

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE**

**ESTUDO DA REATIVIDADE DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE  
XANTONAS DIMETOXILADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE FOTÓLISE  
POR PULSO DE LASER**

**Romulo Correia Ferreira**

**2019**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DA REATIVIDADE DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE  
DE XANTONAS DIMETOXILADAS EMPREGANDO A TÉCNICA  
DE FOTÓLISE POR PULSO DE LASER**

**ROMULO CORREIA FERREIRA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**José Carlos Netto Ferreira**

*e Coorientação do Professor*  
**Dari Cesarín Sobrinho**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica-RJ  
Julho de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F383e Ferreira, Romulo Correia, 1985-  
ESTUDO DA REATIVIDADE DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE  
DE XANTONAS DIMETOXILADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE  
FOTÓLISE POR PULSO DE LASER / Romulo Correia Ferreira.  
- Seropédica, 2019.  
205 f.

Orientador: José Carlos Netto Ferreira.

Coorientador: Dari Cesarin Sobrinho.

Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,  
2019.

1. dimetoxixantonas. 2. fotólise por pulso de  
laser. 3. estado excitado triplete. 4. cátion  
radical. 5. oxigênio singlete. I. Netto Ferreira,  
José Carlos, 1947-, orient. II. Cesarin Sobrinho,  
Dari, 1967-, coorient. III Universidade Federal Rural  
do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA. IV. Título.

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

**ROMULO CORREIA FERREIRA**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Dr. Dari Cesarín Sobrinho. IQ/UFRRJ  
(Coorientador)

---

Dr. Fabio da Silva Miranda. IQ/UFF

---

Dr. Nanci Câmara de Lucas Garden. IQ/UFRRJ

---

Dr. Aurélio Baird Buarque Ferreira. IQ/UFRRJ

---

Dr. Francisco de Assis da Silva. IQ/UFRRJ

ESTUDO DA REATIVIDADE DO ESTADO EXCITADO TRIPLETE DE  
XANTONAS DIMETOXILADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE  
FOTÓLISE POR PULSO DE LASER

Romulo Correia Ferreira

Julho de 2019

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a quem sempre apoiou e incentivou minha busca por conhecimento, a quem sempre me ensinou que não há limites para o aprendizado. Obrigado Sérgio de Oliveira Ferreira (*in memoriam*) por ser o pai que foi. Sua neta Valentina herdou sua inteligência e a facilidade de lidar com o conhecimento à sua volta. Não podia ter presente melhor. Te amo.

Em mais uma conquista, você esteve sempre ao meu lado. Por quantas provações passamos até chegar onde chegamos. Quanta estrutura. Todo apoio. Apoio incondicional. Acho que esta é a real descrição do verdadeiro amor. Obrigado por tudo, ontem minha namorada, hoje e sempre minha esposa. Te amo, Vanessa Santos Tardem.

Há três anos meus dias têm sido iluminados pelo seu sorriso cativante, seu jeito de ser e inteligência invejável. Para você, minha filha, eu desejo toda a felicidade que sua existência me proporciona a cada dia que passa. Te amo muito, Valentina Tardem Ferreira.



Não conseguimos nada na vida sem oportunidades. Você me deu todas as oportunidades que estiveram ao seu alcance. Nunca esquecerei disso. Sem seu apoio durante toda minha trajetória acadêmica, não teria conseguido chegar até aqui. Agradecer é pouco.  
Te amo, minha mãe, Maria Inês Correia Ferreira.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador José Carlos Netto Ferreira pela orientação, paciência, ensinamentos, estímulos e amizade.

Ao professor e coorientador Darí Cesarin Sobrinho pela orientação, pela paciência, pelos conselhos nos momentos difíceis, pela amizade. Sua contribuição foi essencial para o sucesso deste trabalho.

Ao professor Aurélio Baird Buarque Ferreira pelo convívio, pelas conversas sempre enriquecedoras, pelos conselhos e estímulos durante toda minha trajetória, desde a graduação.

Ao professor Francisco de Assis da Silva, com quem estagiei e tive meu primeiro contato com a fotoquímica orgânica.

Para a execução deste trabalho, tive a grande sorte de contar com grandes amigos, Victor Gomes de Almeida e Cosme Henrique Coelho dos Santos de Oliveira, que vivenciaram boa parte do dia a dia no laboratório da UFRJ e da UFRRJ. É muito bom poder contar com amigos de verdade. Obrigado pela enorme paciência.

Aos amigos que batalham junto comigo neste ofício, Cosme, Jonas, Débora, Kamilla e Carlos. Grandes amigos que a pós-graduação me deu.

Ao Paulo Vieira, estagiário no CTUR/UFRRJ. Sua ajuda foi de extrema importância para o andamento deste trabalho.

Ao laboratório de Fotoquímica do IQ/UFRJ, e especialmente ao Rodolfo, Rodriguinho, Reinaldo e aos professores Rodrigo José Correa e Nanci Lucas Garden por toda a atenção e imensa boa vontade na realização dos experimentos de fotólise por pulso de laser e oxigênio singlete nas dependências do Laboratório de Fotoquímica da UFRJ.

Aos meus pais, Sérgio de Oliveira Ferreira (*in memoriam*) e Maria Inês Correia, pela oportunidade do estudo, apoio, incentivo, dedicação e compreensão em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos, Bruno Correia Ferreira e Emanuele Correia Ferreira, pela paciência e grande amizade.

À minha esposa, Vanessa Santos Tardem, por toda ajuda durante todo o processo de elaboração deste trabalho, grande paciência nos meus momentos de ausência devido ao trabalho ou à tese, e principalmente pelo companheirismo, carinho, amizade, amor, apoio, compreensão, estímulo durante todo o tempo e, sobretudo, paciência nos momentos que mais precisei.

À minha sobrinha Beatriz, que proporcionou alegria em todos os momentos com seu jeito sempre alegre, tornando minha vida mais alegre com doces sorrisos e gargalhadas inconfundíveis.

Ao meu tio Fernando de Oliveira Ferreira, com quem sempre contei para conversar sobre qualquer assunto. Sempre calmo e sábio. Conversar com ele sempre foi renovador.

Aos colegas de laboratório de Fotoquímica da UFRRJ Leonardo Barros, Christian, e Otávio, pelo companheirismo e amizade.

Aos demais professores, técnicos e funcionários do Instituto de Química da UFRRJ pela contribuição direta ou indireta, apoio e ajuda para a realização desta dissertação.

A todos os colegas dos cursos de mestrado e de doutorado do PPGQ/IQ/UFRRJ, que me ajudaram direta ou indiretamente, e pela amizade.

A todos os amigos que, apesar de não nomeados, de uma forma ou de outra, sempre torceram por mim.

À UFRRJ pela sua existência e contribuição para a minha formação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Os estudos por espectroscopia de absorção no UV/Vis, emissão de fluorescência e emissão de fosforescência a 77K indicaram que as xantonas dimetoxiladas 1,2-dimetoxi-9H-xanten-9-ona (1,2MX), 2,3-dimetoxi-9H-xanten-9-ona (2,3MX) e 3,4-dimetoxi-9H-xanten-9-ona (3,4MX) apresentam estado excitado triplete com configuração  $\pi\pi^*$ . Estudos por fotólise por pulso de laser ( $\lambda_{exc}=355$  nm) foram realizados a fim de investigar a reatividade do estado excitado triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX com diferentes tipos de supressores. A supressão de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por 1-metilnaftaleno e 1,3-cicloexadieno, em acetonitrila, resulta na formação dos estados excitados triplete correspondentes, através de um processo de transferência de energia triplete-triplete controlado por difusão. As reações de transferência de hidrogênio dessas xantonas dimetoxiladas empregando álcoois (metanol, etanol e 2-propanol) e 1,4-cicloexadieno ocorrem através de um mecanismo puro, com constantes de velocidade condizentes com o envolvimento de um estado excitado característico de tripletes  $\pi\pi^*$ , confirmando os resultados experimentais dos estudos de fosforescência. Em todos os casos observou-se a formação dos radicais cetila correspondentes. Empregando os doadores de elétron (DABCO e trietilamina) como supressores do estado excitado triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, observou-se a formação do ânion radical correspondente por transferência de elétron. Por outro lado, a supressão com fenol e seus derivados levou à formação do par de radicais cetila/fenoxila, enquanto que com indol ou o éster metílico do N-acetil-triptofano (NATME) houve a formação do par de radicais cetila/indolila. Em todos esses casos, a reação se passa por um mecanismo de transferência de elétron acoplada a uma transferência de próton ultra-rápida. As constantes de velocidade de supressão para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, mostraram que não há diferença relevante entre as suas reatividades. A fotólise de 2,3MX em uma solução de H<sub>2</sub>O/Acetonitrila (1:1 v/v) (266 nm) resultou na sua fotoionização, com a formação do cátion radical correspondente, ( $\lambda_{max}\sim 390$  nm). A caracterização desse cátion radical através do uso dos supressores nucleofílicos cloreto, brometo e acetato forneceu constantes de velocidade de supressão com valores controlados pela difusão. Finalmente, 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX foram empregadas como fotossensibilizadores para a formação de oxigênio singlete, apresentando eficiência muito baixa ( $\Phi \Delta^1O_2$ : 1,2MX = 0,19; 2,3MX = 0,12 e 3,4MX = 0,06).

**PALAVRAS-CHAVE:** dimetoxixantonas, fotólise por pulso de laser, estado excitado triplete, transferência de energia, transferência de elétron, transferência de hidrogênio, cátion radical, oxigênio singlete.

## Abstract

Studies by UV/Vis absorption spectroscopy, fluorescence emission and 77K phosphorescence emission indicated that the dimethoxylated xanthenes 1,2-dimethoxy-9H-xanthen-9-one (1,2MX), 2,3-dimethoxy-9H-xanthen-9-one (2,3MX) and 3,4-dimethoxy-9H-xanthen-9-one (3,4MX) present triplet excited state with a  $\pi\pi^*$  configuration. Studies by laser flash photolysis ( $\lambda_{exc}=355$  nm) were performed to investigate the reactivity of the triplet excited state of the dimethoxylated xanthenes 1,2MX, 2,3MX and 3,4MX toward different types of quenchers. Quenching of 1,2MX, 2,3MX and 3,4MX by 1-methylnaphthalene and 1,3-cyclohexadiene, in acetonitrile, results in the formation of the corresponding triplet excited states through a triplet-triplet energy transfer process controlled by diffusion. The hydrogen transfer reaction of these dimethoxylated xanthenes employing alcohols (methanol, ethanol and 2-propanol) and 1,4-cyclohexadiene occurs through the pure mechanism, with rate constants consistent with the involvement of a triplet excited state with  $\pi\pi^*$  character, confirming the experimental results of the phosphorescence studies. In all cases the formation of the corresponding ketyl radicals was observed. Using the electron donors DABCO and triethylamine as quenchers of the triplet excited state of 1,2MX, 2,3MX and 3,4MX the formation of the corresponding radical anion by electron transfer was observed. On the other hand, quenching with phenol and its derivatives led to the formation of the ketyl/phenoxy radical pair, while using indole or the methyl ester of N-acetyl tryptophan (NATME) the ketyl/indolyl radical pair was formed. In all cases, the reaction takes place through a mechanism involving an electron transfer coupled to an ultra-fast proton transfer. Comparing the quenching rate constants for the dimethoxylated xanthenes 1,2MX, 2,3MX and 3,4MX, it can be concluded that there is no relevant difference between their reactivities. Photolysis of 2,3MX in H<sub>2</sub>O/acetonitrile solution (1:1 v/v) ( $\lambda_{exc}=266$  nm) resulted in its photoionization with the formation of the corresponding radical cation ( $\lambda_{max}\sim 390$  nm). The characterization of this radical cation through the use of the nucleophilic quenchers chloride, bromide and acetate lead to quenching rate constants with diffusion-controlled values. Finally, 1,2MX, 2,3MX and 3,4MX were used as photosensitizers for singlet oxygen formation, although presenting very low efficiency ( $\Phi \Delta^1O_2$ : 1,2MX = 0.19; 2,3MX = 0.12 and 3,4MX = 0.06).

**KEYWORDS:** dimethoxyxanthenes, laser flash photolysis, triplet excited state, energy transfer, electron transfer, hydrogen transfer, radical cation, singlet oxygen.

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Constantes de velocidade e tempos de vida para processos radiativos e não radiativos. .....	<b>1</b>
<b>Figura 2.</b> Representação dos orbitais atômicos no estado fundamental e suas respectivas transições eletrônicas para os processos mais comumente observados em sistemas carbonilados. .....	<b>3</b>
<b>Figura 3.</b> Diagrama de Jablonski [modificado de Lakowicz, 2006]. .....	<b>5</b>
<b>Figura 4.</b> Estrutura da 9H-xanten-9-ona (XT). .....	<b>26</b>
<b>Figura 5.</b> Estrutura química para diferentes tipos de flavonóides. .....	<b>27</b>
<b>Figura 6.</b> A classificação dos compostos heterocíclicos contendo anel pirano depende da presença da estrutura base de pirano 2H ou 4H. Assim, o derivado benzo de 2H-pirano é denominado 2H-1-benzopirano (geralmente 2H-cromeno) e o análogo benzo de 4H-pirano é chamado de 4H-1-benzopirano (geralmente 4H-cromeno) [Kumar, 1983]. .....	<b>28</b>
<b>Figura 7.</b> Distribuição da origem para 1940 xantonas naturais [Dictionary of Natural Products, January 15, 2016]. .....	<b>29</b>
<b>Figura 8.</b> Representação das estruturas químicas dos derivados: diidro, tetraidro e hexaidro-xantona [Masters, 2012]. .....	<b>29</b>
<b>Figura 9.</b> Estruturas para os supressores utilizados na transferência de hidrogênio para 1-azatioxantona. [Coenjarts, 2000] .....	<b>40</b>
<b>Figura 10.</b> (A) Cromatograma de 1,2MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 1,2MX, com íon molecular $M/Z^+$ 256. .....	<b>46</b>

<b>Figura 11.</b> (A) Cromatograma de 2,3MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 2,3MX, com íon molecular $M/Z^+$ 256. .....	<b>47</b>
<b>Figura 12.</b> (A) Cromatograma de 3,4MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 3,4MX, com íon molecular $M/Z^+$ 256. .....	<b>48</b>
<b>Figura 13.</b> Princípio da técnica de fotólise por pulso de laser. .....	<b>49</b>
<b>Figura 14.</b> Esquema de blocos básico de um sistema de fotólise por pulso de laser. .....	<b>50</b>
<b>Figura 15</b> (A) Sistema Luzchem modelo mLFP 112 com suporte para células de quartzo de 10 x 10 mm (B) Sistema Edinburgh Instruments LP 980. .....	<b>50</b>
<b>Figura 16.</b> Ilustração representativa do sinal registrado por osciloscópio proveniente do decaimento de um transiente a um dado comprimento de onda. .....	<b>52</b>
<b>Figura 17.</b> Espectros de absorção do uv/vis de 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) nos solventes metanol, <i>n</i> -hexano e acetonitrila. .....	<b>55</b>
<b>Figura 18.</b> Espectros de absorção do uv/vis de 2,3 MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) nos solventes metanol, <i>n</i> -hexano e acetonitrila. .....	<b>56</b>
<b>Figura 19.</b> Espectros de absorção do uv/vis de 3,4MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) nos solventes metanol, hexano e acetonitrila. .....	<b>57</b>
<b>Figura 20A.</b> Espectros de excitação de fluorescência (azul) ( $\lambda_{exc} = 340$ nm) e de absorção UV/vis para 1,2MX, normalizados, em acetonitrila. .....	<b>60</b>
<b>Figura 20B.</b> Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) em <i>n</i> -hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc} = 380$ nm). .....	<b>60</b>

<b>Figura 21A.</b> Espectros de excitação de fluorescência ( $\lambda_{exc}= 340$ nm) e absorção UV/vis para 2,3MX, em acetonitrila. .....	<b>61</b>
<b>Figura 21B.</b> Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 2,3MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) em <i>n</i> -hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc}= 380$ nm). .....	<b>61</b>
<b>Figura 22A.</b> Espectros de excitação de fluorescência ( $\lambda_{exc}= 340$ nm) e absorção UV/Vis para 3,4MX, em acetonitrila. .....	<b>62</b>
<b>Figura 22B.</b> Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 3,4MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) em <i>n</i> -hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc}= 380$ nm). .....	<b>62</b>
<b>Figura 23.</b> Espectro de emissão de fosforescência para benzofenona em vidro rígido de EPA, a 77K, com $\lambda_{exc}=350$ nm. .....	<b>63</b>
<b>Figura 24.</b> Espectro de emissão de fosforescência para 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L) em vidro rígido EPA, a 77K, com $\lambda_{exc}=350$ nm. .....	<b>64</b>
<b>Figura 25.</b> Espectro de emissão de fosforescência para 2,3MX em vidro rígido EPA, a 77K, com $\lambda_{exc}=350$ nm. .....	<b>64</b>
<b>Figura 26.</b> Espectro de emissão de fosforescência para 3,4MX em vidro rígido EPA, a 77K, com $\lambda_{exc}=350$ nm. .....	<b>65</b>
<b>Figura 27.</b> (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$ nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$ nm) de 1,2MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila. .....	<b>66</b>
<b>Figura 28.</b> (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$ nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$ nm) de 2,3MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila. .....	<b>67</b>



**Figura 29.** (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$  nm) de 3,4MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....67

**Figura 30.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX na ausência (preto) e em presença de 1-metilnaftaleno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....68

**Figura 31.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 1-metilnaftaleno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....69

**Figura 32.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 1-metilnaftaleno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....70

**Figura 33.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.

.....71

**Figura 34.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.

.....72

**Figura 35.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.

.....72

**Figura 36.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em benzeno, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 1,3-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....73

**Figura 37.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em benzeno, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 1,3-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....74

**Figura 38.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em benzeno, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em excesso de 1,3-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....75

**Figura 39.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1,3-cicloexadieno, em benzeno.

.....76

**Figura 40.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1,3-cicloexadieno, em benzeno.

.....76

**Figura 41.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 1,3-cicloexadieno, em benzeno.

.....77

**Figura 42.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 2-propanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....78

**Figura 43.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 2-propanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....79

**Figura 44.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 2-propanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....79

**Figura 45.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2 MX por 2-propanol, em acetonitrila.

.....80

**Figura 46.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por 2-propanol, em acetonitrila.

.....80

**Figura 47.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 2-propanol, em acetonitrila.

.....81

**Figura 48.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de metanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....82

**Figura 49.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de metanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....82

**Figura 50.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 2-propanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....83

**Figura 51.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por metanol, em acetonitrila.

.....83

**Figura 52.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por metanol, em acetonitrila.

.....84

**Figura 53.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por metanol, em acetonitrila.

.....84

**Figura 54.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B). Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de etanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....85

**Figura 55.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de etanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....86

**Figura 56.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de etanol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

..... 86

**Figura 57.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por etanol, em acetonitrila.

.....87

**Figura 58.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por etanol, em acetonitrila.

.....88

**Figura 59.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por etanol, em acetonitrila.

.....88

**Figura 60.** (A) Representação do processo de transferência de elétron de um radical cetila para o metil viologênio (B) Solução de 2,3MX em acetonitrila, fotolisada com excesso de 2-propanol e metil viologênio. A coloração azul é devida à presença do cátion radical do metilviologênio.

.....90

**Figura 61.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metil viologênio e 2-propanol, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser.

.....91

**Figura 62.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metil viologênio e 2-propanol, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser.

.....92

**Figura 63.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso 2-propanol como supressor, e de metil viologênio, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser.

.....92

**Figura 64.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em presença de excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 1,4-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....94

**Figura 65.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 1,4-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....95

**Figura 66.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 1,4-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....96

**Figura 67.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.

.....97

**Figura 68.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.

.....97

**Figura 69.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.

.....98

**Figura 70.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de DABCO (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....100

**Figura 71.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de DABCO (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....101

**Figura 72.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de DABCO (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....102

**Figura 73.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de trietilamina (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....103

**Figura 74.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de trietilamina (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....104

**Figura 75.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de trietilamina (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....105

**Figura 76.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por DABCO, em acetonitrila.

.....106

**Figura 77.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por DABCO, em acetonitrila.

.....106

**Figura 78.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por DABCO, em acetonitrila.

.....107

**Figura 79.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2 MX por Trietilamina, em acetonitrila.

.....107

**Figura 80.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por Trietilamina, em acetonitrila.

.....108

**Figura 81.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por Trietilamina, em acetonitrila.

.....108

**Figura 82.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para 1,2MX (azul) na presença de fenol.

.....110

**Figura 83.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....111

**Figura 84.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....112

**Figura 85.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por fenol, em acetonitrila.

.....113

**Figura 86.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por fenol, em acetonitrila.

.....113

**Figura 87.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por fenol, em acetonitrila.

.....114

**Figura 88.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 4-metoxi-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....115

**Figura 89.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 4-metoxi-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....116

**Figura 90.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 4-metoxi-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....117

**Figura 91.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 4-metoxifenol, em acetonitrila.

.....118



**Figura 92.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por 4-metoxifenol, em acetoneitrila.

.....118

**Figura 93.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 4-metoxifenol, em acetoneitrila.

.....119

**Figura 94.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetoneitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 4-ciano-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetoneitrila.

.....120

**Figura 95.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetoneitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 4-ciano-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetoneitrila.

.....121

**Figura 96.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetoneitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 4-ciano-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetoneitrila.

.....122

**Figura 97.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 4-cianofenol, em acetoneitrila.

.....123

**Figura 98.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 4-cianofenol, em acetoneitrila.

.....123

**Figura 99.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 4-cianofenol, em acetoneitrila.

.....124

**Figura 100.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de indol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....127

**Figura 101.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de indol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....128

**Figura 102.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de indol (azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila.

.....129

**Figura 103.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por indol, em acetonitrila.

.....130

**Figura 104.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por indol, em acetonitrila.

.....130

**Figura 105.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por indol, em acetonitrila.

.....131

**Figura 106.** éster metílico do N-acetil-triptofano (NATME)

.....132

**Figura 107.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de NATME (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

.....133

<b>Figura 108.</b> (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$ nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de NATME (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila. .....	<b>134</b>
<b>Figura 109.</b> (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$ nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de NATME (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila. .....	<b>135</b>
<b>Figura 110.</b> Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por NATME, em acetonitrila. .....	<b>136</b>
<b>Figura 111.</b> Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por NATME, em acetonitrila. .....	<b>136</b>
<b>Figura 112.</b> Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por NATME, em acetonitrila. .....	<b>137</b>
<b>Figura 113.</b> Espectro de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX em solução de H <sub>2</sub> O:acetonitrila (1:1 v/v) e saturada com gás oxigênio, utilizando o 4 <sup>o</sup> . Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=266$ nm). .....	<b>139</b>
<b>Figura 114.</b> Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=266$ nm) de 2,3 MX, monitorado a 390 nm, em solução de H <sub>2</sub> O:acetonitrila (1:1, v/v) e saturada com gás oxigênio. .....	<b>140</b>
<b>Figura 115.</b> Traço cinético referente ao cátion radical, com monitoramento em 640 nm ( $\lambda_{exc} = 266$ nm). .....	<b>141</b>
<b>Figura 116.</b> Espectro de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX a 266 nm em solução na proporção de 1:1 (H <sub>2</sub> O e acetonitrila) em excesso de cloranil, utilizando o 4 <sup>o</sup> . Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=266$ nm). .....	<b>142</b>

**Figura 117.** Gráfico de energia do laser (mJ) versus intensidade de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX (A) e benzofenona (B) em solução na proporção de 1:1 v/v (H<sub>2</sub>O:acetonitrila), saturado com gás oxigênio, utilizando o 3°. Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=355$  nm).

.....144

**Figura 118.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 1,2MX.

.....147

**Figura 119.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 2,3MX.

.....148

**Figura 120.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 1,2MX.

.....148

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Mecanismo proposto para a supressão de benzofenona por naftaleno pelo mecanismo de transferência de energia [Turro; 2008]. .....	<b>10</b>
<b>Esquema 2.</b> Esquema representativo para o processo de supressão por transferência de energia com manutenção da multiplicidade dos estados. .....	<b>11</b>
<b>Esquema 3.</b> Esquema básico para a autossupressão. [Turro, 1991] .....	<b>11</b>
<b>Esquema 4.</b> Representação do mecanismo de transferência de elétron entre um doador (D) e um acceptor (A). .....	<b>12</b>
<b>Esquema 5.</b> Mecanismo proposto para a transferência de elétron entre benzofenona e DABCO e entre benzofenona e trietilamina, com formação do par de íons radicais. [TURRO, 1991] .....	<b>12</b>
<b>Esquema 6.</b> Representação esquemática do processo de transferência de elétron para um composto carbonílico excitado em presença de uma amina [Turro, 1991]. .....	<b>13</b>
<b>Esquema 7.</b> Representação esquemática do processo de transferência de elétron a partir de um composto carbonílico no estado excitado em presença de um acceptor de elétron A no estado fundamental. .....	<b>14</b>
<b>Esquema 8.</b> Representação esquemática da Formação de exciplexo em reações de transferência de elétron. .....	<b>15</b>
<b>Esquema 9.</b> Influência do solvente no caráter do estado excitado triplete de energia mais baixa. [Scaiano, 1980] .....	<b>16</b>
<b>Esquema 10.</b> Fotorredução de benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol [Turro, 1991]. .....	<b>17</b>

<b>Esquema 11.</b> Representação esquemática de reação de abstração de hidrogênio de um álcool secundário por carbonilas aromáticas (acetofenona). .....	<b>18</b>
<b>Esquema 12.</b> Processo de formação do cátion radical do metilviologênio por transferência de elétron de um radical cetila. .....	<b>18</b>
<b>Esquema 13.</b> Representação esquemática da reação de transferência de hidrogênio via formação de um complexo com transferência de carga pouco pronunciada. [Coenjarts, 2000] .....	<b>19</b>
<b>Esquema 14.</b> Representação esquemática para o processo de transferência de elétron de fenóis para um composto carbonílico excitado, seguido por uma transferência de próton. .....	<b>21</b>
<b>Esquema 15.</b> Representação esquemática da formação de um cátion radical por irradiação direta. [Wood, 1998] .....	<b>22</b>
<b>Esquema 16.</b> formação de um aduto substrato/radical hidroxila gerado via decaimento das espécies $N_2O^{\cdot-}$ em água. .....	<b>23</b>
<b>Esquema 17.</b> Formação do ânion radical do cloranil e do cátion radical de 8-MOP. .....	<b>24</b>
<b>Esquema 18.</b> Processo de desativação do oxigênio singlete, com emissão de luz. .....	<b>26</b>
<b>Esquema 19.</b> Esquema para reações do Tipo II (transferência de energia). .....	<b>26</b>
<b>Esquema 20.</b> Representação esquemática do diagrama de Jablonski descrevendo os estados excitados da xantona em ambiente polar: (a) Mecanismo que incorpora os resultados dos estudos propostos por Heinz (b) Curvas de energia potencial esquemáticas que ilustram a origem de uma barreira para a CI. [Heinz, 2006] .....	<b>31</b>

<b>Esquema 21.</b> Representação esquemática dos níveis de energia para os estados triplete $^3\pi\pi^*$ e $^3n\pi^*$ da xantona com a mudança da polaridade do solvente. .....	<b>33</b>
<b>Esquema 22.</b> Diagrama de Jablonski que descreve os vários estados excitados do xanthone e seus possíveis padrões de decaimento. (a) Cinética ramificada. (b) cinética sequencial. [Satzger, 2004] .....	<b>35</b>
<b>Esquema 23.</b> Processos de transferência de hidrogênio entre derivados polialquilbenzeno (ArH) e xantona. [Coenjarts, 2000] .....	<b>39</b>
<b>Esquema 24.</b> Rota sintética para a síntese de 1,2MX. .....	<b>45</b>
<b>Esquema 25.</b> Rota sintética para a síntese de 2,3MX. .....	<b>45</b>
<b>Esquema 26.</b> Rota sintética para a síntese de 3,4MX. .....	<b>45</b>
<b>Esquema 27.</b> Processo de transferência de energia entre o estado excitado triplete de 1,2-dimetoxixantona e 1-metilnaftaleno. .....	<b>71</b>
<b>Esquema 28.</b> Processo de transferência de energia entre 1,3-cicloexadieno e 1,2MX. .....	<b>77</b>
<b>Esquema 29.</b> Mecanismos de abstração de hidrogênio do 2-propanol, etanol e metanol e por 1,2MX no estado excitado triplete. .....	<b>89</b>
<b>Esquema 30.</b> Processo de abstração de hidrogênio entre 1,4-cicloexadieno e 1,2MX. .....	<b>96</b>
<b>Esquema 31.</b> Representação da reação de transferência de elétron de DABCO (A) e Trietilamina (B) para o estado excitado triplete de 1,2 MX. .....	<b>109</b>
<b>Esquema 32.</b> Processo de abstração de hidrogênio entre fenol e seus derivados e 1,2MX, onde R = H para fenol, R = OCH <sub>3</sub> para processo com 4-metoxi-fenol e R = CN para processo com 4-ciano-fenol. .....	<b>125</b>

**Esquema 33.** Proposta mecanística para a formação do radical indolila e do ânion radical derivado de 1,2MX pela reação entre 1,2MX no estado excitado triplete e indol, como supressor.

.....131

**Esquema 34.** Processo de fotoionização de 1,2MX.

.....143



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Espécies de oxigênio em seu estado fundamental triplete ( $^3\Sigma_g^-$ ) e em seus estados excitados singlete ( $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g$ ), orbitais moleculares antiligantes e energias relativas ao estado fundamental. .....	<b>25</b>
<b>Tabela 2.</b> Valores das constantes de velocidade de supressão com diferentes supressores, com xantona e 1-azaxantona. [Coenjarts, 2000] .....	<b>40</b>
<b>Tabela 3.</b> Concentrações dos supressores utilizados no estudo por fotólise por pulso de laser. .....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.</b> Constante de velocidade de abstração de hidrogênio para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em função dos supressores metanol, etanol, <i>iso</i> -propanol. .....	<b>89</b>
<b>Tabela 5.</b> Constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença de 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila. .....	<b>98</b>
<b>Tabela 6.</b> Constantes de velocidade de supressão obtidas na fotólise das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença dos supressores DABCO e trietilamina. .....	<b>109</b>
<b>Tabela 7.</b> Constantes de velocidade de supressão do triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por fenol, 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol através do processo de abstração de hidrogênio fenólico. .....	<b>126</b>
<b>Tabela 8.</b> Constantes de velocidade de supressão para o estado excitado triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por indol e NATME. .....	<b>137</b>
<b>Tabela 9.</b> Constantes de velocidade de supressão do triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por diferentes supressores envolvendo processos de transferência de energia, elétron e hidrogênio. .....	<b>138</b>
<b>Tabela 10.</b> Constantes de velocidade de supressão obtidas para a supressão da banda de absorção referente ao cátion radical de 2,3 MX. .....	<b>146</b>
<b>Tabela 11.</b> Valores do rendimento quântico de formação de oxigênio singlete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX. .....	<b>149</b>

## Índice de termos adotados

$\lambda$  - Comprimento de onda

UV – Ultravioleta

$\Phi_{\Delta}$  - Rendimento quântico de geração de oxigênio singlete

$S_n$  - Estado excitado singlete

$T_n$  - Estado excitado triplete

$S_0$  - Estado fundamental

CI - Conversão interna

CES - cruzamento entre sistemas

$n, \pi^*$  - Característica do estado eletrônico do estado excitado

$\pi, \pi^*$  - Característica do estado eletrônico do estado excitado

R – Substituinte

$E_{1/2}^{OX}(D)$  - Potencial de oxidação do doador

$E_{1/2}^{RED}(A)$  - Potencial de redução do receptor;

$\Delta E_{exc}$  - Energia de excitação da espécie eletronicamente excitada;

$\Delta E_{coul}$  - Termo da interação coulômbica no solvente utilizado.

$\tau$  - Tempo de vida

nm – nanômetro

$\Phi_F$  – Rendimento quântico de fluorescência

$\tau_{exp}$  – Tempo de vida experimental

$\tau_F$  – Tempo de vida radiativa

$\tau_e^0$  – Tempo de vida natural

$k_f$  – Constante radiativa

$k_{nr}$  – Constante não radiativa

$k_e^0$  – Constante natural

## SUMÁRIO

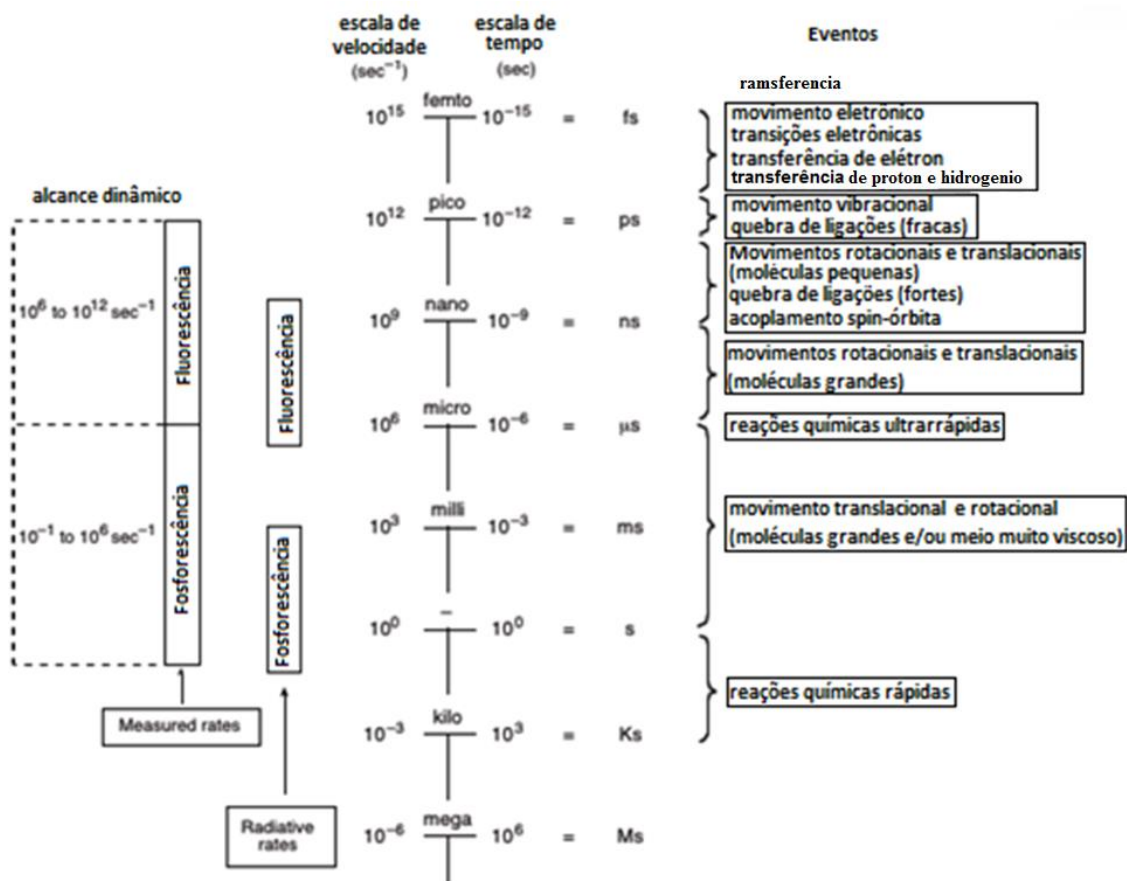
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. A fotofísica e a fotoquímica de compostos carbonilados.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Processo de absorção na região do UV-Vis em sistemas carbonílicos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Principais processos fotofísicos e fotoquímicos envolvendo compostos carbonilados.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.1. Conversão interna.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.2. Fluorescência.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.3. Cruzamento entre sistemas.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3.4. Fosforescência.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3.5. Transferência de Energia (fotossensibilização).....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.5.1. O processo de autossupressão.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3.6. Processo de transferência de elétron.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3.7. Abstração de Hidrogênio.....</b>	<b>16</b>
<b>1.3.7.1. Mecanismos para a reação de abstração de hidrogênio.....</b>	<b>18</b>
<b>1.3.7.1.1. Abstração de hidrogênio pura - tipo radical alcóxila.....</b>	<b>19</b>
<b>1.3.7.1.2. Abstração de hidrogênio assistida por transferência de carga.....</b>	<b>20</b>
<b>1.3.7.1.3. Abstração de hidrogênio iniciada por transferência de elétron.....</b>	<b>20</b>
<b>1.3.8. A reação de fotoionização e a formação de cátions radicais.....</b>	<b>23</b>
<b>1.3.9. Geração de Oxigênio Singlete (fotossensibilização).....</b>	<b>26</b>
<b>2. Xantonas.....</b>	<b>27</b>
<b>3. Tioxantonas.....</b>	<b>37</b>
<b>4. Azaxantonas.....</b>	<b>39</b>
<b>5. Objetivo.....</b>	<b>42</b>

5.1. Objetivos específicos.....	42
6. Materiais e Métodos.....	43
6.1. Equipamentos.....	43
6.2. Reagentes.....	45
6.3. Fotólise por Pulso de Laser: Técnica e Método.....	49
6.3.1. A técnica de fotólise por pulso de Laser na faixa do nanossegundos.....	49
6.3.2. Metodologia.....	54
7. Resultados e Discussão.....	56
7.1. Estudos espectroscópicos no estado estacionário: UV/Vis, fluorescência e fosforescência.....	56
7.2. Estudo cinético e espectroscópico: fotólise por pulso de laser.....	68
7.2.1. Transferência de energia com 1-metil-naftaleno e 1,3-cicloexadieno.....	72
7.2.2. Transferência de hidrogênio com 2-propanol, etanol e metanol e o uso de metilviologênio.....	86
7.2.3. Transferência de hidrogênio com 1,4-cicloexadieno.....	108
7.2.4. Transferência de elétron com DABCO e trietilamina.....	116
7.2.5. Transferência de hidrogênio fenólico.....	130
7.2.6. Transferência de hidrogênio indólico.....	152
7.3. Geração e Caracterização do cátion radical de 2,3MX.....	168
7.3.1. Determinação do rendimento quântico de fotoionização de 2,3MX .....	171
7.4. Eficiência de Formação de Oxigênio Singlete.....	175
8. Conclusões.....	179
9. Referências.....	182

# 1. Introdução

## 1.1. Fotofísica e fotoquímica de moléculas orgânicas.

Os processos fotofísicos e fotoquímicos ocorrem quando há incidência de radiação eletromagnética na faixa do UV-vis com uma quantidade de energia mínima que permita a transição eletrônica a partir dos cromóforos presentes nas moléculas, o que acarreta a formação de um estado eletronicamente excitado. De acordo com as suas características estruturais, a desativação do estado excitado pode ocorrer através de diversos processos fotofísicos e/ou fotoquímicos, com diferentes constantes de velocidade (Figura 1), que são de certa forma concorrentes entre si. [Turro, 1991]



**Figura 1.** Constantes de velocidade e tempos de vida para processos radiativos e não radiativos.

## 1.2. Processo de absorção na região do UV-Vis em sistemas carbonílicos

Uma das principais características dos compostos carbonílicos é possuir no estado fundamental uma configuração eletrônica com elétrons situados nos orbitais  $n$  e  $\pi$  e que se encontram na configuração singlete ( $S_0$ ), portanto, com os *spins* estando emparelhados (antiparalelos). Dois possíveis estados excitados podem ser formados após a absorção de um fóton por excitação vertical, ou seja  $\pi\pi^*$  e  $n\pi^*$ . A energia relativa entre estes estados depende fortemente do meio e dos efeitos eletrônicos gerados por diferentes substituintes sobre a energia do estado excitado ( $S_1$ ,  $S_2$  ou  $S_n$ ).

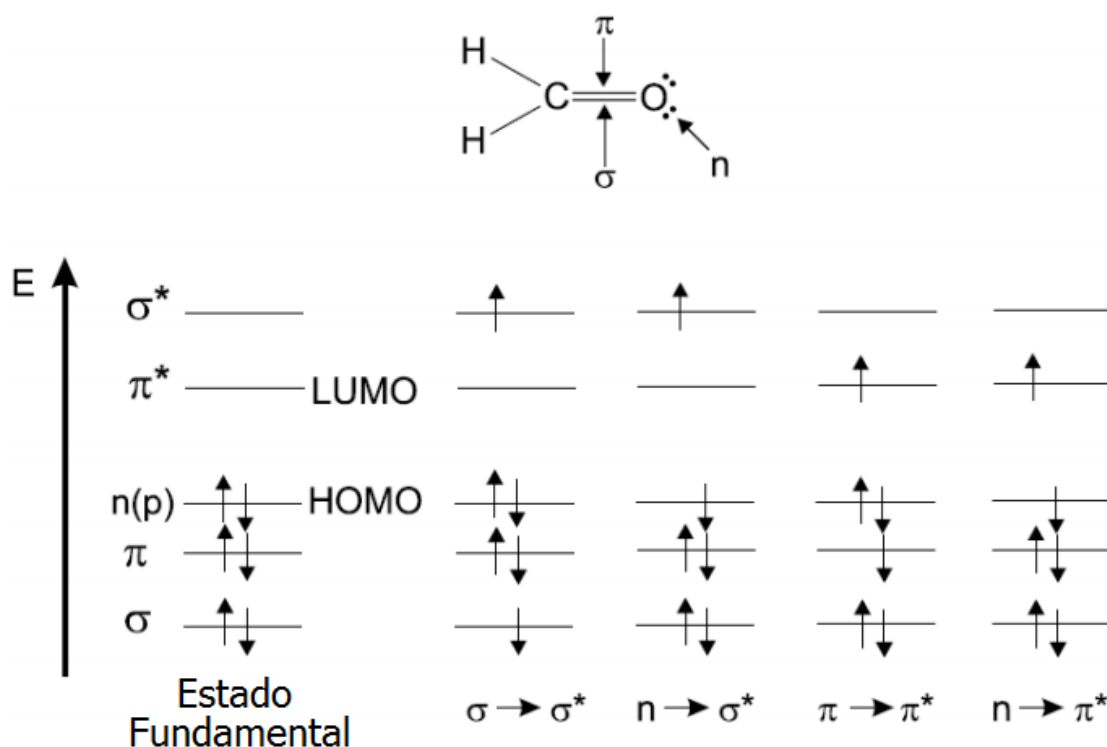
Os solventes polares estabilizam os estados  $\pi\pi^*$  e desestabilizam os estados  $n\pi^*$ . Sendo assim, se os estados moleculares  $\pi\pi^*$  e  $n\pi^*$  possuírem energias próximas, a mudança de solvente pode alterar a ordem dos níveis de energia resultando em uma inversão de configuração para o  $S_1$  [Rohatgi-Muckherjee, 1978]. A variação da característica química do grupo substituinte em moléculas carbonílicas no estado fundamental têm pouco efeito sobre o sistema conjugado quando comparada com os efeitos gerados no estado excitado, onde podem ser observadas mudanças ainda mais pronunciadas no seu comportamento.

A natureza eletrônica do estado excitado singlete  $S_1$  dos cromóforos carbonílicos tem origem nos dois pares de elétrons não ligantes sobre o átomo de oxigênio (elétrons  $n$ ) e no par de elétrons no orbital de ligação  $\pi$  (elétrons  $\pi$ ), e pode ser representado através de um diagrama de energia onde as transições eletrônicas possíveis para um composto carbonílico são descritas, empregando o formaldeído como exemplo (Figura 2).

As transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\pi\pi^*$ ), no geral, são permitidas e possuem uma absorção intensa ( $\epsilon \sim 10.000 - 100.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) na região do ultravioleta (200-400 nm) ao visível (400-800 nm), enquanto que a transição do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  ( $n\pi^*$ ) é característica de cromóforos contendo heteroátomos, C=O, C=N, C=S, N=N, N=O e têm baixa intensidade ( $\epsilon \sim 10 - 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) por ser uma transição proibida por simetria de estado [Rohatgi-Muckherjee, 1978].

Os estados excitados de menor energia com caráter eletrônico  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  são altamente sensíveis a efeitos gerados por grupos substituintes, principalmente para sistemas conjugados com anéis aromáticos. Dependendo do substituinte e da sua posição na molécula contendo o grupo carbonila, assim como da polaridade do solvente utilizado, pode-se observar deslocamentos batocrômico ou hipsocrômico nas bandas do espectro de absorção levando a possíveis

alterações na ordem de energia dessas bandas. A extensão de conjugação tem efeito significativo sobre as bandas  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  de arilcetonas, que ocorrem, por exemplo, a comprimentos de onda de 320 nm e 280 nm, respectivamente. Por outro lado, para acetona (cetona alifática) a banda  $n\pi^*$  é observada na região de 280 nm e para benzeno (anel aromático) a banda  $\pi\pi^*$  é observada a 260 nm [Turro, 1991].



**Figura 2.** Representação dos orbitais atômicos no estado fundamental e suas respectivas transições eletrônicas para os processos mais comumente observados em sistemas carbonilados.

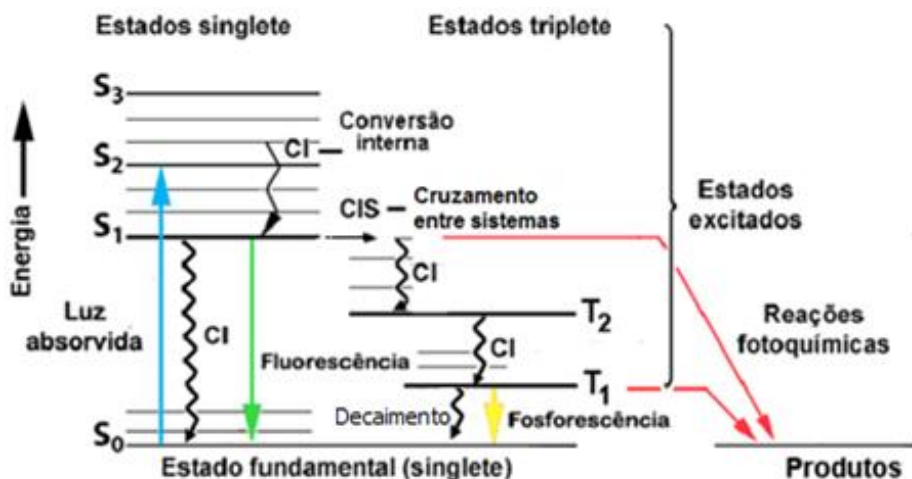
As cetonas aromáticas (conjugadas) possuem normalmente o estado excitado de menor energia com configuração eletrônica triplete, enquanto as cetonas alifáticas (isoladas) possuem o estado excitado de menor energia com configuração singlete. Para as arilcetonas o valor do rendimento quântico para o cruzamento entre sistemas (CES) é aumentado pela conjugação, podendo chegar à unidade ( $\phi_{CES}=1$ ) pois, com a estabilização causada pela presença do estado excitado  $\pi\pi^*$ , há o favorecimento do acoplamento *spin*-órbita. O estado eletronicamente excitado triplete está normalmente associado à reatividade das cetonas aromáticas, podendo apresentar configuração de energia mais baixa  $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ , sendo a energia destas configurações dependente tanto da natureza quanto da posição dos substituintes no grupo arila, e do solvente. [Gilbert, 1991; Kopecky, 1991; Turro, 1991].

A presença de substituintes doadores de elétrons em conjugação com o anel aromático (*orto* ou *para*) estabilizam o estado  $\pi\pi^*$  e desestabilizam o estado  $n\pi^*$ , pois aumentam a densidade de elétrons no oxigênio carbonílico, aumentando a sua densidade de carga negativa, o que acarreta em aumento da polaridade que, como consequência, desestabiliza os elétrons  $n$  devido ao efeito da solvatação (em solventes polares). Um exemplo que nos mostra claramente esse efeito é o da acetofenona, que apresenta para o estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter  $n\pi^*$  energia de  $305 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [Murov, 1993], em solvente apolar. Isso pode ser evidenciado já no espectro de absorção pela mudança da polaridade do solvente, já que solventes polares próticos, por exemplo, estabilizam os elétrons  $n$ , modificando as características do espectro de absorção. Com a introdução de um grupo metoxila na posição *para* tem-se uma diminuição na energia triplete para  $297 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [Murov, 1993], já que nesse caso o estado excitado triplete de energia mais baixa apresenta caráter  $\pi\pi^*$  (para cetonas aromáticas), devido à estabilização do nível de energia  $\pi\pi^*$ , ocasionado pelo efeito doador de elétrons do grupo metoxila. Porém, se esse grupamento for introduzido na posição *meta*, ocorre a estabilização do estado excitado  $n\pi^*$ , devido ao seu efeito indutivo retirador de elétrons [Gilbert, 1991]. A inversão de estados  $n\pi^*/\pi\pi^*$  em cetonas aromáticas também pode ocorrer como uma função da polaridade do solvente, uma vez que solventes polares estabilizam melhor o estado com caráter  $\pi\pi^*$  (efeito batocrômico) e desestabilizam o estado  $n\pi^*$  (efeito hipsocrômico). Isto é de extrema importância no estudo da reatividade de arilcetonas, uma vez que a natureza do seu estado excitado determina a eficiência fotoquímica nas reações do grupo carbonila, como, por exemplo, na reação de abstração de hidrogênio ou de cicloadição a olefinas [Gilbert, 1991]. Isto também está relacionado à solvatação da cetona aromática ainda no estado fundamental pela formação de interações intermoleculares (ligações de hidrogênio e/ou dipolo permanente) com os elétrons  $n$  do oxigênio carbonílico, o que acarreta um aumento da energia de transição eletrônica do tipo  $n\pi^*$ , conforme mencionado acima.

Empregando-se o diagrama de Jablonski (Figura 3) pode-se visualizar, de forma simplificada, os processos resultantes após a absorção de um fóton por uma determinada espécie, tais como conversão interna (CI), fluorescência, cruzamento entre sistemas (CES), fosforescência e formação de produtos. Os estados eletrônicos singlete são representados por  $S_0$  (estado eletrônico fundamental),  $S_1$ ,  $S_2$ , ...  $S_n$  (estados eletrônicos excitados) enquanto os estados eletrônicos excitados triplete são representados por  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_n$ , com níveis vibracionais e rotacionais estando associados a cada estado, fundamental ou excitado eletronicamente. De acordo com o princípio de Franck-Condon, uma transição eletrônica ocorre preferencialmente



sem mudança nas posições dos núcleos atômicos nas moléculas e em seu ambiente. Isso porque, como a absorção de um fóton é muito rápida ( $\cong 10^{-15}$  s) quando comparada a todos os outros processos, (Figura 1) não há deslocamento concomitante dos núcleos dos átomos formadores de uma ligação durante o processo de absorção de luz.



**Figura 3.** Diagrama de Jablonski [modificado de Lakowicz, 2006].

No diagrama de Jablonski (Figura 3) as setas verticais indicam o processo de absorção a partir do nível mais baixo de energia vibracional de  $S_0$ , pois a temperatura ambiente a maioria das moléculas se encontra relaxada vibracionalmente. A absorção de um fóton pode levar uma molécula para um dos níveis vibracionais de  $S_1, S_2, \dots, S_n$ . A transição 0-0 corresponde a uma transição eletrônica a partir do nível vibracional de energia mais baixa do estado  $S_0$  para o nível vibracional de energia mais baixa de  $S_1$ . Moléculas excitadas encontram-se no estado  $S_1$  por certo tempo (de poucas dezenas de picosegundos a poucas centenas de nanosegundos, tempo esse que é dependente do tipo da molécula e do meio), antes de emitir um fóton ou percorrer outros processos de desativação. Após a excitação de uma população de moléculas por um pulso de luz muito curto, a intensidade da luz emitida, decorrente do processo de decaimento radiativo, decresce exponencialmente, com um tempo característico, refletindo o tempo de vida médio das moléculas no estado excitado  $S_1$ .

A partir do estado excitado de energia mais baixa  $S_1$  (regra de Kasha) podem ocorrer eventos fotofísicos como, por exemplo, o retorno da molécula ao estado fundamental através do relaxamento vibracional, que é dependente do número de seus graus de liberdade. Quando isto ocorre, o processo é classificado como não radiativo, ou seja, não há emissão de luz. Devido também aos seus graus de liberdade e particularidades estruturais, é possível que a partir do

estado  $S_1$  haja desativação do estado excitado com emissão de luz, fenômeno conhecido como fluorescência, e que é classificado como um processo radiativo.

Os processos fotoquímicos ocorrem quando há a formação de produtos a partir dos estados excitados. [Kopecky, 1991;Turro, 1991] Variações estruturais e na reatividade química são dependentes principalmente da distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares e, assim, a reatividade das moléculas nos estados eletronicamente excitados, em geral, é consideravelmente diferente daquela no estado fundamental [Rohatgi-Mukheejee 1992].

Os processos fotoquímicos correspondem a transformações químicas sofridas pela molécula no estado excitado, resultando em novas espécies químicas, podendo ocorrer através de diferentes mecanismos. Normalmente, estas transformações químicas incluem o rompimento homo ou heterolítico de ligações químicas da molécula em questão, produzindo com isso intermediários reativos (radicais livres, birradicais, carbenos, carbocátions, carbânions, entre outros), rearranjos estruturais, reações bimoleculares, como substituição ou dimerização, e reações de oxirredução. [Neumann, 2002]

### **1.3. Principais processos fotofísicos e fotoquímicos envolvendo compostos carbonilados**

**1.3.1. Conversão interna:** Transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin*. Este processo é seguido por uma relaxação vibracional (em solução) para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico,  $S_1$  por exemplo, com transferência do excesso de energia vibracional para moléculas vizinhas. Este fenômeno possui tempo característico de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  s.

**1.3.2. Fluorescência:** A emissão de fluorescência é um processo radiativo que ocorre geralmente a partir de  $S_1$  e suas características não são dependentes do comprimento de onda de excitação. A fluorescência acontece em frequência inferior à da radiação incidente, isso porque a transição radiativa só ocorre depois que parte da energia vibracional tenha se dissipado no ambiente, sugerindo que a intensidade de fluorescência depende da capacidade das moléculas do solvente de aceitarem os *quanta* de energia eletrônicas e vibracionais, ou seja, depende da sua natureza. Um solvente com moléculas que têm grande frequência vibracional (como a água por exemplo) pode aceitar um grande *quantum* de energia eletrônica e, deste modo, suprimir a fluorescência [Turro 1991]. Independentemente do comprimento de onda de excitação, e devido à rápida relaxação (ao redor de  $10^{-12}$  s), o espectro de excitação observado

será o mesmo. Logo após o processo de excitação eletrônica, a relaxação vibracional do excesso de energia leva o fluoróforo para o nível vibracional de energia mais baixa para o singlete excitado  $S_1$ . Como resultado, todos os espectros de fluorescência estarão deslocados para comprimentos de onda maiores (menor energia) quando comparados às respectivas bandas de absorção. De maneira aproximada, o espectro de emissão de fluorescência será uma imagem especular do espectro de absorção no estado fundamental, com valor máximo de emissão exibindo valor em comprimento de onda maior que o da banda de absorção. Este deslocamento é conhecido como deslocamento de Stokes, [Kopecky, 1992; Turro, 1991] e corresponde ao intervalo (expresso em número de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência, sendo um parâmetro que indica principalmente a diferença na estrutura entre o estado fundamental  $S_0$  e o primeiro estado excitado  $S_1$  de um determinado composto. Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são similares nos estados fundamental  $S_0$  e excitado  $S_1$ , fazendo com que o espectro de fluorescência frequentemente se apresente como a imagem especular do espectro de absorção (regra do espelho).

**1.3.3 Cruzamento entre sistemas:** (CES) Transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Pode ocorrer através do acoplamento *spin*-órbita, que é um processo que pode ser definido como a interação entre o momento magnético devido ao momento angular  $S$  de *spin* do elétron com o momento magnético  $L$  devido ao momento angular orbital do elétron. A direção do *spin* do elétron que é promovido a um estado excitado  $S_n$  sofre uma inversão (mudança de multiplicidade do estado excitado), passando a um estado  $T_n$ . Fisicamente, trata-se do acoplamento do momento magnético do elétron em função de seu movimento orbital. A força do acoplamento magnético depende da orientação dos momentos, bem como de suas magnitudes. [Turro, 1991]

O cruzamento entre sistemas pode ser rápido o suficiente (entre  $10^{-7}$  e  $10^{-11}$  s) para competir com outros caminhos de desexcitação a partir de  $S_1$ , tais como a emissão de fluorescência e a conversão interna  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Em contraste com a maioria das moléculas aromáticas que não contêm o grupo carbonila, o cruzamento entre sistemas em compostos carbonílicos aromáticos é cineticamente competitivo com outros processos fotofísicos radiativos e não radiativos, sendo predominante em muitos casos [Turro, 1969; Barltrop, 1975]. Os canais não-radiativos para relaxamento podem ser melhorados pelo acoplamento vibrônico dos estados  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$  induzidos pelos modos de

flexão fora do plano [Lim, 1977]. Isso resulta no cruzamento entre sistemas em uma escala de tempo de picosegundos, como foi observado em vários compostos carbonílicos aromáticos [Miyasaka 1991; Miyasaka, 1992; Peters 1993].

**1.3.4 Fosforescência:** A desativação unimolecular não-radiativa a partir do estado triplete  $T_1$  em uma solução (considerando temperatura ambiente) é predominante sobre a desexcitação radiativa, que neste caso é chamada fosforescência. A transição  $T_1 \rightarrow S_0$  tem baixíssima probabilidade de ocorrência por conta da diferença entre as respectivas multiplicidades, por isso é dita como proibida por *spin* e, portanto, a constante de velocidade de decaimento associada a esse processo é extremamente baixa podendo, entretanto, ser observada devido ao acoplamento *spin*-órbita. O espectro de fosforescência é localizado em comprimentos de onda maiores que o espectro de fluorescência porque a energia do nível vibracional mais baixo do estado triplete  $T_1$  é menor que a do estado singlete  $S_1$ . O fenômeno de fosforescência é melhor observado a baixas temperaturas, por conta da diminuição de processos de desativação competitivos, como a transferência de energia eletrônica, vibracional e da possibilidade de colisão com diferentes espécies químicas, incluindo o solvente. [Kopecky, 1992; Turro, 1991] Os processos de supressão podem ser classificados como supressão fotoquímica, onde o supressor transforma a energia de excitação em energia química e um produto é formado (reações fotoquímicas), e a supressão fotofísica, que pode ser subdividida em: a) autossupressão e b) transferência de energia eletrônica [Kopecky, 1992].

**1.3.5 Transferência de Energia: (fotossensibilização)** O processo de transferência de energia deve ser exotérmico, o que está relacionado com sua espontaneidade e, sendo assim, a supressão do estado excitado triplete de carbonilas por transferência de energia ocorre desde que o supressor tenha menor energia triplete quando comparado ao da carbonila. São exemplos de supressores por transferência de energia:  $\beta$ -caroteno; 1,3-cicloexadieno; piperileno; *cis*-estilbeno; *trans*-estilbeno; bifenila; naftaleno; 1-metilnaftaleno, entre outros. Devido à sua baixa energia triplete ( $E_T = 61 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), o naftaleno pode ser utilizado em processos de supressão do estado excitado de compostos carbonílicos aromáticos, como benzofenona [Turro, 1991; Kopecky, 1992], já que o processo é exotérmico. Isto pode ser verificado pelos valores de energia triplete da benzofenona ( $E_T = 69 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), que é o doador de energia, e do naftaleno ( $E_T = 61 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), que é o acceptor ou supressor de energia triplete (Figura 4). Este processo ocorre com constante de velocidade de supressão igual a  $5 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  quando o experimento é realizado em benzeno, e  $1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  quando metanol, acetona, hexano

ou diclorometano são utilizados como solvente. O maior valor observado para estes solventes é justificado devido à menor viscosidade. [Turro, 1991]

As velocidades de reações bimoleculares em solução é influenciada pelos campos gerados pelas moléculas de solvente sobre o soluto. Esta influência recebe o nome de *efeito gaiola* e resulta da solvatação do soluto pelas moléculas de solvente, implicando em considerações importantes que estão relacionadas à difusão das moléculas reagentes, fato esse que permite identificar a dependência das constantes de velocidade de reação com a difusão. O aumento da viscosidade impõe uma maior barreira energética  $E_v$  na superfície de energia potencial para o processo de difusão molecular em solução [Moore, 1981]. Em ambientes com elevada viscosidade, os movimentos lentos do meio restringem os mecanismos reacionais associados aos decaimentos não radiativos de moléculas excitadas que necessitam da formação de um par de encontro para que possam ocorrer. Essa relação da constante de velocidade de reação com a constante de velocidade de difusão pode ser descrita pela relação empírica de Arrhenius (Equação 1). [Moore, 1981].

$$k_{obs} = a_v \cdot k_d \cdot e^{-E_v/RT} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $a_v$  é uma constante característica do meio,  $k_d$  é a constante velocidade de difusão,  $R$  a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin e  $E_v$  é a barreira de energia.

Em um meio com baixa viscosidade,  $a_v$  e  $E_v$  aproximam-se de zero e da unidade, respectivamente, resultando em  $k_{obs} = k_d$ , que pode ser descrita como a constante de velocidade intrínseca da reação em condições de baixa viscosidade controlada por difusão. [Moore, 1981] Ocorrendo uma pequena variação de viscosidade, será observada uma resistência ou facilidade para o encontro entre as moléculas e, posteriormente, a formação dos produtos de reação. Para reações controladas por difusão, as constantes de velocidade dependerão, portanto, da viscosidade do solvente. [Cox, 1994]

A relação entre a viscosidade  $\eta$  e o coeficiente de difusão  $D$  foi originalmente abordada por Einstein 1905 e por Smoluchowski 1906, sendo atribuída uma interpretação inicial em relação aos teoremas de flutuação/dissipação, relacionando o coeficiente de difusão  $D$  com a temperatura  $T$  e a viscosidade  $\eta$  do fluido (Equação 2) [Salinas 2005]

$$D = \frac{RT}{6\pi a\eta N_A}$$

Equação 2

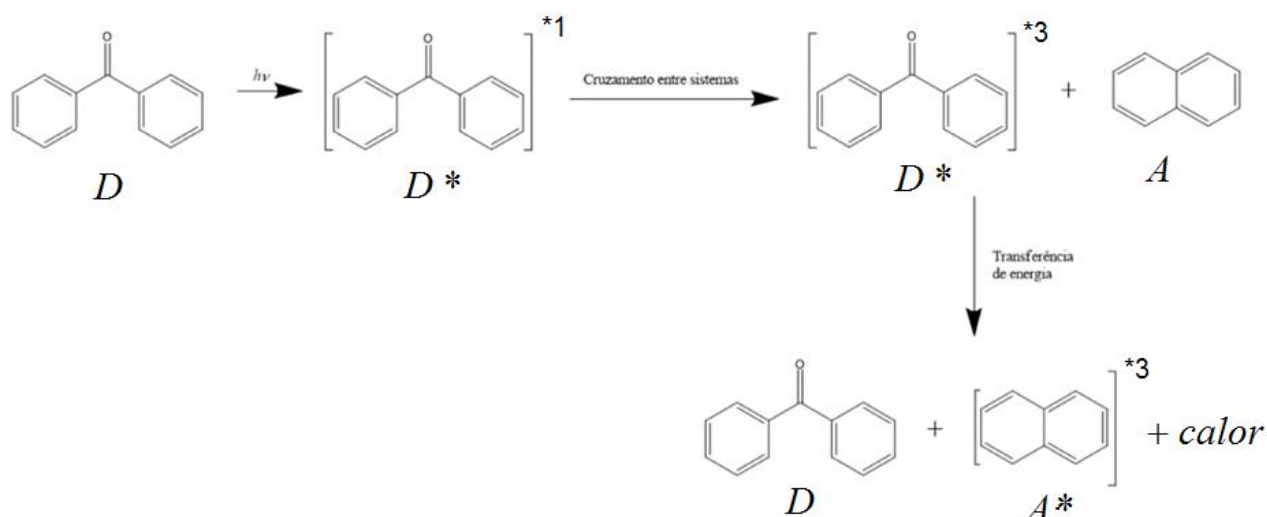
onde  $a$  é uma constante ( $9,9 \times 10^{-8}$  cm) e  $N_A$  o número de Avogadro. Uma relação importante oriunda dos trabalhos de Einstein-Smoluchowski é encontrada para a equação de Einstein-Stokes (Equação 3), a qual demonstra que a difusão é inversamente proporcional à viscosidade do meio:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r}$$

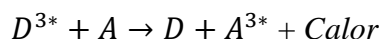
Equação 3

onde  $k_B$  constante Boltzmann e  $r$  é o raio da partícula na temperatura  $T$  [Salinas 2005].

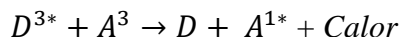
Após a absorção de um fóton por um doador de energia (D), que o leva ao estado excitado, a energia absorvida pode ser transferida para uma outra molécula, de estrutura distinta daquela do doador, o acceptor de energia (A), o que é conhecido como transferência de energia eletrônica (Esquema 1). Para isso, é necessário que a multiplicidade seja mantida e que o processo seja exotérmico (Esquema 2). [Turro, 1991]



**Esquema 1.** Mecanismo proposto para a supressão de benzofenona por naftaleno pelo processo de transferência de energia [Turro; 2008].



ou



**Esquema 2.** Esquema representativo para o processo de supressão por transferência de energia com manutenção da multiplicidade dos estados.

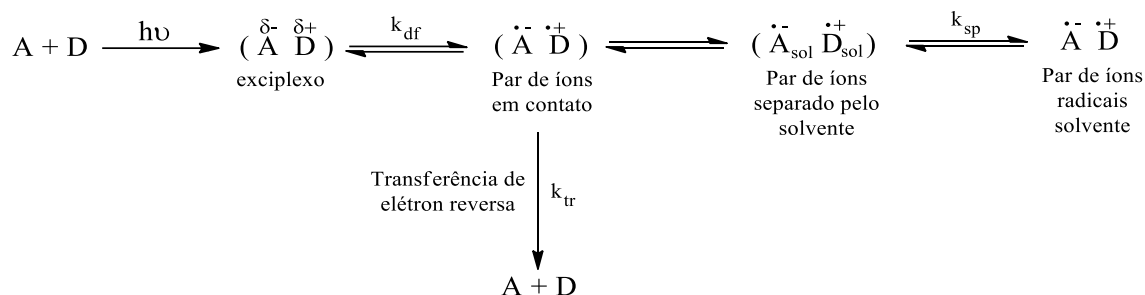
**1.3.5.1 O processo de autossupressão:** envolve a interação de uma molécula no estado excitado ( $D^*$ ) com outra de igual estrutura, porém no estado fundamental ( $D_0$ ), fazendo com que a molécula no estado excitado ( $D^*$ ), através de um mecanismo colisional, libere a sua energia na forma de calor e, assim, provocando o seu retorno ao estado fundamental (Esquema 3). [Turro, 1991].



**Esquema 3.** Esquema básico para a autossupressão. [Turro, 1991]

**1.3.6 O processo de transferência de elétron.** A transferência de elétron a partir de uma espécie doadora ( $D$ ), para uma espécie aceptora ( $A$ ) pode ou não levar à formação de produtos, sendo que tanto a espécie aceptora ( $A$ ) quanto a espécie doadora ( $D$ ) podem ser a espécie que se encontra inicialmente no estado excitado.

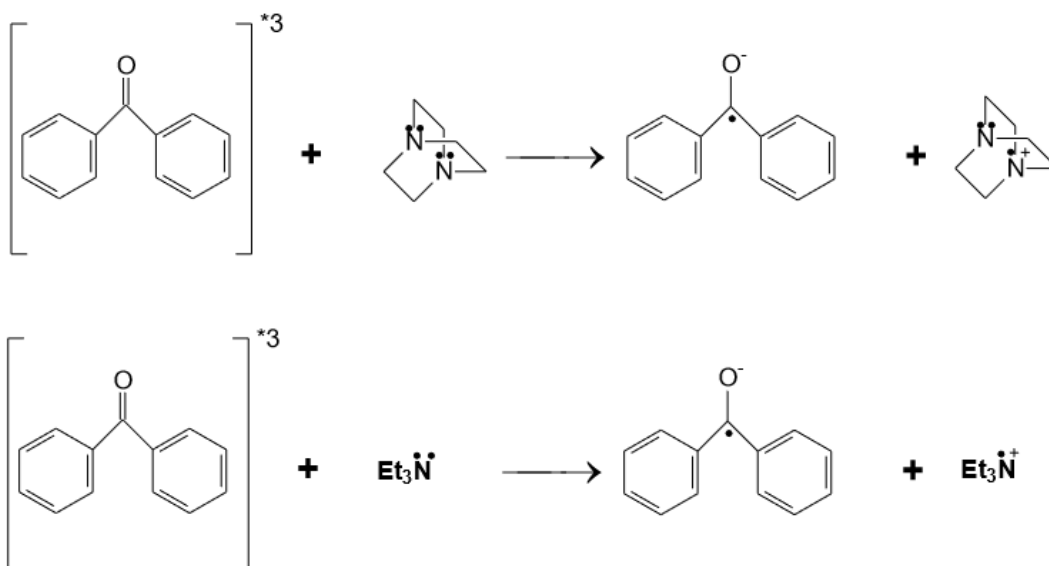
Aminas, que apresentam pares de elétrons não ligantes, podem doar um elétron para uma outra molécula no estado excitado de maneira eficiente [Mattay, 1987], com as propriedades redox podendo mudar de maneira significativa no estado excitado. [Mattay, 1987] A constante de velocidade de supressão medida para reações que ocorrem por transferência de elétron é muito alta, da ordem de  $10^9$  a  $10^{10}$   $L.mol^{-1}.s^{-1}$ . O esquema 4 demonstra de maneira geral as etapas do processo, sendo que um dos fatores que pode impactar na eficiência da transferência de elétron corresponde a um mecanismo de transferência de elétron reversa, que leva os regentes novamente ao estado fundamental ( $k_{tr}$ ), e que compete com a separação do par de íons radicais ( $k_{sp}$ ).



**Esquema 4.** Representação do mecanismo de transferência de elétron entre um doador (D) e um aceptor (A).

A transferência de elétron para uma molécula no estado excitado pode ocorrer de forma eficiente quando se tem a presença de substâncias com baixo potencial de oxidação. Para o estudo de transferência de elétron empregando carbonilas como a espécie aceptor, pode-se utilizar aminas terciárias o que leva à formação do correspondente ânion radical da cetona e do cátion radical da amina. [Inbar 1980; Netto-Ferreira 2011; Chen 2015]

Dois exemplos de aminas terciárias muito utilizadas são o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e a trietilamina e, em ambos os casos, a transferência de um elétron de uma destas substâncias leva à formação de um par de íons radicais (Esquema 5). [Turro, 1991]

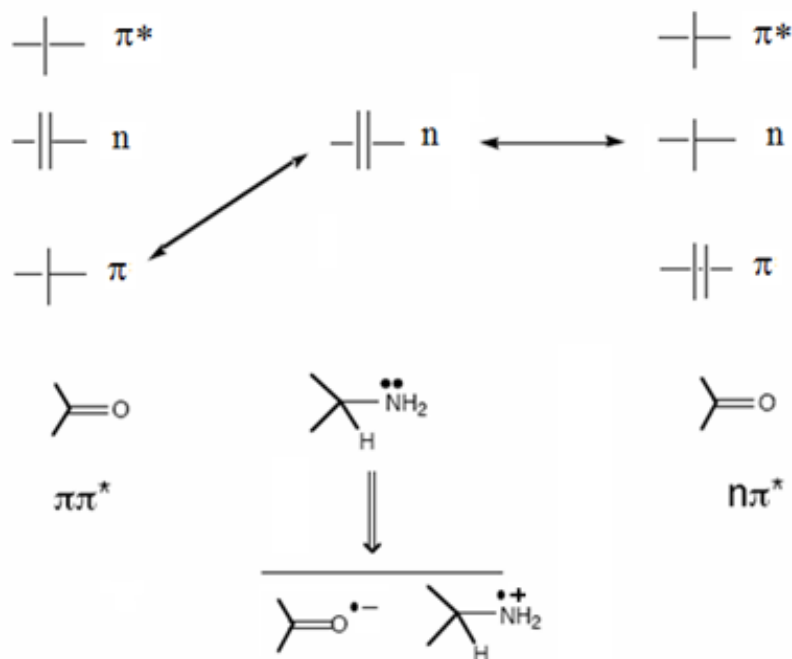


**Esquema 5.** Mecanismo proposto para a transferência de elétron entre benzofenona e DABCO e entre benzofenona e trietilamina, com formação do par de íons radicais. [TURRO, 1991]

Para compostos carbonilados  $n\pi^*$ , a reação de transferência de elétron na presença de uma amina é possível através da interação entre o orbital  $n$  semipreenchido do oxigênio carbonílico

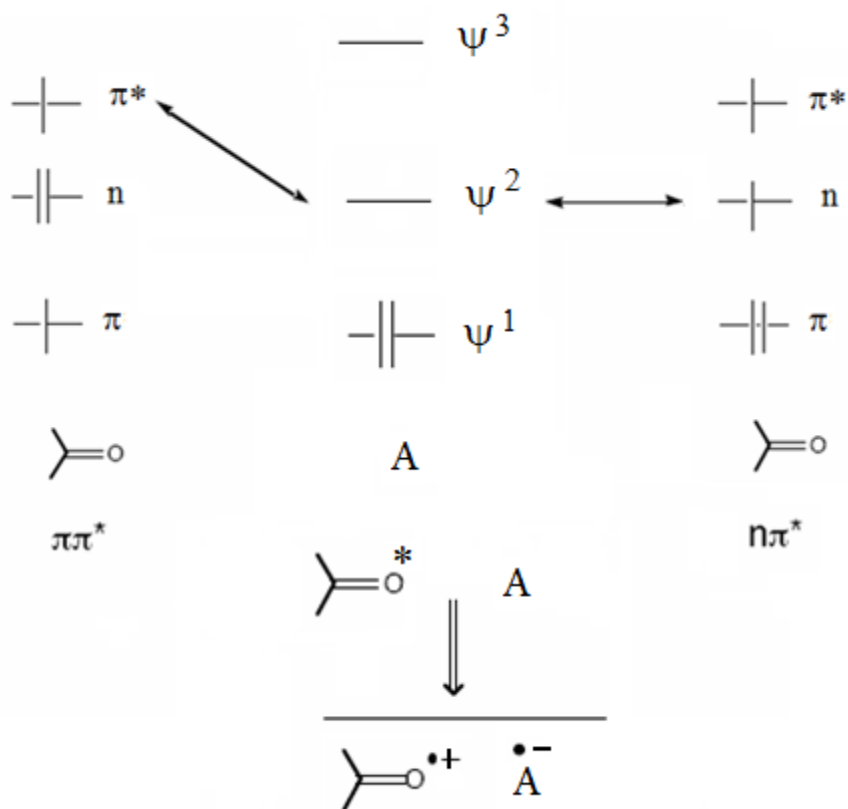


e o orbital  $n$  preenchido do doador de elétron (amina). No caso dos compostos carbonilados  $\pi\pi^*$  a reação de transferência de elétron se dá através da interação de um orbital semipreenchido  $\pi$  e os elétrons  $n$  da espécie doadora. Independentemente da natureza do estado excitado, serão formados os mesmos produtos (Esquema 6). [Turro, 1991]



**Esquema 6.** Representação esquemática do processo de transferência de elétron para um composto carbonílico excitado em presença de uma amina [Turro, 1991].

Na presença de espécies fortementeceptoras de elétron no estado fundamental (alto potencial de oxidação), pode ocorrer a transferência de elétron a partir do doador no estado excitado (Esquema 7), o que é favorecido por efeitos eletrostáticos que levam à ejeção rápida do elétron, formando cátions radicais em fase aquosa ou em sistema micelar, como visto na fotoquímica de derivados de psoraleno. [Wood, 1997; Wood, 2000; Chen, 2001] Diversos estudos têm demonstrado que um cátion radical pode ser gerado via fotoionização do 8-metoxi-mpsoraleno (8-MOP), empregando um laser de 355 nm, em solução aquosa. Nesse caso, o rendimento quântico de formação do cátion radical ( $\Phi=0,015$ ) apresenta uma dependência linear com a variação da energia do laser, indicando que a fotoionização é um processo monofotônico. [Wood, 1997; Wood, 2000; Chen, 2000]



**Esquema 7.** Representação esquemática do processo de transferência de elétron a partir de um composto carbonílico no estado excitado em presença de um aceptor de elétron A no estado fundamental.

Um fator importante a ser considerado no mecanismo de transferência de elétron é que há a formação de cargas efetivas (íons), o que faz com que este processo tenha uma grande dependência com a polaridade do solvente. Sendo assim, a solvatação promovida por solventes polares auxilia na separação do par de íons radicais recém formados, enquanto solventes apolares favorecem o processo de retorno ao estado fundamental ( $k_{tr}$ ). Uma forma de estimar o grau e a direção da transferência de carga em sistemas onde há a produção de íons radicais fotoinduzidos é através da equação de Rehm-Weller, para a qual uma versão simplificada é dada abaixo (Equação 4) [Mattay, 1987a; Mattay, 1987b; Ebersson, 1987; Weller, 1982].

$$\Delta G = E_{1/2}^{OX}(D) - E_{1/2}^{RED}(A) - \Delta E_{exc} + \Delta E_{coul} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:  $E_{1/2}^{OX}(D)$  é o potencial de oxidação do doador;

$E_{1/2}^{RED}(A)$  é o potencial de redução do receptor;

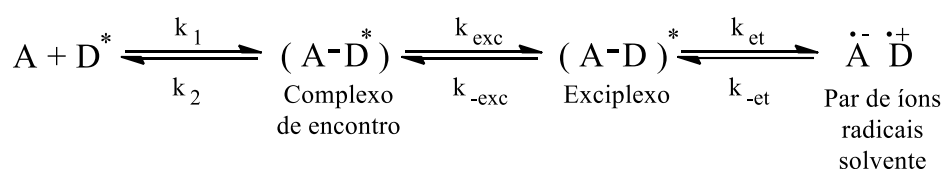
$\Delta E_{exc}$  é a energia de excitação da espécie eletronicamente excitada;

$\Delta E_{coul}$  é o termo da interação coulômbica no solvente utilizado.

Existem duas situações possíveis, dependentes da espontaneidade do processo:

(1) Se  $\Delta G < 0$ , indica que a reação de transferência de elétron é exergônica com constante de velocidade controlada por difusão [Mattay, 1987a; Mattay, 1987b; Weller, 1982]. Haverá a formação de pares de íons radicais, onde o processo é favorecido pelo uso de solventes polares;

(2) Se  $\Delta G > 0$ , quando a transferência de elétron é endergônica, pode-se propor a formação de um exciplexo de maior ou menor polaridade. (Esquema 8). [Mattay, 1987a].

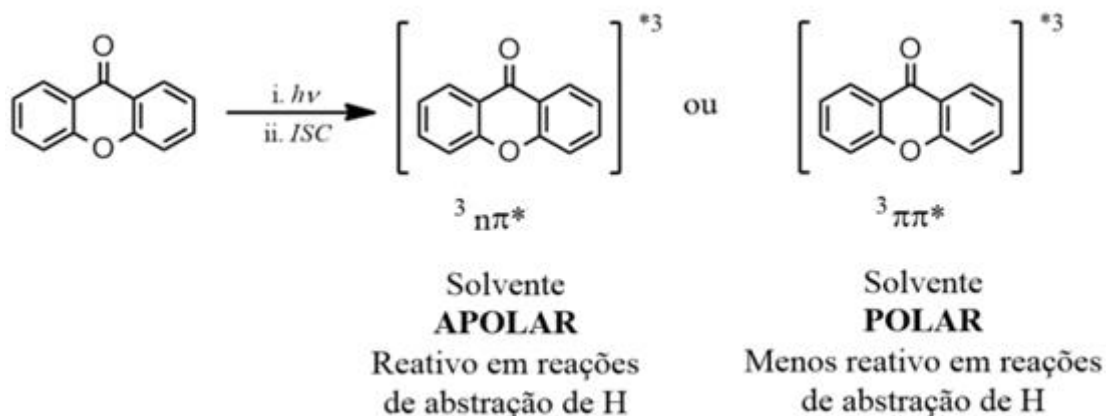


**Esquema 8.** Representação esquemática da formação de um exciplexo em reações de transferência de elétron.

**1.3.7 Abstração de Hidrogênio.** Esse tipo de processo de supressão de estados excitados triplete ocorre na presença de compostos apresentando hidrogênio com ligação química lábil, podendo se dar através de uma reação intermolecular ou intramolecular com uma unidade C-H que se encontra espacialmente próxima ao grupo carbonílico excitado. Outros fatores que auxiliam na eficiência de supressão via transferência de hidrogênio estão ligados à questão conformacional e à energia e configuração do estado excitado ( ${}^3n\pi^*$  ou  ${}^3\pi\pi^*$ ). Por exemplo, o estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter  ${}^3n\pi^*$  abstrai hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que o triplete de cetonas  ${}^3\pi\pi^*$  (por exemplo, fluorenonas e bifenilcetonas) possui uma eficiência baixa [Turro, 1991; Gilbert, 1991].

Os valores para as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio por compostos carbonilados excitados podem variar de acordo com a natureza do solvente, gerando como produto da reação um radical cetila e um radical livre derivado da molécula doadora de hidrogênio que, no caso de álcoois é também um radical cetila. A xantona é um exemplo típico de cetona aromática em que ocorre a abstração de hidrogênio, com a eficiência do processo

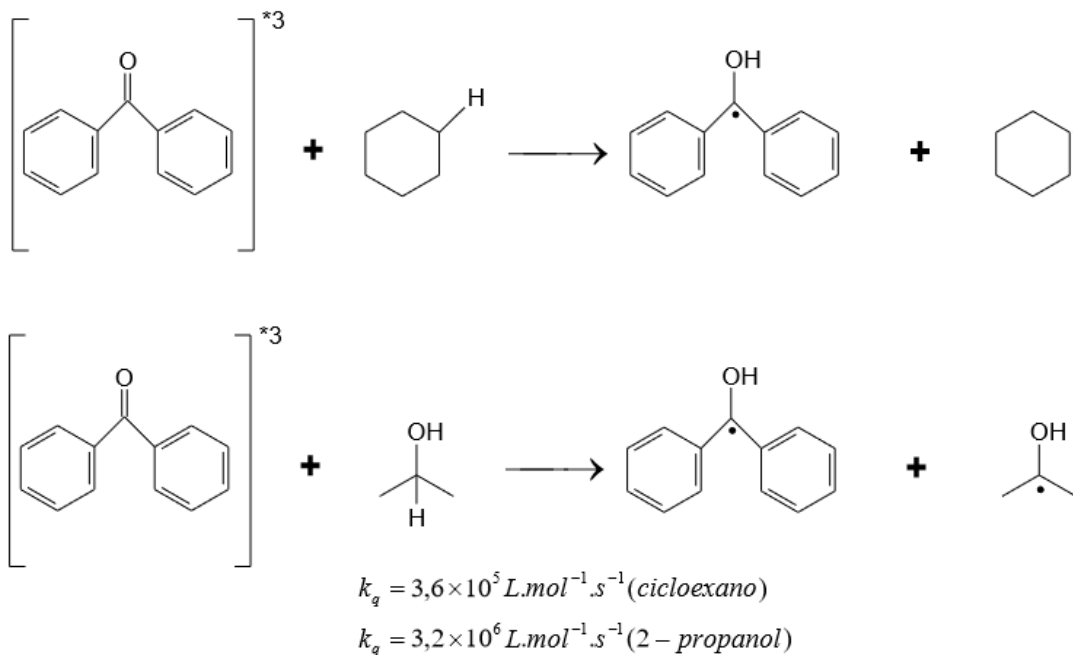
sendo controlada pela inversão de estados, a qual é influenciada pela mudança de solvente (Esquema 9). [Scaiano, 1980]



**Esquema 9.** Influência do solvente no caráter do estado excitado triplete de energia mais baixa. [Scaiano, 1980]

Através do uso da técnica de fotólise por pulso de laser ( $\lambda_{\text{exc}}=337$  nm, pulso de 8 ns, energia de 10 mJ/pulso), a reatividade de xantona foi determinada em diferentes solventes. A irradiação de xantona nessas condições resulta na formação de um transiente observado a 655 nm, em acetonitrila, atribuído ao seu estado excitado triplete, com  $\Phi_{\text{CES}} = 0,97 \pm 0,05$ . O estudo da reação de abstração de hidrogênio em tetracloreto de carbono mostra que o processo é eficiente em concentrações baixas de 2-propanol, com um valor de  $k_{\text{H}} = 1,1 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (caráter  ${}^3n\pi^*$ ). Com o uso de altas concentrações deste doador, com o conseqüente aumento da polaridade do meio (caráter  ${}^3\pi\pi^*$ ), o valor de  $k_{\text{H}}$  apresenta uma diminuição significativa ( $k_{\text{H}} = 2,2 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Este efeito mostra a dependência da natureza do estado excitado com a polaridade do solvente na reatividade do estado triplete da xantona frente a doadores de hidrogênio [Scaiano, 1980]

A utilização de alcanos e álcoois é comum para o estudo de reações que ocorrem por abstração de hidrogênio. Para a benzofenona, por exemplo, a constante de supressão é igual a  $3,6 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  em presença de cicloexano, e de  $3,2 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  em 2-propanol [Turro, 1991], conforme as reações abaixo (Esquema 10):



**Esquema 10.** Fotorredução de benzofenona em presença de cicloexano e 2-propanol [Turro, 1991].

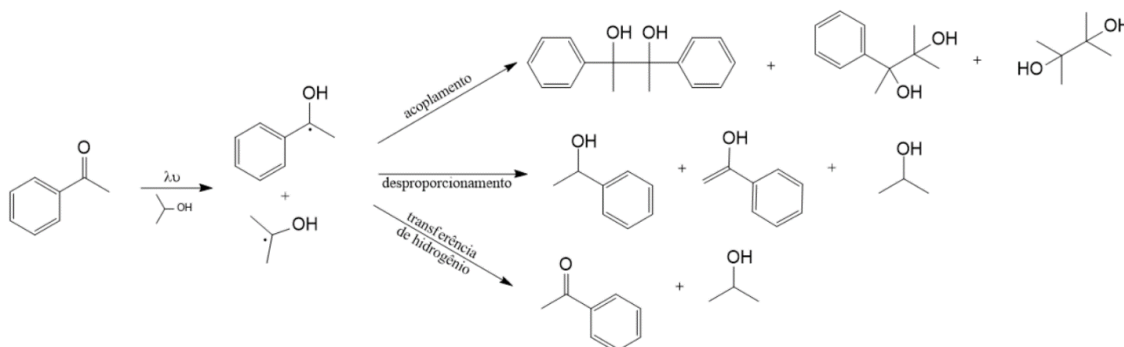
O processo fotoquímico de abstração de hidrogênio resulta na redução da carbonila excitada, formando radicais cetila, simultaneamente à oxidação do doador de hidrogênio. Esses dois transientes podem formar uma ligação covalente pelo acoplamento dos radicais formados, a qual compete com a reação de regeneração da carbonila e do respectivo doador de hidrogênio. [Turro, 1991]

A constante de velocidade de abstração de hidrogênio é dependente do radical formado: quanto maior a sua estabilidade, maior será o seu valor. No caso do 2-propanol, ou para qualquer álcool, o hidrogênio abstraído será aquele que leva à formação do radical cetila correspondente (Esquema 10). [Turro, 1991].

**1.3.7.1 Mecanismos para a reação de abstração de hidrogênio:** Sob o ponto de vista mecanístico, existem três propostas mais aceitas para este processo:

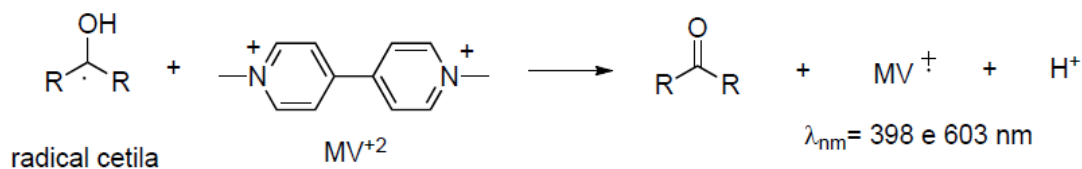
- I. Abstração de hidrogênio pura, do tipo radical alcoila;
- II. Abstração de hidrogênio assistida por transferência de carga;
- III. Abstração de hidrogênio por transferência inicial de elétron.

**1.3.7.1.1. Abstração de hidrogênio pura - tipo radical alcóxila:** Neste processo, a abstração de hidrogênio que resulta na formação de uma ligação O-H ocorre em apenas uma etapa (Esquema 11). O comportamento de uma carbonila no estado excitado tripleto é semelhante ao do radical *terc*-butoxila [Walling, 1965], o que demonstra o seu caráter radicalar. Após a formação deste transiente, a reação se completa através de etapas térmicas posteriores, podendo levar a diferentes produtos dependendo da natureza do substrato (Esquema 11).



**Esquema 11.** Representação esquemática de reação de abstração de hidrogênio de um álcool secundário por carbonilas aromáticas (acetofenona).

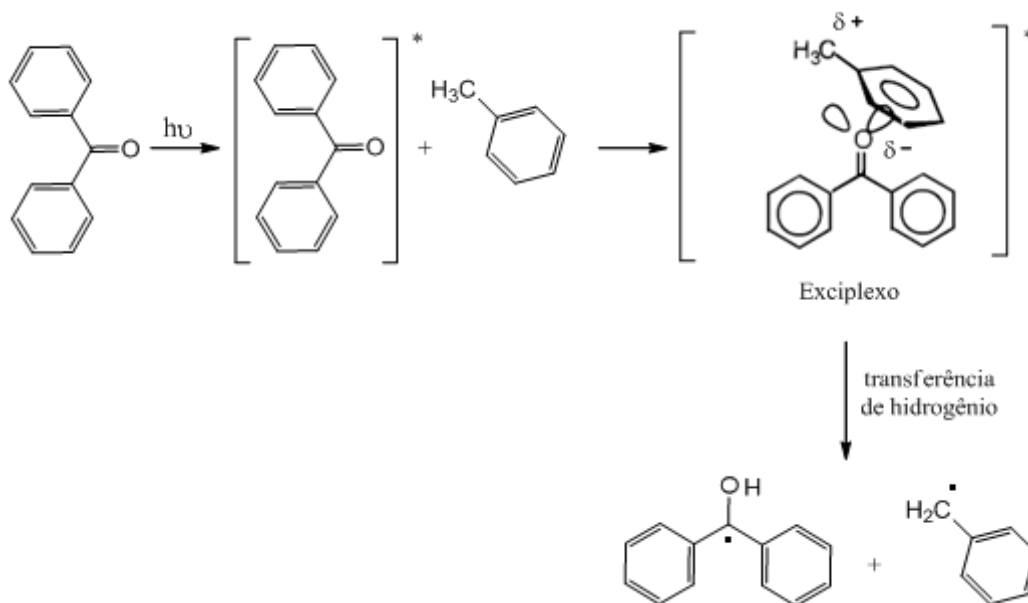
A presença do radical cetila derivado do composto carbonílico pode ser caracterizada experimentalmente através de estudos empregando a técnica de fotólise por pulso de laser (FPL). Radicais cetila são reconhecidamente excelentes doadores de elétron e, na presença de metilviologênio, geram o cátion radical metilviologênio, que apresenta bandas de absorção em 398 nm e 603 nm (esquema 12). Assim, a formação desse cátion radical pode ser facilmente observada por experimentos de FPL para compostos carbonílicos quando em presença de doadores de hidrogênio e de excesso de metil-viologênio. (Esquema 12). [Scaiano, 1982]



**Esquema 12.** Processo de formação do cátion radical do metilviologênio por transferência de elétron de um radical cetila.

**1.3.7.1.2. Abstração de hidrogênio assistida por transferência de carga:** Um bom exemplo para este tipo de mecanismo são as reações envolvendo carbonilas aromáticas alquilbenzenos,

nos quais o processo de transferência de hidrogênio é mediado pela formação de um complexo de transferência de carga. Inicialmente, ocorre a formação de um exciplexo, devido à interação entre o orbital  $n$  da cetona excitada, deficiente em elétron, e o orbital molecular  $\pi$  do alquilbenzeno. Isto leva a um aumento na eficiência do processo de transferência de hidrogênio, o qual está diretamente relacionado ao potencial de oxirredução do areno (Esquema 13). [Wagner, 1986; Coenjarts, 2000].



**Esquema 13.** Representação esquemática da reação de transferência de hidrogênio via formação de um complexo com transferência de carga pouco pronunciada. [Coenjarts, 2000]

Cetonas com estado excitado de característica  $\pi\pi^*$  reagem preferencialmente via o estado excitado de maior energia de caráter  $n\pi^*$ , populado termicamente a partir do estado excitado de menor energia, desde que a diferença de energia entre os estados  $\pi\pi^*$  e  $n\pi^*$  seja de até 20,92  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [Wagner, 1973; Wagner, 1991].

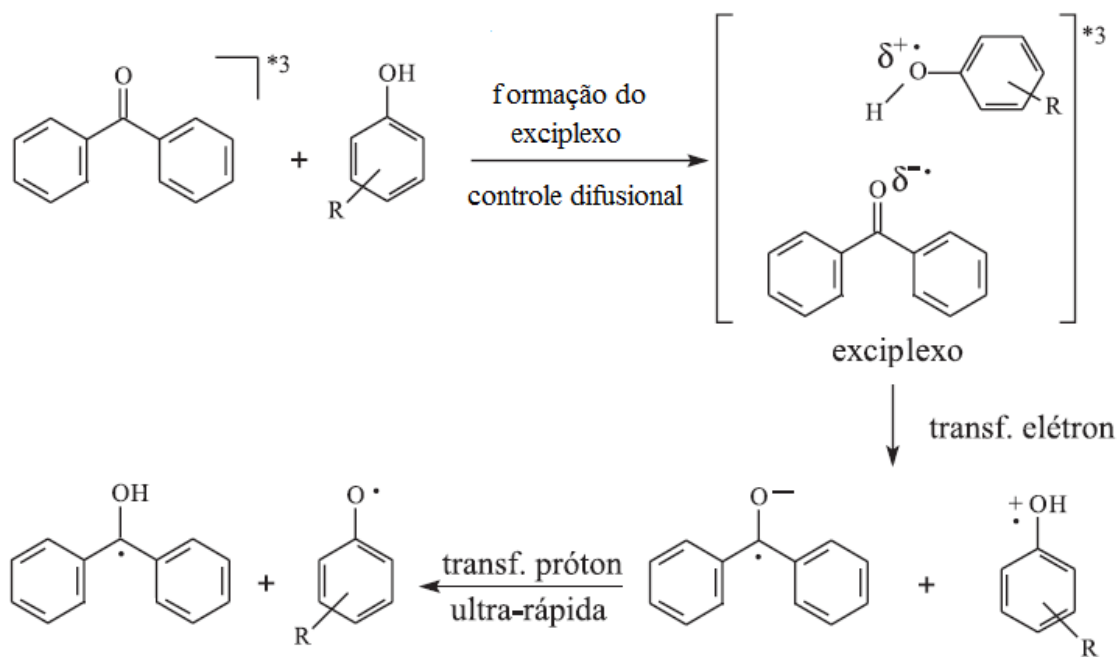
**1.3.7.1.3. Abstração de hidrogênio iniciada por transferência de elétron:** Cetonas aromáticas abstraem hidrogênio de fenóis com constantes de velocidade maiores do que aquelas observadas para processos análogos usando toluenos, devido ao menor potencial de oxidação e da menor energia da ligação O-H do fenol, quando comparada à ligação C-H em arenos [Das, 1981]. A abstração de hidrogênio fenólico em benzofenona, por exemplo, ocorre com constante de velocidade duas a três ordens de grandeza mais rápidas do que para hidrogênio benzílico em toluenos, sendo mais eficiente em solventes apolares do que em solventes polares.

Quando aminas são utilizadas como doadores de hidrogênio em reações de abstração de hidrogênio, nota-se um aumento na constante de velocidade de reação. Nesse caso, a constante de velocidade é tão alta que pode se aproximar, ou até mesmo apresentar, controle difusional. [Kavarnos, 1986; Aspari, 1996; Cohen, 1973; Griller, 1981; Inbar, 1981; Haselbach, 1991; Miyasaka, 1991; Miyasaka, 1992; Peters, 1993; Von Raumer, 1997]

A interação entre cetonas triplete ( $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ ) com fenóis leva a uma supressão rápida, sendo indiferente à configuração do estado excitado ( $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ ). Os transientes formados, radicais cetila (derivado da cetona) e fenoxila, podem ser identificados a partir dos seus espectros de absorção quando se emprega a técnica de fotólise por pulso de laser [Scaiano, 1991; Das, 1981]. Esses transientes também podem ser observados quando as aminas são empregadas como doadores de hidrogênio, onde a velocidade depende do processo de transferência de elétron envolvido. [Wagner, 1991; Aspari, 1996]

As reações de abstração de hidrogênio fenólico por cetonas aromáticas no estado excitado triplete ocorrem segundo duas etapas possíveis. Na primeira, ocorre uma transferência de elétron, tanto em cetonas  $^3n\pi^*$  como em cetonas  $^3\pi\pi^*$ , processo onde o elétron está quase praticamente transferido, através um estado de transição que leva à formação do complexo triplete. Na segunda etapa, um mecanismo de transferência acoplada elétron/próton envolvendo a formação de um exciplexo é estabilizado através da formação de uma ligação de hidrogênio. O processo tem como um limitante a natureza do estado excitado ( $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ ), que se diferencia em termos de reatividade pelos potenciais de redução das cetonas. Aquelas que possuem estado excitado triplete com caráter  $^3\pi\pi^*$  são mais dificilmente reduzidas do que as que apresentam caráter  $^3n\pi^*$ , pois possuem um maior potencial de redução (Esquema 14). [Lathioor, 2006]



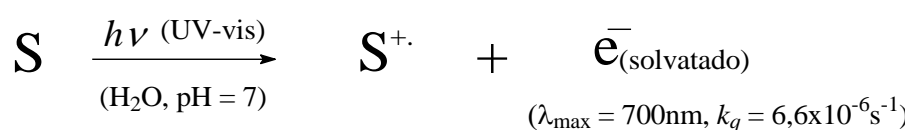


**Esquema 14.** Representação esquemática para o processo de transferência de elétron de fenóis para um composto carbonílico excitado, seguido por uma transferência de próton.

A mudança da característica do solvente também pode alterar de forma significativa a constante de velocidade de processos de supressão do estado excitado tripleto por abstração de hidrogênio. O uso de solventes hidroxílicos diminui considerável a constante de velocidade de reação de abstração de hidrogênio devido à formação de ligações hidrogênio entre o solvente e as espécies em solução, neste caso fenol e carbonila, além de outros processos de transferência de hidrogênio do próprio solvente. [Leigh, 1996; Chan, 2005].

Desta forma, o processo que envolve o mecanismo de transferência de elétron seguida da transferência de próton é preferencial para a abstração de hidrogênio por cetonas  $^3\pi\pi^*$ , com a transferência de elétron sendo a determinante na velocidade de reação no excíplexo cetona-fenol, [Miranda, 2000; Figueiredo, 1993; Biczok, 1997; Leigh, 1996; Lucas, 2010, 2102; Bertoti, 2013]. Isso leva, como indicado acima, à formação do par de radicais cetila/fenoxila como produto primário (transientes). Processo semelhante é observado na reação envolvendo indol como doador de hidrogênio, onde os produtos formados (transientes) são os radicais cetila e indolila [Pérez-Prieto, 2003; Pérez-Prieto, 2004]

**1.3.8. A reação de fotoionização e a formação de cátions radicais:** O processo de fotoionização ocorre quando a radiação eletromagnética é absorvida pela molécula (S) e um elétron é ejetado, levando a formação de um cátion radical (S<sup>+</sup>) e um elétron solvatado (e<sup>-</sup> solvatado) (Esquema 15). A reação de fotoionização pode ocorrer sob diversas intensidades de energia, sendo que a irradiação em comprimento de onda correspondente à região do ultravioleta do espectro eletromagnético é a que leva a processos de ejeção de elétron dos orbitais mais externos da molécula, como proposto pela primeira vez por Hertz [Hertz, 1887], e mais tarde por Einstein, em estudos teóricos sobre o assunto. [Einstein, 1905]

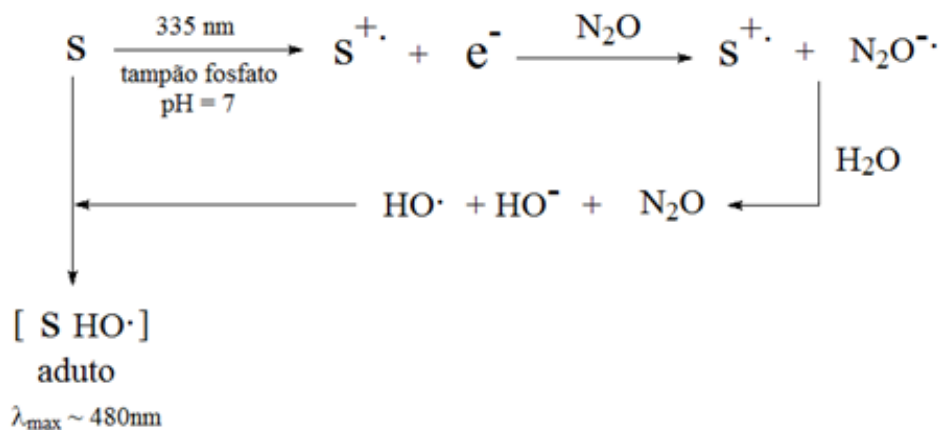


**Esquema 15.** Representação esquemática da formação de um cátion radical por irradiação direta. [Wood, 1998]

A probabilidade de ocorrência do processo de fotoionização está relacionada tanto à energia do fóton quanto à estrutura do substrato excitado. Com o desenvolvimento de lasers pulsados de alta potência e, portanto, a possibilidade de criar feixes de luz extremamente intensos, houve um aumento nos estudos sobre fotoionização e suas implicações em termos de reatividade. Em geral, os cátions radicais derivados de compostos carbonílicos se apresentam como transientes com tempos de vida relativamente curtos, sendo, entretanto, possível a visualização de sua banda de absorção em solvente polar e com uso de laser em alta potência. A observação espectroscópica do cátion radical está correlacionada à observação da sua banda de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) e ao seu tempo de vida correspondente, o que depende tanto das características químicas do composto orgânico sendo excitado, quanto do meio, sendo que água e micelas são os solventes de escolha para a formação desses transientes. No entanto, determinados critérios devem ser tomados para essa caracterização, sendo um deles a remoção do elétron solvatado em água ( $e_{aq}^-$ ) pela prévia saturação da solução com N<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>, excelentes sequestradores de elétron solvatado, o qual apresenta em meio aquoso uma banda de absorção em  $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$  e decai com constante de velocidade da ordem de microssegundos, dependendo do meio. [Wood, 1997]

Um indicativo indireto da formação de cátions radicais como produto da excitação fotoquímica é a formação de um aduto substrato/radical hidroxila gerado via decaimento da espécie N<sub>2</sub>O<sup>·</sup>

em água [Mvula, 2001] e que pode ser observado como um sinal residual nos estudos de fotólise por pulso de laser (esquema 16). [Wood, 1997]



**Esquema 16.** formação de um aduto substrato/radical hidroxila gerado via decaimento das espécies  $\text{N}_2\text{O}^{\cdot-}$  em água.

As técnicas resolvidas no tempo, como a fotólise por pulso de laser, são muito úteis como ferramenta em estudos que envolvem a detecção e caracterização de cátions radicais, sendo de grande auxílio na elucidação de mecanismos de reação, tais como rearranjos fotoinduzidos [Arnold, 1998; Arnold, 1996; Weng, 1996; Kim, 1993; Schepp, 1997], processos de adição nucleofílica em alcenos [Mirafzal, 1992], fotooxidação de derivados de ácidos nucleicos utilizados como modelos de DNA [Wagner, 1990] e estudos dos efeitos prejudiciais das radiações UV/UV distante e da radiação ionizante sobre o DNA. [Sonntag, 2001]

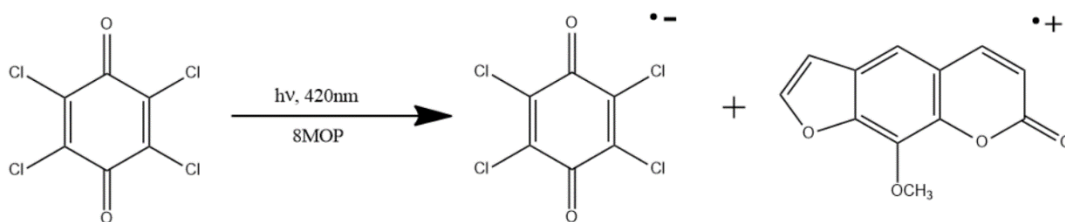
Os cátions radicais são conhecidos por sofrer reações de adição em presença de nucleófilos, transferência de elétron, clivagem da ligação carbono-carbono e desprotonação. [Maslak, 1988; Masnovi, 1989; Dinnocenzo, 1989; Dinnocenzo, 1990; Anne, 1991; Dinnocenzo, 1991; Sankaraman, 1991].

A reatividade de cátions radicais pode ser estudada através da obtenção das constantes de velocidade de supressão com a utilização de supressores nucleofílicos. Com o uso de nucleófilos, também é possível obter constantes de velocidade de supressão através de técnicas eletroquímicas [Parker, 1987; Yasuda, 1988; Reitstoen, 1989; Steenken, 1990; Niiranen, 1991; Tramp, 1989].

A eficiência das reações fotoinduzidas de transferência de elétron depende da capacidade de formação do respectivo cátion radical e, por consequência, do elétron solvatado, [Todd, 1993] sendo dependente também da polaridade do solvente utilizado. O uso de solventes com alta polaridade estabiliza os transientes gerados, prolongando seus tempos de vida, permitindo, assim, a sua detecção [Dinnocenzo, 1991].

Supressores nucleofílicos aniônicos são muito utilizados para caracterizar cátions radicais. As constantes de velocidade de supressão associadas à interação destes supressores com cátions radicais de compostos carbonílicos como xantonas e psoralenos mostram que o processo é geralmente controlado por difusão [Johnston, 1996; Lew, 1997].

Um método alternativo para a formação fotoquímica de cátions radicais emprega espécies químicas aceptoras de elétron, como o cloranil (tetracloro-1,4-benzoquinona). Nesse caso, é necessário que a banda de absorção do cátion radical a ser formado não se apresente na mesma região da banda de absorção do ânion radical do cloranil ( $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ ). A geração de cátions radicais por esse processo se dá pela irradiação do cloranil a 420 nm, com a formação do seu estado excitado tripleto, o qual reage com o substrato de interesse por um processo de transferência de elétron (Esquema 17). Quando psoralenos, como o 8-metoxi-psoraleno (8-MOP), foram empregados como supressores do tripleto de cloranil, foi observada uma constante de velocidade de supressão de  $1,4 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . [Wood, 1997] O espectro obtido após a supressão completa do tripleto mostra claramente a formação do ânion radical do cloranil ( $\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$ ), além de uma nova banda, atribuída ao cátion radical do 8-MOP com  $\lambda_{\text{máx}} = 650 \text{ nm}$ . [Wood, 1997; Arnold e McManus, 1998; Arnold, 1996; Weng, 1996; Kim, 1993; Schepp, 1997].



**Esquema 17.** Formação do ânion radical do cloranil e do cátion radical de 8-MOP.

**1.3.9. Geração de Oxigênio Singlete (fotossensibilização):** Um dos experimentos mais importantes para a caracterização do estado excitado tripleto é o processo de supressão com

geração de oxigênio singlete. Os primeiros estudos demonstrando as evidências para a formação do estado excitado do oxigênio, ou seja, o oxigênio singlete, datam de 1924, e foram tratados com mais efetividade em 1963, quando Khan e Kasha estudaram a luminescência produzida pela reação do hipoclorito de sódio com peróxido de hidrogênio [Wefers, 1987]. No processo de produção de oxigênio singlete por fotossensibilização, há a ação combinada da luz (radiação UV-visível para compostos carbonílicos, como a xantona) e do fotossensibilizador, em presença de oxigênio molecular, que se apresenta em seu estado fundamental triplete com configuração  $^3\Sigma_g^-$  (tabela 1) [Machado, 2000].

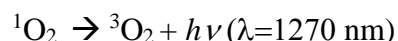
O oxigênio eletronicamente excitado pode apresentar dois estados distintos, o  $^1\Delta_g$  e o  $^1\Sigma_g^+$ , tendo o primeiro uma energia de 92,4 KJ/mol acima do estado fundamental e vida média de cerca de 2 a 4  $\mu$ s, em H<sub>2</sub>O, e o segundo uma energia de 159,6 KJ/mol acima do estado fundamental e vida média muito menor, decaindo rapidamente para o estado  $^1\Delta_g$  (tabela 1). Assim, a única forma de oxigênio singlete que apresenta interesse em sistemas biológicos é a forma  $^1\Delta_g$ , comumente denotada  $^1O_2$ .

**Tabela 1** – Espécies de oxigênio em seu estado fundamental triplete ( $^3\Sigma_g^-$ ) e em seus estados excitados singlete ( $^1\Delta_g$  e  $^1\Sigma_g^+$ ), orbitais moleculares antiligantes e energias relativas ao estado fundamental.

Espécie	Orbital molecular antiligante	Energia (kJ/mol)
$^3\Sigma_g^-$	( $\uparrow$ ) $\pi_x$ ( $\uparrow$ ) $\pi_y$	0
$^1\Delta_g$	( $\uparrow\downarrow$ ) $\pi_x$ ( ) $\pi_y$ ou ( ) $\pi_x$ ( $\uparrow\downarrow$ ) $\pi_y$	92,4
$^1\Sigma_g^+$	( $\uparrow$ ) $\pi_x$ ( $\downarrow$ ) $\pi_y$	159,6

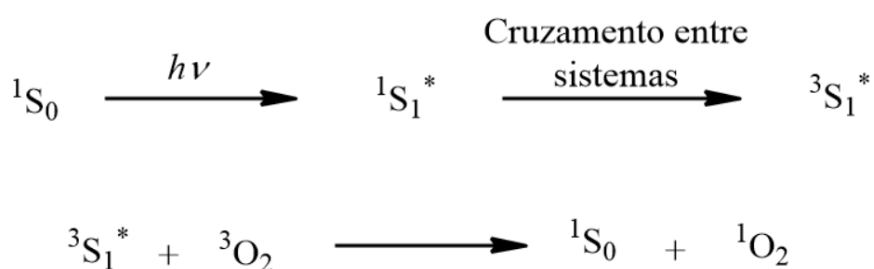
Fonte: Machado, A. E. H., *Quím. Nova*, 23(2), 2000, 237

O decaimento do  $^1O_2$ , uma molécula no estado eletrônico excitado singlete, para o estado fundamental triplete pode ser acompanhado de emissão de luz (fosforescência), e é devido ao processo de cruzamento entre sistemas entre esses dois estados. Essa luminescência, ou seja, a fração de moléculas de  $^1O_2$  que emitem luz, é extremamente fraca [Foote e Clennan, 1995] e ocorre na região de 1270 nm, conforme processo ilustrado no esquema 18.



**Esquema 18.** Processo de desativação do oxigênio singlete, com emissão de luz.

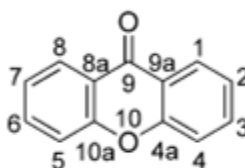
A geração de oxigênio singlete ocorre através da transferência de energia do estado excitado triplete do fotossensibilizador à molécula de oxigênio em seu estado fundamental, também triplete (Esquema 19). Este mecanismo (chamado de mecanismo Tipo II) só é possível quando o fotossensibilizador empregado apresenta rendimento quântico de cruzamento entre sistemas com considerável eficiência, tenha tempo de vida triplete da ordem de microssegundos e que exista a presença de oxigênio. [De Rosa, 2002]



**Esquema 19.** Esquema para reações do Tipo II (transferência de energia).

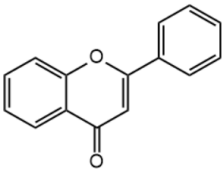
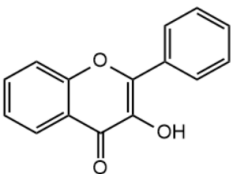
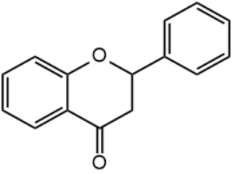
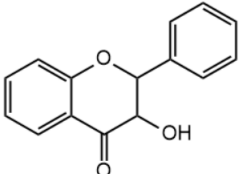
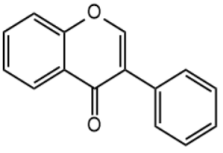
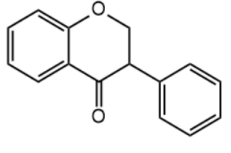
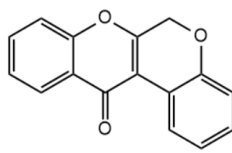
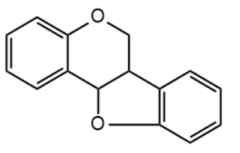
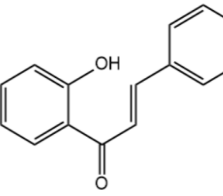
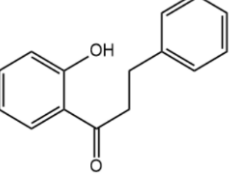
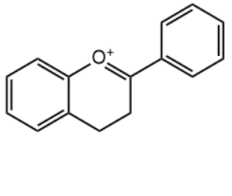
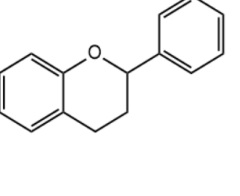
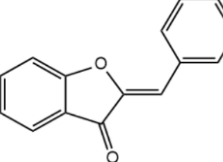
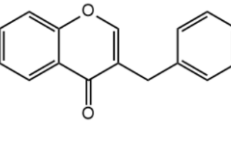
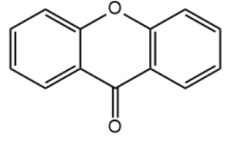
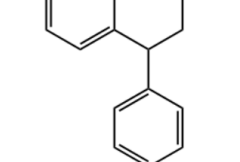
## 2. Xantonas

As xantonas, do grego "xanthos" para "amarelo", são uma classe de compostos heterocíclicos que contêm uma fração *orto*-pirânica condensada com dois anéis de benzeno descritas pela IUPAC como 9H-xanten-9-ona (Xantona - XT), mostrada na figura 4. [Masters, 2012]



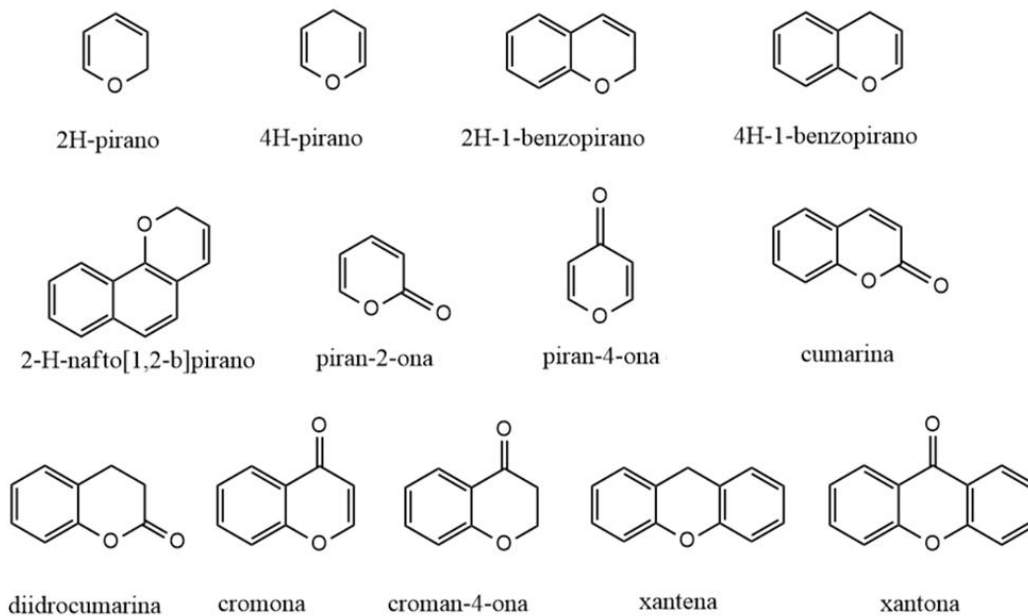
**Figura 4.** Estrutura da 9H-xanten-9-ona (XT).

As xantonas também podem ser classificadas como um flavonóide e se destacam dos demais compostos desta classe por apresentar uma estrutura totalmente planar. [Wang, 2013]

<p><b>Flavona</b></p> 	<p><b>Flavonol</b></p> 	<p><b>Flavanona</b></p> 	<p><b>Flavanonol</b></p> 
<p><b>Isoflavona</b></p> 	<p><b>Isoflavanona</b></p> 	<p><b>Rotenoide</b></p> 	<p><b>Pterocarpina</b></p> 
<p><b>Chalcona</b></p> 	<p><b>Diidrochalcona</b></p> 	<p><b>Antocianidina</b></p> 	<p><b>Flavana</b></p> 
<p><b>Aurona</b></p> 	<p><b>Homoisoflavona</b></p> 	<p><b>Xantona</b></p> 	<p><b>Neoflavonóide</b></p> 

**Figura 5.** Estrutura química para diferentes tipos de flavonóides.

Do ponto de vista do sistema pirânico, as xantonas ainda podem ser englobadas em um vasto conjunto de compostos encontrados amplamente em produtos naturais, tais como cumarinas, benzopiranos, açúcares, etc. (Figura 6), sendo a porção heterocíclica classificada como blocos de construção predominantes para compostos biologicamente ativos [Kumar, 1983].

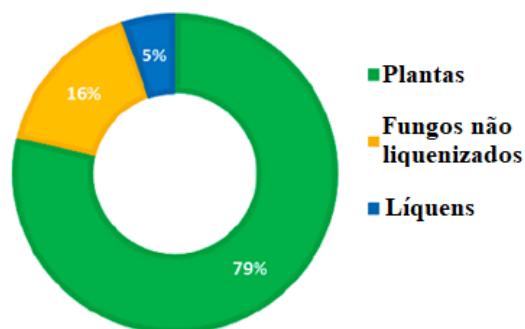


**Figura 6.** A classificação dos compostos heterocíclicos contendo anel pirano depende da presença da estrutura base de pirano 2H ou 4H. Assim, o derivado benzo de 2H-pirano é denominado 2H-1-benzopirano (geralmente 2H-cromeno) e o análogo benzo de 4H-pirano é chamado de 4H-1-benzopirano (geralmente 4H-cromeno) [Kumar, 1983].

Na natureza, as xantonas são encontradas como metabólitos secundários em plantas da família das *Clusiaceae*, *Gentianaceae*, *Moraceae* e *Polygalaceae* e em muitas espécies de fungos [Brase, 2009], líquens e bactérias [Masters, 2012], sendo ainda isolados de combustíveis fósseis, o que sugere uma estabilidade considerável da estrutura básica da xantona. [Masters, 2012]. Em uma revisão recente, pode ser observada a porcentagem de derivados de xantona segundo a sua fonte natural (Figura 7) [Pogam, 2016].

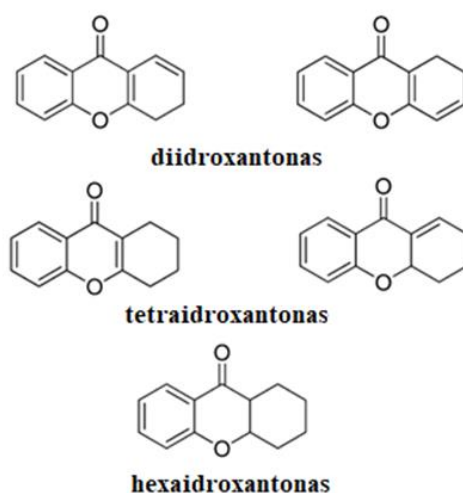


### ORIGENS DE XANTONAS NATURAIS



**Figura 7.** Distribuição da origem para 1940 xantonas naturais [Dictionary of Natural Products, January 15, 2016].

A família das xantonas pode ser dividida nas seguintes categorias, com base nas suas características estruturais: monômeros, dímeros e heterodímeros de xantona e ainda em três subclasses com base no nível de oxidação de um dos anéis aromáticos xantônicos: diidro, tetraidro e hexaidro-xantona (Figura 8) [Masters, 2012].



**Figura 8.** Representação das estruturas químicas dos derivados: diidro, tetraidro e hexaidro-xantona [Masters, 2012].

Alguns dos compostos à base de xantona são encontrados em aplicações como corantes, em terapia fotodinâmica e em tecnologias de laser. Como compostos biologicamente ativos, as xantonas apresentam uma ampla gama de atividades biológicas como: anticâncer, antimalárico, antimicrobiano, anti-HIV, anticonvulsivante, anti-colinesterase, antioxidante, anti-inflamatório e como inibidores de várias enzimas: glicosidase, topoisomerase, proteína quinase, aromatase,

entre outras, com a atividade variando conforme a estrutura química e a posição dos substituintes no anel aromático [Ahmad, 2016].

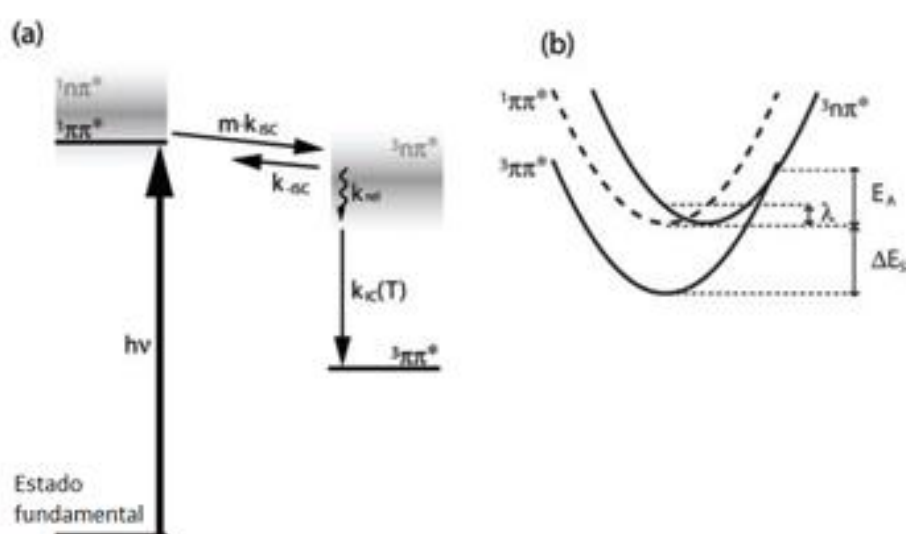
O uso de derivados de xantona na medicina popular remonta a milhares de anos, com plantas da espécie *Swertia*, ricas em compostos xantônicos, bem como diferentes flavonóides, sendo empregadas como fitoterápicos, especialmente em países asiáticos. [Li, 2017] Durante séculos, na prática tradicional da medicina indiana e chinesa, plantas contendo mangiferina (uma xantona glicosilada), obtida principalmente da *mangifera indica*, têm sido empregadas tanto como um componente importante no tratamento de doenças quanto relacionadas a diversos benefícios à saúde [Ehianeta, 2016]. Sabe-se de há algum tempo que a biossíntese do núcleo de xantona monomérico procede de forma diferente em fungos [Li, 2017] e plantas superiores [Ehianeta, 2016].

Os estudos fotoquímicos de xantonas são fortemente influenciados pela rigidez da sua estrutura, pois qualquer medida cinética realizada experimentalmente que apresenta dependência com a polaridade do solvente pode ser atribuída inicialmente a processos fotofísicos, e não a mudanças significativas na estrutura do seu estado excitado [Vachev, 1996] ou a processos fotoquímicos, como reações de isomerização. [Waldeck, 1991] Além disso, moléculas planas e rígidas têm maiores constantes de velocidade de cruzamento entre sistemas do que as suas análogas não planas. [Nijegorodov, 1994]

Em muitos casos, compostos carbonilados aromáticos fluorescem em solventes polares e não exibem fluorescência em solventes apolares, indicando que o estado excitado fluorescente singlete tem caráter  $^1\pi\pi^*$  em solventes polares, enquanto em solventes apolares o estado excitado singlete de energia mais baixa tem caráter  $^1n\pi^*$ . [Barltrop, 1975]

Sabe-se que a xantona fotoexcitada apresenta constante de velocidade de cruzamento entre sistemas ( $k_{CES}$ ) muito alta, no domínio do tempo de 1 ps. Consequentemente, o seu rendimento quântico de fluorescência na maioria dos solventes é muito baixo (aproximadamente  $10^{-4}$ ). Surpreendentemente, o rendimento quântico de fluorescência em água é 100 vezes maior que em acetonitrila, mesmo que o cruzamento entre sistemas ( $k_{CES}$ ) ainda seja rápido (aproximadamente 1 ps), [Scaiano, 1980] Estudos de fluorescência realizados tanto no estado estacionário quanto resolvidos no tempo apontam para um mecanismo de fluorescência retardada, onde o estado tripleto  $^3n\pi^*$ , acessado inicialmente por CES, é quase isoenergético com o estado  $^1\pi\pi^*$  fotoexcitado. A fluorescência atrasada da xantona em água decai com uma

constante de tempo de 700 ps, aparentemente por conversão interna (CI) entre o estado tripleto  $^3n\pi^*$  e o  $^3\pi\pi^*$ . [Heinz, 2006]. A forte ligação de hidrogênio da xantona em água leva a mudanças espectrais, ocorrendo também uma inversão nos níveis de energia do singlete. O estado singlete  $^1\pi\pi^*$  apresenta um deslocamento para o vermelho, enquanto que o estado singlete  $^1n\pi^*$  apresenta um deslocamento para o azul. [Heinz, 2006] Uma proposta para a ocorrência de um mecanismo de fluorescência retardada leva em consideração a presença de uma pequena barreira de ativação para o processo de conversão interna de  $^3n\pi^*$  para  $^3\pi\pi^*$ , em água, como mostrado no esquema 20. [Heinz, 2006]



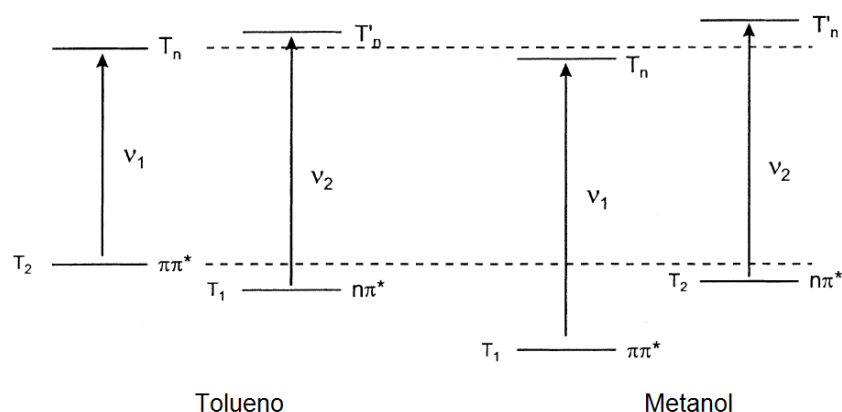
**Esquema 20.** Representação esquemática do diagrama de Jablonski descrevendo os estados excitados da xantona em ambiente polar: (a) Mecanismo que incorpora os resultados dos estudos propostos por Heinz (b) Curvas de energia potencial esquemáticas que ilustram a origem de uma barreira para a CI. [Heinz, 2006]

A xantona possui uma energia tripleto de  $310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  maior que a da benzofenona. [Garner, 1976] O rendimento quântico para o cruzamento entre sistemas da xantona é de 0,97 em acetonitrila, a temperatura ambiente. [Scaiano, 1980] O momento de dipolo para o estado excitado tripleto de xantona, em solvente apolar, mede 3,51 D enquanto para o estado fundamental é de 3,10 D. [Clellan, 1963] Entretanto, é razoável esperar que haja uma mudança nos momentos dipolares para os estados fundamental e excitado tripleto, mesmo em fase aquosa. [Abuin, 1984] O perfil do espectro de absorção do transiente tripleto sofre variações de acordo com a polaridade e a capacidade de doação de hidrogênio do solvente utilizado. Um

tempo de vida excepcionalmente curto de 92 ns é observado com o benzeno como solvente. As constantes de velocidade de supressão para xantona em presença de naftaleno, oxigênio e 3-metil-indol são 9,5; 5,6 e  $8,4 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, em acetonitrila [Garner, 1976].

Muitos estudos espectroscópicos e cinéticos realizados para xantonas [Damschen, 1978; Greene, 1979; Scaiano, 1980; Pownall, 1971; Chakrabarti 1976; Garner 1976; Koyanagi, 1988; Barra, 1990; Tamai, 1992; Murov, 1993; Reichardt, 1988; Kamlet, 1993; Marcus, 1993] revelaram que os estados excitados triplete  $^3n\pi^*$  e o  $^3\pi\pi^*$  são muito próximos em energia, bem como existe uma pequena diferença de energia entre os estados excitados singlete e triplete [Pownall, 1971; Chakrabarti, 1976; Scaiano, 1980; Szymanski, 1991]. Xantona apresenta uma forte absorção triplete-triplete (*T-T*), na faixa de 600-660 nm [Garner, 1976; Scaiano, 1980], com o máximo da absorção *T-T* variando de acordo com a polaridade do solvente passando de 580 nm em água [Evans, 1999] para 615 nm em 2-propanol e 655 nm em  $\text{CCl}_4$  [Scaiano, 1980]. Essa observação, bem como a reatividade do estado triplete na escala de tempo de microssegundos, leva à conclusão de que a relação dos níveis de energia dos estados excitado triplete  $^3n\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$  muda ao passar de um solvente não polar para um solvente polar [Scaiano, 1980]. Esta mudança de ordenação dos estados triplete como uma função da polaridade do solvente também foi utilizada para explicar o comportamento fosforescente da xantona em solução de vidro rígido a 77 K. [Pownall, 1971] Em solventes apolares ou de baixa polaridade, como a mistura éter etílico:iso-pentano:etanol (5:5:2 v:v:v) usada na preparação de vidro rígido, a separação entre os estados  $^3n\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$  é pequena e como consequência é observado o fenômeno da fosforescência dupla. [Pownall, 1976; Connors, 1977; Vala, 1981]. Estudos empregando técnicas de espectroscopia de absorção de transientes na faixa do picossegundo para xantona mostraram que, em solvente apolar, duas transições foram asinaladas originando-se de ambos os estados,  $^3n\pi$  e  $^3\pi\pi$ , indicando um comportamento descrito como um estado misto. [Ley, 2000]

O estado triplete da xantona apresenta tempo de vida longo (vários microssegundos) na maioria dos solventes polares, onde tem configuração  $^3\pi\pi^*$  e não é muito reativo em relação à abstração de átomos de hidrogênio. [Garner, 1976; Scaiano, 1980] Com o aumento na polaridade do solvente a seguinte racionalização pode ser descrita: estabilização do estado  $^3\pi\pi^*$  e uma desestabilização do estado  $^3n\pi^*$  como visto no esquema 21. [Ley, 2000]



**Esquema 21.** Representação esquemática dos níveis de energia para os estados triplete  ${}^3\pi\pi^*$  e  ${}^3n\pi^*$  da xantona com a mudança da polaridade do solvente.

A presença de duas bandas nos espectros de absorção triplete-triplete da xantona, assinaladas como transições originadas dos estados excitados mistos  ${}^3\pi\pi^*$  e  ${}^3n\pi^*$  [Connors, 1982] foi recentemente considerada responsável pelo surgimento, em acetonitrila, de um sinal em  $614\text{ cm}^{-1}$  na espectroscopia Raman resolvida no tempo. Esse sinal deve corresponder a um modo ativo vibrônico, que acopla os estados excitados triplete  ${}^3\pi\pi^*$  com o  ${}^3n\pi^*$  da xantona pelo mecanismo de Herzberg-Teller. [Kumar, 2016]

Em sistemas altamente polares, como o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim.PF6], a excitação da xantona revelou a formação do seu estado excitado triplete com  $\lambda_{\text{max}}$  a  $622\text{ nm}$  e tempo de vida de  $4,5\ \mu\text{s}$ . [Bertoti, 2013]

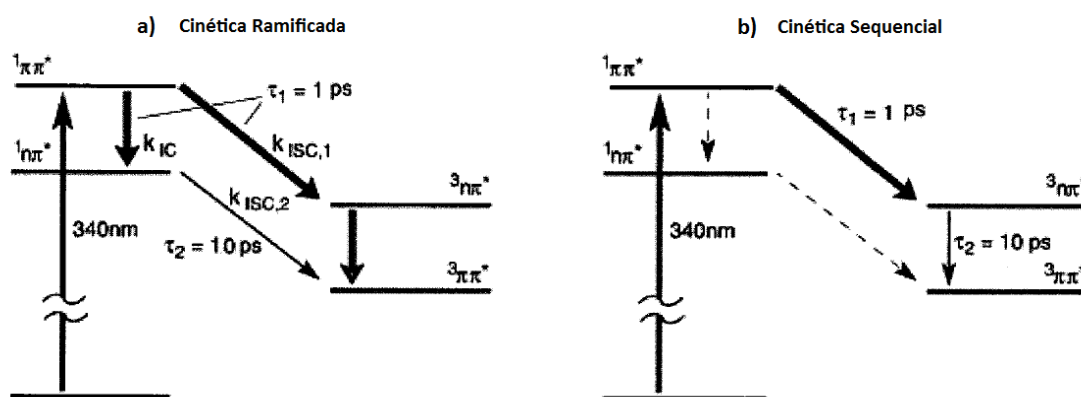
Sob vácuo, xantona tem os estados excitados de energia mais baixa singlete  $S_1$  e triplete  $T_1$  com configuração  $\pi\pi^*$ , enquanto os estados  $S_2$  e  $T_2$  exibem caráter  $n\pi^*$ . [Griesser, 1982; Heinz, 2006]

Devido a estas características, ou seja, mudança da configuração do estado excitado como uma função da polaridade do solvente e variação do momento dipolar após o processo de excitação eletrônica, xantona tem sido frequentemente empregada como sensor de polaridade do ambiente micro heterogêneo em complexos supramoleculares formados por micelas, [Scaiano, 1981; Barra, 1991, 1995 e 1997; Murphy, 1999; Mohtat, 1998] ciclodextrinas, [Bohne, 1992; Barra, 1990; Liao, 1995; Song, 2001; Okano, 2001] membranas de Nafion, [Weir, 1987] e zeólitas. [Wilkinson, 1986; Scaiano, 1995 e 1997]

Para interpretar o aparecimento de um comportamento biexponencial na cinética de formação do sinal do transiente de cetonas triplete  ${}^3\pi\pi^*$  e  ${}^3n\pi^*$ , foi proposto inicialmente um mecanimo que poderia ocorrer em dois caminhos distintos, o qual obedeceria a regra de El-Sayed. Inicialmente, estudos de fotólise por pulso de laser na faixa de femtossegundos [Cavaleri et al., 1996] mostraram que a dinâmica biexponencial poderia ser explicada levando-se em conta que o estado excitado triplete seria populado por duas vias diferentes. Este esquema foi denominado como a *cinética ramificada* por Satzger (Figura 10), tendo sido propostos dois processos permitidos pelas regras de El-Sayed que levam a tal comportamento biexponencial:

- (a) ISC direto de  ${}^1\pi\pi^*$   $\rightarrow$   ${}^3n\pi^*$  seguido de IC para o estado  ${}^3\pi\pi^*$ ; e
- (b) rápido IC de  ${}^1\pi\pi^*$  a  ${}^1n\pi^*$ , seguido por CES para o estado  ${}^3\pi\pi^*$ .

Uma análise posterior desse decaimento biexponencial para a cinética de formação dos estados  ${}^3\pi\pi^*$  e  ${}^3n\pi^*$  para a xantona em etanol, evidenciou a presença de duas componentes com tempos de 1 e 10 ps, com amplitudes quase iguais. [Satzger, 2004] Na presença de altas concentrações do 1-metilnaftaleno, supressor de triplete por transferência de energia a componente com tempo de vida de 10 ps "desaparece", o que indica que, após 1 ps, a transferência da população excitada para um estado triplete está completa. De acordo com as regras de El-Sayed, a desativação do estado excitado  ${}^1\pi\pi^*$  resulta na população de um estado  ${}^3n\pi^*$ , via cruzamento entre sistemas, com constante de velocidade de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . O componente, com constante de velocidade de  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  foi associado à conversão interna subsequente para o estado de energia mais baixo com caráter  ${}^3\pi\pi^*$ , sendo esse mecanismo denominado como *cinética sequencial*. A população deste estado é seguida por um processo adicional que se manifesta por um desvio para o azul do espectro de absorção do estado triplete. Esse processo com tempo de vida de 60 ps foi atribuído ao relaxamento dielétrico a partir do solvente (Esquema 22). [Satzger, 2004]



**Esquema 22.** Diagrama de Jablonski que descreve os vários estados excitados de xantona e seus possíveis padrões de decaimento. (a) Cinética ramificada. (b) cinética sequencial. [Satzger, 2004]

A reatividade do estado excitado tripleto de xantona ( $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$  e  $\tau = 1,8 \mu\text{s}$ , em ACN) [Scaiano, 1980] tem sido exaustivamente estudada. Estudos por fotólise por pulso de laser mostraram que a irradiação de xantona em presença de supressores que têm a capacidade de doar elétron, como aminas, resulta na formação do seu ânion radical, [Kumar, 1983] enquanto que em presença de doadores de hidrogênio, tais como álcoois, hidreto de tributil estanho, indol e alguns fenóis, observa-se a formação do radical cetila correspondente. [Santos, 2007]

Xantona possui alta reatividade para o estado tripleto  $3n\pi^*$  somente em meio apolar, como em alcanos. Por outro lado, em meio polar, hidroxílico ou não, [Scaiano, 1980] ou em sistemas supramoleculares como micelas, ciclodextrinas ou zeólitas, [Bohne, 1992] xantona possui estado tripleto de energia mais baixa com caráter  $3\pi\pi^*$ , o qual apresenta menor tendência para abstrair hidrogênio. Com base na formação destes produtos fotorreduzidos, espera-se que a supressão das espécies fotoexcitadas ocorra tanto por meio de uma abstração de hidrogênio em uma etapa a partir do doador, transferência de elétron seguida de transferência de próton do doador, ou pela formação de uma espécie de transferência de carga tipo complexo de encontro antes da transferência de átomos de hidrogênio. [Coenjarts, 2000]

Alguns compostos correlacionados a xantona também foram muito estudados, podendo-se destacar entre eles as tioxantonas (TX) e a azoxantona (AZX), que servem como modelos comparativos em termos das características dos estados excitados de menor energia. Esses estudos têm contribuído na elucidação de propostas mecânicas que descrevem melhor o

comportamento da reatividade química de estados excitados dos compostos carbonílicos. Ao longo dos últimos anos Netto-Ferreira *et al.* tem dedicado um esforço considerável no estudo do mecanismo de abstração de hidrogênio fenólico por parte dos estados excitados tripletes de compostos aromáticos mono- e dicarbonilados. [Silva, 2004; Serra, 2004; Netto-Ferreira, 2011; Rodrigues, 2010; Ribeiro, 2010; de Lucas; 2007, 2009 e 2010; Bertoti, 2013 e 2015] Estudos por fotólise por pulso de laser de nanossegundo, assim como cálculos teóricos de DFT para a reação de cetonas e  $\alpha$ -dicetonas com fenóis nos levaram a concluir que, diferentemente do mecanismo conhecido como tipo alcóxila normalmente encontrado na abstração de hidrogênio alquílico, para o caso de fenóis como doadores de hidrogênio a reação se passa via uma transferência acoplada de elétron e próton. [Mayer 2011; Bertoti, 2013]

**3. Tioxantonas:** Os estudos fotoquímicos para a tioxantona (TX) mostram um efeito de solvente relevante sobre as propriedades de fluorescência e dos espectros de absorção triplete-triplete (*T-T*). [Suppan, 1990 e 1997; Dalton, 1974; Lai, 1980 e 1981; Abdullah, 1986; Burget, 1991 e 1992].

O estado excitado singlete de energia mais baixa para TX tem configuração  $^1\pi\pi^*$ , sendo muito fluorescente em solventes hidroxílicos. Possui uma alta eficiência para a formação de estado excitado triplete, que foi atribuída à transição envolvendo o CES a partir do estado excitado singlete  $S_1 (^1\pi\pi^*) \rightarrow T_2 (^3n\pi^*)$ , seguidos por conversão interna CI a partir do estado excitado  $T_2 (^3n\pi^*) \rightarrow T_1 (^3\pi\pi^*)$ , [Dalton, 1974] com energia triplete próxima a  $273,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . [El Sayed, 1963; Azumi, 1974]

O tempo de vida para o estado excitado triplete de TX aumenta com o aumento da polaridade do solvente, enquanto o  $\lambda_{\text{max}}$  para a absorção triplete-triplete (*T-T*) mostra um deslocamento para o azul quando do aumento da polaridade do solvente. Os estudos de absorção triplete-triplete (*T-T*) para TX, em diferentes solventes, indicam que, microssegundos após a excitação, são formados três transientes principais: o estado excitado triplete (600-650 nm), o radical cetila da tioxantona (~ 450 nm) e uma superposição de ambos (~ 300 nm). [Rodrigues, 2010]

A confirmação do caráter triplete do transiente excitado para a TX foi realizada por experimentos utilizando supressores específicos para estados excitados triplete, tais como *trans*-estilbeno, 1-metilnaftaleno e 1,3-cicloexadieno, para os quais foram encontradas constantes de velocidade de supressão controladas por difusão. [Rodrigues, 2010]



Na maioria dos estudos, o estado excitado triplete de energia mais baixa para TX foi atribuído a seu caráter  $^3\pi\pi^*$ . [Ley, 2000; Rai-Constapel, 2010; Angulo, 2010] No entanto, TX apresenta reatividade em relação às reações de abstração de hidrogênio comparáveis àquelas para estados excitados de caráter  $^3n\pi^*$ . [Scaiano, 1981; Rodrigues, 2010] Esse resultado indica que os estados  $^3n\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$  para tioxantona são muito próximos em energia e, sendo assim, foi proposto que uma mistura de estados seria responsável por sua reatividade. Essa mistura de estados ( $^3n\pi^*$  e  $^3\pi\pi^*$ ) também pode ser utilizada para justificar as variações no comprimento de onda máximo para a emissão de fosforescência como uma função da polaridade do solvente (580 nm em 2,2,2-trifluoroetanol e 655 nm em tetracloreto carbono). [Abdullah 1986] A proposta da coexistência de dois estados excitados em equilíbrio térmico foi confirmada pelos experimentos de espectroscopia Raman resolvida no tempo, bem como por experimentos de fotoredução dependentes da temperatura, sendo ainda observado que a contribuição do estado  $^3\pi\pi^*$  em equilíbrio térmico com o estado  $^3n\pi^*$  aumenta com o aumento da polaridade do solvente [Pandey, 2012]

Na presença de espécies doadoras de hidrogênio, as constantes de velocidade de supressão  $k_q$  para o triplete de TX variaram de  $1,7 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , para a supressão com tolueno, para aproximadamente  $1 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , para a supressão com fenol e seus derivados contendo substituintes polares, bem como para indol, trietilamina e DABCO. [Rodrigues, 2010]

Na presença de aminas terciárias, o estado triplete excitado de TX produz um exciplexo intermediário, através do envolvimento de um complexo de transferência de carga. O decaimento do exciplexo leva à formação de um par de íons radicais que leva à formação do par de radicais cetila/alquilamino como resultado da transferência de hidrogênio do cátion radical da amina para o ânion radical tioxantônico [Rodrigues, 2010]

Em estudos realizados com fenóis como doadores de hidrogênio foi observado que não houve dependência de  $k_q$  com os fenóis contendo substituintes polares na posição *para*, indicando assim um mecanismo envolvendo uma transferência de elétron seguido por uma transferência rápida de próton altamente eficiente e, portanto, com seletividade muito baixa. [Rodrigues, 2010]

**10,10-dióxidotioxantona:** O comportamento fotoquímico de um derivado da tioxantona, a 10,10-dióxidotioxantona (DOTX), foi estudado por fotólise por pulso de laser em acetonitrila. [Netto-Ferreira, 2012] O estado excitado triplete para DOTX apresenta  $\lambda_{\text{max}}$  a 375 e 520 nm, e

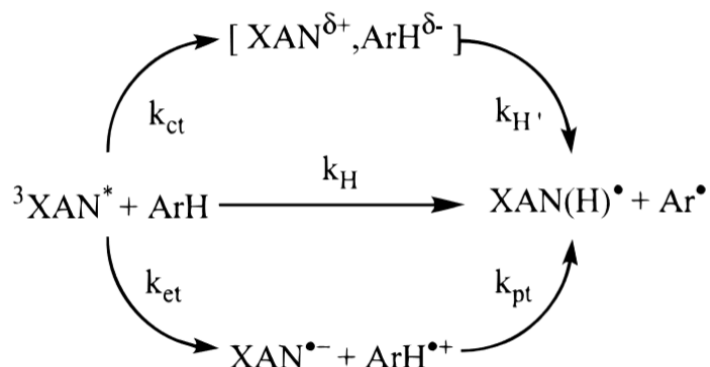
um tempo de vida de  $\tau = 11 \mu\text{s}$ , com constantes de velocidade de supressão por oxigênio,  $\beta$ -caroteno e 1,3-cicloexadieno sendo controladas por difusão. Por outro lado as constantes de velocidade de reação com 1,4-cicloexadieno, metanol, etanol, 2-propanol, cicloexano, fenóis e aminas substituídas variaram de  $7,1 \times 10^6$  (para metanol) a  $3,1 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (para trietilamina), o que possibilitou atribuir um caráter  ${}^3n\pi^*$  para o estado excitado triplete de energia mais baixa para DOTX. [Netto-Ferreira, 2012]

**4. Azaxantonas:** As azaxantonas são cetonas aromáticas cuja fotoquímica é bem descrita e apresenta estado excitado triplete com configuração  ${}^3n\pi^*$  tanto em solvente polar quanto apolar. Uma inversão de estado de  ${}^3n\pi^*$  para  ${}^3\pi\pi^*$  à medida que aumenta a polaridade do solvente é menos pronunciada para o 1-AZX do que para xantona, podendo ocorrer em solventes com constante dielétrica superior a  $\varepsilon > 60$ , principalmente água. [Scaiano, 1980; Martínez, 1998]

A fotoquímica e a fotofísica de 1-AZX incluída em zeólitas altamente polares mostraram que há uma mistura dos estados  ${}^3n\pi^*$  e  ${}^3\pi\pi^*$ , resultando na redução da sua reatividade. [Scaiano, 1981 e 1998] Em solventes polares, há uma diferença apreciável na reatividade entre o triplete de 1-AZX, que tem caráter predominantemente  ${}^3n\pi^*$  [Scaiano, 1998] quando comparado com de xantonas, que tem caráter predominantemente  ${}^3\pi\pi^*$ . [Garner, 1976; Scaiano, 1980] Uma comparação entre a reatividade do triplete de 1-AZX com o de xantona, quando na presença de vários substratos doadores de hidrogênio ou de elétron, indica que o estado excitado de caráter  ${}^3n\pi^*$  de 1-AZX é uma ordem de grandeza mais reativo do que a de xantona, que nessas condições, apresenta caráter  ${}^3\pi\pi^*$  [Corrent, 1999]

A origem da diferença na reatividade não pode ser simplesmente atribuída à reatividade aumentada de tripletes  ${}^3n\pi^*$  em relação à abstração de hidrogênio ou às propriedades deceptor de elétron dos tripletes. Essa diferença de reatividade pode decorrer também do fato de que a formação de radicais cetila da XAN e da 1-AZX como produtos nestas reações pode ser visualizada como ocorrendo ou em uma etapa, via abstração de hidrogênio do doador, ou em múltiplas etapas via transferência de elétron seguida por transferência de próton. Em ambos os casos ocorre a formação de um complexo de encontro do tipo transferência de carga (TC) antes da transferência do átomo de hidrogênio, cuja estrutura depende. O envolvimento de cada um desses processos na redução de cetonas aromáticas está bem estabelecido. [Cohen, 1973; Wagner, 1976] A competição potencial entre estas vias nas reações de cetonas aromáticas

fotoexcitadas com doadores derivados de polialquilbenzeno (ArH) é mostrada no esquema 23, com XAN usado como exemplo. [Coenjarts, 2000]



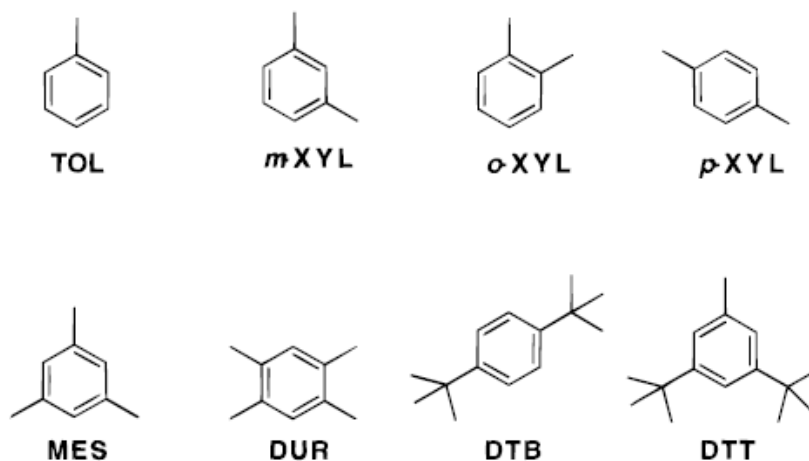
**Esquema 23.** Processos de transferência de hidrogênio e de elétron entre derivados polialquilbenzeno (ArH) e xantona. [Coenjarts, 2000]

Para sistemas envolvendo doadores de hidrogênio do tipo ArH, nos quais as vias de TC estão ativas, acredita-se que o processo ocorra predominantemente através de um complexo intermediário entre o acceptor excitado e o doador no estado fundamental. [Wagner, 1973; Wagner, 1986; Rathore, 1997; Hubig, 1999; Jacques, 1997] havendo assim a necessidade de considerar tanto a cinética para a formação do complexo de encontro quanto a sua reatividade subsequente. As estruturas para os complexos de encontro devem ser diferentes para os tripletes  ${}^3n\pi^*$  e  ${}^3\pi\pi^*$  e os efeitos estereoeletrônicos são importantes tanto para a formação quanto para a reatividade desses complexos de encontro. [Wagner, 1986] Também foi demonstrado que a reação entre quinonas fotoexcitadas com doadores do tipo ArH contendo grupos alquila volumosos tem sua constante de velocidade de abstração de hidrogênio diminuída em relação a doadores do tipo ArH contendo grupos metila. [Rathore, 1997; Hubig, 1999] Este resultado foi racionalizado com base na dificuldade em formar complexos de encontro do tipo complexo de transferência de carga TC entre quinonas fotoexcitadas e os compostos aromáticos estericamente impedidos. [Coenjarts, 2000]

Pelos estudos realizados com uma série de doadores de hidrogênio derivados de benzeno contendo grupo alquila (Tabela 2 e figura 9) pode-se observar que as constantes de velocidade de reação observadas ( $k_{obs}$ ) para o estado excitado triplete de 1-AZX com qualquer doador de hidrogênio do tipo ArH (Esquema 22) são dez vezes maiores do que para xantona. Esta diferença de reatividade pode ser racionalizada em termos de ambos os caminhos possíveis de reação a partir de estados excitados triplete de caráter  ${}^3n\pi^*$  e  ${}^3\pi\pi^*$  respectivamente. [Coenjarts, 2000]

**Tabela 2.** Valores para as constantes de velocidade de supressão de xantona e 1-azaxantona frente a diferentes supressores. [Coenjarts, 2000]

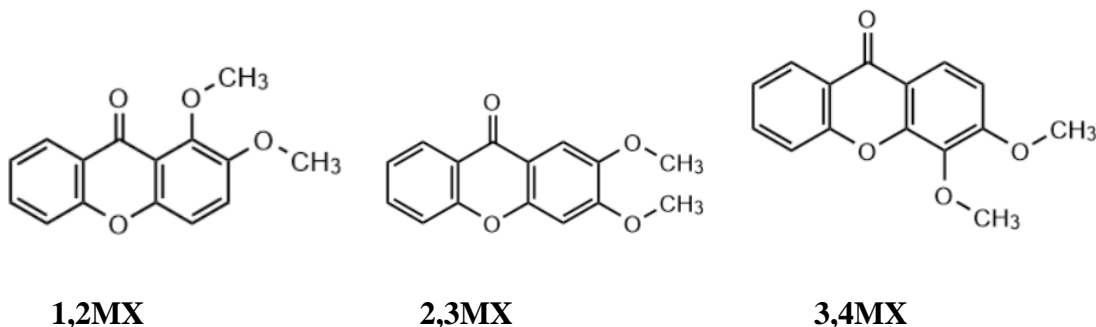
	Xantona	1-Azaxantona
Supressor	$k_q$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_q$ (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
TOL	$5,8 \times 10^6$	$1,6 \times 10^8$
o-XYL	$3,1 \times 10^7$	$1,2 \times 10^9$
m-XYL	$4,6 \times 10^7$	$1,1 \times 10^9$
p-XYL	$5,9 \times 10^7$	$1,7 \times 10^9$
MES	$2,2 \times 10^8$	$3,1 \times 10^9$
DUR	$1,1 \times 10^9$	$1,1 \times 10^{10}$
DTB	$7,9 \times 10^6$	$2,0 \times 10^8$
DTT	$2,7 \times 10^7$	$5,2 \times 10^8$



**Figura 9.** Estruturas para os supressores utilizados na transferência de hidrogênio para 1-azaxantona. [Coenjarts, 2000]

## 5. OBJETIVO

Este trabalho visa obter informações a respeito das características fotofísicas das xantonas dimetoxiladas 1,2-dimetoxi-xantona (1,2MX), 2,3-dimetoxi-xantona (2,3MX) e 3,4-dimetoxi-xantona (3,4MX), bem como do comportamento fotoquímico do seu estado excitado triplete empregando a técnica de fotólise por pulso de laser de nanossegundo.



### 5.1. Objetivos específicos

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar espectroscopicamente as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX através das técnicas de espectroscopia de absorção UV-vis e de emissão de fluorescência e fosforescência no estado estacionário, bem como a reatividade do estado excitado triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, em acetonitrila, empregando a técnica de fotólise por pulso de laser.

Os valores para as constantes de velocidade de supressão frente a diversos supressores envolvendo processos de transferência de energia, de hidrogênio e de elétron, em acetonitrila, quando relacionados com os resultados dos experimentos de fosforescência a 77 K do triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX serão utilizados para contribuir na definição da configuração do seu estado excitado, se de caráter  $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$ .

- 1) Obter as constantes de velocidade de transferência de energia triplete-triplete empregando espéciesceptoras de energia triplete: 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno.
- 2) Obter as constantes de velocidade de transferência de elétron a partir de espécies com alto potencial de redução, como as aminas terciárias: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) e trietilamina.

3) Obter as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio frente a supressores:

a) Doadores de hidrogênio puros como: metanol, etanol, 2-propanol e 1,4-cicloexadieno;

b) Doadores de hidrogênio através de transferência de elétron acoplada a transferência de próton como: indol, éster metílico do N-acetil triptofano, fenol e seus derivados 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol.

4) Caracterizar os transientes/intermediários formados durante o processo de supressão descritos anteriormente:

a) Formação do estado excitado triplete;

b) Formação de ânions radicais;

c) Formação de radicais cetila e fenoxila

5) Sintetizar e caracterizar o cátion radical derivado de 2,3MX através do mecanismo de fotoionização direta, bem como estudar a sua reatividade frente a nucleófilos.

6) Determinar o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete.

## **6. Materiais e Métodos**

### **6.1. Equipamentos**

Os seguintes equipamentos foram utilizados nessa tese:

- Espectrofotômetro Varian Cary 3E;
- Sistema Luzchem modelo mLFP 112 com suporte para células de quartzo de 10 x 10 mm;
- Laser Nd/YAG da Quantel, modelo Brilliant B, utilizando o terceiro harmônico ( $\lambda = 355\text{nm}$ , pulso de 10 ns,  $\sim 40\text{ mJ/pulso}$ ) ou o quarto harmônico ( $\lambda = 266\text{nm}$ , pulso de 10ns,  $\sim 10\text{ mJ/pulso}$ ) controlado por computador Dell série 4700 utilizando software Labview 4.1 da National Instruments;

- Laser Quantel, modelo Q-smart 450, em um sistema Edinburgh Instruments LP 980, utilizando o terceiro harmônico de um laser Nd/YAG Surelite (355 nm) com intensidade de 10 mJ, controlado por computador Dell série 4700 utilizando software Labview L900 da Edinburgh Instruments;
- Osciloscópio Tektronix modelo TDS 2012 com capacidade para fazer aquisições de 15.000 pontos, coletados a cada dois nanossegundos;
- Cella de quartzo estática 10 mm x 10 mm.
- Os espectros de emissão de fosforescência foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro PTI modelo LS100, em solução de vidro rígido de éter etílico:pentano:etanol 5:5:2 (v:v:v) (EPA) [Lamola, 1965], a 77 K, com a utilização de nitrogênio líquido.
- Os experimentos de espectroscopia de emissão de fluorescência e espectroscopia de absorção no ultravioleta foram realizados utilizando um espectrofluorímetro Jasco modelo J-815.
- Para a determinação do rendimento quântico de formação de oxigênio singlete ( $\Phi^1\text{O}_2$ ) foi utilizado um fluorímetro FS920 da Edinburgh Instruments acoplado a um detector no infravermelho próximo, uma fotomultiplicadora modelo H1033-45 da Hamamatsu. O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete foi determinado através de um gráfico intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser *versus* energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra.
- O decaimento da emissão de fosforescência do oxigênio singlete foi monitorado na faixa do infravermelho próximo, com comprimento de onda máximo de emissão em 1270 nm. Soluções das xantonas dimetoxiladas estudadas para comparação dos valores de intensidade de luz emitida com o padrão fenalenona ( $\Phi^1\text{O}_2 = 99\%$ ) [Montalti, 2006], foram preparadas em acetonitrila com absorção de 0,3 em 350 nm. Filtros com diferentes

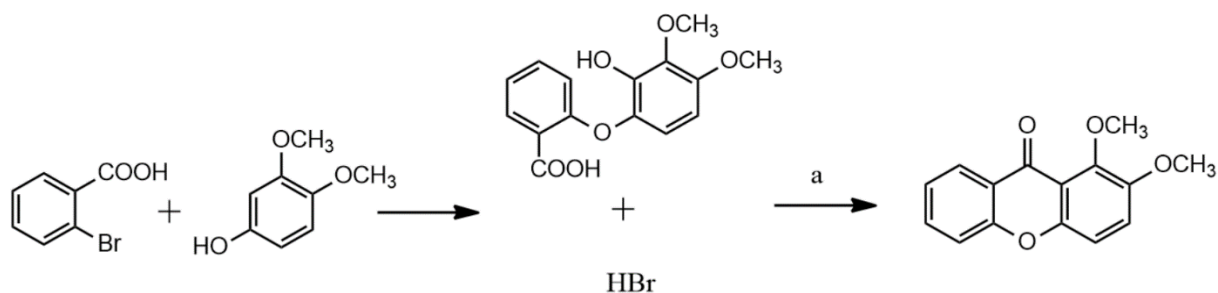
densidades óticas foram utilizados para a variação de intensidade de luz de excitação. A partir do máximo de intensidade dos decaimentos obtidos, no tempo zero após o pulso do laser, tanto para o padrão fenalenona quanto para os derivados 1,2MX; 2,3MX e 3,4MX, foi calculado o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para as xantonas dimetoxiladas estudadas.

- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas modelo GCMS-QP2010 Plus da Shimadzu, com coluna HP-5 (30X0,25X0,25) .

## 6.2. Reagentes

- Solventes: Acetonitrila, utilizada como recebida da TEDIA, 2-propanol, tolueno, etanol e metanol, todos em grau espectroscópico, utilizados como recebidos da Aldrich;
- Supressores: 1-metilnaftaleno, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), fenol, 4-cianofenol, 4-metoxi-fenol e 1,4-cicloexadieno todos usados como recebidos da Aldrich. 1,3-Cicloexadieno foi destilado bulbo a bulbo para uso imediato;
- Metil viologênio, utilizado como recebido da Aldrich;
- N-acetil-L-triptofano-metil-éster (NATME) gentilmente cedido pela professora Nanci Garden, sintetizado no Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química da UFRJ, segundo metodologia descrita por Huang e colaboradores. (ponto de fusão = 150-152 ° C, Literatura = 152 ° C; rendimento: 88%). [Huang, 1951; de Lucas 2014b]
- Xantonas: As xantonas dimetoxiladas estudadas nesta tese foram sintetizadas pelo grupo da professora Madalena Pinto, da Universidade do Porto. [Pedro, 2002] 1,2MX e 2,3MX foram sintetizadas através do “método diarila”, via síntese de Ullman. [Jackson, 1993] Uma breve descrição do procedimento empregado nessas sínteses vai apresentada a seguir. A síntese da 1,2-dimetoxi-xantona envolveu a formação do intermediário éter bifenílico com a formação do anel xantônico através da conversão em uma etapa com diisopropilamida de lítio (a) (esquema 23) [Familoni, 1997].

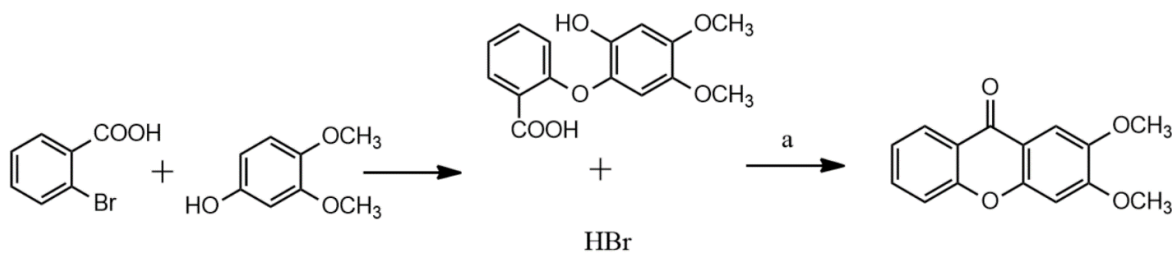




a: 1) diisopropilamida de lítio, THF, N<sub>2</sub>, 0°C  
 2) Temperatura ambiente, 2h

**Esquema 24.** Rota sintética para a síntese de 1,2MX.

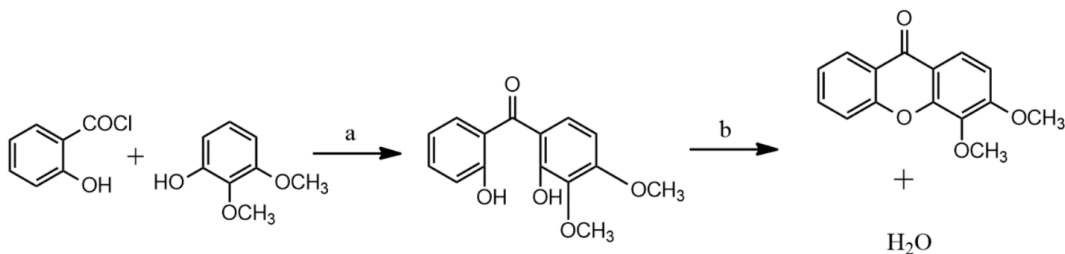
2,3-Dimetoxi-xantona foi sintetizada através de processo semelhante ao utilizado para a síntese de 1,2MX, mas iniciada por cloreto de acetila (esquema 24). [Hassal, 1961]



a: CH<sub>3</sub>COCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura ambiente/10 min

**Esquema 25.** Rota sintética para a síntese de 2,3MX.

A síntese de 3,4-dimetoxi-xantona envolveu a formação de um intermediário derivado de benzofenona (I), gerado via uma reação de acilação de Friedel-Crafts, com brometo de benzoíla com derivado fenólico (a). [Quillinan, 1973] O passo seguinte (b) foi a ciclização da benzofenona substituída, com perda de água. (esquema 25).

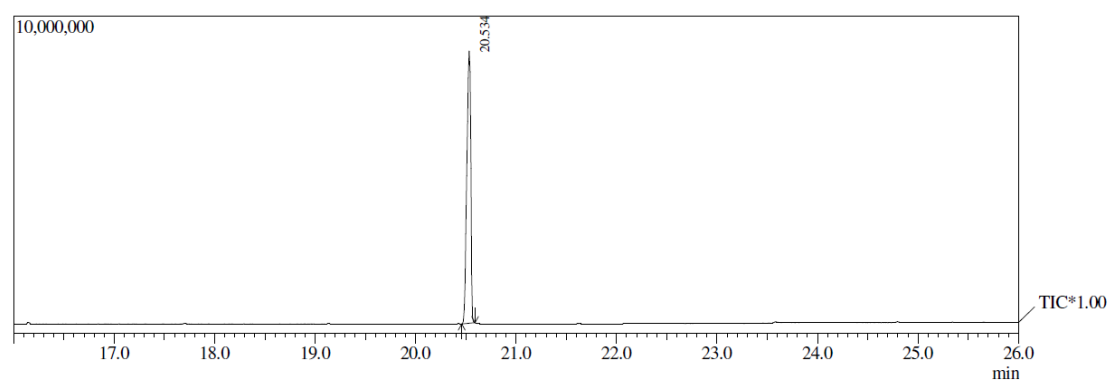


a: Me<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, temperatura ambiente/22h

b: MeOH, H<sub>2</sub>O, NaOH, refluxo/47h

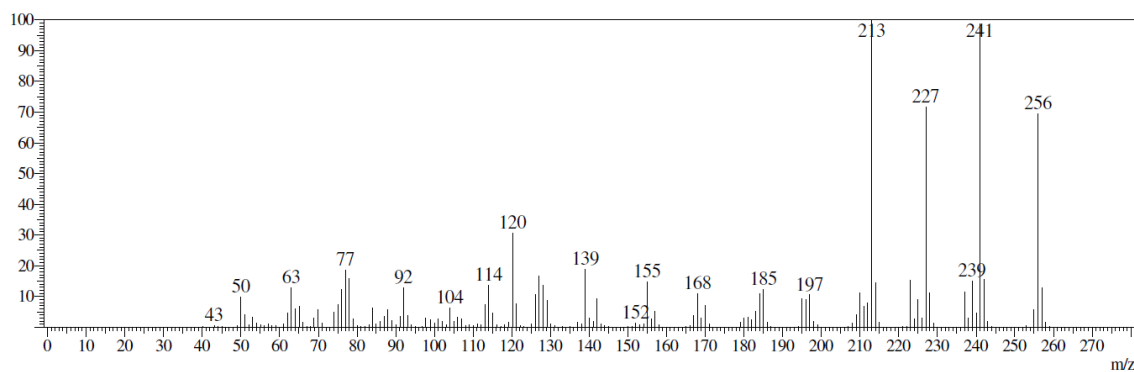
**Esquema 26.** Rota sintética para a síntese de 3,4MX.

Para verificação da pureza bem como a caracterização das xantonas dimetoxiladas utilizadas nesta tese foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS), nas seguintes condições de análise: Temperatura da coluna: 60°C, temperatura de injeção: 250°C, fluxo: 1,00 mL/min, com rampa de temperatura de 60 a 290°C e modo de injeção split. As figuras 10-12 mostram os cromatogramas utilizados para verificar a pureza das amostras, juntamente com os espectros de massa para as xantonas dimetoxiladas.



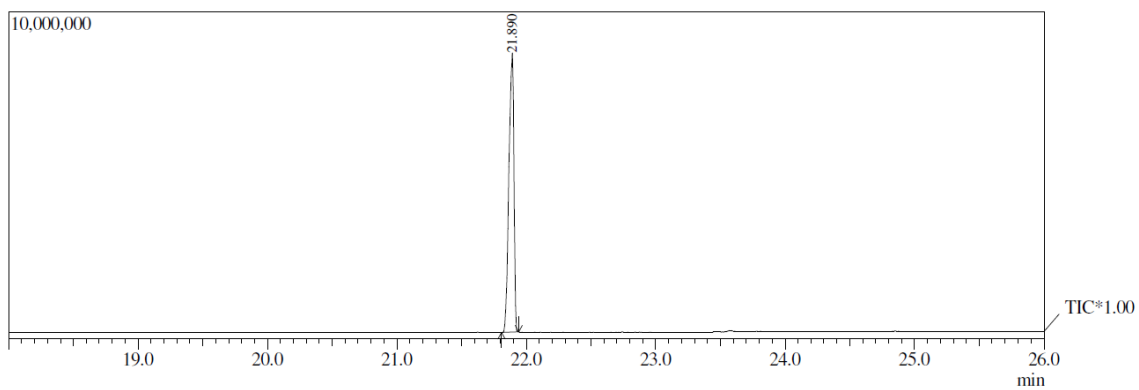
Spectrum

A



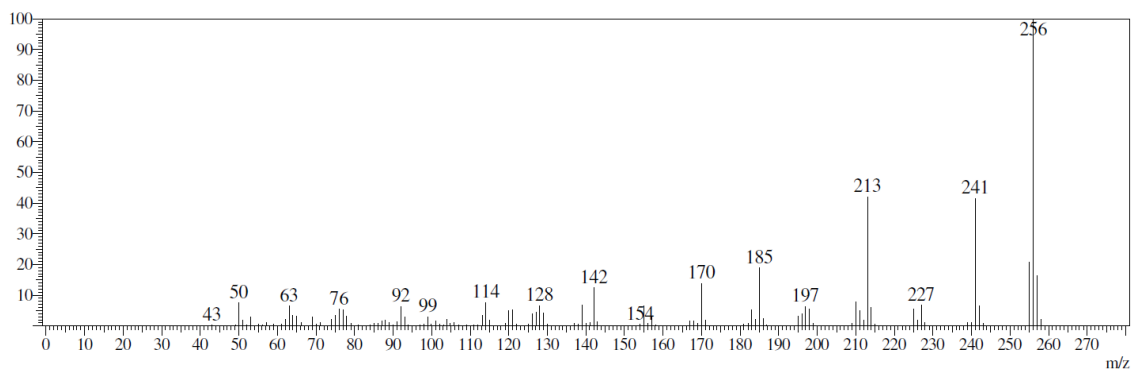
B

**Figura 10.** (A) Cromatograma para 1,2MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 1,2MX, com íon molecular  $M/Z^+$  256.



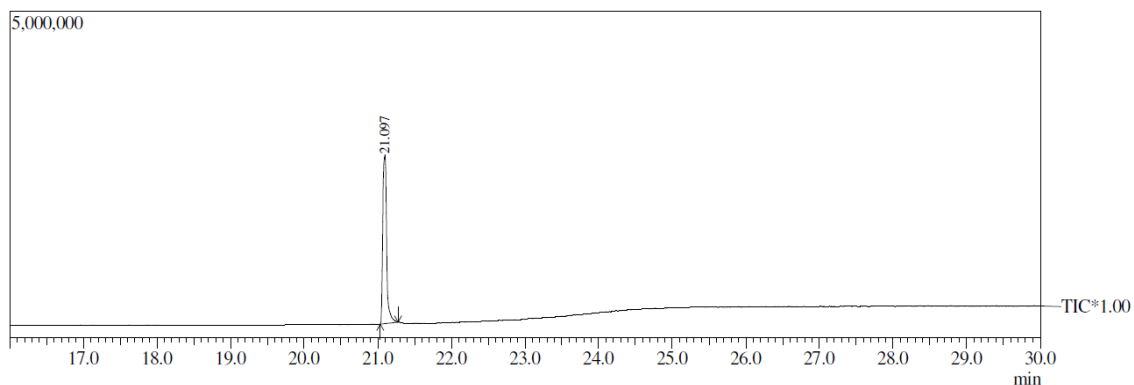
Spectrum

A



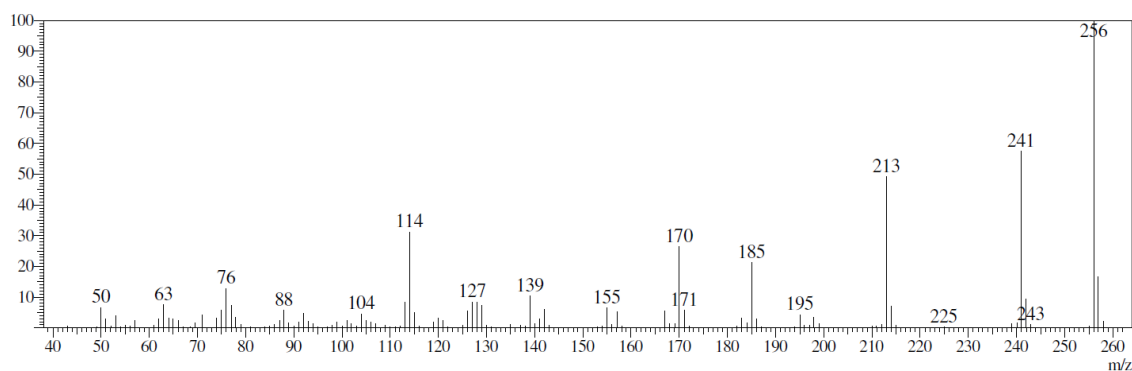
B

**Figura 11.** (A) Cromatograma para 2,3MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 2,3MX, com íon molecular  $M/Z^+$  256.



Spectrum

A



B

**Figura 12.** (A) Cromatograma para 3,4MX, com tempo de retenção em 20,5 minutos. (B) Espectros de massas de 3,4MX, com íon molecular  $M/Z^+$  256.

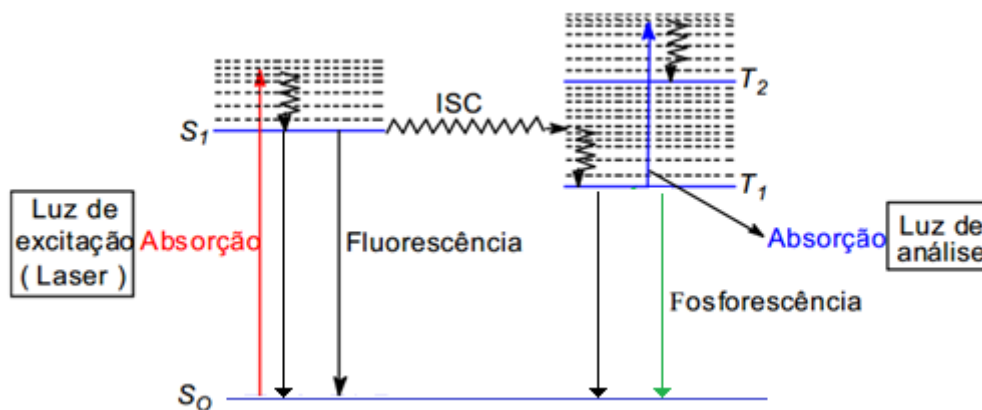
### 6.3. Fotólise por Pulso de Laser: Técnica e Método

#### 6.3.1. A técnica de fotólise por pulso de Laser na faixa do nanossegundos

A busca pelo entendimento de processos químicos passa pelo desafio de obter informações acerca de diversas etapas que ocorrem de forma muito rápida, normalmente existindo como espécies transientes com tempo de vida que podem ocorrer na escala de tempo de nano- a milissegundos. Com o ajuste das condições experimentais para tempos de leitura ligeiramente inferior àqueles do tempo de vida do intermediário (uma ordem de grandeza), pode-se obter dados espectroscópicos e estruturais bem precisos sobre um determinado mecanismo reacional. [Scaiano, 2002] A grande vantagem do emprego de um laser é a duração curta do pulso, comum a todos os lasers, o que proporcionou um aumento da resolução temporal de três ordens de

grandeza, quando se passou a medir tempos de vida de com a resolução de nanossegundos, comparada à fotólise convencional, que empregava lâmpada pulsada com resolução máxima de microssegundos. Outra vantagem é a natureza monocromática do laser, que permite a excitação da amostra em condições mais bem definidas [Turro, 1991]

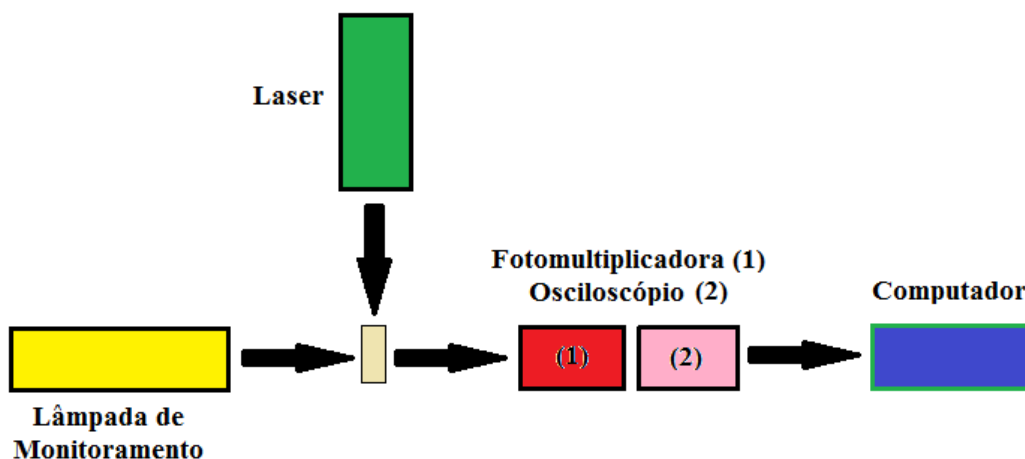
A técnica de fotólise por pulso de laser fornece uma medida direta dos tempos de vida das espécies eletronicamente excitadas bem como de intermediários formados a partir delas, o que abre a possibilidade do estudo mecanístico para as reações envolvendo essas espécies. Pulsos de laser de alta intensidade são capazes de gerar uma alta concentração de espécies de tempo de vida curto (estados eletronicamente excitados) e, antes do retorno dessas espécies ao seu estado fundamental, elas podem ser monitoradas com uma segunda fonte de luz (luz de monitoramento) que incide no sistema em um ângulo de 90° em relação ao feixe do laser. Assim, pode-se obter informações espectroscópicas sobre os transientes formados, como mostrado na figura 13 para uma espécie no estado excitado triplete (transição Triplete-Triplete). Através desta técnica também pode-se estudar os possíveis intermediários reativos formados, tais como: radical cetila, cátions radicais e ânions radicais, pois cada espécie formada possui espectro de absorção e tempo de vida característicos. [Scaiano, 2002]



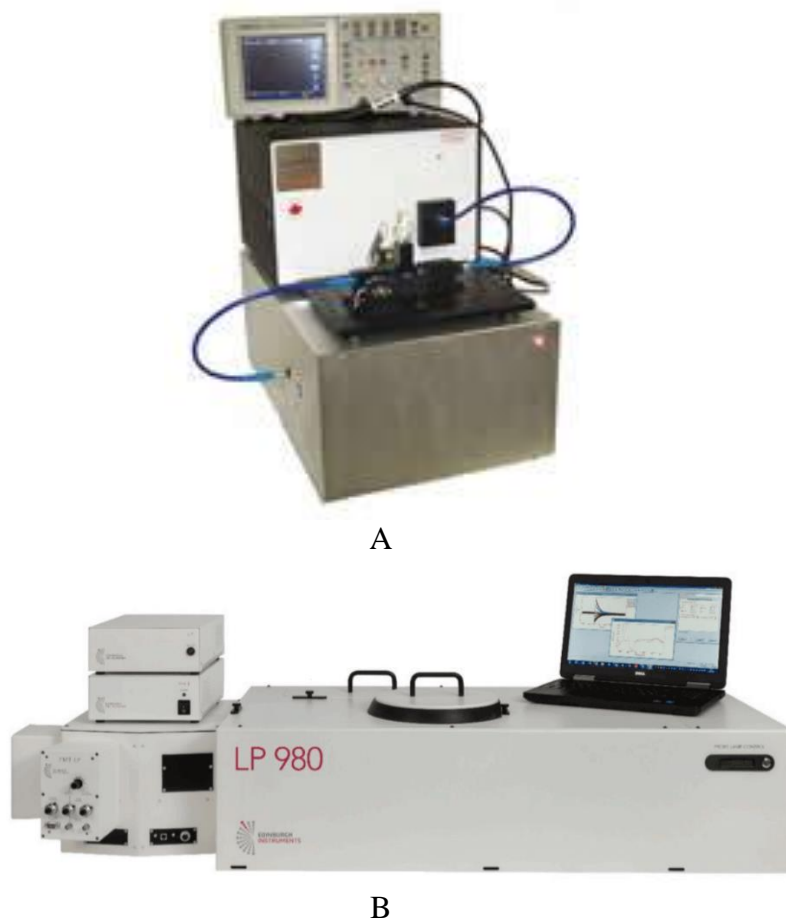
**Figura 13.** Princípio da técnica de fotólise por pulso de laser.

Mesmo a técnica de fotólise sendo utilizada há mais de 50 anos [Lindqvist, 1966], a base do método permanece a mesma, podendo-se identificar, em qualquer sistema, quatro tipos de componentes: a fonte de excitação utilizada para gerar as espécies transientes (laser pulsado); o feixe de análise (uma lâmpada de xenônio, pulsada ou não); o sistema de detecção (monocromador e fotomultiplicadora para absorção de transientes) ou conjunto de diodos (para emissão de estados excitados singlete ou triplete) e o sistema de aquisição (digitalizador de transientes ou osciloscópio de armazenamento) e processamento. A Figura 14 mostra o

esquema simplificado de um sistema de fotólise por pulso de laser em modo de transmissão, enquanto a Figura 15 A e B mostra as fotografias dos equipamentos utilizados no presente trabalho: o Sistema Luzchem modelo mLFP 112 com suporte para células de quartzo de 10 x 10 mm (Figura 15A), e o Sistema Edinburgh Instruments LP 980 (Figura 15B).



**Figura 14.** Esquema de blocos básico de um sistema de fotólise por pulso de laser.



**Figura 15** (A) Sistema Luzchem modelo mLFP 112 com suporte para células de quartzo de 10 x 10 mm (B) Sistema Edinburgh Instruments LP 980.

A luz de monitoramento é posicionada de forma que seu foco esteja na cubeta que contém a amostra, através de uma fenda de 1 a 2 mm, e a luz que é transmitida antes, durante e após o pulso de excitação é focalizada no monocromador, que seleciona o comprimento de onda da luz a ser monitorada. A fotomultiplicadora converte a intensidade da luz em sinais elétricos, que são proporcionais à intensidade da luz e, de acordo com a Lei de Lambert-Beer (equação 5), à concentração do transiente. O sinal elétrico é convertido em densidade ótica através da equação 5, onde  $I_T$  é o sinal da fotomultiplicadora no tempo  $t$  e  $I_0$  é o sinal antes da amostra ser excitada, o que é feito automaticamente pelo software que controla o equipamento e acumula e processa os dados.

$$\Delta DO = -\log (1 - I_T / I_0 ) \quad \text{Equação 5}$$

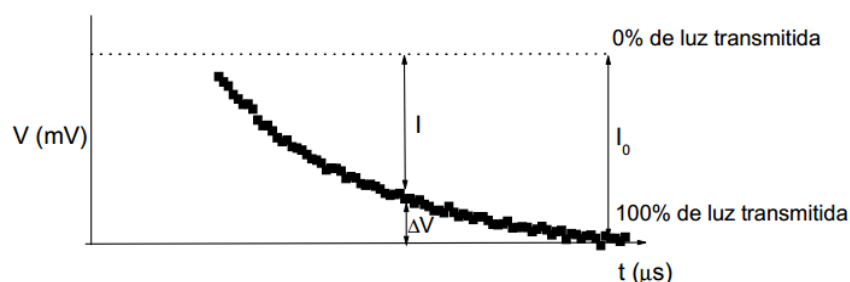
Somente a variação de densidade ótica ( $\Delta A$ ) pode ser medida, e uma vez que a concentração e coeficiente de extinção molar das espécies analisadas não são conhecidos, um sinal negativo significa a formação de um transiente com absorvidade molar menor do que a do precursor para este comprimento de onda.

Assim, considerando que  $I_0$  é proporcional a  $V_0$  e este, por sua vez, é proporcional a 100% da luz transmitida,  $A$  pode ser obtido pelo produto da corrente obtida pela fotomultiplicadora ( $i$ ) e da resistência de entrada do osciloscópio ( $R$ ).  $I$  é proporcional a  $V_0 - \Delta V$ , onde  $\Delta V$  é a variação do potencial devido à luz absorvida pelo transiente em um dado intervalo de tempo.

Desta forma podemos reescrever a equação de Lambert-Beer (Equação 6):

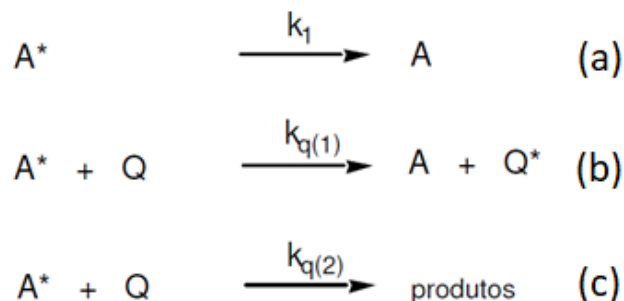
$$A = -\log \left( \frac{V_0 - \Delta V}{V_0} \right) = \frac{i \cdot R - \Delta V}{i \cdot R} \quad \text{Equação 6}$$

Na figura 16 é ilustrada a resposta que pode ser obtida nesse caso e que corresponde ao decaimento de um transiente gerado pela técnica de FPL.



**Figura 16.** Ilustração representativa do sinal registrado por osciloscópio proveniente do decaimento de um transiente a um dado comprimento de onda.

Com estas informações, é possível obter as constantes de velocidade de supressão para uma espécie no estado excitado tripleto, a partir de gráficos de Stern-Volmer. [Stern, 1919] Esta análise para a cinética das reações fotoquímicas considera um mecanismo de reação que envolve a competição entre o decaimento unimolecular da espécie excitada ( $A^*$ , processo a) e a supressão bimolecular por Q, ou seja, considerando a participação do supressor Q no processo, que pode ocorrer, de acordo com os supressores utilizados, por transferência de energia ou através de reações químicas, com essas últimas podendo levar à formação de produtos (processos b e c).



Assumindo que ocorrem apenas estes processos, o tempo de vida de  $A^*$  na ausência e na presença do supressor será dado por  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , respectivamente (equação 7).

$$k_2 = 1 / \tau_2 = k_1 + k_q [Q] = 1 / \tau_1 + k_q [Q] \quad \text{Equação 7}$$

Como os tempos de vida  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são medidos diretamente pela técnica de fotólise por pulso de laser e 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 ( $k_q$ ).



Analisando o decaimento do transiente monitorado em um determinado comprimento de onda, obtém-se 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 normalmente são lineares e as constantes de velocidade de supressão ( $k_q$ ) podem ser obtidas a partir das inclinações das retas no gráfico de Stern-Volmer.

### 6.3.2. Metodologia

Em um experimento utilizando o equipamento de fotólise por pulso de laser a aquisição, o processamento, a frequência do pulso de laser e a abertura dos obturadores são controlados por um computador através do programa que realiza vários disparos com o laser obtendo-se assim uma média dos sinais a fim de minimizar o ruído. O número de disparos, para cada análise, é dependente da intensidade do sinal obtido e o sistema computadorizado fornece o gráfico de decaimento do sinal do transiente, que é obtido pela variação da densidade ótica ( $\Delta A = A_{espécie\ excitada} - A_{espécie\ no\ estado\ fundamental}$ ) em função do tempo. A partir desse decaimento pode-se obter a ordem de reação, a sua constante de velocidade e, conseqüentemente, o tempo de vida do transiente, que corresponde ao inverso da constante de velocidade de decaimento. Por outro lado, a variação de  $\Delta A$  em função do comprimento de onda fornece o espectro de absorção para o transiente em intervalos de tempo pré-determinados.

Antes de cada experimento, as células são vedadas com septos de borracha e desareadas através da passagem de gás argônio por cerca de 20 minutos, com objetivo de eliminar o gás oxigênio, que funciona como um supressor de tripleto.

As constantes de velocidade e, conseqüentemente, os tempos de vida para os estados excitados na presença dos diferentes tipos de supressor permitem que se obtenha informações acerca das características do estado excitado tripleto ( $n, \pi^*$  ou  $\pi, \pi^*$ ).

Soluções estoque dos supressores listados na tabela 3 foram preparadas em acetonitrila com concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. O processo de supressão foi realizado através da adição de pequenas alíquotas da solução de supressor na cubeta contendo solução da xantona dimetoxilada com absorvância de 0,3 (concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>), previamente degasada com argônio durante 20 minutos.

**Tabela 3.** Concentrações dos supressores utilizados no estudo por fotólise por pulso de laser.

Supressores	MENOR CONCENTRAÇÃO (mol.L <sup>-1</sup> )	MAIOR CONCENTRAÇÃO (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>1-metilnaftaleno</b>	4,98x10 <sup>-5</sup>	3,98x10 <sup>-4</sup>
<b>1,3-cicloexadieno</b>	5,12x10 <sup>-6</sup>	4,40x10 <sup>-5</sup>
<b>1,4-cicloexadieno</b>	7,00x10 <sup>-2</sup>	5,60x10 <sup>-1</sup>
<b>Metanol</b>	5,55x10 <sup>-1</sup>	5,20
<b>Etanol</b>	4,12x10 <sup>-1</sup>	2,88
<b>iso-propanol</b>	1,27x10 <sup>-1</sup>	1,14
<b>Indol</b>	1,70x10 <sup>-5</sup>	1,02x10 <sup>-4</sup>
<b>NatMe<sup>a</sup></b>	6,20x10 <sup>-6</sup>	1,24x10 <sup>-4</sup>
<b>Fenol</b>	3,30x10 <sup>-5</sup>	5,28x10 <sup>-4</sup>
<b>4-ciano-fenol</b>	6,60x10 <sup>-6</sup>	9,90x10 <sup>-4</sup>
<b>4-metoxi-fenol</b>	6,60x10 <sup>-6</sup>	6,25x10 <sup>-4</sup>
<b>Trietilamina</b>	1,20x10 <sup>-5</sup>	3,60x10 <sup>-4</sup>
<b>DABCO</b>	1,18x10 <sup>-4</sup>	4,74x10 <sup>-4</sup>

a. éster metílico do N-acetil-triptofano

A obtenção das constantes de velocidade de supressão para o processo de transferência de energia triplete-triplete entre as xantonas dimetoxiladas e 1-metilnaftaleno, assim como para todas as constantes de velocidade de reação obtidas nessa tese, pode ser feita a partir da análise de Stern-Volmer para a cinética das reações fotoquímicas, na qual a constante de velocidade de decaimento medida experimentalmente ( $k_{obs}$ ) é relacionada à constante de velocidade de supressão segundo a equação de Stern-Volmer [Turro, 2009] (equação 8):

$$k_{obs} = k_0 + k_q[Q] \quad \text{Equação 8}$$

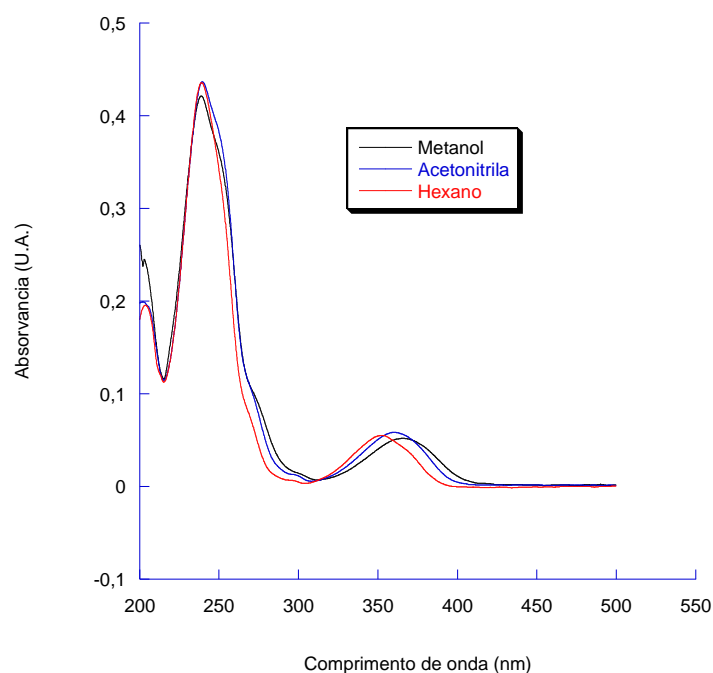
Onde:  $k_0$  é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na ausência de supressor;  $k_q$  é a constante de velocidade de decaimento do estado excitado triplete na presença do supressor;  $[Q]$  é a concentração do supressor.

Como os valores de  $k_{obs}$  são medidos diretamente pela técnica de fotólise por pulso de laser como função de uma concentração conhecida de supressor  $[Q]$ , pode-se então calcular, com uso da equação de Stern-Volmer, a constante de velocidade de supressão  $k_q$  para os diversos supressores utilizados. Na equação 8, a constante de supressão é o coeficiente angular  $k_q$  do gráfico  $k_{obs}$  versus  $[Q]$ .

## 7. Resultados e Discussão

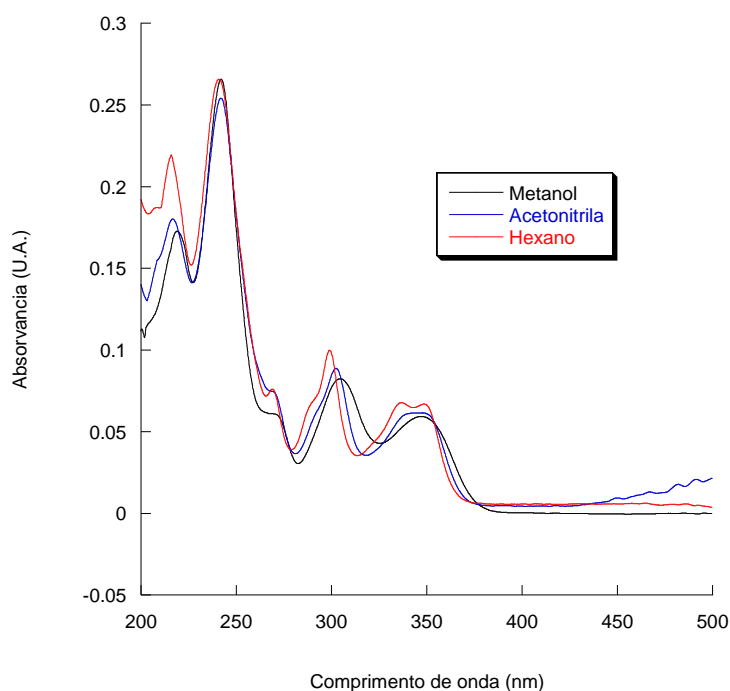
### 7.1. Estudos espectroscópicos: absorção no UV/Vis e emissão de fluorescência e de fosforescência no estado estacionário.

O espectro de absorção no UV/Vis para 1,2MX (Figura 17) apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 245$  nm, que pode ser atribuída à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  dos anéis aromáticos da xantona. A elevada intensidade de absorção para esta banda está relacionada com as transições permitidas por simetria de orbitais, do tipo  $\pi\pi^*$ . A banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 350$  nm (*n*-hexano) refere-se à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  da carbonila de 1,2MX, e foi possível observar um efeito batocrômico com o aumento da polaridade do solvente. A banda proveniente da transição do tipo  $n\pi^*$ , proibida por simetria, não pode ser observada devido à sua baixa intensidade de absorção e por, possivelmente, estar sobreposta à banda  $\pi\pi^*$  de maior intensidade.



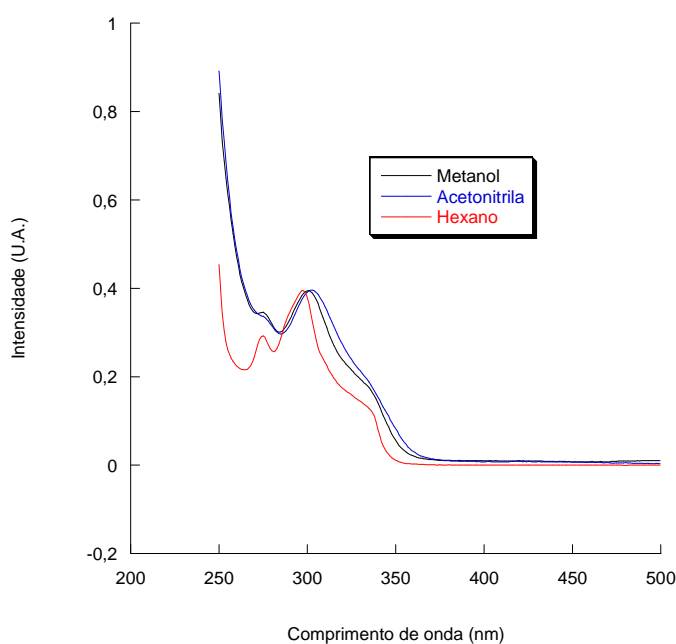
**Figura 17.** Espectros de absorção no uv/vis para 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) nos solventes metanol, *n*-hexano e acetonitrila.

O espectro de absorção no UV/Vis para 2,3MX (Figura 18) apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 245$  nm, que pode ser atribuída à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  dos anéis aromáticos da xantona. A elevada intensidade de absorção para esta banda está relacionada com as transições permitidas por simetria de orbitais, do tipo  $\pi\pi^*$ . A banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 350$  nm (hexano) refere-se à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  da carbonila de 2,3MX, sendo possível observar um efeito batocrômico com o aumento da polaridade do solvente. A banda proveniente da transição do tipo  $n\pi^*$ , proibida por simetria, não pode ser observada devido à sua baixa intensidade de absorção e por estar sobreposta pela transição  $\pi\pi^*$ , de maior intensidade. A banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 300$  nm pode ser atribuída a uma transição  $\pi\pi^*$  relacionada à presença do substituinte na posição 3 (*para*) em relação à carbonila, o que deve levar a uma alteração na densidade de carga sobre o anel aromático. A atribuição do caráter  $\pi\pi^*$  para essa banda em  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm foi feita face ao deslocamento batocrômico observado com o aumento da polaridade do solvente.



**Figura 18.** Espectros de absorção no uv/vis para 2,3 MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) nos solventes metanol, *n*-hexano e acetonitrila.

A banda com  $\lambda_{\text{máx.}} = 310$  nm também mostra relação com a posição das duas metoxilas ligadas no anel aromático, assim como acontece com 2,3MX. Como nos espectros de 2,3MX e 3,4MX mostram absorção na região de 300 nm, trata-se de uma possível influência do grupo metoxila na posição 3 em relação à carbonila, que é comum em ambos os casos e assim influenciar a transições eletrônicas  $\pi\pi^*$  localizada principalmente sobre o anel aromático. É possível notar outra absorção na região de 340 nm (ombro), em uma banda coalescente com a banda em 300 nm, que pode ser atribuída à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  da carbonila de 2,3MX. Quando a banda de absorção em 340 nm (hexano) para 3,4MX (Figura 19) é comparada com as demais xantonas 1,2MX e 2,3MX ((Figura as 17 e 18, respectivamente) podemos observar que ela está deslocada para o azul. Uma explicação para esse fato pode estar relacionada ao grupo substituinte não posição 4, (*orto*) em relação ao oxigênio do sistema piranico, e como consequência interferir na conjugação cruzada deste com o grupo carbonila. Pode-se atribuir o caráter  $\pi\pi^*$  para a banda de absorção a 340 nm devido ao deslocamento batocrômico observado com o aumento da polaridade do solvente. A banda proveniente da transição do tipo  $n\pi^*$ , proibida por simetria, não pode ser observada devido à baixa intensidade de absorção e por, possivelmente, estar sendo sobreposta pela transição  $\pi\pi^*$  de maior intensidade.



**Figura 19.** Espectros de absorção no uv/vis para 3,4MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) nos solventes metanol, *n*-hexano e acetonitrila.

Inicialmente é importante salientar que, em todos os casos, os espectros de absorção no uv/vis e os espectros de excitação para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX são perfeitamente superponíveis (Figuras 20A-22A), o que comprova que a emissão de fluorescência observada para essas amostras não é resultado da presença de impurezas. Os espectros de emissão de fluorescência em metanol, *n*-hexano e acetonitrila mostraram que 1,2MX (Figura 20B) foi sensível à variação da polaridade do solvente, exibindo banda de emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda, com  $\lambda_{\max}=503$  nm em metanol,  $\lambda_{\max}=455$  nm em acetonitrila e  $\lambda_{\max}=418$  nm em *n*-hexano. Por outro lado, 2,3MX (Figura 21B) exibiu variação nas bandas de emissão, com  $\lambda_{\max}=420$  nm em metanol,  $\lambda_{\max}=406$  nm em acetonitrila e  $\lambda_{\max}=388$  nm em *n*-hexano. Finalmente, para 3,4MX, (Figura 22B) há somente uma pequena diferença do máximo de emissão com a variação na polaridade do solvente, ou seja,  $\lambda_{\max}=421$  nm em metanol,  $\lambda_{\max}=446$  nm em acetonitrila e  $\lambda_{\max}=428$  nm em *n*-hexano.

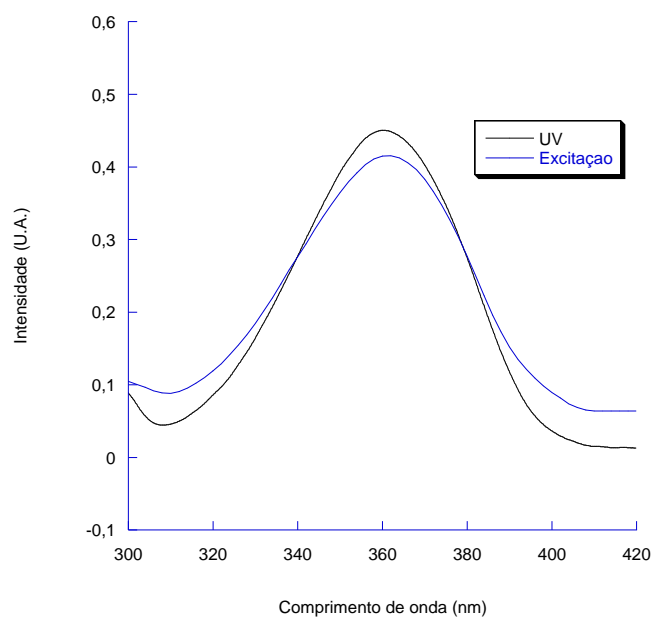
O efeito gerado pelos grupos substituintes tem papel significativo sobre a relação entre a polaridade do meio e a energia do estado excitado singlete de mais baixa energia. A grande diferença entre os máximos nos espectros de emissão de 1,2MX (figura 20), mostra um deslocamento acentuado para o vermelho com o aumento da polaridade do solvente, ou seja  $\lambda_{\text{emi}}=503$  nm, em metanol, quando comparado com  $\lambda_{\text{emi}}=418$  nm em *n*-hexano ( $\Delta_{\text{nm}} = 85$  nm) (Figura 20B). Esse deslocamento, um indicativo da boa solvatação de 1,2MX por metanol, está provavelmente relacionado à posição dos grupos metoxila nessa xantona, decorrendo de uma elevada deslocalização de carga. A menor separação entre bandas de emissão de fluorescência observada para 2,3MX (Figura 21B) quando em metanol (420 nm) e *n*-hexano (388 nm) ( $\Delta_{\text{nm}} = 32$ nm) bem como o menor deslocamento para o vermelho em metanol para 2,3MX (420 nm) quando comparado a 1,2MX (503nm) (Figura 20B) indica para o primeiro uma solvatação menos eficiente de 2,3MX por metanol comparado a 1,2MX. Esse efeito pode estar relacionado à substituição por metoxila na posição 3, o que coloca o efeito indutivo do oxigênio em sentido contrário ao da carbonila, pois a substituição por uma metoxila nas posições 1 e 3 (*orto e para*), em termos de efeito de ressonância, deve contribuir de maneira semelhante. Sendo assim, nesse caso o efeito indutivo deve ser o responsável pela redução do efeito da polaridade do solvente sobre o deslocamento da banda de emissão de fluorescência de 2,3MX.

A análise dos resultados para 3,4MX leva a uma inversão na posição relativa na bandas de fluorescência quando em metanol (421 nm) e em hexano (428 nm), uma diferença relativa de

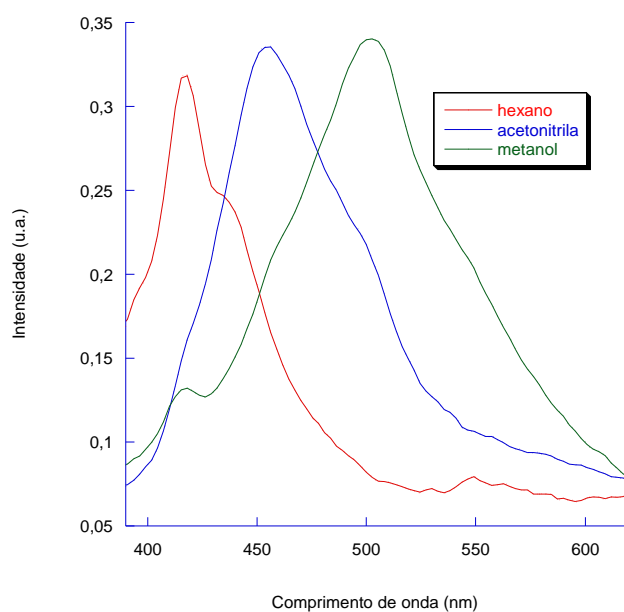
( $\Delta_{nm} = -7\text{nm}$ ), indicando que a presença do substituinte na posição 4 de 3,4MX torna essa xantona a menos susceptível ao efeito do solvente. Esse comportamento pode estar ligado ao efeito indutivo do grupo metoxila na posição 4, *orto* ao oxigênio do sistema pirânico e *meta* em relação à carbonila.

Uma análise dos estudos de absorção na região do UV-vis e de emissão de fluorescência para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX (Figuras 20B a 22B) permite perceber que os mesmos efeitos em ambos os casos, absorção e emissão. Os espectros de absorção para 1,2MX e 2,3MX apresentam uma relativa semelhança, com a diferença mais notável sendo a presença de uma banda a 300 nm para 2,3MX, que pode ser atribuída ao efeito indutivo do grupo metoxila na posição 3, como discutido anteriormente para o espectro de fluorescência. A banda de absorção atribuída à transição eletrônica  $\pi\pi^*$  do sistema carbonílico para 2,3MX é desdobrado em dois pequenos ombros, centrados em 350 nm, muito próximo ao observado para 1,2MX (~350nm), em *n*-hexano (Figura 18). Um comportamento semelhante pode ser observado no espectro de emissão de fluorescência (deslocamento para o vermelho) para 1,2MX e 2,3MX.

O espectro de absorção para 3,4MX, (Figura 19) é totalmente diferente daquele para 1,2MX (Figura 17), sendo semelhante a 2,3MX (Figura 18). Há um máximo de absorção a 300 nm, que também está presente em 2,3MX, ocorrendo um efeito pronunciado sobre a banda  $\pi\pi^*$  atribuída ao sistema carbonílico, e que sofre um deslocamento para o azul. Assim, a análise conjunta dos espectro de absorção e de emissão de fluorescência para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX permite concluir que o efeito gerado pelo grupo metoxila na posição 4 estabelece uma relação entre a banda de absorção  $\pi\pi^*$  do sistema carbonílico e a conjugação cruzada com o oxigênio pirânico, pois a menor conjugação, que resulta em um deslocamento para menores comprimentos de onda para a banda  $\pi\pi^*$  da carbonila em 3,4MX (Figura 22B), está diretamente ligada aos pequenos efeitos da polaridade do solvente sobre a posição da banda de emissão de fluorescência.

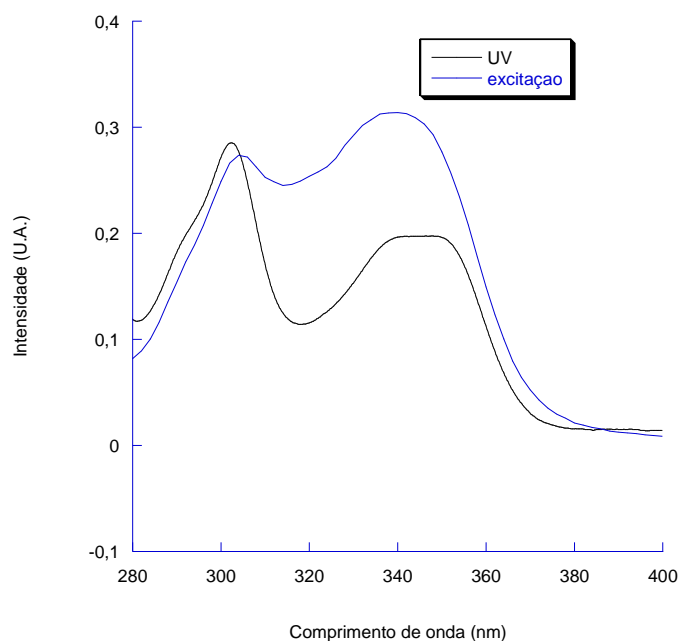


**Figura 20A.** Espectros normalizados de excitação de fluorescência (traço azul) ( $\lambda_{exc}= 430$  nm) e de absorção UV/vis (traço preto) para 1,2MX, em acetonitrila.

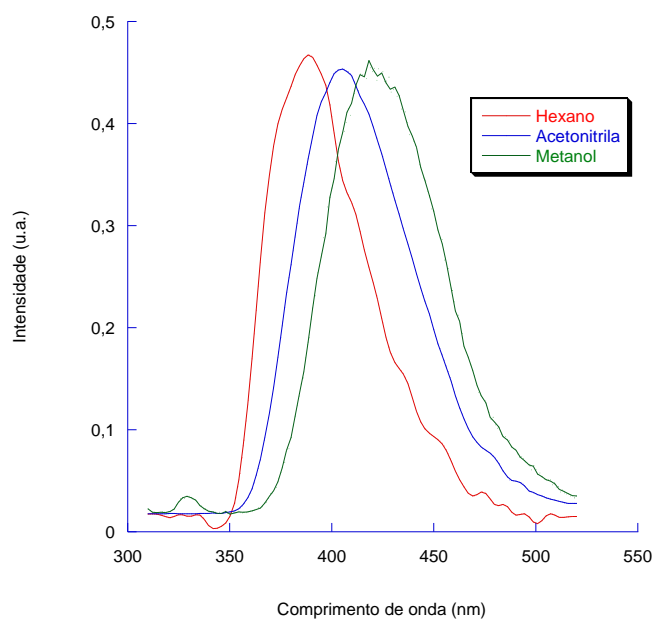


**Figura 20B.** Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) em *n*-hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc}= 380$  nm).

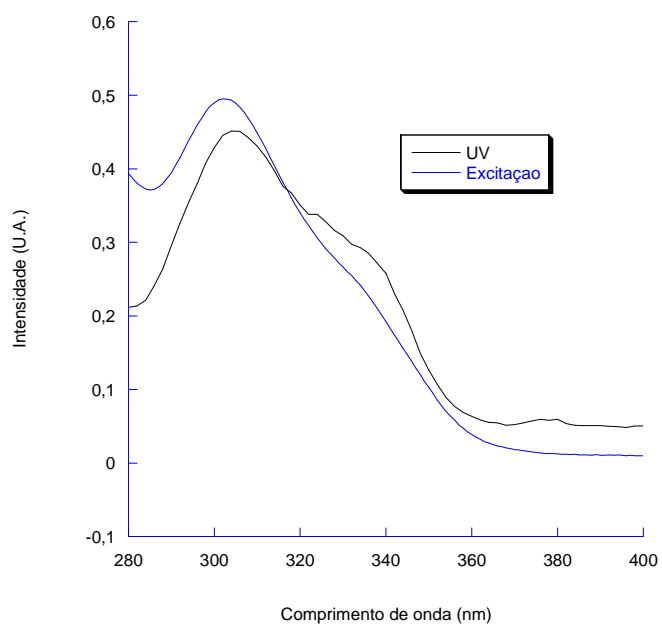




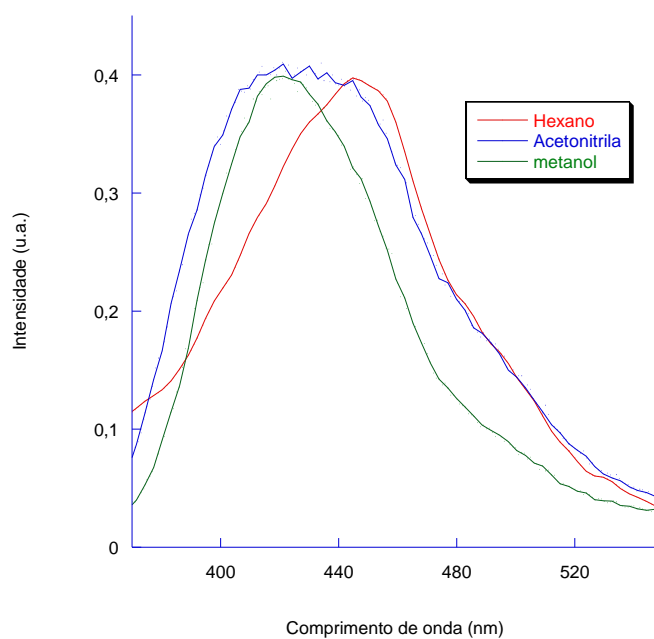
**Figura 21A.** Espectros normalizados de excitação de fluorescência (traço azul) ( $\lambda_{exc}= 430$  nm) e de absorção UV/vis (traço preto) para 2,3MX, em acetonitrila.



**Figura 21B.** Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 2,3MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) em *n*-hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc}= 380$  nm).



**Figura 22A.** Espectros normalizados de excitação de fluorescência (traço azul) ( $\lambda_{exc}= 430$  nm) e de absorção UV/vis (traço preto) para 3,4MX, em acetonitrila.

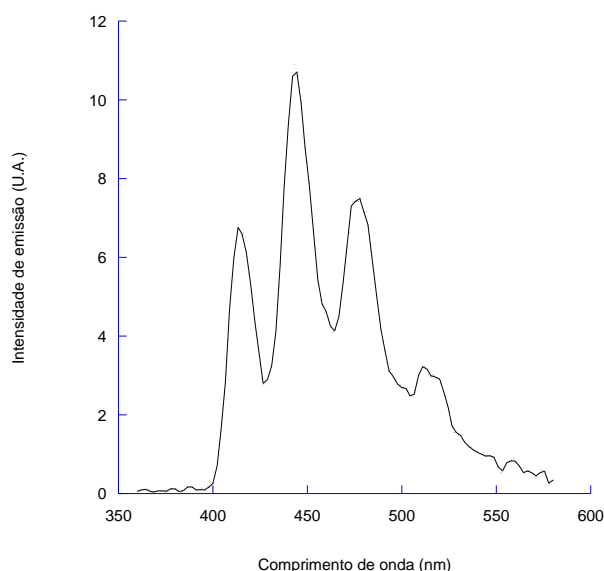


**Figura 22B.** Espectros de emissão de fluorescência normalizados para 3,4MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) em *n*-hexano, acetonitrila e metanol ( $\lambda_{exc}= 380$  nm).

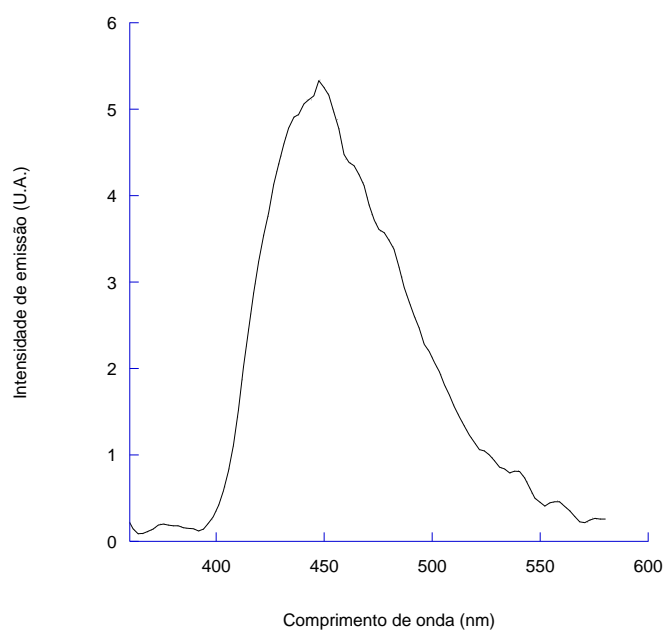
Os espectros de emissão de fosforescência foram registrados a 77K em solução de vidro rígido de éter etílico:iso-pentano:etanol (5:5:2, EPA). A benzofenona é uma cetona aromática com estado excitado triplete apresentando caráter  $n\pi^*$ , o que pode ser identificado em seu espectro devido à presença de resolução vibracional característica. A separação vibracional mostrada no espectro da figura 37 mostra a diferença entre os máximos de absorção, no caso das bandas 0-0 e 0-1 correspondendo ao estiramento da carbonila na região do infravermelho. Através da equação 9, pode-se calcular a energia triplete, que para a benzofenona é de  $66,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , conforme indicado na literatura. [Netto-Ferreira, et al. 1999]

$$E = 2,862 \times 10^4 / \lambda \text{ (nm)} \text{ kcal.mol}^{-1}$$

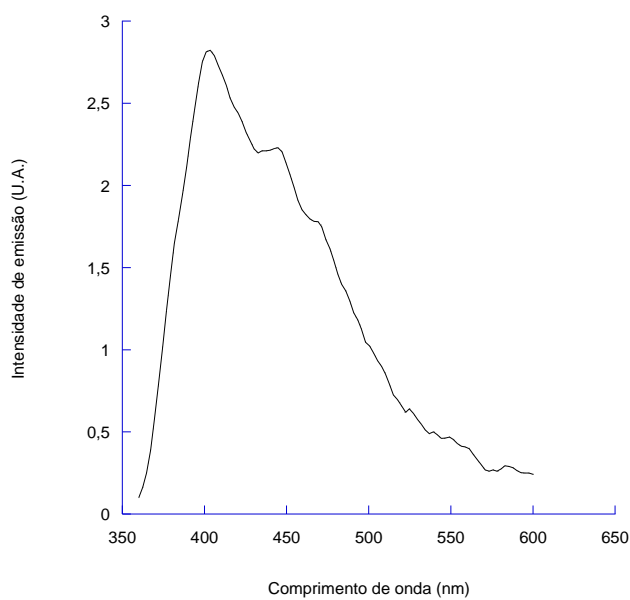
Equação 9



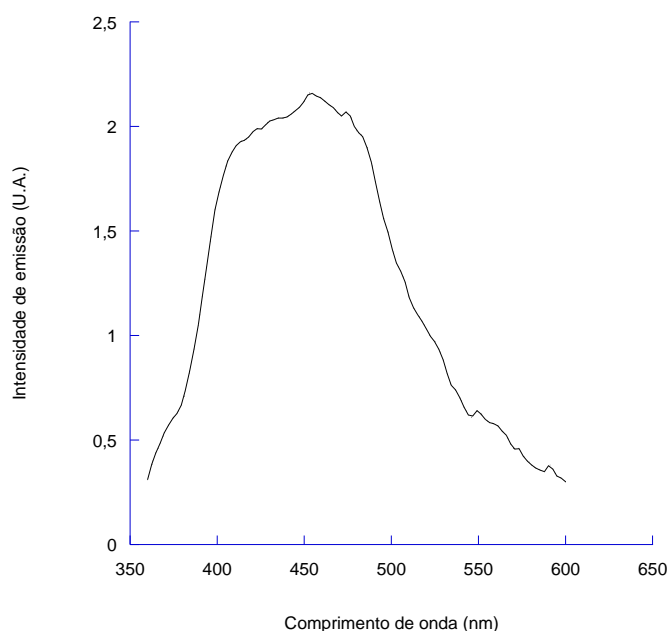
**Figura 23.** Espectro de emissão de fosforescência para benzofenona em vidro rígido de EPA, a 77K, com  $\lambda_{exc}=350\text{nm}$ .



**Figura 24.** Espectro de emissão de fosforescência para 1,2MX ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L) em vidro rígido EPA, a 77K, com  $\lambda_{exc} = 350$  nm.



**Figura 25.** Espectro de emissão de fosforescência para 2,3MX em vidro rígido EPA, a 77K, com  $\lambda_{exc} = 350$  nm.



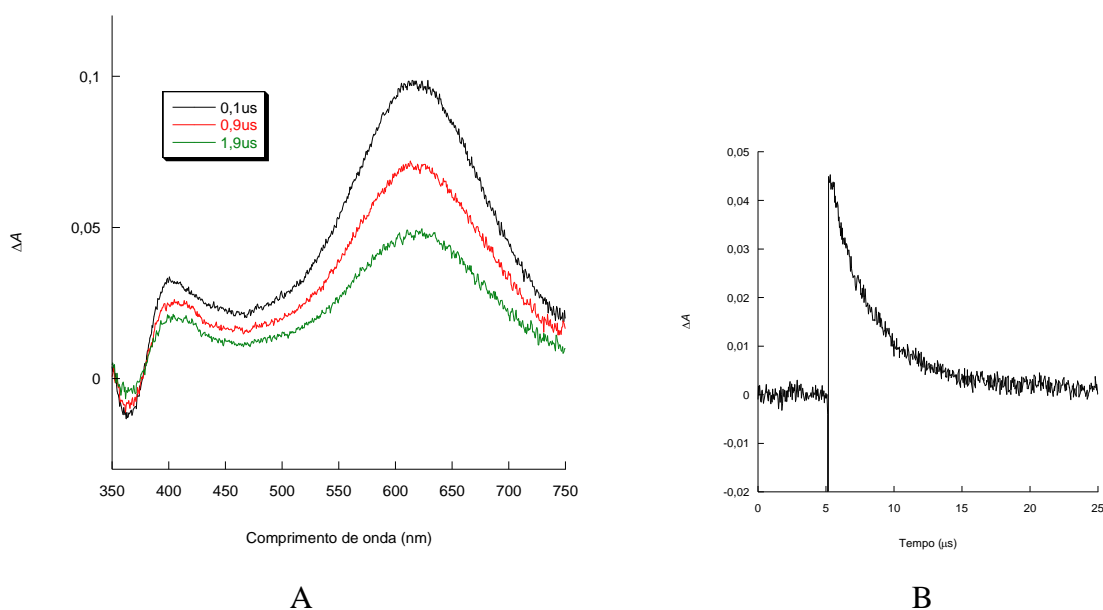
**Figura 26.** Espectro de emissão de fosforescência para 3,4MX em vidro rígido EPA, a 77K, com  $\lambda_{exc}=350\text{nm}$ .

A energia triplete das xantonas pôde ser calculada através do valor do comprimento de onda no início da banda de emissão, em nm. Empregando-se a equação 9, [Turro, 1991] calculou-se uma energia triplete de  $72,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 1,2MX (figura 24),  $79,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 2,3MX (figura 25) e  $79,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 3,4MX (figura 26).

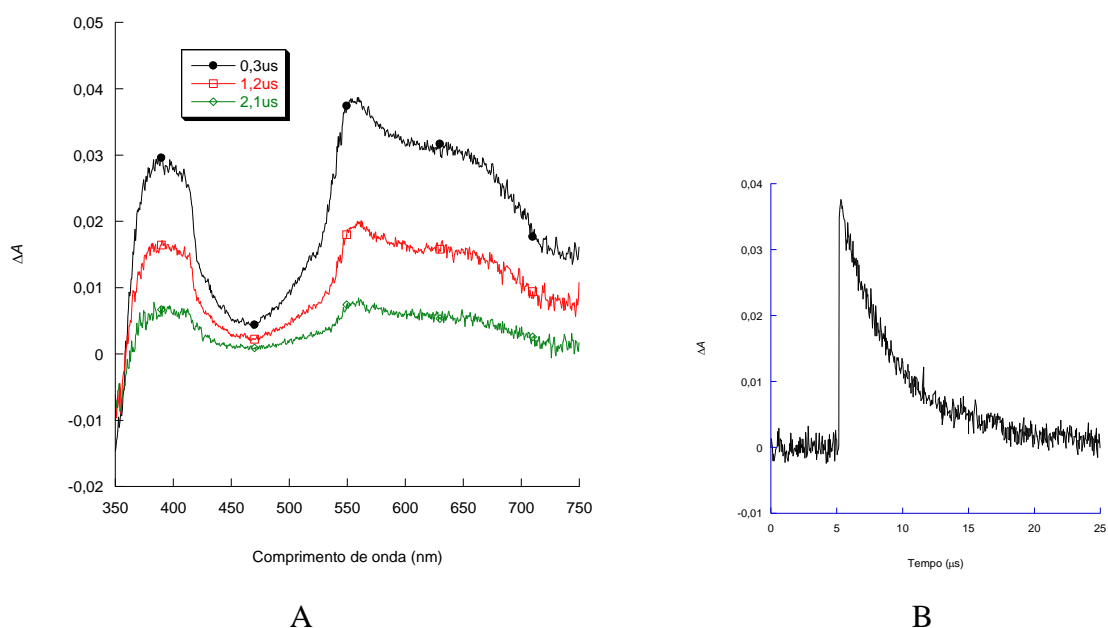
Os espectros das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX exibiram uma única banda de emissão de fosforescência, sem a resolução vibracional característica de cetonas aromáticas que apresentam estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter  $n\pi^*$ , indicando que o triplete dessas xantonas tem caráter  $\pi\pi^*$ . O estado excitado triplete para a xantona não substituída tem caráter  $n\pi^*$  [Pownalls, 1973; Connors, 1977; Garner, 1976; Chakrabarti, 1976], assim como para benzofenona. A diferença na configuração do estado excitado triplete entre a xantona não substituída e as dimetoxixantonas pode ser explicada pela presença dos dois grupos metoxila em 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, que atuam como doadores de elétrons ao sistema conjugado, resultando em uma estabilização energética do orbital n, juntamente com uma desestabilização do orbital  $\pi$ , tornando a transição eletrônica  $\pi\pi^*$  de menor energia quando comparada a  $n\pi^*$ .

## 7.2. Estudo cinético e espectroscópico: fotólise por pulso de laser de nanossegundos

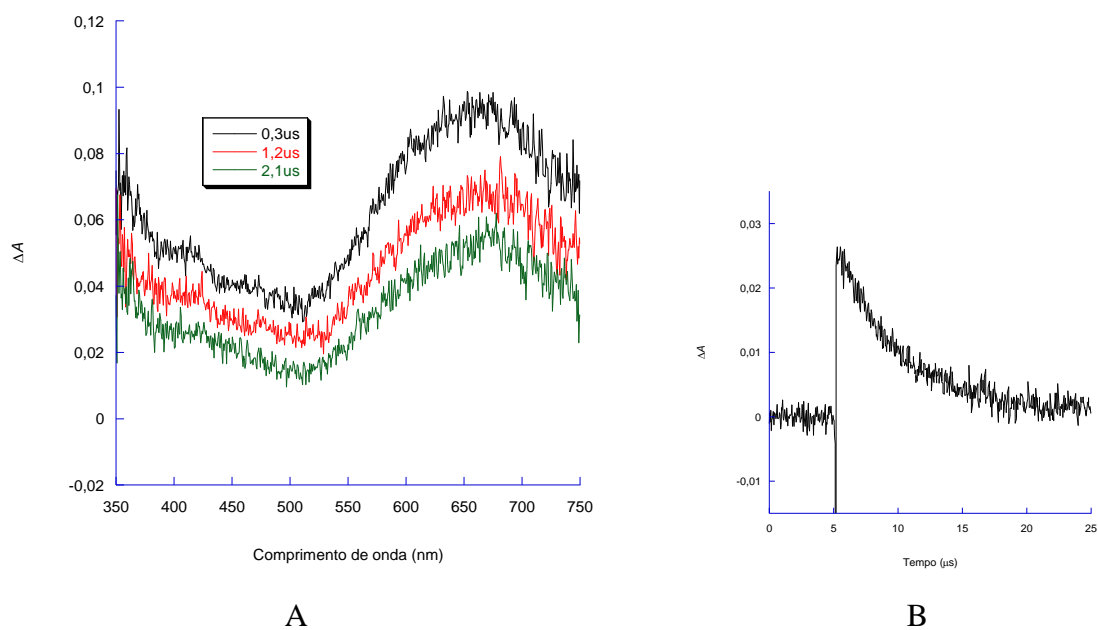
A fotólise por pulso de laser ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) das soluções dos derivados de xantona (1,2MX; 2,3MX; 3,4MX), em acetonitrila, levou à formação de transientes com máximos de absorção em torno de 400 e 620 nm para 1,2MX (Figura 27A), 380, 550 e um ombro em 640 nm para 2,3MX (Figura 28A), enquanto para 3,4MX observou-se um sinal muito fraco em 410 nm acompanhado de um mais intenso a 665 nm (Figura 29A). Os transientes para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX apresentaram tempo de vida em torno de 3  $\mu$ s (Figuras 27B-29B), com o decaimento apresentando uma cinética de primeira ordem com a contribuição de uma cinética de segunda ordem, resultante de um processo de desativação por aniquilação triplete-triplete, comum em estados excitados triplete que apresentam tempo de vida longo [Gilbert, 1991; Turro, 2009]. Em todos os casos, a cinética de decaimento foi monitorada a 620 nm.



**Figura 27.** (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$  nm) de 1,2MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila.



**Figura 28.** (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$  nm) de 2,3MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila.



**Figura 29.** (A) Espectros de absorção para o transiente gerado na excitação de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em acetonitrila, a diferentes tempos após o pulso do laser. (B) Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=355$  nm) de 3,4MX, monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

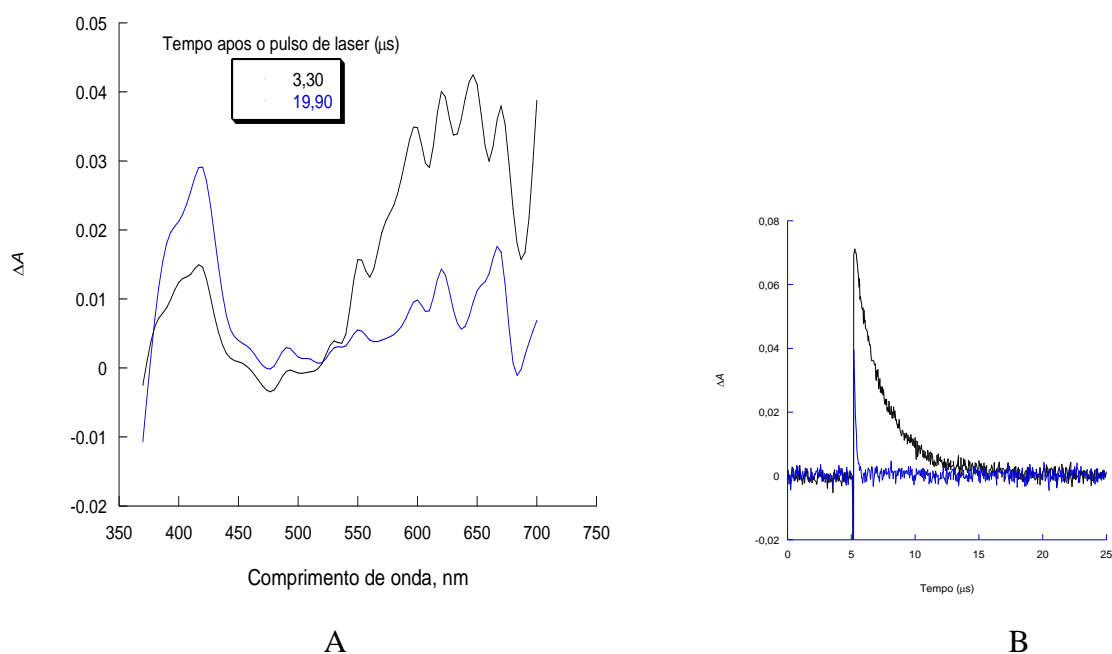
## Caracterização e Reatividade dos Transientes Gerados na Fotólise das Xantonas Dimetoxiladas

### 7.2.1. Transferência de energia com 1-metilnaftaleno e 1,3-cicloexadieno

#### 1-metilnaftaleno

A característica triplete dos transientes gerados a partir das três xantonas dimetoxiladas 1,2MX; 2,3MX e 3,4MX foi confirmada pela supressão com 1-metilnaftaleno ( $E_T = 60,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [Murov, 1993], conhecido supressor de triplete por transferência de energia.

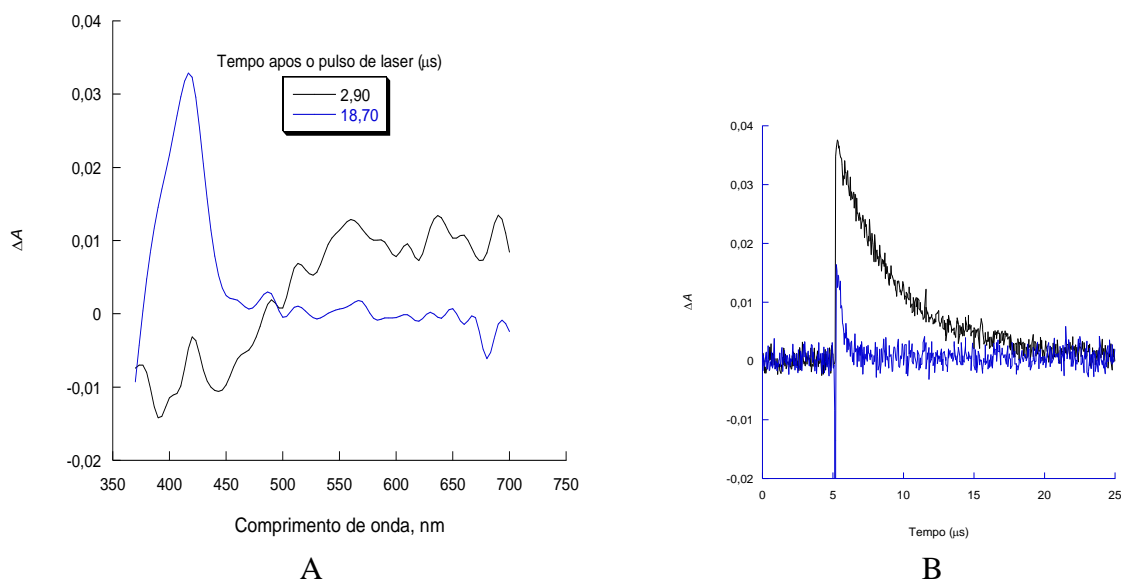
Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ ) em presença de excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a 3,3 e 19,9  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser (Figura 30A), mostram uma diminuição considerável na absorção do transiente com máximo a 620 nm, correspondente à xantona dimetoxilada, com um aumento concomitante na absorção a 410 nm. A figura 30B mostra que houve um processo de supressão, uma vez que houve mudança evidente no perfil dos decaimentos na ausência e na presença de 1-metilnaftaleno.



**Figura 30.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ ), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX na ausência (traço preto) e em presença de 1-metilnaftaleno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.



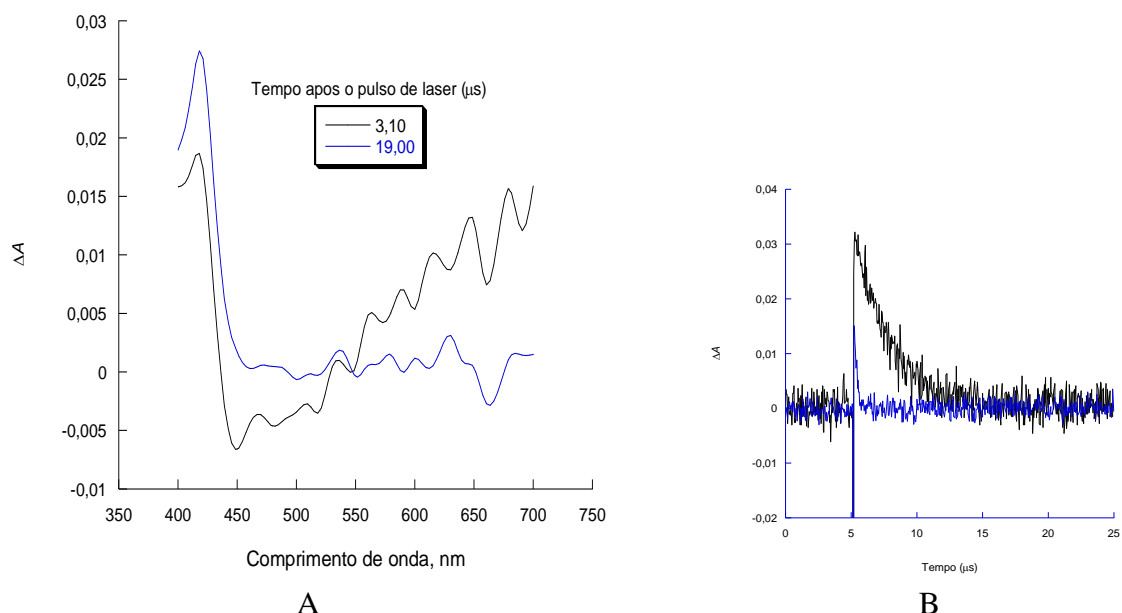
Resultados semelhantes foram encontrados no processo de supressão do estado excitado triplete de 2,3MX e 3,4MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila (figuras 31 e 32). Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, registrados a 2,90 e 18,70  $\mu$ s após o pulso do laser, assim como no caso de 1,2MX, mostram uma diminuição apreciável na absorção do transiente com máximo a 550 nm, com um aumento expressivo e concomitante na absorção a 410 nm, observado na figura 31A. Esses resultados confirmam a natureza do transiente com  $\lambda_{max}=550$  nm como sendo o estado excitado triplete de 2,3MX, o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1-metilnaftaleno. Além disso, o espectro do transiente formado após a supressão é consistente com o observado na literatura para o triplete de 1-metilnaftaleno ( $\lambda_{max}=410$  nm). [Murov, 1993] A figura 31B apresenta os traços cinéticos referentes ao processo de supressão do triplete de 2,3MX com 1-metilnaftaleno.



**Figura 31.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (traço preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 1-metilnaftaleno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, registrados a 3,10 e 19,00  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 32A), assim como no caso de 1,2MX e 2,3MX, mostram uma

diminuição considerável na absorção do transiente com máximo na região de 665 nm, chegando à linha de base, com um aumento concomitante na absorção a 410 nm, como observado na figura 32A. Esses resultados confirmam a natureza do transiente como sendo o estado excitado triplete de 3,4MX, o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1-metilnaftaleno. Além disso, o espectro do transiente formado após a supressão é consistente com o observado na literatura para o triplete de 1-metilnaftaleno ( $\lambda_{\text{max}}=410$  nm) (esquema 26). [Murov, 1993] O processo de supressão do triplete de 3,4MX também pode ser observado ao se analisar os traços cinéticos apresentados na figura 32B, onde percebe-se mudança nos perfis de decaimento na ausência e na presença de 1-metilnaftaleno.

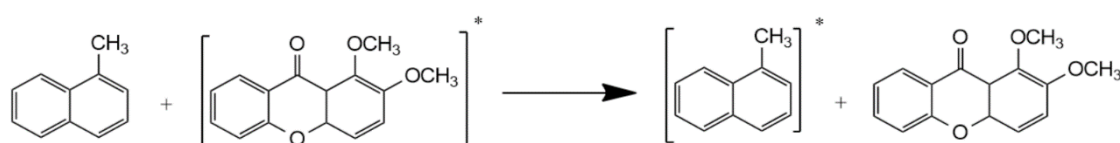


**Figura 32.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de 1-metilnaftaleno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (traço preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 1-metilnaftaleno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

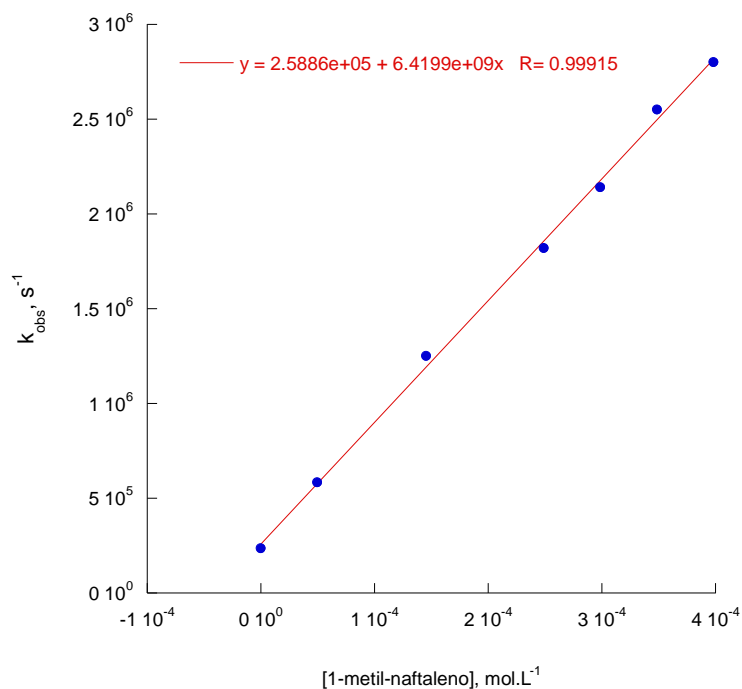
As constantes de velocidade de supressão de 1,2MX; 2,3MX e 3,4MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila, mostraram que o processo de transferência de energia (esquema 26) é controlado por difusão, com valores de  $6,42 \times 10^9 \pm 0,11$ ,  $5,57 \times 10^9 \pm 0,09$  e  $6,19 \times 10^9 \pm 0,28$   $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, respectivamente (Figuras 47-49). Isso nos leva a concluir que a energia triplete destas xantonas dimetoxiladas é superior a  $60,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Estes resultados

estão de acordo com os valores de energia triplete calculados através dos espectros de emissão de fosforescência apresentados acima, ou seja,  $72,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 1,2MX,  $79,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 2,3MX e  $79,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para 3,4MX.

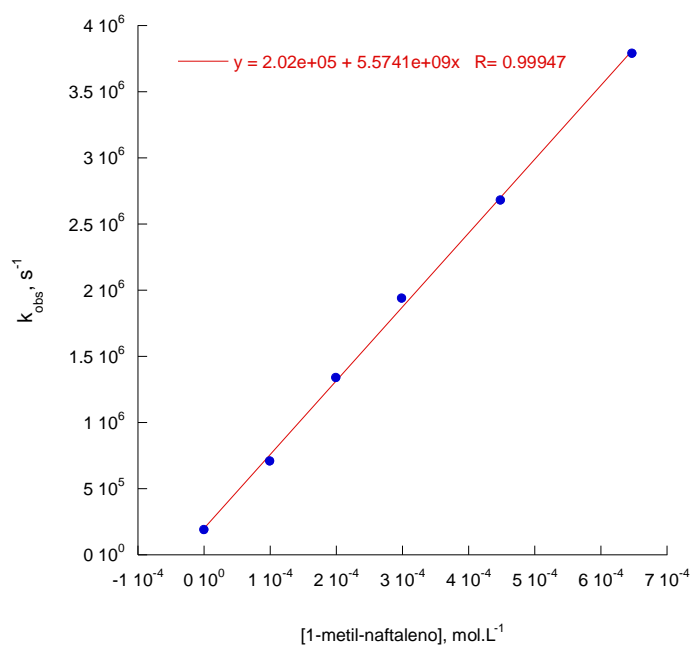
Esses resultados confirmam a natureza do transiente com  $\lambda_{\text{max}}=620 \text{ nm}$  como sendo o estado excitado triplete de 1,2MX o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1-metilnaftaleno (figura 30). Além disso, o espectro do transiente formado após a supressão é consistente com o observado na literatura para o triplete de 1-metilnaftaleno ( $\lambda_{\text{max}}=410 \text{ nm}$ ) [Murov, 1993] (esquema 26).



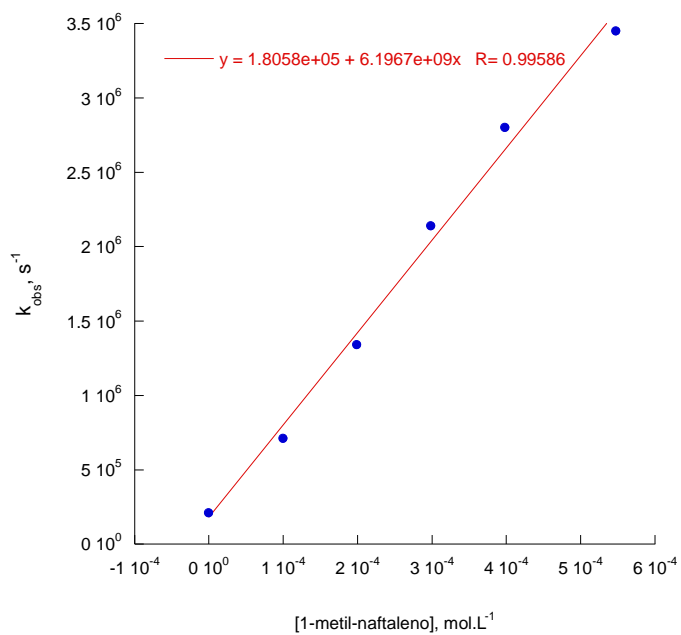
**Esquema 27.** Processo de transferência de energia entre o estado excitado triplete de 1,2-dimetoxixantona e 1-metilnaftaleno.



**Figura 33.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.



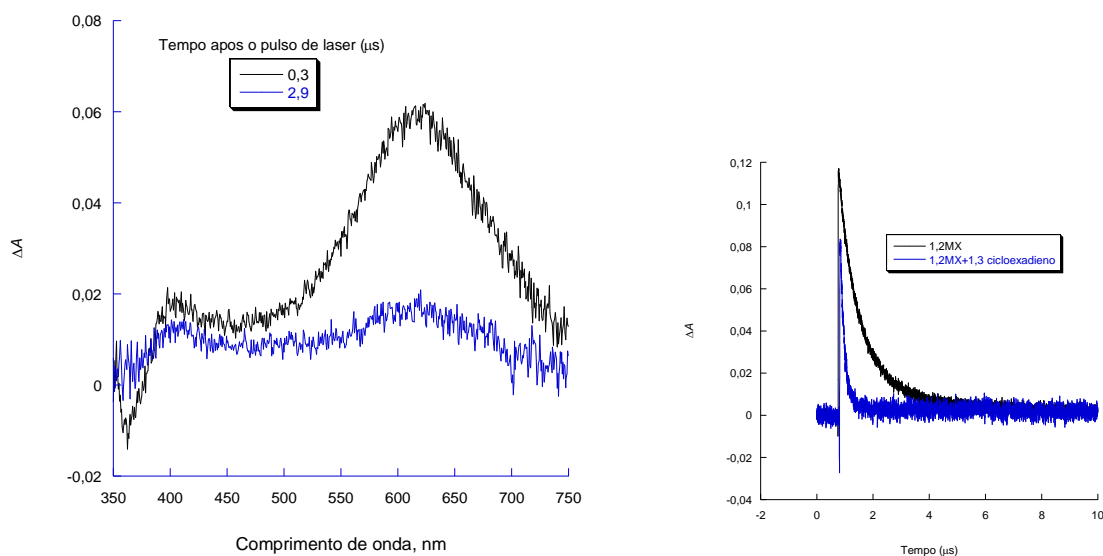
**Figura 34.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.



**Figura 35.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 1-metilnaftaleno, em acetonitrila.

## 1,3-cicloexadieno

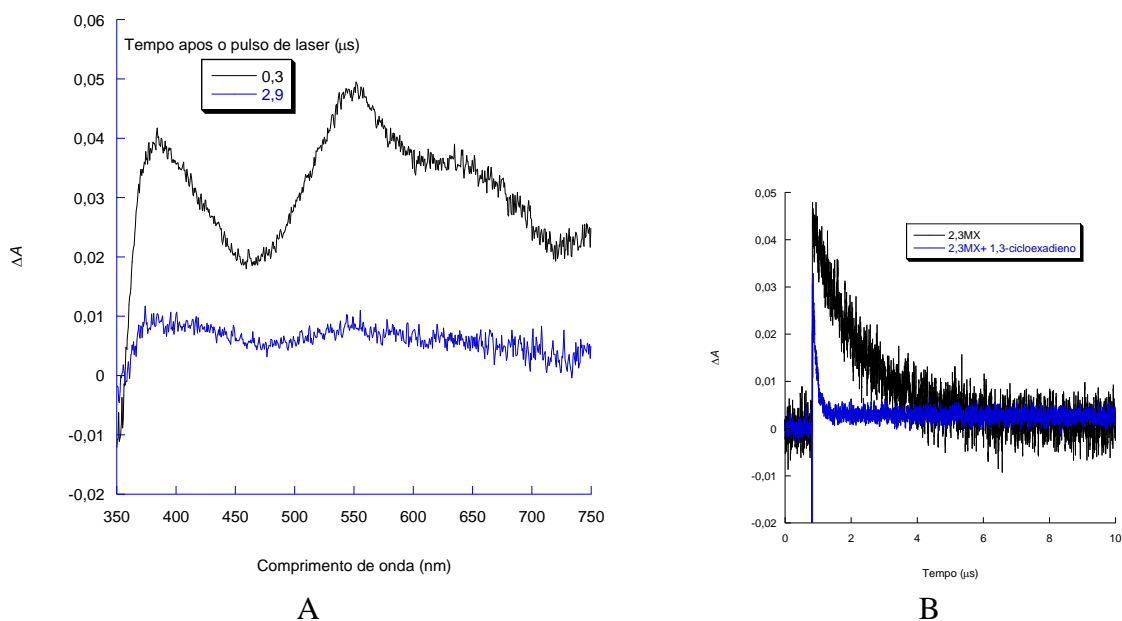
Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, registrados a 0,30 e 2,90  $\mu$ s após o pulso do laser, mostram uma diminuição apreciável na intensidade de absorção das duas bandas com máximos em 410 e 620 nm (Figura 36A). Esses resultados também confirmam a natureza do transiente com  $\lambda_{max}=620$  nm como sendo o estado excitado triplete de 1,2MX, o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1,3-cicloexadieno. É importante assinalar que nesse caso não é observada a formação de qualquer novo transiente absorvendo no intervalo de 350 a 750 nm, já que não foi observado nenhum aumento significativo nas bandas de absorção do espectro referente à solução de 1,2MX com excesso de 1,3-cicloexadieno (registrado a 2,90  $\mu$ s após o pulso do laser). Isso está de acordo com o fato de que o estado excitado triplete para 1,3-cicloexadieno, formado no processo de transferência de energia, é transparente na região do espectro eletromagnético empregada nessa tese. Os traços cinéticos mostrados nessa figura 36B também indicam uma forte evidência do processo de supressão do triplete de 1,2MX por 1,3-cicloexadieno.



B

**Figura 36.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 1,3-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

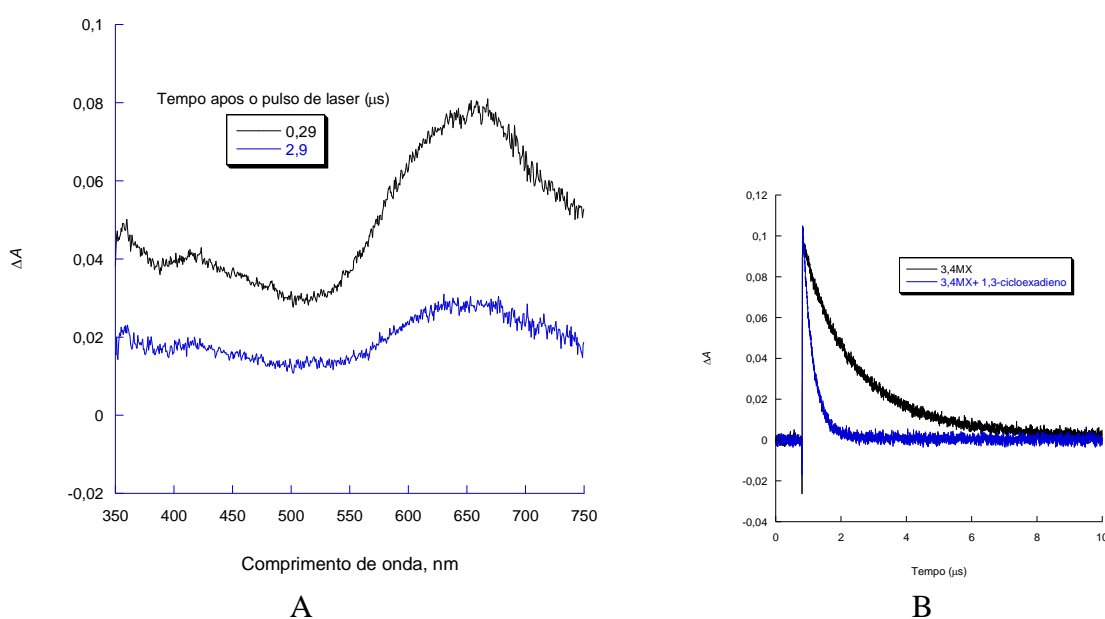
Da mesma forma que para 1,2MX, os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}= 355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, registrados a 0,30 e 2,90  $\mu$ s após o pulso do laser, mostram uma diminuição apreciável na intensidade de absorção das duas bandas com máximos em 410 e 550 nm (figura 37A). Esses resultados também confirmam a natureza do transiente com  $\lambda_{max}= 550$  nm como sendo o estado excitado triplete de 2,3MX o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1,3-cicloexadieno. Não se observa a formação de qualquer transiente que absorva no intervalo de 350 a 750 nm, já que não foi observado nenhum aumento significativo nas bandas de absorção do espectro referente à solução de 2,3MX com excesso de 1,3-cicloexadieno (registrado a 2,90  $\mu$ s após o pulso do laser). Os traços cinéticos apresentados na figura 37B também evidenciam a supressão do triplete de 2,3MX por 1,3-cicloexadieno.



**Figura 37.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de 1,3-cicloexadieno (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

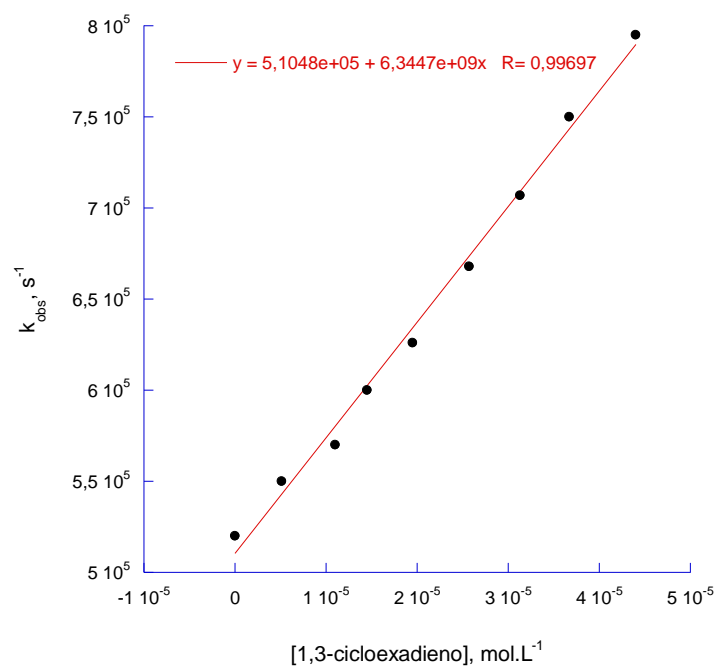
Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, registrados a 0,29 e 2,90  $\mu$ s

após o pulso do laser, também mostram diminuição considerável na intensidade de absorção das duas bandas, com máximos em 410 e 680 nm, ao se comparar os espectros obtidos em 0,29  $\mu\text{s}$  e 2,9  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser (figura 38A). Com isso, pode-se confirmar a natureza do transiente com  $\lambda_{\text{max}}=680$  nm como sendo o estado excitado triplete de 3,4MX, o qual é desativado por um processo de transferência de energia pelo supressor 1,3-cicloexadieno. Não há a formação de qualquer transiente que absorva no intervalo de 350 a 750 nm, já que não foi observado nenhum aumento significativo nas bandas de absorção do espectro referente à solução de 3,4MX com excesso de 1,3-cicloexadieno (registrado a 2,90  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser). O processo de supressão também é confirmado observando os traços cinéticos obtidos neste experimento (figura 38B).

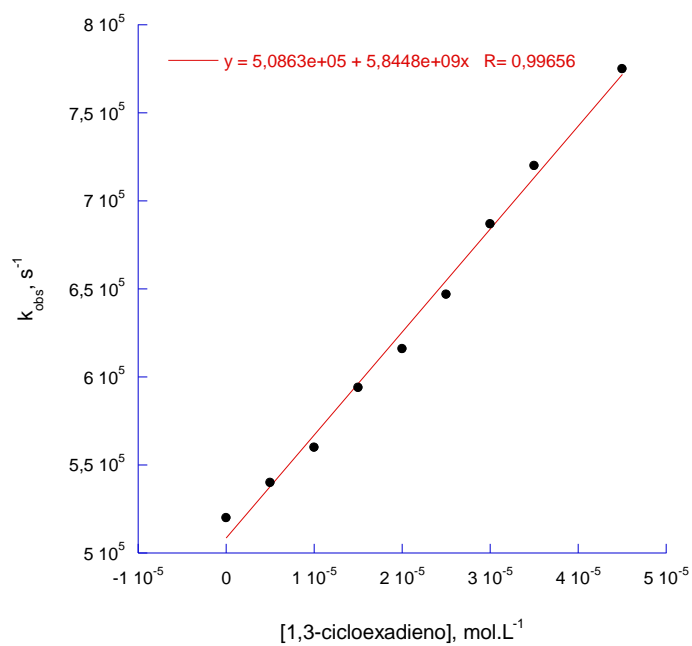


**Figura 38.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de 1,3-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (traço preto) e para o triplete de 3,4MX em excesso de 1,3-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

A partir de gráficos de Stern-Volmer (figuras 39-41) construídos através da adição sucessiva de alíquotas de uma solução de 1,3-cicloexadieno à solução das xantonas, foram calculadas as constantes de velocidade de supressão por transferência de energia de  $(6,34 \pm 0,19) \times 10^9$   $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  para 1,2MX,  $(5,84 \pm 0,18) \times 10^9$   $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  para 2,3MX e  $(7,49 \pm 0,14) \times 10^9$   $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  para 3,4MX.

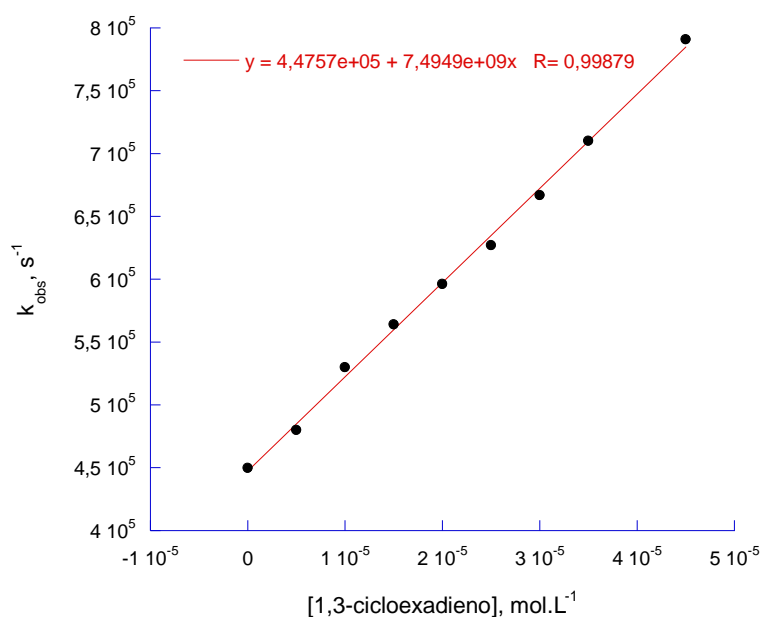


**Figura 39.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1,3-cicloexadieno, em acetonitrila.



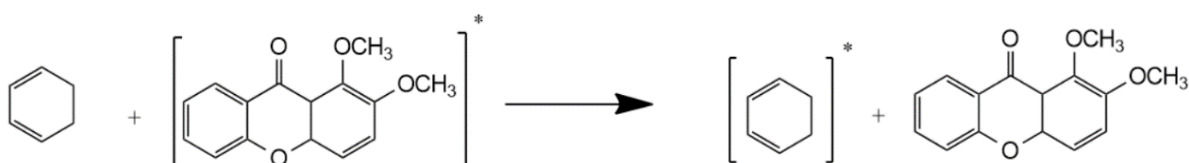
**Figura 40.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1,3-cicloexadieno, em acetonitrila.





**Figura 41.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 1,3-cicloexadieno, em acetonitrila.

Esses valores estão de acordo com o fato de que a constante de velocidade para processos exotérmicos de transferência de energia (esquema 27), deve ser controlada pela constante de velocidade de difusão no solvente utilizado (acetonitrila). Deve-se ressaltar também que o processo de transferência de energia dessas xantonas na presença de 1,3-cicloexadieno não resultou na formação de nenhum novo transiente, o que é esperado uma vez que o estado excitado triplete desse supressor é transparente na faixa de comprimento de onda empregada nos presentes experimentos. Portanto, 1,3-cicloexadieno ( $E_T = 52,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) [Murov, 1993] também é capaz de suprimir o estado excitado triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX através de um processo de transferência de energia, segundo o esquema 27, com os valores para as constantes de velocidade de supressão sendo idênticos ao da constante de velocidade de difusão em acetonitrila.

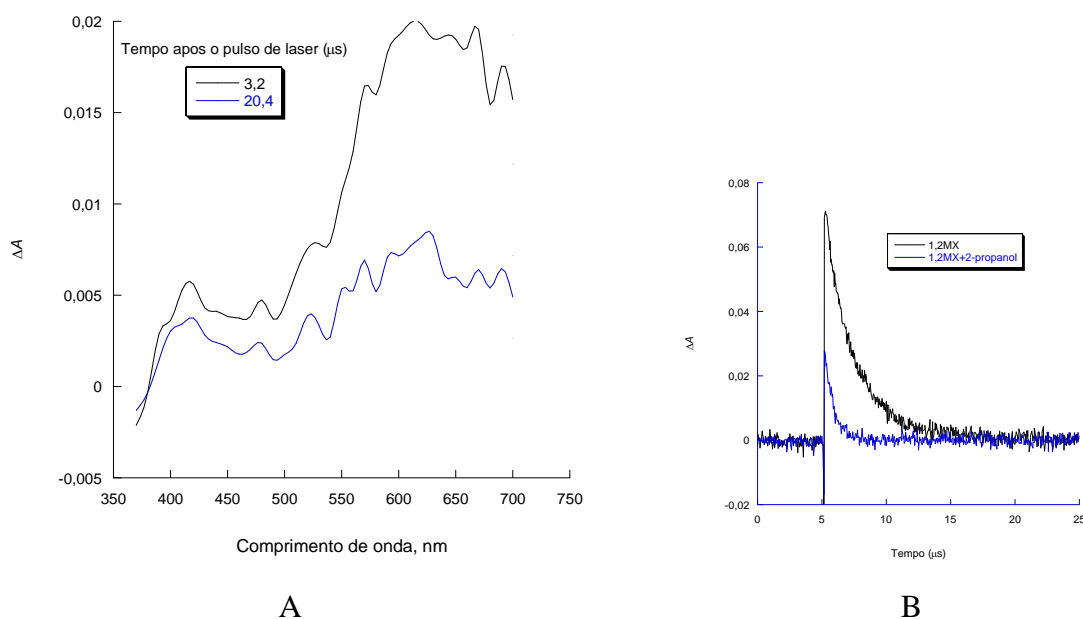


**Esquema 28.** Processo de transferência de energia entre 1,3-cicloexadieno e 1,2MX.

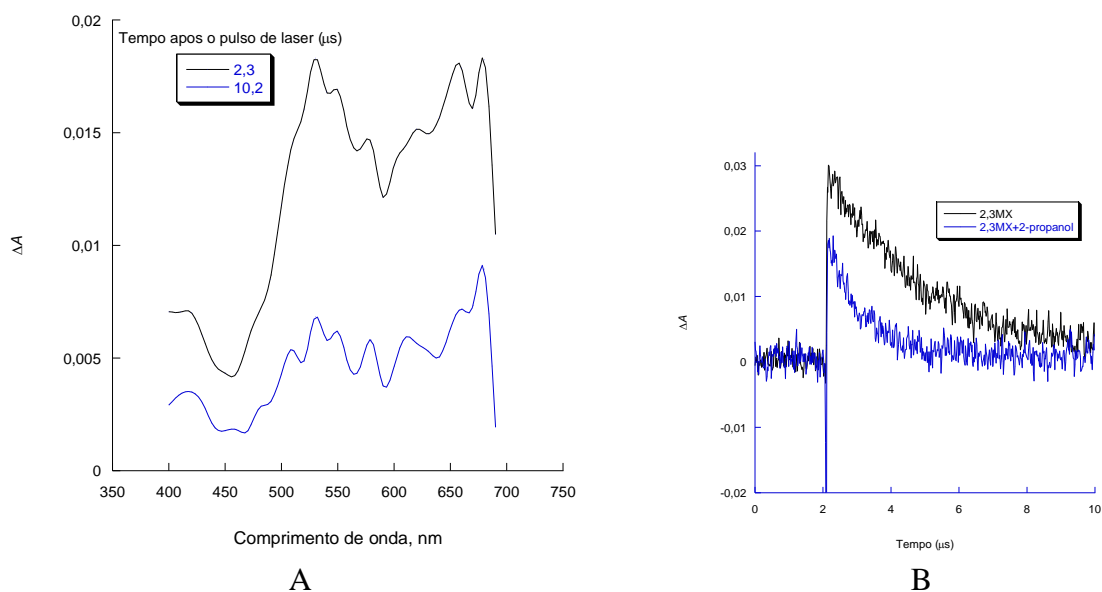
## 7.2.2. Transferência de hidrogênio com 2-propanol, etanol e metanol

### 2-propanol

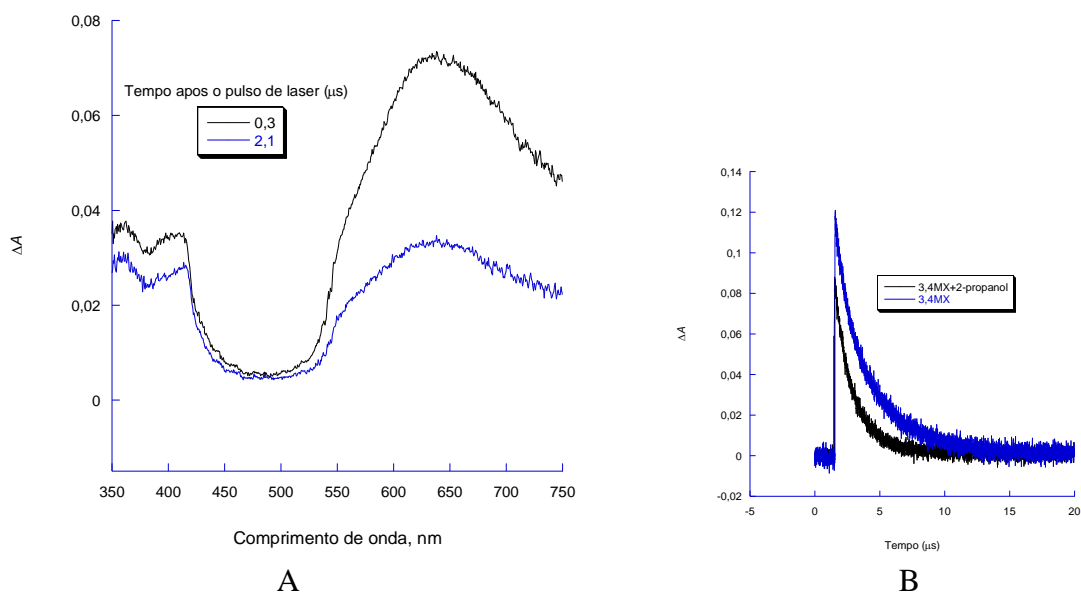
Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, foram registrados após o pulso do laser com tempos de 3,2 e 20,4  $\mu$ s para 1,2MX, 2,3 e 10,2  $\mu$ s para 2,3MX e 0,3 e 2,1  $\mu$ s para 3,4MX (Figura 42A-44A), e mostram uma diminuição apreciável na intensidade de absorção das duas bandas com máximos em 400 e 620 nm para 1,2MX (Figura 42A), 380 e 550 nm para 2,3MX (Figura 43A) e em 410 e 665 nm para 3,4MX (Figura 44A). A persistência de sinais em 410 nm para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX (Figuras 42A-44A), indicam claramente a formação de um novo transiente que pode ser atribuído ao radical cetila derivado do processo de desativação do transiente triplete, após abstração de hidrogênio. Os estudos cinéticos para o processo de decaimentos para o triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX na ausência (traço cinético em preto) e na presença de 2-propanol (traço cinético em azul) monitorado a 620 nm, em acetonitrila (Figura 42B-44B), permite concluir que ocorreu um processo de supressão via abstração de hidrogênio.



**Figura 42.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 2-propanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

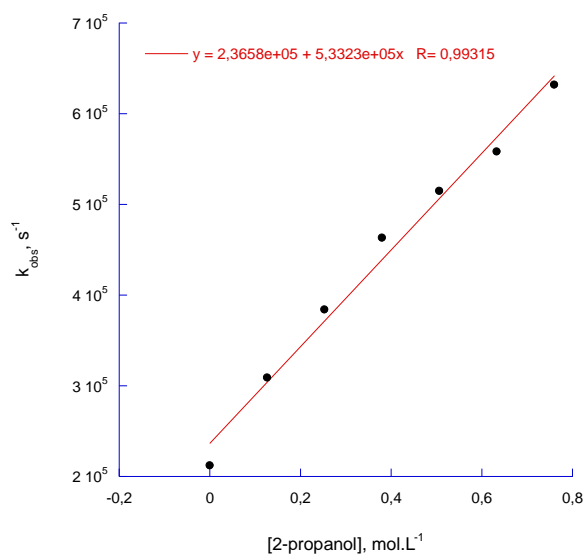


**Figura 43.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de 2-propanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

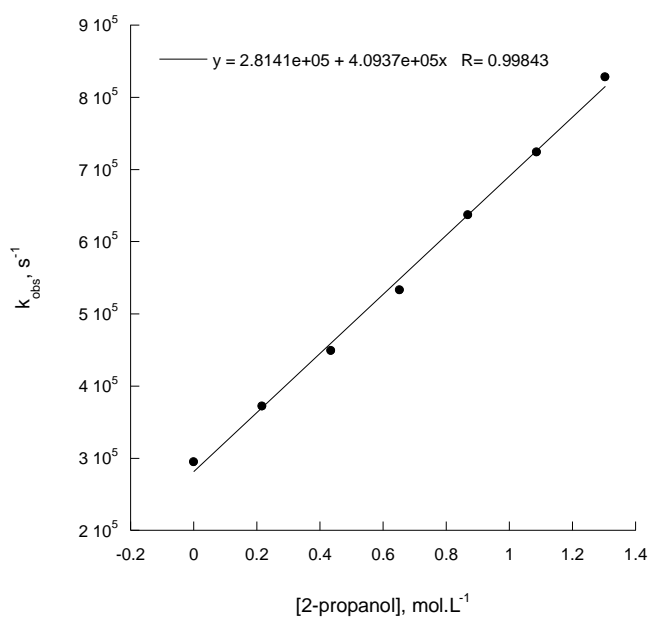


**Figura 44.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de 2-propanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de 2-propanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

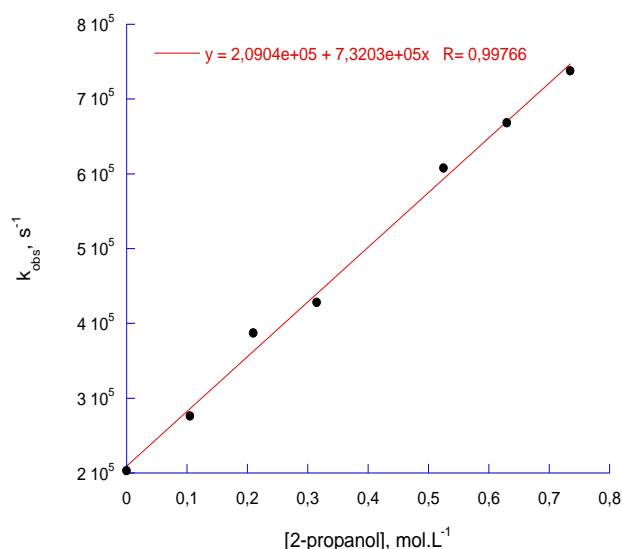
Os gráficos de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2 MX, 2,3MX e 3,4MX por 2-propanol, em acetonitrila, das (Figuras 45-47) mostram que as constantes de velocidade para o processo de supressão das xantonas dimetoxiladas por 2-propanol têm valores na ordem de  $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 45.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2 MX por 2-propanol, em acetonitrila.



**Figura 46.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por 2-propanol, em acetonitrila.

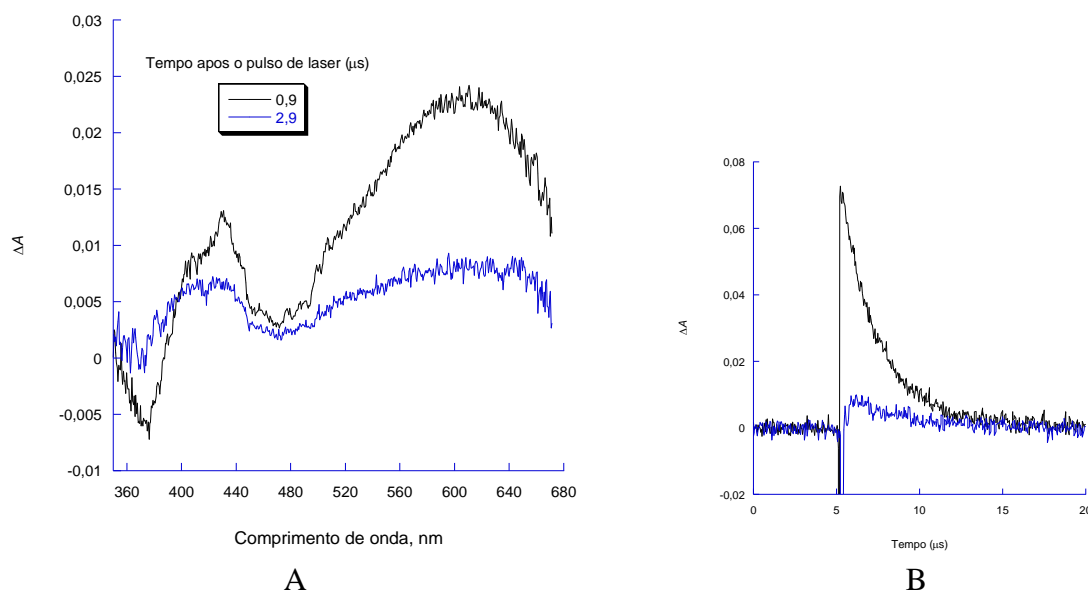


**Figura 47.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 2-propanol, em acetonitrila.

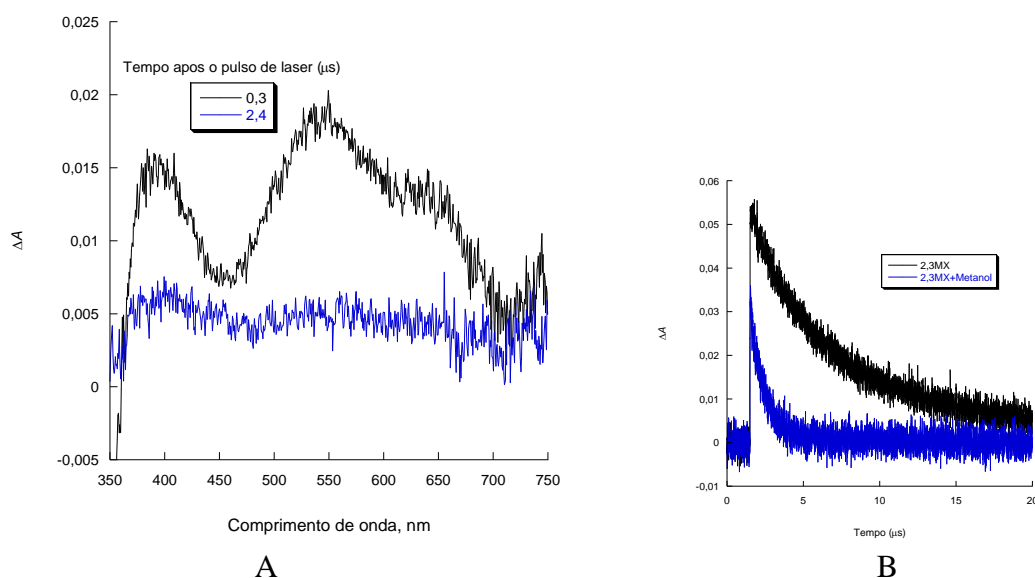
### Metanol

A fotólise de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX com excesso de metanol, em acetonitrila, resultou em espectros de absorção para os transientes gerados ( $\lambda_{exc}=355$  nm), registrados após o pulso do laser com tempos de 0,9 e 2,9  $\mu$ s para 1,2MX, 0,3 e 3,4  $\mu$ s para 2,3MX e 0,5 e 2,3  $\mu$ s para 3,4MX (Figuras 48A-50A), que mostram uma diminuição apreciável na intensidade de absorção das bandas com máximos em 400 e 620 nm para 1,2MX (Figura 48A), 380, 550 e 640 nm para 2,3MX (Figura 49A) e em 680 nm para 3,4MX (Figura 50A). A persistência de sinais em 410 nm para 1,2MX e 2,3MX (Figuras 42A-43A), indica claramente a formação de um novo transiente, que pode ser atribuído ao radical cetila derivado do processo de desativação do transiente triplete das xantonas, após a abstração de hidrogênio.

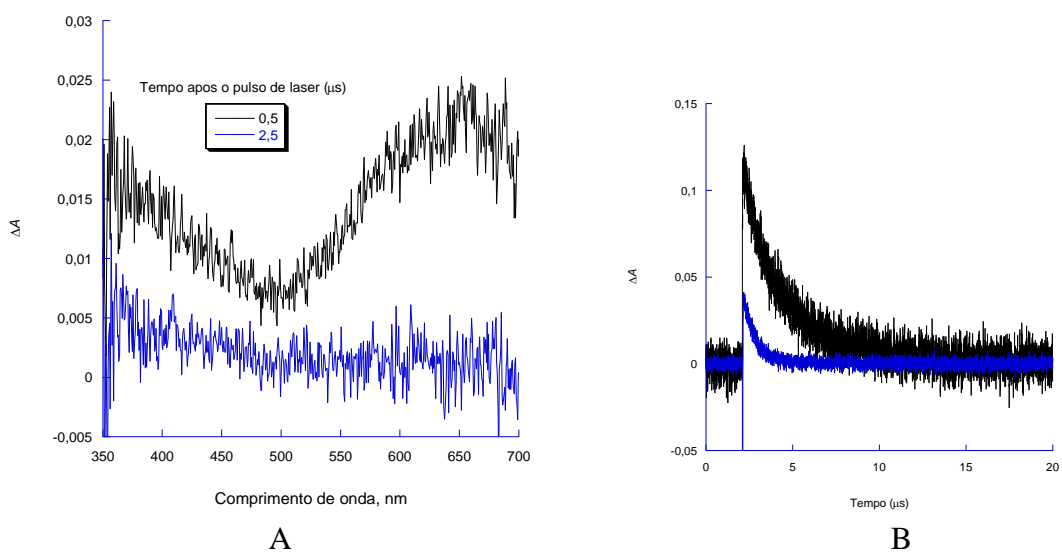
Os estudos cinéticos para o processo de decaimentos para o triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX na ausência (traço cinético em preto) e na presença de metanol (traço cinético em azul) monitorado a 620 nm, em acetonitrila (Figura 48B-50B), permitem concluir que ocorreu um processo de supressão via abstração de hidrogênio.



**Figura 48.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 1,2MX (traço preto) e para o tripleto de 1,2MX em presença de metanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

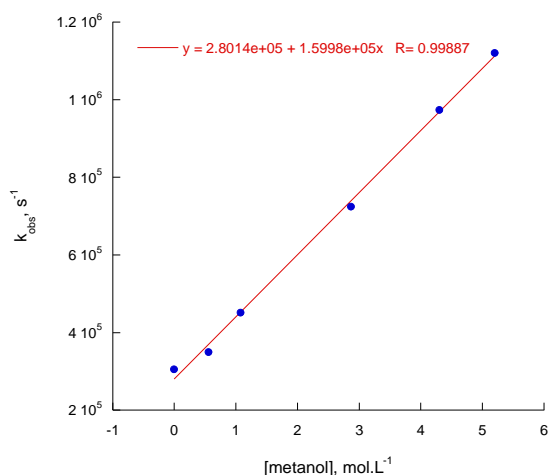


**Figura 49.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de metanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

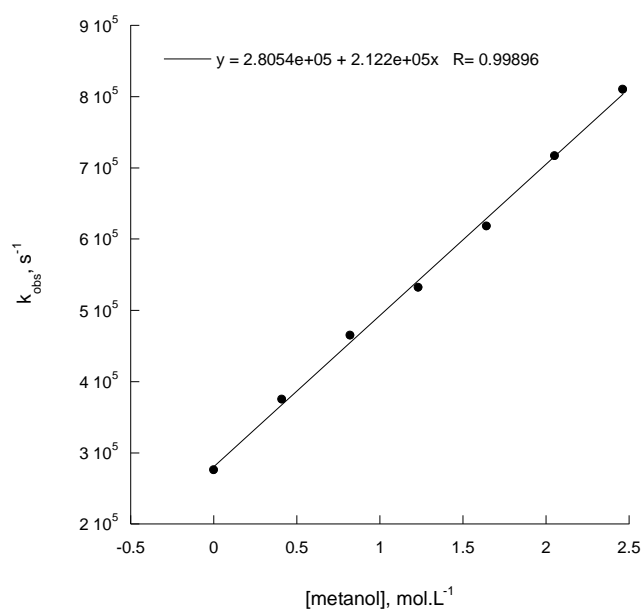


**Figura 50.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de metanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de 2-propanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

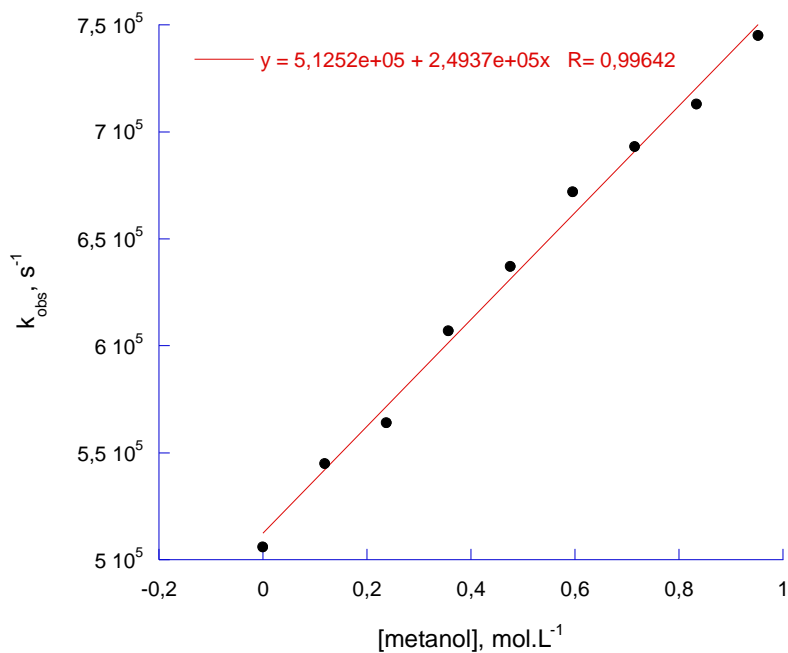
A partir dos gráficos de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado tripleto de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por metanol, em acetonitrila, (Figuras 51-53) foram obtidas as constantes de velocidade para o processo de supressão das xantonas dimetoxiladas por 2-propanol, os quais apresentaram valores na ordem de  $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 51.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado tripleto de 1,2MX por metanol, em acetonitrila.



**Figura 52.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por metanol, em acetonitrila.



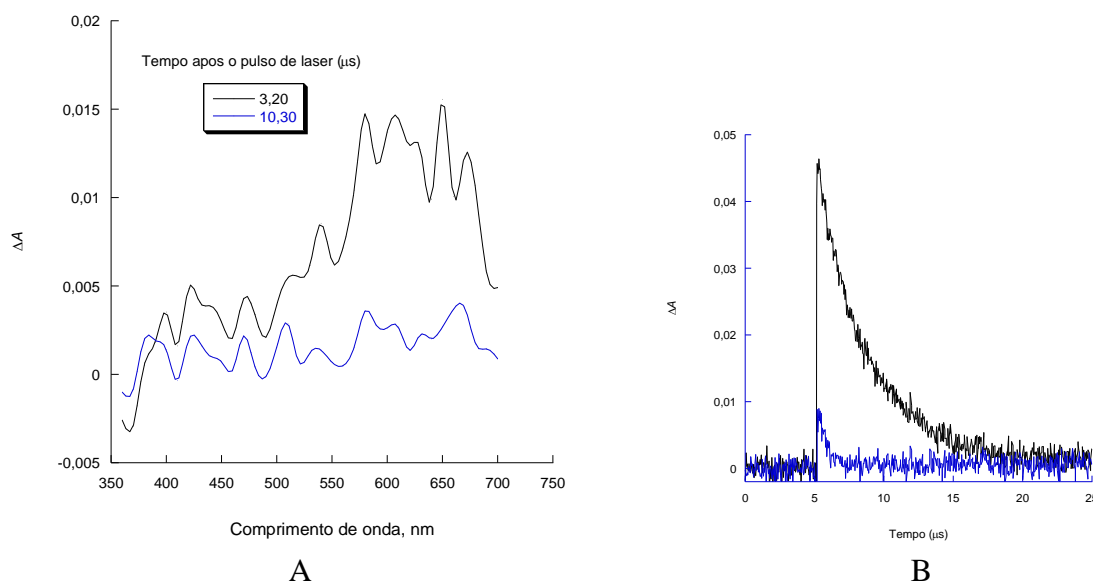
**Figura 53.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por metanol, em acetonitrila.



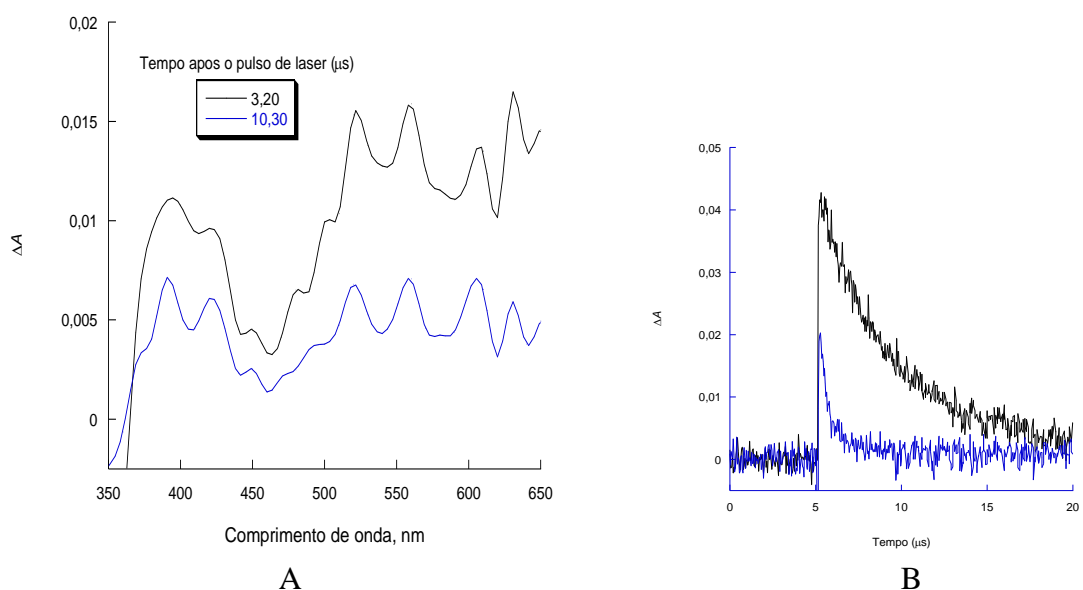
## Etanol

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, foram registrados após o pulso do laser com tempos de 3,2 e 10,3  $\mu$ s para 1,2MX, e 2,3MX e 0,3 e 3,9  $\mu$ s para 3,4MX (Figura 54A–56A), e mostram uma diminuição apreciável na intensidade de absorção das bandas com máximos em 400 e 620 nm para 1,2MX (Figura 54A), 380, 550 e 640 nm para 2,3MX (Figura 55A) e em 680 nm para 3,4MX (Figura 56A). A persistência de sinais entre 380 a 420 nm para 1,2MX e 2,3MX (Figuras 54A-55A), indicam possivelmente a formação de um novo transiente que pode ser atribuído ao radical cetila derivado do processo de desativação do transiente triplete, após abstração de hidrogênio.

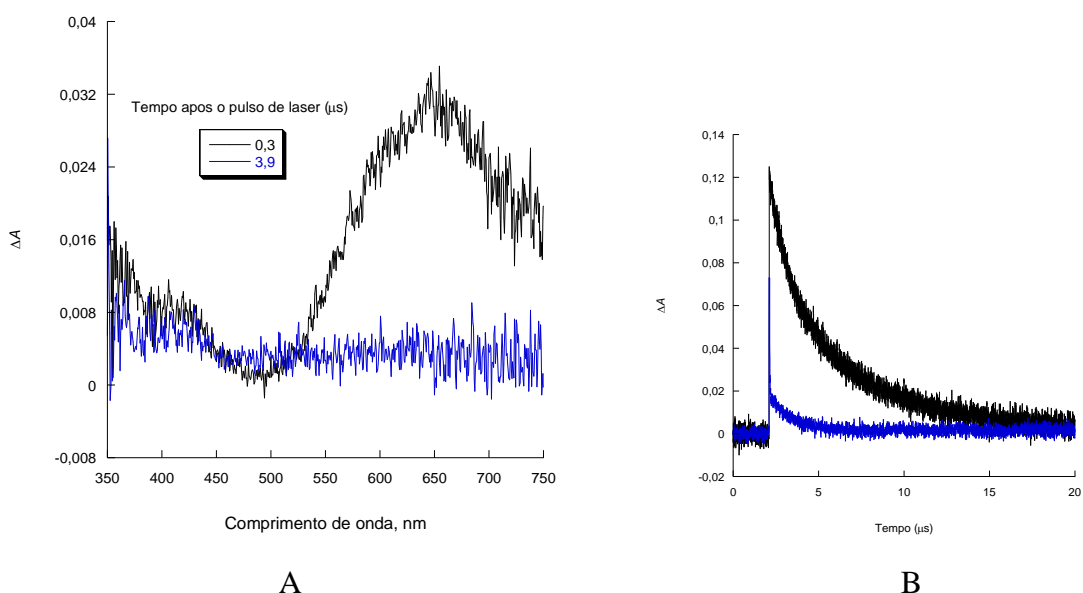
Os estudos cinéticos para o processo de decaimentos para o triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX na ausência (traço cinético em preto) e na presença de etanol (traço cinético em azul) monitorado a 620 nm, em acetonitrila (Figura 54B-56B), permitem concluir que ocorreu um processo de supressão via abstração de hidrogênio.



**Figura 54.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B). Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de etanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

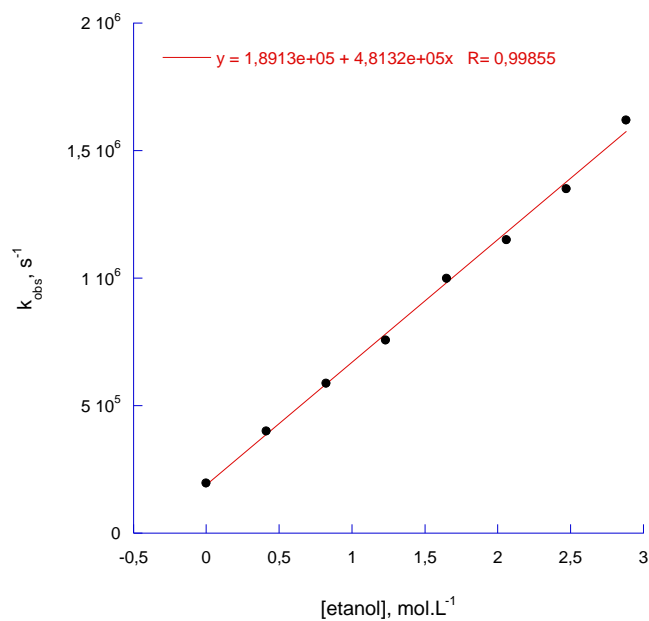


**Figura 55.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de etanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

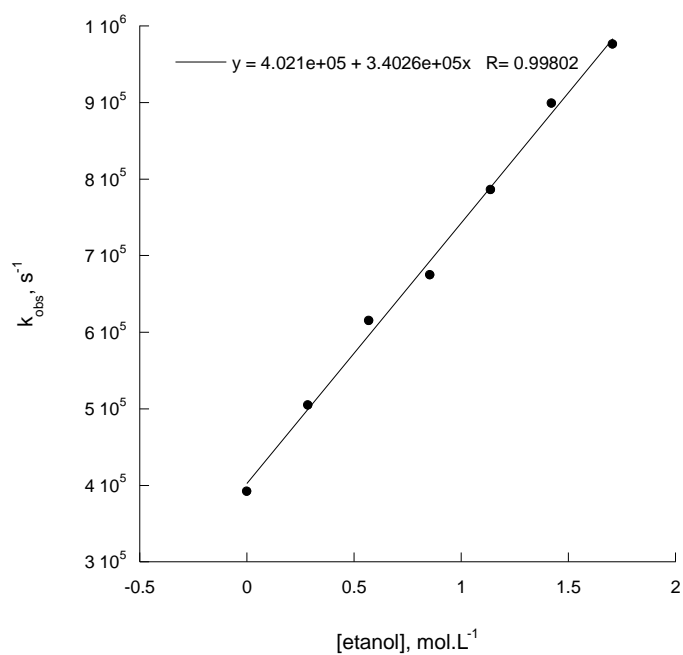


**Figura 56.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de etanol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de etanol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

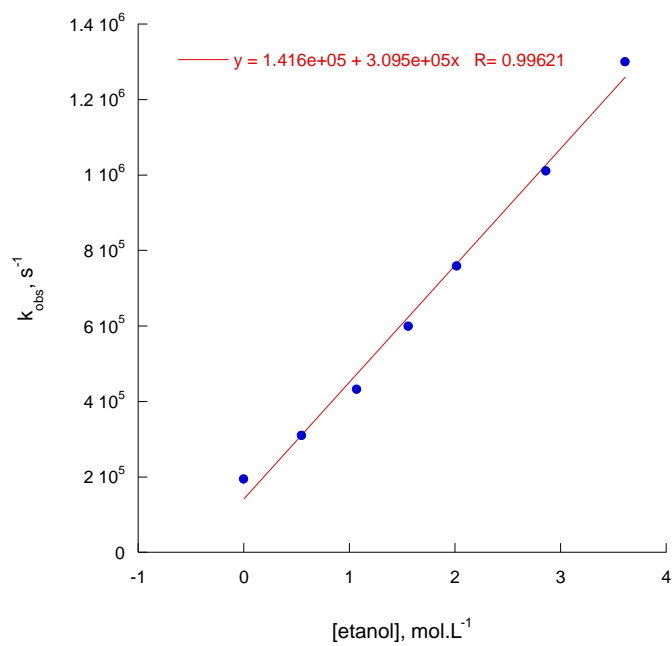
Os gráficos de Stern-Volmer construídos para a obtenção da constante de velocidade de transferência de hidrogênio entre 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX e etanol (Figuras 57-59) mostraram que o processo de supressão ocorreu com constante de velocidade na ordem de  $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (tabela 5).



**Figura 57.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por etanol, em acetonitrila.



**Figura 58.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por etanol, em acetonitrila.



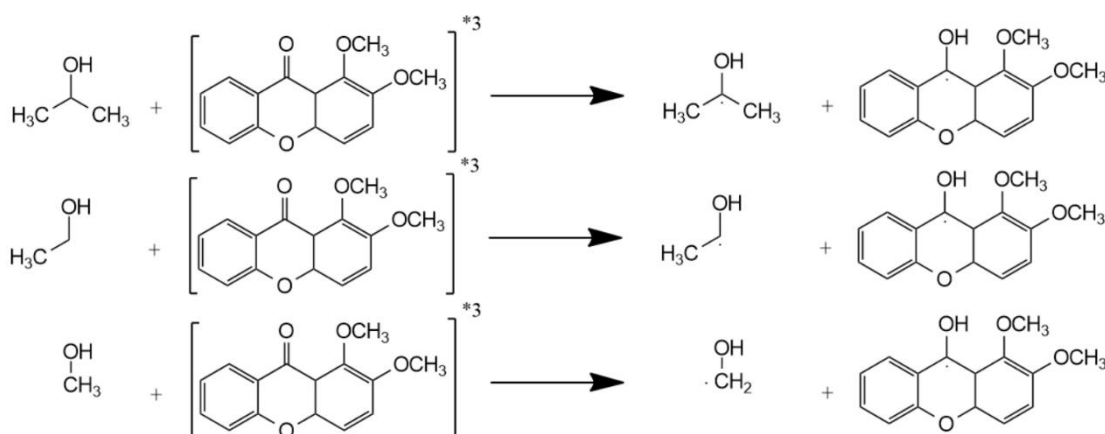
**Figura 59.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por etanol, em acetonitrila.

Os valores para a constante de velocidade de abstração de hidrogênio para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX na presença dos álcoois metanol, etanol e 2-propanol mostraram uma leve dependência com a estrutura do álcool. Neste caso, o hidrogênio abstraído inicialmente é aquele que apresenta a ligação mais fraca, gerando conseqüentemente o radical cetila derivado do álcool que apresenta maior estabilidade. Com isso, quanto mais estável for o radical formado pela abstração do hidrogênio, maior será a constante de velocidade de transferência de hidrogênio medida para a reação (tabela 4). Não foi observada qualquer relação do padrão de substituição das metoxilas em 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX com as constantes de velocidade de supressão mostradas na tabela 4.

**Tabela 4.** Constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em função dos supressores metanol, etanol, *iso*-propanol.

$k_q$ (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
Supressores	1,2 MX	2,3 MX	3,4 MX
Metanol	(1,59±0,38)x10 <sup>5</sup>	(2,12±0,43)x10 <sup>5</sup>	(2,49±0,80)x10 <sup>5</sup>
Etanol	(4,81±0,10)x10 <sup>5</sup>	(3,40±0,96)x10 <sup>5</sup>	(3,09±0,12)x10 <sup>5</sup>
2-Propanol	(5,33±0,28)x10 <sup>5</sup>	(4,09±0,10)x10 <sup>5</sup>	(7,32±0,22)x10 <sup>5</sup>

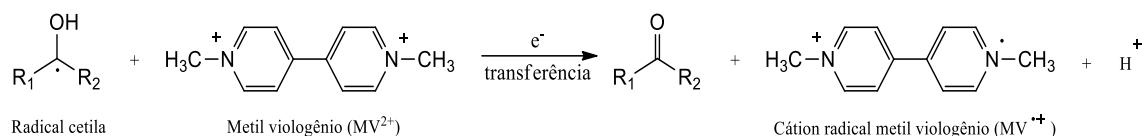
Uma proposta mecanística é apresentada no esquema 28 para a reação entre o estado excitado triplete de 1,2MX e os álcoois metanol, etanol e propanol. A reação do triplete de 2,3MX e 3,4MX com esses álcoois segue um mecanismo semelhante e, por isso, não foi mostrado.



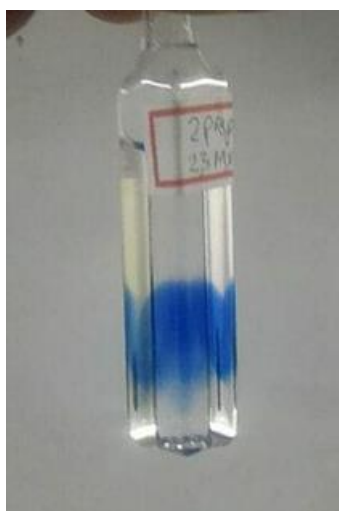
**Esquema 28.** Mecanismos de abstração de hidrogênio do 2-propanol, etanol e metanol por 1,2MX no estado excitado triplete.

## Metilviologênio

Os espectros de absorção obtidos para o tripleto das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença de excesso dos álcoois metanol, etanol e 2-propanol sugeriram a presença de um novo transiente com absorção máxima entre 400 e 410 nm, o qual foi atribuído ao radical cetila das xantonas dimetoxiladas. Para confirmar a proposta mecanística do esquema 28, a qual mostra que o processo de abstração de hidrogênio dos álcoois pelas xantonas dimetoxiladas deve gerar os radicais cetila derivados tanto dos álcoois quanto das xantonas, foram realizados experimentos com metilviologênio, que é um excelente acceptor de elétron, no sentido de confirmar a presença dos radicais cetila. Quando o metilviologênio está em presença de um radical cetila ocorre um processo de transferência de elétron, fruto da excelente capacidade que tem os radicais cetila em se comportarem como doadores de elétron [de Lucas, 1998; Scaiano, 1982], gerando o cátion radical metil-viologênio (Figura 60A), espécie que exibe uma coloração azul intensa (Figura 60B).



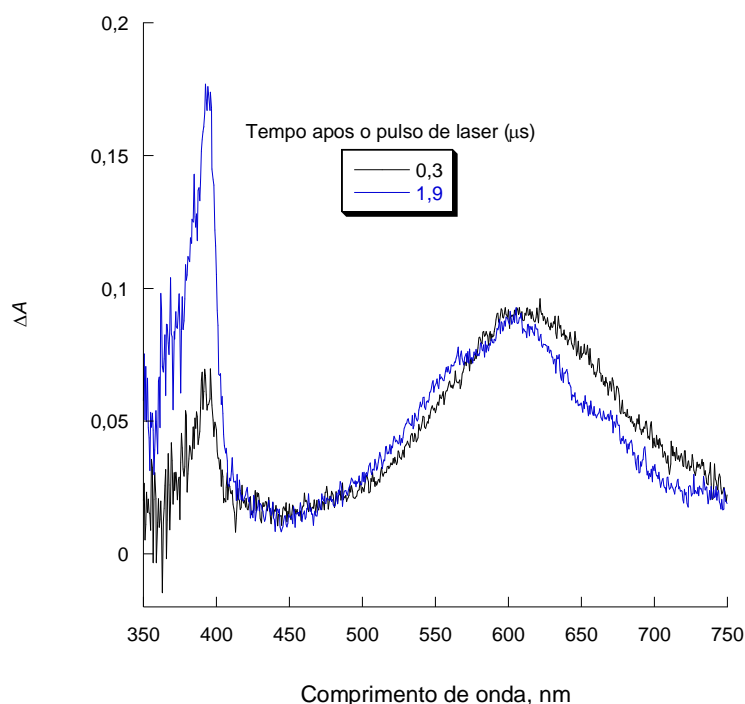
(A)



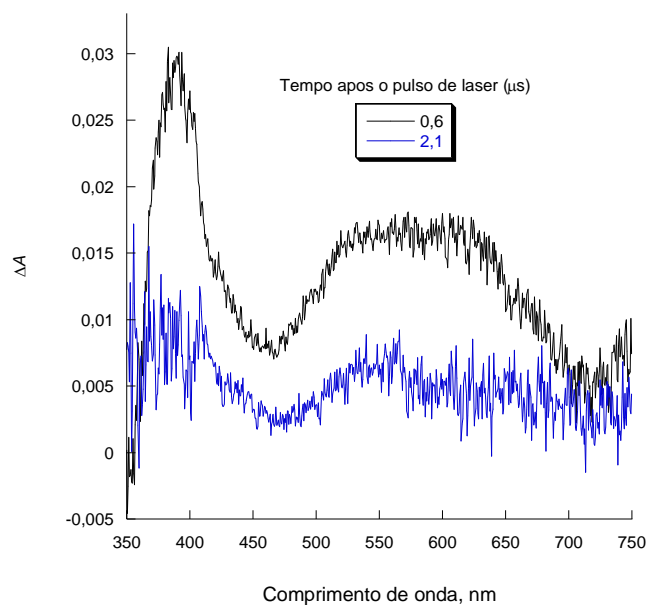
(B)

**Figura 60.** (A) Representação do processo de transferência de elétron de um radical cetila para o metil viologênio (B) Solução de 2,3MX em acetonitrila, fotolisada com excesso de 2-propanol e metil viologênio. A coloração azul é devida à presença do cátion radical do metilviologênio.

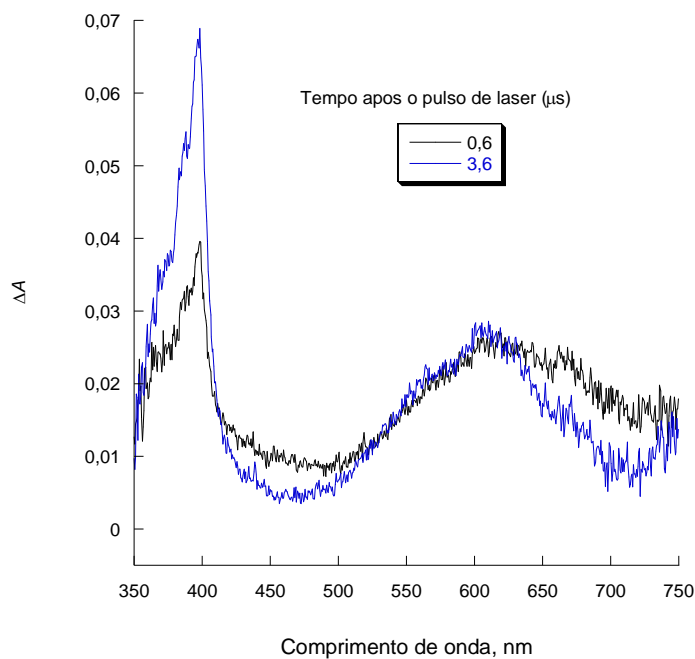
As figuras 61 a 63 mostram os espectros de transientes obtidos na fotólise ( $\lambda_{exc}=355$  nm), das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença de excesso de 2-propanol e metilviologênio, em acetonitrila, nas quais podem ser facilmente observadas as bandas com máximo a 398 nm e 603 nm, típicas do cátion radical do metilviologênio [Wood, 1997; Wood, 2000]



**Figura 61.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metil viologênio e 2-propanol, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser.



**Figura 62.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de metil viologênio e 2-propanol, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser.



**Figura 63.** Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso 2-propanol como supressor, e de metil viologênio, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após pulso do laser.



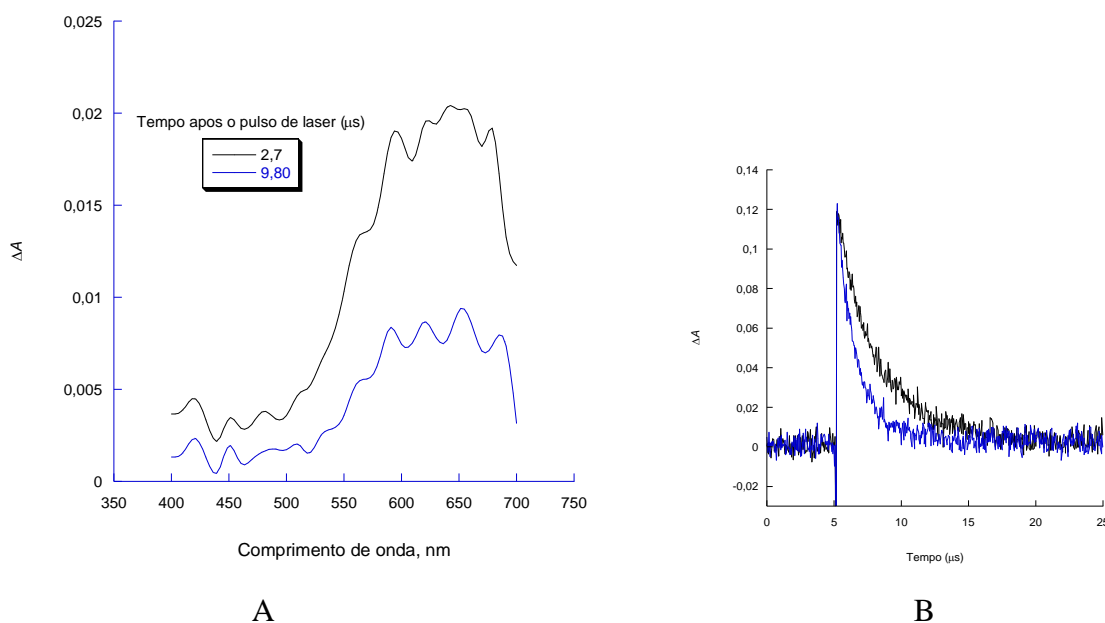
Como visto anteriormente, no processo de abstração de hidrogênio das xantonas dimetoxiladas com 2-propanol, há a formação do radical cetila derivado da xantona e do radical cetila do 2-propanol (esquema 28). Com isso, na fotólise de uma solução de xantona dimetoxilada em presença de 2-propanol em excesso e metil viologênio observa-se a formação do cátion radical do metilviologênio, resultante de um processo de transferência de elétron de radicais cetila derivados tanto do 2-propanol quanto da xantona dimetoxilada. Portanto, através deste experimento não é possível confirmar se a formação do cátion radical do metilviologênio ocorre através da transferência de elétron do radical cetila gerado a partir de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, do 2-propanol ou de ambos. Um método de confirmação do envolvimento do radical cetila derivado das xantonas na formação do cátion radical do metilviologênio seria o emprego de 1,4-cicloexadieno, um excelente doador de hidrogênio, no qual o processo de abstração de hidrogênio resultaria na formação de um único radical cetila, aquele derivado das xantonas dimetoxiladas, e não em uma mistura.

### **7.2.3. Transferência de hidrogênio com 1,4-cicloexadieno**

As reações de supressão do estado excitado triplete de cetonas com 1,4-cicloexadieno envolvem a abstração de um hidrogênio duplamente alílico, formando como transientes os radicais cetila e alila. [Turro, 1991] O radical alila formado é transparente na região do espectro investigada neste trabalho, mas os radicais cetila derivados de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX apresentam absorção entre 400 e 420 nm, conforme descrito anteriormente nos experimentos empregando álcoois como doadores de hidrogênio.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, foram registrados a 2,7 e 9,8  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 64A), podendo-se observar uma redução da intensidade de absorção em todas as regiões do espectro quando se compara o espectro registrado a 2,7  $\mu$ s após o pulso do laser com aquele a 9,8  $\mu$ s. Nesse último espectro a banda de absorção a 420 nm (figura 64A), mais persistente, pode ser atribuída à formação de um novo transiente através um processo de transferência de hidrogênio, atribuído ao radical cetila da xantona dimetoxilada 1,2MX.

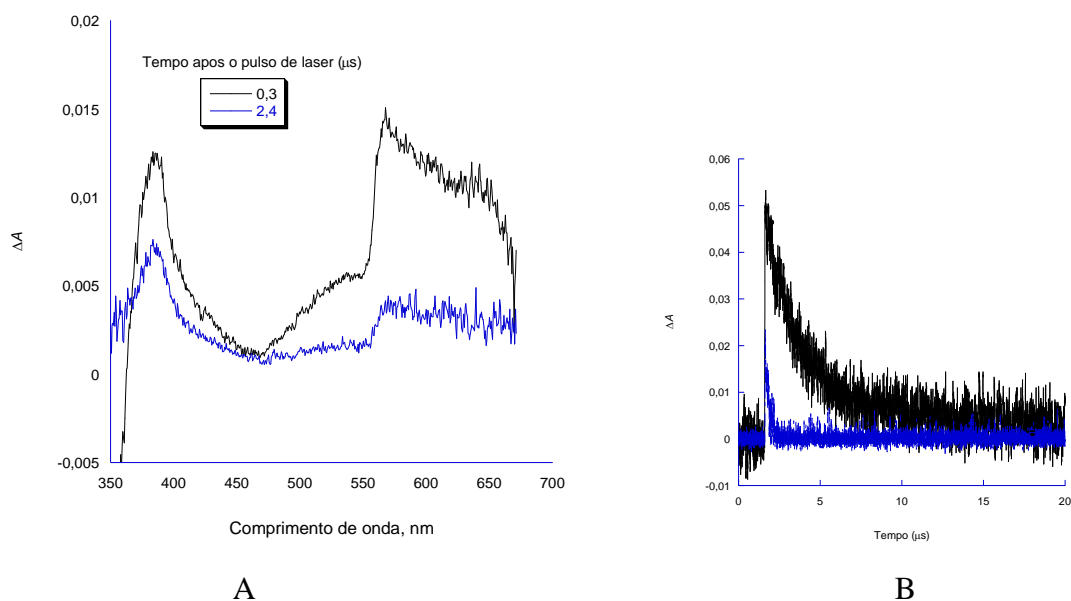
Os decaimentos para o triplete de 1,2MX na ausência (traço preto) e em presença de excesso de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila, estão mostrados na figura 64B e, pela comparação entre esses decaimentos, pode-se perceber nitidamente a presença de um processo de supressão.



**Figura 64.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em presença de excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) em presença de excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, foram registrados a 0,3 e 2,4  $\mu s$  após o pulso do laser (figura 65A). Os decaimentos para o triplete de 2,3MX (traço preto) e para o triplete de 2,3MX com excesso de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila, estão na figura 65B. Assim como os espectros, esses decaimentos também mostram a existência de um processo de supressão. A figura 65A mostra também que, além de haver redução na intensidade de absorção em todo o espectro, as proporções entre as intensidades de absorção das bandas nas regiões de 400 nm e 500 nm mudaram, ao comparar os espectros obtidos a 0,3  $\mu s$  e 2,4  $\mu s$  após o pulso do laser. No espectro obtido a 2,4  $\mu s$  após o pulso do laser observa-se que a banda na região de 400 nm é mais intensa que a banda em 500 nm. Isto é uma evidência da formação de um novo transiente que absorve em 400 nm. Como o

radical alila não absorve entre 350 e 700 nm, este transiente é atribuído ao radical cetila de 2,3MX. A figura 65B apresenta os traços cinéticos referentes ao processo de supressão. Os diferentes perfis de decaimento observados mostram que houve supressão do tripleto de 2,3MX por 1,4-cicloexadieno.

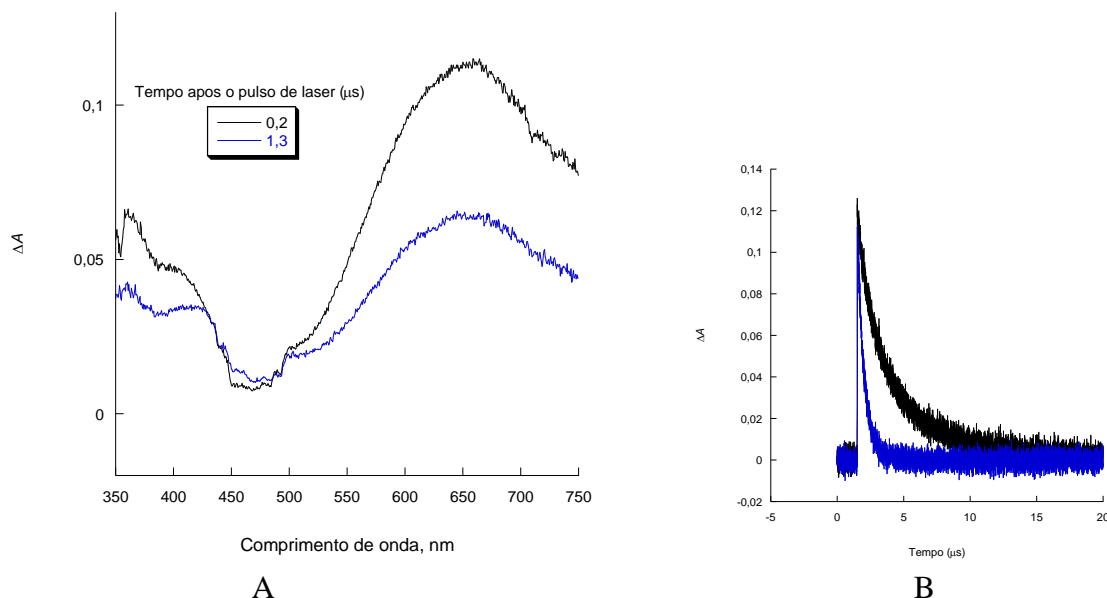


**Figura 65.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, registrados a 0,2 e 2,0  $\mu$ s após o pulso do laser são apresentados na figura 66A. Na comparação entre os espectros, pode-se notar que a banda na região de 420 nm do espectro obtido a 2,0  $\mu$ s após o pulso do laser tem maior intensidade, quando comparada com o espectro obtido a 0,2  $\mu$ s após o pulso do laser, onde é possível notar a clara mudança na proporção entre os máximos de absorção, o que indica a formação de um transiente (na região de 420 nm) que pode ser atribuído ao radical cetila de 3,4MX, formado através da reação de transferência de hidrogênio do doador 1,4-cicloexadieno.

Os decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em excesso de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila, mostram que houve

processo de supressão, comparando os perfis dos decaimentos referentes às soluções de 3,4MX e 3,4MX com excesso de 1,4-cicloexadieno (figura 66B).

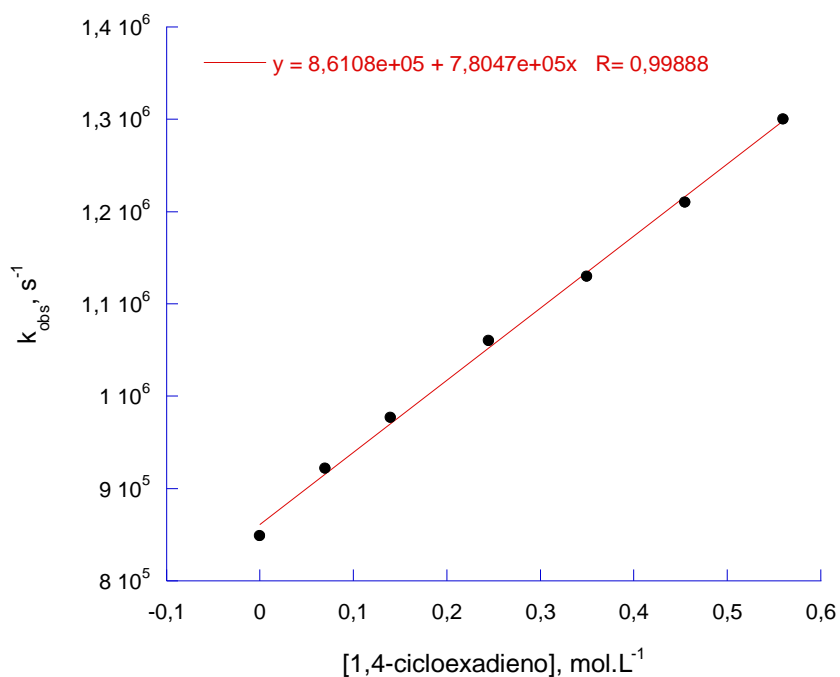


**Figura 66.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 1,4-cicloexadieno como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de 1,4-cicloexadieno (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

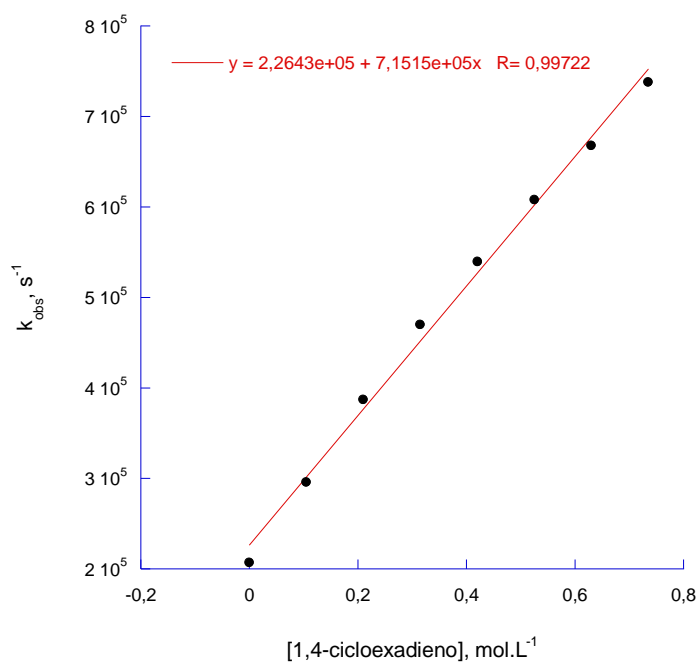
Os gráficos de Stern-Volmer obtidos no processo de supressão do estado excitado tripleto das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por 1,4-cicloexadieno (Figuras 67-69) permitiram calcular as constantes de velocidade de abstração de hidrogênio correspondentes, as quais apresentam a mesma ordem de grandeza daquelas obtidas usando álcoois como supressores (tabelas 4 e 5), ou seja, são da ordem de  $10^5$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. O processo de abstração de hidrogênio entre as xantonas dimetoxiladas e 1,4-cicloexadieno pode ser representado pelo esquema 29, usando 1,2-dimetoxixantona como exemplo.



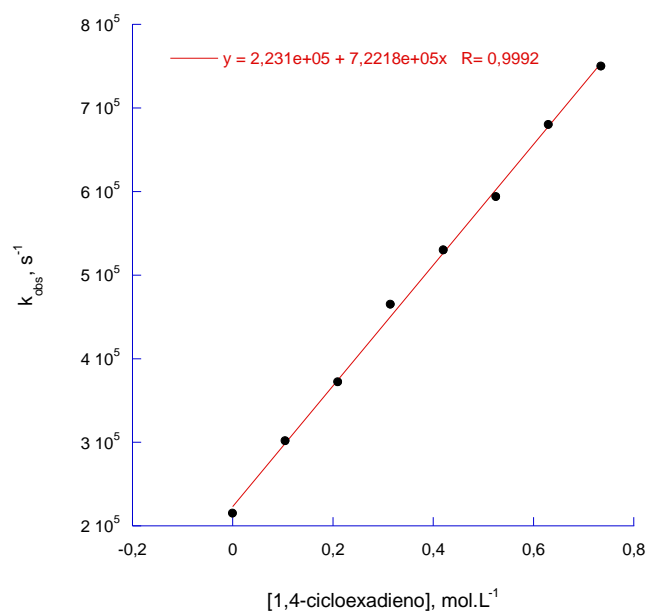
**Esquema 30.** Processo de abstração de hidrogênio entre 1,4-cicloexadieno e 1,2MX.



**Figura 67.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.



**Figura 68.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.



**Figura 69.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.

**Tabela 5.** Constantes de velocidade de abstração de hidrogênio para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença de 1,4-cicloexadieno, em acetonitrila.

k <sub>q</sub> (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
Supressores	1,2 MX	2,3 MX	3,4 MX
1,4-cicloexadieno	(7,80±0,17)×10 <sup>5</sup>	(7,15±0,21)×10 <sup>5</sup>	(7,22±0,12)×10 <sup>5</sup>

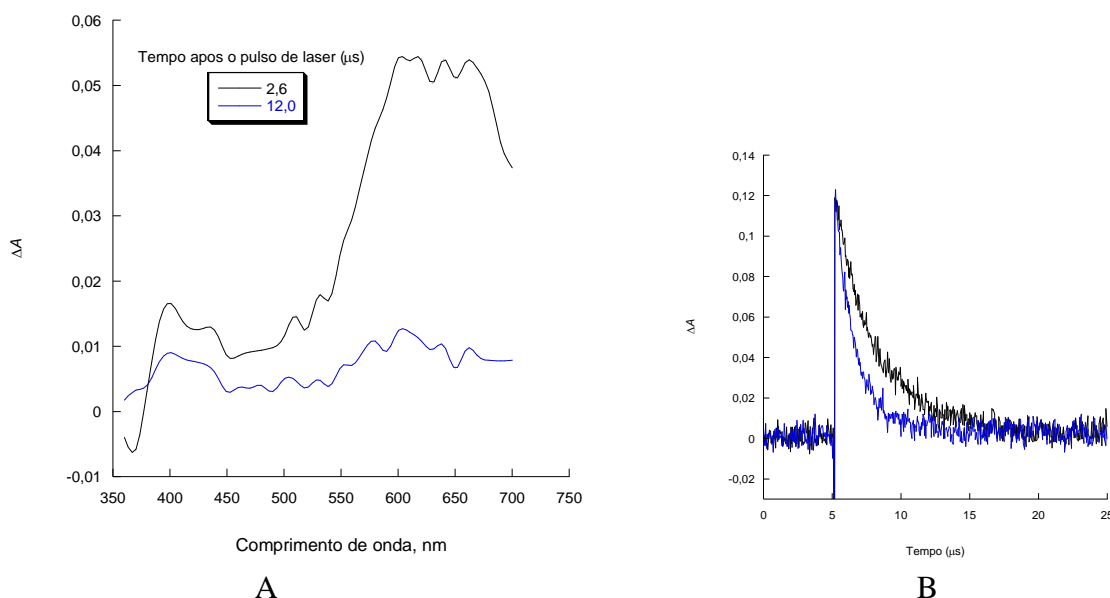
O estudo do processo de abstração de hidrogênio pelo triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX frente a álcoois e 1,4-cicloexadieno revelou valores de constante de velocidade de supressão da ordem de 10<sup>5</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (tabelas 4 e 5). Em um processo de abstração de hidrogênio, em geral, a constante de velocidade para a reação de um estado triplete com caráter nπ\* é muito maior do que para a de caráter ππ\*. [Bose, 2007; Hooker, 1936; Ribeiro, 1990] Constantes de velocidade de abstração de hidrogênio de álcoois por parte do estado excitado triplete de carbonilas não são muito úteis na identificação do caráter nπ\* ou ππ\* do seu triplete uma vez que elas não variam muito, seja o triplete nπ\* ou ππ\*. Por outro lado, 1,4-cicloexadieno, que pode gerar um radical livre centrado no carbono duplamente alílico após transferência de hidrogênio, é um excelente doador de hidrogênio e tem sido empregado

na definição do caráter  $n\pi^*$  ou  $\pi\pi^*$  do triplete de carbonilas. Para o caso de 1,4-ciclohexadieno, podem ser obtidas constantes de velocidade de transferência de hidrogênio da ordem de  $10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  para compostos cuja configuração do estado excitado triplete é  $n\pi^*$ , como 1,1,4,4-tetrametil-1,4-di-hidro-2,3-naftalenodiona [Netto-Ferreira, 1999] e benzofenona [Scaiano, 1981]. No caso do triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX as constantes de velocidade de abstração do hidrogênio de 1,4-cicloexadieno foram da ordem de  $10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 3 ordens de grandeza mais baixas do que para o triplete de cetonas tipicamente  $n\pi^*$ . Ao triplete dessas xantonas, portanto, atribuiu-se o caráter  $\pi\pi^*$ , o que está plenamente de acordo com os resultados da espectroscopia de emissão de fosforescência descritos acima, que mostraram que essas xantonas dimetoxiladas apresentam característica  $\pi\pi^*$  para o seu triplete. No estado triplete de caráter  $n\pi^*$  um elétron do orbital  $n$  do oxigênio da carbonila é excitado ao orbital  $\pi^*$ . Com isso, o oxigênio torna-se eletrofílico, devido à deficiência de elétron provocada pela excitação eletrônica do tipo  $n\pi^*$ . Essa espécie excitada torna-se então muito reativa frente a doadores de hidrogênio para compensar sua deficiência de elétron, fazendo com que o processo puro de abstração de hidrogênio seja muito rápido. Em cetonas  $\pi\pi^*$  o estado excitado triplete de energia mais baixa não leva à formação de um oxigênio eletrofílico já que a excitação eletrônica, neste caso, não envolve os elétrons  $n$  do oxigênio. Isto justifica a baixa reatividade de cetonas  $\pi\pi^*$  através do mecanismo puro. Sendo assim, os valores baixos para as constantes de velocidade de supressão do das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por álcoois e 1,4-cicloexadieno são uma indicação clara de que essas xantonas têm configuração  $\pi\pi^*$  para o seu estado excitado triplete de energia mais baixa. Uma justificativa para a configuração  $\pi\pi^*$  pode estar na presença das duas metoxilas, substituintes doadores de elétrons e que são capazes de alterar os níveis de energia  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$ . [Ribeiro, 1990, da Silva, 2006]

#### **7.2.4. Transferência de elétron com DABCO e trietilamina**

As reações de transferência de elétron envolvendo o estado excitado triplete de carbonilas e um doador de elétron são muito rápidas, e por isso, geralmente apresentam controle difusional. DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano) e trietilamina são aminas terciárias, não possuindo, portanto, átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio, participando assim de reações de transferência de elétron com elevadas constantes de velocidade de supressão, gerando em todos os casos um par de íons radicais.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, foram registrados a 2,6 e 12,0  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 70A). Comparando-se esses espectros, pode-se observar uma redução considerável da intensidade da banda de absorção a 620 nm, o que é um indicativo do processo de supressão do triplete de 1,2MX por DABCO. Além disso, nota-se no espectro registrado a 2,6  $\mu$ s uma proporção diferente entre os máximos das absorções a 420 nm e 620 nm, quando se compara as mesmas absorções no espectro a 12,0  $\mu$ s. Isso pode ser atribuído à formação de um novo transiente com máximo na região de 420 nm por um processo de transferência de elétron, transiente esse que pode ser atribuído ao ânion radical da xantona dimetoxilada 1,2MX. Por outro lado, pela comparação entre os perfis dos decaimentos referentes às soluções de 1,2MX (traço preto) e 1,2MX com excesso de DABCO (traço azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila, mostrados na figura 70B, pode-se observar que efetivamente houve um processo de supressão do triplete de 1,2MX por DABCO (esquema 30).

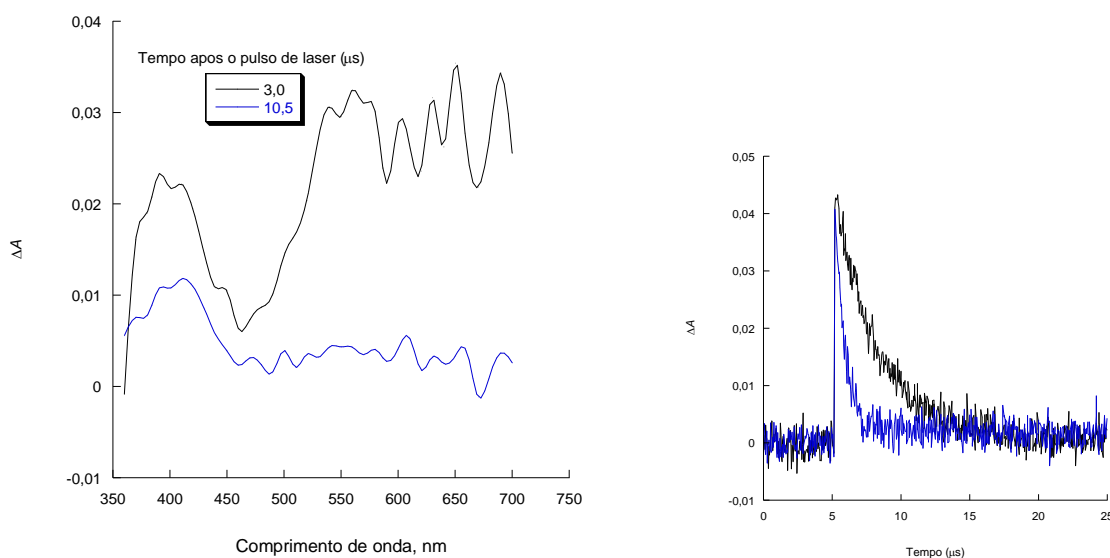


**Figura 70.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de DABCO (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.



A figura 71A apresenta os espectros gerados pela fotólise de 2,3MX com excesso de DABCO, em acetonitrila, a 3,0 e 10,5  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser. Pela comparação entre os dois espectros, há uma supressão clara da banda de absorção que vai de 550 a 700 nm, e que está relacionada com a desativação do triplete de 2,3MX. O espectro obtido a 10,5  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser apresenta uma banda de absorção na região de 410 nm que, se comparada com o espectro obtido a 3,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, mostra a evidência da formação de um novo transiente, ao qual pode ser atribuído o ânion radical derivado de 2,3MX formado por transferência de elétron do doador DABCO.

Na figura 71B estão apresentados os decaimentos referentes ao triplete de 2,3MX (traço preto) e referente ao triplete de 2,3MX em excesso de DABCO (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila. De acordo com os perfis dos dois decaimentos, nota-se que houve um processo de supressão.



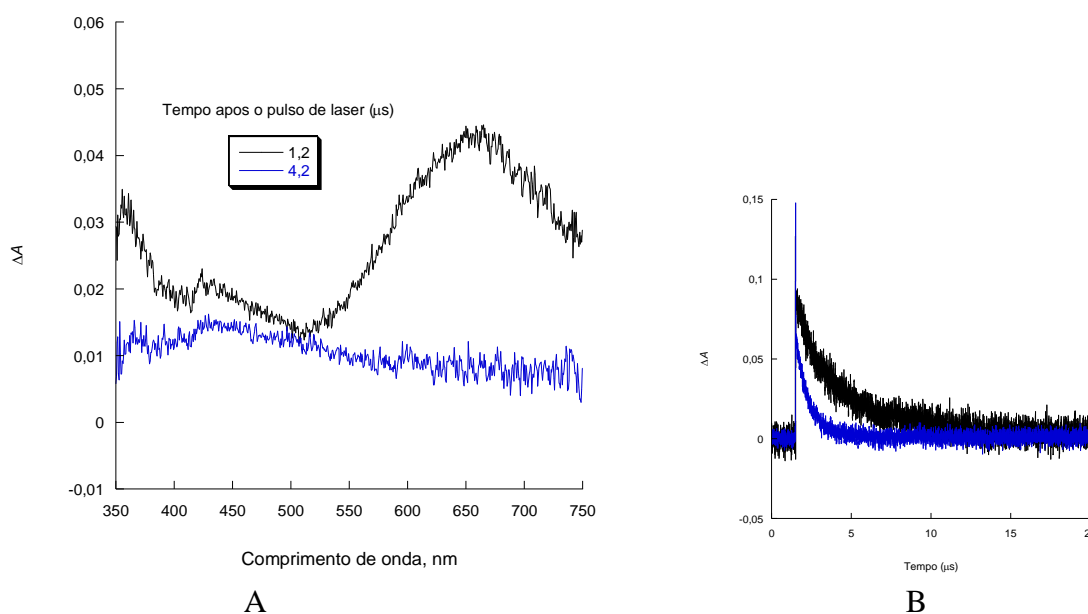
B

**Figura 71.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (traço preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de DABCO (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm) com excesso de DABCO, em acetonitrila, foram registrados a 1,2 e 4,2  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser (figura 72A). Nesses espectros pode-se notar uma redução da intensidade das bandas em todas as regiões do espectro obtido a 4,2  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, comparado àquele obtido a 1,2  $\mu\text{s}$

após o pulso do laser. A supressão da banda na região de 650 nm mostra que houve desativação do triplete de 3,4MX, devido à presença de DABCO. A persistência da banda na região de 420 nm (no espectro obtido a 4,2  $\mu$ s após o pulso do laser) mostra que houve formação de um novo transiente. Por se tratar de uma solução contendo 3,4MX no estado triplete com excesso de DABCO, a supressão da banda em 620 nm e a persistência da banda a 420 nm sugerem a ocorrência de um processo de transferência de elétron, com a possível formação do ânion radical derivado da xantona dimetoxilada 3,4MX, o qual seria o responsável pela banda observada a 420 nm.

Os decaimentos para o triplete de 3,4MX (traço preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de excesso de DABCO (traço azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila, estão mostrados na figura 72B e demonstram que houve um processo de supressão.

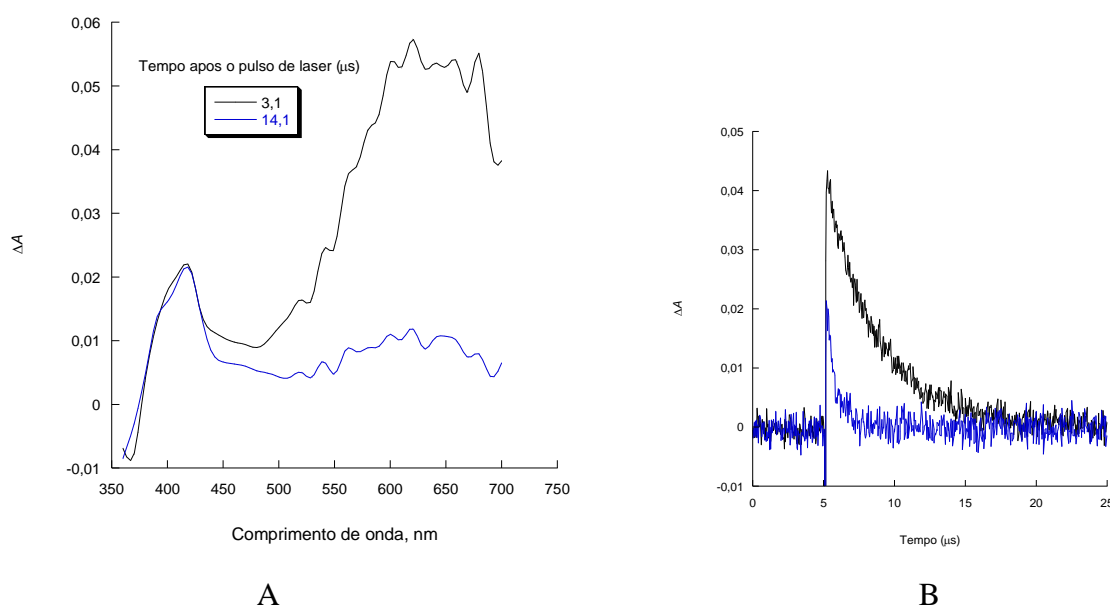


**Figura 72.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de DABCO como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de DABCO (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Na figura 73A estão apresentados os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de trietilamina, em acetonitrila. Uma comparação entre os espectros obtidos na região de 600 a 660 nm e registrados a 3,1  $\mu$ s e a 14,1  $\mu$ s após o pulso do laser, mostra uma diminuição, acentuada na intensidade dessa banda,

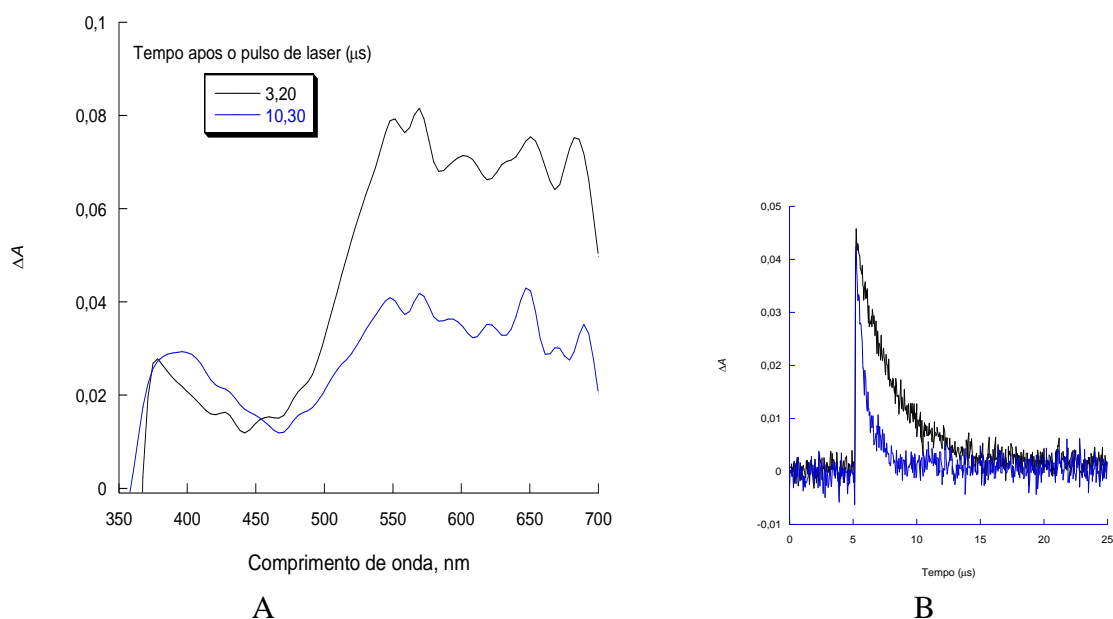
o que demonstra que o triplete de 1,2MX foi desativado na presença de trietilamina. Por outro lado, nota-se persistência da banda de absorção na região de 410 nm, o que indica a formação de um novo transiente.

Os decaimentos para o triplete de 1,2MX e para o triplete de 1,2MX em excesso de trietilamina, monitorado a 620 nm, em acetonitrila estão na figura 73B e também indicam que houve um processo de supressão.



**Figura 73.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de trietilamina (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

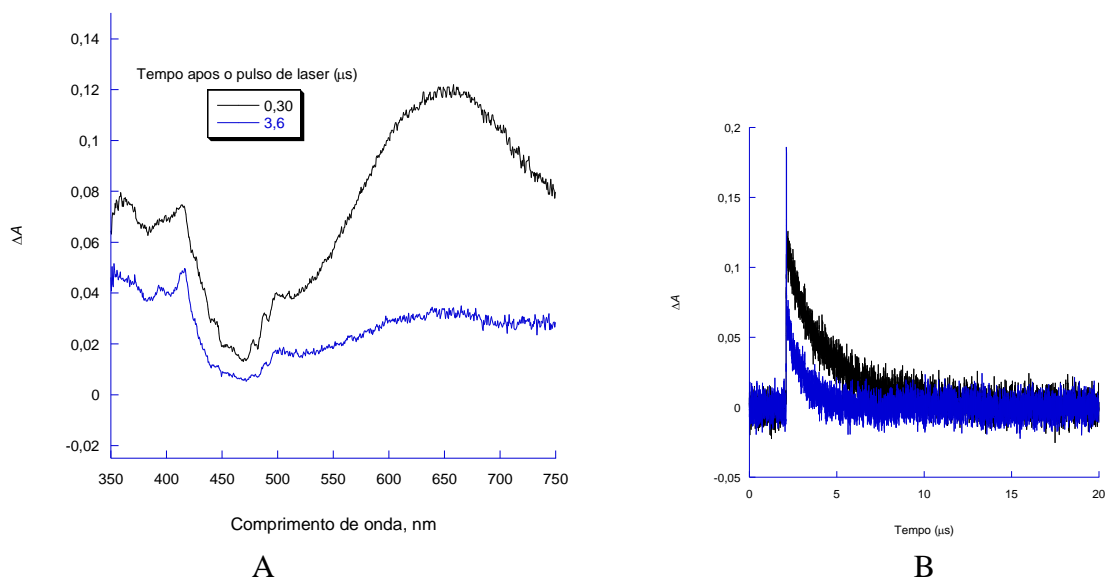
Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, estão na figura 74B. A banda de absorção a 550 nm foi suprimida, como pode-se observar no espectro obtido a 10,3  $\mu s$  após o pulso do laser, em comparação com o espectro obtido a 3,2  $\mu s$  após o pulso do laser, mostrando que o triplete de 2,3MX foi suprimido na presença de trietilamina. Na região de 400 nm do espectro obtido a 10,3  $\mu s$ , há uma banda mais intensa que a observada no espectro obtido a 3,2  $\mu s$  após o pulso do laser, o que pode ser atribuída à formação de um novo transiente, possivelmente o ânion radical derivado de 2,3MX por transferência de elétron da trietilamina.



**Figura 74.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de trietilamina (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

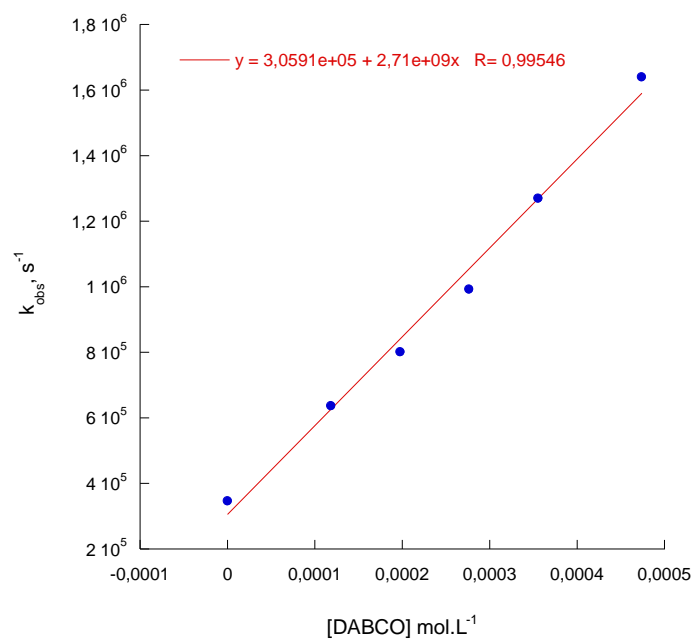
A figura 75 apresenta espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, registrados a 0,30 e 3,60  $\mu$ s após o pulso do laser. Nota-se uma redução da intensidade de absorção em todo o espectro. A supressão observada na banda em 650 nm mostra que houve desativação do tripleto de 3,4MX. No espectro obtido a 3,60  $\mu$ s após o pulso do laser, a banda em 410 nm é mais intensa que a banda em 650 nm. Isto indica que houve formação de um novo transiente em 410 nm, o qual pode ser atribuído ao ânion radical de 3,4MX.

Os decaimentos para o tripleto de 3,4MX na ausência (traço preto) e na presença de excesso de trietilamina (traço azul), monitorados a 620 nm, ambos em acetonitrila, são apresentados na figura 75B e comprovam a existência de um processo de supressão.

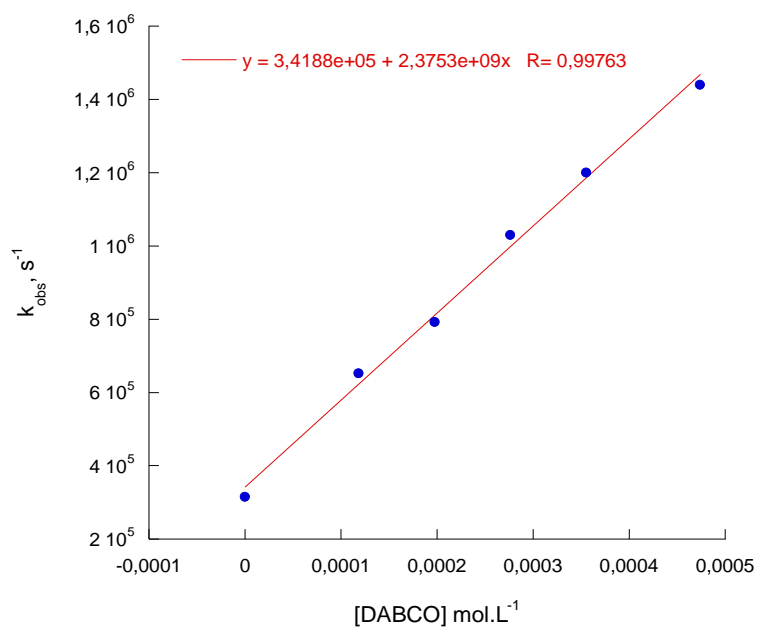


**Figura 75.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de trietilamina como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de trietilamina (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

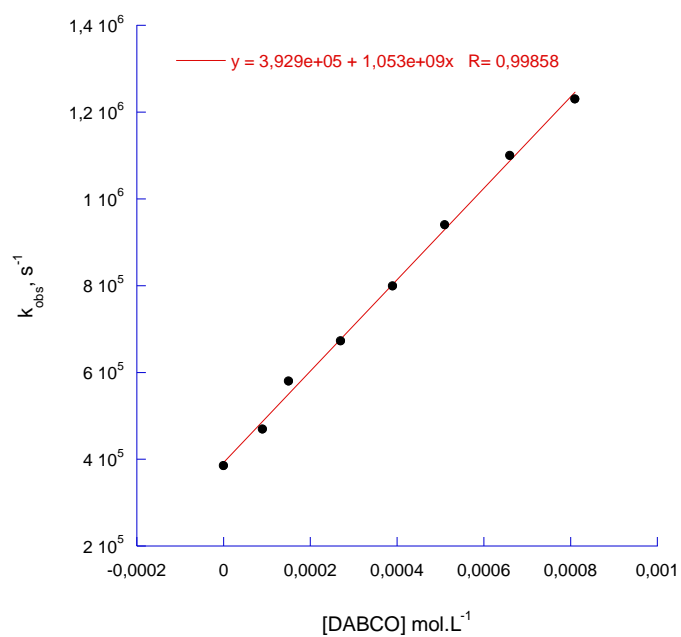
Os gráficos de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado tripleto das xantonas dimetoxiladas em presença de DABCO ou Trietilamina, observados nas figuras 76-78 (DABCO) e 79-81 (trietilamina), fornecem os valores das constantes de velocidade de supressão (tabela 6), e demonstram que o processo é altamente eficiente (constantes de velocidade de supressão próximas ao controle difusional), sendo da mesma ordem de grandeza quando comparados a outros dados da literatura. [Bertoti, 2015]



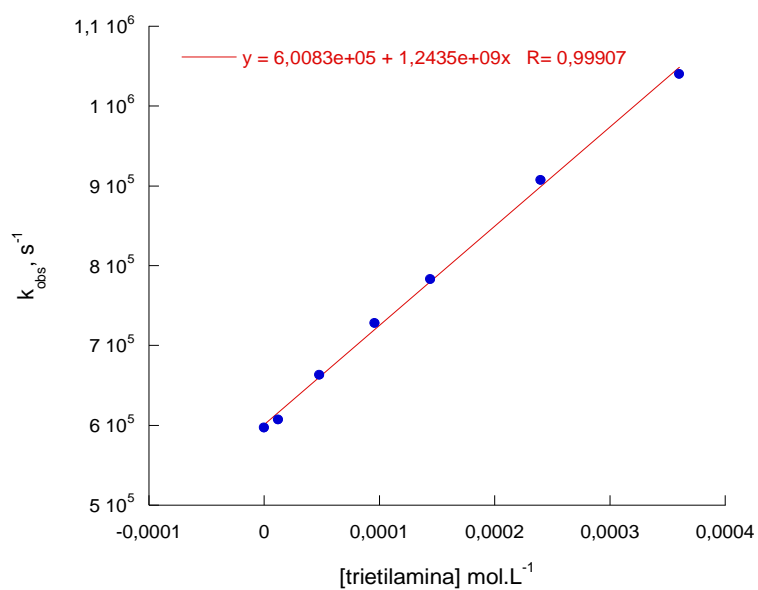
**Figura 76.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por DABCO, em acetonitrila.



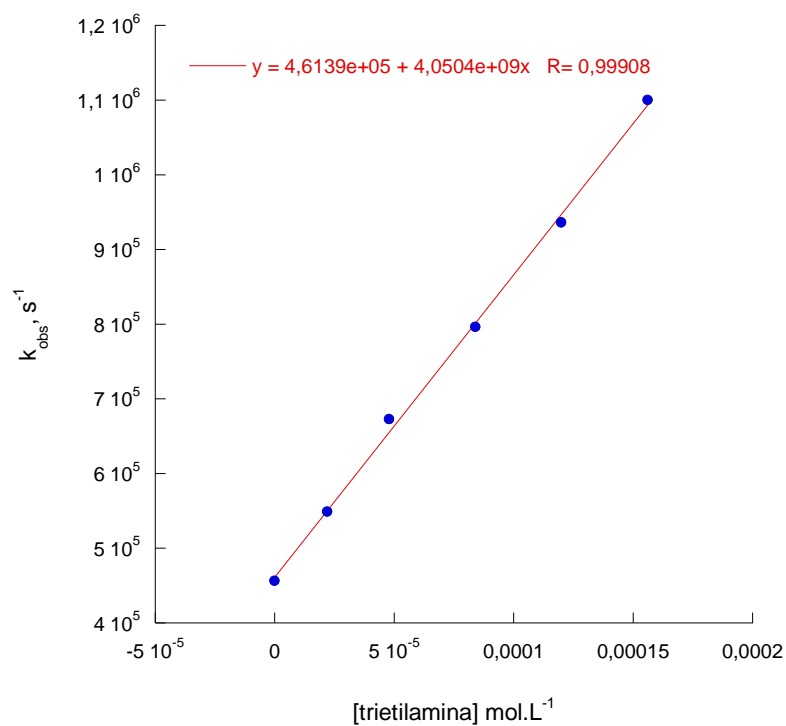
**Figura 77.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por DABCO, em acetonitrila.



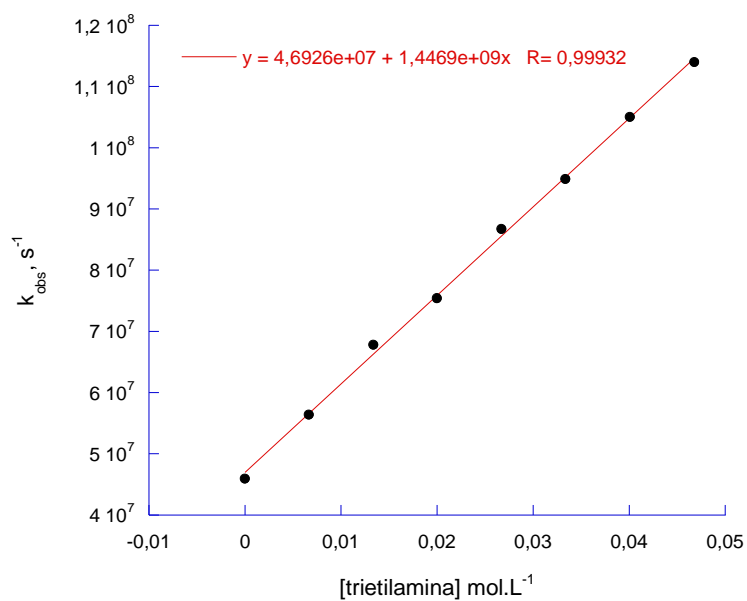
**Figura 78.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por DABCO, em acetonitrila.



**Figura 79.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2 MX por Trietilamina, em acetonitrila.



**Figura 80.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por Trietilamina, em acetonitrila.



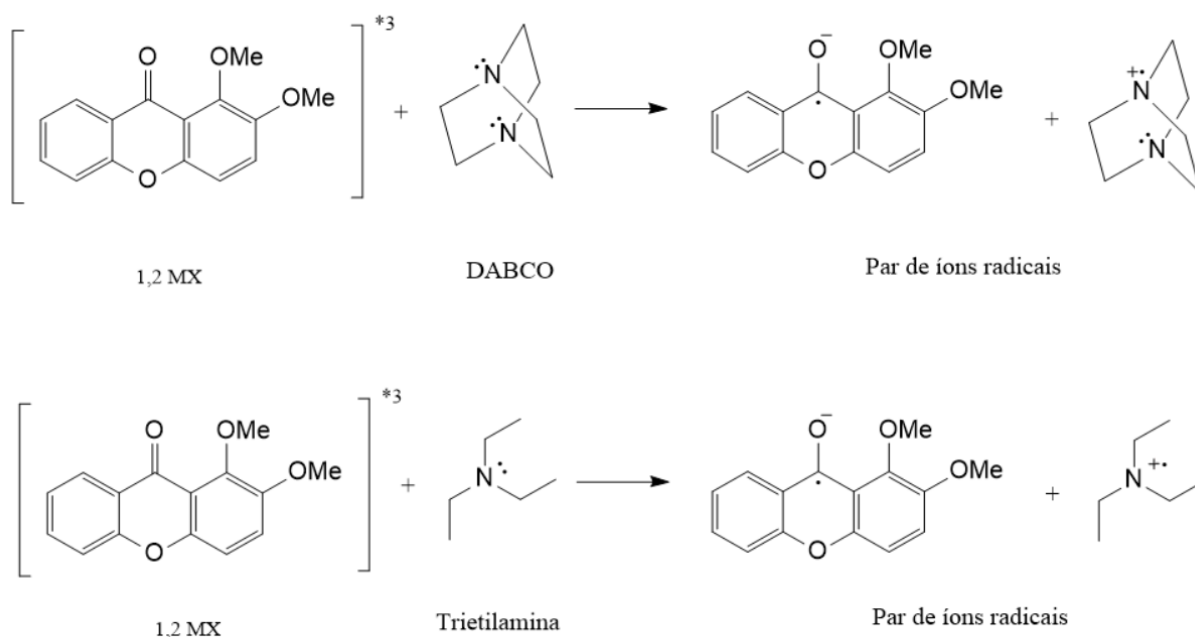
**Figura 81.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por Trietilamina, em acetonitrila.



**Tabela 6.** Constantes de velocidade de supressão obtidas na fotólise das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX em presença dos supressores DABCO e trietilamina.

Supressores	$k_q$ (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
	1.2 MX	2.3 MX	3.4 MX
DABCO	$(2,71 \pm 0,13) \times 10^9$	$(2,37 \pm 0,08) \times 10^9$	$(1,05 \pm 0,23) \times 10^9$
Trietilamina	$(1,24 \pm 0,02) \times 10^9$	$(4,05 \pm 0,09) \times 10^9$	$(1,44 \pm 0,02) \times 10^9$

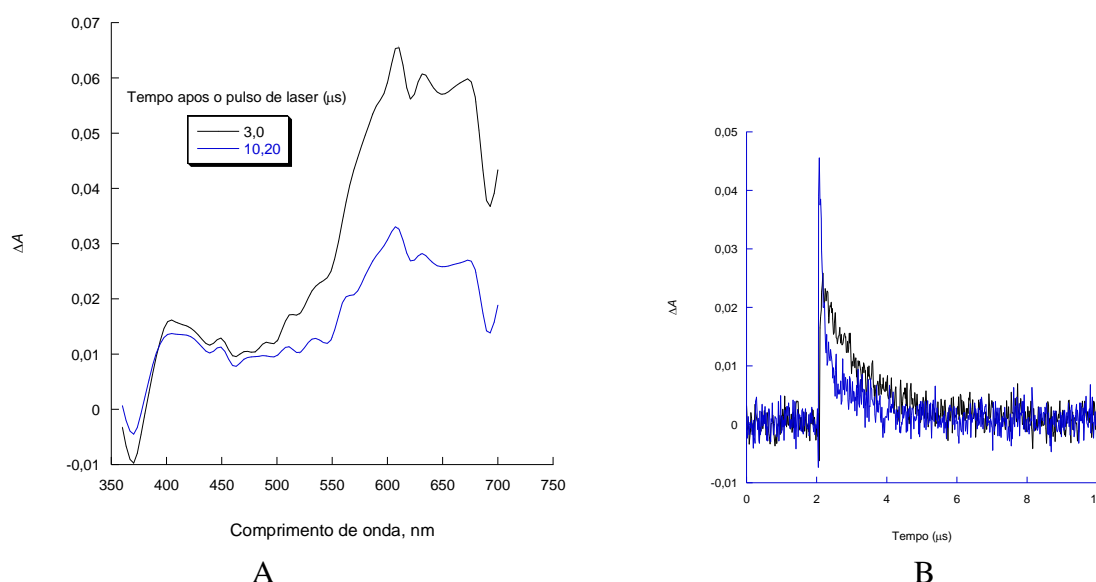
As reações que ocorrem por transferência de elétron são extremamente rápidas [Murov, 1993] e, quando DABCO e trietilamina, aminas que não possuem hidrogênio ligado ao nitrogênio, são utilizados como supressores a reação ocorre apenas por transferência de elétron, sem nenhuma contribuição de um processo de transferência de hidrogênio. A reação de transferência de elétron empregando essas aminas terciárias leva à formação de pares de íons radicais, em todos os casos, como exemplificado no Esquema 30 para a supressão de 1,2-dimetoxixantona por essas espécies. Mecanismos análogos podem ser propostos para 2,3MX e 3,4MX. A formação dos ânions radicais derivados das dimetoxixantonas pode ser confirmada através do espectro de absorção de transientes mostrados acima, os quais foram atribuídos ao máximo de absorção a 420 nm. O esquema 30 ilustra o processo de transferência de elétron entre DABCO e 1,2MX, o qual é análogo para as xantonas dimetoxiladas 2,3MX e 3,4MX.



**Esquema 31.** Representação da reação de transferência de elétron de DABCO (A) e Trietilamina (B) para o estado excitado tripleto de 1,2 MX.

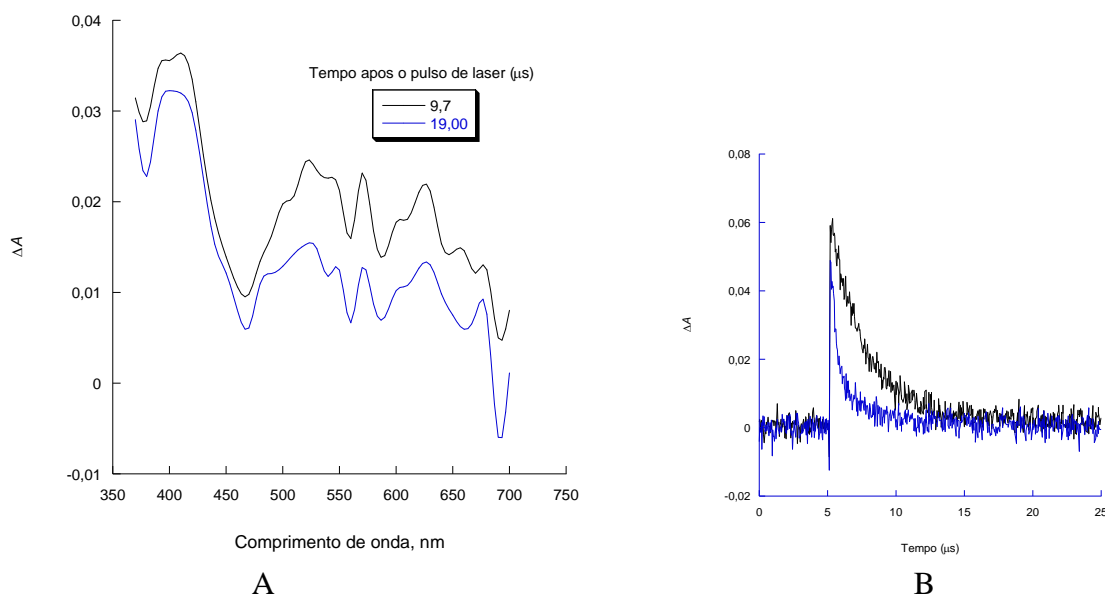
### 7.2.5. Transferência de hidrogênio fenólico

Nos experimentos envolvendo a supressão do triplete das xantonas dimetoxiladas com fenóis foram usados como supressores o fenol, 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol. A figura 82A apresenta os espectros de 1,2MX em acetonitrila, com excesso de fenol. Devido à supressão da banda de absorção em 620 nm, nota-se que houve desativação do triplete de 1,2MX em presença desse supressor. No espectro obtido a 10,2  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, a banda na região de 400 nm é mais intensa do que a observada no espectro obtido a 3,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, comprovando a formação de um novo transiente, que pode ser atribuído ao radical fenoxila [Das, 1980], com a possível contribuição da absorção do radical cetila de 1,2MX, que absorve em região próxima. A baixa intensidade da banda referente ao radical fenoxila pode estar relacionada ao baixo coeficiente de extinção molar para este transiente. [Das, 1980] (figura 82A). Os decaimentos apresentados na figura 82B são referentes ao triplete de 1,2MX (traço preto) e ao triplete de 1,2MX em presença de excesso de fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.



**Figura 82.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para 1,2MX (traço azul) na presença de fenol.

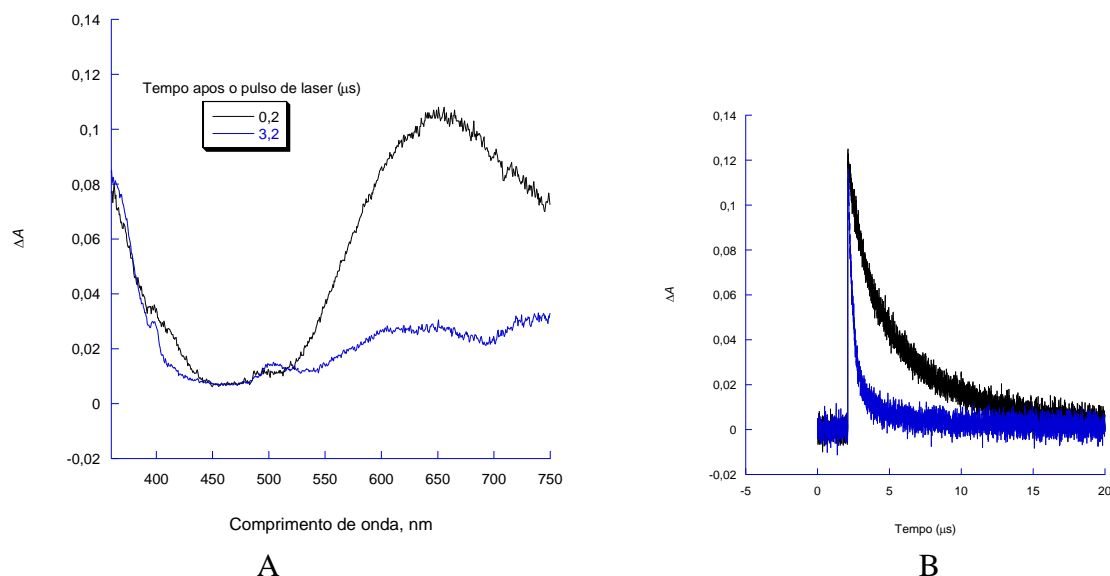
O resultado dos experimentos de supressão de 2,3MX por fenol vão mostrados nas figuras 83A e 83B. Na figura 83A, observa-se no espectro obtido a 19,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser uma banda mais intensa na região de 400 nm, também observada no espectro obtido a 9,7  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser. A persistência deste sinal é uma evidência clara da formação de um transiente com absorção a 400 nm, o qual pode ser atribuído ao radical fenoxila [Das, 1980], com uma contribuição do radical cetila derivado de 2,3MX (figura 83A). A redução na intensidade da banda em 550 nm mostra que houve supressão do estado excitado triplete de 2,3MX pela presença de fenol. Os decaimentos para o triplete de 2,3MX e para o triplete de 2,3MX em excesso de fenol, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, estão apresentados na figura 83B e também comprovam a existência do processo de supressão do triplete de 2,3MX por fenol.



**Figura 83.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 2,3MX (traço preto) e para o triplete de 2,3MX em presença de fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

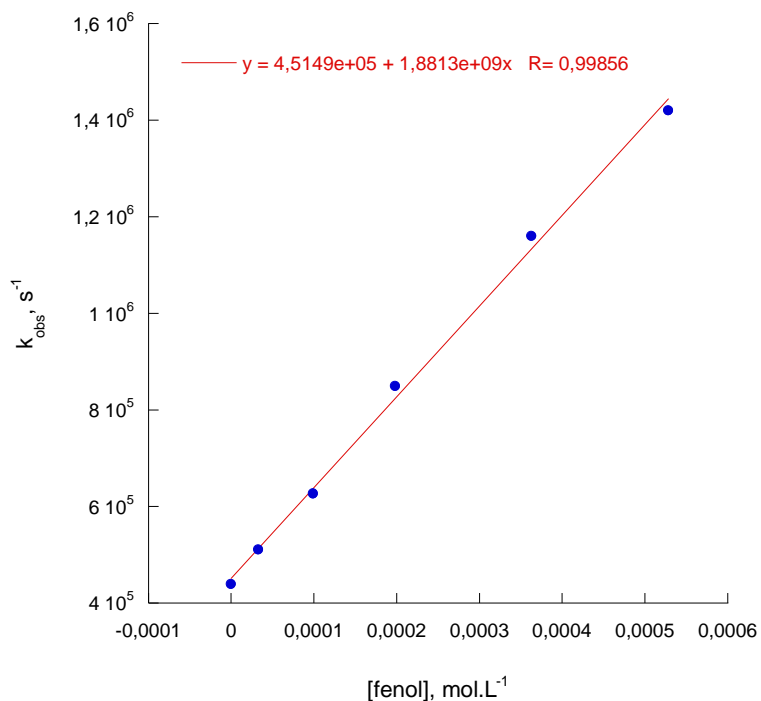
O espectro de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX com excesso de fenol mostram redução da intensidade de absorção da banda com máximo em 665 nm, mostrando que houve desativação do triplete de 3,4MX, mas apresenta um sinal na região de 400 nm, que pode estar relacionado com a formação de um novo transiente (espectro azul da figura 84A). Esta banda em 400 nm pode ser resultado da contribuição da absorção referente ao radical cetila de 3,4MX e ao radical fenoxila, cuja absorção é em 400 nm. [Das, 1980] Ainda do espectro azul,

persiste uma banda em 620 nm que é atribuída a um resíduo de tripleto de 2,3MX (figura 84A). A dificuldade de visualizar um sinal mais evidente na região de 400 nm se deve ao perfil do espectro do tripleto de 3,4MX, que já exibe um aumento de intensidade nesta região.

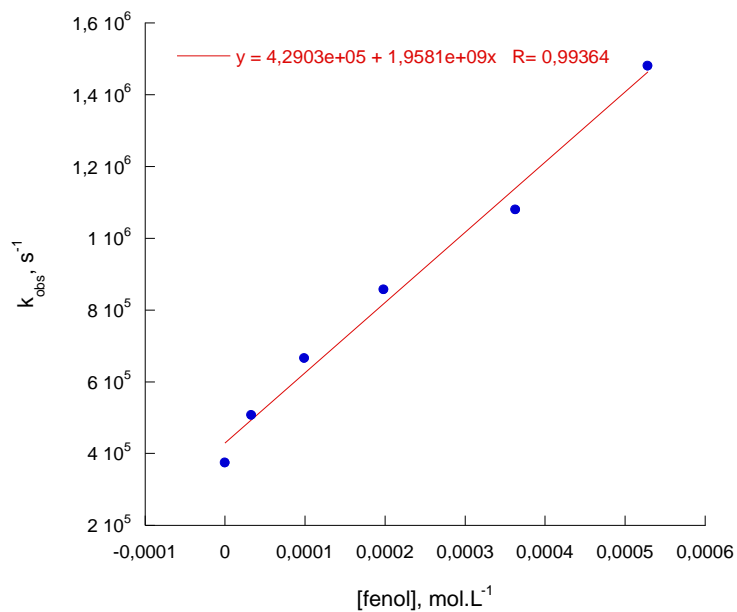


**Figura 84.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

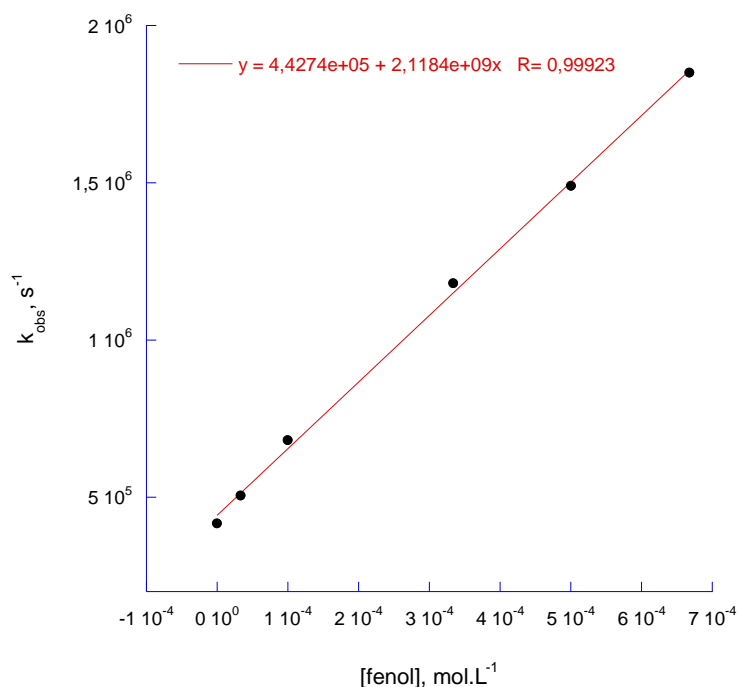
A partir dos gráficos de Stern-Volmer para a reação de transferência de hidrogênio entre 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX e fenol foram calculadas constantes de velocidade de supressão de  $1,88 \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>,  $1,95 \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> e  $2,10 \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivamente (figuras 85-87).



**Figura 85.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por fenol, em acetonitrila.

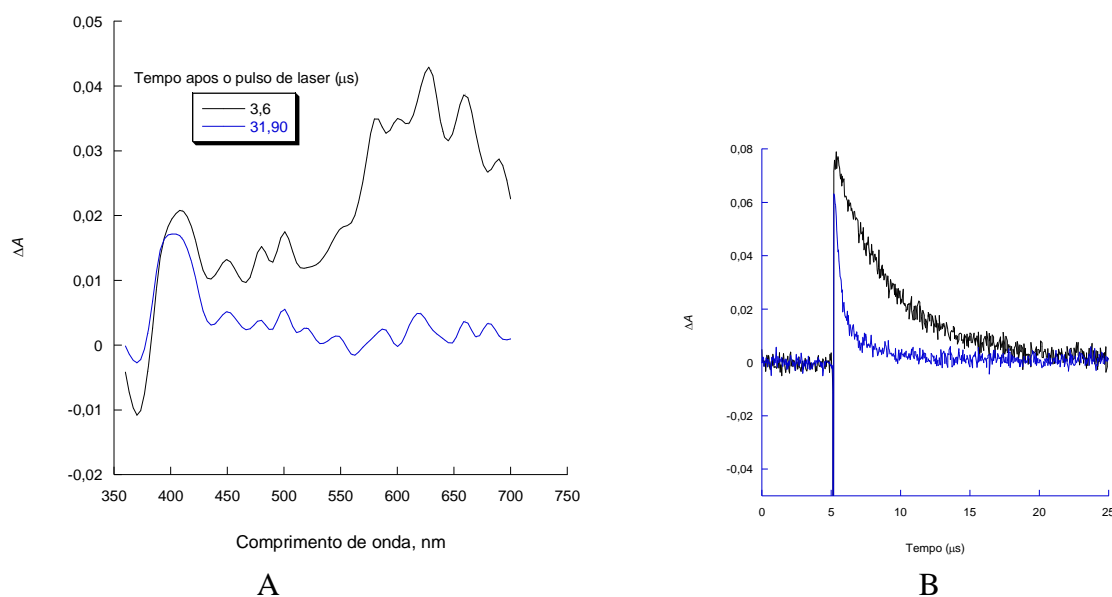


**Figura 86.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por fenol, em acetonitrila.



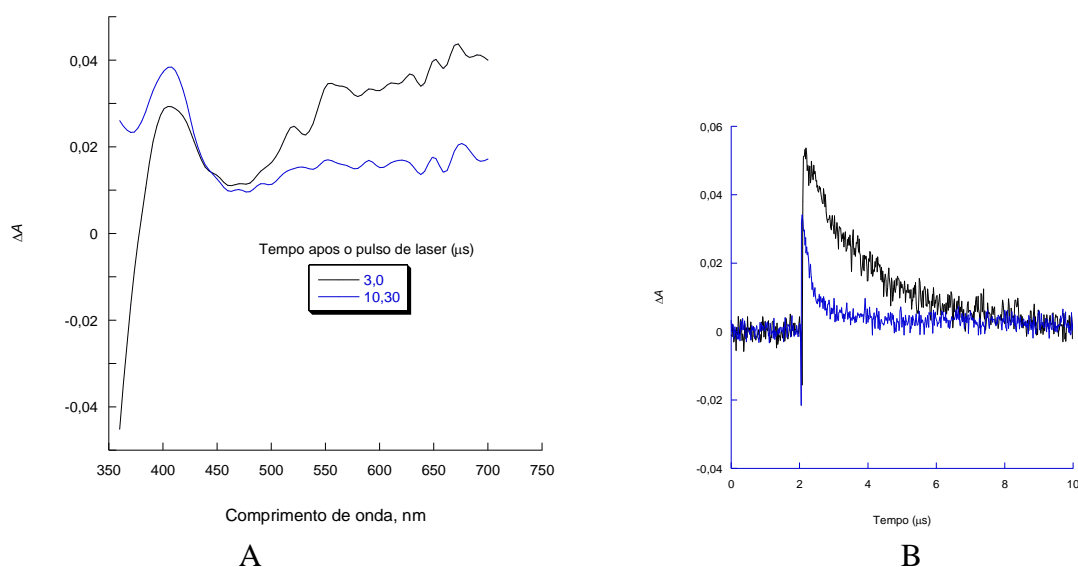
**Figura 87.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por fenol, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 4-metoxifenol como supressor, em acetonitrila, são apresentados na figura 88A. O espectro obtido a 31,90  $\mu$ s após o pulso do laser mostra que o triplete de 1,2MX foi completamente suprimido, devido ao desaparecimento da sua banda de absorção correspondente, quando comparado com o espectro obtido a 3,6  $\mu$ s após o pulso do laser. Além disso, a banda em 420 nm que aparece no espectro obtido a 3,6  $\mu$ s após o pulso do laser persiste no espectro a 31,90  $\mu$ s após o pulso do laser, evidenciando a formação de um novo transiente (figura 88A). Essa banda a 420 nm pode ser atribuída ao radical cetila de 1,2MX, coalescente com o radical 4-metoxi-fenoxila. [Netto-Ferreira, 2011] A figura 88B mostra os decaimentos para o triplete de 1,2MX e para o triplete de 1,2MX em presença de excesso de 4-metoxi-fenol, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, nos quais pode se comprovar a existência de um processo de supressão.



**Figura 88.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 1,2MX (traço preto) e para o tripleto de 1,2MX em presença de 4-metoxi-fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

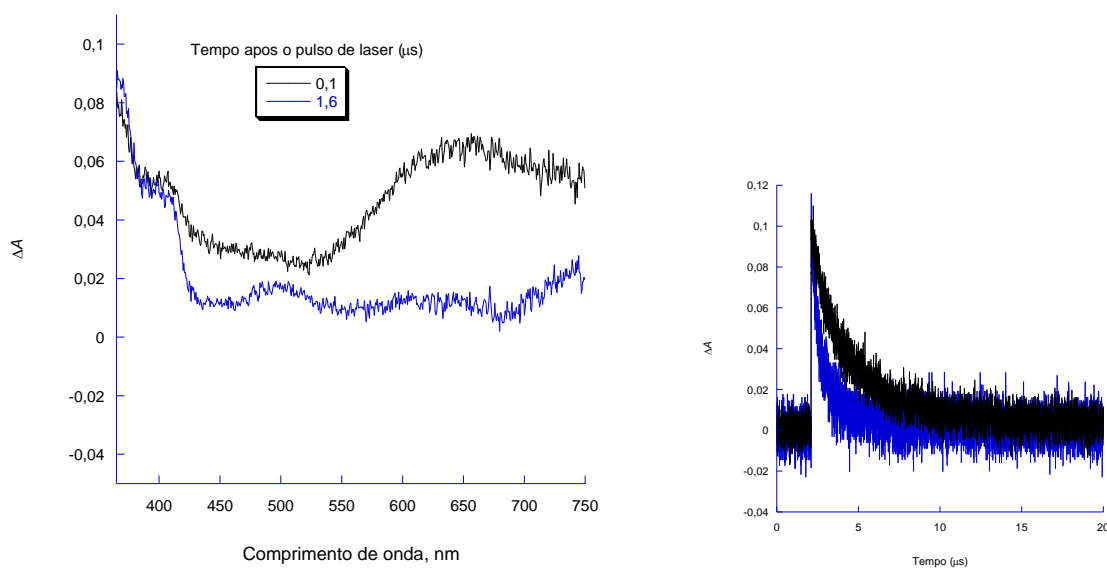
A figura 89A apresenta os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm) com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila. O espectro obtido a 10,3  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser exibe uma banda de absorção na região de 400 nm, com intensidade superior à banda do mesmo comprimento de onda do espectro obtido a 3,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, o que confirma a formação de um novo transiente em 400 nm, atribuído ao radical fenoxila, [Das, 1980; Netto-Ferreira, 2011] com contribuição do radical cetila de 2,3MX, que absorve na mesma região. Na Figura 89A pode-se observar também uma diminuição na intensidade da banda de absorção na região de 550 a 620 nm, mostrando que, além da formação de um novo transiente, houve a desativação do tripleto de 2,3MX. Os decaimentos para o tripleto de 2,3MX e para o tripleto de 2,3MX em presença de excesso de 4-metoxi-fenol, monitorados a 620 nm, em acetonitrila estão na figura 89B e demonstram que houve um processo de supressão.



**Figura 89.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de 4-metoxi-fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Também há persistência do sinal em 400 nm, como é possível observar nos espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e que foram registrados a 0,2 e 1,6  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 90A). A redução da intensidade de absorção da banda na região de 650 nm, comparando com o espectro obtido a 1,6  $\mu$ s com o espectro a 0,1  $\mu$ s após o pulso do laser, mostrando que houve desativação do tripleto de 3,4MX, como mostra o espectro azul da figura 90A. A absorção em 410 nm pode ser uma contribuição dos transientes radical cetila de 3,4MX e radical 4-metoxi-fenoxila, que absorvem na mesma região. [Das 1980; Netto-Ferreira 2011] Os decaimentos para o tripleto de 3,4MX e para o tripleto de 3,4MX em excesso de 4-metoxi-fenol, monitorado a 620 nm, em acetonitrila estão na figura 90B mostram que houve processo de supressão, comparando os perfis dos decaimentos (figura 90B).

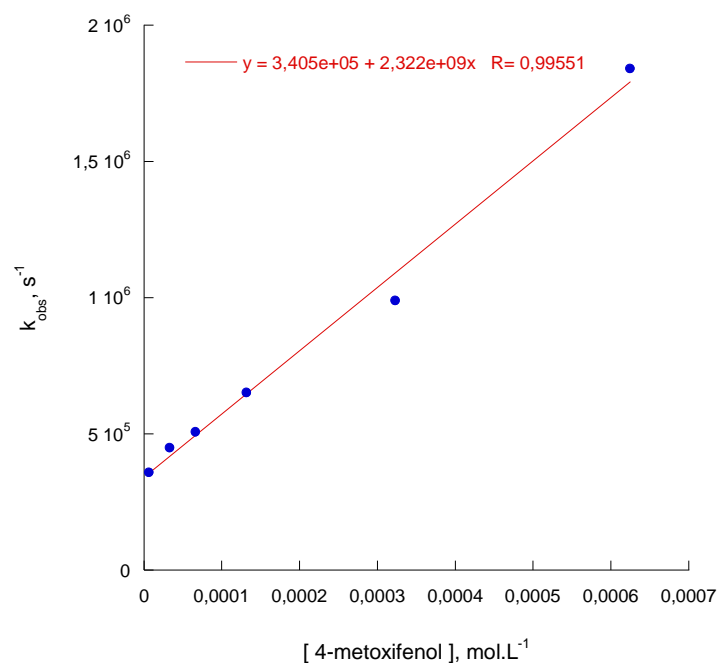




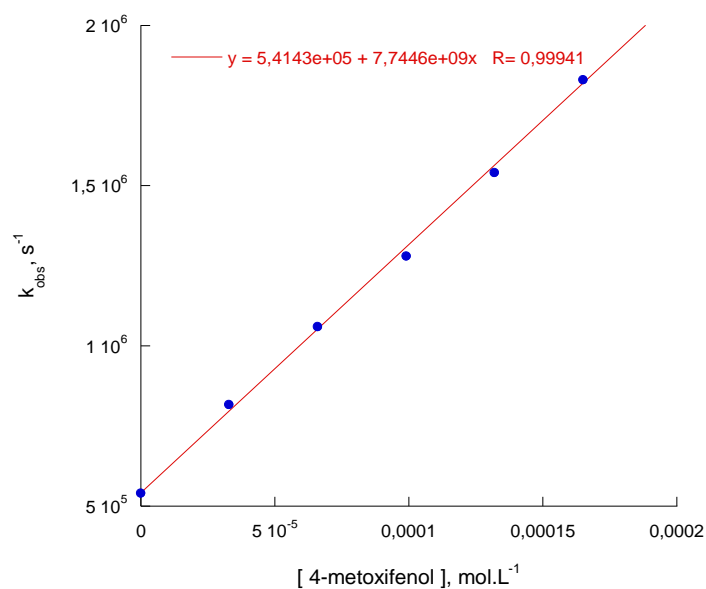
B

**Figura 90.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-metoxi-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de 4-metoxi-fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

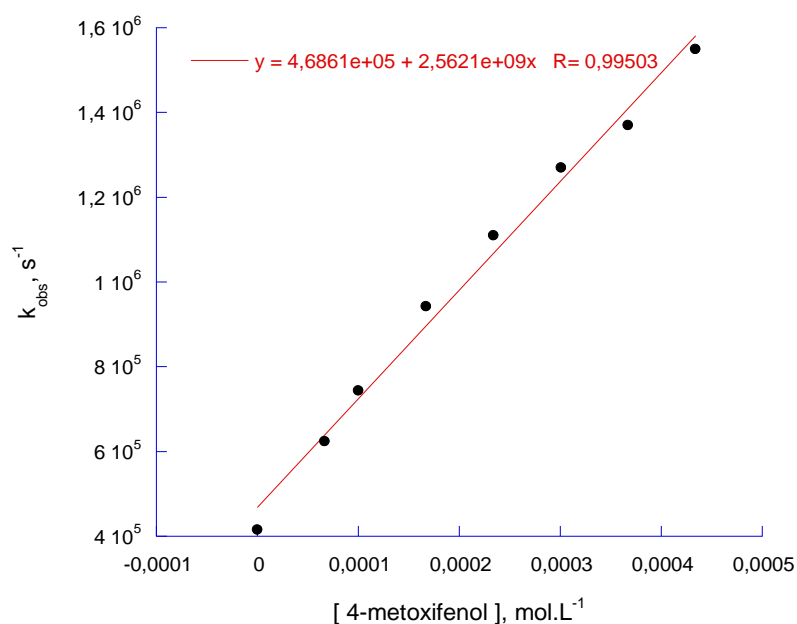
Os gráficos de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado tripleto das xantonas dimetoxiladas em presença de 4-metoxi-fenol, observados nas figuras 91-93, forneceram os valores das constantes de velocidade de supressão de  $(2,32 \pm 0,11) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para 1,2MX,  $(7,74 \pm 0,12) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para 2,3MX e de  $(2,52 \pm 0,10) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para 3,4MX (tabela 7), o que demonstra que o processo de transferência do hidrogênio fenólico de 4-metoxi-fenol para as dimetoxixantonas objeto desse estudo é altamente eficiente (constantes de velocidade de supressão próximas ao controle difusional), sendo da mesma ordem de grandeza quando comparadas a outros resultados da literatura. [Das, 1980]



**Figura 91.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 4-metoxifenol, em acetonitrila.



**Figura 92.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3 MX por 4-metoxifenol, em acetonitrila.

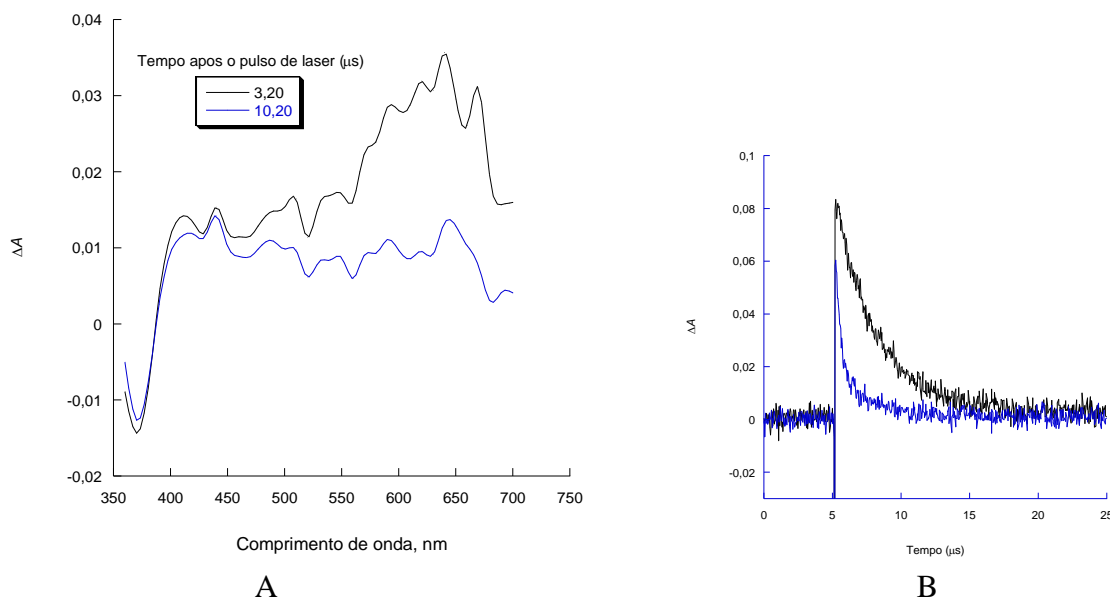


**Figura 93.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 4-metoxifenol, em acetonitrila.

Devido à presença do grupo metoxila na posição 4 em relação à hidroxila fenólica, a ligação O-H em 4-metoxi-fenol é mais fraca (devido à maior estabilidade do radical formado, por conta do efeito causado pelo grupo metoxila em *para*), do que a ligação análoga no fenol e, por conta disso, a reação de transferência de hidrogênio fenólico deve ser mais rápida. Apesar das diferenças dos valores das constantes de velocidade de supressão serem pequenas, nota-se que o efeito do substituinte de 4-metoxi-fenol em relação ao fenol, para 1,2MX, ( $2,32 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para supressão com 4-metoxi-fenol e  $1,88 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para supressão com fenol), foram condizentes com o que se espera sobre a reatividade destes fenóis. Para a supressão de 2,3MX, o gráfico de Stern-Volmer gerou uma constante de velocidade de supressão de  $(1,95 \pm 0,12) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . O gráfico de Stern-Volmer gerado pela supressão de 3,4MX e 4-metoxi-fenol resultou em constante de velocidade de supressão igual a  $(2,11 \pm 0,10) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

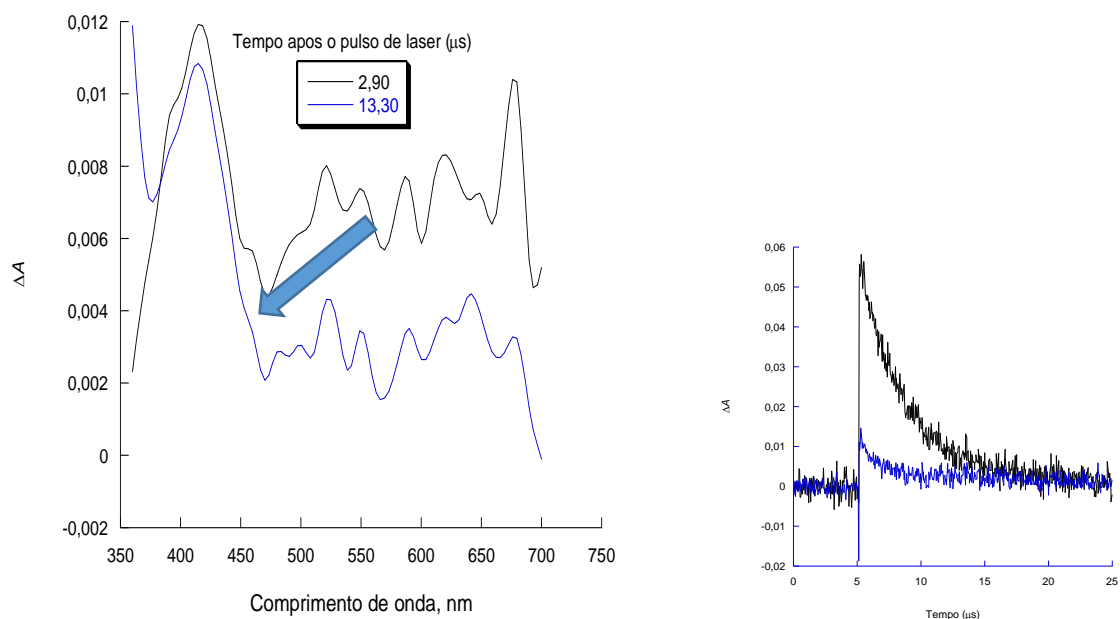
A figura 94A refere-se aos espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355 \text{ nm}$ ) com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetonitrila, registrados a 3,2 e 10,2  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser. A desativação do triplete de 1,2MX através de supressão é observável neste espectro, devido à supressão da banda em 620 nm. Um ombro em

410 nm é relativo ao radical cetila de 1,2MX e um sinal em 445 nm corresponde ao radical 4-ciano-fenoxila. [Das, 1980; Netto-Ferreira, 2011] A figura 94B apresenta os decaimentos para o tripleto de 1,2MX e para o tripleto de 1,2MX em excesso de 4-ciano-fenol, monitorado a 620 nm, em acetonitrila, onde é possível observar que houve processo de supressão.



**Figura 94.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 1,2MX (preto) e para o tripleto de 1,2MX em presença de 4-ciano-fenol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

A persistência da banda de absorção em torno de 420 nm, na figura 95A, para os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, (em acetonitrila, registrados a 2,9 e 13,3  $\mu s$  após o pulso do laser) mostra também, assim como no caso de 1,2MX, a formação de dois transientes: radical cetila (420 nm) e radical 4-ciano-fenoxila (445 nm), possivelmente em um ombro à direita da banda a 410 nm, na região de 445 nm (como indicado com uma seta azul). [Das, 1980; Netto-Ferreira, 2011]. A redução da intensidade de absorção da banda na região de 620 nm, mostra que houve desativação do tripleto de 2,3MX. Na figura 95B, os perfis dos decaimentos para o tripleto de 2,3MX e para o tripleto de 2,3MX em excesso de 4-ciano-fenol, monitorado a 620 nm, em acetonitrila, mostram que houve um processo de supressão.



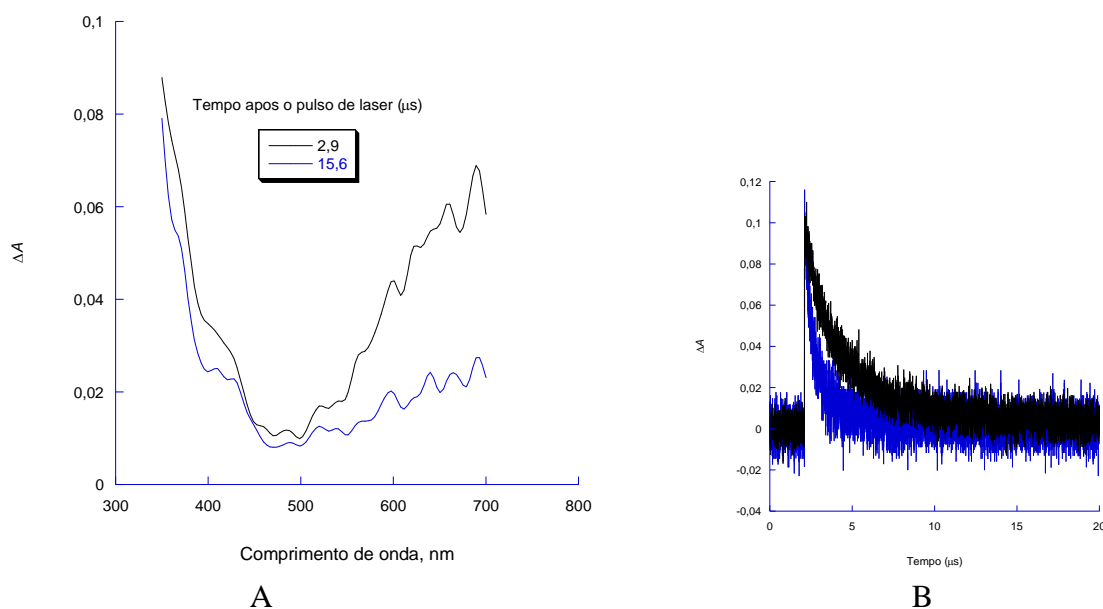
## B

**Figura 95.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de 4-ciano-fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetonitrila, foram registrados a 2,9 e 29,0  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 96A). Esses espectros mostram que houve uma redução da intensidade de absorção da banda na região de 620 nm, indicando uma desativação do tripleto de 3,4MX, como mostra o espectro registrado a 29,0  $\mu$ s após o pulso do laser. Uma comparação entre os dois espectros na região de 445 nm mostra que houve um aumento discreto na intensidade de absorção, e que pode estar relacionado à formação do radical 4-ciano-fenoxila (figura 96A). [Das, 1980; Netto-Ferreira, 2011] Finalmente, a banda com máximo em torno de 410nm pode ser atribuída ao radical cetila. [Das, 1980]

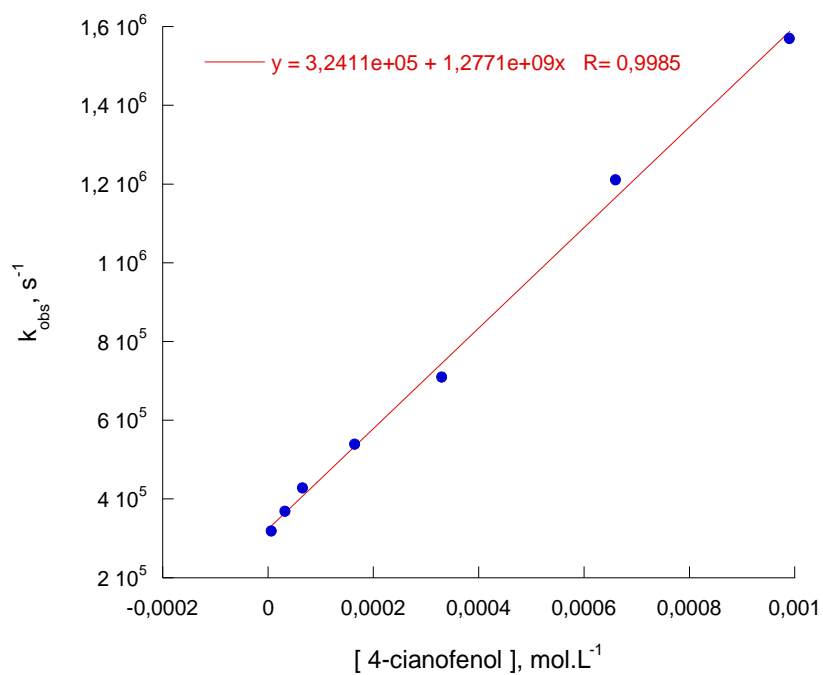
Os decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de excesso de 4-ciano-fenol traço (traço azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila, vão mostrados na figura 96B e, comparando-se esses dois perfis de decaimento, há uma indicação

clara de que houve um processo de supressão do triplete de 3,4MX quando gerado em presença de 4-ciano-fenol.

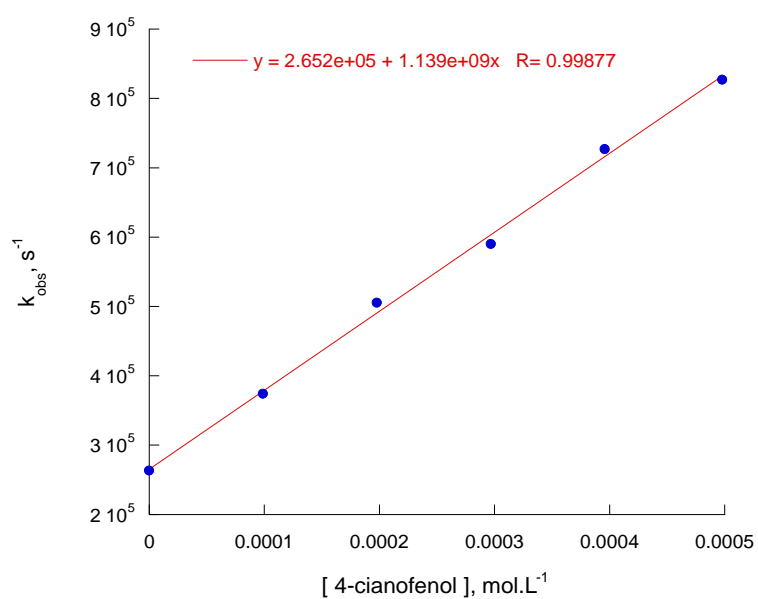


**Figura 96.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de 4-ciano-fenol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 3,4MX (traço preto) e para o triplete de 3,4MX em presença de 4-ciano-fenol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

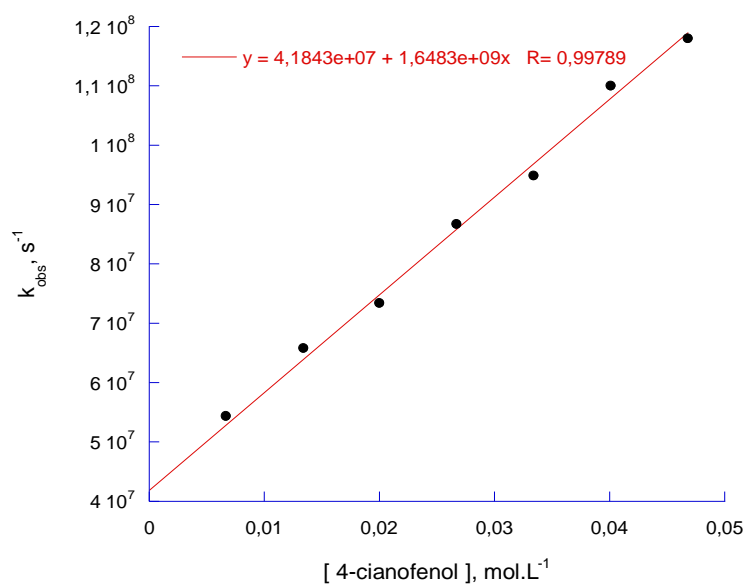
O gráfico de Stern-Volmer para a supressão de 1,2MX por 4-cianofenol resultou em uma constante de velocidade de supressão de  $(1,27 \pm 0,03) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, (figura 97) o que está de acordo com o que se espera sobre a reatividade deste supressor (4-ciano-fenol), em comparação com fenol  $[(1,88 \pm 0,05) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>] e 4-metoxi-fenol  $[(2,32 \pm 0,11) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>]. Comportamento idêntico foi observado tanto para 2,3MX (figura 98) e 3,4MX (figura 99), ou seja, a constante de velocidade de transferência de hidrogênio fenólico de 4-cianofenol para as dimetoxixantonas  $[(1,13 \pm 0,03) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, para 2,3MX e  $(1,64 \pm 0,04) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para 3,4MX], apesar de se situarem na mesma ordem de grandeza, mostram uma dependência discreta com o substituinte no anel fenólico. Isso pode ser facilmente demonstrado tomando como exemplo a 3,4MX, para a qual foram obtidos os seguintes valores de  $k_q$ :  $k_{q \text{ fenol}} = (2,11 \pm 0,04) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>;  $k_{q \text{ 4-metoxi-fenol}} = (2,56 \pm 0,10) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> e  $k_{q \text{ 4-ciano-fenol}} = (1,64 \pm 0,04) \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.



**Figura 97.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por 4-cianofenol, em acetonitrila.



**Figura 98.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por 4-cianofenol, em acetonitrila.



**Figura 99.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4 MX por 4-cianofenol, em acetonitrila.

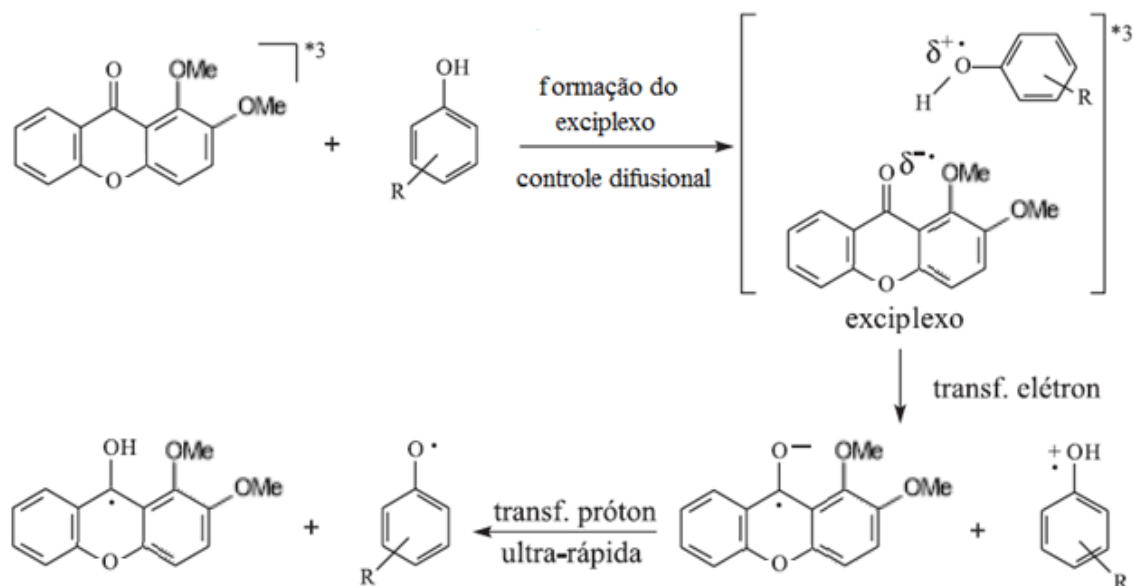
Uma característica das xantonas que apresentam estado excitado triplete com configuração  $\pi\pi^*$  é a baixa seletividade frente a fenol e seus derivados. As reações entre fenóis e cetonas com estado excitado de configuração  $\pi\pi^*$  ocorrem de forma mais rápida do que as que possuem estado excitado  $n\pi^*$ . [Jovanovic, 1997; Miranda, 1999]

O processo de abstração de hidrogênio para fenóis ocorre através de um mecanismo em duas etapas que envolve a formação inicial de um exciplexo, resultante da interação por ligação de hidrogênio entre a hidroxila fenólica e o grupo carbonila. A primeira etapa envolve uma transferência de elétron, gerando um par de íons radicais e a segunda uma transferência ultrarápida de próton levando à formação de um par de radicais como os produtos primários, ou seja, o radical cetila derivado da xantona dimetoxilada e o radical fenoxila derivado do fenol (esquema 31). [Lathioor, 2006] A observação experimental do par de radicais cetila/fenoxila no caso da supressão das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por fenol, 4-metoxifenol e 4-ciano-fenol é uma comprovação de que também nesse caso deve estar envolvido um mecanismo de transferência de elétron acoplada a uma transferência de próton (esquema 31).

A supressão do triplete de cetonas aromáticas por fenóis com elevada eficiência se deve à baixa energia da ligação O-H de fenóis e ao baixo potencial de oxidação. [Das, 1981] Desta forma, o mecanismo proposto para a abstração de hidrogênio fenólico se dá através da formação de um



exiplexo triplete, estabilizado por ligação de hidrogênio, onde ocorre uma transferência de elétron e posterior transferência de próton ultrarrápida, originando o par de radicais cetila e fenoxila como produtos (esquema 31). [Lathioor, 2006; Silva, 2011; Serra, 2004; Netto-Ferreira, 2011]



**Esquema 32.** Processo de abstração de hidrogênio entre fenol e seus derivados e 1,2MX, onde R = H para fenol, R = OCH<sub>3</sub> para processo com 4-metoxi-fenol e R = CN para processo com 4-ciano-fenol.

O uso de fenol e os derivados 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol teve como objetivo avaliar o efeito dos substituintes nos fenóis em função da possibilidade de apresentar diferentes reatividades. Os resultados obtidos revelaram que a presença destes substituintes não teve uma forte influência no processo de supressão com as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX. Esta baixa influência dos substituintes polares no processo de supressão indica que as altas constantes de velocidade de supressão, próximas ao limite difusional, resultam em uma seletividade muito baixa. A configuração do estado excitado triplete das cetonas é considerada como um fator que está diretamente relacionado com a menor influência nas reações mediadas por transferência de elétron. [Lathioor, 2006; Wagner, 1991; Aspari, 1996]

Os gráficos de Stern-Volmer para o estudo de supressão em acetonitrila foram todos lineares. Observando os valores das constantes de velocidade de supressão do triplete das xantonas dimetoxiladas por fenol e seus derivados 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol, em acetonitrila, nota-

se que são pouco dependentes do substituinte, apresentando, em todos os casos, altos valores de constantes de velocidade, com uma ordem de grandeza abaixo do valor da constante de velocidade de difusão para o solvente usado. Ainda assim, foi possível verificar influência, mesmo que pequena, dos substituintes dos derivados dos fenóis no processo de abstração de hidrogênio fenólico, como observado na tabela 7. O fato do nível de energia do estado excitado triplete com configuração  $\pi\pi^*$  das xantonas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX ser relativamente alta faz com que sua seletividade frente aos processos de transferência de hidrogênio a partir de fenóis seja baixa. A baixa seletividade pode estar relacionada a uma maior aproximação entres os estados excitados  $n\pi^*$  e  $\pi\pi^*$ , pois sabe-se que uma diferença de energia de até cerca de 5 kcal.mol<sup>-1</sup> é o suficiente para popular termicamente um estado excitado de maior energia. Assim, pode-se correlacionar a baixa seletividade em uma situação onde a mistura de estados começa a ter importância sobre o processo mecanístico.

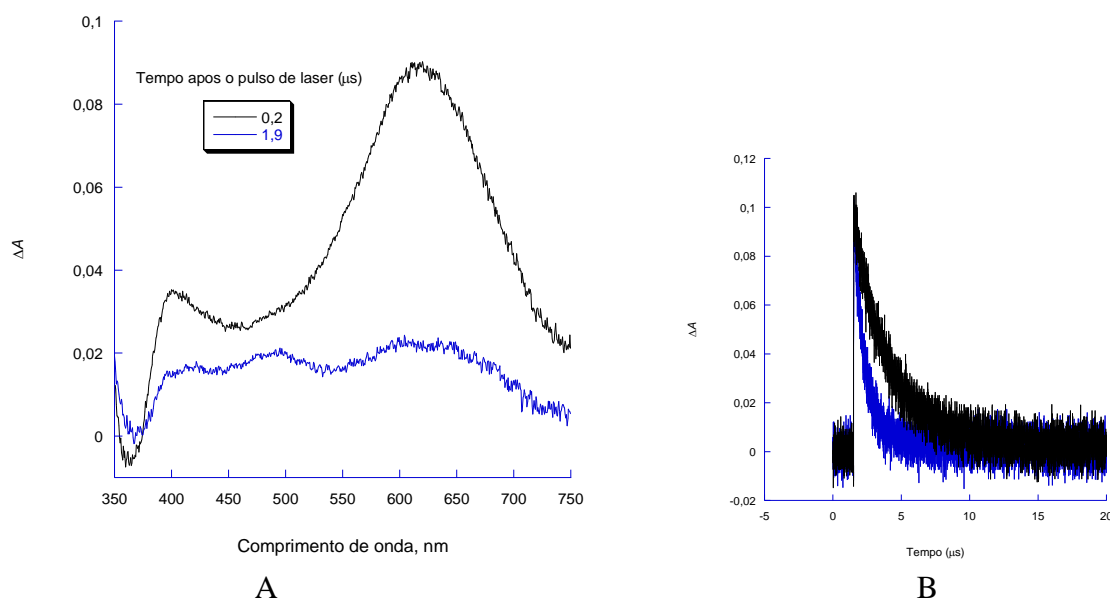
**Tabela 7.** Constantes de velocidade de supressão do triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por fenol, 4-metoxi-fenol e 4-ciano-fenol através do processo de abstração de hidrogênio fenólico.

Supressores	$k_q$ (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
	1,2 MX	2,3 MX	3,4 MX
4-ciano-fenol	(1,27±0,03)x10 <sup>9</sup>	(1,13±0,03)x10 <sup>9</sup>	(1,64±0,04)x10 <sup>9</sup>
Fenol	(1,88±0,05)x10 <sup>9</sup>	(1,95±0,11)x10 <sup>9</sup>	(2,11±0,04)x10 <sup>9</sup>
4-metoxi-fenol	(2,32±0,11)x10 <sup>9</sup>	(7,74±0,12)x10 <sup>9</sup>	(2,56±0,10)x10 <sup>9</sup>

#### 7.2.6. Transferência de hidrogênio indólico

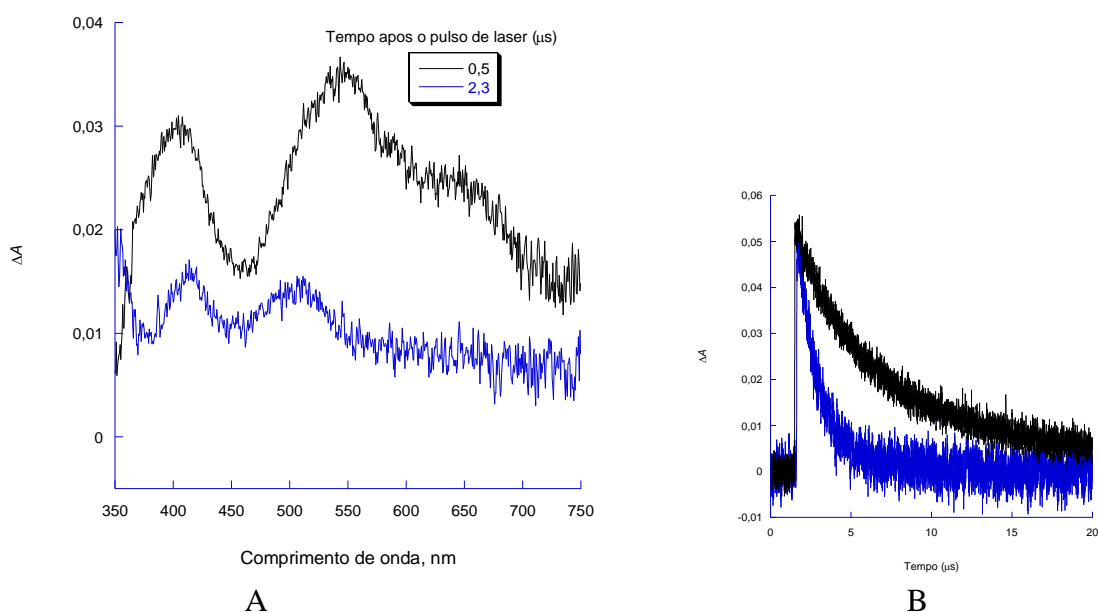
A figura 100 apresenta os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, obtidos a 0,2 e 1,9  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 100A). No espectro obtido a 0,2  $\mu$ s após o pulso do laser há uma banda intensa a 620 nm e outra a 420 nm, correspondentes ao estado excitado triplete de 1,2MX. No espectro obtido a 1,9  $\mu$ s após o pulso do laser, nota-se que esta banda de absorção (620 nm) é suprimida, fato que está relacionado com a desativação do triplete de 1,2MX. Na região de 490 nm há a presença de uma banda de absorção, que está relacionada com a formação de um novo transiente (espectro obtido a 1,9  $\mu$ s após o pulso do laser), o qual foi atribuído ao radical indolila. [Lathioor, 2006; Wagner, 1991; Das, 1981] Os decaimentos para o triplete de

1,2MX e para o triplete de 1,2MX em excesso de indol, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, (figura 100B) comprovam a existência de um processo de supressão-



**Figura 100.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (traço preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de indol (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

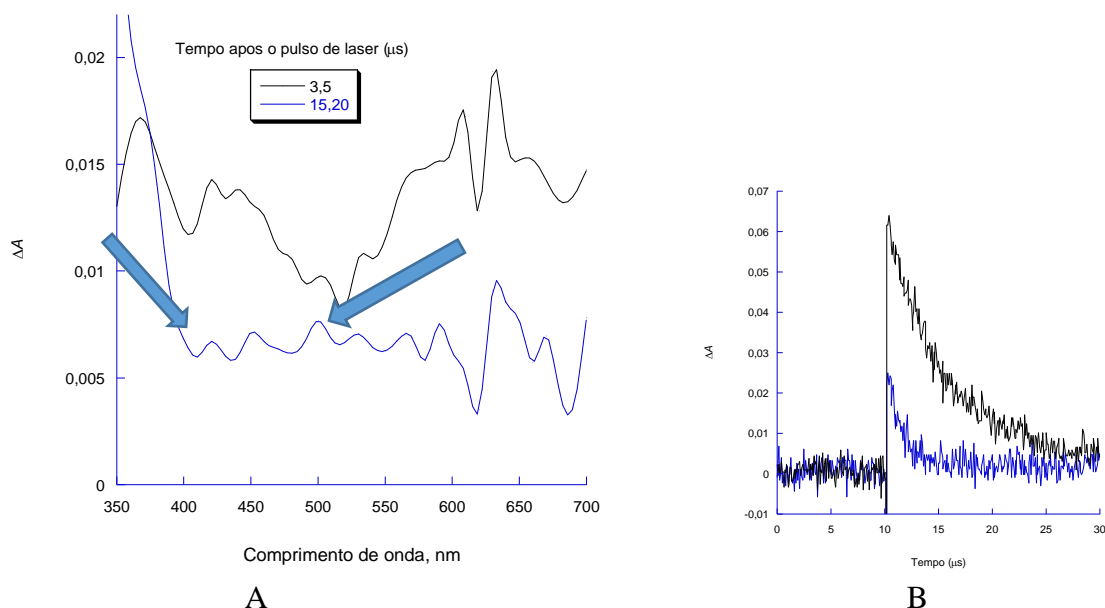
Os espectros de absorção obtidos na fotólise de 2,3MX em presença de excesso de indol ( $\lambda_{exc}=355$  nm), em acetonitrila, estão mostrados na figura 101A. Como visto anteriormente, o triplete de 2,3MX apresenta bandas a 400 nm, 550 nm e 650 nm. Comparando o espectro obtido a 0,5  $\mu s$  após o pulso do laser com o espectro obtido a 2,3  $\mu s$  após o pulso do laser, nota-se a supressão da banda que vai de 550 nm a 650 nm (101A), o que está relacionado à supressão do triplete de 2,3MX na presença de indol. O espectro obtido a 2,3  $\mu s$  após o pulso do laser exibe uma banda de absorção a 500 nm, que pode ser atribuída à formação do radical indolila [Lathioor, 2006; Wagner, 1991; Das, 1981] Os decaimentos para o triplete de 2,3MX (traço preto) e para o triplete de 2,3MX em excesso de indol (traço azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila, (figura 101B) confirmam claramente a existência do processo de supressão descrito acima.



**Figura 101.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de indol (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

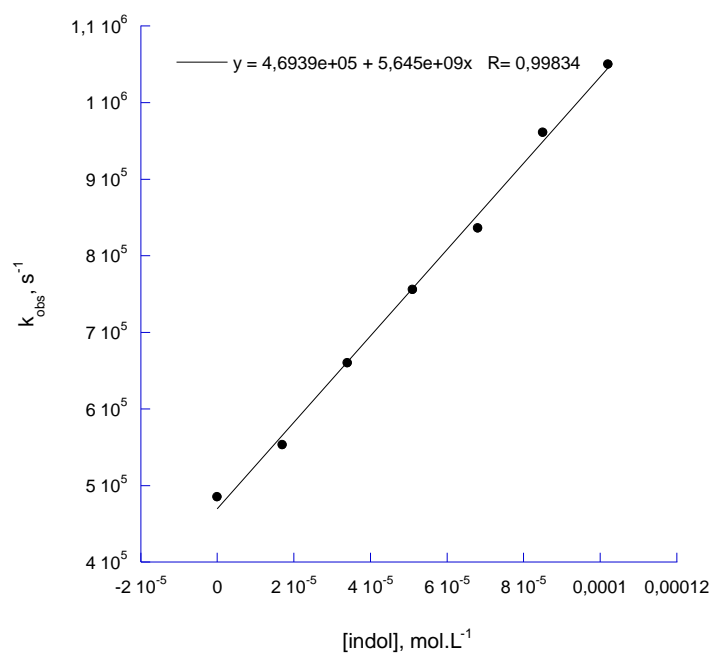
Os espectros resultantes dos experimentos de supressão do tripleto de 3,4MX com indol, em acetonitrila, vão apresentados na figura 102A. As bandas de absorção correspondentes ao tripleto de 3,4MX, a 420 nm e a 600 nm são suprimidas. Isto pode ser observado na comparação entre o espectro obtido a 3,5  $\mu$ s após o pulso do laser, e o espectro obtido a 22,3  $\mu$ s após o pulso do laser. Nota-se, ainda no espectro a 15,20  $\mu$ s após o pulso do laser, um sinal que absorve em 500 nm, o que é uma forte evidência da formação de um novo transiente (seta azul, figura 102A), além do pequeno sinal em 420 nm, que possivelmente está relacionado ao radical cetila. [Lathioor, 2006; Wagner, 1991; Das, 1981]

Na figura 102B estão apresentados os decaimentos referentes ao tripleto de 3,4MX e para o tripleto de 3,4MX em presença de excesso de indol, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, os quais indicam claramente a existência de processo de supressão.

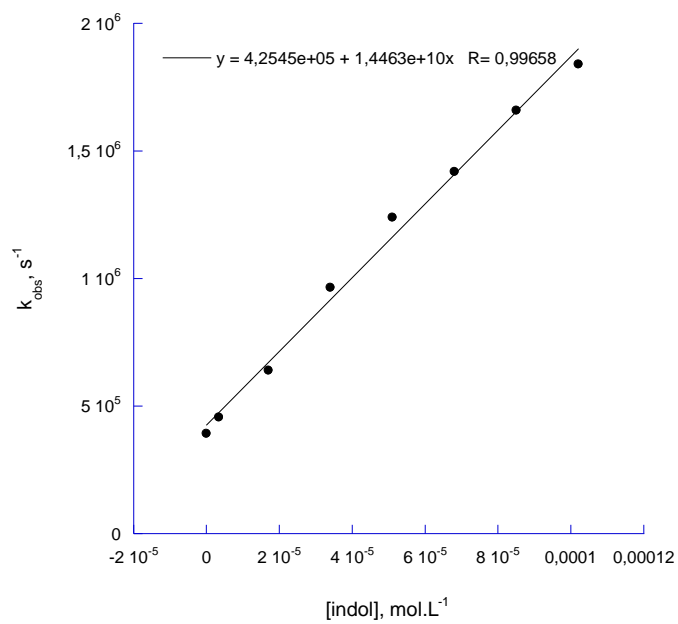


**Figura 102.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de indol como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de indol (azul), monitorados a 620 nm, em acetonitrila.

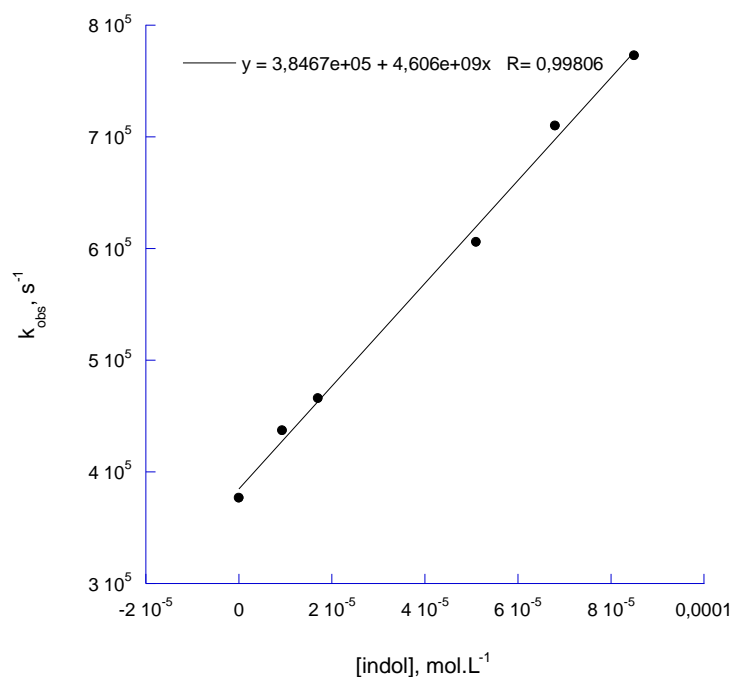
As constantes de velocidade de supressão por indol para as xantonas dimetoxiladas estudadas, obtidas a partir dos gráficos de Stern-Volmer mostrados nas Figuras 103-105, mostraram que o processo de supressão é rápido e ocorre próximo à constante de velocidade de difusão (acetonitrila). Os valores obtidos para essas constantes,  $(5,64 \pm 0,15) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para 1,2MX (figura 103),  $(1,44 \pm 0,49) \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para 2,3MX (figura 104) e  $(4,60 \pm 0,14) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para 3,4MX (figura 105) estão de acordo com resultados da literatura [de Lucas, 1998; Scaiano, 1982]. O radical indolila tem máximo de absorção em torno de 490 nm e, como possui baixa absorvidade molar, exibe uma banda de baixa intensidade nessa região do espectro [de Lucas, 1998; Scaiano, 1982] (figuras 100-102). Por possuir elétrons não-ligantes, assim como os fenóis, o processo de supressão do estado excitado tripleto das dimetoxixantonas pelo indol deve se passar por um mecanismo semelhante ao que ocorre com fenóis, ou seja, inicialmente ocorre a formação de um intermediário exciplexo tripleto (estabilizado através de uma ligação de hidrogênio), seguida por uma transferência de elétron acoplada a uma transferência de próton ultra-rápida. [Netto-Ferreira, 2011]



**Figura 103.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por indol, em acetonitrila.

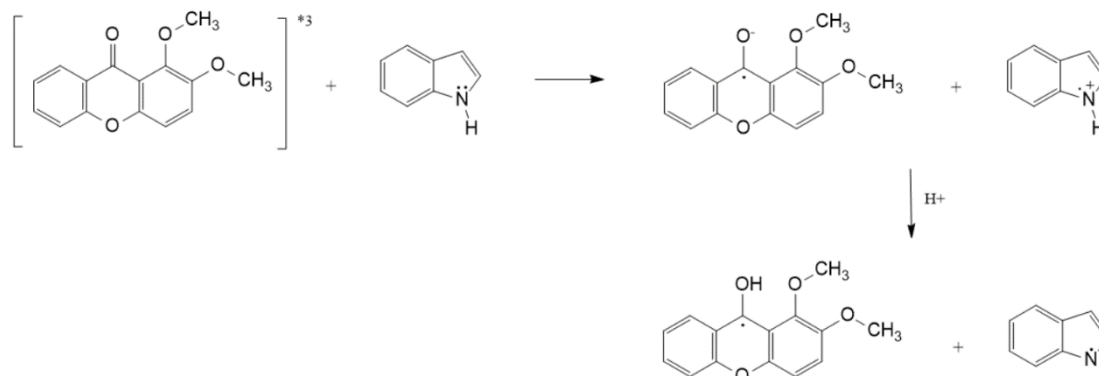


**Figura 104.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por indol, em acetonitrila.



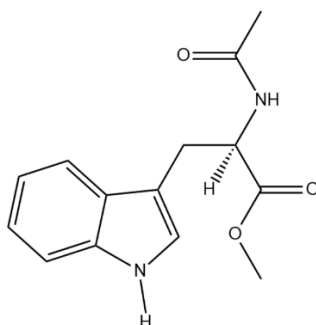
**Figura 105.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por indol, em acetonitrila.

O esquema 32 apresenta uma proposta mecanística para a reação envolvendo indol e 1,2MX no estado excitado triplete. Processo semelhante ocorre para as xantonas dimetoxiladas 2,3MX e 3,4MX.



**Esquema 33.** Proposta mecanística para a formação do radical indolila e do ânion radical derivado de 1,2MX pela reação entre 1,2MX no estado excitado triplete e indol, como supressor.

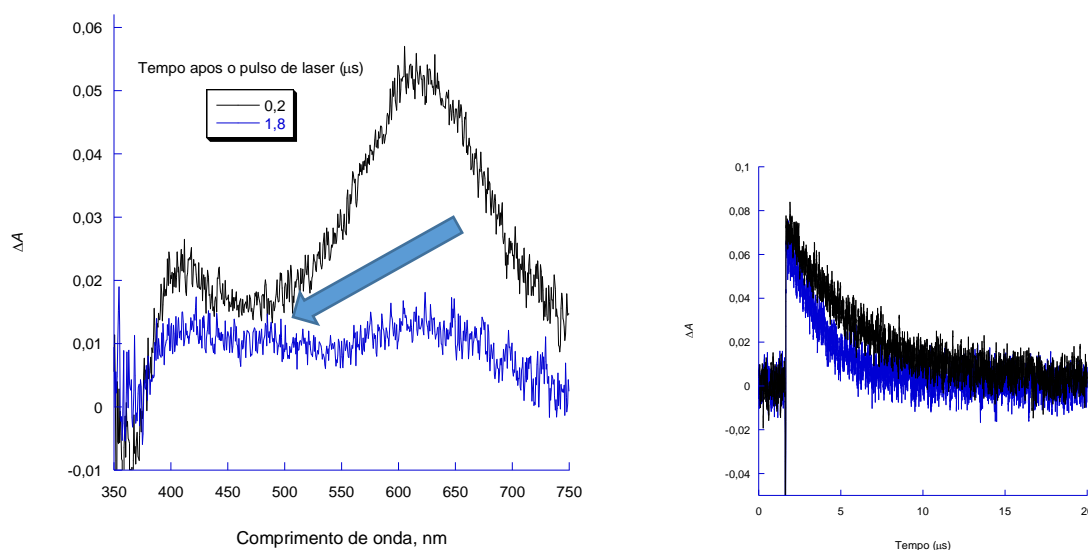
A oxidação fotoinduzida de biomoléculas tem relação com a teoria de envelhecimento por radicais livres, levando a efeitos destrutivos. As proteínas são o maior alvo de oxidação porque correspondem a 68% de massa seca de células e tecidos [Nonell, 1993]. Devido à facilidade de oxidação de resíduos de aminoácido, como o triptofano (Trp), a capacidade das xantonas dimetoxiladas atuarem como fotossensibilizadores na oxidação de aminoácidos foi avaliada, através de estudos de supressão do estado excitado triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX pelo éster metílico do N-acetil-triptofano (NATME), representado na figura 106.



**Figura 106.** éster metílico do N-acetil-triptofano (NATME)

A figura 107 mostra os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila. As bandas de absorção correspondente ao triplete de 1,2MX são suprimidas, como é possível observar na comparação entre os espectros obtidos a 0,2  $\mu$ s e 1,8  $\mu$ s após o pulso do laser. Nesse último espectro pode-se observar um sinal de baixa intensidade, na região de 490 nm, associada à formação de um novo transiente que, neste caso, é o radical triptofanila substituído, derivado de NATME. Triptofanos possuem em sua estrutura um núcleo indólico, o que explica o porquê do seu radical formado absorver na mesma região do espectro do radical indolila. [de Lucas, 1998; De Lucas, 2012] Os decaimentos para o triplete de 1,2MX e para o triplete de 1,2MX em presença de excesso de NATME, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, estão mostrados na figura 107B e indicam que houve um processo de supressão.

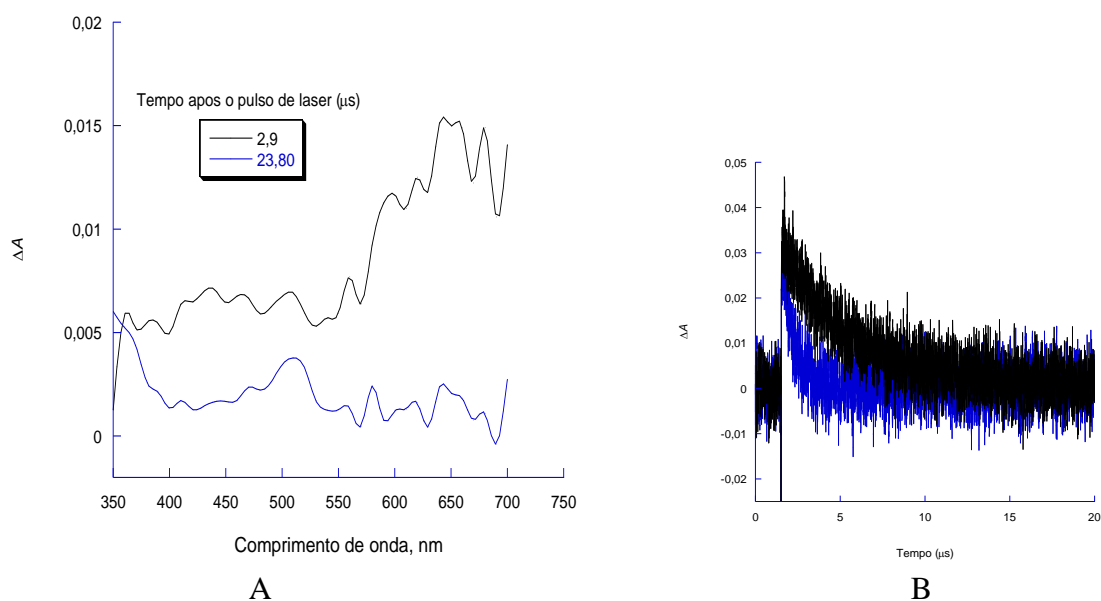




B

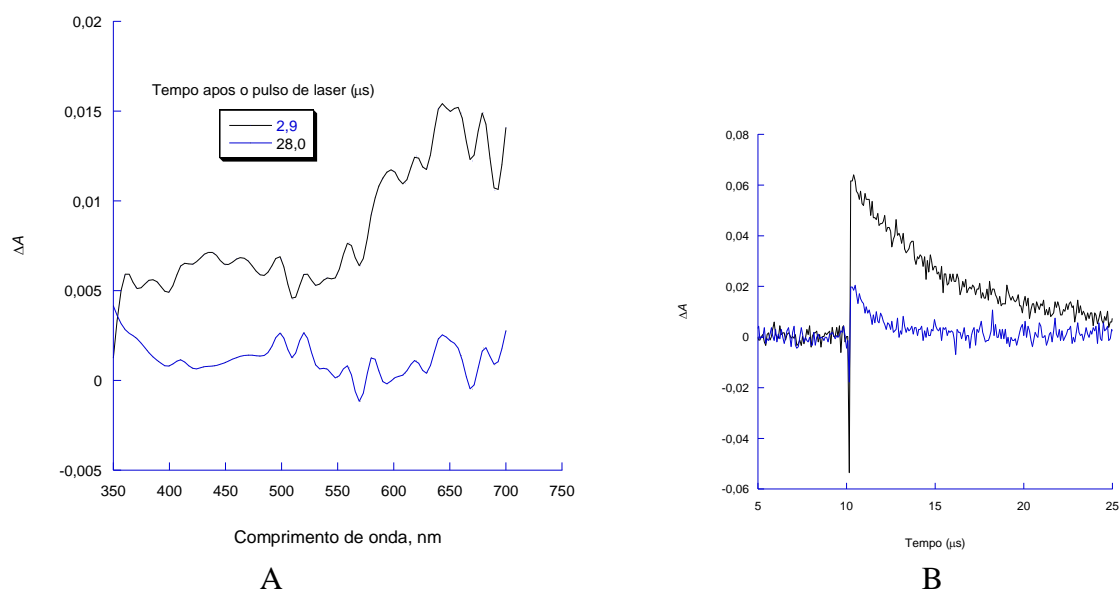
**Figura 107.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 1,2MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o triplete de 1,2MX (preto) e para o triplete de 1,2MX em presença de NATME (azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os experimentos de supressão do triplete de 2,3MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm) com excesso de NATME, em acetonitrila, foram registrados a 2,90 e 23,80  $\mu$ s após o pulso do laser (figura 108A). O espectro a 23,80  $\mu$ s exibe um sinal na região de 500 nm, que devido ao supressor utilizado, pode ser atribuída ao radical triptofanila. [Wood, 1997; Wood, 2000] A redução observada na absorção na região de 560 a 680 nm, e na região de 420 nm, comparando os espectros obtidos 2,90 e 23,80  $\mu$ s após o pulso do laser, indica que houve desativação do triplete de 2,3MX. Na figura 108B estão apresentados os decaimentos para o triplete de 2,3MX e para o triplete de 2,3MX em presença de excesso de NATME, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, nos quais fica evidente o processo de supressão.



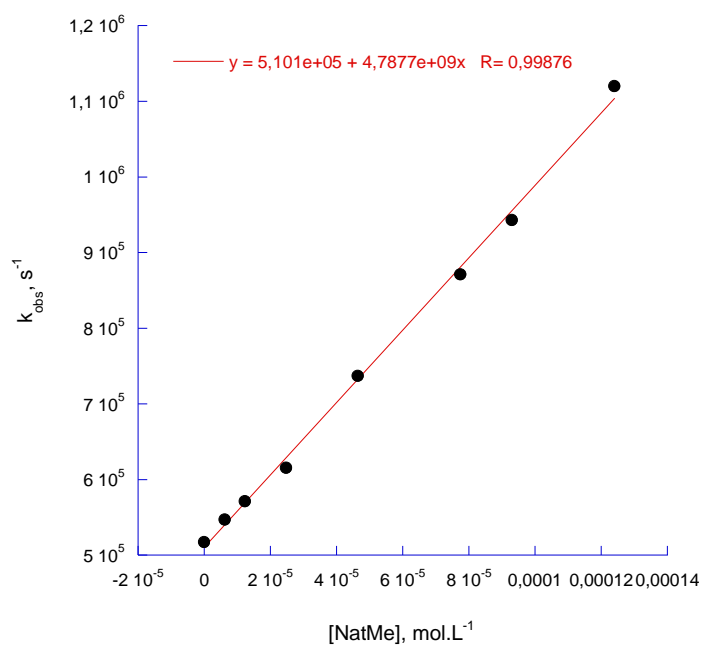
**Figura 108.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 2,3MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 2,3MX (traço preto) e para o tripleto de 2,3MX em presença de NATME (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

Os espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{\text{exc}}=355$  nm) com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, foram registrados a 2,9 e 28,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser (figura 109A). A redução observada na absorção na região de 600 a 650 nm, e na região de 420 nm comparando os espectros obtidos a 2,9 e 28,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser indicam que houve a desativação do tripleto de 3,4MX. No espectro obtido a 28,0  $\mu\text{s}$  após o pulso do laser, observa-se um sinal na região de 500 nm, que pode ser atribuída a um novo transiente, e que foi atribuído ao radical triptofanila. [Wood, 1997; Wood, 2000] Os decaimentos para o tripleto de 3,4MX e para o tripleto de 3,4MX em presença de excesso de NATME, monitorados a 620 nm, em acetonitrila, mostram que houve um processo de supressão (figura 109B).

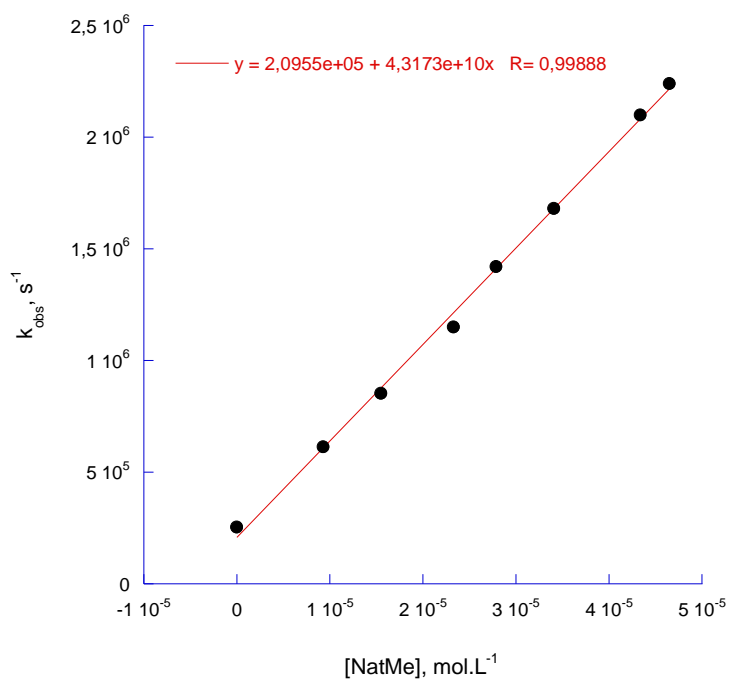


**Figura 109.** (A) Espectros de absorção para os transientes gerados pela fotólise de 3,4MX ( $\lambda_{exc}=355$  nm), com excesso de NATME como supressor, em acetonitrila, e registrados a diferentes tempos após o pulso do laser (B) Decaimentos para o tripleto de 3,4MX (traço preto) e para o tripleto de 3,4MX em presença de NATME (traço azul), monitorado a 620 nm, em acetonitrila.

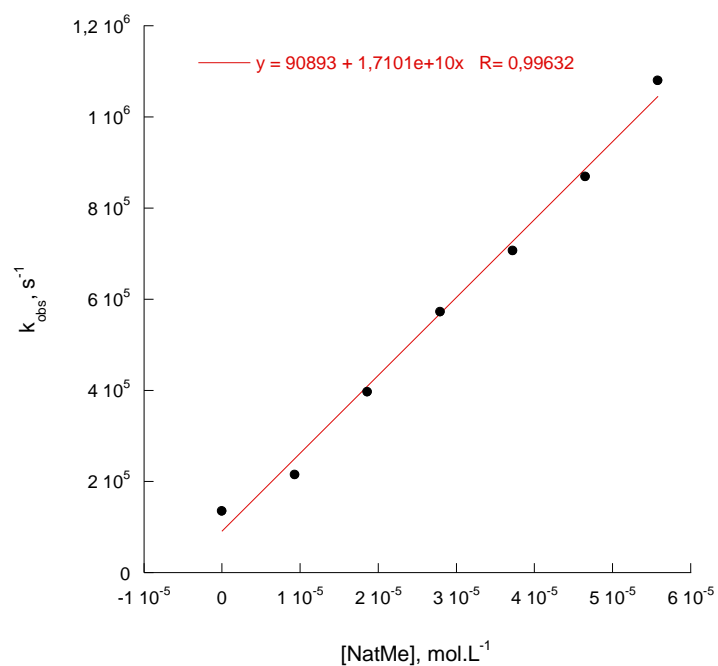
Os valores para a constante de velocidade de supressão do estado excitado tripleto das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por NATME, em acetonitrila, calculados a partir dos gráficos de Stern-Volmer constantes das Figuras 109-111, e listados na Tabela 8, demonstram que o processo de abstração do hidrogênio indólico do éster metílico do N-acetiltryptofano (NATME) deve ser semelhante àquele descrito acima para o indol, uma vez que, para todos os casos, foram encontrados valores para as constantes de velocidade de supressão próximos aos valores da constante de velocidade de difusão em acetonitrila.



**Figura 110.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 1,2MX por NATME, em acetonitrila.



**Figura 111.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 2,3MX por NATME, em acetonitrila.



**Figura 112.** Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do estado excitado triplete de 3,4MX por NATME, em acetonitrila.

**Tabela 8.** Constantes de velocidade de supressão para o estado excitado triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por indol e NATME.

Supressores	k <sub>q</sub> (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
	1,2 MX	2,3 MX	3,4 MX
Indol	(5,64±0,15)×10 <sup>9</sup>	(14,4±0,49)×10 <sup>9</sup>	(4,60±0,14)×10 <sup>9</sup>
NatMe <sup>a</sup>	(4,78±0,97)×10 <sup>9</sup>	(43,1±0,83)×10 <sup>9</sup>	(17,0±0,66)×10 <sup>9</sup>

<sup>a</sup> éster metílico do N-acetil-triptofano

**Tabela 9.** Constantes de velocidade de supressão do triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por diferentes supressores envolvendo processos de transferência de energia, elétron e hidrogênio.

Supressores	$k_q$ (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
	1,2 MX	2,3 MX	3,4 MX
1-metilnaftaleno	(6,42±0,11)x10 <sup>9</sup>	(5,57±0,09)x10 <sup>9</sup>	(6,19±0,28)x10 <sup>9</sup>
1,3-cicloexadieno	(6,34±0,19)x10 <sup>9</sup>	(5,84±0,18)x10 <sup>9</sup>	(7,49±0,14)x10 <sup>9</sup>
1,4-cicloexadieno	(7,80±0,17)x10 <sup>5</sup>	(7,15±0,21)x10 <sup>5</sup>	(7,22±0,12)x10 <sup>5</sup>
Metanol	(1,59±0,38)x10 <sup>5</sup>	(2,12±0,43)x10 <sup>5</sup>	(2,49±0,80)x10 <sup>5</sup>
Etanol	(4,81±0,10)x10 <sup>5</sup>	(3,40±0,96)x10 <sup>5</sup>	(3,09±0,12)x10 <sup>5</sup>
<i>iso</i> -propanol	(5,33±0,28)x10 <sup>5</sup>	(4,09±0,10)x10 <sup>5</sup>	(7,32±0,22)x10 <sup>5</sup>
Indol	(5,64±0,15)x10 <sup>9</sup>	(14,4±0,49)x10 <sup>9</sup>	(4,60±0,14)x10 <sup>9</sup>
NATME <sup>a</sup>	(4,78±0,97)x10 <sup>9</sup>	(43,1±0,83)x10 <sup>9</sup>	(17,0±0,66)x10 <sup>9</sup>
Fenol	(1,88±0,05)x10 <sup>9</sup>	(1,95±0,11)x10 <sup>9</sup>	(2,11±0,04)x10 <sup>9</sup>
4-ciano-fenol	(1,27±0,03)x10 <sup>9</sup>	(1,13±0,03)x10 <sup>9</sup>	(1,64±0,04)x10 <sup>9</sup>
4-metoxi-fenol	(2,32±0,11)x10 <sup>9</sup>	(7,74±0,12)x10 <sup>9</sup>	(2,56±0,10)x10 <sup>9</sup>
Trietilamina	(1,24±0,02)x10 <sup>9</sup>	(4,05±0,09)x10 <sup>9</sup>	(1,44±0,02)x10 <sup>9</sup>
DABCO	(2,71±0,13)x10 <sup>9</sup>	(2,37±0,08)x10 <sup>9</sup>	(1,05±0,23)x10 <sup>9</sup>

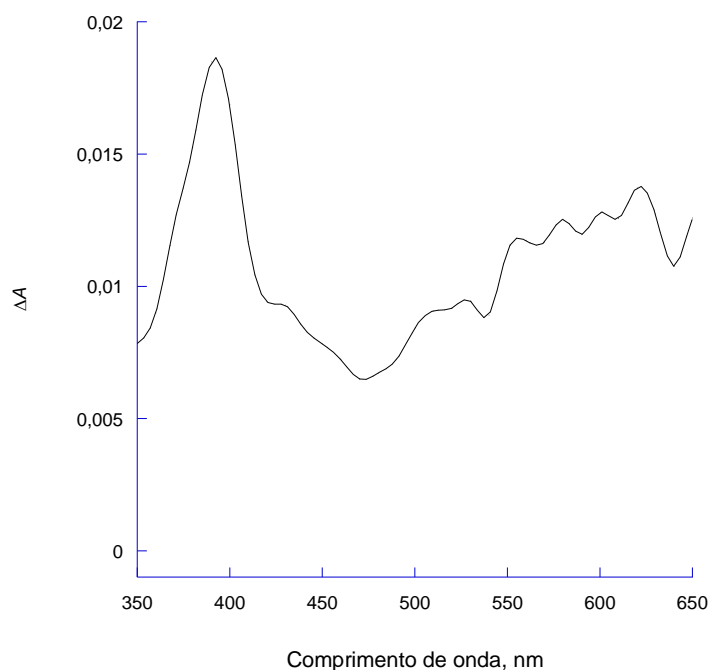
<sup>a</sup> éster metílico do N-acetil-triptofano

Através da análise dos valores das constantes de supressão (tabela 9) do estado excitado triplete das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por supressores por processos de transferência de energia, transferência de hidrogênio e transferência de elétron foi possível compreender a reatividade desses estados excitados triplete. Os estudos espectroscópicos e cinéticos indicam que as xantonas dimetoxiladas estudadas apresentam reatividade típica de xantonas que possuem estado excitado triplete de caráter  $\pi\pi^*$ .

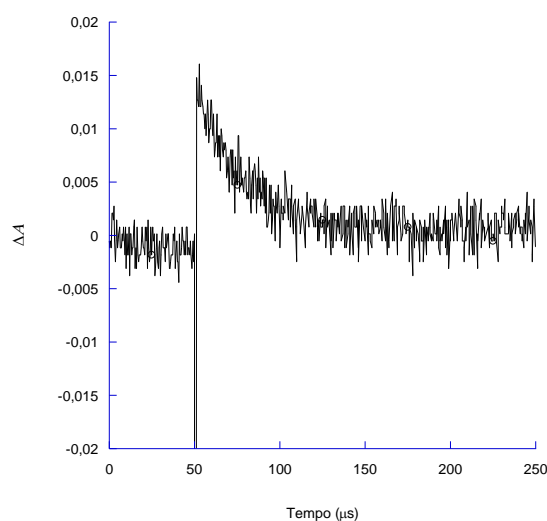
A variação na constante de velocidade de supressão se mantém relativamente uniforme nos casos onde as características reacionais dos supressores não é o suficiente para detectar a influência dos grupos substituintes presentes nas xantonas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX. Os valores das constantes de supressão com uso de 1-metilnaftaleno, 1,3-cicloexadieno, 1,4-cicloexadieno, metanol, etanol, *iso*-propanol, fenol, 4-ciano-fenol, e DABCO não apresentam variações em seus valores que justifiquem qualquer efeito da posição dos substituintes metoxila nas xantonas.

### 7.3. Geração e Caracterização do cátion radical de 2,3MX

A geração do cátion radical de 2,3MX através da reação de fotoionização foi realizada pela fotólise direta ( $\lambda_{exc}=266$  nm) da xantona dimetoxilada 2,3MX em solução de H<sub>2</sub>O:acetonitrila (1:1, v:v) saturada com gás oxigênio. A presença de oxigênio no meio reacional teve como objetivo suprimir a formação do elétron solvatado, cuja banda de absorção (banda larga de 640 nm a 750 nm) se superpõe às dos outros possíveis transientes formados [Wood, 1997]. Como resultado, obteve-se um espectro de absorção de transientes onde foi possível visualizar a banda de absorção relativa a esse intermediário, o qual apresenta máximo a 390 nm. (figura 113). As absorções menos intensas na região de 500 a 650 nm também correspondem ao cátion radical de 2,3MX, como comprovado pelas medidas das constantes de velocidade dos seus decaimentos, que possuem a mesma cinética e, por consequência, valor semelhante. A figura 114 mostra o traço cinético obtido para esse transiente, monitorado a 390 nm, o qual possui tempo de vida de 18,7  $\mu$ s.



**Figura 113.** Espectro de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX em solução de H<sub>2</sub>O:acetonitrila (1:1 v/v) e saturada com gás oxigênio, utilizando o 4º. Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=266$  nm).

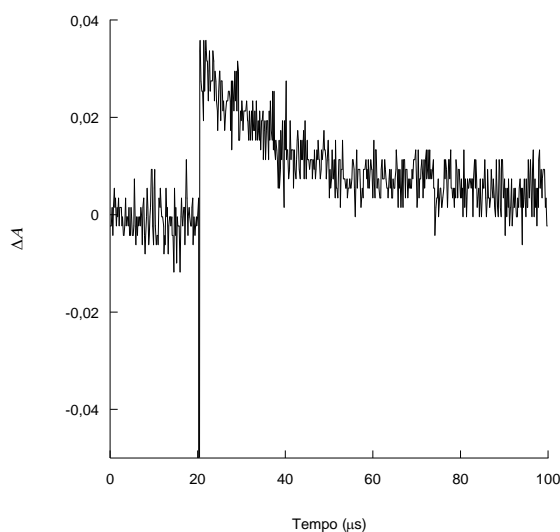


**Figura 114.** Decaimento para o transiente gerado na excitação ( $\lambda_{exc}=266$  nm) de 2,3 MX, monitorado a 390 nm, em solução de H<sub>2</sub>O:acetonitrila (1:1, v/v) e saturada com gás oxigênio.

Um método que permite evidenciar a formação do cátion radical de 2,3MX consiste em promover uma reação de transferência de elétron fotossensibilizada, através da utilização de moléculas aceptoras de elétron. Neste caso um requisito importante para o uso de um aceptor de elétron é que as bandas do transiente formado após o processo de excitação não absorva na mesma região no cátion radical, o que torna possível a comprovação de que tal processo ocorre tanto por fotoionização como por transferência de elétron fotossensibilizada. No estudo da reatividade do triplete das xantonas dimetoxiladas estudadas neste trabalho frente ao 2-propanol, foi utilizado metilviologênio, um aceptor de elétron altamente eficiente. No entanto, como mostram as figuras 78-80, o cátion radical do metilviologênio exibe bandas de absorção com máximos em 398 nm e 603nm. No processo de fotoionização de 2,3MX uma banda intensa com máximo em 390 nm pode ser observada em seu espectro de absorção (figura 113), a qual se refere a um transiente com tempo de vida relativamente longo (18,7  $\mu$ s, em H<sub>2</sub>O:acetonitrila, na proporção 1:1), atribuído ao seu cátion radical. Por esta razão, o metil viologênio não foi utilizado. A banda com máximo de absorção na região de 600 nm mostra tempo de vida igualmente longo e poderia ser atribuída ao cátion radical de 2,3MX, por possuir o mesmo tempo de vida em relação ao traço cinético cuja banda de absorção tem máximo em 390 nm. Apesar do triplete de 2,3MX também absorver nesta região, o traço cinético mostra um

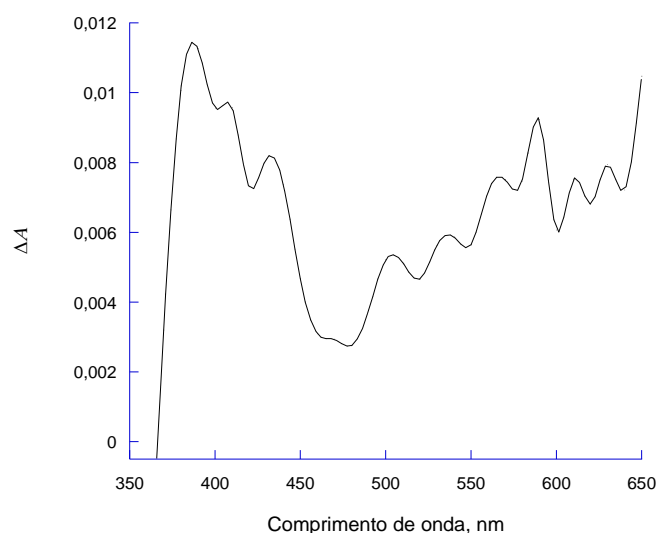


decaimento monoexponencial (figura 115), com tempo de vida longo, de onde se pode concluir que o cátion radical de 2,3MX é a única espécie presente em solução.



**Figura 115.** Traço cinético referente ao cátion radical, com monitoramento em 640 nm ( $\lambda_{exc} = 266$  nm).

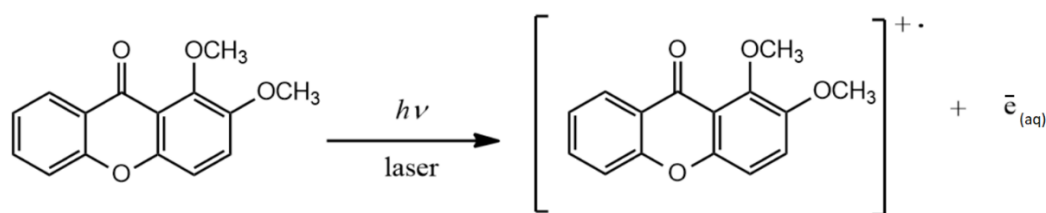
Um aceptor de elétron muito utilizado em processos de transferência de elétron é o cloranil (2,3,5,6-tetraclorociclohexa-2,5-dieno-1,4-diona), que tem sido empregado em estudos de caracterização de cátions radicais carbonílicos aromáticos, como psoralenos, cumarinas e substratos biológicos [Wood, 1997; Wood, 1998; Wood, 2000]. Como a banda de absorção do ânion radical do cloranil tem máximo em 440 nm, foi possível visualizar a banda atribuída ao cátion radical derivado de 2,3MX em 390 nm ( $\lambda_{exc}=266$  nm) utilizando-se solução dessa xantona nas mesmas condições do estudo de fotoionização direta e na ausência de cloranil (figura 116).



**Figura 116.** Espectro de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX a 266 nm em solução na proporção de 1:1 (H<sub>2</sub>O e acetonitrila) em excesso de cloranil, utilizando o 4<sup>o</sup> Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=266$  nm).

### 7.3.1. Determinação do rendimento quântico de fotoionização de 2,3MX

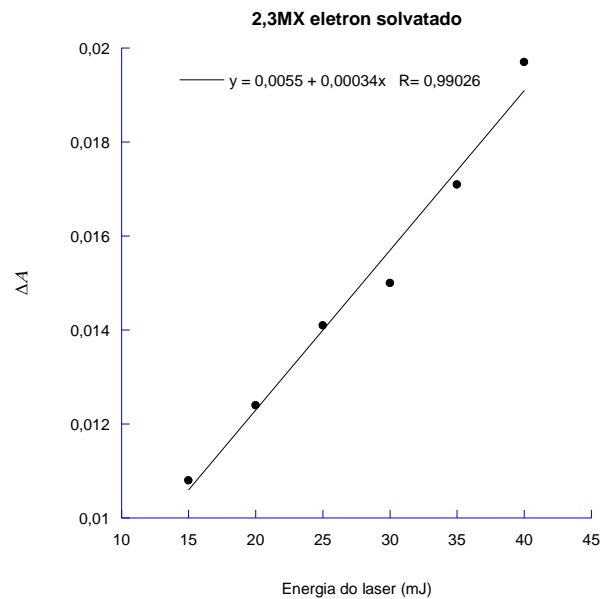
A reação de fotoionização da dimetoxixantona 2,3MX, em acetonitrila:H<sub>2</sub>O (1:1) fornece como produto, além do cátion radical da xantona dimetoxilada, o elétron que é ejetado devido à incidência de energia oriunda do pulso do laser (chamado elétron solvatado). A eficiência de formação do cátion radical está diretamente relacionada com a concentração de cátion radical formado, devido à proporcionalidade na estequiometria deste processo. Quanto maior a energia incidida, ou seja, quanto maior a potência do pulso do laser, maior será a concentração de elétrons ejetados (e cátions radicais formados), o que obedece a uma relação linear, onde o rendimento de fotoionização, em função da energia incidida, pode ser medido utilizando o coeficiente angular da reta formada pelo gráfico de “potência do laser” *versus* “intensidade no tempo zero para o decaimento a 640 nm (elétron solvatado)”. A fotoionização (esquema 33) pode ocorrer sob diversas intensidades de energia, sendo que a irradiação em comprimento de onda correspondente à região do ultravioleta do espectro eletromagnético é a que leva a processos de ejeção de elétron dos orbitais mais externos da molécula, como proposto pela primeira vez por Hertz [Hertz, 1887], e mais tarde por Einstein, em estudos teóricos sobre o assunto [Einstein, 1905].



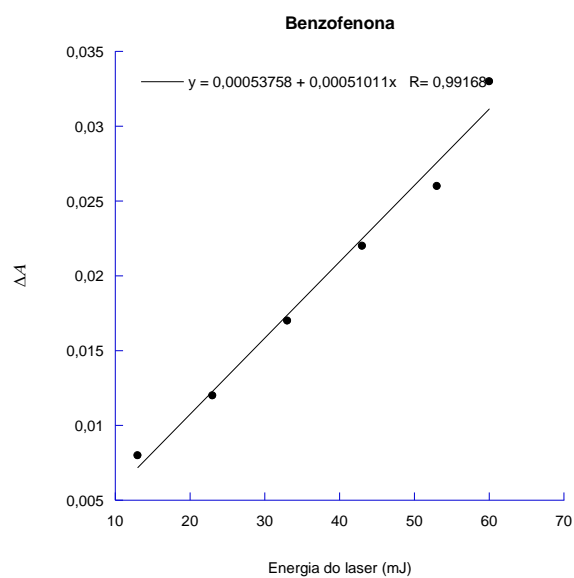
**Esquema 33.** Processo de fotoionização de 1,2MX.

O rendimento quântico de fotoionização pode ser calculado através da relação entre a potência do laser (luz de excitação) em função da intensidade máxima de absorção relativo ao elétron solvatado ( $e^-_{aq}$ ) a 640 nm. O rendimento quântico de fotoionização é obtido através de um experimento envolvendo como actinômetro solução de benzofenona em acetonitrila (deaerada com argônio) [Wood, 1997]. Como visto anteriormente, nesta região do espectro há uma banda de absorção referente ao cátion radical de 2,3MX (em acetonitrila/H<sub>2</sub>O 1:1,  $\lambda_{exc} = 266$  nm), o que impossibilita o monitoramento da intensidade de absorção relativa ao elétron solvatado. Uma vez que a formação de cátion radical ocorre na mesma proporção em que há aumento da concentração de elétrons solvatados, pode-se calcular o rendimento quântico de fotoionização variando a potência do laser e verificando a intensidade de absorção em 640 nm.

Aos valores das intensidades máximas de absorção relativos à solução de 2,3MX foram subtraídos os respectivos valores das intensidades máximas de absorção da mesma solução saturada com gás oxigênio. Com isso, os perfis de decaimento resultantes estão relacionados apenas ao cátion radical. Como resultado, foram gerados dois gráficos relacionando potência do laser ( $\lambda_{exc} = 355$ nm) e intensidade de absorção do elétron solvatado, sendo um relativo à benzofenona (actinômetro) e outro relativo a 2,3MX (figura 117).



(A)



(B)

**Figura 117.** Gráfico de energia do laser (mJ) versus intensidade de absorção para o transiente gerado na excitação de 2,3 MX (A) e benzofenona (B) em solução na proporção de 1:1 v/v (H<sub>2</sub>O:acetonitrila), saturado com gás oxigênio, utilizando o 3º. Harmônico de um laser de Nd/YAG ( $\lambda_{exc}=355$  nm).

O rendimento quântico do processo de fotoionização de 2,3MX foi determinado através de um experimento comparativo de actinometria utilizando benzofenona (Bf) em acetonitrila ( $\Phi_T = 1$ ;  $\epsilon_T(525 \text{ nm}) = 7870 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [Carmichael, 1987]) e o valor de 18500 para coeficiente de extinção molar do elétron solvatado ( $\epsilon_{e^-}$ ) [Fielden, 1967] através dos coeficientes angulares (c.a.) das retas obtidas nos gráficos da figura 117 para aplicar na equação 10 [Wood, 1997], que fornece o rendimento quântico de fotoionização, através da actinometria. Para realizar esta comparação, é fundamental que as densidades óticas das soluções de benzofenona e de 2,3MX sejam exatamente iguais, para que haja precisão na obtenção do valor de rendimento quântico de fotoionização.

$$\Phi_{\text{fotoionização}} = \Phi_{e^-} = \left( \frac{\text{c.a. } e^-_{(aq)}}{\text{c.a. Bf}} \right) \left[ \frac{\epsilon_T^{\text{Bf}}}{\epsilon_{e^- (aq)}} \right] \Phi_T^{\text{Bf}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$\Phi_{\text{fotoionização}}$  : Rendimento quântico de fotoionização

$\Phi_{e^-}$  : Rendimento quântico de formação de elétron solvatado

**c.a.  $e^-_{(aq)}$**  : Coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico intensidade de absorção (640nm) x potência do laser, relativo ao elétron solvatado formado a partir de 2,3MX.

**c.a. Bf** : Coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico intensidade de absorção (640nm) x potência do laser, relativo ao elétron solvatado formado a partir de benzofenona.

$\epsilon_T^{\text{Bf}}$  : Energia triplete da benzofenona.

$\epsilon_{e^- (aq)}$  : Coeficiente de extinção molar do elétron solvatado.

$\Phi_T^{\text{Bf}}$  : Rendimento quântico de cruzamento entre sistemas da benzofenona.

A dependência linear observada entre a intensidade máxima de sinal e a potência do laser indica que o processo de fotoionização é monofotônico, com a formação do cátion radical 2,3MX<sup>+</sup> apresentando um rendimento quântico de 0,28. Na literatura, observa-se para o rendimento quântico de fotoionização para 8-MOP, um benzopsoraleno monometoxilado, o valor de 0,015 [Wood, 1997]. A diferença entre os valores de rendimento quântico para o processo de fotoionização da xantona dimetoxilada 2,3MX e 8-MOP pode ser justificada pela presença das duas metoxilas na xantona enquanto 8-MOP só apresenta um grupo metoxila. Isto se deve ao

aumento da densidade de carga na carbonila, fazendo com que esta espécie tenha menor potencial de oxidação.

A caracterização química do cátion radical de 2,3MX foi realizada utilizando os supressores nucleofílicos cloreto (cloreto de potássio), acetato (acetato de sódio) e brometo (brometo de potássio), que são mais susceptíveis a reações com cátions radicais, que são espécies eletrolíticas. Em todos os casos (Tabela 10) houve supressão eficiente da banda de absorção do cátion radical de 2,3 MX e as constantes de velocidade de supressão mostram que o processo ocorreu controlado pela constante de velocidade de difusão para os solventes utilizados (coeficiente de velocidade de difusão ( $k_q \cong 5,0 \times 10^9$  L/mol.s, em água, e  $k_q \cong 1,0 \times 10^{10}$  L/mol.s em acetonitrila [Murov, 1993]), indicando se tratar de um processo rápido, já que trata de reações envolvendo cátions radicais e espécies nucleofílicas (ânions), o que está de acordo com resultados da literatura. [Wood, 1997; Wood, 1998; Wood, 2000]

**Tabela 10.** Constantes de velocidade de supressão obtidas para a supressão da banda de absorção referente ao cátion radical de 2,3 MX.

Supressores	$k_q$ (L/mol.s)
cloreto <sup>a</sup>	$(5,37 \pm 0,27) \times 10^9$
Brometo <sup>a</sup>	$(1,78 \pm 0,20) \times 10^{10}$
Acetato <sup>a</sup>	$(1,36 \pm 0,32) \times 10^{10}$

a- Solução aquosa  $1 \times 10^{-3}$  mol/L.

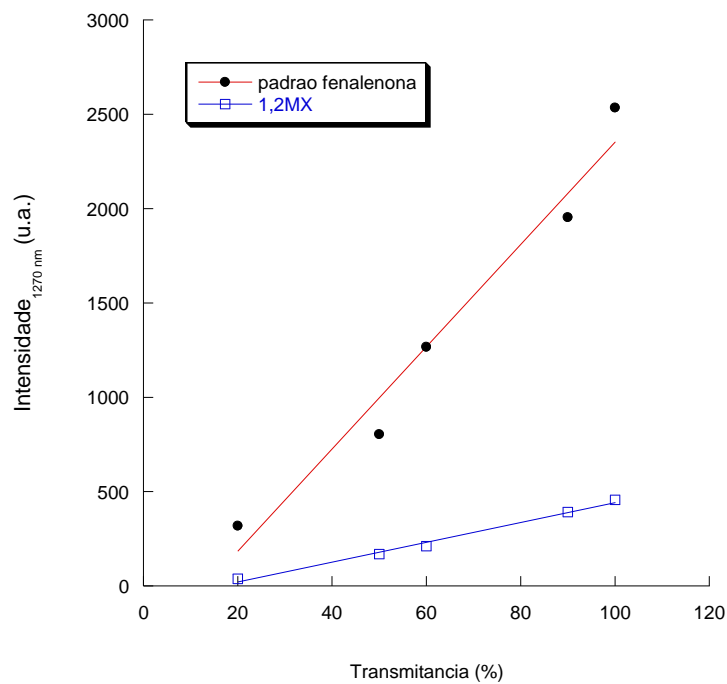
#### 7.4. Eficiência de Formação de Oxigênio Singlete

O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete ( $\Delta^1O_2$ ) foi calculado pela comparação com fenalenona, um padrão já conhecido, para o qual a literatura indica um rendimento quântico de 0,99 para a sua formação [Nonell, 1993; Schmidt, 1994]. O rendimento quântico de formação de oxigênio singlete foi determinado através de gráficos de intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser versus energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra, conforme mostrado nas figuras 118-120. A relação entre os coeficientes angulares dos gráficos para o padrão e para a amostra, juntamente com o conhecimento do rendimento quântico de formação para o oxigênio singlete para o padrão, permite que se possa calcular o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, empregando a equação 11. [Machado, 2001] Todas as soluções foram saturadas com gás oxigênio antes dos experimentos.

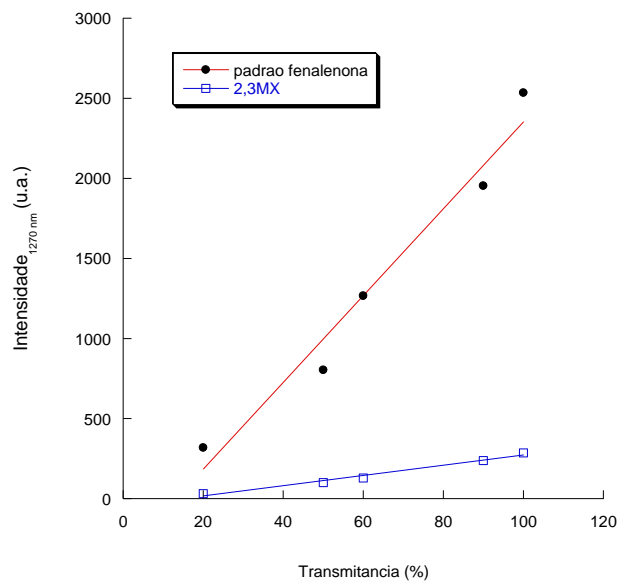
$$\phi_{\Delta,a} = \frac{c.a.}{c.s.} \phi_{\Delta,s}$$

Equação 11

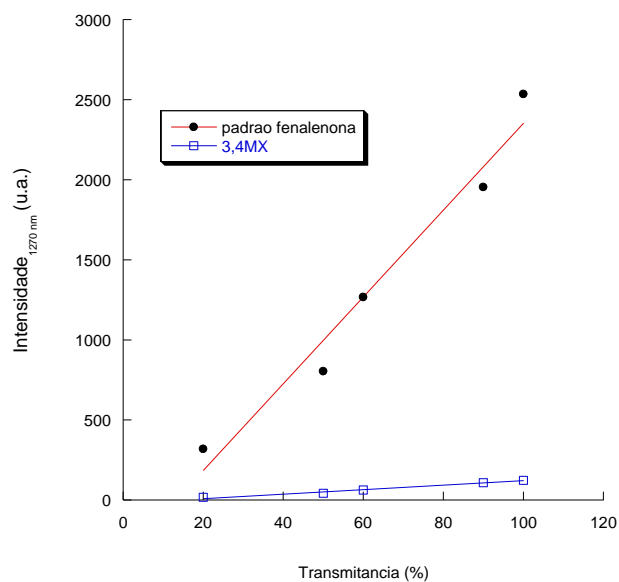
onde **c.a.** é coeficiente angular da amostra, **c.s.** é coeficiente angular de emissão do padrão,  $\Phi_{\Delta,a}$ , o rendimento quântico da geração de oxigênio singlete da amostra, e  $\Phi_{\Delta,s}$  é o rendimento quântico da formação de oxigênio singlete para a fenalenona.



**Figura 118.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmittância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 1,2MX.



**Figura 119.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 2,3MX.



**Figura 120.** Gráfico de energia do laser, expressa pela % de transmitância de filtros de densidade neutra versus intensidade do sinal a 1270 nm no tempo zero após o pulso do laser para 1,2MX.



A formação de oxigênio singlete ocorre devido a um processo de transferência de energia triplete de um fotossensibilizador no estado excitado triplete, que neste caso são as dimetoxixantonas. Com isso, a excitação ( $\lambda_{\text{máx}} = 355 \text{ nm}$ ) da solução contendo a amostra exaustivamente saturada com oxigênio revela uma emissão intensa na região do infravermelho próximo ( $\lambda_{\text{máx}} = 1270 \text{ nm}$ ), que está associada à emissão de fosforescência do oxigênio singlete. O tempo de vida do decaimento referente ao oxigênio singlete tem um valor de  $70 \mu\text{s}$ , em acetonitrila como solvente.[Schmidt, 1994]

O oxigênio singlete, por ser muito eletrofílico, é um agente oxidante mais eficiente do que oxigênio molecular no estado fundamental, possibilitando diversas reações em diferentes substratos [de Lucas, 2015] como, por exemplo, em moléculas contendo aminas, fenóis e sulfetos [Derosa, 2002; Adams, 1969]. Estes processos demandam grande atenção em sistemas biológicos, uma vez que há possibilidade de fotooxidação de diversas classes de compostos, incluindo biomoléculas. Através da análise dos resultados, pode-se afirmar que a formação de oxigênio singlete empregando as dimetoxixantonas estudadas neste trabalho como sensibilizador não foi eficiente, devido aos baixos valores observados na tabela 11.

**Tabela 11.** Valores do rendimento quântico de formação de oxigênio singlete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX

Xantona	$\Phi\Delta^1\text{O}_2$
<b>1,2 MX</b>	0,19
<b>2,3 MX</b>	0,12
<b>3,4 MX</b>	0,06

## 8. Conclusões

O estudo através da espectroscopia no UV/Vis mostrou que existe uma possível correlação da posição dos substituintes metoxila com as bandas de absorção observadas. A partir dos espectros de absorção no UV/Vis e de emissão de fluorescência para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX conclui-se que o efeito gerado pelo grupo metoxila na posição 4 estabelece uma relação entre a banda de absorção  $\pi\pi^*$  do sistema carbonílico e a conjugação cruzada com o oxigênio pirânico. Com isso, a menor conjugação resulta em um deslocamento para menores comprimentos de onda para a banda  $\pi\pi^*$  da carbonila em 3,4MX, está diretamente ligada aos pequenos efeitos da polaridade do solvente sobre a posição da banda de emissão de fluorescência.

Os espectros de fosforescência das xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX exibiram uma única banda de emissão, sem a resolução vibracional característica de cetonas aromáticas que apresentam estado excitado triplete de energia mais baixa com caráter  $n\pi^*$ , indicando que o triplete dessas xantonas tem caráter  $\pi\pi^*$ . O estado excitado triplete para a xantona não substituída tem caráter  $n\pi^*$  [Pownalls, 1973; Connors, 1977; Garner, 1976; Chakrabarti, 1976], assim como para benzofenona. Isso mostra que os dois grupos metoxila em 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, atuam como doadores de elétrons ao sistema conjugado, resultando em uma estabilização energética do orbital  $n$ , juntamente com uma desestabilização do orbital  $\pi$ , tornando a transição eletrônica  $\pi\pi^*$  de menor energia quando comparada a  $n\pi^*$ .

O emprego da técnica de fotólise por pulso de laser permitiu a observação da formação dos estados excitados triplete para as xantonas dimetoxiladas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, assim como a obtenção de dados espectroscópicos e cinéticos relativos ao seu comportamento frente a doadores de energia, de hidrogênio e de elétron.

O estado excitado triplete de 1,2MX apresentou máximos de absorção em torno de 620 nm e 420 nm, enquanto que para 2,3MX, o valor de  $\lambda_{\max}$  foi de 550 nm, 640 nm e 420 nm, e para 3,4MX os máximos estão em 665 nm e 420 nm. Para todos os casos, foram obtidos tempos de vida de cerca de 3,2.  $\mu$ s. O decaimento do triplete das dimetoxixantonas seguiu uma cinética de primeira e segunda ordem, com essa última podendo ser atribuída a um processo de desativação por aniquilação triplete-triplete.

Os processos de supressão envolvendo as dimetoxi-xantonas e 1,3-cicloexadieno e 1-metilnaftaleno ocorreram por transferência de energia, exibindo constantes de velocidade de supressão na ordem de  $10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , confirmando que 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX possuem energia triplete superior a destes supressores, já que a exotermicidade do processo é confirmada pelos elevados valores de  $k_q$  observados.

Os experimentos envolvendo a supressão das dimetoxixantonas por transferência de hidrogênio com álcoois e 1,4-cicloexadieno, através de um mecanismo puro, resultaram na formação dos radicais cetila correspondentes. Gráficos de Stern-Volmer forneceram valores de  $k_q$  na ordem de  $10^5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o que demonstra que as xantonas dimetoxiladas tem apresentam estado excitado triplete com configuração  $\pi\pi^*$ . Os espectros resultantes do uso de 1,4-cicloexadieno confirmam a formação dos respectivos radicais cetila das dimetoxi-xantonas, já que se observa sinais na região de 420 nm. A confirmação da formação dos radicais cetila foi feita com metilviologênio, gerando como produto o radical metilviologênio, que tem sua formação devido à contribuição dos radicais cetila do 2-propanol e das xantonas dimetoxiladas.

O estado excitado triplete das xantonas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX foi eficientemente suprimido por doadores de elétron como trietilamina [ $k_q = 1,24; 4,05 \text{ e } 1,44 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente] e DABCO [ $k_q = 2,71; 2,37 \text{ e } 1,05 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente], resultando na formação dos ânions radicais derivados das xantonas dimetoxiladas.

O cátion radical do metil viologênio também foi obtido diretamente a partir do estado excitado triplete para as três xantonas, provavelmente através a formação simultânea dos cátions radicais das xantonas correspondentes, os quais não foram observados, devido à sobreposição das respectivas bandas de absorção com a do cátion radical do metil viologênio. Isto indica que o triplete das xantonas dimetoxiladas estudadas têm capacidade em se envolver em processos de transferência de elétron no qual se comporta como a espécie doadora de elétron.

A supressão do triplete de 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX por fenol e seus derivados contendo substituintes polares permitiu comprovar que não há dependência da constante de velocidade de abstração de hidrogênio fenólico em relação com a natureza do substituinte no derivado fenólico, onde, para todos os casos, o processo tem velocidade controlada pela difusão.

O processo de supressão com uso de indol passa por um mecanismo semelhante ao que ocorre com fenóis, ou seja, inicialmente ocorre a formação de um intermediário exciplexo triplete

(estabilizado através de uma ligação de hidrogênio), seguida por uma transferência de elétron acoplada a uma transferência de próton ultra-rápida. Isto é confirmado pelos valores das constantes de velocidade de supressão, próximas da difusão.

Houve supressão do triplete das três xantonas dimetoxiladas na presença do éster metílico do N-acetil-L-triptofano (NatMe), que possui um núcleo indólico, onde foi observada a formação de um transiente em torno de 500 nm, atribuído ao radical tipo triptofanila, formado em decorrência do processo de abstração de hidrogênio indólico. Para todas as três xantonas, o processo foi controlado pela difusão, como observado nos valores das constantes de velocidade de supressão para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX ( $5,64 \times 10^9$ ;  $1,14 \times 10^{10}$ ;  $4,60 \times 10^9$  L.mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente).

O cátion radical de 2,3MX foi gerado pela fotólise da xantona correspondente, em solução de H<sub>2</sub>O:Acetonitrila (1:1 v/v). A atribuição dessa absorção ao cátion radical foi confirmada utilizando-se a fotólise do cloranil em presença de 2,3MX, que resulta em um processo de transferência de elétron entre 2,3MX e cloranil. O cátion radical de 2,3MX foi ainda caracterizado pela sua supressão, de forma eficiente, pelos supressores nucleofílicos cloreto, brometo e acetato. As constantes de velocidade de supressão assim obtidas mostraram que o processo é controlado pela difusão nos solventes utilizados (constantes de velocidade de difusão  $k_q \cong 5,0 \times 10^9$  L/mol.s, em água, e  $k_q \cong 1,0 \times 10^{10}$  L/mol.s em acetonitrila).

A formação de oxigênio singlete ( $\Delta^1\text{O}_2$ ) ocorreu por um processo de transferência de energia triplete de um fotossensibilizador no estado excitado triplete, as dimetoxixantonas 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, o que foi comprovado pela presença de uma emissão intensa na região do infravermelho próximo ( $\lambda_{\text{máx}} = 1270$  nm), que está associada à emissão de fosforescência do oxigênio singlete. Através da análise dos resultados, pode-se afirmar que a formação de oxigênio singlete empregando as dimetoxixantonas estudadas neste trabalho como sensibilizador não foi eficiente, devido aos baixos valores de rendimento quântico observados, ou seja, 0,19; 0,12 e 0,06, para 1,2MX, 2,3MX e 3,4MX, respectivamente).

## 9. Referências

- [Adams, 1969] Adams, G. E.; Willson, R. L. *Trans. Faraday Soc.*, 65, 563, 1969.
- [Abdullah, 1986] Abdullah, K.A.; Kemp, T.J. J.; *Photochem.* 32, 49, 1986.
- [Agarwal, 1993] Agarwal, M. L.; Larkin, H. E.; Zaidi, S. I. A., *Cancer Res.*, 53, 5897, 1993.
- [Ahmad, 2016] Ahmad, S. I.; *Eur. J. Med. Chem.* 116, 267, 2016.
- [Angulo, 2010] Angulo, G.; Grilj, J.; Vauthey, E.; Rubio-Pons, L. S.; Jacques P.; *Chem. Phys. Chem.*, 11, 480, 2010.
- [Anne, 1991] Anne, A.; Hapiot, P.; Moiroux, J.; Neta, P.; Saveant, J.; *J. Phys. Chem.* 95, 2370, 1991.
- [Arnold, 1996] Arnold, D. R.; Connor, D. A.; McManus, K. A.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S.; *Can. J. Chem.* 74, 602, 1996.
- [Arnold, 1998] Arnold, D. R.; McManus, K. A.; *Can. J. Chem.* 76, 1238, 1998.
- [Aspari, 1996] Aspari, P.; Ghoneim, N.; Haselbach, E.; von Raumer, M.; Suppan, P; Vauthey, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 1689, 1996.
- [Aspée, 2012] Aspée, A.; Alarcon, E.; Pino, E., Gorelsky, S. I.; Scaiano, J. C., *J. Phys. Chem. A*, 116, 199, 2012.
- [Averbeck, 1992] Averbeck, D., Dardalhon, M., Magana-Schwencke, N., Meira, L.B.; Meniel, V., Boiteux, S., Sage, E., *J. Photochem. Photobiol. B*, 14, 47, 1992.
- [Azumi, 1974] Azumi, T.; *Chem. Phys. Lett.* 25, 135, 1974.
- [Barra, 1990] Barra, M.; Bohne, C.; Scaiano, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8075, 1990.
- [Barra, 1991] Barra, M.; Bohne, C.; Scaiano, J. C.; *Photochem. Photobiol.* 54, 1, 1991.
- [Barra, 1995] Barra, M.; Scaiano, J. C.; *Photochem. Photobiol.* 1995, 62, 60.
- [Barra, 1997] Barra, M.; *Supramol. Chem.* 8, 263, 1997.

- [Bensasson, 1978] Bensasson, R.V., Land, E. J., Photochem. Photobiol., 27, 279, 1978.
- [Bensasson, 1983] Bensasson, R. V., Land, E. J., Truscott, T. G., Pergamon Press, Grã-Bretanha, 1983, pp.192-204.
- [Bertoti, 2013] Bertoti, A. R.; Netto-Ferreira, J. C.; Quím. Nova 36, 532, 2013.
- [Bertoti, 2015] Bertoti, A. R., Guimarães, A. K., Netto-Ferreira, J. C., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 299, 166, 2015.
- [Bhattacharyya, 1984] Bhattacharyya, S. N.; Das, P. K. J.; Chem. Soc., Faraday Trans. 80, 1107, 1984.
- [Biczok, 1997] Biczok, L.; Bérces, T.; Linschitz, H. J.; Am. Chem. Soc., 119, 11071, 1997.
- [Bisagni, 1992] Bisagni, E., J.; Photochem. Photobiol. B: Biol, 14, 23, 1992.
- [Blais, 1984] Blais, J.; Vigny, P.; Moron, J.; Bisagni, E.; Photochem. Photobiol. 39, 145, 1984.
- [Bobrowski, 1994] Bobrowski, K.; Marciniak, B.; Hug, G. L. J.; Photochem. Photobiol. A: Chem. 81, 159, 1994.
- [Bohne, 1992] Bohne, C.; Barra, M. C.; Boch, R.; Abuin, E.; Scaiano, J. C.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 65, 249, 1992.
- [Bonnett, 1995] Bonnett, R.; Chem. Soc. Rev. 24, 19, 1995.
- [Bordin, 1994] Bordin, F.; Marzano, C.; Gatto, C.; Carllassare, F.; Rodighiero, P.; Baccichetti, F.; J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 26, 197, 1994.
- [Brackmann, 1986] Brackmann, U.; In Lambdachrome Laser Dyes, Lambda Physik, GmbH, 1986.
- [Burget, 1991] Burget, D.; Jacques, P.J.; Chim. Phys. 88, 675, 1991.
- [Burget, 1992] Burget, D.; Jacques, P. J.; Lumin. 54, 177, 1992.
- [Canton, 2002] M. Canton; S. Caffieri; F. Dall'Acqua; F. Di Lisa; FEBS Lett. 522, 168, 2002.

- [Caparale, 1981] Caporale, G.; Innocent, G.; Guiotto, A.; Rodighiero, P.; Dall'Acqua F.; *Phytochem.*, 20, 1283, 1981.
- [Carmichael, 1987] Carmichael, I.; Helman, W. P.; Hug, G. L.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6, 239, 1987.
- [Cavaleri, 1996] Cavaleri, J. J.; Prater, K.; Bowman, R. M.; *Chem. Phys. Lett.* 259, 495, 1996.
- [Chan, 2005] Chan, W. S.; Ma, C.; Kwok, W. M.; Phillips, D. L.; *J. Phys. Chem. A*, 109, 3454, 2005.
- [Chakrabarti, 1976] Chakrabarti A.; Hirota, N.; *J. Phys. Chem.* 80, 2966, 1976.
- [Chen, 2015] Chen, L.; Zhou, Q.; Liu, X.; *Chin. J. Chem. Phys.* 28, 493, 2015.
- [Cimino, 1985] Cimino, G. D.; Gamper, H. B.; Isaacs, S. T.; Hearst, J. E.; *Ann. Rev. Biochem.*, 54, 1151, 1985.
- [Coenjarts, 2000] Coenjarts C.; Scaiano J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 122, 3635, 2000.
- [Cohen, 1973] Cohen, S. G.; Parola, A.; Parsons Jr., G. H. *Chem. Rev.*, 73, 141, 1973.
- [Cohen, 1979] Cohen A.J. *Food Cosmet. Toxicol.* 17, 277, 1979.
- [Cohen, 1975] Cohen, S. G.; Ojanpera, S. J.; *Am. Chem. Soc.*, 97, 5633, 1975.
- [Connors, 1977] Connors, R. E.; Walsh, P. S.; *Chem. Phys. Lett.* 52, 436, 1977.
- [Connors, 1982] Connors, R. E.; Christian, W. R. *J. Phys. Chem.* 86, 1524, 1982.
- [Corrent, 1999] Corrent, L. J.; Martínez, Scaiano J. C.; *J. Phys. Chem. B* 103, 8097, 1999.
- [Cox, 1994] Cox, B. G., *Modern liquid phase kinetics*. Oxford University Press: Oxford; New York, 92, 1994.
- [Coxon, 1974] Coxon, J. M.; Halton, B.; *Organic Photochemistry*, Cambridge University Press, New York, 1974.
- [Dall'Acqua, 1970] Dall'Acqua, F.; Marciani, S.; Rodighiero, G.; *FEBS Lett.*, 9, 121, 1970.

[Dall'Acqua, 1978] Dall'Acqua, F.; Terbojevitch, M.; Marciani, S.; Vedaldi, D.; Recher, M.; Chem. Biol. Intract. 21, 103, 1978.

[Dalton, 1974] Dalton, J. C.; Montgomery, F. C.; J. Am. Chem. Soc. 96, 6230, 1974.

[Darmanyan, 1993] Darmanyan, A. P.; Foote, C. S. J. Phys. Chem., 97, 5032, 1993.

[Das, 1981] Das, P. K.; Encinas, M. V.; Scaiano, J. C.; J. Am. Chem. Soc., 103, 4154, 1981.

[Das, 1981] Das, P. K.; Encinas, M. V.; Steenken, S.; Scaiano, J. C.; J. Am. Chem. Soc. 103, 4162, 1981.

[de Lucas, 1998] de Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 116, 203, 1998.

[de Lucas, 2007] de Lucas, N. C., Correa, R. J., Albuquerque, A. C. C., Firme, C. L., Garden, S. J., Bertoti, A. R., Netto-Ferreira, J. C., J. Phys. Chem. A., 111, 1117, 2007.

[de Lucas, 2009] de Lucas, N. C.; Elias, M. M.; Firme, C. L.; Correa, R. J.; Garden, S. J.; Netto-Ferreira, J. C.; Nicodem, D. E.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 201, 1, 2009.

[de Lucas, 2010] de Lucas, N. C.; Fraga, H.S.; Cardoso, C.P.; Correa, R.J.; Garden, S.J.; Netto-Ferreira, J. C.; Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 10746, 2010.

[de Lucas, 2014a] de Lucas, N. C.; Ruis, C. P.; Teixeira, R. I.; Marcal, L. L.; Garden, S. J.; Correa, R. J.; Ferreira, S.; Netto-Ferreira, J. C.; Ferreira, V. F.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 276, 16, 2014.

[de Lucas, 2014 b] de Lucas, N. C.; Santos, G. L. C.; Gaspar, C. S.; Garden, S. J.; Netto-Ferreira, J. C.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 294, 121, 2014.

[de Lucas, 2015] de Lucas, N. C.; Ferreira, A. B. B.; Netto-Ferreira, J. C.; Rev. Virtual Quim. 7, 403, 2015.

[de Oliveira, 2014] de Oliveira K. T.; Momo, P. B.; de Assis, F.F.; Ferreira, M. A. B.; Brocksom, T. J. Curr. Org. Synth. 11, 42, 2014.

[de Oliveira, 2015] de Oliveira, K. T.; de Souza, J. M.; Gobo, N. R. S.; de Assis, F. F.; Brocksom, T. J., Rev. Virtual Quim., 7, 310, 2015.



- [De Rosa, 2002] De Rosa, M. C.; Crutchley, R. J.; *Coord. Chem. Rev.*, 233, 351, 2002.
- [Dinnocenzo, 1989] Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould, I. R.; Todd, W. P.; Mattes, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8973, 1989.
- [Dinnocenzo, 1990] Dinnocenzo, J.; Todd, W.; Simpon, T.; Gould, I.; *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2462, 1990.
- [Dinnocenzo, 1991] Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould, I. R.; Todd, W. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3601, 1991.
- [Eberson, 1987] Eberson, L.; *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [Ehianeta, 2016] Ehianeta, T. S.; Laval, S.; Yu, Biao. *International Union of Biochemistry and Molecular Biology*. 01, 2016.
- [El Sayed, 1963] El Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem.* 38, 2834, 1963.
- [Encinas, 1985] Encinas, M. V.; Lissi, E. A.; Olea, A. F. *Photochem. Photobiol.*, 42, 347, 1985.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. *Ann. Phys.* 17, 132, 1905.
- [Evans, 1999] Evans, C.H.; Prud'Homme, N.; M. King; Scaiano, J.C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 121, 105, 1999.
- [Falqueiro, 2012] Falqueiro, A. M.; Siqueira-Moura, D. R. J.; Primo, F. L., Morais, P. C.; Mosiniewicz-Szablewska, P. S.; Tedesco, A. C.; *J. Appl. Phys.* 111, 335, 2012.
- [Familoni, 1997] Familoni, O. B.; Ionica, I.; Bower, J. F.; Snieckus, V. *Synlett*. 1081, 1, 1997.
- [Fielden, 1967] Fielden, E. M.; Hart, E. J.; *Radiat. Res.* 564, 32, 1967.
- [Figueiredo, 1993] Figueiredo, A.; Ribeiro, C. A. F.; Gonçalo, M.; Baptista, A. P.; Teixeira, F. J.; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 18, 161, 1993.
- [Foley, 1997] Foley, M. S. C.; Beeby, A.; Paker, A. W.; Bishop, S. M.; Phillips, D.; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 38, 10, 1997.

- [Foote, 1995] Foote, C.S.; Clennan, E.L. Properties and reactions of singlet dioxygen, in In Active Oxygen in Chemistry, editado por Foote, C.S.; Valentine, J.S.; Greenberg, A.; Liebman, J. F.; Blackie Academic & Professional: New York, N.Y., Vol. 2, 105, 1995.
- [Francisco, 2013] Francisco, C. S.; Rodrigues, L. R.; Cerqueira, N. M. F. S. A.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Rodrigues, L. M.; Esteves, A. P.; Bioorg. Med. Chem., 21, 5047, 2013.
- [Frank, 1998] Frank, S.; Caffieri, S.; Raffaelli, A.; Vedaldi, D.; Dall'Acqua, F.; J. Photochem. Photobiol., B: Biol., 44, 39, 1998.
- [Frimer, 1985] Frimer, A. A.; In: Singlet Oxygen, Physical-Chemical Aspects, Vol. I, CRC Press, Florida-USA, 1985.
- [Gaboriau, 1981] Gaboriau, F.; Vigny, P.; Averbeck, D.; Bisagni, E.; Biochimie, 63, 899, 1981.
- [Garner, 1976] Garner A.; Wilkinson, F.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72,1010, 1976.
- [Gasparro, 1998] Gasparro, F. P.; Photochem. Photobiol. 68, 243, 1998.
- [Gia, 1993] Gia, O.; Mobilio, S.; Palumbo, M.; Pathak, M. A.; J. Photochem. Photobiol. B.: Biol., 57, 497, 1993.
- [Gilbert, 1991] Gilbert, A.; Baggott, J.; Essentials of Molecular Photochemistry; Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.
- [Gobo, 2013] Gobo, N. R. S.; Estratégias sintéticas para preparação de novos fotossensibilizadores do tipo ftalocianinas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- [Gomes, 2006] Gomes, A. J.; Faustino; A. S.; Machado, A. E. H.; Zaniquelli, M. E. D.; Rigoletto, T. P.; Drug Delivery, 13, 447, 2006.
- [Griesser, 1982] Griesser, H.J.; Bramley, R.; Chem. Phys. 67, 373, 1982.
- [Griller, 1981] Griller, D.; Howard, J. A.; Marriott, P. R.; Scaiano, J. C.; J. Am. Chem. Soc., 103, 619, 1981.
- [Guttenplan, 1973] Guttenplan, J. B.; Cohen, S. G.; J. Org. Chem. 1973, 38, 2001.

- [Hammett, 1937] Hammett, L. P.; J. Am. Chem. Soc., 69, 96, 1937.
- [Hammett, 1938] Hammett, L. P.; Trans. Faraday Soc., 34, 156, 1938.
- [Harbone, 1999] Harbone, J. B.; Baxter, H.; Moss, G. P.; Phytochemical dictionary: A handbook of bioactive compounds from plants. Second Edition. CRC Press, 1999.
- [Haselbach, 1991] Haselbach, E.; Jacques, P.; Pilloud, D.; Suppan, P.; Vauthey, E. J. Phys. Chem., 95, 7115, 1991
- [Hassal, 1961] Hassal, C. H.; Lewis, J. R. J. Chem. Soc. 1961, 2, 2312.
- [Heinz, 2006] Heinz, B.; Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 3432, 2006.
- [Hertz, 1887] Hertz, H.; Ann. Phys. 31, 983, 1887.
- [Hooker, 1936] Hooker, S. C.; J. Am. Chem. Soc. 58, 1190, 1936.
- [Machado, 2001] Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Severino, D.; Nicodem, D. E.; J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 146, 75. 2001.
- [Horspool, 1995] Horspool, W. M.; Song, P. S.; CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, CRC Press: New York, 1995.
- [Huang, 1951] Huang, H.T.; Niemann, C.; J. Am. Chem. Soc., 73, 1541, 1951.
- [Hubig, 1999] Hubig, S. M.; Rathore, R.; Kochi, J. K.; J. Am. Chem. Soc. 121, 617, 1999.
- [Hubner, 2003] Hubner, S.; Hehmann, M.; Schreiner, S.; Martens, S.; Lukacin, R.; Matern, U., Phytochem., 64, 445, 2003.
- [Inbar, 1981] Inbar, S.; Linschitz, H.; Cohen, S. G. J. Am. Chem. Soc., 103, 1048, 1981.
- [Inbar, 1982] Inbar, S.; Linschitz, H.; Cohen, S. G.; J. Am. Chem. Soc., 104, 1679, 1982.
- [Jackson, 1993] Jackson, W. T.; Robert, J. B.; Froelich, L. L.; Gapinski, D. M.; Johnston, L. J.; Schepp N. P.; Adv. Electron Transfer Chem. 5, 41, 1996.
- [Jones, 1986] Jones, G.; Malba, V.; Bergmark, W. R. J. Am. Chem. Soc., 108, 4214, 1986.

- [Jovanovic, 1997] Jovanovic, S. V.; Morris, D. G.; Pliva, C. N.; Scaiano, J. C.; *J. Photochem. Photobiol.*, A. 107, 153, 1997.
- [Kamlet, 1983] Kamlet, M.J.; Abboud, J.M.L.; Abraham, M.H.; Taft, R.W.; *J. Org. Chem.* 48, 2877, 1983.
- [Kanne, 1982] Kanne, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6764, 1982.
- [Kaufman, 1980] Kaufman, K. D.; Hewitt, L. E.; *J. Org. Chem.*, 45, 738, 1980.
- [Kavarnos, 1986] Kavarnos, G.; Turro, N.; *J. Chem. Rev.*, 86, 401, 1986.
- [Kim, 1993] Kim, T.; Mirafzal, G. A.; Liu, J.; Bauld, N. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7653, 1993.
- [Kimura, 2005] Kitamura, N.; *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 6, 168, 2005.
- [Konx, 1985] Knox, C. N. Land, E. J.; Redmond R.; Truscott, T. G.; *Photochem. Photobiol, Suppl*, 41, 102s, 1985.
- [Kopecky, 1991] Kopecky, J. *Org. Photochem.: a visual approach*, VCH Publishers, New York, 1991.
- [Koyanagi, 1988] Koyanagi, M.; Terada T.; Nakashima, K.; *J. Chem. Phys.* 89, 7349, 1988.
- [Kumar, 1983] Kumar, C.V.; Chattopadhyay, S.; Das, P. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5143, 1983.
- [Kumar 2016] Kumar, V. R.; Umapathy, S. *J. Raman Spectrosc.* 47, 1220, 2016.
- [Lage, 2003] Lage, C.; Pádula, M.; Alencar, T. A. M.; Gonçalves, S. R. F.; Vidal, L. S.; Cabral-Neto, J.; Leitão A. C.; *Mutat. Res.*, 544, 143, 2003.
- [Lai, 1980] Lai, T.; Lim, E.C.; *Chem. Phys. Lett.* 73, 244, 1980.
- [Lai, 1981] Lai, T.; Lim, E.C.; *Chem. Phys. Lett.* 84, 303, 1981.
- [Lake, 1996] Lake, B. G.; Grasso, P.; *Fundam. Appl. Toxicol.*, 34, 105, 1996.
- [Lakowicz, 1999], J. R., In: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>a</sup> ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

- [Lamola, 1965] Lamola, A. A.; Hammond, G. S.; J. Chem. Phys. 43, 6, 1965.
- [Lash, 2006] Lash, L. H.; Putt, D. A.; Cai, H.; Toxicology, 228, 200, 2006.
- [Lathioor, 2006] Lathioor, E. C.; Leigh, W. J.; Photochem. Photobiol., 82, 291, 2006.
- [Lathioor, 1999] Lathioor, E. C.; Leigh, W. J.; St. Pierre, J.; J. Am. Chem. Soc, 121, 11984, 1999.
- [Lauharanta, 1997] Lauharanta, J.; Clin. Dermatol., 15, 769, 1997.
- [Ledo, 2000] Ledo, E.; Ledo, A., Clin. Dermatol., 18, 77, 2000.
- [Leigh, 1996] Leigh, W. J.; Lathioor, E. C.; St. Pierre, M. J.; J. Am. Chem. Soc., 118, 12339, 1996.
- [Ley, 2000] Ley, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Jacques, P.; J. Photochem. Photobiol., A 137, 87, 2000.
- [Lew, 1997] Lew, C. S. Q.; Brisson J. R.; Johnston, L. J.; J. Org. Chem. 62, 4047, 1997.
- [Li, 2017] Li, J.; Zhao, Y.; Huang, H.; Wang, Y.; Am. J. Chin. Med. 45, 4, 2017.
- [Liao, 1995] Liao, Y.; Frank, J.; Holzwarth, J. F.; Bohne, C.; Chem. Commun. 199, 1995.
- [Lim, 1977] Lim, E.C.; in: Excited states, Vol. III, ed. E.C. Lira, Academic Press, New York, 1977.
- [Lin, 1996] Lin, C. N.; Chung, M. I.; Liou, S. J.; Lee, T. H.; Wang, J. P.; J. Pharm. Pharmacol. 532, 48, 1996.
- [Lindqvist, 1966] Lindqvist, H. C. R.; Acad. Sci. Ser. C, 263, 852, 1966.
- [MacDonald, 2001] MacDonald, I. J.; Dougherty, T. J.; J. Porphyrins Phthalocyanines, 5, 105, 2001.
- [Machado, 1996] Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Severino, D.; Nicodem, D. E.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 146, 75, 2001.
- [Machado, 2000] Machado, A. E. H.; Quím. Nova. 23, 237, 2000.

- [Machado, 2001] Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Oliveira-Campos, A. M. F.; Severino, D.; Nicodem, D. E. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 75, 146, 2001.
- [Mallett, 1993] Mallett, B. E.; Sawyer, J. S.; *J. Med. Chem.* 1726, 36, 1993.
- [Marciniak, 1993] Marciniak, B.; Bobrowski, K.; Hug, G. L.; *J. Phys. Chem.*, 97, 11937, 1993.
- [Marcus, 1993] Marcus, Y.; *Chem. Soc. Rev.* 22, 409, 1993.
- [Martínez, 1998] Martínez, L. J.; Scaiano, J. C.; *J. Phys. Chem., B.* 103, 203, 1998.
- [Marzano, 2005] Marzano, C.; Bettio, F.; Chilin, A.; Caffieril, S.; Reddi, E.; Bordin, F.; *Photochem. Photobiol.*, 81, 1371, 2005.
- [Masters, 2012] Masters, K. S.; Bräse, S.; *Chem. Rev.* 112, 3717, 2012.
- [Mattay, 1987a] Mattay, J. *Angew. Chem.*, 99, 849, 1987.
- [Mattay, 1987b] Mattay, J.; Gersdorf, J.; Buchkremer, K. *Chem. Ber.*, 120, 307, 1987.
- [Maslak, 1988] Maslak, P.; Asel, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 110, 8262, 1988.
- [Masnovi, 1989] Masnovi, J. M.; Sankararaman, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 111, 2263, 1989.
- [Mayer, 2011] Mayer, J. M.; *Acc. Chem. Res.* 44, 36, 2011.
- [Menter, 1996] Menter, M. A.; See, J. A.; Amend, W. J.; Ellis, C. N.; Krueger, G. G.; Lebwohl, M.; *J. Am. Acad. Dermatol.*, 34, 315, 1996.
- [Milisi, 2001] Milisi, S.; Massot, B.; Gontier, E.; Bourgaud, F.; Guckert, A.; *Ruta graveolens*, L.; *Plant Science*, 161, 189, 2001.
- [Miolo, 1999] Miolo, G.; Caffieri, S.; Vedaldi, D.; Baccichetti, F.; Marzano, C.; Lucchini, V.; Rodighiero, P.; Dall'Acqua, F.; *Il Farmaco.*, 54, 134, 1999.
- [Mirafzal, 1992] Mirafzal, G. A.; Kim, T.; Liu, J.; Bauld, N.L.; *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10968, 1992.
- [Miranda, 1998] Miranda, M. A.; Castell, J. V.; Hernández, D.; Gómez-Lechón, M. J.; Boscá, F.; Morera, I. M.; Sarabia, Z.; *Chem. Res. Toxicol.*, 11, 172, 1998.

- [Miranda, 1999] Miranda, M. A.; Lahoz, A.; Martinez-Manez, R.; Boscá, F.; Castell, J. V.; Perez-Prieto, J.; J. Am. Chem. Soc., 121, 11569, 1999.
- [Miranda, 2000] Miranda, M. A.; Lahoz, A.; Boscá, F.; Metni, M. R.; Abdelouahab, F. B.; Castell, J. V.; Pérez-Prieto, J. J. Chem Soc, Chem. Commun., 2257, 2000.
- [Miyasaka, 1991] Miyasaka, H.; Morita, K.; Kamada, K.; Mataga, N.; Chem. Phys. Lett. 178, 504, 1991.
- [Miyasaka, 1992] Miyasaka, H.; Kiri, M.; Morita, K.; Mataga, N.; Tanimoto, Y. Chem. Phys. Lett. 199, 21, 1992.
- [Mohtat, 1998] Mohtat, N.; Cozens, F. L.; Scaiano, J. C.; J. Phys. Chem. B. 102, 7557, 1998.
- [Moore, 1981] Moore, J. W.; Pearson, R. G.; "Kinetics and Mechanism", John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [Montalti, 2006] Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T.; Taylor & Francis Group, 3 ed. 2006.
- [Murphy, 1999] Murphy, R. S.; Barros, T. C.; Barnes, J.; Mayer, B.; Marconi, G.; Bohne, C.; J. Phys. Chem. A. 103, 137, 1999.
- [Murov, 1993] Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; Handbook of Photochemistry, 2<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, Inc.: N.Y., 1993.
- [Mvula, 2001] Mvula E.; Schuchmann M. N.; von Sonntag C.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 264, 2001.
- [Nau, 1996] Nau, W. M.; Scaiano, J. C. J. Phys. Chem. 100, 11360, 1996.
- [Netto-Ferreira, 1999] Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C.; Quím. Nova. 516, 22, 1999.
- [Netto-Ferreira, 2008a] Netto-Ferreira, J. C.; Bernardes, B.; Ferreira, A. B. B.; Miranda, M. A.; Photochem. Photobiol. Sci., 7, 467, 2008.
- [Netto-Ferreira, 2008b] Netto-Ferreira, J. C.; Lhiaubet-Vallet, V.; Bernardes, B.; Ferreira, A.B.B.; Miranda, M.A. Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 6645, 2000.

- [Netto-Ferreira, 2008] Netto-Ferreira, J. C.; Lhiaubet-Vallet, V.; Bernardes, B.; Ferreira, A. B. B.; Miranda, M. Á. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, 467, 2008.
- [Netto-Ferreira, 2009] Netto-Ferreira, J. C.; Lhiaubet-Vallet, V.; Bernardes, B.; Ferreira, A. B. B.; Miranda, M. Á. *Photochem. Photobiol.*, 85, 153, 2009.
- [Netto-Ferreira, 2011] Netto-Ferreira, J. C.; Silva, E. S. L.; de Lucas, N. C.; J. *Photochem. Photobiol. A*. 225, 135, 2011.
- [Neumann, 2011] Neumann, Miguel G.; Schmitt, C. C.; Alessandra, L.; Netto-Ferreira J. C.; Osajima, J. A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 217, 2011.
- [Nicodem, 2005] Nicodem, D. E.; Silva, R. S.; Togashi, D. M.; Cunha, M. F. V.; J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 175, 154, 2005.
- [Nijegorodov, 1994] Nijegorodov, N.I.; Downey, W.S.; *J. Phys. Chem.* 98, 5639, 1994.
- [Niiranen, 1991] Niiranen, J.; Nieminen, K.; Lemmetyinen, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 56, 43, 1991.
- [Nonell, 1993] Nonell, S.; Gonzalez, M.; Trull, F. R. 44, 550, 1993.
- [Nonell, 2000] Nonell, S.; Braslavsky, S. E.; *Met. Enzym.* 319, 37, 2000.
- [Obando, 2013] Obando, M. P. R.; Gobo, N. R. S.; de Oliveira, K. T.; Iamamoto, Y.; Serra, O. A.; Louro, S. R. W.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 253, 22, 2013.
- [Okano, 2001] Okano, L. T.; Barros, T. C.; Chou, D. T. H.; Bennet, A. J.; Bohne, C.; *J. Phys. Chem. B*. 105, 2122, 2001.
- [Oliveros, 1991] Oliveros, E.; Suardi-Murasecco, P.; Aminian-Saghafi, T., Braun, A. M.; Hansen, H. J., *Helv. Chim. Acta*, 74, 79, 1991.
- [Opdyke, 1974] Opdyke, D. L.; *J. Food Chem. Toxicol.* 12, 358, 1974.
- [Ormand, 2013] Ormond, A. B.; Freeman, H. S., *Materials*, 6, 817, 2013.
- [Paik, 1996] Paik, Y. H.; Shim, S. C.; *J. Photochem. Photobiol. A*, 56, 349, 1991.



- [Pan, 2001] Pan, J.; Han, Z.; Miao, J.; Yao, S.; Lin, Nian, Y.; Zhu, D.; *Biophys. Chemist.*, 91, 105, 2001.
- [Pownall, 1976] Pownall, H. J.; Mantulin, W. W.; *Mol. Phys.* 31, 1393, 1976.
- [Pandey, 2012] Pandey, R.; Umapathy, S.; *J. Phys. Chem. A* 116, 8484, 2012.
- [Parker, 1987] Parker, V. D.; Tilset, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 109, 2251, 1987.
- [Pathak, 1992] Pathak, M. A.; Fitzpatrick, T. B.; *J. Photochem. Photobiol.*, 14, 3, 1992.
- [Pedro, 2002] Pedro, M.; Cerqueira, F.; Sousa, M. E.; Nascimento, M. S. J.; Pinto, M.; *Bioorg. Med. Chem.* 10, 3725, 2002.
- [Pérez-Prieto, 2003] Pérez-Prieto, J.; Boscá, F.; Galian R. E.; Lahoz, A.; Domingo L. R.; Miranda, M. A., *J. Org. Chem.* 68, 5104, 2003.
- [Pérez-Prieto, 2004] Pérez-Prieto, J.; Stiriba, S. E.; Boscá, F.; Lahoz, A.; Domingo L. R.; Mourabit, F.; Monti, S.; Miranda, M. A., *J. Org. Chem.*, 69, 8618, 2004.
- [Peters 1993] Peters, K. S.; Lee, J., *J. Phys. Chem.*, 97, 3761, 1993.
- [Pinto, 1997] Pinto, M.; Nascimento, M. S.; *J. Pharm. Pharmacol. Lett.* 125, 23, 1997.
- [Pogam, 2016] Pogam P.; Boustie, J.; *Molecules* 21, 294, 2016.
- [Pownall, 1971] Pownall, H.J.; Huber, J.R.; *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6429, 1971.
- [Porter, 1963] Porter, G. S. L.; Friess, E. S.; Lewis, W. A.; ed. 2, 8, Wiley-Interscience, New York, 1963.
- [Quillinan, 1973] Quillinan, A. J.; Scheinmann, F. J.; *Chem. Soc., Perkin Trans.* 1329, 1, 1973.
- [Rabek, 1982] Rabek, J. F.; *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Wiley, New York, 1982.
- [Rai-Constapel, 2013] Rai-Constapel V.; Etinski, M.; Marian, C. M.; *J. Phys. Chem. A* 117, 3935, 2013.
- [Rathore, 1997] Rathore, R.; Hubig, S. M.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* 119, 11468, 1997.
- [Redmond, 1988] Redmond, R. W.; Braslavsky, S. E.; *Chem. Phys. Lett.* 148, 523, 1988.

- [Reitstoen, 1989] Reitstoen, B.; Norrsell, F.; Parker, V. D.; J. Am. Chem. Soc. 111, 8463, 1989.
- [Reichardt, 1988] Reichardt, Solvent and solvent effects in chemistry, VCH, Weinhiem, 1988.
- [Ribeiro, 1990] Ribeiro, F. W.; Pinto, M. C. F. R.; Pinto, A. V.; J. Braz. Chem. Soc. 55, 1, 1990.
- [Rai-Constapel, 2010] Rai-Constapel, V.; Kleinschmidt, M.; Salzmann, S.; Serrano-André, L. Marian, C. M.; Phys. Chem. 12, 9320, 2010.
- [Ribeiro, 2010] Ribeiro, A. M., Bertoti, A. R., Netto-Ferreira, J. C., J. Braz. Chem. Soc., 21, 1071, 2010.
- [Rodrigues, 2010] Rodrigues, J. F.; Silva, F. A.; Netto-Ferreira, J. C.; J. Braz. Chem. Soc. 21, 960, 2010.
- [Rohatgi-Mukheejee, 1992] Rohatgi-Mukheejee, K. K.; Fundamentals of Photochemistry, Revised. ED. Wiley Eastern Limited, 1992.
- [Ronfard-Haret, 1983] Ronfard-Haret, J. C.; Bensasson, R. V.; Gramain, J. C. Chem. Phys. Lett., 96, 31, 1983.
- [Salinas, 2005] Salinas, S. R. A.; Revista Brasileira de Ensino de Física, 27, 263, 2005.
- [Sankaraman, 1991] Sankaraman, S.; Kochi, J. K.; J. Chem. Soc., Perkin Tram. 2, 165, 1991.
- [Santos, 2000] Santos, F. R.; Silva, M. T.; Netto-Ferreira, J. C.; Quim. Nova. 30, 897, 2007.
- [Satzger, 2004] Satzger, H.; Schmidt, B.; Root, C.; Zinth, W.; Fierz, B.; Krieger, F.; Kiefhaber, T.; Gilch, P.; J. Phys. Chem. A, 108, 10072, 2004.
- [Scaiano, 1980] Scaiano, J.C., J. Am. Chem. Soc., 102, 7747, 1980.
- [Scaiano, 1981] Scaiano, J.C.; Encinas, M.V.; J. Am. Chem. Soc., 103, 6393, 1981.
- [Scaiano 1982] Scaiano, J. C.; Acc. Chem. Res. 15, 252, 1982.
- [Scaiano, 1987] Scaiano, J. C.; McGimpsey, W. G.; Leigh, W. J.; Jakobs, S., J. Org. Chem., 52, 4540, 1987.

- [Scaiano, 1991] Scaiano, J. C.; Netto-Ferreira, J. C.; Wintgens, V. J.; Photochem. Photobiol. A: Chem. 59, 265, 1991.
- [Scaiano, 1995] Scaiano, J. C.; de Lucas, N. C.; Andraos, J.; García, H.; Chem. Phys. Lett. 233, 5, 1995.
- [Scaiano, 1997] Scaiano, J. C.; Kaila, M.; Corrent, S.; J. Phys. Chem. B 101, 8564, 1997.
- [Scaiano, 1998] Scaiano, J. C.; Weldon, D.; Pliva, C. N.; Martinez, L. J.; J. Phys. Chem. 102, 6898, 1998.
- [Schepp, 1997] Schepp, N. P.; Shukla, D.; Sarker, H.; Bauld, N. L.; Johnston, L. J.; J. Am. Chem. Soc. 119, 10325, 1997.
- [Schmidt, 1994] Schmidt, R.; Tanielian, C.; Dunsbach, R.; Wolff, C.; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 11, 79, 1994.
- [Seixas de Melo, 1994] Seixas de Melo, J. S.; Becker, R. S.; Maçanita, A. L.; J. Phys. Chem., 98, 6054, 1994.
- [Sekkat, 2012] Sekkat, N.; van den Bergh, H.; Nyokong, T.; Lange, N.; Molecules, 17, 98, 2012.
- [Serra, 2004] Serra, A. C.; de Lucas, N. C.; Netto-Ferreira, J. C.; J. Braz. Chem. Soc., 15, 481, 2004.
- [Shukla, 1991] Shukla, D.; Schepp, N.P., Mathivan, N., Johnston, L.J. Can. J. Chem. 75, 1820, 1997.
- [Silva *et al.* 2004] Silva, M.T., Netto-Ferreira, J. C., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 162, 225, 2004.
- [Simon, 1982] Simon, J. D.; Peters, K. S.; J. Am. Chem. Soc., 104, 6542, 1982.
- [Simplicio, 2002] Simplicio, F. I.; Maionchi, F.; Hioka, N.; Quím. Nova, 25, 801, 2002.
- [Soloway, 1998] Soloway, H. A.; Tjarks, W.; Barnum, B. A.; Rong, F. G.; Barth, R. F.; Codogni, I. M.; Wilson, J. G.; Chem. Rev., 98, 1515, 1998.

- [Song, 1979] Song, P. L.; Tapley Jr. K. J.; *Photochem. Photobiol.*, 29, 1177, 1979.
- [Sonntag, 2001] Sonntag, B.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 467, 8, 2001.
- [Song, 2001] Song, K. S.; Hou, C. R.; Liu, L.; Li, X. S.; Guoa, Q. X.; *J. Photochem. Photobiol.*, A. 139, 105, 2001.
- [Sousa, 1996] Sousa, C.; Melo, T.; *Photochem. Photobiol.*, 63, 182, 1996.
- [Schmidt, 1994] Schmidt, R.; Tanielian, C.; Dunsbach, R.; Womb, C. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem*, 79, 11, 1994.
- [Specht, 1988] Specht, K.G.; Kittler, L.; Midden, W.R.; *Photochem. Photobiol.*, 47, 537, 1988.
- [Srales, 1999] Sraels, L.G.; Israels, E. D.; *Stem Cells*. 17, 306, 1999.
- [Stanjek, 1999] Stanjek, V.; Piel, J.; Boland, W.; *Phytochem.*, 50, 1141, 1999.
- [Steenken, 1990] Steenken, S.; Warren, C. J.; Gilbert, B. C. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 335, 1990.
- [Stern, 1919] Stern, O.; Volmer, M.; *Physik. Z.* 1919, 20, 183.
- [Suppan, 1990] P. Suppan, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 50, 293, 1990.
- [Suppan, 1997] Suppan, P.; *Solvatochromism*, The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [Tamai, 1992] Tamai, N.; T. Asahi and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.* 198, 413, 1992.
- [Tibbitts, 2000] Tibbitts, J.; Sambol, N. C.; Fike, J. R.; Bauer, W. F.; Kahl, S. B.; *J. Pharmac. Scienc.* 89, 469, 2000.
- [Todd, 1993] Todd, W. P.; Dinnocenzo, J. P.; Farid, S.; Goodman, J. L.; Gould. I. R.; *Tetrahedron Let.* 34, 2863, 1993.
- [Tramp, 1989] Tramp, G.; Mattay, J.; Steenken, S.; *J. Phys. Chem.* 93, 7157, 1989.
- [Turro, 1991] Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*; Ed. University Science Books: CA, 3, 296, 1991.

- [Turro, 1969] Turro, N. J. Engel, R.; J. Am. Chem. Soc. 91, 7113, 1969.
- [Vachev, 1996] Vachev, V.D.; Frederick, J.H.; Chem. Phys. Lett. 249, 476, 1996.
- [Vala, 1982] Vala, M.; Hurst, J.; Trabjerg, I.; Mol. Phys. 43, 1219, 1981.
- [Venugopala, 2013] Venugopala, K. N.; Rashmi, V.; Odhav, B.; BioMed. Res. Int. 1, 2013.
- [Verma, 2007] Verma, S.; Watt, G. M.; Mai, Z.; Hasan, T.; Photochem. Photobiol., 83, 996, 2007.
- [Vicente, 2001] Vicente, M. G. H.; Cur. Med. Chem., 1, 175, 2001.
- [Von Raumer, 1997] von Raumer, M.; Suppan, P.; Haselbach, E.; Helv. Chim. Acta, 80, 719, 1997.
- [von Smoluchowski, 1906] von Smoluchowski, M.; Annalen der Physik 326, 756, 1906.
- [Wagner, 1969] Wagner, P. J.; Capen, G.; Mol. Photochem., 1, 173, 1969.
- [Wagner, 1973] Wagner, P. J.; Kempainen, A. E.; Schott, H. N.; J. Am. Chem. Soc., 95, 5604, 1973.
- [Wagner, 1976] Wagner, P. J.; Top. Curr. Chem. 66, 1, 1976.
- [Wagner, 1986] Wagner, P. J.; Truman, R. J.; Puchalski, A. E.; Wake, R.; J. Am. Chem. Soc., 108, 7727, 1986.
- [Wagner, 1990] Wagner, J. R.; Van Lier, J. E.; Johnston, L. J.; 52, 333, 1990.
- [Wagner, 1991] Wagner, P. J.; Park, B. S.; Org. Photochemistry, 11, 227, 1991.
- [Wakasa, 1996] Wakasa, M.; Hayashi, H.; J. Phys. Chem., 100, 15640, 1996.
- [Waldeck, 1991] Waldeck, D.H.; Chem. Rev. 91, 415, 1991.
- [Walling, 1965] Walling, C.; Gibian, M.; J. Am. Chem. Soc., 87, 3361, 1965.
- [Weir, 1987] Weir, D.; Scaiano, J. C.; Tetrahedron, 43, 1617, 1987.

- [Wang, 2013] Wang, Z. L. Y.; Yang X.; Zhang, X.; Synthetic Communications. 43, 3093, 2013.
- [Weng, 1996] Weng, H.; Scarlata, C.; Roth, H. D.; J. Am. Chem. Soc. 118, 10947, 1996.
- [Wefers, 1987] Wefers, H.; Bioelectrochem. Bioenerg., 18, 91, 1987.
- [Weller, 1982] Weller, A. Z.; Phys. Chem. Neue Folge, 133, 93, 1982.
- [West, 1976] West, M. A.; W. Ware; ed. 4, 217, M. Dekker, New York, 1976.
- [Wilkinson, 1986] Wilkinson, F.; Willsher, C. J.; Casal, H. L.; Johnston, L. J.; Lindqvist, J. C.; Can. J. Chem. 64, 539, 1986.
- [Wood, 1997] Wood, P. D.; Johnston, L.; J. Photochem. Photobiol. A. 642, 66, 1997.
- [Wood, 1998] Wood, P. D.; Johnston, L. J.; J. Phys. Chem. 102, 5585, 1998.
- [Wood 2000] Wood, P. D.; Mnyusiwalla, A.; Chen, L.; Johnston, L. J.; Photochem. Photobiol., 72, 155, 2000.
- [Wulff, 1988] Wulff, W. D.; McCallum, J. S.; Kunng F. A.; J. Am. Chem Soc., 110, 7419, 1988.
- [Yasuda, 1988] Yasuda, M.; Matsuzaki, Y.; Shima, K.; Pac, C.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 745, 1988.
- [Yun, 1992] Yun, M.H.; Choi, S.J.; Shim, S.C.; Photochem. Photobiol., 55, 457, 1992.
- [Zaidi, 1993] Zaidi, S. I.; Agarwal, R.; Eichler, G.; Rihter, B. D.; Photochem. Photobiol., 58, 204, 1993.