

Ângela Sofia Passos Ferreira

Estudo de reações de transferência de energia
utilizando fotólise por relâmpago
Fotossensibilização de Hidrocarbonetos aromáticos por
intermédio de Cetonas

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Data



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Ângela Sofia Passos Ferreira

**Estudo de reações de transferência de energia
utilizando fotólise por relâmpago
Fotossensibilização de Hidrocarbonetos aromáticos
por intermédio de Cetonas**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Área de
especialização em Controle de Qualidade e Ambiente**

Doutor Carlos Alberto Lourenço da Serpa Soares

Setembro 2013

Universidade de Coimbra

"A recompensa encontra-se no esforço e não no resultado. Um esforço total é uma vitória completa."

Gandhi

Dedico este trabalho, ao meu irmão Carlos, por me encorajar a continuar os estudos, por não me deixar desistir, por acreditar, pelo carinho, amizade e protecção que ao longo de toda a vida me deu...

Obrigado!

Agradecimentos

Esta tese é um cerrar de mais um capítulo da minha história, gostava de agradecer àqueles que fizeram directa e indirectamente parte deste percurso.

Quero agradecer de uma forma especial ao meu orientador Dr. Carlos Serpa, por tudo, pela sua orientação, por não desistir de mim, pelo tempo disponibilizado, também pela paciência, pela amizade e pelos conhecimentos que me transmitiu ao longo destes 4 anos.

Ao Professor Doutor Luis Arnaut, pela forma sincera de falar, pelo apoio, pelos conhecimentos transmitidos e pela disponibilidade, por me ter deixado fazer parte do grupo e ganhar o gosto pela ciência.

Ao Dr. Rui Nunes, que embora agora estando longe, esteve presente quando tudo começou e me ensinou com muita paciência e dedicação, aquilo que sabia.

Ao Sr. António Manuel, que transformava todas aquelas ideias em realidade, foi fantástico, a disponibilidade e a simpatia com que sempre ajudou.

Aos meus colegas Fábio, Elsa e Lígia pelo apoio constante, por me ajudarem a desvendar as barreiras da ciência e pelos momentos de descontração. Também pertencem ao grupo o Hélder, Gonçalo e Patrícia que agradeço aquelas palavras de apoio e também as chamadas de atenção, para que tivesse os pés assentes no chão.

Ao César, Helder e Rita, por que sem vocês não ia conseguir, porque não faria qualquer sentido todos estes anos de esforço se não tivessem estado comigo. Obrigado foram fantásticos estes anos.

À família Olá, Renato, Nelson, Choca, Rui Vasques, Camon, Noddy, Surfista, pela amizade, pelos momentos bem passados À Diana, Gonçalo e Lili, por todo apoio e amizade, e pelo interesse e ajuda neste trabalho, obrigado por me deixarem fazer parte da família e a crescer convosco como pessoa, adorei todos os momentos.

À Marta, Edite, Catarina, Inês Mota, Reguenga e Sandra foram as minhas madrinhas de coração, as afilhadas/os e semi-afilhadas agradeço pelos momentos de descontração.

À família Zon e PT, por se terem tornado grandes amigos e fazerem a primeira experiencia profissional ser brutal. Obrigado pelo apoio.

À Ana Barata, Sofia e Roberto porque mesmo longe, souberam estar presentes em todos os bons e também nos maus momentos.

À Sofia, Marisa, David, Diogo, Marta, que me abrigaram, quando tive medo de estar numa cidade nova, pelos bons momentos vividos em Coimbra e fora de Coimbra. Obrigado por estarem sempre presentes ao longo destes anos.

Ao Quaresma, Ana, Celia, ozzy, Zé e Fernando, porque sem vocês não seria o que sou hoje, por apoiarem todas as decisões que tomei, desculpem nem sempre estar presente com gostaria. Ao Sérgio e a Andreia que embora longe, acompanharam a minha vida académica e me apoiaram muito.

Aos Amigos do Manigoto, obrigado pela amizade apoio incondicional que me transmitiram sempre, pelos momentos de descanso e diversão e porque é bom estar em casa convosco. Obrigado por estarem presentes.

À minha avó, tios e primos, porque são a melhor família que poderia ter, obrigado pelo amor, carinho e educação que me transmitiram.

Aos meus pais, José e Maria que embora em último vêm sempre em primeiro, porque não se pouparam a esforços para que eu conseguisse chegar aqui, agradeço também a forma carinhosa, humilde com que me educaram, agradeço o apoio, o encorajamento constante, a compreensão, o amor e pelos ensinamentos que formaram os alicerces da minha história. Esta tese também é vossa.

Resumo

Este trabalho teve como alvo de pesquisa a determinação das constantes de velocidade da reação de sensibilização de hidrocarbonetos aromáticos, por cetonas.

Fez-se um levantamento teórico sobre as técnicas envolvidas no trabalho bem como uma introdução sobre transferência de energia entre moléculas orgânicas. Um dos objetivos deste trabalho passava também por fazer estes mesmos estudos em CO₂ supercrítico que por motivos técnicos, não se realizou, fez-se ainda assim um apanhado teórico sobre as características do solvente supercrítico. Relativamente aos resultados, calculou-se o volume da célula óptica de alta pressão através da medição do espectro de absorção de antraceno em CO₂ supercrítico, mas como referimos anteriormente, não foram realizados os estudos de flash fotólise no solvente supercrítico. Ainda assim mostram-se os resultados obtidos para um espectro transiente de antraceno em CO₂ supercrítico a 145 bar. Estudou-se a sensibilização por cetonas nos vários sistemas propostos, em solução de Acetonitrilo. Os processos de transferência de energia abordados neste trabalho foram a transferência de energia tripleto-tripletto na sensibilização do Naftaleno, Pireno e Azuleno pela Benzofenona e pela Xantona. Caracterizaram-se espectroscopicamente e cineticamente os estados tripleto envolvidos nas reacções de transferência de energia. Determinou-se as constantes cinéticas das reacções de transferência de energia através do decaimento do transiente relativo ao doador e ao crescimento do transiente relativo ao aceitante.

Abstract

This work objective of research was to determine the rate constants of the sensitization reaction of aromatic hydrocarbons by ketones. A theoretical survey on the techniques involved in the work was done, as well as an introduction to energy transfer between organic molecules.

One of the goals of this work was the making of these same studies in supercritical CO₂, but, due to technical reasons, that was not done. But an overview about the theoretical characteristics of the supercritical solvent was done. Regarding the results, we calculated the volume of the high-pressure optical cell by measuring the absorption spectrum of anthracene in supercritical CO₂ but, as mentioned above, flash photolysis studies have not been conducted in supercritical solvent. Still we show the results obtained for the transient absorption spectrum of anthracene in supercritical CO₂ at 145 bar. We studied the quenching of ketones of the various systems proposed in acetonitrile solution. The energy transfer processes discussed in this work are the energy transfer triplet-triplet sensitization of Naphthalene, Pyrene and Azulene by Benzophenone and by xanthone. The triplet states involved in the energy transfer reactions were characterized spectroscopically and kinetically. The kinetic constants of reactions of energy transfer were determined through the decay of the donor transient and the growth relative to the transient acceptor.

Índice

Agradecimentos.....	ii
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ABREVIATURAS.....	XV
1.1 INTRODUÇÃO -FOTOQUÍMICA.....	1
1.2 CONCEITOS BÁSICOS	2
1.2.1 Luz.....	2
1.2.2 Processos Fotoquímicos e Fotofísicos.....	3
1.2.3 Espectrofotometria	6
1.2.4 Lei de Beer Lambert	7
1.2.5 Efeito do solvente sobre os espectros de absorção.....	8
1.2.6 Absorção e Emissão em moléculas orgânicas	9
1.2.7 Flash fotólise por pulso de laser ¹⁶	11
Referencias.....	16
2.1 REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	19
2.2 Transferência de energia tripleto-tripletto	24
2.2.1 Considerações gerais sobre transferência de energia tripleto	24
Referencias	28
3.1. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	30
3.2 Caracterização.....	30
3.2.1 Definição Físico-química	30
3.3 Propriedades dielétricas	34
3.3.1 Constante dielétrica	34
3.3.2 Índice de refração.....	36

Referencias	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Preparação das soluções	39
4.1.1 Solução de Antraceno	39
4.1.2 Solução de Benzofenona.....	39
4.1.3 Solução de Xantona.....	40
4.1.4 Solução de Naftaleno	41
4.1.5 Solução de Azuleno	42
4.1.6 Solução de Pireno.....	43
4.2 Célula óptica de alta pressão.....	44
4.3 Montagem experimental	46
4.4 Estudos Fotoquímicos	48
4.4.1 Espectroscopia de Absorção UV/visível	48
4.4.2 Fotólise por relâmpago	48
4.5 Reações em solução:.....	49
5 RESULTADOS	50
5.1 Determinação do volume da Célula óptica de alta pressão.....	50
5.2 Absorção do transiente da Benzofenona e da Xantona.....	56
5.3 Sistema Benzofenona+Naftaleno em solução	59
5.4 Sistema Xantona+Naftaleno em solução	66
5.5 Sistema Benzofenona+Pireno em solução	74
5.6 Sistema Xantona+Pireno	81
5.7 Sistema Benzofenona+Azuleno.....	88
5.8 Discussão de resultados	94
Referencias	99
6. CONCLUSÕES.....	100

Índice de Tabelas

Tabela 1-Propriedades físicas de gás, líquido e fluido supercrítico	33
Tabela 2- Valores do ϵ do antraceno nos respectivos solventes	50
Tabela 3- número de moles e respectivos valores de absorção UV/Visível ..	52
Tabela 4-Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 530 nm	61
Tabela 5-Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	63
Tabela 6- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	64
Tabela 7- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 620 nm	68
Tabela 8- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	70
Tabela 9- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	73
Tabela 10- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 530nm.....	76
Tabela 11- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	77
Tabela 12- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 410nm.....	80
Tabela 13- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 620 nm.....	83
Tabela 14- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 410nm.....	84
Tabela 15- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm	87
Tabela 16- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Azuleno a 530 nm	90
Tabela 17- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Azuleno a 360 nm	93
Tabela 18-Valores das características dos estados tripleto dos compostos estudados neste trabalho	94

Tabela 19-Valores dos parâmetros de fotólise por relâmpago para os compostos estudados	95
Tabela 20- Valores das energias de reacção para a transferência de energia dos sistemas estudados.	97
Tabela 21-Valores das constantes cinéticas para a transferência de energia dos sistemas estudados.	98

Índice de Figuras

Figura 1-Diagrama de Jablonski ⁷	3
Figura 2- Processos que podem ocorrer com compostos que absorvem radiação.....	5
Figura 3-Processos Bimoleculares	6
Figura 4-Esquemas para as probabilidades de transição de uma molécula segundo Frank-Condon ¹¹	10
Figura 5- Esquema do equipamento da fotólise por relâmpago	12
Figura 6- Exemplo de um decaimento de transiente obtido por fotólise por relâmpago	13
Figura 7- Esquema ilustrando o processo de transferência de energia radiativo de energia, onde o doador excitado (D*) emite radiactivamente a energia, que excita o aceitante (R)	20
Figura 8- Esquema do processo de transferência de energia não radiativo, onde o doador excitado (D*) transfere energia directamente para o aceitante (R)	22
Figura 9- Representação dos decaimentos radiativos e não radiativos dos estados de tripleto do sistema doador/aceitador. As taxas de transferência directa e inversa k_f e k_R, respectivamente, são determinadas pela variação	

da energia livre de Gibbs e da sobreposição molecular. Também são mostradas as taxas de decaimento radiativo do doador e aceitador dos estados tripleto, k_H e k_G , respectivamente. ⁷ 25

Figura 10- Desaparecimento do menisco líquido-vapor em estado supercrítico..... 31

Figura 11-Figura 11- Diagrama P x T, identificando a região supercrítica do CO₂ 31

Figura 12-Figura 11- Representação esquemática do comportamento de um fluido puro num diagrama de fase P x T 32

Figura 13- dielétrica em função da pressão e densidade a três temperaturas diferentes para o CO₂. Quadrados: 308,15 K; Círculos: 313,15 K; triângulos: 318,15 K..... 35

Figura 14- Índice de refração em função da pressão e densidade a três temperaturas diferentes para o CO₂. Quadrados: 308,15 K; Círculos: 313,15 K; triângulos: 318,15 K 37

Figura 15-Molécula de antraceno 39

Figura 16- Molécula de Benzofenona 39

Figura 17- Espectro de absorção UV/visível da Benzofenona em Acetonitrilo 40

Figura 18- Molécula de Xantona 40

Figura 19- Espectro de absorção UV/visível da Xantona em Acetonitrilo 41

Figura 20- Molécula de Naftaleno..... 41

Figura 21- Espectro de absorção UV/Visível do Naftaleno com o Acetonitrilo como solvente 42

Figura 22- Molécula de Azuleno..... 42

Figura 23-Espectro de absorção UV/visível do Azuleno em Acetonitrilo..... 43

Figura 24-Molécula de Pireno 43

Figura 25- Espectro de absorção UV/Visível do Pireno em Acetonitrilo..... 44

Figura 26- Espectro de absorção da célula óptica de alta pressão vazia 45

Figura 27- Imagem real da célula óptica de alta pressão..... 46

Figura 28- Esquema do circuito de fluidos supercríticos 47

Figura 29- Espectro de absorção UV/Visível do antraceno em éter etílico [Antraceno] = 1×10^{-4} M 51

Figura 30- Espectros de absorção UV/Visível do antraceno em CO₂ supercrítico com distintos volumes de solução de antraceno em éter etílico adicionados 52

Figura 31- Gráfico de $\epsilon \ln$ em função da absorção..... 53

Figura 32-Suportes desenvolvidos para os estudos fotoquímicos em fluidos supercríticos (do lado esquerdo suporte utilizado na fotólise por relâmpago do lado direito suporte utilizado no UV/Visível	54
Figura 33- Utilização do suporte desenvolvido na fotólise por relâmpago ...	54
Figura 35- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago do Antraceno em CO ₂ supercrítico (145 bar e 35 °C)	55
Figura 36- Decaimento a 412 nm do Antraceno em CO ₂ supercrítico	55
Figura 37-Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise por relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo, de concentração 4x10 ⁻³ M	56
Figura 38-Decaimento do transiente a 530 nm do sistema Benzofenona em Acetonitrilo kobs=1,07x10 ⁵ s ⁻¹	57
Figura 39- Espectro de absorção do transiente a obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo, de concentração 1x10 ⁻³ M	57
Figura 40-Decaimento do transiente a 620nm do sistema da Xantona em Acetonitrilo kobs=6,3x10 ⁵ s ⁻¹	58
Figura 41- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno, de concentração 1x10 ⁻⁴ M.....	59
Figura 42- Espectro de absorção do transiente a obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno nas concentrações descritas.	59
Figura 43-Decaimentos observados a 530nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Benzofenona em Acetonitrilo.....	60
Figura 44- Gráfico de stern-volmer da Benzofenona com o as varias concentrações do aceitante (Naftaleno).....	61
Figura 45- Crescimentos a 410nm do sistema de Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno	62
Figura 46- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Naftaleno)	63
Figura 47- Decaimentos observados a 410nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Benzofenona em Acetonitrilo.....	64
Figura 48- Gráfico correspondente aos valores de Kobs em função das várias concentrações do supressor, no decaimento a 410nm	65

Figura 49- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno, de concentração 1×10^{-4} M.....	66
Figura 50- Espectro de absorção do transiente obtido a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno nas concentrações descritas.....	67
Figura 51- Decaimentos observados a 620nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo	68
Figura 52-Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Naftaleno	69
Figura 53- Crescimentos observados a 410 nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo	70
Figura 54- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Naftaleno)	71
Figura 55- Decaimentos observados a 410 nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo	72
Figura 56- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410 nm	73
Figura 57- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Pireno, de concentração 1×10^{-4} M	74
Figura 58- Espectro de absorção transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Pireno nas concentrações descritas.....	74
Figura 59- Decaimentos observados a 530nm para as várias concentrações de Pireno e da Benzofenona em Acetonitrilo	75
Figura 60- Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Pireno	76
Figura 61- Crescimento a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Benzofenona em Acetonitrilo	77
Figura 62- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Pireno).....	78
Figura 63- Decaimentos a 410 nm a várias concentrações de Pireno com a Benzofenona em Acetonitrilo	79
Figura 64- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410 nm	80

Figura 65- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Pireno, de concentração 1×10^{-4} M.....	81
Figura 66- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Pireno nas concentrações descritas	81
Figura 67- Decaimentos a 620 nm a várias concentrações de Pireno e Xantona em Acetonitrilo	82
Figura 68- Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Pireno	83
Figura 69- Crescimento a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Xantona em Acetonitrilo	84
Figura 70- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Pireno).....	85
Figura 71-- Decaimentos a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Xantona em Acetonitrilo	86
Figura 72- Gráfico correspondente aos valores de k_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410nm	87
Figura 73- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Azuleno, de concentração 1×10^{-5} M.....	88
Figura 74- Espectro de absorção transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Azuleno nas concentrações descritas	88
Figura 75- Decaimentos a 530 nm a várias concentrações de Azuleno e da Benzofenona em Acetonitrilo	89
Figura 76- Gráfico de stern-volmer, referente a Benzofenona, com as diferentes concentrações do aceitante	90
Figura 77- Crescimento a 360 nm a várias concentrações de Azuleno e da Benzofenona em Acetonitrilo	91
Figura 78- Decaimentos a 360 nm a várias concentrações de Azuleno com a Benzofenona em Acetonitrilo	93
Figura 79- Gráfico correspondente aos valores de k_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 360nm	94

Abreviaturas

atm - Atmosferas

Az-Azuleno

ϵ - Coeficiente de absorvidade molar

μL - Microlitros

C - Concentração molar

E - Energia interna

FSC - Fluido supercrítico

H – Entalpia

Kq- Contante de Quenching

Kobs-Constante Observada

L - Distância percorrida pela luz

M – Molar ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Naf- Naftaleno

Pir- Pireno

P – Pressão

Pc - Pressão crítica

Q- Quenching

R - Constante dos gases Ideais

S - Solubilidade

T - Temperatura

Tc - Temperatura crítica

V- Volume

V_m -Volume molar

UV- Ultra violeta

Vis- Visível

λ - Comprimento de onda

I-Intensidade

Capítulo 1

1.1 Introdução -Fotoquímica

O estudo de reacções químicas, isomerizações e comportamento físico que pode ocorrer sob a influência da luz visível e ultravioleta é chamado Fotoquímica¹.

Dois princípios fundamentais são a base para a compreensão das transformações fotoquímicas, baseiam se em dois princípios fundamentais:

Primeira lei da fotoquímica: Grotthuss-Draper estabeleceram que a luz deve ser absorvida por um composto para que uma reacção fotoquímica ocorra.¹

Segunda lei da fotoquímica: Stark-Einstein afirmam que para cada fóton de luz absorvida por um sistema químico, apenas uma molécula é activada para a reacção subsequente. Esta lei foi derivada de Albert Einstein, durante o seu desenvolvimento da teoria do efeito fotoeléctrico.²

Quando uma molécula é excitada, o estado electrónico em que ela se encontra, é energeticamente instável relativamente ao seu estado fundamental³. Se a molécula não sofrer rearranjo ou não se fragmentar (processo químico), ela perderá energia e retornará ao estado fundamental (processo físico). Existem vários processos para a de-

excitação das moléculas. Alguns poderão ser mais favorecidos que outros, dependendo do tipo de molécula e da natureza dos estados. Ao longo deste trabalho iremos abordar alguns desses processos.

1.2 Conceitos básicos

1.2.1 Luz

A luz, no seu aspecto ondulatório, é uma onda eletromagnética, que consiste num campo eléctrico e magnético mutuamente perpendiculares que oscilam senoidalmente. Quando uma onda deste tipo encontra uma molécula, pode ser espalhada (a direcção de propagação muda) ou absorvida (a energia é transferida à molécula). A probabilidade relativa de cada processo é uma propriedade de cada molécula. Se a energia eletromagnética da luz é absorvida, a molécula passa para um estado excitado. Uma molécula, ou parte dela, pode ser excitada por absorção, sendo chamada cromóforo⁴. Parte da energia de excitação é usualmente convertida em calor pela colisão da molécula excitada com outra molécula (molécula do solvente). Pelo menos parcialmente a molécula desactiva por intermédio de vibrações, transmitindo calor ao meio envolvente. Em algumas moléculas são emitidos fotões por processos denominados por fluorescência ou fosforescência. Uma molécula possui um conjunto de quantidades discretas (quantum) de energia, descritas pelas leis da mecânica quântica. Estas quantidades são chamadas níveis de energia da molécula. Os níveis principais de energias são determinados pelas possíveis distribuições espaciais dos electrões e são chamados níveis electrónicos de energia, sobre estes

estão sobrepostos os níveis vibracionais⁵, que indicam os vários modos de vibração da molécula. O nível electrónico mais baixo é chamado estado fundamental e os outros são os estados excitados.

1.2.2 Processos Fotoquímicos e Fotofísicos

A fotoquímica envolve o estudo da absorção de radiação e as subsequentes reações de espécies no estado excitado. Os processos fotoquímicos e fotofísicos envolvem numa primeira etapa a absorção de radiação (através da absorção de fótons) e após a molécula alcançar o estado excitado, podem ocorrer diversos processos⁶ conforme representados na Figura 1.

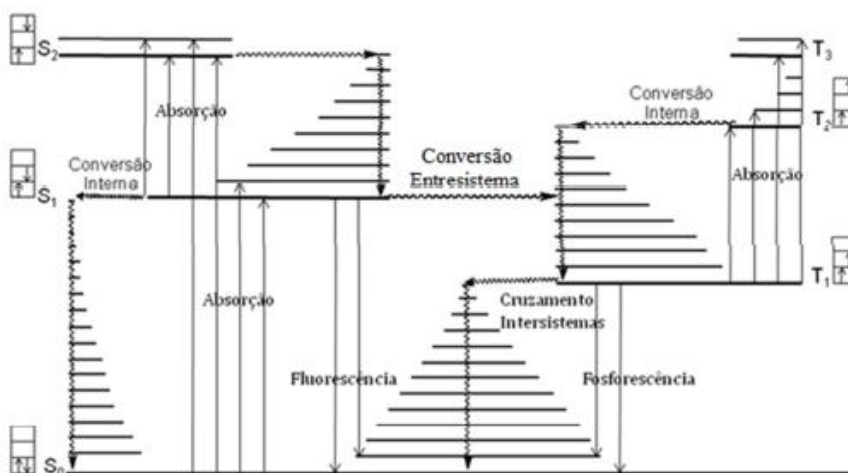


Figura 1-Diagrama de Jablonski⁷

Quando a molécula absorve luz, após atingir níveis de energia electrónica elevados, em geral ela passa ao primeiro estado excitado singleto (S_1), podendo então ocorrer os processos denominados

radiativos e não radiativos. Nos processos não radiativos podem ocorrer a conversão interna que corresponde à transição entre dois estados de mesma multiplicidade de spin seguida de liberação de calor por relaxação vibracional. Na conversão intersistemas com a transição ocorre a alteração de configuração do electrão ($S_n \rightarrow T_n$ ou $T_n \rightarrow S_n$).

Os demais processos são classificados como radiativos, pois juntamente com a transição eletrónica ocorre a emissão de fotões. Esses processos radiativos são representados pela fluorescência que é atribuída a transição entre estados singletos, e a fosforescência onde a transição ocorre entre um estado tripleto e um singuleto⁸.

Na Tabela 1 estão descritos os tipos de processos juntamente com as transições envolvidas e indicação das respectivas constantes cinéticas de ocorrência⁹.

S_1>	$S_0 + \text{calor}$	Conversão Interna	$K_{ic} [S_1]$
S_1>	$T_1 + \text{calor}$	Cruzamento Inter - Sistemas	$K_{isc}^{S \rightarrow T} [S_1]$
T_1>	$S_0 + \text{calor}$	Cruzamento Inter - Sistemas	$K_{isc}^{T \rightarrow S} [T_1]$
S_1	→	$S_0 + h\nu$	Fluorescência	$K_f [S_1]$
T_1	→	$S_0 + h\nu$	Fosforescência	$K_p [T_1]$

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

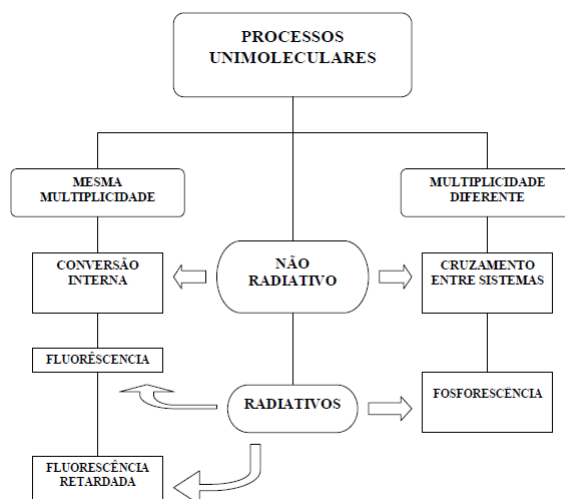
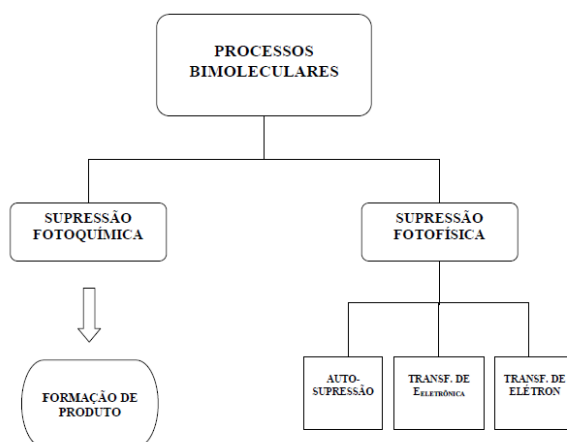


Figura 2- Processos que podem ocorrer com compostos que absorvem radiação

A maioria dos processos descritos anteriormente está relacionada a eventos unimoleculares. Entretanto, no estado excitado a molécula pode reagir com outras espécies presentes no meio e gerar produtos, como também sofrer desativação através da transferência de energia para outras moléculas (por supressão do estado excitado). Dentre esses processos bimoleculares podemos citar a transferência por colisão que ocorre quando uma molécula no estado excitado transfere energia para outra molécula (auto-supressão, situação comum em soluções concentradas)⁹. Moléculas com tendência para perder ou aceitar electrões no estado excitado podem reagir numa reacção de transferência de electrão fotoinduzida. Por último o estado excitado pode perder o excesso de energia transferindo a excitação electrónica para uma outra molécula, num processo de transferência de energia electrónica. São este tipo de reacções que nos propomos estudar neste trabalho, e uma discussão mais aprofundada será feita no Capítulo 2.

**Figura 3-Processos Bimoleculares**

1.2.3 Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica que utiliza luz para identificar e medir concentrações de espécies de um meio. Dentro das técnicas espectrofotométricas, neste trabalho utilizou-se a espectroscopia de absorção de luz ultravioleta e visível (UV-Vis). A luz visível (e a ultravioleta) tem energia suficiente para promover transições electrónicas em moléculas orgânicas fotossensíveis que tenham ligações duplas, principalmente em ressonância, condição comum em corantes orgânicos. De acordo com a teoria das orbitais moleculares¹⁰, as moléculas com ligações duplas possuem orbitais sigma (σ) e pi ligantes (π) ocupadas por electrões e orbitais antiligantes σ^* e π^* normalmente desocupadas. Além destas, excitam-se também as orbitais n que contêm os pares de electrões livres não-ligantes e que possuem menor energia que os dois últimos. As transições electrónicas possíveis

envolvendo as orbitais acima são $s \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A primeira envolve energias mais altas ficando restrita à região do UV, transição esta que muitas vezes destrói as moléculas e não é interessante à espectrofotometria. As transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ encontram-se na região do UV-Vis, sendo comum a ocorrência das $n \rightarrow \pi^*$ na região do UV, enquanto que as $\pi \rightarrow \pi^*$ principalmente as conjugadas com outras ligações por ressonância (ligações duplas e triplas), na região do visível. Adicionalmente, as $n \rightarrow \pi^*$ por serem transições proibidas (segundo regras de selecção próprias) são muito menos intensas (~10%) do que as $\pi \rightarrow \pi^*$.¹¹

1.2.4 Lei de beer lambert

A lei de Beer-Lambert relaciona o processo de absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta. A probabilidade do processo de absorção ocorrer para um determinado comprimento de onda é definido pelo coeficiente de absorção molar (ϵ) para esse comprimento de onda. Se luz de intensidade (I_0) passa através de uma substância de percurso óptico (l) e concentração molar (c), a intensidade (I) da luz transmitida obedece a lei de Beer-Lambert de acordo com a seguinte expressão¹²:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times l \times c \quad (1)$$

A Absorvância (A) pode também ser representada em termos de percentagem (%) de transmissão ($T = 100 I / I_0$) ou então, como a absorvância é igual a $\log(I_0 / I)$. Considerando o percurso óptico igual a 1cm, a equação pode ser escrita em termos de densidade óptica ($OD\lambda$), em que λ representa o comprimento de onda em que a medida foi realizada.

1.2.5 Efeito do solvente sobre os espectros de absorção

As transições electrónicas que ocorrem por absorção de luz, são mais rápidas que o movimento envolvendo os núcleos do composto e do solvente. A molécula no estado fundamental é rodeada e estabilizada por moléculas de solvente e durante o processo de absorção, não há tempo suficiente para o solvente se reorganizar, ou seja, fica com a mesma geometria que no estado fundamental. Um solvente polar influencia as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ de maneiras diferentes. Dos três estados electrónicos, o estado n é o que sofre o efeito mais pronunciado, principalmente quando são utilizados solventes polares hidroxilados, tais como a água ou álcoois, conhecidos por formarem ligações por pontes de hidrogénio intensas com o par de electrões desemparelhados.¹³ Consequentemente, esta orbital é a mais estável nestes solventes, apresentando menor energia que a das orbitais π e π^* . Portanto, a energia envolvida nas transições $n \rightarrow \pi^*$ aumenta em solventes polares hidroxilados e as bandas são deslocadas para comprimentos de onda menores (desvio hipsocrómico) comparadas a uma molécula no estado gasoso. Por outro lado, as orbitais π e π^* interagem com o solvente por efeito de dipolo permanente-dipolo induzido. Por estarem desocupadas e serem volumosas, as orbitais π^*

são mais facilmente polarizáveis e são mais estáveis que as orbitais π , de modo que a diferença de energia entre elas diminui. Consequentemente, as bandas deslocam-se para comprimentos de onda maiores (desvio batocrômico).

1.2.6 Absorção e Emissão em moléculas orgânicas

As moléculas orgânicas em solução apresentam bandas de absorção correspondentes às possíveis transições S_0-S_n ($n=1,2,..$) e emissões associadas à de-excitação destas moléculas. Para algumas transições electrónicas fracas, a vibração destrói a simetria molecular permitindo assim que uma transição proibida se torne particularmente permitida via interacção electrónica-vibracional. Assim, para uma cetona que apresenta um estado excitado de mais baixa energia característico das transições (n_{π^*}), 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-Condon¹⁴, que considera que, uma vez que o tempo necessário para que uma transição electrónica ocorra é muito menor que o tempo de movimentação dos núcleos a transição por vibração mais provável é a que não envolve mudança nas coordenadas nucleares, denominada de máxima Franck-Condon e representa a transição vertical no diagrama de energia potencial. Esta transição aproxima-se bastante da banda vibracional de absorção mais intensa. Na Figura seguinte está representada o esquema de bandas de energia de absorção e de emissão segundo Frank-Condon¹⁵, onde estes são excitados opticamente para os níveis vibracionais de um dado estados electrónico (primeiro estado excitado),

e seguidamente, os electrões relaxam do estado excitado para o estado de vibracional de menor energia, antes de atingir o estado fundamental. Esta última transição, que altera a configuração eletrónica, mas preserva as coordenadas nucleares, é conhecida como transição vertical¹⁶.

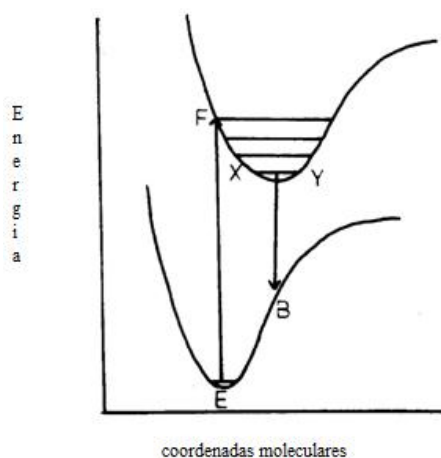


Figura 4-Esquemas para as probabilidades de transição de uma molécula segundo Frank-Condon¹¹

Em moléculas orgânicas quando é absorvido um fóton, este transfere energia desde o estado fundamental para o primeiro estado excitado, com isso implica uma redistribuição da densidade eletrónica entre os estados vibracionais deste estado. Como consequência, o fóton surgirá do nível energeticamente mais baixo emitindo energias menores que a daquele absorvido.

1.2.7 Flash fotólise por pulso de laser¹⁶

No início dos anos 50, Norrish e Porter¹⁸, desenvolveram a técnica de fotólise por pulso convencional, onde se utilizou lâmpadas pulsadas. Esta técnica, a partir dessa época, começou a ser utilizada em vastos estudos de processos fotoquímicos¹⁹. A técnica de fotólise por pulso de laser (a que, ainda que com alguma ambiguidade, continuaremos a denominar fotólise por relâmpago) foi desenvolvida no final dos anos 60 e foi considerada uma evolução da fotólise convencional. Os pulsos de luz gerados pelo laser apresentam a vantagem de serem monocromáticos e de alta energia. Em 1966, Lindqvist²⁰ publicou um artigo referente ao estudo de intermediários de vida curta e um grande número de outros grupos se empenhou no desenvolvimento desta técnica. A técnica de fotólise por pulso de laser fornece uma medida directa dos tempos de vida das espécies eletronicamente excitadas e aplica-se ao estudo mecanístico das reações fotoquímicas. A técnica consiste no uso de um espectrofotómetro que apresenta uma resolução temporal muito rápida acoplado a um sistema de excitação que produz uma alta concentração de espécies de tempos 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 absorção de luz do estado excitado ou da espécie química. A utilização de uma lâmpada de monotorização permite a absorção de um segundo fóton pelo estado excitado singleto ou tripleto, o que fornece informações importantes sobre a sua natureza e reatividade, pois cada estado excitado possui um espectro de absorção característico, como ocorre com as espécies no estado fundamental²¹. Quando o estado excitado é monitorado pela

absorção de luz, o decaimento do sinal fornece uma medida directa do tempo de vida da espécie excitada. Assim, os tempos de vida de estados não-luminescentes e dos estados tripleto podem ser obtidos directamente em solução a temperatura ambiente ao contrário das técnicas convencionais que as experiências são feitas a 77k, por outro lado, as constantes de velocidade de reacção podem ser medidas directamente para um sistema contendo um supressor. Da mesma forma, a técnica aplica-se a intermediários de reacção e em condições favoráveis, uma sequência de intermediários que pode ser monitorada e interrelacionada.

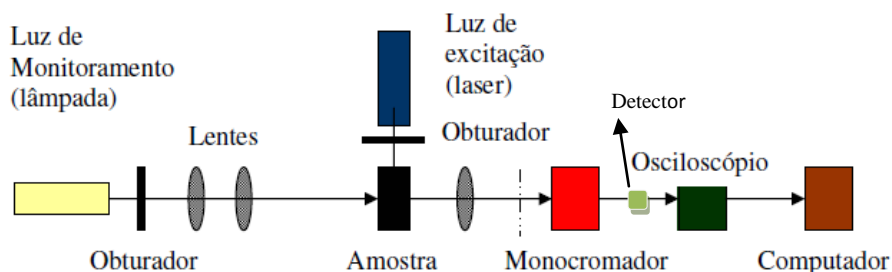


Figura 5- Esquema do equipamento da fotólise por relâmpago

A análise espectroscópica do sinal obtido é realizada considerando que as respostas do detector (um fotomultiplicador) e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida. Assim, aplicando-se a lei de Lambert-Beer descrita na equação 2 onde: I_0 é proporcional a V_0 , sendo esse o potencial para 100% de luz transmitida. O valor de V_0 é obtido experimentalmente pelo produto da corrente gerada pelo fotomultiplicador (I) e da resistência de entrada no osciloscópio (R). I é proporcional a $V_0 - \Delta V$; sendo ΔV a variação do potencial devido à luz

absorvida pelo transiente em um dado tempo. E portanto a equação torna-se:

$$A = -\log\left(\frac{V_0 - \Delta V}{V_0}\right) = -\log\frac{i.R - \Delta V}{iR} \quad (2)$$

A Figura 6 exemplifica um decaimento de transiente.

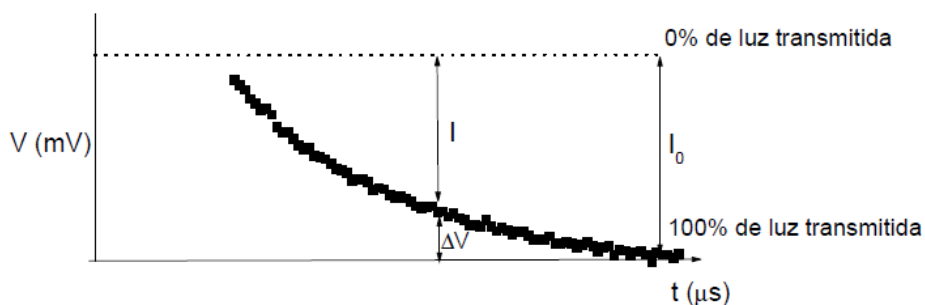
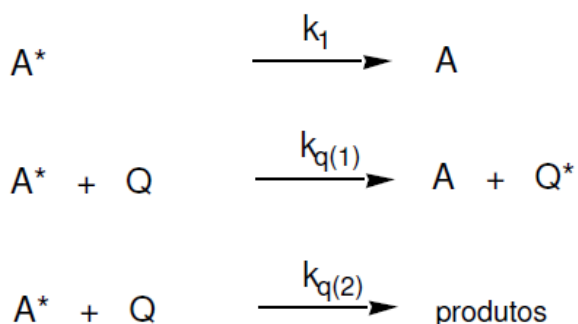


Figura 6- Exemplo de um decaimento de transiente obtido por fotólise por relâmpago

As constantes de velocidade de supressão de uma molécula no estado tripleto por uma outra no estado fundamental pode ser obtida a partir da análise de Stern-Volmer. A análise de Stern-Volmer para a cinética das reações fotoquímicas considera um mecanismo de reação que envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada (A^*) e

a supressão bimolecular por Q, a qual pode ocorrer por transferência de energia ou através de uma reação química levando à formação de produtos:



Considerando-se que apenas estes processos ocorrem, o tempo de vida de A^* na ausência e na presença do supressor são dados por τ_1 e τ_2 , respectivamente.

$$k_2 = 1 / \tau_2 = k_1 + k_q [Q] = 1 / \tau_1 + k_q [Q] \quad (3)$$

Como ambos os tempos de vida τ_1 e τ_2 são medidos diretamente pela técnica de fotólise por relâmpago, e como as concentrações do supressor ($[Q]$) são conhecidas, o coeficiente angular do gráfico de $1 / \tau_2$ versus $[Q]$ fornece o valor da constante de velocidade do processo bimolecular (k_q). Através da análise do decaimento do transiente monitorado a um determinado comprimento de onda, pode-se obter os valores de k_2 ($k_2 = k_{obs}$) para diferentes concentrações do supressor. Os

gráficos das constantes de velocidade de pseudo-1ª ordem (k_{obs}) versus a concentração do supressor são normalmente lineares e as constantes de velocidade de supressão (k_q) podem ser obtidas a partir dos declives das rectas no gráfico de Stern Volmer²²

Referencias

- 1- Rohatgi – Murkherjee “Fundamentals of Photochemistry”, Wiley Eastern limited, 1978.
- 2- Ventakaraman, K. “The chemistry of Synthetic dyes”, vol. 4, 1971.
- 3- Schanze, K.S., Ramamurthy, V. “Organic photochemistry and photophysics”. Molecular and supramolecular photochemistry, Vol. 14, CRC Press, 2006
- 4- Freifelder, D. “Physical Biochemistry Applications to Biochemistry and Molecular Biology”, Segunda edição, 1982
- 5- Chang, R. “Química Geral: conceitos essenciais”, 5ª Edição, Porto Alegre, AMGH (2010).
- 6- Besasson, R.V.; Land, E.J.; Truscott.; “Flash photolysis and pulse radiolysis” contributions to the chemistry of biology and medicine. New York: Pergamon,1987
- 7- Turro, N. J. Modern molecular photochemistry. University Science Books: CA, 1991. 495 p.
- 8- Waine, R.P. “Principles and applications of photopchemistry” New York: Oxford University Press, 1988. 268 p.

- 9- Rabek, J.F. “Mechanisms of photochemical reactions in polymers: theory and applications”. Bristol: John Wiley, 1987. 756 p.
- 10- Gil, M.S.V.; “Orbitais em átomos e moléculas” Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996
- 11- Araújo, M. “Estudos teóricos dos efeitos de solvente eletrônico de absorção da molécula óxido mesitil” Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2009
- 12- Turro, N. J. “Modern Molecular Photochemistry”, 2^a ed., Benjamin Cummings: Menlo Park, Ca, 1978, pp 92-93
- 13- Bassi, A. “Conceitos Fundamentais em Espectroscopia”, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química
- 14- Baldo, M, “The electronic and optical proprieties of amorphous organic semiconductors” Thesis of dissertation Faculty of Princeton University, (2001)
- 15- Atkins P. W.; Friedman R. S, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press. New York-US- 1997.
- 16- Arnaut, L.; Formosinho, S. Burrows, H. Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity. Amsterdam: Elsevier, 2007. 549 p.

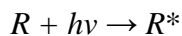
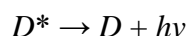
- 17- Rohatgi M., K. K. Fundamentals of photochemistry. New Delhi: Wiley Eastern Limited. 371 p. 1992
- 18- Scaino, J.C. “ Photochemistry of Organic Reaction Intermediates: Novel Reaction Paths Induced by Two-Photon Laser” Acc. Chem. Res, 16, 234, 1983.
- 19- Lindqvist, L. C. R. Hebd. Seances, Acad. Sci. Ser. C, 263,852, 1966.
- 20- Scaiano, J. C. “Laser flash photolysis studies of the reaction of some 1,4-biradicals”. Accounts of Chemical Research, v.15, p. 252-258, 1982.
- 21- Chang, R. “Química Geral: conceitos essenciais”, 5ª Edição, Porto Alegre, AMGH, 2010.
- 22- Vaughns, C; “Stern-Volmer Quenching of Conjugated Polymers”, Georgia Institute of Technology School of Chemistry & Biochemistry Fall 2007.

Capítulo 2

2.1 Reações de transferência de energia

O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência da energia de excitação electrónica de uma espécie química (átomo, molécula, ião, radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula.¹

Tratando-se da transferência de energia intermolecular, há fundamentalmente dois processos, denominados radiativo e não radiativo. O processo radiativo consiste em duas etapas consecutivas: a emissão de radiação por parte do doador e a posterior absorção desta radiação por parte do aceitante, como se segue:



onde D é a espécie doadora e R é a espécie aceitante (Figura 7). A eficiência deste processo é sustentada principalmente pela sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitante. Ou seja, fatores extrínsecos como a viscosidade da solução não interferem no processo. Na verdade, este processo consiste em duas absorções seguidas de emissões, onde a diferença de energia entre elas

é o comprimento da onda da radiação absorvida pelo dador e pelo aceitante. Se o aceitante tem baixa absorvidade na região da radiação incidente, então o doador funciona como um conversor de radiação, emitindo-a não direccionalmente.

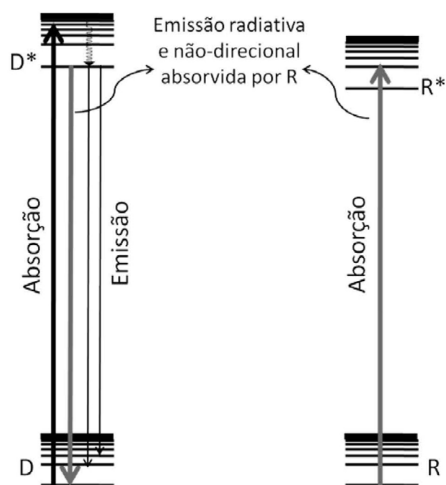
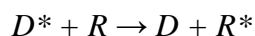


Figura 7- Esquema ilustrando o processo de transferência de energia radiativo de energia, onde o doador excitado (D*) emite radiativamente a energia, que excita o aceitante (R)

A transferência de energia não radiativa consiste numa só etapa, envolvendo simultaneamente o decaimento do doador e a excitação do aceitante:



Assim, devido à interacção entre as duas espécies, a presença do aceitante influencia tanto no rendimento quântico da emissão do doador como no decaimento da emissão de ambas as espécies. A energia transferida pelo doador não é direccional, como no caso da emissão

radiativa, mas dá-se pela interação entre dador e aceitante, por isso este processo é direcional como representado na Figura 8.

O primeiro tratamento teórico, baseado na física clássica, para transferência de energia entre moléculas em solução foi desenvolvido por Perrin². Este definiu que a energia é transferida de uma molécula para outra através da interação entre os dipolos de oscilação das moléculas envolvidas, sendo que a transferência de energia poderia ocorrer a distâncias de até $\lambda/2\pi$, onde λ é o comprimento de onda do campo elétrico oscilante. Além disso, assumiu que duas moléculas idênticas apresentam exactamente a mesma frequência fundamental de oscilação, ou seja, dois osciladores em ressonância, e que a energia é transferida de um modo similar a dois pêndulos mecanicamente acoplados.

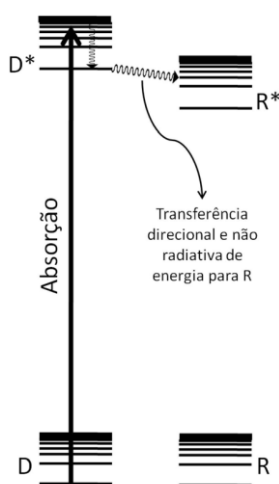
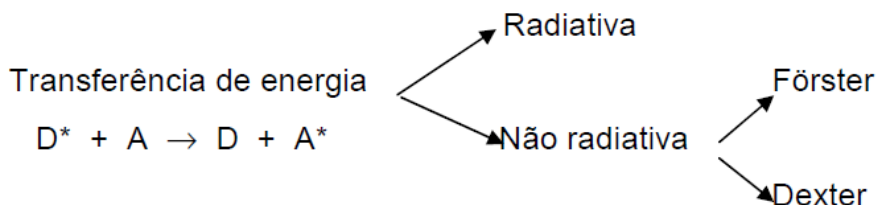


Figura 8- Esquema do processo de transferência de energia não radiativo, onde o doador excitado (D*) transfere energia diretamente para o aceitante (R)

Anos depois, T. Forster desenvolveu um modelo tratando a transferência de energia segundo a mecânica quântica, incluindo um potencial perturbacional no cálculo do hamiltoniano do sistema doador-aceitante. Expandindo a teoria de Perrin, Forster mostrou que a distância na qual ocorre a transferência de energia é mensurável e procurou utilizar grandezas espectroscópicas e físicas que tornassem possível o cálculo desta distância limite.

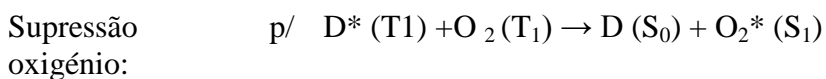
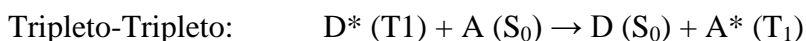
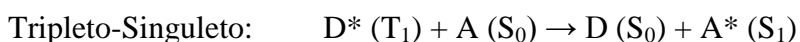
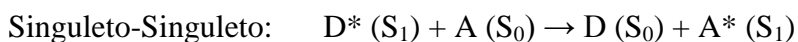
Apesar de haver estudos aprofundados sobre processos de transferência de energia em fase gasosa³ e transferência pelo processo radiativo,⁴ este trabalho aborda os fundamentos teóricos e aplicações práticas dos modelos propostos para transferência de energia pelo processo não-radiativo. Transferência não-radioativa de energia electrónica entre um doador e um aceitante pode ocorrer se houver uma interação entre os dois estados. Esta interação pode ser dividida em dois tipos, como mostra o esquema seguinte, interação electrostática, segundo o

mecanismo de Foster e interacção de troca, segundo o mecanismo de Dexter. Os mecanismos podem actuar em paralelo e é usualmente possível determinar qual o mecanismo dominante, devido á natureza das interacções envolvidas e á distancia entre o dador e o aceitante.



As reacções de transferência de energia podem resultar da interacção coulômbica ou da interacção de troca de electrões no dador e no aceitante como no mecanismo Dexter.

Os tipos mais comuns de transferência de energia em moléculas orgânicas são os seguintes; agrupados consoante a natureza de spin dos estados iniciais do dador (D) e final do aceitante (A) ⁵:



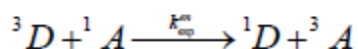
Os processos de transferência de energia abordados neste trabalho foram a transferência de energia tripleto-tripletto na sensibilização do Naftaleno, Azuleno e do Pireno pela Benzofenona e pela Xantona.

2.2 Transferência de energia tripleto-tripletto

Este ponto estuda um dos processos mais importantes e comuns da transferência de energia em fotoquímica orgânica ⁵, transferência de energia tripleto-tripletto ou simplesmente transferência de energia tripleto (TET).

2.2.1 Considerações gerais sobre transferência de energia tripleto

A Transferência de energia tripleto-tripletto foi observada pela primeira vez em 1956 ⁶. Nesta experiência observou-se que a presença de uma molécula que absorve luz num determinado comprimento de onda era capaz de induzir a fosforescência numa outra molécula. Este fenómeno é chamado de fotossensibilização do estado tripleto. Nestas reacções, os autores notaram⁶ que-há uma transferência de energia electrónica a partir de uma molécula num estado electrónico tripleto (³D) para uma outra molécula num estado electrónico singuleto (¹A), traduzindo-se no seguinte esquema:



em que: 3D e 3A representam o estado tripleto para o doador e aceitante e 1A e 1D representam o estado singuleto para o doador e aceitador.

Na figura 9 podemos ver os quatro processos que determinam a eficiência da transferência de energia entre uma molécula dadora e a aceitante com as respectivas taxas de excitação K_G e K_H e também o processo de transferência de energia tripleto no sentido directo e inverso K_F e K_R respectivamente.

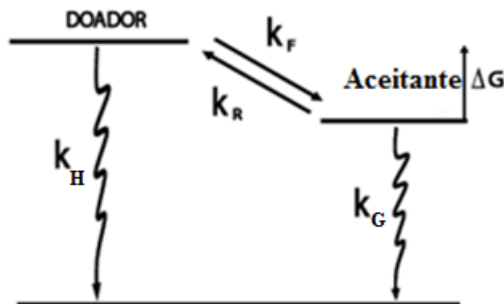


Figura 9- Representação dos decaimentos radiativos e não radiativos dos estados de tripleto do sistema doador/aceitador. As taxas de transferência directa e inversa k_F e k_R , respectivamente, são determinadas pela variação da energia livre de Gibbs e da sobreposição molecular. Também são mostradas as taxas de decaimento radiativo do doador e aceitador dos estados tripleto, k_H e k_G , respectivamente. ⁷

As equações de velocidade na ausência de formação do processo de excitação são⁸:

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dt} &= -k_G G - k_R G + k_F H \\ \frac{dH}{dt} &= -k_H H - k_F H + k_R G\end{aligned}\quad (6)$$

$$G, H = A_1 \exp[-k_1 t] + A_2 \exp[-k_2 t] \quad (7)$$

$$k_1, k_2 = \frac{k_F + k_R + k_H + k_G}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4(k_G + k_R)(k_H + k_F) - 4k_F k_R}{(k_F + k_R + k_H + k_G)^2}} \right) \quad (8)$$

A constante de velocidade cinética é expressa em termos de energia livre no processo de reorganização do parâmetro $\Delta G(0)$ assim como as constantes de velocidade k_d e k_{en} , que devem ser substancialmente iguais nas experiências de TET, sendo que o aceitador possa ser também dador, numa série de diferentes dadores com energia tripleto, mas com uma semelhança estrutural e electrónica.

A equação geral que traduz um processo de transferência de energia como ilustrado no esquema anterior é definida pela seguinte equação¹⁰

$$k^{en}_q = \frac{k_d}{1 + \exp[-[E(*D,D) - E(*A,A)]]/RT} \quad (9)$$

Em que k_d é a constante de velocidade de difusão, $E(^*D,D)$ e $E(^*A,A)$ representam as energias dos estados excitados do doador e do aceitador respectivamente.

$$k_{el} = k_{el}^0 e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

$$k_{-el}/k_{el} = e^{\Delta G/RT}$$

(10)

Referencias

- 1- Berlman, I. B.; Energy transfer parameters of Aromatic compounds, Academic Press: New York and London, 1973.
- 2- Perrin, J.; Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences 1927, 184, 1097.
- 3- Lakowicz, J. R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic/ Plenum Publishers: New York, 1999.
- 4- Mullert, D. F.; Houston, P. L.; J. Phys. Chem. 1981, 85, 3563.
- 5- Berlman, I. B.; Energy transfer parameters of Aromatic compounds, Academic Press: New York and London, 1973.
- 6- Scaiano, J. C.; "Polimerização de metil metacrilato foto iniciado por pironina" Y. 2005. 109
- 7- Baldo, M, "The electronic and optical proprieties of amorphous organic semiconductors" Thesis of dissertation Faculty of Princeton University, (2001)
- 8- Turro, N. J. Modern molecular photochemistry. University Science Books: CA, 1991

- 9- Baldo, M; “The electronic and optical properties of amorphous organic semiconductors” dissertação de doutoramento, Princeton university, 2001.

- 10- Balzani, V. Bolleta, F. and Scandola, F.; “Vertical and nonvertical energy transfer processes. A general Classical treatment” journal of American Chemical Society, 1979

Capítulo 3

3.1. Fluidos supercríticos

Na maioria das reações a escolha do solvente é sem dúvida muito importante, sendo o solvente o composto que normalmente se apresenta em maior percentagem e solução, e porventura modelando a reactividade. A procura de novos solventes com propriedades mais facilmente manipuláveis do que as dos limites impostos pelas características dos comuns solventes orgânicos continua a ser motivo de interesse científico.

3.2 Caracterização

3.2.1 Definição Físico-química

A primeira observação da existência de uma temperatura crítica, acima da qual um fluido pode existir como um líquido ou um gás realizou-se há mais de 175 anos e deve-se a Charles de la Tour ¹. É importante ressaltar que nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas sim que pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico.

Em 1996, Clifford e Bartle ² fizeram uma versão mais moderna da experiência, registrando os três instantes de vaporização, como mostra a Figura 10.

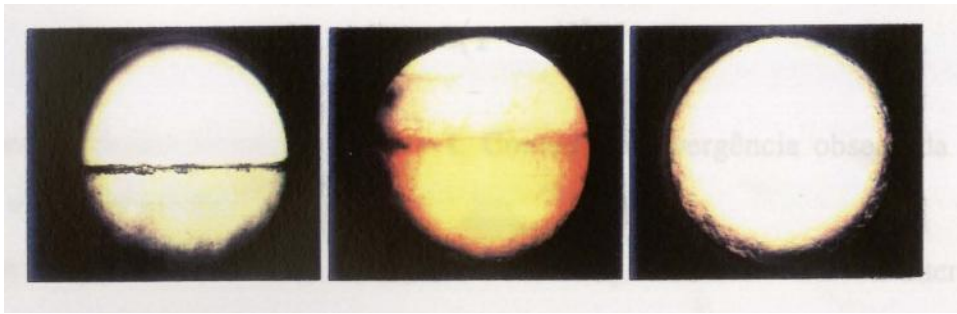


Figura 10- Desaparecimento do menisco liquido-vapor em estado supercrítico

A imagem do lado esquerdo mostra o menisco bem definido em que o líquido se encontra separado do gás, a imagem a seguir revela que com o aumento da temperatura e pressão, o menisco torna-se mais difuso e impreciso e por fim, a terceira imagem, mostra o desaparecimento do menisco – situação supercrítica.

Fluido supercrítico é definido como aquele em que a temperatura e pressão excedem simultaneamente os seus valores críticos. Esta região pode ser observada no diagrama de fases apresentado na Figura 11.

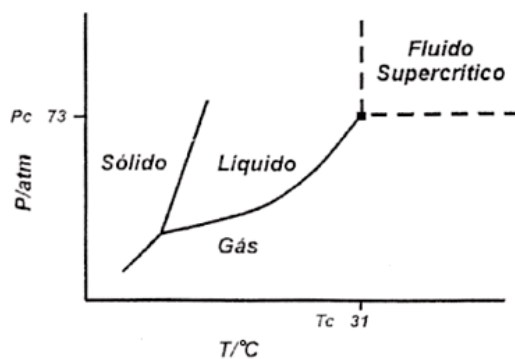


Figura 11-Figura 11- Diagrama P x T, identificando a região supercrítica do CO2

Quando uma substância é elevada acima de sua temperatura (T_c) e pressão (P_c) crítica esta passa para a condição denominada por “estado de fluido supercrítico”. A temperatura crítica é a temperatura mais alta, na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica é definida como a pressão mais elevada na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido. É um estado no qual as características do fluido supercrítico são intermediárias entre o líquido e o gasoso em que o fluido se encontra. A Figura 12 mostra o comportamento de um fluido no diagrama de fases onde as regiões de gás, sólido, líquido e fluido supercrítico são apresentadas para o dióxido de carbono.

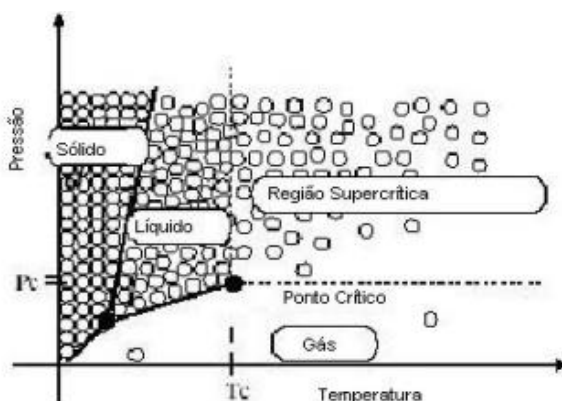


Figura 12-Figura 11- Representação esquemática do comportamento de um fluido puro num diagrama de fase P x T

Nessas condições, o fluido é relativamente denso se comparado a um gás convencional e as forças intermoleculares entre as moléculas sejam são mais intensas. Ao elevar-se a pressão e a temperatura altera-se o estado de agregação e, como consequência, modifica-se as propriedades da substância de interesse. Esta alteração do estado de agregação em função da mudança da pressão e da temperatura de um gás ou líquido conduz a uma mudança na densidade e no poder de

dissolução, o que modifica o comportamento químico da substância⁴
Na Tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos diferentes estados.

Tabela 1-Propriedades físicas de gás, líquido e fluido supercrítico

	Gás	Fluido Supercrítico	Líquido
Massa Específica (g/ml)	10^{-4} - 10^{-3}	0.2-0.9	1
Difusibilidade (cm²/s)	10^{-2} -1	10^{-4} - 10^{-3}	$<10^{-5}$
Viscosidade	10^{-4}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-2}

O ponto crítico para o dióxido de carbono é $T_c = 31,3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P_c = 72,9 \text{ atm}$.

Estes fluidos têm viscosidades e coeficientes de difusão típicos de um gás e densidades mais próximas de um líquido, o que indica um bom poder de dissolução e potencialidades como fluido de extração. Para condições perto do ponto crítico, o poder de dissolução pode ser facilmente variado por mudanças de pressão. É assim natural que as propriedades gasosas de difusibilidade, viscosidade e de densidade, combinadas com um poder de dissolução dependente da pressão, tornem os fluidos supercríticos potencialmente atractivos como solventes não só para extrações mas também para reacções químicas.

3.3 Propriedades dieléctricas

3.3.1 Constante dieléctrica

A constante dieléctrica, ε , é em parte determinada pelo momento dipolar das moléculas do solvente podendo ter um efeito significativo na intensidade das forças intermoleculares. Para moléculas que tal como o dióxido de carbono possuem um momento dipolar nulo, a polarização é restringida às contribuições das distorções na nuvem electrónica e posições nucleares quando expostas a um campo eléctrico.

A constante dieléctrica do dióxido de carbono tem um valor pequeno e a sua dependência com a densidade pode ser obtida pela equação de Clausius-Mossiti:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho} = \frac{P_m}{M_m} \quad (11)$$

$$P_m = \left(\frac{N_A}{3\varepsilon_0} \right) \left(\frac{a + \mu_{ind}^2}{3k_B T} \right) \quad (12)$$

Na equações descritas em cima, M_m e P_m são respectivamente a massa e a polarizabilidade molar. P_m encontra-se dependente do momento dipolar induzido μ_{ind} e da polarizabilidade molecular⁵, a como se pode verificar na equação 12.

Se na equação 11 considerarmos o factor do segundo termo como uma constante de valor $7,676 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ⁴ vamos, no caso do dióxido de carbono, obter uma recta, para a representação da variação da constante dielétrica em função da densidade, independentemente da temperatura a que ocorra o processo. Valores medidos experimentalmente da constante dielétrica do dióxido de carbono em condições supercríticas verificando a existência da referida relação linear entre a constante dielétrica e a densidade, independentemente da temperatura ⁵ bem como a sua relação com a pressão. ⁴

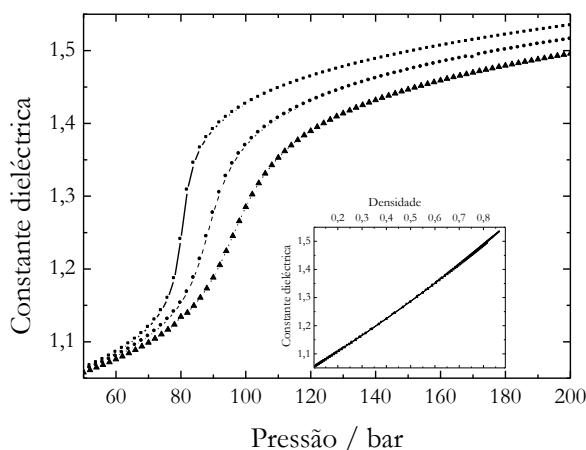


Figura 13- dielétrica em função da pressão e densidade a três temperaturas diferentes para o CO₂. Quadrados: 308,15 K; Círculos: 313,15 K; triângulos: 318,15 K

3.3.2 Índice de refração

Do ponto de vista físico, o índice de refração, n , relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade num dado meio. O índice de refração está directamente relacionado com a polarizabilidade molecular, podendo este ser utilizado em teorias de reactividade química em soluções, quando é relevante ter em conta a polarizabilidade do meio.

A variação do índice de refração, n , do dióxido de carbono em solução pode ser realizada a partir da equação de Clausius-Mossotti omitindo o termo do dipolo induzido. Alternativamente podemos utilizar uma formulação de Lorentz-Lorenz e calcular a dependência do índice de refração na densidade de um fluido a partir da seguinte equação⁶.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = F_n \quad (10)$$

Para o dióxido de carbono a função F_n depende da densidade, sendo para cada valor de ρ (em unidades de mol cm^{-3}) igual a $A+B\rho+C\rho^2$, com $A = 6,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B = 1,25 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ e $C = -264 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$ ⁷

A dependência do índice de refração, n , na densidade é mostrada na Figura 2.4, bem como a dependência na pressão para três diferentes temperaturas. Os valores do índice de refração variam entre cerca de 1 e 1,2 quando as condições de pressão variam entre 50 e 200 bar. O

índice de refração do dióxido de carbono supercrítico para pressões elevadas tem valores próximos, ainda que menores, do que os de solventes como o n-heptano ($n=1,39$), o tetra-hidrofurano ($n=1,41$) e a generalidade dos solvente orgânicos.

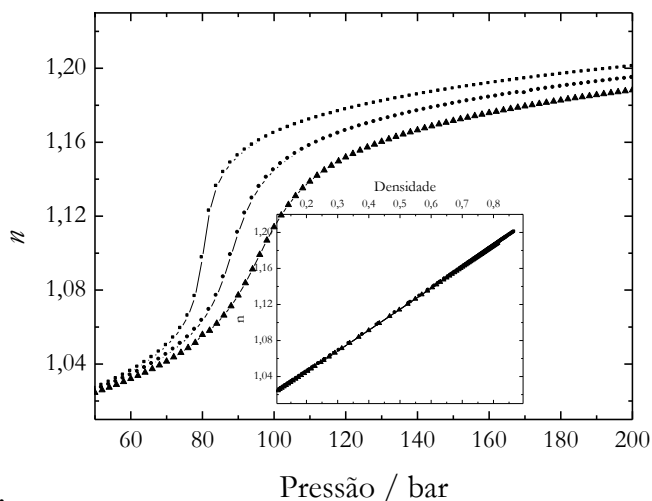


Figura 14- Índice de refração em função da pressão e densidade a três temperaturas diferentes para o CO₂. Quadrados: 308,15 K; Círculos: 313,15 K; triângulos: 318,15 K

Referencias

- 1- C. C. d. I. Tour, *Ann. Chim. Phys.* 1822, 22, 127.
- 2- Clifford, T. ; Bartle, K. Chemical Reactions in supercritical fluids. *Chemistry and Industry* 1996, 6, 449
- 3- Carrilho E., M. Cecília H. Tavares e Fernando M. Lanças, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 4, 509-515, 200
- 4- Michels, A. and L. Kleerekoper *Physical*, 1939.6:p.586
- 5- Atkin, P.W., *Physical Chemistry* 3ªEd 1986, Oxford University Press
- 6- Sun, Y. P. e tal., *J.Phys.Chem.* ,1992. 96. P. 10001
- 7- Catchpole, O. J. and M. B. King *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994. 33: p. 1928

Capítulo 4

4. Materiais e métodos

4.1 Preparação das soluções

4.1.1 Solução de Antraceno

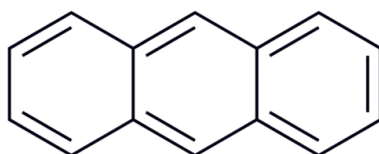


Figura 15-Molécula de antraceno

Neste trabalho utilizou-se uma solução de antraceno diluído em éter etílico, com concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ M. Esta solução foi utilizada para estudos em CO_2 supercrítico (ver preparação no capítulo seguinte, espectro de absorção na Figura 29).

4.1.2 Solução de Benzofenona

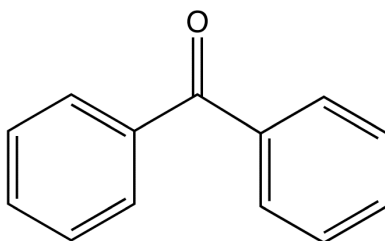


Figura 16- Molécula de Benzofenona

Preparou-se uma solução de Benzofenona em Acetonitrilo, com uma concentração para estudos em solução com uma concentração de

$3,0 \times 10^{-3} \text{M}$. Utilizou-se o composto sem preparação previa fornecido pela Aldrich com uma pureza de 99%.

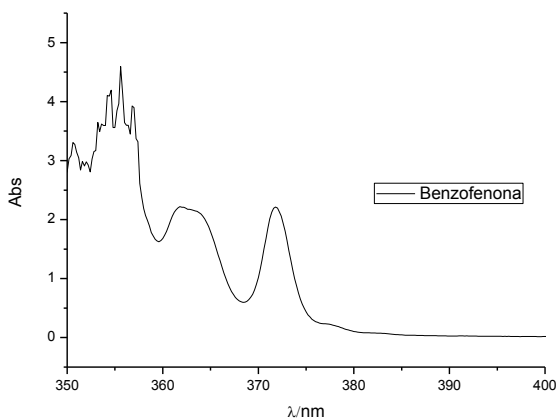


Figura 17- Espectro de absorção UV/visível da Benzofenona em Acetonitrilo

4.1.3 Solução de Xantona

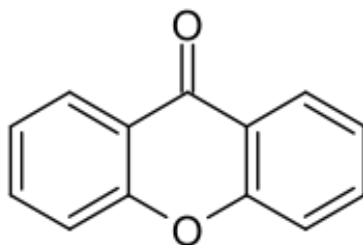


Figura 18- Molécula de Xantona

Preparou-se uma solução de Xantona em Acetonitrilo com uma concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$, de forma a que a absorção a 355nm fosse inferior a 0,3. Foi utilizado o composto sem tratamento prévio fornecido pela Aldrich com uma pureza de 99%.

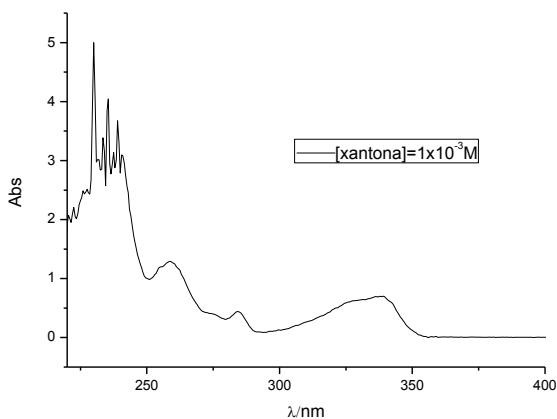


Figura 19- Espectro de absorção UV/visível da Xantona em Acetonitrilo

4.1.4 Solução de Naftaleno

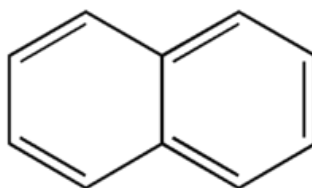


Figura 20- Molécula de Naftaleno

Preparam-se diferentes concentrações de Naftaleno com concentrações a variar $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ e $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$. Foi utilizado o composto da Aldrich com pureza de 99%.

A solução foi preparada, usando a solução de Benzofenona ou de Xantona como solvente.

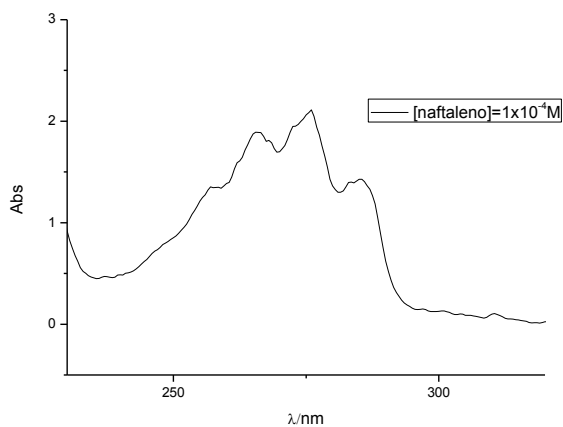


Figura 21- Espectro de absorção UV/Visível do Naftaleno com o Acetonitrilo como solvente

4.1.5 Solução de Azuleno

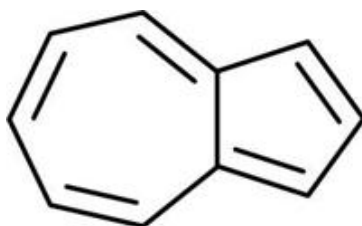


Figura 22- Molécula de Azuleno

Preparam-se diferentes concentrações de Azuleno com concentrações a variar $1,0 \times 10^{-5}$ M e $8,0 \times 10^{-5}$ M. Foi utilizado o composto da Aldrich 99% de pureza.

A solução foi preparada, usando a solução de Benzofenona.

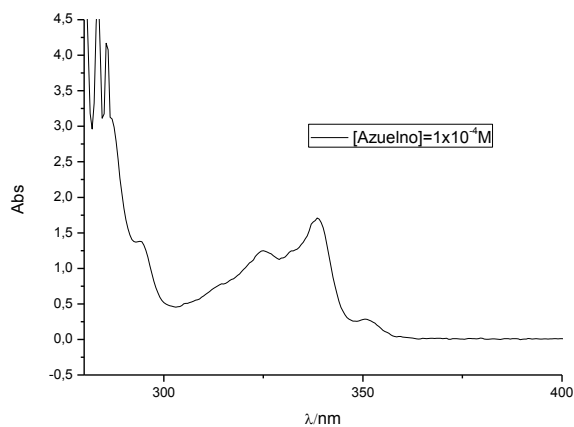


Figura 23-Espectro de absorção UV/visível do Azuleno em Acetonitrilo

4.1.6 Solução de Pireno

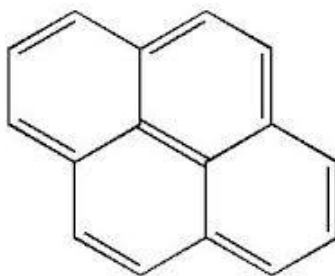


Figura 24-Molecula de Pireno

Preparam-se diferentes concentrações de Pireno com concentrações a variar $1,0 \times 10^{-4}$ M e $8,0 \times 10^{-4}$ M. Foi utilizado o composto da Aldrich com 99% pureza.

A solução foi preparada, usando a solução de Benzofenona ou de Xantona como solvente.

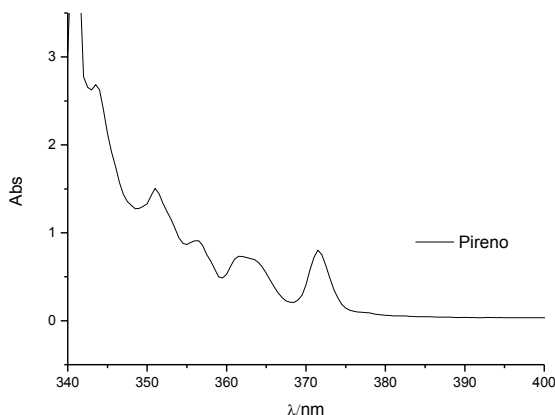


Figura 25- Espectro de absorção UV/Visível do Pireno em Acetonitrilo

4.2 Célula óptica de alta pressão

Na execução deste trabalho utilizou-se uma célula óptica de alta pressão onde o corpo da célula é feito de uma liga metálica de nome comum Kovar sendo uma liga constituída por 54% de Ferro, 29% de Níquel e 17% de Cobalto, a utilização desta liga de metal deriva do seu coeficiente de expansão térmica sendo este muito próximo da safira (janela que possibilita a visualização das fases em equilíbrio). O uso deste material é de elevada importância no fabrico desta célula, pois aquando da sua utilização em estudos supercríticos, são utilizadas temperaturas e pressões elevadas. Outros materiais como o aço, iriam comprimir-se o que originaria fugas ou mesmo quebra da safira. É

designadamente importante o comportamento uniforme numa gama de temperaturas grande, pois na evacuação da célula são utilizadas temperaturas bastante negativas e na sua utilização podem ser usadas temperaturas elevadas.

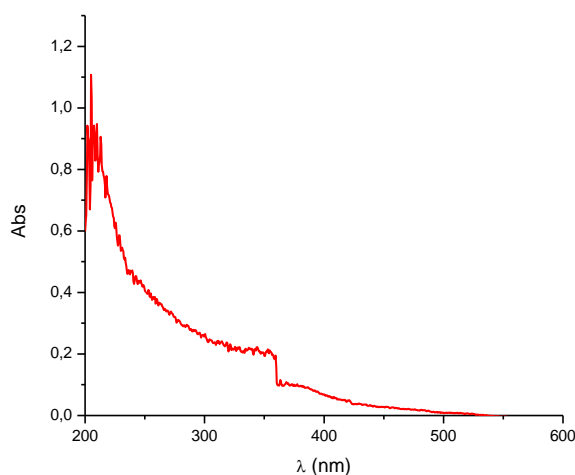


Figura 26- Espectro de absorção da célula óptica de alta pressão vazia

A célula óptica de alta pressão possui em cada extremidade uma janela de Safira, que permite a visualização do desaparecimento do menisco quando se atinge o estado supercrítico, permitindo também a passagem de luz, para a realização dos estudos fotoquímicos. A figura 26 corresponde ao espectro de absorção da célula óptica de alta pressão vazia.

Para a selagem entre as janelas de safira e o corpo da célula é utilizado fio de índio, que torna a célula num sistema fechado.

O caminho óptico de célula é de 1cm.

O ponto 1 simboliza a entrada e saída de água, que controla a temperatura no interior da célula, o ponto 2 a janela óptica, como se referiu anteriormente esta célula possui quatro janelas. O ponto 3 representa a ligação para a entrada do CO₂ - esta célula tem uma segunda entrada que neste caso serve para ligar o manómetro para controlo da pressão. O ponto 4 permite o controlo da temperatura e por fim o ponto 5 simboliza uma janela, que permite abrir a célula para introduzir o composto.

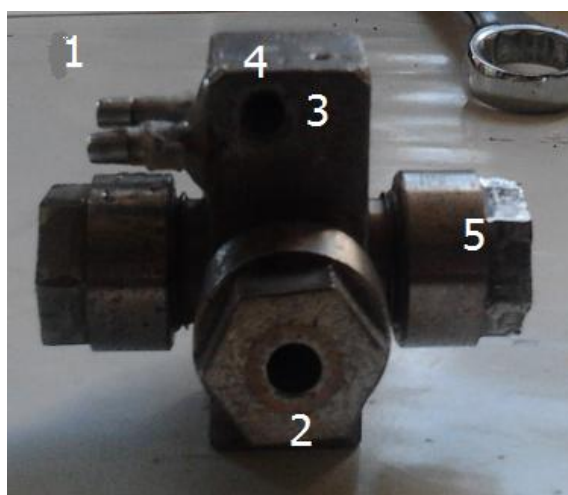


Figura 27- Imagem real da célula óptica de alta pressão

4.3 Montagem experimental

A Figura seguinte representa a montagem existente para a realização de experiências com fluidos supercríticos.

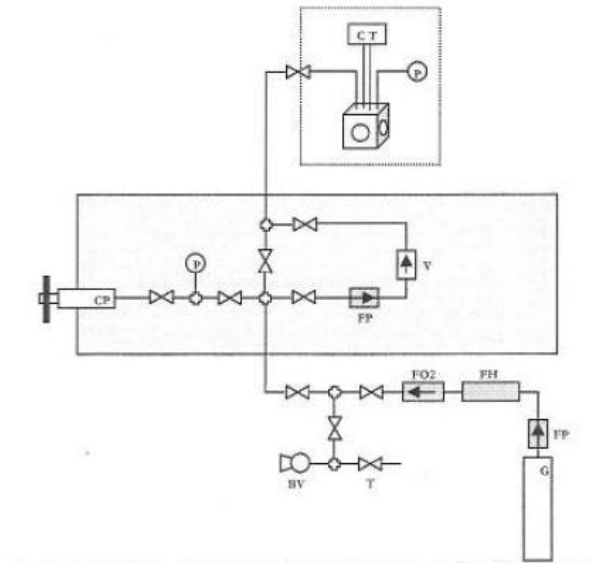


Figura 28- Esquema do circuito de fluidos supercríticos¹

O circuito é constituído por tubos com 0,05 polegadas. São utilizadas torneiras de alta pressão HIP. A amostra é introduzida na célula por meio de uma microseringa, sendo para isso a molécula dissolvida em éter etílico, sendo depois a célula imersa em azoto liquido até uma temperatura próxima dos -60°C para que através de vácuo se retire do interior da célula o éter etílico utilizado como solvente da amostra em questão, sem que as moléculas que queremos analisar saiam. È possível encher a célula, passando um fluxo de CO_2 , por um outro filtro de partículas e por uma válvula direcional.

¹ Tese de doutoramento do Dr. Carlos Serpa

Antes de se iniciar o enchimento da célula, todo o sistema é evacuado, por intermédio de uma bomba de vácuo Edwards. Depois de todo o circuito cheio é possível alterar a pressão através do uso do compressor HIP acoplado ao sistema.

Relativamente a temperatura, é controlada através do uso de um banho térmico, (Julabo Labortechnik GmbH) sendo a temperatura controlada e medida utilizando um controlador de temperatura digital (Thermocouple Thermometer, Delta OHM HD 21081)

A pressão dentro da célula é medida por um indicador de pressão digital (Pressure Delta OHM HD 2124 1).

4.4 Estudos Fotoquímicos

4.4.1 Espectroscopia de Absorção UV/visível

Os espectros de absorção foram obtidos por intermédio de um espectrofotómetro de UV-Visível de Duplo feixe Shimadzu UV-2100. Foram utilizadas células de quartzo com um caminho óptico de 1cm.

4.4.2 Fotólise por relâmpago

A instrumentação de fotólise por relâmpago utilizada comporta um laser Nd-YAG Spectra-Physics Quanta-Ray GRC-130, um osciloscópio digital Tektronix e um espectrómetro de fotólise por relâmpago Applied Photophysics LKS.60. A luz analisadora é fornecida por intermédio de

uma lâmpada de Xénon pulsada, de 150W. Utilizou-se como detector o fotomultiplicador 1P28 da Hamamatsu.

4.5 Reações em solução:

Sistemas estudados

Benzofenona

$[I] = 3 \times 10^{-3} \text{M}$

Solvente-Acetonitrilo

Naftaleno

Azuleno

Pireno

Xantona

$[I] = 1 \times 10^{-3} \text{M}$

Solvente - Acetonitrilo

Naftaleno

Pireno

Para realizar o estudo foram utilizadas células especiais de desarejamento e desarejou-se a solução, utilizando uma linha de azoto, a fim de se tirar o oxigénio presente na solução.

.

Capítulo 5

5 Resultados

5.1 Determinação do volume da Célula óptica de alta pressão

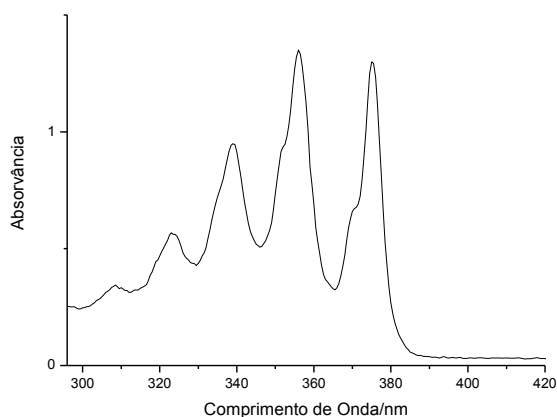
Um dos aspetos iniciais do presente trabalho consistia no treino do manuseamento da célula óptica de altas pressões, de forma a adquirir experiência que possibilita-se a utilização da célula em estudos de fotólise por relâmpago.

Um primeiro trabalho realizado consistiu na determinação do volume da célula de altas pressões utilizada. Para tal foi necessário preparar soluções de antraceno com distintas quantidades conhecidas presentes em solução e obter o respetivo espectro de absorção. O conhecimento do coeficiente de absorção molar, possibilitou a determinação do volume da célula.

Tabela 2- Valores do ϵ do antraceno nos respectivos solventes

ϵ (em éter etílico)	ϵ (em CO ₂ supercrítico) ¹
7943 mol ⁻¹ cm ⁻¹ (356nm)	13793 mol ⁻¹ cm ⁻¹ (370nm)

Na Tabela 2 podemos constatar, que devido ao solvente, o ϵ característico do antraceno para uma das suas bandas de absorção máxima, varia bastante. E também podemos constatar através dos espectros obtidos por nós experimentalmente nas Figuras 29 e 30 que o λ_{\max} era a 356nm quando o antraceno é dissolvido em éter, passando a apresentar o λ_{\max} a 370nm quando dissolvido em CO2 supercrítico. Isto é explicado pela diferente constantes dielétrica dos solventes.



**Figura 29- Espectro de absorção UV/Visível do antraceno em éter etílico
[Antraceno] = 1×10^{-4} M**

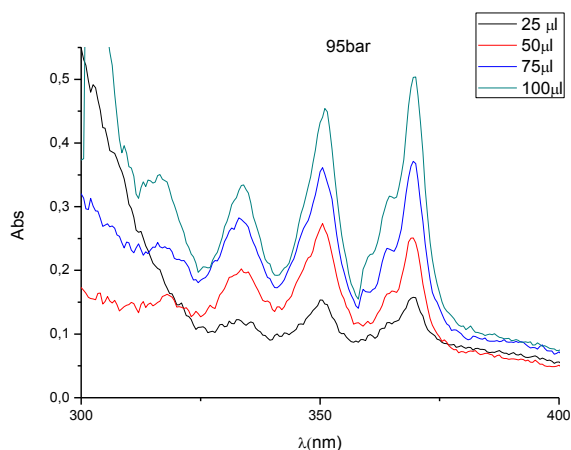


Figura 30- Espectros de absorção UV/Visível do antraceno em CO2 supercrítico com distintos volumes de solução de antraceno em éter etílico adicionados

Utilizou-se uma pressão de 95 bar e uma temperatura de 35°C para obter os espectros de absorção de antraceno em CO2 supercrítico mostrados na Figura 30. Tal como esperado, observou-se que a absorção aumenta com o aumento do número de moléculas de antraceno presentes em solução. Isto de alguma forma certifica (pelo menos qualitativamente) que se conseguiu fazer soluções de antraceno em CO2 supercrítico com algum rigor.

Tabela 3- número de moles e respectivos valores de absorção UV/Visível

V (antraceno)_{éter}	25ul	50ul	75ul	100ul
n(antraceno)10⁻⁸	1,5	3,0	4,49	5,99
Abs	0,1571	0,2431	0,3678	0,5036

A Tabela 3 reúne os valores obtidos para a Absorção a 370 nm. Desenhando de seguida um gráfico de absorção em função de $\epsilon l n$, podemos traçar uma regressão linear do mesmo (Figura 31).

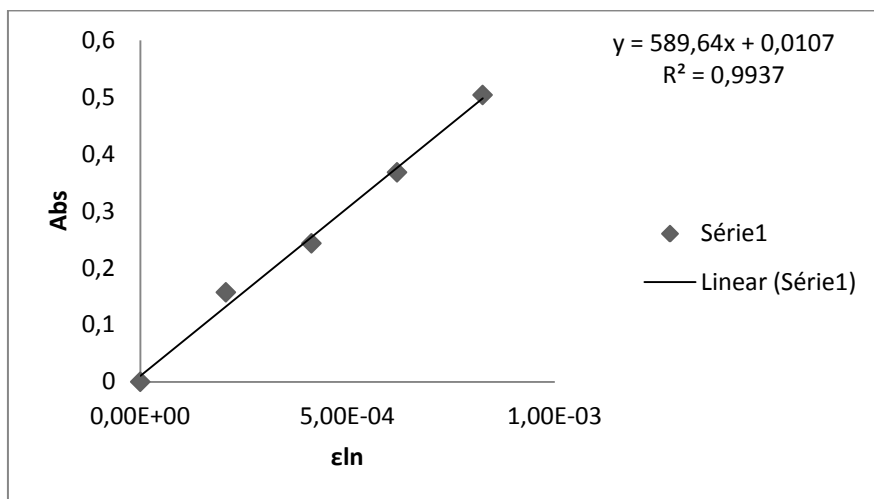


Figura 31- Gráfico de $\epsilon l n$ em função da absorção

Através da lei de Beer-Lambert, concluiu-se que o declive da recta será $1/V$ e portanto o volume da célula é de 1.696 ml. Este valor é bastante próximo do obtido anteriormente para a mesma célula ², atestando que se conseguiu colocar na célula de altas pressões quantidades rigorosas de antraceno. Este facto é de importância, pois a correcta realização das experiências de reactividade bimolecular (dependentes da concentração do supressor) necessita de um controlo rigoroso das quantidades em solução supercrítica.

Pretendia-se então realizar experiência de transferência de energia em CO_2 supercrítico, utilizando a fotólise por relâmpago como método de detecção. Foi construído um suporte para a célula óptica de alta pressão para se poderem fazer os estudos fotoquímicos. Temos de referir aqui que se desenvolveu um suporte para realizar as experiências com a célula de altas pressões na fotólise por relâmpago, bem como para as experiências em espectroscopia UV/Visível. Os suportes estão representados na figura 32.



Figura 32-Suportes desenvolvidos para os estudos fotoquímicos em fluidos supercríticos (do lado esquerdo suporte utilizado na fotólise por relâmpago do lado direito suporte utilizado no UV/Visível)

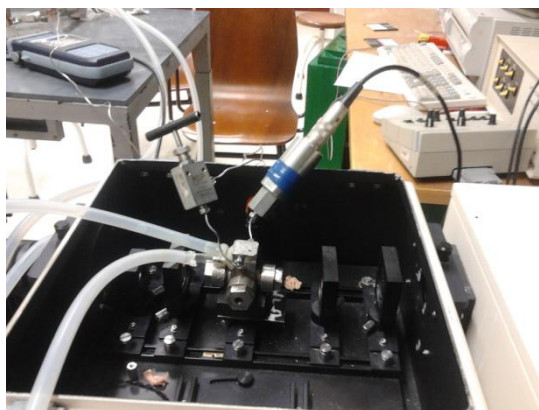


Figura 33- Utilização do suporte desenvolvido na fotólise por relâmpago

Utilizando o suporte mostrado na Figura 33 e a célula de altas pressões elevou-se a pressão a 145 bar e com excitação a 355 nm e obteve-se o espectro de absorção transiente da figura seguinte.

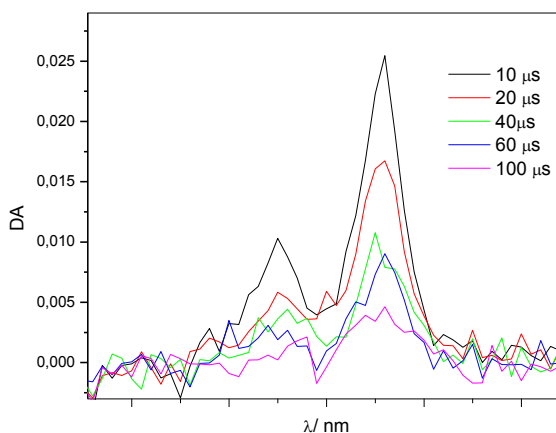


Figura 34- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago do Antraceno em CO2 supercrítico (145 bar e 35 °C)

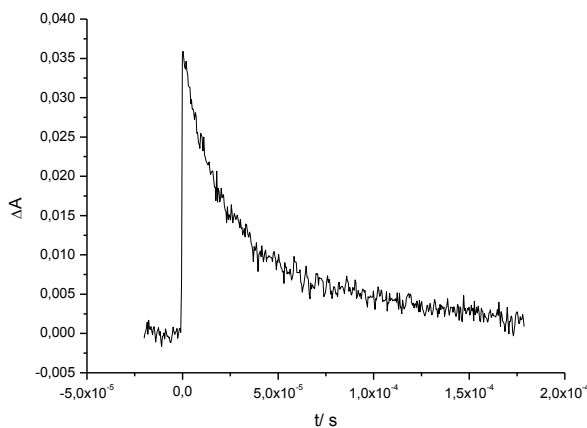


Figura 35- Decaimento a 412 nm do Antraceno em CO2 supercrítico

Utilizando a fotólise por relâmpago obteve-se o decaimento no comprimento de onda de 412 nm. A constante de decaimento obtida com um ajuste monexponencial foi de $3.41 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, correspondendo

então a um tempo de vida do tripleto do antraceno em fluido supercrítico de 29 microsegundos.

Entretanto foram realizadas algumas experiências de fotólise por relâmpago, da Benzofenona em CO₂ supercrítico, mas não se conseguiu qualquer resultado, pois embora a pressão e a temperatura se mantivessem acima do ponto crítico, a pressão não se mantinha estável e por isso a incapacidade de obter qualquer tipo de sinal.

Pelo facto de se ter danificado a célula de altas pressões e não se conseguir reparar em tempo útil, não foi possível realizar mais experiências em fluidos supercríticos.

5.2 Absorção do transiente da Benzofenona e da Xantona

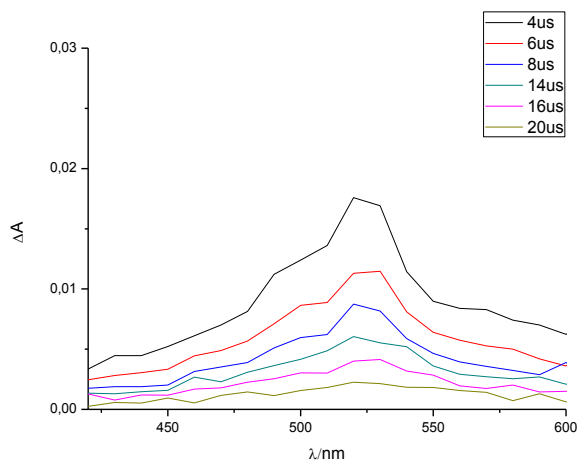


Figura 36-Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise por relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo, de concentração 4x10⁻³M

Na Figura 37, podemos ver que o espectro transiente da Benzofenona em Acetonitrilo mostrando bandas entre 450 a 550 atingido o λ_{max} a 530nm.

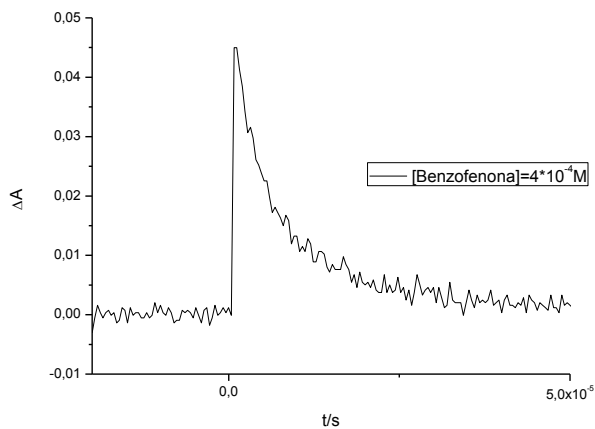


Figura 37-Decaimento do transiente a 530 nm do sistema Benzofenona em Acetonitrilo $k_{obs}=1,07 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

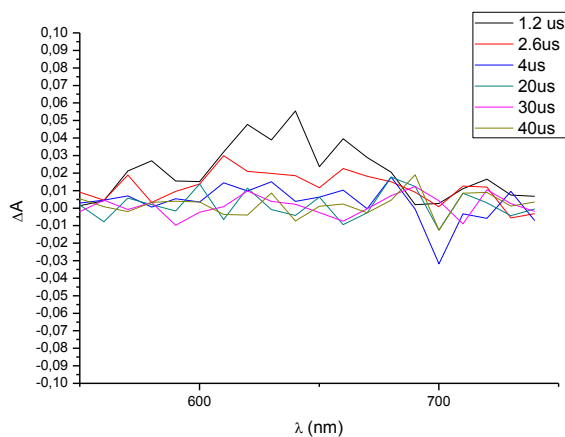


Figura 38- Espectro de absorção do transiente a obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo, de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ M}$

Já a Xantona apresenta o seu transiente entre 590nm e 660nm, com o seu λ_{max} a 620nm.

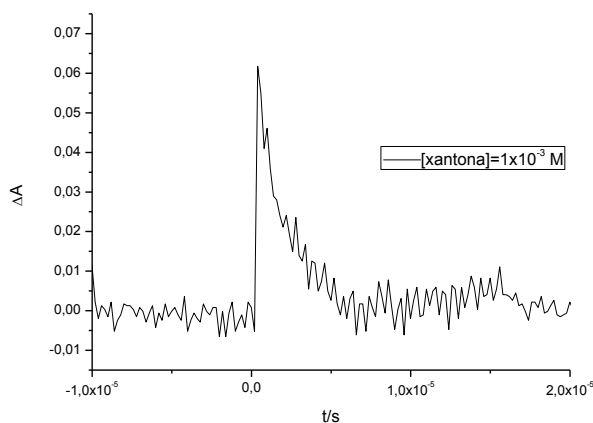


Figura 39-Decaimento do transiente a 620nm do sistema da Xantona em Acetonitrilo $k_{obs}=6,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Relativamente aos decaimentos das Figuras 39 e 40 respectivamente, verificamos que a Benzonfenona apresenta um tempo de vida de 9,34us e a Xantona um tempo de vida de 1,58us , logo a Benzofenona tem um tempo de vida mais longo do que a Xantona.

Para uma transferência de energia tripleto - tripleto ser eficiente é necessário que a energia do tripleto do sensibilizador seja maior do que a energia do tripleto do aceitante.

5.3 Sistema Benzofenona+Naftaleno em solução

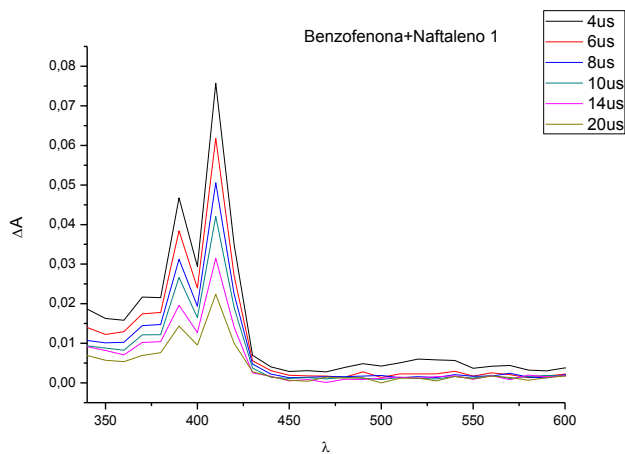


Figura 40- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno, de concentração 1×10^{-4} M

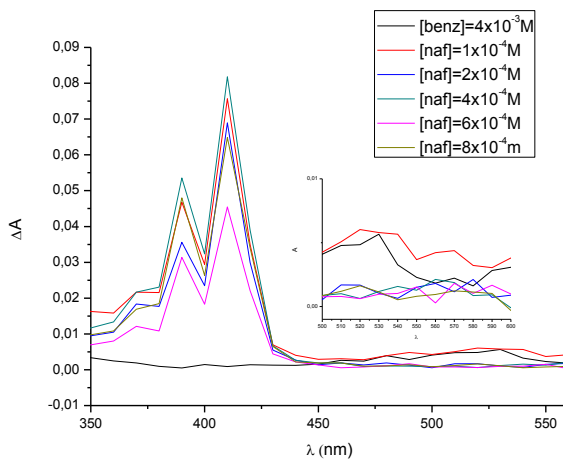


Figura 41- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno nas concentrações descritas.

Através dos espectros transientes descritos nas Figuras 41 e 42, não se consegue perceber a transferência de energia da Benzofenona para o

Naftaleno pois foram utilizados tempos de observação muito longos, e por isso não se consegue ver a Benzofenona a decair e o Naftaleno a crescer, como seria esperado. Os espectros de fotólise por relâmpago foram realizados a uma escala de 10 us, além disso os pontos escolhidos não foram os mais adequados. Conseguimos através dos decaimentos seguintes perceber, essa transferência, pois foram feitos a uma escala mais pequena. Na Figura 43, estão representados os decaimentos a 530 nm referentes a Benzofenona nas várias concentrações do supressor.

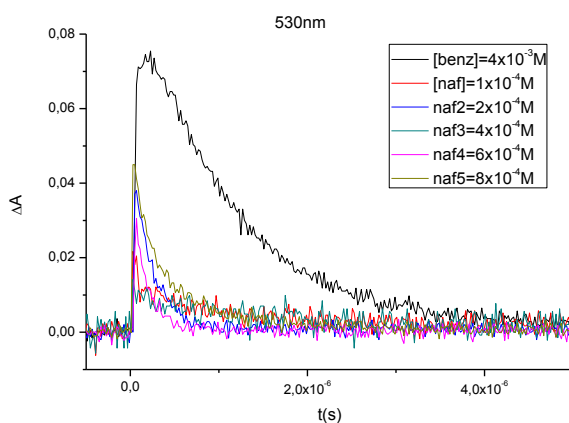


Figura 42-Decaimentos observados a 530nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 4 são apresentados os valores obtidos experimentalmente do k_{obs} do doador. Na Figura 44 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 4-Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 530 nm

[Naftaleno] 10^{-4} M	$K_{obs}/10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
0	1,07
1,00	9,19
2,00	2,57
4,00	2,66
6,00	5,15
8,00	6,46

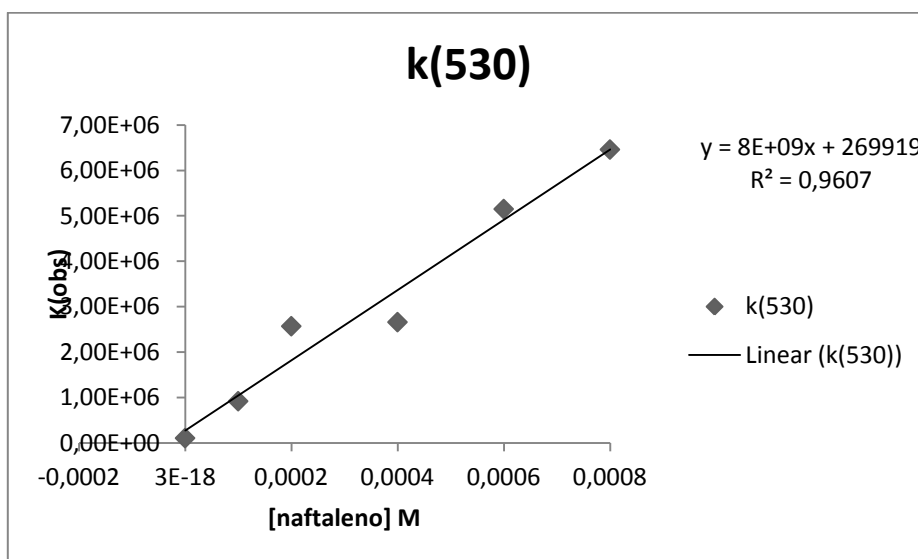


Figura 43- Gráfico de stern-volmer da Benzofenona com o as varias concentrações do aceitante (Naftaleno)

Utilizando a equação 3 o valor do declive da recta é o k_q é de $8 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Porter realizou a experiencia utilizando o benzene como solvente, tendo obtido um valor de k_q de $1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.³ Mas na medida em que

a difusão em Acetonitrilo é mais rápida do que a difusão em benzeno, é possível que o resultado obtido seja correcto.

Na Figura 46 estão representados os crescimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Naftaleno a 410 nm, podendo verificar o crescimento.

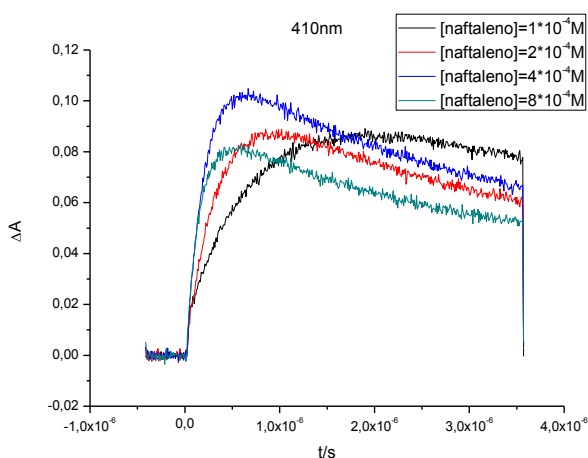
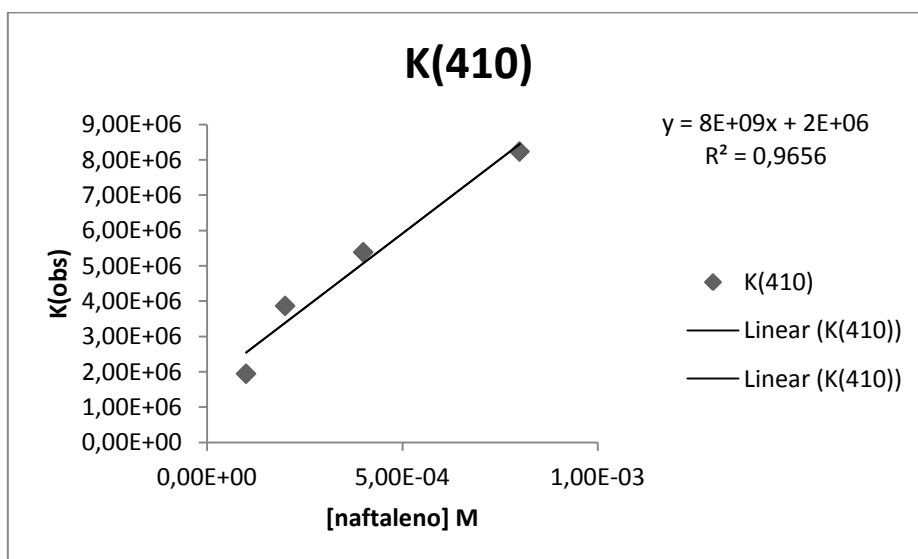


Figura 44- Crescimentos a 410nm do sistema de Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno

Na Tabela 5, estão descritos os valores do k_{obs} de crescimento obtidos experimentalmente. Na Figura 46 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 5-Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

[Naftaleno] 10^{-4} M	$K/10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	1,95
2,00	3,87
4,00	5,39
8,00	8,24

**Figura 45- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Naftaleno)**

Como se pode verificar o valor obtido para a constante de cinética de transferência de energia, tanto utilizando como comprimento de onda de observação o transiente da Benzofenona (decaimento a 530 nm do tripleto) ou o crescimento do sinal do Naftaleno (crescimento do sinal a 410 nm do tripleto) deu resultados iguais, sendo que portanto um transiente se forma a partir do outro.

Na Figura 47 estão representados os decaimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Naftaleno observados a 410 nm numa escala temporal longa.

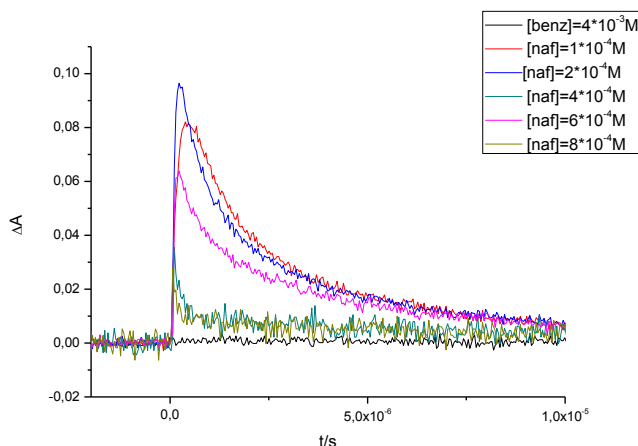


Figura 46- Decaimentos observados a 410nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 6, estão descritos os valores do k_{obs} a 410nm obtidos experimentalmente. Na Figura 48 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 6- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

[Naftaleno] 10^{-4} M	$k_{obs}/10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	4,34
2,00	4,51
4,00	4,83
6,00	5,00

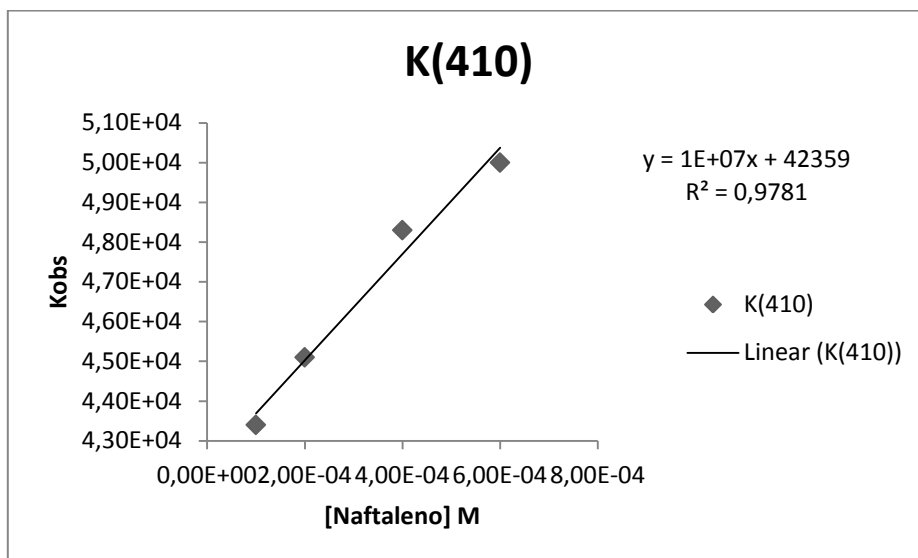
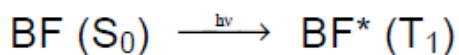


Figura 47- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, no decaimento a 410nm

Não se devia observar qualquer dependência da concentração do Naftaleno nos decaimentos da Figura 48, pois trata-se do decaimento do estado tripleto do Naftaleno e que não deveria reagir com nada presente em solução. Os valores têm uma leve dependência da concentração, talvez devido a auto-supressão, para as concentrações maiores de Naftaleno. Se considerarmos o valor para mais baixa concentração de Naftaleno ($4,34 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) obtemos um valor de 23 microssegundos para o tempo de vida do estado tripleto do Naftaleno.

O mecanismo de sensibilização do Naftaleno pela Benzofenona é mostrado no esquema seguinte.



A energia do estado excitado tripleto do dador, $\text{BF}^* (T_1)$, é transferida para o Naftaleno e a Benzofenona retorna ao estado fundamental. Ao mesmo tempo, esta energia transferida ao Naftaleno leva-o ao estado excitado tripleto $\text{NAF}^* (T_1)$.

5.4 Sistema Xantona+Naftaleno em solução

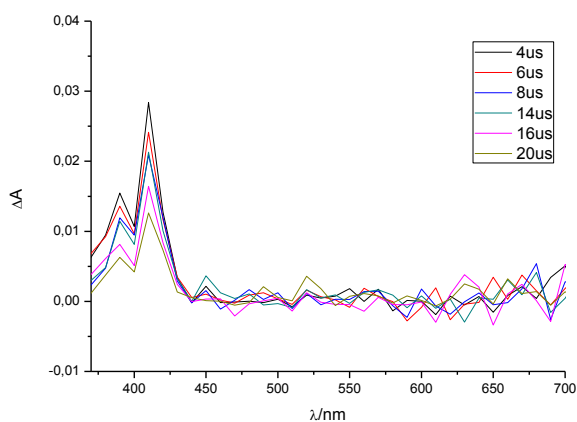


Figura 48- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno, de concentração $1 \times 10^{-4} \text{ M}$

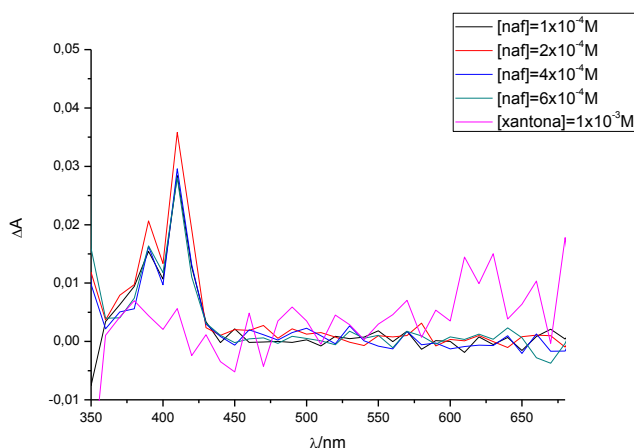


Figura 49- Espectro de absorção do transiente obtido a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Naftaleno nas concentrações descritas.

Através dos espectros transientes descritos nas Figuras 49 e 50, não se consegue perceber a transferência de energia da Xantona para o Naftaleno pois foram utilizados tempos muito longos, e por isso não se consegue ver a Xantona a decair e o Naftaleno a crescer, como seria esperado. Os espectros de fotólise por relâmpago foram realizados a uma escala de 10 us, e além disso os pontos escolhidos não foram os mais adequados, sendo que não conseguimos ver os decaimentos completos de ambos os constituintes da solução. Conseguimos através dos decaimentos seguintes perceber, essa transferência, pois foram feitos a uma escala mais pequena. Na Figura 51 representamos os decaimentos deste sistema a 530nm correspondente ao transiente da Benzofenona.

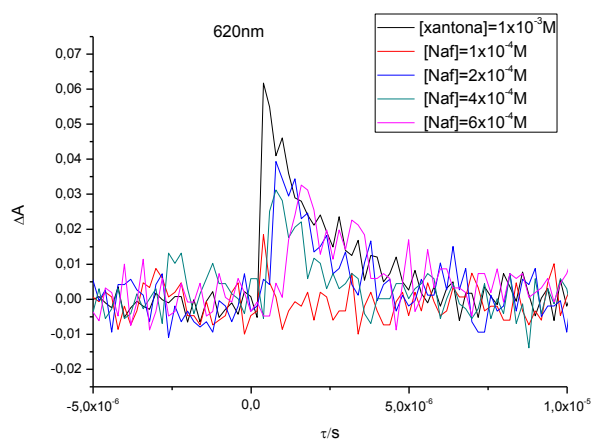


Figura 50- Decaimentos observados a 620nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo

Na Tabela 7, estão descritos os valores do k_{obs} a 620nm obtidos experimentalmente. Na Figura 52 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 7- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 620 nm

[Naftaleno]$10^{-4}M$	$K_{obs}/10^7 s^{-1} M^{-1}$
1,00	0,235
2,00	0,593
4,00	0,790
6,00	1,20
8,00	1,71

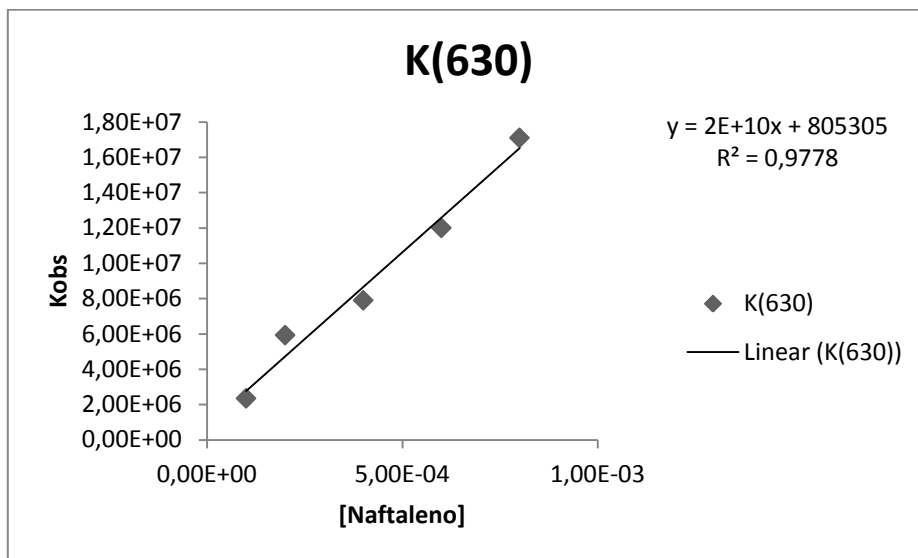


Figura 51-Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Naftaleno

Utilizando a equação 1.3 o valor do declive da recta é o k_q é de $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$. Garner, determinou o k_q da transferência de energia da Xantona em benzeno para o Naftaleno obtendo um k_q de $9,5 \times 10^8$, um valor bastante mais baixo do que nós obtivemos.³

Na Figura 53 estão representados os crescimentos relativamente ao sistema da Xantona na presença do Naftaleno observados a 410 nm.

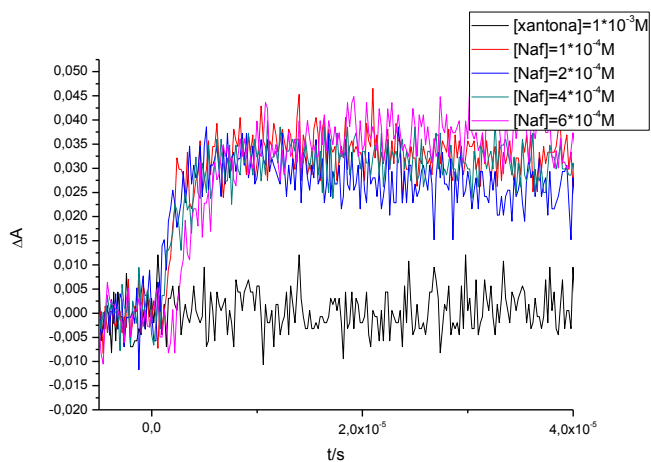


Figura 52- Crescimentos observados a 410 nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo

Na Tabela 8, estão descritos os valores do k_{obs} a 410nm obtidos experimentalmente. Na Figura 54 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 8- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

[Naftaleno] 10^{-4} M	$k/10^7 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	0,54
4,00	1,33
6,00	1,60
8,00	2,25

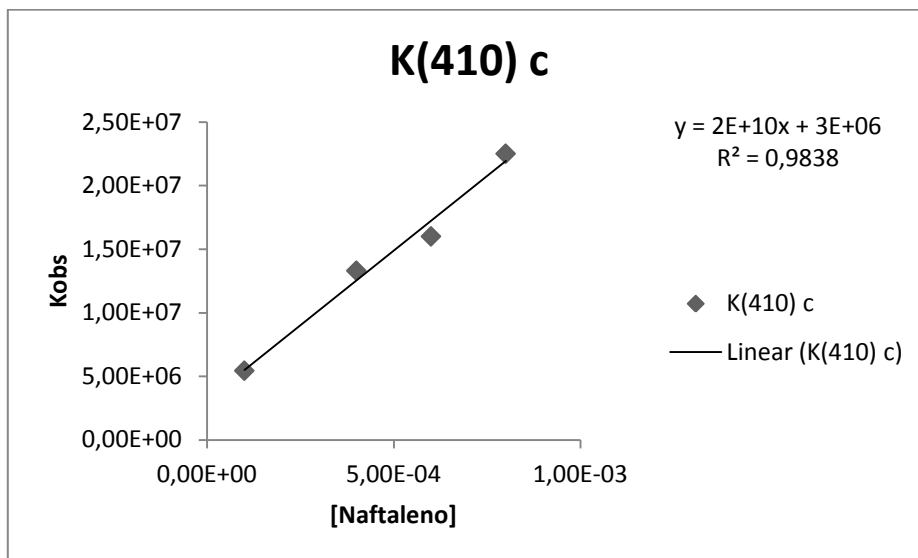
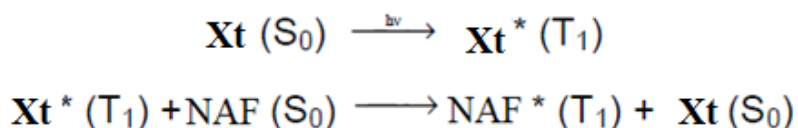


Figura 53- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Naftaleno)

Como se pode verificar o valor obtido para a constante de cinética de transferência de energia, tanto utilizando como comprimento de onda de observação o transiente da Xantona (decaimento a 620 nm do tripleto) ou o crescimento do sinal do Naftaleno (crescimento do sinal a 410 nm do tripleto) deu resultados iguais, sendo que portanto um transiente se forma a partir do outro.

O mecanismo de sensibilização do Naftaleno pela Xantona é mostrado no esquema seguinte.



A energia do estado excitado tripleto do dador, $\text{Xt}^* (T_1)$, é transferida para o Naftaleno e a Xantona retorna ao estado fundamental. Ao mesmo tempo, esta energia transferida ao Naftaleno leva-o ao estado excitado tripleto $\text{NAF}^* (T_1)$.

Na Figura 55 estão representados os decaimentos relativamente ao sistema da Xantona na presença do Naftaleno observados a 410 nm.

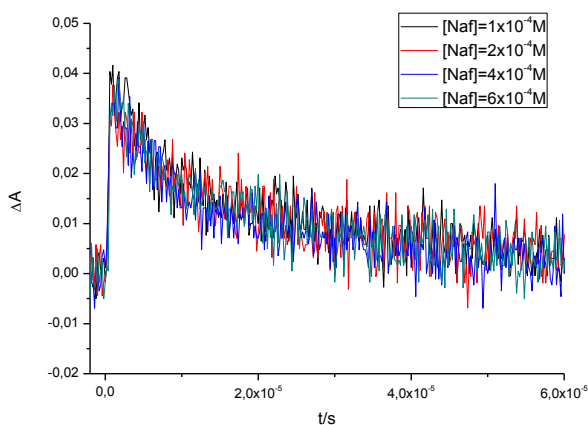
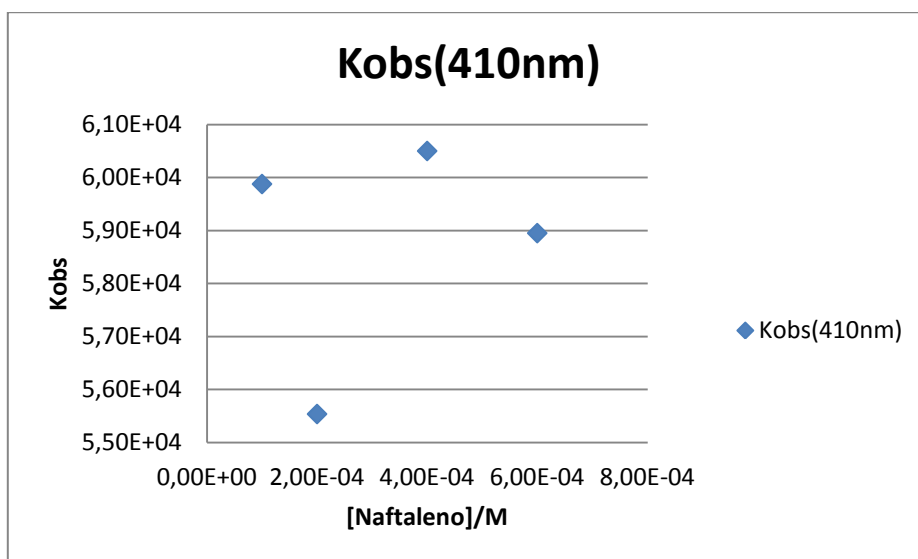


Figura 54- Decaimentos observados a 410 nm para as várias concentrações de Naftaleno e da Xantona em Acetonitrilo

Tabela 9- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

[Naftaleno] 10^{-4} M	$k/10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00E	5,99
2,00	5,55
4,00	6,05
6,00	5,90

**Figura 55- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410 nm**

A exceção do valor para a concentração de 2×10^{-4} M os K_{obs} são idênticos, como seria de esperar, pois trata-se de um decaimento do estado tripleto do Naftaleno, que não sofre supressão, e por isso não é dependente da concentração. Apresenta um tempo de vida de 16 us.

5.5 Sistema Benzofenona+Pireno em solução

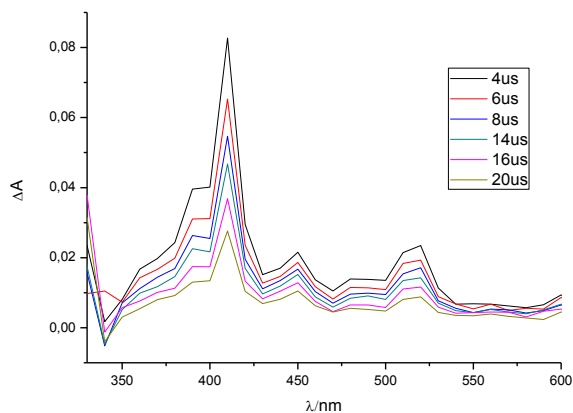


Figura 56- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Pireno, de concentração 1×10^{-4} M

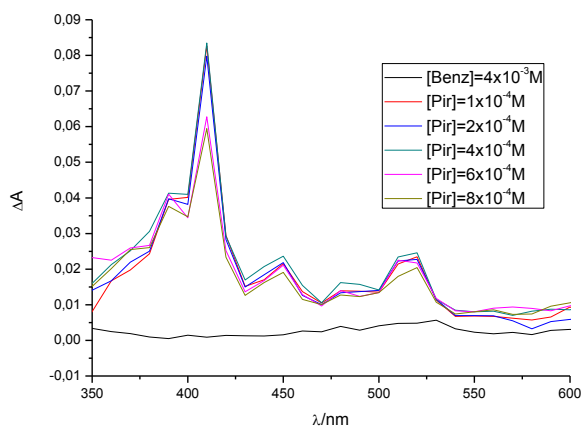


Figura 57- Espectro de absorção transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Pireno nas concentrações descritas.

Através dos espectros transientes descritos nas Figuras 57 e 58, não se consegue perceber a transferência de energia da Benfenona para o

Pireno pois foram utilizados tempos muito longos, e por isso não se consegue ver a Benzofenona a decair e o Pireno a crescer, como seria esperado. Os espectros de fotólise por relâmpago foram realizados a uma escala de 10 us, e além disso os pontos escolhidos não foram os mais adequados, sendo que não conseguimos ver os decaimentos completos de ambos os constituintes da solução. Conseguimos através dos decaimentos seguintes perceber, essa transferência, pois foram feitos a uma escala mais pequena.

Na Figura 59 estão representados os decaimentos a 530nm nas diferentes concentrações de Pireno.

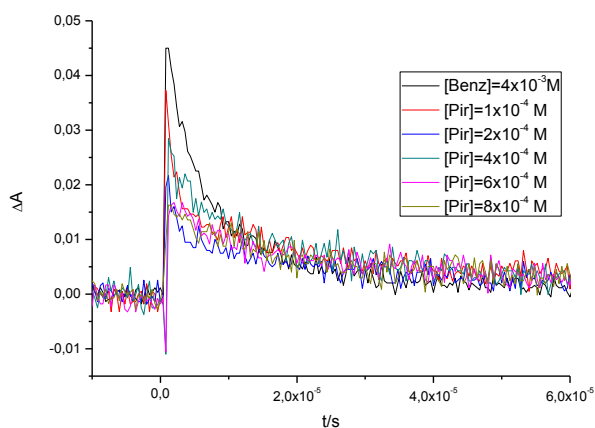


Figura 58- Decaimentos observados a 530nm para as várias concentrações de Pireno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos experimentalmente do k_{obs} do dador, e em seguida representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 10- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 530nm

[Pireno] $10^{-4}M$	$k/10^5 s^{-1} M^{-1}$
1,00	1,15
2,00	1,69
4,00	2,31
6,00	2,71
8,00	3,19

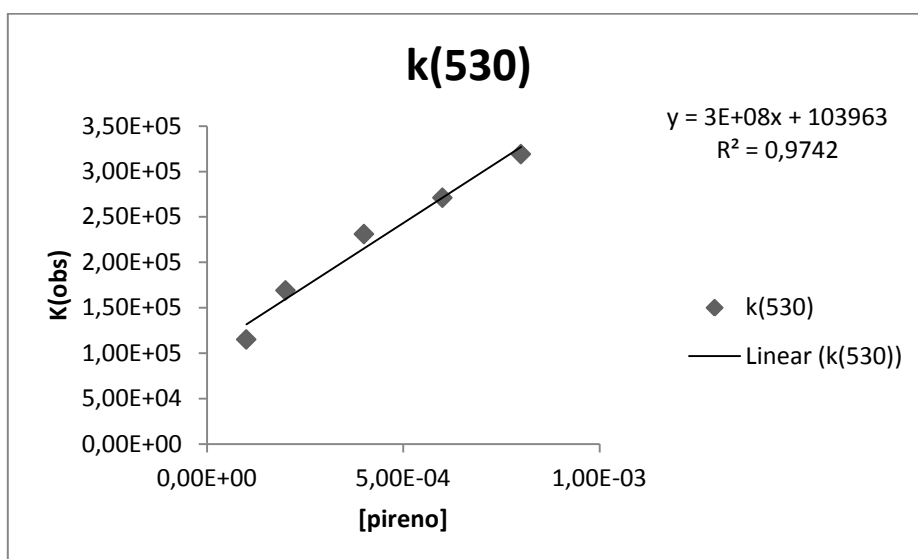


Figura 59- Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Pireno

Pela equação de stern-volmer o valor do declive da recta é o k_q de $3 \times 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$

Na Figura 61 estão representados os decaimentos a 530nm nas diferentes concentrações de Pireno.

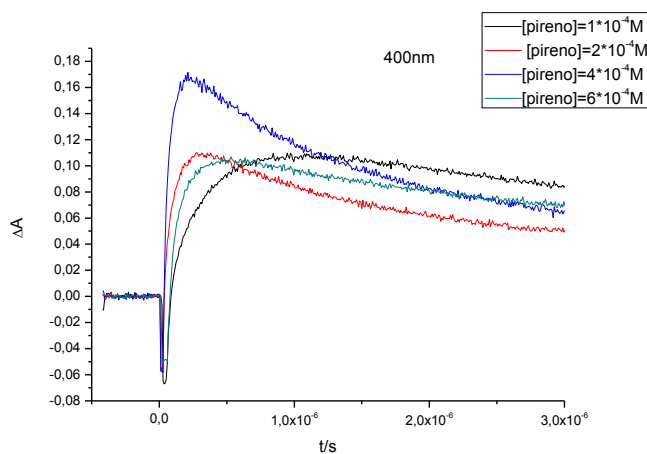


Figura 60- Crescimento a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos experimentalmente do da constante cinética do crescimento do aceitante, e em seguida representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 11- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

$[Pireno]10^{-4}M$	$k(410)c/ 10^6 s^{-1} M^{-1}$
1,00	6,60
2,00	8,21
4,00	9,73
6,00	14,8

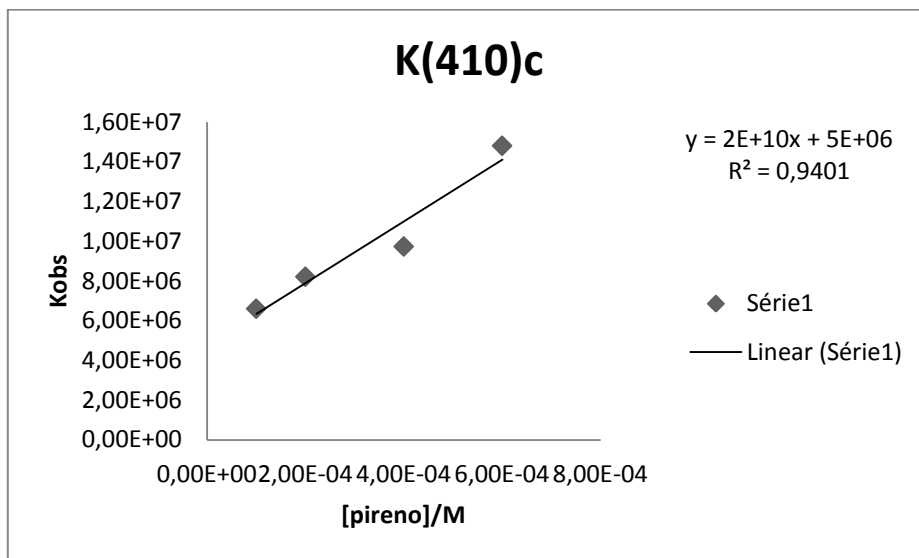
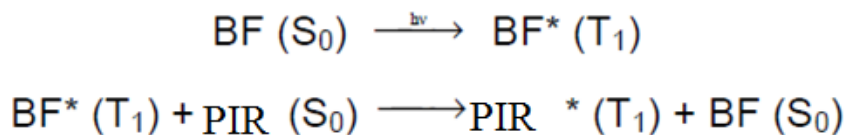


Figura 61- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Pireno)

O valor da constante cinética obtido com o decaimento a 530 nm é muito inferior ao obtido com o crescimento a 410 nm. O que provavelmente está correcto é o do crescimento, pois os valores a 530 nm são muito difíceis de obter, porque temos um transiente com sinal de pouca intensidade e porque o tripleto do aceitante também absorve nessa zona.

O mecanismo de sensibilização do Pireno pela Benzofenona é mostrado no esquema seguinte.



A energia do estado excitado tripleto do dador, $\text{BF}^* \text{ (T}_1\text{)}$, é transferida para Pireno e a Benzofenona retorna ao estado fundamental. Ao mesmo tempo, esta energia transferida ao Pireno leva-o ao estado excitado tripleto $\text{PIR}^* \text{ (T}_1\text{)}$.

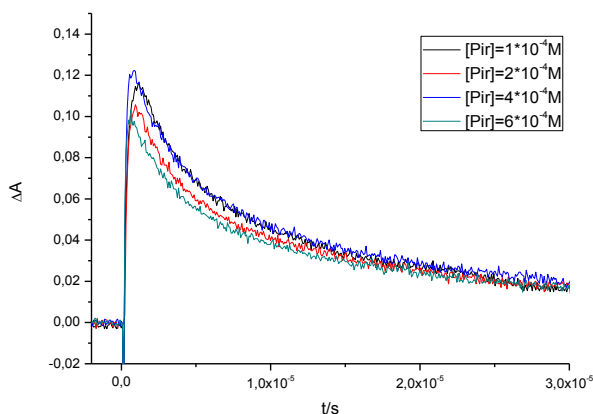
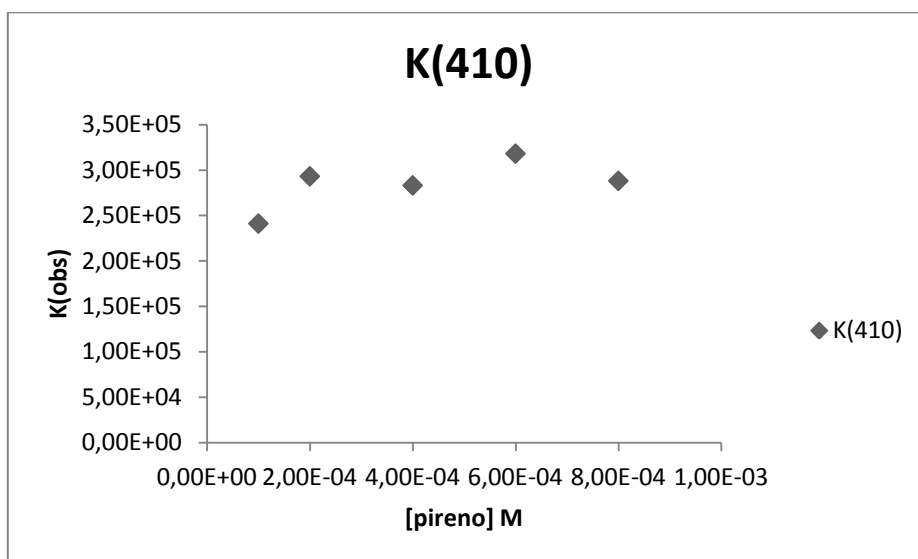


Figura 62- Decaimentos a 410 nm a várias concentrações de Pireno com a Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos experimentalmente do k_{obs} do aceitante, e em seguida representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações do supressor.

Tabela 12- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 410nm

[Pireno] 10^{-4} M	$k(410)/10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	2,41
2,00	2,93
4,00	2,83
6,00	3,18
8,00	2,88

**Figura 63- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410 nm**

Os valores obtidos para o decaimento a 410 nm não variam muito, e correspondem ao decaimento do tripleto do Pireno com um tempo de vida de cerca de 3,5 microsegundos.

5.6 Sistema Xantona+Pireno

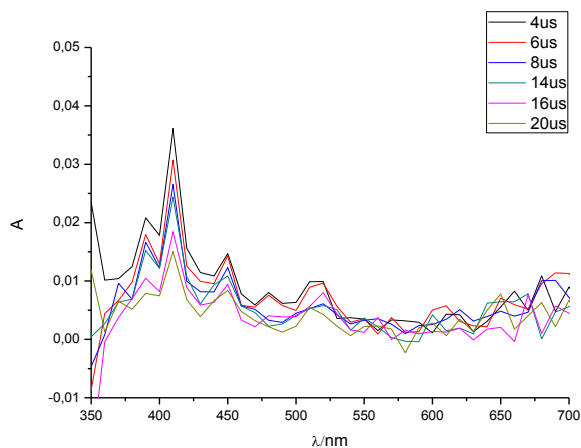


Figura 64- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Pireno, de concentração 1×10^{-4} M

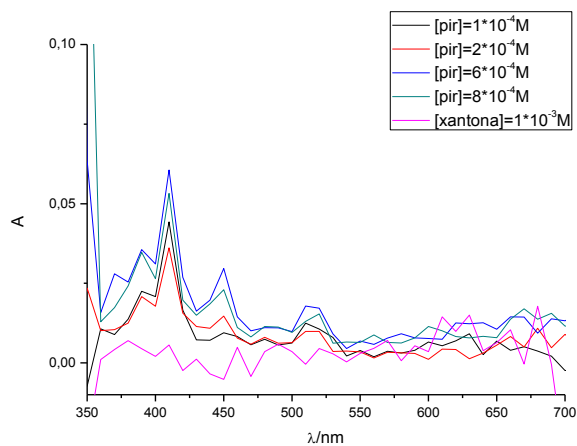


Figura 65- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Xantona em Acetonitrilo na presença do Pireno nas concentrações descritas

Através dos espectros transientes descritos nas Figuras 65 e 66, não se consegue perceber a transferência de energia da Xantona para o Pireno pois foram utilizados tempos muito longos, e por isso não se consegue ver a Xantona a decair e o Pireno a crescer, como seria esperado. Os espectros de fotólise por relâmpago foram realizados a uma escala de 10 us, e além disso os pontos escolhidos não foram os mais adequados, sendo que não conseguimos ver os decaimentos completos de ambos os constituintes da solução. Conseguimos através dos decaimentos seguintes perceber, essa transferência, pois foram feitos a uma escala mais pequena.

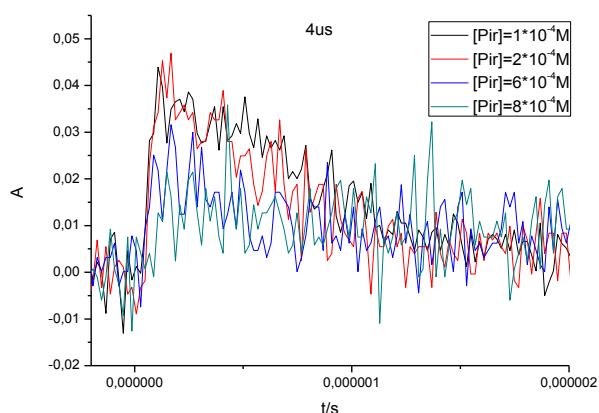


Figura 66- Decaimentos a 620 nm a várias concentrações de Pireno e Xantona em Acetonitrilo

Na Tabela 13, estão descritos os valores do Kobs a 620nm obtidos experimentalmente. Na Figura 68 representamos os valores de kobs em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 13- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 620 nm

[Pireno] 10^{-4} M	$K/10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	1,12
2,00	1,95
6,00	2,20

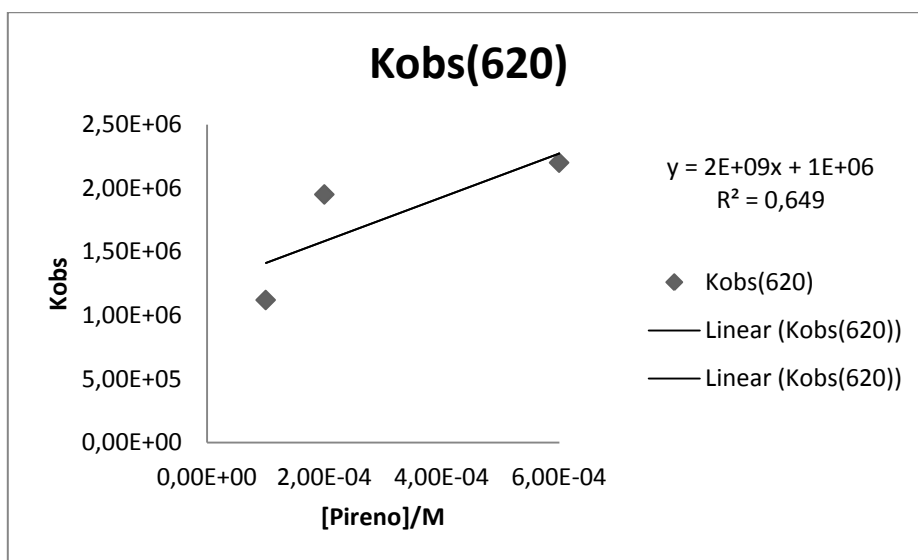


Figura 67- Gráfico de stern-volmer, referente a Xantona, com as diferentes concentrações do aceitante Pireno

Utilizando a equação 1.3 o valor do declive da recta é o k_q é de $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Na Figura 69 estão representados os crescimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Pireno a 410 nm.

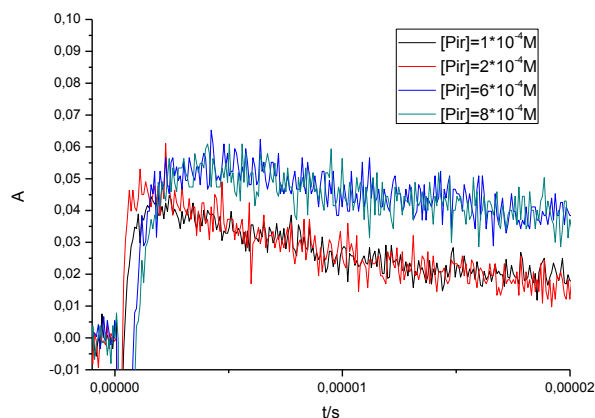


Figura 68- Crescimento a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Xantona em Acetonitrilo

Na Tabela 14, estão descritos os valores do Kobs a 410nm obtidos experimentalmente para o crescimento. Na Figura 70 representamos os valores de kobs em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 14- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Pireno a 410nm

[Pireno]10⁻⁴ M	K/10⁶ s⁻¹ M⁻¹
1,00E-04	8,19
2,00E-04	8,84
6,00E-04	9,52
8,00E-04	10,0

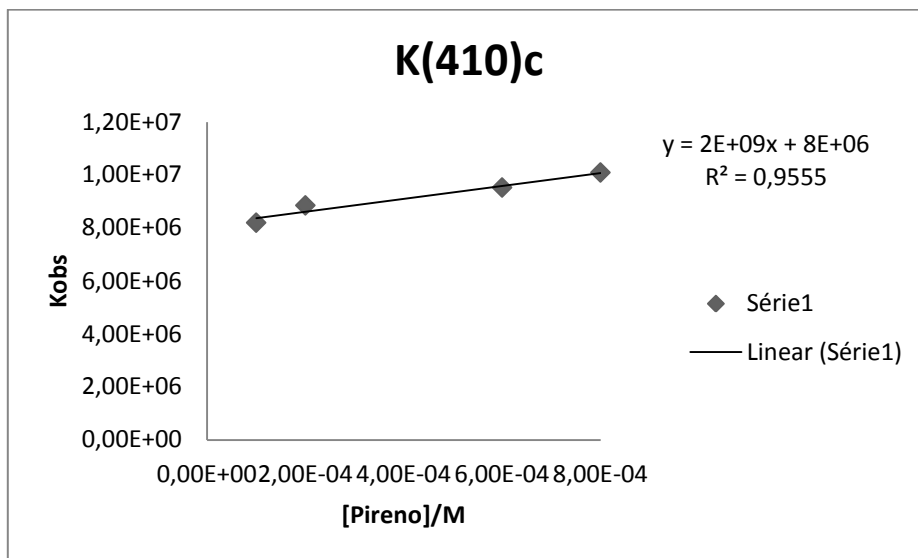
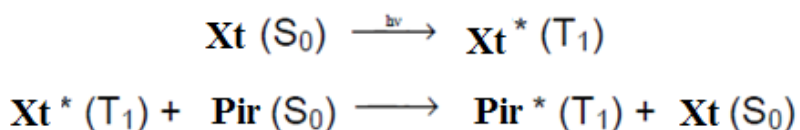


Figura 69- Gráfico de stern-volmer, relativamente ao transiente do aceitante (Pireno)

Como se pode verificar o valor obtido para a constante de cinética de transferência de energia, tanto utilizando como comprimento de onda de observação o transiente da Xantona (decaimento a 620 nm do tripleto) ou o crescimento do sinal do Pireno (crescimento do sinal a 410 nm do tripleto) deu resultados iguais, sendo que portanto um transiente se forma a partir do outro.

O mecanismo de sensibilização do Pireno pela Xantona é mostrado no esquema seguinte:



A energia do estado excitado tripleto do dador, Xt^* (T_1), é transferida para Pireno e a Xantona retorna ao estado fundamental. Ao mesmo tempo, esta energia transferida ao Pireno leva-o ao estado excitado tripleto Pir^* (T_1).

Na Figura 71 estão representados os decaimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Pireno a 410 nm.

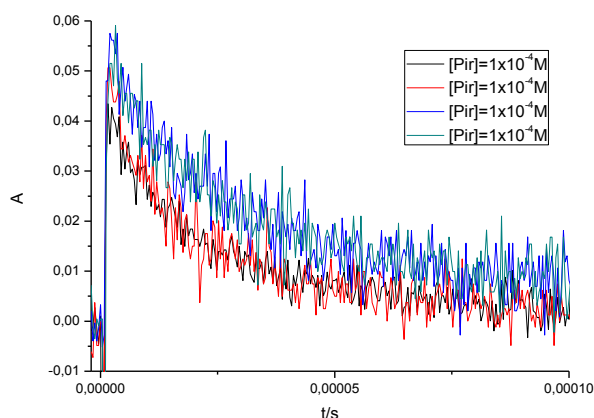
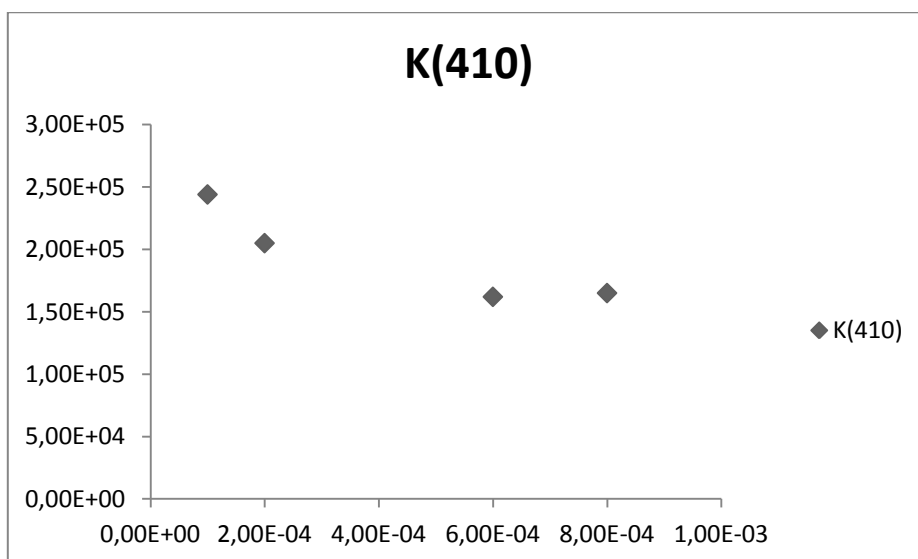


Figura 70-- Decaimentos a 410 nm a várias concentrações de Pireno e da Xantona em Acetonitrilo

Na Tabela 15, estão descritos os valores do k_{obs} a 410nm obtidos experimentalmente para o crescimento. Na Figura 72 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 15- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Naftaleno a 410nm

[Pireno]10 ⁻⁴ M	K/10 ⁵ s ⁻¹ M ⁻¹
1,00	2,44
2,00	2,05
6,00	1,62
8,00	1,65

**Figura 71- Gráfico correspondente aos valores de K_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 410nm**

Os resultados apontam para um valor para o tempo de vida do tripleto Pireno formado de cerca de 5 microsegundos.

5.7 Sistema Benzofenona+Azuleno

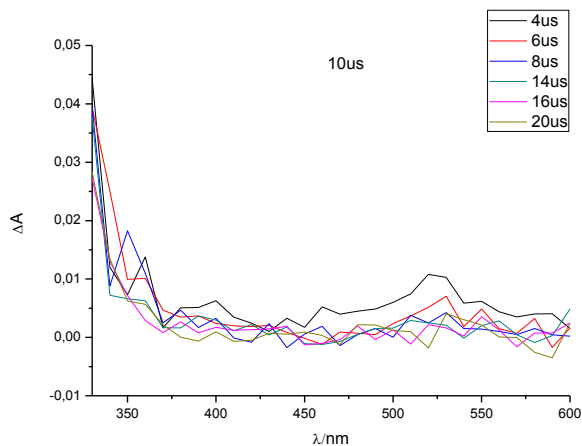


Figura 72- Espectro de absorção do transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Azuleno, de concentração 1×10^{-5} M

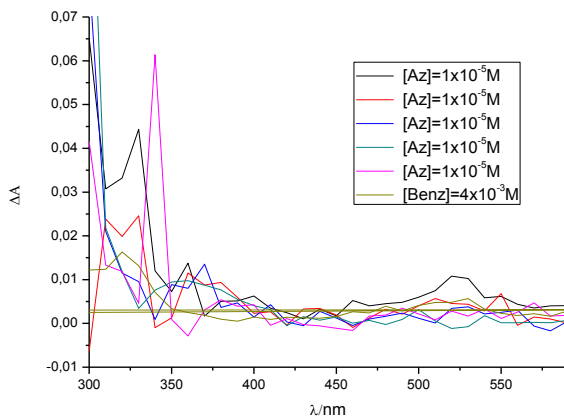


Figura 73- Espectro de absorção transiente obtido com excitação a 355nm por fotólise relâmpago da Benzofenona em Acetonitrilo na presença do Azuleno nas concentrações descritas

Através dos espectros transientes descritos nas Figuras 73 e 74, não se consegue perceber a transferência de energia da Benzofenona para o Azuleno pois foram utilizados tempos muito longos, e por isso não se consegue ver a Benzofenona a decair e o Azuleno a crescer, como seria esperado. Os espectros de fotólise por relâmpago foram realizados a uma escala de 10 us, e além disso os pontos escolhidos não foram os mais adequados, sendo que não conseguimos ver os decaimentos completos de ambos os constituintes da solução. Conseguimos através dos decaimentos seguintes perceber, essa transferência, pois foram feitos a uma escala mais pequena.

Na Figura 75 estão representados os decaimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Azuleno a 530 nm.

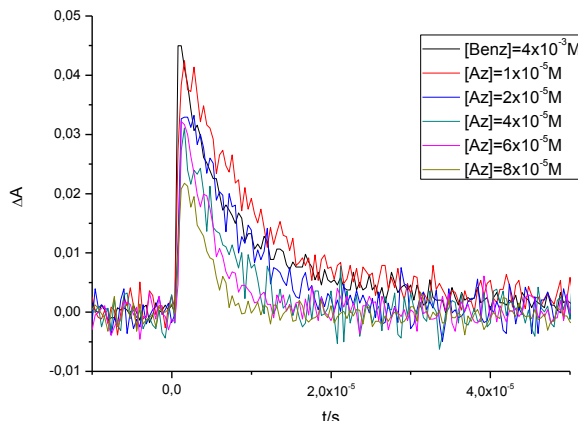


Figura 74- Decaimentos a 530 nm a várias concentrações de Azuleno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Na Tabela 16, estão descritos os valores do k_{obs} a 530 nm obtidos experimentalmente do dador. Na Figura 76 representamos os valores de k_{obs} em função das diferentes concentrações da solução do supressor.

Tabela 16- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Azuleno a 530 nm

[Azuleno] 10^{-5} M	$K10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	5,77
2,00	7,40
4,00	9,88
6,00	13,8
8,00	15,9

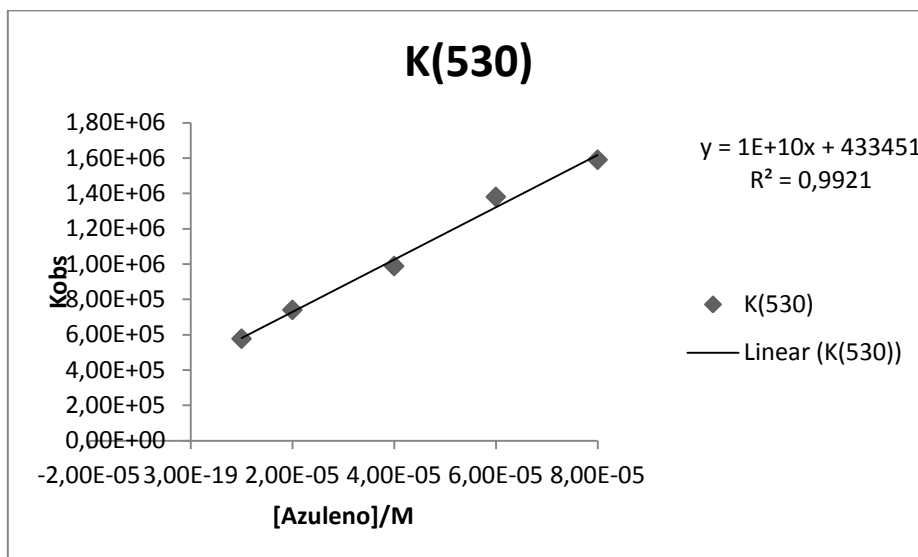


Figura 75- Gráfico de stern-volmer, referente a Benzofenona, com as diferentes concentrações do aceitante

Através da equação de Stern-Volmer obtemos que o o valor de K_q é de $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 77 estão representados os crescimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Azuleno a 360 nm.

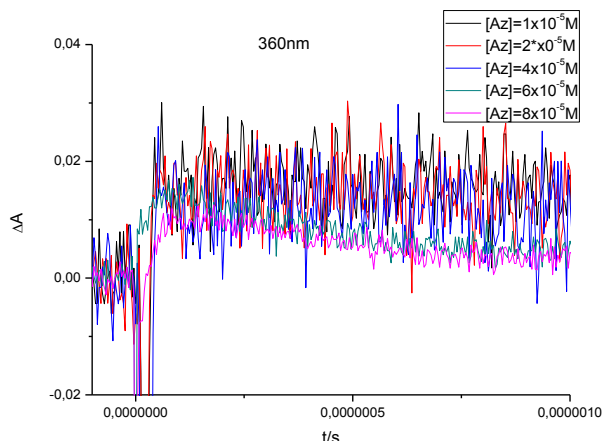
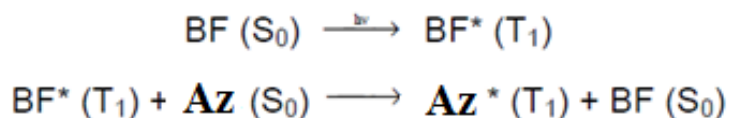


Figura 76- Crescimento a 360 nm a várias concentrações de Azuleno e da Benzofenona em Acetonitrilo

Relativamente ao crescimento do transiente do aceitante, não podemos verificar qualquer valor, ainda que se tivesse observado uma supressão do transiente a 530 nm correspondente ao tripleto da Benzofenona, com as crescentes concentrações de Azuleno, a verdade é que o pequeno transiente observado a 360 nm (que se presume ser o tripleto do Azuleno) não permite pela sua baixa intensidade uma análise coerente.

Gorman ⁴determinou o k de transferência de energia da Benzofenona para o Azuleno obtendo um valor de $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fazendo a experiencia em benzeno.

O mecanismo de sensibilização do Azuleno pela Benzofenona é mostrado no esquema seguinte:



A energia do estado excitado tripleto do dador, $\text{BF}^* \text{(T}_1\text{)}$, é transferida para Azuleno e a Benzofenona retorna ao estado fundamental. Ao mesmo tempo, esta energia transferida ao Azuleno leva-o ao estado excitado tripleto $\text{Az}^* \text{(T}_1\text{)}$.

Na Figura 78 estão representados os decaimentos relativamente ao sistema da Benzofenona na presença do Azuleno a 360 nm. Estes decaimentos correspondem ao transiente Azuleno no estado tripleto.

Os valores das constantes cinéticas obtidos (Tabela 18 e Figura 78) indicam um valor para o tempo de vida de cerca de 4 microsegundos.

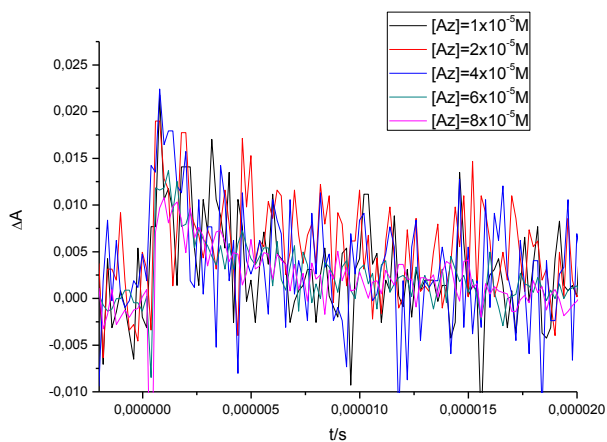


Figura 77- Decaimentos a 360 nm a várias concentrações de Azuleno com a Benzofenona em Acetonitrilo

Tabela 17- Valores das constantes observadas para as diferentes concentrações de Azuleno a 360 nm

[Azuleno]10^{-5} M	$K10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$
1,00	1,86
2,00	2,94
4,00	3,22
6,00	2,10
8,00	2,03

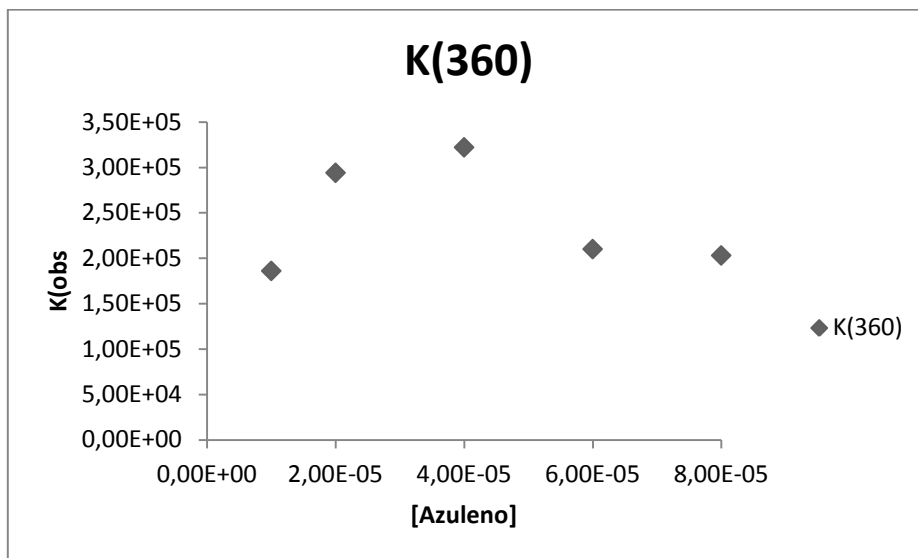


Figura 78- Gráfico correspondente aos valores de k_{obs} em função das várias concentrações do supressor, do decaimento a 360nm

5.8 Discussão de resultados

A Tabela seguinte apresenta uma recolha de valores das características dos estados tripleto dos compostos estudados neste trabalho.⁶

Tabela 18-Valores das características dos estados tripleto dos compostos estudados neste trabalho

Composto	E_T / kcal mol ⁻¹	Rendimento de formação do tripleto	Tempo de vida tripleto / μ s
Xantona	74,1		17,9
Benzofenona	69,2	1	50

Azuleno	39,0		3
Pireno	48,2	0,38	11000
Naftaleno	60,9	0,8	1800

Na tabela 19 mostram-se os valores dos comprimentos de onda de absorção dos estados tripleto dos compostos estudados e também os seus tempos de vida.⁶

Tabela 19-Valores dos parâmetros de fotólise por relâmpago para os compostos estudados

Composto	Comprimento de onda de absorção / nm	$\epsilon / M^{-1} cm^{-1}$
Xantona	605	6480
Benzofenona	525	6250
Azuleno	360	4000
Pireno	412,5	30400
Naftaleno	412	24500

Os comprimentos de onda de máxima absorção transiente que nós obtivemos corresponderam aos valores constantes na Tabela 19, apenas com uma exceção. No nosso caso o transiente correspondente ao tripleto da xantona apareceu a comprimentos de onda ligeiramente maiores (620 nm). Seja como for a Tabela 19 confirma a correcta identificação de todos os transientes estudados.

Em relação aos tempos de vida obtidos para os estados tripleto dos cinco compostos, eles são genericamente menores do que os valores que constam na Tabela 18. Tal deve-se provavelmente à presença de oxigénio em solução, que não tendo sido totalmente retirado, pode reagir com o estados tripleto dos compostos. Seja como for os valores obtidos são relativamente concordantes entre duas experiências distintas. Por exemplo, nas duas experiências em que o naftaleno é sensibilizado obtemos valores de 23 e 16 microsegundos. Nas duas experiências distintas em que o pireno é sensibilizado obtemos valores de 3,5 e 5 microsegundos. Curiosamente o valor obtido para o decaimento do estado tripleto do azuleno é muito próximo do valor da tabela (microsegundos).

Verificou-se em três dos sistemas que os valores da cinética de transferência de energia obtidos através do decaimento do doador era completamente concordante com o valor do crescimento do transiente do aceitante. Nos dois casos em que isso não aconteceu justifica-se pela sobreposição espectral entre o transiente do doador e aceitante no sistema benzofenona e pireno: o decaimento observado na região espectral da benzofenona (doador) tem uma aparente constante cinética mais lenta do que o crescimento do aceitante (pireno) porque o

primeiro sinal está contaminado com o lento decaimento do tripleto do pireno. No caso da formação do tripleto do azuleno não se conseguiu seguir o crescimento porque o sinal tem pouca intensidade. Pode-se ver na tabela 19 que este aceitante tem uma absorvidade muito menor do que os outros aceitantes.

Na Tabela seguinte mostra-se os cálculos da diferença de energia entre os estados tripleto do doador (cetona) e do aceitante de energia (aromático). Os valores da energia do estado tripleto foram retirados da Tabela 18.

Tabela 20- Valores das energias de reacção para a transferência de energia dos sistemas estudados.

Sistema	E_T (cetona)- E_T (aromático) / kcal mol ⁻¹	Sistema	E_T (cetona)- E_T (aromático) / kcal mol ⁻¹
Benzofenona +Azuleno	30,2	Xantona + Azuleno	35,1
Benzofenona + Pireno	21	Xantona + Pireno	25,9
Benzofenona + Naftaleno	8,3	Xantona + Naftaleno	13,2

Na Tabela seguinte temos um sumário das constantes cinéticas obtidas para a reacção de transferência de energia nos diversos sistemas estudados.

Tabela 21-Valores das constantes cinéticas para a transferência de energia dos sistemas estudados.

Sistema	$Kq / M^{-1} s^{-1}$	Sistema	$Kq / M^{-1} s^{-1}$
Benzofenona +Azuleno	1×10^{10}	Xantona + Azuleno	
Benzofenona + Pireno	2×10^{10}	Xantona + Pireno	2×10^9
Benzofenona + Naftaleno	8×10^9	Xantona + Naftaleno	2×10^{10}

A Figura 77 tenta relacionar as constantes cinéticas experimentalmente obtidas com os valores das energias de reacção. Não se encontrou qualquer relação nos resultados experimentais obtidos.

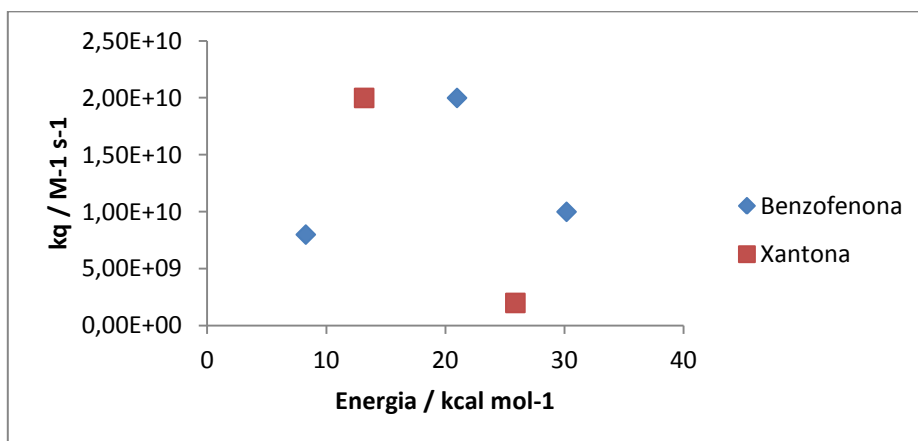


Figura 77- Relação entre as constantes cinéticas de transferência de energia e a diferença de energia entre o doador e o aceitante.

Referencias

- 1- Rice, K.J. ;Niemeyer, E and Bright, V,F “Evidence for density-dependent changes in solute molar absorptivities in supercritical CO₂: Impact of solubility determination practices” Departement of chemistry, New York, 1995.
- 2- Gomes, J. “Estudo Cinético de Reacções fotoinduzidas de transferência de electrão com recurso a soluções em CO₂ supercrítico” Tese de Mestrado, Uni.Coimbra;2003.
- 3- Porter e G. Wilkinson, F., transferência de energia do estado tripleto, Proc. R. Soe. Londres, Sor. A de 1961, 264 , 1
- 4- Garner A. and Wilkinson F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1976.
- 5- Gorman, A. A; Hamblett, I.; Harrison, R. J. “ A pulse radiolysis Study of the azulene triplet state” J.Am. chem.Soc. 1984.
- 6- Montalti, M; Credi; A.; Prodi, L.; Gandolfi; M.T. "Handbook of Photochemistry" Third Edition, Taylor&Francis, 2006.

6. Conclusões

Este trabalho foi realmente exigente, tanto a nível prático como teórico, infelizmente não conseguimos fazer tudo a que nos propusemos. O estudo da transferência de energia em fluidos supercríticos seria muito importante para percebermos o efeito real deste meio na cinética de reacções de transferência de energia. Apenas se conseguiu obter um espectro transiente em CO₂ supercrítico, do antraceno. Infelizmente nem sempre se consegue o que se deseja, a célula óptica de alta pressão, após o cálculo do volume, apresentou fugas irreparáveis em tempo útil e por isso houve a incapacidade técnica de realizar as experiências de transferência de energia em CO₂ supercrítico a que nos propusemos.

Os resultados que apresentamos, foram feitos em solução de Acetonitrilo, com estes estudos conseguimos calcular os k_q e percebemos os mecanismos de transferência de energia da sensibilização dos hidrocarbonetos aromáticos pelas cetonas.

Os resultados experimentais obtidos em fotólise por relâmpago foram satisfatórios, na medida em que se conseguiu identificar todos os transientes dos compostos em estados triplete) e se conseguiu obter as constantes cinéticas da reacção de transferência de energia, que era o objectivo principal. Verificou-se após uma análise dos resultados que as constantes de velocidade de transferência de energia obtidas não apresentaram uma relação direta com as diferença de energia entre o estado triplete do doador e do aceitante.