



REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA

Apresenta-se uma revisão crítica dos vários modelos teóricos de reactividade fotoquímica molecular e faz-se um estudo comparativo dos seus campos de aplicação, especialmente no referente a correlações entre reactividade e estruturas moleculares.

1 — INTRODUÇÃO	74
Conceitos de reactividade.....	75
Modelos de reactividade	76
2 — PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	
EM FOTOQUÍMICA	76
Transferência de protões.....	77
Transferência de electrões	78
3 — PARÂMETROS ELECTRÓNICOS	
DE REACTIVIDADE	82
Índices Estáticos	82
Estruturas de Valência	84
Orbitais de Fronteira	86
Conservação de Simetria das Orbitais Moleculares	87
Aromaticidade e Anti-aromaticidade	90
Teorema de Hellmann-Feynman	91
4 — PARÂMETROS VIBRÓNICOS	
DE REACTIVIDADE	93
Superfícies de Energia Potencial	93
Dinâmica Molecular	95
Transições Não-Radiativas	95
Mínimos e Máximos em Superfícies de Energia	96
Potencial	99
Diagramas de correlação.....	102
Reacções Iónicas.....	105
5 — MODELOS QUANTITATIVOS	
DE REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA.....	107
Modelos de Activação Térmica.....	108
Modelos de transições Não-Radiativas	109
Activação Térmica <i>versus</i> Efeito Túnel.....	112
Mecanismos e Coordenadas de Reacção	114
6 — CONCLUSÕES	116

1 — INTRODUÇÃO

No século passado, a luz era utilizada nas reacções químicas como qualquer outra forma de energia, na procura de novos compostos. Com o primeiro quartel deste século iniciaram-se os estudos cinéticos de reacções fotoquímicas, particularmente das reacções de radicais livres e átomos excitados, mas a preocupação dos químicos centrava-se na interpretação dos mecanismos das reacções fotoquímicas secundárias. Só nos últimos trinta anos se pode considerar a fotoquímica como um ramo da química — o ramo que trata das reacções dos estados electrónicos excitados de átomos e moléculas.

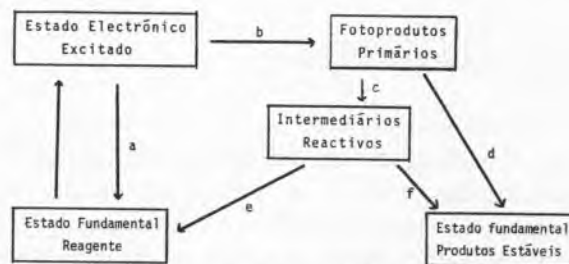
A luz é um modo de activação molecular distinto do modo de activação térmica e que criou, por si só, uma química tão ou mais vasta do que a química térmica. De facto, quando uma molécula absorve um fotão na zona do visível ou ultravioleta, este não só aumenta o conteúdo energético da molécula, como altera as suas propriedades físicas e químicas, transformando-a numa espécie molecular que é um verdadeiro "isómero electrónico" da molécula ini-

cial. Do ponto de vista energético, a absorção de um fóton luminoso activa selectivamente as espécies moleculares, abrindo-lhes caminhos de reacções cujos limiares de energia são superiores aos das energias térmicas. Do ponto de vista molecular, a absorção da luz altera as propriedades físicas e químicas das moléculas, tal como a geometria, os momentos dipolares, as propriedades redutoras, etc. O problema fundamental da fotoquímica é o estudo da conversão dos estados electrónicos excitados de moléculas noutros estados electrónicos excitados ou não-excitados de espécies moleculares diferentes (reacções fotoquímicas) ou da mesma espécie molecular (reacções fotofísicas). Quais são as reacções possíveis e as reacções prováveis? Qual o mecanismo, a extensão e a velocidade de tais reacções? Em que medida se podem relacionar estas transformações químicas com a estrutura molecular, a energia e a natureza dos estados electrónicos excitados? Tais são as questões básicas a que se deve procurar responder num estudo de reactividade fotoquímica. No presente trabalho procuraremos apresentar as tentativas mais relevantes que, no domínio do fotoquímica, surgiram a procurar correlacionar a reactividade com a estrutura e energia das moléculas excitadas.

CONCEITOS DE REACTIVIDADE

Em meios condensados e em gases, para pressões superiores a alguns Torr, os tempos de relaxação dos estados electrónicos são, por várias ordens de grandeza, superiores ao tempo necessário para se atingir o equilíbrio térmico dos diferentes graus de liberdade moleculares. STEPANOV [1] mostrou que a relação verificada entre os espectros de fluorescência e de absorção moleculares, em função da temperatura, só é possível se houver uma equivalência entre a energia vibracional e a energia térmica, isto é, se se atingir uma distribuição de equilíbrio para a energia vibracional (distribuição de Boltzmann) anterior à emissão radiativa. A relação de Stepanov justifica, experimentalmente, a separação entre os graus de liberdade electrónicos e os outros graus de liberdade da molécula, o que é equivalente a considerar-se a espécie electrónica excitada como uma entidade química nova. Casos há em que uma tal aproximação não é válida, mas esta aproximação é adequada para a grande maioria das reacções fotoquímicas.

Um processo fotoquímico pode ser visto esquematicamente através do conjunto de transformações que se iniciam num estado electrónico excitado e terminam em produtos, no estado fundamental. O quadro seguinte mostra que um estado excitado pode regressar ao estado fundamental por processos radiativos ou não-radiativos (a), ou que pode transformar-se



por um processo primário em fotoprodutos excitados (b) que dão intermediários reactivos (c) ou conduzem directamente à formação de produtos estáveis (d). Os intermediários podem ainda converter-se na molécula reagente (e) ou dar produtos estáveis (f). A fotoquímica preocupa-se com todos os processos até à formação de moléculas que se encontrem em equilíbrio térmico com o meio ambiente para todos os graus de liberdade da molécula, incluindo o electrónico. A reactividade fotoquímica pode pois ser entendida, *latus sensus*, como uma reactividade electrónica, vibracional e até mesmo rotacional. Todavia, nas condições experimentais correntes o processo de relaxação vibracional é rápido, comparado com as velocidades das conversões electrónicas e conversões químicas, pelo que só a reactividade “electrónica + energia interna em equilíbrio térmico” constitui o campo de interesse deste trabalho. Acresce ainda o facto de que os processos não-radiativos entre os diferentes estados electrónicos, com excepção do estado fundamental, são conversões muito rápidas, pelo que a maioria das reacções fotoquímicas ocorre a partir do primeiro estado singuleto ou tripleto excitados. Reacções de estados electrónicos superiores a S_1 e T_1 , bem como reacções de estados vibracionais quentes, começam a ser descritas, mas não serão tema deste trabalho.

Convém também explicitar em que sentido entendemos o conceito de reactividade no domínio da fotoquímica. Neste trabalho associamos reactividade ao equilíbrio químico e respectivos parâmetros termodinâmicos e aos parâmetros cinéticos das constantes de velocidade de reacção. Em fotoquímica são

comuns outros parâmetros de reactividade, nomeadamente os rendimentos quânticos. Se bem que de extraordinária importância, tais parâmetros são parâmetros secundários de reactividade, pois são relações entre constantes cinéticas de processos físicos e químicos de estados electrónicos excitados e como tal não serão, em geral, explicitamente considerados.

MODELOS DE REACTIVIDADE

Os modelos teóricos de reactividade fotoquímica podem-se classificar em duas grandes categorias: os modelos electrónicos e os modelos vibrónicos, isto é, electrónico-vibracionais. Os modelos electrónicos separam claramente os processos de natureza fotofísica, processos dinâmicos para os estados electrónicos de uma mesma molécula, dos processos fotoquímicos que envolvem estados electrónicos de moléculas diferentes. Em primeira aproximação a interconversão molecular é interpretada com base nas diferentes propriedades (estrutura) electrónicas dos estados electrónicos moleculares. Nesta classe de modelos encontramos os estudos termodinâmicos de estados excitados, as correlações de estrutura e reactividade, com base nas estruturas de valência ou na distribuição de densidade electrónica ou de outros índices estáticos e, finalmente, os diagramas de correlação de orbitais moleculares e de estados electrónicos.

Nos modelos vibrónicos considera-se a transformação fotoquímica como um processo de alteração de geometria molecular. Uma tal transformação é realizada através do movimento dos núcleos em vibrações (por vezes rotações) ao longo das superfícies de energia potencial dos estados excitados e do estado fundamental (fig. 1). Se a alteração da geometria molecular é pequena, temos um processo fotofísico; se a alteração da geometria é grande trata-se de um processo fotoquímico. Portanto a distinção entre transformações fotofísicas e fotoquímicas é uma distinção quantitativa e não qualitativa. As transformações nucleares que se dão numa mesma curva ou superfície de energia potencial designam-se por transformações adiabáticas enquanto as transformações que envolvem uma mudança de superfície designam-se por processos diabáticos ou não-adiabáticos. Dentro destes modelos encontram-se os diagramas de curvas de energia potencial e as teorias de transições não-radiativas.

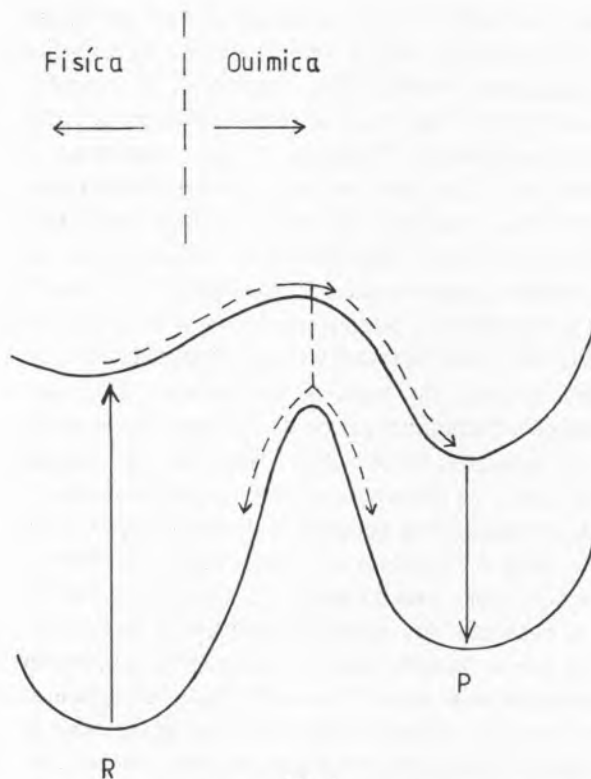
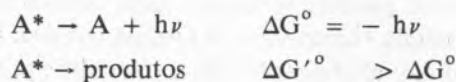


Fig. 1

Curvas de energia potencial em relação com processos fotofísicos e fotoquímicos

2 — PARÂMETROS TERMODINÂMICOS EM FOTOQUÍMICA

A maioria dos processos químicos em estados electrónicos excitados tem de competir com os rápidos processos de desactivação física desses mesmos estados, pondo-se portanto em questão a utilização de conceitos termodinâmicos em fotoquímica. Em princípio, qualquer estado electrónico excitado está sujeito a um processo espontâneo de emissão luminosa,



que corresponde à emissão de energia livre pura e, como tal, termodinamicamente mais espontâneo que qualquer reacção química ou qualquer outro processo de conversão inter-estados. Na realidade a reactividade dos estados excitados está condicionada pelas velocidades das diferentes reacções e a existência de uma termodinâmica de estados electrónicos excitados só é possível para transformações mais rápidas do que os processos de emissão espon-

tânea. Uma reacção onde a reactividade fotoquímica é adequadamente interpretada em termos termodinâmicos, é a transformação de protões em estados excitados que é uma reacção suficientemente rápida para atingir um estado de equilíbrio, antes do processo de desactivação electrónica.

Conceitos termodinâmicos de energia e entropia de activação podem surgir também em cinética química, dentro do formalismo da teoria do estado de transição. Esta teoria assenta na hipótese da existência de um quase-equilíbrio entre o estado de transição e os reagentes, o que implica a existência de complexos activados com um tempo de vida superior ao dos processos de troca de energia entre o meio exterior e os reagentes e entre os graus de liberdade internos dos reagentes. A aplicação destes conceitos à reactividade dos estados excitados tem sido posta em questão [2], pela separação que impõe aos graus de liberdade electrónicos e vibracionais e pela pequena plausibilidade de um quasi-equilíbrio entre reagentes e complexos activados para reacções de baixa energia de activação, como são as reacções fotoquímicas. Todavia, em muitos casos, a relação de Stepanov justifica o uso dos conceitos de funções de partilha para os graus de liberdade nucleares das moléculas [3]. Claro que em processos de conversão inter-estados, onde há uma conversão de energia electrónica em energia vibracional, tais conceitos não são válidos.

TRANSFERÊNCIA DE PROTÕES

Em 1949, Förster [4] mostrou que em alguns compostos orgânicos se estabelecia um equilíbrio de ácido-base nos estados electrónicos excitados, podendo portanto serem definidas constantes de equilíbrio ácido-base para tais estados. Muitas determinações foram realizadas através do estudo da variação de

espectros de fluorescência ou de absorção de tripletos em função do pH. Förster racionalizou estas observações com base num ciclo (fig. 2) que combina dados termodinâmicos e espectroscópicos para a variação de entalpia de protonação no estado fundamental, ΔH_0 , e no estado excitado ΔH_0^* ,

$$\Delta H_0^* - \Delta H_0 = - Nhc (\bar{\nu}_{AH} - \bar{\nu}_A)$$

Considerando que as variações de entropia da reacção de transferência de protões, no estado excitado e no estado fundamental têm igual valor, as variações de entalpia coincidem com as variações de energia livre e, consequentemente,

$$pK^* = pK_0 - \frac{Nhc}{2,3RT} (\bar{\nu}_{AH} - \bar{\nu}_A)$$

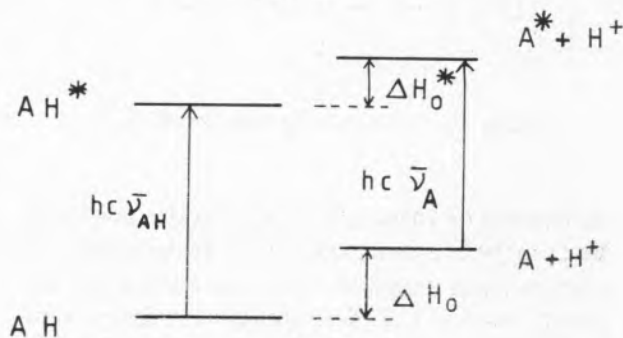


Fig. 2
Ciclo de Förster

A aplicação do ciclo de Förster na determinação da acidez de estados excitados não é isenta de dificuldades [3, 5], mas para um grande número de moléculas os valores calculados estão em bom acordo com os valores obtidos por medidas directas de acidez (Tabela 1).

O ciclo de Förster pode ser alargado ao estudo de complexos, para os equilíbrios metal (M) e ligante excitado (L*) ou M* e L [3]. GRABOWSKI e RUBASZEWSKA [6] propõem mesmo a generalização do

Tabela 1
Valores de pK de estados singuletos S_1 [5]

Molécula	Reacção	Determinação por Fluorescência	Ciclo de Förster
β -naftol	desprotonação	2,8	2,5
2-naftol-6-sulfonato	desprotonação	1,66	1,6
2-naftol-5-sulfonato	desprotonação	0,73	0,53
acridina	protonação	10,3	10,65
acridona	protonação	0,92	2,0

ciclo de Förster de modo a abarcar os processo de transferência de electrões e os ciclos de Michaelis (alterações de pK devidas a reacções redox) para os estados excitados e fundamental (fig. 3).

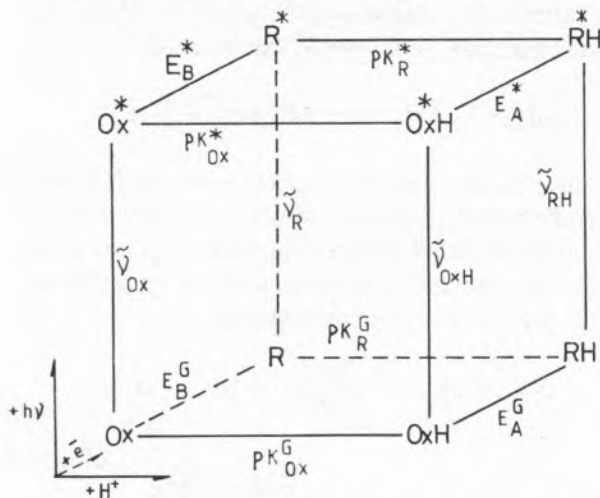


Fig. 3

Ciclo de Förster generalizado (adaptado da ref. 6)

As relações de energia livre introduzidas por Hammett em 1935 foram uma revolução no estudo da química-física orgânica, pois racionalizaram um grande conjunto de determinações cinéticas e de equilíbrios químicos. Também em fotoquímica a equação de Hammett foi aplicada para estudos de acidez de estados excitados

$$\log \frac{K_x}{K_0^*} = \sigma_Q$$

K_x é a constante de dissociação dos derivados meta e para, K_O a constante de dissociação do derivado não-substituído; σ é o coeficiente de Hammett e ρ é uma constante característica da reacção que mede o efeito do substituinte na reacção considerada. Os estudos realizados [5] mostram que os efeitos de substituintes em estados electrónicos excitados podem ser previstos a partir do comportamento do estado fundamental. A aplicação da equação de Hammett às reacções de transferência de prótons revela que a importância relativa do efeito indutivo e de ressonância permanece mais ou menos constante nos diferentes derivados. Todavia, a relação efeito de ressonância *versus* efeito indutivo é maior nos estados excitados do que no estado fundamental, sendo a diferença particularmente notória para os estados singletos S_1 .

TRANFERÊNCIA DE ELECTRÕES

As reacções de transferência de electrões, que são o tipo de reacção mais simples que uma molécula pode sofrer, são muito comuns em moléculas excitadas, porque a excitação electrónica causa uma diminuição da energia de ionização molecular e um aumento da afinidade electrónica, aumentando as propriedades oxidantes e redutoras das moléculas (fig. 4). A supressão da fluorescência de várias mo-

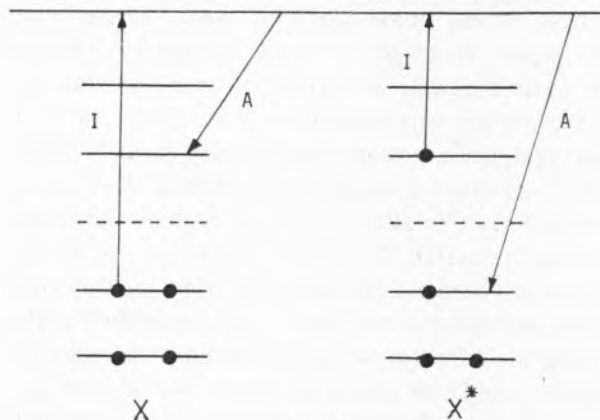
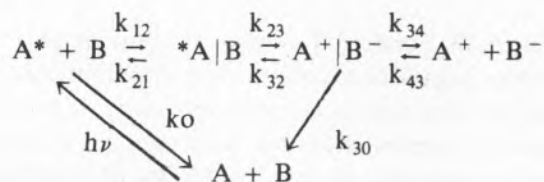


Fig. 4

Energias de ionização, I , e de afinidade electrónica, A , de espécies no estado fundamental e num estado excitado

lúcias aromáticas por aminas [7], envolve a formação de complexos de transferência de electrões, com a subsequente formação de iões, em solventes de elevada polaridade. Os estudos cinéticos destes processos conduziram ao estabelecimento do seguinte mecanismo,



WELLER [7] mostrou que as constantes de supressão correlacionavam-se com a variação de energia livre de Gibbs (fig. 5).

$$\Delta G = I_A - A_B - h\nu c$$

para um processo de transferência de electrões de "camada externa", isto é, uma reacção onde a transferência ou rearranjos de átomos ou grupo de átomos nas camadas de coordenação ou de solvatação ocorre antes e depois do processo de transferên-

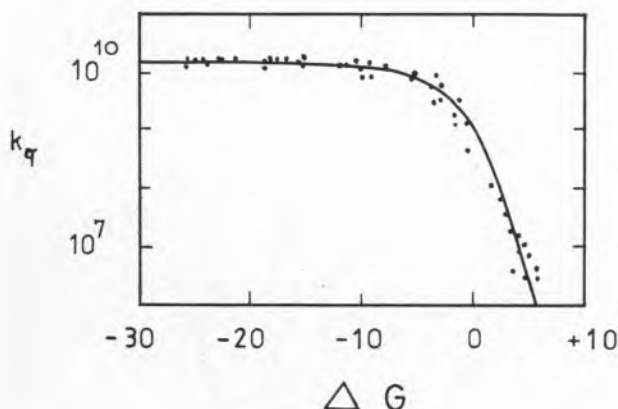


Fig. 5

Correlação entre constantes cinéticas, $k_q/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, de supressão de fluorescência de compostos aromáticos por aminas e energias livres, $\Delta G/\text{kcal mol}^{-1}$, para as correspondentes reacções de transferência de electrões (adaptado da ref. 7)

cia de electrões, mas não durante este. Nestas condições as velocidades dos processos de transferência de electrões, dentro de uma teoria do estado de transição, são proporcionais à energia livre de activação, ΔG^\ddagger , necessária para reorganizar os complexos de solvatação

$$k_{23} = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

onde χ é um factor de probabilidade para a transferência de electrões no complexo activado e que está relacionado com a adiabaticidade das reacções. Weller consegue justificar a correlação da fig. 5, se a energia livre de activação for uma função monótona de ΔG

$$\Delta G^\ddagger = \sqrt{\frac{\Delta G^2}{4} + \Delta G^\ddagger(0)^2} + \frac{\Delta G}{2}$$

Podem-se estudar os efeitos dos parâmetros termodinâmicos nas velocidades de reacção em termos de curvas de energia potencial ao longo de uma coordenada de reacção que inclui as coordenadas de translação, rotação e vibração para as orientações das moléculas dos ligantes ou do solvente nos reagentes e nos produtos. As curvas de energia potencial para os reagentes e produtos são consideradas osciladores harmónicos e podem assumir várias posições relativas, consoante as orientações de polarização e as alterações dos ângulos e comprimentos de ligação entre os reagentes e produtos. Para uma reacção de troca de electrões entre moléculas idênticas no estado fundamental, $\Delta G = 0$, a energia de

activação da reacção $\Delta G^\ddagger(0)$ depende do deslocamento (R) das curvas de energia potencial. Este deslocamento é maior para os ligantes de baixas velocidades de troca, como a água, e menor para os de alta velocidade de troca, como, por exemplo, a piridina. Em reacções de $\Delta G \neq 0$, as curvas podem assumir o comportamento indicado em I (fig. 6, A*/B e A⁺/B⁻) onde a uma maior exotermicidade de reacção corresponde uma diminuição da energia de activação — efeito químico normal. Já para baixos deslocamentos e baixos valores de ΔG , a energia de activação aumenta com o aumento da exotermicidade de reacção — efeito químico inverso (I-d). Para a situação indicada em c as constantes de reacção têm uma energia de activação nula e são, pois, controladas por difusão.

Dentro deste modelo proposto por MARCUS [8], esperar-se-ia que as constantes cinéticas para um processo de transferência de electrões (fig. 6) aumentassem com um decréscimo de ΔG e depois de atingir o valor máximo da difusão sofressem um decréscimo, de acordo com a variação de ΔG^\ddagger com ΔG ,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(0) \left(1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G^\ddagger(0)}\right)^2.$$

A discrepância entre as observações de Weller e a teoria de Marcus poderia ser explicada pela intervenção de estados electrónicos excitados dos iões radicais, mas tais estados só surgem para $-\Delta G \geq 25$ kcal/mole, e a discrepância é observada para valores inferiores ($-\Delta G$) nas moléculas estudadas. Na região do efeito químico inverso, a menor espessura da barreira permite um processo de efeito túnel que aumenta as velocidades de reacção, mas também este último efeito não é suficiente para anular o efeito químico inverso. A fórmula empírica de ΔG^\ddagger proposta por Weller parece implicar um acréscimo progressivo do deslocamento R das curvas de energia potencial com o aumento da exotermicidade da reacção, o que aliás é compreensível, dado que um aumento do conteúdo de energia das moléculas pode provocar maiores alterações estruturais, e esse efeito, associado à existência de estados electrónicos excitados para os radicais, poderá explicar o desacordo entre o modelo de Marcus e as observações experimentais. Com efeito, KOEPL e KRESGE [9] propõem a existência de uma variação de R com ΔG ,

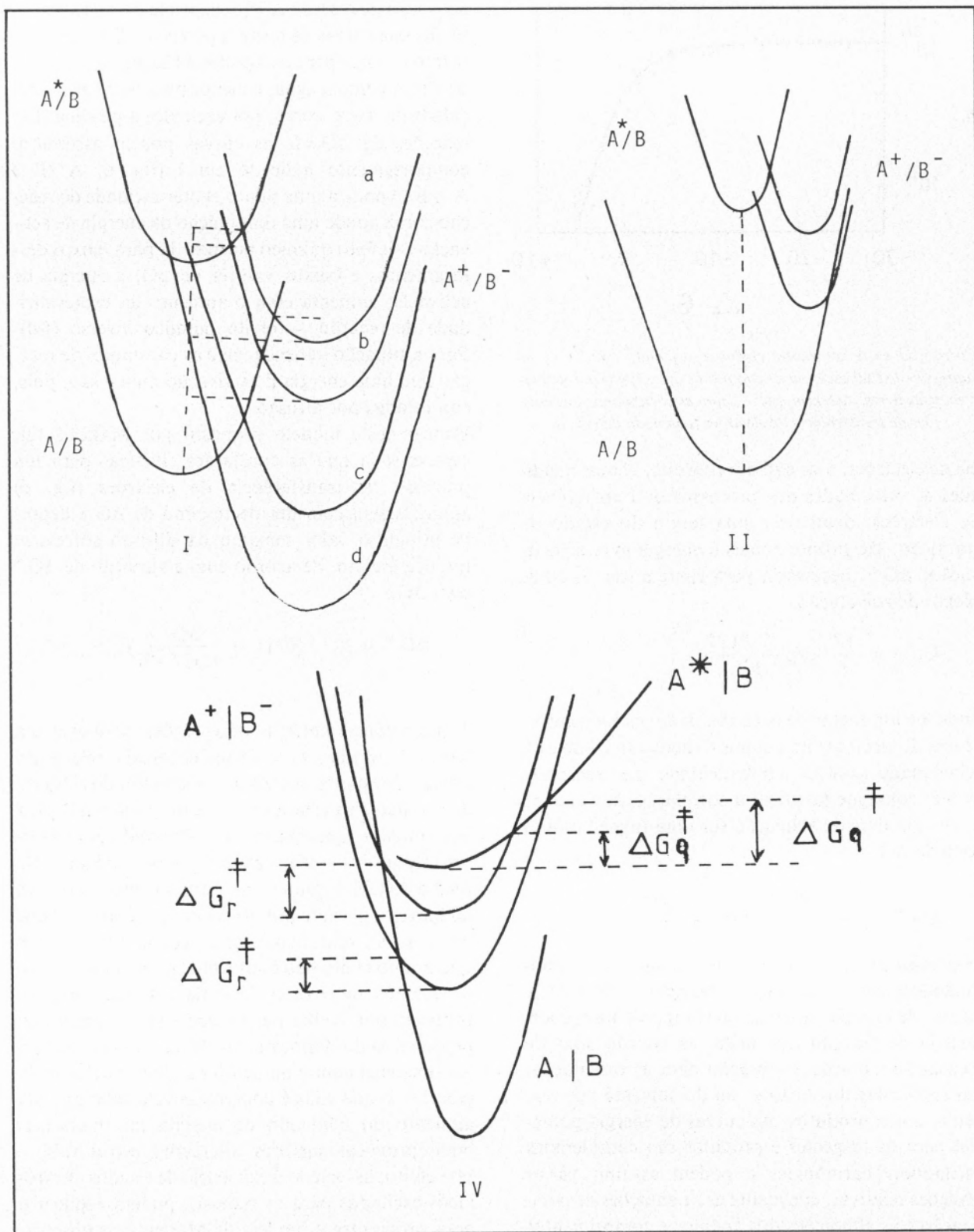


Fig. 6
 Variação das energias livres de actuação para uma reacção de transferência de electrões ΔG_r^\ddagger e de supressão luminosa ΔG_q^\ddagger , com a exothermicidade da reacção

$$R = R_0 + a (\Delta G)^2,$$

para reacções de transferência de átomos de hidrogénio.

Uma possível aplicação das reacções fotoquímicas de transferência de electrões é a conversão e armazenamento da luz em energia química. Uma tal conversão de energia exige um rápido processo de transferência de electrões (supressão rápida) mas, pelo contrário, o armazenamento de energia eléctrica, exige que o processo inverso de recombinação dos iões seja bastante lento. Por sua vez um elevado rendimento de conversão de energia exige que o processo de supressão seja pouco exotérmico. Como a energia livre de excitação luminosa ΔG_e^0 é soma das energias livre de "quenching" ΔG_q^0 e da recombinação de iões, ΔG_r^0 ,

$$\Delta G_e^0 = \Delta G_q^0 + \Delta G_r^0$$

uma diminuição de ΔG_q^0 leva a um aumento de ΔG_r^0 , para a mesma excitação luminosa. O processo global pode ser estudado considerando as curvas de energia potencial para o estado excitado, o estado de transferência de electrões e o estado fundamental [10] (fig. 6). Quatro situações podem surgir:

- I — A supressão e a recombinação de iões seguem o processo químico normal.
- II — A supressão segue o efeito normal e a recombinação dos iões segue o efeito inverso.
- III — A supressão segue o efeito inverso e a reacção de recombinação dos iões segue o efeito normal.
- IV — A supressão e o processo de recombinação dos iões seguem o efeito inverso.

Tabela 2
Efeito da diminuição de $-\Delta G_q$ no quenching e na recombinação de iões

Classe	k_q	k_r
I	(-)	(+)
II	(-)	(-)
III	(+)	(+)
IV	(+)	(-)

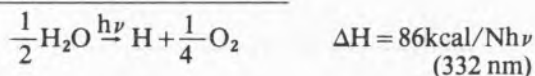
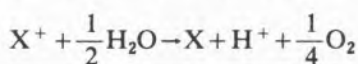
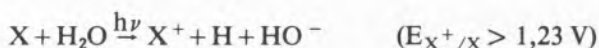
A Tabela 2 resume o efeito da variação da exotermicidade das reacções de supressão nas constantes cinéticas do processo de supressão e da recombinação dos iões.

Uma eficiente conversão de energia luminosa em energia eléctrica exige uma alta energia para os estados dos iões A^+/B^- , logo um $-\Delta G_q$ baixo. Esta situação é fornecida por complexos da classe IV e da classe II, pois uma baixa constante de supressão pode ser compensada por um aumento de concentração dos supressores. Para se atingir a região do efeito inverso exigida pela classe IV e II, tanto o dador como o aceitador devem ter elevadas velocidades de troca de electrões e a variação de energia para a recombinação dos iões deve ser muito negativa. A maioria das reacções estudadas experimentalmente, até ao presente, caem na classe I, mas este tipo de considerações [10] deve levar a uma maior procura das reacções de transferência de electrões onde se observa o efeito químico inverso. Um exemplo de um sistema de classe II parece ser $Ru L_3^+ - Co (L(H_2O)_2)^{2+}$, tendo como ligante a bispiridina.

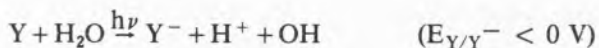
Os parâmetros termodinâmicos são também bastante importantes na análise dos balanços energéticos da conversão de energia solar em energia química. Uma das reacções mais estudadas é a da decomposição fotoquímica da água porque:

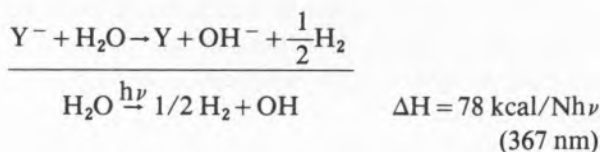
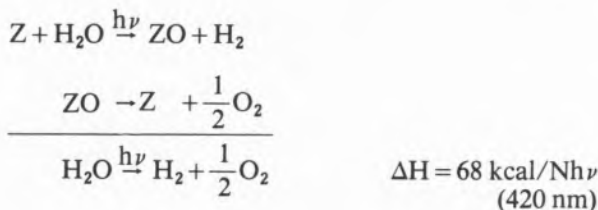
- a) é suficientemente endotérmica para poder armazenar uma quantidade de energia apreciável;
- b) pode conduzir à formação de produtos estáveis e facilmente transportáveis como H_2 e O_2 ;
- c) a reconversão dos produtos no reagente inicial é um processo simples e bastante energético.

Todavia, a água não absorve directamente a luz solar e daí a necessidade de um catalizador fotoquímico para a reacção. BALZANI *et al.* [11] consideram vários ciclos termodinâmicos para esta catálise cujos limiares de energia correspondem à variação de entalpia da reacção

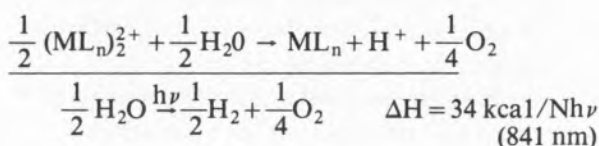
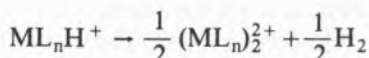
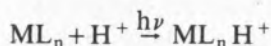


C_1



C₂C₃

Como o espectro solar à superfície terrestre só se estende praticamente até aos 300 nm só o ciclo 3 poderia ser utilizado e com um baixo rendimento de absorção do espectro solar ($\approx 4\%$). BALZANI e colaboradores [11] consideram que, pelo menos teoricamente, complexos de hidretos podem conduzir a ciclos de melhor aproveitamento ($\sim 40\%$) da luz solar, porque utilizam dois fotões para dissociar uma molécula de água (fig. 7),



Estudos desta natureza levaram a um grande interesse fotoquímico pelos complexos de metais de transição, como campo bastante promissor para a

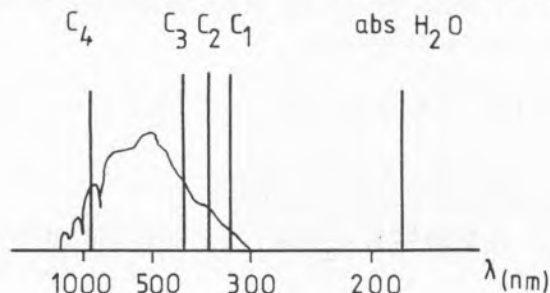


Fig. 7

Espectro solar à superfície da terra e energias de ciclos termodinâmicos para a dissociação da água

descoberta de catalizadores que possibilitem o aproveitamento da energia luminosa, através da dissociação da água.

3 — PARÂMETROS ELECTRÓNICOS DE REACTIVIDADE

ÍNDICES ESTÁTICOS

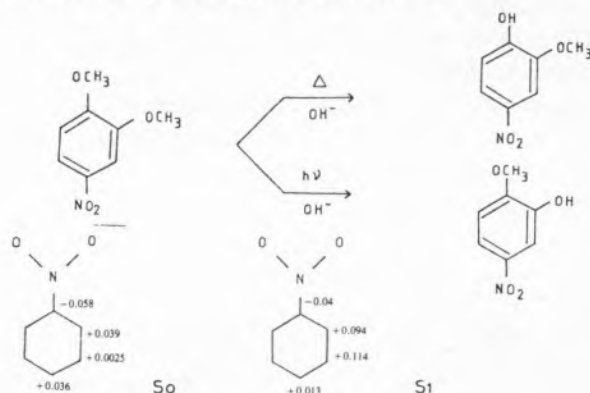
A aplicação de conceitos termodinâmicos à interpretação da reactividade fotoquímica se bem que, de grande importância, tem todavia as suas limitações e não nos habilita com uma visão da correlação entre estrutura e reactividade. O advento da fotoquímica pouco deve aos químicos teóricos, mas presentemente tornam-se necessários modelos teóricos que permitam estabelecer ligações entre estrutura molecular e reactividade química. A não ser assim, ficaremos limitados ao estudo dos mecanismos de reacções esperando que, o acaso e a intuição química, permitam descobrir novas reacções e novos efeitos de reactividade.

O estudo da estrutura molecular foi inicialmente feito por processos fundamentalmente químicos. Só com a descoberta do electrão como constituinte fundamental da matéria, surgiram as primeiras teorias electrónicas da ligação química e as primeiras tentativas teóricas de correlação entre estruturas e reactividade, devidas a Lewis em 1916. Surgiram depois conceitos teóricos importantes como o de ressonância, ordem de ligação, valência livre, etc., que levaram ao estabelecimento de um conjunto de índices associados à estrutura electrónica das moléculas [12]. Estes índices quando associados ao estado inicial das moléculas designam-se por índices estáticos, mas quando relacionados com os estados de transição para uma reacção química, designam-se por índices dinâmicos. Para algumas moléculas como, por exemplo, para hidrocarbonetos conjugados verificam-se até correlações entre os índices estáticos e os dinâmicos.

Em 1955 HAMMOND [13] apresentou um postulado para a correlação entre as estruturas de espécies moleculares ao longo de um caminho de reacção: "se dois estados como, por exemplo, um estado de transição e um intermediário instável, ocorrerem consecutivamente numa reacção e tiverem quase a mesma energia, então a sua interconversão envolverá somente uma pequena reorganização estrutural". Daqui decorre que a estrutura, composição

química e propriedades químicas de complexos activados no estado de transição são semelhantes à dos intermediários de idêntica energia e a ele adjacentes ao longo do caminho de reacção. Os índices estáticos são assim fundamentalmente válidos quando as barreiras de potencial das reacções químicas são pequenas e, como consequência, o estado de transição está muito próximo do estado fundamental. Como a maioria das reacções fotoquímicas são reacções de baixa energia de activação, para poderem competir com os rápidos processos de desactivação electrónica dos estados excitados, pode antever-se uma certa utilidade deste tipo de índices no estabelecimento de correlações entre reactividade fotoquímica e estrutura. Temos de reconhecer, todavia, que a aplicação dos índices estáticos em fotoquímica não conheceu o sucesso da sua aplicação às reacções orgânicas do estado fundamental, e a sua utilização está em grande parte ultrapassada por modelos mais aperfeiçoados, excepto na explicação pontual de uma ou outra reacção.

tadores de electrões, como o grupo NO_2 , são orientadores *orto* e *para* nas reacções térmicas de substituição nucleofílica, mas transformam-se em orientadores *meta* para os estados excitados



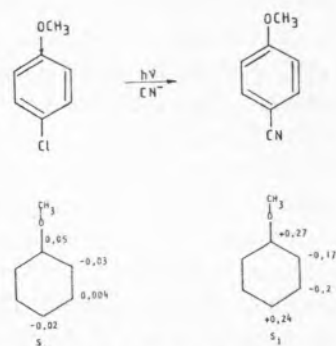
Já grupos fortemente repulsores de electrões, como o grupo metoxi, são orientadores *para* (e *orto*) nas reacções de fotossustituição nucleofílica. Tais reacções parecem ocorrer em estados $^1(\pi, \pi^*)$ e

Tabela 3
Ordens de ligação e valências livres no Butadieno [14]

Estado	Ordens de ligação			Valências livres			
	1-2	2-3	3-4	1	2	3	4
1.º Excitado	1,447	1,721	1,447	1,285	0,564	0,564	1,285
Fundamental	1,894	1,447	1,894	0,838	0,391	0,391	0,838

Historicamente, o uso de índices estáticos em fotoquímica surge com PULLMAN e DAUDEL em 1946 [14] que calcularam as ordens de ligação e de valência livre do butadieno (ver Tabela 3). No estado fundamental as ligações 1-2 e 3-4 apresentavam as ordens de ligação mais elevadas, enquanto no estado excitado era a ligação 2-3 a de maior ordem de ligação, enquanto as ligações 1-2 e 3-4 enfraqueciam. Por sua vez os índices de valência livre nas posições 1 e 4 tornavam-se muito elevados. Prevvia-se pois que o butadieno electronicamente excitado se pudesse transformar em ciclobuteno o que veio a ser comprovado experimentalmente, quase vinte anos depois, por SRINIVASAN [15].

A interpretação das reacções de fotossustituição em compostos aromáticos é um problema complexo onde se têm procurado utilizar conceitos de distribuição de densidade electrónica na racionalização das observações experimentais. Substituintes atrac-



$^3(\pi, \pi^*)$ e cálculos de densidade electrónica, por exemplo no nitrobenzeno, revelam uma maior carga positiva nas posições *orto* e *para* no estado fundamental e na posição *meta* no estado excitado [16]. CORNELISSE [17] num artigo de revisão sobre a fotossustituição em compostos aromáticos mostra que, qualitativamente, as reacções de fotossustituição são racionalizadas em termos de distribuição

de densidades de carga. Correlações quantitativas são observadas nalguns casos de reacções em estados singletos e mesmo em tripletos, mas a distribuição de carga não é o único factor que determina a orientação da fotossustituição. O mesmo é válido para as energias de localização que são um tipo de índice dinâmico.

A correlação entre a acidez dos estados excitados e a estrutura molecular tem sido também objecto de vários estudos teóricos [5]. Como a Tabela 4 mostra, em geral, a acidez dos estados T_1 é próxima da

Tabela 4
Acidez de Estados Excitados [5]

Molécula	pK (S_0)	pK (S_1)	pK (T_1)
β -naftol	9,5	2,8	8,1
ácido α -naftoico	3,7	7,7	3,8
ácido β -naftoico	4,2	6,6	4,0
β -naftilamina	4,1	-2	3,3
acridina	5,5	10,6	5,6
quinolina	5,1	10,0	6,0
ácido 1-antróico	3,7	6,9	5,6
ácido 2-antróico	4,2	6,6	6,0

do estado fundamental, mas a dos estados S_1 é bastante diferente; nalguns casos são mais ácidos, noutros mais básicos.

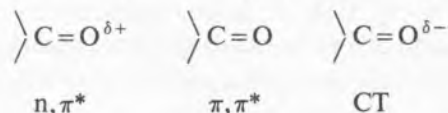
Dentre os vários estudos feitos destacamos o trabalho da escola de DAUDEL [18] que procura determinar as variações de energia entre os estados fundamental e excitado na forma básica e na forma ácida, através da variação do integral de Coulomb. As conclusões obtidas são as seguintes:

- moléculas com substituintes dadores de electrões tornam-se mais dadoras e por conseguinte mais ácidas no estado S_1 (ex. β -naftol);
- moléculas com substituintes aceitadores de electrões tornam-se mais aceitadoras e portanto mais básicas no estado S_1 (ex. ácido naftoico);
- moléculas com heteroátomos aceitadores de electrões tornam-se mais aceitadoras no estado S_1 e consequentemente mais básicas (ex. acridina).

As conclusões referentes ao estado S_1 são independentes do método teórico utilizado, como sejam o método das densidades de carga ou das orbitais localizadas. Já no referente aos tripletos T_1 , as interpretações qualitativas dependem do método escolhido. DAUDEL e colaboradores [18] mostram que, para os casos de moléculas com substituintes

dadores em posição β , aceitadores em α e β e com α -heteroátomos aceitadores, as variações de pK_T são muito mais fracas que as de S_1 e, portanto, os pK dos tripletos estão muito mais próximos do pK do estado fundamental. Já para α -substituintes dadores de electrões e de β -heteroátomos aceitadores o pK_T deve estar mais afastado do do estado fundamental e mais próximo do pK_{S_1} . Todavia só os ácidos antróicos parecem seguir esta última previsão.

O maior sucesso das correlações entre distribuição electrónica e reactividade está, talvez, na racionalização das fotoabstracções de átomos de hidrogénio por aldeídos, cetonas e quinonas [19]. As reacções de abstracção dos átomos requerem um centro electrofílico que existe nos estados electrónicos excitados n, π^* de moléculas com o grupo carbonilo



Daí que a reactividade dos estados excitados n, π^* seja superior à dos estados π, π^* e esta superior ainda à dos estados de transferência de carga. E, de facto, a reactividade das cetonas excitadas está de acordo com a natureza electrónica do seu tripleto T_1 , conseguindo-se até explicar efeitos de solvente na fotorredução de cetonas, por inversão da natureza dos estados electrónicos. Assim a *p*-aminobenzofenona sofre fotorredução em ciclohexano, onde o estado excitado de menor energia é de natureza $^3(n, \pi^*)$, mas não reage em isopropanol onde o estado de transferência de carga é o estado excitado de mais baixa energia.

ESTRUTURA DE VALÊNCIA

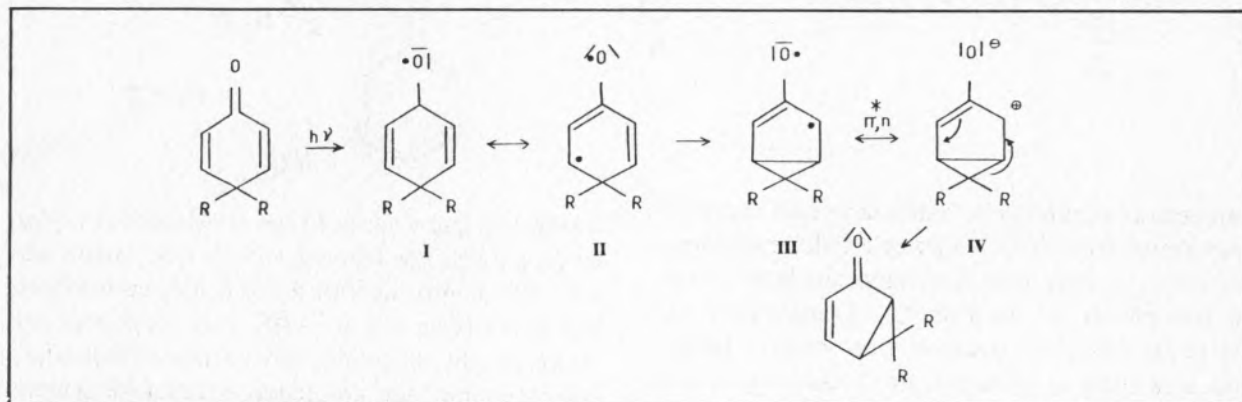
A aplicação das estruturas de valência à interpretação qualitativa de reacções de moléculas no estado fundamental tem um vasto campo de aplicabilidade. O mesmo sucede em fotoquímica, onde muitas reacções podem ser racionalizadas em termos estruturais [20]. Dado que a distribuição de densidade electrónica nos estados tripletos corresponde a estruturas onde os electrões desemparelhados estão bem correlacionados, isto é, tendem a evitar-se, enquanto nos singletos se tendem a associar [21], as estruturas de tripletos são do tipo birradical, e as de singletos excitados do tipo iónico (ião-dipolar ou zwitterion).



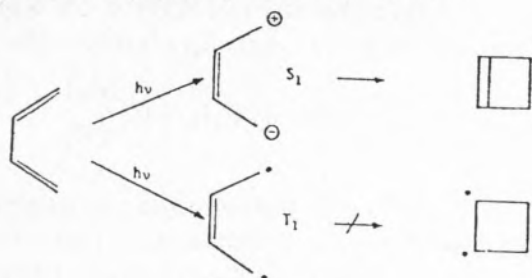
Dentro deste formalismo é possível racionalizar certas observações experimentais tal como a de que

Já as cicloadições bimoleculares são permitidas com estados tripleto e mais favorecidos nestes, devido ao seu maior tempo de vida.

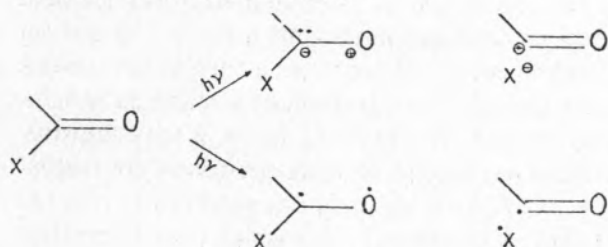
ZIMMERMAN [22] procura correlacionar as funções de onda electrónicas dos reagentes e produtos considerando que as transformações moleculares seguem caminhos onde a redistribuição de electrões é um processo contínuo. Por exemplo, a ciclização das 2,5-ciclohexadienonas nos estados excitados n, π^* é racionalizada através de uma série de etapas



as reacções concertadas de ciclização, em hidrocarbonetos conjugados, só devem ocorrer no estado S_1 , porque é o que permite a sobreposição simultânea de orbitais requerida para a formação contínua de ligações químicas. A ciclização no estado T_1 formaria os produtos de ciclização num estado tripleto de elevada energia e portanto não ocorre.

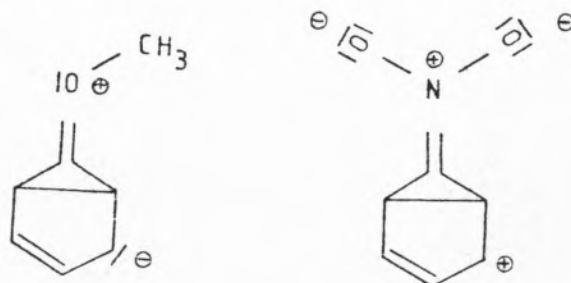


Também os processos de quebra de ligações em estados n, π^* são racionalizados do mesmo modo pois, enquanto os tripleto dão origem a radicais, os singletos dão origem a iões,

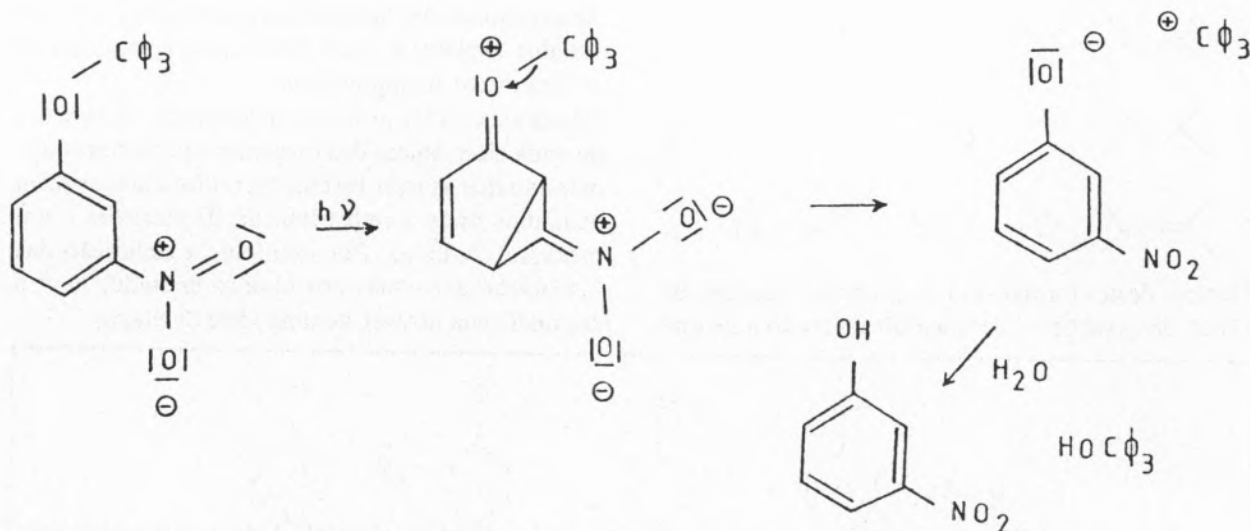


Neste trabalho Zimmerman distingue claramente entre as estruturas de ressonância que contribuem para o mesmo estado electrónico (I e II) das estruturas que correspondem a diferentes estados electrónicos (III e IV). De facto, a passagem de III a IV é uma transição electrónica que corresponde à transição de um electrão π^* para uma orbital n do oxigénio.

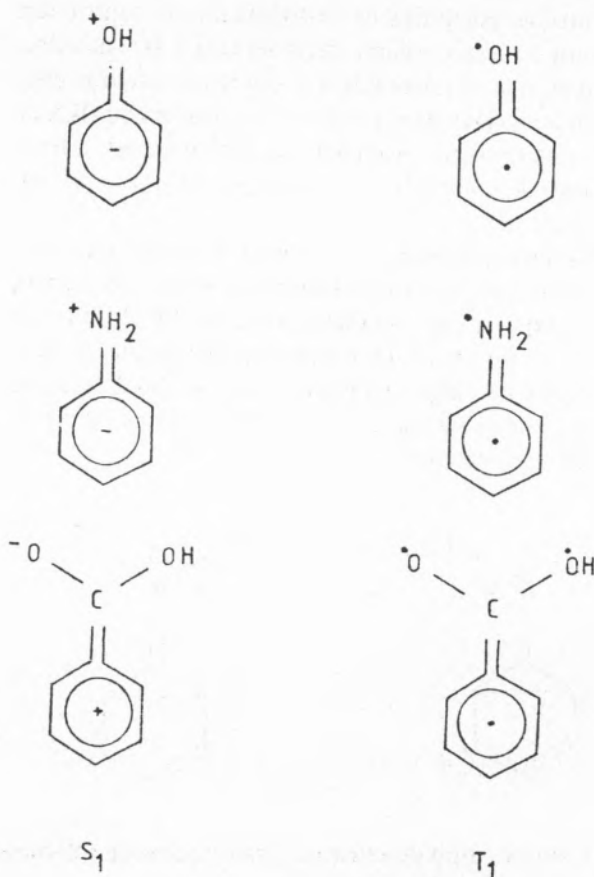
Para os estados π, π^* as orbitais envolvidas na transição podem ocupar as mesmas regiões do espaço, pelo que a sua visualização é mais difícil do que a dos estados n, π^* . Os estudos das densidades de electrões e de carga auxiliam todavia a visualização de tais estruturas para substituintes dadores ou repulsores de electrões,



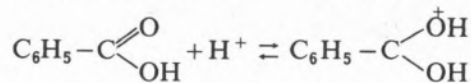
Com este tipo de estruturas as reacções de solvolise são visualizadas como se segue,



Também as estruturas de valência podem racionalizar alguns aspectos de acidez de estados excitados, em termos de uma apreciável importância do efeito de ressonância de substituintes. Comparando os derivados fenólicos, amínicos e carboxílicos podemos apresentar as estruturas dos estados excitados S_1 e T_1 como se indica



Verifica-se que a variação das constantes de acidez de S_0 para S_1 nos fenóis e aminas é da ordem dos $10^6 - 10^7$, muito superior à dos ácidos carboxílicos que é da ordem dos $10^2 - 10^3$. Este facto pode ser racionalizado em termos das estruturas indicadas, pois enquanto que nos fenóis e aminas é sempre possível escrever uma estrutura de ressonância onde a carga se encontra no local da desprotonação (ou protonação), para os ácidos carboxílicos esta carga localiza-se no grupo $C=O$. Daí que o efeito na acidez do grupo OH seja indirecto e por isso muito menor. Todavia a basicidade do grupo carbonilo deve variar consideravelmente com a excitação electrónica e de facto WELLER [23] mostrou que o pK varia por um factor de 7 entre S_0 e S_1 na reacção



Já a acidez dos estados tripleto varia muito menos em relação à do estado fundamental, porque a sua distribuição electrónica não localiza qualquer carga no local da protonação ou desprotonação.

ORBITAIS DE FRONTEIRA

O estudo teórico da stereoquímica orgânica deve uma contribuição importante a FUKUI [24] que em 1952 começou a desenvolver a "teoria das orbitais de fronteira". As transformações químicas de natureza térmica ou luminosa levam a uma transformação das funções de onda electrónica dos reagentes nas funções de onda dos produtos e, segundo Fukui, a contribuição energética mais importante

para esta transformação resulta da interacção entre as orbitais moleculares ocupadas de maior energia, HO (highest occupied), e as orbitais desocupadas de menor energia, LU (lowest unoccupied) segundo o caminho que conduza à maior sobreposição destas orbitais. Para o caso de estados electrónicos excitados dos reagentes a interacção deve conduzir à máxima sobreposição da orbital simplesmente ocupada, SO (singly occupied), com as orbitais HO e/ou LU. A interacção das orbitais referidas corresponde a uma transferência de carga inter e/ou intramolecular entre regiões dadoras e aceitadoras de electrões nas moléculas, com quebra e formação de ligações químicas. De facto são as orbitais HO que têm a menor energia de ionização e as orbitais LU que podem receber electrões com o acréscimo mínimo de energia total da molécula. São ainda estas orbitais que interaccionam mais fortemente numa sobreposição positiva, pois ficam energeticamente mais próximas para certas deformações moleculares que, ao elevarem a energia das orbitais HO, dimi-

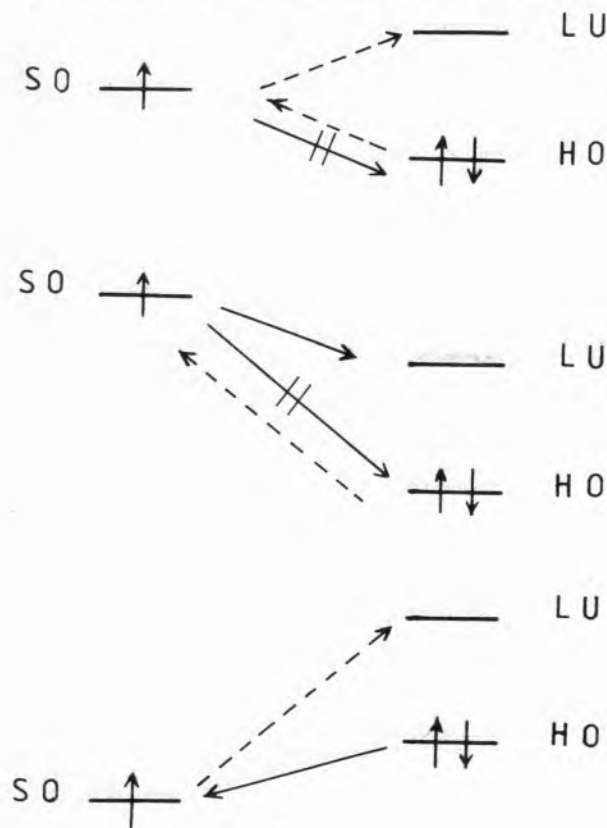


Fig. 8

Interacções das orbitais de fronteira: — proibida pelo princípio de exclusão de Pauli; --- proibida por factores energéticos; — permitida

nuem a energia das orbitais LU, em relação ao nível energético de não-ligação. Implícito neste modelo está o princípio de que a maioria das reacções químicas escolhem o caminho de menor energia de activação.

A fig. 8 mostra as interacções de carga entre uma orbital SO e orbitais HO ou LU. O sentido do fluxo de carga depende em grande medida da diferença de energia entre as orbitais moleculares [25].

A fig. 9 mostra algumas reacções fotoquímicas que são racionalizadas em termos de uma interacção de orbitais de fronteira SO e LU, como a ciclização do norbornadieno e a dimerização de olefinas.

A diferente reactividade de alguns estados S_1 e T_1 pode ser interpretada em termos de interacções de orbitais SO e LU, atendendo a que num estado de tripleto a interacção entre as orbitais deve conduzir a estruturas com dois electrões desemparelhados que não estejam conjugados através da nova ligação formada. A fig. 9 mostra as reacções dos estados excitados do 1,3-pentadieno, apresentando um caso onde é significativa a diferença entre as duas possibilidades de reacção.

O método das orbitais de fronteira não invoca quaisquer elementos de simetria que se conservem durante o decurso da reacção e poderia ter, por isso, uma aplicabilidade maior que as regras de Woodward-Hoffmann que a seguir se apresentam. Todavia o método das orbitais de fronteira exige o conhecimento da forma das orbitais. Em casos simples, esta forma pode ser determinada por simples considerações de simetria, mas em geral terá de ser feita por computação e, muitas vezes, a forma das orbitais depende do método de cálculo. Em geral as previsões dos dois métodos coincidem, mas nalguns casos há desacordo. No caso de moléculas com heteroátomos o método de Fukui conduz, muitas vezes, a previsões em desacordo com as observações experimentais.

CONSERVAÇÃO DA SIMETRIA DAS ORBITAIS MOLECULARES

Em 1965 Woodward e Hoffmann [26] trouxeram uma verdadeira revolução nos conceitos de reactividade química ao mostrarem que, através do princípio de conservação de elementos de simetria das orbitais moleculares, durante uma transformação química, é possível saber se uma reacção ocorrerá no estado fundamental ou num estado electrónico excitado e

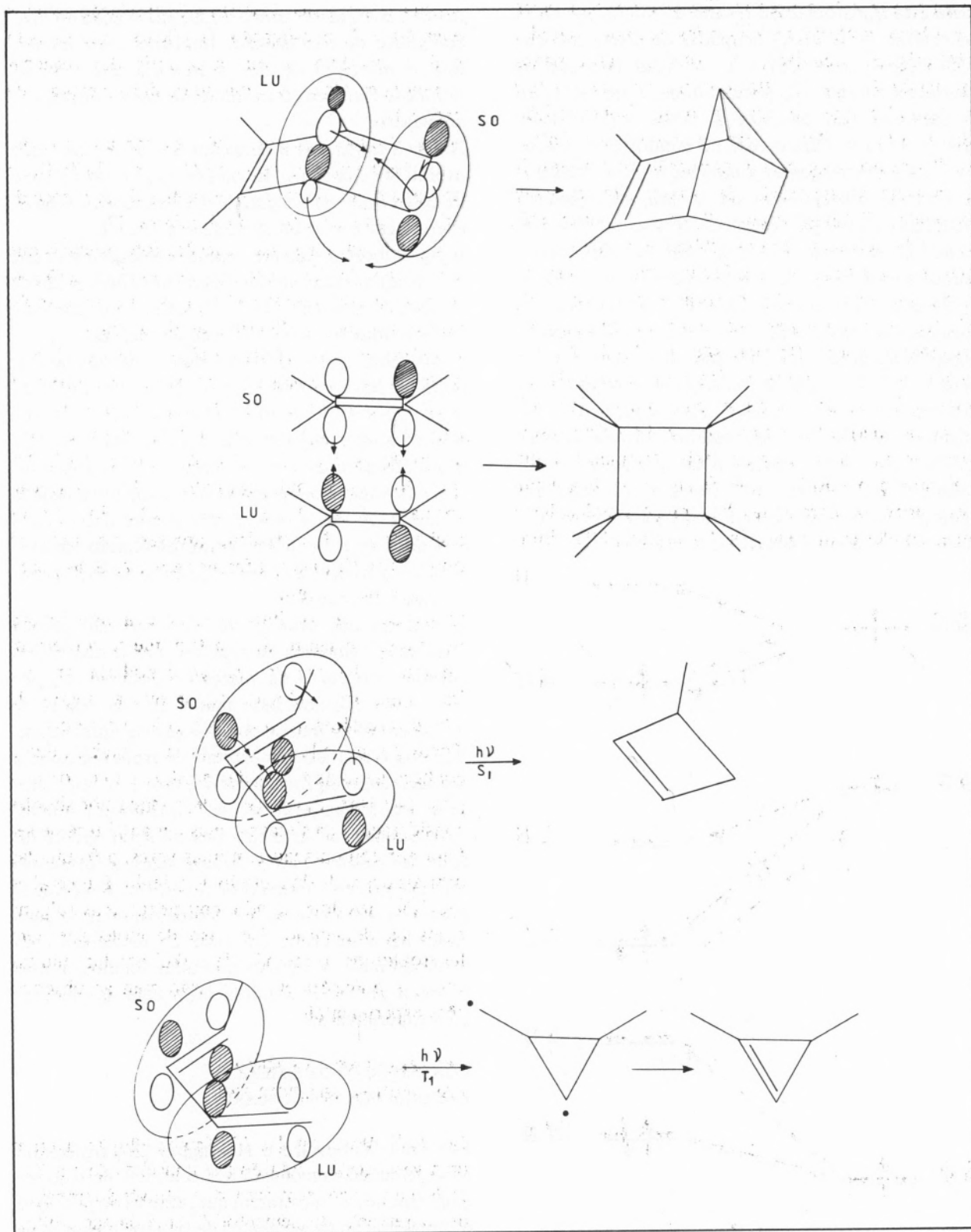


Fig. 9

Interação de orbitais de fronteira na a) ciclização do norbornadieno; b) na dimerização de olefinas e c) e d) na ciclização dos estados singlete e tripleto do pentadieno-1,3

qual a sua estereoquímica. A reacção primeiramente considerada por Woodward e Hoffmann foi o mecanismo concertado para as reacções electrocíclicas. Escolhe-se um elemento de simetria que se conserva durante a reacção e que passa através das ligações formadas e/ou quebradas e estabelece-se a simetria das orbitais moleculares dos reagentes e produtos, em relação a tais elementos de simetria. Para a ciclização do butadieno dois elementos de simetria são considerados, consoante a ciclização se opera numa conrotação (C_2 , eixo de simetria) ou numa disrotação (P, plano de simetria). As simetrias e correlações entre as diferentes orbitais representam-se na fig. 10. Uma reacção é permitida se as orbitais moleculares ocupadas nos reagentes correlacionarem com as orbitais ocupadas nos produtos. Caso alguma das orbitais ocupadas dos reagentes vá correlacionar com alguma orbital vazia dos produtos, a reacção é proibida. Assim, o processo disrotatório do estado excitado do butadieno é uma reac-

ção permitida, enquanto o processo conrotatório é proibido. Para as reacções térmicas sucede o inverso.

LONGUET-HIGGINS e ABRAHAMSON [27] aplicaram este princípio da conservação de simetria das orbitais moleculares ao estabelecimento de diagramas de correlação de configurações electrónicas e de estados electrónicos. Uma vez construído o diagrama de correlação de orbitais moleculares é simples a construção de um diagrama de correlação para as diferentes configurações e estados electrónicos. A fig. 11 mostra-nos esse diagrama para o estado fundamental e primeiro estado excitado do processo de ciclização do butadieno. No disrotação o estado fundamental do butadieno correlaciona com um estado excitado dos produtos e por isso a reacção é proibida. Já o primeiro estado excitado correlaciona com o primeiro estado excitado do ciclobuteno e a reacção é permitida. Conclusões opostas tiram-se para a conrotação.

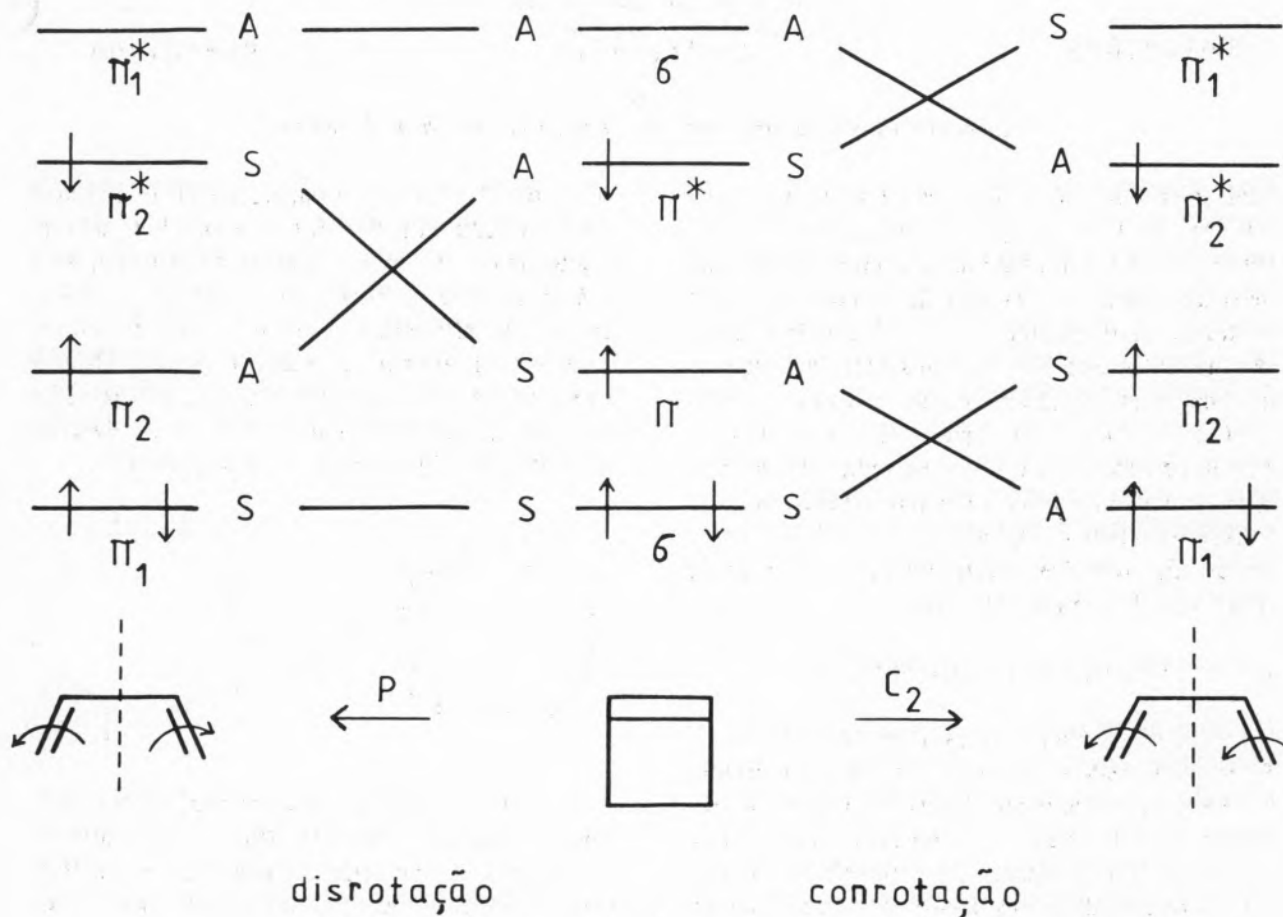


Fig. 10

Diagrama de correlação de orbitais segundo o princípio da conservação de simetria das orbitais moleculares

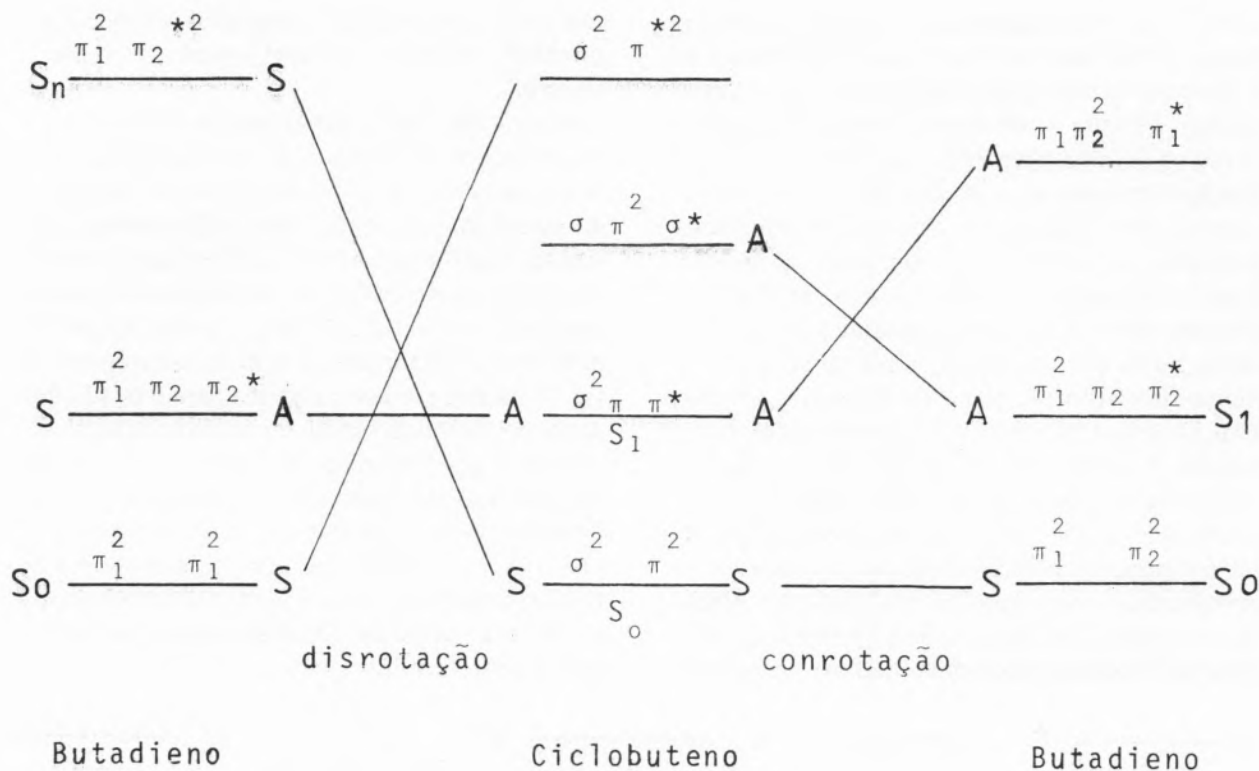


Fig. 11

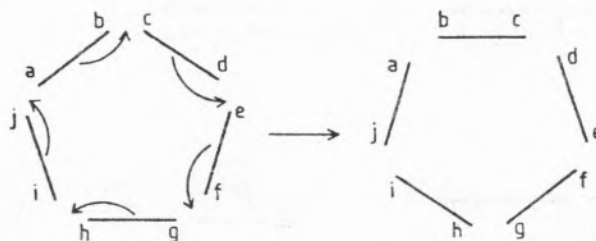
Diagrama de correlação de estados segundo o princípio da conservação de simetria

Com diagramas deste tipo foi estudada a estereoquímica de diversos tipos de reacções térmicas e fotoquímicas e, para algumas reacções, foram estabelecidas regras de selecção de reactividade. Não obstante, os diagramas de Woodward-Hoffmann são difíceis de estabelecer na ausência de elementos de simetria da reacção e, nalguns casos as suas conclusões são incorrectas. Estas relações de simetria podem considerar-se o limite de aplicação do conceito de índices estáticos em reactividade química e proporcionam o ingrediente necessário para o estudo das reacções fotoquímicas em termos de superfícies de energia potencial.

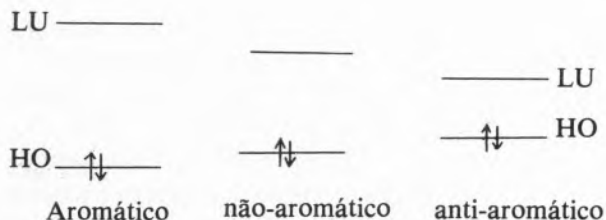
AROMATICIDADE E ANTI-AROMATICIDADE

Há cerca de 40 anos o mecanismo das reacções de Diels-Alder estava longe de ser bem conhecido, havendo nomeadamente discussão acerca da formação de um estado de transição cíclico numa reacção de um-só-passo, ou a formação de birradicais ou de iões-dipolares (zwitterion) através de um estado de transição linear. EVANS [28] discutiu a estabilidade relativa dos possíveis estados de tran-

sição, tendo em conta o papel desempenhado pela deslocalização dos electrões π e concluiu ser um estado cíclico aromático, análogo ao benzeno, mais estável do que o estado de transição do hexatrieno, não aromático. Estes princípios foram recentemente retomados e desenvolvidos por DEWAR e DOUGHERTY [30] para reacções pericíclicas, reacções que correspondem a uma troca de ligações entre átomos adjacentes, à volta de um anel



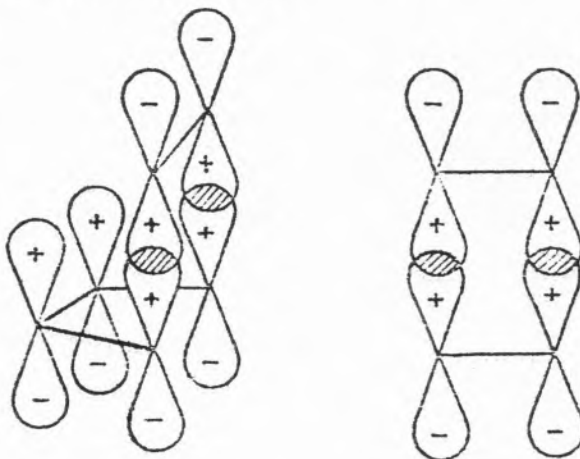
As estabilidades relativas dos hidrocarbonetos alternantes aromáticos, não-aromáticos ou anti-aromáticos é determinada pelas energias das orbitais HO. Estes electrões estão mais fortemente ligados nos sistemas aromáticos e menos nos não-aromáticos. Passa-se o inverso com as orbitais LU



Daí que, sem uma molécula no estado fundamental o carácter aromático é o de mais baixa energia, para uma molécula no seu primeiro estado electrónico excitado a energia mais baixa encontra-se nos sistemas anti-aromáticos. Consequentemente, processando-se as reacções químicas pelos caminhos de menor energia de activação, “uma reacção pericíclica térmica deve processar por estados de transição de carácter aromático e uma reacção fotoquímica por estados de transição anti-aromáticos” (princípio de Evans).

A aromaticidade de uma molécula reconhece-se pela comparação da sua energia com a de hidrocarbonetos conjugados cíclicos e com a energia de moléculas de cadeia aberta que unidas dão a espécie conjugada. Deste modo podem ser estabelecidas regras de aromaticidade para os sistemas conjugados de Hückel, onde todas as orbitais atómicas se sobrepõem em fase, (ou número par de mudanças de fase) e de anti-Hückel, onde há uma mudança de fase nas orbitais atómicas (ou número ímpar de mudanças de fase). As regras de aromaticidade em função do número de átomos estão condensados na Tabela 5. Assim uma reacção de Diels-Alder deve

ser favorecida termicamente, porque pode processar-se através de um estado de transição aromático. Já adição de olefinas, para dar ciclobutano, corresponde a um estado de transição anti-aromático e deve ser permitida fotoquimicamente, o que está de acordo com as observações experimentais e com as regras de conservação de simetria ou de interacção das orbitais de fronteira.



A teoria de valência também tem sido utilizada no estudo de diversas reacções térmicas e fotoquímicas [31, 32]. Embora estes estudos cheguem a conclusões idênticas aos atrás descritos em termos de orbitais moleculares, há que reconhecer que o método da ligação de valência é em geral inferior ao das orbitais moleculares na interpretação das reacções orgânicas e daí a menor familiarização dos químicos com as teorias de valência da ligação química.

TEOREMA DE HELLMANN—FEYNMAN

Poderá parecer estranho que conceitos puramente electrónicos consigam ser bons parâmetros para

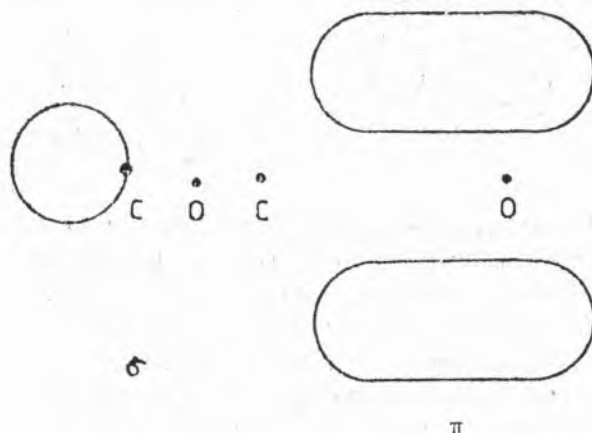


Tabela 5
Regras de aromaticidade

	anéis neutros		anéis iónicos			
Sistema conjugado	4n	4n + 2	4n + 1		4n + 3	
			catiões	aniões	catiões	aniões
Hückel	—	+	—	+	+	—
anti-Hückel	+	—	+	—	—	+

+ aromáticos; — anti-aromáticos

uma interpretação qualitativa da reactividade fotoquímica. HELLMANN e FEYNMAN [33] mostraram que "as forças que actuam entre os núcleos de uma molécula num certo espaço quântico, são as mesmas que seriam calculadas classicamente pela interacção electrostática das nuvens de carga dos electrões e das cargas pontuais nucleares". Desta forma é possível estimar a contribuição das forças entre núcleos por cada orbital molecular e assim estabelecer a ligação entre uma distribuição puramente electrónica numa molécula (parâmetros electrónicos) com o movimento nuclear (parâmetros vibracionais e rotacionais). Exemplifiquemos a aplicação deste teorema ao caso simples das orbitais moleculares σ e π do monóxido de carbono [34].



Para a orbital σ a densidade de carga electrónica está do lado do átomo de carbono e longe do átomo de oxigénio. Os electrões nesta orbital atraem mais o átomo de C do que o átomo de O. Consequentemente, se esta força é destruída pela ionização de um electrão σ , a configuração de equilíbrio nuclear é destruída, surgindo uma força electrostática que aproxima os átomos C e O, e o comprimento de ligação diminui. Com efeito, o comprimento de ligação CO diminui de 1,128 Å para 1,115 Å. Todavia na orbital π , cuja densidade electrónica se concentra entre os dois núcleos, a remoção de um electrão provocará um aumento do comprimento da ligação.

O teorema de Hellmann-Feynman é traduzido matematicamente pelo integral

$$\frac{\partial E_n}{\partial Q} = \langle \psi_n | \frac{\partial V}{\partial Q} | \psi_n \rangle$$

onde ψ_n representa a função de onda do estado n , cuja energia é E_n , V é a energia potencial (núcleo-núcleo, electrão-núcleo) do sistema e Q o deslocamento ao longo de uma coordenada nuclear. Na configuração de equilíbrio do estado fundamental, a força electrostática total é zero, mas para a mesma configuração num estado excitado, surge um gradiente de energia potencial que provoca o deslocamento dos núcleos. Se este gradiente é grande, o deslocamento dos núcleos é apreciável e pode iniciar uma reacção fotoquímica. A transformação química será assim essencialmente determinada pelo gradiente de potencial junto à configuração de equilíbrio inicial e estará relacionada com as propriedades electrónicas do estado excitado.

O teorema de Hellmann-Feynman parece dar a justificação para o êxito dos métodos electrónicos na interpretação de reacções químicas [35], que são afinal processos de alteração das configurações iniciais. Este teorema revela-nos a conectividade de um mecanismo de uma reacção, isto é, mostra-nos que as relações entre as estruturas dos estados de transição e dos intermediários, feita através de transições radiativas, não-radiativas e químicas, tem uma base nuclear. Aliás, os elementos de transformação nucleares estão implicitamente contidos nas aproximações electrostáticas estudadas como, por exemplo, nos elementos de simetria das reacções; planos e eixos de simetria correspondem afinal a vibrações e rotações moleculares.

A relação entre a simetria de funções electrónicas e a simetria dos deslocamentos nucleares pode ser deduzida de um modo mais quantitativo [36]. Em termos da teoria das perturbações a energia potencial de uma molécula ao longo de uma coordenada de reacção é dada por

$$E = E_0 + Q \langle \psi_0 | \partial V / \partial Q | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2} Q^2 \langle \psi_0 | \partial^2 V / \partial Q^2 | \psi_0 \rangle + Q^2 \sum_k [\langle \psi_0 | \partial V / \partial Q | \psi_k \rangle]^2 / (E_0 - E_k).$$

Sendo Q pequeno, o termo de primeira ordem em Q deverá dominar o valor da expressão, excepto para máximos ou mínimos na curva de energia potencial, onde $\partial V / \partial Q = 0$. O produto de ψ_0 por ψ_0 é sempre totalmente simétrico e para que o integral do termo de primeira ordem seja diferente de zero, terão

de ser também totalmente simétricas as funções $\partial V/\partial Q$ e Q , pois caso contrário a sobreposição desta função ao longo de todo o espaço é igual a zero, isto é, as coordenadas de reacção têm de pertencer a uma representação totalmente simétrica. Isto significa que uma vez iniciada uma reacção ao longo de um dado caminho, a transformação nuclear mantém o mesmo grupo pontual de simetria até que se atinja um máximo ou um mínimo na curva de energia potencial.

Se a inclinação da curva de energia potencial é dada pelo termo linear em Q , a curvatura da curva de energia potencial é determinada pela soma dos termos de segunda ordem e para que uma reacção tenha uma energia de activação baixa tem de ser pequena (ou negativa) a curvatura do caminho de reacção em cada ponto. O primeiro termo em Q^2 é sempre positivo pois $\partial^2 V/\partial Q^2$ é uma função totalmente simétrica, e representa a constante de força que resiste ao movimento dos núcleos. O último termo em Q^2 representa a alteração de energia por alteração da distribuição de densidade electrónica que acompanha a transformação nuclear; para o estado fundamental este termo é sempre negativo pois $E_0 - E_k < 0$. No segundo termo em Q^2 o somatório dá-se sobre todos os estados excitados e só funções de onda de estados excitados ψ_k com a mesma simetria de ψ_0 podem tornar este termo negativo e baixar a energia de activação da reacção, dado que $\partial V/\partial Q$ tem de ser totalmente simétrico. Daqui se conclui que, para que uma reacção química ocorra com uma baixa energia de activação, têm de existir estados excitados com a mesma simetria do estado fundamental. No somatório referido os termos mais importantes são os representados pelos estados electrónicos mais próximos, dado o decréscimo destes termos com o inverso da diferença de energia electrónica. Tais estados quando representados em termos de orbitais moleculares correspondem às propriedades de simetria das orbitais HO, estado fundamental, e LU, estado excitado.

Para reacções unimoleculares, o termo linear em Q é nulo, porque a reacção se dá num extremo da curva de energia potencial. Consequentemente, não se exige que $\partial V/\partial Q$ seja totalmente simétrica, mas as regras de simetria atrás indicadas continuam a exigir que o produto de ψ_0 , $\partial V/\partial Q$, e ψ_k seja totalmente simétrico. E assim, dependendo da coordenada de reacção ser simétrica ou antissimétrica, assim ψ_0 e ψ_k têm de ter a mesma simetria ou podem

ter simetria diferente. Este método de perturbações tem sido utilizado qualitativa e quantitativamente para estudo de reactividade fotoquímica [37], mas as conclusões obtidas são idênticas às dos métodos anteriormente expostos com alguns refinamentos, como seja, por exemplo, na distinção entre reacções concertadas síncronas e assíncronas.

A correlação entre índices electrónicos e energias de activação leva ao estabelecimento de um modelo razoável para interpretar as regras de conservação de simetria e outras regras equivalentes. Todavia mantêm-se algumas dificuldades, pois muitas reacções fotoquímicas apresentam constantes cinéticas que diferem por várias ordens de grandeza e, não obstante, as suas energias de activação, medidas experimentalmente, são muito baixas. Acresce ainda o facto de muitas reacções não ocorrerem nas superfícies de energia potencial dos estados excitados e, neste caso, qual o significado de uma correlação entre a reactividade e a distribuição de densidade electrónica de um estado excitado?

4 — PARÂMETROS VIBRÓNICOS DE REACTIVIDADE

SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Uma reacção fotoquímica transforma estados electrónicos excitados dos reagentes em produtos no estado fundamental. Um estudo detalhado do modo como moléculas excitadas se transformam em produtos, isto é, a sucessão temporal dos intermediários e estados de transição (mecanismo de reacções fotoquímicas) requer o conhecimento da configuração molecular para as diferentes energias electrónicas e vibracionais + rotacionais — superfícies de energia potencial — e o modo e a localização da passagem da molécula entre uma superfície de energia potencial de um estado excitado e a superfície do estado fundamental — cruzamento de superfícies. OLSON [38] e MULLIKEN [39] foram provavelmente os primeiros a procurarem interpretar uma reacção fotoquímica (isomerização *cis-trans* de olefinas) em termos de superfícies de energia potencial. Todavia, só recentemente foi devidamente compreendido [25] o importante papel das superfícies de energia potencial na interpretação da reactividade fotoquímica, nos seus aspectos estruturais, energéticos e dinâmicos.

As superfícies de energia potencial são construídas dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, BO, da separação dos movimentos nucleares e electrónicos. As superfícies de energia potencial, para cada estado electrónico, governam os movimentos nucleares que podem visualizar-se em termos da trajectória de um ponto sobre a superfície. Um tal ponto representativo da molécula é o centro de massa molecular cuja posição só depende das massas e da posição relativa dos átomos. Uma representação complexa exige um número de coordenadas igual ao número de vibrações mais um. Todavia, considerando que, de todos os caminhos possíveis que ligam os reagentes e produtos, há um só que é muito mais importante que os outros, é possível visualizar-se as reacções através de uma curva de energia potencial a duas dimensões. A energia potencial em

cada ponto representa a soma da energia cinética e potencial dos electrões e da energia potencial dos núcleos. Dentro da aproximação BO só são permitidas transições entre superfícies de diferentes estados electrónicos, através da absorção ou emissão simultânea de fotões. Todavia, em primeira aproximação, os termos do hamiltoniano desprezado na aproximação BO, permitem conversões de energia electrónica em energia nuclear (vibração e rotação) induzidas por movimentos nucleares em processos isoenergéticos ditos não-radiativos.

Quando dois estados d_1 e d_2 se desconhecem completamente durante um movimento nuclear as suas curvas de energia potencial podem cruzar-se livremente [40]. As correspondentes funções de onda ϕ_1 e ϕ_2 são sempre funções próprias do Hamiltoniano

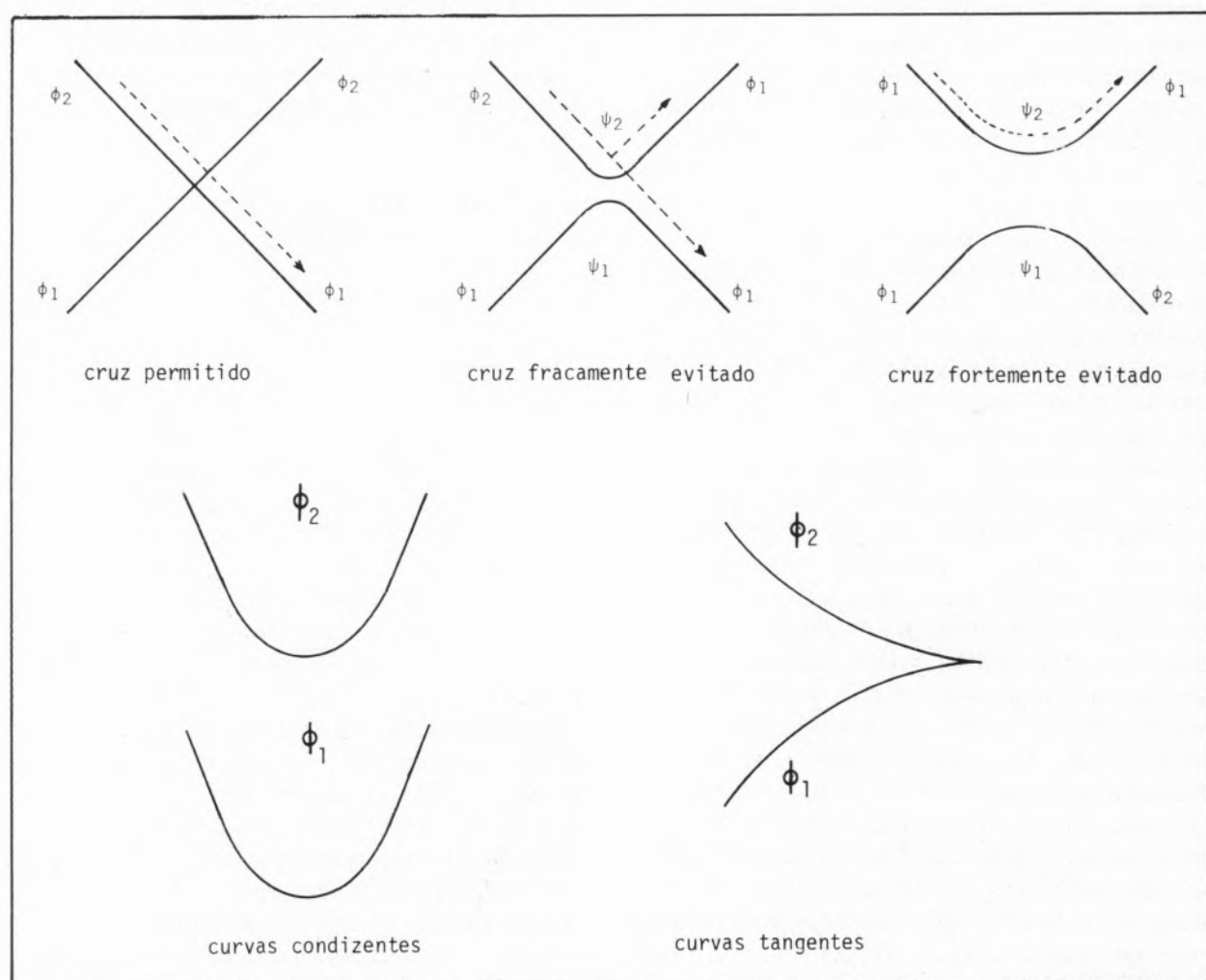


Fig. 12

Cruzamentos e não-cruzamentos de curvas de energia potencial; ϕ funções não-adiabáticas ou diabáticas e ψ funções adiabáticas

antes e depois da coordenada nuclear, r_c , do cruzamento (fig. 12). Todavia, se as funções ϕ_1 e ϕ_2 não forem completamente independentes, mas tiverem propriedades comuns (mesma simetria e mesmo spin) em r_c a molécula passa metade do tempo em ϕ_1 e a outra metade em ϕ_2 . As funções de onda ϕ_1 e ϕ_2 já não são funções próprias da equação de Schrödinger e designam-se por *funções diabáticas*. Podem obter-se as funções próprias — *funções adiabáticas* — ψ_1 e ψ_2 por uma mistura de funções ϕ_1 e ϕ_2 ,

$$\psi_{1,2} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2.$$

Os coeficientes c_1 e c_2 podem ser determinados pelo método variacional que, no caso mais simples de ser pequena a sobreposição de ϕ_1 e ϕ_2 , leva a que seja nulo o determinante

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - E & H_{12} \\ H_{12} & \epsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

H_{12} é o elemento da matriz de acoplamento entre ϕ_1 e ϕ_2 no hamiltoniano electrónico, e ϵ_1 e ϵ_2 são as energias dos estados diabáticos ϕ_1 e ϕ_2 que em r_c são iguais, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_r$. Em r_c podem definir-se duas funções adiabáticas

$$\psi_{1,2} = (\phi_1 \pm \phi_2) / \sqrt{2}$$

de energias

$$E_{1,2} = \epsilon_c \pm H_{12}$$

Claro que este acoplamento não existe só em r_c , mas para qualquer outro valor de r . Todavia, noutros pontos, ϵ_1 e ϵ_2 não são iguais e os pesos relativos de ϕ_1 e ϕ_2 nas funções adiabáticas são diferentes. A mistura de ϕ_1 e ϕ_2 diminui à medida que r se afasta de r_c sendo de desprezar quando $H_{12} \ll |\epsilon_2 - \epsilon_1|$. Quando $r \gg \pm r_c$ as funções de onda adiabáticas e diabáticas confundem-se numa mesma função.

As funções de onda adiabáticas nunca se cruzam e são funções convenientes na descrição das propriedades estáticas dos sistemas moleculares como, por exemplo, das propriedades espectroscópicas. Já as funções diabáticas, também puramente electrónicas como as anteriores, violam as regras de não-cruzamento das curvas de energia potencial, mas têm um significado físico simples e são mais apropriadas

para o estudo dinâmico da evolução temporal das propriedades moleculares.

A distinção entre as funções diabáticas e não-adiabáticas só tem sentido se ϕ_1 e ϕ_2 forem da mesma simetria e da mesma multiplicidade de spin. Se as funções ϕ_1 e ϕ_2 forem de simetria diferente e/ou de diferente multiplicidade de spin, $H_{12} = 0$, o cruzamento é permitido. Os cruzamentos evitados podem ser de dois tipos: geométrico ou de modelo molecular. O primeiro ocorre na vizinhança de um cruzamento permitido entre estados de simetria diferente; se uma pequena distorção molecular destruir o elemento de simetria que distingue os estados, o cruzamento das superfícies passa a ser evitado. O segundo tipo ocorre quando o cruzamento da superfícies existe dentro de um modelo teórico que não mistura as funções de onda dos dois estados; uma aproximação mais correcta pode acoplar as duas funções e o cruzamento é evitado. Dependendo quantitativamente do acoplamento das funções de onda, assim o cruzamento evitado pode ser fraco ou forte e a trajectória molecular ao longo da superfície de energia potencial será consequentemente diferente (fig. 12).

Os cruzamentos evitados fracos são verdadeiros “buracos” (holes ou funnels) nas superfícies de energia potencial pois permitem a passagem da molécula de uma superfície superior para uma superfície inferior. Já os cruzamentos evitados fortes, mantêm a molécula na mesma superfície e correspondem a verdadeiros mínimos (não-espectroscópicos) que correspondem a intermediários de reacções, mas que em geral não podem ser detectados espectroscopicamente. Além dos três tipos de cruzamentos das superfícies de energia potencial outras situações existem para um não-cruzamento e que são curvas condizentes (matching) e curvas tangentes (touching) (fig. 12).

Os processos bimoleculares podem também ser estudados em termos de superfícies de energia potencial de uma “supermolécula” que abarca as moléculas reagentes com a particularidade de na superfície de energia potencial o movimento ao longo da coordenada de aproximação das moléculas ser lento (controlado por colisão ou difusão).

DINÂMICA MOLECULAR

Uma vez excitada electronicamente uma molécula sofre, em geral, um processo rápido de relaxação

vibracional que a coloca num mínimo (espectroscópico) de uma superfície de energia potencial. Desta posição a molécula vai escapar por processos radiativos ou não-radiativos para outros mínimos espectroscópicos ou vai dar origem a uma reacção fotoquímica. A dinâmica molecular para um processo fotoquímico exige que, através de movimentos nucleares, a molécula saia do mínimo onde se encontra, vencendo uma barreira de energia. Após vencer essa barreira os núcleos deslizam na superfície de energia potencial pelos caminhos de maior declive e adquirem energia cinética, podendo atingir algum outro mínimo espectroscópico na mesma superfície de energia potencial donde a molécula decai fisicamente por emissão da luz (luminescência química) ou não-radiativamente. Este processo, relativamente raro, corresponde a uma reacção química que ocorre completamente na superfície de energia potencial do estado excitado e pode passar para a superfície do estado fundamental, onde se transforma em produtos-reacção diabática. Dois factores condicionam esta dinâmica molecular: o vencer uma barreira de energia no estado excitado e a conversão não-radiativa de uma superfície excitada para a superfície do estado fundamental.

O processo de escape do mínimo inicial pode ser visto em termos de uma activação térmica [41] envolvendo conceitos de energia de activação e entropia de activação. A velocidade de escape depende da altura da barreira de energia (fracção das moléculas que tem suficiente energia para ultrapassar a barreira) e da probabilidade que os complexos activados têm de se transformar em produtos. A conversão entre superfícies de energia potencial depende da forma das superfícies e ocorre preferencialmente em pontos de cruzamentos ou de proximidade das superfícies ou de posições onde o movimento nuclear seja lento, isto é, de mínimos. É o jogo delicado entre diferentes caminhos que, de um ponto de vista teórico, vai explicar a natureza das reacções químicas e a velocidade dos processos de conversão e desactivação molecular. Um tal estudo requer o conhecimento das superfícies de energia potencial, particularmente com os seus máximos e mínimos de energia, os seus pontos de cruzamento e a determinação das probabilidades ou constantes cinéticas para os processos de activação e de conversão não-radiativas. Serão pois estes os pontos que focaremos a seguir.

TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS

A evolução experimental de qualquer ciência depende muito do aparecimento de novas teorias que apresentem novos conceitos, exijam outras análises, tragam uma linguagem diferente que permita equacionar os problemas relevantes. E assim também a evolução dos conceitos de reactividade fotoquímica deve muito aos progressos dos últimos vinte anos no campo das transições não-radiativas em moléculas grandes.

A interpretação clássica das transições não-radiativas considera-as como saltos entre duas superfícies de energia potencial. Estes saltos são muito favoráveis em pontos de proximidade das curvas de energia, tais como pontos de tangência e de cruzamentos evitados. A probabilidade de uma tal transição em regiões de quase cruzamento foi obtido por LANDAU e ZENER [42]

$$p = \exp \left(\frac{-\pi^2 \Delta E}{h v \partial s} \right)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados adiabáticos na coordenada crítica r_c , ∂s é a diferença das inclinações das duas superfícies adiabáticas e v é a velocidade com que o sistema atravessa o ponto de cruzamento. Assim, quanto menor for a diferença de energia entre as superfícies, maior é a probabilidade de transição. A probabilidade de transição também aumenta com um aumento de ∂s pois se a diferença de inclinações for pequena o sistema adapta-se à modificação da superfície de energia potencial e não tem razão para não permanecer em ψ_2 (fig. 12).

Já se a diferença de inclinações é grande o sistema não consegue ajustar-se a uma variação brusca e tende a permanecer na mesma curva diabática (ϕ_2) transitando portanto entre duas superfícies adiabáticas. Também as grandes velocidades não permitem que o sistema mude facilmente de inclinação e favorecem a probabilidade de transição.

Se os pontos de contactos entre superfícies de energia potencial são as regiões mais favoráveis para as transições não-radiativas, estas também podem ocorrer com muito menor probabilidade em zonas longe destas coordenadas críticas, como entre superfícies condizentes. ROBINSON e FROSCH' [43] calcularam esta probabilidade de transição em termos de constante cinéticas

$$k = \frac{2\pi}{h} \beta_{el}^2 \rho < \phi'' / \phi' >$$

onde β_{el}^2 é um elemento de matriz electrónico, ρ a densidade dos estados nucleares na superfície do estado electrónico final e $< \phi'' / \phi' >$ é um factor de Franck-Condon, sobreposição das funções vibracionais nos dois estados electrónicos. Robinson e Frosch tiveram o grande mérito de chamar a atenção para o papel importante dos factores de Franck-Condon em transições não-radiativas fracas, papel esse que já tinha sido discutido qualitativamente por ROSS *et al* [44] em termos de uma transição, por efeito túnel, de osciladores entre superfícies de energia potencial. Todavia qualquer conversão de energia electrónica em energia vibracional requer uma interacção entre os movimentos dos electrões e o movimento dos núcleos, pelo que o termo β_{el} não deve ser um termo electrónico, mas um termo vibrónico. Portanto deixa de ser válida a aproximação de Born-Oppenheimer.

Vimos que os estados BO de ordem-zero não são estados próprios do Hamiltoniano do sistema molecular. Todavia JORTNER, RICE e FREED [45] entre outros consideram que é possível representar tais estados próprios por uma sobreposição dos estados BO de ordem zero de duas superfícies de energia potencial,

$$\psi_n = c_s^n \phi_s + \sum b_i^n \phi_i$$

os chamados estados compostos ou de ressonância; ϕ_s representa a função de onda do estado inicial e ϕ_i as funções de onda dos estados finais acoplados com o estado inicial. Para condições de excitação de banda larga a constante para a transição não radiativa é dada por

$$k = \frac{2\pi}{h} v^2 \rho$$

onde v é o acoplamento vibrónico entre os estados de ordem zero, $v = < \phi_s | H_{el} | \phi_i >$. Esta expressão é virtualmente idêntica à expressão de Robinson e Frosch, mas nela não há uma separação entre elementos electrónicos e vibracionais. Esta teoria é mais geral do que a "golden-rule" de Robinson-Frosch, porque permite considerar formas de bandas de absorção, larguras de estados de ressonância, recorrência entre estados, batimentos quânticos, condições de excitação molecular, etc.

LIN [46] mostrou, todavia, que uma certa separação entre os factores electrónicos e vibracionais podia ser estabelecida, distinguindo entre vibrações promotoras das transições não-radiativas e vibrações aceitadoras. Os modos promotores são aqueles que provocam o acoplamento das funções electrónicas dos dois estados e não se podem dissociar do elemento de matriz electrónico. Todavia, porque há conservação de energia interna numa transição não-radiativa, a diferença de energia entre os estados electrónicos envolvidos na transição tem de ser colocada em vibrações que são os modos aceitadores. A probabilidade de tais modos recolherem esta energia é dada pelo factor de sobreposição entre a vibração do estado inicial e dos modos aceitadores, portanto, os factores Franck-Condon definidos por Robinson e Frosch. É assim possível parametrizar as constantes de transição não-radiativas.

$$k_{nr} = k_{max} \cdot f_e \cdot f_s \cdot F$$

onde k_{max} é o valor máximo da constante não-radiativa, f_e é um factor de proibição electrónica e vibracional pois nele estão incluídas as contribuições dos modos promotores e f_s um factor de proibição de spin; F é o factor de Franck-Condon para os modos aceitadores onde estão incluídos os efeitos de densidade de estados e que é um factor puramente vibracional.

Os factores de proibição são em geral difíceis de calcular, mas dependem dos elementos de acoplamento das funções de ondas electrónicas e das funções spin entre os estados inicial e final. Para processos de conversão interna $f_s \approx 1$, mas para processos de conversão intersistemas em moléculas orgânicas f_s varia tipicamente entre 10^{-6} e 10^{-3} dependendo da natureza da molécula e da natureza dos estados electrónicos envolvidos. Em processos físicos os factores de proibição electrónicos são em geral próximos da unidade pois os modos promotores destas transições são em geral vibrações antissimétricas, já populadas no estado inicial. Os factores Franck-Condon são bastante importantes no controle das transições não-radiativas pois podem variar por várias ordens de grandeza, função de vários parâmetros moleculares. O cálculo destes factores é em geral difícil, mas é de realçar que a sua formulação em termos de um mecanismo de efeito túnel [47] tornou bastante mais fácil este cálculo.

De acordo com o modelo de efeito túnel por nós introduzido a constante não-radiativa entre duas superfícies, longe do seu ponto de cruzamento é dada por

$$k_{nr} = \nu \cdot f \cdot \exp \left[\frac{-2\pi}{h} \sqrt{2\mu(D-E_v)} \Delta x \right]$$

onde ν é a frequência do oscilador que tenta a transição, f é um factor de proibição electrónico e/ou de spin, μ é a massa reduzida do oscilador, D a energia de cruzamento das superfícies de energia potencial, E_v a energia do estado inicial e Δx a largura de barreira de energia potencial * (fig. 13). A expressão revela que k_{nr} diminuirá com um aumento de μ , de $D-E_v$ e/ou de Δx .

ii) as transições não-radiativas, para iguais deslocamentos dos osciladores, são favorecidas por pequenos Δx , e consequentemente por osciladores de elevadas constantes de força para o acoplamento fraco e de pequenas constantes de força no acoplamento forte,

iii) no acoplamento fraco uma diminuição da diferença de energia electrónica, ΔE , entre os dois estados, diminui Δx e D e portanto favorece a transição não-radiativa; lei normal da diferença de energia electrónica em processos físicos e efeito químico inverso em processos químicos.

iv) no acoplamento forte um aumento de ΔE favorece a transição não-radiativa; lei inversa da dife-

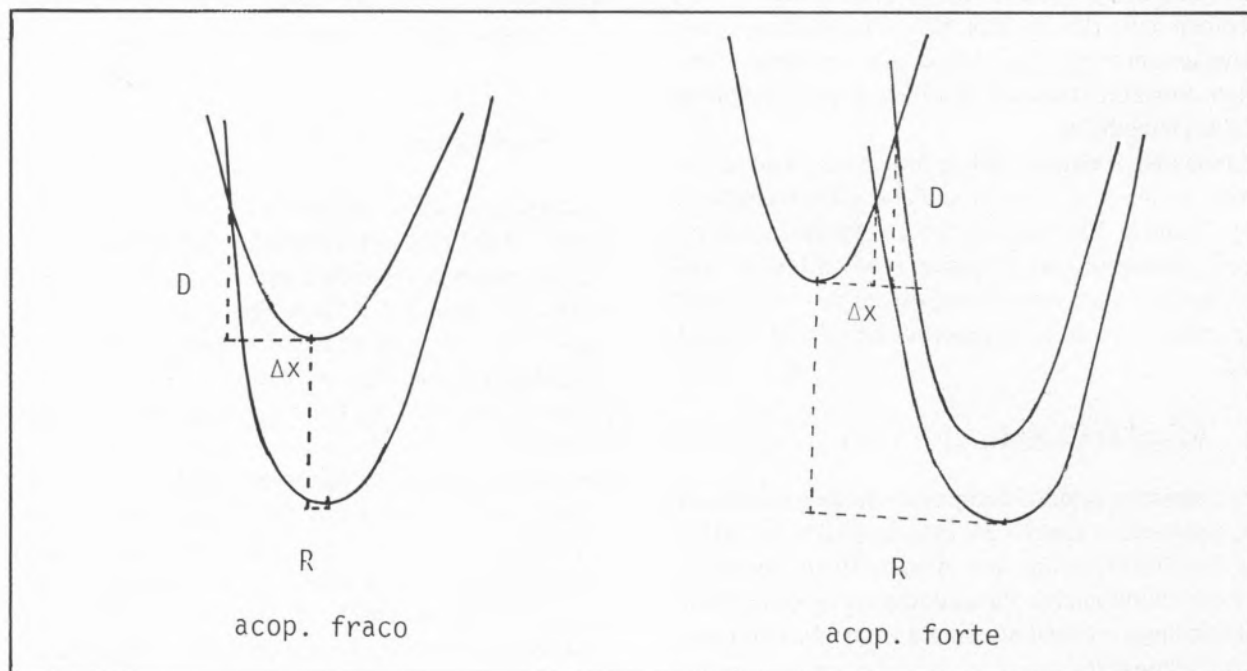


Fig. 13

Curvas de energia potencial para o modelo de efeito túnel nos casos de acoplamento fraco e de acoplamento forte; R deslocamento dos osciladores, Δx largura da barreira de energia, D altura da barreira da energia

Além do tratamento quantitativo de transições não-radiativas em zonas de não cruzamento, uma tal expressão permite o estabelecimento de alguns dos factores moleculares que influenciam essas mesmas transições;

i) as transições não-radiativas são favorecidas por modos aceitadores de baixa massa reduzida como, por exemplo, os modos CH e CD,

* Recentemente JORTNER e ULSTRUP (*Chem. Phys. Letters*, **63**, 236 (1979)) mostraram que, para processos exoenergéticos, as teorias de transição não-radiativas de estados compostos podem reduzir-se à expressão do efeito túnel, mas o factor preexponencial tem de ser calculado em termos das teorias de transições diabáticas de multifonões,

$$A = 2 V_{ab}^2 / \hbar^2 \nu$$

onde V_{ab} é o elemento de matriz electrónico entre os estados a e b .

rença da energia electrónica em processos físicos e efeito químico normal em processos químicos,

v) um aumento do deslocamento R dos osciladores provoca inicialmente um aumento de transição não-radiativa (acoplamento fraco) e após o cruzamento das curvas, o aumento de R leva a uma diminuição das constantes das transições não-radiativas (acoplamento forte).

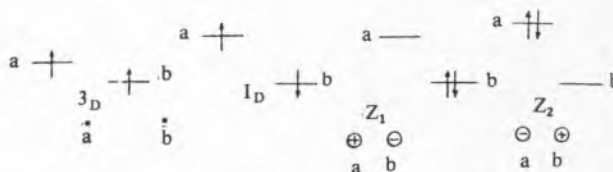
As variações de ν são geralmente muito pequenas (≈ 5 vezes) para o seu efeito poder ser considerado muito significativo, para transições entre estados electrónicos da mesma natureza em moléculas semelhantes.

Estudos de espectros de infravermelhos dos overtone de moléculas do tipo XH_n [48] revelam que os osciladores XH vibram anarmonicamente, mas essencialmente como osciladores independentes. Isto é os osciladores XH vibram como moléculas diatómicas onde a energia de excitação estivesse completamente localizada num oscilador, em vez de deslocada por um conjunto de osciladores degenerados. Esta descrição designada por HENRY [48] como de modos-locais revela-se muito superior à dos modos-normais de vibração na interpretação dos espectros dos overtone de várias moléculas e esta representação torna-se mais apropriada com o aumento de energia de excitação. O conceito de modos locais parece também muito adequado para as transições não-radiativas em situações onde a diferença de energia electrónica entre duas superfícies de energia potencial é relativamente elevada. E, de facto, a descrição das vibrações como modos-locais em vez de como modos-normais, tem sido o modelo utilizado no cálculo dos factores de Franck-Condon pela teoria de efeito túnel [47].

MÍNIMOS E MÁXIMOS EM SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Os mínimos nas superfícies de energia potencial são locais privilegiados para as transformações moleculares e para transições entre superfícies, dado que são regiões onde a molécula passa uma apreciável parte do seu tempo de vida. A localização de tais mínimos pode ser feita em termos simples de teoria de orbitais moleculares [25, 41] com o reconhecimento muito importante de que a estrutura de uma molécula excitada, com dois electrões em orbitais separadas, é basicamente uma estrutura de um dir-

radical [49]. Um dirradical possui quatro estados electrónicos distintos que podem estar potencialmente envolvidos no mecanismo de uma reacção fotoquímica. Consideremos então duas orbitais moleculares a e b por onde se distribuem dois electrões. Os estados possíveis estão abaixo indicados, sendo dois do tipo birradical 1D e 3D e dois iónicos (zwitтерion) Z_1 e Z_2 ambos singuletos,



As energias destes estados dependem da energia das orbitais moleculares, mas podem ser alteradas por efeitos de substituintes ou de solvatação. Em meios apolares a ordem crescente de energia é de 3D e 1D próximos e os estados dos iões mais afastados, mas a energia do estado Z decresce com o aumento de polaridade do solvente ou com o efeito estabilizador de algum substituinte (fig. 14). Se houver uma sobreposição apreciável das orbitais moleculares as três configurações dos estados singuletos interaccionam fortemente e, além disso, a configuração tripleto é de energia superior à do estado singuleto do tipo 1D . A mesma situação pode ocorrer se a energia das duas orbitais moleculares for apreciavelmente diferente, adquirindo o estado mais estável (de camada fechada) um maior carácter iónico. Em resumo um birradical tem estados excitados de tipo ião-dipolar, enquanto um ião-dipolar tem estados excitados do tipo birradical.

O caminho de uma transformação fotoquímica pode ser determinado pela maneira como um estado inicial se correlaciona com um estado final dos produtos. Consideremos então os três tipos de estruturas de mínimos mais importantes (quebra de ligação σ , rotação e quebra de uma ligação π , e reacções pericíclicas) e analisemos a sua correlação com os estados do birradicaloide que corresponde a uma molécula excitada. Para a quebra de uma ligação σ através de uma distensão nuclear os estados electrónicos possíveis são $S_0(\sigma)^2$, $T_1(\sigma, \sigma^*)$, $S_1(\sigma, \sigma^*)$ e $S_2(\sigma^*)^2$. O correspondente diagrama de correlação, idêntico ao da molécula de H_2 está representado na fig. 15.

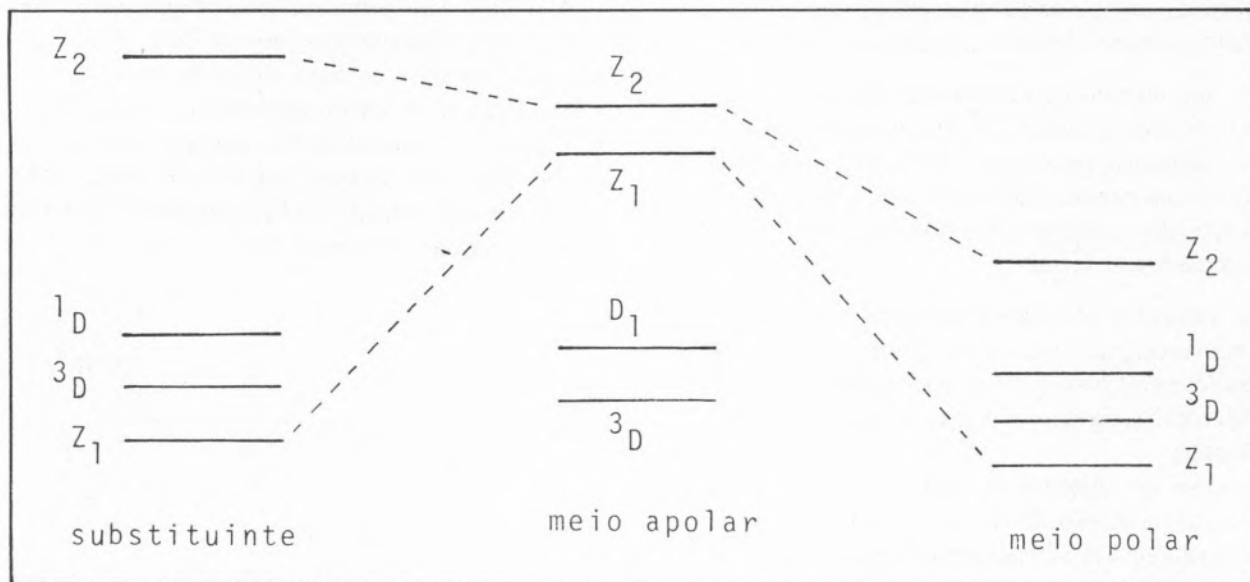


Fig. 14

Efeito da presença de substituintes ou da polaridade do meio na energia dos estados electrónicos de um dirradical

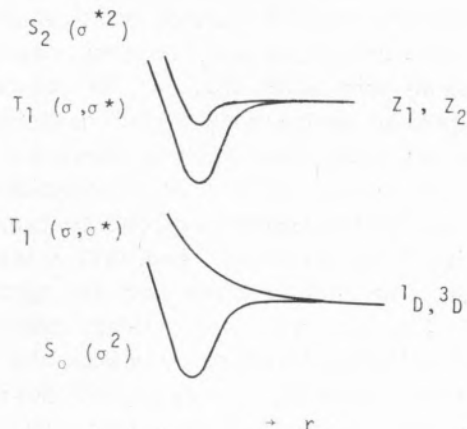


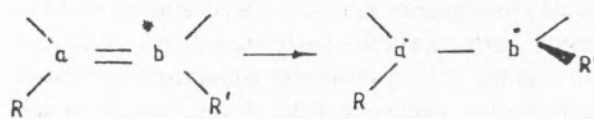
Fig. 15

Curvas de energia potencial e correlação de estados na dissociação de uma ligação σ

Este diagrama mostra claramente que enquanto o mínimo para os estados tripletos é inexistente, porque corresponde a superfícies tangentes, o mínimo para os estados singuletos excitados ocorre para distâncias nucleares relativamente pequenas. Estruturalmente enquanto os mínimos de estados tripletos correspondem a estruturas abertas, os singuletos correspondem a geometrias mais compactas. Uma conversão não-radiativa para o estado fundamental de T_1 ou S_1 ocorrerá, assim, em diferentes posições das superfícies de energia potencial e poderá dar

origem a produtos diferentes. De facto enquanto reacções de singuletos excitados são em geral, estereoespecíficas, dado que este estado tende a conservar a geometria compacta do estado inicial, as reacções de tripletos não são estereoespecíficas.

O conhecimento dos mínimos numa superfície (intermediários) é fundamental para o conhecimento da posição nuclear em que é atingida a superfície do estado fundamental, mas não nos elucidam do modo como uma molécula pode escapar-se do mínimo de energia do seu estado inicial. O conhecimento dos máximos de energia potencial (estados de transição) é também fundamental em reactividade fotoquímica. Qualitativamente um tal conhecimento pode ser feito através de diagramas de correlação e das barreiras de energia impostas por considerações de simetria. Consideremos então a rotação e a quebra de uma ligação π de uma olefina,



No processo de rotação nuclear enquanto a energia da orbital π aumenta a da orbital de antiligação π^* diminui atingindo uma energia igual a 90% de rota-

ção. O diagrama de correlação das configurações pode assim ser estabelecido (fig. 16). Verifica-se um cruzamento das superfícies de π^2 e π^{*2} da mesma simetria, o que em 1.^a aproximação dará um cruzamento evitado forte em Z_2 , conduzindo ao diagrama de correlação da fig. 17 (a).

O diagrama mostra um elevado máximo de energia (barreira de simetria em S_0) e um mínimo a 90° para as curvas dos estados excitados, mostrando que a reacção de isomerização pode ocorrer na superfície do estado excitado. Se a olefina possuir um substituinte que estabilize um dos estados de

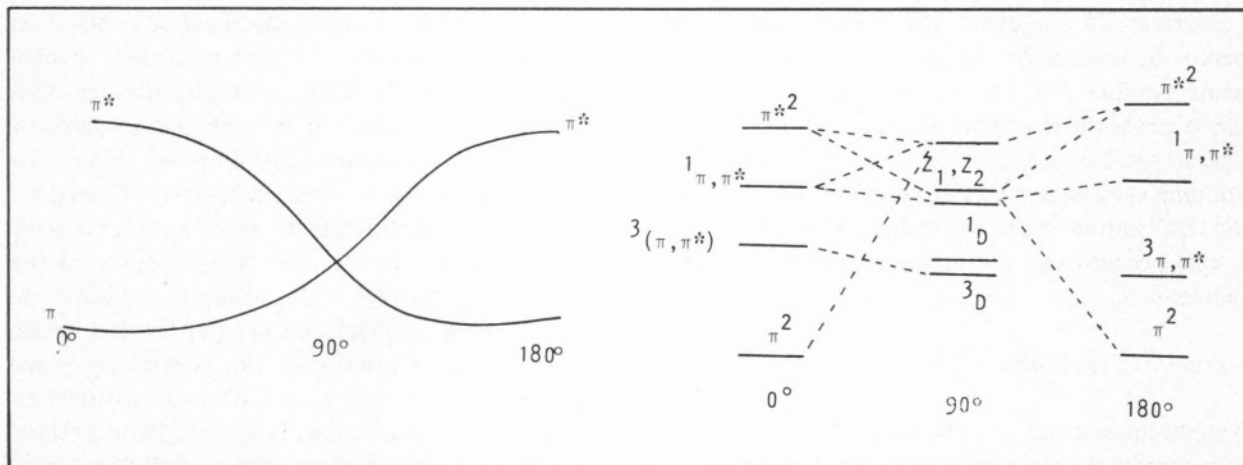


Fig. 16

Diagrama de correlação de orbitais e de estados para um processo de rotação à volta de uma ligação π

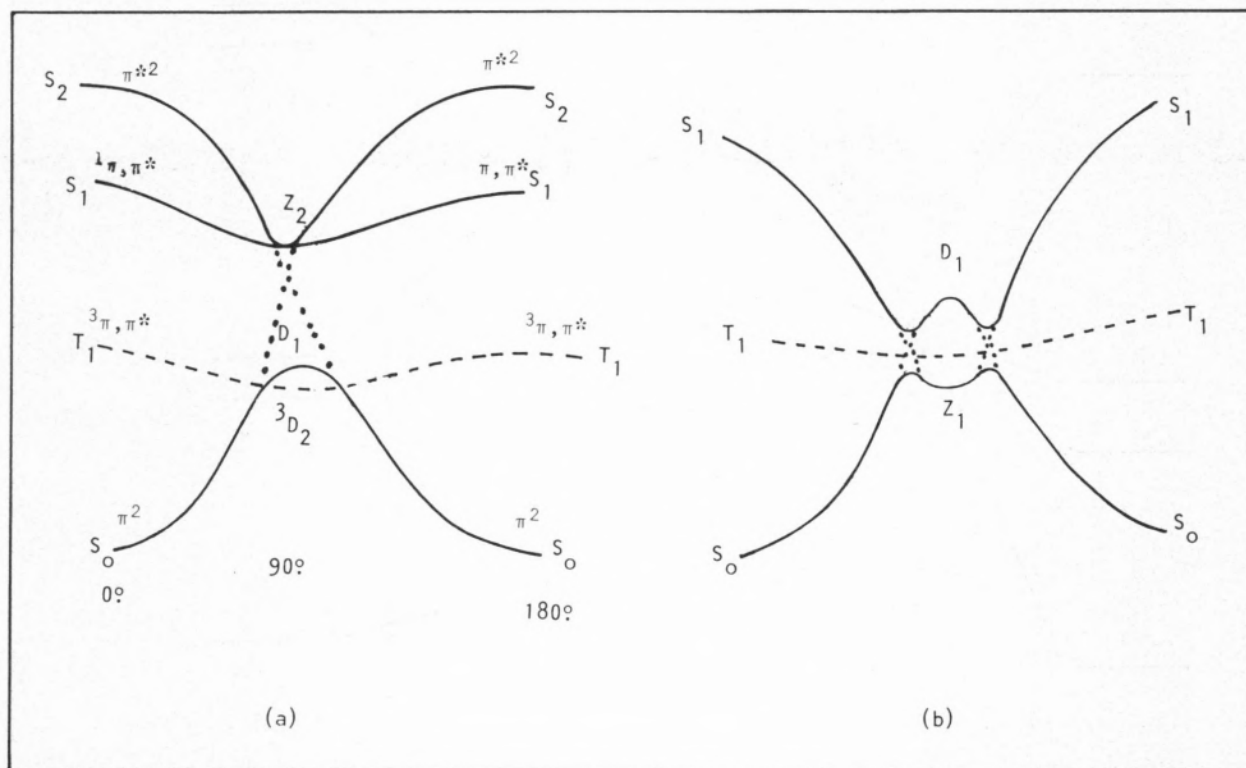


Fig. 17

Curvas de energia potencial para a rotação em torno de uma ligação π

ião-dipolar abaixo dos estados D, surge o cruzamento de estados da mesma simetria, pelo que o cruzamento é evitado (fig. 17 (b)). Surge agora um pequeno mínimo de energia em S_0 a 90° de rotação. O diagrama de correlação de estados para uma reacção pericíclica pode estabelecer-se a partir do diagrama de correlação de Woodward-Hoffmann para a ciclização do butadieno, atendendo a que cruzamentos de estados da mesma simetria serão fortemente evitados (fig. 18). Verifica-se, por exemplo, que o processo conrotatório, que conduz a uma reacção proibida nos estados excitados S_1 e T_1 , pois tem uma elevada barreira de energia nestes estados, não tem nenhum cruzamento das superfícies de S_1 e S_0 que permita que a reacção ocorra num estado quente de S_0 .

DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO

O conhecimento das superfícies de energia potencial é fundamental para o conhecimento do mecanismo

de uma reacção fotoquímica. Se bem que o cálculo completo de uma tal superfície seja bastante complicado, é possível, através de considerações simples de simetria e de energia, estabelecer algumas superfícies de energia potencial qualitativas, mas de extrema utilidade em fotoquímica. Para o estabelecimento de diagramas de correlação, SALEM [50] considera como elemento de simetria o plano da molécula ou o plano que contém os núcleos envolvidos na excitação electrónica. Os electrões na molécula são classificados em electrões σ e π consoante as orbitais que ocupam estão no plano de simetria da reacção ou lhe são perpendiculares. Consideremos então a abstracção de átomos de hidrogénio por uma cetona. Os electrões envolvidos na reacção são os dois electrões n do átomo de oxigénio, os dois electrões π da ligação CO e os dois electrões da ligação σ do substrato (fig. 19). Nos produtos são gerados 2 centros radicais o que leva a classificar esta reacção como de topicidade dois. Para o estado fundamental dos reagentes temos 4 electrões σ no

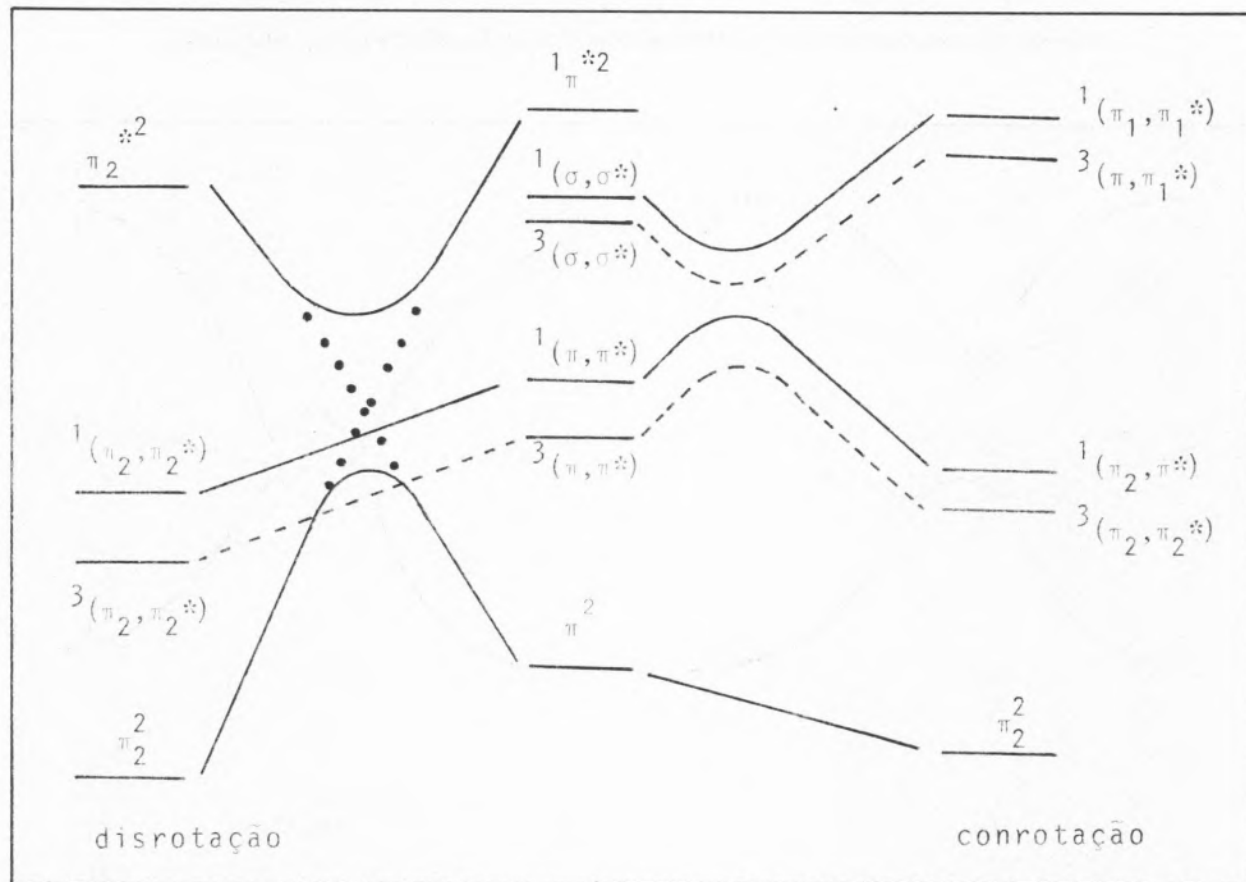


Fig. 18
Diagrama de correlação de estados para reacções pericíclicas

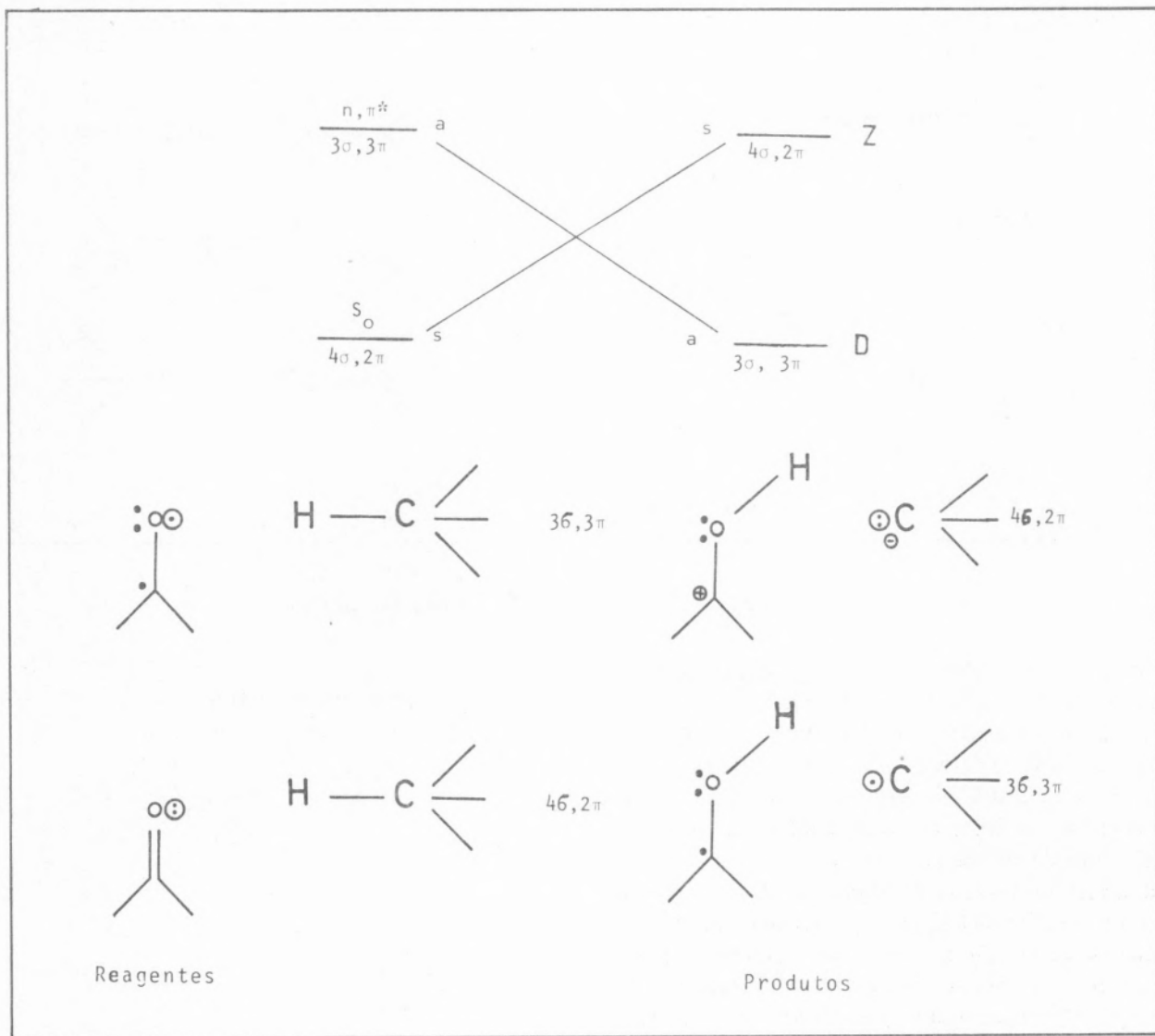


Fig. 19

Correlação de estados segundo Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio por cetonas

plano da reacção, e que são os 2 electrões da ligação CH e da orbital n do O, ficando os 2 electrões da ligação π (CO) em posição perpendicular ao plano de reacção. Já no estado n, π^* teremos menos um electrão σ e mais um electrão π . Para o estado fundamental dos produtos são electrões σ o electrão livre do substrato e os electrões da ligação OH; os electrões n do O e o electrão livre na orbital p do C da cetona são perpendiculares ao plano da reacção. O diagrama de correlação é fácil de estabelecer (fig. 20) pois a simetria dos estados mostra que o estado excitado n, π^* correlaciona adiabaticamente com o estado fundamental dos produtos — a reacção é pois permitida. Se a reacção não for exactamente

coplanar, o cruzamento será só fracamente evitado, dado que os estados conservam memória da sua diferente simetria.

O diagrama de correlação mostra que os processos dos estados $^1, ^3(n, \pi^*)$ devem ser permitidos por correlacionarem com o estado fundamental dos produtos. Já a reacção do estado singuleto $^1(\pi, \pi^*)$ deve ser proibida por correlacionar com um estado excitado de ião-dipolar. O estado tripleto $^3(\pi, \pi^*)$ ainda correlaciona com um estado excitado dos produtos de maior energia que Z_2 . As reacções dos estados n, π^* cruzam a superfície do estado fundamental para onde podem convergir facilmente as espécies excitadas, em processos de conversão interna e de

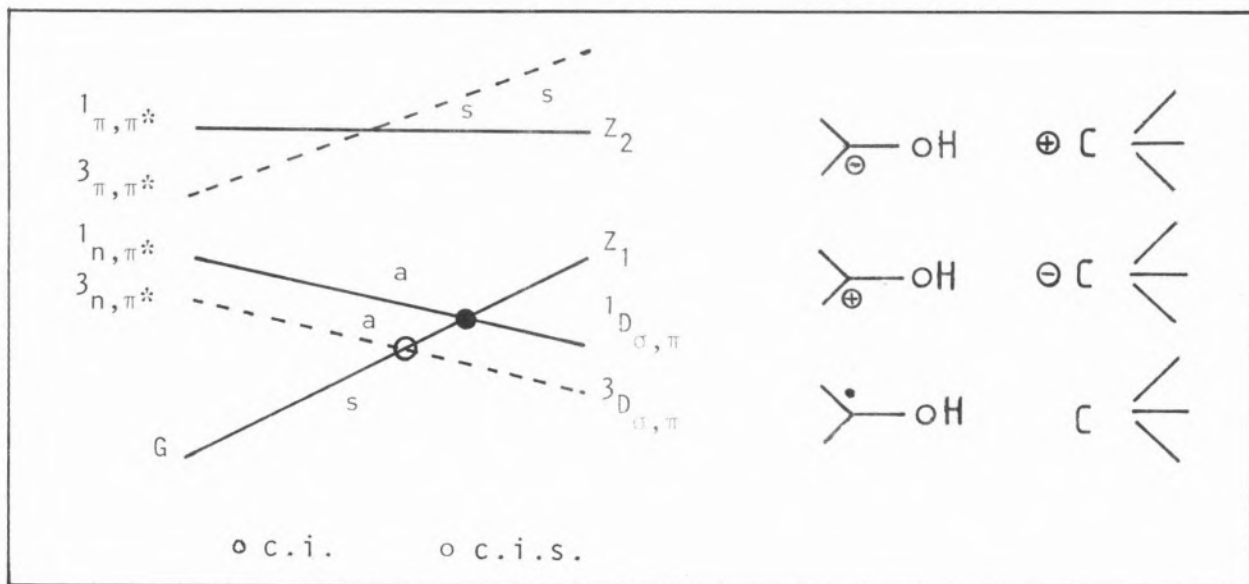


Fig. 20

Diagrama de correlação de Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio

conversão intersistemas. Este diagrama caracteriza a topologia das reacções de topicidade 2.

A cisão molecular α de cetonas ilustra um tipo de reacção onde se formam três centros radicais. Enquanto o radical R' tem o seu electrão numa orbital σ o radical cetónico tem duas configurações possíveis: uma de um radical não linear com um electrão numa orbital sp^2 (C) e outro electrão numa orbital σ e outra configuração para um radical de geometria linear com electrão numa orbital p do átomo de C. Esta reacção tem topicidade 3 e é designada por $\sigma(\sigma, \pi)$. O seu diagrama de correlação (fig. 21 (b)) mostra que as reacções dos estados $^{1,3}(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$ são permitidas por correlacionarem com produtos no estado fundamental. De facto o tripleto $^3D_{\sigma, \sigma}$ tem pouco mais energia do que o estado σ, π^* correspondente à energia de linearização da molécula. Só é proibida a reacção do estado singuleto π, π^* que correlaciona com um estado excitado Z. A definição da topicidade das reacções fotoquímicas permitiu a DAUBEN, SALEM e TURRO [51] classificar as reacções fotoquímicas em termos da topologia das suas superfícies de energia potencial, baseando-se no postulado de que há relativamente poucos mecanismos distintos para uma reacção fotoquímica. A topologia da superfície permite escolher os caminhos de menor energia e permite avaliar efeitos de solvatação, de substituintes e outros efeitos estruturais no mecanismo das reacções. Man-

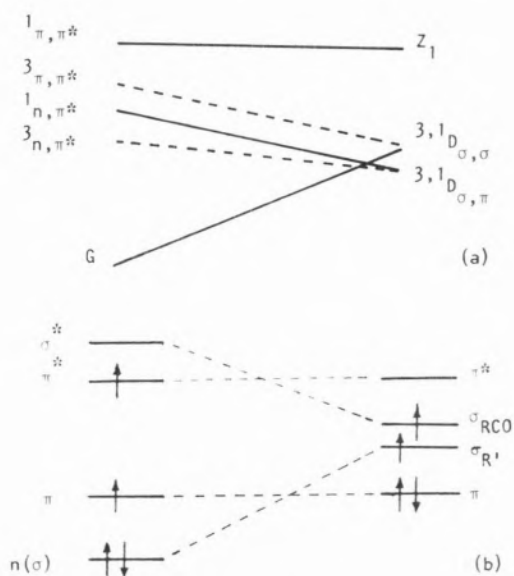


Fig. 21

Diagrama de correlação de estados (Salem) (a) e de orbitais (Woodward-Hoffmann) (b) para a cisão molecular α de cetonas

tém-se, todavia, por resolver o problema da repartição do sistema pelos diferentes caminhos ao longo da coordenada de reacção.

Os diagramas de correlação de estados e de orbitais são de reconhecida utilidade, mas, por vezes, entram em conflito nas suas conclusões. Por exemplo, o diagrama de correlação de estados da fig. 21 (b) prevê que a reacção do estado $^3(\pi, \pi^*)$ é um processo

permitido, mas um diagrama de Woodward-Hoffmann para a correlação de orbitais moleculares (fig. 21 (a)) mostra que tal processo deve ser proibido dado que a orbital π^* , ocupada nos reagentes, correlaciona com uma orbital desocupada nos produtos [52].

Num estudo recente SILVER [53] mostrou que existem vários graus de controle de simetria das reacções químicas, havendo uma hierarquia entre eles. Assim a conservação de simetria electrónica total (regras de WIGNER-WITMER [54]) devia ter precedência, pela sua generalidade, sobre a conservação da simetria individual das orbitais moleculares, definida por Woodward-Hoffmann. Todavia a experiência mostra serem estas últimas mais restrictivas do que a conservação da simetria electrónica total, como se as moléculas procurassem ter a menor barreira de energia para cada processo individual de transformação das orbitais moleculares. Discrepâncias deste tipo são, em geral, resolvidas por uma análise mais quantitativa das superfícies de energia potencial.

REACÇÕES IÓNICAS

Os diagramas de correlação que referimos são basicamente aplicáveis a reacções não-polares. EPIOTIS e SHAIK [55] procuraram estabelecer qualitativamente superfícies de energia potencial que fossem também aplicáveis a reacções polares. As superfícies de energia são construídas pelo método da combinação linear das configurações de fragmentos moleculares, sendo a energia das superfícies diabáticas para uma supermolécula de um dador D e aceitador A dadas por

$$V_{DA}(r) = S(r)$$

$$V_{D^+A^-}(r) = I_D - A_A + C(r) + S'(r)$$

$$V_{DA^+}(r) = E_A + S'(r)$$

onde E_A representa a energia de excitação electrónica do aceitador, $C(r)$ a energia de Coulomb e S e S' funções empíricas repulsivas que procuram ter em conta os impedimentos estéreos da repulsão de dois reagentes quando se aproximam e das energias das transformações das ligações químicas entre os reagentes e produtos. As curvas diabáticas são construídas em função das energias V e as curvas adiabáticas são estabelecidas tendo em conta a interac-

ção das configurações diabáticas, calculadas por um operador que só opera nas ligações químicas que se formam e que se quebram. A fig. 22 mostra-nos estes tipos de curvas para processos de reacções não-polares e polares. À medida que r diminui a interacção entre as curvas diabáticas aumenta.

A reactividade do estado fundamental é racionalizada unicamente em termos de barreiras de energia potencial, mas para reacções fotoquímicas a reactividade química tem de ser racionalizada em termos de barreiras de energia potencial e de processos de decaimento. Para estes, e no sentido de simplificar o problema, EPIOTIS e SHAIK [55] consideram que os processos de decaimento não-radiativo são determinados unicamente pela diferença de energia electrónica, ΔE , entre as curvas adiabáticas. Nomeadamente a transição não-radiativa aumenta com uma diminuição de ΔE . As interacções entre as curvas diabáticas, tanto no ponto de cruzamento das curvas, como longe dele, vão controlar as barreiras de energia, as eficiências dos decaimentos e a estabilidade dos intermediários. É pois importante analisar os efeitos que sobre uma reacção fotoquímica vão ter a variação de polaridade $I_D - A_A$ e a excitação electrónica. Se a polaridade aumenta, isto é, $I_D - A_A$ diminui, ou se a excitação electrónica diminui a curva de energia ψ_2 sofre um decrescimento na energia total para ψ_2 . No caso de ser nulo o elemento de matriz para a interacção das curvas diabáticas, no ponto de cruzamento das curvas adiabáticas $\Delta H = 0$ e a passagem do sistema de ψ_2 para ψ_2' decresce a barreira de energia. Se as curvas têm um elemento de interacção diferente de zero, a barreira de energia diminui se a translação das curvas é maior que a variação da interacção das curvas diabáticas: a barreira de energia aumenta se suceder o inverso (fig. 23).

Se numa reacção houver dois caminhos possíveis, expressos por duas ou mais interacções num cruzamento evitado, os valores de ΔH diminuem com um decréscimo de energia das curvas diabáticas e as barreiras de energia tornam-se todas menores. Daí que a selectividade entre os diferentes caminhos de reacção diminui, com uma diminuição de ΔE . Em curvas de energia potencial condizentes, para grandes distâncias nucleares, a interacção entre as funções diabáticas ϕ_1 e ϕ_2 é pequena. Para pequenas distâncias intermoleculares a interacção aumenta, causando uma instabilização de ψ_2 e uma estabilização de ψ_1 . Se a diferença de energia electrónica

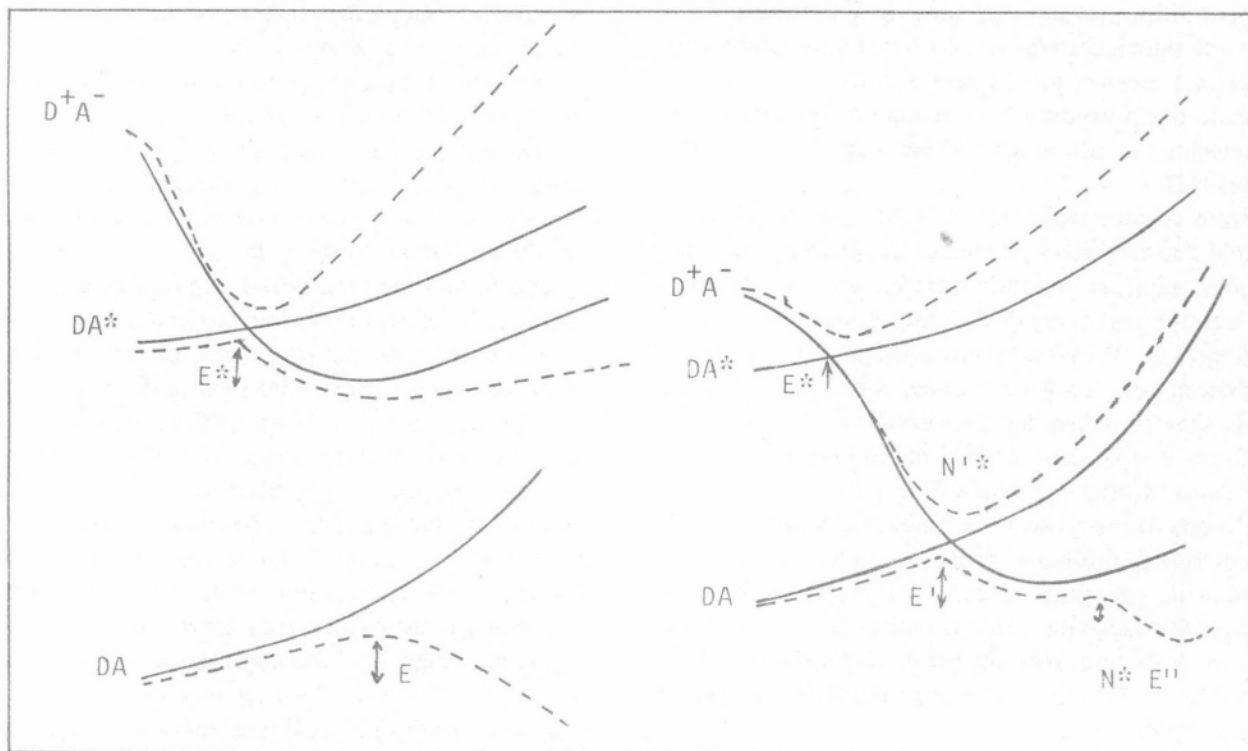


Fig. 22

Curvas qualitativas de energia potencial para reacções fotoquímicas polares, segundo EPIOTIS e SHAIK [55]; — curvas diabáticas, --- curvas adiabáticas

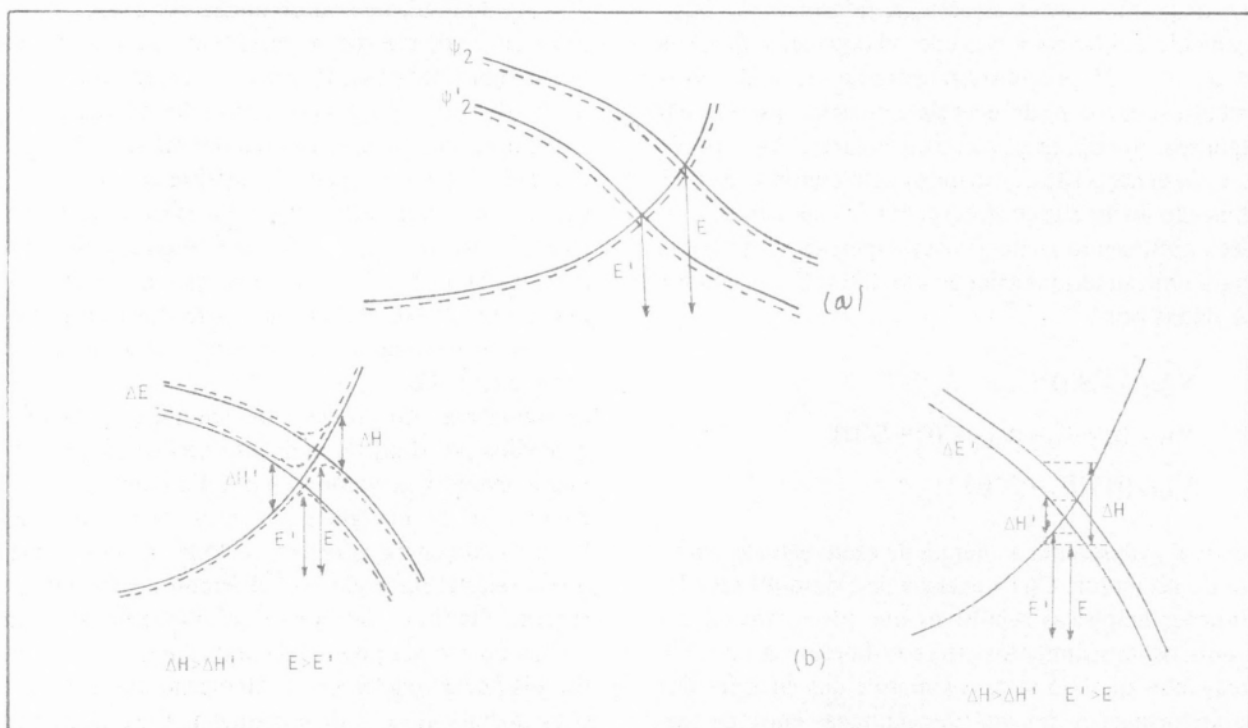


Fig. 23

Efeitos de polaridade na selectividade das reacções fotoquímicas para curvas de energia potencial que se cruzam: (a) elementos de interacção $\Delta H=0$, (b) $\Delta H \neq 0$

entre ϕ_2 e ϕ_1 diminui, a estabilização ocorre para maiores distâncias moleculares e a barreira de energia E tende a diminuir e a ocorrer para maiores valores de r (fig. 24).

Se houver, por exemplo, interação de ϕ_2 com duas curvas diabáticas ϕ_1 e ϕ_0 uma diminuição de energia de ϕ_2 aumenta a diferença entre as energias de estabilização (proporcional a ΔE) dado que

$$\frac{\Delta E'_{20}}{\Delta E'_{21}} > \frac{\Delta E_{20}}{\Delta E_{21}}$$

Consequentemente a selectividade das reacções aumenta com uma diminuição da energia de ϕ_2 . Os autores aplicam estas regras qualitativas ao estudo mais detalhado de algumas reacções de interesse fotoquímico, nomeadamente a cicloadições, fotosubstituições e reacções de estados tripletos π, π^* [56].

5 — MODELOS QUANTITATIVOS DE REACTIVIDADE FOTOQUÍMICA

Existem grandes dificuldades no estabelecimento de teorias quantitativas para as reacções fotoquímicas devido à complexidade das superfícies de energia potencial envolvidas e à competição entre processos físicos e químicos, para além do papel do acoplamento de momento de spin com o momento orbital e dos factores de Franck-Condon. As fotoabstracções de átomos de hidrogénio por cetonas electronicamente excitadas têm sido as reacções fotoquímicas mais bem estudadas experimentalmente sob o ponto de vista mecanístico e cinético e sobre elas têm incidido os poucos estudos teóricos sobre reactividade fotoquímica em moléculas grandes. Os modelos apresentados têm um carácter empírico e procuram interpretar teoricamente o grande conjunto de dados experimentais deste tipo de reacções.

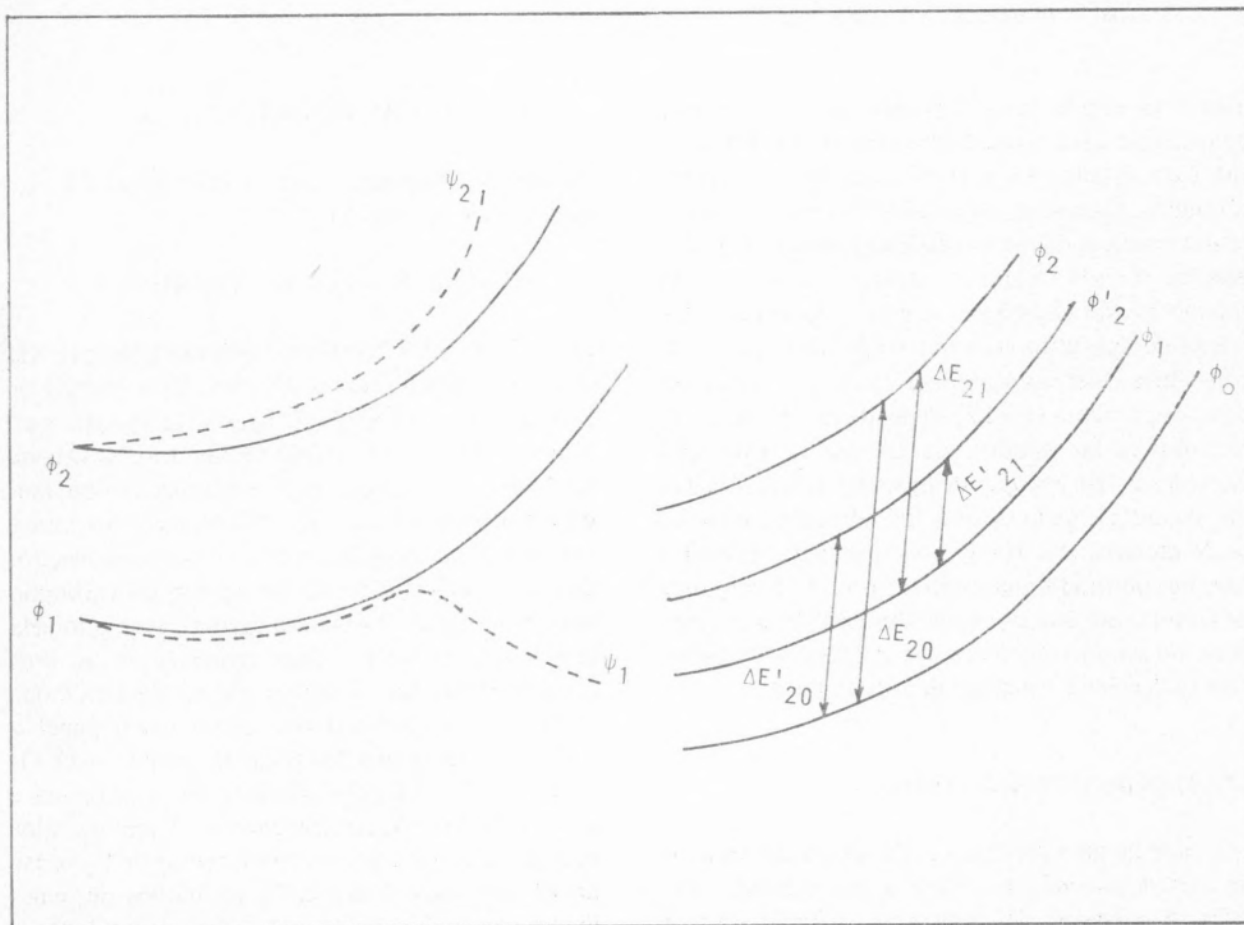


Fig. 24

Efeitos de polaridade na selectividade de reacções fotoquímicas para curvas de energia potencial condizentes

A necessidade de um modelo quantitativo para as reacções fotoquímicas pode ser facilmente apreciada comparando alguns dados de constantes cinéticas para a abstracção de átomos de hidrogénio por vários estados electrónicos excitados de cetonas e ácidos com diversos substratos (Tabela 6). Com

de energia e entropia de activação. PREVITALI e SCAIANO [57] utilizam um modelo teórico de tipo energia-de-ligação-ordem-de-ligação [58] (bond energy-bond order, BEBO) para calcular os perfis de energia das reacções de abstracção de átomos de hidrogénio por estados excitados $CO^*(n, \pi^*)$,

Tabela 6
Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio (a)

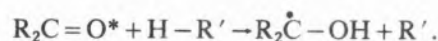
Molécula	Estado	Substrato	k_r (mol ⁻¹ l s ⁻¹)
benzofenona	$^3(n, \pi^*)$	isopropanol	$1,1 \times 10^6$
	»	trietilamina	$2,3 \times 10^9$
ácido pirúvico	$^3(n, \pi^*)$	benzidrol	$1,4 \times 10^7$
biacetilo	$^3(n, \pi^*)$	metanol	$2,6 \times 10^2$
4-fenilbenzofenona	$^3(\pi, \pi^*)$	isopropanol	1×10^4
1-naftaldeído	$^3(\pi, \pi^*)$	Bu ₃ SnH	$1,1 \times 10^6$
adamantanona	$^1(n, \pi^*)$	metanol	3×10^5

(a) J.C. SCAIANO, *J. Photochem.*, 2, 81 (1973/74).

efeito, as regras de reactividade qualitativas que consideram a reactividade dos estados $^3(n, \pi^*)$ superior à dos estados $^3(\pi, \pi^*)$ não são válidas em termos absolutos. Encontram-se estados $^3(n, \pi^*)$ cujas constantes cinéticas de reactividade são inferiores às dos estados $^3(\pi, \pi^*)$, enquanto a reactividade de um mesmo estado electrónico excitado depende fortemente do substrato com que reage. Em resumo as constantes cinéticas k_r podem variar por várias ordens de grandeza ($\times \approx 10^7$) dependendo da natureza electrónica dos estados, da energia de excitação electrónica, das energias de ligação CH dos substratos, da energia de ionização dos substratos, da massa de átomos, etc. Havia pois que tentar concatenar, de um modo quantitativo, o grande conjunto de factores estruturais envolvidos neste tipo de reacções, no sentido de estabelecer relações entre estrutura molecular e reactividade fotoquímica.

MODELOS DE ACTIVACÃO TÉRMICA

O escape de uma molécula excitada do seu mínimo de energia potencial pode dar-se por activação térmica. A passagem das moléculas excitadas sobre a barreira de energia pode ser tratada em termos da teoria de estado de transição, envolvendo conceitos



A energia de activação ΔH^\ddagger é proporcional à exotermicidade de reacção,

$$\Delta H = D(R'H) - E_T - E_\pi - D(OH)$$

onde $D(XH)$ é a energia de quebra da ligação XH sem formação de novas ligações, E_T a energia de excitação e E_π a energia de ligação da ligação π do grupo carbonilo. O modelo teórico trata o sistema n, π^* como se fosse um sistema de radicais livres tendo em atenção: a presença de dois electrões livres, em vez de um; a existência de uma excitação electrónica; e o facto da ordem de ligação do carbonilo não ser unitária. O primeiro factor é corrigido pela introdução de um termo repulsivo e os dois últimos pontos são ultrapassados considerando que a excitação electrónica tem como único papel o decréscimo da ordem de ligação do grupo $C=O$. Os valores de E_T e E_π são muitas vezes semelhantes e assim o facto de k_r ter praticamente o mesmo valor para a acetona e a benzofenona apesar de E_T variar de 10 kcal/mole é explicado em termos de semelhança de valores de E_π e E_T . Por outro lado, a entropia de activação depende das amplitudes de vibração e do número relativo de átomos de H reacti-

vos e o processo é considerado adiabático e com conservação de spin.

O modelo desenvolvido por Previtali e Scaiano foi aplicado ao estudo de várias reacções em solventes não polares e o acordo das constantes cinéticas calculadas e experimentais para diversas reacções é razoável, (Tabela 7).

ções de maior energia e são estas vibrações que vão produzir a fotodissociação molecular, desde que a velocidade de desexcitação vibracional seja mais lenta do que a velocidade de dissociação. Dentro deste modelo foram enunciadas algumas regras de reactividade:

Tabela 7
Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio pelo Método de PREVITALI e SCAIANO [57]

Cetona	Substrato	Ea (kcal/mol)	log k _r	
			calc	exp
Acetofenona	Isopropanol	3,7	5,73	6,26
Benzofenona	Isopropanol	5,0	5,42	6,04
Benzofenona	Ciclohexano	7,6	5,33	5,56
Acetona	Bu ₃ Sn H	1,7	7,92	8,30
Ácido pirúvico	metanol	7,5	4,86	5,7

O método apresentado tem a desvantagem de não ser válido para outros estados electrónicos, $^1(n, \pi^*)$ e $^1(\pi, \pi^*)$, cuja distribuição de densidade electrónica não é idêntica à do estado $^3(n, \pi^*)$ e não pode ser aplicado à abstracção de átomos de hidrogénio de substratos de baixa energia de ionização, porque a abstracção envolve um processo de transferência de carga. Previtali e Scaiano não consideram as abstracções de átomos de H em processos intramoleculares onde as energias de activação são pequenas, 2,5 kcal/mole, mas as entropias de activação variam apreciavelmente -12 a -4 e.u. [59]. O método dá, todavia, boa conta da variação de reactividade em função da energia da ligação X-H dos substratos.

MODELOS DE TRANSIÇÕES NÃO-RADIATIVAS

Uma molécula excitada situada num mínimo de energia poderá ultrapassar uma barreira de potencial, seguindo uma coordenada de reacção que passe por cima da barreira de energia, ou poderá furar a barreira isoenergicamente num mecanismo de efeito túnel. Esta visão das reacções fotoquímicas como transições não-radiativas não é de agora [60], mas só foi aplicada recentemente por HELLER [61], em termos meramente qualitativos, ao problema da fotoabstracção de átomos de hidrogénio. Heller considera que a conversão de energia electrónica em energia vibracional conduz à excitação das vibra-

a) numa molécula excitada os átomos mais reactivos são os que estão associados às vibrações de maior energia;

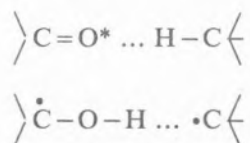
b) quanto maior for a anarmonicidade e menor a energia de dissociação, maior será a reactividade de uma ligação química;

c) quanto mais perto estiver do estado inicialmente excitado assim tanto mais reactiva será a ligação. No caso concreto das reacções de abstracção de átomos de hidrogénio as regras de Heller estão em desacordo com os resultados experimentais [62] quando consideradas unicamente para os modos de vibração CH.

Todavia o modelo quantitativo mais completo, até ao presente, sobre a reactividade de estados electrónicos excitados na abstracção de átomos de H, está baseado num modelo de transições não-radiativas [63]. O modelo calcula as constantes de transições não-radiativas em termos de uma teoria de efeito túnel e além de ser de grande generalidade, quando comparado com o modelo de Previtali e Scaiano, tem a vantagem de utilizar uma linguagem mais de acordo com os conceitos recentes sobre reactividade fotoquímica. No estudo apresentado a constante de reacção é dada por

$$k_r = k_c \exp \{ (-2\pi/\hbar) \sqrt{2\mu(D-E_v)} \Delta x \}$$

onde k_c é uma constante de difusão ou colisão para processos intermoleculares, ou uma frequência de rotação para processos intramoleculares e os outros parâmetros já foram anteriormente referidos. Para processos não-adiabáticos a expressão indicada tem de ser multiplicada por um factor de proibição electrónica. Excepto onde se refira o contrário, nos estudos feitos este factor foi considerado igual à unidade, isto é, os processos foram considerados adiabáticos. Na construção da curva de energia potencial para os estados reagentes e produtos consideram-se apenas as ligações químicas que sofrem significativamente deslocamentos e/ou alterações de frequência e que são



as ligações CO e CH nos reagentes e CO e OH nos produtos. A supermolécula é tratada como se de uma molécula diatómica se tratasse, por uma escolha adequada do caminho da reacção que envolve iguais deslocamentos dos osciladores nos estados reagentes e produtos (ver fig. 13, acoplamento forte). Os parâmetros que controlam a reactividade dependem da forma das curvas) constante de força dos osciladores) e do seu deslocamento horizontal, R, e vertical, ΔE . A massa reduzida do oscilador é dada por

$$\mu^{1/2} = \mu_{\text{CH}}^{1/2} + \mu_{\text{CO}}^{1/2}$$

O deslocamento dos osciladores depende da variação de comprimento da ligação CO, OH e CH entre o estado de reagentes e produtos, mas dada a dificuldade da sua estimativa R é tratado como um parâmetro empírico. A diferença de energia entre os dois estados é dada por

$$\Delta E = E_e + D(\text{OH}) - D(\text{CH})$$

onde E_e é a energia electrónica. O termo E_π , considerado por Previtali e Scaiano é aqui incluído no parâmetro R, dada a dificuldade de uma estimativa exacta de E_π . De facto E_π teria de ser um parâmetro empírico próximo de E_t , ou teria de ser estimado usando as regras de aditividade de grupos [64].

Para reacções do tipo radical de estados $^3(n, \pi^*)$, R é independente da natureza do substrato, tendo sido em geral ajustado em cada cetona, aldeído ou ácido para reacções de abstracção do isopropanol. O valor de R varia com a natureza da cetona, mas é uma função linear do potencial de redução da cetona, no seu estado fundamental. A Tabela 8 compara algumas das constantes cinéticas assim estimadas e o acordo observado é bom.

Para os processos de abstracção de substratos com electrões n, quando o processo de abstracção de átomos de hidrogénio é assistido por uma transferência de carga entre o substrato e a cetona, os valores de R variam linearmente com o potencial de redução da cetona e dependem da natureza do substrato. O deslocamento R varia linearmente com o potencial de ionização do substrato e o autor mostra que o mecanismo de transferência de carga é um

Tabela 8
Constantes Cinéticas de Fotoabstracção de Átomos de Hidrogénio Calculadas pelo Método de Efeito Túnel [63]

Substrato	Benzofenona		Acetona		Ácido Pirúvico		Biacetilo	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
Ciclohexano	5,45	5,56	5,45	5,50	5,85	—	3,3	—
2,3-dimetilbutano	5,75	5,51	5,8	—	6,3	—	3,65	—
Tolueno	5,9	5,8	6,4	6,54	6,7	—	4,6	—
Metanol	5,45	—	5,45	5,0	5,85	5,65	3,3	2,42
Etanol	5,75	5,75	5,8	5,73	6,3	6,54	3,65	3,54
Benzidrol	6,65	6,70	6,7	—	7,2	7,15	4,9	4,84

mecanismo que varia continuamente entre um processo duma abstracção de átomos H e um processo de transferência de electrões, o que não é surpreendente dado que estes dois tipos de reacção têm superfícies de energia potencial com a mesma topologia [25]. Com estas relações entre R e os parâmetros moleculares referidos, foram antecipados valores de constantes cinéticas de várias reacções de cetonas com aminas, éteres e sulfuretos orgânicos. É encorajador que determinações experimentais recentes, destinadas a testar o modelo de efeito túnel [65], deram resultados em bom acordo com a teoria (Tabela 9).

Tabela 9
Constantes Cinéticas de H-Abstracção de $^3(n, \pi^*)$
Benzofenona [65]

Substrato	k_r ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		$k(\text{cal})/$ $/k(\text{esp})$
	calc.	exp.	
trietilamina	$2,5 \times 10^9$	$2,42 \times 10^9$	1,04
N,N-dimetilanilina	$3,15 \times 10^9$	$3,48 \times 10^9$	0,91
N-hexilamina	$0,9 \times 10^8$	$4,2 \times 10^8$	0,21
isopropilamina	$1,4 \times 10^8$	$2,95 \times 10^8$	0,48
ciclopentano	$3,15 \times 10^5$	$5,1 \times 10^5$	0,62
sulfureto de di- <i>t</i> -butilo	$4,5 \times 10^7$	$5,74 \times 10^7$	0,78

Como anteriormente referimos os diagramas de correlação de Salem prevêm uma menor reactividade para as cetonas aromáticas cujo estado de menor energia seja um tripleto π, π^* . Dado que numa excitação π, π^* de uma cetona aromática o comprimento de ligação C=O ($d_{\text{C=O}}=0,1215 \text{ nm}$) pouco varia em relação ao do estado fundamental, contrariamente ao sucedido na excitação n, π^* ($d_{\text{C=O}}=0,134 \text{ nm}$), o deslocamento do oscilador CO entre o esta-

do π, π^* e o estado do radical C – OH ($d_{\text{C-O}}=0,143 \text{ nm}$) é maior do que para o estado n, π^* . Sendo assim a largura da barreira de potencial Δx é maior e as constantes k_r são menores. Quantitativamente esta variação de R basta para explicar a baixa reactividade intrínseca de vários estados π, π^* deslocalizados em anéis aromáticos (Tabela 10). Nos compostos estudados a energia electrónica dos estados n, π^* (de maior reactividade) é suficientemente elevada para não contribuírem para a reactividade observada.

Também a reactividade dos estados singletos n, π^* é perfeitamente explicada só em termos da maior energia electrónica deste estado, em relação ao estado tripleto $^3(n, \pi^*)$, sendo constantes os restantes parâmetros moleculares que controlam a reactividade destas reacções e nomeadamente o deslocamento R (Tabela 11). Todavia já a reactividade prevista para os estados singletos π, π^* é cerca de 100 vezes superior à observada. Interpretamos estas observações considerando que os processos de estados electrónicos $^3(n, \pi^*)$, $^1(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$ são processos adiabáticos. Já o processo de fotorredução de estados $^1(\pi, \pi^*)$ é um processo não-adiabático. Estas observações podem ser racionalizadas em termos dos diagramas de correlação de estados de Salem para um processo de topicidade três, atendendo a que a orbital do substrato deve mover-se apreciavelmente fora do plano de reacção, adquirindo assim características de uma orbital π e σ . Os estados de produtos não são puros estados $D_{\sigma, \pi}$ ou $D_{\sigma, \sigma}$ mas uma mistura destas duas configurações e os estados $^1(n, \pi^*)$, $^3(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$ correlacionam com os estados de mais baixa energia dos produtos. Só o estado $^1(\pi, \pi^*)$ vai correlacionar com um estado de ião-dipolar, Z, de energia elevada, e portanto a sua conversão para o estado fundamental dos produtos é um processo não-adiabático (fig. 21 b). Factores de

Tabela 10
Reactividade de estados $^3\pi, \pi^*$ em Cetonas e Aldeídos Aromáticos [63]

Molécula	Substrato	$\log k_r$ ($\text{mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$)	
		calc.	obs.
4-fenilbenzofenona	isopropanol	3,5	3,6
fluorenona	Bu ₃ Sn H	5,1	4,65-6,65
1-naftaldeído	Bu ₃ Sn H	6,0	6,04
2-acetonaftona	Bu ₃ Sn H	5,9	5,95

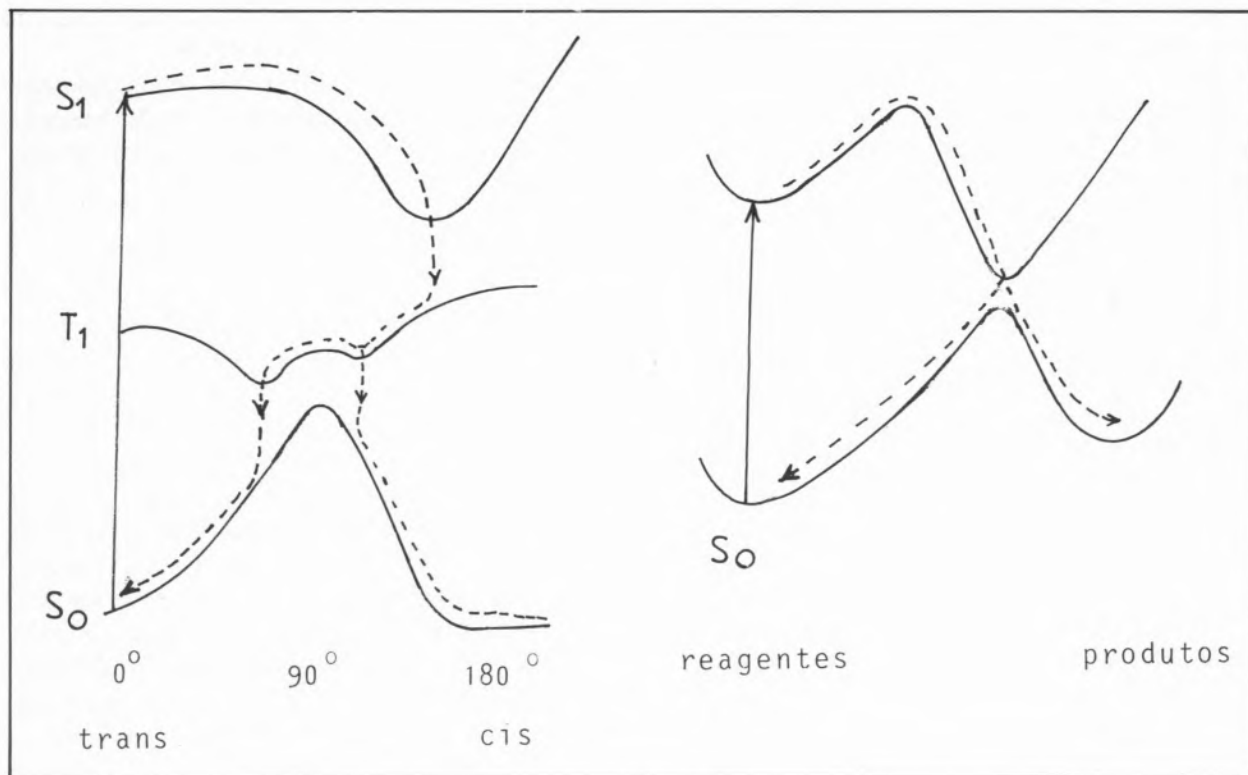


Fig. 26

Activação térmica em curvas de energia potencial segundo uma coordenada de modos de vibração promotores mas não aceitadores

mental dão-se em processos não-radiativos controlados pelos modos aceitadores, em geral os modos CH [67]. Todavia se a reacção fotoquímica está condicionada por uma barreira de energia ao longo de uma coordenada de reacção que envolva modos promotores e aceitadores, o mecanismo da reacção poderá processar-se por um processo de efeito túnel, concomitantemente ou não com um processo de activação térmica. No caso das reacções de fotoabstracção estudadas e para as curvas de energia potencial propostas, os factores de efeito túnel são $5 \text{ a } 10^7$ vezes maiores que os factores de activação térmica para barreira de energia entre 3 e 20 Kcal/mol e consequentemente prevalecem no mecanismo da reacção.

O acordo entre os resultados de um modelo teórico e a experiência não revela necessariamente que as premissas do modelo correspondam à realidade, até porque os modelos apresentados têm um carácter semi-empírico. Não obstante, a questão levantada de se uma reacção fotoquímica segue sempre o caminho de menor energia ou se pode seguir um caminho de maior efeito túnel, é um problema me-

canístico importante. Primeiro, porque dependendo da forma e da espessura da barreira de energia e das massas dos osciladores postas em movimento, a coordenada de menor energia de activação não é necessariamente idêntica à coordenada de maior efeito túnel. Segundo porque no processo de activação térmica a molécula possui uma energia superior e segue um caminho diferente que lhe pode proporcionar outros canais de desactivação. Um exemplo concreto ilustrará melhor as possíveis diferenças mecanísticas dos dois processos de reacção. Os diagramas de correlação de estados de Salem para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio mostraram-nos que a curva de energia potencial do estado n, π^* cruza-se com a do estado fundamental S_0 , cruzamento esse que deve corresponder a um cruzamento fracamente evitado para uma reacção não-planar. Enquanto que as reactividades cinéticas dos estados singletos e tripletos n, π^* são comparáveis, a eficiência com que os estados singletos se convertem em produtos é em geral muito inferior à dos estados tripletos [25]. Com efeito este cruzamento evitado entre as curvas dos estados n, π^* e S_0 ao longo

do caminho de reacção não afecta a constante cinética que é controlada pelas curvas de energia potencial de S_1 e P (fig. 27) mas poderá, ao longo do caminho da reacção, levar a uma reconversão parcial de S_1 em S_0 . Este processo deverá ser menos eficiente para o estado tripleto, dado que é um processo que exige alteração de spin. Todavia a eficiência da formação de produtos a partir do estado S_1 poderá ser diferente para um processo de activação térmica ou de efeito túnel. A fig. 27 mostra que uma variação de energia electrónica ou de deslocamento R, não altera significativamente a eficiência de reconversão em produtos para um mecanismo de activação térmica, mas pode alterar profundamente a eficiência de reconversão se o mecanismo for de efeito túnel.

BUSHLER e JORTNER [68] desenvolveram as teorias de transições não-radiativas de modo a abarcar a transição de um processo de efeito túnel, a baixas temperaturas, para um processo de activação térmica, a temperaturas mais elevadas. A distinção proposta pela teoria baseia-se na ausência de influência da temperatura nas constantes cinéticas no mecanismo de efeito túnel e uma forte dependência da temperatura no mecanismo de activação térmica. Todavia esta mesma influência é patente a temperaturas $\lesssim 200$ K no mecanismo de efeito túnel [47]. Outros critérios pois tem de ser utilizados para distinguir os

dois mecanismos e um deles pode ser a eficiência da conversão de reagentes em produtos.

Estudos detalhados das eficiências de reacção poderão elucidar as contribuições relativas dos mecanismos de efeito túnel e de activação térmica em reacções fotoquímicas.

MECANISMOS E COORDENADAS DE REACÇÃO

Acabámos de verificar a existência de dois tipos de mecanismos competitivos para que uma reacção química ultrapasse as barreiras de energia, ao longo das coordenadas de reacção. Questão diferente é a da alteração do tipo de movimentos nucleares responsáveis pela transformação química, durante o decurso de uma reacção. Anteriormente considerámos que era possível estudar uma reacção fotoquímica através de uma única curva de energia potencial a duas dimensões, porque um dado caminho de reacção predominava sobre todos os outros. Todavia esta aproximação pode não ser tão adequada para a racionalização de certas reacções, como o foi, por exemplo, para a fotoabstracção de átomos de hidrogénio por cetonas. As superfícies de energia potencial são superfícies a N-dimensões e não obstante poder haver um só caminho de reacção, este pode ser sinuoso, envolvendo várias alterações das vibrações e rotações que provocam o avanço da

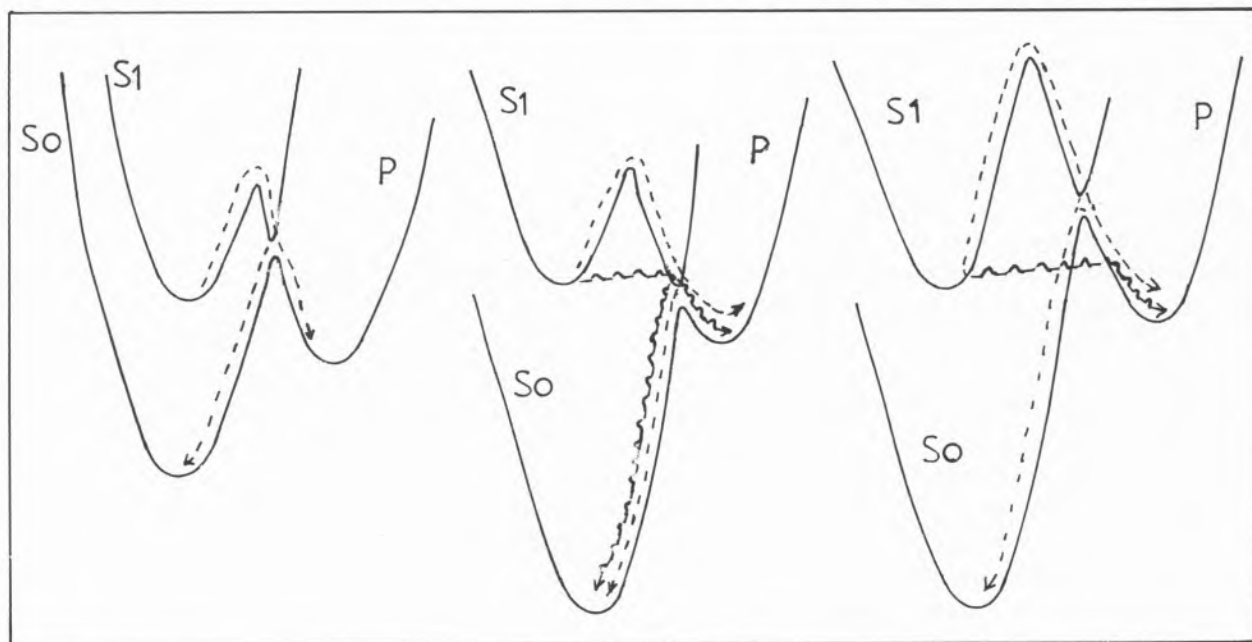


Fig. 27

Activação térmica e efeito túnel na eficiência de processos fotoquímicos: --- activação térmica; ~~~~~ efeito túnel

reação. Para este caso a reação terá de ser vista como um conjunto de superfícies bidimensionais de energia potencial, cada uma com a sua coordenada de reação.

A análise quantitativa das reações fotoquímicas ainda não ilustrou nenhuma alteração de mecanismo deste tipo. O exemplo mais claro vem-nos de um processo de características mais físicas, como é o da supressão de tripletos aromáticos pelo monóxido de azoto, não obstante este processo envolver também uma certa transferência de electrões. Este processo foi estudado quantitativamente [69] e verifica-se ser controlado por factores de Franck-Condon dos modos de distensão CH para tripletos de energia $E < 14500 \text{ cm}^{-1}$, em efeito físico normal (efeito químico inverso). Para tripletos de energia superior, a supressão é controlada pelos factores Franck-Condon do modo de distensão NO, em efeito físico inverso (efeito químico normal). A fronteira entre os dois mecanismos, que é extraordinariamente abrupta, depende da energia electrónica, das constantes de força dos osciladores e da variação dos comprimentos de ligação entre os estados electrónicos envolvidos na supressão. A polaridade do solvente, ϵ , também influencia muito a fronteira entre os dois mecanismos. Assim em *n*-hexano a supressão do tripleto do criseno ($E_T = 20000 \text{ cm}^{-1}$) é dominado pelo efeito físico inverso do modo NO e tem uma constante cinética k_q muito superior à do 3,4-8,9-dibenzopireno ($E_T = 12000 \text{ cm}^{-1}$), onde predomina o efeito físico normal dos modos CH (Tabela 12). Porém em solventes muito polares o complexo colisional ($\text{Ar}^{\delta+} \text{NO}^{\delta-}$) é estabilizado em energia e sofre uma maior transferência de carga que aumenta o comprimento da espécie NO, o que conduz a um decréscimo acentuado das constantes não-radiativas do modo de distensão NO. Daí que predomine o efeito físico normal dos modos CH e k_q do criseno passa a ser igual à do dibenzopireno [70, 71].

O exemplo apresentado mostra-nos que, função de parâmetros moleculares como energia electrónica e comprimentos de ligações, uma reação pode sofrer mudanças bruscas de coordenadas de reações ao longo do seu percurso em superfícies de energia potencial. Isto mais realça a complexidade da interpretação qualitativa e quantitativa dos processos fotoquímicos, mas também não torna este objectivo transcendental.

6 — CONCLUSÕES

Os modelos de reactividade e, particularmente, os modelos quantitativos, revelam o grande número de factores moleculares que condicionam a reactividade dos estados excitados. O predomínio de um ou outro factor para certos tipos de reação pode explicar o sucesso de alguns critérios simples de reactividade, mas eles são apenas uma pequena fracção da realidade complexa que é o campo da reactividade fotoquímica.

Os modelos qualitativos permitem a visualização do curso de uma reação, mas quantitativamente as reações fotoquímicas estão controladas pela velocidade com que as moléculas saem dos mínimos de energia, isto é, ultrapassam as barreiras de energia entre as diferentes configurações nucleares e/ou pela velocidade de conversão entre superfícies de energia potencial. O primeiro factor é o factor condicionante para as transformações químicas, enquanto que o segundo condiciona as transformações fotofísicas. Parece-nos que, fundamentalmente, o controlo das reações fotoquímicas pelos factores de Franck-Condon racionaliza os sucessos dos vários critérios parciais de reactividade fotoquímica atrás expostos. Para além de serem um elemento de racionalização dos vários critérios de reactividade, os factores de Franck-Condon permitem estabelecer um conjunto de regras de reactividade fotoquímica com interesse na previsão do decurso das reações:

Tabela 12
Efeito de Solvente na Supressão de Tripletos Aromáticos pelo NO

Solvente	η/cp	ϵ	$k_q/10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$	
			criseno	3,4; 8,9-dibenzopireno
hexano	0,300	1,88	10	2,1
dimetoximetano	0,340	2,65	4,3	—
acetona	0,304	20,7	1,7	2,1

a) numa molécula excitada os átomos mais reactivos são os que estão associados às vibrações de maior energia e/ou de maior deslocamento ou distorção e/ou menor massa reduzida;

b) a reactividade de uma ligação química será tanto maior quanto maior for a sua anarmonicidade e menor a energia de dissociação;

c) uma ligação será tanto mais reactiva quanto mais perto estiver do estado inicialmente excitado;

d) para um acoplamento forte ou efeito químico normal;

i) uma reacção é favorecida pela exotermicidade da reacção.

ii) as reacções são tanto mais rápidas quanto menor for a variação dos comprimentos de ligações entre reagentes e produtos.

iii) as reacções são favorecidas pelas baixas constantes de força das vibrações que promovem a reacção e que são modos aceitadores para a reacção.

e) para um acoplamento fraco ou efeito químico inverso:

i) uma reacção exotérmica é tanto mais rápida quanto menor for a energia libertada.

ii) a reacção é tanto mais rápida quanto maior for a variação de comprimentos de ligações entre reagentes e produtos.

iii) as reacções são favorecidas por baixas constantes de força nos reagentes de elevadas constantes de força nos produtos para as vibrações que são modos promotores e aceitadores da reacção.

Todavia, estas regras são, muitas vezes contraditórias e só a sua explicitação quantitativa dará o balanço final de todos os factores envolvidos.

O futuro deverá revelar-nos mais estudos teóricos baseados na construção de superfícies de energia potencial, com tentativas de cálculos das probabilidades relativas dos diferentes caminhos de reacção que se abrem a uma molécula excitada, e com previsões sobre a natureza dos diferentes produtos de uma reacção fotoquímica. O efeito de controle de muitas reacções por factores de Franck-Condon deverá ter maior ênfase do que até ao presente, mas o campo experimental terá de sofrer um estímulo apreciável para a obtenção de muitos dados cinéticos que são necessários a uma interpretação quanti-

tativa da reactividade fotoquímica, pois para a grande maioria das reacções toda a reactividade experimental está expressa em termos de rendimentos quânticos. Difícil, mas importante será também a interpretação quantitativa dos efeitos do solvente nas reacções fotoquímicas.

Num outro extremo veremos o estudo detalhado da dinâmica molecular fotoquímica só acessível a moléculas pequenas; estudos, em moléculas isoladas, dos efeitos da energia vibracional, rotacional e até translacional no controle das constantes cinéticas e das secções eficazes de reacção; estudos dos processos de redistribuição de energia interna, electrónico-vibracional e de relaxação vibracional; estudos de distribuição de energia nos produtos e sua orientação espacial em processos de fotofragmentação. Neste campo não é difícil prever sucesso às teorias dos estados não-estacionários de Jortner, Rice e Freed cuja aplicação a moléculas grandes será dificultada pelo desconhecimento de muitos dados da estrutura electrónica, vibracional e rotacional destas moléculas.

O desenvolvimento das técnicas da espectroscopia dos picosegundos e de lasers de corantes, que varrem de modo contínuo toda a zona do visível e ultravioleta, prometem trazer uma revolução na parte experimental, que, mais do que nunca, necessita de modelos de reactividade para ser desenvolvida e racionalizada.

Recebido 20.Junho.1981

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao INIC o apoio financeiro prestado através do Centro QC-1.

REFERÊNCIAS

- [1] B.I. STEPANOV, *Doklady AN SSSR*, **112**, 838 (1957).
- [2] G.S. HAMMOND, *Adv. Photochem.*, **7**, 373 (1969).
- [3] Z.R. GRABOWSKI, A. GRABOWSKA, *Zeit. Chem. Neue Folge*, **Bd.**, **101**, 197 (1976).
- [4] T. FÖRSTER, *Naturwissenschaften*, **36**, 186 (1949).
- [5] A. WELLER, *Progress in Reaction Kinetics*, **1**, 189 (1961); E. VANDER DONCKT, *ibid.*, **5**, 273 (1970).
- [6] Z.R. GRABOWSKI, W. RUBASZEWSKA, *J.C.S. Faraday I*, **73**, 11 (1977).
- [7] D. REHM, A. WELLER, *Israel J. Chem.*, **8**, 259 (1970).
- [8] R.A. MARCUS, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964) e *J. Chem. Phys.*, **52**, 2803 (1970).
- [9] G.W. KOEPL, A.J. KRESGE, *J.C.S. Chem. Comm.*, 371 (1973).
- [10] N. SUTIN, *J. Photochem.*, **10**, 19 (1979).
- [11] V. BALZANI, L. MOGGI, M.F. MANFRIN, F. BOLLETTA, M. OLERIA, *Science*, **189**, 852 (1975).

- [12] R. DAUDEL, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 217 (1970); R. ZAHRA-
NIK, "Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine",
ed. R. Daudel e A. Pullman, Paris, 1971, p. 87.
- [13] G.S. HAMMOND, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- [14] A. PULLMAN, R. DAUDEL, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **222**,
288 (1946).
- [15] R. SRINIVASAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 5045 (1963).
- [16] E. HAVINGA, em "Reactivity of the Photoexcited Organic
Molecule", Solvay Institute 13th Chemistry Conference,
Interscience, London, 1967, p. 201.
- [17] J. CORNELISSE, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 433 (1975).
- [18] J. BERTRÁN, O. CHALVET, R. DAUDEL, *Theoret. Chem.*
Acta, **14**, 1 (1969).
- [19] G. PORTER, em "Reactivity of the Photoexcited Organic
Molecule", Interscience, London, 1967, p. 79.
- [20] N. J. TURRO, A.A. LAMOLA, "The Science of Photobio-
logy", ed. K.C. Smith, Plenum Press, New York, 1977,
p. 63.
- [21] S.P. MCGLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, "The Triplet-
State", Prentice-Hall, 1969, p. 68.
- [22] H.E. ZIMMERMAN, *Adv. Photochem.*, **1**, 183 (1963).
- [23] A. WELLER, W. URBAN, *Angew. Chem.*, **66**, 336 (1954).
- [24] K. FUKUI, *Acc. Chem. Research*, **4**, 57 (1971); K. FUKUI,
T. YONEZAWA, H. SHINGU, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
- [25] N.J. TURRO, "Modern Molecular Photochemistry" Ben-
jamin, California, 1978.
- [26] R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*,
87, 395 (1965); *Angew. Chem.*, **81**, 797 (1969).
- [27] H.C. LONGUET-HIGGINS, E.W. ABRAHAMSON, *J. Amer.*
Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
- [28] M.G. EVANS, E. WARHURST, *Trans. Faraday Soc.*, **34**,
614 (1938); M.G. EVANS, *ibid.*, **35**, 824 (1939).
- [29] M.J.S. DEWAR, *Angew. Chem.*, **10**, 761 (1971).
- [30] R.A. DOUGHERTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 7187 (1971).
- [31] J.J. MULDER, L.J. OOSTERHOFF, *Chem. Commun.*, 305 e
307 (1970).
- [32] W.A. GODDARD III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 793 (1972).
- [33] H. HELLMANN, "Einführung in die Quantenchemie",
Deuticke, Leipzig, 1973; R.P. FEYNMAN, *Phys. Rev.*, **56**,
340 (1939).
- [34] C.A. COULSON, obra citada na ref. 19, p. 1.
- [35] T. FÖRSTER, *Pure Appl. Chem.*, **34**, 225 (1973).
- [36] R.G. PEARSON, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 145 (1971).
- [37] L. SALEM, *Chemistry Britain*, 449 (1969).
- [38] A.R. OLSON, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 69 (1931).
- [39] R.S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, **41**, 751 (1932).
- [40] A. DEVAQUET, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 455 (1976).
- [41] J. MICHL, *ibid.*, **41**, 507 (1976).
- [42] L. LANDAU, *Phys. Z. Sowjet.*, **2**, 46 (1932); C. ZENER,
Proc. Roy. Soc. A, **137**, 696 (1932).
- [43] G.W. ROBINSON, R.P. FROSCHE, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1962
(1962).
- [44] E.F. MCCOY, I.G. ROSS, *Austral. J. Chem.*, **15**, 573 (1962);
G.R. HUNT, E.F. MCCOY, I.G. ROSS, *ibid.*, **15**, 591 (1962).
- [45] D. CHOCK, J. JORTNER, S.A. RICE, *J. Chem. Phys.*, **49**, 610
(1968); J. JORTNER, K.F. FREED, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2916
(1969).
- [46] S.H. LIN, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3759 (1969).
- [47] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **70**, 605 (1974); *Mol.*
Photochem., **7**, 41 (1976).
- [48] R.J. HAYWARD, B.R. HENRY, *J. Molec. Spectrosc.*, **57**, 221
(1975).
- [49] L. SALEM, C. ROWLAND, *Angew. Chemie*, **11**, 92 (1972);
L. SALEM, *Science*, **191**, 822 (1976).
- [50] L. SALEM, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3486 (1974).
- [51] W.G. DAUBEN, L. SALEM, N.J. TURRO, *Acc. Chem. Re-*
search, **8**, 41 (1975).
- [52] D. GRIMBERT, L. SALEM, *Chem. Phys. Letters*, **43**, 435
(1976).
- [53] D.M. SILVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5959 (1974).
- [54] E. WIGNER, E.E. WITMER, *Z. Physik*, **51**, 859 (1928).
- [55] N.D. EPIOTIS, S. SHAIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 1
(1978).
- [56] N.D. EPIOTIS, S. SHAIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 9, 18, 29
(1978).
- [57] C.M. PREVITALI, J.C. SCAIANO, *J.C.S. Perkin II*, 1667 e
1672 (1972).
- [58] H.S. JOHNSTON, C. PARR, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2544
(1967).
- [59] F.D. LEWIS, R.N. JOHNSON, D.R. KORY, *J. Amer. Chem.*
Soc., **96**, 6100 (1974).
- [60] R.M. LANGER, *Phys. Rev.*, **34**, 92 (1929); O.K. RICE,
Phys. Rev., **34**, 1451 (1929).
- [61] A. HELLER, *Mol. Photochem.*, **1**, 257 (1969).
- [62] R.W. YIP, W. SIEBRAND, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 209
(1972).
- [63] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **72**, 1313 (1976); **74**,
1978 (1978).
- [64] S.W. BENSON, "Thermochemical Kinetics", Wiley, New
York, 1968, cap. II.
- [65] G.D. ABBOT, D. PHILLIPS, *Mol. Photochem.*, **8**, 289 (1977).
- [66] S.J. FORMOSINHO, *J.C.S. Faraday II*, **72**, 1332 (1976); **73**,
201, (1977) e *Mol. Photochem.*, **8**, 459 (1979).
- [67] S.J. FORMOSINHO, em "Excited States of Biological Mole-
cules", ed. J.B. Birks, Londres (1975), p. 555.
- [68] E. BUSHLER, J. JORTNER, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3370 (1980).
- [69] S.J. FORMOSINHO, *Mol. Photochem.*, **7**, 13 (1976).
- [70] O.L.J. GIJZEMAN, F. KAUFMAN, G. PORTER, *J.C.S. Fara-*
day II, **69**, 727 (1973).
- [71] S.J. FORMOSINHO, A.M. DA SILVA, C.T.M. MARTINS,
Rev. Port. Quím., **23**, 19 (1981).

SUMMARY

A review of the various theoretical models of molecular photo-
chemical reactivity is presented and a comparative study of
model correlations of molecular structure and photochemical
reactivity is also undertaken.