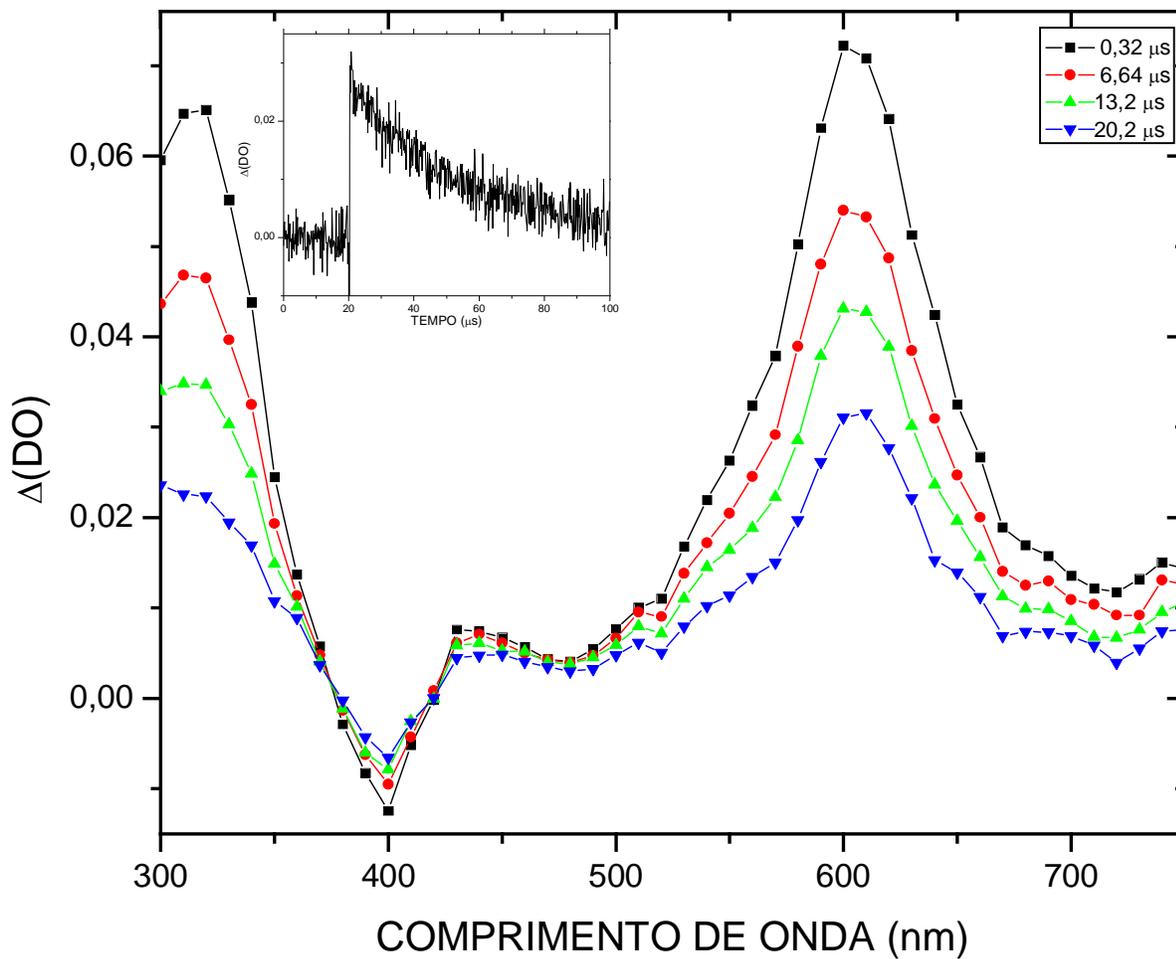
ESPECTRO 6: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.



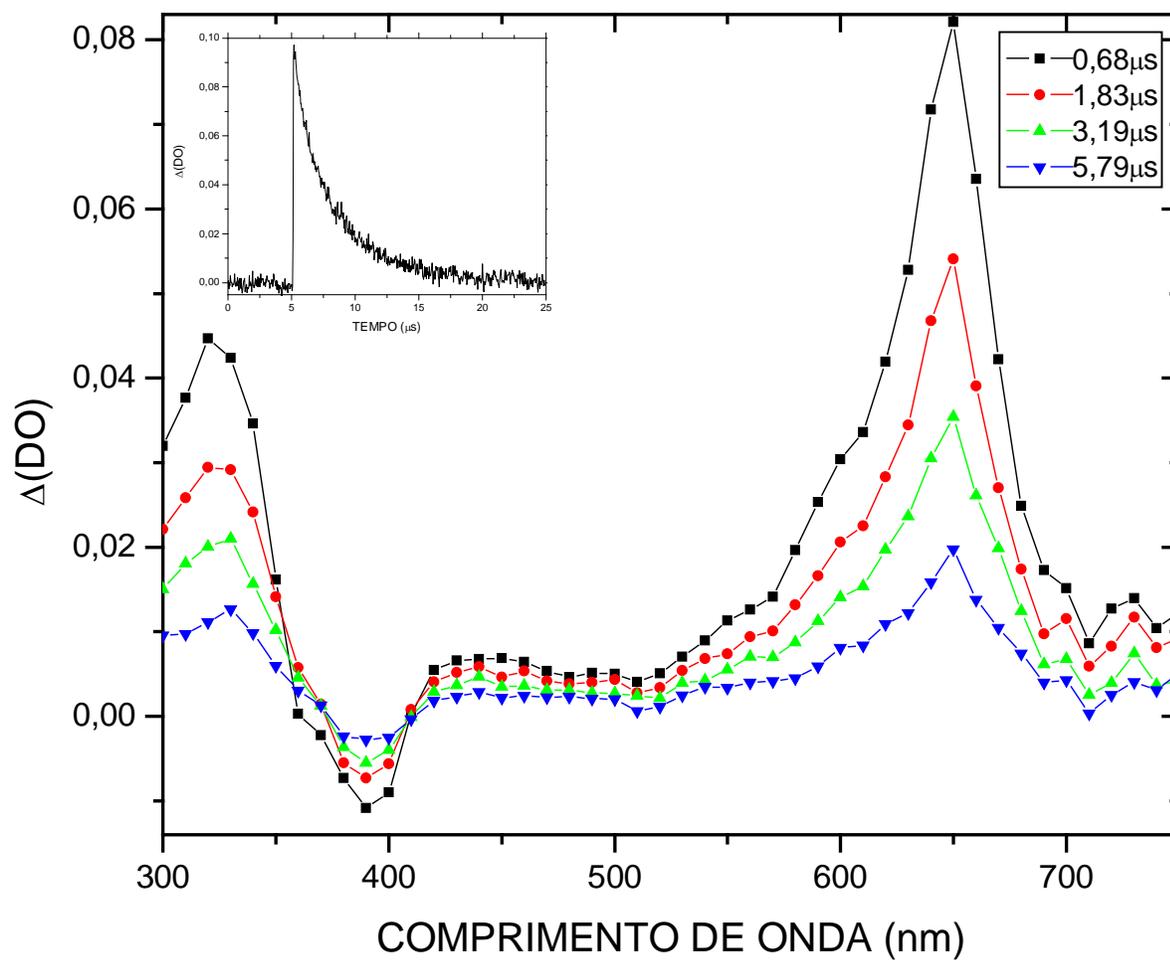
ESPECTRO 7: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355$ nm) de 2BTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.



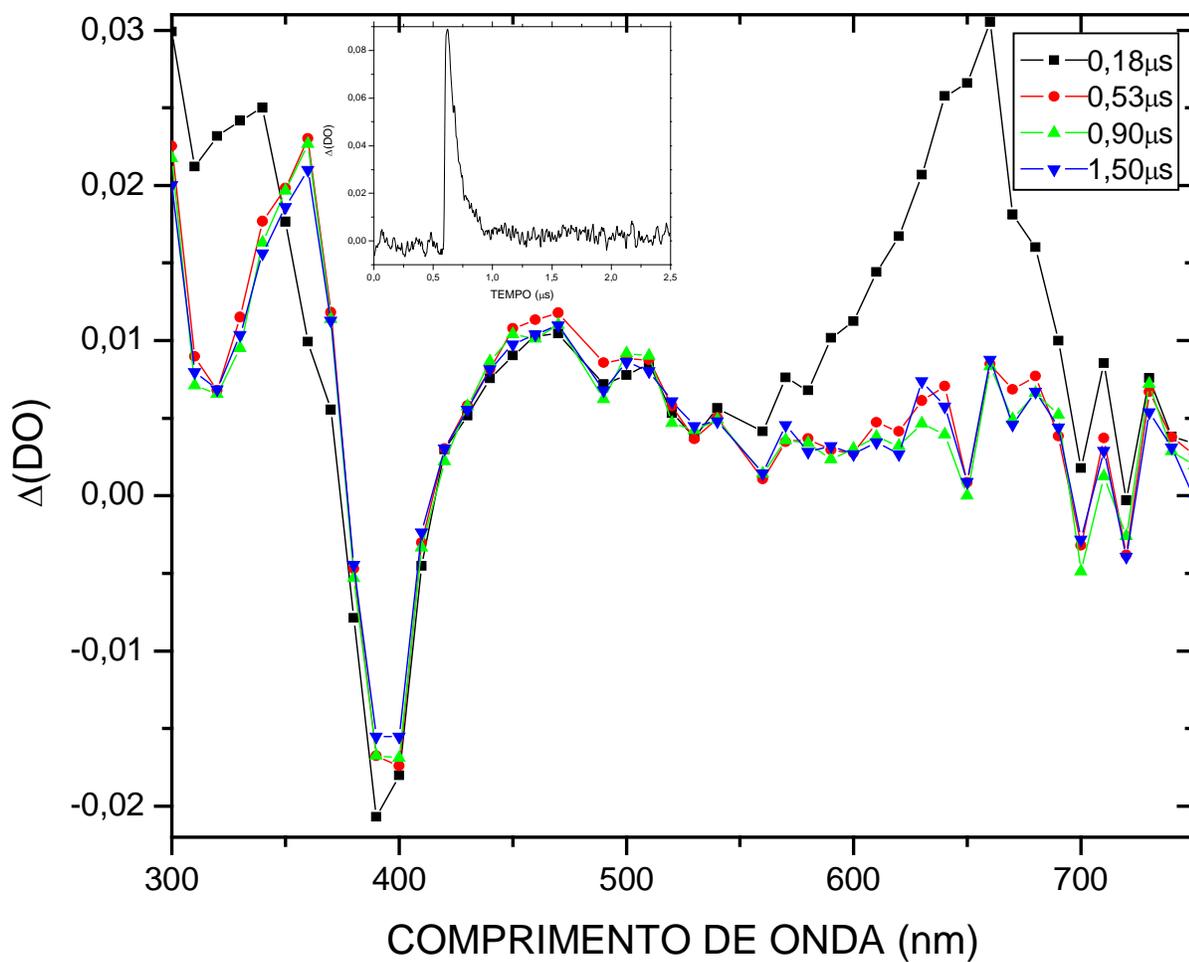
ESPECTRO 8: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 570nm.



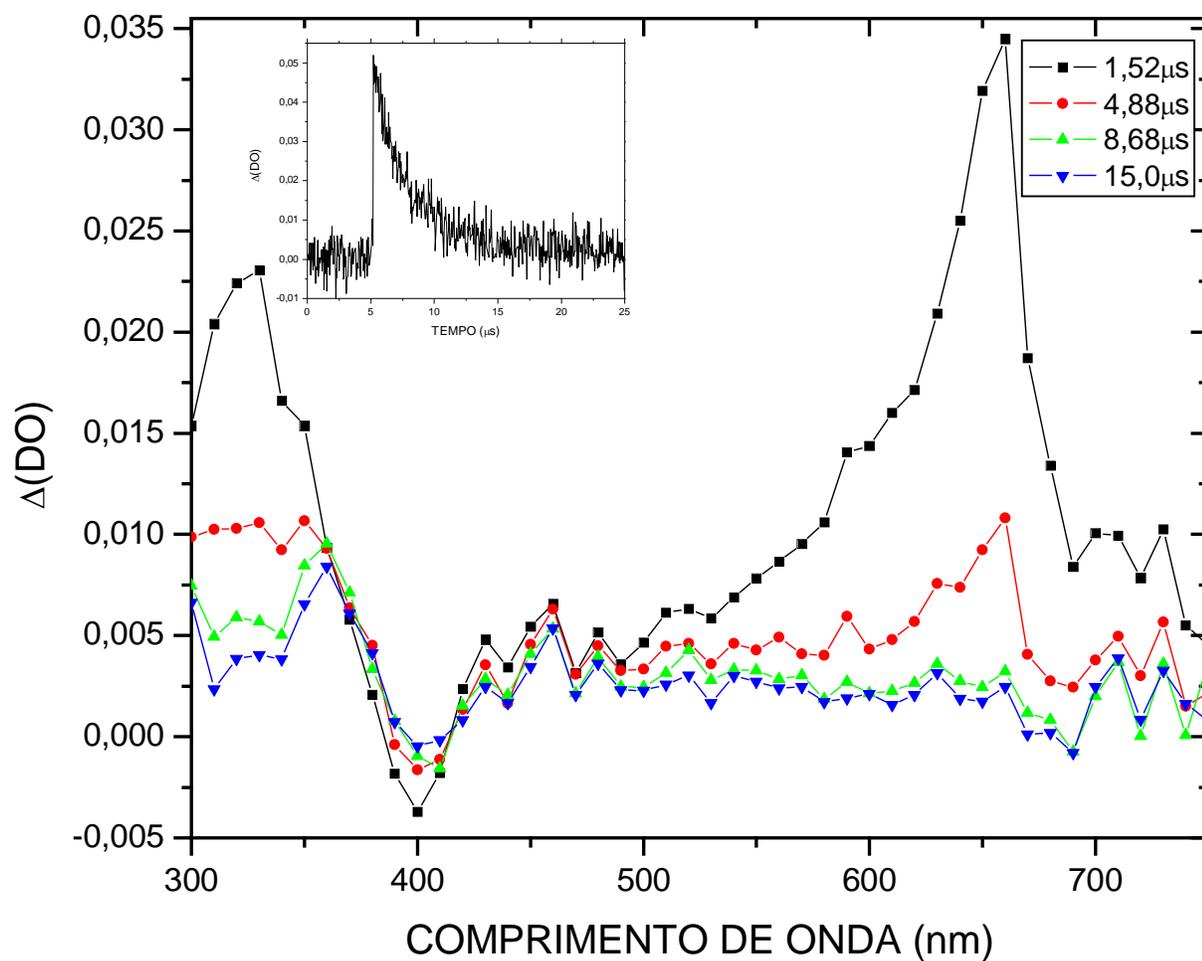
ESPECTRO 9: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2BTX em i-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2BTX, em i-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.



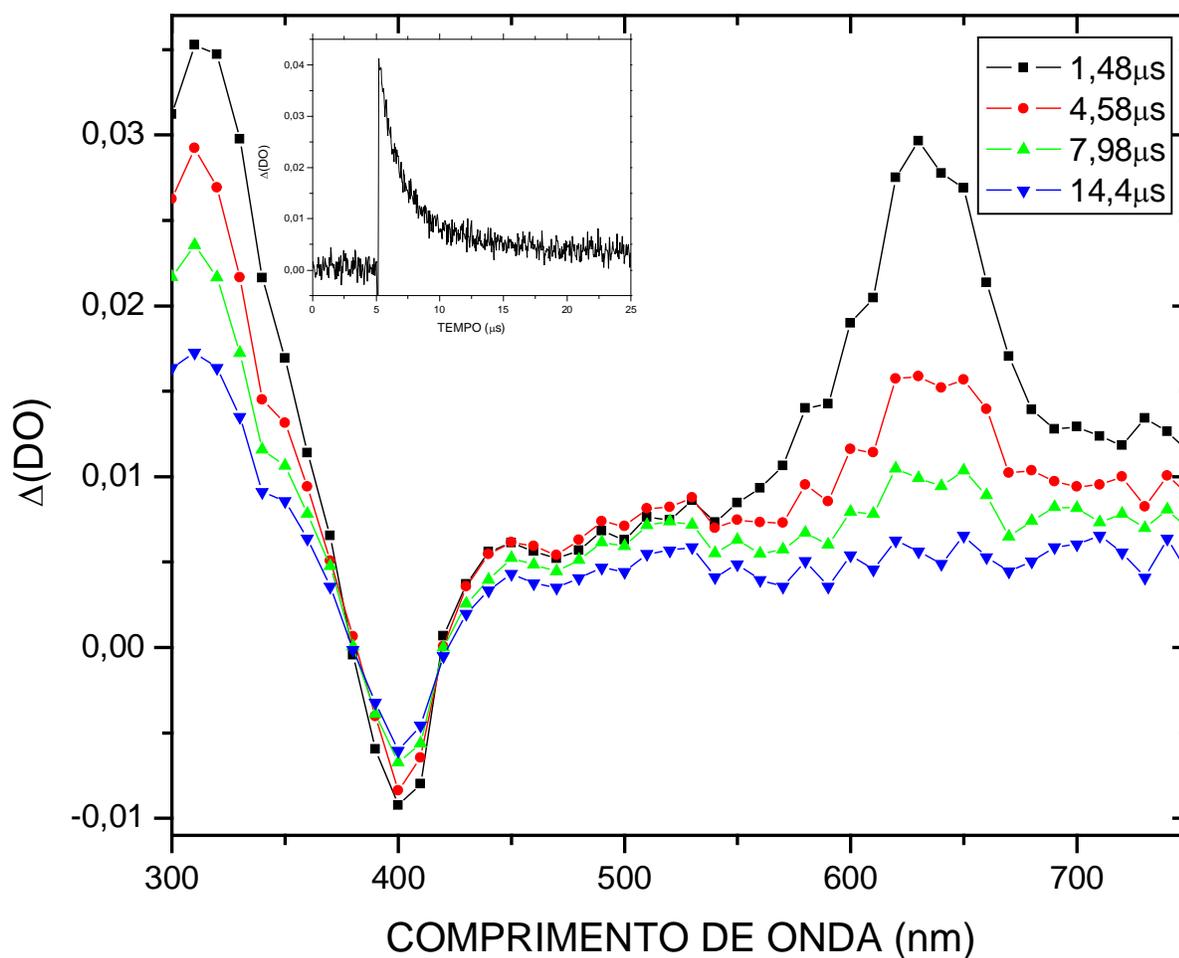
ESPECTRO 10: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.



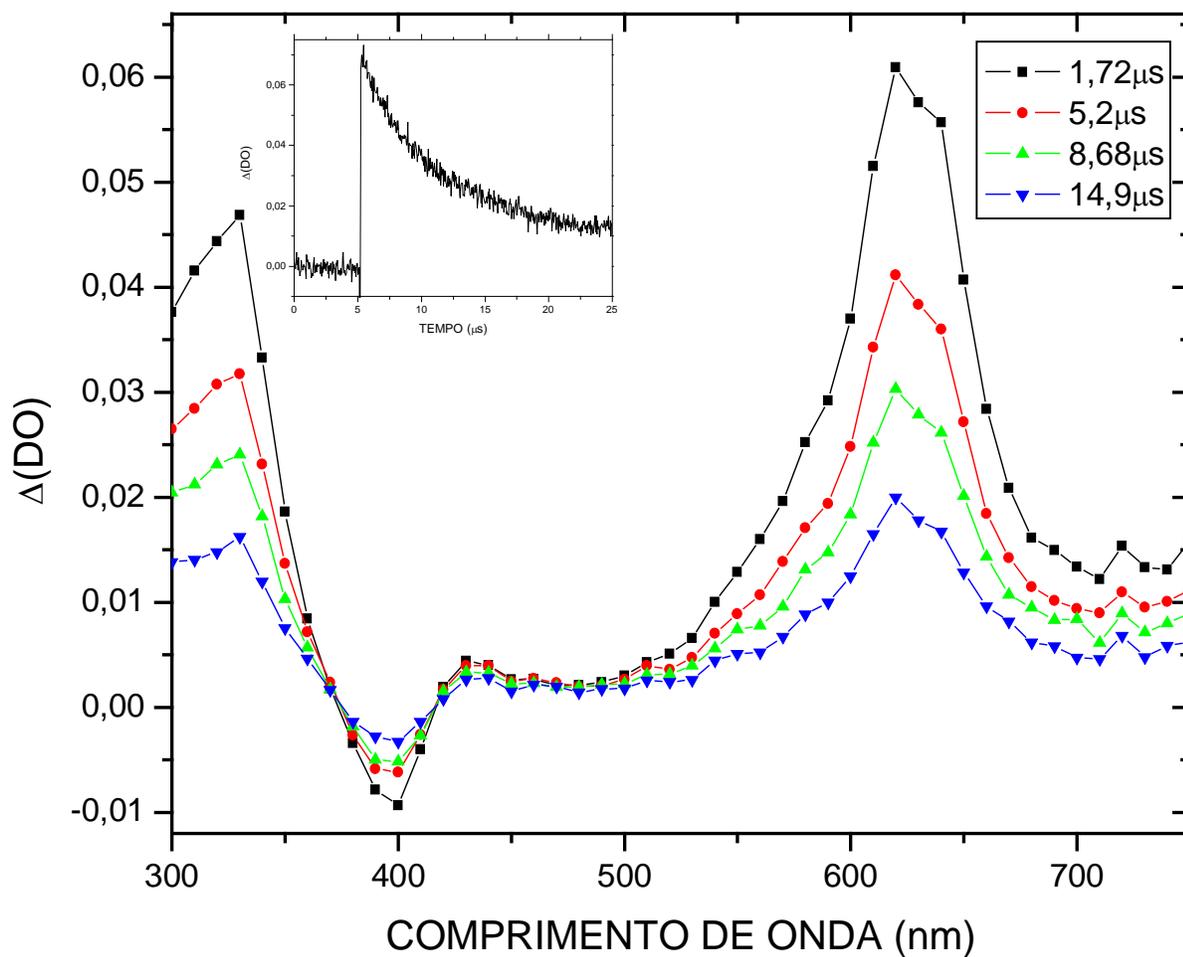
ESPECTRO 11: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em ciclohexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em ciclohexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.



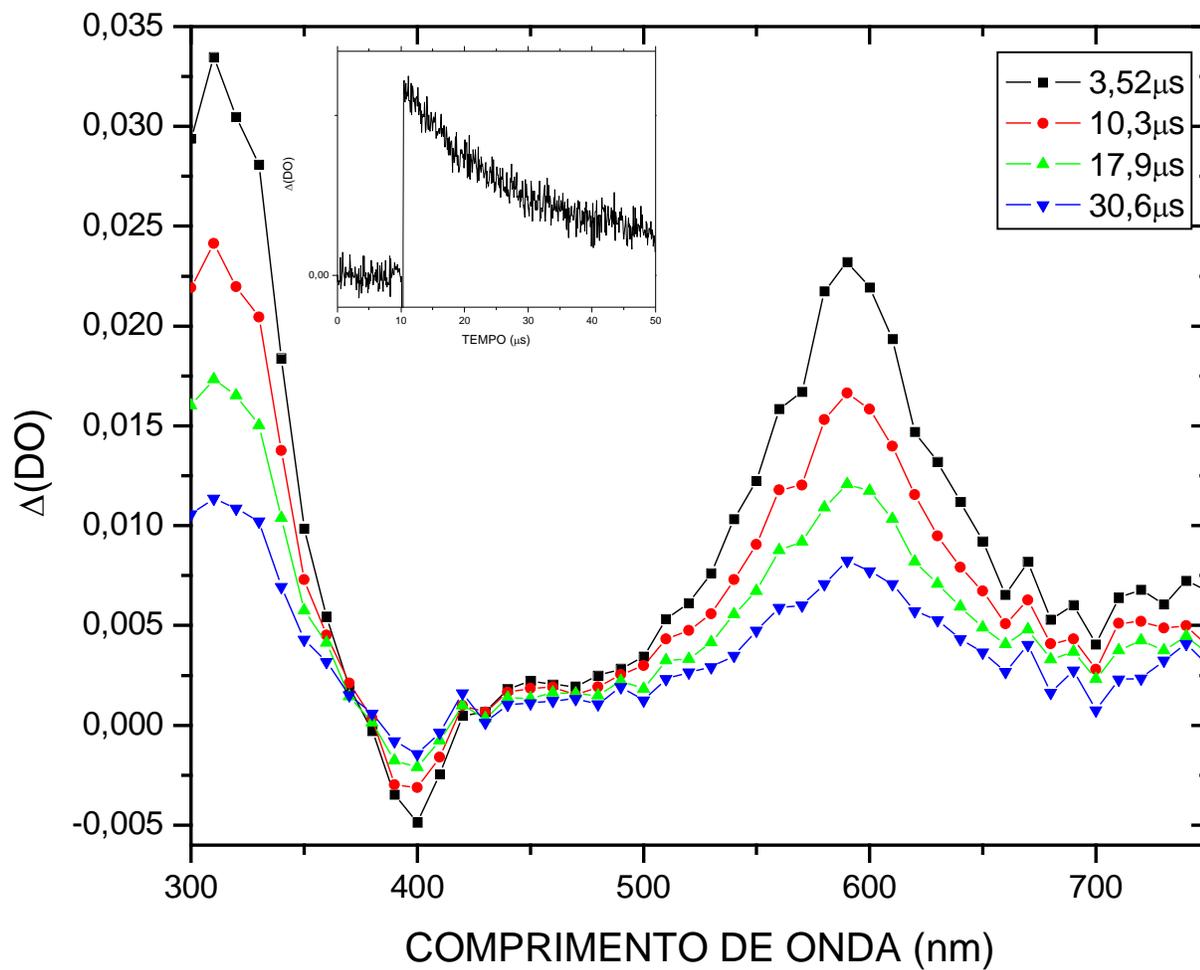
ESPECTRO 12: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.



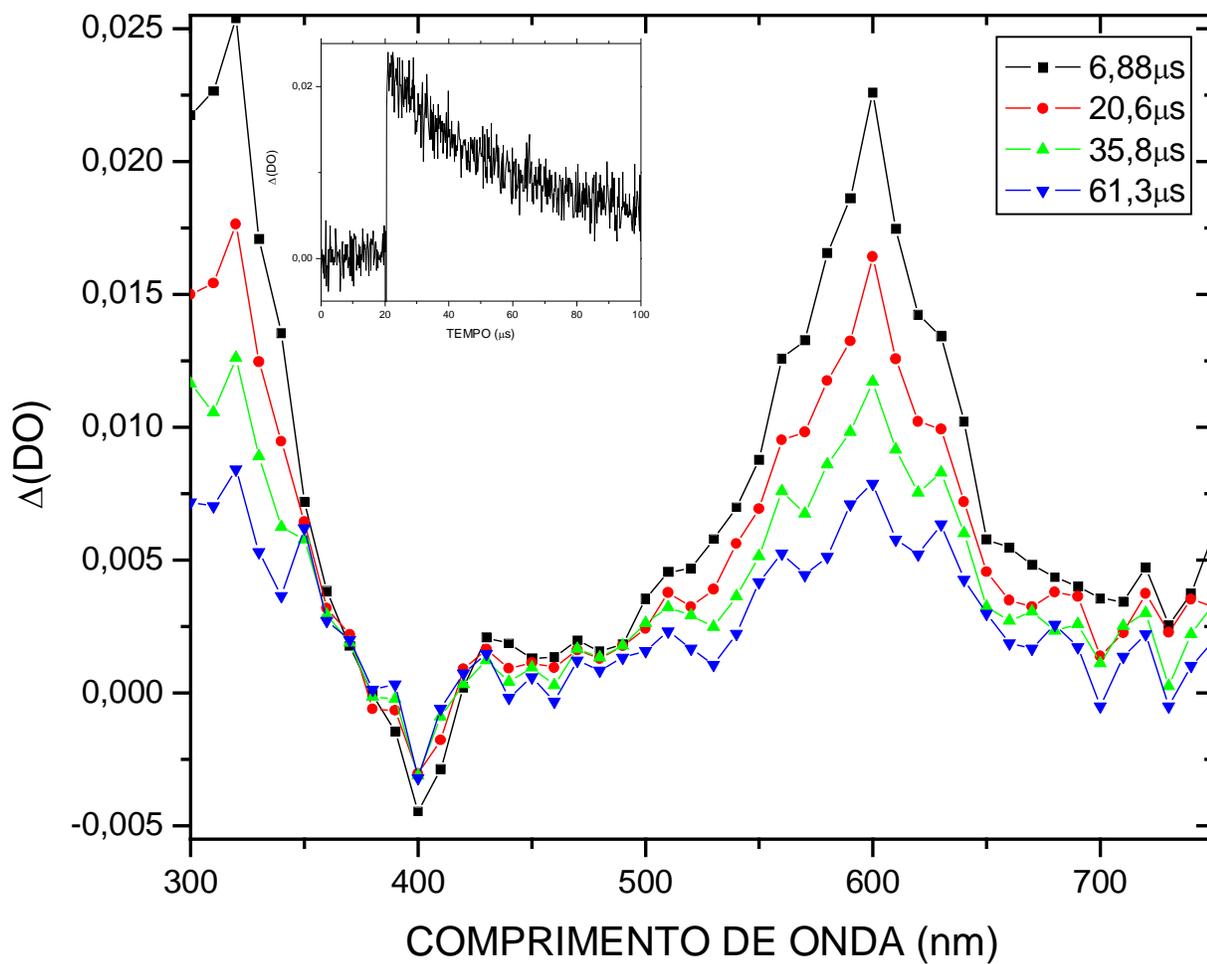
ESPECTRO 13: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em clorofórmio. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 630nm.



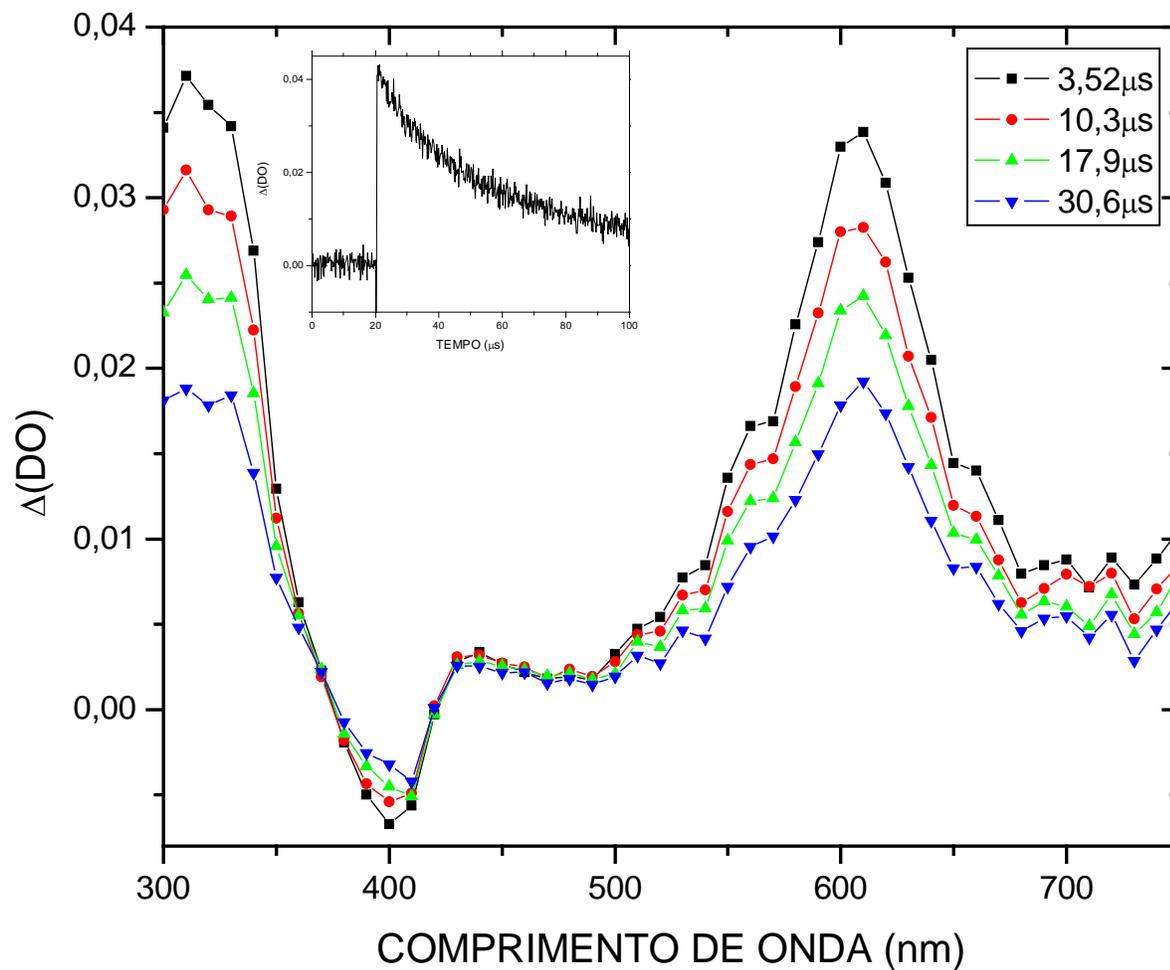
ESPECTRO 14: Espectro de absorção Tl–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.



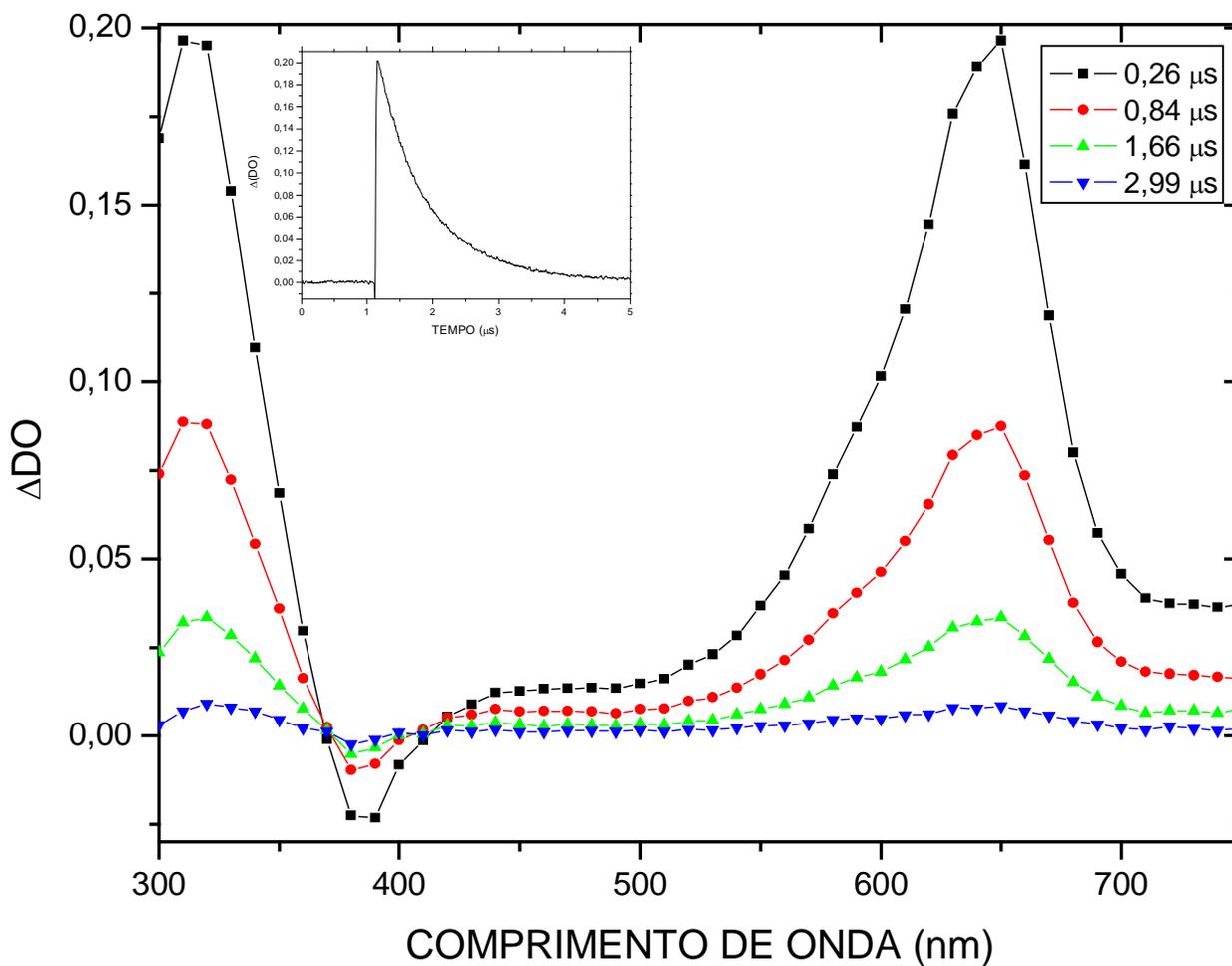
ESPECTRO 15: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.



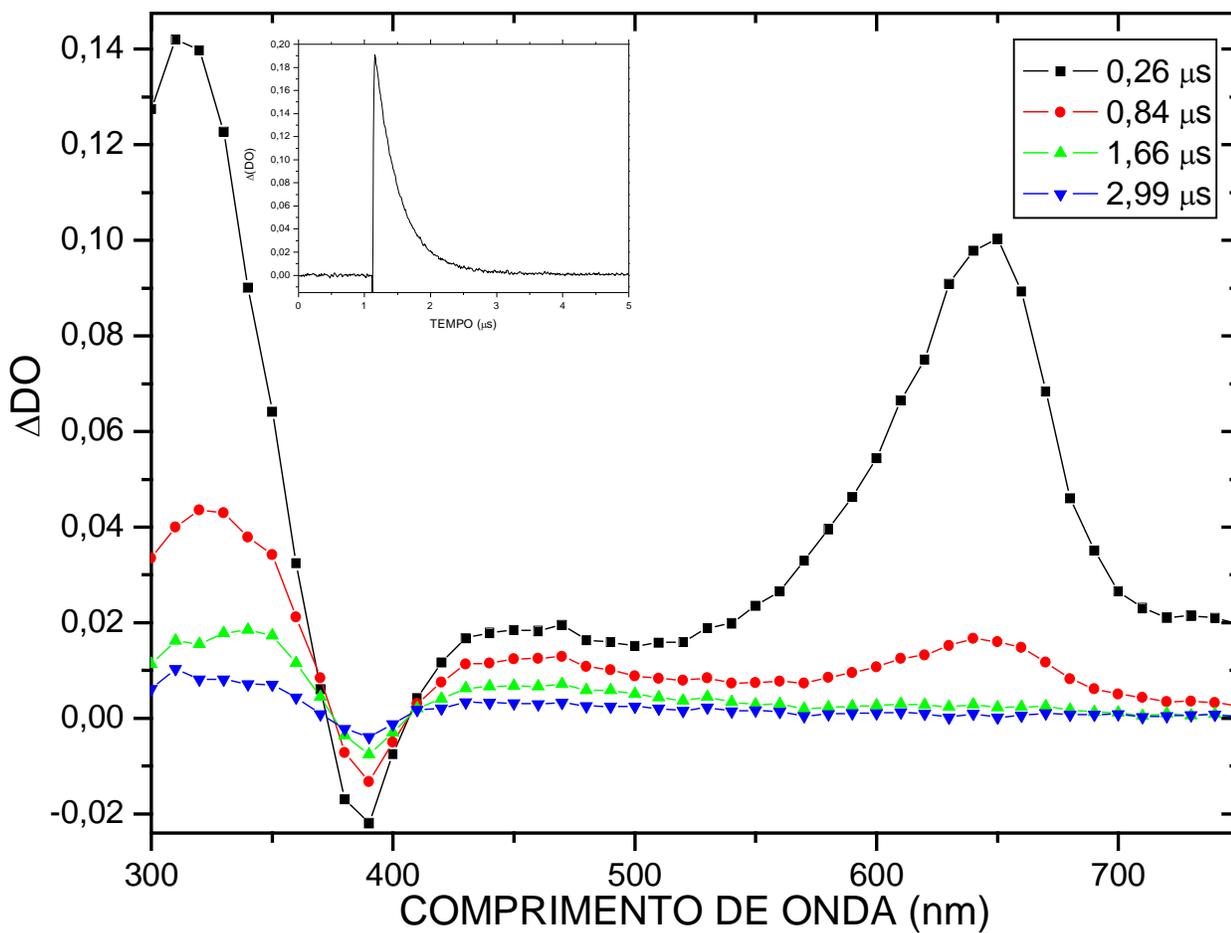
ESPECTRO 16: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.



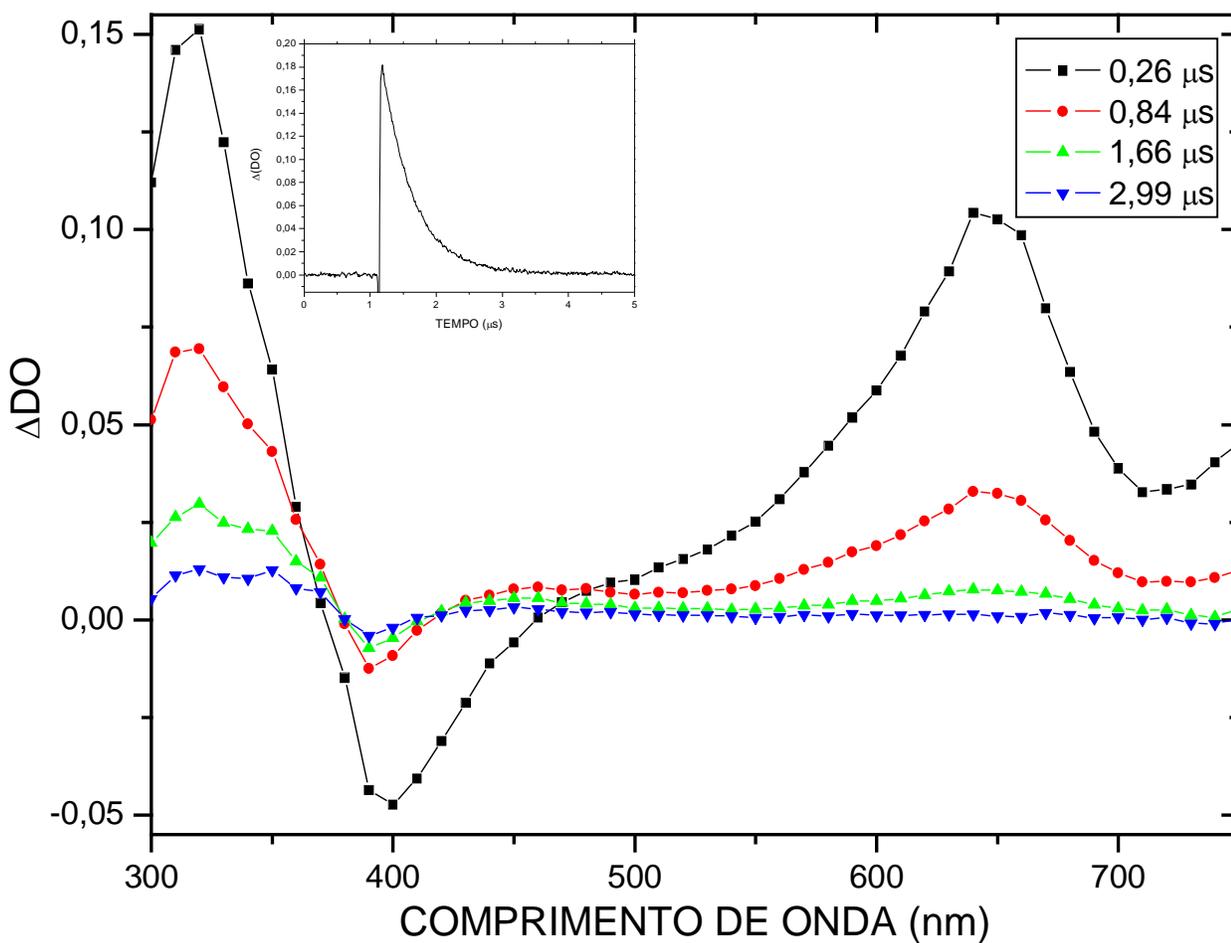
ESPECTRO 17: Espectro de absorção Tl-Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeOTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.



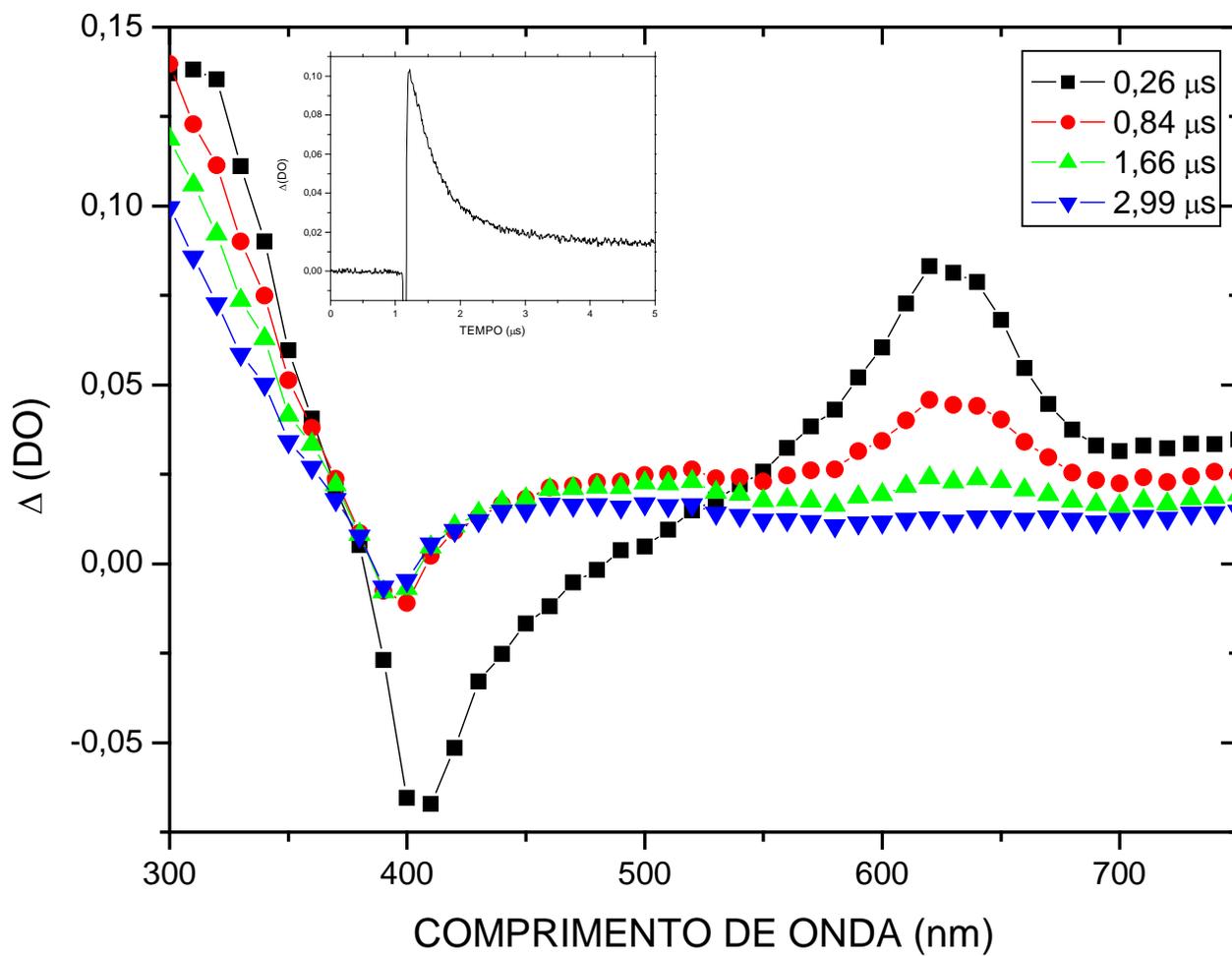
ESPECTRO 18: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.



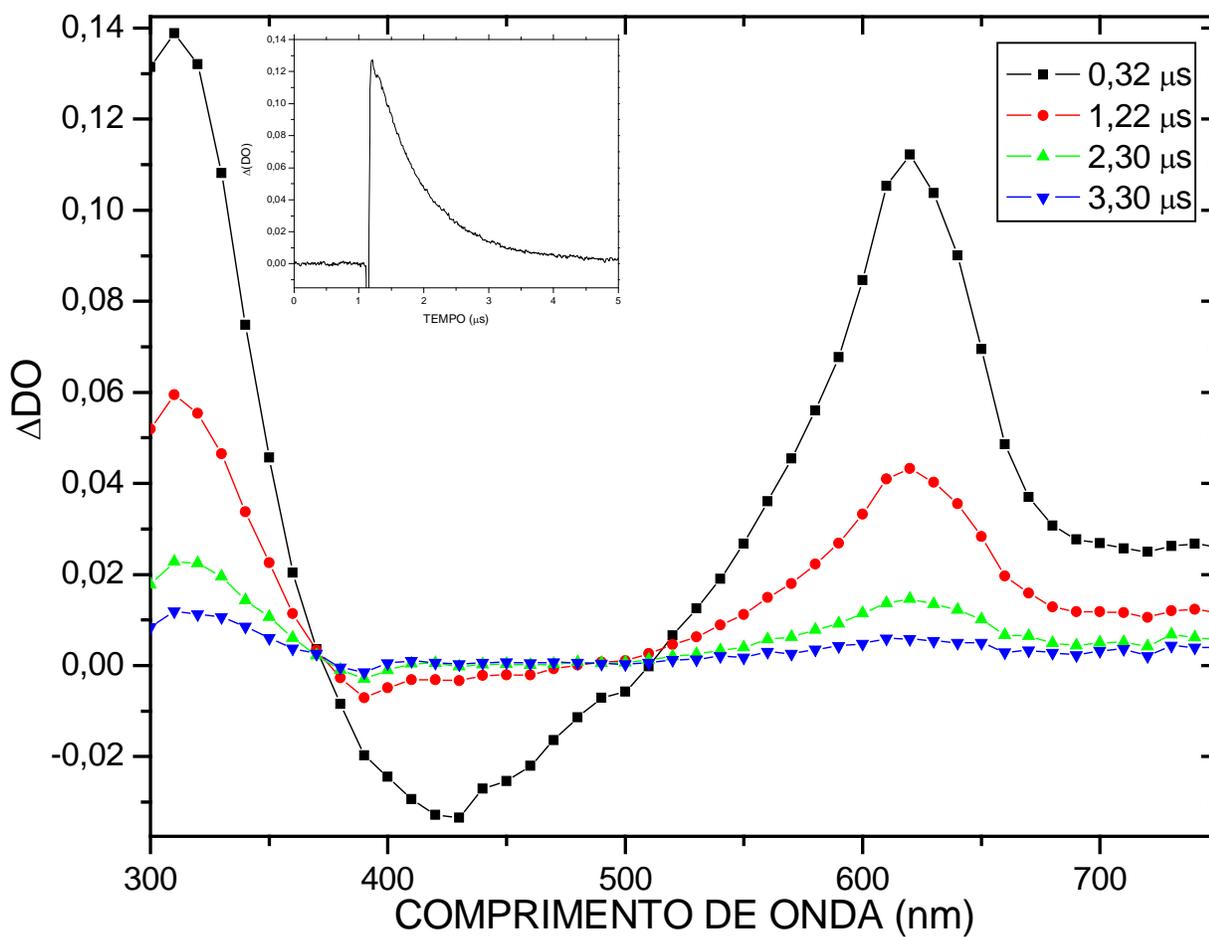
ESPECTRO 19: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.



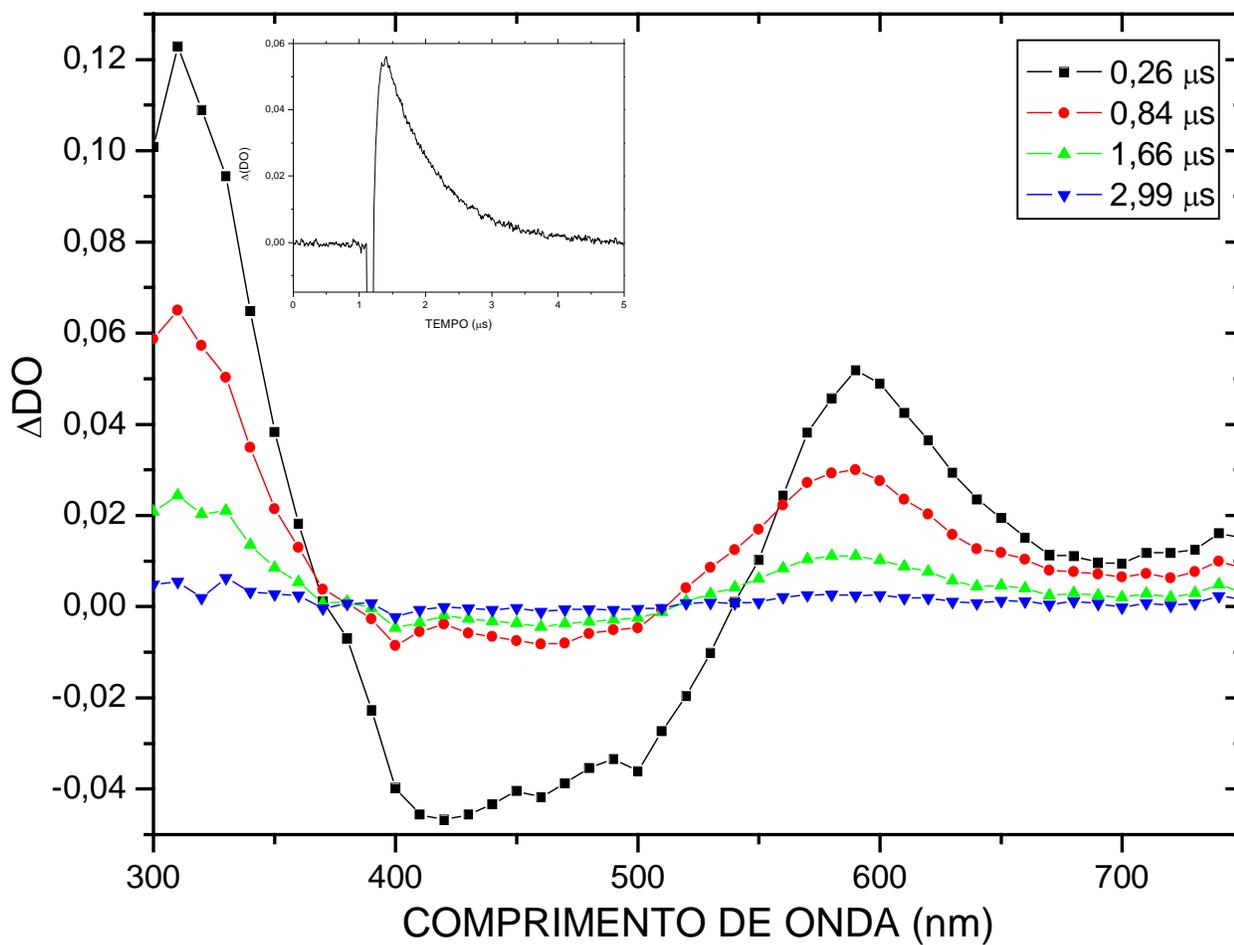
ESPECTRO 20: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.



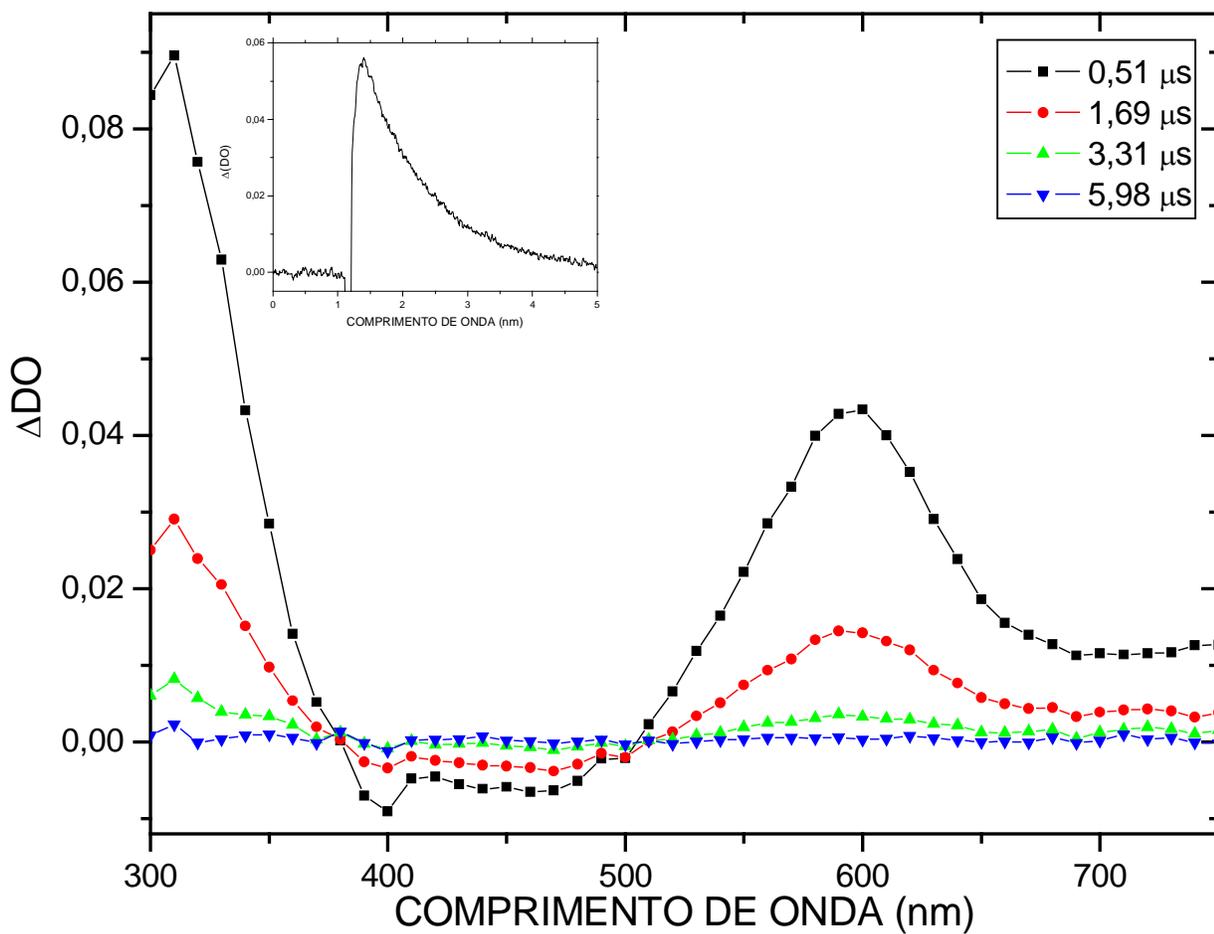
ESPECTRO 21: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 625nm.



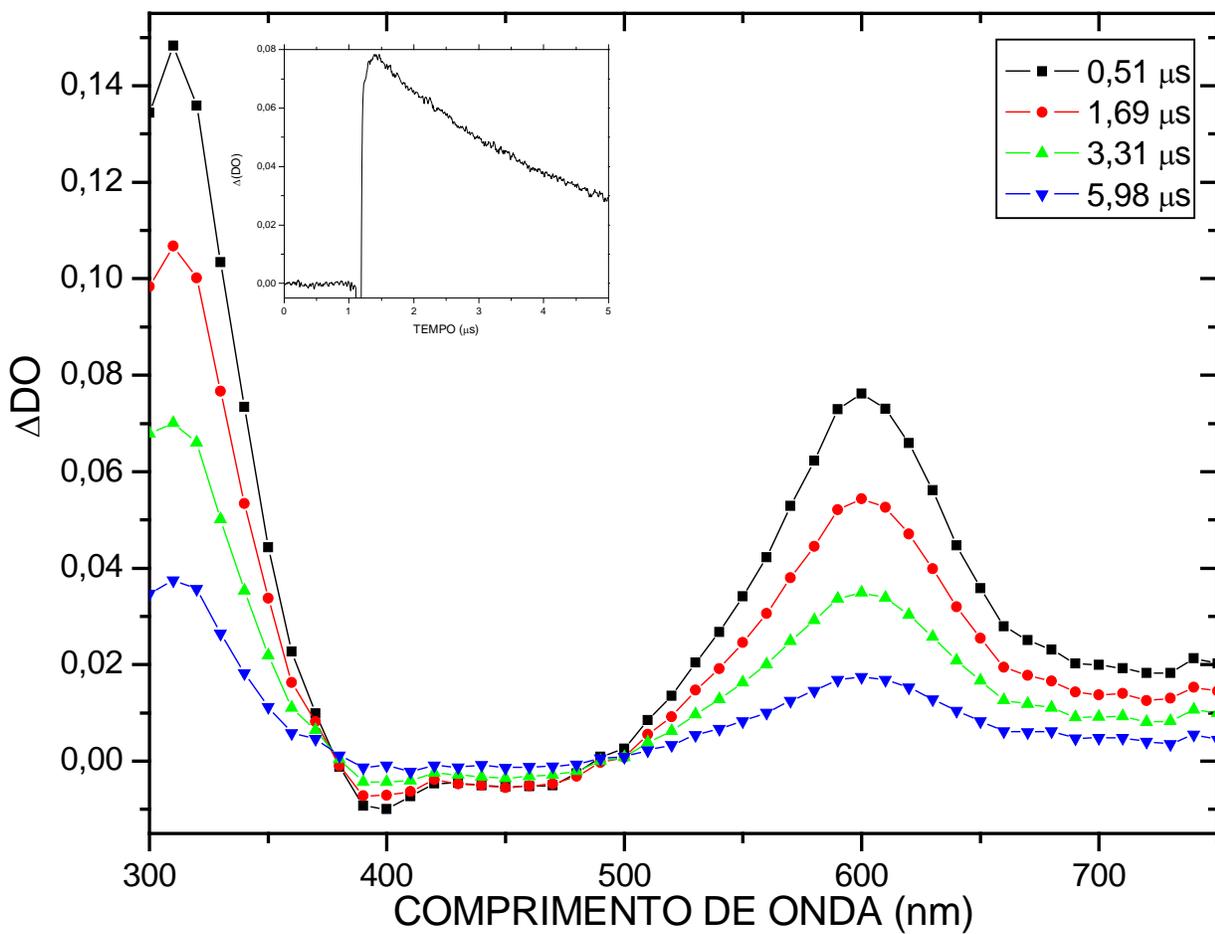
ESPECTRO 22: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355 \text{ nm}$) de 2PrOTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.



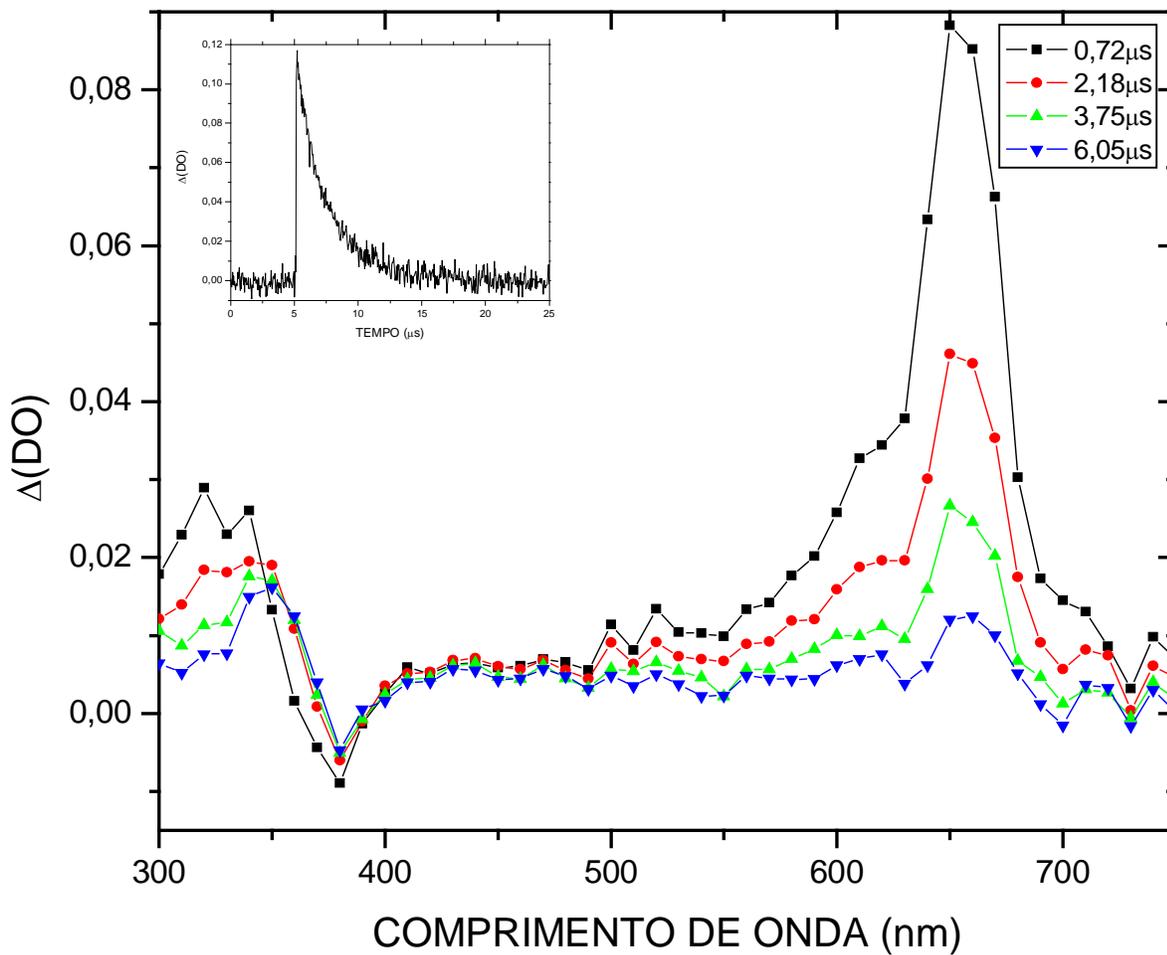
ESPECTRO 23: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 590nm.



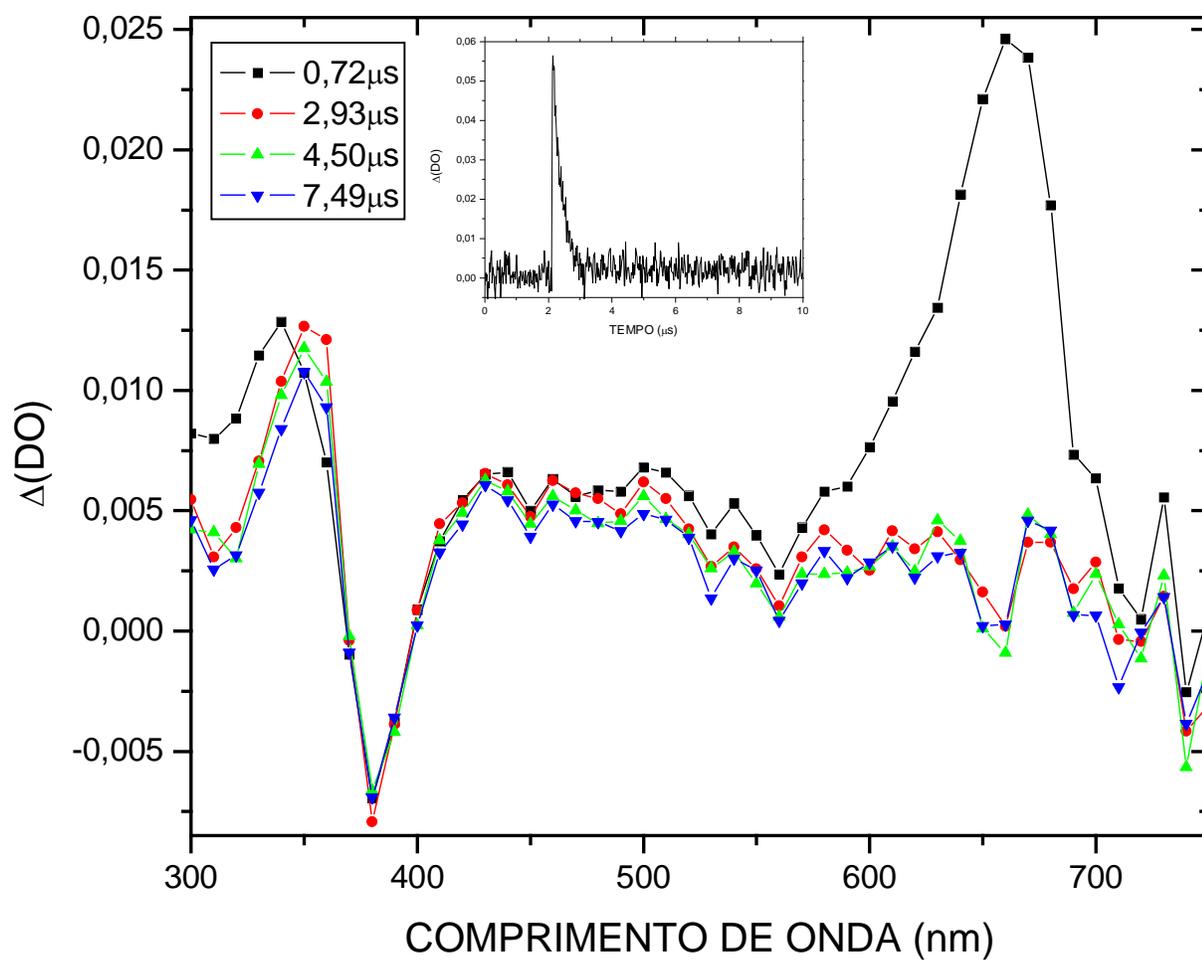
ESPECTRO 24: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 585nm.



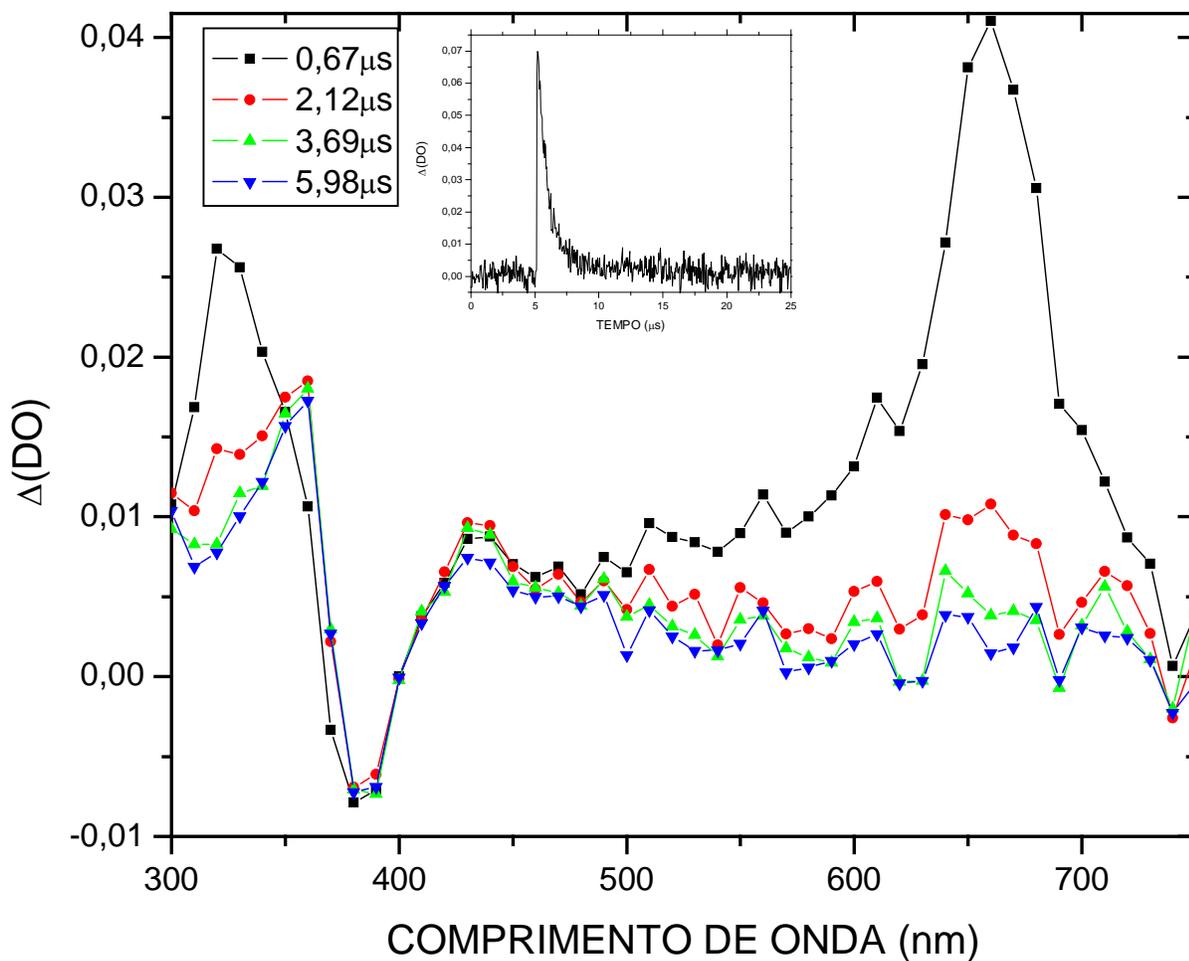
ESPECTRO 25: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2PrOTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2PrOTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.



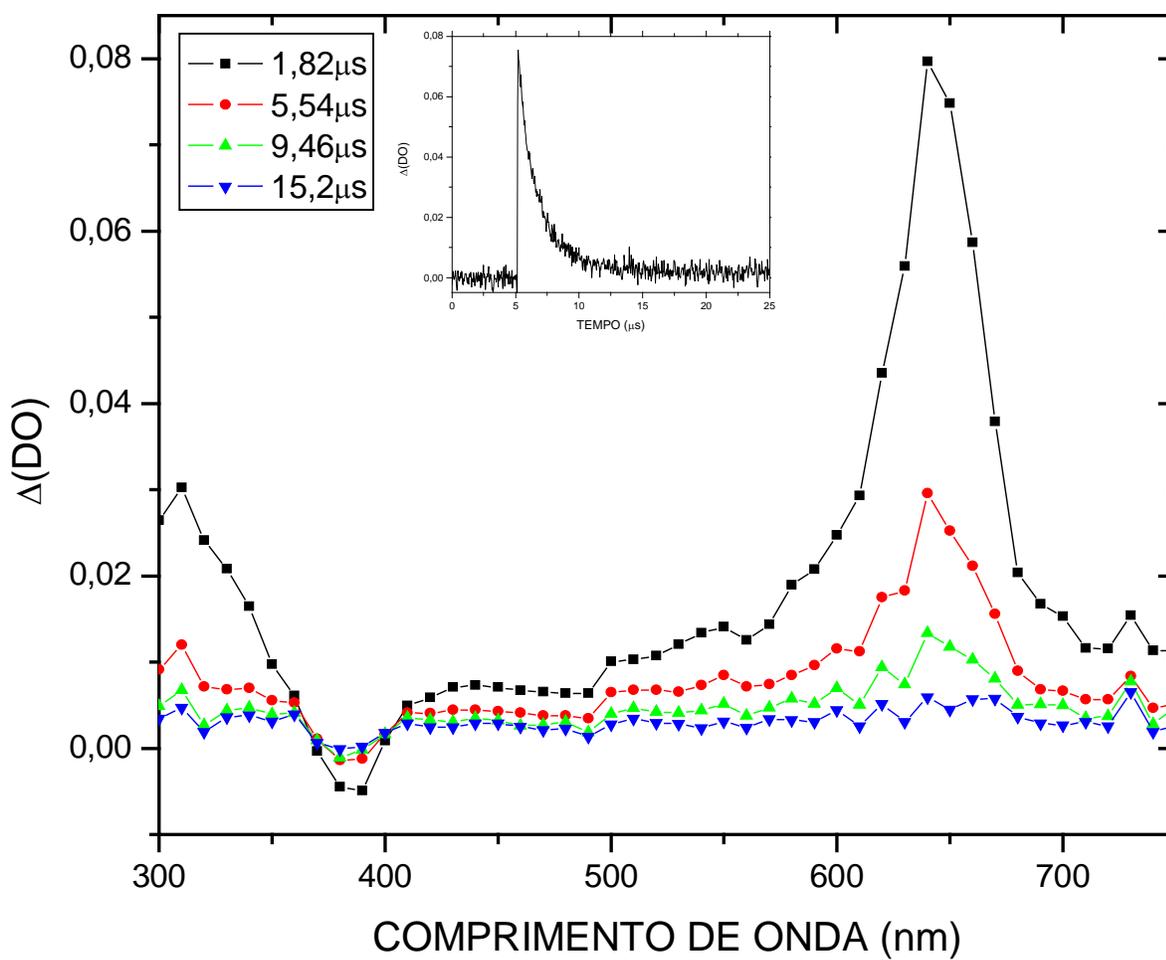
ESPECTRO 26: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em hexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em hexano, na ausência de supressores, monitorado em 650nm.



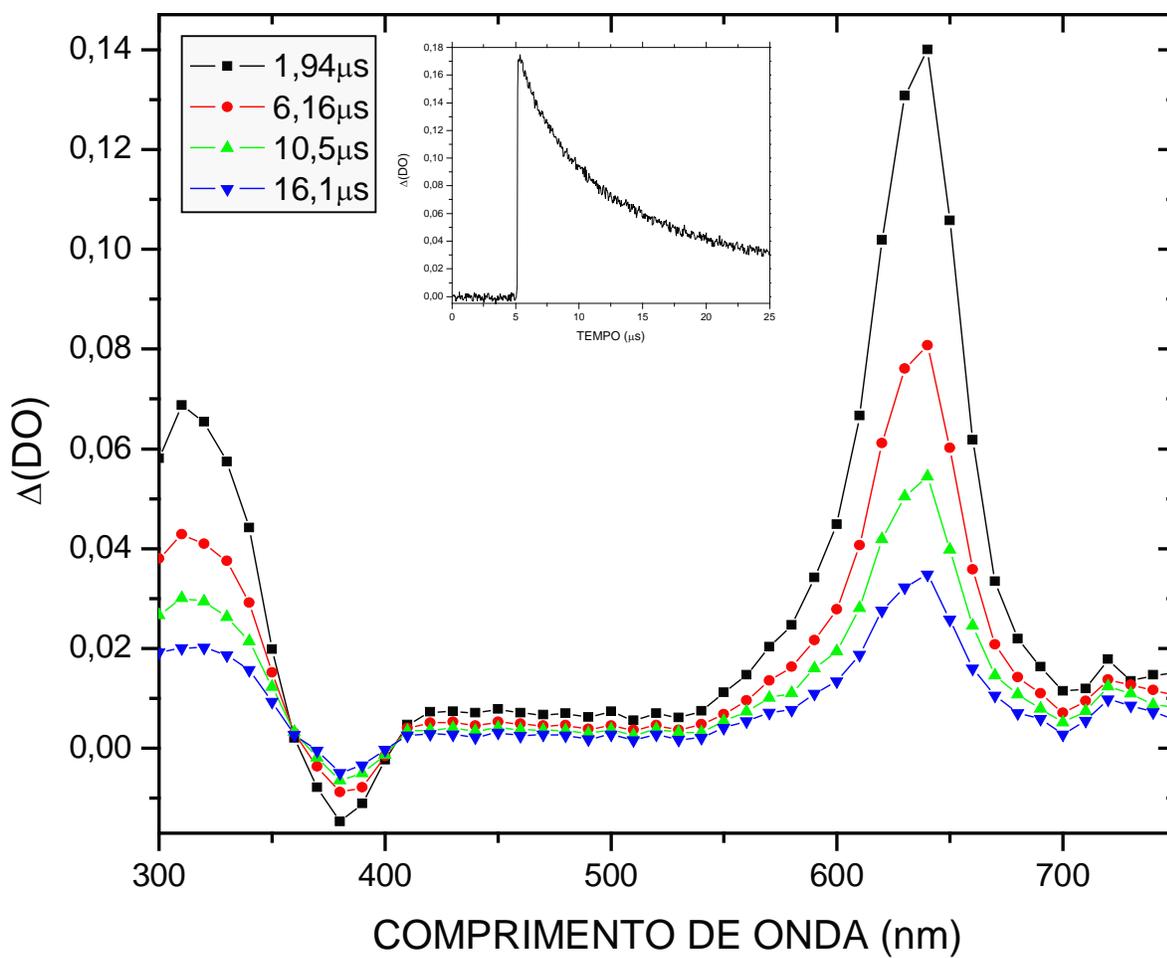
ESPECTRO 27: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em cicloexano. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em cicloexano, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.



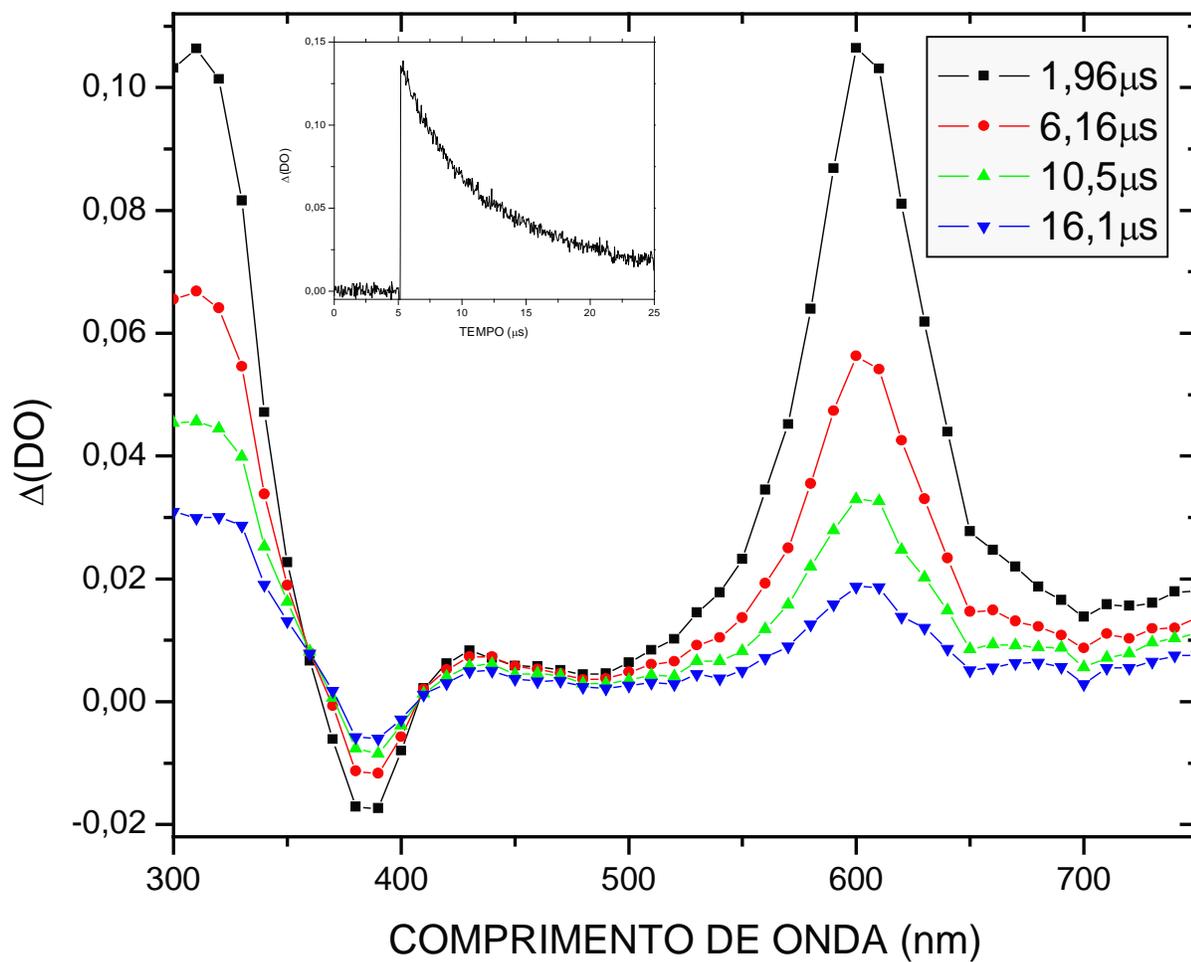
ESPECTRO 28: Espectro de absorção Tl–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em tolueno. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em tolueno, na ausência de supressores, monitorado em 660nm.



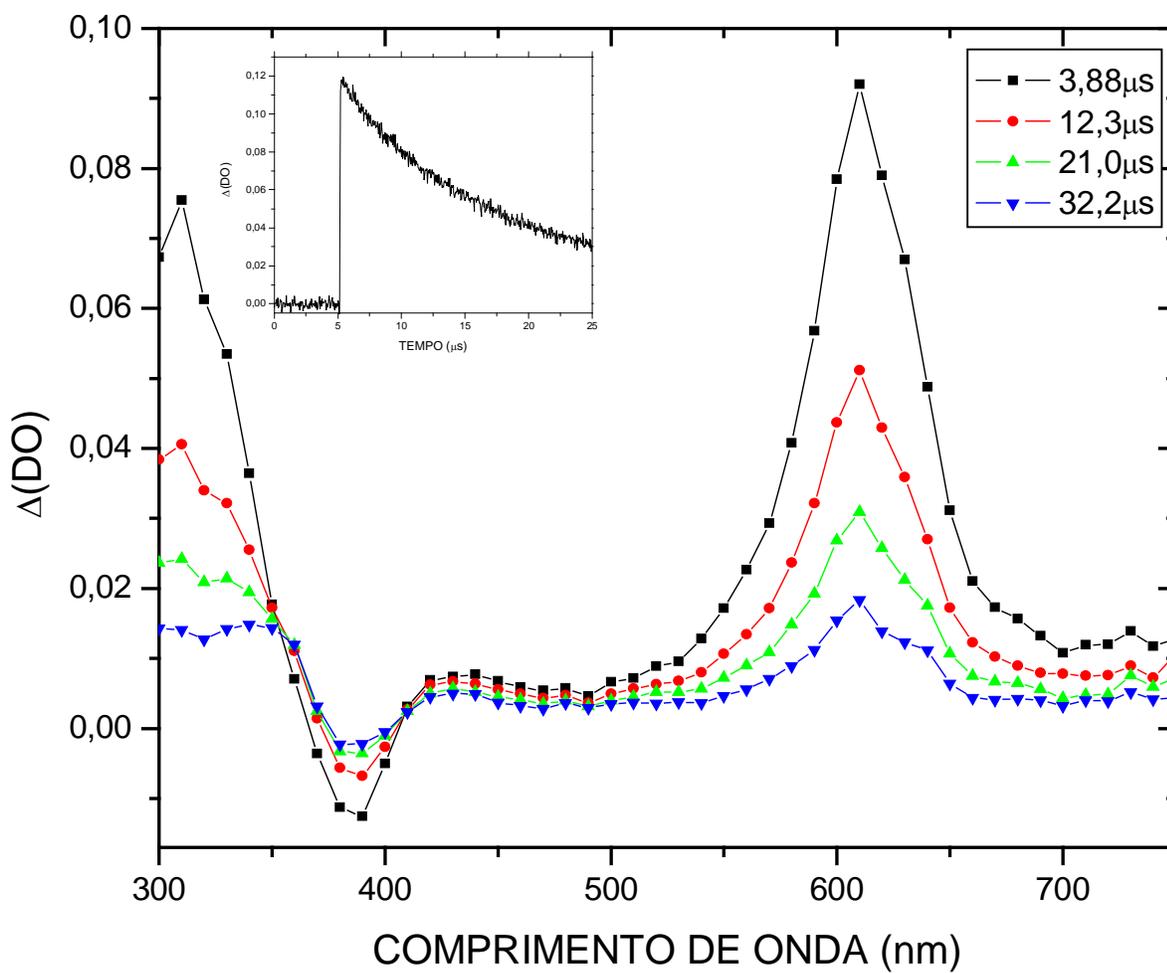
ESPECTRO 29: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em clorofórmio. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em clorofórmio, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.



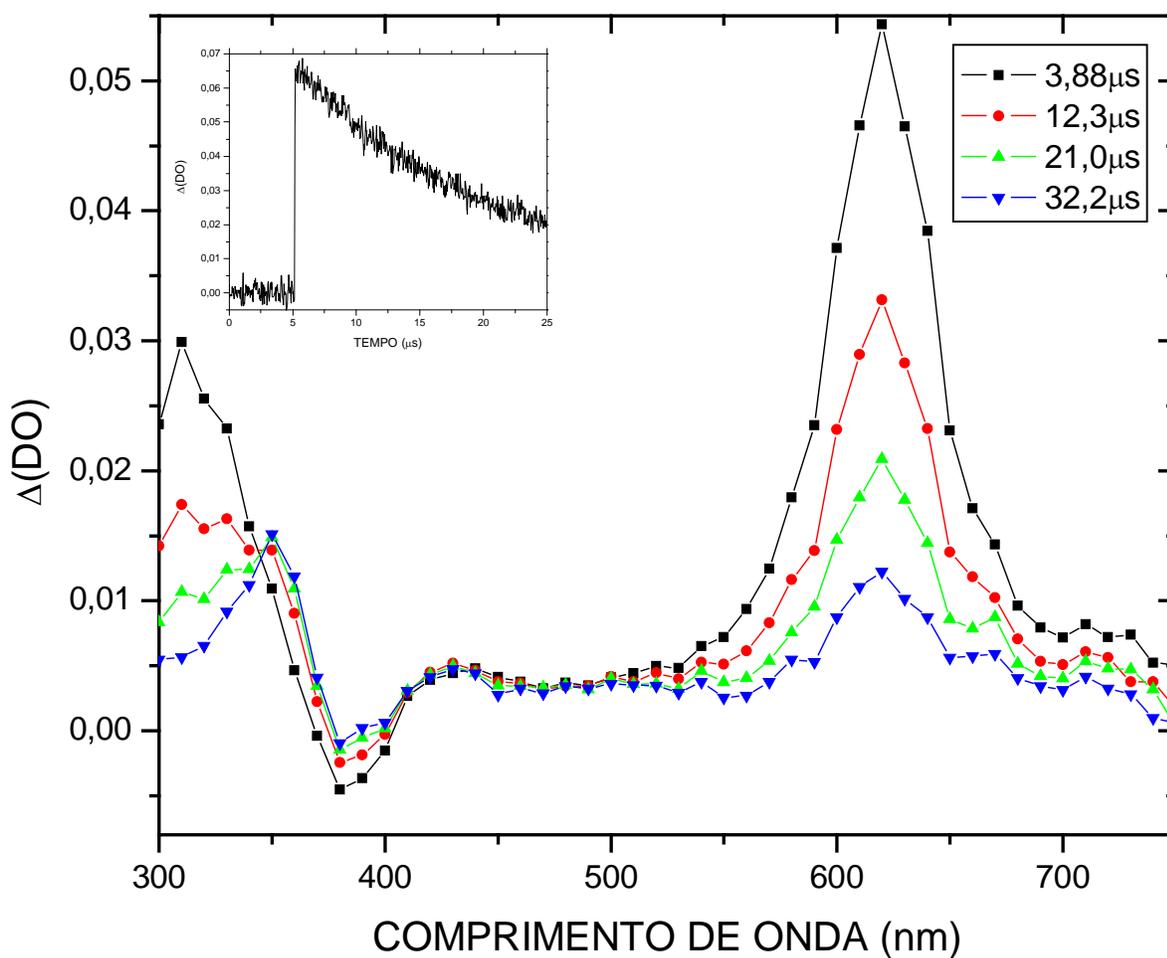
ESPECTRO 30: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em acetonitrila. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em acetonitrila, na ausência de supressores, monitorado em 640nm.



ESPECTRO 31: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em metanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em metanol, na ausência de supressores, monitorado em 600nm.



ESPECTRO 32: Espectro de absorção T1-Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em etanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em etanol, na ausência de supressores, monitorado em 610nm.



ESPECTRO 33: Espectro de absorção T1–Tn para o transiente gerado pela excitação ($\lambda = 355\text{nm}$) de 2MeTX em 2-propanol. Inserção: Curva de decaimento para 2MeTX, em 2-propanol, na ausência de supressores, monitorado em 620nm.