

DEPENDÊNCIA DO TEMPO DE VIDA DA FLUORESCÊNCIA DO 9-ANTROATO DE METILO
NA PRESENÇA DE ÁGUA

F.P. COSTA, E.C. MELO, S.B. COSTA, J. FARELEIRA e A. MAÇANITA

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex

INTRODUÇÃO

O 9-antroato de metilo tem sido estudado por Werner e colaboradores⁽¹⁻³⁾ e o comportamento do estado S_1^* na presença de substâncias próticas (forte redução do tempo de vida e do rendimento quântico de fluorescência) tem suscitado o seu emprego como sonda da presença de água em estudos de organizados moleculares (e.g. micelas catiónicas)⁽⁴⁻⁵⁾.

Apesar da importância deste compostos nestas aplicações não existe na literatura uma interpretação inequívoca do mecanismo de extinção de fluorescência do seu estado S_1^* na presença de água.

Neste trabalho analisa-se, por técnicas de estado estacionário e transiente e por fotólise de relâmpago convencional, o comportamento do decaimento de fluorescência do 9-antroato de metilo em soluções de 1,4-dioxano/água e em 1,4-dioxano puro.

CONCLUSÕES

1- Verifica-se que a presença de água afecta unicamente o canal não radiativo (fig. 1). A constante de velocidade do processo de extinção é $k_q = 1.1 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (fig. 2).

A não linearidade de τ_0/τ vs $[\text{H}_2\text{O}]$ para maiores concentrações de água é interpretada com base na não idealidade das soluções de 1,4-dioxano/água, evidenciada por dados de viscosidade e índices de refacção.

2 - O aumento da constante de decaimento não radiativa, $k_{nR} = k_{ic} + k_{isc}$ com o aumento da concentração de água coloca a questão de qual dos canais: conversão interna, k_{ic} , ou cruzamento inter-sistemas, k_{isc} , é afectado pela água.

Para a elucidação deste problema foram medidos os rendimen

dos quânticos de formação do tripleto, T_1^* , do 9-antroato de metilo em 1.4-dioxano, na presença e ausência de água.

Os resultados obtidos estão de acordo com as previsões feitas com base no diagrama de orbitais moleculares do 9-antroato de metilo (6) e permitem excluir o canal de conversão intersistemas.

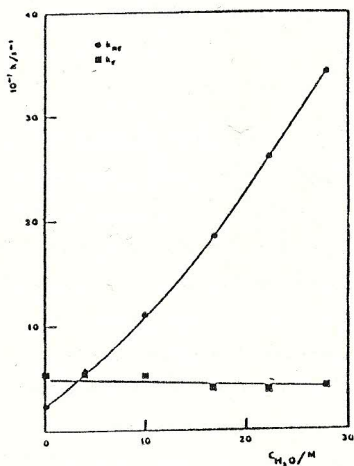


Fig. 1 - Variação das constantes de decaimento com a concentração de água.

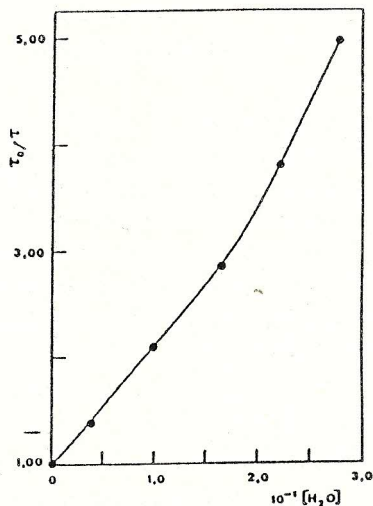


Fig. 2 - Variação de τ_0 / τ com a concentração de água.

Referências

- (1) - T.C. Werner, D.M. Hercules; J. Phys. Chem. 73, 2005, (1969)
- (2) - T.C. Werner, R.M. Hoffman; J. Phys. Chem. 77, 1611, (1973)
- (3) - T.C. Werner, T. Mathews, B. Soller; J. Phys. Chem., 80, 533, (1976)
- (4) - E.C. Melo, resultados não publicados
- (5) - Tholborn, Sawyer; Biochem. Biophys. Acta 511, 125 (1978)
- (6) - A.L. Maçanita, Tese de doutoramento, IST, Lisboa, 1980